

05;12

Методики интерпретации асимметричной формы мессбаэровских спектров для природных ультрадисперсных систем

© А.А. Залуцкий, Р.Н. Кузьмин

Ярославский государственный технический университет
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: zalutskii@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2011 г.

Впервые на примерах результатов конкретных исследований при использовании мессбаэровской спектроскопии показана необходимость учета широкого класса физических причин при анализе асимметричной формы экспериментальных спектров в модельных объектах „ $\text{FeCl}_3\text{—FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -раствор—глинистый минерал“ почвенно-минеральных системах Земли и некоторых грунтах Марса. Предложенная методика эффективна для изучения физико-химических и геохимических процессов, происходящих в многокомпонентных природных объектах.

Мессбаэровские спектры природных систем в большинстве случаев состоят из большого числа перекрывающихся линий, поэтому математический анализ результатов эксперимента представляет собой довольно непростую задачу [1]. Необходимость корректного подхода к анализу мессбаэровских данных еще больше усилилась при появлении в 2004 году экспериментальных результатов по исследованию грунтов Марса [2] и потенциальной возможности из сравнительного анализа с почвами Земли [3].

Целью настоящей работы является поиск на базе современных теорий адекватных подходов и методик для анализа экспериментальных мессбаэровских спектров природных почвенно-минеральных систем Земли и некоторых грунтов Марса. Выбор метода мессбаэровской спектроскопии (МС) обусловлен как спецификой объектов исследования (многокомпонентностью и ультрамалыми размерами частиц (1–100 nm)), так и ограниченностью возможностей применения на настоящий момент других физических методов.

С помощью МС нами исследованы три группы образцов. Первая группа представлена модельными системами „ $\text{FeCl}_3\text{—FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ —раствор—глинистый материал“, методика получения которых подробно описана в [4,5]. Во вторую группу мы относим природные системы, специально отобранные из практически всех почвенно-биоклиматических поясов (полярный, бореальный, тропический и т.д.) Земли и различного генезиса (подзолитые, лесные, пеплововулканические, погребенные почвы, глубоководные глины Тихого и Индийского океанов) [6]. В третью группу включены результаты минералогических исследований поверхности Марса, полученных с помощью двух американских марсоходов MER (Mars Exploration Rovers): „Spirit“ („Дух“) и „Opportunity“ („Возможность“). Мессбауэровские данные (из двух мест посадки марсоходов: кратер Гусева (Gusev crater) и Полуденная равнина (Meridiani Planum)) были взяты нами из созданной Родионовым Д.С. базы марсианских спектров [7], которая доступна всем желающим [8]. МС образцов земного происхождения проводилась в геометрии пропускания и по необходимости в связке с климатическими условиями Марса в температурном диапазоне от 90 до 290 К и различной влажности (в широком диапазоне равновесных относительных давлений паров воды $P/P_0 = 0.10\text{—}0.985$).

Информацию по изученным нами системам целесообразно представить двумя группами: 1) парамагнитные соединения железа (модельные системы), 2) магнитоупорядоченные системы (для почв и грунтов магнитные минералы — гематит, гётит, магнетит и т.п.).

Для системы FeCl_3 лабораторного приготовления асимметрия мессбауэровской линии поглощения ($A = S_{3/2}/S_{1/2}$) обусловлена анизотропией фактора Дебая—Валлера или эффектом Годанского—Карягина (ЭГК) [9]. При рассмотрении иона Fe^{3+} на поверхности хлорида железа как гармонического осциллятора (в классическом или квантовом приближении) нами подобно [10] была получена температурная зависимость параметра асимметрии мессбауэровской линии $A = f(T, \gamma)$, где аргумент γ выражается разностью среднеквадратичных смещений атома железа по двум перпендикулярным направлениям. Экспериментальные точки (рис. 1, а) хорошо коррелируют с теоретической кривой, а значение параметра γ удовлетворительно согласуется с литературными данными для соединений железа (см., например, [11]).

Наряду со спецификой требований МС к агрегатному состоянию изучаемых объектов возникает дополнительно необходимость учиты-

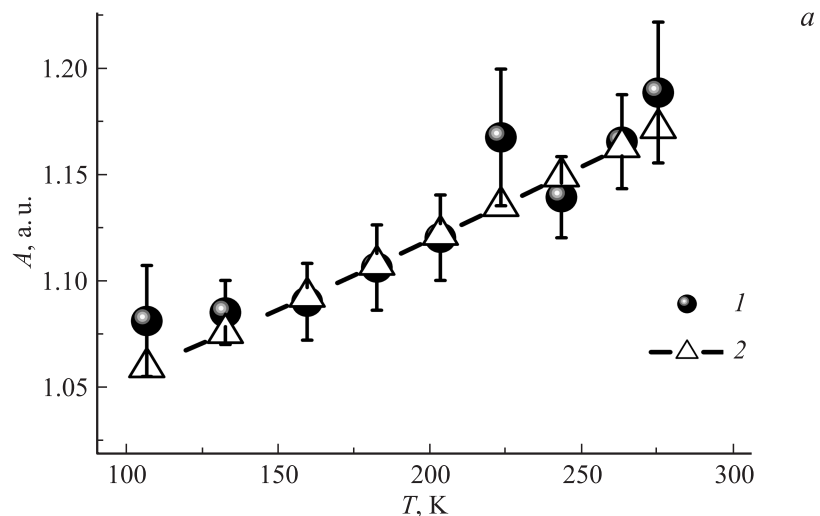


Рис. 1. Температурные зависимости параметра асимметрии ($A = S_{3/2}/S_{1/2}$) мессбауэровской линии поглощения ядер ^{57}Fe в системах: *a* — образец лабораторного производства (ЯГУ), 1 — эксперимент, 2 — теория ЭГК; *b* — искусственно текстурированный образец (направление гамма-квантов перпендикулярно (1) и параллельно (2) базальным плоскостям минерала, 3 — нетекстурированный образец).

вать высокую гигроскопичность соединения FeCl_3 . Поэтому была использована специальная методика [5], которая в условиях ограниченного количества паров воды позволила нам с помощью МС проследить за динамикой образования кристаллогидратов хлорида железа. Установлено, что гидратация образца в парах воды, при которой образуются молекулы ($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2-6$), приводит к дополнительному асимметричному искажению спектра квадрупольного расщепления. Асимметричный вид спектров моно интерпретировать как наложение нескольких спектров (с некоторой асимметрией в интенсивности компонент), различающихся по величине квадрупольного расщепления и изомерного сдвига. Каждый из таких спектров соответствует различному числу n молекул воды во внешней координационной сфере ($0 \leq n \leq 6$). Однако наряду с вышесказанным причина асимметрии дублетной линии

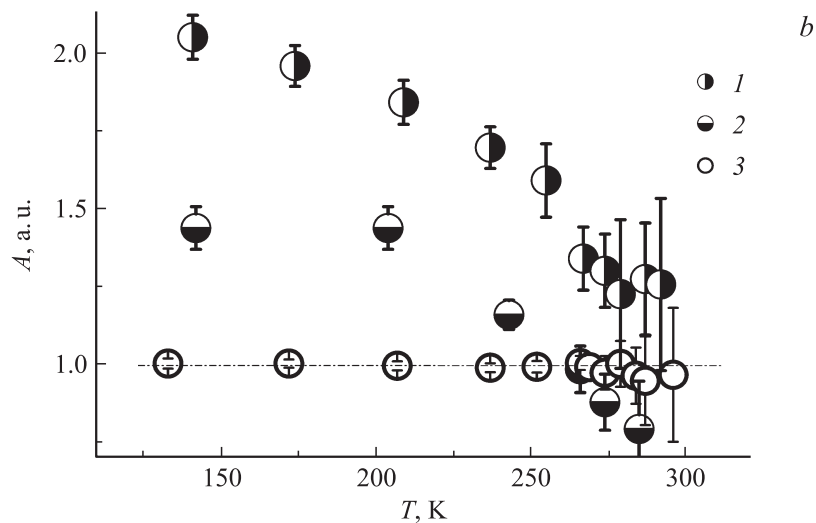


Рис. 1 (продолжение).

для системы $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$) может быть другой и объясняется диффузионным механизмом [12]. При этом из схожей температурной зависимости $A(T)$ (рис. 1, *a*), но далекого от физики значения параметра γ автоматически следует, что для данного вещества гидратация не приводит к возникновению или увеличению динамической анизотропии по механизму ЭГК. Более тонкий анализ температурных зависимостей мессбауэровских параметров показал, что анизотропия диффузии проявляется в различном уширении компонент квадрупольной СТС спектра, подобно тому, как анизотропия фактора Дебая–Валлера приводит к асимметрии в интенсивностях этих компонент.

„Непрерывное“ изменение влажности ($P/P_0 \cong 0.0-0.5$) у исходного образца приводило сразу к образованию соединения, мессбауэровский спектр которого имел вид резко асимметричного дублета (рис. 2, *a*). В данном случае причина асимметрии может быть объяснена нормальным эффектом Блюма [13]. В пользу релаксационной модели говорят следующие факты. Во-первых, температурные исследования и ориентация образца под характерным углом ($\vartheta = 54.7^\circ$) исключили наличие в образце текстуры (рис. 2, *b*). Во-вторых, асимметрию спектра

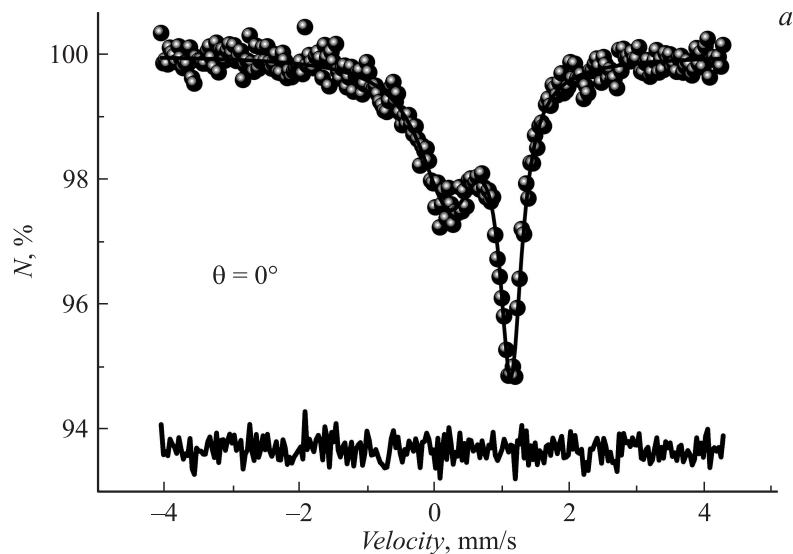


Рис. 2. Результаты мессбауэровских исследований комплексов хлоридов железа: спектры ядер ^{57}Fe в FeCl_3 , выдержанного в широком диапазоне равновесных относительных давлений паров воды ($P/P_0 = 0.0 - 0.5$), и разной ориентации образца (ϑ — угол между нормалью к поверхности образца и направлением пролета гамма-квантов).

нельзя приписать ЭГК, так как математическая обработка показала, что при изменении температуры площади под π - и σ -переходами оставались равными при различной ширине мессбауэровской линии. Температурное поведение параметра асимметрии $A(T)$ для искусственного текстурированного образца (методика описана в [5]) у системы „димеры железа—минерал“ объяснимо в рамках модели ограниченного диффузионного движения [14,15], которое частично нарушает ориентировку димеров относительно друг друга. При этом угол между осью квантования и направлением γ -квантов перестает быть фиксированным, и процедура усреднения по всему ансамблю частиц наряду с уменьшением асимметрии линий (рис. 1, *b*) позволила получить количественную оценку энергии связи димеров железа с поверхностью глинистого минерала.

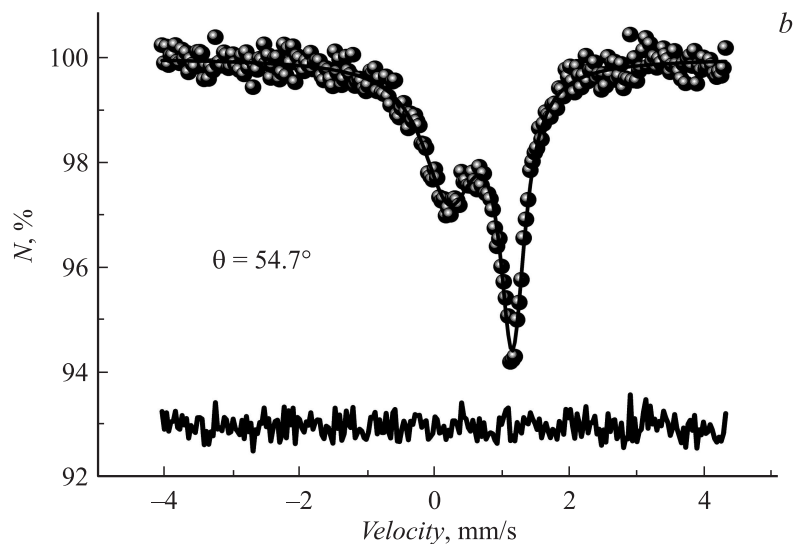


Рис. 2 (продолжение).

Описанные выше результаты полезны для корректной диагностики с помощью МС почв Земли и особенно грунтов Марса. Так, авторы работы [2,7] столкнулись с трудностью корректной диагностики мессбаэровского „дублета“, который может иметь различную физическую природу. С подобной проблемой мы встречались при исследовании оглеенных горизонтов различных типов почв Земли [16]. Математическая обработка данных осложняется тем, что практически все спектры указанного типа почв не имеют принципиальных различий в значениях мессбаэровских параметров в области температур 80–300 К (диапазон попадает в марсианский). Разработанные нами в [5,6] методики оказались не пригодными по причине отсутствия на настоящий момент образцов с Марса. Чтобы частично снять эту проблему, необходимо учитывать сведения по поведению профиля температурной зависимости площади $S_a(T)$ парциального спектра (или сдвига $\delta_a(T)$ мессбаэровской линии поглощения). Такой подход позволил нам разработать новую методику по разделению с помощью МС на „обменные“ и „структурные“ фазы соединений железа в почвенных образцах.

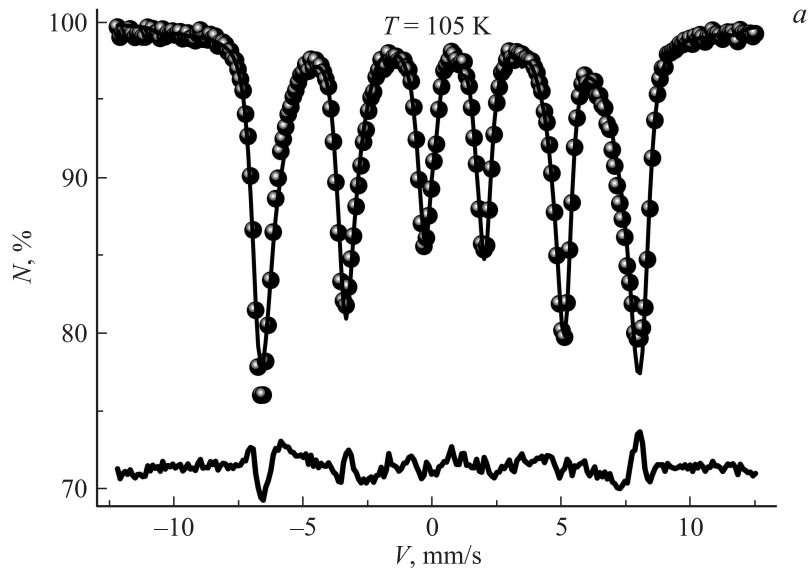


Рис. 3. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в высушенном осадке ($P/P_0 \sim 0.5$) „состаренного“ раствора FeCl_3 ($T = 105 \text{ K}$) (а) и сравнительный мессбауэровский анализ по результатам реставрации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe для грунтов Марса (1) и модельной системы „раствор–минерал“ (2) ($T = 240 - 250 \text{ K}$) (б).

Подавляющая часть экспериментальных спектров для почвенно-минеральных систем, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии [6], традиционно анализируется на основе статической сверхтонкой структуры (СТС), когда положения и интенсивности спектральных линий описываются в рамках действующих на ядро статических магнитных и электрических полей. Но для природных наносистем с большой вероятностью уширение спектров СТС по статической причине может сочетаться и с процессами флуктуации намагниченности. Анализ литературных данных (см., например, [16]) позволяет заключить, что современные релаксационные модели правильно описывают флуктуации магнитного момента в нанокристаллических частицах магнетита, гематита, сплава (Fe–Cu–Nb–В) и дают удовлетворительное согласование с

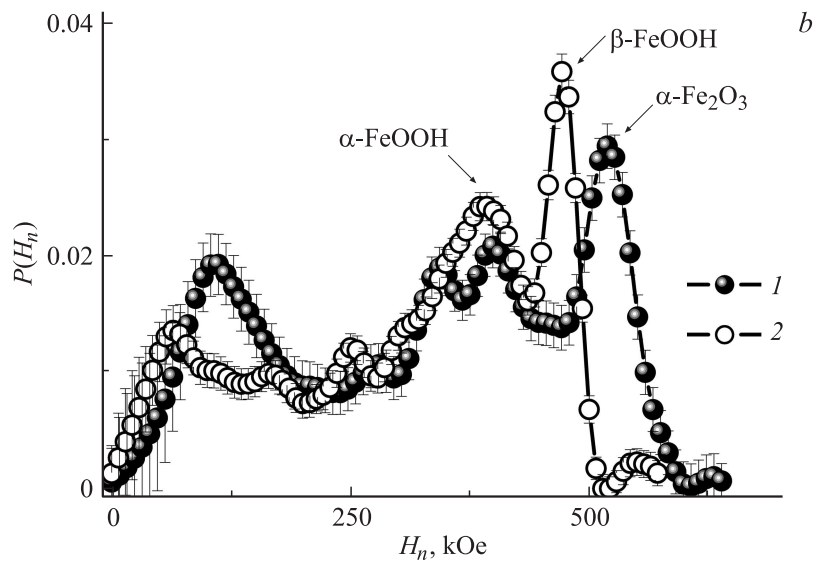


Рис. 3 (продолжение).

наблюдаемой в эксперименте структурой мессбауэровского спектра. Исключение составляют спектры модельных систем α -FeOOH, β -FeOOH, которые трудно описать в рамках существующих релаксационных моделей по следующим причинам. В пользу „статички“ говорит отсутствие характерной для релаксации трансформации спектров с изменением температуры и внешнего магнитного поля. Так, в диапазоне температур 100–330 К вклад релаксационной уширенной переходной от секстета к дублету компоненты спектров практически близок к нулю. Приложенное внешнее магнитное поле ($H = 1\text{--}6$ кОе) также не изменяло форму нашего спектра, хотя, согласно [16], форма релаксационного спектра ансамбля наночастиц очень чувствительна даже в слабых полях ($H = 0.2\text{--}1.0$ кОе). Асимметричная форма линий спектра (с резким внешним и пологим внутренним фронтами (рис. 3, *a*)) в противовес релаксационному объяснению [16] может быть аргументирована суперпозицией секстетов с разными параметрами, которые соответствуют различным неэквивалентным положениям атомов железа.

В качестве примера рассмотрим дискуссионный момент, связанный с исследованием системы „гематит–гетит“ земного и неземного происхождения. Поскольку гетит образуется только при участии воды [17], то совпадение пиков для $p(H_n)$ у марсианских грунтов и нашей модельной системы „жидкий раствор–минерал“ (рис. 3, *b*) является подтверждением гипотезы существования в прошлом воды на поверхности Марса. Последующая расшифровка указанных спектров показала удовлетворительное совпадение мессбауэровских параметров гетитов в наших модельных системах и грунтах Марса ($H_n = H_n(T) = 454-381$ кОе, $2\epsilon = -0.21$ мм/с, $\delta = 0.37-0.42$ мм/с) [18]. Наши исследования не претендуют на первенство подтверждения факта наличия в прошлом жидкой воды на Марсе. Но они позволяют двигаться дальше с корректно выбранной на настоящий момент моделью кинетики соединений железа в многокомпонентных природных системах (см., например, [4,5]).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 09-04-01107.

Список литературы

- [1] Залуцкий А.А. // Математические методы в технике и технологиях — ММТТ-21: Сб. трудов XXI Междунар. науч. конф.: в 10 т. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. Т. 7. С. 130.
- [2] Morris R.V., Klingelhofer G., Bernhardt B. et al. // Science. 2004. V. 305. Issue. 5685. P. 833.
- [3] Залуцкий А.А., Седьмов Н.А., Кузьмин Р.Н., Иванов А.В. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2010. Т. 74. № 3. С. 410.
- [4] Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н., Пухов Д.Э. // Записки РМО. 2007. Ч. 136. В. 7. С. 214.
- [5] Залуцкий А.А., Степанов Е.Г. Физические методы исследования твердофазных реагентов и катализаторов. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2005. 312 с.
- [6] Родионов Д.С. Мессбауэровский спектрометр для анализа минералогии железа на поверхности Марса / Автореф. дис. . . . канд. физ.-мат. наук. М.: ИКИ РАН, 2006. 14 с.
- [7] <http://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/database/> (Mars Mineral Spectroscopy Database).
- [8] Карягин С.В. // ДАН СССР. 1963. Т. 148. С. 1102.
- [9] Гольданский В.И., Суздалев И.П. // Успехи химии. 1970. Т. XXXIX. В. 7. С. 1307.

- [10] *Flinn P.A., Ruby S.L., Kehl W.L.* // *Science*. 1964. V. 143. N 3613. P. 1434.
- [11] *Гольданский В.И., Корытко Л.А.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т. 17. В. 6. С. 317.
- [12] *Blute M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 14. N 4. P. 96.
- [13] *Шайтан К.В.* // *Вестн. Московск. Ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 1982. Т. 23. № 1. С. 15.
- [14] *Шайтан К.В., Рубин А.Б.* // *Биофизика*. 1980. Т. XXV. В. 5. С. 796.
- [15] *Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В.* *Магнетизм почв*. Ярославль: ЯГТУ, 1995. 223 с.
- [16] *Чуев М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2010. Т. 74. № 1. С. 27.
- [17] *Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов: Пер. с англ.* / Ред. А. Вергеш, Д. Надь. М.: Мир, 1998. 398 с.
- [18] *Klingelhofer G., DeGrave E., Morris R.V.* et al. // *Hyperfine Interact.* 2005. V. 166. P. 549.