

Состояние атомов железа в гелях состава $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$

© В.С. Русаков, В.М. Черепанов*, А.М. Бычков**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

** Институт ГЕОХИ им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
117975 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 30 ноября 1998 г.)

Проведены мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe в сухих гелях состава $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ при низких температурах во внешних магнитных полях. Показано, что состояние атомов железа в гелях существенно зависит от их концентрации. В сухих гелях с содержанием железа, превышающим $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3$, атомы Fe принадлежат мелкодисперсным частицам оксида с размерами не более $\sim 80 \text{ \AA}$, находящимся в суперпарамагнитном состоянии. При меньшем содержании железа атомы Fe находятся в виде сильно разбавленной парамагнитной примеси трехвалентных ионов в диамагнитной матрице. Предполагается формирование кластерных образований из малого числа ионов железа и кислорода, которые рассеяны в матрице геля. При этом наблюдается спин-решеточная релаксация магнитных моментов атомов железа.

Недавно нами впервые были проведены мессбауэровские исследования процесса кристаллизации кварца и кристобалита при низкотемпературных гидротермальных условиях в присутствии примесей оксида трехвалентного железа [1,2]. Исходным материалом для синтеза полиморфных разновидностей кремнезема служил высушенный гель состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.001^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Исследования проводились с целью определения структурного, зарядового и спинового состояний атомов железа в процессе кристаллизации. Удалось установить, что в щелочных гидротермальных условиях образуется стабильная ассоциация кварц + эгирин, а кристаллизация кристобалита в нейтральных условиях происходит в два этапа. При этом было определено структурное, зарядовое и спиновое состояния атомов железа на всех этапах синтеза. В то же время при комнатной температуре в исходном материале нами наблюдалось релаксационное поведение магнитных моментов атомов железа, которым принадлежат ядра ^{57}Fe .

В настоящей работе для выяснения характера релаксации магнитных моментов, а также состояния атомов железа в сухих гелях состава $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ проведены мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe при низких температурах во внешних магнитных полях.

1. Методика эксперимента

Гели составов $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ были приготовлены из смесей эквивалентных количеств насыщенного раствора нитрата трехвалентного железа $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и кремнеэтилового эфира $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с добавлением этилового спирта. Полученные смеси выпаривались на водяной бане при непрерывном перемешивании и растирании до сухого состояния. Затем гели отжигались в алундовых тиглях при 500°C и тщательно растирались в яшмовой ступке [1,2].

Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре на спектрометре MS1101E производства фирмы МОСТЭК (Россия) в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений. В качестве источника γ -квантов использовался изотоп ^{57}Co в матрице Rh. Обработка и анализ мессбауэровских спектров осуществлялись с помощью программного комплекса MStools [3,4].

2. Результаты и их обсуждение

Мессбауэровский спектр геля состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.001^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, Измеренный при комнатной температуре (см. рис. 1) в остаточном магнитном поле $\sim 1 \text{ Oe}$ электромагнитного вибратора мессбауэровского спектрометра, представлял собой очень широкую резонансную линию в центре интервала значений доплеровских скоростей ν , что является характерным для случая релаксации магнитных моментов атомов железа, которым принадлежат ядра ^{57}Fe . Для выяснения характера этой релаксации были проведены дополнительные измерения при температуре кипения жидкого азота T_N (рис. 1). В результате в спектре проявилась сверхтонкая магнитная структура, которая состояла из видимых трех парциальных спектров — асимметричного секстета, триплета и квадрупольного дублета. При этом интенсивность секстета оказалась вдвое больше интенсивности триплета.

Сверхтонкие параметры квадрупольного дублета — сдвиг $\delta = 0.36(2)$ и квадрупольное смещение $\varepsilon = 0.53(4)$, а также ширина компонент $\Gamma = 1.1(3)$ указывают на то, что этот парциальный спектр принадлежит атомам железа, образующим вместе с атомами кислорода частицы размерами до $\sim 80 \text{ \AA}$ и находящимся в суперпарамагнитном состоянии [5–7] (как это имеет место для гелей, использованных нами для кристаллизации феррисиликатных полевых шпатов и

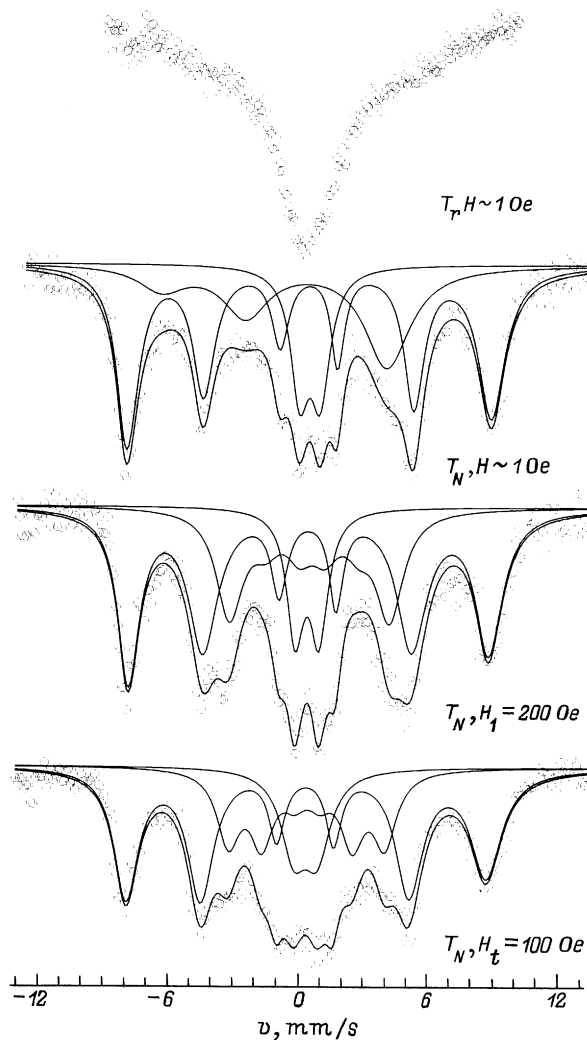


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в гели состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.001^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной T_r и азотной T_N температурах без внешнего магнитного поля, в продольном H_t и поперечном H_r полях.

акмита [8,9]). Таких атомов железа оказалось $\sim 16\%$. Что касается остальных двух парциальных спектров, то их интерпретация (особенно триплета, наличие которого в мессбауэровских спектрах ядер ^{57}Fe является необычным) требует более подробного рассмотрения поведения изолированного парамагнитного иона Fe^{3+} в процессе резонансного поглощения (испускания, рассеяния) γ -квантов ядрами ^{57}Fe в твердом теле.

Для изолированного парамагнитного иона [10,11] магнитная структура мессбауэровского спектра определяется сверхтонким взаимодействием ядра с электронной оболочкой и зеемановским взаимодействием магнитного момента электронной оболочки с магнитным полем \mathbf{H} . Будем рассматривать только слабые магнитные поля ($H \ll \sim 100 \text{ kOe}$), при которых прямым взаимодействием ядра с полем \mathbf{H} можно пренебречь. В случае иона Fe^{3+} в кристаллическом поле происходит расщепление

основного термина ${}^6S_{5/2}$ на три двукратно вырожденных штарковских уровня (крамерсовых дублета). Если энергия штарковского расщепления основного термина велика по сравнению с энергией сверхтонкого взаимодействия, то для каждого уровня (i) в отдельности можно ввести свой тензор сверхтонкого взаимодействия $\hat{A}^{(i)}$ и пропорциональный ему g -тензор $\hat{g}^{(i)}$, а спиновый гамильтониан записать в виде [10,11]

$$H^{(i)} = H_{hf}^{(i)} + H_Z = \mathbf{I}\hat{A}^{(i)} + \mu_B \mathbf{H} \hat{g}^{(i)} \mathbf{S}' \quad (1)$$

Здесь $H_{hf}^{(i)}$ и H_Z — гамильтонианы соответственно сверхтонкого и зеемановского взаимодействий; \mathbf{I} — спин ядра; $\mathbf{S}' = 1/2$ — эффективный спин электронной оболочки, значение которого определяется кратностью вырождения уровней; i — номер крамерсова дублета; μ_B — магнетон Бора; \mathbf{H} — результирующее магнитное поле на ионе, равное сумме слабого хаотического магнитного поля \mathbf{H}_r ($\sim 1-10 \text{ Oe}$) и внешнего поля \mathbf{H}_0 .

Из (1) следует, что положение энергетических уровней электронно-ядерной системы иона Fe^{3+} определяется не только величиной и направлением поля \mathbf{H} , но и величинами компонент анизотропных, вообще говоря тензоров $\hat{A}^{(i)}$ и $\hat{g}^{(i)}$. Это означает, что положения компонент сверхтонкой структуры парциальных спектров для разных крамерсовых дублетов будут по-разному реагировать на изменение величины и ориентации поля \mathbf{H} .

В отсутствие внешнего магнитного поля на парамагнитный ион действуют слабые хаотические внутрикристаллические магнитные поля \mathbf{H}_r , источником которых являются магнитные моменты соседних ядер и ионов. В этом случае, если для данного крамерсова дублета энергия зеемановского взаимодействия магнитного момента электронной оболочки с магнитным полем оказывается существенно меньше энергии сверхтонкого взаимодействия ядра с электронной оболочкой, $g\mu_B H \ll A$, то энергетические уровни будут определяться величиной полного момента системы $F = I + S$ и проекцией этого момента m_F на направление поля \mathbf{H} [10]. Как следует из приведенной на рис. 2 схемы электронно-ядерных уровней и соответствующих им разрешенных мессбауэровских переходов ($\Delta m_F = 0, \pm 1$), для данного крамерсова дублета парциальный спектр будет представлять собой совокупность трех уширенных резонансных линий.

Если же внешнее поле достаточно велико, чтобы зеемановская энергия электронной оболочки была заметно больше энергии сверхтонкого взаимодействия ядра с электронной оболочкой, $g\mu_B H \gg A$, то разрывается связь между \mathbf{I} и \mathbf{S} , и уровни энергии будут определяться значениями проекций спинов I_Z и S_Z на направление поля \mathbf{H} . В этом случае, как следует из схемы на рис. 2, в спектре, снятом во внешнем поле \mathbf{H}_0 , для данного крамерсова дублета парциальный спектр будет представлять собой зеемановский секстет — совокупность шести резонансных линий. Будет наблюдаться так называемый "эффект стабилизации сверхтонкой структуры" в малом внешнем магнитном поле.

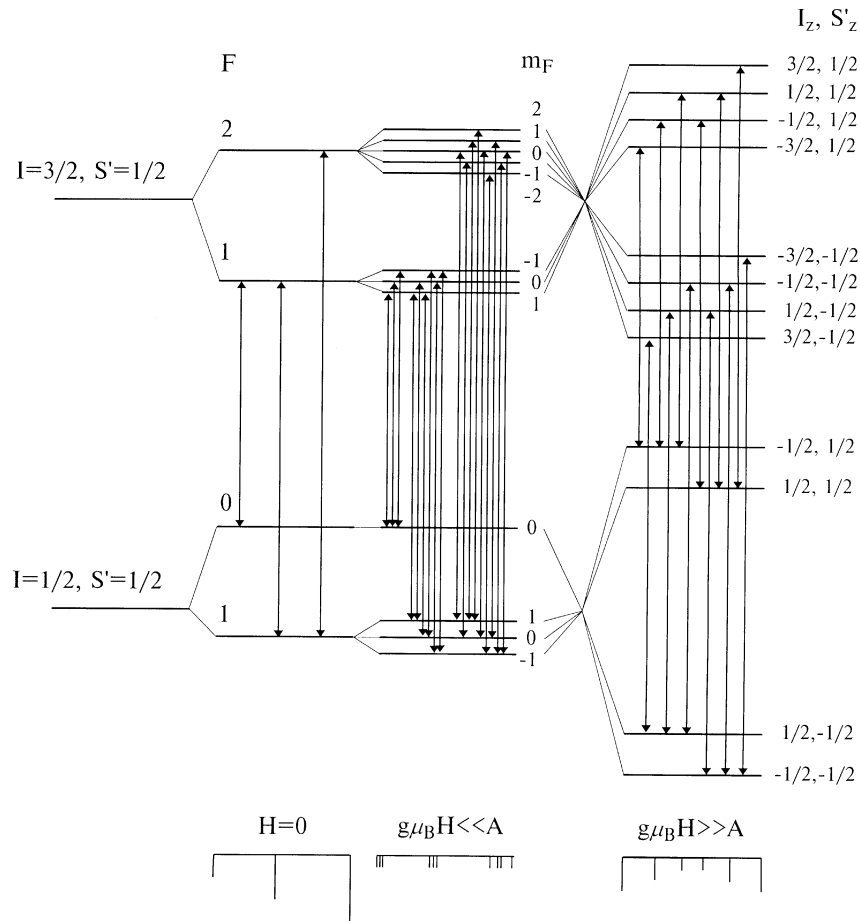


Рис. 2. Схема уровней и мессбауэровских переходов, а также штрих-диаграммы мессбауэровских спектров для электронно-ядерной системы $^{57}\text{Fe}^{3+}$.

Если рассмотреть для иона Fe^{3+} ромбическое кристаллическое поле, как это было сделано в [12,13] для примесных ионов Fe^{3+} в нитрате алюминия — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : ^{57}\text{Fe}^{3+}$, то окажется, что тензор сверхтонкого взаимодействия \hat{A} и g -тензор \hat{g} для одного из крамеровских дублетов ($i = 2$) изотропны, а для двух остальных ($i = 1, 3$) резко анизотропны с одинаковыми с точностью до обозначения осей компонентами

$$\begin{cases} g_{xx}^{(2)} = g_{yy}^{(2)} = g_{zz}^{(2)} = \frac{30}{7} \approx 4.29; \\ g_{xx}^{(1)} = g_{xx}^{(3)} = \frac{6}{7} \approx 0.86; \\ g_{yy}^{(1)} = g_{zz}^{(3)} = \frac{12(3+\sqrt{7})}{7} \approx 9.68; \\ g_{zz}^{(1)} = g_{yy}^{(3)} = \frac{12(3-\sqrt{7})}{7} \approx 0.61; \\ A_{jk}^{(i)} = \frac{A_0}{2} g_{jk}^{(i)}. \end{cases} \quad (2)$$

Согласно [10], наличие резко анизотропных тензоров \hat{A} и \hat{g} у крамеровского дублета приводит к стабилизации сверхтонкой структуры соответствующего парциального спектра в слабом хаотическом магнитном поле \mathbf{H} , даже в поликристаллическом образце. Для дублета с изотропными тензорами \hat{A} и \hat{g} для стабилизации сверхтонкой магнитной структуры необходимо дополнительное внешнее поле $\mathbf{H}_0 \sim 100\text{--}200 \text{ Oe}$ [10].

Теперь становится понятным, что наблюдаемый в экспериментальном спектре (рис. 1) триплет соответствует крамеровскому дублету с изотропными тензорами \hat{A} и \hat{g} , а интенсивный секстет — двум дублетам с резко анизотропными компонентами. При этом некоторая асимметрия в интенсивностях компонент секстета может быть объяснена как локальной неоднородностью (исследуемое вещество представляет собой высушенный рентгеноаморфный гель), так и некоторым отличием локальной симметрии окружения иона Fe^{3+} от ромбической. Приложенное внешнее магнитное поле (как вдоль направления пролета γ -кванта ($H_l = 200 \text{ Oe}$), так и поперек ($H_t = 100 \text{ Oe}$)) действительно привело к стабилизации сверхтонкой магнитной структуры соответствующего парциального спектра, превратив его из триплета в зеемановский секстет (см. рис. 1), окончательно подтвердив предложенную интерпретацию.

Заметное уширение (до 12 mm/s) резонансных линий в спектре может быть связано как с локальной неоднородностью для атомов железа в матрице геля, так и с "остаточным" влиянием спин-решеточной релаксации.

Таким образом, можно утверждать, что атомы железа в исходном геле находятся в виде сильно разбавленной парамагнитной примеси трехвалентных ионов в диаманитной матрице геля. Вероятно, формируются кластер-

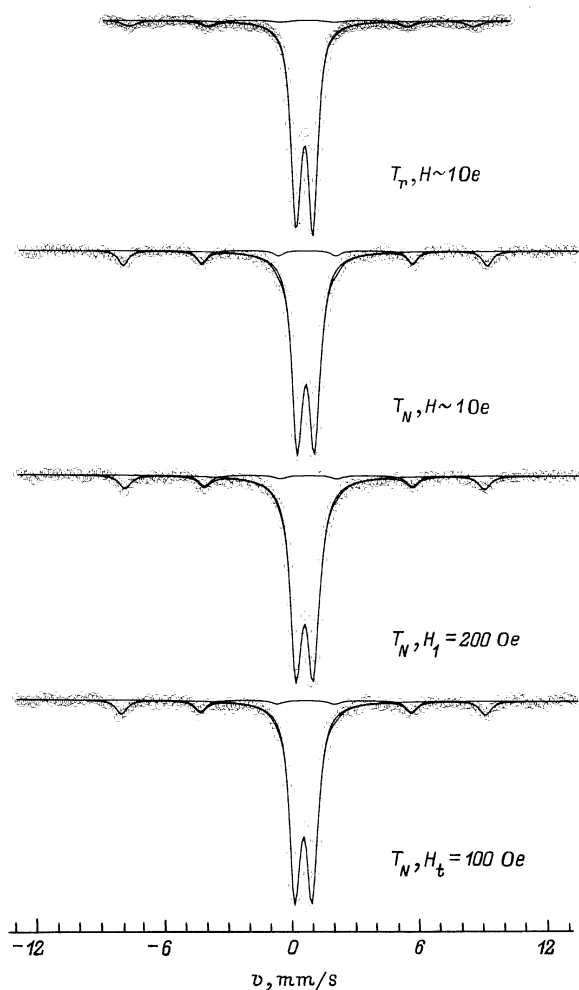


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в гели состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной T_r и азотной T_N температурах без внешнего магнитного поля, в продольном H_l и поперечном H_t полях.

ные образования из очень малого числа ионов железа и кислорода, которые рассеяны в матрице геля.

Наблюдаемое состояние атомов Fe не является типичным для гелей с содержанием железа более $0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ [8,9]. Для сравнения на рис. 3 приведены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в гели состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной и азотной температурах без внешнего магнитного поля, в продольном и поперечном полях. Спектры представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров — зеемановского секстета, соответствующего довольно крупным частицам магнитоупорядоченной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и квадрупольного дублета, соответствующего мелкодисперсным частицам оксида с размерами не более $\sim 80 \text{ \AA}$ [5–7]. Видно, что при переходе от комнатной температуры к температуре кипения жидкого азота сверхтонкая структура спектра не претерпевает существенных изменений. Наблюдается только некоторое увеличение «сверхтонкого» магнитного поля H_n и увеличение относительной интенсивности зеемановского секстета, что подтверждает супермагнит-

ное поведение малых частиц оксида железа. Наложение малых ($\sim 100\text{--}200 \text{ Oe}$) магнитных полей не привело к каким-либо заметным изменениям в спектре.

Исследования на ядрах ^{57}Fe в сухих гелях состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3$ показали, что мессбауэровские спектры при комнатной температуре, как и в случае с гелем состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$, представляют собой линию парамагнитного типа, а при температуре кипения жидкого азота демонстрируют признаки спин-решеточной релаксации магнитных моментов примесных парамагнитных атомов железа.

Таким образом, атомы Fe в высушенном геле с содержанием железа, превышающим $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3$, принадлежат мелкодисперсным частицам оксида с размерами не более $\sim 80 \text{ \AA}$, находящимся в суперпарамагнитном состоянии.

В результате проведенных исследований удалось показать, что состояние атомов железа в сухом геле состава $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ существенно зависит от их концентрации. Так, в гелях состава $\text{SiO}_2 \cdot 0.001\text{Fe}_2\text{O}_3$ атомы Fe находятся в виде сильно разбавленной парамагнитной примеси трехвалентных ионов в диамагнитной матрице. Вероятно, формируются кластерные образования из очень малого числа ионов железа и кислорода, которые рассеяны в матрице геля. При этом наблюдается спин-решеточная релаксация магнитных моментов атомов железа. В сухих гелях с содержанием железа, превышающим $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3$, атомы Fe принадлежат мелкодисперсным частицам оксида с размерами не более $\sim 80 \text{ \AA}$, находящимся в суперпарамагнитном состоянии.

Список литературы

- [1] А.М. Бычков, В.С. Русаков, Г.А. Сухадольский. *Геохимия* **10**, 1019 (1996).
- [2] В.С. Русаков, А.М. Бычков, Г.А. Сухадольский. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **5**, 66 (1996).
- [3] V.S. Rusakov, N.I. Chistyakova, D.A. Khranov. *The Third International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect. ISIAMÉ'92. Otsu, Japan* (1992).
- [4] V.S. Rusakov, N.I. Chistyakova. *Latin American Conference on Applications of the Mossbauer Effect. LACAME'92. Buenos Aires, Argentina* (1992). N 7–3.
- [5] В. Кюндиг, Г. Беммель, Д. Констанбарис, Р.Х. Линдквист. В кн.: *Эффект Мессбауэра*. Атомиздат, М. (1969). С. 222–238.
- [6] И.П. Суздальев. *ФТТ* **12**, 4, 998 (1970).
- [7] Ю.Ф. Крупянский, И.П. Суздальев. *ЖЭТФ* **65**, 6, 1715 (1973).
- [8] В.С. Русаков, А.М. Бычков, Н.И. Чистякова, Н.А. Кузьмина, В.С. Урусов. *Геохимия* **1**, 73 (1996).
- [9] О.Е. Yagova, V.S. Rusakov, N.A. Kuzmina, A.M. Bychkov. *Experiment in Geosciences* **6**, 2, 45 (1997).
- [10] А.М. Афанасьев, Ю.М. Каган. *Письма в ЖЭТФ* **8**, 11, 620 (1968).
- [11] С.С. Якимов. *Изв. АН СССР* **50**, 12, 2449 (1986).
- [12] А.М. Афанасьев, Е.Ю. Цымбал, С.С. Якимов, В.М. Черепанов, М.А. Чуев, В. Цинн, К. Зауэр, А. Хольцварт. *ФТТ* **29**, 7, 2102 (1987).
- [13] В.М. Черепанов, М.А. Чуев, С.С. Якимов. *ФТТ* **30**, 4, 1076 (1988).