

УДК 539.166:539.2:549.6

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КРИСТОБАЛИТА В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$

В. С. Русаков, А. М. Бычков^{*)}, Г. А. Сухадольский

(кафедра общей физики)

Проведены мёссбауэровские исследования процесса низкотемпературной кристаллизации кристобалита в гидротермальных условиях из геля состава $\text{SiO}_2 + 0,3 \text{ мас. \% } ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что в исходном геле парамагнитные ионы Fe^{3+} находятся в виде разбавленной примеси в диамагнитной матрице, при этом наблюдается спин-решеточная релаксация их магнитных моментов. В процессе синтеза вначале происходит восстановление части атомов железа до двухвалентного высокоспинового состояния при шестикратной кислородной координации, а затем при появлении кристобалита — обратное окисление и образование магнитоупорядоченных частиц Fe_2O_3 с размерами $80 \text{ \AA} < d < 300 \text{ \AA}$. Вхождения атомов железа в тетраэдрические позиции структуры не обнаружено.

Железо является обычным примесным элементом в минералах кремнезема и его содержание, например в кварце, может достигать десятых долей процента в форме Fe_2O_3 [1]. Высокотемпературные разновидности — тридимит и кристобалит — могут содержать железо в еще большей концентрации. Примеси в минералах кремнезема в зависимости от структурного и зарядового состояний в существенной мере определяют их физические свойства. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса показали, что ионы железа могут находиться в разном зарядовом состоянии как в тетраэдрических позициях каркаса, так и в междоузлиях [2—5].

В настоящей работе предпринята попытка определения структурного, зарядового и спинового состояний атомов железа в процессе образования одной из часто встречающихся в природных условиях разновидностей кремнезема — кристобалита. С этой целью был проведен гидротермальный низкотемпературный синтез в нейтральной среде, при котором скорость кристаллизации заметно снижена, что способствовало метастабильному образованию кристобалита.

Методика исследований

Исходным материалом для получения кристобалита был высушенный гель состава $\text{SiO}_2 + 0,3 \text{ мас. \% } ^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, приготовленный из кремнеэтилового эфира $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и нитрата железа $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ путем их гидролиза и последующего прокаливании при 500°C [6]. Навеска высушенного геля в 200 мг засыпалась во фторопластовые капсулы объемом 3 см^3 , куда добавлялся 1 мл 0,5 М раствора соли NaCl для создания нейтральной среды. Капсулы помещались в автоклавы из нержавеющей стали, ставились в печь и выдерживались при температуре 275°C в течение 41, 140, 241 и 1008 ч. Продукты синтеза отмывались дистиллированной водой от минералообразующих растворов и исследовались рентгенографически на дифрактометре «Дрон-3».

Для мёссбауэровских исследований вещество измельчалось в керамической ступке под слоем спирта до порошкообразного состояния. Высушенный порошок засыпался в кювету из плексигласа диаметром 18 мм и толщиной 2 мм. Масса порошка выбиралась такой, чтобы с

^{*)} Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, РАН.

одной стороны, величина наблюдаемого эффекта была заметной, а с другой — образец можно было считать достаточно тонким (чтобы можно было пренебречь «эффектом насыщения» [7]). Эксперимент проводился в геометрии поглощения на спектрометре МС1101Э отечественного производства в режиме постоянных ускорений. В исследованиях использовался источник ^{57}Co в матрице Rh с активностью ~ 15 мКи. Для обработки и анализа результатов мёссбауэровских измерений использовались программы модельной расшифровки SPECTR, восстановления функции распределения сверхтонких параметров DISTRI и мёссбауэровского фазового анализа PHASAN из программного комплекса MStools [8].

Результаты и обсуждение

Рентгеновские измерения показали, что для всех выбранных времен синтеза t_s , за исключением $t_s = 1008$ ч, продукты синтеза оставались рентгеноаморфными и только в случае самого продолжительного опыта было зафиксировано образование структуры кристобалита.

На рис. 1 представлены мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исходном геле и в образцах, полученных при различных временах синтеза. Спектр исходного геля представляет собой сильно уширенный синглет релаксационного типа. Дополнительные измерения при температуре кипения жидкого азота подтвердили наличие спин-решеточной релаксации магнитных моментов атомов железа. Спектр оказался полностью аналогичным наблюдавшемуся ранее на примесных ядрах ^{57}Fe в монокристалле нитрата алюминия [9]. Появилась сверхтонкая структура спектра, соответствующая расщеплению основного терма $^6S_{7/2}$ примесного трехвалентного иона железа в кристаллическом поле на три крамерсова дублета. Единственным существенным отличием бы-

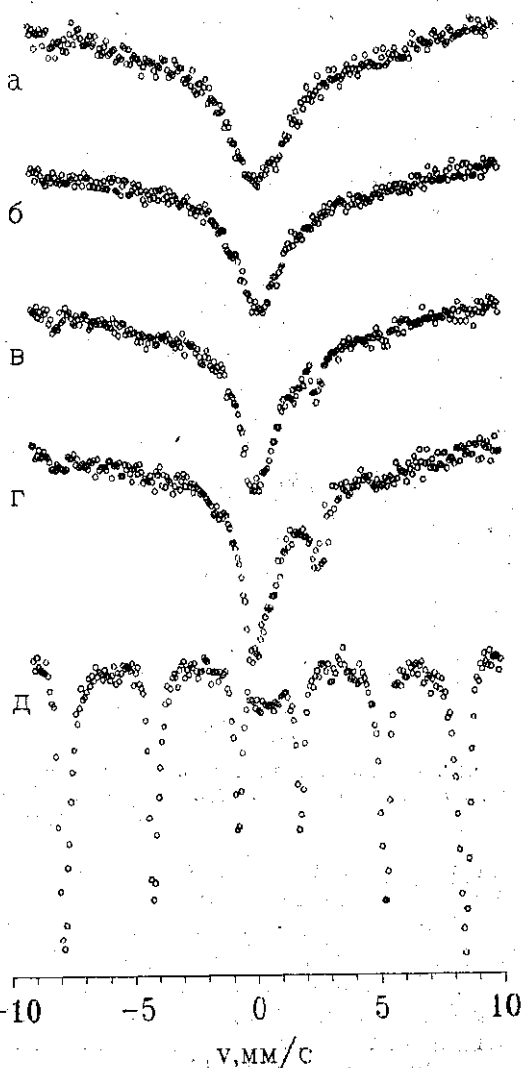


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исходном геле (а) и в образцах, полученных в опытах длительностью 42 (б), 140 (в), 241 (г) и 1008 ч (д)

ло заметное уширение резонансных линий в спектре, которое, по-видимому, связано с вариацией положения, числа и сорта атомов в локальном окружении атомов железа в геле. Таким образом, можно утверждать, что атомы железа в исходном геле находятся в виде сильно разбавленной парамагнитной примеси трехвалентных ионов в диамагнитной матрице геля. Вероятно, формируются кластерные образования из очень малого числа ионов железа и кислорода, которые рассеяны в матрице геля.

При увеличении времени синтеза на фоне спектра геля (см. рис. 1) постепенно нарастают изменения: происходит видимое сужение центрального синглета и появляется дополнительная линия при больших доплеровских скоростях.

Для выявления происходящих изменений в спектрах интересующих нас образцов (синтезированных при $t_s=42, 140$ и 241 ч) игнорировалась центральная часть, претерпевающая изменения, и спектр геля методом наименьших квадратов «настраивался» на оставшуюся часть с помощью программы PHASAN. После этого спектр геля вычитался из спектра исследуемых образцов (рис. 2). Полученная разность затем рас-

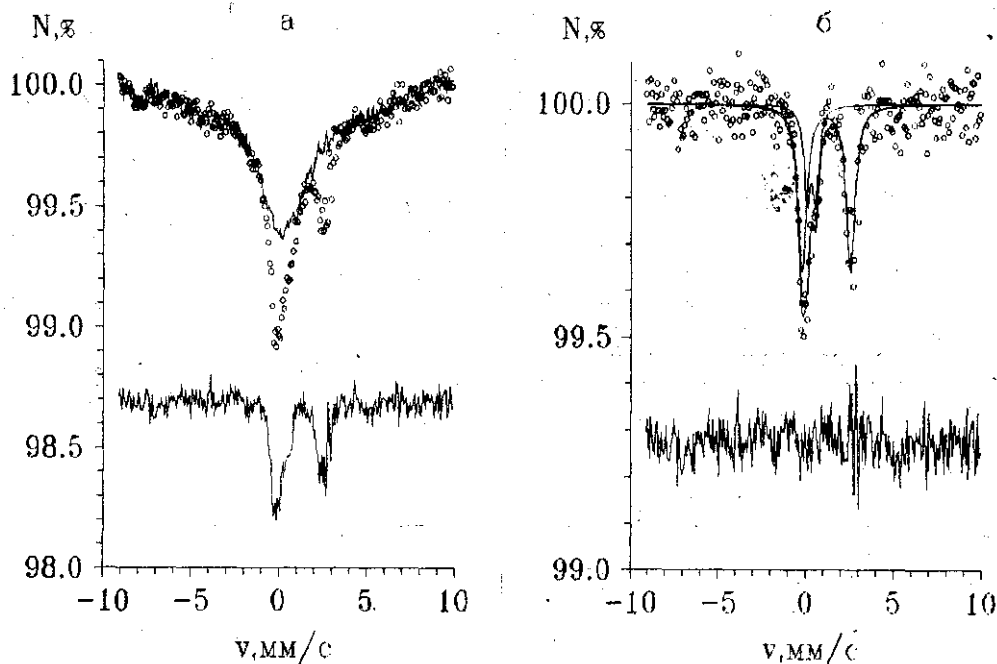


Рис. 2. Результат оптимального вычитания спектра исходного геля из спектра образца, полученного в опыте длительностью 241 ч (а), и его последующей расшифровки (б)

шифровывалась в предположении о наличии двух симметричных дублетов с лоренцевской формой линий.

Значения сверхтонких параметров первого дублета ($\delta \approx 0,28$ мм/с и $\epsilon \approx 0,22$ мм/с, таблица) указывают на то, что часть атомов железа ($\sim 6\%$) находится в трехвалентном высокоспиновом состоянии, по-видимому, при шестикратной кислородной координации [10]. Такие атомы железа могут принадлежать оксидам, находящимся в суперпарамагнитном состоянии [11].

Для второго дублета сверхтонкие параметры ($\delta \sim 1,1$ мм/с и $\epsilon \sim 1,3$ мм/с, таблица) указывают на то, что соответствующие ему атомы железа находятся в двухвалентном высокоспиновом состоянии при шестикратной кислородной координации [10]. Такие значения сверхтонких параметров являются характерными для хорошо изученных железосодержащих силикатов [10]. Поскольку рентгенографически соответствующая этому дублету фаза не обнаруживается, вероятно, атомы двухвалентного железа участвуют в формировании малых частиц комплекса-предшественника кристобалита.

Сверхтонкие параметры (сдвиг мёссбауэровской линии δ относительно α -Fe и квадрупольное смещение компонент ϵ), ширина компонент Γ и относительная площадь S парциальных спектров образцов, полученных в нейтральной среде при разном времени синтеза t_s

t_s , ч	Fe^{3+}				Fe^{2+}			
	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с	S , %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с	S , %
42	0,28(3)	0,21(2)	0,51(9)	5,0(7)	1,03(8)	1,24(8)	0,51(9)	1,7(6)
140	0,27(1)	0,22(3)	0,52(7)	6,7(1,2)	1,16(2)	1,40(2)	0,42(4)	5,9(1,0)
241	0,29(3)	0,24(3)	0,44(5)	5,2(8)	1,14(2)	1,37(2)	0,58(3)	12,6(1,2)

Обратим внимание на то, что количество ионов Fe^{3+} практически не меняется при увеличении времени синтеза, в то время как количество ионов Fe^{2+} резко возрастает (от $\sim 2\%$ до $\sim 13\%$), что соответствует процессу восстановления части железа из геля в процессе синтеза.

Постепенные количественные изменения в спектрах при начальных и промежуточных временах синтеза сменяются качественным: при $t_s = 1008$ ч появляется четко выраженный зеемановский секстет (рис. 3),

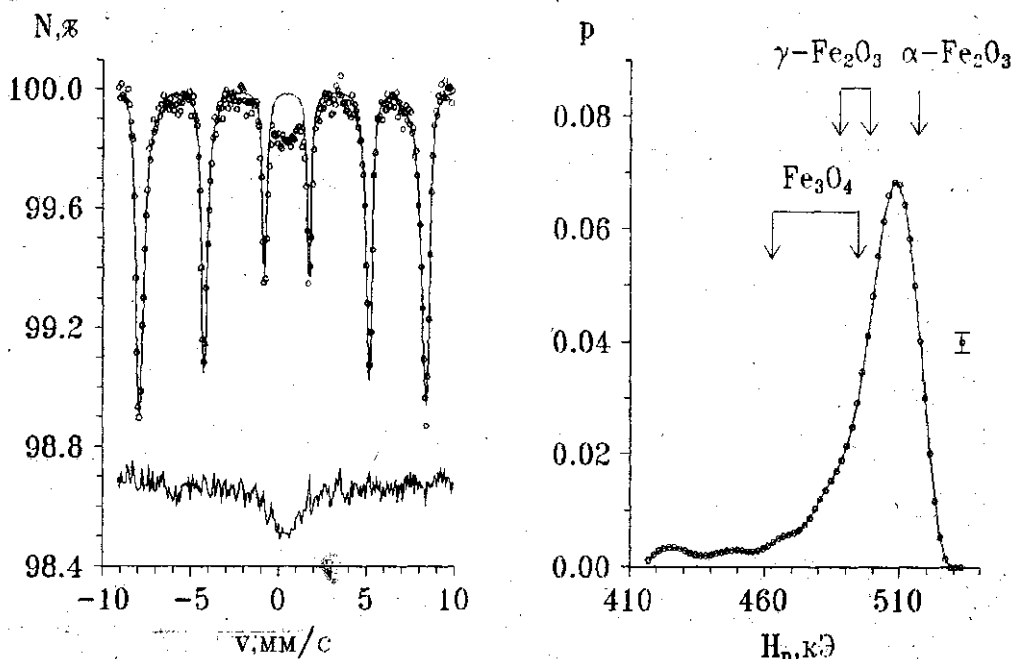


Рис. 3. Результат восстановления функции распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в образце после образования кристобалита ($t_s = 1008$ ч)

дающий основной вклад в площадь спектра ($\sim 88\%$). Заметное асимметричное (затянутое к центру спектра) характерное уширение линий секстета свидетельствует о распределении сверхтонких полей H_n на ядрах ^{57}Fe . Восстановление функции распределения полей $p(H_n)$ проводилось (см. рис. 3) при игнорировании центральной части спектра, где ожидался вклад, непосредственно не связанный с зеемановским секстетом. Анализ функции распределения показал, что наиболее вероятным значением поля оказалось 508 ± 1 кЭ, а средним — 499 ± 1 кЭ, что заметно меньше, чем у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_n = 517$ кЭ), но несколько больше, чем у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_n(B) = 499$ кЭ и $H_n(A) = 488$ кЭ), и существенно больше, чем у Fe_3O_4 ($H_n(B) = 463$ кЭ и $H_n(A) = 496$ кЭ). Величины сдвига мессбауэровской линии $\delta = 0,36(2)$ мм/с и квадрупольного смещения $\epsilon = -0,12(2)$ мм/с найдены близкими к их значениям как для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Если воспользоваться данными работ [12, 13], в которых подробно исследовались свойства мелкодисперсных частиц окиси железа, то мы можем идентифицировать полученный нами спектр как спектр мелкодисперсных частиц окиси железа и оценить размер этих частиц: $80 \text{ \AA} < d < 300 \text{ \AA}$. Очевидно, во время превращения комплекса-предшественника в кристобалит произошло вытеснение атомов двухвалентного железа с последующим окислением и образованием магнитоупорядоченных частиц Fe_2O_3 .

В процессе синтеза кристобалита летучесть кислорода оставалась практически одинаковой для опытов с разной продолжительностью. Поэтому изменения валентности железа обусловлены его особыми состояниями в геле и в комплексе-предшественнике кристобалита.

Оставшаяся часть спектра образца, которая соответствует ~ 12 ат. % Fe, обусловлена некристаллизованной частью мелкодисперсного геля (см. рис. 3).

Выводы

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. В исходном геле парамагнитные ионы Fe^{3+} находятся в виде разбавленной примеси в диамагнитной матрице, при этом наблюдается спин-решеточная релаксация их магнитных моментов. Вероятно, формируются кластерные образования из очень малого числа ионов железа и кислорода, которые рассеяны в матрице геля.

2. На первом этапе кристаллизации кристобалита происходит образование рентгеноаморфного комплекса-предшественника, в котором атомы железа находятся в двухвалентном высокоспиновом состоянии при шестикратной кислородной координации. При этом часть атомов Fe находится в трехвалентном высокоспиновом состоянии также при шестикратной кислородной координации (предположительно, в суперпарамагнитных частицах оксидов).

3. На втором этапе кристаллизации — при превращении комплекса-предшественника в кристобалит — происходит вытеснение атомов двухвалентного железа с последующим окислением и образованием магнитоупорядоченных мелкодисперсных частиц Fe_2O_3 размером от $\sim 80 \text{ \AA}$ до $\sim 300 \text{ \AA}$.

4. При низкотемпературном гидротермальном синтезе (обычном для природных процессов) не обнаружено вхождения атомов железа в тетраэдрические позиции структуры кристобалита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen A. J. // Amer. Mineral. 1956. 56, N 4. P. 874.
2. Hutton D. R. // Phys. Lett. 1964. 12, N 4. P. 310.

3. Lehmann G., Moore W. J.//J. Chem. Phys. 1966, 44. P. 1741.
4. Важенін В. А., Шерстков Ю. А.//Кристаллография. 1974. 19, № 1. С. 172.
5. Зайтов М. М., Зарипов М. М., Самойлович М. И. и др.//Там же. № 5. С. 1090.
6. Зонн З. Н., Янчевская И. С.//Неорганическая химия. 1962. 7, № 9. С. 2213.
7. Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М., 1988.
8. Rusakov V. S., Chistyakova N. I.//Proc. LACAME'92. Buenos Aires, Argentina. 1992. N 7—3.
9. Черепанов В. М., Чуев М. А., Якимов С. С.//ФТТ. 1988. 30, № 4. С. 1076.
10. Menil F.//J. Phys. Chem. Solids. 1985. 46, N 7. P. 763.
11. Kunding W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R. H.//Phys. Rev. 1966. 142, N 2. P. 327.
12. Крупянский Ю. Ф., Суздаев И. П.//ЖЭТФ. 1973. 65, № 4(10). С. 1715.
13. Крупянский Ю. Ф., Суздаев И. П.//Тр. Междунар. конф. по магнетизму МКМ—73. М., 1974. Т. 6. С. 170.

Поступила в редакцию
01.03.96

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 5

АСТРОНОМИЯ

УДК 521.135

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАГРАНЖЕВЫХ ТОЧЕК ЛИБРАЦИИ В ОГРАНИЧЕННОЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ФОТОГРАВИТАЦИОННОЙ ЗАДАЧЕ ТРЕХ ТЕЛ

Л. Г. Лукьянов, А. Ю. Кочеткова

(ГАИШ)

Впервые в линейном приближении исследованы области устойчивости для треугольных и прямолинейных точек либрации в ограниченной эллиптической фотогравитационной задаче трех тел.

Введение

Устойчивость точек либрации в ограниченной эллиптической задаче впервые была рассмотрена в работах Денби [1] и Бениета [2]. В 1953 г. В. В. Радзиевский [3] сформулировал фотогравитационную ограниченную задачу трех тел, которая затем рассматривалась многими авторами [4—8]. Устойчивость точек либрации в ограниченной эллиптической фотогравитационной задаче ранее не исследовалась.

Постановка задачи

В ограниченной эллиптической фотогравитационной задаче трех тел расстояние r между основными телами M_1 и M_2 связано с истинной аномалией φ соотношением

$$r = p(1 + e \cos \varphi)^{-1},$$

где e — эксцентриситет орбиты, а p — фокальный параметр, который обычно принимается за единицу измерения длины. Тело бесконечно малой массы M_0 движется в поле, характеризующемся силовой функцией

$$U = q_1 \frac{1 - \mu}{r_1} + q_2 \frac{\mu}{r_2}. \quad (1)$$