

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ Fe И Ni ПО ПОЗИЦИЯМ M1, M2 И M3 В МИКРОКРИСТАЛЛАХ РАБДИТА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М. Ю. Ларионов, М. И. Оштрах, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин

*Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого президента
России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, lmur2000@rambler.ru*

Рабдиты – это железоникелевые фосфиды $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ в форме призматических микрокристаллов, находящиеся в матрице камасита $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ железных метеоритов. Рабдит имеет тетрагональную кристаллическую структуру I-4 с тремя кристаллографически неэквивалентными позициями атомов металла M1, M2 и M3, которые могут занимать Fe и Ni с различной вероятностью. В проведенных ранее исследованиях методом мессбауэровской спектроскопии синтетических фосфидов Fe_3P и массивных включений $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ в камасите железных метеоритов (шрейберзита) измеренные спектры аппроксимировались суперпозицией шести магнитных секстетов, попарно соответствующих трем позициям M1, M2 и M3 [Lisher et al., 1974; Scorzelli, Danon, 1986; Vorobyev, Yelsukov, 1998]. Первое изучение рабдита методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре показало, что микрокристаллы рабдита находятся в суперпарамагнитном состоянии [Oshtrakh et al., 2008]. В настоящей работе представлены предварительные результаты изучения микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ, методами мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением при 90 К, химического анализа и моделирования кристаллической структуры микрокристаллов рабдита.

Микрокристаллы рабдита были электрохимически выделены из крупного фрагмента железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ. Выделенные фосфиды были изучены на растровом электронном микроскопе Philips 30XL с EDS и рентгеновском дифрактометре STADI-P с излучением $\text{Cu K}\alpha_1$. Мессбауэровский спектр был измерен при 90 К на автоматизированном прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе, созданном на базе спектрометра SM-2201 и модернизированного криостата с движущимся поглотителем [Oshtrakh et al., 2009; Семенкин и др., 2010]. Данная геометрия эксперимента исключала параболическое искажение базовой линии спектра и вклад в спектр от ядер ^{57}Fe в бериллиевом окне сцинтилляционного детектора. Регистрация спектра проводилась в 4096 каналов анализатора. В дальнейшем спектр представлялся на 1024 канала путем суммирования по четырем соседним каналам. В качестве источника использовался изотоп $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ при комнатной температуре активностью $1.8 \cdot 10^9$ Бк. Величина статистического набора была $\sim 1.2 \cdot 10^6$ имп/канал. Мессбауэровский спектр обрабатывался методом наименьших квадратов по программе UNIVEM-MS с использованием линий лоренцевой формы. При аппроксимации магнитных секстетов соотношение площадей их линий принималось: $S_{16}:S_{25}:S_{34} = 3:2:1$. При аппроксимации оценивались значения мессбауэровских параметров: изомерный сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (квадрупольный сдвиг для магнитно расщепленных спектров) (ΔE_Q), магнитное сверхтонкое поле (H_{eff}), ширина линии (Γ) и относительная площадь компоненты спектра (S). Критериями аппроксимации спектра служили статистический критерий χ^2 , дифференциальный спектр и физический смысл параметров. Величины изомерного сдвига приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ при 295 К.

Химический анализ микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ, показал, что содержание атомов Fe и Ni составляет 52 % и 48 %, соответственно. Методом рентгеновской дифрактометрии были получены следующие параметры элементарной ячейки рабдита: $a = 9.029(3)$ А и $c = 4.461(5)$ А.

Мессбауэровский спектр выделенных микрокристаллов рабдита, измеренный при 90 К и представленный на 1024 канала, показан на рис. 1. Для аппроксимации спектра была использована модель [Lisher et al., 1974]. В результате спектр был аппроксимирован суперпозицией шести магнитных секстетов и одного парамагнитного дублета, параметры которых приведены в табл. 1. Магнитные секстеты в соответствии с данными [Scorzelli and Danon, 1986] были соотнесены с ядрами ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3 в рабдите (Fe, Ni)₃P. Относительные площади магнитных компонент мессбауэровского спектра, отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3, и парамагнитной компоненты приведены на рис. 2. Если предположить, что атомы Fe, соответствующие парамагнитной компоненте, относятся только к позиции М3, величины S для компонент спектра, отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях М2 и М3 окажутся практически одинаковыми. В этом случае относительные площади компонент спектра, соответствующие ядрам ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3, будут 44 %, 28 % и 28 %, соответственно. Поскольку величину S можно считать пропорциональной содержанию ядер ^{57}Fe в соответствующих позициях при условии равенства вероятности эффекта, можно оценить распределение атомов Fe и Ni по позициям М1, М2 и М3 в рабдите.

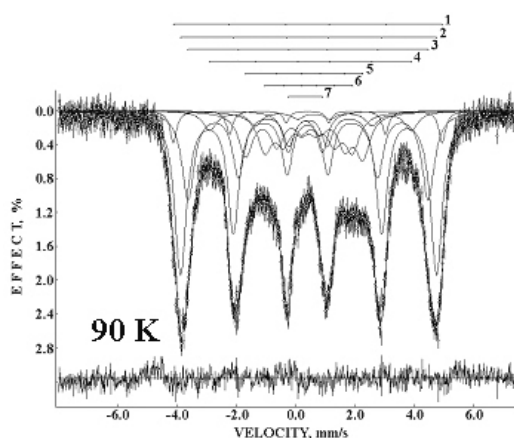


Рис. 1. Мессбауэровский спектр микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ. Компоненты 1–7 – результат аппроксимации спектра на основе модели [Lisher et al., 1974].

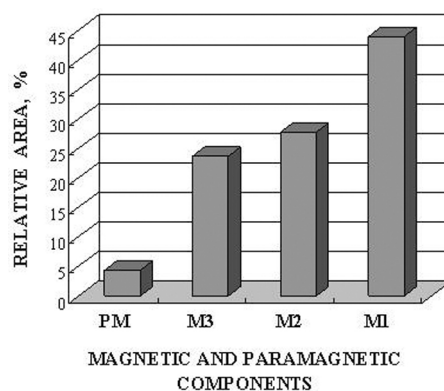


Рис. 2. Относительные площади магнитных компонент, связываемых с ядрами ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3, и парамагнитной компоненты по данным мессбауэровской спектроскопии рабдита при 90 К.

Таблица 1

Параметры мессбауэровского спектра микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ

№ ^a	Γ^b , мм/с	δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с	H_{eff} , кЭ	S^b , %	Позиция Fe^c
1	0.272 ± 0.030	0.399 ± 0.015	0.010 ± 0.016	281.4 ± 0.8	4.35	М1
2	0.486 ± 0.030	0.414 ± 0.015	0.033 ± 0.015	267.9 ± 0.5	39.70	М1
3	0.506 ± 0.030	0.415 ± 0.015	0.002 ± 0.015	251.3 ± 0.5	22.42	М2
4	0.558 ± 0.077	0.549 ± 0.026	-0.106 ± 0.050	210.8 ± 1.6	5.35	М2
5	0.582 ± 0.030	0.397 ± 0.015	-0.219 ± 0.016	122.6 ± 0.9	12.78	М3
6	0.582 ± 0.030	0.434 ± 0.015	-0.005 ± 0.022	91.5 ± 1.0	10.98	М3
7	0.440 ± 0.039	0.323 ± 0.015	1.148 ± 0.023	–	4.40	(PM)

Примечание. ^aНомер компоненты в спектре на рис. 1. ^bШирина линии приведена для 1 и 6 линий секстета. ^cОшибка менее 10 %. PM – парамагнитная компонента.

Сопоставляя результаты химического анализа с данными о содержании ядер ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3, можно определить количество атомов Fe и Ni в каждой позиции элементарной ячейки. В результате было получено, что из 8 атомов, занимающих в элементарной ячейке рабдита каждую из неэквивалентных позиций, в позициях М1 находится 69 % Fe и 31 % Ni (5.5 атомов Fe и 2.5 атома Ni), а в позициях М2 и М3 находятся 44 % Fe и 56 % Ni (3.5 атома Fe и 4.5 атома Ni). Затем с помощью программы CaRIne Crystallography 3.1 было проведено моделирование элементарной ячейки рабдита из метеорита Сихотэ–Алинь на основании близких кристаллографических данных для рабдита из метеорита Toluca [Moretzki et al., 2005] (рис. 3). С помощью этой модели были определены атомы, находящиеся в первой координационной сфере (радиус ~ 3.5 Å) для каждой из позиций М1, М2 и М3. Полученные результаты приведены в табл. 2.

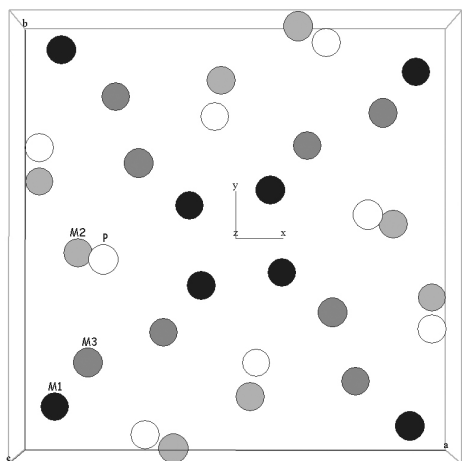


Рис. 3. Элементарная ячейка рабдита $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$.

Таблица 2
Количество атомов в ближайшем окружении позиций М1, М2 и М3

Позиция	Fe	Ni	P	Всего
М1	6.5	5.5	2	14
М2	4.9	5.1	4	14
М3	5.6	4.4	3	13

Таким образом, впервые на основе данных мессбауэровской спектроскопии рабдита из метеорита Сихотэ–Алинь удалось оценить распределение атомов Fe и Ni в позициях М1, М2 и М3, которое оказалось одинаковым для позиций М2 и М3 и отличающимся от позиций М1. Более того, было оценено распределение атомов Fe, Ni и P в первой координационной сфере для каждой из позиций М1, М2 и М3, которое оказалось различным. Последний результат может быть связан с отличием величины N_{eff} для ядер ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3.

Литература

- Семенкин В. А., Оштрах М. И., Мильдер О. Б., Новиков Е. Г. Мессбауэровский спектрометрический комплекс с высоким скоростным разрешением для биомедицинских исследований // РАН, сер. Физическая, 2010. 74. № 3. С. 475–479.
- Lisher E. J., Wilkinson C., Ericsson T., Haggstrom L., Lundgren L., Wappling R. Studies of the Magnetic Structure of Fe_3P // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. 7. P. 1344–1352.
- Moretzki O., Morgenroth W., Skala R., Szymanski A., Wendschuh M., Geist V. Determination of the Metal Ordering in Meteoritic $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ Crystals // J. Synchrotron Rad. 2005. 12. P. 234–240.
- Oshtrakh M. I., Larionov M. Yu., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. Study of Iron Meteorite Sikhote-Alin and Extracted Iron-Nickel Phosphides Using Mossbauer Spectroscopy with High Velocity Resolution // Hyperfine Interact. 2008. 186. P. 53–59.
- Oshtrakh M. I., Semionkin V. A., Milder O. B., Novikov E. G. Mossbauer Spectroscopy with High Velocity Resolution: An Increase of Analytical Possibilities in Biomedical Research // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. 281. P. 63–67.
- Scorzelli R. B., Danon J. Mossbauer Study of Schreibersite from Bocaiuva Iron Meteorite // Meteoritics. 1986. 21, 509.
- Vorobyev Yu. N., Yelsukov Ye. P. On Hyperfine Interaction Parameters in Fe_3P 25 Years Later // Phys. Stat. Sol. (b) 1998. 205. P. R13–R14.