

УДК 539.183.3:546.72

СТРУКТУРА РФЭС МАГНЕТИТА

© 2024 г. К. И. Маслаков^{1,2}, Ю. А. Тетерин^{1,2}, А. В. Сафонов³, В. Г. Яржемский^{2,4},
А. Ю. Тетерин^{2,*}, Г. Д. Артемьев³, И. И. Зиньковская⁵

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 199991 Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

⁵Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия
*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Изучена сложная структура рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) валентных и остовных электронов геологического образца магнетита (Fe_3O_4 , Свердловская область, Россия), содержащего ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и примеси (Mg, Al, Si, Ti и др.). Показано, что РФЭС магнетита отражают суперпозицию спектров ионов Fe^{2+} ($3d^6$) и Fe^{3+} ($3d^5$) в высокоспиновых состояниях. Оценены энергии связи остовных Fe 3p-, 3s- и 2p-электронов различных ионов железа. Экспериментальный спектр Fe 3s-электронов магнетита состоит из двух дублетов с расщеплением 5.2 (Fe^{2+}) и 6.5 (Fe^{3+}) эВ. Эти величины согласуются с результатами теоретических расчетов для атома железа, выполненных методом взаимодействия конфигураций конечных состояний: 4.0 эВ для $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ и 6.8 эВ для $3d^5(\text{Fe}^{3+})$.

Ключевые слова: магнетит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав поверхности

DOI: 10.31857/S0002337X24020073, EDN: LHXXOM

ВВЕДЕНИЕ

Определение степени окисления железа в природных геологических образцах является важной задачей для оценки возможности их использования в различных отраслях промышленности. Природные железосодержащие материалы в последние десятилетия рассматриваются в качестве компонентов барьеров безопасности при хранении или захоронении отходов химической промышленности, поскольку обладают способностью иммобилизовать широкий спектр металлов с переменной валентностью, в том числе урана и технеция [1,2]. Эффективность иммобилизации подобных загрязнителей определяется особенностями минеральных фаз железа и степенью его окисления в ми-

нерале. Одним из перспективных материалов является природный магнетит [3–5], содержащий значительное количество железа в различных состояниях, зависящих от генезиса минералсодержащей породы и окислительной обстановки в месте отбора проб. Также вблизи хранилищ высокотоксичных отходов природные и техногенные железосодержащие минеральные фазы могут играть роль естественного барьера для металлов [6–8] и для оценки их барьерного потенциала необходим высокочувствительный анализ распределения в них форм железа.

Одним из методов определения степени окисления железа в минерале является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако при работе с природными

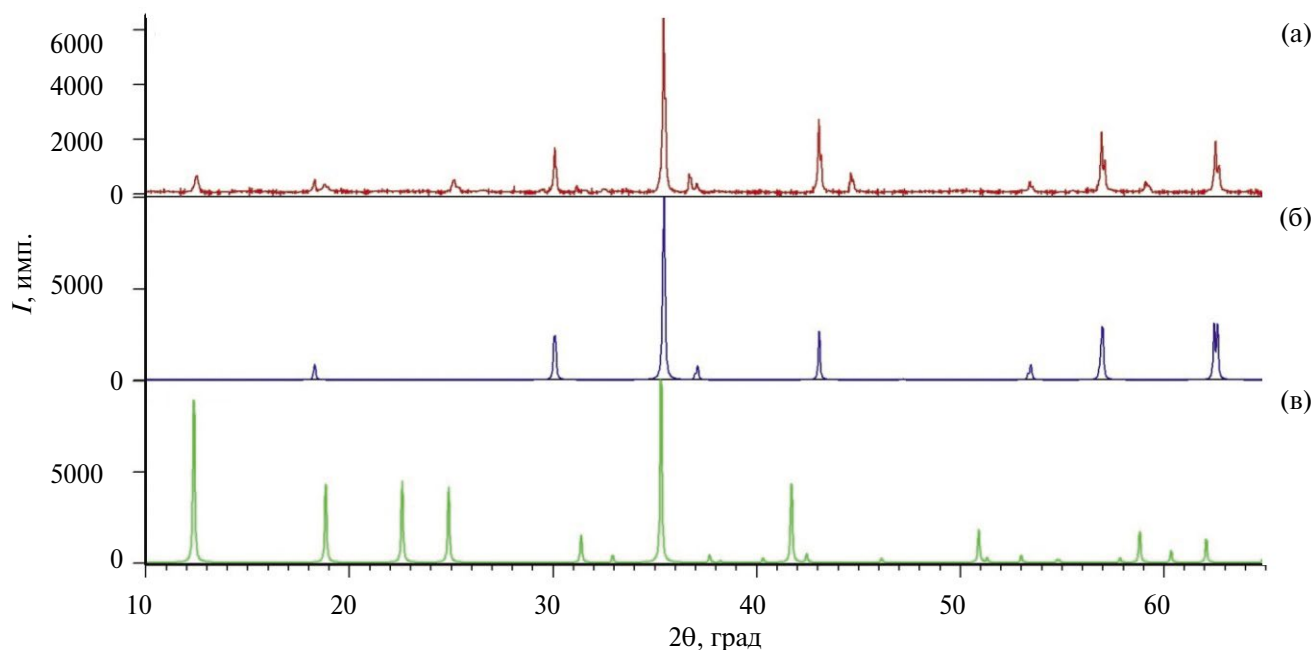


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма образца магнетита (пик при 44.5° относится к металлического железу, которое, видимо, попало в образец при пробоотборе [29]) (а); теоретический спектр магнетита [30] (б); теоретический спектр серпентина [31] (в).

образцами, содержащими большое количество примесей, определение энергий связи (E_b , эВ) остовных электронов и химических сдвигов (ΔE_b , эВ) линий железа затруднено из-за сложной структуры этих спектров [9,10]. Для этой цели могут быть использованы характеристики сложной структуры спектров, связанные с мультиплетным расщеплением, shake-up-сателлитами, динамическим эффектом (конфигурационными взаимодействиями конечных состояний) [11–13]. Shake-up-сателлиты в спектре Fe $1s$ -электронов Fe_2O_3 наблюдаются при энергиях на 8.6 и 16.6 эВ больше с высокоэнергетической стороны от основной линии [11]. Такие же сателлиты должны наблюдаться в спектрах и других электронов. Например, в спектре Fe $2p$ -электронов Fe_2O_3 сателлиты наблюдаются при энергиях ~ 9 и ~ 17 эВ, а в спектре FeO – при ~ 6 и ~ 20 эВ [12]. В спектре Fe $3s$ -электронов диамагнитных соединений железа структура явно не проявляется. В парамагнитных соединениях $3d$ -металлов, в спектрах которых линия $3s$ -электронов состоит из двух линий из-за мультиплетного расщепления, динамический эффект может приводить к значительному сдвигу высокоэнергетической компоненты дублета в сторо-

ну низкоэнергетической компоненты, в результате чего величина расщепления может уменьшаться более чем в два раза [13–16]. Тем не менее, величина расщепления линии $3s$ -электронов остается пропорциональной числу неспаренных $3d$ -электронов. Поэтому две важных характеристики РФЭС остовных электронов ионов железа (shake-up-сателлиты и расщепление линии Fe $3s$ -электронов) позволяют корректно определить степень окисления ионов железа.

РФЭС магнетита имеют еще более сложную структуру, поскольку Fe_3O_4 – не механическая смесь простых оксидов, а оксид со смешанными степенями окисления железа.

В работе [9] для Fe_3O_4 отмечается, что ионы Fe^{2+} находятся только в октаэдрическом (O_h) окружении, а ионы Fe^{3+} – наполовину в октаэдрическом и тетраэдрическом (T_d) окружениях в высокоспиновых состояниях. Результаты расшифровки сложной структуры РФЭС магнетита необходимы для изучения соединений, содержащих ионы железа в различной степени окисления.

Цель настоящей работы заключалась в изучении сложной структуры РФЭС природного образца магнетита в диапазоне энергий

Таблица 1. Элементный состав образца по данным НАА

Элемент	Концентрация, мкг/г	Погрешность, %	Содержание относительно Fe
Mg	37400	17	0.16
Al	45100	11	0.17
Si	138000	6	0.50
Ti	6120	11	0.01
Mn	2860	8	0.005
Fe	546000	7	1.00
Co	66	21	0.000
Zn	449	7	0.000

связи электронов от 0 до 1250 эВ для установления корреляции параметров сложной структуры со степенью окисления входящих в него ионов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

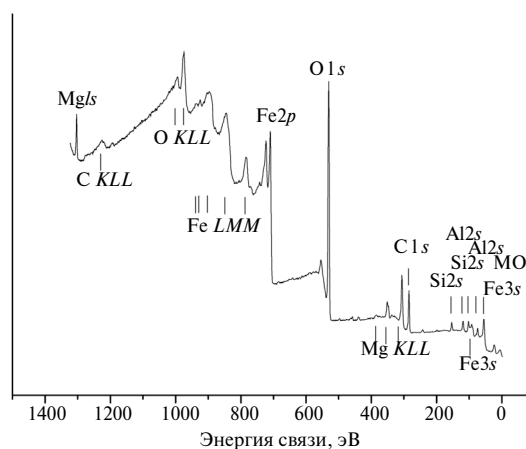
Геологический образец магнетита представлял собой темный кристаллический окатыш диаметром 4.5 см. Для анализа образец был измельчен в шаровой мельнице до мелкодисперсного кристаллического порошка черного цвета с размером частиц менее 0.1 мм.

Идентификация магнетита методом РФА. Рентгенофазовый анализ был выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре PanalyticalAeris с $\text{CuK}\alpha$ -анодом при напряжении 40 кВ и токе 15 мА в Центре коллективного пользования ИФХЭ РАН. Для РФА после сушки образцы растирали в корундовой ступке до порошкообразного состояния. Полученные результаты интерпретировали с использованием программы HighScorePlus (база данных PDF2).

Оценка элементного состава образцов. Элементный состав магнетита был определен методом нейтронно-активационного анализа (НАА) на установке РЕГАТА реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия). Для определения содержания Mg, Al, Si, Ti и Mn образцы облучали в течение 1 мин при плотности потока нейтронов 1.2×10^{12} н/(см² с) и проводили анализ сразу после облучения. Для определения Fe, Co и Zn образцы облучали в канале с кадмиевым кожухом потоком резонансных нейтронов 1.1×10^{11} н/(см² с) в течение 3 дней, затем после охлаждения в течение 20 дней анализировали в течение 1.5 ч.

Обработка спектров наведенной γ -активности проводилась с помощью системы Genie 2000, а расчет концентраций элементов выполнялся с помощью пакета программ, разработанных в ОИЯИ [17].

РФАС образца Fe_3O_4 регистрировали на спектрометре AxisUltra DLD (KratosAnalyticalLtd., Великобритания) с использованием монохроматического $\text{AlK}\alpha$ -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) и системы нейтрализации заряда образца в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре. Образец наносили на двухстороннюю адгезионную ленту и прижимали, после чего излишки порошка стряхивали. В результате образовывался плотный толстый слой, при этом связанные с подложкой линии в РФЭС изучаемого образца не фиксировались. Исследуемая область представляла собой эллипс с малой и большой осями 300 и 700 мкм соответственно. Разрешение спектрометра, измеренное как полная ширина на полувы-

Рис. 2. Обзорный спектр Fe_3O_4 после очистки ионами Ar^+ .

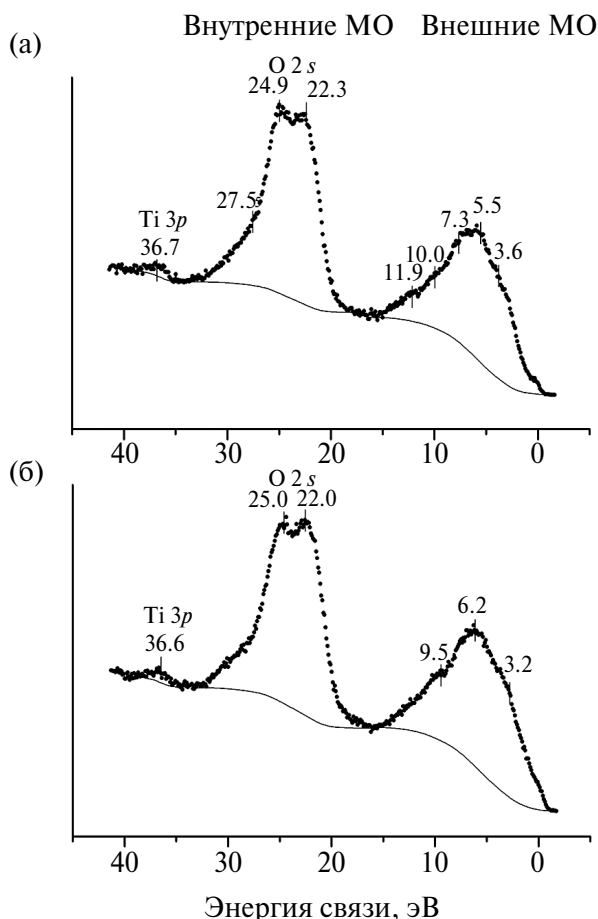


Рис. 3. РФЭС низкоэнергетических электронов Fe_3O_4 : а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag^+ .

соте (Γ , эВ) линии $\text{Au } 4f_{7/2}$ -электронов, было менее 0.7 эВ.

Все спектры высокого разрешения регистрировали последовательным сканированием заданных диапазонов, начиная с более высоких энергий связи. Когда измерение отдельного спектра достигало заданного количества сканирований, дальнейшее измерение этого спектра прекращали. Количество сканирований для каждого спектра было разным в зависимости от интенсивности его структуры в обзорном спектре, который был предварительно записан. Это обеспечило надежные спектральные данные: калибровку энергий связи электронов и ширины линий относительно соответствующих характеристик линии $\text{C } 1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, а также калибровку интенсивности относительно «стандартной» линии, например, $\text{Fe } 3p$ -электронов. Для калибровки

спектров была использована энергия связи электронов углерода насыщенных углеводородов. В работе принято, что $E_b(\text{C } 1s) = 285.0$ эВ и $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3$ эВ для насыщенных углеводородов [5].

Погрешность определения энергии связи и ширины линии не превышала ± 0.1 эВ, а интенсивности линий – $\pm 10\%$. Фон, связанный с неупруго рассеянными электронами, вычитался по методу Ширли [18]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0, описание которой приведено в работе [19].

Количественный элементный анализ проведен для поверхностных слоев исследуемого образца толщиной в несколько нанометров (~ 5 нм [13]). Использовалось следующее соотношение: $n_i/n_j = (S_i/S_j) (k_j/k_i)$, где n_i/n_j – относительная концентрация исследуемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность (площадь) спектров остовных электронов, k_j/k_i – относительный фактор экспериментальной чувствительности. Были использованы следующие факторы чувствительности относительно $\text{C } 1s$: 1.00 ($\text{C } 1s$), 2.81 ($\text{O } 1s$), 10.64 ($\text{Fe } 2p$), 0.80 ($\text{Fe } 3s$), 1.33 ($\text{Fe } 3p$), 1.18 ($\text{Si } 2p$), 0.69 ($\text{Al } 2p$), 0.91 ($\text{Mg } 2s$), 1.33 ($\text{Ti } 3p$). Эти факторы чувствительности входят в программное обеспечение спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав образца магнетита по данным НАА. На основании результатов элементного НАА установлено, что образец имел кроме железа примеси других металлов (табл. 1). Отметим, что состав образца относительно одного атома железа равен $\text{Fe}_{1.00}\text{Mg}_{0.16}\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.50}\text{Ti}_{0.01}$. Эти данные необходимы для сравнения с результатами РФЭС. Содержание остальных примесных элементов было равно и менее $\Delta_{0.01}$, что находится в пределах чувствительности метода РФЭС.

Фазовый состав образца. Рентгенограмма образца (рис. 1) удовлетворительно согласуется с известными расчетными данными, взятыми из базы данных ICDD – PDF2. Вероятно, в составе природного образца при-

Таблица 2. Энергии связи электронов E_b и сечения фотоэффекта σ при энергии возбуждения 1486.6 эВ

Fe nl_j К nl_j О nl_j	E_b^* , эВ						σ , кбн/ат. [27]
	Fe ₃ O ₄ (Fe ²⁺)**	Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺)**	K ₂ FeO ₄	Fe ₂ O ₃ ***	⁵⁷ Fe _{metal}	Fe _{theor} *** [26]	
Fe 4s						-3.13	0.68
Fe 3d _{5/2}				~2.5	1.3	1.30	0.39*****
Fe 3d _{3/2}						2.05	0.38*****
Fe 3p _{3/2}	55.2(5.0)	55.8(4.0)	57.8(2.6)	55.7(5.7)	53.1	57.44	14.9
Fe 3p _{1/2}	6.7sat	8.1 sat		8.2 sat		63.57	7.7
Fe 3s	92.7(4.7)	93.4(4.1)	95.7(2.5)	93.6	91.6	99.81	10.1
	97.9(4.2)	99.9	97.8(2.5)	100.1	95.0		
Fe 2p _{3/2}	710.1	709.8	712.1(1.5)	711.1(3.7)	707.2	711.37	146
	4.8 sat	9.3 sat		8.0 sat	(1.6)		
Fe 2p _{1/2}	723.2	724.2		724.7(3.9)	720.4	725.24	75.8
	5.5 sat ₁	8.9 sat ₁	725.2(1.6)	8.2 sat	(2.1)		
	19.6 sat ₂	18.6 sat ₂					
Fe 2s						851.72	62.4
К 2p _{3/2}			292.3(1.4)				35.6
О 2p	6.2	6.0	~5.5	5.5(5.9)			0.066*****
О 2s	22.0	22.3	21.1	21.9(4.7)			1.91
О 1s	529.9(1.3)	530.1(1.3)	529.8(1.3)	530.0(1.4)			40.0
	531.5(1.6)	531.7(1.4)	531.2(1.3)	531.7(1.4)			
	533.0(1.6)	533.0(1.4)	532.3(1.3)				

Примечание. В скобках приведены полуширины линий (Γ) в шкале, где $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3$ эВ.

*Энергии связи приведены в шкале, в которой $E_b(\text{C } 1s) = 285.0$ эВ.

**Приведены результаты для исходной Fe³⁺- поверхности и очищенной Ar⁺ Fe²⁺-поверхности.

***РФЭС измерены на спектрометре НР 5950А.

****Результаты расчета [26] уменьшены на 9.88 эВ так, чтобы энергия Fe 3d_{5/2}-электронов равнялась 1.30 эВ.

*****Величины σ даны для одного Fe 3d- или О 2p-электрона [27].

существовала примесь серпентина, содержащего железо.

РФЭС. Элементный анализ образца магнетита методом РФЭС был проведен по отношению к одному атому железа с использованием интенсивности линии Fe 3p-электронов:

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{1.33}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ теория (объем),} \quad (1)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{Mg}_{0.16}\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.50}\text{Ti}_{0.01} \text{ данные НАА,} \quad (2)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3.24=1.26+1.36+0.62}\text{Mg}_{0.24}\text{Al}_{0.21}\text{Si}_{0.37}\text{Ti}_{0.01}\text{C}_{2.21} \text{ исходная поверхность,} \quad (3)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3.24=1.17+1.43+0.65}\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{0.33}\text{Ti}_{0.01}\text{C}_{1.76} \text{ поверхность + Ar} \quad (4)$$

Из результатов следует, что наблюдается качественное согласие данных НАА и РФЭС. После очистки поверхности образ-

ца Ar⁺ наблюдается некоторое изменения ее состава. Для кислорода первая цифра в сумме 3.24 относится к кислороду, связанному с металлом, вторая — к гидроксильной группе -ОН, третья — к кислороду различных групп примесей (например, эфирных), адсорбированных на поверхности.

В обзорном РФЭС образца Fe₃O₄, поверхность которого была очищена Ar⁺, наблюдались линии электронов Fe, O, Mg, Si, Al, Ti и оже-спектров Fe LMM, O KLL и C KLL и Mg KLL примесных углерода и магния (рис. 2).

При изучении Fe₃O₄ методом РФЭС использовались как традиционные спектральные характеристики (энергии связи электронов и интенсивности линий), так и параметры сложной структуры спектров (табл. 2).

РФЭС валентных электронов. Спектр электронов внешних молекулярных ор-

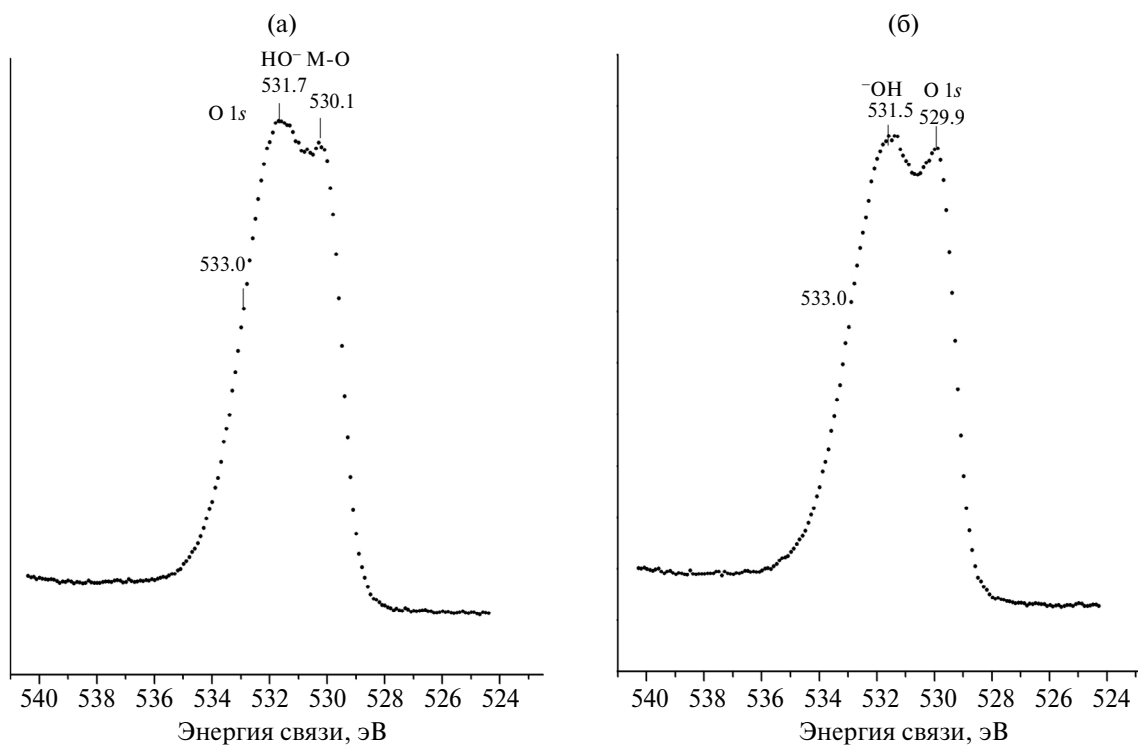


Рис. 4. РФЭС O 1s-электронов Fe_3O_4 : а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag^+ .

биталей (МО) Fe_3O_4 наблюдался в диапазоне энергий от 0 до ~ 15 эВ с шириной зоны Г ~ 8.5 эВ (рис. 3а). Вертикальными штрихами отмечены максимумы, найденные в результате деления спектра на отдельные компоненты.

При 11.9 эВ виден максимум, связанный с электронами МО карбонатных групп CO_3^{2-} [20]. Линия C 1s-электронов CO_3^{2-} -групп, адсорбированных на поверхности, наблюдается при 289.3 эВ, а соответствующая линия O 1s-электронов – при 531.7 эВ. В области энергий внутренних МО наблюдались максимумы линий O 2s-электронов при 22.3, 24.9 и 27.5 эВ, а также Ti 3p-электронов при 36.7 эВ. После очистки поверхности образца Ag^+ линия при 11.9 эВ исчезла, и наблюдались некоторые изменения в структуре спектра валентных электронов (рис. 3б).

РФЭС остовных электронов. Спектр O 1s-электронов образца содержал три линии: при 530.1, 531.7 и 533.0 эВ (рис. 4, табл. 2). Эти линии можно отнести к кислороду, связанному с металлом M–O⁻, группам CO_3^{2-} и OH⁻ [20], а также кислороду органических примесей соответственно (рис. 4а). Энергии

этих компонент при травлении поверхности ионами аргона изменялись в пределах ошибки измерения (рис. 4б).

С использованием выражения [20]

$$R_{\text{Э-O}} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}, \quad (5)$$

где $R_{\text{Э-O}}$ – длина связи Э–O в нм, можно оценить, что энергия 530.1 эВ соответствует $R_{\text{Э-O}} = 0.212$ нм. Величина 0.212 нм характеризует усредненную длину связи между кислородом и различными ионами металлов в объеме образца сложного оксида.

РФЭС Fe 2p-электронов магнетита является суперпозицией спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 5), каждый из которых состоит из дублета со спин-орбитальным расщеплением $\Delta E_{s_l}(\text{Fe } 2p) = 13.1$ эВ с линиями, уширенными из-за мультиплетного расщепления, которые сдвинуты относительно друг друга на ~ 1.1 эВ [21]. Со стороны больших энергий связи от основных линий дублетов наблюдались по два shake-up-спутелита: при ~ 6 и ~ 18 эВ для Fe^{2+} , ~ 9 и ~ 20 эВ для Fe^{3+} [12]. Для исходного образца превалировал спектр ионов

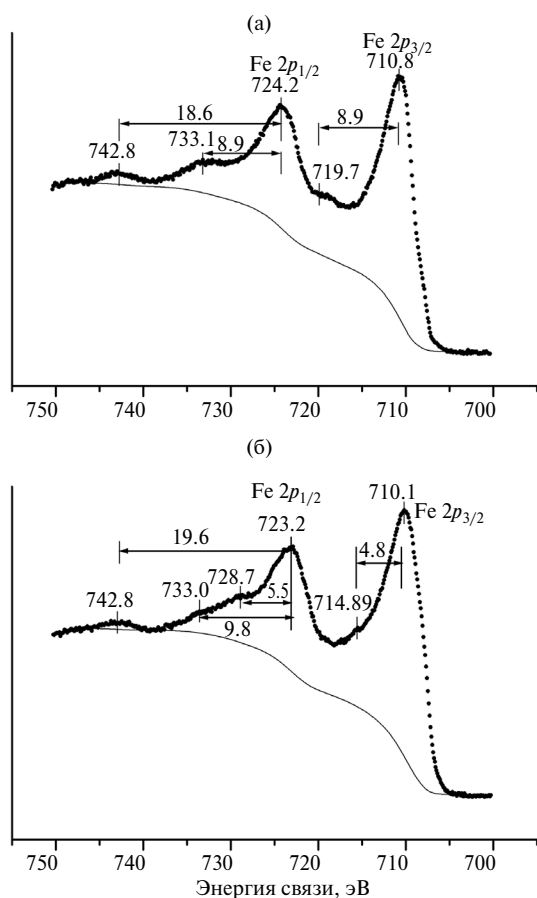


Рис. 5. РФЭС Fe 2*p*-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки ионами Ar⁺.

Fe³⁺ (рис. 5а), а после очистки поверхности образца Ar⁺ наблюдался также спектр ионов Fe²⁺ (рис. 5б). Это позволило получить данные для ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ (табл. 2).

РФЭС Fe 2*p*-электронов ионов Fe³⁺ имеет интенсивную структуру, связанную с многоэлектронным возбуждением (табл. 2). Эта структура содержит shake-up-спутники с ΔE_{sat} (Fe 2*p*) = 8.1 эВ, характерные для железа в Fe₂O₃ [22,23]. Спектр Fe 2*p*-электронов FeO содержит shake-up-спутники при ΔE_{sat} (Fe 2*p*) = 5.7 эВ [22,23].

Экспериментальные спектры, в частности спектр Fe 3*p*-электронов, представляет собой наложение спектров ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. Структуры спектров значительно усложняются из-за мультиплетного расщепления и многоэлектронного возбуждения и наблюдались в широком диапазоне энергий связи с основной уширенной линией при 55.8 эВ [12]. Со стороны меньших энергий связи от

основной линии наблюдался пик, обусловленный Mg 2*p*-электронами (рис. 6).

Очистка поверхности исходного образца магнетита приводит к уширению линии Fe 3*p*-электронов и сдвигу максимума в сторону меньших энергий связи на 0.6 эВ (рис. 6б). Это связано с увеличением количества ионов Fe²⁺ на поверхности. При этом линия Mg 2*p*-электронов не сдвигается.

Структура спектра Fe 3*s*-электронов. Экспериментальный спектр Fe 3*s*-электронов магнетита состоит из спектров ионов Fe²⁺ и Fe³⁺, сдвинутых относительно друг друга на ~1 эВ [9] и состоящих в основном из двух линий с различным расщеплением (рис. 7), связанным с мультиплетным расщеплением, на величину которого значительно влияет динамический эффект [13,15]. Спектр Fe 3*s*-электронов иона Fe³⁺ известен, он в основном состоит из двух максимумов (см., например, Fe₂O₃, табл. 2). Спектр Fe 3*s*-электронов иона Fe²⁺ получен в работе [12].

Мультиплетное расщепление возникает из-за обменного взаимодействия электронов Fe 3*s*- и Fe 3*d*-оболочек в ионе железа. После фотоэмиссии Fe 3*s*-электрона реализуются два конечных состояния с полными спинами $S_1 = S + 1/2$ и $S_2 = S - 1/2$, где S – полный спин основного терма Fe 3*d*^{*n*}. Разность энергий между этими двумя состояниями $E_1 - E_2 = \Delta E_{ms}$, характеризующая расщепление мультиплета Fe 3*s*-электронов, по Ван Флеку [24], составляет:

$$\Delta E_{ms} = [(2S + 1)/(2l + 1)] G^2(3s3d), \quad (6)$$

где l – орбитальный момент 3*d*-электрона, $G^2(3s3d)$ – обменный интеграл Слейтера. Отношение интенсивностей компонент дублета равно отношению мультиплетностей конечных состояний:

$$I_1/I_2 = (2S_1 + 1)/(2S_2 + 1) = (S + 1)/S. \quad (7)$$

Из соотношения (6) следует, что для оболочки, заполненной менее чем наполовину, величина мультиплетного расщепления ΔE_{ms} линейно растет с увеличением числа n 3*d*-электронов в ионе Fe 3*d*^{*n*}.

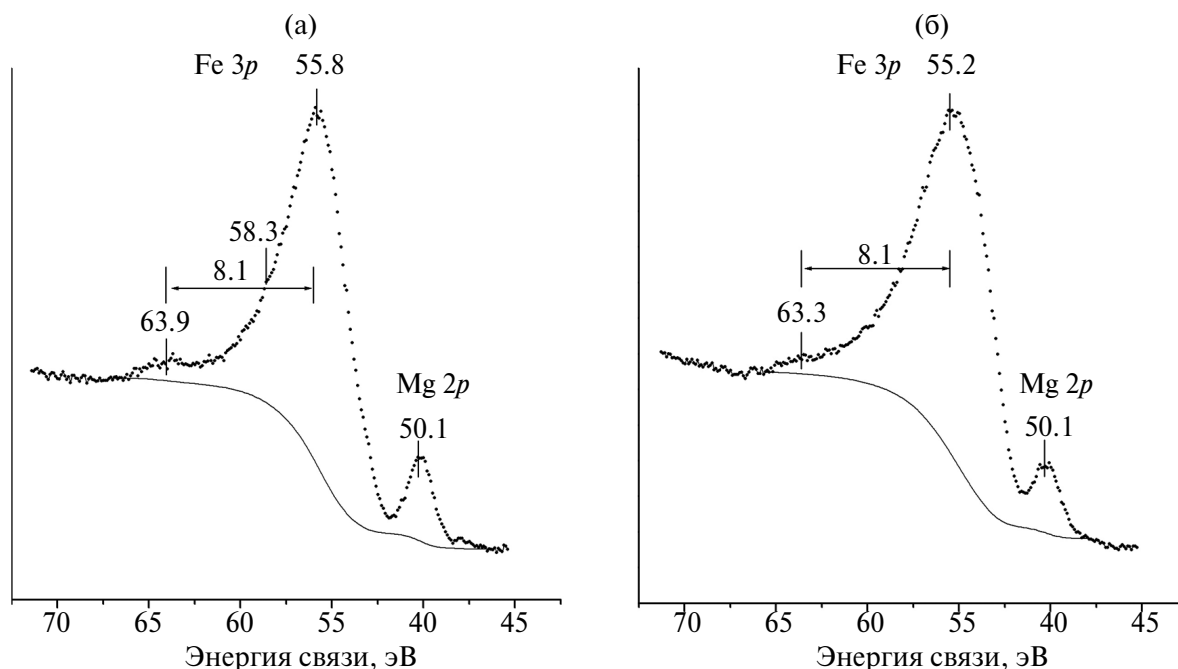


Рис. 6. РФЭС Fe 3*p*-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag⁺.

Обменное взаимодействие 3*s*-дырки и незаполненной 3*d*-оболочки приводит к появлению двух уровней: низкоспинового (⁵*S* для Fe³⁺ и ⁴*D* для Fe²⁺) и высокоспинового (⁷*S* для Fe³⁺ и ⁶*D* для Fe²⁺), причем всегда высокоспиновое состояние находится ниже по энергии (рис. 8).

В случае Fe 3*s*-электронов реализуется динамический эффект, то есть выполняется соотношение $2E_b(\text{Fe } 3p) \approx E_b(\text{Fe } 3d) - E_b(\text{Fe } 3s)$ [15]. В результате, кроме рассмотренных основных конечных однодырочных состояний (3*s*-13*dⁿ*), возникают дополнительные конечные состояния (3*p*-23*dⁿ⁺¹* – две вакансии и одна частица), обусловленные динамическим эффектом. Нами показано, что в таком взаимодействии может участвовать только терм ¹*D* 3*p*-2 оболочки [16]. Отсюда следует, что взаимодействуют только термы 3*p*-2(¹*D*)3*d*⁶(⁵*D*)(⁵*S*) в Fe³⁺ и 3*p*-2(¹*D*)3*d*⁷(³*P*, ³*F*) (⁴*D*) в Fe²⁺. Эти состояния на схемах рис. 8 показаны справа. Поскольку взаимодействуют только состояния с одинаковыми *L* и *S*, можно заключить, что динамический эффект влияет только на положение низкоспиновых компонент. Так как низкоспиновая компонента лежит выше высокоспиновой, а возбужденное состояние лежит еще выше, это взаимодействие приведет к уменьше-

нию энергии низкоспиновой компоненты, а значит, к уменьшению мультиплетного расщепления по сравнению с результатом, получаемым по формуле (6). В результате в РФЭС Fe 3*s*-электронов магнетита должна наблюдаться суперпозиция двух дублетов с расщеплением $\Delta E(\text{Fe } 3s)$, равным 6.8 эВ для Fe³⁺ и 4.0 эВ для Fe²⁺. Основная низкоэнергетическая линия дублета иона Fe³⁺ должна быть сдвинута на ~1 эВ относительно основной линии дублета иона Fe²⁺ в область больших энергий связи из-за химического сдвига. Методика расчета расщепления линии 3*s*-электронов в РФЭС 3*d*-металлов более подробно рассмотрена в работах [13,16,25].

Спектр Fe 3*s*-электронов магнетита имеет характерную сложную структуру (рис. 7). С низкоэнергетической и высокоэнергетической сторон от основных линий этого спектра наблюдаются при 89.0 эВ линия Mg 2*s*-электронов, а при 102.8 эВ – линия Si 2*p*-электронов примесей в образце. Поскольку линии примесных элементов не изменяют своего энергетического положения при очистке поверхности образца Ag⁺, то можно проследить за изменениями в спектре Fe 3*s*-электронов.

В спектре Fe 3*s*-электронов исходного образца в наибольшей степени должны

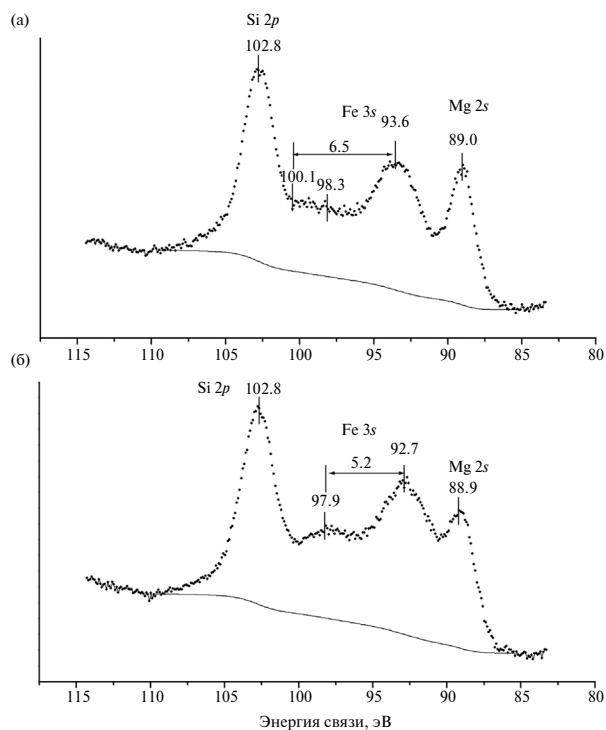


Рис. 7. РФЭС Fe 3s-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки поверхности ионами Ag⁺.

проявляться ионы Fe³⁺, поскольку под действием атмосферы воздуха ионы Fe²⁺ могут частично окисляться (рис. 7а). В этом случае высокоэнергетический максимум

дублета при 93.6 эВ может быть в основном связан с ионами Fe³⁺. Если максимум низкоэнергетической компоненты этого дублета наблюдается при 100.1 эВ, то величина расщепления $\Delta E(\text{Fe } 3s) = 6.5$ эВ, что сравнимо с соответствующим теоретическим значением 6.8 эВ (рис. 8а).

Можно предположить, что после очистки образца ионами аргона на поверхности увеличивается количество ионов Fe²⁺ за счет восстановления ионов Fe³⁺. Действительно, низкоэнергетическая компонента спектра Fe 3s-электронов сдвигается в среднем на 0.9 эВ в сторону меньших энергий связи и наблюдается при 92.7 эВ, а в области высокоэнергетической компоненты проявляется максимум при 97.9 эВ, который можно отнести к ионам Fe²⁺. В этом случае величина расщепления дублета равна 5.2 эВ, что близко к теоретическому значению 4 эВ.

Таким образом, структура спектра магнетита (Fe₃O₄) состоит из двух дублетов. Первый дублет, связанный с ионами Fe²⁺(3d⁶), имеет $\Delta E_1(\text{Fe}^{2+} 3d^6, t_{2g}^4 e_g^2) = 5.2$ эВ, $\Gamma_1 \sim 4$ эВ. Второй дублет, связанный с ионами Fe³⁺(3d⁵), имеет $\Delta E_2(\text{Fe}^{3+} 3d^5, t_{2g}^3 e_g^2) = 6.5$ эВ, $\Gamma_2 \sim 2.5$ эВ (рис. 8). Результаты для иона Fe³⁺ согласуются с расчетными данными [28].

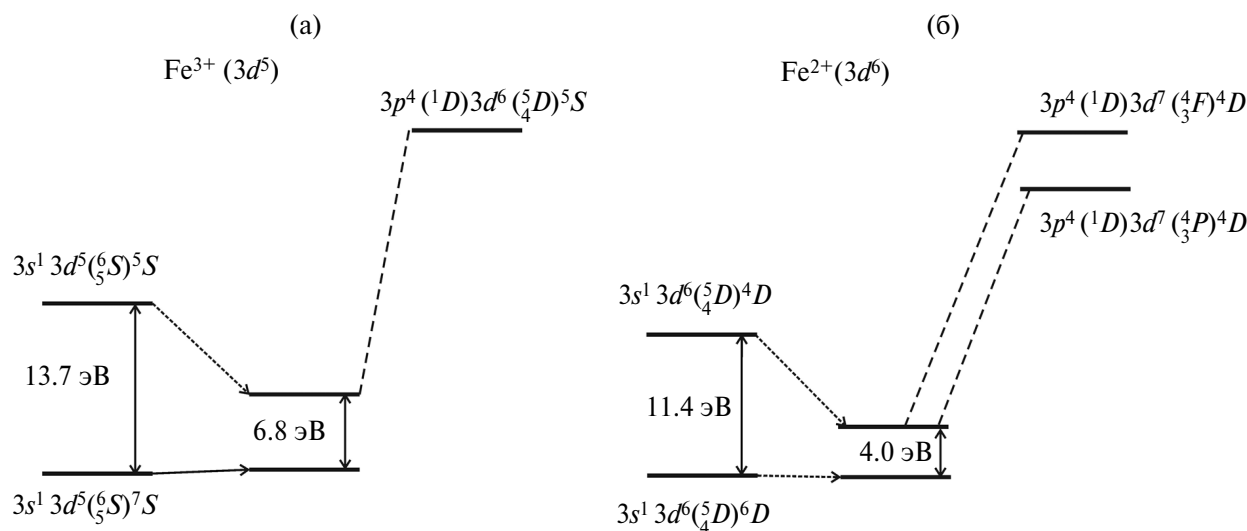


Рис. 8. Расщепление уровня Fe3s⁻¹ после фотоионизации: Fe³⁺(3s⁻¹3d⁵) – 6.8 эВ(а) и Fe²⁺(3s⁻¹3d⁶) – 4.0 эВ (б). На каждом из фрагментов рисунка слева показано только мультиплетное расщепление из-за взаимодействия 3s⁻¹ с 3dⁿ-оболочкой; в середине – с учетом мультиплетного расщепления уровня Fe3s⁻¹ и конфигурационного взаимодействия с возбужденными состояниями Fe3p⁻²3dⁿ⁺¹; справа указаны возбужденные конечные состояния, обусловленные динамическим эффектом, влияние которых на структуру расщепления уровня Fe3s⁻¹ учитывалось вместе с мультиплетным расщеплением (конфигурационное взаимодействие).

Для иона Fe^{2+} величина 5.2 эВ отличается от рассчитанного значения 4.0 эВ. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае (рис. 7б) сложно определить истинное значение расщепления, поскольку дублеты ионов сильно перекрываются.

Следует отметить, что полученные результаты о спиновых состояниях ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} согласуются с магнитными свойствами Fe_3O_4 [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетит был исследован методами НАА, РФА и РФЭС. Из данных РФА следует, что изученный образец состоит из доминирующей фазы магнетита. На основе данных РФЭС также найдено, что на поверхности образца присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Изучен механизм возникновения структуры в спектрах Fe 3s-электронов. Экспериментальный спектр Fe 3s-электронов $Fe^{2+}(3d^6)$ магнетита состоит в основном из двух линий с расщеплением 5.2 эВ, а $Fe^{3+}(3d^5)$ поверхности образца – 6.5 эВ. Эти величины согласуются с результатами теоретических расчетов для атома Fe, выполненных методом взаимодействия конфигураций: 4.0 эВ для $Fe^{2+}(3d^6)$ и 6.8 эВ для $Fe^{3+}(3d^5)$.

Полученные результаты качественно согласуются с магнитными свойствами Fe_3O_4 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». И частично при поддержке министерства науки и высшего образования (АААА-А16-11611091001) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McBeth J.M., Lloyd J.R., Law G.T.W., Livens F.R., Burke I.T., Morris K.* Redox Interactions of

Technetium with Iron-Bearing Minerals // *Miner. Mag.* 2011. V. 75. № 4. P. 2419–2430. <https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.4.2419>

2. *Duff M.C., Coughlin J.U., Hunter D.B.* Uranium Co-precipitation with Iron Oxide Minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 20. P. 3533–3547. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00953-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00953-5)
3. *Das D., Sureshkumar M., Koley S., Mithal N., Pillai C.* Sorption of Uranium on Magnetite Nanoparticles // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 285. № 3. P. 447–454. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0627-0>
4. *Lukens W.W., Saslow S.A.* Facile Incorporation of Technetium into Magnetite, Magnesioferrite, and Hematite by Formation of Ferrous Nitrate in situ: Precursors to Iron Oxide Nuclear Waste Forms // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 30. P. 10229–10239. <https://doi.org/10.1039/c8dt01356j>
5. *Smith F.N., Um W., Taylor C.D., Kim D.S., Schweiger M.J., Kruger A.A.* Computational Investigation of Technetium (IV) Incorporation into Inverse Spinels: Magnetite (Fe_3O_4) and Trevorite ($NiFe_2O_4$) // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 10. P. 5216–5224. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00200>
6. *Сафонов А.В., Андрущенко Н.Д., Иванов П.В., Болдырев К.А., Бабич Т.Л., Герман К.Э., Захарова Е.В.* Биогенные факторы иммобилизации радионуклидов на песчаных породах верхних водоносных горизонтов // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. № 1. С. 63–71. <https://doi.org/10.1134/S0033831119010106>
7. *Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Popova N.M., Safonov A.V.* Environmental Monitoring of Low-Level Radioactive Waste Disposal in Electrochemical Plant Facilities in Zelenogorsk, Russia // *Appl. Geochem.* 2020. V. 119. P. 104598. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104598>
8. *Safonov A.V., Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Boldyrev K.A., Shvartseva O.S., Khvashcheykaya A.A., Popova, N.M.* Biogeochemical Modelling of Uranium Immobilization and Aquifer Remediation Strategies near NCCP Sludge Storage Facilities // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 6. P. 2875. <https://doi.org/10.3390/app11062875>
9. *Mills P., Sullivan J.L.* A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its Three Oxides by Means

- of X-Ray Photoelectron Spectroscopy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1983. V. 16. P. 723–732. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>
10. Zimmermann R., Steiner P., Claessen R., Reinert F., Hufner S., Blaha P., Dufek P. Electronic Structure of 3d-Transition-Metal Oxides: on-site Coulomb Repulsion Versus Covalency // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 1657–1682. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/002>
11. Miedema P.S., Borgatti F., Offi F., Panaccione G., de Groot F.M.F. Iron 1s X-Ray Photoemission of Fe₂O₃ // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2015. V. 203. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.05.003>
12. Bagus P.S., Nelin C.J., Brundle C.R., Crist B.V., Lahiri N., Rosso K.M. Combined Multiplet Theory and Experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe₂O₃ // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. P. 094709. <https://doi.org/10.1063/5.0039765>
13. Тетерин Ю.А., Перфильев Ю.Д., Маслаков К.И., Яржемский В.Г., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Дедушенко С.К. Структура спектров РФЭС K₂FeO₄ // *ЖСХ.* 2022. Т. 63. № 10. P. 99693. https://doi.org/10.29902/JSC_id99693
14. Van der Heide H., Hemmel R., Van Bruggen C.F., Haas C. X-Ray Photoelectron Spectra of 3d Transition Metal Pyrites // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 33. P. 17–25. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90543-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90543-5)
15. Wendin G. Breakdown of One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra // *Struct. Bond.* 1981. V. 45. P. 1–125. <https://doi.org/10.1007/BFb0111504>
16. Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Пресняков И.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е. Многоэлектронные эффекты в Co3s рентгеновских фотоэлектронных спектрах диамагнитного ScCoO₃ и парамагнитного BiCoO₃ кобальтитов // *Письма в ЖЭТФ.* 2020. Т. 111. № 8. С. 487–493. <https://doi.org/10.31857/S1234567820080030>
17. Pavlov S.S., Dmitriev A.Y., Frontasyeva M.V. Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309. P. 27–38. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4864-8>
18. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
19. Панов А.П. Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL: Препринт. М.: Ин-т атом. энергии, ИАЭ-6019/15, 1997. 31 с.
20. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. X-Ray Photoelectron Studies of Ca, Sr and Ba and Their Oxides and Carbonates // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. V. 59. P. 111–126. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)85002-O](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O)
21. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений (справочник). М.: Химия, 1984. 256 с.
22. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds // *Surf. Interface Anal.* 2004. V. 36. P. 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
23. Descostes M., Mercier F., Thomat N., Beaucaire C., Gautier-Soyer M. Use of XPS in the Determination of Chemical Environment and Oxidation State of Iron and Sulfur Samples: Constitution of a Data Basis in Binding Energies for Fe and S Reference Compounds and Applications to the Evidence of Surface Species of an Oxidized Pyrite in a Carbonate Medium // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 165. P. 288–302. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8)
24. Van Vleck J.H. The Dirac Vector Model in Complex Spectra // *Phys. Rev.* 1934. V. 45. № 5. P. 405–419. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.45.405>
25. Yarzhevsky V.G., Teterin Yu.A. Satellite Excitations and Final State Interactions in Atomic Photoionization // *Atoms.* 2022. V. 10. № 3. P. 73 (13 p). <https://doi.org/10.3390/atoms10030073>
26. Huang K.N., Aojogi M., Chen M.N., Graseman B., Mark H. Neutral-atom Electron Binding Energies from Relaxed-Orbital Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations $2 \leq Z \leq 106$ // *Atom. Data Nucl. Data Tables.* 1976. V. 18. P. 243–291. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(76\)90027-9](https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90027-9)
27. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. Photoionization cross Sections and Photoelectron Angular Distributions for x-Ray Line Energies in the Range 0.132–4.509 keV

- Targets: $1 \leq Z \leq 100$ // *Atom Data Nucl. Data Tables*. 1979. V. 23. P. 443–505. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90027-5)
28. *Kochur A.G., Ivanova T.M., Shchukarev A.V., Linko R.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.* X-Ray Photoelectron Fe3s and Fe3p Spectra of Polynuclear Trimethylacetate Iron Complexes // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010. V. 180. № 1–3. P. 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.03.011>
29. *Водяницкий Ю.Н.* Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // *Почвоведение*. 2014. Т. 4. С.420–432. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14040108>
30. *Sasaki S.* Radial Distribution of Electron Density in Magnetite, Fe₃O₄ // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 1997. V. B53. P. 762–766. <https://doi.org/10.1107/S0108768197007842>
31. *Jahanbagloo J.C., Zoltai T.* The Crystal Structure of a Hexagonal Al-Serpentine // *Am. Mineral.* 1968. V. 53. P. 14–24.