

УДК 539.121

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*В. И. Гольданский и И. П. Суздалев*

В последнее время значительно возрос интерес к элементарным процессам, происходящим на поверхности твердого тела или связанным с воздействием поверхности на свойства атомов и молекул в объеме твердого тела. Мессбауэровская спектроскопия позволяет получать уникальные сведения об электронном состоянии и характере движения атомов, и поэтому использование этого метода исследования оказывается весьма эффективным для исследования поверхностных явлений на элементарном уровне.

В настоящем обзоре рассматриваются теоретические представления и экспериментальные данные по применению Мессбауэровской спектроскопии в физико-химии поверхностных явлений. Систематизируются новые экспериментальные результаты, проводится их сопоставление с полученными другими методами.

Библиография — 70 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1307
II. Явления на поверхности твердого тела . . . . .	1308
III. Явления, связанные с влиянием границ твердого тела на свойства внутренних атомов . . . . .	1326

### I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие теории и техники мессбауэровской спектроскопии позволило найти весьма эффективные области ее применения. Одна из таких областей, где своеобразие метода открывает особенно много новых возможностей — это поверхностные явления<sup>1, 2</sup>. За несколько лет применения эффекта Мессбауэра к исследованию поверхностных явлений получено много интересных и важных результатов по изучению динамики движения атомов на поверхности, их электронного состояния, элементарных актов адсорбции и катализа, а также по физике высокодисперсного состояния вещества.

Учитывая различие в характере влияния поверхностей, можно условно разделить изучаемые с помощью мессбауэровской спектроскопии поверхностные явления на два класса.

Первый класс явлений связан с изучением состояния атомов непосредственно на поверхности твердого тела. Здесь исследуются: 1) колебания атомов на поверхности; 2) поверхностная диффузия; 3) электронные состояния атомов на поверхности; 4) магнитные свойства атомов на поверхности; 5) элементарные акты адсорбции и химия поверхностных соединений; 6) катализ.

Второй класс явлений связан с влиянием границы твердого тела на свойства его внутренних атомов. Таковы, например: 1) изменение фононного спектра и характера колебаний атомов в высокодисперсных частицах; 2) изменение магнитных свойств частиц; явление суперпарамагнетизма; 3) топохимические реакции.

Изучение всех этих процессов включает определенную методическую особенность, состоящую в том, что для обеспечения достаточного количества резонансных ядер на поверхности твердого тела (необходимо иметь по крайней мере  $10^{17}$  яд/см<sup>2</sup> при вероятности эффекта Мессбауэра

ра  $f' \approx 0-0,3$ ) нужно выбирать системы с высокоразвитой поверхностью — в сотни квадратных метров на грамм. Поверхностная плотность атомов мономолекулярного слоя составляет, как известно  $\sim 10^{15}$  яд/см<sup>2</sup>. Имеется, однако, возможность наблюдать эффект при поверхностных плотностях в десятки и сотни раз меньших ( $10^{13}-10^{14}$  яд/см<sup>2</sup>), если использовать в качестве исследуемого объекта поверхностный источник резонансного  $\gamma$ -излучения, например, нанести на исследуемые поверхности ядра  $^{57}\text{Co}$ . В этом случае получение спектров с необходимой статистической точностью определяется лишь длительностью эксперимента. Опыты, где исследуемое вещество берется в качестве поглотителя, проще в исполнении и более распространены. Однако в ряде случаев, например для изучения свойств атомов, расположенных на гранях кристаллов, необходимо бывает наносить на исследуемые поверхности радиоактивные ядра.

Необходимость иметь на поверхности достаточное количество резонансных ядер для наблюдения эффекта Мессбауэра накладывает, естественно, ограничения на применение мессбауэровской спектроскопии особенно при исследовании адсорбции и катализа с малыми заполнениями поверхности, а также для исследования поверхностей монокристаллов.

Переходим к характеристике результатов по перечисленным выше разделам.

## II. ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

### 1. Колебания атомов на поверхности

Уже первые теоретические расчеты Рича и Марадудина<sup>3, 4</sup> показали отличие характера колебаний атомов на поверхности по сравнению с атомами внутри твердого тела. Следовало ожидать увеличения среднего квадрата смещения атомов на поверхности —  $\langle r^2 \rangle$  по сравнению с внутренними атомами, причем это различие должно было возрастать с температурой. Согласно Ричу<sup>3</sup>, для модели полубесконечной кубической решетки с учетом взаимодействий только с ближайшими соседями при 90° К вероятность эффекта Мессбауэра для внутренних атомов на 26%, а при 284° К — на 60% выше, чем поверхностных атомов. Марадудин<sup>4</sup> обратил внимание на то обстоятельство, что колебания атомов на поверхности анизотропны. Так, для модели кубической решетки центрального типа с учетом взаимодействия с ближайшими соседями и соседями, следующими за ближайшими, средний квадрат смещения в направлении, перпендикулярном поверхности, — вдвое превышает соответствующее значение для внутренних атомов, а вдоль поверхности  $\langle x^2 \rangle$  на 30% больше, чем  $\langle x^2 \rangle$  для внутренних атомов. Расчеты показали, что влияние поверхности распространяется лишь на 5 слоев. Кофари<sup>5</sup>, путем расчета отношения дебаевских температур для поверхностного и внутреннего слоя кубической решетки, ( $\frac{\theta_{\text{зф}}}{\theta_0} \simeq 0,7$ ) нашел, что  $\langle r^2 \rangle_n$  для атомов на поверхности вдвое превышает  $\langle r^2 \rangle_v$  для внутренних атомов и почти не зависит от модели. Аналогичные результаты получил Корчиовей<sup>6</sup>. Кларк и др.<sup>7</sup> вычислили  $\langle r^2 \rangle$  как функцию расстояния до свободной поверхности монокристалла для гранецентрированной кубической решетки никеля при высокой температуре. Вычисления были сделаны для поверхностей (100), (110), (111) при помощи модели центрального типа с ближайшими соседями для кристалла в 20 слоев толщиной. Было установлено, что  $\langle r^2 \rangle$  монотонно возрастает от середины кристалла к краям.

Бартон и Годвин<sup>8</sup>, а также Суздалев<sup>9</sup> отметили, что характер анизотропии колебаний атомов существенно зависит от того, входят ли эти атомы в состав самого поверхностного слоя, т. е. расположены внутри поверхности, или они входят в состав надповерхностного слоя, т. е. расположены поверх исследуемой поверхности (рис. 1).

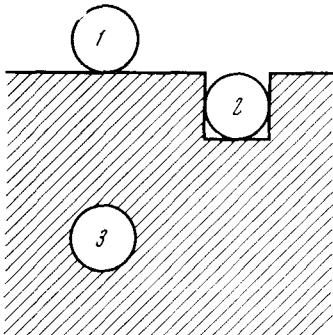


Рис. 1. Атом *над* поверхностью твердого тела (1), *внутри* поверхности (2) и *внутри* твердого тела (3)

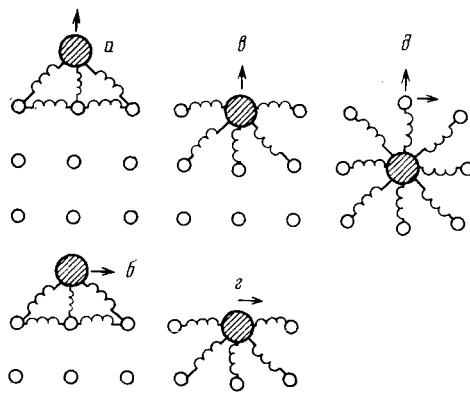


Рис. 2. Модельная картина расположения атома *над* поверхностью (*а*, *б*), *внутри* поверхности (*в*, *г*) и в твердом теле (*д*) с учетом наличия взаимодействия с ближайшими соседями и соседями, следующими за ближайшими

В дальнейшем будем пользоваться следующей терминологией: атомы на поверхности, если не уточняется, где находятся атомы, атомы *внутри* поверхности, если атомы находятся среди поверхностного слоя и атомы *над* поверхностью, если они находятся поверх атомов поверхностного слоя.

С помощью простейшей модели, развитой в<sup>7</sup> (рис. 2), в которой силовые константы пропорциональны количеству связей данного атома с ближайшими соседями и соседями, следующими за ближайшими (все связи считаются равными по величине, а связи, направленные перпендикулярно направлению  $\gamma$ -квантов, не учитываются), сделаны оценки  $\langle x^2 \rangle$  и  $\langle z^2 \rangle$  на поверхности. На рис. 2 показаны 3 случая расположения связей: *а*, *б* — атомы над поверхностью твердого тела; *в*, *г* — атомы внутри поверхности и *д* — внутри твердого тела. Стрелками показаны также 2 разных направления  $\gamma$ -квантов. Силовые константы  $\kappa$  будут при этом следующие.

Для случая

$$\begin{aligned} a - \kappa &\sim 1 + 4 = 5 \text{ связям} \\ b - \kappa &\sim 0 + 2 = 2 \text{ связям} \\ v - \kappa &\sim 1 + 4 = 5 \text{ связям} \\ g - \kappa &\sim 2 + 6 = 8 \text{ связям} \\ d - \kappa &\sim 2 + 8 = 10 \text{ связям} \end{aligned}$$

Кроме общего возрастания  $\langle r^2 \rangle$  на поверхности, эта модель позволяет оценить анизотропию колебания поверхностных атомов. Для атомов *внутри* поверхности (*в*, *г*) амплитуда колебаний атомов в направлении, перпендикулярном поверхности, больше, чем амплитуда колебаний вдоль поверхности

$$\frac{\langle z^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle} = \frac{8}{5} = \frac{\kappa_x}{\kappa_z}$$

Для атомов *над* поверхностью твердого тела (*a, б*) наоборот, амплитуда колебаний атомов вдоль поверхности больше, чем в направлении, перпендикулярном поверхности:

$$\frac{\langle z^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle} = \frac{2}{5} = \frac{z_x}{z_z}$$

Вэллис<sup>10</sup> проанализировал вопрос о среднеквадратичных скоростях  $\langle v^2 \rangle$  атомов на поверхности твердого тела и показал, что на поверхности эти скорости уменьшаются, а это ведет к уменьшению температурного сдвига мессбауэровских спектральных линий:  $\delta E_D = E_\gamma \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2}$ ,

где  $E_\gamma$  — энергия резонансного перехода.

Был поставлен ряд экспериментов по изучению характера колебаний атомов на различных поверхностях. Путем применения метода поверхностный излучатель — объемный поглотитель исследован характер колебаний радиоактивных атомов на обычной плоской поверхности.

Аллен<sup>11</sup> нанес 0,01 монослоя  $^{57}\text{Co}$  на кремниевую поверхность (100) и (111), предварительно откаченную в вакууме при  $10^{-9}$  мм рт. ст. Спектр имел две линии, которые «схлопывались» в одну, когда кобальт дифундировал внутрь кремния. Для температур 300 и 800° К эффект Доплера второго порядка дал относительный температурный сдвиг  $\delta E_D/E_D$ , равный  $\delta E_D/E_D = (-2,05 \pm 0,16) \cdot 10^{-15} \frac{1}{\text{град}}$  для атомов на поверхности и  $\delta E_D/E_D = (-2,17 \pm 0,16) \cdot 10^{-15} \frac{1}{\text{град}}$  для внутренних атомов, что подтверждает убывание  $\langle v^2 \rangle$  на поверхности. С другой стороны, из анализа температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра  $f(T)$  для атомов  $^{57}\text{Co}$  на поверхности кремния и внутри кристалла были найдены величины дебаевских температур:  $\theta_D = 555^\circ \text{ К}$  — на поверхности и  $\theta_D = 588^\circ \text{ К}$  внутри кремния.

Результаты, противоположные расчетам<sup>5-9</sup>, т. е. уменьшение  $\langle r^2 \rangle$  на поверхности по сравнению с объемом твердого тела, получили с помощью нанесения электролизом активного олова на платину Баулс и Крэншоу<sup>12</sup>. Они наблюдали увеличение вероятности эффекта (уменьшение  $\langle r^2 \rangle$ ) для монослоев олова, по сравнению с отдельными — даже мелкими частицами. Следует, однако, иметь в виду, что подобный эффект мог быть, видимо, обусловлен диффузией олова в глубь платины.

Бартон и Годвин<sup>8</sup> изучали колебания  $^{57}\text{Co}$  на монокристаллических и поликристаллических поверхностях вольфрама и серебра. На металл испарялся  $^{57}\text{Co}$  в вакууме ( $10^{-10}$  мм рт. ст.) в количестве 0,1 монослоя (на рис. 3 показан спектр  $^{57}\text{Co}$  на вольфраме). Предполагается, что спектр состоит из трех линий — дублета и синглета, причем несимметричный (за счет анизотропии тепловых колебаний атомов  $^{57}\text{Co}$ ) дублет обусловлен атомами  $^{57}\text{Co}$  на поверхности вольфрама (как и на кремни<sup>11</sup>), а синглет соответствует кобальту, пронифундировавшему в объем вольфрама. Далее оказалось, что  $\langle r^2 \rangle$  для атомов на поверхности вольфрама возрастает по сравнению с  $\langle r^2 \rangle$  для внутренних атомов, причем колебания  $^{57}\text{Co}$  на поверхности анизотропны:

$$\frac{\langle x^2 \rangle_\text{п}}{\langle z^2 \rangle_\text{п}} = 1,9 \pm 0,4 \quad \text{и} \quad \frac{\langle x^2 \rangle_\text{п}}{\langle z^2 \rangle_\text{в}} = 2,5 \pm 0,5$$

Судя по тому, что  $\langle x^2 \rangle > \langle z^2 \rangle$  здесь атомы кобальта находятся над поверхностью вольфрама, а не *внутри* поверхности. Для атомов  $^{57}\text{Co}$

на поверхности серебра в работе<sup>8</sup> было получено, что  $\langle r^2 \rangle_{\text{п}} < \langle r^2 \rangle_{\text{в}}$ . Результат противоположен обычному по возрастанию  $\langle r^2 \rangle$  на поверхности.

Этот результат противоречит также измерениям дебаевской температуре поверхностных и внутренних атомов серебра, выполненным с помощью дифракции медленных электронов<sup>13</sup>, при изменении энергии электронов от 40 до 240 эВ.

Джонс и др. получили для  $\langle z^2 \rangle$  на поверхности серебра значения вдвое большие, чем для внутренних атомов. Поэтому результат Бартона и Годвина<sup>8</sup> связан, вероятно, с образованием на поверхности серебра высокодисперсного  $^{57}\text{Co}$  и проявлением его собственных свойств, а не с влиянием поверхности серебра.

Применение высокоразвитых поверхностей позволяет изучать колебания атомов на поверхности также с помощью метода объемный излучатель — поверхностный поглотитель. Так в работе<sup>14</sup> изучались колебания атомов в двуокиси олова на поверхности высокодисперсного олова с размером частиц 300 Å и было обнаружено сильное уменьшение вероятности эффекта Мессбауэра по сравнению с вероятностью для обычной двуокиси олова.

Значения  $f'$  приближались к нормальной величине, когда частицы полностью окислялись. В другом опыте<sup>15</sup> было изучено изменение  $f'$  и соответственно  $\langle r^2 \rangle$  для неокисленных частиц  $\beta$ -Sn с размерами  $d = 250, 370 \text{ \AA}; 650$  и  $1550 \text{ \AA}$ . Было обнаружено уменьшение  $f'$  с уменьшением размера частиц. На рис. 4 представлены функции  $f' = f'(d)$  и удельная поверхность  $\alpha = f(d)$ . Температура Дебая  $\theta_D$  уменьшается от  $140^\circ \text{K}$  для  $d = 1550 \text{ \AA}$  и массивных образцов до  $120^\circ \text{K}$  для  $d = 250 \text{ \AA}$ . Для пяти поверхностных слоев оценки дают  $\theta_D = 100^\circ \text{K}$ . Уменьшение  $f'$  для малых частиц, хотя и гораздо более слабое, чем это можно было ожидать, наблюдали также Рот и Херл<sup>16</sup> для частиц вольфрама:  $f' = 0,57$  для частиц с диаметром  $30 \text{ \AA}$  и  $f' = 0,61$  для частиц с диаметром  $1 \text{ \mu m}$ .

Ван-Виринген отмечает в своей работе<sup>17</sup>, что на колебания поверхностных атомов влияет наполнитель, в который встраиваются дисперсные частицы. Так, в зависимости от матрицы, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером частиц  $30 \text{ \AA}$  было найдено изменение  $f'$  от 0,43 при вклейвании в матрицу, до 0,31 — при составлении взвеси в ацетоне и сдавливании двумя пластинаами.

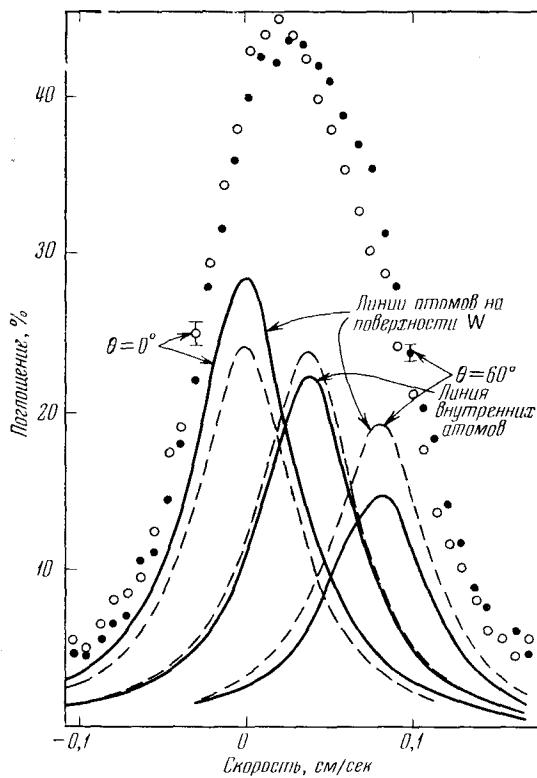


Рис. 3. Спектр  $^{57}\text{Co}$  на вольфраме ( $300^\circ \text{K}$ ), поглотитель ферроцианид калия

В опытах с частицами даже весьма высокой дисперсности характер колебаний атомов на поверхности естественно затеняется колебаниями атомов внутри частиц.

Ряд исследований динамики движения поверхностных атомов был проведен в условиях, когда мессбауэровские атомы сорбировались на высокоразвитую поверхность. Начало таким исследованиям положили

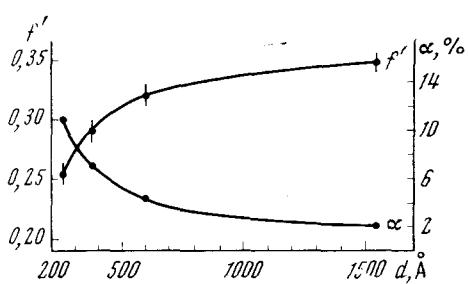


Рис. 4. Изменение вероятности эффекта Мессбауэра  $f'$  и удельной поверхности  $\alpha$  для частиц высокодисперсного  $\beta$ -Sn ( $77^{\circ}\text{K}$ ) с размером частицы

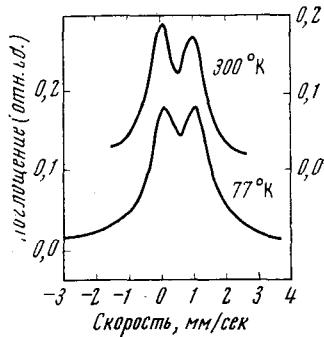


Рис. 5. Спектр Fe на поверхности  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при разных температурах

Флинн и др.<sup>18</sup> с атомами железа на  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и последующие наши эксперименты с оловом на поверхности силикагеля<sup>19</sup>.

Спектры железа, находящегося, вероятно, в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приведены на рис. 5. Обращает на себя внимание асимметрия квадрупольного спектра  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая весьма заметна при  $300^{\circ}\text{K}$  ( $A=0.94=I_{3/2}/I_{1/2}$ ), где  $A$  — отношение интенсивностей линий дублета. Эта асимметрия, так же как и асимметрия в уже упоминавшейся работе<sup>8</sup> обусловлена анизотропией колебаний атомов на поверхности. Полагая, что возникновение асимметрии компонент квадрупольного расщепления происходит за счет анизотропии вероятности эффекта Мессбауэра (эффект Гольданского — Карягина), авторы<sup>18</sup> нашли, что  $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle = 10^{-18} \text{ cm}^2$ . При этом предполагалось, что градиент электрического поля положителен, т. е. что атомы железа включены в поверхностный слой решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\langle z^2 \rangle > \langle x^2 \rangle$ ) в отличие от  $^{57}\text{Co}$  на поверхности вольфрама<sup>8</sup>. Вообще говоря, для определения знака градиента электрического поля необходимо использовать монокристаллические поверхности. Тогда, зная угол между градиентом кристаллического поля (перпендикуляром к поверхности) и направлением пучка  $\gamma$ -квантов, можно однозначно определить из вида квадрупольного спектра знак градиента кристаллического поля и тем самым характер асимметрии колебаний.

Асимметрия квадрупольного спектра при исследовании<sup>19, 20</sup> олова (в виде  $\text{SnO}$ ), находящегося на поверхности цеолита или силикагеля с диаметром пор 120 Å была также обнаружена (рис. 6). Асимметрия увеличивалась с возрастанием температуры. Благодаря тому, что в этих опытах были получены абсолютные значения  $f'$ , удалось определить не только разность  $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ , но и обе величины порозны:  $\langle x^2 \rangle = 0.46 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  и  $\langle z^2 \rangle = 1.76 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  при  $210^{\circ}\text{K}$ . Таким образом, атомы олова находятся внутри поверхностного слоя силикагеля, и средний квадрат смещения в направлении, перпендикулярном поверхности глобулы, вчетверо превосходит средний квадрат смещения вдоль поверхности глобулы.

В работе<sup>20</sup> теоретически и экспериментально исследовалась температурная зависимость анизотропии колебаний атомов на поверхности. В качестве объектов для исследования служили силикагель и цеолит с атомами олова на поверхности. При рассмотрении иона  $\text{Sn}^{2+}$  на поверх-

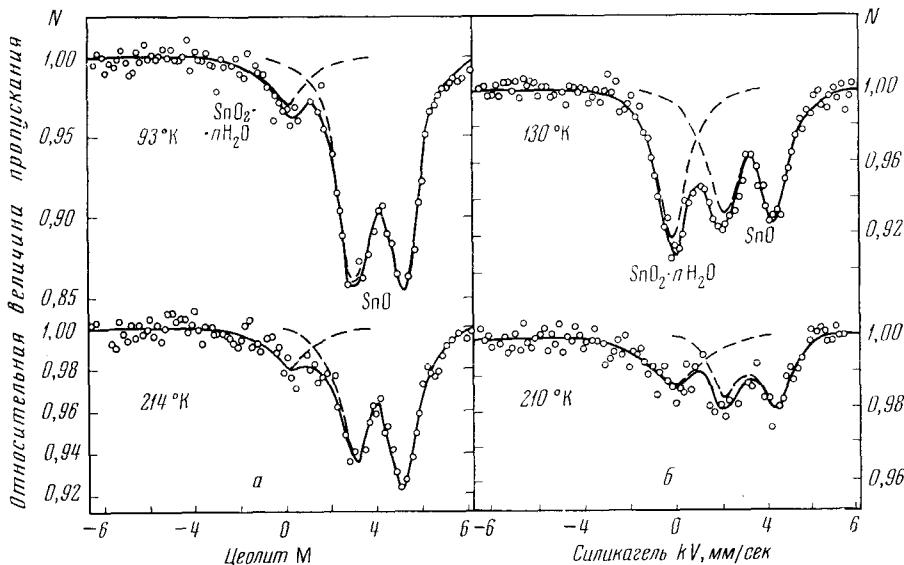


Рис. 6. Спектр Sn на поверхности цеолита М (морденита) (а) и крупнопористого силикагеля (б) при разных температурах. На рисунке левая линия соответствует  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а две правые линии —  $\text{SnO}$

ности как гармонического осциллятора, была получена расчетная зависимость  $A = f(T, \gamma)$ , где  $\gamma$  — параметр, связанный с разностью квадратов частот колебаний атома олова по двум перпендикулярным направлениям

$$A(T) = \frac{\int_0^1 (1 + u^2) \exp(-\gamma T u^2) du}{\int_0^1 (5/3 - u^2) \exp(-\gamma T u^2) du} \quad (u^2 = \cos^2 \theta) \\ \gamma = \frac{\omega^2 k}{M} \left( \frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2} \right),$$

где  $\omega$  — волновое число,  $M$  — масса частицы. Здесь  $\theta$  — угол между перпендикуляром к поверхности и направлением пучка  $\gamma$ -квантов. На рис. 7 показаны расчетные значения  $A = f(T)$  для разных  $\gamma$ , экспериментальные точки неплохо согласуются с расчетной кривой, соответствующей  $\gamma = 0,0045$  и  $\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2} = 4,5 \cdot 10^{-27} \text{ сек}^{-2}$ . Это показывает, что ион  $\text{Sn}^{2+}$  колеблется «по» поверхности как гармонический осциллятор, слабо взаимодействуя с соседями.

Важной задачей является также выяснение влияния размера пор на характер колебаний атомов: имеются ли различия в характере колебаний атомов на поверхности, близкой к обычной плоской, и на поверхности с большой кривизной. В нашей работе<sup>20</sup> сопоставлялись колебания атомов олова на поверхности крупнопористых силикагелей с размерами пор 120 и 250 Å, поверхность которых является почти плос-

кой для атома олова, и тонкопористых силикагелей и цеолита с размерами пор, близкими к молекулярным.

Опыты по исследованию температурной зависимости асимметрии колебаний показали, что такое различие в величине пор не влияет на характер анизотропии колебаний, но влияет на абсолютные значения  $\langle r^2 \rangle$ . По-видимому, в крупнопористых силикагелях происходит равномерное увеличение  $\langle r^2 \rangle$  по всем направлениям. В системах с порами молекулярного радиуса наблюдались меньшие  $\langle r^2 \rangle$  для атомов Sn на поверхности, чем в крупнопористых системах, особенно при высоких температурах.

Однако основные различия между крупнопористыми и тонкопористыми образцами проявляются в картине диффузии атомов олова вдоль поверхности.

Заканчивая этот раздел и подытоживая полученные результаты заметим, что все теоретические расчеты, связанные с возрастанием  $\langle r^2 \rangle$  и анизотропией колебаний атомов на поверхности, в основном согласуются с экспериментальными

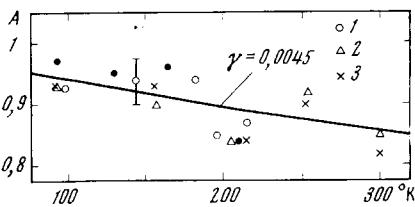


Рис. 7. Температурная зависимость асимметрии линий квадрупольного расщепления SnO на поверхности крупнопористых силикагелей (1), тонкопористого силикагеля (2) и цеолита (3)

данными. Исключение составляет уменьшение  $\langle r^2 \rangle$  и соответственно возрастание вероятности эффекта Мессбауэра для атомов олова на поверхности платины<sup>12</sup> и атомов кобальта на поверхности серебра<sup>8</sup> (см., впрочем, замечания на стр. 1310—1311). К обсуждению этой аномалии мы вернемся в разделе о влиянии поверхности на фоновый спектр малых частиц.

## 2. Поверхностная диффузия

Диффузия мессбауэровских атомов может приводить к заметному уширению наблюдаемых линий гамма-резонансных спектров, по сравнению с их естественной шириной. В твердых телах коэффициенты диффузии атомов не превышают значений  $10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что дает уширение, существенно меньшее, чем естественная ширина линии. В то же время в жидкости коэффициент диффузии порядка  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и поэтому экспериментальная ширина на много порядков больше естественной ширины. Однако в жидкости эффект Мессбауэра отсутствует, в связи с чем наблюдение уширения экспериментальной линии невозможно. На поверхности реализуется, по-видимому, случай, когда коэффициенты диффузии попадают в промежуточный интервал, и поэтому диффузия оказывает сильное влияние на ширину линий мессбауэровских спектров. Наиболее вероятен механизм диффузии по поверхности за счет перескоков атомов из одного локализованного положения в другое. При этом уширение линии определяется формулой Сингви—Шоландера<sup>21</sup>  $\Delta\Gamma = 2h/\tau$  ( $h$  — постоянная Планка,  $\tau$  — время локализации равно  $l^2/6D_1$ ,  $l$  — расстояние между центрами локализации,  $D_1$  — коэффициент диффузии за счет перескоков). В случае Fe, например, для заметного уширения линии  $\tau$  должно быть (при  $l = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ) меньше  $10^{-7}$  сек. и  $D_1 > 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Существует еще один механизм, который может иметь место, например, при полимолекулярной адсорбции,— это непрерывная диффузия, которая приводит к уширению, равному

$$\Delta\Gamma = \frac{2E_\gamma^2 D_2}{\hbar c^2},$$

где  $E_\gamma$  — энергия ядерного порядка,  $D_2$  — коэффициент непрерывной диффузии. Уширение мессбауэрской линии более чувствительно к этому сорту диффузий, здесь достаточно, чтобы значение  $D_2$  превышало  $10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

В ряде работ поверхностную диффузию изучали на атомах олова и железа, находящихся на поверхности силикагелей<sup>19, 20</sup>, цеолитов<sup>22</sup> в ионообменных смолах<sup>23</sup>.

Олово было сорбировано на поверхности силикагелей и цеолита в виде  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  за счет физической сорбции. Изучалась температурная зависимость полуширины линии. Было показано, что для крупнопористых силикагелей при  $200^\circ \text{ K}$  наблюдается фазовый переход в адсорбционном слое, связанный с тем, что группы  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  начинают совершать перескоки из одного локализованного положения в другое, а это приводит к резкому уширению линии и падению вероятности эффекта Мессбауэра. В тонкопористых силикагелях и цеолите подобное явление (за исключением незначительного уширения при более высокой температуре) не наблюдалось, по-видимому, из-за более прочных связей  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с поверхностью в порах молекулярного размера (рис. 8). Представляло интерес оценить энергию активации диффузии

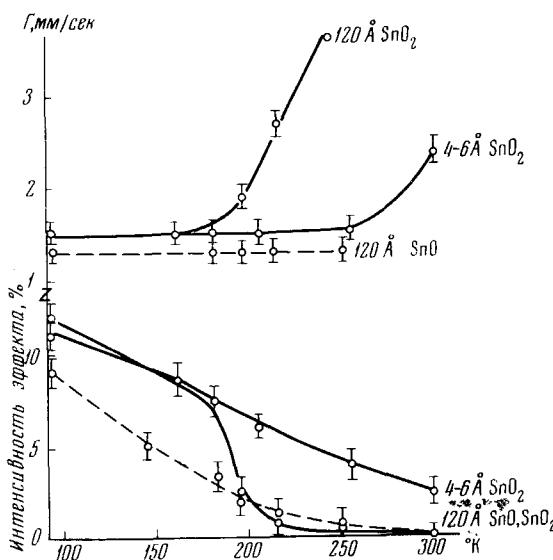


Рис. 8. Температурная зависимость величины эффекта % и ширины линии  $\Gamma$  мм/сек для Sn на поверхности силикагелей с диаметром пор 120 и 4–6 Å

(рис. 8). Представляло интерес оценить энергию активации диффузии групп  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Используя выражение  $\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$  были определены значения энергии активации  $Q \approx 3,5$  ккал/моль для крупнопористых силикагелей и 7,5 ккал/моль для тонкопористых силикагелей<sup>19</sup>.

Исследовалась также диффузия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в порах цеолитов Y и M ионообменной смолы КУ-2<sup>22–24</sup>. Повышение температуры приводило к уширению линии  $\text{Fe}^{2+}$ , что дало возможность

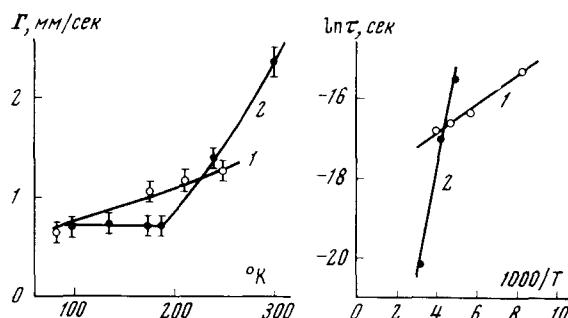


Рис. 9. Увеличение ширины линии  $\Gamma$   $\text{Fe}^{3+}$  в ионообменной смоле с возрастанием диффузии Fe и изменение логарифма времени локализации иона ( $\ln \tau$ ) от температуры: 1 — вода, 2 — *n*-гексан

оценить  $\tau = 3,9 \cdot 10^{-8}$  сек и  $D = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $213^\circ \text{ K}$  и  $\tau = 2,2 \cdot 10^{-8}$  сек и  $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  ( $300^\circ \text{ K}$ ) для диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в каналах цеолита M (морденита) при наличии там молекул *n*-гексана. Численные значения  $\tau$  и  $D$  соответствуют данным Баррэра и др.<sup>25</sup>.

Более подробно была изучена диффузия катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в ионообменной смоле (рис. 9) с сорбированным гексаном и водой. Энергия актива-

ции диффузии в гексане была найдена равной 5 ккал/моль, а в воде всего  $\sim 1$  ккал/моль, причем диффузия в гексане проявлялась после плавления *n*-гексана (190° К). Меньшая энергия активации для диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в КУ-2 при наличии в порах воды обусловлена, вероятно, полярным характером молекул воды, который ослабляет связь катиона железа с решеткой смолы.

### 3. Электронное состояние атомов на поверхности

В этом разделе мы рассмотрим вопрос об изменении характера электронной связи атомов, когда они находятся на поверхности, по сравнению с характером связи атомов внутри твердого тела.

Трудно ожидать, что при перенесении атомов на поверхность будет меняться их валентность. Можно, однако, ожидать изменений в ионности связи или во взаимной экранировке *s*-, *p*- и *d*-электронов. Это могло бы привести к изменению изомерного сдвига мессбауэровских спектров для поверхностных атомов. Такие изменения, однако, пока не наблюдались. Исключения, по-видимому, составляют цеолиты, где размеры пор близки к молекулярным. Так, для  $\text{Sn}^{2+}$  в цеолите  $\text{M}^{20}$  величина изомерного сдвига  $\Delta E_Q$  относительно  $\text{SnO}_2$  увеличивалась от 2,7 мм/сек (величина,

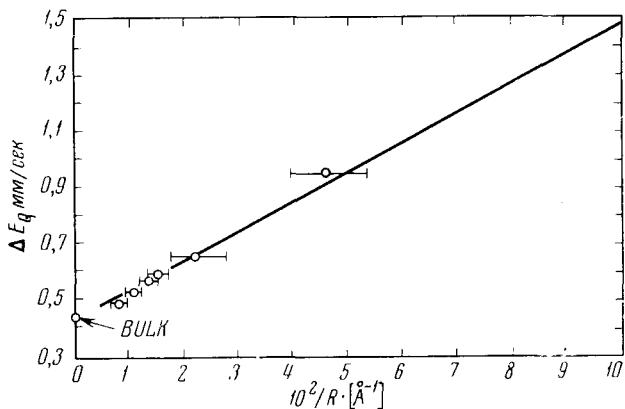


Рис. 10. Зависимость величины  $\Delta E_Q$  от обратного радиуса высокодисперсной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

характерная для обычного поликристаллического  $\text{SnO}$ ) до 3,2 мм/сек. (В дальнейшем будем везде изомерные сдвиги (ИС) для олова отсчитывать от ИС двуокиси олова, а для железа — от ИС нитропруссита натрия). Указанное возрастание ИС можно связать, согласно Дональдсону и Сеньору<sup>26</sup>, с уменьшением вклада кристаллического поля, которое очень сильно в обычном соединении  $\text{SnO}$  и приводит к смешиванию *s*- и *p*-орбит электронов, уменьшая тем самым величину ИС (т. е. снижая значение  $|\Psi(0)|^2$ ). Далее, на поверхности атомы должны находиться в кристаллическом поле более низкой симметрии по сравнению с атомами внутри твердого тела. Это должно приводить к возникновению больших градиентов электрических полей, за направление которых, по-видимому, естественно выбрать перпендикулярное к поверхности. В мессбауэровских спектрах это может привести к увеличению квадрупольного расщепления вблизи поверхности. Действительно, во всех экспериментах для поверхностных атомов величина квадрупольного расщепления (КР)  $\Delta E_Q$  возрастала, а иногда и появлялась при отсутствии расщепле-

ния для атомов внутри твердого тела. Так, Бартон и Годвин<sup>8</sup> получили  $\Delta E_Q = 0$  для атомов  $^{57}\text{Co}$  внутри вольфрамовой подложки и  $\Delta E_Q = -0,78 \text{ мм/сек}$  для атомов  $^{57}\text{Co}$  на поверхности вольфрама. Для железа на поверхности  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Флинн и др.<sup>18</sup> наблюдали возрастание КР от значения  $0,3 \text{ мм/сек}$ , характерного для обычного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до  $1,06 \text{ мм/сек}$ . Аналогичное возрастание КР вследствие большой роли поверхности наблюдали Кюндиг и др.<sup>27</sup> для высокодисперсных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размерами  $\sim 100 \text{ \AA}$ . На рис. 10 показано увеличение  $\Delta E_Q$  с уменьшением размеров частиц. Подобные калибровки можно использовать для оценки размера частиц. В работах<sup>19, 20</sup> наблюдалось возрастание КР для  $\text{SnO}$  на поверхности до величины  $2,1 \text{ мм/сек}$  по сравнению с обычной величиной  $\Delta E_Q = 1,3 \text{ мм/сек}$ . И, наконец, самое поразительное, это появление квадрупольного расщепления ( $\Delta E_Q = 0,6 \text{ мм/сек}$ ) в мессбауэровском спектре металлического железа для пленок толщиной  $4,6 \text{ \AA}$ <sup>28</sup>.

Продолжая обсуждение электронного состояния атомов на поверхности, коснемся теперь магнитных свойств.

#### 4. Магнитные свойства атомов на поверхности

Согласно классическим представлениям, ферромагнетизм — это существенно трехмерный эффект, связанный с наличием конечных объемов вещества<sup>29</sup>. Поэтому для поверхностных атомов не приходится ожидать магнитного упорядочения. Сейчас известно, однако, что СТС в мессбауэровских спектрах может возникать не только в магнитоупорядоченных системах, но и в парамагнетиках, если время релаксации электронного спина сравнимо со временем прецессии ядерного спина резонансного атома<sup>30, 31</sup>. При этом имеется в виду как спин-спиновая, так и спин-решеточная релаксация. При малых концентрациях парамагнитных ионов можно добиться того, что релаксация всецело определяется спин-решеточной релаксацией. В связи с тем, что парамагнитный ион на поверхности связан с решеткой слабее, чем атом внутри твердого тела, можно ожидать увеличения времени спин-решеточной релаксации для атомов на поверхности и появления СТС в мессбауэровских спектрах поверхностных атомов при отсутствии ее в объеме.

Первый результат такого рода был получен при исследовании релаксации электронного спина в ионообменных смолах<sup>32</sup>. Концентрация железа была весьма низкой ( $1,6 \text{ вес. \%}$ ). Наблюдалось резкое увеличение времени спин-решеточной релаксации после адсорбции воды такой системой. На рис. 11 приведены спектры  $\text{Fe}^{3+}$  в ионообменной сульфосмоле до и после адсорбции воды. Вода способствует ослаблению связи  $\text{Fe}^{3+}$  с решеткой смолы и увеличению времени спин-решеточной релаксации  $\tau$ . Было отмечено также, что увеличению  $\tau$  сопутствует уменьшение градиента электрического поля, коль скоро оно обусловлено оттягиванием иона от решетки смолы и симметризацией распределения заряда за счет окружения иона  $\text{Fe}^{3+}$  молекулами воды. Заметим, что, хотя на поверхности связь иона с решеткой ослаблена, что ведет к увеличению  $\tau$ , однако наличие больших градиентов может уменьшить эту величину. (Для двухфононных процессов, которые обуславливают релаксацию в рассматриваемом случае<sup>32</sup>, вероятность спин-решеточной релаксации пропорциональна квадрату расстояния между штарковскими уровнями, т. е. в результате возрастания градиента электрического поля и увеличения расстояния между штарковскими дублетами вероятность релаксации увеличивается и время релаксации уменьшается). Поэтому  $\text{Fe}^{3+}$  в ионо-

обменной смоле находится в лучших условиях для получения больших времен релаксации, чем в случае нахождения  $\text{Fe}^{3+}$  на обычной поверхности, так как связь с решеткой слабая, так же как и на поверхности, а градиент кристаллического поля гораздо меньше. На рис. 12 приведена

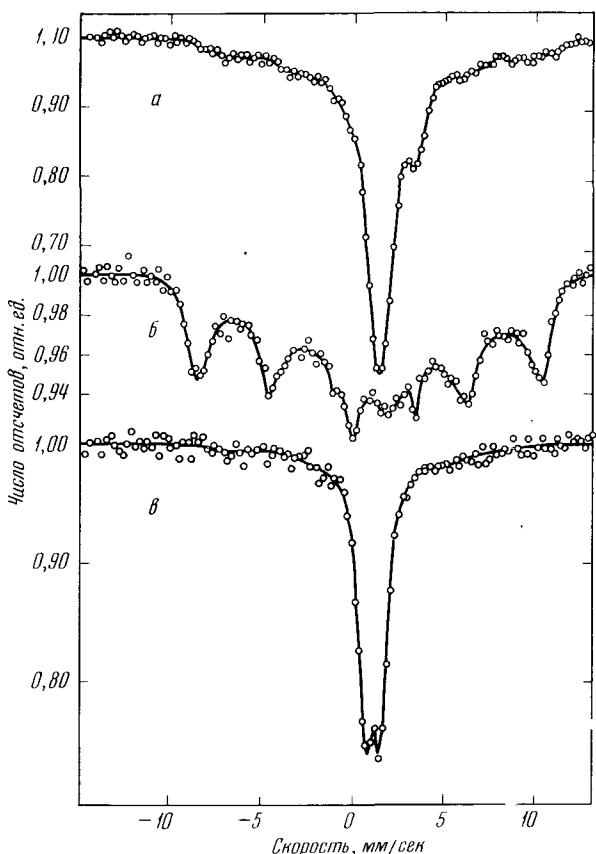


Рис. 11. Спектры сульфосмолы с  $\text{Fe}^{3+}$  до адсорбции воды (а), после адсорбции воды (б) и фосфорной смолы после адсорбции воды (в) при  $80^{\circ}\text{K}$

температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для штарковского дублета  $S_z = \pm \frac{5}{2}$ , полученная экспериментально и расчетным путем в дебаевском и эйнштейновском приближении соответственно при  $\theta_F = 325^{\circ}\text{K}$  и  $\theta_D = 400^{\circ}\text{K}$ <sup>32</sup>. Величина  $\theta_D$ , определенная обычным способом из температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра, примерно такова же. Получающиеся отсюда частоты колебаний ( $\frac{\hbar\theta}{k}$ ) решетки с  $\text{Fe}^{3+}$  весьма велики. По-видимому, такие высокочастотные колебания способствуют усреднению электрических полей на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  и тем самым замедляют релаксацию.

Исследование влияния ближайшего окружения парамагнитного иона на характер спин-решеточной релаксации было проведено в работе<sup>33</sup>. Путем сорбции различного количества молекул воды в ионообменную смолу

было показано, что полное формирование СТС и наибольшее время релаксации  $\tau = 2,4 \cdot 10^{-8}$  сек, наблюдается, когда на каждый ион железа приходится шесть молекул воды. При этом, каждый спектр, соответствующий некоторому промежуточному среднему числу молекул воды ( $n_{\text{сред.}}$ ) на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , не является простой суперпозицией спектров с различными значениями  $n$ . (Например СТС от четырех молекул воды не является суперпозицией спектров с 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 молекулами воды на  $\text{Fe}^{3+}$ ). Это свидетельствует о том, что наблюдаются спектры частично гидратированной смолы. Оказалось, что при некоторых условиях можно наблюдать СТС от  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке льда, например, в сильно кислой среде с избытком атомов  $\text{Cl}$  по сравнению с  $\text{Fe}$  ( $0,02\text{ M}$   $\text{FeCl}_3$  и  $4,5\text{ M}$   $\text{HCl}$ ). Так как при числе молекул от 1 до 6 решетка льда в ионообменной смоле еще не образуется (расстояние между ионообменными центрами  $\sim 20$ — $30\text{ \AA}$ ), можно сделать вывод, что время спин-решеточной релаксации определяется ближайшим окружением  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е. молекулами воды, а не всей решеткой льда. Таким образом, ионообменные смолы

являются весьма удобным объектом для изучения действия различных лигандов на релаксацию электронного спина иона  $Fe^{3+}$ .

С электронными и магнитными свойствами атомов на поверхности непосредственно связаны такие широко распространенные явления как адсорбция и катализ.

### 5. Элементарные акты адсорбции. Химия поверхностных соединений

Взаимодействие атомов или молекул с поверхностью твердого тела ведет, с одной стороны, к изменению состояния атомов адсорбента на его поверхности, с другой стороны,— изменяет свойства самих сорбируемых групп — свойства адсорбата. При этом изменяются как динамические, так и электронные свойства атомов, что должно отражаться на мессбауэровских спектрах. Методически такие опыты выполняются путем использования в качестве адсорбата или адсорбента поглотителя резонансных  $\gamma$ -квантов. Для получения мессбауэровских спектров необходимо метить адсорбент, или абсорбат атомами содержащими резонансные ядра, и следить за изменениями состояния либо поверхности твердого тела, либо сорбированного вещества. В некоторых случаях можно следить и за тем и за другим, если адсорбент и адсорбат содержат резонансные ядра. Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет разделить физическую сорбцию и хемосорбцию.

Так как связь поверхностных атомов с адсорбатом в случае физической сорбции более слабая, чем при хемосорбции, то вероятность эффекта Мессбауэра должна быть при физической сорбции меньше, а температурная зависимость — более резкая, чем для хемосорбции, особенно при высоких температурах. Подобное разделение было сделано в работе<sup>19</sup> на примере  $SnO_2 \cdot nH_2O$ , сорбированного за счет физической сорбции на поверхности силикагеля и  $Sn^{2+}$ , хемосорбированного в виде  $SnO$ . Для физической сорбции (рис. 8) наблюдалась более резкая температурная зависимость вероятности эффекта, чем для хемосорбции.

Далее, поскольку при хемосорбции изменяется электронное состояние как адсорбента, так и адсорбата, то при хемосорбции должна наблюдаться коренная перестройка мессбауэровского спектра — с изменением изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, что не присуще физической сорбции.

Была изучена физическая сорбция в зависимости от числа мономолекул сорбированных молекул четыреххлористого олова на силикагеле, причем исследовались системы с размерами пор в несколько сот ангстрем и близких к молекулярным (ср.<sup>20</sup>).

После адсорбции  $SnCl_4$  на силикагеле характер спектров почти не менялся, небольшое уменьшение ИС наблюдалось при сорбции на силикагеле с размерами пор, близкими к молекулярным.

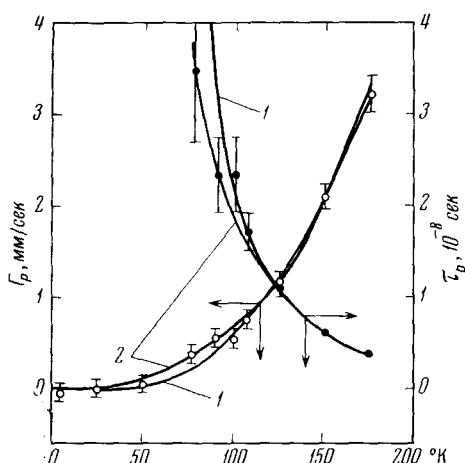


Рис. 12. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации спина иона  $Fe^{3+}$  и ширины крайних линий в спектре. Сплошными кривыми показаны расчетные кривые в дебаевском (2) и эйштейновском (1) приближении

На тонкопористых силикагелях наблюдалась существенно разная температурная зависимость  $f'$  для  $\text{SnCl}_4$ , сорбированного в количестве меньше монослоя и в количестве около пяти слоев. Температурная зависимость  $f'$  для большего количества слоев  $\text{SnCl}_4$  была гораздо более резкая, чем для малого количества, что свидетельствует о том, что и при физической сорбции молекулы  $\text{SnCl}_4$  связаны с поверхностью силикагеля гораздо болееочно, чем друг с другом. Для тонкопористых систем такое различие характеристик спектров с числом монослоев проявляется менее резко.

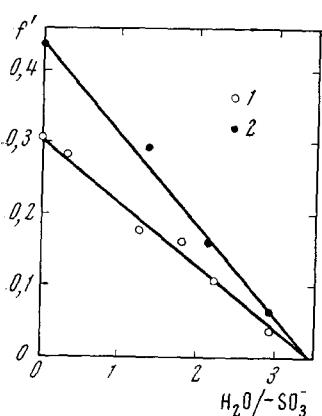
Адсорбция воды в ионообменных смолах также была изучена с помощью изменения вероятности эффекта Мессбауэра<sup>23</sup>. Известно, что адсорбция воды приводит к набуханию смол и к изменению состояния ионов. Были взяты катиониты КУ-2, КБ-4 с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и аниониты АВ-16, АВ-17 с анионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Все ионообменные смолы представляли собой органические полимеры или сополимеры, в которые были введены функциональные группы, способные к ионному обмену. Для катионитов КУ-2 и КБ-4 — это соответственно группы  $\text{R}-\text{SO}_3^-$  и  $\text{R}-\text{COO}^-$ , для анионитов АВ-16 — группы  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+$ ; для анионита АВ-17 — группа  $\text{R}_4\text{H}^+$ . В то время как в сульфосмоле КУ-2 эффект Мессбауэра исчезал в результате адсорбции воды, в КБ-4 он сохранялся и после адсорбции. Этот результат связан с отрывом молекул воды и иона  $\text{Fe}^{3+}$  от решетки смолы в сульфосмоле КУ-2. Проведенный анализ (рис. 13) показывает<sup>24</sup>, что нужны три молекулы воды на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , чтобы произошла полная диссоциация катиона железа — группы  $\text{SO}_3^-$  в сульфосмоле и эффект Мессбауэра пропал. Было показано, также, что эффект Мессбауэра уменьшается не потому, что часть ионов находится в диссоциированном состоянии, а часть в недиссоциированном.

Рис. 13. Уменьшение вероятности  $f'$  для  $\text{Fe}^{3+}$  в ионообменной сульфосмоле при адсорбции различного количества молекул воды на сульфогруппу (300°К). Зависимость 1 — смола с 12% дивинилбензола в качестве сшивки, 2 — ненабухающая смола

ном. При малых количествах воды — до 3 молекул на ион — увеличивается  $\langle r^2 \rangle$  и  $f'$  падает, однако, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  остаются локализованными (недиссоциированными), при большом же количестве воды ион  $\text{Fe}^{3+}$  становится нелокализованным, что приводит к диффузии катиона за счет перескоков из одного локализованного положения в другое и к полному исчезновению эффекта Мессбауэра с одновременным уширением линии, благодаря диффузии. Основываясь на результатах<sup>24, 33</sup>, а также на том обстоятельстве, что линия мессбауэровского спектра не уширяется при увеличении среднего количества воды до 3 молекул на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , а при более сильной гидратации линии сильно уширяются с повышением температуры благодаря диффузии, можно сделать вывод о слабой дисперсии распределения числа ионов по числу связанных с ними молекул воды.

В работе<sup>24</sup> было исследовано влияние степени сшивки в сульфосмоле на температуру плавления льда в смоле, при которой исчезает эффект Мессбауэра. Было найдено, что с увеличением степени сшивки точка исчезновения  $f'$  сдвигается в область более высоких температур, что связано, по-видимому, с группировкой ионов  $\text{Fe}^{3+}$  около обменных центров. В карбоксильной смоле КБ-4 и в смоле с фосфорными группами<sup>32</sup>



происходит, по-видимому, только увеличение  $\langle r^2 \rangle$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и уменьшение  $f'$ , но нет полной диссоциации групп  $\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_2^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Крижанский и др.<sup>34</sup>, Маккей и Колинз<sup>35</sup> изучали ионообменные смолы с анионами  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  и катионами железа, соответственно Маккей и Колинз нашли, что катиониты с сульфосмолой имеют два типа катионов  $\text{Fe}^{3+}$  с нормальными и аномально большими величинами  $\Delta E_Q = 1,6 \text{ мкм/сек}$ . Они предположили, что линии с большим КР возникают за счет гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  и образования димеров с водой с удержанием лишнего электрона. Однако, следует иметь в виду, что при адсорбции воды появляется магнитная СТС спектра<sup>32</sup>, которая занимает больший скоростной интервал, чем рассматривали авторы<sup>35</sup>, поэтому линии, приписанные аномальному КР, могли являться просто частью магнитной СТС, что осталось незамеченным. Дельгасс и Будар<sup>36</sup> наблюдали изменение вероятности эффекта Мессбауэра в цеолите Y после адсорбции воды. По-видимому, уменьшение  $f'$  связано здесь с возрастанием  $\langle r^2 \rangle$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ , как и в ионообменных смолах<sup>21</sup>, а не с тем, что часть ионов находится в диссоциированном, а часть в недиссоциированном состоянии, как предполагают авторы<sup>36</sup>. Адсорбция воды может привести также к увеличению времени спин-решеточной релаксации, что было отмечено ранее<sup>32, 33</sup> для  $\text{Fe}^{3+}$  в ионообменной сульфосмоле. Некоторое увеличение времени спин-решеточной релаксации для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдалось также после адсорбции воды, метанола, *n*-гексана, тетраметилолова в цеолите Y и M с  $\text{Fe}^{3+}$ , что проявлялось в возникновении асимметрии КР блюмовского типа<sup>22, 37</sup>, связанной с влиянием релаксации электронного спина на мессбауэровские спектры. Кроме того, адсорбция перечисленных веществ приводила также к появлению новых линий в спектре, соответствующих двухвалентному железу<sup>22</sup>. Так как трудно предположить, что адсорбция таких веществ, как, например, *n*-гексан приводит к восстановлению железа в цеолите, то такое появление новых линий может быть связано с локализацией двухвалентных ионов железа в каналах цеолитов, которые были нелокализованы до адсорбции и не давали мессбауэровского спектра. Предположение о наличии двух типов катионов в цеолитах было высказано ранее Дубининым<sup>38</sup> и Неймарком<sup>39</sup>. Слабая связь  $\text{Fe}^{2+}$  с цеолитом характеризуется диффузией катиона вдоль канала цеолита, что проявляется в сильном температурном уширении линий  $\text{Fe}^{2+}$ .

Все предыдущие эксперименты так или иначе были связаны с физической сорбцией, т. е. не приводили к коренной перестройке спектра. Весьма интересно следить по изменению мессбауэровских спектров за характером хемосорбции. При исследовании цеолитов с железом<sup>22</sup> были получены также спектры  $^{119}\text{Sn}$  адсорбата  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  и показана связь молекул тетраметилолова с  $[\text{AlO}_4]^{1-}$ . Действительно, подобные спектры были получены в работе Карапеса и др.<sup>40</sup> по исследованию хемосорбции  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Морис и Риз<sup>41</sup> исследовали адсорбцию воды и метанола в цеолитах Y и M, предварительно откачанных в вакууме при  $360^\circ$ . Адсорбция воды или метанола приводила к сильному изменению спектров, исчезновению одних и появлению других форм железа в цеолите. В настоящее время трудно идентифицировать все формы железа в цеолите в этих опытах до и после адсорбции.

Адсорбция полярных растворителей в цеолитах меняет величины КР, причем по разному для иона  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (см. например<sup>22-24</sup>), увеличивая КР для  $\text{Fe}^{2+}$  и уменьшая — для  $\text{Fe}^{3+}$ . Результаты для  $\text{Fe}^{2+}$ , по-видимому, свидетельствуют об образовании новых химических связей, т. е.

относится к хемосорбции, а для  $\text{Fe}^{3+}$  молекулы воды, окружающие при гидратации ион  $\text{Fe}^{3+}$ , уменьшают градиент электрического поля.

Более просто поддаются интерпретации результаты эксперимента с хемосорбцией окиси железа на носителях  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обратимся в этой связи к исследованиям окисления и восстановления атомов поверхности. Хобсон и др.<sup>42, 43</sup> изучали восстановление окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при различных размерах ее частиц на окиси алюминия и кремния. Первоначальный спектр соответствует высокодисперсной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и демонстрирует рекордно большую величину  $\Delta E_Q = 1,87 \text{ мк/сек}$ . Используя зависимость КР от размера частиц (рис. 10) и экстраполируя ее к более мелким размерам, авторы<sup>42, 43</sup> оценили размер своих частиц ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ). После хемосорбции водорода спектры резко меняются. Авторы предполагают наличие двух форм железа — восстановленное, двухвалентное с величинами  $\delta E_I = 1,35 \text{ мк/сек}$  и  $\Delta E_Q = 1,65 \text{ мк/сек}$  отвечающими обычным ионным соединениям железа, и трехвалентное железо с  $\delta E_I = 1,02 \text{ мк/сек}$  и  $\Delta E_Q = 0,98 \text{ мк/сек}$ . До металлического железа восстановление при этих размерах частиц не доходит. Восстановление более крупных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на окиси алюминия<sup>43</sup> дает смесь металлического и двухвалентного железа. Авторы делают вывод, что более мелкие частицы на силикагеле вообще нельзя восстановить до металлического железа.

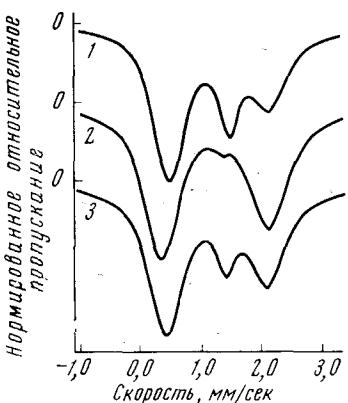


Рис. 14. Спектры Fe на  $\text{SiO}_2$  до (1) и после (2) хемосорбции аммиака

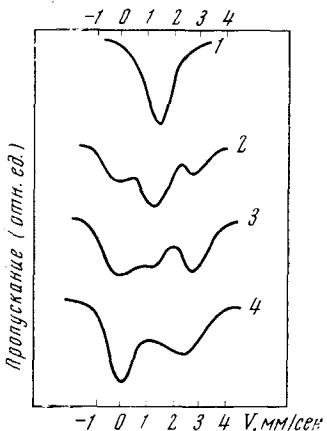


Рис. 15. Спектры  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ , хемосорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 1 — до хемосорбции исходной спектр  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ; 2 — после хемосорбции; 3, 4 — после выдержки на воздухе

Изучение хемосорбции аммиака на окиси железа, полученной путем предварительного нагрева силикагеля, пропитанного нитратом железа, проводил Хобсон<sup>44</sup>. На рис. 14 показаны спектры до хемосорбции — 1 после хемосорбции — 2 и после повторного обезгаживания — 3. Кинетические данные свидетельствуют о диссоциативном характере адсорбции аммиака на этой системе. Спектр 3 свидетельствует о восстановлении аммиаком трехвалентного железа, так как получающийся радикал амина может подавать электроны на  $d$ -оболочку железа и тем самым способствовать образованию высокоспинового комплекса двухвалентного железа.

После десорбции аммиака исходный спектр восстанавливается (3). Эти опыты характеризуют изменение состояния адсорбентов после хемосорбции.

Серия экспериментов по исследованию хемосорбции  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  на силикагеле и окиси алюминия была проведена Каравесым с соавторами<sup>40, 45</sup>. Было показано, что вид спектра существенно зависит от температуры адсорбции. Спектры свежеприготовленных образцов при 30° резко отличались от спектров образцов, выдержанных сутки и более на воздухе. На рис. 15 приведены спектры исходного  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ , адсорбированного при 30° на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и выдержанного на воздухе в течение 20 и 35 часов. При температуре адсорбции 30° помимо исходного спектра тетраметилолова наблюдаются два добавочных пика (2), которые приписаны дублету хемосорбированного  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ . Центрами хемосорбции являются либо кислород, либо гидроксильные группы. Наличие линий исходного вещества авторы относят за счет физически сорбированного  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ . Выдержка в течение 20 часов (3) при комнатной температуре приводит к увеличению интенсивности дублета. Дальнейшее нахождение на воздухе приводит к радикальному изменению спектра. Появляются две линии, одна из которых — с  $\delta E_I = 0$  приписывается хемосорбции  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  за счет диссоциации олово-метильных связей и образования связи Sn с атомами кислорода на месте вакансий алюминия; другая линия — за счет связи олова с Al и поверхностной диссоциации  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ . Хроматографический анализ газовой фазы над  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с адсорбированным на нем  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  показал наличие этана и метана, что может быть связано с диссоциативным характером хемосорбции  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ .

В заключение этого раздела можно еще раз подчеркнуть основные результаты по изучению элементарных актов адсорбции. Для физической сорбции: а) обнаружение более сильного взаимодействия сорбированных молекул  $\text{SnCl}_4$  с адсорбентом, чем друг с другом; б) установление характера взаимодействия молекул воды с катионами железа в ионообменных смолах (ослабление связи катиона с решеткой, диссоциация в два этапа, наличие определенного числа молекул на ион при диссоциации, увеличение времени спин-решеточной релаксации электронного спина); в) локализация катионов после адсорбции молекул в цеолите.

Для хемосорбции — а) доказательство наличия двух типов ионов железа на поверхности силикагеля после хемосорбции водорода и разнообразие форм железа в цеолитах, б) демонстрация адсорбции аммиака с получением комплекса двухвалентного железа, а также в) существование двух типов активных центров для хемосорбции тетраметилолова.

## 6. Гетерогенный катализ

Следует выделить два аспекта применения мессбауэровской спектроскопии в этой области: 1) установление связи скорости и селективности каталитических реакций с электронным состоянием атомов катализаторов, 2) наблюдение промежуточных комплексов при катализе.

Для первого аспекта достаточно получение мессбауэровских спектров катализаторов до или после осуществления каталитической реакции, и сравнение параметров этих спектров с каталитической активностью.

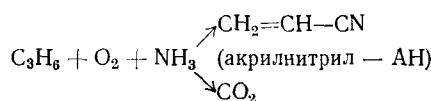
Для изучения второго круга вопросов необходимо иметь протонный мессбауэровский спектрометр, где реакция осуществляется непосредственно в зоне спектрометрирования. Второго типа опыты пока еще не осуществлены.

Представляет большой интерес изучить связь каталитической активности для какой-либо реакции с такими параметрами как ИС и КР мессбауэровского спектра. По-видимому, каталитическая активность долж-

на быть связана с обоими параметрами, поэтому, для раздельного изучения подобных корреляций надо иметь катализаторы с переменной катализитической активностью и переменной величиной ИС при постоянной КР или наоборот. Более просто менять для серии твердых растворов величину КР при постоянной величине ИС.

В работе<sup>46</sup> были сопоставлены катализитическая активность и селективность ряда смешанных окисных катализаторов с железом и оловом типа твердых растворов  $X_aO_bM_cO_d$ , где  $M$  — мессбауэровский атом,  $X$  — немессбауэровский атом. Варьируя  $X$ , можно для  $Fe^{3+}$  или  $Sn^{4+}$ , имеющих симметричные конфигурации  $3d^5$  и  $4d^{10}$  не менять ИС, изменять величину КР, которая для этих конфигураций связана только с действием кристаллического поля на эти ионы.

Таким путем была изучена реакция окислительного аммонолиза пропилена, идущая на подобных катализаторах. Реакция эта может идти в двух направлениях:



Кривые зависимости скорости реакции образования АН от величины КР, при постоянном ИС имеет максимум. Подобные же «колоколообразные» кривые наблюдаются для зависимости скорости реакции от теплоты образования  $Q$  поверхностного соединения. Увеличение градиента кристаллического поля и искажения решетки приводят к возрастанию  $Q$  и поэтому при определенном значении КР скорость реакции образования АН должна быть максимальной.

Для исследования возможного механизма катализа необходим, однако, выбор более простых — одноканальных — реакций; такова, например, классическая реакция катализитического окисления CO в  $CO_2$  на окиси железа. Подобное исследование было проведено<sup>47</sup> на высокодисперсной окиси железа, причем результаты мессбауэровских опытов сопоставлялись с кинетическими данными. Для увеличения доли поверхностных атомов была использована высокодисперсная окись железа с размером частиц  $\sim 80$  Å и более. Мессбауэровский спектр таких частиц состоял из парамагнитной компоненты и компоненты с магнитной сверхтонкой структурой (рис. 16). Было проведено несколько модификаций эксперимента: а) катализитическое окисление CO в  $CO_2$  с вымораживанием и без вымораживания продукта реакции —  $CO_2$ ; б) хемосорбция CO на образце; в) взаимодействие CO с образцом в отсутствие кислорода с вымораживанием  $CO_2$ ; г) нагревание образца с CO и последующей хемосорбцией кислорода. Опыты проводили при  $100^\circ$ . На основании полученных спектров, а также кинетических измерений можно сделать определенные выводы о механизме катализитического окисления CO в  $CO_2$ , которые соответствуют данным Хаупфе<sup>48</sup>. После взаимодействия CO с поверхностью катализатора появляется катион двухвалентного железа, связанный прочной связью с поверхностью  $Fe_2O_3$ , причем состояние железа не меняется после нагрева до  $100^\circ$ . Данные кинетических опытов свидетельствуют о том, что имеется полное соответствие количества CO, прореагировавшего с  $Fe_2O_3$  и количества вымораживаемого  $CO_2$ . Этот факт свидетельствует о том, что роль CO в данном случае просто сводится к восстановлению  $Fe^{3+}$  на поверхности частиц  $Fe_2O_3$  до  $Fe^{2+}$ , причем не образуется никаких поверхностных соединений CO с окисью железа. В результате на поверхности частиц появляются двухвалентные ионы железа, которые образуют соединение типа  $FeO$ . Действительно, величины  $\delta E_I = 1,29$  мм/сек  $\pm 0,08$  мм/сек, определяемые из

спектров, находятся в соответствии с величинами  $\delta E = 1,32 \pm 0,06$  м.м./сек для обычного поликристаллического состояния FeO. Однако величина  $\Delta E_Q = 1,67 \pm 0,08$  м.м./сек, полученная для поверхностного FeO значительно превосходит величину  $\Delta E_Q = 0,77 \pm 0,03$  м.м./сек для обычного поликристаллического состояния FeO. Установленное возрастание величины КР на поверхности окиси железа может быть связано с асимметризацией расположения атомов на поверхности твердого тела. Хемосорбируясь на поверхности  $Fe_2O_3$ , молекулы CO связывают кислород катализатора и в виде  $CO_2$  десорбируются с поверхности, оставляя ионы  $Fe^{2+}$ . После хемосорбции кислорода восстанавливается первоначальное состояние  $Fe_2O_3$ . Несколько иной процесс происходит после адсорбции  $CO_2$  на  $Fe_2O_3$  (рис. 16) — образуется поверхностное соединение с довольно асимметричной конфигурацией. Такое же поверхностное соединение возникает и при проведении реакции каталитического окисления CO без вымораживания  $CO_2$  (при вымораживании  $CO_2$  спектр не меняется). По-видимому, при каталитическом окислении CO на катализаторе  $Fe_2O_3$  происходят процессы по-переменного восстановления и окисления катализатора. В процессе хемосорбции CO происходит восстановление активной части поверхности  $Fe_2O_3$  до FeO, в результате чего образуется  $CO_2$ . Кислород газовой смеси приводит к окислению FeO до  $Fe_2O_3$ .

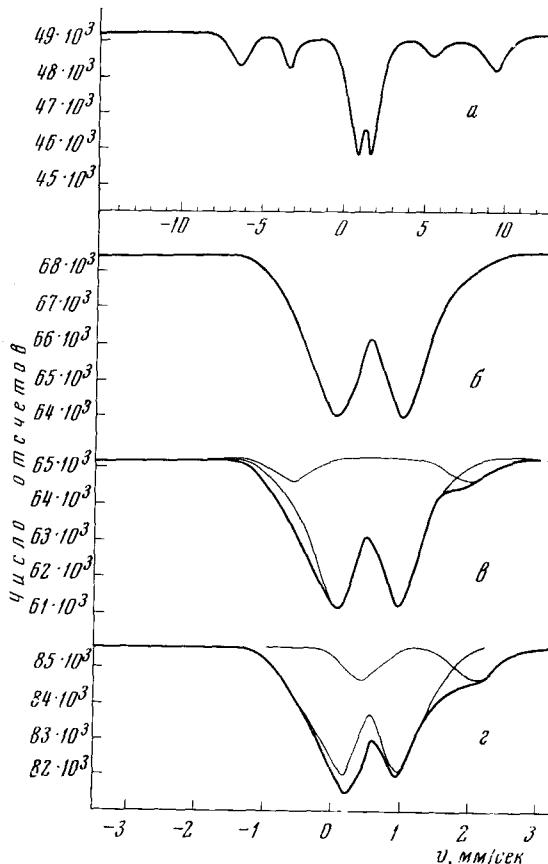


Рис. 16. Спектры окиси железа в процессе каталитической реакции окисления CO в  $CO_2$ : *а* — до окисления, *б* — до окисления при малых относительных скоростях движения источника и поглотителя (показана «парамагнитная» компонента спектра), *в* — спектр после хемосорбции  $CO_2$ , *г* — спектр после хемосорбции CO при комнатной температуре измерения

В другой работе, посвященной исследованию пиролиза ацетилена над поверхностью кварца с железом<sup>49</sup> была обнаружена аномальная прозрачность пленки пироуглерода, возникающая в ходе процесса, для ацетилена, реагирующего с атомами железа на поверхности. На поверхность кварца путем испарения  $Fe_2O_3$ , обогащенной изотопом  $^{57}Fe$  до 91%, было нанесено железо в виде двухвалентного соединения, по-видимому, силиката железа  $FeSiO_3$ , а также в виде металлического железа и окиси железа  $Fe_2O_3$ . После проведения пиролиза ацетилена над таким катализатором в спектре появляется линия, соответствующая образованию сим-

метричного поверхностного соединения, количество которого возрастает с течением времени пиролиза до некоторой определенной величины, по-видимому, связанной с установлением равновесия между образующимся в результате комплексом и количеством двухвалентного силиката железа на поверхности (рис. 17).

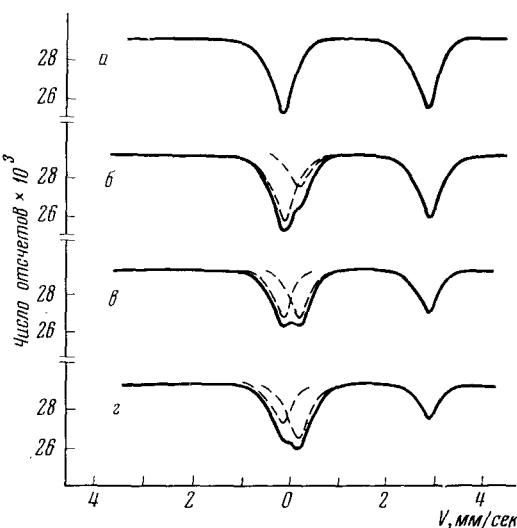


Рис. 17. Спектры  $\text{Fe}^{2+}$  на поверхности кварца до пиролиза ацетилена (a), в течение 0,5, 2,5 мин. (b, c, d) после начала реакций ( $T_{изм} = 300^\circ\text{K}$ )

В процессе пиролиза на поверхности кварца образуется слой пироуглерода толщиной в несколько сот ангстрем, прозрачный для дальнейшего проникновения ацетилена к поверхности кварца. Был проведен контрольный опыт, в котором кварц при наличии пироуглерода на поверхности был помещен в реактор с атмосферой аргона и при этом не наблюдалось перехода железа в поверхностный комплекс, т. е. для образования комплекса необходим ацетилен. Выжигание пироуглерода также не привело к исчезновению комплекса, и это показывает, что комплекс расположен на поверхности и не связан с объемом пироуглерода. Аналогичное превращение в тот же самый комплекс наблюдалось из металлического железа.

Заканчивая рассмотрение этого класса явлений, необходимо отметить возникновение нового направления в химии твердого тела — изучение поверхностных явлений методом мессбауэровской спектроскопии, которая позволяет рассматривать процессы на поверхности, идущие на элементарном уровне с учетом электронного и колебательного состояния атомов.

### III. ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ВЛИЯНИЕМ ГРАНИЦ ТВЕРДОГО ТЕЛА НА СВОЙСТВА ВНУТРЕННИХ АТОМОВ

#### 1. Изменение фононного спектра вещества в высокодисперсном состоянии

В этом разделе мы остановимся на характеристиках колебаний атомов в малых частицах вещества, получаемых на основе наблюдений изменения вероятности эффекта Мессбауэра. Изменения величины  $f$  для высокодисперсных частиц связано с двумя эффектами: первый — уже упомянутое влияние поверхности, которое должно вести к возрастанию  $\langle r^2 \rangle$ . Так как с уменьшением размера частиц величина удельной поверхности возрастает, то по одной этой причине величина  $f$  должна была бы падать.

Второй эффект связан с изменением характера самого фононного спектра таких частиц и может действовать в противоположную сторону, т. е. приводить к увеличению  $f$  с уменьшением размеров частиц. Маршалл и Вилензик<sup>50</sup> считая, что для малых частиц можно применить дебаев-

ТАБЛИЦА

Вещество	Ссылки на литературу	Размер, Å	T, °К	$f_{\text{эксп.}}$	Способ приготовления
$\beta$ -Sn	15	250	80	0,25	Аэрозоль
		250	300	0,022	
		фольга	80	0,35	
		фольга	300	0,06	
FeNi (31% Ni)		160	80	0,7 отн. ед.	Аэрозоль
		160	300	0,5 отн. ед.	
		800	80	1,4 отн. ед.	
		800	300	1,1 отн. ед.	
FeCo (49% Co)		160	80	0,7	Аэрозоль
		160	300	0,5 отн. ед.	
		800	80	1,4 отн. ед.	
		800	300	1,3 отн. ед.	
W	16	30 1 мк	4 4	0,57 0,61	Гидролиз гексакарбоната вольфрама
Au	50	60	25	0,46	Гидрозоль
		60	60	0,07	
		200	25	0,44	
		200	60	0,05	
$\text{SnO}_2$		60	80	0,45	Аэрозоль
		60	300	0,11	
		порошок	80	0,9	
		порошок	300	0,6	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	17	20—30	300	0,31—0,43	Гидрозоль
			100	0,37—0,51	
Pt	37	100 фольга	4 4	от 2 до 8 отн. ед. 2—8 отн. ед.	Платина в порах силикагеля

ское приближение, делают вывод о том, что фононный спектр должен становиться более коротковолновым, что ведет к возрастанию  $f$  с уменьшением размера частиц. Действительно, длины волн фононов ограничены сверху размерами самих частиц, поэтому в малых частицах фононный спектр сильнее «обрязается» со стороны длинных волн (малых частот), а так как вероятность эффекта Мессбауэра очень сильно возрастает с уменьшением отношения  $R/\hbar\omega$ , где  $R$  — энергия отдачи, а  $\omega$  — эффективная средняя частота колебаний, то «обрязание» малых частот, повышающее  $\omega$ , сильно повышает и величину  $f$ . Рассуждения Маршалла и Вилензика основаны, однако, на допущении эффективности дебаевского приближения к малым частицам. В действительности, фононный спектр малых частиц будет резко отличаться от обычного возникновением набора дискретных частот, связанных с конечным числом атомов в таких частицах, что может привести к такому изменению  $\omega$ , что  $f$  будет

падать с уменьшением размера частиц. Учет уменьшения за счет влияния поверхности реального фононного спектра дает возможность предсказать изменения  $f$  для разного сорта частиц. На опыте пока получены следующие — во многом противоречивые — результаты. Для частиц  $\beta$ -Sn с уменьшением размера частиц (от 1550° до 250 Å)  $f$  падает<sup>15</sup>, для частиц золота  $f$ , напротив, возрастает<sup>50</sup>. Для вольфрама  $f$  мелких частиц также меньше, чем в фольге<sup>16</sup>. Для платины<sup>36</sup> вероятность эффекта практически не меняется с размером частиц. Кроме этих экспериментов нами было проведено исследование изменения  $f$  для частиц сплавов FeNi (31% Ni) и FeCo (49% Co). (Размеры частиц 800, 500, 300, 160 Å), для которых вероятность эффекта падала с уменьшением размера частиц и для  $\text{SnO}_2$  с размерами частиц  $\sim 60$  Å, для которых в  $f$  была также меньше, чем в макроскопическом  $\text{SnO}_2$ . Результаты работ<sup>15-17, 36, 50</sup>, а также последние наши измерения представлены в таблице.

Из таблицы следует, что почти во всех случаях, за исключением Au и Pt, вероятность эффекта падает с уменьшением размеров частиц. Абсолютные значения  $f$  могут, правда, несколько колебаться из-за способа приготовления частиц<sup>17</sup>, поэтому подобные опыты желательно проводить при трех-четырех различных размерах частиц, приготовленных одним и тем же методом, предпочтительно, по-видимому, аэрозольным, так как при этом форма получающихся частиц ближе к сферической. К эффектам, родственным возрастанию  $f$  с уменьшением частиц, можно отнести и возрастание  $f$  для отдельных атомов<sup>119</sup> Sn на поверхности платины по сравнению с многоатомными частицами Sn на платине<sup>12</sup>, а также неизменность  $f$  для Pt в порах силикагеля по сравнению с Pt в виде фольги<sup>34</sup>. Результат с оловом на поверхности платины может быть, правда, связан с диффузией олова внутрь платины.

Наиболее вероятным объяснением возрастания  $f$  с уменьшением размера частиц является преобладание роли ужестчения фононного спектра (за счет его длинноволнового обрезания) над поверхностными эффектами.

К сожалению, влияние поверхности может по-разному уменьшать  $f$ , в зависимости от способа приготовления образцов. Это обстоятельство затрудняет количественную оценку уменьшения  $f$  с учетом возрастания за счет ужестчения фононного спектра. Тем не менее проведенные опыты свидетельствуют о том, что для золота и платины влияние низкочастотной части фононного спектра на величину  $f$  более существенно, чем для остальных исследуемых веществ. Это дает возможность характеризовать вклад длинноволновой части спектра в суммарный фононный спектр путем изучения очень малых частиц вещества.

## 2. Магнитные свойства малых частиц. Явления суперпарамагнетизма

В массивных образцах, которые остаются магнитоупорядоченными вплоть до точки Кюри ( $T_K$ ) и Нееля ( $T_N$ ), не происходит тепловых флуктуаций намагниченности. В результате всегда при  $T < T_K$ ,  $T_N$  наблюдаются магнитные поля на ядрах и макроскопическая намагниченность образца. Однако с уменьшением размера образца начинают происходить тепловые флуктуации намагниченности всей частицы, что приводит к усреднению макроскопической намагниченности до значений, характерных для парамагнитного состояния вещества, и к исчезновению магнитных полей на ядрах, хотя вещество находится в магнитоупорядоченном состоянии. Такое поведение вещества в высокодисперсном состоянии и характеризует явление суперпарамагнетизма. Действительно, в случае

конечных объемов вещества частота флюктуаций намагниченности может быть описана формулой

$$v = v_0 \exp \left( -\frac{Kv}{kT} \right)$$

где  $v_0$  обычно порядка  $10^{10}$  сек. $^{-1}$ ,  $K$  эрг/см $^3$  — константа анизотропии, характеризующая ту энергию, которая необходима для «опрокидывания» вектора намагниченности,  $v$  — объем частицы. С повышением температуры частота флюктуаций  $v$  увеличивается и, в зависимости от метода исследования таких малых частиц, они будут проявлять при данной температуре свойства либо магнитоупорядоченных, либо магнитонеупорядоченных веществ. Это приводит к эффективному снижению точек Кюри и Нееля с уменьшением размеров частиц. С помощью наложения внешнего магнитного поля в несколько килоэрстед можно искусственно увеличить константу анизотропии на величину  $\mu H$

$$v = v_0 \exp [(-Kv + \mu Hv)/kT]$$

где  $\mu$  — магнитный момент атома,  $H$  — внешнее магнитное поле. Это дает дополнительное уравнение для определения неизвестного объема частицы. Мессбауэровская спектроскопия является незаменимым методом исследования суперпарамагнетизма, так как, в отличие от обычных методов, она позволяет изучать релаксацию намагниченности за времена  $10^{-8}$  сек. Частота тепловых флюктуаций и время релаксации намагниченности  $\tau$  определяются из уширения линии мессбауэровского спектра<sup>32</sup>.

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta\Gamma}$$

Второй особенностью малых частиц является отсутствие у них точек фазовых переходов, связанных с изменением направления намагниченности спинов относительно оси кристаллического поля, например, отсутствие точки Морина в гематите.

Первый опыт по изучению суперпарамагнетизма  $\gamma$ -резонансным методом был выполнен Накамурой и др.<sup>51</sup>. Было найдено, что для частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  диаметром 50 Å точка Нееля сильно понижена по сравнению с крупными частицами и лежит между 120 и 300° К ( $T_{\text{H}} \sim 1000$ ° К для обычной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). При  $T = 120$ ° К имеется обычная СТС из шести линий, характеризующих антиферромагнетик, а при 300° К, спектр представляет собой дублет, соответствующий суперпарамагнитному состоянию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В дальнейшем подобные опыты делались с целью изучения эффективного изменения поведения точки Кюри и Нееля и определения констант анизотропии. Кюндиг и Боммель<sup>27</sup> предложили использовать частоту прецессии ядерного спина в магнитном поле на ядре как характеристику, при которой доля СТС составляет примерно 50% от всего спектра, когда частота тепловых флюктуаций намагниченности равна частоте прецессии ядерного спина. Определяя средний объем частиц при заданной температуре или температуру при заданном объеме, при которых выполняется это условие и, подставляя эти величины в экспоненциальное уравнение, находят константу анизотропии. При этом объем частиц определяется каким-либо другим методом, например из данных до дифракции рентгеновских лучей.

Можно предложить другой метод, связанный с возможностью определения  $\tau$  из мессбауэровских спектров, как это было сделано в работе<sup>32</sup> или работе Викмана<sup>52</sup>. В этом случае наблюдается экспериментальная

зависимость  $\ln \tau = \ln \tau_0 - \frac{Kv}{kT}$  в функции  $1/T$ , по которой можно опре-

делить величины  $\ln \tau_0$  и  $\frac{K\sigma}{k}$ . Кюндиг, Боммель и др.<sup>27</sup> изучали высокодисперсный  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 100 \text{ \AA}$ , приготовленный пропиткой силикагеля раствором  $\text{FeCl}_3$  с последующим термическим разложением до окиси железа. Они также наблюдали понижение точки Кюри ниже  $300^\circ \text{K}$ . Путем анализа изменения расстояния между линиями СТС авторы показали, что в таких частицах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  нет перехода Морина, в котором намагниченность при понижении температуры становится параллельной градиенту кристаллического поля. Константы анизотропии для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из данных их опыта  $K = 4 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$ .

Шинью<sup>53</sup>, Ван-дер-Краан и Ван Люф<sup>54</sup> исследовали высокодисперсное состояние антиферромагнетика гетита —  $\alpha\text{-FeOOH}$  с размерами частиц от 60 до  $500 \text{ \AA}$ . Здесь  $K = 1 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ , поэтому понижение точки Нееля и появление суперпарамагнетизма заметно уже на более крупных частицах, чем для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При уменьшении размера частиц может несколько уменьшаться константа анизотропии<sup>27</sup>. Андо, Кюндиг и др.<sup>55</sup> исследовали антиферромагнетик  $\text{NiO}$ , с помощью введения в эту окись  $^{57}\text{Co}$ . Точка Нееля для  $\text{NiO} — 523^\circ \text{K}$ . Для частиц с размером  $100 \text{ \AA}$ , полученных пропиткой  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 + ^{57}\text{Co}$  с последующим нагревом при  $500^\circ$  на воздухе, точка Нееля снизилась до  $200^\circ \text{K}$ . В этой работе авторам удалось показать, используя особенности строения высокодисперсной окиси никеля (избыток кислорода сверх стехиометрического), что спектр  $\text{Fe}^{2+}$ , наблюдавший ранее в опытах Бхиде и Шеноя<sup>56</sup>, Трифтсхайзера и Крейга<sup>57</sup> исчезает в мелких частицах, и остается только спектр  $\text{Fe}^{3+}$ , что связано с содержанием кислорода сверх стехиометрического.

Шюле, Штрикман и Тревес<sup>58</sup> исследовали ферриты в высокодисперсном состоянии от 100 до  $200 \text{ \AA}$ . Объектами исследования служили  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . В связи с тем, что константа анизотропии для соединений с  $\text{Co}$  выше, суперпарамагнетизм проявляется для более мелких частиц, чем в случае  $\text{Ni}$ .

Другое направление таких исследований состоит в установлении расположения частиц по размерам из сопоставления двух частей сложного спектра: 1) соответствующей при данной температуре немагнитному состоянию (без магнитной СТС), которую дают мелкие частицы; 2) соответствующей магнитному состоянию с СТС, которую дают более крупные частицы.

Такая работа была сделана Гонзером и др.<sup>59</sup> для частиц ферритов  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , осажденных в  $\text{MgO}$ . Размер частиц менялся с изменением как температуры, так и времени нагрева системы  $\text{MgO} + \text{Fe}^{3+}$ , в которой происходило осаждение частиц ферритов. Судя по виду спектров, были получены частицы с объемом  $v = 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  (температура осаждения  $700^\circ$ , время 15 мин.)  $1,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  ( $800^\circ$ , 20 мин.),  $9,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  ( $800^\circ$ , 90 мин.), при этом время релаксации намагниченности было соответственно  $\tau = 0,18 \cdot 10^{-9}$ ,  $0,31 \cdot 10^{-9}$ ,  $14 \cdot 10^{-9}$  сек. Авторы пользовались следующим выражением для расчетов:

$$\tau = \frac{a}{\omega} \exp \left( \frac{|K_1|v}{12kT} \right) \quad \omega = \frac{4}{3} \gamma \frac{|K_1|}{M_s}$$

где  $a \sim 1$ ;  $\gamma$  — гиromагнитное отношение;  $K_1$  — константа анизотропии вдоль оси легкого намагничивания,  $M_s$  — спонтанная намагниченность,  $v$  — объем частицы. Таким же путем осаждения были приготовлены и исследованы частицы  $^{57}\text{Co}$ , осажденные в меди<sup>60</sup>.

Полагая, что магнитная структура спектра исчезает, когда  $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$  сек.<sup>52</sup> и что  $K = 2 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$  для гранецентрированной решетки ко-

бальта, авторы<sup>60</sup> нашли критический объем частиц при разных температурах. Средний размер частиц был 100 Å и при 335°К наблюдался уже парамагнитный спектр ( $T_K \sim 1000^\circ\text{K}$  для Co).

Линдквист и др.<sup>61</sup> исследовали высокодисперсный никель, с малой примесью  $^{57}\text{Co}$  полученный в порах силикагеля. Размер частиц был  $\sim 30$  Å. Время релаксации при 300°К было найдено  $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$  сек. путем сравнения с расчетами Викмана и др.<sup>52</sup> характера СТС для парамагнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке феррихрома A. Авторы<sup>61</sup> обнаружили, что при наложении внешнего магнитного поля появляется СТС спектра парамагнитной части суперпарамагнетика.

В работе<sup>62</sup> изучены магнитные свойства сплава FeNi (13% Ni). Оказалось, что в частицах с диаметром 100 и 500 Å наблюдается магнитная  $\alpha$ -фаза и немагнитная  $\gamma$ -фаза, в то время как макроскопический образец дает только  $\alpha$ -фазу.  $\alpha$ -Фаза оказывается магнитоупорядоченной для частиц диаметром  $< 100$  и 500 Å. Изучение окисления таких высокодисперсных частиц показало, что в зависимости от размера меняется соотношение фаз  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , причем  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  находятся в высокодисперсном состоянии и имеют пониженную точку Неселя. Окисление высокодисперсных частиц начинается с 150°. Окисление макроскопического образца идет только при 500°.

Исследование окисления высокодисперсных систем позволяет наблюдать ранний этап окисления, что было показано при окислении высокодисперсного  $\beta\text{-Sn}^{13}$ . Было отмечено понижение точки Кюри до 600°К для высокодисперсного сплава FeCo (49% Co) с размером частиц 160 Å. Эти частицы были получены аэрозольным методом, что, по-видимому, является наиболее чистым методом приготовления для исследования магнитных свойств частиц, так как исключается влияние другой фазы (металла, окиси, силикагеля), проявляющееся, по-видимому, во всех других работах. Несмотря на то, что для ферромагнетиков суперпарамагнетизм начинает сказываться при размерах  $\sim 200$  Å, критическая толщина пленки, при которой пропадает СТС спектра при данной температуре, значительно меньше. Ли и др.<sup>28</sup> провели исследования ультратонких пленок Fe толщиной 1,2—15 Å, нанесенных на кремниевую подложку. Магнитное поле имеет обычную величину для пленок 15 Å и толще, но с дальнейшим уменьшением толщины начинает убывать. Полученные данные свидетельствуют о том, что  $T_K$  и  $K$  резко меняются, когда размер пленки становится равным двум постоянным решетки.

### 3. Топохимические реакции

При термическом или радиационном разложении твердого тела наблюдается взаимодействие различных фаз между собой, зарождение вещества в высокодисперсном состоянии, рост и спекание частиц. Все эти явления можно весьма эффективно изучать с помощью мессбауэровской спектроскопии. Естественно, что результаты, которые мы будем сейчас обсуждать, непосредственно связаны с двумя предшествующими, особенно, с предыдущим параграфом. Топохимические реакции мы будем разделять на два класса: 1) реакции, в которых принимает участие поверхность твердого тела, выступающего в качестве носителя (например, силикагеля или окиси алюминия), 2) реакции, идущие без носителя.

Интересные исследования реакций первого типа провели Дельгасс, Будар и Парравано<sup>36</sup> с солями золота  $\text{KAu}(\text{CN}_2)$  и  $\text{HAuCl}_2$  на  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Результаты этих исследований показаны на рис. 18. Начальный спектр  $\text{KAu}(\text{CN}_2)$  (a) показывает, что при высушивании при 140° не происходит разложения соединения золота, спектры (б) и (в) демонстрируют, что при прокаливании на воздухе этой системы происходит вос-

становление до металлического золота. Спектры (*г*) для  $\text{HAuCl}_4$  на  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $140^\circ$  показывают наличие металлического золота и симметричного комплекса с золотом, спектр (*д*) после прокаливания дает еще новую линию, кроме линии металлического золота.

Еще большая роль носителя была отмечена в работах Хобсона<sup>42</sup>, Дунканна, Хоберта, Арнольда и Майзеля<sup>63, 64</sup>. Хобсон<sup>42</sup> получил окись железа с помощью термического разложения нитрата железа на силикагеле и окиси алюминия, окись железа затем восстанавливалась водородом.

Было найдено, что распределение по размерам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  более широкое, чем в случае силикагеля. В работе<sup>63</sup> было обнаружено, что после термического разложения  $\text{FeCl}_3$  в порах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получается только суперпарамагнитная фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при изменении процентного содержания Fe в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0,125 до 9%, в то время как в порах силикагеля была получена  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , состоящая из различных фаз суперпарамагнитной и антиферромагнитной.

Среди исследований второго типа упомянем исследования оксалатов железа и феррицианидов железа.

Гэллагер и Куркиян<sup>65</sup> исследовали термический распад оксалатов  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . С повышением температуры во всех трех соединениях происходит появление двухвалентного железа. Авторы<sup>65</sup> нашли, что при  $300^\circ$  появляется высокодисперсная фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , дальнейшее повышение температуры приводит к возникновению обычной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для стронциевого оксалата при нагревании до  $700^\circ$  и

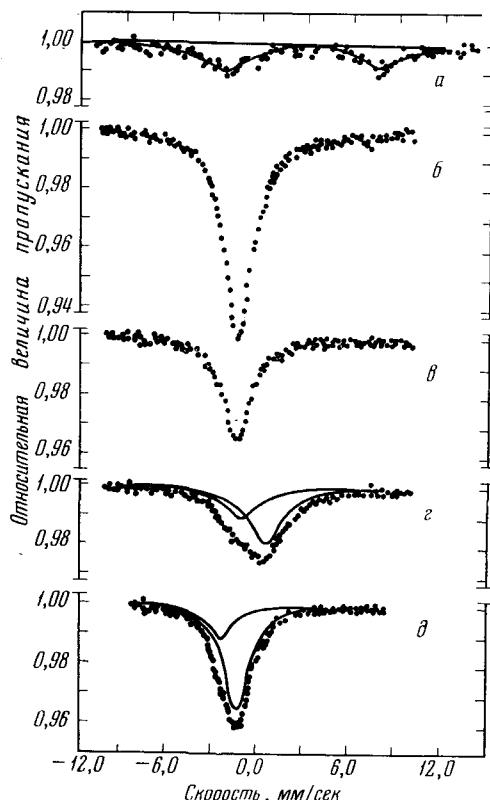


Рис. 18. Спектры  $^{197}\text{Au}$  в процессе термического разложения солей золота на  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *а* —  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , *б, в* — после прокаливания, *г* — спектр  $\text{HAuCl}_4$  после нагрева при  $140^\circ\text{K}$ , *д* — спектр после прокаливания  $\text{HAuCl}_4$

выше появляется комплекс четырехвалентного железа, для бариевого же оксалата такого комплекса не наблюдается.

В работах<sup>66, 67</sup> с помощью мессбауэровской спектроскопии и дериватографического анализа было исследовано термическое разложение оксалатов двух и трехвалентного железа в атмосфере азота. На рис. 19 приведены дериватограммы и мессбауэровские спектры разложения оксалатов двухвалентного и трехвалентного железа. Оксалат трехвалентного железа имеет три фазовых перехода при  $200$ ,  $280$  и  $400^\circ$ , двухвалентный оксалат — только два, при  $200$  и  $400^\circ$ . Первый фазовый переход соответствует появлению оксалата двухвалентного железа с одновременной дегидратацией. Третий — для оксалата трехвалентного железа и второй — для оксалата двухвалентного железа соответствуют появлению фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в обычной поликристаллической фазе.

Второй фазовый переход для оксалата трехвалентного железа соответствует образованию высокодисперсного  $Fe_3O_4$  с размером частиц  $\sim 100 \text{ \AA}$ .

Радиолиз оксалатов трехвалентного железа<sup>68</sup> также указывает на появление оксалата двухвалентного железа. Спектр оксалата двухвалентного железа не меняется при радиолизе. По-видимому, энергия связи железа с решеткой в случае оксалата двухвалентного железа больше, чем энергия связи железа с решеткой для оксалата трехвалентного железа. При дозе 200  $Mrad$  устанавливается равновесие между количеством двух- и трехвалентного оксалата. Был изучен также рост частиц  $Fe_2O_3$  при втором фазовом переходе в процессе термического разложения оксалата трехвалентного железа в зависимости от температуры, а также кинетика роста частиц при постоянной температуре<sup>69</sup>.

Изменение размера частицы оценивалась по изменению отношения площади под сверхтонкой структурой к площади под парамагнитной компонентной, соответствующей более мелким частицам. Было показано, что с увеличением температуры от 240 до  $280^\circ$  происходит увеличение размеров частиц и возрастает доля СТС.

Результаты кинетических опытов свидетельствуют о том, что при  $240^\circ$  происходит слабое увеличение доли СТС в течение 2—3 часов, а затем уже никакого изменения не наблюдается.

По-видимому, выдерживание вещества при одной и той же температуре приводит к установлению некоторого квазиравновесного состояния, поскольку равновесие наступает только за счет слипания более мелких частиц. При  $240^\circ$  происходит зарождение частиц  $Fe_2O_3$ , которые, однако, могут сильно различаться по размерам и первоначально система их не равновесна. При изучении кинетики роста частиц определялось релаксационное время установления среднего размера частиц. При более высоких температурах равновесие устанавливается более быстро. В результате квазиравновесный средний размер частиц связан с определенной температурой, а фактический размер частиц — с выдержкой по времени.

Термический распад ферроцианидов исследовали Борщаговский и др.<sup>70</sup> на соединениях  $LiY_8[Fe(CN)_6]_7 \cdot 34H_2O$ ;  $Sc_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ;  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ ;  $Sr_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ .

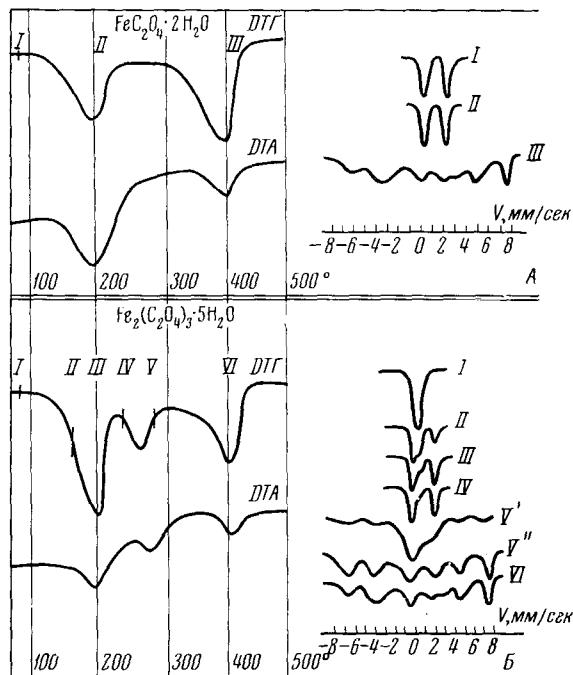
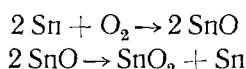


Рис. 19. Дериватограммы — слева на рисунке и мессбауэровские спектры — справа, полученные на образцах при соответствующих температурах. А — оксалат двухвалентного железа, Б — оксалат трехвалентного железа

Все эти соединения имеют одинаковый механизм распада. При  $160^\circ$  происходит дегидратация и спектр несколько уширяется, при  $360^\circ$  атом железа выходит во внешнюю сферу, при  $760^\circ$  образует карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Изучая кинетику, авторы<sup>70</sup> нашли, что после двух часов нагрева из карбида железа появляется металлическое железо.

В заключение остановимся на изучении процесса окисления высокодисперсного олова (с размером частиц 300 и  $1000 \text{ \AA}^{14}$ ). Было показано, что до температуры плавления высокодисперсного олова окисление его затрудняется  $\text{SnO}_2$ , образующийся на поверхности олова, но выше температуры плавления олова характер окисления резко меняется. Происходит интенсивное образование  $\text{SnO}$ , которого для частиц с размером  $300 \text{ \AA}$  становится намного больше, чем  $\beta\text{-Sn}$ . Однако вплоть до  $400 \text{ \AA}$  спектры показывают наличие неокисленного олова, причем для частиц  $1000 \text{ \AA}$   $\beta\text{-Sn}$  при температуре окисления  $300^\circ$  больше, чем  $\text{SnO}$ .

Эти результаты показывают, что до  $400^\circ$  окисление идет, по-видимому, за счет реакции



а реакция  $2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2$ , которая характеризуется исчезновением  $\text{SnO}$  без возникновения  $\beta\text{-Sn}$ , играет весьма малую роль. После  $400^\circ$  начинает интенсивно идти реакция  $2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2$  и все олово окисляется до  $\text{SnO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольданский, Применение эффекта Мессбауэра в химии, Изд. АН СССР, М., 1963.
2. В. И. Гольданский, Усп. физ. наук, **89**, 333 (1966).
3. M. Rich, Phys. Letters, **4**, 153 (1963).
4. A. A. Magadudin, I. Meingailis, Phys. Rev., **133**, A 1188 (1964).
5. L. S. Kothari, Phys. Letters, **24A**, 382 (1967).
6. A. Corgiovei, A. Berginde, Там же, **23**, 32 (1966).
7. B. C. Clark, R. Hergman, R. F. Wallis, Phys. Rev., **139A**, 860 (1965).
8. I. W. Burtton, R. P. Godwin, Там же, **158**, 218 (1967).
9. И. П. Суздалев, Применение гамма-резонансной спектроскопии к исследованию физико-химических свойств поверхности твердых тел, сб. МИФИ, Атомиздат, М., 1967.
10. R. F. Wallis, Surface Science, **2**, 146 (1964).
11. F. G. Allen, Bull. Am. Phys. Soc., **9**, 296 (1964).
12. B. I. Bowles, T. E. Cranshaw, Phys. Letters, **17**, 258 (1965).
13. E. R. Jones, I. T. McKinney, M. B. Webb, Phys. Rev., **151**, 476 (1966).
14. И. П. Суздалев, Е. Ф. Макаров, И. Я. Гарзанов, Л. А. Корытко, Кинетика и катализ, **6**, 1108 (1965).
15. И. П. Суздалев, М. Я. Ген, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, ЖЭТФ, **51**, 118 (1966).
16. S. Roth, E. M. Högl, Phys. Letters, **25A**, 299 (1967).
17. I. S. Van-Wieringen, Там же, **26A**, 370 (1968).
18. P. A. Flinn, S. L. Ruby, W. L. Kehl, Science, **143**, 1434 (1964).
19. И. П. Суздалев, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, А. Е. Плачинда, Л. А. Корытко, ЖЭТФ, **49**, 1424 (1965).
20. И. П. Суздалев, А. П. Плачинда, Е. Ф. Макаров, ЖЭТФ, **54**, 1556 (1968).
21. K. S. Singwi, A. Sjolander, Phys. Rev., **120**, 1093 (1960).
22. В. И. Гольданский, И. П. Суздалев, А. С. Плачинда, Л. Г. Штырков, ДАН, **169**, 872 (1966).
23. И. П. Суздалев, А. С. Плачинда, Е. Ф. Макаров, В. А. Долгополов, ЖФХ, **11**, 2831 (1967).
24. А. С. Плачинда, И. П. Суздалев, В. И. Гольданский, И. Е. Неймарк, ТЭХ, **6**, 347 (1970).
25. R. Wagge, R. F. Bartholomew, L. V. C. Reis, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 51 (1963).
26. J. D. Donaldson, B. I. Senior, J. Chem. Soc., **12A**, 1966, 1796.
27. W. Rundig, H. Böttmel, G. Constabaris, R. Lindquist Phys. Rev., **142**, 327 (1966).

28. E. L. Lee, P. E. Boldue, U. Violet, Phys. Rev. Letters, **13**, 800 (1964).
29. S. I. Glass, M. Klein, Phys. Rev., **109**, 288 (1958).
30. A. M. Афанасьев, Ю. Каган, ЖЭТФ, **45**, 1660 (1963).
31. G. K. Wertheim, I. R. Remeika, Phys. Letters, **10**, 14 (1964).
32. И. П. Суздалев, А. М. Афанасьев, А. С. Плачинда, В. И. Гольданикий, Е. Ф. Макаров, ЖЭТФ, **55**, 1752 (1968).
33. В. И. Гольданикий, А. С. Плачинда, И. П. Суздалев, В. П. Корнеев, ДАН, **185**, 141 (1969).
34. В. Н. Барановский, Г. М. Городинский, Л. М. Крижанский, В. И. Рогозев, С. В. Томилов, Радиохимия, **8**, 369 (1966).
35. I. L. Mackey and R. L. Collins, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 655 (1967).
36. W. N. Delgass, M. Boudart, Catalysis Rev., **2**, 129 (1968).
37. M. Blume, Phys. Rev. Letters, **14**, 96 (1965).
38. М. М. Дубинин, ДАН, **159**, 166 (1964).
39. И. Е. Неймарк, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 969.
40. А. Н. Каравеев, Л. С. Полак, Э. Б. Шлихтер, В. С. Шпинель, Кинетика и катализ, **6**, 710 (1965).
41. I. Morige and L. V. C. Rees, Trans. Faraday Soc., **64**, 1388 (1968).
42. M. C. Hobson, мл. Nature, **214**, 79 (1967).
43. M. C. Hobson, N. M. Gager, тер. 48, IV Intern. Congr. Cat., М., 1968.
44. M. C. Hobson, A. D. Campbell, J. Catalysis, **8**, 294 (1967).
45. А. Н. Каравеев, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Э. Ш. Шлихтер, Кинетика и катализ, **8**, 232 (1967).
46. Л. В. Скалина, И. П. Суздалев, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Там же, **10**, 456 (1969).
47. И. П. Суздалев, А. В. Шкарин, Г. М. Жаброва, Там же, **10**, 218 (1969).
48. К. Хауффе, Электронные явления. Сб. катализ. ИЛ, М., 1958, стр. 274.
49. Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев, Ю. П. Ямпольский, К. П. Лавровский, ДАН, **183**, 143 (1968).
50. S. W. Marshall, R. M. Wilenzik, Phys. Rev. Letters, **16**, 219 (1966).
51. T. Nakamura, T. Shinjo, Y. Endo, N. Yamamoto, M. Shiba, Y. Nakamura, Phys. Letters, **12**, 178 (1964).
52. H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, Phys. Rev., **152**, 345 (1966).
53. T. Shinjo, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 917 (1966).
54. A. M. Van der Kraan, I. I. van Loef, Phys. Letters, **20**, 614 (1966).
55. K. I. Ando, W. Kundig, G. Constabaris, R. M. Lindquist, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 2291 (1967).
56. V. G. Bhide, G. K. Shepouy, Phys. Rev., **147**, 306 (1966).
57. W. Triftshamer, P. R. Craig, Phys. Rev. Letters, **16**, 1161 (1966).
58. W. I. Schuele, S. Shtrikman, D. Treves, J. Appl. Phys., **36**, 1010 (1965).
59. U. Gonser, H. Wiedersich, R. W. Grant, Там же, **39**, 1004 (1968).
60. S. Nasu, T. Shinjo, Y. Nakamura, Y. Murakami, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 664 (1967).
61. R. N. Lindquist, G. Constabaris, W. Kundig, A. M. Portis, J. Appl. Phys., **39**, 1001 (1968).
62. М. Я. Ген, И. Е. Еремина, В. А. Колтун, Е. Ф. Макаров, В. А. Повицкий, И. П. Суздалев, Физ. тв. тела, **9**, 3141 (1967).
63. H. Dunken, H. Nobert, W. Meisel, Ztschr. Chem., **6**, 276 (1966).
64. D. Agnold, H. Nobert, Там же, **8**, 197 B (1968).
65. P. K. Gallagher, G. R. Kurkjian, Inorg. Chem., **5**, 214 (1966).
66. И. П. Суздалев, А. В. Шкарин, Г. М. Жаброва, В. И. Гольданикий, Л. А. Корытко, Б. М. Каденаци, Кинетика и катализ, **7**, 919 (1966).
67. А. В. Шкарин, И. П. Суздалев, Г. М. Жаброва, В. М. Каденаци, ТЭХ, **3**, 483 (1967).
68. А. В. Шкарин, И. П. Суздалев, Б. М. Каденаци, Г. М. Жаброва, Химия высоких энергий, **2**, 77 (1968).
69. И. П. Суздалев, Ю. Ф. Крупянский, Кинетика и катализ, **10**, 1255 (1969).
70. Б. В. Борщаговский, В. И. Гольданикий, Г. Б. Сейфер, Р. А. Стукан, Ж. неорг. химии, **12**, 3291 (1967).