

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1972 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.6 : 541.27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АНИОНОВ В СРЕДАХ ИОННОГО ТИПА ПОЗИТРОННЫМ МЕТОДОМ

*Г. М. Бартенев, А. З. Варисов, В. И. Гольданский,
Е. П. Прокопьев и А. Д. Цыганов*

Излагается сущность позитронного метода определения эффективных зарядов анионов в средах ионного типа и дан обзор работ, посвященных его применению. Приведены значения зарядов анионов более чем в 100 соединениях (окислы, галогениды щелочных металлов и др.). В отличие от предыдущих работ, приводимые в обзоре эффективные заряды анионов определены независимо от других методов. Отмечены некоторые закономерности в поведении зарядов в исследованных соединениях.

Библиография — 67 наименований.

Экспериментальное и теоретическое изучение процесса аннигиляции позитронов с электронами вещества позволило выявить ряд возможностей применения эффектов, связанных с аннигиляцией, для изучения электронных состояний в твердых телах^{1–5}. В качестве примеров, иллюстрирующих плодотворность применения метода аннигиляции позитронов, достаточно упомянуть определение энергии и топологии поверхности Ферми в металлах и сплавах, обнаружение изменения импульсного распределения электронов в металлах и сплавах при их пластической деформации, изучение магнитной структуры ферромагнетиков и др. В случае сред ионного типа метод аннигиляции позитронов с успехом может быть применен для исследования характера химических связей и, в частности, для определения эффективных зарядов на атомах, возникающих при образовании того или иного соединения. В этом отношении позитронный метод может явиться ценным дополнением к уже существующим методам, например, к таким, как метод Сцигетти, рентгеноспектральный и др. В настоящей статье излагается сущность позитронного метода определения эффективных зарядов анионов в средах ионного типа, основанного на модели «оптического» позитрона по Гольданскому и Прокопьеву⁶. Для иллюстрации названного метода приведены значения зарядов анионов в более чем ста соединениях.

Для определения эффективных зарядов анионов можно воспользоваться какой-либо из двух основных характеристик аннигиляции: угловым распределением аннигиационных квантов или временем жизни позитронов по отношению к аннигиляции.

Аннигиляция позитронов с электронами вещества с наибольшей вероятностью сопровождается излучением двух гамма-квантов под углом 180° один к другому (в системе центра тяжести аннигилирующей пары).

Если центр тяжести пары движется относительно наблюдателя со скоростью v , то угол между направлением движения фотонов уменьшается на величину порядка v/c , где c — скорость света. Экспериментальная установка (рис. 1) служит для определения отклонений угла разлета

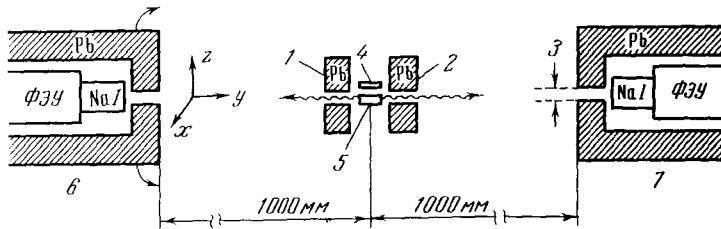


Рис. 1. Типичная схема установки с параллельно-щелевой геометрией для наблюдения угловой корреляции аннигиляционных квантов. 1 и 2 — экраны, 3 — щель 1 мм, 4 — источник позитронов, 5 — образец, 6 — подвижный детектор, 7 — неподвижный детектор

фотонов от 180° (угол θ). Аннигиляционные кванты фиксируются двумя детекторами, включающими в себя сцинтиляционные кристаллы $\text{NaI}(\text{Tl})$ с фотоумножителями, сигналы от которых подаются на схему совпадений. Между детектором и образцом с источником (изотопы ^{22}N или ^{64}Cu) с каждой стороны устанавливаются свинцовые экраны с

узкими щелями, один из которых — экран 1 — жестко связан с подвижным детектором. Исследование распределения пар γ -квантов по θ производится путем измерения скорости счета совпадений сигналов от детекторов как функции угла поворота одного из детекторов по отношению к образцу. Поскольку это распределение фактически заключено в малом интервале углов (обычно $\theta \leq 20$ мрад), можно считать, что пара γ -квантов, разлетающихся под углом ($\pi - \theta$), имеет проекцию импульса на ось z (см.

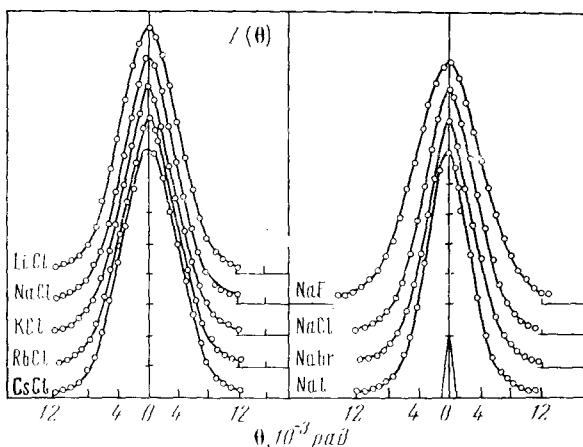


Рис. 2. Кривые угловой корреляции аннигиляционных квантов в кристаллах галогенидов щелочных металлов⁸

рис. 1), равную $p_z = m_0 c \theta$ (m_0 — масса покоя электрона). Типичный вид кривых $I(\theta)$ углового распределения аннигиляционных квантов показан на рис. 2.

Наблюдение угловой корреляции аннигиляционных квантов позволяет непосредственно судить об импульсном распределении аннигилирующих пар (или электронов, если движением позитрона можно пре-небречь) в веществе. Эта возможность основана на том, что наблюдаемая на опыте скорость счета совпадений гамма-квантов $I(\theta)$ связана с функцией плотности импульсного распределения* $\rho(p)$ центров инер-

* Часто вместо функции $\rho(p)$ рассматривают импульсное распределение $N(p) = 4\pi p^2 \rho(p)$.

ции аннигилирующих пар соотношением^{7,8}:

$$I(\theta) = I \left(\frac{p_z}{m_0 c} \right) = \text{const} \int_{p_z}^{\infty} p \rho(p) dp; \quad \rho(p) \propto -\frac{1}{\theta} \frac{dI}{d\theta} \quad (1)$$

Информацию о механизмах взаимодействия позитрона с окружающей его электронной средой можно также получить из измерений времени жизни позитронов в веществе относительно аннигиляции. Для определения времени жизни используется установка (рис. 3), включающая в себя схему запаздывающих совпадений. Контейнер с исследуемым веществом, окружающим источник позитронов — изотоп Na^{22} — помещают между двумя детекторами. Момент рождения позитрона фиксируется регистрацией γ -кванта (детектор 1) с энергией 1,28 МэВ, испускание которого сопровождает β^+ -распад ядер Na^{22} . Момент аннигиляции определяется появлением аннигиационных квантов с энергией 0,511 МэВ (детектор 2). На рис. 4 представлен типичный спектр временного распределения жизни позитронов относительно аннигиляции в щелочно-галоидных кристаллах. Наличие во временном спектре аннигиляции нескольких компонент распада с различными средними временами жизни указывает на сложный механизм аннигиляции позитронов в ионных кристаллах. Средние времена жизни относительно долгоживущих компонент определяются по наклону графической зависимости: логарифм скорости счета совпадений — время задержки при больших временах задержки.

К настоящему времени выполнено довольно большое количество работ, посвященных изучению углового распределения аннигиляционных квантов и временного распределения жизни позитронов относительно аннигиляции в различных средах ионного типа: галогенидах, окислах, сульфидах и других соединениях металлов (см., например,^{1-3, 8-26}). Анализ результатов экспериментов по изучению процесса аннигиляции позитронов в ионных кристаллах показывает, что аннигиляции предшествует образование связанных состояний позитрона, основными из которых являются квазиатомные образования типа $e^+ - \text{анион}$ и состояния позитрониевого типа (образование позитрона обнаруживается по появлению узкой компоненты в корреляционных кривых и долгоживущих компонент во временных спектрах аннигиляции с временами распада порядка 10^{-9} сек. и более). Замечено, также, что если образование позитрона не запрещено энергетически, то вероятность его существенно повышается обычно при наличии дефектов в среде пор (гели), вакансий (облученные кристаллы), области пониженной плотности (стекла) и др. Здесь нас будут интересовать лишь соединения типа $e^+ - \text{анион}$. Образование этих соединений в ионных кристаллах предшествует термализация позитронов, т. е. их замедление до тепловых скоростей. Термализация позитронов в ионных кристаллах осуществляется за счет ионизационных энергетических потерь, возбуждения электронов в зону про-

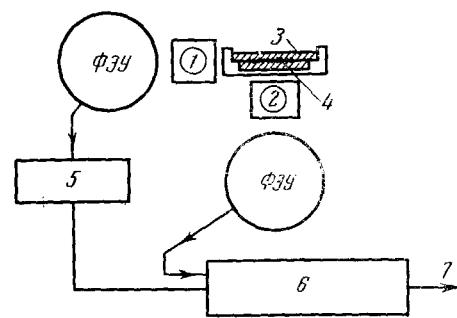


Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения времени жизни позитронов в конденсированных средах¹.
1 и 2 — кристаллы стильбена, 3 — образец, 4 — источник позитронов, 5 — линия задержки, 6 — схема совпадений $\sim 10^{-9}$ сек., 7 — выход

водимости и взаимодействия с продольными оптическими фононами. В результате всех этих процессов, как показывают оценки^{27,28}, позитроны замедляются до тепловых скоростей за время порядка 10^{-12} сек. Поскольку самое короткое время жизни позитронов относительно аннигиляции в ионных кристаллах составляет $1,9 \cdot 10^{-10}$ сек., то можно считать, что практически все позитроны успевают до аннигиляции термализоваться. Конечно, часть позитронов, попадающих в

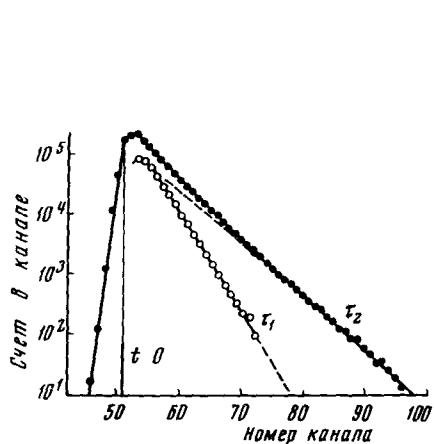


Рис. 4

Рис. 4. Кривая временного распределения жизни позитронов относительно аннигиляции в хлориде лития⁹ (1 канал = $0,88 \cdot 10^{-10}$ сек., $\tau_1 = 2,36 \cdot 10^{-10}$ сек., $\tau_2 = 4,35 \cdot 10^{-10}$ сек.)

Рис. 5. Теоретические кривые угловой корреляции аннигиляционных квантов: 1 — $P_{2s, p}(k_z/\gamma)$, 2 — $P_{3s, p}(k_z/\gamma)$, 3 — $P_{5s, p}(k_z/\gamma)$, где $\gamma = \alpha + \beta$

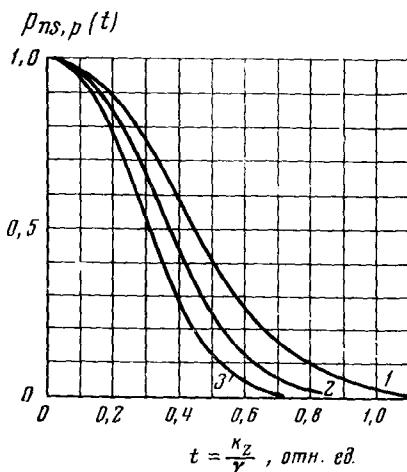


Рис. 5

мишень, аннигилирует на лету, т. е. в процессе термализации, однако результаты экспериментов²⁹⁻³² и теоретических оценок²⁷ показывают, что их доля составляет всего лишь 1—3 %. Термализованный позитрон аннигилирует в свободном состоянии или захватывается прежде ближайшим отрицательным ионом. Вероятность аннигиляции свободных позитронов в средах ионного типа пренебрежимо мала по сравнению с вероятностями двухфотонной аннигиляции связанных позитронов³³. Таким образом, аннигиляционные характеристики ионных кристаллов при отсутствии заметного выхода позитрония будут определяться в основном свойствами системы $e^+ - \text{анион}$.

Отрицательные ионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) имеют заполненные электронные оболочки со структурой атомов инертных газов. Позитрон движется в поле ядра и электронов аниона. В данном случае мы имеем дело с многоэлектронной задачей. Однако, если пре-небречь деформирующим воздействием позитрона на электронные оболочки иона, можно рассматривать движение позитрона в системе $e^+ - \text{анион}$ как движение в поле центральных сил, что аналогично модели оптического электрона в атомах щелочных металлов. Модель «оптического» позитрона впервые была предложена в работе Гольданского и Прокопьева⁶. В этой модели принимается, что позитрон движется в кулоновском поле аниона типа $U(r) = -\frac{\eta e}{r}$, где $(-\eta e)$ — эффективный заряд аниона в кристалле. Учитывая недоступность внутренней области аниона для позитрона вследствие сильного кулоновского от-

талкивания ядром, волновую функцию основного состояния позитрона в квазиатоме e^+ — анион задавали в⁶ в виде $r \cdot \exp(-\alpha r)$, где α — вариационный параметр. Для связанного позитрона корреляция аннигиляционного излучения определяется относительной вероятностью³⁴:

$$P(k_z) = \frac{\int_{k_z}^{\infty} \int_0^{2\pi} \omega(\mathbf{k}) k dk d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \omega(\mathbf{k}) k dk d\theta}, \quad (2)$$

где $\omega(\mathbf{k})$ — вероятность аннигиляции, с испусканием двух γ -квантов с суммарным импульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, усредненная по спинам начальных состояний электронов и позитрона и просуммированная по поляризациям излучаемых фотонов:

$$\omega(\mathbf{k}) = \pi r_0^2 c \sum_{i=1}^m \left[h^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \varphi_i(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2. \quad (3)$$

Здесь r_0 — классический радиус электрона, $\varphi_i(\mathbf{r})$ и $\chi(\mathbf{r})$ — одноэлектронные и позитронные волновые функции соединения типа e^+ — анион, соответственно. Суммирование в (3) производится по всем электронам, участвующим в аннигиляции.

Время жизни связанного позитрона может быть рассчитано по формуле³⁵

$$\tau = 5 \cdot 10^{-10} \frac{\rho_0}{\rho}, \text{ сек}, \quad (4a)$$

где $\rho_0 = (8\pi a_0)^{-1}$ — электронная плотность в атоме позитрона, усредненная по спиновым состояниям электрона и позитрона, а

$$\rho = K \cdot \sum_{i=1}^m \int \Phi_i^2(\mathbf{r}) \chi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4b)$$

Здесь K — фактор, учитывающий изменение волновых функций электронов, не участвующих в аннигиляции; в хорошем приближении можно считать $K = 1$ ^{33, 36}.

Если выбрать в качестве волновых функций аниона слетеровские экспоненты, то формулы (2) — (4) позволяют установить в аналитическом виде связь между основными характеристиками аннигиляции позитрона с электронами аниона * и эффективным зарядом аниона в кристалле. В рамках «оптической» модели позитрона эта связь имеет следующий вид⁶:

угловая корреляция аннигиляционных квантов при аннигиляции позитрона с nl -электроном аниона

$$P_{nl}(k_z) = \frac{\int_{k_z}^{\infty} S_{nl}^2 k^{2l+1} dk}{\int_0^{\infty} S_{nl}^2 k^{2l+1} dk}, \quad (5)$$

где

$$S_{nl} = k^{-l} \int_0^{\infty} r^{n*+2} e^{-(\alpha+\beta)r} j_l(kr) dr, \quad (6)$$

* Обычно принимается во внимание только аннигиляция позитронов с электронами внешних ns^2 , p^6 -оболочек анионов.

а $j_e(kr)$ — сферические функции Бесселя (вид некоторых функций S_{nl} и P_{nl} приведен в ⁶); полуширина корреляционных кривых (полная ширина на полувысоте кривой $P_{ns,p} = 0,25P_{ns} + 0,75P_{np}$)

$$\Gamma_{ns,p} = C_{ns,p}^{\Gamma}(\alpha + \beta), \text{ мрад} \quad (7)$$

и, наконец, время жизни позитрона (с учетом пропущенного в ⁶ множителя 4π)

$$\tau_{ns,p} = 2,5 \cdot 10^{-10} C_{ns,p}^{\tau} \frac{(\alpha + \beta)^{2n^*+3}}{\alpha^5 \cdot \beta^{2n^*+1}}. \quad (8)$$

В формулах (5) — (8) обозначено: $\alpha = \frac{3}{2}\eta$, $\beta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$ — слейтеровский параметр (Z — заряд ядра, σ — числа экранирования, n^* — эффективное главное квантовое число), $C_{ns,p}^{\Gamma}$ и $C_{ns,p}^{\tau}$ постоянные, величина которых определяется только квантовым числом n . Вычисленные значения постоянных $C_{ns,p}^{\Gamma}$ и $C_{ns,p}^{\tau}$ приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Расчетные значения коэффициентов $C_{ns,p}^{\Gamma}$ и $C_{ns,p}^{\tau}$
в формулах (7) и (8)*

n	2	3	4	5
n^*	2	3	3,7	4
$C_{ns,p}^{\Gamma}$	3,52	2,86	2,59	2,48
$C_{ns,p}^{\tau}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{3}{448}$	$\frac{1}{215}$	$\frac{1}{240}$

* Значения постоянной $C_{ns,p}^{\tau}$ для $n=2, 3$ и 5 взяты из ⁶.

Вид теоретических кривых угловой корреляции аннигиляционных квантов и характер зависимости времени жизни позитронов от величины эффективного заряда аниона показаны на рис. 5 и 6. Уменьшение полуширины корреляционных кривых и увеличение времени жизни позитронов с ростом числа n , т. е. номера внешней оболочки анионов, следующие из «оптической» модели позитрона, а также численные оценки этих характеристик аннигиляции хорошо согласуются с результатами измерения углового распределения аннигиляционных квантов ⁸ и времени позитронов ⁹ в кристаллах галогенидов щелочных металлов.

Представляет интерес непосредственное сравнение теоретических и экспериментальных кривых угловой корреляции аннигиляционных квантов. Результат такого сравнения для окислов щелочно-земельных металлов показан на рис. 7. Ввиду заметного разброса приводимых в литературе значений зарядов иона кислорода в окислах теоретические кривые, показанные на рис. 7, рассчитывались так, чтобы их полуширина оказалась равной полуширине экспериментальных кривых $I(\theta)$. Сравнение теоретических и экспериментальных корреляционных кривых необходимо и для обнаружения возможного присутствия в них узкой компоненты, обусловленной аннигиляционным распадом атомов парапозитрона. При

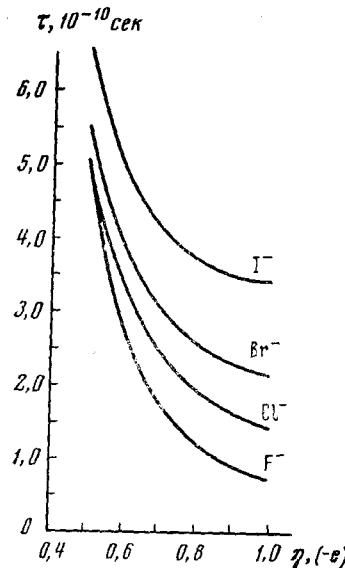


Рис. 6

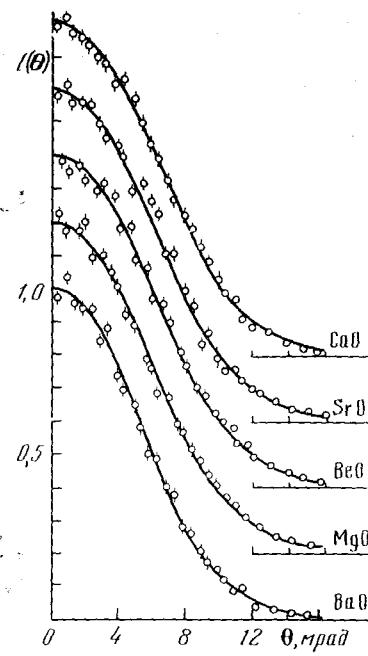


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость времени жизни позитронов от эффективного заряда аниона η в «оптической» модели позитрона

Рис. 7. Теоретические (сплошная линия) и экспериментальные (точки) кривые угловой корреляции аннигиляционных квантов в окисах щелочно-земельных металлов (окислы BeO и MgO — спеченные; остальные — порошки)

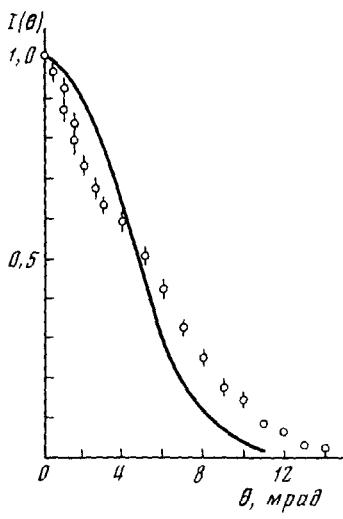


Рис. 8

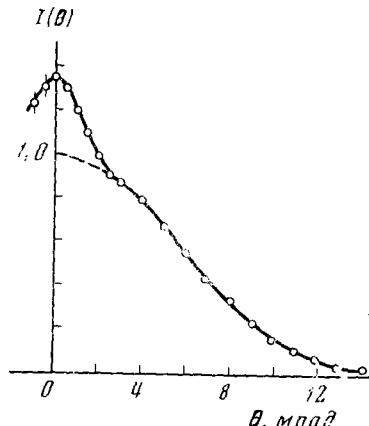


Рис. 9

Рис. 8. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (точки) кривые угловой корреляции аннигиляционных квантов в окиси циркония

Рис. 9. Выделение широкой компоненты из корреляционной кривой для оксида циркония методом «параболы» (парабола показана пунктирной линией)

образовании атомов парапозитрония вычисленные и экспериментальные кривые $I(\theta)$ не совпадают (см., например, рис. 8).

Перейдем теперь непосредственно к вопросу об определении эффективных зарядов атомов по основным характеристикам аннигиляции позитронов в средах ионного типа. Впервые возможность определения эффективных зарядов анионов по полуширине корреляционных кривых была продемонстрирована на примере окислов металлов¹⁰. В работе³⁷ были получены значения эффективных зарядов ионов F^- , Cl^- и O^{2-} в некоторых кристаллах галогенидов щелочных металлов и кварце по короткому времени жизни позитронов относительно аннигиляции. Заметим, что в работе¹⁰, как и в последующих работах^{12, 14, 16-18}, в качестве постоянных $C_{ns,p}^r$ в формуле (7) использовались эмпирические значения, подобранные таким образом, чтобы вычисленные заряды наилучшим образом совпадали с зарядами, определенными другими методами. Так, например, для окислов полуэмпирическое значение $C_{2s,p}^r \approx 3,78$ ¹⁰, что несколько больше теоретического значения $C_{2s,p}^r = 3,52$ (см. табл. 1). Однако это различие не столь существенно, если учесть точность определения эффективных зарядов и разброс данных различных методов. Здесь мы всюду используем теоретические значения постоянных $C_{ns,p}^r$. Вычисленные по полуширине корреляционных кривых (см. формулу 7 и табл. 1) эффективные заряды анионов в некоторых ионных кристаллах представлены в табл. 2 (см. также табл. 5). В тех случаях, когда в кор-

ТАБЛИЦА 2

Полуширина корреляционных кривых ($\sim \pm 0,2$ мрад) и эффективный заряд иона кислорода в окислах металлов*

Окислы	Γ , мрад	η , $\frac{e}{-e}$	Окислы	Γ , мрад	η , $\frac{e}{-e}$	Окислы	Γ , мрад	η , $\frac{e}{-e}$
BeO**	13,8	1,33	Sb ₂ O ₃	11,8	0,95	Co ₃ O ₄	13,0	1,18
MgO**	12,8	1,14	Sc ₂ O ₃	12,1	1,01	NiO	12,2	1,03
MgO***	12,1 ¹⁹	1,01	TiO ₂	12,4	1,07	CuO	12,4	1,07
CaO	14,4	1,45	V ₂ O ₅	11,4	0,88	ZnO	12,2	1,03
SrO	14,2	1,41	Cr ₂ O ₃	14,8	1,52	ZrO ₂	12,6	1,10
BaO	12,0	0,99	MnO	13,0	1,18	Nb ₂ O ₅	12,6	1,10
Al ₂ O ₃ ***	15,3	1,62	Mn ₃ O ₄	13,4	1,26	MoO ₃	13,5	1,27
SiO ₂ ***	12,8	1,14	MnO ₂	13,0	1,18	La ₂ O ₃	12,8	1,14
SiO ₂	11 ¹	0,80	FeO**	12,7	1,12	Ce ₂ O ₃	13,4	1,26
GeO ₂	11,9	0,97	Fe ₃ O ₄ **	13,7	1,31	HfO ₂	13,0	1,18
SnO ₂	14,4	1,45	Fe ₂ O ₃ **	14,3	1,43	Ta ₂ O ₅	12,2	1,03
PbO	12,0	0,99	Co ₃ C ₄	14,0	1,37	WO ₃	13,6	1,29

* При наличии узкой компоненты в корреляционных кривых в табл. 2 дана полуширина широкой компоненты; ** спеченные, *** монокристаллы; остальные окислы брались в виде порошков.

реляционных кривых обнаруживалось присутствие узкой компоненты (например, La₂O₃, TiO₂, GeO₂, ZrO₂, HfO₂, PbO), эффективный заряд определялся по полуширине широкой компоненты. Широкая компонента из корреляционных кривых может быть выделена методом «параболы», основанным на том, что теоретическая кривая $I(\theta)$ в модели «оптического» позитрона имеет форму параболы в области углов $\theta < 4$ мрад. Часть экспериментальной кривой $I(\theta)$ над параболой (рис. 9) представляет собой узкую компоненту, а оставшаяся часть экспериментальной кривой после вычитания из нее узкой компоненты — широкую компоненту. По поводу определения зарядов анионов по полуширине корре-

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление эффективных зарядов иона кислорода в окислах металлов, определенных различными методами

Метод и ссылки на литературу	Окислы														
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	ZrO ₂	WO ₃
Аннигиляция позитронов	1,33	1,01 1,14	1,45	1,44	0,99	1,62	0,80 1,14	1,07	1,18	1,12	1,43	1,03	1,03	1,10	1,29
По Сцигетти ³⁹	—	1,76	1,56	1,16	—	—	—	1,30	—	—	—	—	—	—	—
То же ⁴⁰	—	1,20	1,56	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» » ⁴¹	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» » ⁴²	—	1,20	1,18	1,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» » ⁴³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,06	—	—
Рентгеноспектральный ⁴⁴	—	1,01	—	—	—	1,02	0,98	—	—	—	1,05	—	—	—	—
Из теплот сублимации ⁴⁵	—	1,08	—	—	—	0,82	0,84	0,80	—	1,03	—	1,00	0,88	0,84	0,56
Из теплот образования ⁴⁶	—	1,48	1,62	1,60	—	—	—	—	—	—	—	—	1,20	—	—
Из межатомн. расстоян. ⁴⁷	1,18	1,42	1,32	1,40	1,36	—	—	1,02	1,34	1,32	—	1,30	1,24	1,10	—
Теоретический расчет ⁴⁸	—	1,56	1,66	1,68	—	—	—	—	—	—	—	—	1,32	—	—
То же ⁴⁹	—	—	1,46	1,18	0,91	—	—	—	—	—	—	—	1,21	—	—
» » ⁵⁰	—	1,0	1,2	1,2	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» » ⁵¹	—	1,1	1,5	1,3	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» » ⁵²	1,06	1,20	1,36	1,40	1,44	—	—	—	—	—	—	—	1,08	—	—

ляционных кривых в тех соединениях, в которых возможно образование позитрония, следует заметить, что наилучшие результаты могут быть получены для образцов в виде монокристаллов или полученных спеканием порошков: в этом случае узкая компонента в корреляционных кривых отсутствует¹¹. Улучшение результатов может также быть получено при проведении измерений в условиях вакуума, что приводит к резкому ослаблению интенсивности узкой компоненты (см., например,^{11, 38}). Согласие вычисленного по полуширине корреляционных кривых эффективного заряда иона кислорода с зарядами, найденными другими методами³⁹⁻⁵¹, — методом Сцигетти, рентгеноспектральным и др.⁵² — иллюстрируется в табл. 3.

На основании данных, приведенных в табл. 2, можно сделать некоторые выводы относительно поведения величины эффективного заряда иона кислорода в простых окислах металлов. Эффективный заряд иона кислорода в окислах металлов: а) как правило, значительно меньше его формальной величины ($-2e$); б) изменяется немонотонно в ряду окислов щелочно-земельных металлов; в) при неизменной степени окисления (окислы переходных металлов) возрастает от начала периода и затем спадает к его концу (см., например, группу никеля), причем максимум заряда приходится на атом VI группы (например, атом Cr); отступлением от этого правила являются окислы типа A_3O_4 ($A=Mn, Fe, Co$), для которых можно отметить увеличение заряда при переходе от Mn к Co; г) при неизменной степени окисления (окислы переходных металлов) в одной группе таблицы Менделеева увеличивается или остается постоянным с возрастанием номера периода (например, от Ti к Hf, от V к Ta, от Mo к W); д) с ростом степени окисления эффективный заряд на атоме металла в окислах марганца и железа повышается, а в окислах кобальта в пределах формальной ошибки измерений ($\sim \pm 0,04e$) совпадают (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
Эффективный заряд на атоме металла в окислах марганца, железа и кобальта

Окислы марганца (порошки)	$\eta, -e$	Окислы железа (спеченные)	$\eta, -e$	Окислы кобальта (порошки)	$\eta, -e$
MnO	1,18	FeO	1,12	—	—
Mn_3O_4	1,68	Fe_3O_4	1,75	Co_3O_4	1,83
MnO_2	2,36	Fe_2O_3	2,45	Co_2O_3	1,76

Интересно также заметить, что величины зарядов на атомах железа хорошо соответствуют тому факту, что в решетке окисла Fe_3O_4 присутствуют атомы железа разных степеней окисления Fe^{II} и Fe^{III} в отношении 1 : 2. Относительно пункта д) выводов необходимо сделать следующее замечание: по данным рентгеноспектрального метода⁴⁷ в сединениях «многовалентных» элементов эффективные заряды не возрастают, а, наоборот, убывают с ростом формальной валентности. Возможной причиной такого расхождения является¹² различный физический смысл, вкладываемый в понятие эффективного заряда в различных методах (см. по этому поводу примечание на стр. 229 в⁴³).

Как уже отмечалось выше, эффективные заряды анионов могут быть определены по времени жизни позитронов (см. формулу (8) и табл. 1). Определенные таким способом эффективные заряды анионов в ионных

ТАБЛИЦА 5

Эффективные заряды анионов в ионных соединениях, определенные методом аннигиляции позитронов и другими методами

Ион	Вещество	Время жизни позитронов*		Угловая корреляция*		Значения η ($-e$), найденные методом Сциретти, рентгеноспектральным и др.						
		$\tau, 10^{-10}$, сек.	η_{-e}			ссылки на литературу						
				$\Gamma, \text{мрад}$	η_{-e}	39	52	40	44	45	47	51
F^-	LiF	$1,31 \pm 0,07$	0,78	12,0	0,65	0,87	0,83	0,80		0,73	0,67	0,76
	NaF	$1,93 \pm 0,10$	0,67	10,5	0,37	0,93	0,94	0,83	0,58	—	—	—
	KF	$1,80 \pm 0,09$	0,69	—	—	—	0,96	0,82	—	—	—	—
	RbF	$1,55 \pm 0,08$	0,73	—	—	—	0,93	—	—	—	—	—
	CsF	$1,45 \pm 0,08$	0,75	—	—	—	0,88	—	—	—	0,68	—
	MgF ₂	$1,70 \pm 0,09$	0,70	—	—	—	—	—	—	—	0,69	0,66
	CaF ₂	$1,79 \pm 0,09$	0,69	—	—	0,74	—	—	—	—	0,69	0,69
	SrF ₂	$1,74 \pm 0,09$	0,70	—	—	0,65	—	—	—	—	0,68	—
	BaF ₂	$1,76 \pm 0,09$	0,70	—	—	0,70	—	—	—	—	—	—
Cl^-	LiCl	$2,36 \pm 0,12$	0,72	9,2	0,87	—	0,72	0,67	—	—	—	—
	NaCl	$3,13 \pm 0,16$	0,61	8,6	0,73	0,74	0,74	0,75	0,92	0,79	—	0,64
	KCl	$2,75 \pm 0,14$	0,66	8,3	0,66	0,80	0,79	0,80	—	0,83	—	—
	RbCl	$1,99 \pm 0,10$	0,79	8,6	0,73	0,84	0,87	0,84	—	0,83	—	—
	CsCl	$2,02 \pm 0,11$	0,79	8,9	0,79	0,84	0,87	0,86	—	—	—	—
	BaCl ₂	$2,93 \pm 0,15$	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CuCl	$1,81 \pm 0,09$	0,84	—	—	1,10	0,98	1,00	—	—	—	—
	AgCl	$1,81 \pm 0,09$	0,84	—	—	—	0,69	0,71	—	0,77	—	—
	TbCl	$1,97 \pm 0,10$	0,79	—	—	1,08	0,88	1,10	—	0,65	—	—
Br^-	LiBr	$2,97 \pm 0,15$	0,71	—	—	—	0,68	0,74	—	—	—	—
	NaBr	$2,92 \pm 0,15$	0,72	7,4	0,60	0,69	0,71	0,70	0,83	0,77	0,86	0,60
	KBr	$3,47 \pm 0,17$	0,64	—	—	0,76	0,77	0,76	—	—	—	—
	CsBr	$3,39 \pm 0,17$	0,65	—	—	0,79	0,81	0,80	—	—	—	—
	CaBr ₂	$2,62 \pm 0,13$	0,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SrBr ₂	$2,72 \pm 0,14$	0,76	—	—	—	—	—	0,74	—	—	—
	CuBr	$3,81 \pm 0,15$	0,60	—	—	0,995	0,96	0,86	—	—	0,63	—
	AgBr	$3,47 \pm 0,15$	0,64	—	—	—	0,66	0,67	—	—	0,73	—
	TlBr	$3,65 \pm 0,15$	0,62	—	—	—	0,84	1,06	—	—	—	—
I^-	LiI	$3,27 \pm 0,17$	~1	—	—	—	0,55	0,50	—	—	—	—
	NaI	$3,28 \pm 0,18$	~1	6,8	0,62	0,71	0,70	0,71	0,75	—	—	0,54
	KI	$4,01 \pm 0,20$	0,72	7,1	0,71	0,69	0,70	0,73	—	0,79	0,80	—
	RbI	$4,25 \pm 0,21$	0,68	—	—	0,89	0,81	—	—	—	—	—
	CsI	$3,55 \pm 0,20$	0,86	—	—	—	0,74	—	—	—	—	—
	SrI ₂	$3,87 \pm 0,19$	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CuI	$3,79 \pm 0,15$	0,77	—	—	—	0,91	—	—	—	0,60	—
	AgI	$3,70 \pm 0,15$	0,80	8,5	1,08	—	0,70	—	—	0,79	0,72	—
	AuI	$3,86 \pm 0,20$	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O^{2-}	TlI	$3,76 \pm 0,15$	0,78	—	—	—	0,83	—	—	—	—	—
	SiO ₂ (крист.)	$2,0 \pm 0,33$	0,68	—	—	—	—	—	0,98	0,65	—	—
	SiO ₂ (плавл.)	$3,5 \pm 0,5$	0,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S^{2-}	V ₂ O ₃	$1,94 \pm 0,13$	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Na ₂ S	—	—	8,3	0,91	—	—	—	0,96	—	—	—
N^{3-}	FeS	—	—	10,3	1,38	—	—	—	0,71—0,96	—	—	—
	BN	$2,64 \pm 0,08$	0,66	—	—	—	—	—	—	—	1,62	0,76
	AlN	$2,90 \pm 0,10$	0,63	11,1	1,15	—	—	—	1,32	—	—	1,20

* Ссылки на работы, из которых взяты значения τ и Γ , даны в тексте.

криSTALLах хорошо согласуются с их значениями, найденными другими методами (табл. 5). Для расчета зарядов, приводимых в табл. 5, в качестве времени жизни позитронов принималось самое короткое время, обозначаемое обычно через τ_1 , за исключением бромидов и иодидов меди, серебра, золота и таллия, для которых принималось время τ_2 , по-

скольку для них значения τ_1 лежат гораздо ниже соответствующих кривых $\tau(\eta)$, рассчитанных по модели «оптического» позитрона. Времена жизни позитронов были взяты для галогенидов щелочных металлов из⁹, галогенидов щелочно-земельных металлов из²², галогенидов меди, серебра, золота и таллия из²³, кристаллического и плавленного кварца из⁵³, окиси ванадия из²⁶ и нитридов из²⁴. Полуширины корреляционных кривых определяли из графиков, приведенных для хлоридов щелочных металлов и галогенидов натрия в⁸, для LiF в⁵⁴, для KI и AlN в¹⁹, для FeS и Na₂S в⁵⁵.

Данные, приведенные в табл. 2 и 5 (см. также ниже) еще раз подтверждают развивающиеся в последнее время Сыркиным и его школой^{56, 57} представления об отсутствии в неорганических соединениях многозарядных анионов; заряды анионов в соединенных, как правило, значительно меньше их формальной величины.

Позитронный метод может быть применен для определения эффективных зарядов не только в бинарных неорганических соединениях, но и в более сложных соединениях, например, в смешанных окислах металлов¹⁷ и в многокомпонентных неорганических стеклах^{13, 16}. Возможность применения модели «оптического» позитрона для определения зарядов анионов в стеклах основана на том, что эта модель нигде не предполагает наличия дальнего порядка. В случае сложных соединений, когда анион может занимать в решетке несколько неэквивалентных положений, определяемый заряд аниона будет представлять собой некоторую усредненную по этим положениям величину. В качестве примера определения эффективного заряда анионов в сложных соединениях в табл. 6

ТАБЛИЦА 5

Сопоставление полуширины корреляционных кривых, эффективного заряда иона кислорода и температур плавления молибдатов и вольфраматов

Молибдаты	$\Gamma, \text{ мрад}$	$\eta, -e$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Вольфраматы	$\Gamma, \text{ мрад}$	$\eta, -e$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
Li ₂ MoO ₄	12,4	1,07	705	Li ₂ WO ₄	10,8	0,77	738
Na ₂ MoO ₄	13,1	1,20	688	Na ₂ WO ₄	12,9	1,16	698
K ₂ MoO ₄	12,3	1,05	926	K ₂ WO ₄	11,3	0,86	926
Rb ₂ MoO ₄	12,4	1,07	929	Rb ₂ WO ₄	11,2	0,84	959
Cs ₂ MoO ₄	12,2	1,03	925	Cs ₂ WO ₄	11,1	0,82	958
LiSc (MoO ₄) ₂	12,8	1,14	820	LiSc (WO ₄) ₂	11,4	0,88	975
NaSc (MoO ₄) ₂	13,5	1,27	920	NaSc (WO ₄) ₂	13,2	1,22	820
KSc (MoO ₄) ₂	12,9	1,16	1100	KSc (WO ₄) ₂	12,2	1,03	1120
RbSc (MoO ₄) ₂	12,3	1,05	1110	RbSc (WO ₄) ₂	11,7	0,93	1190
CsSc (MoO ₄) ₂	11,6	0,91	1120	CsSc (WO ₄) ₂	11,3	0,86	1250
Sc ₂ (MoO ₄) ₂	12,4	1,07	—	Sc ₂ (WO ₄) ₃	12,2	1,03	—

приведены заряды иона кислорода в молибдатах и вольфраматах, вычисленных по полуширине корреляционных кривых (см. формулу (7) и табл. 1). Корреляционные кривые этих соединений, за исключением вольфрамата лития (Li_2WO_4), не содержат узкой компоненты. Обращает на себя внимание корреляция в изменении величины заряда иона кислорода и температуры плавления молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и двойных молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и скандия (в каждой из четырех групп соединений они изменяются противоположным образом в ряду атомов $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$): максимуму заряда соответствует минимум температуры плавления в соединениях содержащих атомы натрия. Казалось бы, что соединение $\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2$ выпадает

из этого правила, однако исследование структуры этого соединения показывает наличие полиморфного превращения при температуре 600°. Поэтому можно сказать, что «температура плавления» низкотемпературной модификации $\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2$ должна быть ниже, чем температуры плавления кристалла $\text{LiSc}(\text{MoO}_4)_2$. Отмеченная выше корреляция в относительном изменении эффективного заряда аниона температуры плавления, по-видимому, является вообще характерной для соединений-аналогов, содержащих атомы щелочных металлов. В качестве примера, подтверждающего этот вывод, можно привести¹⁷, например, фториды и хлориды щелочных металлов. В этом случае, в отличие от молибдатов и вольфраматов, галогенидам натрия соответствует максимум температуры плавления.

ТАБЛИЦА 7

Полусирина корреляционных кривых и эффективный заряд иона кислорода в некоторых кислородсодержащих стеклах

Состав стекла, мол. %	Γ , мрад	η , $-e$
76,2 SiO_2 · 19,0 Li_2O · 4,8 SnO_2	10,6	0,72
76,2 SiO_2 · 19,0 Na_2O · 4,8 SnO_2	11,2	0,84
76,2 SiO_2 · 19,0 K_2O · 4,8 SnO_2	11,6	0,91
84,3 B_2O_3 · 13,7 Na_2O · 2,0 Fe_2O_3	12,0	0,99
76,2 B_2O_3 · 19,0 Na_2O · 4,8 SnO_2	11,8	0,91
63,5 CaO · 31,7 Al_2O_3 · 4,8 SnO_2	11,5	0,89

Интересные результаты были получены при изучении поведения эффективного заряда анионов при переходе кристалл — стекло^{13, 16, 18}. В табл. 7 представлены полуширины корреляционных кривых и эффективные заряды иона кислорода для ряда трехкомпонентных стекол, в которых, в отличие от одно- и двухкомпонентных стекол, по данным измерений угловой корреляции и времени жизни позитронов образование позитрония не обнаруживается. Сопоставляя значения зарядов иона кислорода в соответствующих кристаллических окислах (табл. 2) и стеклах (табл. 7) можно видеть, что эффективный заряд иона кислорода при переходе кристалл — стекло систематически уменьшается*. Этот вывод подтвердился¹⁸ и на примере бинарных соединений типа (IV—V) и (IV—VI). Следовательно, переход в стеклообразное состояние сопровождается перераспределением валентных электронов так, что доля ковалентной составляющей химических связей возрастает.

В оловосодержащих стеклах эквимолярного состава наблюдается увеличение эффективного заряда иона кислорода при замене одного щелочного иона на другой в ряду Li — K (см. табл. 7). В этом случае поведение заряда иона кислорода подтверждается¹³ измерениями химического сдвига мессбауэровской линии поглощения; химический сдвиг в стеклах указанного состава является отрицательным относительно кристаллической двуокиси олова и возрастает по абсолютной величине при переходе от Li к K, что, согласно⁵⁸, свидетельствует о возрастании ионности связей Sn — O в указанном ряду. Как и для смешанных окислов металлов, для щелочносиликатных стекол эквимолярного состава обнаруживается корреляция в изменении эффективного заряда и неко-

* «Позитронный» эффективный заряд ионов кислорода в окислах щелочных металлов неизвестен, но, например, вычисленный из теплот сублимации для Na_2O он равен⁴⁵ ($-1.10 e$).

торых макроскопических свойств. Так, росту величины заряда иона кислорода при переходе от литийсиликатного стекла к калийсиликатному соответствует симбатное увеличение коэффициента теплового расширения и уменьшение микротвердости стекла.

Определение эффективного заряда на атоме кислорода в воде (половина ширина широкой компоненты корреляционной кривой приблизительно равна 10 мрад⁵⁹) приводит к значению ($-0,6e$), почти в два раза превышающего его расчетное значение, равное ($-0,26 e$)⁶⁰, что, возможно, связано с грубостью модели «оптического» позитрона для описания характеристик аннигиляции позитронов в воде.

Для гидридов металлов модель «оптического» позитрона при определении заряда иона H^- неприменима, поскольку в гидридах позитрон оказывается, по-видимому, сразу в поле нескольких ионов H^- , о чем свидетельствует зависимость времени жизни позитронов от плотности гидридов⁶¹. Более строгий расчет характеристик аннигиляции, с учетом распределения электронной плотности в молекуле LiH методом MO, проведенный⁶² для кристалла LiH дает для заряда иона H^- величину ($-0,60e$), которая довольно близка к значению ($-0,52e$), приводимому в⁶³. Таким образом, результаты, приведенные выше, позволяют сделать вывод о том, что метод аннигиляции позитронов можно рассматривать как новый *независимый* метод определения эффективных зарядов анионов в соединениях ионного типа.

В заключение заметим, что определение зарядов анионов является не единственным возможным применением метода аннигиляции позитронов в химии соединений ионного типа. Как показывают результаты исследований^{25, 64–67}, проведенных в последнее время, аннигиляционные характеристики атомов позитрония, например, в высокодисперсных порошках окислов сильно зависят от физико-химических свойств их поверхности и наполнения пор. Уже сейчас можно сказать, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят использовать метод аннигиляции позитронов для изучения адсорбционных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

- Аннигиляция позитронов в твердых телах, Сб. под ред. Г. С. Жданова. ИЛ, М., 1960.
- Positron Annihilation (Proc. Conf. Positron Annihilation, Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA July 26–30, 1965. Edited by A. T. Stewart a. L. Roellig. Academic Press, New York — London, 1967).
- В. И. Гольданский, Физическая химия позитронов и позитрония, «Наука», М., 1968.
- I. Ja. Dekhtyag. Czech. J. Phys., **188**, 1509 (1968).
- В. Л. Седов, УФН, **94**, 417 (1968).
- В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев, Физика тв. тела, **8**, 515 (1966).
- A. T. Stewart, Canad. J. Phys., **35**, 168 (1957).
- A. T. Stewart, N. K. Rose, Phys. Rev., **120**, 2033 (1960).
- C. Bussolati, A. Duprasquier, L. Zappa, Nuovo Cimento, **52B**, 529 (1967).
- А. Д. Цыганов, А. З. Варисов, А. Д. Мокрушин, Е. П. Прокопьев, Физика тв. тела, **11**, 2079 (1969).
- Г. М. Бартенев, А. З. Варисов, В. И. Гольданский, Б. М. Левин, А. Д. Мокрушин, А. Д. Цыганов, Там же, **11**, 3177 (1969).
- Г. М. Бартенев, А. Д. Цыганов, А. З. Варисов, Там же, **12**, 669 (1970).
- Г. М. Бартенев, С. М. Бреховских, А. З. Варисов, Л. М. Ланда, А. Д. Цыганов, Там же, **12**, 1249 (1970).
- Г. М. Бартенев, А. З. Варисов, В. И. Гольданский, А. Д. Цыганов, Ж. структ. химии, **11**, 287 (1970).
- Г. М. Бартенев, А. Д. Цыганов, А. З. Варисов, Е. П. Прокопьев, ЖЭТФ, **58**, 1904 (1970).
- Г. М. Бартенев, С. М. Бреховских, А. З. Варисов, Л. М. Ланда, А. Д. Цыганов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., **6**, 1553 (1970).

17. Г. М. Бартенев, В. А. Балашов, А. З. Варисов, А. А. Прокопьев, А. Д. Цыганов, Там же, № 1 (1971).
18. А. Д. Цыганов, С. А. Дембовский, В. И. Михайлов, Физ. и техн. полу-
пров., 11, 2184 (1970).
19. A. S. Klotz, D. W. Hafemeister, J. Chem. Phys., 49, 5326 (1968).
20. F. Badoux, F. Heinrich, G. Kallmeyer, Helv. Phys. acta, 40, 375 (1967).
21. W. Brandt, G. Coussot, R. Paulin, Phys. Rev. Letters, 23, 522 (1969).
22. G. Gamborini, L. Zappa, Там же, 27A, 498 (1968).
23. S. Cova, A. Dupasquier, M. Manfredi, Nuovo Cimento, 47B, 263 (1967).
24. A. Gainotti, C. Ghezzi, Lett. Nuovo Cimento, 2, 734 (1969).
25. P. Sen, A. P. Patro, Nuovo Cimento, 64B, 324 (1969).
26. A. Gainotti, C. Ghezzi, M. Manfredi, Там же, 62B, 121 (1969).
27. Е. П. Прокопьев, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
28. Г. М. Бартенев, А. Д. Цыганов, Е. П. Прокопьев, А. З. Варисов, Изв.
вузов (физика), 1971, № 4, 68.
29. J. Shearer, M. Deutsch, Phys. Rev., 82, 336 (1951).
30. S. Colgate, F. Gilbert, S. Violett, Там же, 88, 1435 (1952).
31. H. Kendall, M. Deutsch, Там же, 93, 932 (1954).
32. J. Gerhard, B. Carlsson, R. Sherr, Там же, 94, 917 (1954).
33. В. И. Гольданский, А. В. Иванова, Е. П. Прокопьев, В сб. Ядерная
химия, «Наука», М., 1965, стр. 249.
34. Чжан Ли, Вестн. ЛГУ (сер. физ.-хим.), 1958, № 4, 160.
35. А. А. Ткаченко, Вестн. ЛГУ (сер. физ.-хим.), 1958, № 22, 167.
36. В. И. Гольданский, А. В. Иванова, Е. П. Прокопьев, ЖЭТФ, 47, 659
(1964).
37. В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев, А. Д. Цыганов, Ж. структ. хи-
мии, 11, 1123 (1970).
38. J. H. Kusmiss, A. T. Stewart, см. 2 стр. 341.
39. B. Szigetti, Trans. Faraday Soc., 45, 155 (1949).
40. К. Б. Толпиго, В сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах,
Минск, 1965, стр. 152.
41. E. Loh, Phys. Rev., 166, 672 (1968).
42. T. L. Jacobson, E. R., Nixon, J. Phys. Chem. Solids, 29, 967 (1968).
43. R. J. Collins, D. A. Kleintan, Там же, 11, 190 (1959).
44. Р. Л. Баринский, В. И. Недеев, Рентгеноспектральное определение заря-
да атомов в молекулах, «Наука», М., 1966.
45. В. С. Урусов, Ж. структ. химии, 7, 439 (1966).
46. H. Gutbier, Naturforsch., 19a, 1154 (1964).
47. Э. С. Саркисов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 5, 441 (1969).
48. H. Kimmel, Naturforsch., 20a, 359 (1965).
49. Ж. П. Сюше, Физическая химия полупроводников, «Металлургия», М., 1964.
50. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 7, 757 (1966).
51. Б. В. Некрасов, ДАН, 187, 338 (1969).
52. Е. В. Дулепов, С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, 10, 154 (1969).
53. R. Bell, R. Graham, Phys. Rev., 90, 644 (1953).
54. G. Lang, S. De Benedicti, Там же, 108, 914 (1957).
55. P. Colombo, I. Degregori, L. Maygore, L. Trossi, S. de Benedetti.
Там же, 119, 1665 (1960).
56. Я. К. Сыркин, Усп. химии, 31, 397 (1962).
57. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Там же, 38, 193 (1969).
58. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд. АН
СССР, М., 1963.
59. P. Colombo, B. Fiscella, L. Trossi, Nuovo Cimento, 38, 707 (1965).
60. J. L. Rosenfeld, J. Chem. Phys., 40, 384 (1964).
61. A. Gainotti, C. Ghezzi, M. Manfredi, L. Zecchina, Nuovo Cimento, 56B,
47 (1968).
62. W. Brandt, L. Eder, S. Lundqvist, Phys. Rev., 142, 165 (1966).
63. R. S. Calder, W. Cochran, D. Griffiths, R. D. Lowde, J. Phys. Chem. So-
lids, 23, 621 (1962).
64. А. Д. Цыганов, А. Л. Мокрушин, Е. П. Прокопьев, Кинетика и катализ,
11, 808 (1970).
65. В. И. Гольданский, Б. М. Левин, А. Д. Мокрушин, М. А. Калико,
М. Н. Первушина, ДАН, 191, 855 (1970).
66. Г. М. Бартенев, А. З. Варисов, В. И. Гольданский, М. Н. Плетнёв,
Е. П. Прокопьев, А. Д. Цыганов, ДАН, 197, 560 (1971).
67. S. Y. Chuang, S. J. Tao, J. Chem. Phys., 52, 749 (1970).