

УДК 539.184.2

Развитие прикладной гамма-резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии в Советском Союзе

СУЗДАЛЕВ И. П.

Гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия (ГРС) нашла широкое применение в различных областях физики твердого тела, химии и биологии. За 17 лет своего существования ГРС помогла установить электронные и магнитные структуры многих соединений, внесла существенный вклад в понимание природы динамических эффектов в твердых телах, таких, как динамика колебаний атомов, диффузия атомов, спиновая релаксация, динамика электронов и электронный обмен. Применение ГРС оказалось весьма полезным также в геологии и минералогии, например, для определения содержания олова в рудах. Достижения ГРС отражены в ряде советских и зарубежных монографий и обзоров [1—4], а также в трудах Международных конференций по ГРС: Сакле (Франция) — 1961 г., Дубна (СССР) — 1962 г., Варна (Болгария) — 1967 г., Нью-Йорк (США) — 1963 г., Тихань (Венгрия) — 1969 г., Дрезден (ГДР) — 1971 г., Израиль — 1972 г., Братислава (ЧССР) — 1973 г., Бендер (Франция) — 1974 г., Краков (Польша) — 1975 г.

В Советском Союзе большой прогресс достигнут в области применения ГРС в фундаментальных и прикладных исследованиях, в частности в структурной химии, биологии, физике твердого тела, при изучении динамики кристаллической решетки, магнитно-релаксационных явлений, магнетизма, катализа. В настоящем обзоре представляется целесообразным рассмотреть основные исследования по ряду прикладных направлений.

Материаловедение. Применение ГРС в области материаловедения принесло ощутимые плоды в создании сплавов с нужными прочностными и магнитными свойствами, магнитных материалов для вычислительной техники — ферритов, стекол, полимеров и т. п.

Исследования сплавов, имеющих большое практическое применение, проводятся главным образом в Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии имени И. П. Бардина, Московском инженерно-физическом институте, Институте химической физики АН СССР, Институте физики металлов Уральского научного центра АН СССР (Свердловск).

Применение ГРС при исследовании сплавов позволяет характеризовать динамику кристал-

лической решетки сплавов, намагниченность и ее температурную зависимость, электронные состояния. Например, в работе [5] ГРС применялась для исследования железосодержащих циркониевых сплавов, используемых в реакторостроении, с целью установить перераспределение атомов железа при коррозии. Было обнаружено, что в области температур 750 °C и давлении воздуха 10^{-2} мм рт. ст. в процессе окисления происходит значительное изменение фазового состава исследуемых сплавов. Образуется твердый раствор кислорода в соединении Zr_2Fe и твердый раствор железа в соединении ZrH , в ZrH образуется также α -Fe и α - Fe_3O_4 .

Сплавы, представляющие ценность как магнитные материалы с особыми свойствами (высокой коэрцитивной силой, намагниченностью и т. п.), исследовались, например, в работах [6—8]. Изучались сплавы тиконал, $SmCo_5$, инвар и пермалloy. Было показано, что особые свойства сплавов часто обусловлены неоднородностями кристаллической и магнитной структуры, которые надежно устанавливаются ГРС с помощью обнаружения суперпарамагнитного поведения отдельных микрообластей.

Большое распространение в Институте кристаллографии АН СССР, Институте химической физики АН СССР, Московском и Ленинградском университетах получили с помощью ГРС исследования ферритов. ГРС — очень удобный и точный метод, поскольку позволяет определять намагниченность отдельных подрешеток и следить за изменениями магнитных свойств при катионном замещении. Весьма перспективными материалами являются в настоящее время халькогенидные шпинели и ортоферриты. У халькогенидных шпинелей наблюдается существенное изменение магнитных и электрофизическими свойств и сильная связь между ними, что важно для создания материалов с управляемыми свойствами. Гамма-резонансные (ГР) исследования оловозамещенных ортоферритов, широко применяющихся в вычислительной технике и магнитооптике [9], показали, что ядра диамагнитных атомов олова чрезвычайно чувствительны к локальному магнитному окружению, к искажению кристаллической структуры и изменению обменного взаимодействия. Поэтому их можно использовать как своеобраз-

ный измерительный фонд внутри ферромагнитной матрицы и контролировать изменение свойств при замещении.

Структура стекол с помощью ГРС исследуется главным образом в Институте физической химии АН СССР и Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР (Ленинград). При изучении оксидных стекол с помощью ГРС было установлено сильное влияние модифицирующих добавок и условий термообработки. Так как объем производства оксидных стекол очень велик, даже небольшое улучшение их механических свойств в результате термообработки и введения некоторых добавок приводит к большому экономическому эффекту. Одной из таких добавок является олово, которое позволяет применять ГРС на ядрах ^{119}Sn . Например, в работе [10] было установлено, что скорость охлаждения сильно влияет на структуру стекла. Так, силикатные и боросиликатные стекла, охлажденные с малой скоростью, имеют полимерное строение и представляют собой двух- или трехмерный каркас. При скорости охлаждения порядка 10^4 град/с, достигаемой при вытяжке тонкого стеклянного волокна, образуются линейные слаборазветвленные структуры. В ГР-спектрах (рис. 1) это приводит к сужению линий за счет уменьшения разброса градиентов электрических полей.

В последнее время кроме оксидных стекол широко применяются в качестве специальных оптических и полупроводниковых материалов халькогенидные стекла. При изучении их свойств с помощью ГРС по изменению вероятности эффекта Мессбауэра был сделан вывод о переходе селена в стекле из кристаллического в аморфное и в мелкодисперсное состояния [11].

Фазово-минералогический анализ. ГРС является весьма полезной методикой при анализе фазового состава сырья и материалов. Ряд

эффективных приборов был разработан Союзным научно-исследовательским институтом приборостроения и Всесоюзным научно-исследовательским институтом ядерной геофизики и геохимии. Получил, например, широкую известность мессбауэровский анализатор каскадера (МАК-1), позволяющий определить содержание олова в руде до 0,1% в полевых условиях за несколько минут. Разработан ГР-анализатор фазового состава железосодержащей руды (АЗЖМ-1), предназначенный для количественного определения содержания фаз железа (магнетит, гематит и т. п.) [12]. Например, для проб железных руд титаномагнетитовых месторождений определялось до пяти железосодержащих минеральных компонентов при точности 1% по железу. Получены количественные соотношения между системой нераспавшегося твердого раствора двуокиси титана в магнетите и продуктами его распада, которые могут характеризовать технологическую ценность руд, качество продуктов обогащения и петрографические особенности месторождения [13].

ГРС с успехом применяется для исследования концентратов руды и процессов их термообработки. При исследовании фазового состава железорудных окатышей и агломератов выявлено возникновение в них значительного количества аморфной фазы, не обнаруженной ранее рентгеноструктурным анализом, что повышает точность определения содержания железа. Исследование продуктов автоклавного выщелачивания пирротинсодержащих концентратов показало, что при разложении пирротина (FeS_{1+x}) образуются в основном окисные фазы железа — гематит, магнетит и гетит. Количественные соотношения между этими фазами зависят, по-видимому, от состава исходного концентрата и от технологических режимов, количество суммарного железа, связанного с этими фазами, хорошо коррелирует с увеличением во время процесса количества элементарной серы. Это обеспечивает экспрессный косвенный контроль за процессом выщелачивания, что имеет большое значение для извлечения цветных металлов из данных руд [14].

Геохимия и космохимия. Развивается новое направление ГРС в области геохимии и космохимии. Большой интерес представляет выполненный в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР [15] фазовый анализ лунного реголита, доставленного автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-20» из морского и материкового мест

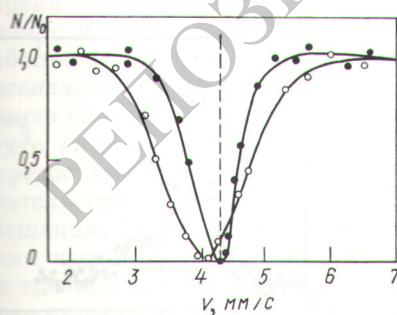


Рис. 1. ГР-спектры ^{119}Sn :
○ — стекло; ● — стекловолокно

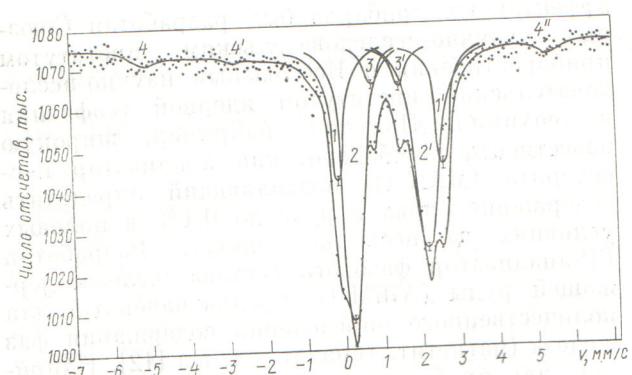


Рис. 2. ГР-спектр реголита, доставленного станцией «Луна-16»:

1, 1' — оливин; 2, 2' — пироксен и пироксеновые стекла; 3, 3' — ильменит; 4, 4' и 4'' — металлическое железо. Остальные линии спектра соответствуют металлическому железу и сплаву железа с никелем

Луны (рис. 2). Обнаружены следующие железосодержащие минералы: пироксины и пироксеновые стекла, оливин, ильменит, ульвошинель, металлическое железо. При этом выявлены основные отличия морского и материкового реголита: 1) в пироксеновой составляющей морского реголита больше стекол; 2) оливин морского реголита более железистый; 3) в морском реголите больше металлического железа и оно более дисперсное; 4) в морском реголите преобладает ильменит, на смену которому в материковом реголите приходит ульвошинель. Полученные характеристики показывают, что минералы реголита лунных морей кристаллизовались из более восстановленной магмы, чем минералы лунных материков, кристаллизация которых осуществлялась в более раннем процессе и на большей глубине.

Совершенствуется методика применения различного рода природных термометров. Развит метод геотермометрии, основанный на определении характера внутрикристаллического распределения железа (высокотемпературная диффузия в силикатах). Изучение кинетики катионного упорядочения показало, что температура замораживания катионного обмена в оливинах очень высока ($1100-1150^{\circ}\text{C}$), что дает перспективы создания оливинового термометра. Показано также, что пироксеновый геотермометр может быть применен для изучения быстрых геологических процессов, например взрывных процессов в кимберлитовых (алмазоносных) трубках.

Химические последствия ядерных превращений. ГРС имеет здесь весьма интересные перспективы,

поскольку позволяет следить за последствиями превращений и формами стабилизации ядер без разрушения вещества (например, перевода его в раствор). Кроме того, есть возможность следить за процессами, происходящими за время $10^{-7}-10^{-10}$ с, сравнимое с временем жизни мёссбауэровских уровней ядер. Практический и прикладной интерес подобных исследований связан с приготовлением источников излучения и меченых соединений с нужными свойствами, с обогащением радиоактивных изотопов, а также с изменением свойств веществ под действием излучения.

Одно из перспективных направлений в этой области — исследование форм стабилизации ядер после радиоактивных превращений за время $10^{-7}-10^{-10}$ с — требует привлечения эмиссионной ГРС, где в качестве исследуемого объекта используется источник излучения. Исследовались мёссбауэровские ядра, претерпевающие K -захват, β -распад или участвующие в реакциях $p\gamma$, dp , pn и т. п., в которых мёссбауэровские уровни заселяются после радиоактивных превращений. Это направление развивается главным образом в Институте химической физики АН СССР, Ленинградском и Московском университетах.

Наблюдается сильное влияние химической связи на характер стабилизации атомов после радиоактивных превращений, а также сильное

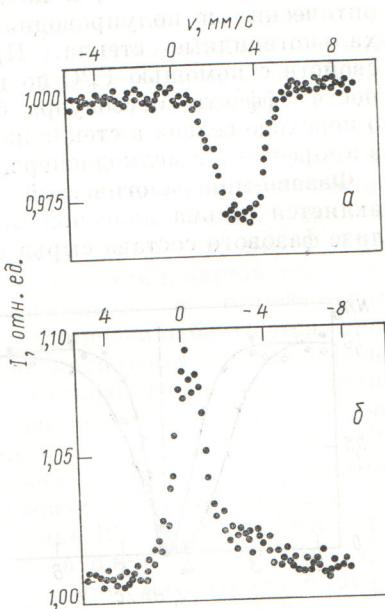


Рис. 3. Адсорбционные (а) и эмиссионные (б) ГР-спектры замороженного раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в HCl

влияние характера окружения атомов (нахождение его в кристаллической решетке, растворе или на поверхности адсорбентов и ионообменников). Так, в работе [16] показано, что в случае исследования последствий *K*-захвата ^{57}Co в комплексах с полидентантными лигандами (порфиновые комплексы кобальта, комплексы кобальта с производными тиосемикарбазона) исходная структура с вероятностью 90–40% сохраняется, и в этих случаях по эмиссионным ГР-спектрам можно судить о строении исходных комплексов кобальта. В случае же комплексов с монодентантными лигандами и островной структурой кристалла из-за сильных пост-эффектов *K*-захвата происходила их сильная деструкция, так что о структуре исходных соединений часто судить трудно.

Влияние β -распада и изомерного перехода изучалось в соединениях ^{125}Sb , ^{129}Te , ^{121m}Sn [17]. При этом наблюдалось сохранение ближайшего окружения атомов, образующихся в результате β -распада. Дочерние атомы ^{125}Te , ^{129}I и ^{121}Sb обнаружены в валентных состояниях, на единицу превышающих валентность материнских атомов, что отвечает характеру ядерного превращения. В соединениях ^{121}Sn наблюдались также необычные состояния дочерних атомов ^{121}Sn , что, вероятно, связано с результатом однократной ионизации за счет эффекта «встряски».

Пост-эффекты конвертированного изомерного перехода ^{119m}Sn были изучены в замороженных растворах оловосодержащих солей [18]. Проявление последствий ядерных превращений в этих системах показано на рис. 3. На форму стабилизации и валентное состояние олова сильно влияет ближайшее окружение. Так, добавка метилового спирта приводит к изменению валентности форм стабилизации олова от Sn^{4+} до Sn^{2+} .

Ленты для видео- и звукозаписи. Основным покрытием лент, применяемым в настоящее время для видео- или звукозаписи, являются композиции на основе частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это обстоятельство позволяет применить ГРС для исследования качества магнитофонных лент, что имеет большое практическое значение. В Институте химической физики АН СССР на лентах, предоставленных Всесоюзным научно-исследовательским институтом телевидения и радиовещания, было проведено исследование состояния частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в различного рода лентах и сделана попытка сравнить такие параметры, как степень магнитной ориентации частиц, концентрация частиц покрытия, определяемые с помощью ГРС, с другими методиками [19].

Эти параметры связаны с чувствительностью и уровнем записи лент. Было обнаружено, что ГР-спектры весьма чувствительны к степени ориентации частиц (рис. 4). Имеется возможность по соотношению интенсивностей компонентов сверхтонкой структуры спектра определить средний угол отклонения осей частиц, имеющих иглообразную форму, от плоскости ленты. Средний угол оказался в хорошем соответствии со степенью магнитной ориентации частиц в плоскости ленты, определенной из магнитных измерений. Эта характеристика весьма важна при контроле за уровнем намагниченности частиц эмульсии при нанесении ее на основу. Второй важной характеристикой ленты является плотность содержания частиц, которая также может быть с высокой точностью определена с помощью ГРС. Весьма интересным оказался результат, согласно которому в частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образующих покрытие лент, отсутствуют парамагнитные прослойки.

Катализ. Важное практическое значение катализа обусловливает повышенный интерес к применению новых методик и, в частности, к ГРС. Начатые 10 лет назад исследования поверхностных явлений переросли теперь в исследования катализитических реакций с помощью ГРС. Интенсивные исследования в области катализа ведутся в Институте химической физики АН СССР и Институте органического катализа и электрохимии АН КазССР (Алма-Ата).

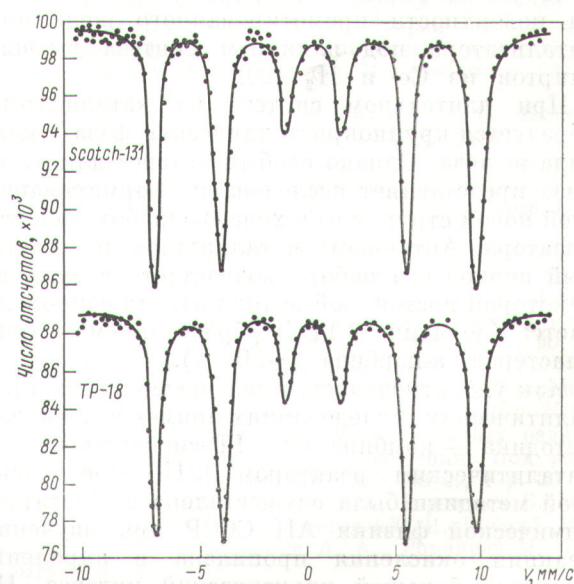


Рис. 4. ГР-спектры двух типов магнитофонной ленты с более ориентированными (TP-18) и менее ориентированными (Scotch-131) частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В последнее время наметились три основных подхода: 1) исследование электронного состояния и структуры катализатора при его модифицировании и промотировании (увеличении каталитической активности с помощью добавок-промоторов); 2) изучение явлений атомных перегруппировок и топохимических превращений при хемосорбции и воздействии на катализатор реакционных смесей; 3) исследование промежуточных состояний, возникающих на поверхности катализатора непосредственно в ходе протекания каталитического процесса.

Установление корреляции между активностью контакта и физическими и физико-химическими свойствами системы (пункт 1) существенно для целенаправленного синтеза новых катализаторов с заданными свойствами. Явления, о которых упоминалось в пункте 2, всегда сопутствуют реальному каталитическому процессу: поверхность и приповерхностные слои кристалла в ходе реакции претерпевают существенные перестройки. Часто бывает так, что неактивный в начальный момент реакции катализатор разрабатывается под действием реакционной смеси и становится активным, образуются высокодисперсные фазы. Все это весьма четко можно проследить с помощью ГРС. Наконец, изучение промежуточных состояний при катализе (пункт 3) может привести к более глубокому пониманию природы элементарного каталитического акта. Например, с помощью ГРС обнаружены фазовые превращения и перестройка поверхности промотированного железного катализатора под влиянием синтеза высших спиртов из Со и H_2 [20].

При длительном синтезе на катализаторе образуется крупнокристаллическая фаза ε -карбида железа. Однако особый интерес для катализа представляет исследование формирования этой новой структуры в ходе «разработки» катализатора. Активность катализатора в начальный период его работы возрастает от нуля до некоторой постоянной величины, что сопровождается (по данным ГРС) образованием мелких кластеров ε -карбида ($\sim 50 \text{ \AA}$).

Как уже отмечалось, в последнее время в каталитических исследованиях применяется новая методика — комбинация ГР-спектрометра с каталитическим реагентом [21]. Постановка этой методики была осуществлена в Институте химической физики АН СССР при изучении реакции окисления пропилена в акролеин, имеющей большой практический интерес. На рис. 5 показано, как изменяется спектр катализатора CoMoO_4 с примесью ^{57}Fe (3%) в про-

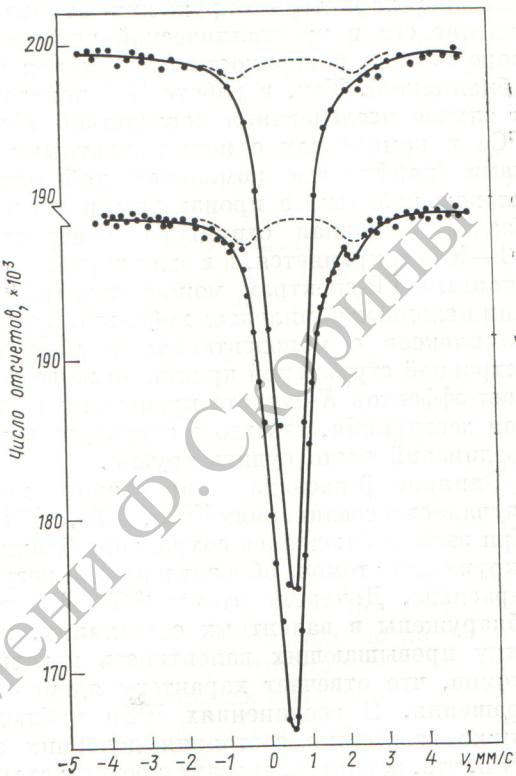


Рис. 5. ГР-спектр CoMoO_4 -катализатора до или после реакции (верхний спектр) и во время реакции (нижний спектр)

цессе каталитической реакции. Изменения в спектре (поверхность катализатора $12 \text{ м}^2/\text{г}$) составили 5%, что уверенно фиксируется и позволяет делать заключения о природе образующихся при катализе промежуточных комплексов. После прекращения реакции катализатор возвращается к исходному состоянию, соответствующему первоначальному спектру.

В обзоре упомянута только часть тех научно-исследовательских институтов и групп, в которых развивается ГРС. В настоящее время в СССР насчитывается 59 научно-исследовательских институтов, в которых ведутся ГР-исследования в области физики твердого тела, химии и биологии, и их число продолжает увеличиваться. Значительный прогресс в области различного применения ГРС в Советском Союзе, увеличение широты охвата проблем, повышение точности спектроскопических данных, рост доли количественных результатов ставят сейчас ГРС в один ряд с такими широко распространенными спектроскопическими методами, как электронный парамагнитный резонанс.

нанс, ядерный магнитный резонанс и т. п., а по некоторым показателям дают возможность превзойти эти методы. Все это позволяет предполагать, что в будущем темпы развития этой сравнительно новой области спектроскопии не снижается и возрастут области ее применения и популярность.

Поступила в Редакцию 23/VI 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гольданский В. И. Эффект Мёссбауэра и его применение в химии. М., «Наука», 1963.
- Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М., «Наука», 1969.
- Иркавев С. М., Кузьмин Р. Н., Опаленко А. А. Ядерный гамма-резонанс. М., изд. МГУ, 1970.
- Химические применения мёссбауэровской спектроскопии. М., «Мир», 1970.
- Бабикова Ю. Ф. и др. «Атомная энергия», 1975, т. 38, вып. 3, с. 138.
- Макаров В. А. Автореф. канд. дисс. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1975.
- Повицкий В. А. и др. «Физ. металлов и металловедение», 1974, т. 38, с. 1095.

- Меньшиков Л. З., Юрчиков Е. Е. ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 190.
- Любутин И. С. Автореф. докт. дисс. М., Ин-т кристаллографии АН СССР, 1974.
- Бартенев Г. М. и др. «Структурная химия», 1973, т. 14, с. 459.
- Серегин П. П. и др. V Международная конференция по мёссбауэровской спектроскопии. Тезисы. Братислава, 3—7 сент. 1973, с. 175.
- Гольданский В. И. и др. Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1974.
- Овсянников Е. А. и др. [11], с. 168.
- Китай А. Г. и др. «Цветные металлы», 1975, № 1, с. 11.
- Малышева Т. В. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии. М., «Наука», 1975.
- Стукан Р. А. Автореф. докт. дисс. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1974.
- Лебедев Р. А. и др. [11], с. 162.
- Мурин А. Н. и др. «Химия высоких энергий», 1972, т. 6, с. 494.
- Крупянский Ю. Ф. и др. Исследование структуры и магнитных свойств лект для видео- и звукозаписи на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с помощью ГРС. Отчет. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1974.
- Аренц Р. А. Автореф. канд. дисс. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1974.
- Максимов Ю. В. и др. «Докл. АН СССР», 1975, т. 221, с. 880.

Новые книги Атомиздата (IV квартал 1975 г.)

Левин В. Е. Ядерная физика и ядерные реакторы. Учебник для техникумов. Изд. 3-е. М., Атомиздат, 1975, 18 л., 80 к.

Галкин Н. П., Зайцев В. А., Серетин М. Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М., Атомиздат, 1975, 15 л., 1 р. 70 к.

Моисеев А. А., Рамзаев П. В. Цезий-137 в биосфере. М., Атомиздат, 1975, 12 л., 1 р. 40 к.

Капустинская К. А., Макареня А. А. Металлы из «камня надежды». М., Атомиздат, 1975, 5 л., 20 к.

Давыдов В. И., Шихов С. Б. Аналитические методы решения уравнений переносов нейтронов. М., Атомиздат, 1975, 6 л. («Физика ядерных реакторов»), 60 к.

Андреев П. А., Гринман М. И., Смолкин Ю. В. Оптимизация теплоэнергетического оборудования атомных электростанций. Под ред. и с предисл. А. М. Петровского. М., Атомиздат, 1975, 15 л., 1 р. 70 к.

Соколов В. А. Генераторы короткоживущих радиоактивных изотопов. М., Атомиздат, 1975, 10 л., 1 р.

Андреев П. А., Гринман М. И., Смолкин Ю. В. Оптимизация теплоэнергетического оборудования атомных электростанций. Под ред. А. М. Петровского. М., Атомиздат, 1975, 15 л., 1 р. 70 к.

Серенсен С. В. Сопротивление материалов усталостному и хрупкому разрушению. Учебное пособие для вузов. М., Атомиздат, 1975, 8 л., 30 к.

Резников Р. С., Сельдяков Ю. П. Промышленные полупроводниковые детекторы. М., Атомиздат, 1975, 5 л., 30 к.

Химия плазмы. Сб. статей. Вып. 2. Под ред. Б. М. Смирнова. М., Атомиздат, 1975, 20 л., 2 р. 20 к.

Михайловский А. Б. Теория плазменных неустойчивостей. Т. I. Неустойчивость однородной плазмы. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., Атомиздат, 1976, 15 л., 1 р. 90 к.

Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. Теория искры. М., Атомиздат, 1976, 20 л., 2 р. 20 к.

Тельдеши Ю., Браун Т., Кирш М. Анализ методом изотопного разбавления (ВНР, 1972). Пер. с англ. Под ред. Ю. В. Яковleva. М., Атомиздат, 1975, 20 л., 2 р. 20 к.

Альтовский Р. М., Панов А. С. Коррозия и совместимость бериллия. М., Атомиздат, 1975, 8 л., 80 к.

Коноплева Р. Ф., Остроумов В. И. Взаимодействие заряженных частиц высоких энергий с германием и кремнием. М., Атомиздат, 1975, 9 л., 90 к.

Вопросы физики защиты реакторов. Сб. статей. Вып. 7. Под ред. А. П. Веселкина, Ю. А. Егорова, С. Г. Цыпина и др. М., Атомиздат, 1975, 20 л., 2 р. 20 к.

Расчет и конструирование радиоизотопных радиационно-химических установок. Справочник. Под ред. Е. Е. Кулиша. М., Атомиздат, 1975, 20 л., 1 р. 20 к. (Авт.: Кулиш Е. Е., Осипов В. Б., Терентьев Б. М., Чистов Е. Д., Ларичев А. В., Брегадзе Ю. И., Рябов Б. И., Гольдин В. А., Каушанский Д. А., Романцев М. Ф., Спрыгаев И. Ф.).