

X-383

19/viii-69

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

P14 - 4457



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

К.Хенниг, Ким Ен

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИЙ ИОНОВ Fe  
В AgCl И NaCl С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА  
МЁССБАУЭРА

1969

P14 - 4457

К.Хенниг, Ким Ен

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИЙ ИОНОВ Fe  
В AgCl И NaCl С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА  
МЁССБАУЭРА

Направлено в "Physica status solidi"

7892/2 чр.

## В в е д е н и е

Кристаллы  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$ , содержащие примеси железа-57, исследованы с помощью эффекта Мёссбауэра в серии работ /1-10/. В некоторых из них /4,10/ обсуждаются эффекты, возникающие в том случае, когда кроме железа в указанных галогенидах имеются анионные примеси. Общее рассмотрение свойств  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$  с примесями можно найти в /11-14/.

Данные о свойствах примесных состояний железа в  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$ , полученные с помощью эффекта Мёссбауэра, и результаты, полученные другими методами (ионная проводимость /15,16/, диэлектрические потери /16,17/, оптическое поглощение /18/, парамагнитный резонанс /19,20,21/ ENDOR /22/), дополняют друг друга.

На рис. 1 приведены модели, в которых ион железа находится в решетке в разных валентных состояниях и с разным окружением. Модель а, в которой одновалентный ион железа замещает катион ( $\text{Fe}^{\bullet x}$ ), предлагает Мюлен /1/ для объяснения найденного им мёссбауэровского спектра. В /1,3-8,11,15,21/ обсуждаются модели б и с, в которых для компенсации избыточного заряда двухвалентного иона железа в узле решетки ( $\text{Fe}^{\bullet\bullet}$ ) катионные вакансии ( $\square^{\bullet}$ ) ассоциированы в направ-  
х) Обозначения по Тельтову /16/.

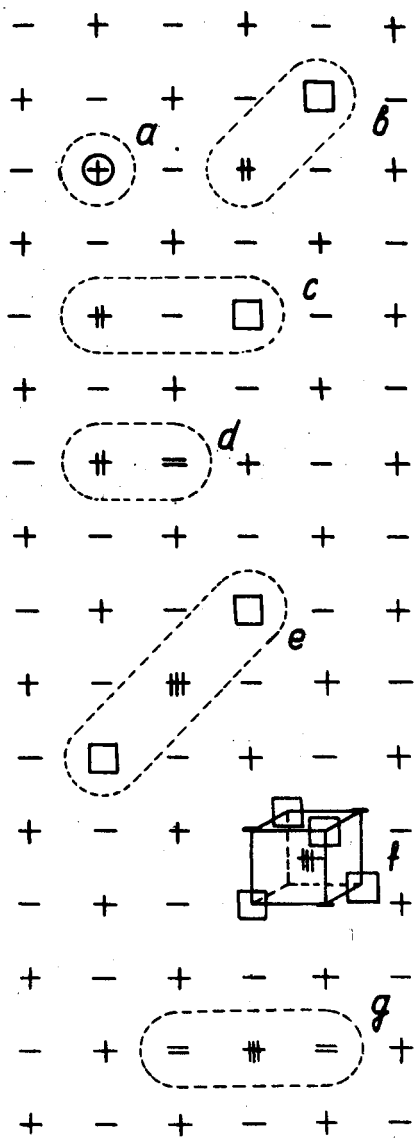


Рис.1. Модели а-г примесных состояний железа в кристаллах AgCl и NaCl . (100) - плоскость с принятым сокращением + ( Ag<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> ), ⊕ (Fe<sup>+</sup>), † (Fe<sup>2+</sup>), ‡ (Fe<sup>3+</sup>), -(Cl<sup>-</sup>), =(O<sup>=</sup>) □(вакансия).

лениях [110] или [100] с  $Fe_0^\cdot$ . Теоретическая работа <sup>/23/</sup> и экспериментальная работа <sup>/24/</sup> являются основными при рассмотрении таких ассоциаций. Компенсация избыточного заряда  $Fe_0^\cdot$  в модели d с помощью двухвалентного примесного аниона  $O_a^\cdot$ ,  $S_a^\cdot$  или  $Se_a^\cdot$  рассматривается в <sup>/4,10,24,25/</sup>. Модель e<sup>x</sup>) трехвалентного иона железа  $Fe_0^{2+} \square_0'$  в NaCl и KCl приведена в <sup>/1,26/</sup>. В <sup>/20,22/</sup> результаты парамагнитного резонанса  $Fe^{+++}$  в AgCl интерпретированы по модели f, в которой трехвалентный ион железа находится в междузлии ( $Fe_0^{+++}$ ) и ассоциирован с четырьмя вакансиями ( $Fe_0^{+++} 4\square_0'$ ). В <sup>/10/</sup> рассматривается модель g ( $Fe_0^{2+} 2O_a^\cdot$ ).

Множество возможных состояний примесей железа является естественным объяснением разнообразия экспериментально наблюдавшихся мёссбауэровских спектров, вид которых зависит от чистоты исходных веществ, условий приготовления, тепловой истории образца и условий измерения. В дальнейшем мы будем рассматривать 6 различных мёссбауэровских спектров, каждый из которых соответствует только одному типу примесного состояния железа. Эти 6 спектров будем обозначать цифрами I + VI. Внешний вид спектров приведен на рис. 2 и 10, а мёссбауэровские параметры - на рис. 3-8.

В <sup>/3,4,5/</sup> спектр I объясняется моделью с (рис. 1), а в <sup>/6-8/</sup> - выпавшей фазой  $CoCl_2$ . Спектр III в <sup>/7,8/</sup> интерпретируется моделями b и c, а в <sup>/1/</sup> - моделью с или e и в <sup>/6/</sup> - суперпозицией моделей b или c и e. Выходом из этой ситуации является объяснение спектра III моделью g и подтверждение интерпретации спектра I, данной в <sup>/3,4,5/</sup> (см. наши сообщения <sup>/9,10/</sup>).

В данной работе приведено подробное изложение экспериментальных данных, кратко описанных в <sup>/10/</sup>, а также ряд новых результатов.

---

x) Направление ассоциации вакансий не определено.

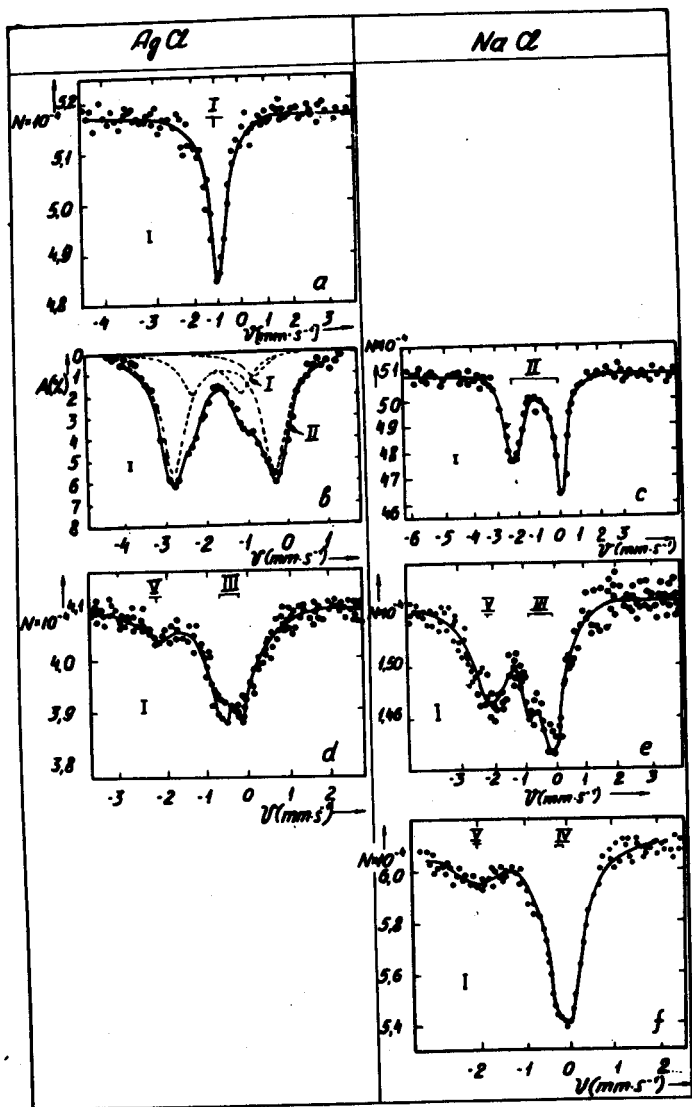


Рис.2. Мёссбауэровские спектры 1 + V железа в AgCl и NaCl при температурах 4°K ( e ), 80°K ( b, c ) и 300°K ( a, d, f ) . Спектр b взят из [4].

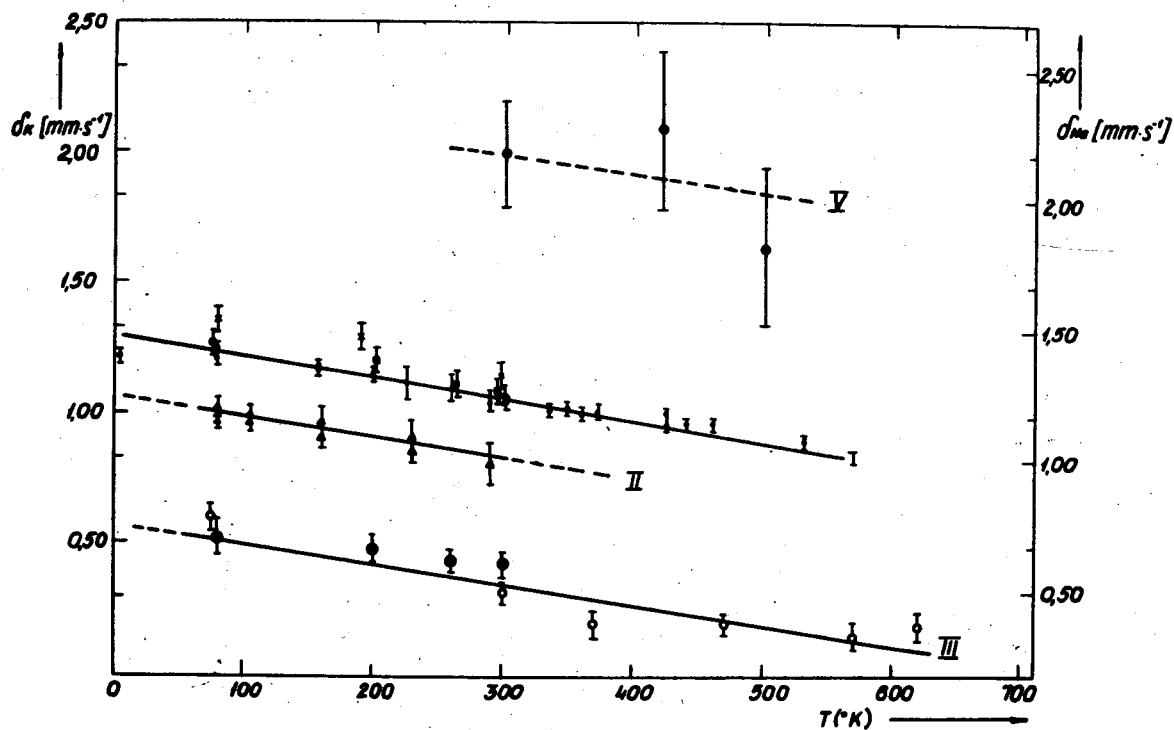


Рис.3. Температурная зависимость изомерного сдвига относительно  $^{57}\text{Co}$  в  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (левая ордината) и  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$  (правая ордината) спектров I, II, III, V в  $\text{AgCl}$ . Экспериментальные точки для спектра I взяты из работы /4/, для II  $\blacktriangle$  - из /4/, для III  $\odot$  - из /77/, для  $\circ$  - из данной работы и для V  $\odot$  - из данной работы.

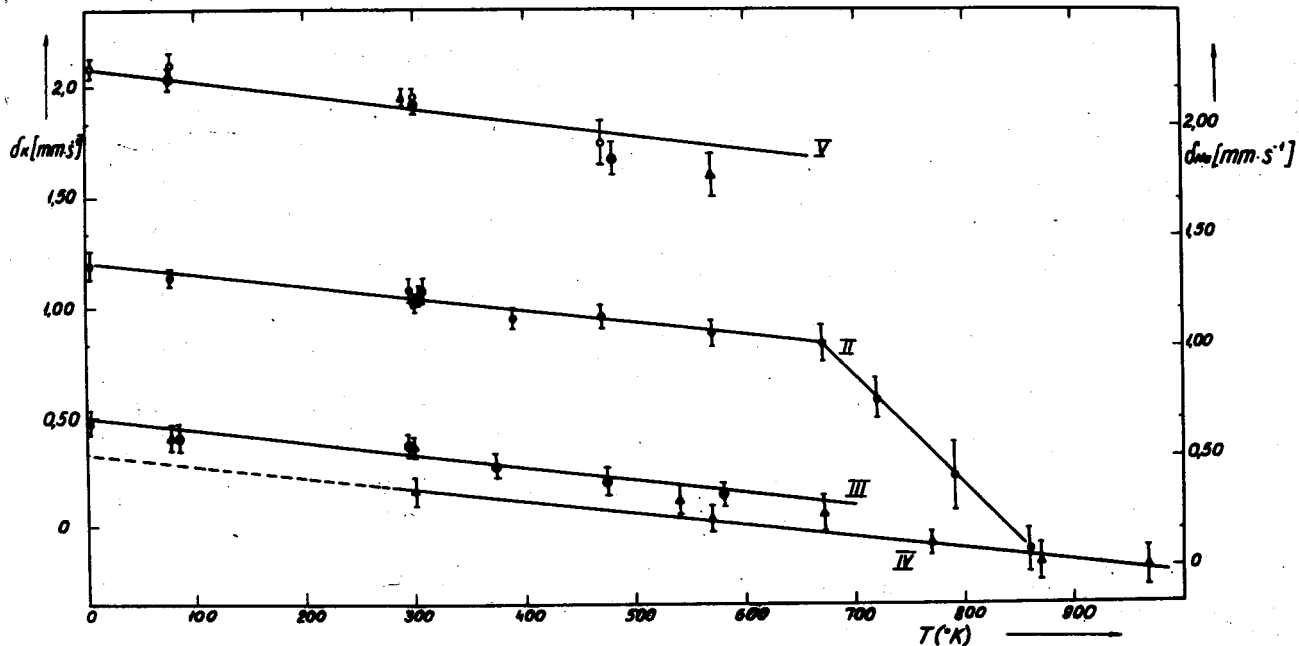


Рис.4. Температурная зависимость изомерного сдвига относительно  $^{57}\text{Co}$  в  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (левая ордината) и  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$  (правая ордината) спектров II-V в  $\text{NaCl}$ .

Экспериментальные точки для II ● - взяты из данной работы, для III ▲ - из данной работы, и  $\text{⊙}$  - из /1/, для IV Δ - из данной работы и для V  $\text{⊙}$  - из /1/,  $\text{○}$  - из данной работы при наличии спектра III,  $\text{⊙}$  - из данной работы при наличии спектра IV.



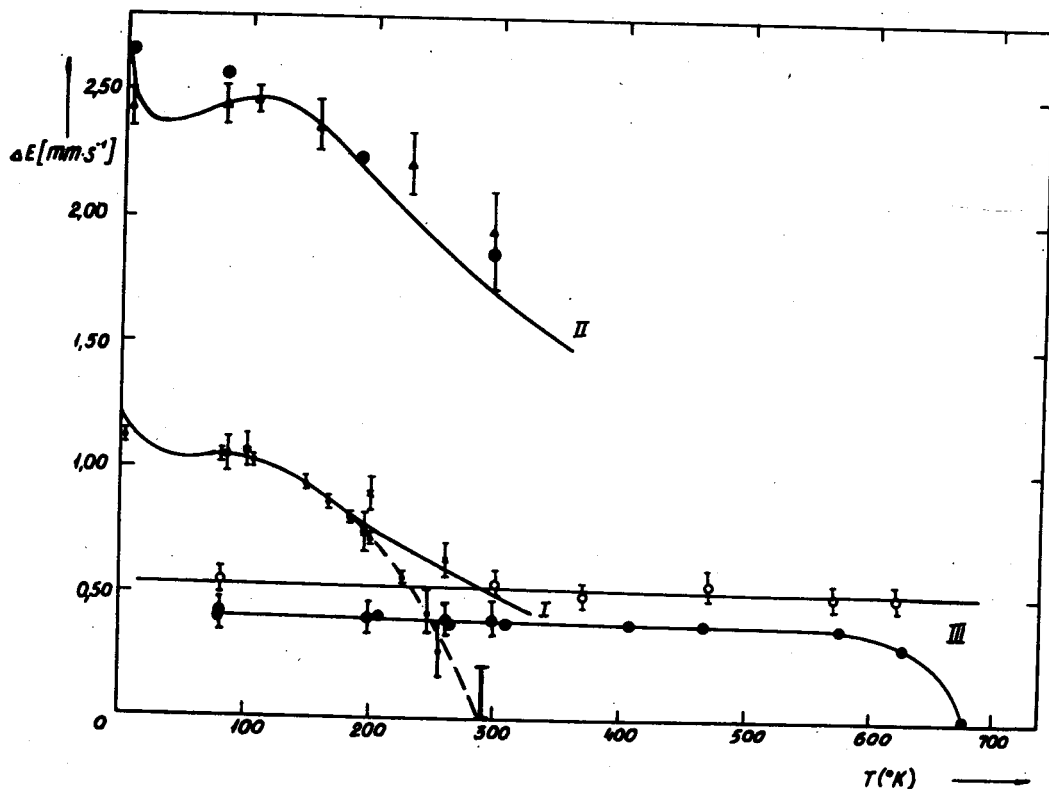


Рис.5. Температурная зависимость квадрупольного расщепления  $\Delta E$  спектра I-III в  $\text{AgCl}$ . Экспериментальные точки для спектра I  $\bullet$  - взяты из /4/,  $\times$  - из /5/,  $\blacksquare$  - из /7/, для II  $\blacktriangle$  - из /4/ и для III  $\circ$  - из данной работы.

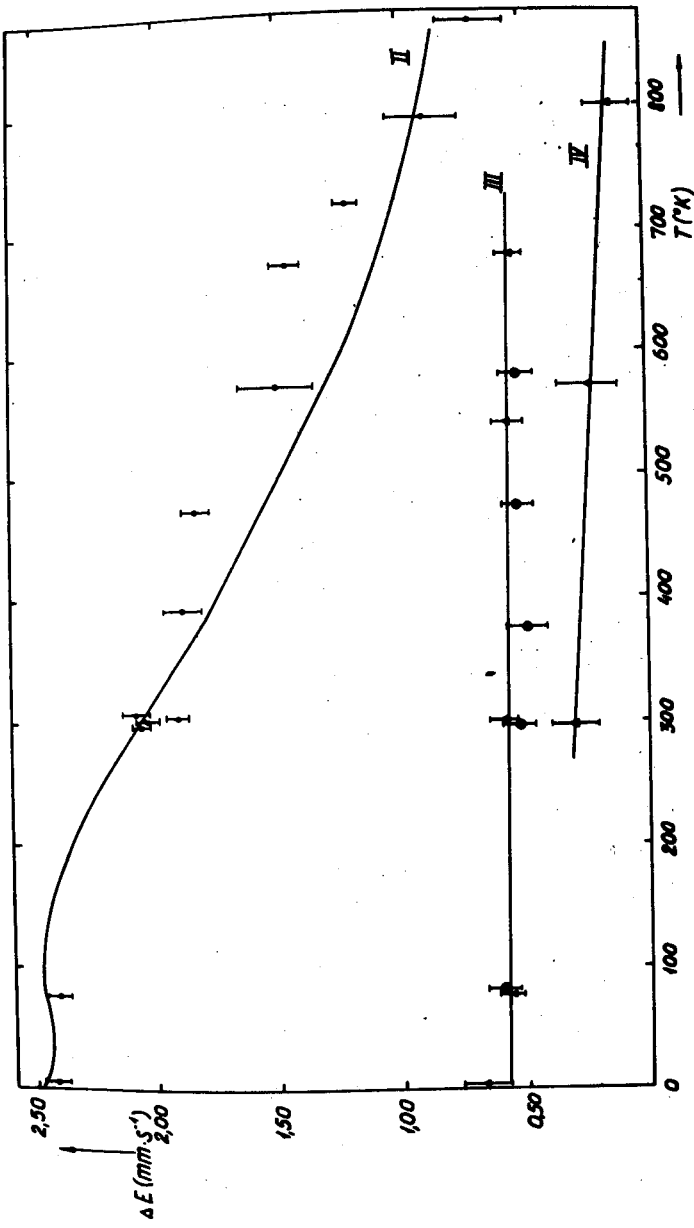


Рис.6. Температурная зависимость квадрупольного расщепления  $\Delta E$  спектра II-IV, в NaCl. Экспериментальные точки для II. ● - из данной работы, для III ● - из /1/ и ▲ - из данной работы и для IV Δ - из данной работы.

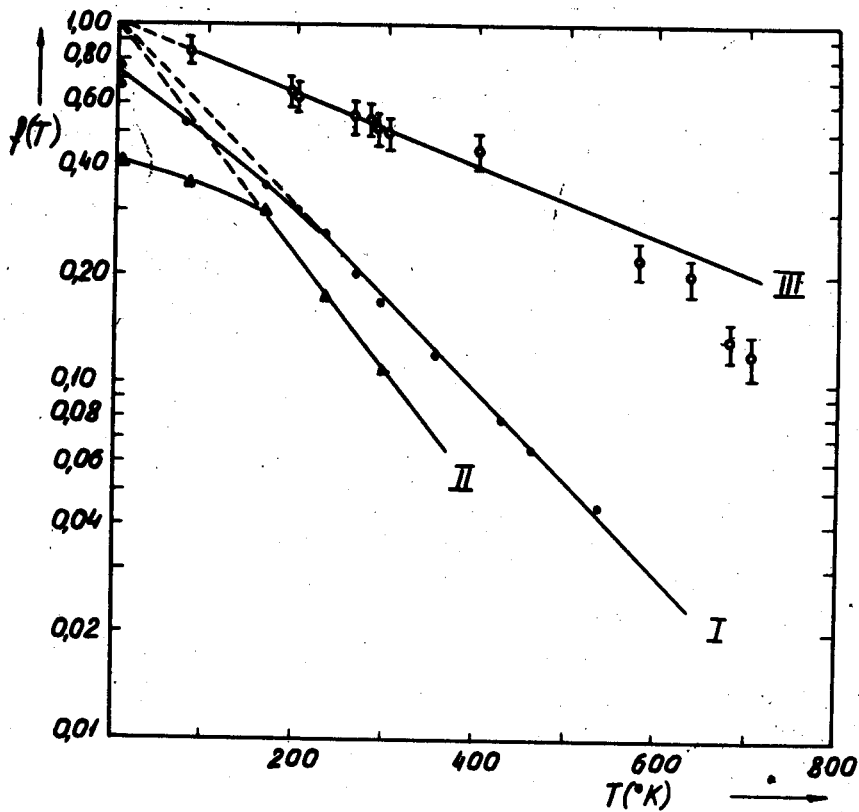


Рис.7. Температурная зависимость фактора Дебая-Валлера  $f$  спектров I-III.  $\text{AgCl}$ . Экспериментальные точки для спектров I взяты из /4/, для II  $\blacktriangle$  - из /4/ и для III  $\odot$  - из /6/ и /7/.

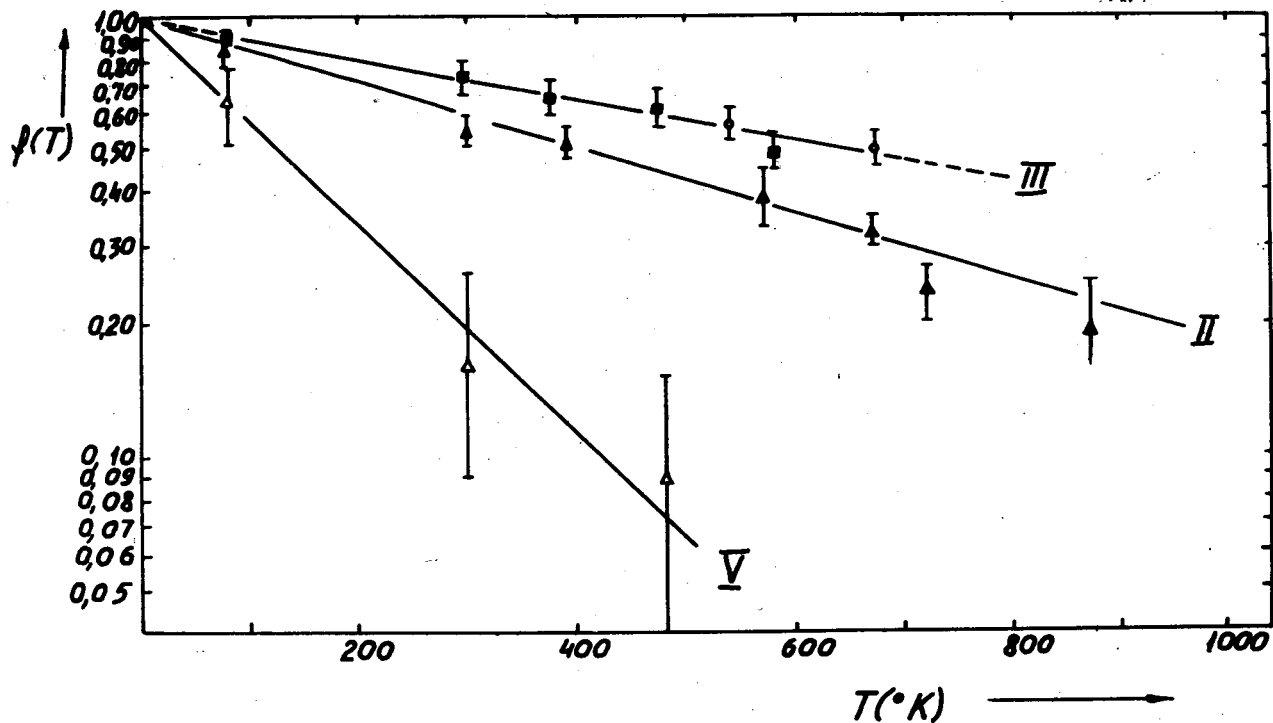


Рис.8. Температурная зависимость фактора Дебая-Валлера  $f$  спектров II, III, V. NaCl. Экспериментальные точки спектра II  $\blacktriangle$  - из данной работы, для III  $\bullet$  - из /1/ и  $\circ$  - из данной работы и для V  $\blacktriangle$  - из /1/.

## 2. Установка и приготовление образцов

Измерения мёссбауэровских спектров были выполнены на электро-механической установке с синусоидальным режимом движения <sup>127/</sup>. Максимальные значения скорости движения поглотителя (или источника) определялись с помощью калибровочного спектра с источником <sup>57</sup>Co в матрице хрома и с поглотителем  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , обогащенным до 70% <sup>57</sup>Fe при известных для этого поглотителя и источника данных положений пиков <sup>128/</sup>. Результаты измерений обрабатывались методом наименьших квадратов в предположении Лоренцовой формы линий спектра на вычислительной машине <sup>127/</sup>. Мёссбауэровские исследования в наших экспериментах были проведены в диапазоне температуры образцов от 4 до 1000°K. Образцы изготовлялись из монокристаллов  $\text{AgCl}^{\text{x)}$  или  $\text{NaCl}$  с содержанием двухвалентных примесных катионов менее  $10^{-4}$  моль %. Для удаления загрязнений с поверхности пластинка  $\text{AgCl}$  травилась в растворе тиосульфата натрия и промывалась в дистиллированной воде и чистом спирте. Образцы  $\text{NaCl}$  также промывались в дистиллированной воде и чистом спирте. <sup>57</sup>CoCl<sub>2</sub> в 4-нормальном растворе HCl наносился на поверхность каждого образца. Далее образцы высушивались при температурах < 40°С и плавилась в кварцевых тиглях в токе чистого гелия. После плавления образцы охлаждались в атмосфере гелия. До измерений мёссбауэровских спектров образцы хранились в гелии или в вакууме. Кроме того, все работы с  $\text{AgCl}$  проводились при красном свете, и образцы хранились в темноте. Концентрация <sup>57</sup>Co, оцененная по активности образцов ( $\approx 1$  мк), не превышала  $10^{-4}$  моль %. В качестве поглотителя использовался  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  толщиной <sup>57</sup>Fe 50 мг·см<sup>-2</sup>, обогащенный <sup>57</sup>Co до 80%. Полуширина линий поглотителя, измеренная с источником <sup>57</sup>Co в Cr при комнатной температуре, составляет  $(0,29 \pm 0,03)$  мм·сек<sup>-1</sup>.

<sup>x)</sup> Кристаллы получены из Института физики кристаллов Немецкой академии наук (Берлин).

### 3. Результаты измерений

#### 3.1. Спектр I

Мёсбауэровский спектр образцов  $\text{AgCl} / ^{57}\text{Co}$  (рис. 2а), приготовленных по способу, описанному в гл. 2, совпал с ранее известным спектром, который мы далее будем обозначать цифрой 1. Спектр характеризуется температурной зависимостью химического сдвига  $\delta$  относительно  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (левая ордината) и  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (правая ордината), квадрупольного расщепления  $\Delta E$  и фактора Дебая-Валлера  $f$ , как показано на рис. 3,5 и 7. Интересно отметить, что плавление  $\text{AgCl}$  вместе с  $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  дает такой же спектр, как введение примесей методом диффузии /3,4,5,7/.

Мы обнаружили, что спектр I после отжига образцов при  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов в атмосфере He с парами  $\text{H}_2\text{O}$  переходит в спектры III и V, которые рассматриваются в разделах 3,3 и 3,5. Чтобы получить атмосферу He с  $\text{H}_2\text{O}$ , He пропускался через воду с температурой  $50^\circ\text{C}$ . Отжиг в чистом He при таких же температурных и временных условиях не ведет к превращению спектра I в спектры III и V. Добиться обратного превращения спектров III и V в спектр I с помощью многочасового отжига образцов в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  нам не удалось.

В  $\text{NaCl}$  с примесью кобальта, внесенной вышеописанным методом, спектр, аналогичный спектру I в  $\text{AgCl}$ , обнаружен не был. При увеличении концентрации Co до  $10^{-3}$  моль % получались спектры II или III и V, но не спектр I.

#### 3.2. Спектр II

Не известный ранее спектр II мы обнаружили в  $\text{NaCl}$ , приготовленном способом, описанным в главе 2. Вид спектра II при  $77^\circ\text{K}$  при-

веден на рис. 2с. Температурная зависимость мёсбауэровских параметров этого спектра в интервале температур от 4 до 900°K изображена на рис. 4,8, и 8. Во время измерений образцы находились в вакууме. Ширина линий обих компонентов  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = (0,48 \pm 0,05)$  мм сек<sup>-1</sup> и отношения их интенсивностей  $A_1/A_2 = 0,7 \pm 0,1$  не зависят от температуры при  $t$  ниже 720°K.

При более высоких температурах расщепление спектра на два компонента исчезает. На температурной зависимости  $\delta$  (рис.4) наблюдается перелом; экспериментальные точки можно описать двумя прямыми с наклонами  $(-6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$  мм·сек<sup>-1</sup> °K<sup>-1</sup>,  $(4 \pm 675^\circ\text{K})$  и  $(-5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$  мм·сек<sup>-1</sup> °K<sup>-1</sup> (700–860°K). Между измерениями при 720, 790 и 870°K (после медленного охлаждения образца в печи) мы проводили контрольные измерения при комнатной температуре и каждый раз получали исходный спектр II. При температурах 770°K и выше наблюдалась только одна плохо разрешенная линия.

Поскольку полуширины  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = (0,48 \pm 0,05)$  мм·сек<sup>-1</sup> в интервале температур от 4 до 720°K постоянны, мы использовали их как дополнительные условия для вычисления значения  $\Delta E$  (рис. 6) при температурах выше 770°K.

Обнаружено интересное подобие поведения спектра II (NaCl) при отжиге в разных атмосферах. Спектр II переходит в спектры III и V после отжига образцов в течение примерно 3-х часов при температуре 700°С в атмосфере He с парами H<sub>2</sub>O или в течение 10 часов при 500°С в воздухе. Нам не удалось получить обратное превращение с помощью отжига в вакууме при 700°С в течение 15 часов.

### 3.3. Спектр III

Как сказано выше, спектр III мы получали в AgCl из спектра I (см. 3.1) и в NaCl из спектра II (см. 3.2). На рис. 2d,e изоб-

ражены виды спектра III в AgCl при 300°K и в NaCl при 4°K и на рис. 3-8 - температурная зависимость параметров  $\delta$ ,  $\Delta E$  и  $f$ . Обозначение спектров III, возникающих в AgCl и NaCl, выбрано одинаковым, т.к. величины  $\delta$  и  $\Delta E$  и температурные зависимости у них (рис. 2-6) совпадают. В обоих кристаллах спектр III обычно сопровождается спектром V (раздел 3.5). (Подобные спектры описаны в /26/ для KCl и примесью кобальта). Если плавление NaCl с  $^{57}\text{CoCl}_2$  (см. гл. 2) происходило при наличии воздуха, то вместо спектра II наблюдались спектры III и V. В NaCl измерение в вакууме при температуре 270°С показало, что спектр III постепенно превращается в другой спектр IV. При этом за 15 часов полного превращения не произошло. При измерении в воздухе при температурах выше 400°С спектр III полностью переходит в спектр IV, при температурах ниже 400°С спектр III в воздухе устойчив. Обратное превращение спектра IV в III также наблюдалось (см. 3.4), поэтому результат отжига NaCl/Co сильно зависит от тепловой истории образца.

### 3.4. Спектр IV

Получение этого спектра полностью описано в 3.3. Спектр IV удалось получить только из спектра III и только в NaCl. При отжиге образца в течение 5 часов в воздухе при 270°С спектр IV полностью превращается в исходный спектр III. В образцах, отожженных в вакууме при  $T > 400^\circ\text{C}$ , спектр IV можно замораживать путем быстрого охлаждения (начальная скорость  $200^\circ\text{C}\ \text{мин}^{-1}$ ) образца до 20°С. При медленном охлаждении в вакууме при комнатной температуре наблюдалась суперпозиция спектров III и IV. Вид спектра IV показан на рис. 2 f, температурная зависимость  $\delta$ ,  $\Delta E$  и  $f$  - на рис. 4, 6, 8. Величины  $\Delta E$  на рис. 6 вычислены, как указано в разделе 3.2.



### 3.5. Спектр V

Этот спектр возникает вместе со спектром III в  $\text{AgCl}$  и со спектром III и IV в  $\text{NaCl}$ . При превращении спектров III и IV заметных изменений спектра V не наблюдалось. Рис. 2 d, e и f показывают вид спектра V, а рис. 3, 4, 6 и 9 — температурную зависимость изомерного сдвига  $\delta$ , фактора  $f$  и ширины  $\Gamma$ . Отношение интенсивностей спектров V и III(IV) зависит от скорости охлаждения образцов. Интенсивность спектра V возрастает с повышением скорости охлаждения образца после отжига, переводящего спектр I(II) в спектр III. Наибольшая интенсивность спектра V (рис. 2e) была получена при начальной скорости охлаждения  $200^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Во всех опытах полученная интенсивность спектра V была меньше интенсивности спектра III и интенсивность спектра V в  $\text{NaCl}$  была больше интенсивности этого спектра в  $\text{AgCl}$ . Спектр V имеет более резкую температурную зависимость  $f$ , чем остальные спектры.

### 3.6. Спектр VI

Спектр VI возникает после плавления в атмосфере водорода образца  $\text{NaCl}$ , обладающего спектрами III и V (рис. 10). Положение крайних пиков на рис. 10 показаны при  $77^\circ\text{K}$  ( $-5,35 \pm 0,05$ ), ( $-3,10 \pm 0,10$ ), ( $+3,15 \pm 0,10$ ) и ( $+5,35 \pm 0,05$ )  $\text{мм}\cdot\text{сек}^{-1}$  относительно  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При комнатной температуре положения этих пиков не изменились. При плавлении образца со спектром VI в атмосфере хлора полностью восстанавливаются исходные спектры III и V.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Спектр I

Поскольку спектр I (AgCl) служит исходным спектром для получения спектров III и V, интерпретация его в разных работах различна (гл. 1). Здесь мы кратко изложим главные аргументы в пользу модели  $Fe_c \square_c$  (рис. 1 с). Теоретическая зависимость квадрупольного расщепления от температуры для этой модели вычислена в <sup>/4/</sup> по теории, изложенной в <sup>/29/</sup>, и согласуется с опытом при температурах ниже 200°K, рис. 5. Исчезновение квадрупольного расщепления при  $\approx 300^\circ K$  (пунктирная кривая на рис. 5) объясняется в <sup>/3/</sup> и <sup>/4/</sup> достаточно быстрым движением вакансии вокруг катиона  $Fe_c$ . При этом предполагается, в согласии с известным поведением двухвалентных катионов в AgCl и NaCl <sup>/11/</sup> и  $Co^{++}$  в AgCl <sup>/21/</sup>, что ион  $Co^{++}$  находится в узле решетки и ассоциирован с вакансией. Кроме этого предполагается, что после распада кобальта ядро железа тоже находится в двухвалентном зарядовом состоянии. С помощью теории вращательного сужения линий ядерного магнитного резонанса указанное исчезновение интерпретируется убедительно <sup>/30/</sup>. Проверка этих предположений измерениями с кристаллами, содержащими примеси  $^{57}Fe$ , подтвердила их правильность <sup>/19/</sup>.

Аналог спектра I в NaCl ни нами, ни другими авторами <sup>/1,2/</sup> не наблюдался. Чтобы обосновать это утверждение, рассмотрим, какие параметры ожидаются для спектра I в NaCl, соответствующего центру  $Fe_c \square_c$  в AgCl. Величина изомерного сдвига спектра I в NaCl должна быть сравнимой с величиной изомерного сдвига спектра I в AgCl вследствие идентичности первой координационной сферы, постоянных решеток и степени ковалентности обоих хлоридов <sup>/31/</sup>. Поскольку изомерный сдвиг  $Fe^{++}$  в разных типах хлоридов, например, AgCl

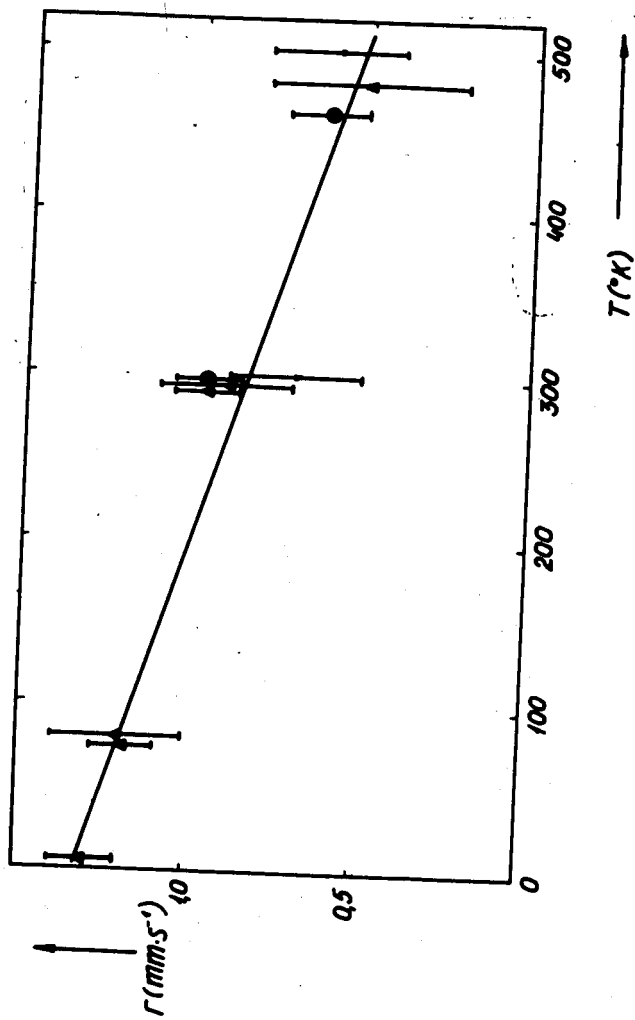


Рис. 9. Температурная зависимость ширины линии спектра V. Экспериментальные точки для NaCl,  $\Delta$  - взяты из [1],  $\Delta$  - из данной работы при наличии спектра III,  $\bullet$  - из данной работы при наличии спектра IV и для AgCl  $\bullet$  - из данной работы.

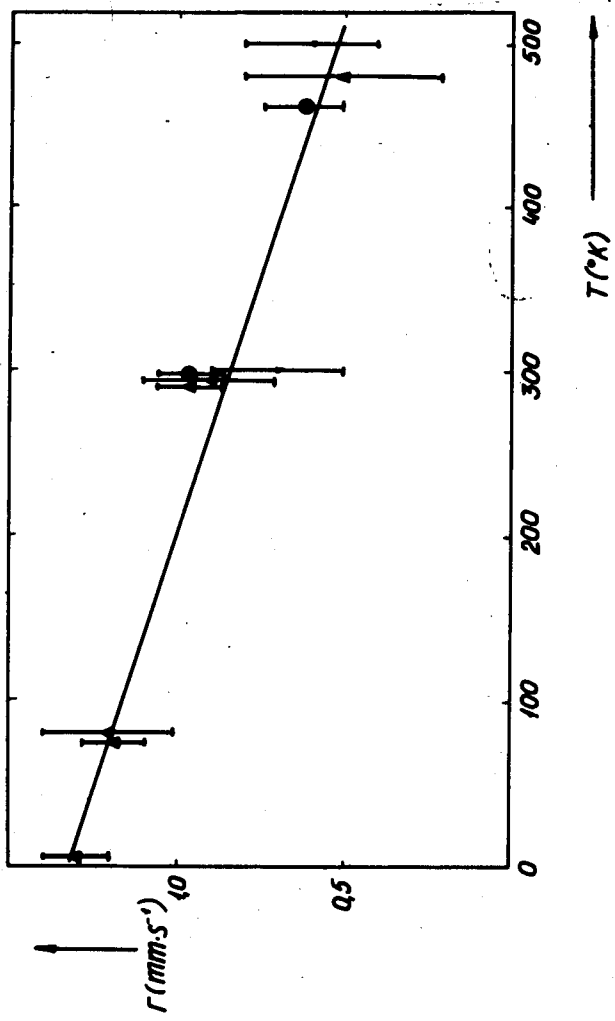


Рис.9. Температурная зависимость ширины линии спектра V. Экспериментальные точки для NaCl,  $\Delta$  - взяты из /1/,  $\blacktriangle$  - из данной работы при наличии спектра III,  $\bullet$  - из данной работы при наличии спектра IV и для AgCl  $\circ$  - из данной работы.

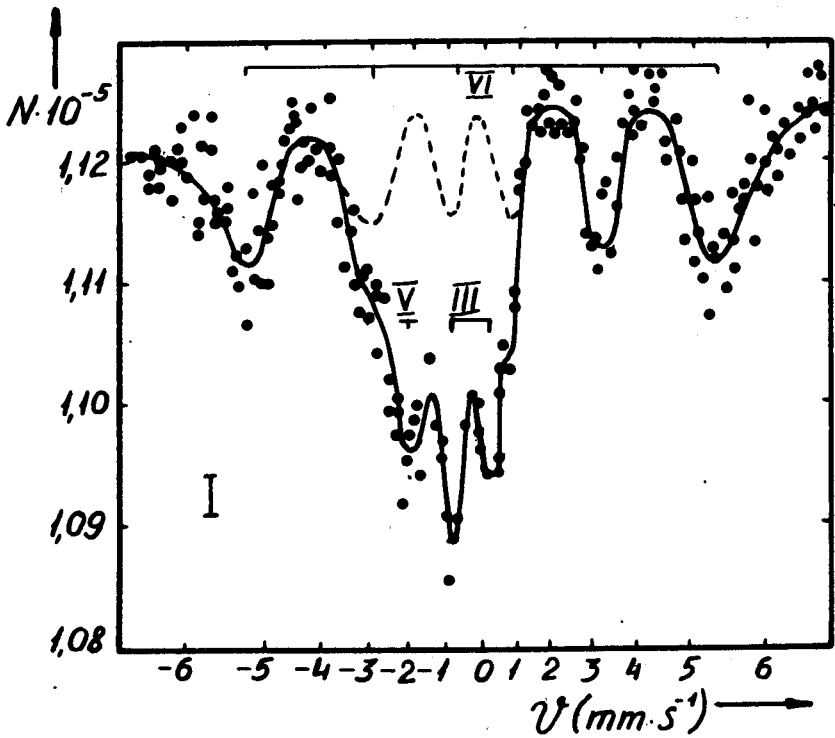


Рис.10. Вид спектров III , V и VI в NaCl.

спектр I,  $\text{CoCl}_2$  <sup>/2/</sup>,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>/32/</sup> и в других различается только на 20%, разумно предполагать, что и в данном случае разница между сдвигами в  $\text{AgCl}$  и в  $\text{NaCl}$  составляла бы не больше 20%. Без влияния эффекта сужения величина квадрупольного расщепления спектра I в  $\text{NaCl}$  должна быть тоже приблизительно равной этой величине в  $\text{AgCl}$  по тем же причинам, что и для изомерного сдвига. Так как энергия активации центра I в  $\text{NaCl}$  больше, чем в  $\text{AgCl}$  <sup>/11/</sup>, можно заключить, что влияние эффекта сужения на  $\Delta E$  в  $\text{NaCl}$  происходит при более высоких температурах, чем в  $\text{AgCl}$ . Это значит, что величина  $\Delta E$  для температур ниже  $\approx 150^\circ\text{K}$  должна быть одинаковой как для  $\text{AgCl}$ , так и для  $\text{NaCl}$ . Можно оценить температуру  $T_a$ , при которой в  $\text{NaCl}$  сужение имело бы место (см. раздел VI в <sup>/4/</sup>). Для энергии активации  $M_{nc}^{\cdot\cdot} \square_{\cdot\cdot}^{\cdot}$   $E = 0,5-0,8$  эв, взятой из <sup>/24/</sup>, получается  $T_a \approx 400-550^\circ\text{K}$ . Известно, что энергии активации двухвалентных ионов металлов группы железа в  $\text{NaCl}$  <sup>/13/</sup> для этой оценки существенно не различаются.

Сравнение температурной зависимости изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений спектра в I в  $\text{AgCl}$  с соответствующими характеристиками спектров III, IV и V, наблюдавшихся в  $\text{NaCl}$ , не обнаруживает необходимого совпадения данных.

С другой стороны, исследования ионной проводимости  $\text{NaCl}$  <sup>/11/</sup> показывают, что образование ассоциаций  $M_{nc}^{\cdot\cdot} \square_{\cdot\cdot}^{\cdot}$  является основным путем компенсации избыточного заряда двухвалентных примесей  $M_{nc}^{\cdot\cdot}$ . Ассоциация  $\text{Co}_{\cdot\cdot}^{\cdot} \square_{\cdot\cdot}^{\cdot}$  в  $\text{NaCl}$  прямо наблюдалась в <sup>/33/</sup>. Для объяснения этого противоречия существуют две возможности: либо исходные монокристаллы содержат другие примеси, которые препятствуют образованию вакансий и ассоциируют с  $\text{Co}_{\cdot\cdot}^{\cdot}$ , либо в процессе изготовления кристаллов в них такие примеси попадают. Поскольку даже при увеличении концентрации кобальта до  $10^{-3}$  моль % спектр I в  $\text{NaCl}$  мы не

нашли, кажется разумным считать, что вторая причина более существенна.

Мы и авторы работ /1,2,26/ наносили раствор  $\text{CoCl}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  (глава 2) на поверхность кристаллов и испаряли  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  при температурах ниже  $40^\circ\text{C}$ . Важно, что  $\text{NaCl}$  растворяется в этом растворе, а  $\text{AgCl}$  нет. При испарении  $\text{OH}^-$  остается в  $\text{NaCl}$  так же, как это происходит при приготовлении кристаллов  $\text{NaCl}$  из водяного раствора /34/. Весьма вероятно, что  $\text{Co}$  при испарении связывает соответствующее его концентрации количество ионов  $\text{OH}^-$ . Разумно предполагать далее, что  $\text{OH}^-$  при тепловой обработке диссоциирует на  $\text{O}^=$  и  $\text{H}^+$ .  $\text{O}^=$  может компенсировать избыточный заряд кобальта (4.2), а  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  образуют молекулу  $\text{HCl}$ , которая может исчезать из решетки. Таким образом, условия введения  $\text{Co}$  в  $\text{NaCl}$  в нашей работе и в /1,2,26/ таковы, что ассоциация  $\text{Co} \cdot \square_{\text{Cl}}$  не образуется. Вместо нее возникает ассоциация с кислородом.

#### 4.2. Спектр II

Спектр II нами детально исследовался в  $\text{NaCl}$ . При температурах ниже  $700^\circ\text{K}$  наклон изомерного сдвига  $(-6,5 + 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  (раздел 3.2) совпадает с наклоном  $-7,3 \cdot 10^{-4} \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  /35/ релятивистского сдвига для температур  $T > \Theta_{\text{D}}$  ( $\Theta_{\text{D}}$  - температура Дебая).

Величина изомерного сдвига и квадрупольного расщепления при  $300^\circ\text{K}$  типична для двухвалентного иона железа в ионных соединениях /36/. Зависимость квадрупольного расщепления от температуры (рис. 6) для железа в состоянии  $^5\text{D}(3\text{d}^6)$  можно вычислить по формуле, данной в /29/

$$\Delta E = \frac{2}{7} e^2 Q (1-R_0) \langle r^{-3} \rangle_0 a^2 F(\Delta, a^2, \lambda_0, T) \\ = 5,6 a^2 F(\Delta, a^2, \lambda_0, T) \quad [\text{мм} \cdot \text{сек}^{-1}], \quad (1)$$

где  $e$  - заряд электрона,  $Q$  - квадрупольный момент возбужденного состояния ядра железа,  $(1-R_0)$  - фактор Штернхеймера,  $\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_0$  - градиент электрического поля в ядре, вызванный шестым  $d$ -электроном,  $\lambda = a^2 \lambda_0$ ;  $\lambda_0, \lambda$  - постоянные спин-орбитальной связи свободного и связанного иона,  $\Delta$  - расстояние между нижними уровнями  $^5D$  состояния  $|xy\rangle$  и  $|xz\rangle, |yz\rangle$  в аксиальном поле.

Для значений  $a^2$  в интервале  $0,8 + 1,0^{/2\theta/}$  теоретическая кривая идет через экспериментальные точки при  $300^\circ\text{K}$  при  $\Delta = 275 + 45$  (рис. 6).

Так как кислород непосредственно участвует в образовании спектра II, мы предлагаем для объяснения этого спектра нейтральную модель  $d$  (рис. 1,  $\text{Fe}_0^+ \text{O}_a^-$ ) и считаем, как и в 4.1, что уже  $\text{Co}$  образует этот центр.

При сравнении моделей, соответствующих спектрам I и II, следует подчеркнуть, что в случае II анион  $\text{O}^-$  находится в 2 раза ближе к иону железа, чем вакансия в модели для спектра I. Это приводит к увеличению кристаллического поля в ионе железа. Поэтому для спектра II ожидается возрастание  $\Delta$  и величины наблюдавшегося квадрупольного расщепления. Такое возрастание действительно наблюдается для  $\text{AgCl}$  (см. рис. 5) и для спектра I  $\Delta = 100 \text{ см}^{-1 /4/}$ .

Спектр II в  $\text{AgCl}$  исследован в работе <sup>/4/</sup> и характеристики  $\delta$  и  $\Delta E$  у него весьма близки к соответствующим характеристикам спектра II в  $\text{NaCl}$  в широком температурном интервале. Это позволяет нам считать, что спектры II в обоих кристаллах соответствуют одной и той же модели.



Температурная зависимость квадрупольного расщепления спектра  $\Pi$  в  $\text{AgCl}$  (рис. 5) описывается параметрами  $a^2=1$  и  $\Delta = 230\text{см}^{-1/4/}$ . Множители  $f$  спектра  $\Pi$  в  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$  (рис. 7, 8) явно различаются вследствие разных колебательных свойств обоих хлоридов. Дебаевские температуры  $\Theta_D^* = 308^\circ\text{K}$  для  $\text{NaCl}$  <sup>/37/</sup> и  $\Theta_D^* = 183^\circ\text{K}$  для  $\text{AgCl}$  <sup>/38/</sup> были определены из температурной зависимости теплоемкости этих веществ. Несмотря на условность применения в этом случае дебаевской модели <sup>/39/</sup>, кажется очевидным, что "мёссбауэровские  $\Theta_D^M$ " для железа, замещающего  $\text{Na}$  или  $\text{Ag}$ , также должны сильно различаться. Действительно, обработка зависимости  $f(T)$  в дебаевском приближении дает  $\Theta_D^M = 280^\circ\text{K}$  и  $\Theta_D^M = 130^\circ\text{K}$  <sup>/4/</sup> для железа в  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  соответственно. Этот результат является подтверждением того, что железо замещает катионы в рассматриваемых хлоридах.

При температурах выше  $700^\circ\text{K}$  изомерный сдвиг спектра  $\Pi$  в  $\text{NaCl}$  проявляет поразительную особенность. Наклон кривой (рис. 4) для температур выше  $700^\circ\text{K}$  в 8 раз больше, чем наклон кривой ниже  $700^\circ\text{K}$  (раздел 3.2). Нам кажется возможным предположить, что при температурах выше  $700^\circ\text{K}$  происходит изменение валентного состояния иона железа, а именно, двухвалентное железо превращается в трехвалентное. Особое поведение квадрупольного расщепления при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  (рис. 6) менее заметно, но не противоречит предположению о превращении центра  $\Pi$  при  $t$  выше  $700^\circ\text{K}$  в другой трехвалентный центр. На наш взгляд, такое превращение происходит в два этапа следующим образом: а) центр  $\text{Co}^{++}\text{O}^-$  отдает электрон в окружающую решетку; б) этот электрон образует  $F^-$  - центр с анионной вакансией, возникающей при рождении дефектов по Шоттки.

В пользу предлагаемого механизма говорит то обстоятельство, что концентрация дефектов по Шоттки в  $\text{NaCl}$  сравнивается с концентрацией кобальта в образцах в той же области температур, где на-

блюдается обсуждаемый переход /14/. Концентрация дефектов быстро увеличивается с повышением температуры, что позволяет объяснить малость температурного интервала, в котором происходит переход. Существование F-центров при рассматриваемых температурах установлено /40/. Для обратимости превращения необходимо, чтобы энергия активации процесса а) была не намного меньше, чем для процесса б).

При этом мы предполагаем, что не происходит заметной диссоциации центра II. Основанием для такого допущения служит эксперимент /24/, в котором при  $700^{\circ}\text{K}$  не обнаружено диссоциации центра  $\text{Mn}^{2+}$  с точностью 10%.

Отметим, что наша интерпретация высокотемпературного поведения  $^{57}\text{Co}$  в  $\text{NaCl}$  похожа на интерпретацию системы  $^{57}\text{Co} - \text{CoO}$  /41,42/.

### 4.3. Спектр III

Так же как и в работах /1,7,8/ этот спектр мы наблюдали в кристаллах  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Однако из-за существования разных интерпретаций этого спектра (глава 1) мы рассмотрим его подробно. Из сравнения полученных нами величин химического сдвига и квадрупольного расщепления и их температурной зависимости с систематическими данными в /36/ и при учете ионного характера связи в этих хлоридах следует, что ион железа находится в трехвалентном состоянии  $^6\text{S} (3d^5)$ . Температурная зависимость множителя  $f(T)$  спектра III в  $\text{AgCl}$  (рис. 7) отличается от  $f(T)$  спектров I и II. Обе полученные для спектра III температуры Дебая  $\Theta_D^M(\text{AgCl}) = 240^{\circ}\text{K}$  и  $\Theta_D^M(\text{NaCl}) = 350^{\circ}\text{K}$  больше, чем температуры  $\Theta_D^*$ , взятые из измерений по удельной теплоте  $183^{\circ}\text{K}$  ( $\text{AgCl}$ ) и  $308^{\circ}\text{K}$  ( $\text{NaCl}$ ) (раздел 4.2). Для спектров I и II температуры Дебая  $\Theta_D^M$ , полученные из температурной зависимости фактора  $f$ , меньше, чем температуры, измеренные по удельной теплоте (4.3).

Спектр III возникает из спектра I в AgCl и из спектра II в NaCl с помощью отжига в атмосфере He с H<sub>2</sub>O или в воздухе (раздел 3.3), что показывает непосредственное влияние H<sub>2</sub>O на образование спектра III. Так как спектры I и II (в NaCl при температурах меньше 700°K) возникают после распада Co<sup>++</sup>, по-видимому, разумно предполагать, что для возникновения иона Fe<sup>+++</sup> необходимо присутствие Co<sup>+++</sup>. Значит вследствие проникновения H<sub>2</sub>O в решетку Co<sup>++</sup> переходит в Co<sup>+++</sup> и образуется нейтральный, стабильный ниже 600°K центр III.

Перечисленные опытные данные заставляют нас искать нейтральную модель с Co<sup>+++</sup>, ассоциированным с кислородом и (или) вакансиями. Критерием для отбора модели может служить величина квадрупольного расщепления. Наличие квадрупольного расщепления спектра III заставляет отказаться от модели f рис. 1, которая найдена в AgCl /22/.

Для ионов железа в состоянии <sup>6</sup>S(3d<sup>5</sup>) квадрупольное расщепление ΔE<sub>th</sub> связано с градиентом электрического поля решетки по формуле, данной в /43/,

$$\Delta E_{th} = \frac{1}{2} e^2 q' Q (1 - \gamma_{\infty}) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

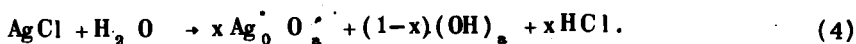
где e - заряд электрона, eq' = V<sub>zz</sub> - градиент внешнего поля в ядре, Q - квадрупольный момент первого возбужденного состояния ядра железа, (1 - γ<sub>∞</sub>) - фактор антиэкранирования

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}; \quad (|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|), \quad (3)$$

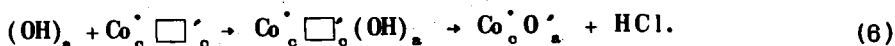
V<sub>xx</sub>, V<sub>yy</sub>, V<sub>zz</sub> - компоненты диагонализированного тензора градиента электрического поля. Полагая Q = 0,29 барн /29/, γ<sub>∞</sub> = -0,14 /44/ и

постоянные решеток  $5,64 \text{ \AA}$  ( $\text{NaCl}$ ) и  $5,58 \text{ \AA}$  ( $\text{AgCl}$ ) <sup>31/</sup>, мы вычислили в приближении точечных зарядов  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  и величины  $\Delta E_{th}$  при  $300^\circ\text{K}$  для 9 нейтральных центров, показанных в табл.1. Для сравнения наблюдаемого квадрупольного расщепления (рис. 4) и  $\Delta E_{th}$  необходимо ввести поправки на электронную и ионную поляризацию ассоциаций. Электронную поляризацию можно описать при помощи эффективного заряда ионов. Для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sup>45/</sup> и  $\text{NaCl}$  <sup>37/</sup> его величина = 0,7. Ионная поляризация ограничена величинами ионных радиусов рассматриваемых ионов  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{O}^-$  <sup>31/</sup>. Такие поправки изменяют  $\Delta E_{th}$  не более, чем на  $\pm 30\%$ . На основе такой оценки квадрупольного расщепления можно заключить, что только модели  $A_5$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  являются приемлемыми для описания экспериментальных данных  $\Delta E(\text{AgCl}) = (0,49 \pm 0,05) \text{ мм}\cdot\text{сек}^{-1}$ ,  $\Delta E(\text{NaCl}) = (0,55 \pm 0,05) \text{ мм}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Поскольку спектр III получается из спектра II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), нам кажется целесообразным предполагать, что ассоциация только с кислородом как в  $A_5$  вероятнее, чем одновременная ассоциация с кислородом и вакансиями как в  $B_2$  и  $B_3$ . Кроме этого, считаем модель  $A_5$  более предпочтительной из-за ее более высокой симметрии по сравнению с моделями  $B_2$  и  $B_3$ . И, наконец, модель  $A_5$ , по-видимому, является более подходящей для обеспечения больших значений  $\Theta_D^M$  и слабой температурной зависимости  $f(T)$ , хотя здесь проведение количественных расчетов затруднительно. (Для объяснения спектра III, найденного в <sup>28/</sup>, предлагаем ту же самую модель).

Исходя из вышеописанных экспериментов превращения спектров I и II в III и IV, процесс образования центра III при высоких температурах в  $\text{AgCl}$  и  $\text{NaCl}$  можно представить себе следующим образом. Возможно, что на поверхности  $\text{AgCl}$  происходит реакция частичной диссоциации водяного пара и образование  $\text{Ag}_0$ ,  $\text{O}_2$ ,  $(\text{OH})_n$  и  $\text{HCl}$ :

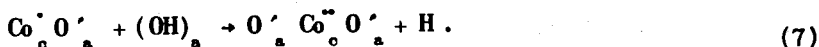


HCl частично испаряется с поверхности и частично растворяется в решетке. Далее можно написать реакцию образования центра II (см. также 4.1):



HCl образуется в двойной вакансии и может исчезнуть из решетки.

Если концентрация  $\text{OH}^-$  в решетке больше концентрации  $\text{Co}_0^{\cdot} \square_0^{\cdot}$ , тогда возможно, что  $\text{Co}_0^{\cdot} \text{O}_a^{\cdot}$  реагирует дальше с  $(\text{OH})_a$  с образованием центра III:



Атомарный водород реагирует с ионом серебра и возникает металлическое серебро и HCl и



Это объясняет одновременное образование только трех- и одновалентных ионов железа центров III и V (см. 4.5), некубическую симметрию центра V и тот факт, что интенсивность спектра V всегда меньше интенсивности спектра III (3.5).

Для NaCl происходили бы аналогичные реакции. Следует только  $\text{Ag}_0^{\cdot} \text{O}_a^{\cdot}$  заменить ассоциацией  $\text{O}_a^{\cdot} \square_a^{\cdot}$  и иметь в виду, что в NaCl

образуется  $H_2$  кроме  $Co_2(OH)_2$ , потому что реакция  $H$  с  $Na$  вряд ли существует /34,48/.

#### 4.4. Спектр IV

Превращение спектра III в спектр IV при высоких температурах образца, находящегося в вакууме (или в воздухе при более высоких температурах, чем в вакууме), указывает на диссоциацию центра III (раздел 3.4).

Допустим, что  $Co^{2+}2O_a'$  диссоциирует на  $Co^{2+}O_a'$  и  $O_a'$ . Тогда можно ожидать, что квадрупольное расщепление для  $Co^{2+}O_a'$  будет равно половине квадрупольного расщепления для  $Co^{2+}2O_a'$ . Это согласуется с экспериментальными данными (рис. 6).

Для объяснения обратного превращения спектра IV в III при охлаждении или отжиге (3.3 и 3.4) следует иметь в виду, что при отжиге в вакууме кислород плохо диффундирует из-за отсутствия анионных вакансий и при охлаждении образца до  $300^\circ K$  не успевает ассоциировать с  $Co^{2+}O_a'$ . При отжиге в воздухе в решетке существует избыточный кислород и связанные с ним анионные вакансии. Поэтому диффузия кислорода идет достаточно быстро, и он при охлаждении успевает ассоциировать с  $Co^{2+}O_a'$ .

Интересно отметить, что образование заряженного центра  $Co^{2+}O_a'$  происходит не только вследствие диссоциации центра III, но и вследствие превращения  $Co^{++} \rightarrow Co^{+++}$  (центра II) при высоких температурах (см. 4.2). Этот процесс виден из температурной зависимости изомерного сдвига спектров II и IV на рис. 4.

#### 4.5. Спектр V

Этот спектр, наблюдаемый вместе со спектром III в  $AgCl$  и III и IV в  $NaCl$ , по изомерному сдвигу и ширине линии не совпадает

с любым компонентом других спектров. Поэтому мы объясняем эту линию так же, как это делается в работе <sup>1/</sup> для NaCl, — на основе ее изомерного сдвига (рис. 3а) с помощью  $3d^7$  — конфигурации железа. Существование  $Fe^+$  в  $MgO$  <sup>147/</sup> наблюдалось с помощью эффекта Мессбауэра и в  $NaF$  <sup>148/</sup> по методу парамагнитного резонанса.

Очень интересно, что ширина линии спектра V уменьшается в интервале температур от 4 до  $500^\circ K$  в 2,6 раза и что спектр V наблюдался только вместе со спектрами III и IV трехвалентного железа. Изменение ширины линии указывает на существование неразрешенного квадрупольного расщепления, которое с повышением температуры уменьшается вследствие изменения распределения d-электронов на уровнях расщепленного F-состояния конфигурации  $3d^7$ . Это значит, что  $Co^+$  находится не в кубической симметрии. Температурную зависимость квадрупольного расщепления можно грубо оценить, если обратить внимание на то, что при  $500^\circ K$  ширина линии соответствует нашей аппаратурной ширине. Тогда величина квадрупольного расщепления меняется линейно от  $(0,6 \pm 0,1)$  мм·сек<sup>-1</sup> при  $4^\circ K$  до нуля при  $500^\circ K$ . (рис. 6). Нам кажется возможным интерпретировать спектр V ассоциацией  $Co(OH)_2$ . Пути образования этой ассоциации были рассмотрены в (4,3).

#### 4.6. Спектр VI

Спектр VI обладает магнитным сверхтонким расщеплением. Магнитное поле H на ядре  $^{57}Fe$  при  $77^\circ K$   $H = (333 \pm 6)$  кэ и при  $300^\circ K$   $H = (330 \pm 15)$  кэ, квадрупольное расщепление  $\Delta E < (0,05 \pm 0,05)$  мм·сек<sup>-1</sup> при температурах 80 и  $300^\circ K$ . Мы предполагаем, что это магнитное сверхтонкое взаимодействие возникает из-за образования металлических частиц Co-Fe при плавлении образцов в атмосфере водорода. Как известно <sup>149/</sup>, магнитное поле в ядре  $^{57}Fe$  в сплаве

Co-Fe зависит от концентрации кобальта в сплаве. Используя эти данные, мы оценили относительную концентрацию  $^{57}\text{Co}$ . Она равна 80-90%. Поскольку каждый пик спектра VI имеет довольно узкую полуширину  $(0,4 \pm 0,05)$  мм.сек $^{-1}$ , и изменение магнитного поля на ядре  $^{57}\text{Fe}$  не заметно при изменении температуры, мы думаем, что размеры частиц достаточно велики ( $> 100 \text{ \AA}$ ), и поэтому в системе отсутствует суперпарамагнитное явление.

## 5. Заключение

Основные результаты данной работы следующие:

- а) Центр  $\text{Fe}_c \square'_c$  в AgCl переходит после отжига образца в атмосфере He +  $\text{H}_2\text{O}$  в центр, интерпретированный нами моделью  $0'_a \text{Fe}''_c 0'_a$ .
- б) В NaCl обнаружен новый спектр, интерпретированный нами центром  $\text{Fe}'_c 0'_a$ , который превращается в  $0'_a \text{Fe}''_c 0'_a$ .
- в) Найдено, что центр  $0'_a \text{Fe}''_c 0'_a$  в NaCl диссоциирует при температурах  $\geq 300^\circ\text{C}$  в центр, интерпретированный как  $\text{Fe}''_c 0'_a$ .
- г) Спектры моделей  $0'_a \text{Fe}''_c 0'_a$  и  $\text{Fe}''_c 0'_a$  часто сопровождаются в обоих хлоридах спектром, интерпретированным как  $\text{Fe}^+$  в некубической симметрии. Возможно, что образуется  $\text{Fe}_c(\text{OH})_a$ .

Авторы выражают искреннюю благодарность Ф.Л. Шапиро и Ю.М.Ос-таневичу за интерес к работе и ценные замечания.

## Л и т е р а т у р а

1. J.G. Mullen. Phys. Rev., 131, 1415 (1963).
2. J.G. Mullen. Phys. Rev., 131, 1410 (1963).
3. K. Hennig, W. Meisel and H. Schnorr. Phys. stat. sol. 13, k9 (1966).



4. D.H. Lindley and P.G. Debrunner. Phys. Rev., 146, 199 (1966).
5. K. Hennig, W. Meisel and H. Schnorr. Phys. stat. sol. 15, 199 (1966).
6. А.Н. Мурия, Б.Г. Лурье, П.П. Серегин, Н.К. Черезов. ФТТ 8, 3291 (1966).
7. А.Н. Мурия, Б.Г. Лурье, П.П. Серегин. ФТТ 9, 1424 (1967).
8. А.Н. Мурия, Б.Г. Лурье, П.П. Серегин. ФТТ 9, 2428 (1967).  
ФТТ 10, 923 (1968).
9. K. Hennig, Phys. stat. sol. 27, K115 (1968).
10. K. Hennig, Kim Yung and B.S. Skorchev. Phys. stat. sol. 27, K161 (1968).
11. A. Lidiard. Handbuch der Physik Band XX, Teil 11 S.246, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.
12. O. Stasiw. Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen, Springer Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
13. F.A. Kroger. The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1964.
14. А.А. Воробьев. Ионные и электронные свойства щелочногалогенидных кристаллов, изд. Томского университета, Томск, 1968.
15. P. Müller. Phys. stat. sol. 12, 775 (1965).
16. P. Süptitz and J. Teltow. Phys. stat. sol. 23, 9 (1957).
17. H. Böttger. Phys. stat. sol. 4, 669 (1964).
18. H.D. Koswig and I. Kunze. Phys. stat. sol. 8, 319 (1965).
19. K. Hennig. Phys. stat. sol. 3, k458 (1963), 7, 885 (1964).
20. W. Hayes, J.R. Pilbrow and L.H. Slivkin. J. Phys. Chem, Solids. 25, 1417 (1964).
21. T.R. Sliker. Phys. Rev., 130, 1749 (1963).
22. J.C. Garth. Phys. Rev., 140, A556 (1965). M. Satoh and C.P. Slichter. Phys. Rev., 144, 259 (1966).

23. F. Bassani and F.G. Fumi. Nuovo Cimento 11, 274 (1954).
24. G.D. Watkins. Phys. Rev., 113, 79 (1959).
25. K. Hennig. Phys. stat. sol., 11, 795 (1965).
26. H. De Coster and Amelinchx. Phys. Letters 1, 245 (1962).
27. В.П. Алфименков, Ю.М. Останевич, А.В. Стрелков, Е. Савицки,  
Л. Чер, У-Бай-ши. Препринт ОИЯИ, 13-2988, Дубна, 1966.
28. Mössbauer Effect Data Index 1958-1965, North American  
Aviation Science Center Thousand Oaks, California (1966).
29. R.L. Ingalls. Phys. Rev., 133, A787 (1964).
30. M. Blume and J.A. Tjon. Phys. Rev., 165, 446 (1968).  
J.A. Tjon and M. Blume. Phys. Rev., 165, 456 (1968).
31. Справочник Химика том 1, Госхимиздат, Ленинград-Москва, 1963.
32. W. Kerler. Z. Phys., 167, 194 (1962).
33. S.C. Jain and D.C. Parashar. Phys. Letters 4, 36 (1963).
34. H. Pick. Springer Tracts in Modern Physics 38, 1 (1965).
35. R.V. Pound and G.A. Rebka. Phys. Rev. Letters 4, 274 (1960).  
B.D. Josephson. Phys. Rev. Letters 4, 341 (1960).
36. P.R. Brady, J.F. Duncan and K.F. Mok. Proc. Roy. Soc. 287,  
343 (1965). L.R. Walker, G.K. Wertheim and V. Jaccarino. Phys  
Rev. Letters 6, 98 (1961).
37. Ch. Kittel. Introduction to Solid State Physics; London, 1956,  
John Wiley and Sons, New York, 1956.
38. F. Seitz. Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Company,  
New York, 1940, p.110.
39. М.А. Кривоглаз. Итоги науки, физика твердого тела. Москва, 1965.
40. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах.  
Иностранная литература, Москва, 1950, стр. 138.
41. Hang Nam Ok and J.G. Mullen. Phys. Rev., 168, 550 (1968).

42. W. Trifhauser and P.P. Craig. Phys. Rev. Letters 16, 1161 (1966). Phys. Rev. 162, 274 (1967).
43. G.K. Wertheim. Mössbauer Effect Principles and Application, Academic Press, New York, 1964.
44. R.M. Sternheimer. Phys. Rev., 130, 1423 (1963).  
F. van der Woude and A.J.Dekker. Phys.stat.sol.,13,181 (1966).
45. R. Ingalls. Phys. Rev., 128, 1155 (1962).
46. F. Kerkhoff, W. Martienssen and W. Sander. Z. Physik 173, 184 (1963).
47. J. Chappert, R.B. Krankel and N.A. Blum, Phys. Letters 24A, 149 (1967).
48. W. Hayes. Suppl. J. Appl. Phys., 33, 32§ (1962).
49. C.E. Johnston, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw and P.E. Madsen. Phys. Rev. Letters 6, 450 (1961).

Рукопись поступила в издательский отдел

28 апреля 1969 года.

Таблица 1

|                            |      | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_3$ | $B_4$ |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta E^{(h)}$<br>(mm·s) | AgCl | 0,144 | 0,050 | 0,233 | 0,231 | 0,412 | 0,32  | 0,60  | 0,60  | 0,32  |
|                            | NaCl | 0,138 | 0,048 | 0,223 | 0,221 | 0,394 | 0,30  | 0,57  | 0,57  | 0,30  |

