1966 г. Июль *Том 89, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.166

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ (МЁССБАУЭРОВСКОЙ) СПЕКТРОСКОПИИ *)

В. И. Гольданский

Общеизвестен огромный вклад, внесенный ядерной физикой в современные науку и технику. С одной стороны, это — атомная энергетика, с другой стороны,— применение меченых атомов, вошедшее в арсенал буквально всех естественных наук, связавшее ядерную физику даже с археологией.

В последние годы благодаря ядерной физике возникло и чрезвычайно быстро развилось новое научно-техническое направление, которое вполне может быть сопоставлено по его значимости и диапазону применений с двумя вышеназванными. Речь идет о γ-резонансной спектроскопии, основанной на так называемом эффекте Мёссбауэра [1-3] и все более широко используемой в физике и в химии, в биологии и геологии, в разнообразных технических проблемах.

В этом докладе Общему собранию я вначале вкратце расскажу о сути самого эффекта Мёссбауэра и об основных характеристиках γ-резонансных спектров, а затем остановлюсь на разнообразных применениях нового вида спектроскопии, иллюстрируя каждое направление ее развития примерами из работ наших или зарубежных ученых. При этом значительное внимание будет уделено обоснованию и развитию химической γ-резонансной спектроскопии [4, 5], задачам, решаемым с ее помощью в различных областях химии, а отчасти и в биологии, т. е. тому кругу вопросов, которыми мы занимаемся последние несколько лет в Институте химической физики (ИХФ) АН СССР.

I. ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА

Итак, обратимся к эффекту Мёссбауэра — явлению резонансного поглощения и испускания γ-квантов без отдачи, открытому Рудольфом Мёссбауэром (ФРГ) в 1958 г. и принесшему ему три года спустя Нобелевскую премию по физике. Явление резонанса достаточно широко известно благодаря многочисленным примерам из механики, акустики, оптики, радиотехники. Настраивая свой радиоприемник на волну передающей станции, мы меняем частоту присущих резонансному контуру приемника собственных колебаний, приводя ее в соответствие с частотой передатчика. Иногда даже сильный поворот ручки настройки мало меняет слышимость; бывает, наоборот, что даже малейшее касание резко нарушает условия приема — это значит, такой резонанс острее, чувствительнее ко всяким воздействиям.

*) Доклад на годичном Общем собрании АН СССР 8 февраля 1966 г.

К числу резонансных приемников и передатчиков излучения относятся и квантовые системы: молекулы, атомы, атомные ядра. Частота излучения таких систем ω задается показанной на рис. 1 энергией перехода $E_р$ из возбужденного состояния в основное: $E_р = \hbar\omega$, где $\hbar \cong 6{,}6 \cdot 10^{-16}$ *эв·сек* — постоянная Планка. Второй важнейшей характеристикой резонанса является его ширина Г, связанная со средним временем жизни возбужденного состояния τ, $\Gamma = \hbar/\tau$. Отношение $\Gamma/E_р$ характеризует остроту резонанса: чем оно меньше, тем лучше избирательность резонансной системы.

Характерные параметры типичных атомного и ядерного переходов

Характерные параметры	Атом (*D*-линия Na)	Ядро (Sn^{119})
Энергия перехода $E_р$, *эв*	2,1	23 800
Время жизни возбужденного состояния τ, *сек*	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$
Естественная ширина уровня Г, *эв*	$4{,}4 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$
Острота резонанса $\Gamma/E_р$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	10^{-12}
Энергия отдачи атома или ядра R, *эв*	10^{-10}	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Отношение энергии отдачи к энергии перехода $R/E_р$	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$	$\sim 10^{-7}$
Отношение энергии отдачи к ширине уровня R/Γ	$\sim 2{,}3 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{5}$

В таблице сопоставлены два типичных резонансных случая — атомный (желтая *D*-линия натрия) и ядерный (переход между возбужденным и

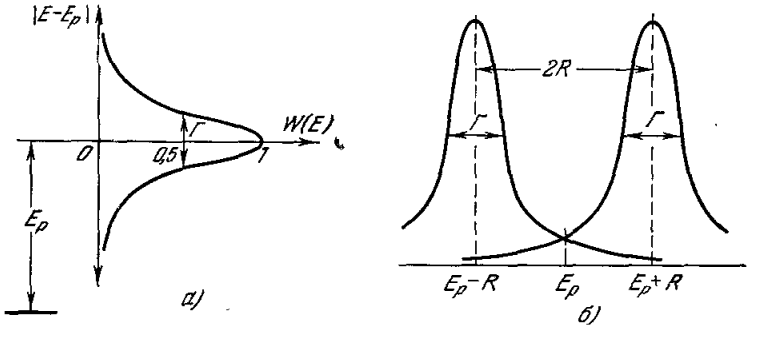


Рис. 1. Иллюстрация явления резонанса.

а) Вероятность возбуждения резонанса $W(E)$ в зависимости от отклонения передаваемой энергии E от ее точного резонансного значения $E_р$ (Г — естественная ширина резонанса); *б*) резонансные линии излучателя и поглотителя, смещенные в сторону соответственно меньших и бо́льших, чем $E_р$, энергий на величину энергии отдачи $R = E_р^2/2mc^2$.

23,8 *кэв* и основным состоянием Sn^{119}). Очевидно, что ширины резонанса Г для атома и атомного ядра примерно равны, энергия же перехода в ядре на 4 порядка больше. Поэтому ядерный резонанс в десятки тысяч раз избирательнее атомного; достаточно изменить энергию излучаемого или поглощаемого γ-кванта всего на одну триллионную часть, чтобы разрушить или, наоборот, создать резонансные условия. А точность в одну триллионную часть отвечает, например, измерению радиуса всей солнечной системы с точностью до высоты двухэтажного дома. Легко понять, сколь заманчивой представлялась перспектива наблюдения γ-резонанса. Однако именно крайняя избирательность такого резонанса в сочетании с большой энергией γ-квантов десятки лет препятствовала его обнаружению.

Дело в том, что, вылетая из ядра (или атома), γ-квант (или квант света) как бы отталкивается от него, заставляя ядро (атом) двигаться в

противоположную сторону. Такая отдача забирает энергию $R = E_p^2/2mc^2$, где m — масса излучателя, а c — скорость света. В атомном случае энергия отдачи много меньше ширины резонанса ($R \ll \Gamma$), и потому наличие отдачи не мешает наблюдению резонансных явлений. Совершенно по-иному обстоит дело для ядер: энергия отдачи возрастает в сотни миллионов раз, и линия излучения, смещенная в сторону меньших энергий ($E_p - R$), оказывается далеко, на $2R$, отнесенной от положения линии поглощения ($E_p + R$), задаваемого тем, что ядро-поглотитель, возбуждаемое энергией E_p, получает вдобавок еще кинетическую энергию отдачи R. Резонанс оказывается возможен лишь за счет частичного перекрытия двух раздвинутых отдачей линий, форма которых к тому же искажается за счет теплового движения ядер и связанного с ним допплеровского изменения частоты γ-квантов.

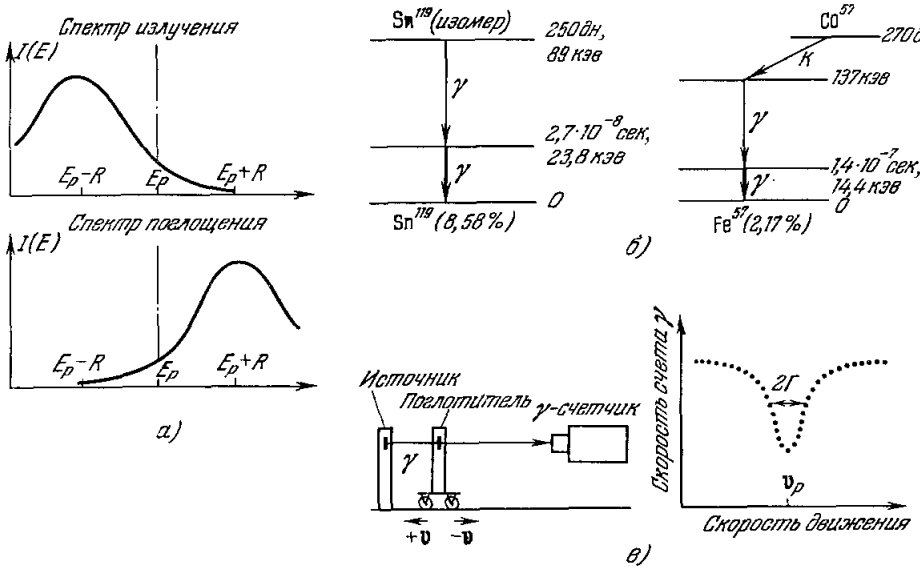


Рис. 2. Иллюстрация эффекта Мёссбауэра.

а) Спектры излучения и поглощения γ-квантов. На фоне смещенных и уширенных спектров наблюдается резонансная линия естественной ширины (изображенная в масштабе 1 : 200 для случая Ir^{191} при 88° К). Формулы, характеризующие вероятность эффекта Мёссбауэра в дебаевском приближении (θ — дебаевская температура):

$$f = \exp\{2W(T)\}, \quad T \ll \theta: \quad W = \frac{3}{4}\frac{R}{k\theta},$$

$$T \gg \theta: \quad W = \frac{3}{4}\frac{R}{k\theta}\,4\frac{T}{\theta} \quad (W \gg 1,\ f \to 0).$$

б) Схемы распада ядер Sn^{119} и Co^{57} — Fe^{57}. Отмечены периоды полураспада, энергии переходов и процентное содержание ядер Sn^{119} и Fe^{57} в естественной смеси изотопов олова и железа.
в) Схема эксперимента по снятию γ-резонансного спектра, т. е. зависимости скорости счета γ-квантов от скорости движения поглотителя (или источника), и примерный вид такого спектра; скорость движения

$$v \approx c\Gamma/E_p \approx (10^{-12} \div 10^{-15})c = 10^{-2} \div 10^{-5}\ см/сек.$$

Ядерный γ-резонанс без отдачи (сокращенно ЯГР) был открыт Мёссбауэром в условиях, когда ядра-излучатели и -поглотители (изотоп Ir^{191} в его первом опыте) находились в кристаллической решетке, будучи скованы с миллиардами себе подобных цепями химических связей. Отдачи при излучении или поглощении γ-кванта не хватает на то, чтобы порвать эти связи, и потому энергия отдачи может использоваться лишь на возбуждение квантов колебаний атомов в решетке — фононов. Возможен — особенно при низких температурах — и такой случай, когда никакого

возбуждения фононов не происходит *). Тогда отдачу испытывает вся решетка как целое, и в выражении для энергии отдачи в знаменателе стоит уже не масса отдельного ядра, а масса решетки. Как при выстреле из бесконечно тяжелого орудия, энергия отдачи стремится к нулю, она становится много меньше ширины резонанса ($R \ll \Gamma$) и не препятствует его наблюдению. На фоне смещенных и уширенных спектров излучения и поглощения, максимумы которых раздвинуты отдачей на $2R$, возникает, как это показано на рис. 2, интенсивная несмещенная и неуширенная резонансная линия.

Интересно, что при объяснении результатов своих опытов Мёссбауэр опирался на теорию возникновения аналогичной линии в экспериментах по рассеянию нейтронов, данную Лэмбом еще за 20 лет до открытия ядерного γ-резонанса без отдачи. В течение двадцати лет эффект Мёссбауэра не был открыт из-за того, что экспериментаторы, работавшие с γ-квантами, не задумывались над теорией, применявшейся буквально по соседству, а ученые, занимавшиеся взаимодействием нейтронов с твердым телом, не помышляли о родственных проблемах для γ-квантов. Вот наглядный пример вреда, приносимого чрезмерной специализацией!

Как явствует из сказанного выше, ядерная резонансная линия естественной ширины представляет собой как бы измерительный прибор высочайшей прецизионности.

Как же воспользоваться этим прибором, как наблюдать на опыте эффект Мёссбауэра и количественно изучать его? Прежде всего, нужны передатчик и приемник, роли которых исполняют соответственно возбужденное ядро-излучатель и стабильное ядро того же изотопа — резонансный поглотитель γ-квантов. На рис. 2 приведены схемы распада двух наиболее широко применяемых в γ-резонансной спектроскопии ядер — Sn^{119} и Fe^{57} (образующегося при распаде путем электронного K-захвата материнского ядра Co^{57} в источнике излучения).

Далее, нужно регулируемым образом изменять энергию γ-квантов. Всем хорошо известно, как при движении источника звука меняется частота, тон воспринимаемого звукового сигнала, хотя и не все знают, что подобное изменение есть лишь одно из проявлений так называемого допплер-эффекта. Этот же эффект используется и для изменения энергии γ-квантов в методе ЯГР, причем благодаря чрезвычайной остроте резонанса здесь достаточно совершенно ничтожной скорости движения поглотителя относительно источника: $v = \Gamma c/E_\gamma$, равной в зависимости от величины Γ/E_γ, т. е. от свойств выбранного для исследования ядра, долям *мм/сек* (Sn^{119}, Fe^{57}), а подчас и долям *мк/сек* (Zn^{67}).

Изображенное схематически исследование зависимости скорости счета излучаемых источником γ-квантов от скорости движения поглотителя, располагаемого между источником (излучателем) и счетчиком,— это и есть основная экспериментальная процедура γ-резонансной спектроскопии. Примерный вид такой зависимости, называемой γ-резонансным или мёссбауэровским спектром (спектром ЯГР), приведен на рис. 2. Пик, или линия, резонанса отвечает минимуму счета квантов, т. е. максимуму поглощения в окрестностях какой-то скорости движения поглотителя. Суть измерения гамма-резонансных спектров состоит, таким образом, в том, чтобы, приводя в движение поглотитель или источник квантов, компенсировать этим движением всевозможные внешние факторы, влияющие на энергию резонансного перехода, и тем самым коли-

*) Вероятность такого случая f', согласно теории, именуемой дебаевским приближением, определяется формулами, приведенными в подписи к рис. 2. Величина θ называется дебаевской температурой, и при высоких температурах ($T \gg \theta$) f' стремится к нулю.

чественно исследовать эти факторы. Открытие Мёссбауэра дало, таким образом, способ точнейшей регистрации изменений энергии γ-квантов. Но появление этого способа — основного инструмента будущей γ-резонансной спектроскопии — само по себе еще не означало ее создания. Поначалу казалось, что открытое явление относится лишь к сравнительно узкому кругу проблем ядерной физики. В формулировании нового направления спектроскопии, в его продвижении в физику твердого тела, химию, биологию, геологию, технику приняли участие многие ученые разных стран, большую роль сыграли здесь работы советских ученых.

II. ПАРАМЕТРЫ γ-РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ

Со школьных лет мы привыкли к утверждению, что любые превращения атомных ядер независимы от таких внешних условий, как температура, давление, химическое окружение. Однако при тех точностях измерений энергии γ-квантов, которые обеспечиваются эффектом Мёссбауэра, подобное утверждение в значительной мере теряет смысл. Движение атомов в молекулах и кристаллических решетках, взаимодействие заряда, электрического и магнитного моментов ядра с окружающими его электронными оболочками — все это влияет на энергию γ-квантов, все это может, следовательно, изучаться методами γ-резонансной спектроскопии.

На рис. 3 схематически представлен перечень параметров мёссбауэровских спектров и набор заключенной в них информации.

Начнем с самóй вероятности эффекта Мёссбауэра f', проявляющейся на опыте в площади резонансного пика (рис. 3, *а*). Величина f' характеризует размах тепловых колебаний атомов в молекулах и в решетках — их среднеквадратичную амплитуду $\overline{r^2}$.

Подробная теория, связывающая величину f' и ее температурную зависимость со спектром частот колебаний сложной кристаллической решетки и введенных в нее примесных атомов, была развита Ю. М. Каганом [6, 7] (Институт атомной энергии (ИАЭ) им. И. В. Курчатова). Видное место в этой теории заняло рассмотрение влияния на вероятность γ-резонанса без отдачи так называемых оптических ветвей колебаний, обладающих сравнительно большими энергиями (а следовательно, малыми амплитудами) и характеризующих — в длинноволновом приближении — перемещение атомов относительно их ближайших соседей, в отличие от сдвигов одновременно многих атомов в акустических ветвях колебаний. Наличие оптических ветвей существенно по той причине, что оно обусловливает возможность наблюдения γ-резонансных спектров и в системах, содержащих легкие атомы (это особенно важно для химии), а также при довольно высоких температурах. Теория предсказала также возможность анизотропии эффекта Мёссбауэра на монокристаллах [8], связанной с различием амплитуд колебаний атомов вдоль разных кристаллических осей ($\overline{x^2} \neq \overline{y^2} \neq \overline{z^2}$). Действительно, такая анизотропия вскоре была обнаружена в совместных экспериментах Института физических проблем (ИФП) и НИИ ядерной физики (НИИЯФ) МГУ [9]. Заметим, что не только площадь, но и ширина резонансной линии несет определенную информацию, характеризуя диффузию атомов [10, 11]. Пусть в нашем первом примере (см. рис. 3, *а*) излучатель и поглотитель химически тождественны и взяты при одинаковой температуре. Тогда максимум поглощения отвечает неподвижному поглотителю: $v = 0$. Если теперь изменить температуру поглотителя от T_0 до T_1, положение максимума поглощения сместится на некоторую величину δ_T, как это показано на рис. 3, *б*. Это смещение (температурный сдвиг линии) характеризует среднюю кинетическую энергию колебаний атомов в решетке, их среднеквадратичную скорость $\overline{v^2}$.

Весьма важным параметром является изомерный (химический) сдвиг линии δ (см. рис. 3, *в*), обусловленный различием химического состояния атомов излучателя и поглотителя и обнаруженный впервые Кистнером и Саньяром [12] на примере разных соединений железа. Изомерный сдвиг возникает вследствие изменения энергии электростатического взаимодействия электрических зарядов ядра и электронных оболочек и определяется произведением двух величин, одна из которых $(\Delta R/R)$ ядерного

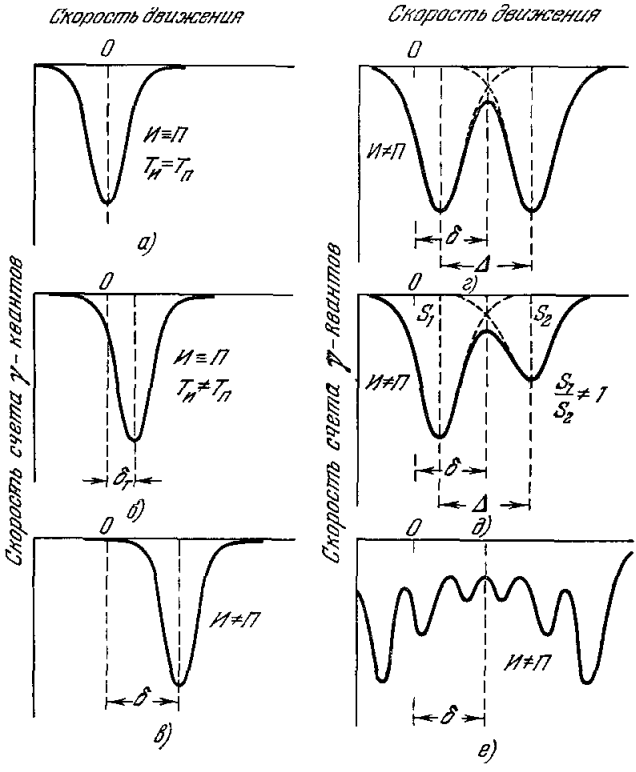


Рис. 3. Параметры γ-резонансных спектров и получаемая из них информация (*И* — излучатель, *П* — поглотитель).

а) Площадь пика характеризует $\overline{r^2}$: $f'(T) \propto \exp(-\overline{r^2}/\lambda^2)$; на ширину линии влияет диффузия; *б*) температурный сдвиг линии характеризует $\overline{v^2}$: $\delta_T = E_p \overline{v^2}/2c^2$; *в*) изомерный (химический) сдвиг линий

$$\delta \propto [|\psi(0)|^2_П - |\psi(0)|^2_И]\Delta R/R$$

характеризует плотность $|\psi(0)|^2$ электронов в области ядра, т. е. связан с *s*-электронами; *г*) квадрупольное расщепление Δ характеризует градиент электрического поля $q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ в области ядра, т. е. связано с *p*- и *d*-электронами; *д*) асимметрия квадрупольного расщепления может быть обусловлена анизотропией тепловых колебаний мёссбауэровских атомов ($\overline{x^2} \neq \overline{y^2} \neq \overline{z^2}$) или явлениями парамагнитной релаксации; *е*) магнитное расщепление характеризует величины локальных магнитных полей в области расположения ядер, создаваемых вследствие поляризации внутренних *s*-электронов. Характер магнитного расщепления существенно зависит от времени парамагнитной релаксации и магнитной упорядоченности вещества.

происхождения (*относительное изменение зарядового радиуса ядра при* его возбуждении), а другая — атомно-молекулярного. Именно эта величина — разность квадратов волновых функций (иными словами, плотностей) электронов в области ядер-поглотителей и ядер-излучателей — особенно интересна химикам, ибо она характеризует структуру так называемых *s*-электронных оболочек, участие *s*-электронов в химических связях. Интересные встречные расчеты ядерных и атомно-молекулярных параметров были выполнены в нашей стране на примере олова. Ядерные

расчеты [13] основывались на развитой А. Б. Мигдалом теории конечных ферми-систем; атомно-молекулярные расчеты, выполненные в ИХФ — на методе молекулярных орбит [14, 15]. Основные выводы обоих путей расчета совпали, что повышает надежность проводимых сейчас количественных вычислений свойств химических связей для широкого круга соединений.

Взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра (в основном и/или в возбужденном состояниях) с неоднородным электрическим полем приводит к квадрупольному расщеплению (Δ)γ-резонансных спектральных линий (см. рис. 3, *г*), пропорциональному произведению квадрупольного момента Q на градиент электрического поля q. Из этих двух величин первая — опять ядерная, вторая же — атомно-молекулярная, характеризующая свойства p- и d-электронных оболочек. Возможность раздельного описания участия s-, p- и d-электронов в химических связях путем сопоставления изомерных сдвигов и квадрупольного расщепления — очень важное преимущество химической γ-резонансной спектроскопии, позволяющее различать, например, роль изменений степени ионности и гибридизации химических связей.

Зачастую квадрупольное расщепление даже для совершенно изотропных поликристаллических образцов оказывается асимметричным, как это показано на рис. 3, *д*. Впервые подобная интегральная асимметрия двух пиков по их площади была обнаружена и подробно исследована на ряде примеров спектров олово-органических соединений в экспериментах группы сотрудников ИХФ АН СССР [16, 17] и истолкована С. В. Карягиным [18] в этом же институте. Эта асимметрия есть следствие упоминавшейся выше анизотропии эффекта Мёссбауэра в соответствующих кристаллитах ($\overline{x^2} \neq \overline{y^2} \neq \overline{z^2}$), и ее наблюдение открывает возможность исследования структурных особенностей монокристаллов без их выращивания, в опытах с поликристаллами (в какой-то мере аналогичных, таким образом, снятию дебаеграмм в рентгенографии). Важно и то, что исследования «анизотропной» асимметрии квадрупольного расщепления и ее объяснение покончили с путаными тривиальными предположениями (последний их рецидив см. [19]) о наложении спектров разных гипотетических примесей или структурных изомеров, в какой-то степени затруднявшими развитие химической γ-резонансной спектроскопии. Есть и еще один вариант возникновения асимметрии квадрупольного расщепления, связанный с взаимодействием между электрическим и магнитным полями, возникающими на ядрах под действием непарных электронов атомных оболочек [20]. Такая «парамагнитная» асимметрия (подчеркиваю — в парамагнетиках) проявляется тем сильнее, чем больше время парамагнитной релаксации, т. е. чем медленнее происходит опрокидывание электронных спинов. Поэтому, в отличие от «анизотропной» асимметрии квадрупольного расщепления, «парамагнитная» асимметрия ослабевает с повышением температуры.

Упорядоченные или очень медленно релаксирующие непарные электроны наружных оболочек вызывают поляризацию внутренних электронов, а тем самым нарушают полную компенсацию магнитного действия антипараллельных спинов двух s-электронов ближайшей к ядру оболочки. В результате в глубинах атома возникают огромные магнитные поля, которые можно измерить по магнитному (зеемановскому) расщеплению γ-резонансных спектральных линий (см. рис. 3, *е*).

Теория магнитного расщепления линий ядерного γ-резонанса также была подробно развита Ю. М. Каганом [21]. Здесь возможен целый набор случаев — от одиночной линии до четкой сверхтонкой структуры. На вид спектра влияют и температура, и ширина отдельных пиков,

связанная со временем парамагнитной релаксации, и, конечно, переходы из парамагнитного в ферро- или антиферромагнитное состояние.

Особое место в ряду работ по γ-резонансу занимает теория когерентных явлений [22, 23] (см. также [24]), например подавления поглощения γ-квантов в упорядоченном коллективе ядер по сравнению с отдельным ядром или нерегулярной системой. В результате такого подавления время жизни возбужденного ядра в регулярной решетке может оказаться больше, чем в свободном состоянии, т. е. ширина возбужденного уровня меньше естественной резонансной ширины. Возможно, наоборот, и укорачивание времени жизни, убыстрение распада. Проблемы когерентных эффектов в излучении и распространении γ-квантов, длина волны которых в десятки тысяч раз меньше, чем для видимого света, представляют,

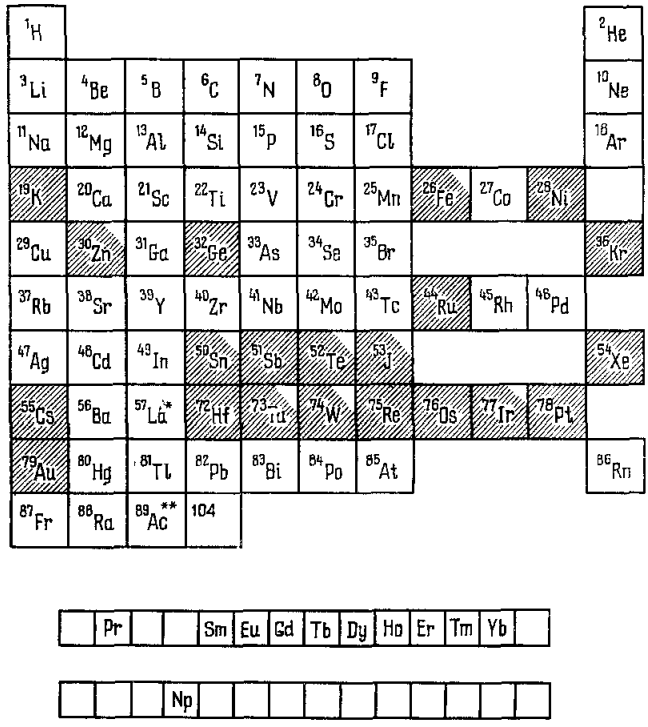


Рис. 4. Элементы, для которых наблюдался (заштрихованные клетки) эффект Мёссбауэра.

Светлый верхний правый угол заштрихованной клетки означает обнаружение эффекта и при комнатной температуре. Эффект должен наблюдаться почти для всех лантанидов и актинидов; нанесение химических символов в соответствующих клетках элементов этих семейств означает, что эффект уже наблюдался. Не заштриховано серебро, для которого отношение Γ/E_D особенно мало (10^{-22}) и потому опыты с допплеровской вариацией поглощения γ-квантов не проводились.

естественно, чрезвычайный интерес. Нет сомнения, что всякие будущие успехи в решении этих проблем будут теснейшим образом связаны с эффектом Мёссбауэра.

Современные исследования строения вещества характеризуются поразительным разнообразием применяемых экспериментальных методов. Оптическая спектроскопия, электронный парамагнитный, ядерный магнитный и квадрупольный резонансные методы радиоспектроскопии, рентгеноструктурный анализ, электроно- и нейтронография, рассеяние холодных нейтронов — трудно перечислить все методы, к которым сейчас добавляется γ-резонансная спектроскопия. Ни один из этих методов не

является, конечно, панацеей, призванной решить все проблемы структуры кристаллов или молекул. В этом отношении и метод ядерного γ-резонанса при всем богатстве его возможностей не является исключением. Задача состоит, конечно, не в том, чтобы противопоставлять один метод другому, речь идет не о конкуренции, а о взаимной помощи различных методов. Поэтому чрезвычайно желательно сочетание γ-резонансного метода с другими.

Наиболее существенным ограничением γ-резонансной спектроскопии является то обстоятельство, что эффект Мёссбауэра наблюдается только в твердой фазе и притом далеко не для всех химических элементов. В частности, из-за роста энергии низших уровней при уменьшении массы ядер величина энергии отдачи для свободных ядер легких элементов столь велика, что эффект для них становится исчезающе мал. Пока самым легким из элементов, проявляющих эффект Мёссбауэра, является калий. Все элементы, для которых ядерный γ-резонанс уже наблюдался, показаны на рис. 4. Надо полагать, что перечень отмеченных там более чем тридцати элементов (в их числе железо, никель, цинк, олово, теллур, йод, криптон и ксенон, почти все лантаниды и нептуний) окажется далеко не исчерпывающим.

Несмотря на отсутствие в списке «мёссбауэровских» элементов таких распространенных элементов, как углерод, азот, кислород, кремний, круг применений γ-резонанса, как мы сейчас убедимся, чрезвычайно широк и к тому же дополнительно расширяется благодаря использованию в ряде случаев γ-резонансных ядер как «наблюдателей», характеризующих свойства системы, в которую они специально вводятся. Перейдем теперь к рассмотрению конкретных подтверждений плодотворности применений γ-резонансной спектроскопии в разных областях науки и техники. Отнюдь не стремясь к полному обзору данных, мы будем иллюстрировать каждую такую область небольшим числом существенных и, по возможности, наглядных примеров.

III. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЯГР В ЯДЕРНОЙ И В ОБЩЕЙ ФИЗИКЕ

Начнем с ядерной физики — той науки, благодаря которой эффект Мёссбауэра появился на свет.

Первый из показанных на рис. 5 примеров взят из ранних работ самого Мёссбауэра [2, 3] с изотопом Ir^{191}. Благодаря соотношению Гейзенберга определение ширины γ-резонансной спектральной линии Г дает прямую информацию о среднем времени жизни τ возбужденного ядра. Для Ir^{191} таким путем было найдено $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-10}$ *сек* (рис. 5, *а*).

Данные о квадрупольном и магнитном расщеплении линий γ-резонансных спектров позволяют определить электрические и магнитные моменты возбужденных ядер, несмотря на чрезвычайно малое время их жизни. Таким способом были, например, установлены квадрупольный момент Q возбужденного на 14,4 *кэв* ядра Fe^{57} ($\tau \approx 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *сек*): $Q = 0{,}15$ *барн* — и магнитный момент μ возбужденного на 23,8 *кэв* ядра Sn^{119} ($\tau \approx 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ *сек*): $\mu = 0{,}68$ яд. магнетона.

Вид полученного в НИИЯФ МГУ [25] ЯГР спектра олова в $FeSn_2$, использованного для определения μ (Sn^{119}), приведен на рис. 5, *б*. Своеобразным рекордом явилось обнаруженное Н. А. Бурговым с сотрудниками в Институте теоретической и экспериментальной физики (ИТЭФ) [26] прямое возбуждение весьма долгоживущего изомерного уровня ядер Ag^{107} (см. рис. 5, *в*) при облучении неактивного образца резонансными γ-квантами. В данном случае характеризующее избирательность резо-

нанса отношение $\Gamma/E = 10^{-22}$ (!), т. е. резонанс еще в 10 млрд. раз острее, чем для олова. Сильнейшее впечатление производит опыт американцев Паунда и Ребки [27, 28], независимо предложенный советскими учеными И. Я. Баритом, М. И. Подгорецким и Ф. Л. Шапиро [29] *).

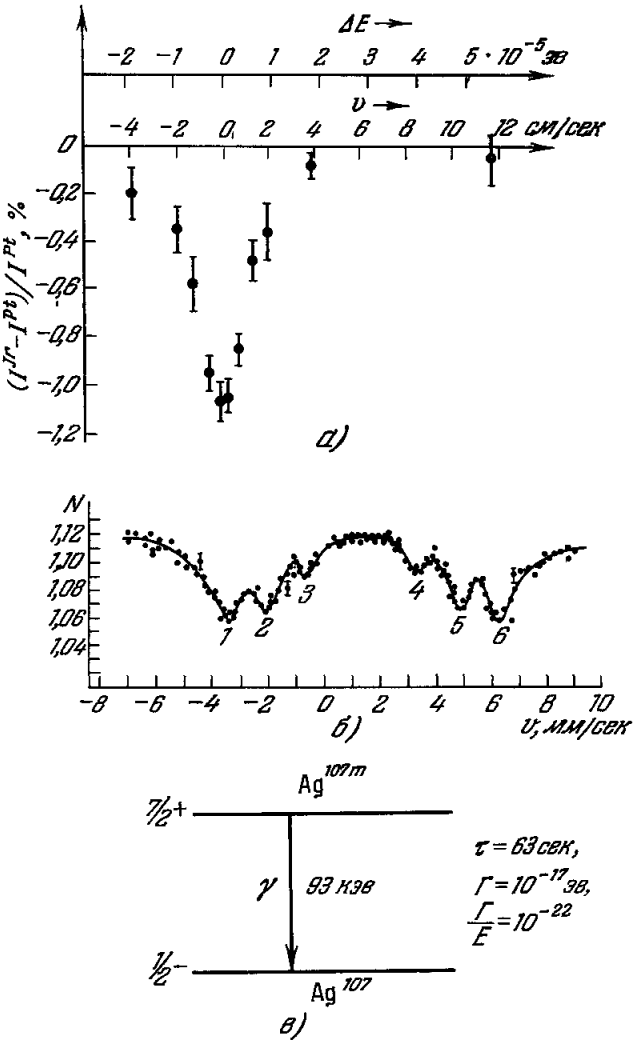


Рис. 5. Применения эффекта Мёссбауэра (γ-резонанса без отдачи) в ядерной физике. *а*) ЯГР спектр Ir^{119} (определение времени жизни) [1–3]; *б*) ЯГР спектр Sn^{119} в $FeSn_2$ (определение магнитного момента возбужденного ядра Sn^{119}) ($\mu_{Sn^{119}} = 0{,}68$ я. м.)[25]; *в*) схема распада изомерного уровня Ag^{107} (прямое возбуждение изомерных уровней ядра Ag^{107})[26].

Схема этого опыта показана на рис. 6. Пусть излучатель находится в куполе башни, на высоте h, поглотитель же расположен внизу, на полу. При падении любого тела с массой m с высоты h его потенциальная энергия mgh переходит в кинетическую. Отношение этой избыточной энергии к полной энергии тела, равной, по Эйнштейну, mc^2, есть, очевидно,

*) В работе [29] был впервые поставлен общий вопрос о возможности применения эффекта Мёссбауэра для измерения малых энергетических сдвигов.

$\frac{\Delta E}{E} = \frac{mgh}{mc^2} = \frac{gh}{c^2}$. Это отношение не зависит от массы покоя m и должно быть, согласно теории относительности, справедливо и для γ-квантов, вовсе не имеющих массы покоя. При падении с высоты $h = 20$ *м* γ-квант должен становиться «тяжелее» на $2 \cdot 10^{-15}$ долю — таково будет увеличение его энергии, его частоты. В результате условие γ-резонанса несколько нарушится, для его компенсации понадобится двигать излучатель вверх, от поглотителя, со скоростью $2 \cdot 10^{-15} c = 6 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*. Опыт с ядрами Fe^{57} в качестве излучателей и приемников в точности подтвердил предсказания теории Эйнштейна, позволил «взвесить» кванты электромагнитного излучения на несколько лет раньше, чем это предполагали сделать с помощью искусственных спутников Земли и квантовых генераторов радиоволн.

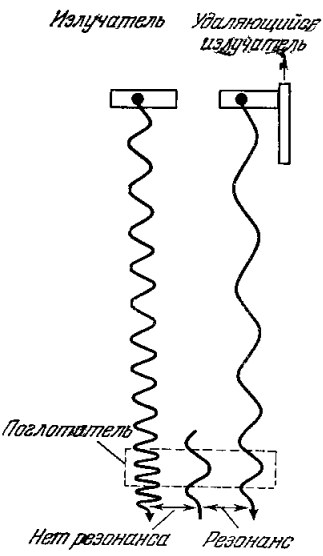


Рис. 6. Иллюстрация опыта Паунда и Ребки [27], демонстрирующего возрастание энергии γ-кванта при его падении в гравитационном поле Земли:
$\Delta E = mgh$, $E = mc^2$,
$\Delta E/E = gh/c^2 \cong 10^{-16}$ *м*$^{-1}$.

IV. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЯГР В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Наиболее богатую информацию из всех областей физики эффект Мёссбауэра дал и продолжает давать в физике твердого тела. Вот несколько достаточно убедительных подтверждений. Введя олово в ванадий и наблюдая температурную зависимость вероятности γ-резонанса, В. А. Брюханов и Н. Н. Делягин [30] (НИИЯФ МГУ) совместно с Ю. М. Каганом сопоставили эту зависимость (рис. 7, *а*) с рассчитанной по теории колебаний примесного ядра в кубической решетке [8]. Необходимый для таких расчетов спектр колебаний матрицы — решетки ванадия — был независимо установлен в ИАЭ в опытах с холодными нейтронами. Прекрасное согласие расчетов и эксперимента демонстрирует широкие возможности количественной γ-резонансной спектроскопии простых и сложных кристаллических решеток.

Выше уже говорилось, что взаимодействие неспаренных электронов наружных оболочек атома с его внутренними *s*-электронами в определенных условиях может приводить к возникновению весьма сильных локальных магнитных полей в области расположения атомного ядра. Величина этих полей непосредственно определяется из сверхтонкой структуры ЯГР спектров, ибо магнитный момент ядра-поглотителя (т. е. ядра в основном состоянии) обычно бывает известен из других опытов. На рис. 7, *б* показана изученная недавно в ИАЭ [31] температурная зависимость величины поля на примесных ядрах диспрозия Dy^{161}, образующихся в решетке металлического гадолиния в результате захвата нейтронов и последующих двух актов β-распада. При температуре 5° К локальное магнитное поле достигает здесь 7,3 млн. эрстед. Судя по характеру убывания поля с температурой, имеется два состояния диспрозия; для первого из них локальное поле исчезает вблизи 20° К, для второго — вместе с исчезновением ферромагнетизма самого гадолиния (температура Кюри около 290° К).

В этом же институте, в лаборатории И. К. Кикоина [32] было продемонстрировано существование четкой корреляции между магнитными

полями на ядрах и спонтанной намагниченностью подрешеток антиферромагнетиков $FeSn_2$. Величина магнитных полей определялась в этой работе и для железа, и для олова (см. рис. 7, *в*), для железа непосредственно по расщеплению линии, для олова — по ширине линии с неразрешенной сверхтонкой структурой (эта ширина убывает с уменьшением локального поля на ядре).

Разупорядочение электронных спинов, их непрерывное быстрое переворачивание приводит, конечно, к исчезновению магнитной сверхтонкой структуры (СТС) ЯГР спектров, ибо усредненное по времени локальное поле на ядре становится в этом случае равным нулю. Учитывающая все

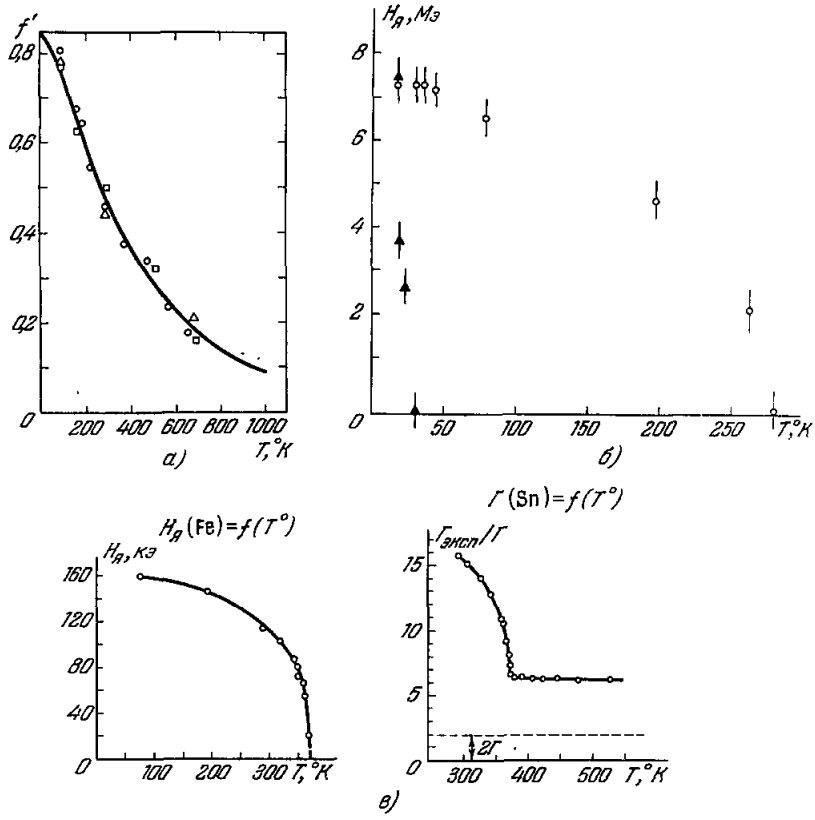


Рис. 7. Применения эффекта Мёссбауэра в физике твердого тела.

а) Температурная зависимость вероятности эффекта f' на ядрах олова, введенных в ванадий[30]; б) температурная зависимость величины локального магнитного поля на ядрах Dy^{161} в металлическом Gd; $H_{я(0)} = 7{,}3$ млн. эрстед[31]; *в*) температурная зависимость локального магнитного поля на ядрах железа и ширины линии ЯГР спектра олова в $FeSn_2$.

эти обстоятельства общая теория γ-резонанса в системах с неспаренными электронами [20, 21] была проверена и подтверждена на многих примерах. Здесь мы ограничимся демонстрацией лишь двух чрезвычайно наглядных случаев изменения характера ЯГР спектров в подобных системах.

На рис. 8, *а* приведены наблюдавшиеся американцами [33] спектры диспрозия (Dy^{161}) в диспрозиево-алюминиевом гранате, который антиферромагнитен при температурах ниже 2,49° К и парамагнитен выше этой температуры (так называемой точки Нееля). Переход в парамагнитное состояние сам по себе не вызывает резкого исчезновения СТС. Она пропадает лишь постепенно, вследствие уменьшения времени элек-

тронной релаксации, т. е. убыстрения переворачивания спинов с ростом температуры. Подобное убыстрение приводит, в соответствии с теорией, и к уширению линий СТС.

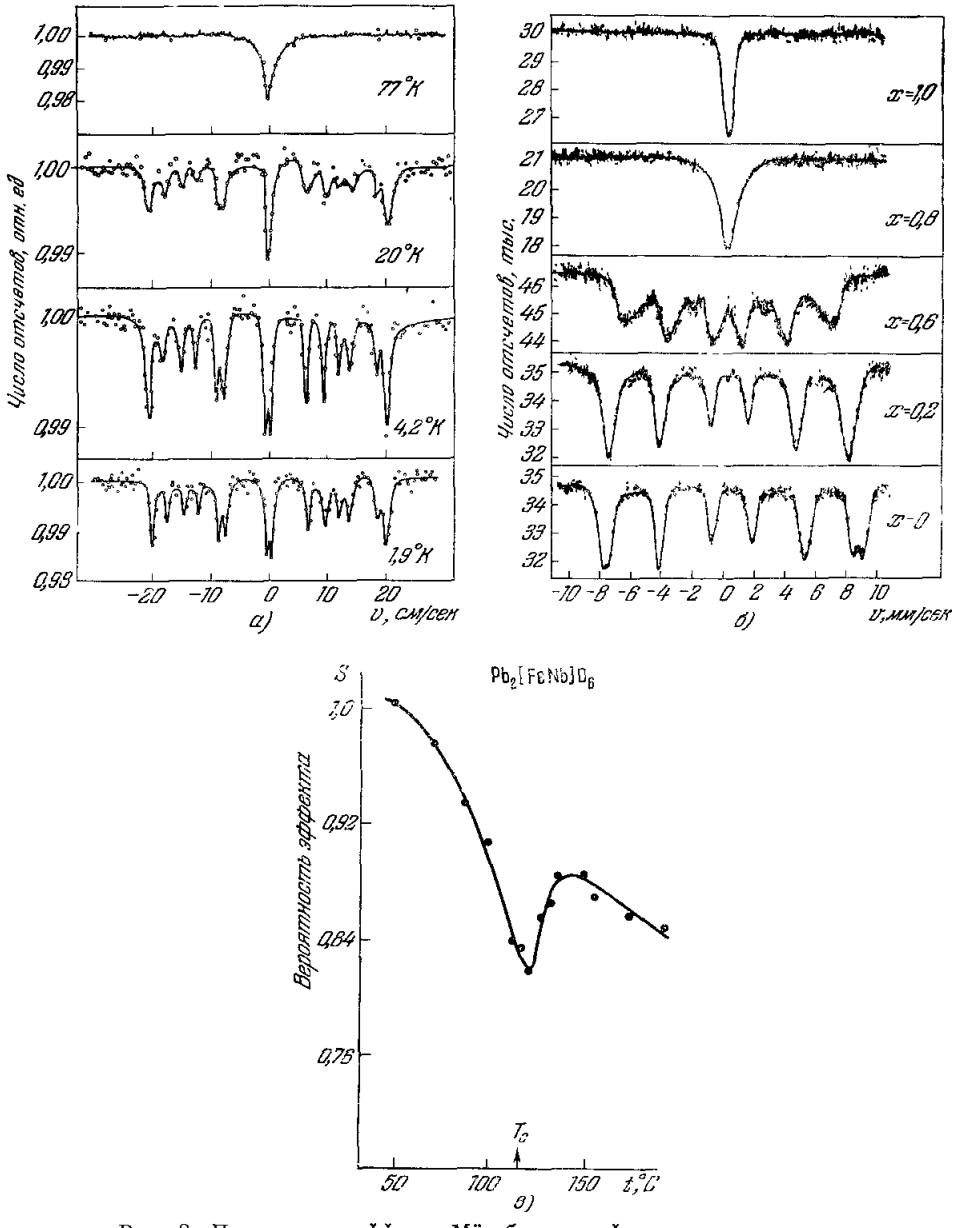


Рис. 8. Применения эффекта Мёссбауэра в физике твердого тела.

а) ЯГР спектры диспрозия в Dy + Al-гранате при разных температурах [33]; *б*) ЯГР спектры Fe^{57} в Ni + Zn-ферритах — шпинелях $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ — при разных степенях (x) замещения железа в тетраэдрической решетке цинком [34]; *в*) повышение подвижности атомов в решетке сегнетоэлектрика вблизи температуры Кюри (114°) [35].

На рис. 8, *б* показаны полученные в ИХФ [34] спектры никель-цинковых ферритов — шпинелей $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ — комплексных окислов, своего рода солей железной кислоты. Железо входит здесь в состав двух подрешеток — тетраэдрической и октаэдрической, взаимо-

действие между которыми обусловливает возникновение нескомпенсированного антиферромагнетизма, так называемого ферримагнетизма.

По мере вытеснения железа в тетраэдрической подрешетке ионами цинка обменное взаимодействие между подрешетками ослабевает, и ферримагнетик преобразуется в парамагнетик с очень малым временем спин-решеточной релаксации, а магнитное расщепление спектральной линии пропадает. Надо сказать, что свойства ферритов — ферримагнитных диэлектриков или полупроводников — имеют не только теоретический, но и прикладной интерес. Эти материалы, намагничивание которых даже при сверхвысоких частотах не сопровождается сильными потерями энергии на вихревые токи, широчайшим образом применяются сейчас в автоматике и телемеханике, в высокочастотной и импульсной радиоаппаратуре, в вычислительных машинах.

Аналогичный двоякий интерес представляет применение эффекта Мёссбауэра к изучению еще одного класса материалов — сегнетоэлектриков, обладающих диэлектрической поляризацией и в отсутствие внешнего электрического поля. Электрические свойства сегнетоэлектриков во многом подобны магнетизму ферромагнетиков. Для тех и других характерно наличие определенной критической температуры (температуры Кюри), выше которой тепловое движение разрушает упорядоченность электрических или магнитных моментов, уничтожает сегнетоэлектрические или ферромагнитные свойства. Сегнетоэлектрики также используются во всех областях, перечисленных выше для ферритов.

В работе В. В. Скляревского с сотрудниками [35] было обнаружено резкое повышение подвижности атомов в решетке сегнетоэлектрика вблизи точки перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние — фазового перехода второго рода. Действительно, из рис. 8, *в* видно, что вблизи температуры Кюри (114° С) наблюдалось резкое уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра на железе в сегнетоэлектрике $Pb_2[FeNb]O_6$. Наблюдения эффекта Мёссбауэра позволили открыть и совсем новые магнитные явления.

Так, например, в работах американских физиков [36, 37] было обнаружено магнитное упорядочение электронных спинов в чрезвычайно разбавленных твердых растворах железа (5%) в золоте (95%). Неизменность характера магнитной СТС — числа линий, их ширины и величины расщепления — (рис. 9, *а*) при наложении внешнего аксиального магнитного поля (около 30 тыс. эрстед) говорит о том, что осуществляемый в таком сплаве вариант спинового упорядочения — это антиферромагнетизм. Таким образом, здесь происходит так называемое косвенное или суперобменное взаимодействие непарных электронов, и притом не через гомеополярные валентные связи, как, например, в разных магнитных окислах или в ферритах, а через электроны проводимости.

Количественное исследование косвенного взаимодействия между $3d$-электронами железа через $4s$-электроны проводимости было выполнено в экспериментах другой американской группы [38] с дозированными малыми добавками алюминия к железу. На рис. 9, *б* показано изменение поля на ядрах железа в зависимости от среднего расстояния между атомами железа и ближайшими к ним примесными атомами алюминия. Было найдено, что спиновая плотность электронов проводимости на ядрах железа в ферромагнитных сплавах типа FeAl осциллирует и что вклад косвенного обменного взаимодействия для пар ближайших соседей является антиферромагнитным, ведет к уменьшению магнитного поля в области ядра.

Еще более своеобразным примером косвенных магнитных взаимодействий явилось открытое год назад независимо двумя группами советских ученых — в ИХФ [39] и в Институте кристаллографии [40] — супер-

обменное индуцирование магнитных полей на ядрах диамагнитных атомов олова, введенных в $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Sn_xFe_{2-x}](Fe_3)O_{12}$ иттриевые ферриты-гранаты. Полученный в ИХФ ЯГР спектр олова в таком гранате показан на рис. 9, *в*. Параметры спектра: химический сдвиг (равный сдвигу для SnO_2), квадрупольное расщепление (которое в данном случае отсутствует, что говорит о равенстве всех связей Sn), вероятность эффекта и его температурная зависимость обусловили вывод, что олово

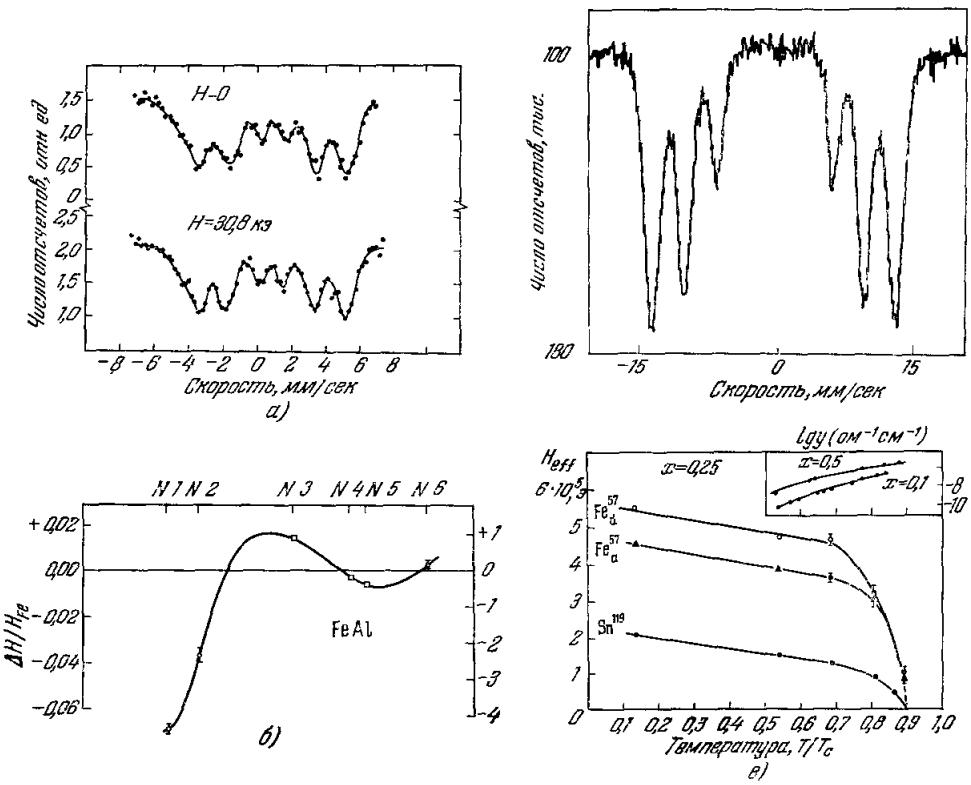


Рис. 9. Применения эффекта Мёссбауэра в физике твердого тела.

а) ЯГР спектры Fe^{57} в разбавленных сплавах $Fe_{0,05}Au_{0,95}$ в отсутствие и при наложении внешнего аксиального магнитного поля[37]; *б*) изменение локального магнитного поля на ядрах Fe^{57} в сплаве FeAl в зависимости от среднего расстояния между атомами железа и ближайшими примесными атомами алюминия [38] (роль косвенного взаимодействия через электроны проводимости); *в*) ЯГР спектр Sn^{119} в иттриевом феррите-гранате $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Sn_xFe_{2-x}](Fe_3)O_{12}$ (вверху) и температурная зависимость локальных магнитных полей на ядрах Fe в двух подрешетках и ядрах Sn при разных температурах (внизу), а также проводимости гранатов (на нижнем графике справа вверху) [39].

не имеет непосредственных связей с железом, а связано с ним через кислород: Sn — O — Fe. Тем не менее на ядре диамагнитного атома олова наблюдается, как это видно по зеемановскому расщеплению спектральной линии на шесть компонент, значительное магнитное поле *)— более 200 тыс. эрстед при 77° K, исчезающее в точке Кюри одновременно с исчезновением поля и на ядрах железа (см. рис. 9, *в*). Измерения проводимости и ее температурной зависимости показали, что действие непарного электрона железа на ядро олова не могло передаваться через электроны проводимости.

*) Последующие опыты, выполненные в ИХФ авторами [39], показали, что знак этого локального магнитного поля совпадает со знаком прилагаемого аксиального внешнего магнитного поля.

Таким образом было установлено, что непарный электрон железа через две химические связи, Fe — O и O — Sn, поляризует за счет суперобменного взаимодействия внутренние *s*-электроны олова, что и приводит к возникновению поля на ядре.

Иными словами, была обнаружена делокализация непарного электрона железа в неорганической системе, имеющей лишь σ-связи, и найдено, что эта делокализация проявляется в поляризационном обменном взаимодействии непарного электрона с внутренними *s*-оболочками.

V. ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ γ-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Последний пример в какой-то мере уже привел нас в химию, к которой мы теперь и обратимся. Именно в химии значение метода ЯГР стало, пожалуй, сейчас наибольшим. К тому же круг химических применений эффекта Мёссбауэра непрерывно и быстро расширяется. Работы по всестороннему развитию и применению химической γ-резонансной спектроскопии были начаты в ИХФ АН СССР около пяти лет назад. Первые несколько месяцев мы работали на установках НИИЯФ МГУ, что принесло двойную пользу: позволило нам начать опыты по намеченной программе еще до создания собственных γ-резонансных спектрометров, а также проводить и в дальнейшем часть исследований по этой программе не только в ИХФ, но и в НИИЯФ, хотя это и не химический институт.

В наших первых экспериментах, выполненных с соединениями олова, главным образом оловоорганическими, было получено несколько результатов, относящихся к общему обоснованию химической γ-резонансной спектроскопии. Так, было обнаружено существование эффекта Мёссбауэра в полимерах и в аморфных телах. Оказалось, что благодаря оптическим ветвям колебаний γ-резонанс без отдачи ярко проявляется в системах, состоящих в основном из легких атомов: H, C, N, O. Далее, была продемонстрирована возможность разграничения влияния ближайших к «мёссбауэровскому» атому — олову — и более удаленных от него химических связей. Наконец, была исследована и расшифрована асимметричная дублетная структура при квадрупольном расщеплении спектров поликристаллических образцов. Результаты этих ранних исследований по химической γ-резонансной спектроскопии были подытожены в нашей монографии [4, 5], материалами которой, наряду с более поздними публикациями, мы еще здесь воспользуемся в качестве примеров.

Применения ядерного γ-резонанса в структурной химии иллюстрируются рис. 10 и 11. Резкое отличие спектра SnF_4 от спектров других галогенидов олова (рис. 10, *а*) и анализ данных о химическом сдвиге, квадрупольном расщеплении и вероятности эффекта позволили прийти к выводу [41] о том, что структура SnF_4 октаэдрическая, что олово имеет здесь координационное число 6, причем связи его с четырьмя мостиковыми атомами фтора в плоскости, благодаря которым образуется своеобразный неорганический полимер, отличаются от связей с двумя вершинными атомами фтора. Интересно, что в солях типа K_2SnF_6 все шесть связей Sn — F становятся эквивалентными, квадрупольное расщепление линий исчезает. Координационные числа олова 5 и 6 были установлены нами и для многих оловоорганических соединений.

На рис. 10, *б* даны спектры известных всем химикам уже с первых студенческих лет двух комплексных соединений железа — берлинской лазури и турнбуллевой сини. В ряде лабораторий за рубежом [42–46], а также у нас (см. [5]) было показано, что их спектры идентичны; в большинстве упомянутых работ (за исключением [46]) эти спектры трактовались

как наложение дублета ионов трехвалентного железа и одиночной линии комплексного аниона двухвалентного железа — ферроцианида $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Таким образом, оказалось, что и берлинская лазурь, и турнбуллева синь — это одно и то же соединение, лишь получаемое разными путями, и сейчас считается, что в обоих вариантах его получения, независимо от того, было ли центральным атомом исходного цианидного комплекса двух- или трехвалентное железо, железо внутри комплекса оказывается в состоянии Fe(II), во внешней координационной сфере — в виде Fe(III).

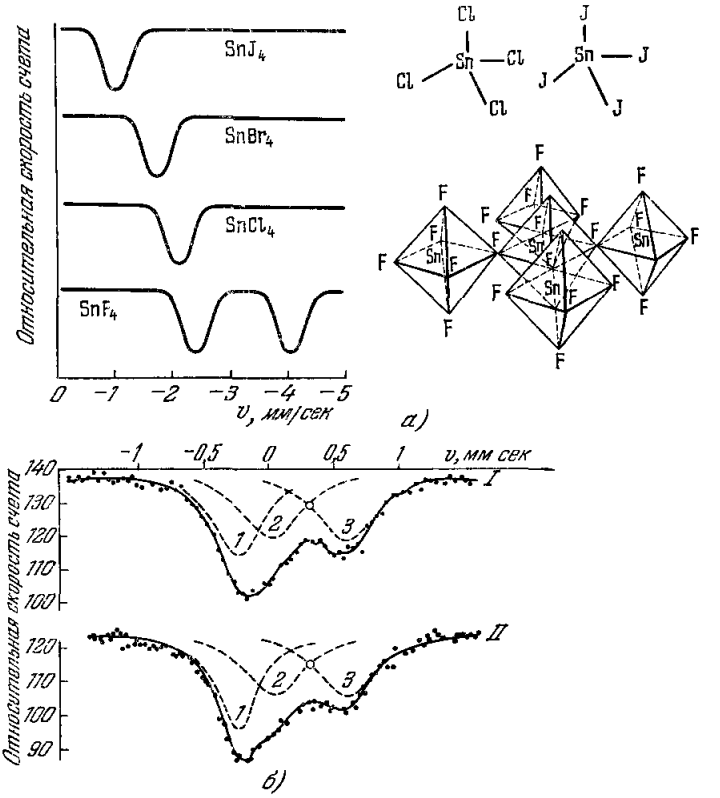


Рис. 10. Химическая γ-резонансная спектроскопия.

а) ЯГР спектры галогенидов олова и их структуры [41]: SnF_4 — $\Delta = 1{,}7$ *мм/сек*, K_2SnF_6 — $\Delta = 0$; *б*) ЯГР спектры цианидных комплексов железа — берлинской лазури и турнбуллевой сини и формулы этих соединений [44]: *I* — берлинская лазурь $Fe(III) + [Fe(CN)_6]^{4-}$; *II* — турнбуллева синь $Fe(II) + [Fe(CN)_6]^{3-}$: *1* — синглет $[Fe(CN)_6]^{4-}$; *2*, *3* — дублет Fe(III) Берлинская лазурь ≡ турнбуллева синь: $[Fe(III)]_x[Fe(II)\ (CN)_6]_y$.

Полученные в Аргоннской лаборатории в США ЯГР спектры ксенона (Xe^{129} и Xe^{131}) для двух соединений этого «бывшего» инертного газа с фтором [47-49] позволили установить электронные структуры XeF_2 и XeF_4, показанные на рис. 11, *а*. Этим двум структурам должны отвечать квадрупольные расщепления, равные по величине (что и показывает опыт), но противоположные по знаку. Более того, при использовании в качестве излучателя резонансных γ-квантов соединения радиоактивного йода $KJ^{129}Cl_4$ *удалось показать, что при* β^-*-распаде йода* (*превращающегося* при таком распаде в изотоп ксенона Xe^{129}) образуется ранее не известное хлорное соединение ксенона $XeCl_4$, идентифицированное благодаря его, подобному XeF_4, γ-резонансному спектру (рис. 11, *б*). Аналогично β^--распад $KJ^{129}O_3$ и $KJ^{129}O_4$ приводит к образованию окислов ксенона XeO_3

и XeO_4. В этих измерениях эффект Мёссбауэра был применен, таким образом, одновременно и к важным задачам структурной химии, и к изучению химических последствий ядерных превращений, в данном случае β^--распада йода.

Применения γ-резонансной спектроскопии в химической кинетике, в физико-химии поверхностных явлений иллюстрируются на рис. 12 и 13 рядом примеров из работ ИХФ. На рис. 12, *а* представлены полученные путем наблюдений за изменением во времени интенсивности ЯГР спектров исходных веществ и продуктов реакции кинетические кривые окисления на воздухе твердого дибутилолова с образованием дибутилоловооксида [50]. Эта реакция сопровождается изменением валентных связей олова, т. е. «мёссбауэровские» атомы олова являются здесь участниками химического превращения.

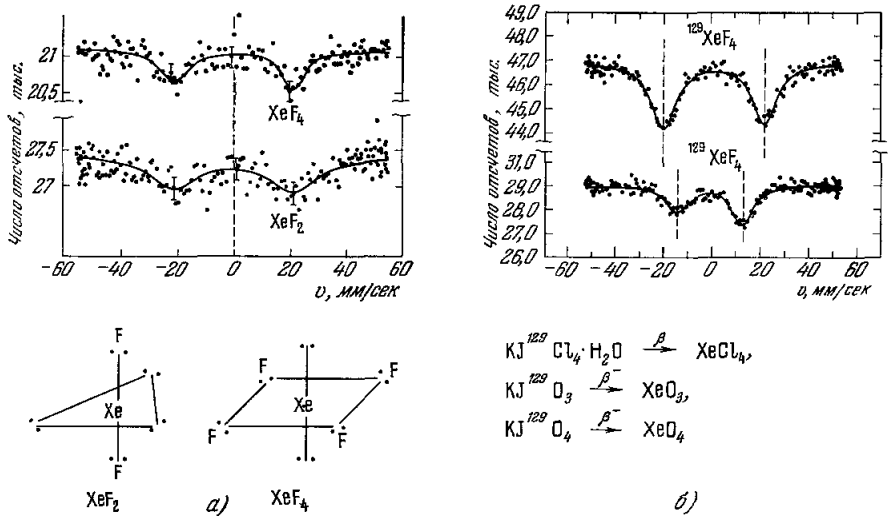


Рис. 11. Химическая γ-резонансная спектроскопия [48,49].
а) ЯГР спектры XeF_2 и XeF_4 и их структуры; *б*) ЯГР спектры XeF_4 и $XeCl_4$, возникающего при β-распаде $KJ^{129}Cl_4$.

Значительно более общий интерес представляет следующий пример, где атомы олова служили лишь «наблюдателями», характеризующими свойства диполярных апротонных растворителей [51]. Такие растворители, вроде диметилформамида или тетрагидрофурана, широко применяются в органической химии и в сильной степени влияют на кинетику нуклеофильных гетеролитических реакций. Оказывается, что свойства растворителей могут быть количественно охарактеризованы по возрастанию квадрупольного расщепления ЯГР спектров полярных соединений вроде дибутилоловодихлорида при их растворении (см. рис. 12, *б*). В самом деле, как рост квадрупольного расщепления, так и кинетические эффекты обусловлены одной причиной — сильным взаимодействием растворителей лишь с катионоидной, но не анионоидной частью молекул. В результате разобщенные с катионами и слабо сольватированные анионы оказываются весьма реакционноспособными.

ЯГР спектры дают информацию как о химическом состоянии (химические сдвиги, квадрупольное расщепление), так и о динамике поверхностных атомов (асимметрия квадрупольного расщепления). Так, например, наблюдение спектров олова на поверхности силикагеля [52] показало наличие двух окисленных форм: SnO и SnO_2, причем, исходя из значи-

тельно более сильной температурной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра f' для адсорбированной формы SnO_2 (рис. 13, *а*), можно было заключить, что окись SnO хемосорбирована, тогда как двуокись SnO_2 связана с поверхностью лишь ван-дер-ваальсовыми силами. На основании данных об асимметрии квадрупольного расщепления для SnO удалось

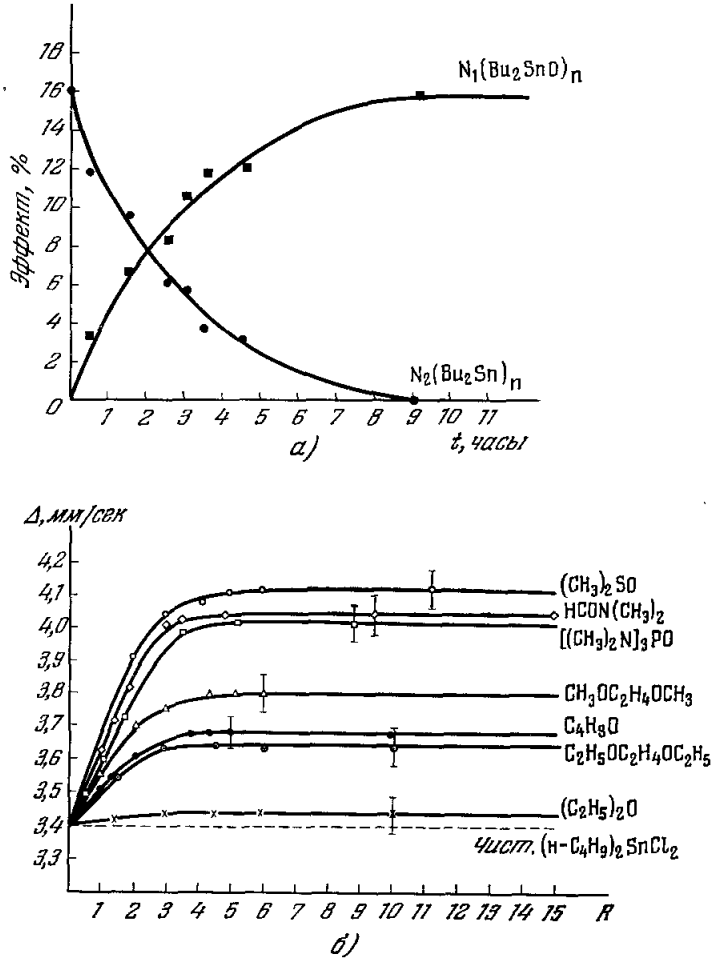


Рис. 12. Химическая γ-резонансная спектроскопия.

а) Полученные из анализа ЯГР спектров олова кинетические кривые убыли содержания дибутилолова $(Bu_2Sn)_n$ и возрастания содержания продукта его окисления дибутилоловооксида $(Bu_2SnO_2)_n$ [50]; *б*) возрастание квадрупольного расщепления ЯГР спектральной линии олова в дибутилоловодихлориде при его растворении в разных диполярных апротонных растворителях (*R* — молярное отношение концентрации растворителя к концентрации растворенного вещества) [51].

установить среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний вдоль поверхности (0,07 Å) и по нормали к ней (0,13 Å); для SnO_2 было разграничено влияние колебаний атомов в молекуле и самих молекул на поверхности адсорбента на вероятность эффекта Мёссбауэра.

Впервые получены [53] и ЯГР спектры синтетических цеолитов — молекулярных сит, привлекающих в последнее время широкий интерес, как эффективные разделители и осушители смесей. Исследовались структуры и адсорбционные свойства двух типов цеолитов — фожазита (Y) и

морденита (М) с катионным замещением натрия на железо, сильно обогащенное изотопом Fe^{57}. Основной структурной ячейкой этих цеолитов является кубооктаэдр, состоящий из кремнийкислородных и алюминийкислородных тетраэдров. Кубооктаэдры, соединяясь между собой, создают каналы, которые образуют внутреннюю поверхность цеолитов. Изображенные на рис. 13, *б* спектры позволили прямо подтвердить выдвинутое недавно М. М. Дубининым предположение о наличии в цеолитах адсорбционных центров двух типов — локализованных и нелокализованных. Оказалось, что до адсорбции здесь локализованы лишь ионы Fe(III), тогда как локализация ионов Fe(II) осуществляется только вследствие заполнения каналов цеолитов различными адсорбируемыми веществами (например, гексаном). Соответственно до адсорбции наблюдается только дублетный спектр трехвалентного железа, после адсорбции добавляется также дублетный спектр Fe(II) с гораздо большим квадрупольным расщеплением.

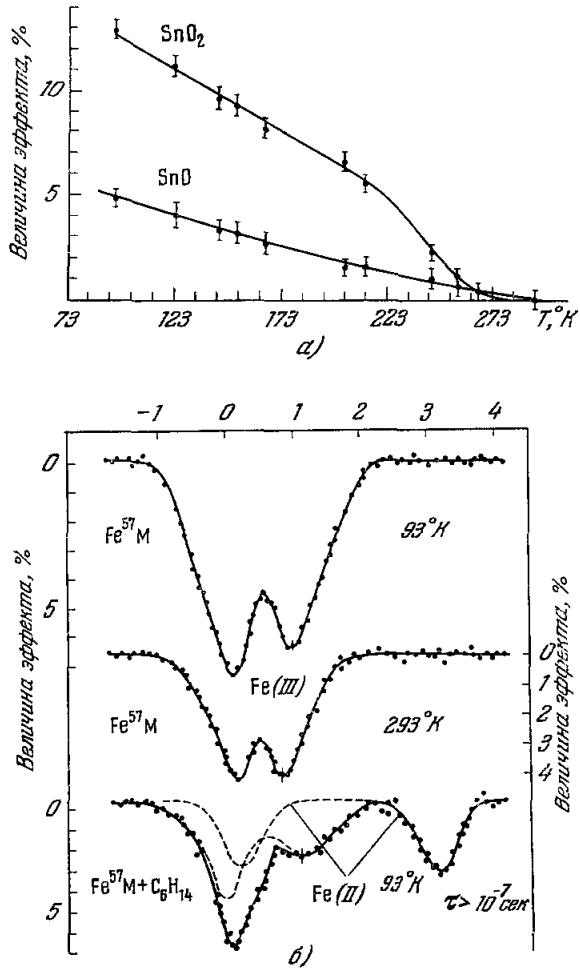


Рис. 13. Химическая γ-резонансная спектроскопия.
а) Температурная зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра *f'* для двух окисленных форм олова, адсорбированного на поверхности силикагеля: SnO и SnO_2 [52]; *б*) ЯГР спектры железа в цеолите М (мордените) до адсорбции (при 93 и 293° К) и после адсорбции гексана (93° К) [53].

Несомненна многосторонняя перспективность метода ЯГР в физико-химии полимеров. Несколько примеров тому дано на рис. 14 и 15.

Приведенный на рис. 14, *а* спектр олова в полиметилметакрилате, в котором часть метильных групп замещена радикалами триэтилолова,— это вообще первый мёссбауэровский спектр полимера, полученный в 1961 г. в нашей совместной с НИИЯФ работе [54].

Детальному исследованию [55] подверглись полимеры ферроцена — сэндвичеобразного дициклопентадиенила железа $Fe(C_5H_5)_2$. Сравнивались спектры растворимого и нерастворимого полиферроценов, т. е. линейного полимера, в цепь которого входит лишь одно из двух (C_5H_5) колец при каждом атоме железа, и полимера с зашитыми участками, в которых оба циклопентадиенильных кольца дают полимерные связи, и возникает сплошная сетка, где атомы железа чередуются с органическими циклами в своеобразной системе сопряжения. Спектр такого нерастворимого полимера (рис. 14, *б*) состоит из двух дублетов, причем зашитым участ-

кам отвечает меньшая величина квадрупольного расщепления и относительно бо́льшая вероятность эффекта Мёссбауэра — при комнатной

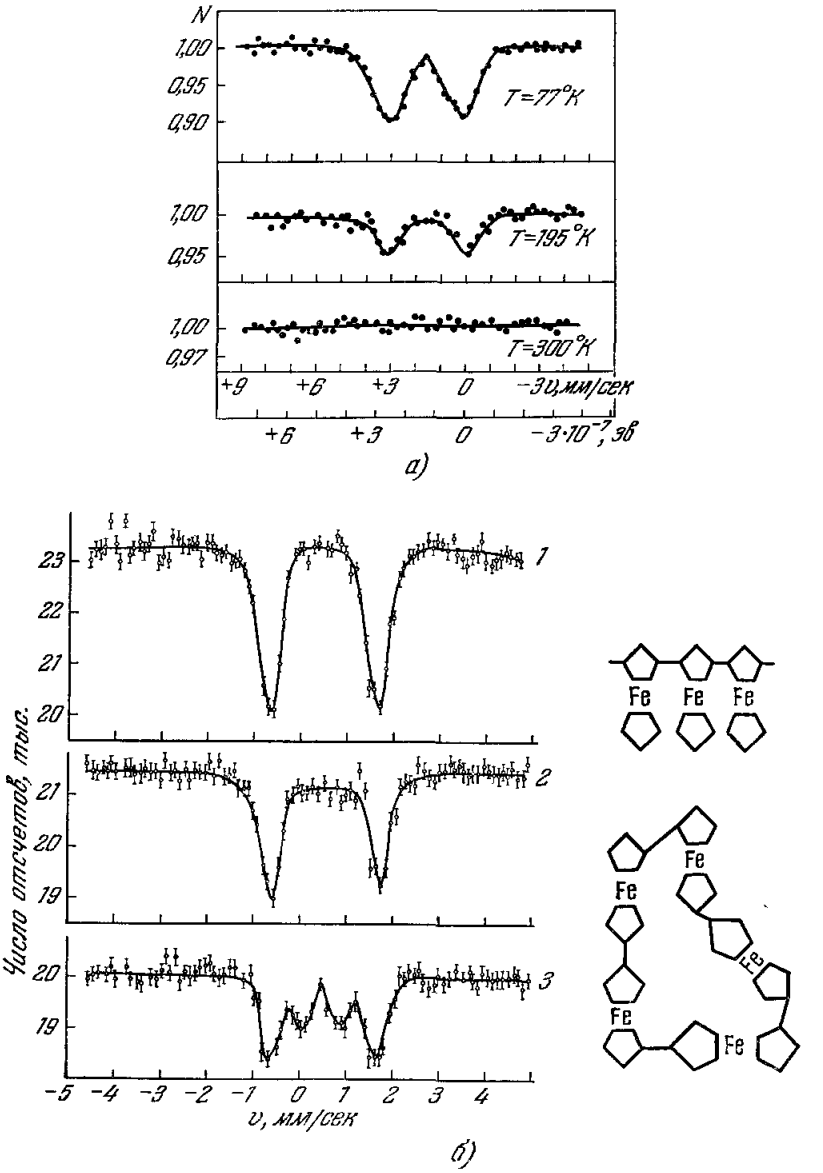
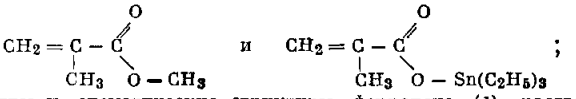


Рис. 14. Химическая γ-резонансная спектроскопия.

а) Первый ЯГР спектр полимера (на основе полиметилметакрилата с введением триэтилолова в боковые группы) [54]



б) ЯГР спектры и схематические структуры ферроцена (*1*), растворимого (*2*) и нерастворимого (*3*) полиферроцена [55].

температуре γ-резонанс наблюдается только для этих участков. Такие изменения спектров позволяют прямо определить степень зашивания полиферроцена и вместе с тем свидетельствуют о снятии электронов на

групповые уровни проводимости в зашитых участках — факт, весьма важный для описания свойств органических полупроводников.

Весьма любопытные результаты были получены в совместной работе НИИЯФ МГУ, НИИ кабельной промышленности (НИИКП) и Физико-химического института (НИФХИ) им. Л. Я. Карпова [56] при изучении радиационных воздействий на полиэтилен, содержащий добавки стабилизатора — дималеата дибутилолова. Резкое изменение химического сдвига олова в ЯГР спектрах этого вещества при облучении (рис. 15, *а*) свидетельствует об отщеплении двух бутильных радикалов с превращением четырехвалентного олова в двухвалентное. По-видимому, именно это обстоятельство и обусловливает действие оловоорганических добавок как ингибиторов окислительного старения полимеров.

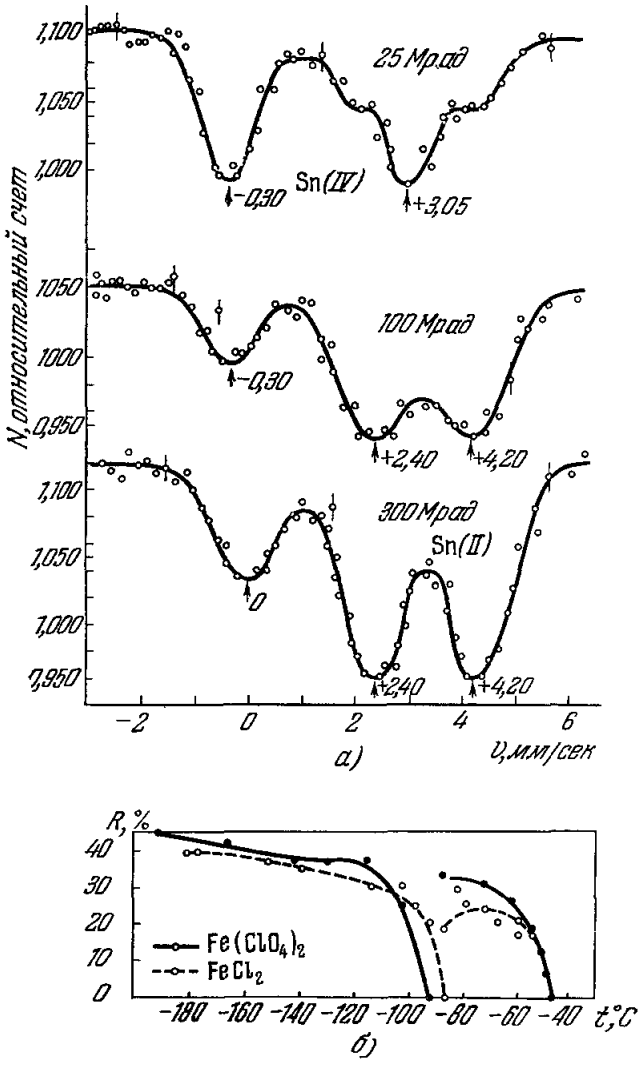
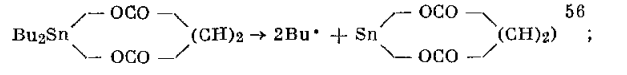


Рис. 15. Химическая γ-резонансная спектроскопия.

а) ЯГР спектры дималеата дибутилолова, введенного в полиэтилен, до и после облучения γ-источником Co^{60} (распад



[56];

б) температурная зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра *f'* для железа в замороженных водных растворах $Fe(ClO_4)_2$ и $FeCl_2$ вблизи точки фазового перехода для льда [57].

В ряде исследований кинетики химических превращений, в частности в работах В. А. Каргина с сотрудниками по изучению твердофазной полимеризации, было продемонстрировано резкое убыстрение реакций в окрестностях температуры плавления или вблизи точек фазовых переходов в твердой фазе. Такое убыстрение предположительно связывалось с увеличением в этих условиях подвижности в твердом теле. В этой связи существенный интерес представляют данные венгерских ученых [57] о температурной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра в разных солях железа во льду. Как видно из рис. 15, *б*, в некоторой области температур около —90° С ядерный γ-резонанс без отдачи для атомов железа в $Fe(ClO_4)_2$ и в $FeCl_2$ попросту исчезает, что прямо демон-

стрирует резкое увеличение подвижности атомов железа во льду вблизи точки его фазового перехода. Этот результат, кстати, близок к полученному позднее (но уже для фазовых переходов второго рода) при изучении сегнетоэлектриков, о чем уже говорилось выше.

VI. ЯДЕРНЫЙ γ-РЕЗОНАНС КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Перейдем теперь к разнообразным аналитическим приложениям γ-резонансной спектроскопии.

Вначале здесь хочется вкратце упомянуть о частной, но перспективной возможности использования эффекта Мёссбауэра как анализатора в методе меченых атомов [58, 59]. Поскольку γ-резонанс наблюдается не на всех, но лишь на каком-то одном изотопе данного элемента (например, Fe^{57}), возникает новый путь изучения кинетики и механизма сложных реакций или структуры многих химических соединений. Для этой цели надо изучать зависимость вида ЯГР спектров от того, в каком химическом состоянии вводится в систему мёссбауэровский изотоп, например, проверить, как повлияет на спектр системы, содержащей железо и в двухвалентном, и в трехвалентном состоянии, первоначальное обогащение изотопом Fe^{57} только одного или другого из этих состояний. Уже первые попытки сочетания эффекта Мёссбауэра с методом меченых атомов привели к обнаружению электронного обмена между ионами Fe(II) и Fe (III) в твердых солях при 78° К [58] и позволили сделать выбор между двумя изображенными на рис. 16, *а* структурами феррициний-феррихлорида $Fe(C_5H_5)_2FeCl_4$ в пользу первой из них [59].

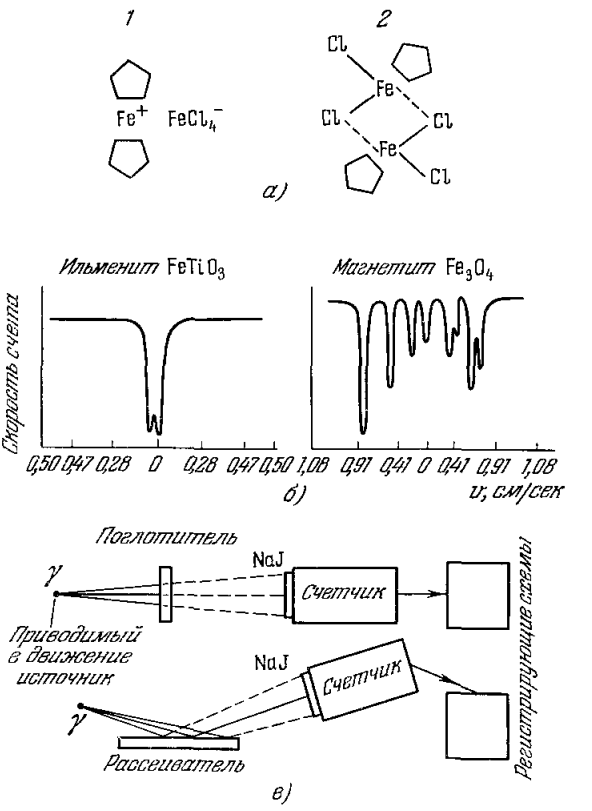


Рис. 16. Аналитические применения γ-резонансной спектроскопии.

а) Эффект Мёссбауэра как анализатор в методе меченых атомов — и выбор между двумя структурами феррициний-феррихлорида [59]; *б*) ЯГР спектры двух минералов железа — ильменита и магнетита [60]; *в*) схема принципов работы γ-резонансных оловоискателей по поглощению и рассеянию резонансных γ-квантов.

Еще гораздо шире, конечно, возможности применений эффекта Мёссбауэра в чистом виде (без дополнения методом меченых атомов). Ядерный γ-резонанс без отдачи представляется чрезвычайно мощным орудием анализа. Особенно ценно то, что, в отличие от также пришедшего из ядерной физики активационного анализа, метод ЯГР позволяет не только

обнаружить присутствие в исследуемой системе того или иного элемента, но и установить, каково его химическое состояние.

В качестве примера на рис. 16, *б* сопоставлены мёссбауэровские спектры двух минералов железа — ильменита ($FeTiO_3$) и магнетита (Fe_3O_4), взятые из совместной работы ВНИИ ядерной геологии и геофизики (ВНИИЯГГ) Министерства геологии СССР, Объединенного Института Ядерных Исследований (ОИЯИ) и ИХФ[60]. Спектры сняты при комнатной температуре, при этом магнитное расщепление линии наблюдается для магнетита и отсутствует для ильменита. Таким образом, можно без всяких химических процедур и даже вообще на расстоянии — по рассеянию излучаемых источником γ-квантов от исследуемой поверхности — различить два вышеназванных минерала и решить множество других аналогичных задач. Между тем от соотношения в руде ильменита и магнетита зависит, скажем, такой вопрос, как квалификация руды в качестве железной ($Fe/Ti > 10$) или титановой ($Fe/Ti < 10$).

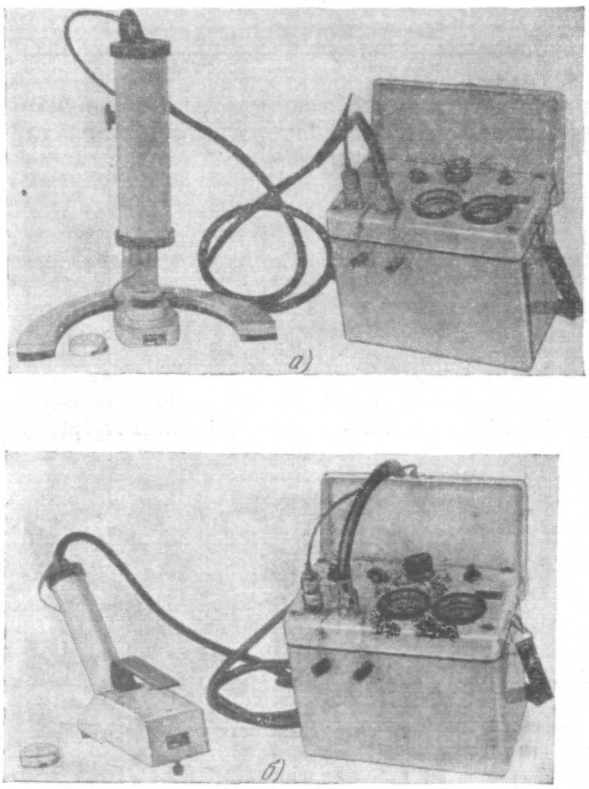


Рис. 17. Внешний вид γ-резонансных оловоискателей МАК-1 в геометрии работы на поглощение (*а*) и на рассеяние (*б*).

В литературе имеются данные [61, 62], что эффект Мёссбауэра предполагается применить для дистанционного — с борта космического корабля — анализа минерального состава поверхности Луны и Марса.

Приятно сообщить Общему собранию Академии наук СССР, что в нашей стране имеются определенные достижения в прикладном использовании аналитических возможностей метода ЯГР.

Начиная с 1962 г. двумя коллективами ученых независимо разрабатывались разные конструкции γ-резонансных приборов для анализа руд и минералов на содержание в них олова в виде касситерита (SnO_2). Первый из этих коллективов включал сотрудников нашей лаборатории в ИХФ, Союзного НИИ приборостроения (СНИИП) Государственного комитета по использованию атомной энергии СССР и ВНИИЯГГ, второй — сотрудников НИИЯФ МГУ и Института нефтехимического синтеза (ИНХС) АН СССР. Оба коллектива в 1963—1965 гг. успешно испытали свои приборы в полевых условиях на разных месторождениях олова. Прибор нашей группы, использующий только уже освоенные типовые детали, был принят летом 1965 г. межведомственной комиссией и передан в серийное производство. Принцип его работы как по поглощению, так и по рассеянию γ-квантов исследуемыми объектами изображен на

рис. 16, *в*. Вместо доставки руды в лабораторию и довольно громоздких химических процедур достаточно проверить, зависят ли показания счетчика γ-квантов от того, покоится резонансный источник или приводится в едва заметное глазу движение. За несколько минут содержание в породе олова (при концентрации 0,05—4%) определяется с точностью, не уступающей требуемой от химического анализа. Снимок портативного переносного γ-резонансного оловоискателя МАК-1 (вес его около 3,5 *кг*) приводится на рис. 17 (два варианта геометрии — *а*) и *б*) — отвечают работе прибора на поглощение и на рассеяние). По оценкам геологов и экономистов, каждый такой прибор (а их заказано уже несколько сотен) даст годовую экономию более семи тысяч рублей. Прибор экспонировался в сентябре 1965 г. на международной химической выставке в Сокольниках. Из-за границы поступил ряд запросов о передаче лицензий на его производство или о продаже приборов, сделанных по советским авторским свидетельствам.

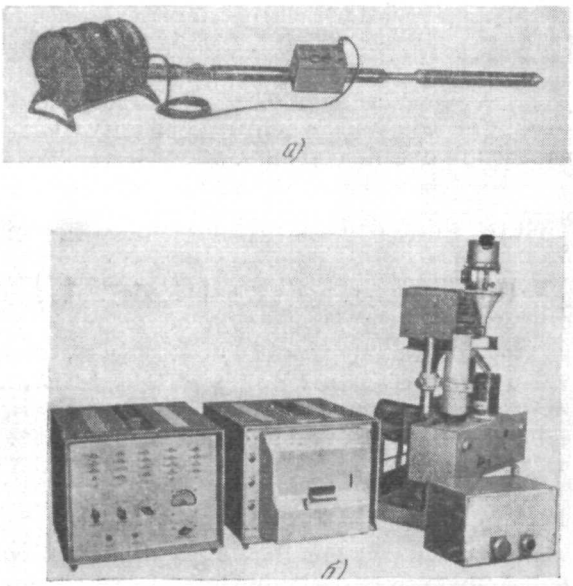


Рис. 18. Внешний вид γ-резонансного прибора для глубинного каротажа (*а*) и контроля состава пульпы при обогатительных процессах (*б*).

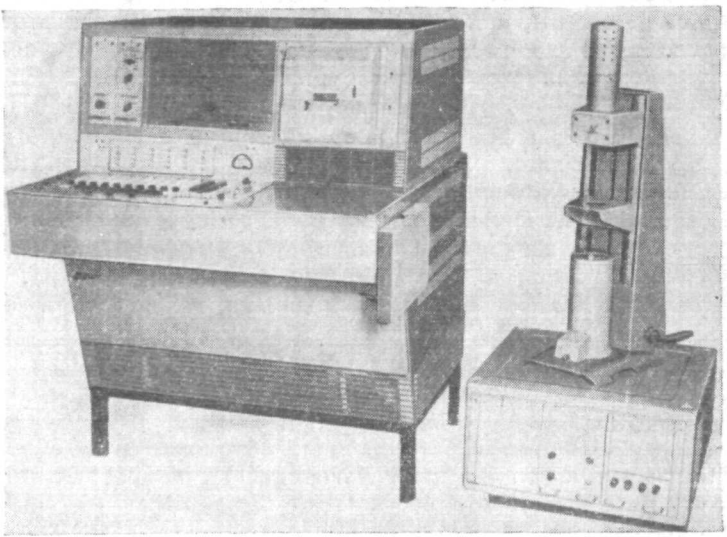


Рис. 19. Внешний вид типового лабораторного γ-резонансного спектрометра.

СНИИП ГКИАЭ при участии ИХФ разработал также макеты приборов для глубинного каротажа оловосодержащих пород (рис. 18, *а*), для контроля состава пульпы при обогатительных процессах (рис. 18, *б*) и типовой γ-резонансный спектрометр для лабораторных исследований (рис. 19).

В связи с тем большим вниманием, которое Президиум АН СССР уделяет сейчас научному приборостроению, хочется специально подчеркнуть важность работ, проводимых СНИИП ГКИАЭ, и необходимость всяческой их поддержки.

VII. НЕКОТОРЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЯГР

Применению эффекта Мёссбауэра в биологии сейчас благоприятствует главным образом то обстоятельство, что в числе основных элементов, обнаруживающих этот эффект, оказалось железо. Железо входит в состав гемоглобина и многих ферментов, присутствует во всех нативных нуклеиновых кислотах и, по-видимому, играет там значительную, хотя еще и не выясненную биологическую роль. Достаточно в этой связи привести один интереснейший факт. В вирусе табачной мозаики содержатся всего сотые доли процента железа. Однако удаление этого ничтожного количества железа лишает вирус его инфекционных свойств и приводит к распаду нативной молекулы РНК на более мелкие субъединицы, что показано седиментационными измерениями. Обратное же введение железа воссоздает РНК и восстанавливает инфекционные свойства вируса [63]. Прежде чем выяснить причину подобной биологической роли железа, надо было, естественно, установить характер его химической связи в нуклеиновых кислотах, оставшийся, однако, неизвестным до выполненных в последнее время у нас в ИХФ γ-спектроскопических исследований [64, 65]. На основании сравнения спектров $FeCl_3$ и его комплексов с азотистыми основаниями — гуанином и гуанозином, сахарами — рибозой и дезоксирибозой и, наконец, самими нуклеиновыми кислотами РНК и ДНК (рис. 20) было показано, что включение железа в состав РНК и ДНК обусловлено образованием координационных связей ионов Fe(III) с сахаром, который играет роль активного электронодонора в РНК (рибоза), восстанавливая железо до Fe(II), но не проявляет донорных свойств в ДНК. Не исключено, что эти данные могут пролить новый свет в важном вопросе о причине существенной разницы в биологической роли ДНК и РНК. Основное различие этих двух кислот (помимо замены одного из азотистых оснований — дитазина-ДНК — на урацил-РНК) состоит именно в изменении структуры сахара, активная химическая и биологическая роль которого до сих пор, однако, не подозревалась.

На рис. 21, *б* дан полученный недавно в ИХФ [66] первый ЯГР спектр живого объекта — водородных бактерий *Hydrogenomonas*-Z-1, вскормленных трехвалентным железом, обогащенным изотопом Fe^{57}. В этом спектре обнаруживаются составляющие, обусловленные обоими основными валентными состояниями железа Fe(II) и Fe(III), по-видимому входящего в цитохромную систему этих бактерий. Интересной задачей будущих экспериментов является изучение методом ЯГР метаболизма железа в организмах.

Сравнительно большое число работ появилось по изучению эффекта Мёссбауэра на железе в гемине и гемоглобине. Спектр гемина, полученный в ИХФ на ЯГР спектрометре высокого разрешения, показан на рис. 21. Сложная структура этого спектра еще не получила надежного

истолкования, большой интерес представляет проверка высказанного в американской работе [67] предположения о наличии магнитной сверхтонкой структуры в ЯГР спектре гемина.

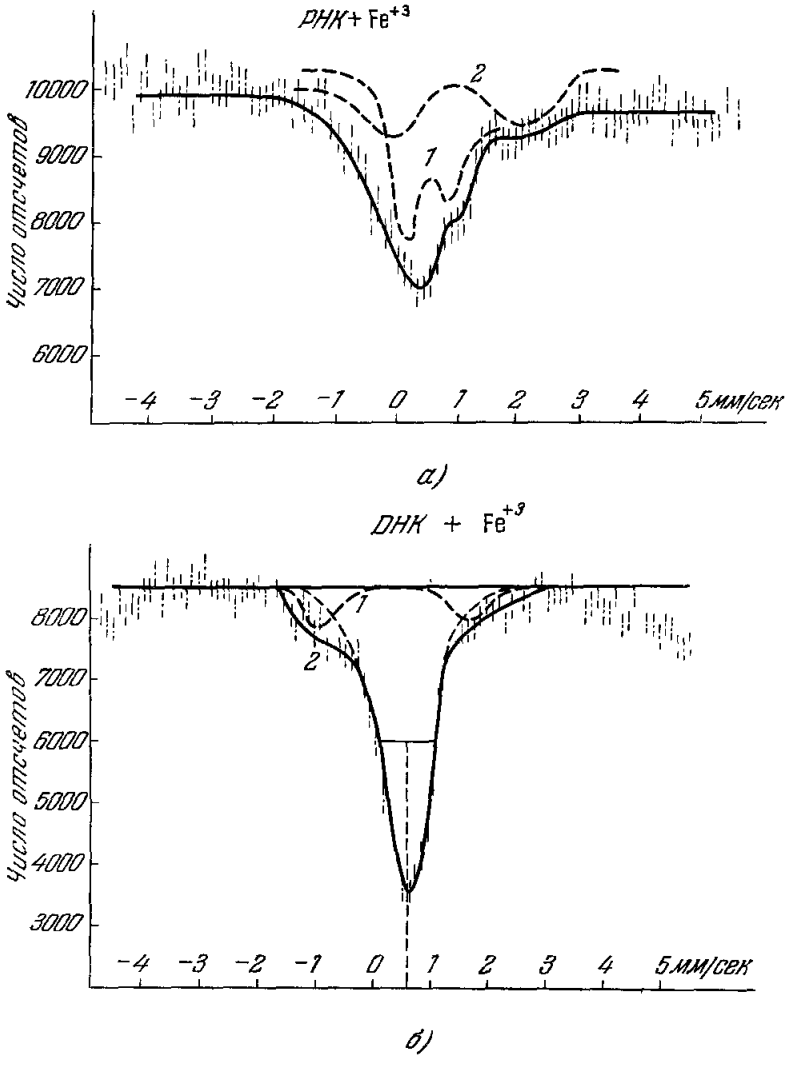


Рис. 20. γ-резонансная спектроскопия в биологии.
ЯГР спектры железа, связанного с РНК (*а*) и ДНК (*б*). В случае РНК сложность спектра обусловлена наличием двух валентных состояний железа - Fe(III) (1) и Fe(II) (2); в случае ДНК спектр представляет собой наложение синглета типа комплекса Fe(III) с гуанином и дублета тетрагонального высокоспинового комплекса Fe(III).

Биологические применения метода ЯГР не ограничиваются проблемами биохимии. Любопытное исследование по биомеханике было выполнено, например, в Израиле [68]. Звуковые колебания приводили в движение ушную барабанную перепонку, на которой закреплялся миниатюрный источник резонансных γ-квантов — Co^{57} (поглотителем служил изотоп Fe^{57}). Поскольку частота колебаний (10^3 — 10^4 *сек*$^{-1}$) задавалась,

а скорость их (порядка 10^{-4} *см/сек*) определялась по допплеровскому сдвигу максимума поглощения в ЯГР спектре, таким путем удалось

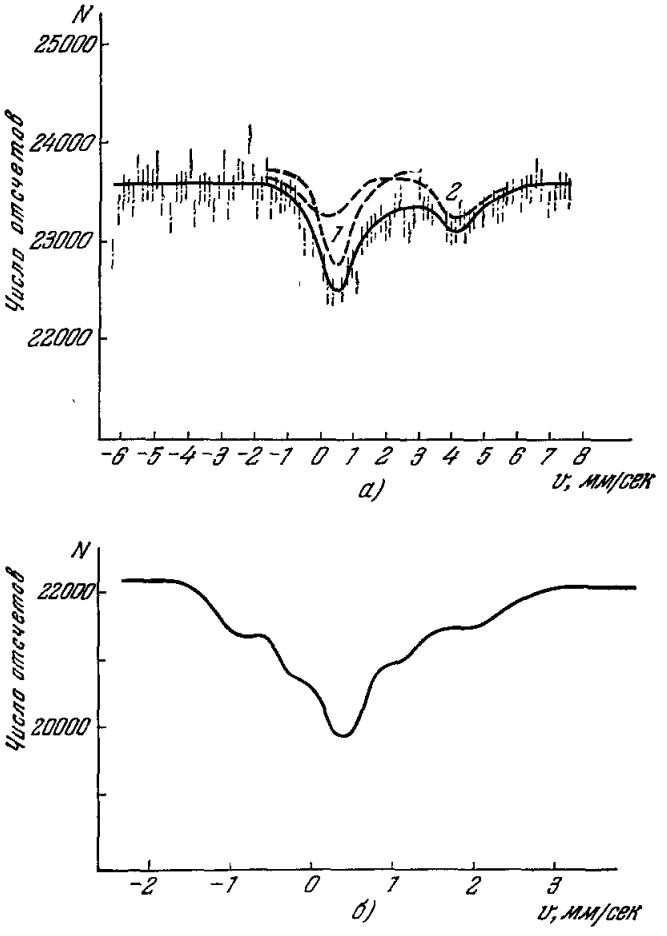


Рис. 21. γ-резонансная спектроскопия в биологии.
а) ЯГР спектр железа в водородных бактериях *Hydrogenomonas*-1, выращенных в среде с трехвалентным Fe^{57}. Сложность спектра обусловлена наличием двух валентных состояний железа — *Fe*(III) *и Fe*(II) [66]; *б*) ЯГР *спектр железа в гемине* (коммерческий образец фирмы «Light C°»). Сложность спектра предположительно связана с наличием магнитного расщепления

прямо измерить амплитуду колебаний в несколько Å (1 Å = 10^{-8} *см* — атомные размеры!) с точностью до 1—2 Å.

VIII. ПРИМЕРЫ ТЕХНИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ МЕТОДА ЯГР

Пример из биомеханики является ближайшим аналогом ряда технических применений эффекта Мёссбауэра для всевозможных измерений — скоростей, сдвигов, ускорений и т. д., для контроля этих и других величин, для управления ими. Теоретические основы подобных применений, принципы создания различных схем, пути оптимизации их параметров успешно развиваются в Институте автоматики и телемеханики [69-72] под общим руководством Б. Н. Петрова и Н. Н. Шумиловского. Несколько вариантов технических применений эффекта Мёссбауэра

было приведено недавно в обзоре, напечатанном в «Заводской лаборатории» [73]. Здесь мы ограничимся лишь показом некоторых принципиальных схем. Почти полным подобием биомеханического опыта является регистрация (в частности, и бесконтактная) всяческих вибраций деталей машин и механизмов. Непосредственно определяемой величиной в этом случае является произведение частоты вибраций на их амплитуду. При частоте 10 *гц* обнаруживаются вибрации с амплитудой 1 *мк*. Вес необходимой аппаратуры исчисляется несколькими килограммами, длительность измерений — минутами. Влияние допплеровского сдвига на условия ядерного γ-резонанса служит основой всевозможных схем регистрации относительной скорости движения двух объектов типа показанной на рис. 22, *а*. На основе эффекта Мёссбауэра можно измерять, а с помощью обратной связи и управлять скоростями движения от нескольких микрон до десятков метров в секунду. В литературе появлялись указания [61] о возможном использовании ядерного γ-резонанса для контролируемого сближения и стыковки космических кораблей, для мягкой посадки на Луну и на лишенные атмосферы планеты. Естественным применением метода ЯГР представляется и определение скорости перемещений прибрежной морской полосы, скорости речных и морских течений и т. п.

Незначительная модификация применяемых схем дает возможность измерения ускорений (вспомним опыт Паунда и Ребки, одним из параметров которого является ускорение в поле земного тяготения); имеются предложения [61] использовать эффект Мёссбауэра для определения начального ускорения ракет при взлете. Можно также измерять скорость вращения в изолированных системах (рис. 22, *б*); при отсутствии вибраций для системы с радиусом 1 *м* регистрация скорости вращения возможна с точностью до 0,2 *об/сек*.

Используя генератор импульсов стандартной частоты и схему сравнения отсчетов этих импульсов с показаниями счетчика — детектора γ-квантов, можно обнаружить и измерить ничтожные перемещения разных объектов в замкнутых объемах. Если, например, скорость такого перемещения не превышает $\sim$1 *мм/сек*, то можно зафиксировать его величину в пределах от 1 *мк* до 1 *мм* и весь путь перемещаемого тела (см. рис. 22, *в*).

На рис. 21, *г* показана принципиальная схема установки для измерения высоких давлений, применимая с небольшими изменениями и для исследования деформаций и напряжений в твердых телах. При этом измерения давлений могут основываться на зависимости как химических сдвигов, так и самой вероятности эффекта Мёссбауэра от сжатия вещества.

Упомянем, наконец, и о возможности измерений низких температур, основанных на изменении заселенности компонент сверхтонкой структуры ЯГР спектров, когда величина kT становится соизмеримой с разностью энергий отдельных линий СТС: $kT \leqslant 10^{-5}$ *эв*, т. е. $T \leqslant 0{,}1°$ К (рис. 22, *д*).

Право же, трудно подобрать другой пример столь универсального по возможностям применений явления, как ядерный γ-резонанс без отдачи!

В недавней статье президента АН СССР М. В. Келдыша «Наука и технический прогресс» («Правда», 10 октября 1965 г.) говорится: «Чрезвычайно важно, чтобы перед промышленностью своевременно ставились вопросы реализации достижений науки... При этом необходимо использовать не только достижения отечественной, но и мировой науки и техники». Эффект Мёссбауэра, безусловно, принадлежит к числу именно таких достижений, подлежащих всесторонней реализации. Здесь надо

подчеркнуть одно важное обстоятельство. В прошлом часто случалось так, что открытия даже русских ученых не находили применений в нашей стране и лишь через долгие годы попадали к нам как бы из-за границы. Сейчас положение в корне изменилось. И это сказывается не только

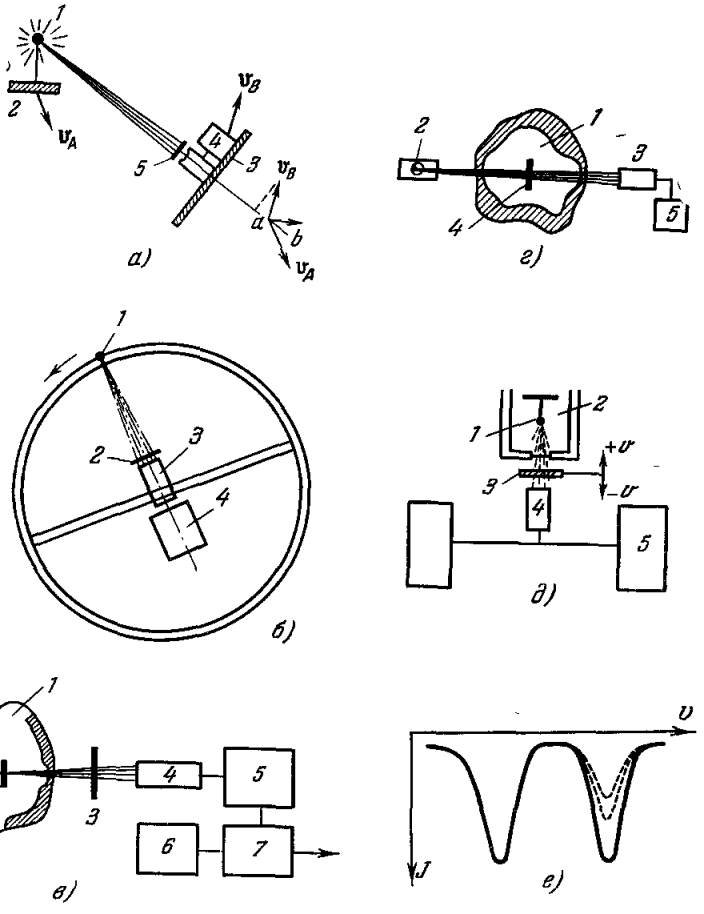


Рис. 22. Принципиальная схема некоторых технических применений метода ЯГР.

а) Принципиальная схема установки для определения относительной скорости движения двух объектов: *1* — источник γ-квантов, *2* — объект *А*, *3* — объект *Б*, *4* — электронная схема, *5* — поглотитель; *б)* принципиальная схема для регистрации скорости вращения изолированной системы: *1* — источник γ-излучения, *2* — поглотитель, *3* — счетчик, *4* — регистрирующая аппаратура; *в)* принципиальная схема установки для измерения малых перемещений деталей в замкнутых объемах: *1* — замкнутый объем, *2* — перемещающаяся деталь, *3* — поглотитель, *4* — счетчик, *5* — пересчетная схема, *6* — генератор импульсов, *7* — схема сравнения; *г)* принципиальная схема установки для измерения высоких давлений: *1* — объем, в котором создается давление, *2* — источник γ-излучения, *3* — счетчик, *4* — поглотитель, *5* — электронная схема; *д)* принципиальная схема установки для измерения низких температур: *1* — источник γ-излучения, *2* — объем с низкой температурой, *3* — движущийся поглотитель, *4* — счетчик, *5* — электронное оборудование (характер изменения заселенности в области $T < 1°$ К схематически дан на рис. *е*)).

в замечательных и быстро реализуемых открытиях наших соотечественников, но и, к примеру, в недолгой пока еще истории γ-резонансной спектроскопии. Хотя честь открытия ядерного γ-резонанса без отдачи принадлежит зарубежному ученому, но значимость этого открытия для различных областей науки и техники была понята, обоснована и продемонстрирована наиболее ярко и многообразно, пожалуй, именно у нас. Теоретические работы наших ученых в этой области, советские экспе-

риментальные исследования по ядерной физике и физике твердого тела, данное у нас обоснование и развитие химической γ-резонансной спектроскопии, интересные биологические результаты, полученные методом ЯГР,— все это получило международное признание и рассматривается как важнейший вклад и в развитие γ-резонансной спектроскопии и в соответствующие разделы науки.

В конце минувшего года Президиум АН СССР принял развернутое постановление о развитии работ по ядерному γ-резонансу, намечающее основные задачи будущих исследований и меры по их обеспечению. Очень хотелось бы, чтобы наши физики, химики, биологи, геологи, техники, приборостроители всесторонне обдумали и обсудили совершенно новые возможности исследований, открываемые γ-резонансной спектроскопией. В теснейших связях специалистов всех этих областей — главный залог успехов будущих работ по развитию и применению этого замечательного метода.

Институт химической физики
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА*)

1. R. L. Mössbauer, Zs. Phys. **151**, 124 (1958).
2. R. L. Mössbauer, Naturwiss. **45**, 538 (1958).
3. R. L. Mössbauer, Zs. Naturforsch. **14a**, 211 (1959).
4. В. И. Гольданский, Эффект Мёссбауэра и его применения в химии, М., Изд-во АН СССР, 1963.
5. V. I. Goldanskii, The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry, Consultants Bureau, New York, 1964 (английский перевод с дополнением).
6. Ю. М. Каган, ЖЭТФ **41**, 659 (1961).
6а. Ю. М. Каган и В. А. Маслов, ЖЭТФ **41**, 1296 (1961).
7. Ю. М. Каган и Я. А. Иосилевский, ЖЭТФ **42**, 259 (1962).
7а. Ю. М. Каган и Я. А. Иосилевский, ЖЭТФ **44**, 284 (1963).
8. Ю. М. Каган, ДАН СССР **140**, 794 (1961).
9. Н. Е. Алексеевский, Фам Зуи Хиен, В. Г. Шапиро, В. С. Шпинель, ЖЭТФ **43**, 790 (1962).
10. М. И. Подгорецкий и А. В. Степанов, ЖЭТФ **40**, 561 (1961).
11. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ **40**, 1812 (1961).
12. O. C. Kistner and A. W. Sunyar, Phys. Rev. Letts. **4**, 412 (1960).
13. V. A. Belyakov, Phys. Letts. **16**, 279 (1965).
14. V. I. Goldanskii and E. F. Makarov, Phys. Letts. **14**, 111 (1964).
15. И. В. Берсукер, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, ЖЭТФ **49**, 699 (1965).
16. В. И. Гольданский, Г. М. Городинский, С. В. Карягин, Л. А. Корытко, Е. Ф. Макаров, И. П. Суздалев и В. В. Храпов, ДАН СССР **147**, 127 (1962).
17. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, В. В. Храпов, ЖЭТФ **44** , 752 (1963).
18. С. В. Карягин, ДАН СССР **148**, 1102 (1963).
19. В. С. Шпинель, А. Ю. Александров, Г. К. Рясный, О. Ю. Охлобыстин, ЖЭТФ **48**. 69 (1965).
20. M. Blume, Phys. Rev. Letts. **14**, 96 (1965).
21. Ю. М. Каган и А. М. Афанасьев, ЖЭТФ **47**, 1108 (1964).
22. Ю. М. Каган и А. М. Афанасьев, ЖЭТФ **48**, 327 (1965).
22а. Ю. М. Каган и А. М. Афанасьев, ЖЭТФ **50**, 271 (1966).
23. Ю. М. Каган и А. М. Афанасьев, Письма в редакцию ЖЭТФ **2**, 130 (1965).

*) Эффекту Мёссбауэра и разнообразным его применениям посвящен ряд монографий и обзорных статей, в частности опубликованные в УФН обзоры Г. Н. Белозерского и Ю. А. Немилова (**72**, 433 (1960)), Р. Мёссбауэра (**72**, 658 (1960)), Р. Паунда (**72**, 673 (1960)), Ф. Л. Шапиро (**72**, 685 (1960)), сборник переводов оригинальных работ под редакцией и со вступительной статьей Ю. Кагана (М., ИЛ, 1962), статья В. А. Любимова в сборнике «Гамма-лучи» (М., Изд-во АН СССР, 1961), переводные монографии Г. Фрауенфельдера («Эффект Мёссбауэра», М., Атомиздат, 1964) и Г. Вертгейма («Эффект Мёссбауэра — принципы и применения», М., изд-во «Мир», 1966).

24. М. И. Подгорецкий и И. И. Ройзен, ЖЭТФ **39**, 1473 (1960).
25. В. А. Брюханов, Н. Н. Делягин, В. С. Шпинель, ЖЭТФ **42**, 1183 (1962).
26. Г. Е. Бизина, А. Г. Беда, Н. А. Бургов, А. В. Давыдов, ЖЭТФ **45**, 1408 (1963).
27. P. V. Pound and G. A. Rebka, Phys. Rev. Letts. **4**, 274 (1960).
28. Р. В. Паунд, УФН **72**, 673 (1960).
29. И. Я. Барит, М. И. Подгорецкий, Ф. Л. Шапиро, ЖЭТФ **38**, 301 (1960).
30. В. А. Брюханов, Н. Н. Делягин, Ю. М. Каган, ЖЭТФ **45**, 1372 (1963).
31. И. И. Лукашевич, В. В. Скляревский, В. Н. Самойлов, Е. П. Степанов, К. П. Алешин, Н. И. Филиппов, Письма в редакцию ЖЭТФ **3**, 81 (1966).
32. В. И. Николаев, Ю. И. Щербина, С. С. Якимов, ЖЭТФ **45**, 1227 (1963).
33. I. Nowik and H. H. Wickman, Phys. Rev. **A140**, 869 (1965).
34. В. И. Гольданский, В. Ф. Белов, М. Н. Девишева, В. А. Трухтанов, ЖЭТФ **49**, 1681 (1965).
35. В. В. Скляревский, И. И. Лукашевич, В. Н. Романов, Н. И. Филиппов, Ю. Н. Веневцев и А. С. Висков, Письма в редакцию ЖЭТФ **3**, 212 (1966).
36. R. J. Borg, R. Booth, C. E. Violet, Phys. Rev. Letts. **11**, 463 (1963).
37. P. P. Craig, W. A. Steyert, Phys. Rev. Letts. **13**, 802 (1964).
38. M. B. Stearns and S. S. Wilson, Phys. Rev. Letts. **13**, 313 (1964).
39. В. И. Гольданский, В. А. Трухтанов, М. Н. Девишева, В. Ф. Белов, Письма в редакцию ЖЭТФ **1**, 31 (1965).
40. К. П. Белов, И. С. Любутин, Письма в редакцию ЖЭТФ **1**, 26 (1965).
41. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, Т. Н. Сумарокова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, ДАН СССР **156**, 400 (1964).
42. L. M. Epstein, J. Chem. Phys. **36**, 2731 (1962).
43. J. F. Duncana, P. W. R. Wigley, J. Chem. Soc., 1120 (1963).
44. W. Kerler, W. Neuwirth, E. Flück, P. Kuhn, B. Zimmermann, Zs. Phys. **173**, 321 (1963).
45. E. Flück, Adv. Inorg. and Radiochem. **6**, 433 (1964).
46. K. Ono and A. Ito, Rev. Mod. Phys. **36**, 459 (1964).
47. C. L. Chernick, C. E. Johnson, Y. G. Malon, G. J. Perlow, M. R. Perlow, Phys. Letts. **5**, 103 (1963).
48. G. J. Perlow and M. R. Perlow, Rev. Mod. Phys. **36**, 353 (1964).
49. G. J. Perlow and M. R. Perlow, J. Chem. Phys. **41**, 1157 (1964).
50. В. И. Гольданский, В. Я. Рочев, В. В. Храпов, ДАН СССР **156**, 909 (1964).
51. V. I. Goldanskii, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rochev, V. V. Khrapov, J. Organomet. Chem. **4**, 160 (1965).
52. И. П. Суздалев, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, А. С. Плачинда, Л. А. Корытко, ЖЭТФ **49**, 1424 (1965).
53. В. И. Гольданский, И. П. Суздалев, А. С. Плачинда, Л. Г. Штырков, ДАН СССР **168** (1966).
54. В. А. Брюханов, В. И. Гольданский, Н. Н. Делягин, Е. Ф. Макаров, В. С. Шпинель, ЖЭТФ **42**, 637 (1962).
55. В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, ДАН СССР **159**, 831 (1964).
56. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, О. Ю. Охлобыстин, Э. Э. Финкель, В. С. Шпинель, Высокомол. соед. **6**, 2105 (1964).
57. I. Dezsi, L. Keszthelyi, B. Molnar, L. Pocs, Phys. Letts. **18**, 28 (1965).
58. Р. А. Стукан, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, ДАН СССР **165**, 1347 (1965).
59. Р. А. Стукан, Л. П. Юрьев, ДАН СССР **167**, № 6 (1966).
60. В. И. Гольданский, Б. Г. Егиазаров, В. М. Запорожец, Ю. М. Останевич, И. Д. Чупрова, Прикл. геофиз. **44**, 202 (1965).
61. P. J. Klass, Aviation Week and Space Technology, 9 сентября 1963, стр. 89.
62. Angew. Chem. **77** (13), 265 (1965).
63. H. S. Loring, Y. Fujimoto, L. F. Eng, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **45**, 287 (1959).
64. Р. А. Стукан, А. Н. Ильина, Ю. Ш. Мошковский, В. И. Гольданский, Биофизика **10**, 343 (1965).

65. Ю. Ш. Мошковский, А. Н. Ильина, Р. А. Стукан, В. И. Гольданский, Биофизика **11**, 524 (1966).
66. Ю. Ш. Мошковский, Е. Ф. Макаров, Г. А. Заварзин, И. Я. Веденина, С. С. Марданян, В. И. Гольданский, Биофизика **11**, 357 (1966).
67. A. J. Bearden, T. H. Moss, W. S. Caughey, C. A. Beaudreau, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **53**, 1246 (1965).
68. P. Hillman, H. Schechter, M. Rubinstein, Rev. Mod. Phys. **36**, 360 (1964).
69. Н. П. Шумиловский, В. С. Шпинель, Д. Я. Либенсон, Н. Н. Делягин, В. А. Брюханов, Л. В. Мельтцер, К. П. Митрофанов, Ю. В. Гущин, И. А. Браун, Авторское свидетельство № 159386 от 21 декабря 1962 г.
70. Н. П. Шумиловский, Л. В. Мельтцер, И. А. Браун, Изв. АН СССР, Техническая кибернетика **6**, 111 (1963).
71. И. А. Браун, Труды 3-й Всесоюзной конференции по автоматическому управлению (Одесса, 1965).
72. Н. Н. Шумиловский, Н. Салахутдинов, А. А. Калмаков, Изв. АН УзССР (сер. технич. наук) **5**, 29 (1964).
73. В. И. Гольданский и Е. Ф. Макаров, Заводская лаборатория **31**, 61 (1965).

Примечание при корректуре. Следует отметить что в только что опубликованной статье (А. А. Комиссарова, А. А. Сорокин, В. С. Шпинель ЖЭТФ, **50**, 1206 (1966)) В. С. Шпинель с сотрудниками отказались от ошибочной работы [19] (которая в новой статье даже не цитируется) и полностью присоединились — как в целом, так и конкретно для оловоорганических соединений — к упоминаемому на стр. 339 объяснению интегральной асимметрии квадрупольного расщепления гамма-резонансных спектров [16,17,18], применимому, естественно, к спектрам как поглощения, так и рассеяния.