

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ РГБ 01

11.10.00

На правах рукописи
УДК 539.122:534.242+539.219.1

РЯБЧИКОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЗОНДОВЫХ ИОНОВ ^{119}Sn
НА ПОВЕРХНОСТИ Cr_2O_3 И $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ПОСЛЕ КОНТАКТА С
СЕРОВОДОРОДОМ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2000

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 539.122:534.242+539.219.1

РЯБЧИКОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЗОНДОВЫХ ИОНОВ ^{119}Sn
НА ПОВЕРХНОСТИ Cr_2O_3 И $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ПОСЛЕ КОНТАКТА С
СЕРОВОДОРОДОМ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2000

Работа выполнена на кафедре радиохимии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор

П.Б.Фабричный

кандидат химических наук,
доцент

М.И.Афанасов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

А.М.Гаськов

(Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова)

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
(Институт геохимии и аналитической химии им.
В.И.Вернадского РАН)

Д.А.Храмов

Ведущая организация:


Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН

Защита состоится 8 июня 2000 г. в 17 часов на заседании Диссертационного совета К 053.05.59 по химическим наукам в Московском государственном университете по адресу: 119899 ГСП, Москва, В-234, Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан 4 мая 2000 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук

 **Л.А.Кучеренко**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Изучение явлений, происходящих при контакте поверхности твердых тел с газовыми средами, в частности, при взаимодействии сероводорода с оксидными соединениями, является важной проблемой химии поверхностных процессов и катализа. Поскольку понимание характера изменений, затрагивающих поверхность, позволяет успешнее решать задачи оптимизации функциональных характеристик соответствующих материалов, большое значение имеет привлечение для исследований максимально широкого круга различных физико-химических методов. Каждый из них имеет свои специфические ограничения и не является достаточно универсальным и эффективным. По этой причине по-прежнему актуальной остается задача повышения информативности уже существующих методов и поиска новых путей их применения к конкретным задачам и объектам.

Сказанное справедливо и для мессбауэровской спектроскопии. Основное достоинство этого метода обусловлено его рекордно высоким относительным разрешением по энергии, что позволяет экспериментально исследовать сверхтонкие взаимодействия в твердофазных системах. Мессбауэровские спектры дают возможность получать весьма подробную информацию о локальном окружении, электронном состоянии и динамических свойствах резонансных атомов. Применение этого метода, однако, существенно ограничено тем, что выбор удобных с экспериментальной точки зрения изотопов весьма узок. Круг изучаемых объектов может быть существенно расширен путем введения в исследуемые соединения резонансных атомов в качестве допирующей добавки. Такая методика становится особенно эффективной при допировании магнитно-упорядоченных соединений диамагнитными атомами. В этом случае в спектрах проявляется магнитная сверхтонкая структура, обусловленная спиновой поляризацией электронной оболочки такого диамагнитного атома-зонда окружающими его катионами, что позволяет однозначно доказать вхождение зондового атома в изучаемую фазу и обеспечивает повышенную чувствительность спектральных параметров к состоянию его локального окружения в исследуемом соединении.

Известно, что в общем случае мессбауэровская спектроскопия не относится к числу методов, позволяющих избирательно исследовать поверхность твердого тела. Такая возможность появляется только при поверхностной локализации значительной доли резонансных атомов. Исследования, проведенные на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ, показали, что отжиг в водороде соосажденных гидроксидов хрома и олова позволяет стабилизировать примесные ионы Sn(II) на поверхности Cr_2O_3 без образования ими собственной фазы [1]. Так как Cr_2O_3 - антиферромагнетик, при изучении этого соединения удастся в полной мере использовать преимущества, появляющиеся вследствие упорядочения магнитных моментов катионов матрицы. Интерес к изучению процессов на поверхности частиц этого вещества повышается тем обстоятельством, что оно находит применение в качестве активного компонента некоторых промышленных катализаторов.

В ряде предыдущих работ упоминалось о легкости взаимодействия при обычных температурах примесных ионов олова, находящихся на поверхности Cr_2O_3 , с различными газами [1,2]. Это позволило использовать соответствующие реакции, приводящие к резкому изменению спектров ^{119}Sn , в качестве химического теста для установления факта поверхностной локализации олова. Среди упоминавшихся газов фигурировал и сероводород, однако целенаправленного исследования взаимодействия этого газа с ионами олова не проводилось. Зондовые ионы олова могут быть также локализованы и на поверхности оксида алюминия [2]. Это вещество, являющееся диамагнитным, и, соответственно, менее информативным с точки зрения мессбауэровской спектроскопии, представляет большой интерес, так как оно широко применяется в гетерогенном катализе в качестве носителя, причем одна из модификаций Al_2O_3 (α -форма) изоструктурна Cr_2O_3 . До последнего времени состояние поверхностных ионов $^{119}\text{Sn}(\text{II})$ на субстрате $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изучалось, что не позволяло, соответственно, сравнить поведение при взаимодействии с сероводородом примесных ионов олова на поверхности этих двух оксидных матриц.

Для более углубленного изучения с помощью зондовой мессбауэровской спектроскопии процессов, происходящих на поверхности твердых тел в различных газовых средах, в некоторых случаях важно иметь возможность использовать, помимо ^{119}Sn , резонансные изотопы других диамагнитных элементов. Применительно к обсуждаемому исследованию особенно интересным кандидатом является ^{125}Te , поскольку ионы $^{125}\text{Te}(\text{IV})$, с одной стороны, являются изоэлектронными ионам $\text{Sn}(\text{II})$, а с другой стороны, находятся в той же степени окисления, что и ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ (мессбауэровский переход для ^{125}Te , как и для ^{119}Sn , происходит между ядерными уровнями со спинами $I_{\pi}=3/2$ и $I_0=1/2$).

Настоящая работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-03-09926а) и Международного научного фонда (гранты ISF № NBG 000 и № NBG 300) в сотрудничестве с профессором М.Дано (Институт материалов Национального центра научных исследований (Университет Нанта, Франция).

Цель работы. Охарактеризовать с помощью метода мессбауэровского диамагнитного зонда процессы с участием примесных ионов олова на поверхности Cr_2O_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при контакте образцов с сероводородом, изучить влияние различных физико-химических факторов на поведение поверхностных ионов, структуру их локального окружения, динамические характеристики, а в случае оксида хрома - также на их магнитные взаимодействия с катионами субстрата. Намеченное исследование, кроме того, включало в себя выяснение вопроса о том, в какой мере информация, даваемая зондовыми ионами, может быть использована для диагностики состояния исследуемой поверхности в целом. Дополнительно предполагалось проверить возможность стабилизации на поверхности Cr_2O_3 зондовых ионов теллура-125.

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что при контакте поверхностно допированного образца $\text{Sn(II)/Cr}_2\text{O}_3$ с H_2S при комнатной температуре зондовые ионы Sn(II) переходят без образования собственной фазы в адсорбционный слой сероводорода, в котором они оказываются в сульфидном окружении и полностью магнитно изолированными от субстрата. При недостатке H_2S в реакцию вступают в первую очередь ионы примеси, расположенные в позициях над первым катионным слоем поверхности.

2. Действие следовых количеств кислорода на прореагировавшие с H_2S ионы Sn(II) вызывает их быстрое окисление с сохранением у образовавшихся ионов Sn(IV) полностью сульфидного окружения. В избытке кислорода (экспозиция на воздухе) происходит замена сульфидного окружения на оксидное. Удаление продуктов окисления при восстановительном отжиге приводит к переходу олова в двухвалентное состояние и их возвращению в первоначальные позиции на поверхности Cr_2O_3 , что демонстрирует стабилизирующее действие ионов Sn(II) на состояние граничного слоя.

3. Установлено, что при контакте с H_2S поверхности оксида хрома, подвергшейся восстановительному отжигу, ее покидают не только все ионы Sn(II) , но и часть ионов хрома.

4. При взаимодействии с H_2S образца Cr_2O_3 , побывавшего на воздухе и содержащего, соответственно, поверхностные ионы Sn(IV) , переход ионов хрома в сульфидное окружение больше не проявляется, а доля сульфидированного олова резко уменьшается. Этот эффект, отражающий пассивацию поверхности, может быть объяснен частичным заполнением кислородных вакансий.

5. Показано, что локальное окружение примесных атомов олова на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в целом аналогично их состоянию на поверхности Cr_2O_3 . При взаимодействии поверхностно допированного образца $\text{Sn(II)/}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с сероводородом зондовые ионы также переходят в сульфидное окружение, однако, в отличие от случая Cr_2O_3 , этот процесс сопровождается их окислением до четырехвалентного состояния. Этот результат указывает на образование элементарной серы, свидетельствуя тем самым о распаде H_2S на поверхности субстрата $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже при комнатной температуре.

6. Определены условия, позволяющие локализовать на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 примесные ионы теллура в четырехвалентном состоянии. Взаимодействие этих ионов с HCl при комнатной температуре может быть использовано в качестве тестовой реакции для установления факта поверхностной локализации теллура.

Практическая ценность работы. Проведенное исследование продемонстрировало высокую эффективность метода мессбауэровского диамагнитного зонда для исследования физико-химических процессов на поверхности оксидов хрома(III) и алюминия. Информация, относящаяся к образованию элементарной серы и изменению ак-

тивности поверхностных катионов при воздействии сероводорода на поверхность оксидов с различной предысторией, представляет особый интерес в связи с тем, что эти соединения используются в качестве катализаторов или носителей в ряде промышленных гетерогенных процессов с участием серосодержащих соединений.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международной конференции "Высокотемпературные сверхпроводники и разработка новых неорганических материалов" (Москва, 1998).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научные работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 117 страницах машинописного текста, иллюстрирована 5 таблицами и 33 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 110 ссылок.

Работа состоит из введения, трех глав и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена цель работы и дано обоснование выбора объектов исследования.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены работы, посвященные изучению взаимодействия сероводорода с поверхностью оксидных матриц, и в первую очередь - Al_2O_3 . Обсуждены имеющиеся данные об образовании серы при разложении сероводорода на поверхности катализаторов на основе оксида алюминия. Систематизированы известные сведения о процессах, происходящих при взаимодействии H_2S с оксидами в присутствии кислорода, и о соединениях, образующихся в этих условиях. Отмечена сложность изучения электронного состояния и локального окружения поверхностных катионов с помощью традиционно используемых методов. Кратко обсуждены основные параметры сверхтонких взаимодействий, проявляющиеся в мессбауэровских спектрах. Приведены примеры информации, полученной с помощью метода мессбауэровского диамагнитного зонда при изучении магнитно-упорядоченных матриц. Более подробно рассмотрены работы, иллюстрирующие возможность применения метода для исследования электронного состояния, локального окружения и динамических свойств зондовых ионов на поверхности оксидных матриц со структурой корунда. Особое внимание уделено работам, посвященным изучению состояния ионов $Sn(II)$ на поверхности Cr_2O_3 . Сделан вывод о перспективности метода мессбауэровского диамагнитного зонда для исследования физико-химических процессов, протекающих на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 и Al_2O_3 при контакте с H_2S .

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики приготовления образцов

В качестве поглотителей в работе использовались образцы оксида хрома(III) и оксида алюминия, допированные ^{119}Sn , а также образцы оксида хрома(III), допированные ^{125}Te .

Образец Cr_2O_3 , содержащий ионы Sn(II) на поверхности кристаллитов, (образец $\text{Sn(II)/Cr}_2\text{O}_3$), характеризующийся по данным РФЭС атомным отношением $R_S(\text{Sn/Cr})=0,012$ в приповерхностных слоях толщиной ~ 20 А при номинальном значении $R=0,003$ в целом по образцу, получен с использованием стадии соосаждения гидроксидов хрома(III) и олова(IV) (92%-ное обогащение по изотопу ^{119}Sn). Выпавший осадок высушивался на воздухе в течение 10 ч при 150°C . Полученный аморфный гидроксид $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn(IV)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ затем отжигался в токе водорода при 900°C в течение 10 ч.

Образец Cr_2O_3 , содержащий ионы Sn(IV) на поверхности кристаллитов, ($\text{Sn(IV)/Cr}_2\text{O}_3$), получен экспозицией вышеуказанного образца $\text{Sn(II)/Cr}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре на воздухе или в кислороде.

Для синтеза образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих ионы Sn(II) на поверхности кристаллитов, ($\text{Sn(II)/}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), с $R_S(\text{Sn/Al})=0,06$ или $0,03$, $R(\text{Sn/Al})=0,0015$ или $0,0007$, соответственно, применялась та же методика, что и для синтеза аналогичных образцов на основе оксида хрома. Соосажденный осадок $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn(IV)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ для получения α -модификации оксида алюминия отжигался в течение 10 ч в реакторе в токе водорода при 1250°C .

При получении образца Cr_2O_3 , содержащего ионы теллура(VI) в объеме кристаллитов, ($\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Te(VI)}$), с $R(\text{Te/Cr})=0,005$, на первой стадии гидроксид хрома соосаждался с теллуровой кислотой (90%-ное обогащение изотопом ^{125}Te). Затем осадок отжигался в токе кислорода, сначала в течение 11 ч при постоянном повышении температуры ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$), затем еще 10 ч при 700°C .

Синтез образца Cr_2O_3 с локализованными на поверхности ионами теллура(IV), ($\text{Te(IV)/Cr}_2\text{O}_3$) осуществлен отжигом образца $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Te(VI)}$ в токе водорода при 650°C в течение 24 ч.

Образец аморфного Cr_2O_3 , содержащий теллур(IV), ($\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Te(IV)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), с $R(\text{Te/Cr})=0,005$ был получен соосаждением гидроксидов хрома и теллура(IV). Выпавший осадок был высушен при 150°C в течение 10 ч.

2.2. Получение адсорбатов и методика проведения адсорбции

Сероводород получен по реакции взаимодействия элементарной серы с водородом при 600°C . Очищенный от следов серы газ накапливался в емкости, охлаждаемой жидким азотом. После прекращения охлаждения сероводороду давали испариться и вытеснить из емкости основное количество содержащегося в ней водорода.

Хлороводород, использованный в эксперименте с $\text{Te(IV)/Cr}_2\text{O}_3$, получен взаимодействием NaCl с концентрированной H_2SO_4 . Газ тщательно осушался и дважды перегонялся при пониженной температуре.

Введение газов в реактор, в котором при пониженном давлении водорода хранится исследуемый образец, осуществлялось путем кратковременного подсоединения к реактору емкости, содержащей H_2S или HCl при атмосферном давлении. Конструкция реактора позволяла изолировать объем реактора от воздуха и проводить месбауэровские измерения *in situ* в тонкостенной кварцевой ячейке.

2.3. Методы физико-химической диагностики

Месбауэровские спектры получены при различных температурах на спектрометре электродинамического типа, работающем в режиме постоянного ускорения. Калибровка диапазона скоростей осуществлялась по спектру магнитного сверхтонкого расщепления ^{57}Fe в $\alpha-Fe_2O_3$ и $\alpha-Fe$. Применялись промышленные источники γ -излучения $Ca^{119m}SnO_3$ и $^{57}Co(Cr)$, а также - источник $^{125}Sb(Cu)$, специально изготовленный нами для намеченных экспериментов. При синтезе этого источника на первой стадии использовалось электролитическое осаждение сурьмы на медной подложке. Для внедрения атомов сурьмы в медь применялся отжиг в восстановительной атмосфере водорода. Химический сдвиг поглотителя $\beta-TeO_3$ относительно полученного источника равен $-1,21 \pm 0,06$ мм/с при $T_{изм} = 100K$. Полученная экстраполяцией ширина линии спектра для поглотителя нулевой толщины $\Gamma_0 = 5,6 \pm 0,1$ мм/с.

Месбауэровские спектры при температурах ниже 78K измерены в Институте материалов Национального центра научных исследований (Нант, Франция). Математическая обработка полученных спектров проводилась с помощью стандартных компьютерных программ. Анализ низкотемпературных спектров ^{119}Sn , содержащих размытую картину магнитного сверхтонкого расщепления, осуществлялся по методу Хеезе и Рюбартша.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре «Дрон - 2.0» с использованием излучения $K_{\alpha}Cu$.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены в Институте материалов Национального центра научных исследований (Нант, Франция) на спектрометре «LHS 12 Leybold» с использованием возбуждающего излучения $K_{\alpha}Mg$.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Физико-химические процессы при адсорбции сероводорода на поверхности допированного оловом Cr_2O_3

3.1.1. *Примесные ионы $Sn_{S(II)}$ и $Sn_{S(IV)}$ на поверхности Cr_2O_3* . Спектр исходного образца $Sn(II)/Cr_2O_3$ при 100K (ниже температуры магнитного упорядочения матрицы $T_N = 308K$) представляет собой сложную систему линий (рис.1,а), отражающую комбинированные сверхтонкие взаимодействия ионов олова двух типов - ионов, расположенных в первом катионном слое поверхности оксида, и над этим слоем [1]. Месбауэровский спектр (рис.1,б), полученный после контакта этого образца с сероводородом ($[H_2S]/[Sn] \geq 20$), показывает, что ионы $Sn(II)$ легко взаимодействуют с H_2S уже при комнатной температуре. Основной компонентой этого спектра является

дублет, параметры которого (при 100К химический сдвиг $\delta=3,48\pm 0,02$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta=1,02\pm 0,04$ мм/с, ширина на полувысоте компонент дублета $\Gamma_1=\Gamma_2=1,02\pm 0,04$ мм/с, спектральный вклад $A=85\%$) в пределах погрешности измерений совпадают со значениями δ и Δ в спектре ^{119}Sn сульфида олова(II) [3]. Понижение температуры измерений до 5К не приводит к существенному изменению параметров сульфидной компоненты, что однозначно свидетельствует об отсутствии спиновой поляризации валентных оболочек ионов олова в сульфидном окружении (разрыв магнитных связей Cr-Sn).

Дополнительные эксперименты при пониженном парциальном давлении H_2S показали, что в реакцию вступают в первую очередь ионы олова, расположенные над слоем поверхностных катионов хрома (предпочтительное уменьшение вклада компоненты II, отвечающей меньшему полю H на рис. 1, а).

Совпадение параметров спектров $\text{SnS}_2(\text{II})$ на поверхности Cr_2O_3 и сульфида олова(II) указывает на однотипность ближайшего окружения олова в обоих случаях: имеющий неподеленную электронную пару катион $\text{Sn}(\text{II})$ располагается, как и в кристаллической решетке SnS , над треугольником, образованным ближайшими ионами серы.

Наблюдающийся переход олова в сульфидное окружение согласуется с рассмотренными в литературном обзоре представлениями о диссоциативной адсорбции H_2S , которая в нашем случае должна происходить на координационно ненасыщенных катионах $\text{Sn}(\text{II})$ и расположенных рядом катионах $\text{Cr}(\text{III})$. Образующиеся при этом про-

Поглощение, %

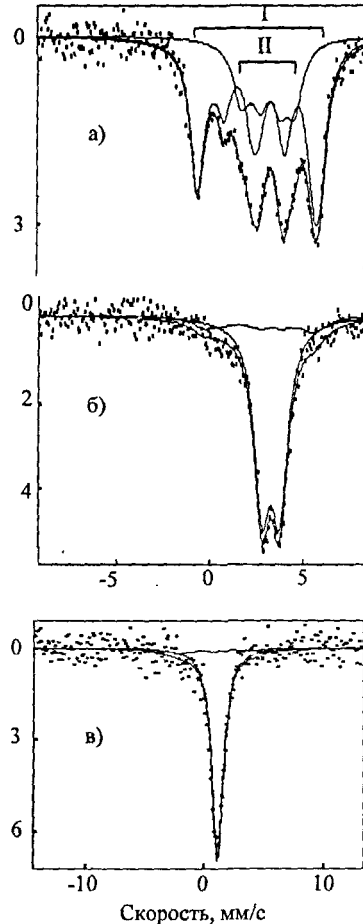


Рис.1. Мессбауэровские спектры образца $\text{Sn}(\text{II})/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $T_{\text{изм}}=100\text{K}$:
а) в H_2 ; б) в H_2S ; в) после контакта с O_2 .

тоны, взаимодействуя с решеточным кислородом, вытесняют ионы олова. В результате граничная поверхность становится гидроксिलированной, а катионы олова оказываются в сульфидном окружении. Таким образом, обсуждаемое изменение локального окружения зондовых атомов ^{119}Sn можно представить как миграцию катионов Sn(II) в слой адсорбированных на поверхности оксида молекул H_2S . Ряд данных (отсутствие $\beta\text{-Sn}$ после регенеративного отжига образца $\text{Sn}_5(\text{II})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в H_2 ; установленная по спектрам РФЭС быстрая десорбция серосодержащих фрагментов в вакууме) показывает, что при этом не происходит образования собственной фазы SnS .

Известно [1,2], что ионы $\text{Sn}_5(\text{II})$, локализованные на исходной поверхности частиц Cr_2O_3 , при комнатной температуре легко окисляются кислородом. Аналогичным образом взаимодействуют со следовыми количествами O_2 и ионы $\text{Sn}_5(\text{II})$. Основной компонентой спектра образца $\text{Sn}_5(\text{II})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ после кратковременного контакта с кислородом (рис.1,в) является одиночная линия (при 100K $\delta=1,04\pm 0,02$ мм/с, $\Gamma=1,23\pm 0,04$ мм/с), совпадение параметров которой с параметрами спектра сульфида олова(IV) указывает на появление на поверхности субстрата катионов Sn(IV) в октаэдрическом окружении ионов серы.

Действие кислорода на ионы $\text{Sn}_5(\text{II})$, приводящее к изменению степени их окисления, не сопровождается появлением у примесных ионов Sn(IV) смешанного окисульфидного окружения, что согласуется с фактом отсутствия известных кристаллических структур, содержащих ионы олова в окружении такого типа.

Для изучения термической устойчивости поверхностных сульфидных форм олова образец $\text{Sn}_5(\text{IV})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ был подвергнут отжигу в H_2 при температурах от 80 до 900°C. Установлено, что восстановление ионов $\text{Sn}_5(\text{IV})$ до двухвалентного состояния происходит при температуре ~200-250°C. Параллельно с восстановлением протекает процесс перехода олова из однородного сульфидного в однородное оксидное окружение, заканчивающийся при ~400°C. При более высоких температурах (вплоть до 900°C) изменения валентного состояния олова не происходит, и в итоге оно занимает на поверхности Cr_2O_3 исходные (те же, что и до взаимодействия с H_2S) позиции.

Приведенные результаты отличаются от полученных при изучении отжига в H_2 собственной фазы SnS_2 : в этом случае переход олова в двухвалентное состояние наблюдается при температуре ~350-400°C, а отжиг при $T\geq 500^\circ\text{C}$ приводит к появлению фазы $\beta\text{-Sn}$. Указанные различия свидетельствуют, с одной стороны, о большей активности поверхностных ионов $\text{Sn}_5(\text{IV})$ в реакции восстановления до Sn(II) и, с другой - о значительно большей устойчивости последних к переходу в металлическое состояние.

3.1.2. Динамические характеристики ионов Sn(II) и Sn(IV) в сульфидном окружении на поверхности Cr_2O_3 . Исследование температурной зависимости ($5\leq T\leq 304\text{K}$) площади спектральных компонент, отвечающих ионам олова в сульфидном окружении, для образца, содержащего одновременно ионы $\text{Sn}_5(\text{II})$ и $\text{Sn}_5(\text{IV})$, показало, что логарифм нормированной площади, $\ln[A(T)/A(100\text{K})]$, в пределах от 50 до 270K из-

меняется по линейному закону. Это позволило применить для описания обсуждаемых зависимостей модель Дебая в высокотемпературном приближении:

$$\frac{d \ln A}{dT} = \frac{d \ln f'}{dT} = - \frac{3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \Theta_M^2},$$

где f' - фактор Лэмба-Мессбауэра, E_γ - энергия мессбауэровского перехода (23,8 кэВ), k_B - константа Больцмана, M - атомная масса ^{119}Sn , c - скорость света, Θ_M - решеточная температура для зондовых ионов (мессбауэровская решеточная температура), и определить следующие значения Θ_M , характеризующие прочность связей ионов олова с их окружением:

$$\Theta_M[\text{Sn}_5(\text{II})] = 145 \pm 3\text{K},$$

$$\Theta_M[\text{Sn}_5(\text{IV})] = 182 \pm 5\text{K}.$$

Сравнение $\Theta_M[\text{Sn}_5(\text{II})]$ с усредненным значением эффективной мессбауэровской температуры, характеризовавшей ионы олова до взаимодействия с H_2S ($\Theta_M[\text{Sn}_0(\text{II})] = 246 \pm 13\text{K}$ [2]) свидетельствует, таким образом, об общем ослаблении химических связей ионов $\text{Sn}(\text{II})$ при переходе в сульфидное окружение. Найденное значение $\Theta_M[\text{Sn}_5(\text{II})]$ также оказывается ниже наблюдавшегося для $\text{Sn}(\text{II})$ в кристаллической структуре SnS ($\Theta_M = 182 \pm 10\text{K}$ [3]).

Аналогичный вывод об ослаблении связей следует из сравнения значения $\Theta_M[\text{Sn}_5(\text{IV})]$ с величиной, характеризующей ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ до контакта с H_2S ($\Theta_M[\text{Sn}_0(\text{IV})] = 314\text{K}$ [2]).

Анализ спектров при различной температуре показал, что отношение интенсивностей линий квадрупольного дублета, отвечающего ионам $\text{Sn}_5(\text{II})$, I_2/I_1 (I_1 и I_2 - интенсивности линий, расположенных при меньшей и большей скорости, соответственно), постепенно увеличивается с ростом температуры измерений от значения ~ 1 ($T_{\text{изм}} = 50\text{K}$) до $\sim 1,3$ (230K). Такое изменение площадей компонент дублета согласуется с проявлением для ионов $\text{Sn}_5(\text{II})$ эффекта Гольданского-Карягина, отражающего анизотропный характер тепловых колебаний этих ионов. В предположении существования аксиальной симметрии градиента электрического поля, направление которого совпадает с направлением неподеленной электронной пары ионов $\text{Sn}(\text{II})$, и отрицательного знака V_{zz} (как и в случае кристаллической структуры SnS) значение $I_2/I_1 > 1$ означает, что среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний ионов $\text{Sn}_5(\text{II})$ вдоль направления неподеленной электронной пары меньше соответствующего значения для колебаний в перпендикулярном направлении. Так, при $T = 230\text{K}$ получаем

$$\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle = 0,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2.$$

Зависимость I_2/I_1 от температуры в интервале $50 \leq T \leq 230\text{K}$ весьма близка к аналогичной зависимости для фазы SnS . Выше этой температуры наблюдается резкое усиление асимметрии квадрупольного дублета $\text{Sn}_5(\text{II})$, указывающее на активацию колебаний поверхностных группировок $[\text{SnS}_3]$ как единого целого.

3.1.3. *Взаимодействие поверхностных ионов $\text{Sn}_0(\text{IV})$ с сероводородом.* Мессбауэровский спектр образца $\text{Sn}_0(\text{IV})/\text{Cr}_2\text{O}_3$, измеренный до взаимодействия с H_2S , показал, что с точки зрения катионного окружения ионы олова(IV) занимают те же позиции, что и ионы $\text{Sn}_0(\text{II})$ до окисления, т.е. находятся в первом катионном слое поверхности Cr_2O_3 ($H \sim 110$ кЭ) и непосредственно над этим слоем ($H \sim 60$ кЭ) [2]. Контакт данного образца с H_2S при комнатной температуре даже в течение длительного времени (10 дней) привел к переходу в сульфидное окружение лишь части ионов олова ($\sim 35\%$). Сравнение профилей распределения $P(H)$ значений магнитного поля на ядрах ^{119}Sn до и после контакта с H_2S позволило заключить, что в реакцию с H_2S вступили преимущественно "надповерхностные" ионы $\text{Sn}_0(\text{IV})$, тогда как "слоевые" ионы олова остались практически без изменения. Более низкую реакционную способность ионов $\text{Sn}_0(\text{IV})$ по сравнению с $\text{Sn}_0(\text{II})$ при взаимодействии с H_2S можно объяснить уменьшением числа кислородных вакансий в ближайшем окружении окислившихся ионов. Присоединение дополнительных ионов кислорода не только делает ионы $\text{Sn}_0(\text{IV})$ более "защищенными" от внешних воздействий, но и оказывает пассивирующее влияние на поверхность Cr_2O_3 в целом. Ионы S^{2-} оказываются неспособными к замещению мостиковых анионов O^{2-} , связывающих "слоевые" ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ с ионами хрома в первом катионном слое. Замена кислородного окружения на сульфидное протекает только для "надповерхностных" ионов олова, имеющих в ближайшей координационной сфере группировки концевой типа (ионы OH , молекулы H_2O).

Таблица 1

Изменение спектральных вкладов (%; $T_{\text{изм}}=100\text{K}$) компонент, относящихся к различным состояниям зондовых ионов олова, в зависимости от времени экспозиции образца на воздухе после контакта с H_2S

Длительность экспозиции, ч	$\text{Sn}_s(\text{II})$	$\text{Sn}_s(\text{IV})$	$\text{Sn}_0(\text{IV})^1$
0	51	21	28
1	8	19	73
24	5	19	76
170	3	20	77

¹ Приведенные значения вклада ионов $\text{Sn}(\text{IV})$ в оксидном окружении являются суммой вкладов соответствующей "немагнитной" и неразрешенной "магнитной" компонент.

3.1.4. Химические превращения в адсорбционном слое H_2S на поверхности Cr_2O_3

при хранении на воздухе. Мессбауэровские спектры, полученные после экспозиции различной продолжительности на воздухе образца, содержащего $SnS(II)$ и $SnS(IV)$, свидетельствуют о быстром окислении ионов $Sn(II)$ (рис.2, Табл. 1). Прореагировавшие с кислородом ионы олова, вместо того чтобы оказаться в окисульфидном окружении, становятся, однако, связанными только с анионами кислорода. Появление дополнительных анионов O^{2-} в ближайшем окружении зондовых ионов предполагает протекание совместного окисления ионов олова и серы. Этот вывод подтверждают рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов $SnS(IV)/Cr_2O_3$, хранившихся на воздухе от 1,5 до 2 месяцев, позволившие обнаружить присутствие, наряду с остаточными сульфид-ионами, атомы элементарной серы, а также незначительные количества сульфат- и/или сульфит-анионов.

После 2-месячной экспозиции исследуемого образца на воздухе его мессбауэровский спектр больше не содержал компонент, отвечающих ионам олова в сульфидном окружении. Сопоставление параметров спектра этого образца при СК с определенными ранее для более простого случая ионов $SnO(IV)$, образовавшихся на поверхности Cr_2O_3 при окислении $Sn(II)$ кислородом воздуха (реперная система $Sn(IV)/Cr_2O_3$), позволило обнаружить:

- появление интенсивной центральной линии, отвечающей ионам $SnO(IV)$, не испытывающим спиновой поляризации (магнитное сверхтонкое поле $H(^{119}Sn)=0$),

Поглощение, %

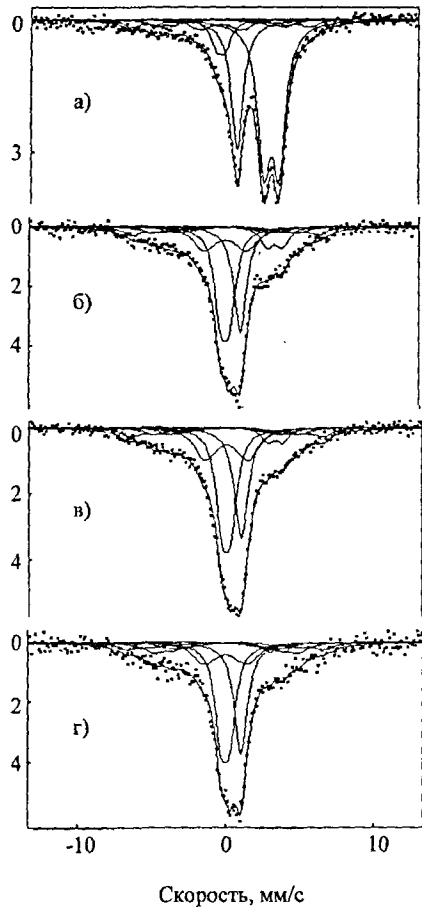


Рис.2. Мессбауэровские спектры образца $(SnS(II)+SnS(IV))/Cr_2O_3$ в зависимости от времени хранения на воздухе ($T_{изм}=100K$):
а) 0 ч; б) 1 ч; в) 24 ч; г) 170 ч.

практически отсутствовавшей в случае реперной системы. Это означает, что значительная часть образовавшихся ионов SnO(IV) остается не связанной с поверхностью субстрата;

- различия в распределениях $P(H)$ значений магнитного поля на ядрах ^{119}Sn (рис.3): в исследуемом образце уменьшился вклад позиций с максимальным числом ($n=3$) соседних ионов Cr(III) в первом катионном слое поверхности (максимум при $H \sim 120$ кЭ), и значительно увеличился вклад ионов олова, характеризующихся значениями H , меньшими, чем создаваемое одним соседним катионом Cr(III) в первом катионном слое ($n=1$, $H \sim 50$ кЭ). Изменение профиля $P(H)$ указывает на присутствие в образовавшейся на частицах субстрата оболочке не только ионов олова, но и некоторого количества катионов Cr(III) , как и олово, покинувших поверхность при контакте с H_2S . Ослабление максимума $P(H)$ при 120 кЭ отражает уменьшение концентрации хрома в первом катионном слое. Появление пиков $H < 50$ кЭ обусловлено присутствием в покрывающей субстрат оболочке слабо взаимодействующих с ним ионов Cr(III) , которые по этой причине способны создавать лишь ослабленную спиновую поляризацию соседних катионов Sn(IV) .

Отжиг при 400°C в водороде образца $\text{SnS(IV)/Cr}_2\text{O}_3$, хранившегося на воздухе, приводит к полному удалению сросодержащих продуктов с поверхности субстрата. При температурах выше 600°C наблюдается полное восстановление распределения ионов SnO(II) по первоначально занимавшимся ими позициям. Отсутствие в этих условиях образования металлического олова указывает на то, что удаление продуктов окисления H_2S не сопровождается выделением отдельных сегрегаций SnO_2 , несмотря на высокую концентрацию ионов олова, покинувших поверхность субстрата. Воз-

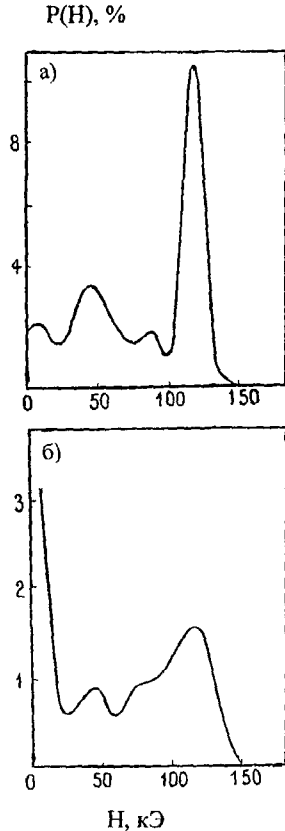


Рис.3. Распределение $P(H)$ для полученных при 5К спектров (а) реперного образца $\text{SnO(IV)/Cr}_2\text{O}_3$ и (б) хранившегося на воздухе образца $(\text{SnS(II)}+\text{SnS(IV)})/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

вращение ионов Sn(II) в исходные позиции на поверхности Cr₂O₃, отражаемое воссозданием ранее существовавших магнитных связей, согласуется с предположением о том, что присутствие этих ионов понижает энергию поверхности, обезвоженной при отжиге (за счет уменьшения числа катионов Cr(III) (3d³) в позициях с более низким координационным числом, чем в объеме (к.ч.=6)).

3.2. Взаимодействие с сероводородом ионов олова, локализованных на поверхности α -Al₂O₃

3.2.1. Мессбауэровские параметры ионов ¹¹⁹Sn(II) на поверхности частиц α -Al₂O₃. Спектр образца α -Al₂O₃ (0,15 ат.% Sn), после отжига в водороде представляет собой асимметричный дублет, усредненные параметры которого (при 295K $\delta=2,82\pm 0,02$ мм/с, $\Delta=2,30\pm 0,04$ мм/с, $\Gamma_1=1,07\pm 0,04$ мм/с, $\Gamma_2=0,90\pm 0,04$ мм/с) согласуются с литературными данными для ионов ¹¹⁹Sn(II) на поверхности других оксидов, в случае которых занимаемые оловом позиции также не являются строго идентичными [1,2]. Поверхностная локализация ионов олова(II), проявившаяся в их быстром окислении на воздухе при комнатной температуре, была подтверждена данными РФЭС, согласно которым в поверхностных слоях толщиной ~20 Å отношение R_S(Sn/Al) оказалось примерно в 40 раз выше, чем в целом по образцу. Анализ зависимости площади спектров от температуры приводит к значению решеточной температуры $\Theta_M=246\pm 15$ К. Оно совпадает или не слишком отличается от соответствующих значений для ионов Sn(II) на поверхности Cr₂O₃ ($\Theta_M=246\pm 13$ К), V₂O₅ (200±10К), γ -Al₂O₃ (217±10К) [2]). Это свидетельствует о том, что амплитуда тепловых колебаний ионов олова в первую очередь определяется их локальным окружением, однотипным для всех указанных субстратов.

3.2.2. Взаимодействие молекул H₂S с примесными ионами Sn_O(II) на поверхности кристаллитов α -Al₂O₃. Спектр образца Sn(II)/ α -Al₂O₃ после контакта с H₂S в течение 1 ч (рис.4,а) представляет собой суперпозицию трех дублетов, имеющих при T_{им}=100К следующие параметры:

- дублет I $\delta=1,08\pm 0,03$ мм/с, $\Delta=0,80\pm 0,06$ мм/с, $\Gamma=1,05\pm 0,06$ мм/с, A=50±2%;
- дублет II $\delta=3,52\pm 0,04$ мм/с, $\Delta=1,15\pm 0,08$ мм/с, $\Gamma=0,85\pm 0,08$ мм/с, A=14±2%;
- дублет III $\delta=2,97\pm 0,03$ мм/с, $\Delta=2,07\pm 0,06$ мм/с, $\Gamma=1,00\pm 0,06$ мм/с, A=36±2%.

Химический сдвиг первой компоненты в пределах погрешности измерений совпадает с химическим сдвигом в спектрах SnS₂ и примесных ионов олова(IV) в сульфидном окружении на поверхности частиц Cr₂O₃ (Sn_S(IV)/Cr₂O₃). Большое значение квадрупольного расщепления отражает возросшую неэквивалентность химических связей зондового атома с ионами окружения, что может быть обусловлено появлением при разложении сероводорода "мостиковых" ионов серы, связывающих Sn(IV) с Al(III). Параметры второй компоненты соответствуют SnS и Sn_S(II)/Cr₂O₃. Значения δ и Δ третьей составляющей совпадают с параметрами спектра ¹¹⁹Sn в исходном образце до контакта с H₂S (Sn_O(II)/Al₂O₃).

Хранение образца в H₂S в течение 12 ч, не отразившись на параметрах присутствующих компонент, привело к изменению их относительных вкладов: вклад ионов

$\text{Sn}_5(\text{IV})$ увеличился до $84 \pm 2\%$, вклады ионов $\text{Sn}_5(\text{II})$ и $\text{Sn}_0(\text{II})$ уменьшились до 7 ± 2 и $9 \pm 2\%$, соответственно (рис.4,б).

Таким образом, действие H_2S на $\text{Sn}(\text{II})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводит не только к переходу большей части зондовых ионов из оксидного в сульфидное окружение, но и вызывает окисление практически всех зондовых катионов. В спектре, полученном по прошествии 1 ч контакта сероводорода с $\text{Sn}(\text{II})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вклад ионов $\text{Sn}_5(\text{IV})$ уже в несколько раз превышает вклад ионов $\text{Sn}_5(\text{II})$. Этот результат, как и предыдущий, резко отличается от данных, полученных при изучении взаимодействия с сероводородом $\text{Sn}(\text{II})/\text{Cr}_2\text{O}_3$, хотя эксперименты в обоих случаях проводились в идентичных условиях. Окисление примесных ионов $\text{Sn}_0(\text{II})$ на поверхности частиц оксида

алюминия может быть вызвано лишь действием элементарной серы, образующейся при разложении сероводорода. Возможность появления серы при распаде адсорбированного на оксиде алюминия H_2S была отмечена в некоторых работах, обсуждавшихся в литературном обзоре (см., например, [4], где упоминалось об образовании серы при охлаждении от 400°C до комнатной температуры в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ряда нанесенных катализаторов на основе Al_2O_3). Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что разложение сероводорода с образованием серы на поверхности субстрата $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вообще не требует нагрева. Различие в поведении Cr_2O_3 и Al_2O_3 может быть связано с более сильными льюисовскими кислотными свойствами координационно ненасыщенных катионов Al^{3+} , что должно благоприятствовать отрыву электронов от адсорбированных на них сульфид-ионов.

3.3. Стабилизация примесных ионов теллура на поверхности матрицы Cr_2O_3

Для получения образца оксида хрома, поверхностно допированного ионами теллура(IV), применялся отжиг в водороде поликристаллического образца, содержащего ионы $\text{Te}(\text{VI})$ в объеме частиц. Спектр синтезированного на первой стадии образца $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Te}(\text{VI})$ при 310K представляет собой одиночную линию ($\Gamma_{310\text{K}}=6,74 \pm 0,18$ мм/с). Понижение температуры до 100K приводит к превращению синглета в плохую

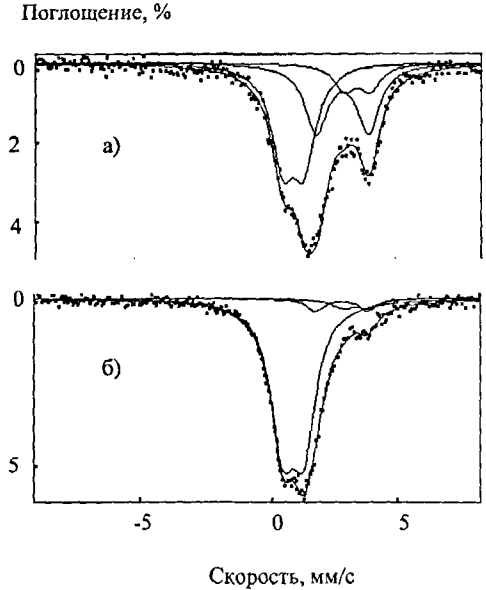


Рис.4. Мессбауэровские спектры образца $\text{Sn}(\text{II})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после контакта с H_2S ($T_{\text{изм}}=100\text{K}$): а) через 1 ч; б) через 12 ч.

разрешенный дублет. Химические сдвиги обоих спектров ($\delta_{100\text{K}} = -1,04 \pm 0,06$ мм/с, $\delta_{310\text{K}} = -1,24 \pm 0,15$ мм/с) находятся в пределах интервала значений δ , характеризующих ионы Te(VI) в оксидном окружении. Наблюдающийся дублет отвечает суперпозиции двух компонент: неразрешенного секстета магнитного расщепления ядерных уровней ^{125}Te под действием внутреннего поля $H=132 \pm 6$ кЭ (спектральный вклад $A=85\%$) и одиночной линии, соответствующей ионам Te(VI), не испытывающим спиновой поляризации.

После отжига в водороде (650°C , 24 ч) спектр, измеренный при 310К, представляет собой дублет (рис.5,а), параметры которого ($\delta=0,46 \pm 0,09$ мм/с, $\Delta=6,04 \pm 0,21$ мм/с, $\Gamma=6,28 \pm 0,31$ мм/с) позволяют отнести его к ионам Te(IV) в кислородном окружении. При 100К наблюдается специфическое искажение спектра, которое и на этот раз может быть объяснено появлением на ядрах ^{125}Te внутренних магнитных полей, что, соответственно, указывает на принадлежность диамагнитных ионов Te(IV) антиферромагнитному оксиду хрома(III). Сильное квадрупольное взаимодействие отражает наличие у Te(IV) стереохимически активной пары электронов, что исключает возможность распределения этих ионов по октаэдрическим позициям в объеме частиц. Таким образом, как и в случае изоэлектронных ионов Sn(II), следует предположить, что ионы Te(IV) локализуются на поверхности частиц оксида хрома. Слишком малые различия в энергии связи 2p и 3p электронов хрома и 3d и 4d электронов теллура не позволяют использовать метод РФЭС для надежного выявления факта обогащения поверхности исследуемой добавкой. По этой причине в случае Te для доказательства поверхностной локализации зондовых ионов особое значение приобретает применение химических тестов. Экспозиция образца Te(IV)/Cr₂O₃ на воздухе, в отличие от случая Sn(II)/Cr₂O₃, не вызывает изменения состояния зондовых ионов, демонстрируя тем самым большую устойчивость Te(IV) к окислению. С учетом известных химических свойств соединений Te(IV) в качестве тестовой была выбрана реакция с газообразным HCl. После введения этого газа в реактор с образцом Te(IV)/Cr₂O₃ в спектре ^{125}Te при 100К наблюдалось увеличение

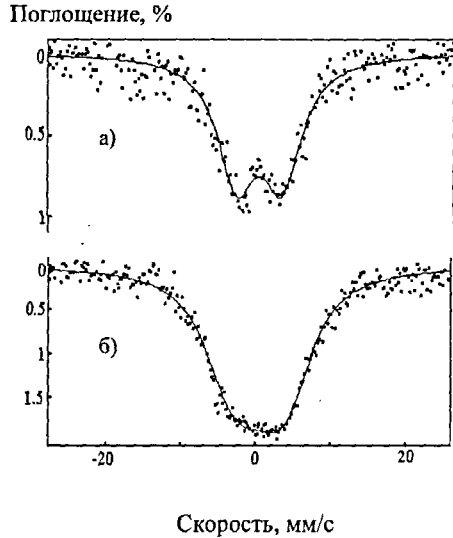


Рис.5. Мессбауэровские спектры образца Cr₂O₃:Te(VI) после отжига в H₂: а) T_{изм}=310К; б) T_{изм}=100К.

химического сдвига и уменьшение квадрупольного расщепления ($\delta=1,00\pm 0,11$ мм/с, $\Delta=5,25\pm 0,24$ мм/с) при почти 2-кратном уменьшении общей площади спектра. Анализ этого спектра позволяет выделить на фоне исходной компоненты новую составляющую с параметрами $\delta=1,11\pm 0,18$ мм/с, $\Delta=4,91\pm 0,35$ мм/с и $\Gamma=6,20\pm 0,36$ мм/с, близкими соответствующим данным для TeCl_4 ($\delta=1,04\pm 0,01$ мм/с, $\Delta=4,7\pm 0,08$ мм/с, $\Gamma=6,5\pm 0,2$ мм/с [5]).

Этот результат подтверждает, таким образом, вывод о том, что при отжиге в водороде примесные ионы Te(IV) , как и изоэлектронные им ионы Sn(II) , стабилизируются на поверхности частиц субстрата Cr_2O_3 .

ВЫВОДЫ

Впервые проведенное исследование сверхтонких взаимодействий примесных ионов ^{119}Sn на поверхности окидов хрома(III) и алюминия в присутствии сероводорода методом мессбауэровского диамагнитного зонда позволило получить новую информацию о протекающих при этом физико-химических процессах, тем самым продемонстрировав его высокую эффективность.

1. Взаимодействие примесных ионов Sn(II) на поверхности Cr_2O_3 с H_2S приводит к их переходу в адсорбционный слой молекул сероводорода без изменения валентного состояния. Этот переход сопровождается полным разрывом магнитных связей Sn-Cr . Координация олова в составе адсорбционного слоя аналогична существующей в структуре SnS (присутствие в ближайшем окружении Sn(II) трех эквидистантно расположенных ионов серы). Примесные катионы, покинувшие поверхность оксида, не образуют, однако, отдельных сегрегаций сульфида олова.
2. Показано, что при контакте с сероводородом ионов Sn(II) , локализованных на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ помимо замены кислородного окружения на сульфидное происходит окисление олова. Это указывает на то, что, в отличие от случая системы $\text{Sn/Cr}_2\text{O}_3$, сероводород на поверхности образца $\text{Sn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже при комнатной температуре частично разлагается с образованием элементарной серы.
3. Перешедшие в сульфидное окружение ионы $\text{Sn}_5(\text{II})$ на поверхности Cr_2O_3 легко окисляются следами O_2 , но без включения анионов кислорода в ближайшую координационную сферу. Отжиг образца $\text{Sn}_5(\text{IV})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в водороде приводит к переходу олова в двухвалентное состояние при температурах $\sim 200\text{-}250^\circ\text{C}$, что примерно на 150°C ниже, чем в случае кристаллической фазы SnS_2 . Окончательное удаление серосодержащих продуктов с поверхности субстрата достигается при 400°C .
4. Экспозиция на воздухе приводит к замене сульфидного окружения олова на кислородное. Анализ распределения значений магнитного поля на ядрах $^{119}\text{Sn(IV)}$ после окисления серосодержащих фрагментов показывает, что взаимодействие с H_2S сопровождается переходом в адсорбционный слой, наряду с ионами Sn(II) , также части ионов хрома.
5. Для случая субстрата Cr_2O_3 определены значения мессбауэровской решеточной температуры Θ_M для перешедших в сульфидное окружение ионов $\text{Sn}_5(\text{II})$

($\Theta_M=145\pm 3K$) и $Sn_S(IV)$ ($\Theta_M=182\pm 5K$). Установлено, что переход в адсорбционный слой H_2S приводит к возрастанию среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний этих ионов (ослаблению прочности связи) по сравнению как с наблюдавшимися на поверхности Cr_2O_3 до контакта с H_2S , так и характеризующими олово в объеме соответствующих кристаллических фаз SnS и SnS_2 . У ионов $Sn_S(II)$ выявлен анизотропный характер тепловых колебаний: среднеквадратичная амплитуда колебаний вдоль направления неподеленной электронной пары меньше, чем в плоскости, перпендикулярной этому направлению. При температурах выше 230K обнаружена активация колебаний поверхностных группировок [SnS_3] как единого целого.

6. Предварительная экспозиция образца $SnO(II)/Cr_2O_3$ на воздухе, приводящая к окислению олова, вызывает резкое уменьшение доли олова, переходящего в сульфидное окружение, и полному подавлению такого перехода для катионов хрома из первого катионного слоя. Проявившаяся пассивация поверхности обусловлена уменьшением числа анионных вакансий, заполняемых ионами O^{2-} , образовавшимися при окислении олова, и адсорбированными из воздуха кислородсодержащими молекулами.
7. Отжиг в водороде образца Cr_2O_3 , содержащего 0,5 ат.% $^{125}Te(VI)$ в объеме кристаллитов, приводит к восстановлению теллура до четырехвалентного состояния и стабилизации образовавшихся катионов на поверхности частиц субстрата.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Afanasov M.I., Danot M., Ryabchikov A.A., Maingaud S., Fabritchnyi P.B., Rouxel J. Local environment and vibrational characteristics of $^{119}Sn(II)$ Mössbauer probe atoms located on the surface of Cr_2O_3 microcrystals.// Mater. Res. Bull., 1996, Vol.31, No.5, pp. 465-474.
2. Danot M., Afanasov M.I., Ryabchikov A.A., Maingaud S., Ganne M., Fabritchnyi P.B., Rouxel J. Local environment and dynamic characteristics of $^{119}Sn(II)$ and $^{119}Sn(IV)$ Mössbauer probes on the surface of Cr_2O_3 exposed to hydrogen sulfide atmosphere.// Solid State Comm., 1996, Vol.99, No.4, pp.249-254.
3. Danot M., Afanasov M.I., Ryabchikov A.A., Maingaud S., Fabritchnyi P.B., Rouxel J. Mössbauer study of the chemical behavior of tin dopant atoms on the surface of Cr_2O_3 microcrystals: transformations induced by exposure to ambient atmosphere after contact with H_2S .// J. Solid State Chem., 1997, Vol.132, pp.284-290.
4. Bezverkhly I.S., Ryabchikov A.A., Afanasov M.I., Fabritchnyi P.B. Obtaining under various experimental conditions and Mössbauer characterization of chromium sesquioxide microcrystals with surface modified by $^{119}Sn(II)$ or $^{125}Te(IV)$ dopant ions.// 5-th International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering", Book of abstracts, F-15, Moscow, 1998.

1. , 1985, . . . , 2, .143-152.
2. //
: //
, 1996, T.40, 1, .54-66.
3. Herber R.H., Davis R.F. Lattice dynamics and hyperfine interactions of tin in tantalum sulfide layer compounds.// J. Chem. Phys., 1975, Vol.63, No.8, pp.3668-3669.
4. Mangnus P.J., Riezebos A., van Langeveld A.D., Molijn J.A. Temperature-programmed reduction and HDS activity of sulfided transition metal catalysts: formation of non-stoichiometric sulphur.// J. Catalysis, 1995, Vol.151, No.1, pp.178-191.
5. Mahmud Y., Boolchand P., Hanna S.S., Triplett B.B. Mossbauer effect studies of tellurium compounds.// J. Phys, (Paris) Colloq. C6,1974, Vol.35, pp.227-230.