



 Open access • Journal Article • DOI:10.1051/RPHYSAP:019800015060114300

Facteurs de Lamb-Mössbauer d'oxydes d'étain finement divisés — [Source link](#)

P. Bussière

Published on: 01 Jun 1980

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/facteurs-de-lamb-mossbauer-d-oxydes-d-etain-finement-divises-4w4o3ljsgr>



HAL
open science

Facteurs de Lamb-Mössbauer d'oxydes d'étain finement divisés

P. Bussière

► **To cite this version:**

P. Bussière. Facteurs de Lamb-Mössbauer d'oxydes d'étain finement divisés. Revue de Physique Appliquée, Société française de physique / EDP, 1980, 15 (6), pp.1143-1147. 10.1051/rphysap:019800015060114300 . jpa-00244833

HAL Id: jpa-00244833

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00244833>

Submitted on 1 Jan 1980

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

33.40 — 61.50C — 63.20 — 76.80 — 82.70

Facteurs de Lamb-Mössbauer d'oxydes d'étain finement divisés

P. Bussièrè

Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., 2, avenue Albert-Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 26 novembre 1979, révisé le 11 janvier 1980, accepté le 15 janvier 1980)

Résumé. — Le facteur de Lamb-Mössbauer, f , d'aérosols de SnO_2 de tailles moyennes 5, 20, 30, 35 et 65 nm a été comparé à celui à 295 K, f_0 , de cet oxyde en très gros grains. Sans compression on trouve pour f/f_0 les valeurs respectives : $< 0,01$, $\leq 0,01$, 0,022, 0,025 et 0,32. f/f_0 augmente avec la compression, et pour les différents comprimés $f_{77}/f_{295} = 1,35$ au lieu de 1,15 pour l'étalon. Par contre des SnO_2 très divisés, purs ou contenant de l'antimoine, préparés par voie humide, donnent à 295 K $f/f_0 = 1$ environ. La diminution de f avec la taille des particules d'aérosols ne peut pas être attribuée aux vibrations superficielles, ni à celles du réseau, et ni au recul ni au mouvement brownien d'un grain considéré comme isolé. Elle est attribuée aux forces de liaison interparticulaires, en particulier au nombre et à l'aire des surfaces de contact.

Abstract. — The Lamb-Mössbauer factor, f , of tin dioxide aerosols with mean sizes 5, 20, 30, 35 and 65 nm was measured with respect to that at 295 K, f_0 , of a SnO_2 coarse powder. Without compaction f/f_0 had the values respectively : < 0.01 , ≤ 0.01 , 0.022, 0.025 and 0.32. f/f_0 increases with compaction pressure and for the pressed pellets $f_{77}/f_{295} = 1.35$ instead of 1.15 for the standard. Pure or antimony containing fine SnO_2 powders, prepared from cold hydrolysis, gave f/f_0 values near 1. The decrease of f with the particle size of the aerosols cannot be ascribed either to surface or bulk vibrations, or to recoil or to brownian motion of a grain as isolated. It is due to the binding forces between particles, particularly to the number and area of contact surfaces.

1. **Introduction.** — La spectroscopie Mössbauer en transmission est une technique à la fois commode et efficace pour l'étude des propriétés superficielles des solides très divisés. En effet la fraction des atomes, constituant une particule, qui se trouvent à sa surface (*dispersion*) est suffisamment élevée pour que leur spectre de RGN apparaisse en même temps que celui des autres atomes. Une telle situation est très fréquente dans les recherches en catalyse hétérogène à l'aide de la spectroscopie Mössbauer [1], où l'on se trouve ainsi confronté avec les particularités que peuvent présenter les divers paramètres de RGN des petites particules solides. Le facteur de Lamb-Mössbauer revêt une importance particulière parce que les phases actives en catalyse constituent très souvent une faible part des catalyseurs et qu'alors une diminution de f risque de les masquer totalement ou de fausser considérablement la détermination de leur concentration ainsi que l'étude de leur évolution au cours de divers traitements.

Ce phénomène a été mis en évidence de façon très certaine et avec le maximum d'ampleur dans le cas de particules de ruthénium (RGN de ^{99}Ru à 4,2 K) d'une taille moyenne d'environ 8,5 nm supportées sur silice, qui donnaient une absorption résonnante

quasi nulle malgré une épaisseur de $175 \text{ mg Ru cm}^{-2}$, la poudre n'étant pas comprimée [2]. Un effet du même genre a été observé avec des particules de fer évaporé sous vide plus ou moins oxydées de tailles moyennes 7 à 45 nm [3] et 24 nm [4], pour lesquelles l'absorption résonnante d'échantillons non comprimés était à peine discernable à température ambiante, situation qui a même été rencontrée pour des particules de fer de 80 nm [5]. Par contre le facteur de Lamb-Mössbauer d'autres solides divisés fait apparaître une diminution avec la taille des grains qui ne dépasse pas le facteur 2 : tungstène sans enrobage (3 nm, RGN de ^{183}W) à 77 K [6], oxyde ferrique (2 à 3 nm) à température ambiante, non comprimé et enrobé ou non de colle [7], aérosol de $\beta\text{-Sn}$ (25, 37 et 65 nm) à température ambiante [8], aérosol de Fe-Ni ou de Fe-Co (16 et 30 nm) à température ambiante [9], acides stanniques sans enrobage (1,8 et 2,5 nm) à température ambiante [10], ferrite de calcium hydraté (20 nm) incorporé à un xérogel de ciment à température ambiante après compaction [11], hydrosol d'or (3 à 17 nm, RGN de ^{197}Au) enrobé dans de la gélatine entre 4 et 60 K [12]. Des valeurs plus petites de f , jusqu'à 0,1 f_0 à température ambiante (f_0 : valeur normale c'est-à-dire pour de très grosses particules)

ont été aussi observées dans le cas de SnO_2 [13] et de Pt-Fe sur graphite [16]. Une augmentation de f de quelque 10 à 30 % est apparue dans le cas de grains d'or de 6 à 20 nm (RGN de ^{197}Au) enrobés dans de la gélatine [14].

Diverses causes, dont plusieurs ont été analysées dans une discussion générale [15], peuvent expliquer l'influence de la taille des particules sur le facteur de Lamb-Mössbauer. (I) Energie de recul du grain libre. Elle a été avancée par plusieurs auteurs [2, 4, 7], étant donné qu'elle croît comme l'inverse du cube de la taille du grain et qu'elle est déjà égale à la largeur naturelle de la raie pour des tailles qui ne sont pas très petites : 22, 25, 18, 18, 13 et 4,5 nm pour Fe, Fe_2O_3 , Sn, SnO_2 , Au et W respectivement, en utilisant les transitions habituelles en RGN. Mais d'une part les particules solides ne peuvent généralement pas être considérées comme libres même en l'absence d'enrobage, d'autre part les spectres observés devraient montrer le déplacement isomérique correspondant, ce qui n'est pas le cas. (II) Mouvement brownien. Il devrait élargir considérablement les raies dans le cas de très faibles valeurs de f , et l'on s'attendrait à ce qu'il perturbe la résolution en microscopie électronique. (III) Vibrations superficielles. L'élongation quadratique moyenne de ces mouvements peut être plus grande que dans le volume, et par conséquent le facteur de Lamb-Mössbauer correspondant peut prendre une valeur très petite [9]. L'effet maximal, disparition totale des spectres des atomes superficiels, a même été observé avec des catalyseurs Pt-Fe sur graphite [16]. Ce phénomène peut donc au maximum réduire à néant une fraction de f_0 égale à la dispersion. (IV) Vibrations de réseau. Le problème du spectre de phonons du volume de petites particules a été abordé par la plupart des auteurs précédemment cités, en tenant compte éventuellement des vibrations superficielles. Ils mesurent généralement des températures de Debye différentes de celles de gros grains, et une coupure du spectre de phonons du côté des grandes longueurs d'onde, due aux petites dimensions des particules, peut même rendre compte des valeurs de f supérieures à f_0 . Il faut cependant admettre que le facteur de Lamb-Mössbauer puisse être exprimé seulement en fonction des élongations quadratiques moyennes correspondantes. (V) Vibrations des particules entières. L'hypothèse précédente n'est plus valable s'il faut prendre en compte des oscillations d'une particule dues à ses liaisons avec les grains voisins [3, 4, 5, 11].

Il est donc intéressant de réaliser sur un solide donné une série d'expériences qui permettent de s'affranchir des interférences possibles entre ces diverses influences. C'est ce que nous avons tenté avec des SnO_2 provenant de divers modes de préparation, obtenus avec diverses tailles de particule et soumis à diverses pressions de compactage, sans enrobage. Nos premiers résultats ont été brièvement présentés [17].

2. Méthodes expérimentales. — 2.1 PRÉPARATION DES SnO_2 . — 2.1.1 *Aérosols.* — SnCl_4 est décomposé dans une flamme hydrogène-oxygène et l'oxyde recueilli par précipitation électrostatique [18]. Un traitement thermique élimine le chlore résiduel. La morphologie des particules dépend de la température et du temps de résidence dans la flamme. Elles sont polyédriques. Leur diagramme de Debye-Scherrer comporte toutes les raies de structure, avec leurs intensités relatives habituelles et une largeur qui correspond à la taille moyenne observée en microscopie électronique ou déduite de l'aire spécifique BET S (adsorption d'azote selon Brunauer, Emmett et Teller). Le tableau I donne d et S (échantillons 1 à 5).

Tableau I. — Aires spécifiques S et tailles moyennes de particules d .

[Specific surface areas S and mean particle sizes d .]

Poudres	Aérosols					Voie humide		
	1	2	3	4	5	6	7	8
S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	184	45	31	27	14	25	45	87
d (nm)	5	20	30	35	65	37	20	11

2.1.2 *Préparation par voie humide.* — L'échantillon n° 6, constitué de SnO_2 , provient de l'hydrolyse de SnCl_4 par l'eau à 273 K puis à l'ébullition, suivie de neutralisation à froid par l'ammoniaque à pH 6, centrifugation, lavage à l'eau, séchage à l'air à 373 K pendant 24 h et chauffage sous courant d'air sec à 773 K pendant 16 h.

Les échantillons n° 7, SnO_2 à 5 % Sb, et n° 8, SnO_2 à 20 % Sb, étaient préparés de la même façon, mais en partant du mélange de SnCl_4 et SbCl_3 neutralisé par l'ammoniaque à pH 7.

Leur diagramme de Debye-Scherrer montre toutes les raies attendues avec l'élargissement dû à la taille des particules, celui de la solution solide à faible teneur d'antimoine ne différant de SnO_2 que par une petite dilatation du réseau. Les aires spécifiques BET et la taille moyenne qui en résulte sont données dans le tableau I.

2.1.3 *Etalon.* — Il s'agit d'un SnO_2 Prolabo, dont l'aire spécifique BET est de $6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, correspondant à une taille moyenne des grains de 250 nm.

2.2 SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER. — Les spectres étaient pris avec un spectromètre à accélération constante de type courant équipé d'une sonde à scintillation, sans filtre des rayons X de 25 keV, et d'un sélecteur 400 canaux. Le générateur de mouvement travaillait dans le mode triangulaire et les spectres étaient reliés à l'ordinateur. Ils étaient ensuite ajustés à l'aide du programme MOSFIT de F. Varret et Collaborateurs (Université, Le Mans, France), fournissant les valeurs de déplacements isomériques δ ,

des largeurs de raies W , des séparations quadrupolaires A , des intensités de raie ΔI , des aires d'absorption A et du niveau moyen en dehors de l'absorption résonnante I_∞ . Le calcul de ff_0 , où f_0 est le facteur de Lamb-Mössbauer à 295 K de l'étalon en grosses particules, était effectué en faisant le rapport des quantités $A/(I_\infty eWP)$ pour l'échantillon et l'étalon, où e est l'épaisseur en mg SnO₂ cm⁻² (de 2 à 5 pour l'étalon, de 5 à 30 pour les échantillons) et P la fonction de l'épaisseur effective t à laquelle conduisent les effets de saturation. P était calculée sous la forme de son développement en polynôme des diverses puissances de t [18]. Ce paramètre était toujours inférieur à 2, et une estimation suffisante de sa valeur, qui alors influe assez peu sur P , était obtenue à partir de $\Delta I/I_\infty$, corrigée des rayonnements parasites à partir de la valeur pour l'étalon en admettant $t = 0,267$ pour 1 mg SnO₂ cm⁻², selon l'expression habituelle [19].

Une mesure de l'étalon pastillé sous 10³ bar était associée à chaque type d'échantillonnage dans chaque configuration (porteur ordinaire à température ambiante ou cryostat). Le procédé le plus courant consistait à placer la poudre dans une capsule en duralumin entre deux parois de 0,1 mm d'épaisseur, soit *non comprimé* c'est-à-dire avec la plus faible pression qui permette un étalement et un maintien corrects, soit après pastillage à la presse sous diverses pressions. Les échantillons n^{os} 7 et 8 étaient préparés en étalant la poudre à la spatule sur un carton à l'intérieur d'un cercle au diamètre du faisceau (14 mm) et en l'y maintenant à l'aide d'un papier adhésif. Les échantillons n^{os} 1 et 7 donnaient la même valeur de ff_0 dans les deux modes d'échantillonnage.

3. Résultats. — 3.1 AÉROSOLS. — 3.1.1 *Echantillons non comprimés.* — A température ambiante les échantillons n^{os} 1 et 2 présentent une absorption résonnante à peine discernable, comme on le voit sur le spectre (a) de la figure 1 qui concerne le premier. On peut seulement en déduire que ff_0 est inférieur à 0,01. Les trois autres aérosols conduisent à des spectres, tels qu'en (b) sur la figure 1 (échantillon n^o 5), suffisamment nets pour être ajustés et traités comme il a été indiqué précédemment, ce qui donne les paramètres présentés dans le tableau II. On notera toutefois que l'ajustement à un doublet quadrupolaire n'a pas été possible, on trouve seulement une raie assez large pour chaque échantillon.

A 77 K l'échantillon n^o 1 donne le spectre de la figure 2. Une raie de largeur 1,6 mm s⁻¹ et dont l'aire est environ $A/2$ y paraît superposée à un sous-spectre très large qui pourrait être très complexe. A partir de l'aire totale et en supposant pour toutes les composantes une largeur $W \sim 2$ mm s⁻¹ on peut estimer ff_0 à environ 0,05.

3.1.2 *Echantillon n^o 1 comprimé.* — Les tableaux III et IV présentent les résultats de la spectroscopie à 295 et 77 K respectivement. On voit en particulier

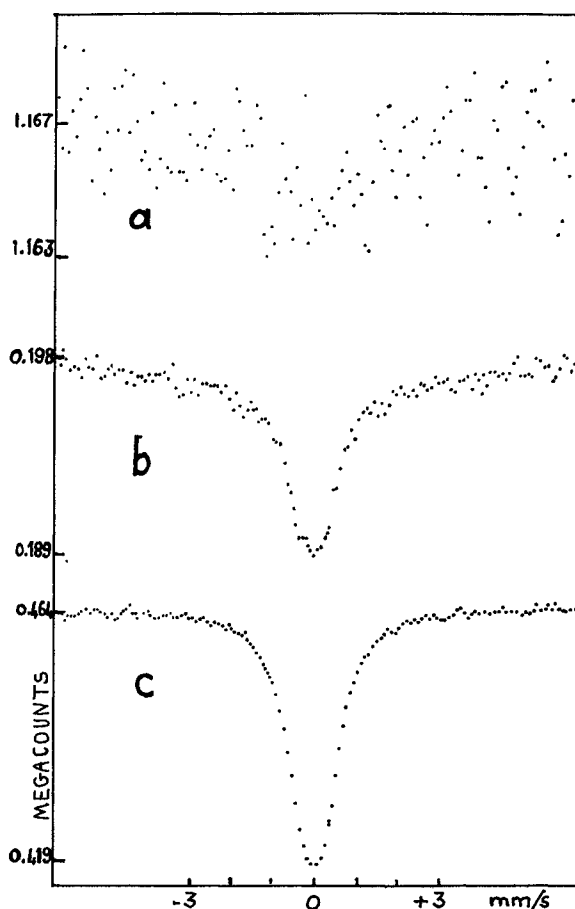


Fig. 1. — Spectres à 295 K d'aérosols de SnO₂. (a) Echantillon n^o 1 non comprimé, (b) échantillon n^o 5 non comprimé, (c) échantillon n^o 1 pastillé sous 200 kg cm⁻².

[Spectra at 295 K of SnO₂ aerosols. (a) Non pressed sample n^o 1, (b) non pressed sample n^o 5, (c) sample n^o 1 after compaction at 200 kg cm⁻².]

Tableau II. — Paramètres Mössbauer à 295 K des aérosols non comprimés. δ : déplacement isomérique ; W : largeur de raie ; f_0 : facteur de Lamb-Mössbauer du SnO₂ en grosses particules.

[Mössbauer parameters at 295 K for non pressed aerosols. δ : isomershift, W : linewidth, f_0 : Lamb-Mössbauer factor of large particles.]

Solide	$\delta(\text{SnO}_2)$ (mm s ⁻¹)	W	ff_0
3	0,02	1,70	0,022
4	0,03	1,80	0,025
5	0,00	1,90	0,32

que ff_0 augmente avec la pression, d'abord rapidement puis plus lentement mais sans atteindre la valeur de 1 à température ambiante sous 1 000 kg cm⁻². Par contre la valeur de f_{77}/f_{295} que l'on trouve facilement et qui est indiquée dans le tableau V paraît plutôt constante et égale à environ 1,4.

Tableau III. — Paramètres Mössbauer à 295 K et 77 K d'échantillons du solide n° 1 comprimé à diverses pressions p . Δ : séparation quadrupolaire.[Mössbauer parameters at 295 K and 77 K of samples of solid n° 1 for different compaction pressures p . Δ : quadrupole splitting.]

p (bar)	$\delta(\text{SnO}_2)$ mm s ⁻¹		W mm s ⁻¹		Δ mm s ⁻¹		f/f_0		f_{77}/f_{295}
	295 K	77 K	295 K	77 K	295 K	77 K	295 K	77 K	
25	- 0,01	0,02	1,05	1,30	0,56	0,70	0,11	0,15	1,35
100	- 0,01	0,03	1,00	1,20	0,51	0,65	0,36	0,65	1,50
200	- 0,03	0,02	1,00	1,20	0,51	0,60	0,53	0,80	1,50
500	0,05	0,00	1,02	1,20	0,53	0,57	0,56	0,80	1,20
1 000	- 0,02	0,02	0,96	1,10	0,50	0,60	0,62	0,95	1,50
5 000	0,00		0,98		0,57		~ 0,8		

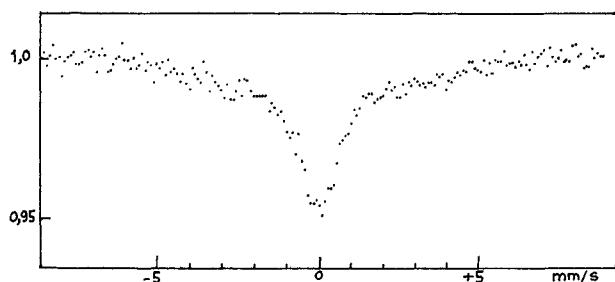


Fig. 2. — Spectre à 77 K de l'échantillon n° 1 non comprimé.

[Spectrum at 77 K of non pressed sample n° 1.]

Tableau IV. — Paramètres Mössbauer à 295 K des échantillons préparés par voie humide.

[Mössbauer parameters at 295 K of solids prepared via cold hydrolysis.]

Solid n°	$\delta(\text{SnO}_2)$	W (mm s ⁻¹)	Δ	f/f_0
6	0,00	1,4	0,60	1,0
7	0,04	0,9	0,65	1,0
8	0,08	1,0	0,68	1,0

3.2 PRÉPARATION PAR VOIE HUMIDE. — Les paramètres des spectres à température ambiante, dont la forme globale est celle de l'étalon, sont indiqués dans le tableau IV. Notons tout de suite que les déplacements isomériques et séparations quadrupolaires des échantillons n°s 7 et 8 sont dus à la présence de l'antimoine [21].

3.3 ETALON. — Sa largeur de raie pour $t = 0,4$ est de 0,88 mm s⁻¹ à 295 K et 0,96 à 77 K, et la séparation quadrupolaire 0,50 mm s⁻¹ à 295 K et 0,55 à 77 K. $f_{77}/f_{295} = 1,15$.

4. Discussion. — Il est clair que des valeurs très petites de f peuvent affecter des aérosols très fins de SnO₂ non comprimés, alors que des échantillons de

cet oxyde dans le même état de division mais préparés par voie humide ne se différencient pas de l'étalon et que l'interversion des modes d'échantillonnage ne modifie pas cette situation. Il ne s'agit donc pas d'un artefact qui pourrait être dû par exemple à des effets microphoniques, dont l'influence sur les spectres serait d'ailleurs plutôt la même que celle d'un mouvement brownien c'est-à-dire essentiellement un élargissement de raie [22]. L'explication doit donc être recherchée à l'aide des hypothèses récapitulées dans notre introduction.

4.1 RECUIL D'UNE PARTICULE ISOLÉE. — Cette explication est tentante à première vue. En effet l'échantillon n° 1 ($f/f_0 < 0,01$) contient moins de 1 % de particules de tailles supérieures à 15 nm, l'échantillon n° 2 ($f/f_0 \sim 0,01$) est constitué principalement de grains plus petits que 20 nm, les solides n°s 3 et 4 ($f/f_0 \sim 0,02$) ont encore beaucoup de particules d'environ 20 nm. Cependant les énergies de recul correspondantes devraient être compensées dans la gamme de vitesse des spectres et l'on n'observerait pas une raie encore lorentzienne et avec $\delta = 0,0$, ni des valeurs très petites de f/f_0 .

4.2 MOUVEMENT BROWNIEN. — Les largeurs de raies mesurées pour les échantillons n°s 3, 4 et 5 (Tableau II) permettent d'éliminer cette hypothèse. En effet elles sont à peu près égales, alors que la taille moyenne de particules des deux premiers est environ deux fois plus petite que celle du dernier, et que la variation de W due au mouvement brownien est inversement proportionnelle à d [23, 24].

4.3 VIBRATIONS SUPERFICIELLES. — Cette hypothèse ne tient pas non plus. En effet, même si la surface pouvait être constituée uniquement d'ions Sn⁴⁺, ce qui n'est sûrement pas le cas, la dispersion ne pourrait guère dépasser 0,3 pour les solides les plus divisés examinés ici. Par conséquent c'est seulement une faible fraction de f qui peut disparaître du fait des vibrations superficielles. D'ailleurs les mesures effectuées sur les échantillons comprimés sont assez probantes, étant donné que l'aire spécifique BET de l'échantil-

lon n° 1 est pratiquement la même sans compression et après compaction sous 4 000 kg cm⁻² bien que dans cet intervalle de pression le facteur de Lamb-Mössbauer varie considérablement (Tableau III).

4.4 VIBRATIONS DE RÉSEAU. — Pour des échantillons du solide n° 1 comprimés sous diverses pressions f_{77}/f_{295} a la même valeur, environ 1,4 (Tableau III). Etant donné ce qui précède, cette constance montre qu'il s'agit bien de l'influence de la température sur les vibrations du réseau. D'autre part cette valeur est peu différente de celle que l'on observe avec SnO₂ en grosses particules, 1,15, par conséquent la température de Debye ne diffère que de quelque 30 % pour les deux types de solides, alors que celle des petites particules devrait être considérablement plus élevée pour rendre compte des plus petites valeurs obtenues pour f/f_0 . La nécessité d'une coupure du spectre de phonons du côté des faibles fréquences ne peut que renforcer cette conclusion.

4.5 OSCILLATIONS DES PARTICULES ENTIÈRES. — Quelle que soit l'origine de ce mouvement, on peut en tenir compte dans le facteur de Lamb-Mössbauer en écrivant qu'il représente la probabilité d'absorption sans excitation de vibrations ni du réseau ni de la

particule entière, soit le produit des deux probabilités correspondantes dont la première est le facteur de Lamb-Mössbauer habituel, ici f_0 , et la seconde, f_{part} , peut être écrite selon [11] :

$$f_{\text{part}} = \exp\left(-\frac{E_0^2 kT}{\hbar^2 c^2 \xi}\right)$$

où ξ est la force de liaison interparticulaire qui est à l'origine des oscillations. Dans le cas de ¹¹⁹Sn $\xi = 11 \cdot 10^5$ dyn cm⁻¹ pour $f_{\text{part}} = 0,95$. f_{part} varie à peu près comme ξ , par conséquent il suffit qu'elle soit divisée par 40 à 100 pour que f_{part} prenne des valeurs qui rendent compte des plus petites valeurs observées ici pour f/f_0 . Ceci est tout à fait possible quand le nombre et l'aire des surfaces de contact entre particules augmentent. Le mode de préparation ainsi que la compression des solides influent sur cet aspect de leur morphologie, ce qui explique que des valeurs très diverses du facteur de Lamb-Mössbauer puissent être observées pour une même taille des grains.

Remerciements. — MM. P. Vergnon et J. L. Portefaix sont vivement remerciés tant pour la préparation des aérosols et des autres oxydes respectivement que pour la discussion des propriétés de ces solides.

Bibliographie

- [1] DUMESIC, J. A. et TOPSØE, H., *Adv. Cata.* **26** (1976) 121 ; DUMESIC, J. A., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-223.
- [2] CLAUSEN III, C. A. et GOOD, M. L., *J. Catal.* **38** (1975) 92 ; id., *Mössbauer Effect Methodology* (Plenum Press, New York et London) 1976, vol. 10, p. 93.
- [3] VON EYNATTEN, G. et BÖMMEL, H. E., *Appl. Phys.* **14** (1977) 415.
- [4] HANEDA, K. et MORRISH, A. H., *J. Physique Colloq.* **39** (1979) C2-91.
- [5] HAYASHI, M., TAMURA, I., FUKANO, Y., KANEMAKI, S. et FUJIO, Y., *J. Physique Colloq.* **39** (1979) C2-661.
- [6] ROTH, S. et HÖRL, E. M., *Phys. Lett.* **25A** (1967) 299.
- [7] VAN WIERINGEN, J. S., *Phys. Lett.* **26A** (1968) 370.
- [8] SUZDALEV, I. P., GEN, M. Ya., GOL'DANSKII, V. I. et MAKAROV, E. F., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **51** (1966) 118.
- [9] GOL'DANSKII, V. I. et SUZDALEV, I. P., *Usp. Khim.* **39** (1970) 1307.
- [10] FABRICHNYI, P. B., BABESHKIN, A. M. et NESMEYANOV, A. N., *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 1399.
- [11] ÜBERLHACK, H. J. et WITTMANN, F. H., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-273.
- [12] VIEGERS, M. P. A. et TROOSTER, J. M., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-293.
- [13] SUZDALEV, I. P., GOL'DANSKII, V. I., MAKAROV, E. F., PLACHINDA, A. S. et KORYTKO, L. A., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **49** (1965) 1424.
- [14] MARSHALL, S. W. et WILENZICK, R. M., *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 219.
- [15] SCHROEER, D., *Mössbauer Effect Methodology* (Plenum Press, New York et London) 1970, vol. 5, p. 141.
- [16] BARTHOLOMEW, C. H. et BOUDART, M., *J. Catal.* **29** (1973) 278.
- [17] BUSSIÈRE, P. et VERGNON, P., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-147.
- [18] FORMENTI, M., JUILLET, F., MERIAUDEAU, P., TEICHER, S. J. et VERGNON, P., *J. Colloid Interface Sci.* **39** (1972) 79.
- [19] JANOT, C., *L'Effet Mössbauer et ses Applications* (Masson & Cie, Paris) 1972, p. 102.
- [20] MARGULIES, S. et EHRMAN, J. R., *Nucl. Instrum. Methods* **12** (1961) 131.
- [21] PORTEFAIX, J. L., BUSSIÈRE, P., FIGUERAS, F., FORISSIER, M., FRIEDT, J. M., THEOBALD, F. et SANCHEZ, J. P., *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, à paraître.
- [22] TILLET, J., JOLY, D., VARRET, F. et CHAPPERT, J., *Nucl. Instrum. Methods* **155** (1978) 97.
- [23] SINGWI, K. S. et SjöLANDER, A., *Phys. Rev.* **120** (1960) 1093.
- [24] KELLER, H. et KÜNDIG, W., *Solid State Commun.* **16** (1975) 253.