

УДК 539.143.43:541.128

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРОЕНИЕ
КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА—ТРОПША
ПО ДАННЫМ ^{59}Co ЯМР ВО ВНУТРЕННЕМ ПОЛЕ ОБРАЗЦА****А.С. Андреев^{1,2,3,4}, О.Б. Лапина^{1,2}, Ж.-Б. Д'Эспиноз де Лакайери^{3,4}, А.А. Хасин^{1,2}**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

E-mail: aandreev@catalysis.ru

²*Новосибирский государственный университет*

E-mail: olga@catalysis.ru

³*Университет Пьера и Мари Кюри, Париж, Франция*⁴*Высшая школа промышленной физики и химии, Париж, Франция**Статья поступила 13 марта 2013 г.*

Работа посвящена исследованию методом ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша на различных модификациях оксидов алюминия. Показано, что образец на $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит однодоменную ГЦК упаковку и дефекты, тогда как $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет сигналы от доменных границ ГЦК, ГПУ и дефектов, что указывает на разный размер частиц исследуемых образцов. В работе были измерены времена T_2 релаксации, распределение которых по спектру неоднородно, что позволяет разделять сигналы по временам релаксации. Проведенные количественные измерения относительного содержания атомов в различных упаковках показали, что катализаторы имеют преимущественно дефектную структуру. Также в работе приведен краткий исторический экскурс, чтобы дать представление о методе, его проблемах и различных способах трактовки полученных результатов.

Ключевые слова: ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле, кобальтовые катализаторы, кобальт.

ВВЕДЕНИЕ

Метод ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле довольно широко применяется для исследования различных классов объектов, содержащих металлический кобальт. Во-первых, это объемные сплавы [1–6], представляющие интерес в связи с различными эффектами магнитосопротивления. Далее идут системы меньшей размерности — тонкие пленки [7–15], их изучение важно с точки зрения записи и длительного хранения информации. Большое внимание уделяется также изучению наноразмерных объектов (не пленки) [16–21], важных с фундаментальной точки зрения, так как в них обнаруживают увеличенные магнитные моменты, аномальное (по сравнению с объемным крупноразмерным кобальтом) поведение при приложении внешнего магнитного поля, а также при уменьшении температуры. Таким образом, применение метода ограничивалось лишь набором физических задач, тогда как материалы на основе металлического кобальта широко применяются в химии, в том числе в катализе. Первым в ряду каталитических процессов (по объемам использования и производства) на основе металлического кобальта является синтез Фишера—Тропша (СФТ) — набор реакций, позволяющих производить жидкие углеводороды из синтез-газа [22–24], который получают из природного газа, угля или биомассы. В литературе встречались попытки применения метода ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца для изучения катализаторов [25, 26], но в этих работах даже не приведены спектры.

В работах [27, 28] показана информативность метода в отношении керамометаллических образцов, перспективных в качестве носителей для катализаторов.

Как и во многих каталитических процессах, в катализаторах СФТ кобальт используется не в массивном, а в нанесенном состоянии. Носителями могут являться SiO_2 [29], Al_2O_3 [30], TiO_2 [31], MgO [32], ZSM-5 [26] и др. более редкие носители. В промышленности широко используются катализаторы на основе Al_2O_3 , так как на оксиде алюминия сила взаимодействия активного компонента и подложки оптимальна, что препятствует агломерации кобальта во время реакции и не дает ему вымываться с поверхности носителя, но не приводит к необратимому окислению кобальта с образованием совместных оксидов.

Данная статья посвящена отнесению и интерпретации сигналов в спектрах ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле, представлен критический литературный обзор по этому вопросу, а также показаны возможности метода в применении к нанесенным кобальтовым катализаторам СФТ.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы были приготовлены методом нанесения осаждением ионов кобальта в растворе на различные модификации оксида алюминия (γ и δ) в ходе реакции гидролиза мочевины. Подробнее о синтезе можно прочитать в [33]. Далее катализаторы были прокалены в Ag при температуре 270°C в течение 2 ч, затем восстановлены в токе водорода, конечная температура восстановления 600°C , скорость нагрева 1 град./мин, при конечной температуре выдерживали 2 ч. Восстановленные образцы были пересыпаны в ампулы в токе инертного газа, а затем запаяны в стеклянные ампулы без доступа кислорода и воды. По данным химического анализа образцы содержали 18,1 и 22,9 вес. % Co для катализаторов на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. По данным термогравиметрического анализа температурно-программированного окисления, содержание металлического кобальта в восстановленных катализаторах составило 11,9 и 13,8 вес. % соответственно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения проводили на спектрометре Bruker Avance II (400 МГц) без приложения поля, т.е. вне магнита. Для получения спектров использовали модернизированный стандартный высокомогущный широкополосный датчик, с 10 мм катушкой из медной обмотки на диапазон частот ($\sim 195\text{--}230$ МГц). Так как ширина спектра металлического кобальта огромна (порядка ≈ 15 МГц), съемку проводили по частям (по точкам) с шагом по частоте 0,5 МГц, а по мощности — 2 дБ, затем с помощью специально написанной программы спектр собирали воедино. Длительность импульса, возбуждающего сигнал, равнялась 4 мкс. Количество накоплений в одной точке по частоте и мощности составляло 8000 для нанесенных катализаторов с малым содержанием кобальта. Влиянием скин-эффекта можно было пренебречь, так как толщина скин-слоя для кобальта при частотах, используемых в эксперименте, равняется 8 мкм.

Основное отличие ядерного магнитного резонанса в магнитоупорядоченных веществах (в нашем случае ферромагнитного кобальта) состоит в том, что его можно наблюдать без воздействия на образец внешнего постоянного магнитного поля, поскольку в магнитоупорядоченных веществах на ядрах Co существуют большие и достаточно однородные магнитные поля [34]. Следует отметить, что наблюдаемая интенсивность сигнала в спектре ЯМР ферромагнитного кобальта не является отражением количества атомов в данной точке [8]. Это происходит вследствие того, что переменное радиочастотное (РЧ) поле воздействует на ядерные спины не напрямую, а посредством электронной намагниченности, которая непосредственно ответственна за образование большого локального магнитного поля в точке атомного ядра (~ 21 Тл). Под воздействием РЧ импульса электронная намагниченность отклоняется от своего равновесного положения (вдоль легкой оси намагничивания, совпадающей с кристаллографической осью), в результате этого появляется поперечная (относительно равновесного положения) составляющая локального поля (или намагниченности), которая индуцирует ядерные переходы. Так как РЧ импульс не непосредственно возбуждает переходы, появляется коэффициент усиле-

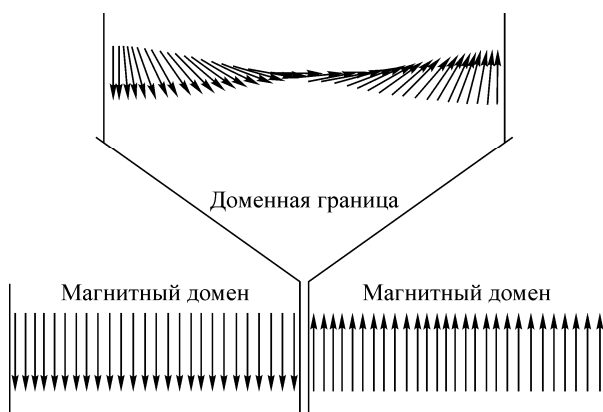
ния (обратно пропорциональный приложенному РЧ полю) [35], с помощью которого необходимо корректировать интенсивности, для этого приходится снимать двумерный спектр, варьируя не только частоту, но и мощность импульса. Для получения типичного спектра необходимо снимать серию спектров, или 2D спектр [36—38].

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС

В настоящее время имеется несколько подходов к описанию пиков, наблюдаемых от металлического кобальта в спектрах ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца. В литературе встречаются различные трактовки одних и тех же пиков, для выяснения причин разногласий нужно обратиться к истории открытия магнитного резонанса в магнитных веществах.

Основателями направления ядерного магнитного резонанса ^{59}Co во внутреннем поле для магнитных веществ по праву считаются Госсард и Портис [39]. Они в 1959 г. наблюдали резонанс от порошка кубической гранецентрированной (ГЦК) упаковки кобальта на частоте 213,1 МГц при комнатной температуре. Трактовка и теоретическое описание полученного сигнала было сделано в следующей работе [35], где авторы четко показали, что наблюдаемый сигнал принадлежит атомам ГЦК кобальта внутри доменных границ (ДГ). Механизм усиления сигнала был связан с движением самих границ под действием РЧ поля. Впервые резонанс гексагонального плотноупакованного (ГПУ) кобальта наблюдали в работе [40] на частоте 221 МГц при комнатной температуре и при 228 МГц при экстраполяции температурной зависимости до 0 К. Наблюдаемый сигнал относился к ядрам внутри доменных границ (а если быть точнее, то к центру ДГ, но об этом чуть позже). На рис. 1 показано схематическое изображение простейшей 180° (Блоховской) ДГ, чтобы пояснить, откуда исходят резонансные сигналы в магнитных веществах. Внутри ДГ магнитные моменты непрерывно меняют свое направление на 180° , поэтому когда в ходе РЧ импульса происходит движение стенки, моменты отклоняются на больший угол, чем внутри доменов. С этим связан тот факт, что для ДГ коэффициент усиления сигнала в 10—1000 раз больше, чем для доменов.

Проблемы трактовки сигналов начинаются с работы Харди [41], в которой автор наблюдал дополнительные резонансы на частотах 215,5, 218,5 и 223,5 МГц, которые отнес к дефектам упаковки (ДУ) кобальта. Эта работа породила огромное количество ^{59}Co ЯМР исследований, продолжающихся до настоящего времени, в которых все дополнительные линии в спектре приписывают к дефектам упаковки. Основным подтверждением данной точки зрения служат несколько ранних работ [42, 43], в которых авторы рассчитывали положения резонансных линий ДУ, зная частоту резонанса "чистых" ГЦК и ГПУ фаз на частотах 213,1 и 221 МГц соответственно (при этом они не говорили ни слова о том, что резонанс исходит от атомов в доменных границах, которых гораздо меньше, чем атомов внутри доменов), а также предполагая, что резонанс зависит только от отношения кристаллографических параметров c/a , т.е. только от плотности упаковки. Данный подход не совсем корректен, так как в нем не учитывается влияние магнитной структуры на резонанс кобальта. Несмотря на недостатки, данный подход нашел немало сторонников. К настоящему времени имеется огромное количество работ, использующих такую трактовку ^{59}Co ЯМР данных [3, 8, 9, 12, 13, 20, 36—38, 44—58].



Другой путь изучения ^{59}Co ЯМР металлического кобальта во внутреннем поле состоял в поиске резонансов не только от ядер внутри ДГ, но и непосредственно от ядер внутри магнитных доменов. Впервые такой подход предложили открыватели резонанса во внутреннем поле Госсард и Портис [59]. Они исследовали кобальтовые частицы разного размера, нанесенные для стабилизации на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наблю-

Рис. 1. Схематическое изображение простейшей 180° (Блоховской) доменной границы

дали для частиц размером 100—150 Å новый резонанс при комнатной температуре на частоте 216,85 МГц. Их объяснение несовпадения резонансных частот внутри доменов ГЦК кобальта и на их границе заключается в том, что на частицы внутри домена действует поле анизотропии, или размагничивающее поле, которое усредняется для доменной стенки, так как вклады от разных доменов компенсируют друг друга. Также были исследованы более мелкие частицы размером меньше 100 Å, но в них не смогли обнаружить сигнал. Госсард и Портис объясняют данный феномен переходом таких мелких частиц в суперпарамагнитное состояние при комнатной температуре. В более поздней работе [60] также подтверждается наличие сигнала от доменов и исследуется его температурная зависимость. К сожалению, авторы опубликовали не таблицу с полученными значениями резонанса в зависимости от температуры, а привели график, из которого получается значение 216,3 МГц.

Тщательное изучение резонансов в ГПУ кобальта было сделано позднее, лишь в 1972 г. [61]. Раскритиковав подход Джексона и соавторов [62], которые в чистом ГПУ кобальте вторую линию в спектре отнесли к дефектам упаковки, авторы [61] отнесли этот пик к резонансу атомов, находящихся на краю ДГ ГПУ кобальта, а линию на 221 МГц — к центру ДГ, Каваками и др. [61] наблюдали резонанс от атомов на краю ДГ на частоте 214 МГц при температуре 290 К. В ГПУ кобальте магнитные моменты доменов расположены параллельно гексагональной оси c , магнитные домены соединены 180° доменной стенкой, в центре которой магнитные домены расположены перпендикулярно оси c . Резонансы от доменов и доменных стенок будут располагаться на разных частотах, если только имеет место большая анизотропия сверхтонкого, или локального поля. Анизотропия локального поля, найденная авторами, составляла 8 кЭ, что дает сдвиг по частоте для кобальта в 8 МГц, исходя из значения гиромагнитного отношения 1,0054 кГц/Гс [63]. Но, согласно теории Турова, Куркина и Танкеева [64, 65], локальная ширина линии ДГ не является постоянной величиной, а вследствие анизотропии локального поля должен наблюдаться сигнал от края ДГ и от ее центра. Сигнал от атомов, находящихся в глубине домена, не будет давать большого вклада в общий сигнал (хотя для ГПУ кобальта частота резонанса на краю ДГ должна совпадать с частотой внутри доменов), так как атомы внутри доменов имеют, как минимум, на порядок меньший коэффициент усиления. Также сигнал от края ДГ подвержен квадрупольному расщеплению, расстояние между переходами которого ~ 167 кГц [66], в этой статье авторами дана подробная таблица частот резонансов на краю ДГ в зависимости от температуры ($\nu = 219,78$ при 4,2 К). Изучение резонанса в центре и на краю ДГ ГПУ кобальта описано и в других работах [67—70], подтверждающих наличие двух линий в спектре. В свете двух резонансов от ДГ ГПУ кобальта необходимо еще раз остановиться на некорректности работ по расчету дефектов [42, 43], так как в статьях говорится про изменение локального поля вдоль кристаллографической оси c ГПУ кобальта (т.е. про поле внутри доменов и на краю ДГ), а в расчетах использовано значение для центра ДГ, т.е. перпендикулярно оси c .

Вернемся к работам, изучавшим дефекты в кобальте методом ЯМР, в частности к первой [41], положившей начало огромному количеству исследований. Харди в своей работе [41] наблюдал дополнительные резонансы на частотах 215,5, 218,5 и 223,5 МГц. Хочется отметить, что ни один из резонансов не совпадает с описанными выше резонансными частотами от доменов и ДГ "чистых" фаз. Также автор дает "металлургическое объяснение" наблюдаемым резонансам. Первый тип — (1) это ГЦК структуры, но с плотностью соседей, как у ГПУ, и ассоциированы с простыми дефектами роста. Второй — (2) это ГЦК симметрия первой и второй координационной сферы, но плотность соседей лежит посередине между ГЦК и ГПУ, и ассоциированы с деформационным и сложными дефектами роста. И, наконец, третий тип — (3) ГПУ симметрия с такой же плотностью соседей, ассоциированная со всеми дефектами второго типа (2), а также имеющая фазовые границы между ГЦК и ГПУ. Соответственно, отнесение было сделано следующим образом: (3) — 215,5 МГц, (2) — 218,5 МГц и (1) — 223,5 МГц. Анализ ^{59}Co ЯМР спектров металлического кобальта, опубликованных в работах [3, 37, 38, 42, 43, 49, 71—73], посвященных наблюдению ДУ металлического кобальта, с учетом поправки на технические возможности для ранних работ, а также на несущественность некоторых пиков, наблюдаемых только в конкретной работе, так что эти пики можно отнести к приборным особенно-

стям, позволяет сделать вывод, что без учета сигнала от края ДГ и доменов (214 и ~217 МГц) в кобальте наблюдаются всего три дополнительные линии: 215,5, ~218,5 и 223,5 МГц.

ПРИМЕНЕНИЕ ^{59}Co ЯМР ВО ВНУТРЕННЕМ ПОЛЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ СФТ

В данной работе исследовались кобальтовые катализаторы синтеза Фишера—Тропша, нанесенные на две модификации оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Детали синтеза описаны ранее. Условия приготовления и восстановления для них были одинаковые, но несмотря на это катализаторы имели разное количество металлического кобальта (11,9 вес. % для $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 13,8 вес. % для $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), что является следствием разницы в структуре и степени гидратации исходных оксидов алюминия.

Несмотря на то, что в массивных образцах наблюдаются четкие дополнительные пики, которые приписываются дефектам упаковки, для наноразмерных систем, закрепленных в какой-либо матрице, этого не наблюдается. Обычный спектр для наноразмерных систем, закрепленных в матрице, представляет собой широкую плохо разрешенную линию с минимумом характеристических точек (рис. 2). В связи с этим использование положений пиков дефектов упаковки в массивном кобальте для разложения спектров мелких ультрадисперсных частиц возможно, но требует дополнительных оснований.

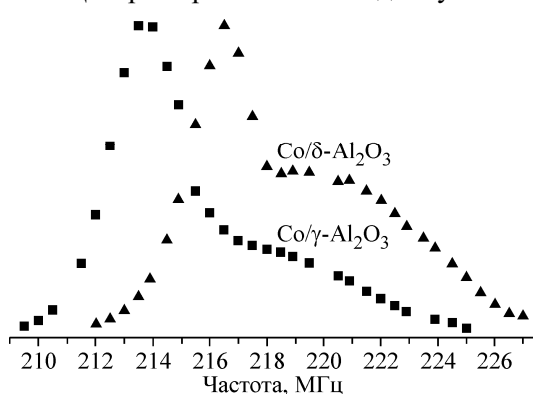
На рис. 2 показаны ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле образца катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (квадраты) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (треугольники). Трактовка сигналов, показанных на рис. 2, затруднена, так как в отличие от массивного крупноразмерного кобальта в нанесенных системах чаще всего наблюдаются широкие плохо разрешенные резонансные пики. Но при этом отчетливо видно кардинальное различие между спектрами (см. рис. 2).

Разложение спектра катализатора $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на Гауссовы составляющие с отнесением сигналов продемонстрировано на рис. 3, а. Согласно приведенным выше литературным данным, четкий пик ~216,3 МГц относится к магнитному однодоменному ГЦК кобальта. К тому же не наблюдается сигнал на частоте 213,1 МГц, что говорит о полном отсутствии многодоменного ГЦК кобальта, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод о размерах частиц. Согласно [74, 75] критический размер однодоменности для металлического кобальта равен 70 нм, поэтому можно говорить, что все частицы металлического кобальта в составе катализатора имеют размер, меньший 70 нм.

Так как конечная температура восстановления была 600 °С, и нет линий в спектре, соответствующих чистым ГПУ фазам, то широкую линию можно отнести к дефектам ГЦК кобальта.

Для кобальта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ картина меняется (см. рис. 3, б). Пик наблюдается на частоте 213,6 МГц, что не соответствует ни чистому многодоменному ГЦК (213,1 МГц), ни атомам у края доменной границы ГПУ кобальта (214 МГц), и это приводит к мысли о наличии вклада сразу от двух линий. К тому же ширина на полувысоте этого пика равняется практически 3 МГц, что значительно превышает значения, характерные для сигналов ГЦК и ГПУ. В связи с этим разложение спектра было проведено на три линии, одна из которых — широкое плечо в сильном поле.

Центр широкой линии сдвинут в слабое поле по сравнению с $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что говорит об



иной природе широкого сигнала на $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, поэтому можно полагать, что в данном случае имеется вклад и от дефектов ГПУ. Для подтверждения гипотезы о наличии двух линий были проведены эксперименты по измерению времени релаксации T_2 в нескольких точках спектра. Как видно из табл. 1, для линий на частотах 213,1 и 214 МГц времена ре-

Рис. 2. Оптимальные ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле кобальтовых катализаторов на различных модификациях оксида алюминия

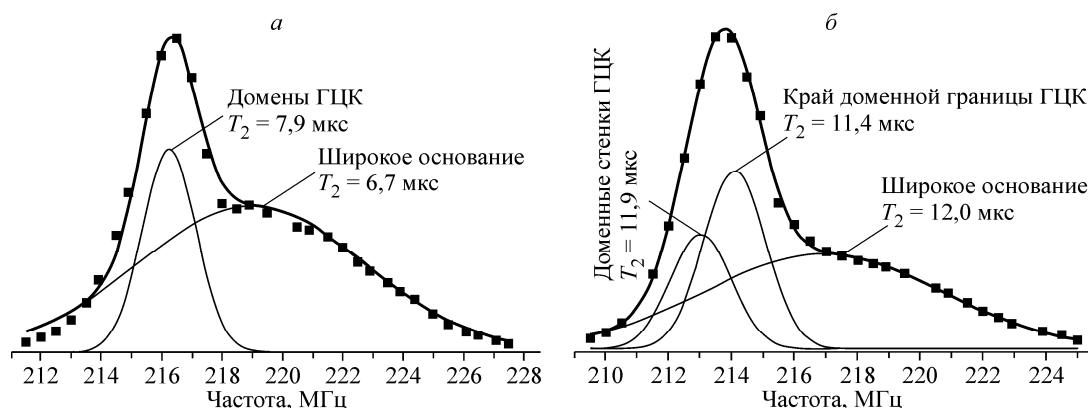


Рис. 3. Оптимальный ^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле кобальтового катализатора на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б). Квадратами показаны экспериментальные точки, жирная кривая обозначает сумму Гауссовых пиков, а тонкие линии — сами Гауссовы пики

Т а б л и ц а 1

Параметр	Время релаксации в образцах, T_2							
	Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$						Co/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Частота, МГц	213	214,1	215,1	216,5	219,5	222,9	216,5	219,6
T_2 , мкс	11,85	11,36	11,44	11,88	12,02	12,14	7,85	6,68
Стандартное отклонение, мкс	0,19	0,17	0,19	0,20	0,26	0,27	0,21	0,20

лаксации T_2 отличаются. К тому же на протяжении широкой линии оно остается практически неизменным. Интересный факт состоит в том, что эти времена релаксации сильно отличаются между образцами, что также говорит о различном строении катализаторов. И наконец, наличие сигналов от многодоменных частиц говорит о наличии частиц Co^0 с размером, превышающим 70 нм.

В ЯМР спектрах обычно площадь под сигналом соответствует содержанию ядер данного типа в образце. Это в какой-то мере справедливо и для ЯМР в магнитных системах, но с определенными оговорками. Во-первых, как было показано в работе, время релаксации T_2 не остается неизменным на протяжении всего спектра. Поэтому необходимо при учете вклада от различных линий брать их с соответствующим весом, исходя из зависимости сигнала спинового эха от T_2 ($\sim \exp(-\tau/T_2)$, где τ — время между импульсами в последовательности). Во-вторых, нужно обязательно корректировать спектр, так как амплитуда сигнала спинового эха обратно пропорциональна частоте, на которой происходит измерение [7, 76], а раз спектр очень широкий, то вклад может быть существенным. И наконец, о необходимости коррекции по коэффициенту усиления сказано во многих работах [7, 8, 36], но точное определение амплитуды магнитной составляющей РЧ поля, действующей непосредственно на образец, является непростой задачей для стандартного ЯМР оборудования. Однако знание абсолютных значений коэффициента усиления для такой коррекции не требуется, что немного упрощает задачу. Мы провели количественную оценку относительного содержания фаз в образце:

	Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			Co/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Частота, МГц	213	214,1	216,9	216,3	219
Относительное содержание, ат. %	15	25	60	25	75

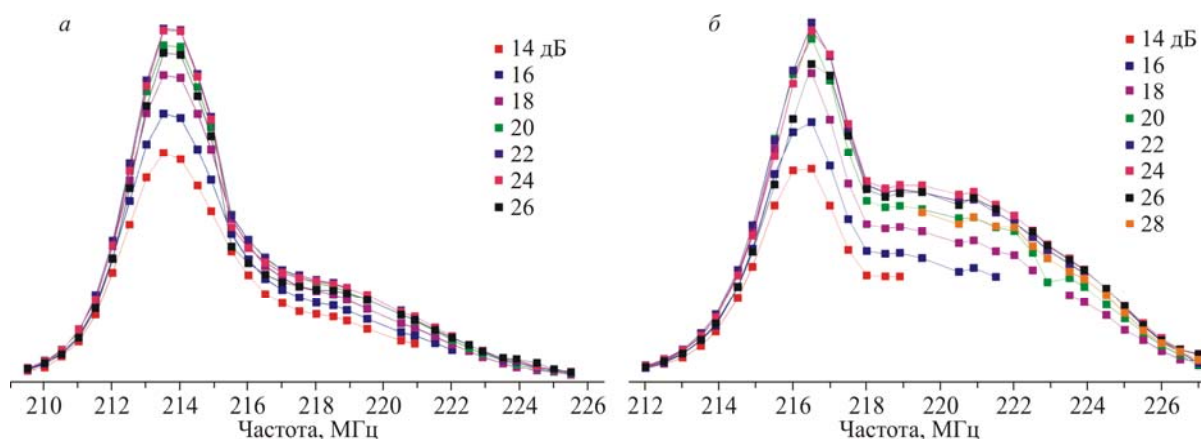


Рис. 4. Зависимость спектров ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле от ослабления мощности РЧ импульса для $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и для $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

На рис. 4 показана зависимость интенсивности сигнала от ослабления мощности РЧ импульса. Эти значения использованы для построения оптимальных спектров и корректировки по коэффициенту усиления.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ^{59}Co во внутреннем поле образца несет уникальную информацию одновременно о строении и магнитной структуре образца, позволяя выделять вклады от магнитных доменных границ и магнитных доменов, различая правильные ГЦК и ГПУ упаковки, а также вклады от различных дефектов упаковки.

На основании этого было показано влияние модификации носителя на строение металлического кобальта. Так, для образцов $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается однодоменная ГЦК упаковка кобальта и широкая линия дефектов с отношением 1:3 в пользу дефектов. Для $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ спектр выявляет наличие многодоменных ГЦК и ГПУ упаковок, что сразу говорит о наличии крупных частиц Co^0 на поверхности носителя (порядка 70 нм). Соотношение ГЦК:ГПУ:дефекты для этого образца равно 3:5:12. Большинство частиц металлического кобальта содержат высокую концентрацию дефектов упаковок. В работе показаны значительное отличие времени спин-спиновой релаксации для исследованных образцов, а также неравномерность распределения величины T_2 по спектру.

Авторы выражают признательность к.х.н. И.И. Сименцовой (ИК СО РАН) за предоставление $\text{Co}\text{--Al}$ катализаторов синтеза Фишера—Тропша, а также к.х.н. Т.П. Минюковой (ИК СО РАН) за плодотворные дискуссии по работе. Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 13-03-00482А), Президента (стипендия молодых ученых и аспирантов СП-389.2012.1), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (соглашение 8429), Президиум РАН (программа V.47.3, проект 3.3), а также Французское посольство за стипендию в совместной аспирантуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wurmehl S., Kohlhepp J.T., Swagten H. J.M., Koopmans B. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – **41**. – P. 1.
2. Wurmehl S., Fecher G.H., Kroth K., Kronast F., Dürr H.A., Takeda Y., Saitoh Y., Kobayashi K., Lin H.-J., Schönhense G., Felser C. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – **39**, N 5. – P. 803.
3. Meny C., Jedryka E., Panissod P. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – **5**, N 10. – P. 1547.
4. Force R.C. La, Day G.F. // Phys. Rev. Lett. – 1961. – **6**, N 5. – P. 226.
5. Yasuoka H., Hoshinouchi S., Nakamura Y., Matsui M., Adachi K. // Phys. Status Solidi B. – 1971. – **46**, N 2. – P. K81.
6. Durand J., Lapierre M.F. // J. Phys. F: Metal. Phys. – 1976. – **6**, N 6. – P. 1185.
7. Panissod P., Meny C. // Appl. Magn. Res. – 2000. – **19**, N 3-4. – P. 447.
8. Panissod P., Jay J. P., Meny C., M.W., Jedrica E. // Hyperfine Interact. – 1996. – **97-98**, – P. 75.

9. *Panissod P.* Structural and magnetic investigations of ferromagnets by NMR. Application to magnetic metallic multilayers, in: *Frontiers in Magnetism of Reduced Dimension systems* / Eds. V.G. Bar'yakhtar, P.E. Wigen, N.A. Lesnik. – Kluwer Academic, 1998. – P. 225.
10. *Strijkers G.J., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Jonge W.J.M.* // *Appl. Magn. Reson.* – 2000. – **19**, N 3-4. – P. 461.
11. *Thomson T., Riedi P.C., Wang Q., Zabe H.* // *J. Appl. Phys.* – 1996. – **79**, N 8. – P. 6300.
12. *Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Kubinski D., Parsons M., Holloway H.* // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **91**, N 10. – P. 7191.
13. *Wojcik M., Christides C., Jedryka E., Nadolski S., Panagiotopoulos I.* // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **63**, N 1. – P. 012102.
14. *Thomson T., Riedi P. C., Greig D.* // *Phys. Rev. B.* – 1994. – **50**, N 14. – P. 10319.
15. *Sidorenko A.A., Pernechele C., Lupo P., Ghidini M., Solzi M., De Renzi R., Bergenti I., Graziosi P., Dediu V., Hueso L., Hindmarch A.T.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – **97**, N 16. – P. 162503.
16. *Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Majetich S.A., Kirkpatrick E.M.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – **76**, N 1. – P. 94.
17. *Shiraishi M., Kusai H., Nouchi R., Nozaki T., Shinjo T., Suzuki Y., Yoshida M., Takigawa M.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – **93**, N 5. – P. 53103.
18. *Zhang Y.D., Hines W.A., Budnick J.I., Zhang Z., Sachtler W.M.H.* // *J. Appl. Phys.* – 1994. – **76**, N 10. – P. 6576.
19. *Thomson T., Riedi P. C., Sankar S., Berkowitz A.E.* // *J. Appl. Phys.* – 1997. – **81**, N 8. – P. 5549.
20. *Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Pattyn H., Verheyden J., Dekoster J., Vantomme A.* // *J. Appl. Phys.* – 2004. – **95**, N 5. – P. 2770.
21. *Hines W., Budnick J., Perry D., Majetich S., Booth R., Sachan M.* // *Phys. Status Solidi B.* – 2011. – **248**, N 3. – P. 741.
22. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // *Chem. Rev.* – 2007. – **107**, N 5. – P. 1692.
23. *Tsakoumis N.E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.* // *Catal. Today.* – 2010. – **154**, N 3-4. – P. 162.
24. *Sadeqzadeh M., Karaca H., Safonova O.V., Fongarland P., Chambrey S., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Curulla-Ferré D., Luck F., Khodakov A.Y.* // *Catal. Today.* – 2011. – **164**, N 1. – P. 62.
25. *Murty A.N., Seamster M., Thorpe A.N., Obermyer R.T., Rao V.U.S.* // *J. Appl. Phys.* – 1990. – **67**, N 9. – P. 5847.
26. *Murty A.N., Williams A.A., Obermyer R.T., Rao V.U.S.* // *J. Appl. Phys.* – 1987. – **61**, N 8. – P. 4361.
27. *Andreev A., Salanov A., Tikhov S., Cherepanova S., Zaikovskii V., Usoltsev V., Sadykov V., Lapina O.* // *J. Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – **2**, N 2. – P. 121.
28. *Andreev A.S., Tikhov S.F., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Lapina O.B., Bolotov V.A., Tanashev Y.Y., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Sadykov V.A.* // *Adv. Mat. Res.* – 2013. – **702**. – P. 79.
29. *Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A.* // *Appl. Catal. A: General.* – 1999. – **186**, N 1-2. – P. 145.
30. *Wang W.-J., Chen Y.-W.* // *Appl. Catal.* – 1991. – **77**, N 2. – P. 223.
31. *Li J., Jacobs G., Zhang Y., Das T., Davis B. H., Force.* // *Appl. Catal. A: General.* – 2002. – **223**, – P. 195.
32. *Reuel R.* // *J. Catal.* – 1984. – **85**, N 1. – P. 78.
33. *Сименцова И.И., Хасин А.А., Филоненко Г.А., Чермашенцева Г.К., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Юрьева Т.М.* // *Изв. АН. Сер. химическая.* – 2011. – **63**, N 9. – С. 1796.
34. *Чижик В.И.* *Квантовая радиофизика.* – СПб.: Изд-во С-Петербурга. ун., 2004.
35. *Portis A.M., Gossard A.C.* // *J. Appl. Phys.* – 1960. – **31**, N 5. – P. S205.
36. *Malinowska M., Wojcik M., Nadolski S., Jedryka E., Meny C., Panissod P., Knobel M., Viegas A.D.C., Schmidt J.E.* // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – **198-199**, – P. 599.
37. *Sort J., Surinach S., Munoz J.S., Baro M.D., Wojcik M., Jedrica E., Nadolski S., Sheludko N., Nogues J.* // *Phys. Rev. B.* – 2003. – **68**. – P. 14421.
38. *Speight R., Wong A., Ellis P., Bishop P.T., Hyde T.I., Bastow T.J., Smith M.E.* // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **79**, N 5. – P. 054102.
39. *Gossard A.C., Portis A.M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1959. – **3**, N 4. – P. 164.
40. *Koi Y., Tsujimura A., Kushida T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1960. – **15**, – P. 2100.
41. *Hardy W.A.* // *J. Appl. Phys.* – 1961. – **32**, N 3. – P. S122.
42. *Toth L.E., Ravitz S.F.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1963. – **24**, N 10. – P. 1203.
43. *Toth L.E., Day G.F., La Force R.C., Ravitz S.F.* // *Acta Metall.* – 1964. – **12**. – P. 311.
44. *Bubendorff J.L., Beaufrepaire E., Mény C., Panissod P., Bucher J.P.* // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **56**, N 12. – P. R7120.
45. *Colis S., Dinia A., Mény C., Panissod P., Ulhaq-Bouillet C., Schmerber G.* // *Phys. Rev. B.* – 2000. – **62**, N 17. – P. 11709.

46. Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Kubinski D. J., Holloway H., Panissod P. // *J. Appl. Phys.* – 1997. – **81**, N 8. – P. 4776.
47. Malinowska M., Meny C., Jedryka E., Panissod P. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – **10**, N 22. – P. 4919.
48. Panissod P., Malinowska M., Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Knobel M., Schmidt J.E. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – **63**, N 1. – P. 14408.
49. Speight R., Wong A., Ellis P., Hyde T., Bishop P.T., Smith M.E. // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2009. – **35**, N 2. – P. 67.
50. Cerisier M., Attenborough K., Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Haesendonck C. Van, Celis J.P. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – **89**, N 11. – P. 7083.
51. Christides C., Stavroyiannis S., Niarchos D., Wojcik M., Nadolski S., Jedryka E. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**, N 13. – P. 8812.
52. Jedryka E., Bailey W.E., Wojcik M., Nadolski S., Wang S.X. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – **85**, N 8. – P. 4439.
53. Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Kubinski D.J., Holloway H. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – **165**, N 1-3. – P. 292.
54. Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Kubinski D. J., Holloway H. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1998. – **177**. – P. 1183.
55. Jedryka E., Wojcik M., Nadolski S., Stobiecki T., Czapkiewicz M. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – **156**, N 1-3. – P. 38.
56. Wojcik M., Jedryka E., Nadolski S., Kubinski D., Parsons M., Holloway H. // *Acta Phys. Pol., A.* – 2000. – **97**, N 3. – P. 551.
57. Wojcik M., Jedryka E., Nadolski S., Stobiecki T., Czapkiewicz M. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – **157**. – P. 220.
58. Meny C., Panissod P., Humbert P., Nozieres J.P., Speriosu V.S., Gurney B. A., Zehringer R. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – **121**, N 1-3. – P. 406.
59. Gossard A.C., Portis A.M., Rubinstein M., Lindquist R.H. // *Phys. Rev.* – 1965. – **138**, N 5A. – P. A1415.
60. Yasuoka H., Lewis R. T. // *Phys. Rev.* – 1969. – **183**, N 2. – P. 559.
61. Kawakami M., Hihara T., Koi Y. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1972. – **33**, N 6. – P. 1591.
62. Jackson R. F., Scurlock R. G., Utton D. B., Wilmschurst T. H. in: *Proc. Intern. Conf. Magnetism.* – Nottingham, 1964. – P. 384.
63. Walstedt R.E., Wernick J.H., Jaccarino V. // *Phys. Rev.* – 1967. – **162**, N 2. – P. 301.
64. Туров Е.А., Танкеев А.П., Куркин М.И. // *Физика метал. металловед.* – 1969. – **28**, N 3. – С. 385.
65. Туров Е.А., Танкеев А.П., Куркин М.И. // *Физика метал. металловед.* – 1970. – **29**, N 4. – С. 747.
66. Kawakami M., Enokiya H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1986. – **55**, N 11. – P. 4038.
67. Bailey S.G., Creagh D.C., Wilson G.V.H. // *Phys. Lett. A.* – 1973. – **44**, N 3. – P. 229.
68. Enokiya H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – **42**, N 3. – P. 796.
69. Fekete D., Boasson H., Grayevski A., Zevin V., Kaplan N. // *Phys. Rev. B.* – 1978. – **17**, N 1. – P. 347.
70. Kunkel H.P., Searle C.W. // *Phys. Rev. B.* – 1981. – **23**, N 1. – P. 65.
71. Brömer H., Huber H. L. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1978. – **8**, N 1. – P. 61.
72. Street R., Rodbell D.S., Roth W. L. // *Phys. Rev.* – 1961. – **121**, N 1. – P. 84.
73. Creagh D.C., Bailey S.G., Wilson G.V.H. // *Philos. Mag.* – 1975. – **32**, N 2. – P. 405.
74. Чернавский П.А. // *Рос. хим. журн.* – **XLVI**, № 3. – С. 19.
75. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. // *Chem. Mater.* – 1996. – **8**, N 8. – P. 1770.
76. Покатилов В.С. // *Физика твердого тела.* – 2006. – **48**, № 8. – С. 1436.