

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Виктор Благоев Гущеров

НЯКОИ ПРИЛОЖЕНИЯ НА МЪОСБАУЕРОВАТА
СПЕКТРОСКОПИЯ КАТО ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ МЕТОД
ВЪВ ФИЗИКАТА НА КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ

Научна специалност:
01.03.26. Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната
материя (вкл. ядрен гама-резонанс)

ДИСЕРТАЦИЯ

за получаване на научната и образователна степен
„доктор“

Научен ръководител:
доц. д-р Венцислав Русанов Янков

Научен консултант:
доц. д-р Людмил Тодоров Цанков

София
2011 г.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод.....	2
Основи на Мьосбауеровата спектроскопия.....	5
I.1. Ефект на Мьосбауер. Вероятност за безоткатно излъчване и поглъщане на гама-кванти. Модели за описание на твърдото тяло.....	5
I.2. Свръхфини взаимодействия. Мьосбауерови параметри.....	17
I.2.1. Изомерно (химическо) отместване, IS.....	18
I.2.2. Квадруполно разцепване, ΔE_Q	21
I.2.3. Магнитно разцепване.....	26
I.2.4. Комбинирано магнитно и квадруполно свръхфино взаимодействие.....	28
I.2.5. Други Мьосбауерови параметри.....	30
I.3. Мьосбауерови параметри на желязосъдържащи съединения.....	31
I.3.1. Някои желязни окиси и хидроокиси.....	31
I.3.2. Камасит и тенит, Fe–Ni.....	38
I.3.3. Силикатни минерали.....	40
I.3.4. Тройлит, FeS.....	41
I.3.5. Циментит, Fe ₃ C.....	42
I.3.6. Цианидни и нитропрусидни комплекси на желязото.....	43
Експериментални методи.....	46
II.1. Мьосбауерови спектрометри.....	46
II.2. Източници.....	49
II.3. Детектори.....	52
II.4. Калибровки.....	53
II.5. Абсорбери.....	54
II.6. Криостати и пещи.....	56
II.7. Геометрични условия.....	57
II.8. Компютърна обработка на Мьосбауеровите спектри.....	59
II.9. Други експериментални методи.....	60
Експериментални резултати и дискусии.....	62
III.1. Определяне на фактора на Лемб–Мьосбауер и динамичните характеристики на кристалната решетка за монокристали на някои нитропрусици [A2].....	62
III.2. Мьосбауерови изследвания на въздушни филтри, взети след Чернобилския инцидент [A1].....	75
III.3. Изследване на метеорити с Мьосбауерова спектроскопия [A3].....	88
III.4. Изследване на катионното разпределение в кобалтови ферити [A4].....	93
III.5. Дискусия относно ефекта на разширяване на линията на Мьосбауерския източник [A5].....	102
Приложение 1.....	120
Приложение 2.....	122
Благодарности.....	126
Приноси.....	127
Литература.....	129
Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията.....	133

УВОД

През 1958 година германският физик Рудолф Лудвиг Мьосбауер в хода на изследванията, свързани с докторската му дисертация, открива безоткатното резонансно излъчване и поглъщане на гама-кванти от атомните ядра. Може би той е единственият учен в света, който нарича това явление с пълното му и дълго име. Явлението е познато като ядрен гама-резонанс или ефект на Мьосбауер, а върху него се базира един нов експериментален метод – Мьосбауеровата спектроскопия. През 1961 година Рудолф Мьосбауер е удостоен за своето откритие с Нобелова награда по физика. Ядреният гама-резонанс е засега най-тесният резонанс, известен в природата. При енергия на лъчението до около $E = 100 \text{ keV}$ може да бъде измерена естествената ширина на линията, която типично е около $\Gamma = 10^{-8} \text{ eV}$, а често и по-малка. Това открива нови възможности за наблюдаване на много малки енергетични изменения, като точността на тяхното определяне достига $\Gamma / E = 10^{-13}$. Тази много висока точност предполага някои фундаментални физически аспекти на приложение на ефекта на Мьосбауер.

Не по-малко интересен за практиката се оказва и неструктивният метод на Мьосбауеровата спектроскопия. Откриването на ефект на Мьосбауер в изотопа на желязото, ^{57}Fe , с отчитане на факта, че то е важен технологичен и биологичен активен елемент с висока концентрация в природата, нареди Мьосбауеровата спектроскопия сред водещите модерни спектроскопски методи. Въпреки, че явлението ефект на Мьосбауер е ядренофизичен феномен, приложението на Мьосбауеровата спектроскопия в много съвременни области на науката е изключително широко. Приложенията извън ядрената физика са многобройни и най-общо може да се отнесат към следните големи дялове на науката: физика на твърдото тяло, химия, биология, металургия, минералогия, геология, има и много екзотични аспекти на приложение. Както шеговито отбелязва проф. дфзн Тодор Русков в монографичната си книга “Ефект на Мьосбауер” [1], “В днешно време от 1967 година, тотално настъпление на Мьосбауеровия ефект в редица клонове на науката и практиката и дори там, където не е необходимо”. Една допълнителна характеристика на метода, която го прави много разпространен, е сравнително простата и достъпна апаратура, необходима за провеждането на спектроскопските

изследвания. Както отбелязахме, ефектът е ядренофизичен, което налага работа с радиоактивни източници. При реализацията на конкретни изследвания източникът трябва да се движи с малки, но добре известни скорости – особеност, която не присъства в никоя друга спектроскопия. Това усложнява нещата, но от друга страна стандартни електронни блокове, познати от ядрената електроника и други ядренофизични експерименти, са достатъчни, за да се детектира и спектрометрира Мьосбауеровото лъчение. Не може да се прави дори сравнение между Мьосбауеровата апаратура и например тази във физиката на елементарните частици.

Сравнително простата апаратура, която е по възможностите на българските университети и изследователски институти, комбинирана с възможността за получаване на нови, а в редица случаи и уникални резултати, е била бързо осъзната. Две водещи групи се формират – в Софийския университет, Физически факултет, катедра Атомна физика под ръководството на проф. дфзн Цветан Бончев и в БАН, Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика под ръководството на проф. дфзн Тодор Русков. В последствие и в други университети и институти започват да работят групи по Мьосбауерова спектроскопия. В Софийския университет се преподава като избран курс *Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия*. Отпечатани са записки на лекциите към курса [2]. Една пълна представа за развитието на тематиката, както и за основните постигнати резултати, заедно с много пълна библиография, включваща над хиляда публикации с участието на български учени, може да се намери в библиографичната монография на проф. дхн Тодор Пеев [3]. Своеобразен вододел, свързан с рязка смяна на тематиката на катедра Атомна физика, е 1986 година и Чернобилската авария, след която много малко членове на катедрата продължават да се занимават с Мьосбауерови спектроскопски изследвания, а като основно направление се очертава радиоокологичната тематика.

Моето включване в тематиката по Мьосбауерова спектроскопия съвпадна с труден за цялата българска наука период, в който финансовите подкрепи по договори за научни изследвания не достигаха за закупуване на нови радиоактивни източници. Старият източник, закупен през 1999 г. изцяло със средства на Фондацията Александър фон Хумболдт, практически не позволяваше интензивни измервания. Това наложи неговото използване само за определяне на оптималните

дебелини на изследваните проби. Наложил се сериите от измервания да се проведат при колеги, които разполагаха с по-високи активности на Мьосбауеровите източници, или в чужбина. Тук трябва да спомена големите серии от измервания, проведени в лабораторията на проф. д-р Алфред Траутвайн, Университета в Любек, Германия и проф. д-р Иван Митов, БАН, Института по катализ. В известен смисъл това определи и тематиката на изследванията, която е с основен метод Мьосбауерова спектроскопия, но прилагана за изследване на различни обекти. Въпреки всичко всяко изследване има завършен вид и резултатите са публикувани. Характеризирани са нитропрусидни монокристални проби, представляващи интерес за продължаване на изследванията, свързани с фотохроматичните свойства на тези материали, въздушни филтри, съдържащи железни окиси и хидроокиси, пренесени в България след Чернобилския инцидент, метеоритни и псевдометеоритни проби, катионното разпределение в кобалтови ферити. Едно от изследванията е по-общо и засяга теоретично и експериментално изследване и оценяване на разширенията на линията на Мьосбауеровите източници при тяхното “стареене”. Последното има полемичен характер и критично дискутира резултати на други автори.

С частичната финансова подкрепа от страна на Организационните комитети, Физическия факултет и Европейското физическо дружество имах възможност да посетя две международни Мьосбауерови конференции: през 2005 година в Монпелие, Франция и през 2008 година в Будапеща, Унгария, един симпозиум на Хумболдтовия съюз в България и лятна школа (2005 г.), и двете във Варна. Това беше една отлична възможност да представя и популяризирам научните резултати от изследвания, свързани с настоящата дисертация, а също и да установя контакти с водещи чуждестранни учени, специалисти по ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия.

ОСНОВИ НА МЬОСБАУЕРОВАТА СПЕКТРОСКОПИЯ

Основният изследователски метод, прилаган в настоящата дисертация, е *ефектът на Мьосбауер* и базираната на него *Мьосбауерова спектроскопия*. Настоящата част има обзорен характер и включва обсъждане на всички основни параметри на Мьосбауеровите спектри. За написването на тази част са използвани обзорните части на редица монографии, книги и обзори [1]–[13], които по-нататък няма да бъдат постоянно цитирани в текста.

I.1. Ефект на Мьосбауер. Вероятност за безоткатно излъчване и поглъщане на гама-кванти. Модели за описание на твърдото тяло

При излъчване на гама-кванти от ядра са в сила законите за запазване на импулса и енергията. Ядрото би следвало да получи същия импулс както гама-кванта, но в противоположна посока. Така част от енергията на ядрения преход ще се предаде на ядрото под формата на откат. Ширините на енергетичните разпределения на ядрените нива са толкова малки, че с типичните си енергии гама-квантите създават откатна енергия, която ги надвишава с няколко порядъка. По такъв начин намаляването на енергията на гама-кванта за сметка на откатната енергия прави невъзможно поглъщането му в ядро от същия тип. Ефектът на Мьосбауер представлява безоткатно резонансно излъчване и поглъщане на гама-кванти от атомните ядра. Същината на процеса се състои в това, че гама-квантът поема цялата енергия на прехода между ядрените нива. При този процес атомът (ядрото) не получава енергия под формата на откат.

Механичният резонанс в природата отдавна е познат на човечеството. В края на XIX век лорд Рейли предсказва наблюдаването на резонанс при атомните системи. В началото на следващия век Роберт Вууд го наблюдава експериментално. Изминават дълги години в търсене на същия ефект и при атомните ядра, започващи с опитите на Вернер Кун от 1929 г. и детектираната през 1950 г. флуоресценция на γ -лъчи от Филип Муун. Едва през 1958 г. Рудолф Мьосбауер със своите експерименти и теоретична обосновка доказва съществуването на ядрената резонансна флуоресценция, поради което по-късно явлението получава неговото име.

На енергетичното ниво на едно възбудено състояние не може да се припише точно определена стойност на енергията. Тази неопределеност на енергията се дефинира като ширина Γ на нивото и е свързана със средното му време на живот τ посредством съотношението за неопределеност на Хайзенберг $\Gamma \tau = \hbar$ ($\hbar = h / 2\pi = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ J.s е редуцираната константа на Планк). За основните състояния поради безкрайното време на живот ($\tau \rightarrow \infty$) ширината на нивото е нула, $\Gamma_g = 0$.

Енергетичният спектър на лъчението, излъчвано при ядрените преходи, е с Лоренцова форма и се описва с формулата на Брайт–Вигнер:

$$I(E) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} , \quad (I.1.1)$$

където E_0 е енергията, съответстваща на максимума на разпределението I_0 . За кривата на излъчване е характерно, че ширината на половината от височината ѝ е равна на Γ . При отсъствие на съпътстващи процеси при излъчването и поглъщането от Мьосбауеровия преход ширината на линията е сума от ширините на нивата, между които се осъществява преходът, $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_g$. В частния случай, когато нисколежащото състояние е основното състояние, Γ е точно ширината на възбуденото ниво Γ_e .

Енергетичното разпределение на електромагнитното лъчение, което е способно да възбуди ядрото-поглъстител, се описва със същата формула и се нарича линия на поглъщане, а ширината ѝ се определя отново от ширините на крайното и началното състояние и отново е Γ_e в гореспоменатия частен случай.

В такъв случай, реално за да се наблюдава поглъщане на изпусканото лъчение, е необходимо линиите на излъчване и поглъщане да се припокриват значително.

На атомните ядра се приписва физическата характеристика “сечение за резонансно поглъщане”, която има размер на площ и дава представа за вероятността γ -квантът да бъде погълнат резонансно (при условието ядрото да се приеме за неподвижно и безкрайно тежко). Тя зависи от енергията на гама-кванта и

в околност на резонансната енергия $E = E_0$ се описва по подобен начин на (I.1.1) посредством формулата

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad , \quad (I.1.2)$$

където Γ е ширината на възбуденото състояние, означавана по-горе и като Γ_e . Максималното резонансно сечение за поглъщане σ_0 е чисто ядрена характеристика и се изразява чрез нормираната дължина на вълната на γ -кванта $\tilde{\lambda}$ ($\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi$), спиновете на възбуденото и основното състояние I_e и I_g , както и коефициента на вътрешна конверсия на нивото α :

$$\sigma_0 = 2\pi\tilde{\lambda}^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad . \quad (I.1.3)$$

За резонансния преход с енергия 14.4 keV в ^{57}Fe σ_0 има стойността $2.569 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

В реалния случай е необходимо да бъдат взети под внимание допълнителни фактори. За отчитане на съпътстващия излъчването откат първоначално би следвало да се разглежда опростеният случай на свободно неподвижно ядро. При преход между ядрените състояния с енергии E_e и E_g откатната енергия се определя от равенствата

$$E_R = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad , \quad (I.1.4)$$

където $E_0 = E_e - E_g$ е енергията на прехода, E_γ и p_γ са енергията и големината на импулса на гама-кванта, M – масата на ядрото, c – скоростта на светлината. И така, докато след излъчването гама-квантът би следвало да е с намалена енергия за сметка на отката, за процеса на поглъщане тази енергия е необходимо да бъде в повече към резонансната енергия на гама-кванта, понеже поглъщащото ядро също ще изпита откат. В резултат на това линиите на излъчване и поглъщане се отместват в различни посоки (фиг. I.1.1). Както вече бе споменато, за резонансен процес е необходимо припокриване на линиите, което добре се изпълнява при

условието $2E_R \leq \Gamma$. За прехода с енергия 14.4 keV в изотопа ^{57}Fe е изпълнено неравенството

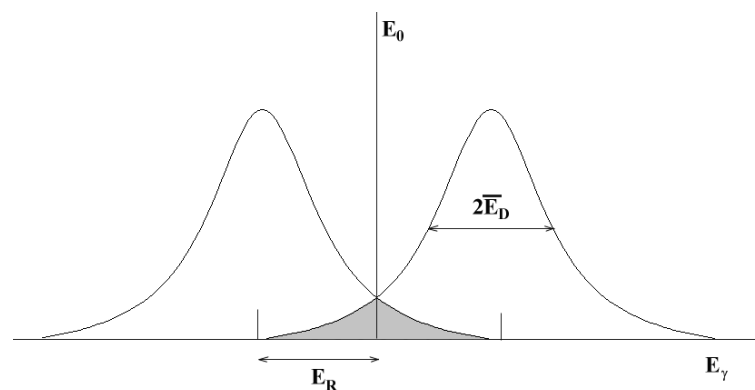
$$4 \cdot 10^{-3} \text{ eV} = 2E_R \gg \Gamma = 4.66 \cdot 10^{-9} \text{ eV} \text{ (еквивалентно на } 0.0972 \text{ mm/s) ,}$$

което ясно показва трудностите при наблюдаването на ядрената резонансна флуоресценция.

Ако се приеме нагледно, че ядрото притежава импулс \mathbf{p}_N непосредствено преди процеса на излъчване, тогава енергията на гама-кванта се определя от равенството

$$E_\gamma = E - \frac{\mathbf{p}_\gamma^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_\gamma \cdot \mathbf{p}_N}{M} = E - E_R + E_D \quad . \quad (\text{I.1.5})$$

В израза E_R е познатата ни вече откатна енергия за неподвижно ядро, а величината E_D отчита изменението на енергията на гама-кванта вследствие ефект на Доплер от първи порядък за движещото се ядро. В реалния случай на газ, когато движението на атомите е хаотично, т. е. импулсите имат различни посоки и големина p_N , E_D води до т. нар. температурно или доплерово разширение, а самата линия вече има Гаусова форма и ширина на порядъци по-голяма от естествената. Във връзка с горните разглеждания е важно да се уточни, че ширина, която се определя от съотношението за неопределеност, се нарича естествена ширина на линията и често се бележи с Γ_N или просто Γ .



Фиг. I.1.1. Отместване и разширяване на линиите на излъчване (вляво) и поглъщане (вдясно) за случая на свободни ядра. В средата с тясна линия е изобразена линията на безоткатния Мьосбауеров преход. Нейната ширина е с порядъци по-малка от тази на

доплерово-разширените линии, а също и от големината на отместване на линиите в следствие на отката.

Преди първото експериментално наблюдаване на ядрената резонансна флуоресценция опитите са били акцентирани върху компенсиране на ефекта на откатната енергия. Използвани са няколко метода:

- *метод на центрофугата* – източникът се поставя в периферията на ротор като се използва постъпателната скорост в определен участък. В опита на Ф. Муун през 1950 г. например, е била използвана скорост от 700 m/s;

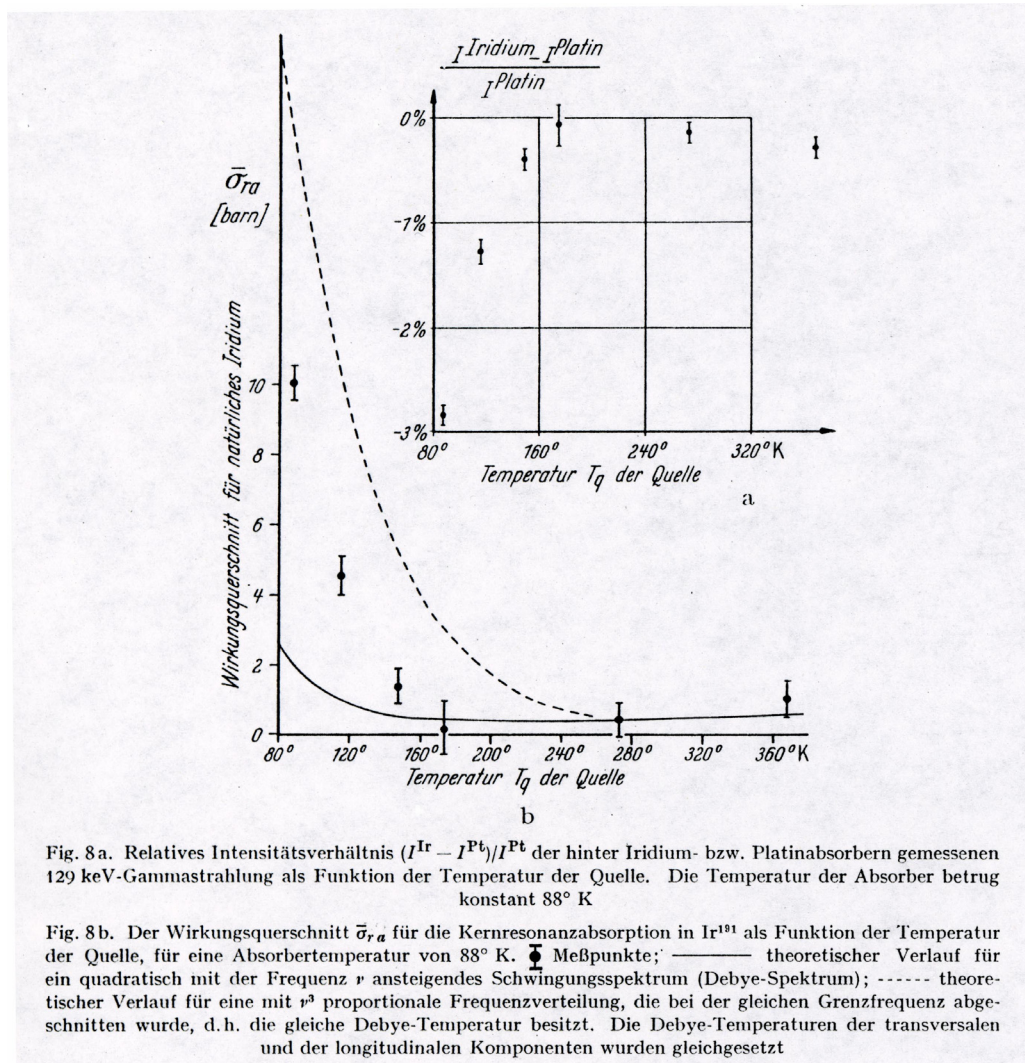
- *използване енергията на откат от предшестващо радиоактивно разпадане*;

- *топлинен метод* – изследване на резонансното поглъщане като функция на температурата.

В последния метод се разчита на обстоятелството, че с увеличаване на температурата отместените линии се разширяват. Това води до по-голямо припокриване и респективно по-голямо сечение за поглъщане, което може да бъде наблюдавано експериментално.

В своите опити Мьосбауер изследвал резонансния процес на поглъщане в ядрото на ^{191}Ir . Противно на очакванията, при понижаване на температурата броят на резонансно погълнатите гама-кванти не намалявал. Напротив, прецизно проведените експериментални измервания позволили да се отчете дори три-процентно нарастване на поглъщането [14].

В следващите си опити той използва метода на центрофугата без да търси компенсиране на енергията на откат и построява зависимостта на броя регистрирани импулси от скоростта на източника в скоростния интервал ± 6 cm/s. С получения спектър Мьосбауер показал съществуването на неотместена за сметка на отката и неразширена за сметка на движението на атомите резонансна линия с ширина близка до естествената [15].



Фиг. I.1.2. Факсимиле от работата на Рудолф Мьосбауер [14]. (а) Отношение на интензитетите $(I^{Ir} - I^{Pt})/I^{Pt}$, измерени при преминаването на гама-лъчението с енергия 129 keV последователно през поглътителите от иридий или платина, като функция на температурата на източника. Температурата на абсорбера е константна, 88° K. Елементите иридий и платина са съседни в периодичната система и имат много близки коефициенти на поглъщане. Резонансното поглъщане е възможно обаче само в иридиевото ядро. Противно на очакванията при 88° K абсорбцията в иридий нараства с около 3%; (b) Сечението $\bar{\sigma}_{ra}$ за ядрена резонансна абсорбция в ^{191}Ir като функция от температурата на източника, температурата на абсорбера е 88° K. Плътната линия отговаря на спектър на трептенията (Дебаев спектър), нарастващ квадратично с честотата ν . Пунктираната линия отговаря на спектър на трептенията, нарастващ пропорционално на ν^3 . Граничните честоти са избрани така, че Дебаевите температури за двата случая да са равни. Дебаевите температури на напречните и надлъжните компоненти са избрани еднакви.

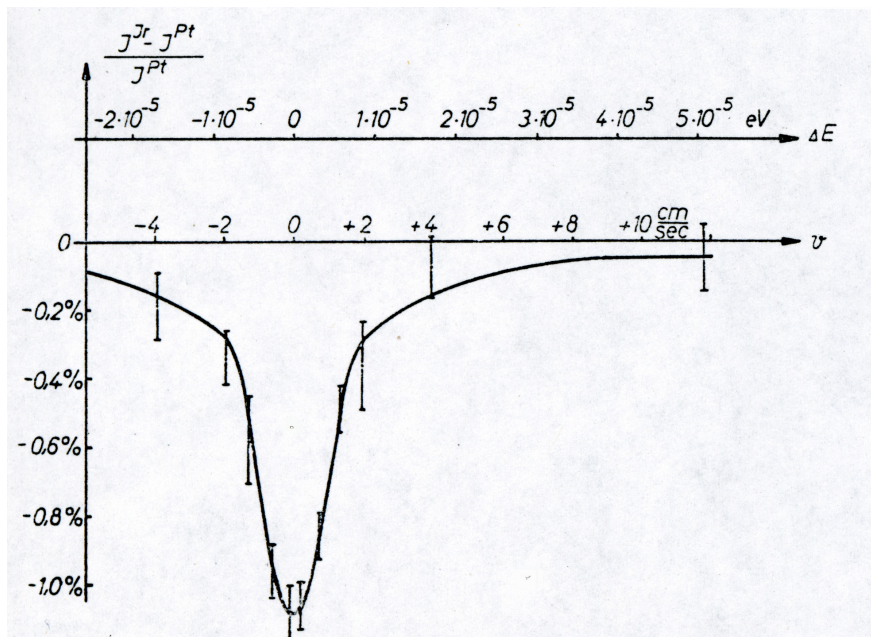


Abb. 3. Relatives Intensitätsverhältnis $(I^{\text{Ir}} - I^{\text{Pt}})/I^{\text{Pt}}$ der hinter Iridium- bzw. Platinabsorbern gemessenen γ -Strahlung als Funktion der Geschwindigkeit der Quelle relativ zu den Absorbern. $E = (v/c) \cdot E_0$ ist die Energieverschiebung der 129 keV-Quanten relativ zu den ruhenden Absorbern. Als Strahlungsquelle diente eine 65 mCurie starke Osmiumquelle, deren Zerfallsspektrum die 129 keV-Linie in Ir^{191} enthält.

Фиг. I.1.3. Факсимиле от работата на Рудолф Мьосбауер [15]. Отношение на интензитетите $(I^{\text{Ir}} - I^{\text{Pt}}) / I^{\text{Pt}}$, измерени при преминаване на γ -лъчението последователно през поглътителни от иридий или платина, като функция от скоростта на източника спрямо абсорбера. $E = (v/c)E_0$ е промяната в енергията от 129 keV на квантите спрямо неподвижния абсорбер. Температурата на източника и абсорбера е 88 К.

Таблица I.1.1. Някои типични стойности на енергиите

Енергия на Мьосбауеровия преход, E_γ	$10^4 \div 10^5$ eV
Естествена ширина на линията, Γ	$10^{-9} \div 10^{-6}$ eV
Откатна енергия, E_R	$10^{-4} \div 10^{-1}$ eV
Енергии на химичните връзки в твърдото тяло	$1 \div 10$ eV
Енергии на фононите	$10^{-3} \div 10^{-1}$ eV

Когато атомът заема възел от кристална решетка, откатната енергия е недостатъчна, за да наруши химичните връзки (табл. I.1.1). Тогава най-просто казано в израза (I.1.2) би участвала масата на целия кристал и загубата за сметка на откатната енергия става значително по-малка от ширината на линията. За резонанския ефект се оказва много важно условието решетъчното състояние да остане непроменено. В тези случаи цялата енергия на ядрения преход се отнася от гама-кванта.

Подобни процеси са наблюдавани далеч по-рано при изучаване на рентгеновите лъчи и в неутронната физика. Още през 1939 г. Уилис Лемб-син развива теория за резонансно поглъщане на бавни неутрони в кристална решетка и предсказва поглъщането им без загуба на енергия за откат. Аналогия с ядрения гама-резонанс в кристалите дълго не е била забелязвана, докато Мьосбауер не дава на основата на тази теория правилно описание на ефекта чрез вероятността за безоткатно поглъщане.

За да се пресметне относителната вероятност при гама-преходите да бъде предадена определена енергия на кристала, се разглежда Хамилтонианът на ядро, съставено от N на брой взаимодействащи с гама-кванта нуклона в нерелативистко приближение:

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2m_n} (\mathbf{p}_n - e_n \mathbf{A}(\mathbf{r}_n))^2 \quad . \quad (I.1.6)$$

В израза m_n , \mathbf{p}_n , e_n и \mathbf{r}_n са масата, импулсът, зарядът и координатата на нуклона, а $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ е вектор-потенциалът. Последният се представя във вид на разложение по плоски вълни:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{e}} \left[\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \hat{\mathbf{A}}^*(\mathbf{k}, \mathbf{e}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (I.1.7)$$

с амплитуди $\hat{\mathbf{A}}^*(\mathbf{k}, \mathbf{e})$ и $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \mathbf{e})$ – оператори на излъчване и поглъщане на гама-кванти, определени от вълновия вектор \mathbf{k} и вектора на поляризацията \mathbf{e} . Техните матрични елементи са различни от нула само в случаите, когато броят на гама-квантите $n(\mathbf{k}, \mathbf{e})$ от определения тип се изменя с единица. Така излъчването на гама-квант с импулс \mathbf{k} и поляризация \mathbf{e} се определя от втория член на (I.1.7), а поглъщането – от първия. След като от Хамилтониана се отделят кинетичните

енергии на нуклоните, както и членът, съдържащ оператора $\hat{\mathbf{A}}^2$, който описва процес с два кванта, операторът при поглъщане приема вида

$$H'(\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n) = -\sum_{n=1}^N \frac{e_n}{2m_n} \left[\mathbf{p}_n \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) \cdot \mathbf{p}_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] . \quad (\text{I.1.8})$$

Ако се заменят радиус-векторите на нуклоните \mathbf{r}_n с вътрешните ядрени радиус-вектори \mathbf{r}'_n , взети спрямо центъра на масите, чрез съотношението $\mathbf{r}_n = \mathbf{X} + \mathbf{r}'_n$ (\mathbf{X} е радиус-векторът на центъра на масите), от (I.1.8) се получава следното равенство:

$$H'(\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{X}} H'(\mathbf{r}'_n, \mathbf{p}'_n) . \quad (\text{I.1.9})$$

Появата на оператора $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{X}}$ е следствие от транслационната и Галилеевата инвариантност на оператора H' , а именно запазване на пълния импулс и независимост на вероятността за преход от скоростта на движение на наблюдателя.

Описанието на динамичните свойства на кристалите е сложна задача. В най-простия модел на твърдото тяло атомите извършват трептения около равновесното си положение подобно на едномерен хармоничен осцилатор. Значително повече процеси се описват по-точно, ако се приеме, че тези трептения представляват суперпозиция от нормални трептения с определено спектрално разпределение. Колективните движения на атомите в кристалната решетка в класическо приближение се представят чрез разпространяващи се в тялото “вълни на отместване на атомите”. Квантовомеханичното обяснение доразвива идеята в корпускулярен аспект като разпространението на вълната се разглежда като движение на фонони – кванти на елементарно възбуждане в твърдото тяло. За решетки с повече от един атом в елементарната клетка трептенията се разделят на различаващи се по своите характеристики акустичен и оптичен клон.

В такъв случай всяка кристална решетка се представя чрез набор от честоти $\{\omega_s\}_{s=1}^{3N}$, където N е броят на атомите в нея. А всяко нейно състояние се отличава с енергия $\mathcal{E}\{\alpha_s\} = \sum_{s=1}^{3N} \left(\alpha_s + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s$. Множеството $\{\alpha_s\}_{s=1}^{3N}$ показва числото на фононите, на които се приписва енергия $\hbar \omega_s$.

В теорията на Лемб–Мьосбауер вероятността за поглъщане на гама-квант, което се изразява в преминаване на системата ядро–решетка–гама-квант от

състояние $|A\alpha_s \mathbf{p}\rangle$ в състояние $\langle B\beta_s |$ (\mathbf{p} е импулсът на гама-кванта, а $\{\beta_s\}$ е пълният набор от състояния на решетката) е пропорционална на величината

$$\omega(\{\alpha_s\}, \mathbf{p}) = \sum_{\{\beta_s\}} \frac{|\langle B\beta_s | H' | A\alpha_s \mathbf{p}\rangle|^2}{|E - E_0 + \varepsilon\{\alpha_s\} - \varepsilon\{\beta_s\}|^2 + \Gamma^2 / 4} \quad , \quad (\text{I.1.10})$$

тук H' е Хамилтонианът на прехода, еквивалентен на този от (I.1.8).

При отчитане на състоянието на топлинно равновесие в кристала, на което съответства различен набор от числа $\{\alpha_s\}$ с вероятност $g(\{\alpha_s\})$, с осредняването по началните състояния на прехода вероятността за поглъщане на гама-квант с енергия $E = pc$ в среда на изотропен кристал (направлението на \mathbf{p} не е от значение) има следния вид:

$$\omega(E) = \sum_{\{\alpha_s\}} g(\{\alpha_s\}) \omega(\{\alpha_s\}, \mathbf{p}) \quad . \quad (\text{I.1.11})$$

Разликите между енергетичните нива на ядрото значително надвишават енергиите на преход в кристалната решетка и може да се приеме, че движението на нуклоните и фононите са независими. Така вълновата функция на системата може да се представи като произведение от две функции, зависещи съответно от вътрешните състояния на ядрото и на решетката. Така от (I.1.9) следва, че матричните елементи на прехода в (I.1.10) се разделят на два множителя, от които единият е постоянна величина за дадения гама-преход:

$$\langle B\beta_s | H' | A\alpha_s \mathbf{p}\rangle = \langle \psi_B^* | H' | \psi_A \rangle \times \langle \beta_s | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} | \alpha_s \rangle \quad , \quad (\text{I.1.12})$$

където \mathbf{u} е векторна функция, описваща отклонението на ядрото от равновесното му положение.

С осредняване на матричните елементи по началните състояния на прехода при температура T вероятността за поглъщане изглежда така:

$$\omega(E) = \sum_{\{\beta_s\} \neq \{\alpha_s\}} \frac{\overline{|\langle \beta_s | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} | \alpha_s \rangle|^2}}{(E - E_0 + \varepsilon\{\alpha_s\} - \varepsilon\{\beta_s\})^2 + \Gamma^2 / 4} + \frac{\overline{|\langle \alpha_s | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} | \alpha_s \rangle|^2}}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad . \quad (\text{I.1.13})$$

Изразът показва ясно, че спектърът би следвало да съдържа Лоренциан с максимум при енергия E_0 и ширина Γ , който се отличава от линията, свързана с поглъщане или излъчване на фонон(и).

Поради това, че пълната вероятност за преход спрямо крайните състояния е единица, относителната вероятност за безоткатно поглъщане е

$$f' = \overline{\left| \langle \alpha_s | e^{ik \cdot u} | \alpha_s \rangle \right|^2} . \quad (\text{I.1.12})$$

Прието е с f' да се означава вероятността за поглъщане, а с f – вероятността за излъчване, която се определя също от (I.1.12).

За получаването на f и f' в явен вид е необходимо да се използват модели за приближено описание на твърдото тяло. Един опростен такъв е моделът на Айнщайн, в който се предполага, че всички трептения в тялото се извършват с една и съща честота ω_E . Решетката се описва посредством характеристична температура θ_E , определена от равенството $k_B \theta_E = \hbar \omega_E$, k_B е константата на Болцман. Вероятността за безфононен преход изглежда по следния начин:

$$f = \exp\left(-\frac{E_R}{k_B \theta_E}\right) . \quad (\text{I.1.13})$$

От израза става ясно, че за регистрирането на ядрената резонансна флуоресценция от съществено значение е големината на откатната енергия E_R , и по-конкретно енергията на прехода и масата на участващото ядро. Точно това условие ограничава силно броя на елементите (т. нар. Мьосбауерови изотопи), при които може да се наблюдава процесът.

Макар да не описва достатъчно добре реалните фононни спектри, моделът на Дебай има значително по-голям успех в търсенето на обяснение за по-голям брой явления. Той се отнася за кристали с едноатомна кубична решетка, в които фононният спектър е непрекъснат с ненулеви стойности в интервала от 0 до определена максимална честота ω_D :

$$\rho(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, \quad 0 \leq \omega \leq \omega_D \quad ; \quad (I.1.14)$$

$$\rho(\omega) = 0, \quad \omega > \omega_D \quad .$$

Нормираната плътност на състоянията $\rho(\omega)$ се определя от равенството $\int \rho(\omega) d\omega = 3N$, какъвто е броят на степените на свобода за N на брой атома.

Тук вероятността за безоткатно поглъщане, която определя относителната интензивност на Мьосбауеровата линия с естествена ширина, се дава с израза

$$f' = e^{-2W}, \quad \text{където} \quad 2W = \frac{6E_R}{k_B \theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \quad (I.1.15)$$

за характеристичната Дебаева температура $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$. Изразът за f' с точност до

$2 \sin^2(\theta/2)$ е познат от кохерентното разсейване на рентгенови лъчи, където определя т.нар. температурен фактор на Дебай–Валер. В Мьосбауеровата спектроскопия f' често се нарича фактор на Лемб–Мьосбауер. При високи и ниски температури се използват следните апроксимации:

$$2W = \frac{3E_R}{2k_B \theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \right], \quad T \ll \theta_D \quad ; \quad (I.1.16)$$

$$2W = \frac{6E_R T}{k_B \theta_D^2}, \quad T \gg \theta_D \quad .$$

В тях, освен влиянието на откатната енергия, се отчита увеличението на фактора на Лемб–Мьосбауер с понижаване на температурата.

В общия случай за атоми, извършващи хармонични трептения (силите в решетката зависят само от положенията на атомите, но не и от техните скорости), е валидно равенството

$$f = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad , \quad (I.1.17)$$

където $\langle x^2 \rangle$ е средноквадратичното отместване на ядрото в направлението на излъчване. При тези условия е в сила правилото на Липкин за общата предадена на решетката енергия при многократни процеси на излъчване или поглъщане:

$$\sum_{\{\beta_s\}} [\varepsilon\{\beta_s\} - \varepsilon\{\alpha_s\}] \omega(\{\beta_s\}, \{\alpha_s\}) = E_R \quad (I.1.18)$$

В израза $\varepsilon\{\beta_s\}$ и $\varepsilon\{\alpha_s\}$ са енергиите на кристала в крайното и началното състояние, а $\omega(\{\beta_s\}, \{\alpha_s\})$ – вероятността за преход. Потвърждава се за пореден път зависимостта на f' от откатната енергия.

I.2. Свръхфини взаимодействия. Мьосбауерови параметри

Високата разделителна способност на Мьосбауеровата спектроскопия, от порядъка на $1:10^{12}$, я прави често предпочитан метод за изследване на характеристиките на твърдото тяло вследствие на ефекти от свръхфини взаимодействия на ядрото с електрични и магнитни полета, създавани от обкръжаващите го заряди. Тези взаимодействия се описват от Хамилтониан, представляващ сума от членове с различна мултиполност:

$$H = E_0 + M_1 + E_2 + \dots ,$$

където E_0 е електричното монополно взаимодействие между ядрото и електроните от обвивката, E_2 отговаря на взаимодействието на квадруполния момент на ядрото с градиента на електричното поле, а M_1 – на взаимодействието на магнитния диполен момент на ядрото с магнитното поле. Приносът на членовете от по-висок порядък е пренебрежим и не се отчита.

В система от ядро с разпределение на зарядите $\rho(\mathbf{r})$, намиращо се в създадено от електронен облак електрично поле с потенциал $V(\mathbf{r})$, електростатичното взаимодействие се описва от израза

$$U = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (I.2.1)$$

Относително малките размери на ядрото дават възможността слабо променящият се в тази област потенциал да бъде развит в степенен ред и U придобива вида

$$U = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\mathbf{r}) x_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_k d\mathbf{r} \quad (I.2.2)$$

Първият член в сумата се свързва със случая на точково ядро със заряд Ze и отменя по еднакъв начин нивата на основното и възбуденото състояние, т. е. не променя енергията на гама-кванта. Второто събираемо е нула поради отсъствието на статичен диполен момент в ядрата. Удобно се оказва симетричният тензор от втори ред на квадруполния момент на ядрото $Q'_{i,k} = \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_k d\mathbf{r}$ да бъде заменен с безшпуров такъв, който се описва с формулата

$$Q_{i,k} = 3Q'_{i,k} - \delta_{ik} \sum_j Q'_{jj} \quad , \quad (I.2.3)$$

където δ_{ik} е делта-функцията на Кронекер. Така интересуващото ни електростатично взаимодействие се разделя явно на описващ скаларното кулоново взаимодействие S_C член, водещ до отместване на ядрените нива и друг, представящ квадруполното взаимодействие H_Q , който предизвиква тяхното разцепване:

$$U = \frac{1}{6} \sum_j Q'_{jj} \sum_i V_{ii} + \frac{1}{6} \sum_{i,k} Q_{ik} V_{ik} = S_C + H_Q \quad , \quad (I.2.4)$$

където за удобство се използва означението $V_{ik} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0$.

I.2.1. Изомерно (химическо) отместване, IS

Изомерното отместване IS (понякога означаващо и като δ) се дължи на крайните размери на ядрото и ненулевата плътност в неговия обем на вълновата функция на част от електроните от атомната обвивка. То няма абсолютен характер и затова е необходим единен относителен еталон за измерването му. За желязосъдържащи съединения, например, като стандарт в последните години все повече се налага α -Fe при стайна температура.

Електростатичният потенциал $V(\mathbf{r})$ на електронен облак с плътност $e|\psi(\mathbf{r})|^2$ ($\psi(\mathbf{r})$ е неговата вълнова функция) удовлетворява уравнението на Поасон

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2} = 4\pi e|\psi(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (I.2.5)$$

При уговорката, че плътността $e|\psi(0)|^2$ се изменя слабо в околност на $r=0$, скаларното взаимодействие, описвано от първия член на (I.2.4), има следният вид:

$$S_c = \frac{2\pi e|\psi(0)|^2}{3} \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} = \frac{2\pi e|\psi(0)|^2}{3} Ze \langle r^2 \rangle \quad , \quad (I.2.6)$$

където $\langle r^2 \rangle$ е средноквадратичният радиус на ядрото. С отчитане на различните стойности $\langle r_c^2 \rangle$ и $\langle r_g^2 \rangle$ съответно за възбуденото и основното състояние на прехода, както и на различните електронни плътности в ядрото $e|\psi_s(0)|^2$ и $e|\psi_a(0)|^2$ съответно за източника и поглътителя, линията на поглъщане ще бъде отместена спрямо линията на излъчване със следната стойност:

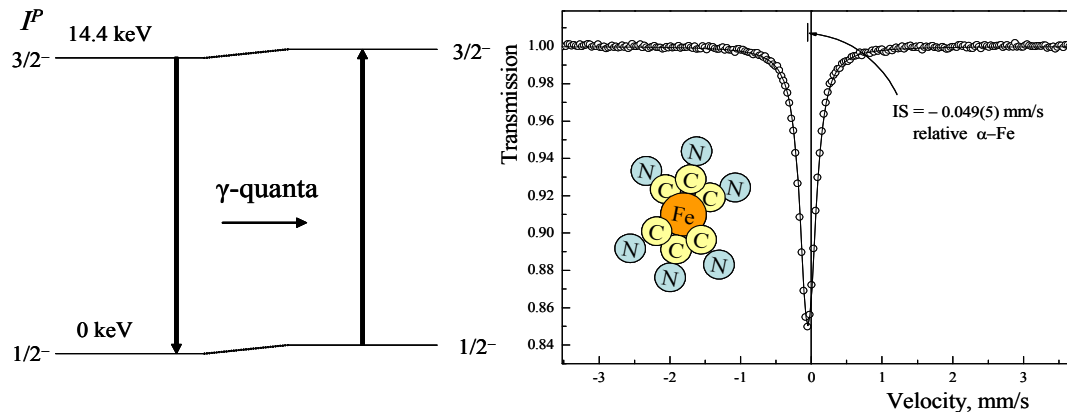
$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Ze^2 \left\{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right\} \left\{ \langle r_c^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle \right\} \quad . \quad (I.2.7)$$

Тъкмо величината δE е изомерното отместване, което, както става ясно, се определя от произведението на два фактора – ядрен и електронен, съответстващи на промяната в ядрения радиус при преход от възбудено в основно състояние и различната електронна плътност в ядрата за източника и абсорбера. Обикновено стойностите на средноквадратичния ядрен радиус, както и на електронната плътност в мястото на ядрото са неизвестни и при определено изомерно отместване единственото решение е едната величина да е известна от друг експеримент, за да бъде определена другата.

За ядрото на ^{57}Fe резултатите показват, че $\langle r_c^2 \rangle < \langle r_g^2 \rangle$ и ако изследваната проба е поглътител, нейното изомерно отместване спрямо еталон с електронна плътност $e|\psi_{\text{et}}(0)|^2$ има вида

$$IS = -K \left(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_{et}(0)|^2 \right) \quad , \quad (I.2.8)$$

K е положителна константа. Изводът е, че за по-голяма електронна плътност $e|\psi_a(0)|^2$ на поглътителя в експериментите се наблюдава по-малко изомерно отместване.



Фиг. I.2.1. Възникване на изомерно отместване IS. (ляво) Електрично монополно взаимодействие между ядрения заряд и електроните, проникващи в ядрото, отмества ядрените нива в източника и абсорбера по различен начин, ако химическите съединения са различни. Разликата в енергиите се нарича изомерно или химическо отместване. (дясно) За да няма снемане на израждането по проекциите на спина, Мьосбауеровото ядро трябва да се намира в сферично симетрично обкръжение. В този случай Мьосбауеровият спектър е синглет.

Основен принос в проявлението на разглеждания ефект имат s-електроните от всички нива n на атомната обвивка, чиято електронна плътност в размера на ядрото е ненулева. В това число се включват и $p_{1/2}$ електроните, но тяхното влияние е с около порядък по-слабо. Плътността на p- и d- електроните в мястото на ядрото е пренебрежимо малка. Въпреки това участието им в химични връзки води до изменение на степента на екраниране на външните 4s, а също до слабо изменение и на вътрешните 3s-електронни обвивки, което в крайна сметка променя електронната плътност $e|\psi(0)|^2$ в размера на ядрото и следователно променя изомерното отместване. Като следствие от екранирания ефект например двувалентните йонни съединения на желязото Fe^{2+} с конфигурация $3d^6$ като цяло

имат изомерно отместване с по-големи стойности от тези на Fe^{3+} с конфигурация $3d^5$.

1.2.2. Квадруполно разцепване, ΔE_Q

За разлика от изомерното отместване, ефектът от електричното взаимодействие между квадруполния момент на ядрото и градиента на електричното поле в мястото на ядрото е разцепване на ядрените нива. Мьосбауеровият спектър се представя от две линии с Лоренцово разпределение, наречени квадруполен дублет. Това взаимодействие се описва посредством втория член от сумата в (1.2.4):

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,k} Q_{ik} V_{ik} . \quad (1.2.9)$$

Квантовомеханичният вид на компонентите на симетричния безшпуров тензор Q_{ik} за състояние на ядро с вълнова функция ψ_n е следният:

$$Q_{ik} = \int \psi_n^* \left| \sum_{p=1}^Z (3x_p^i x_p^k - r_p^2 \delta_{ik}) \right| \psi_n d\mathbf{r}_p . \quad (1.2.10)$$

По определение математическото очакване на елемента Q_{33} в състояние с максимална стойност на магнитното квантово число, $m = I$, се нарича квадруполен момент на ядрото, измерен в единици протонен заряд e :

$$eQ = \left\langle \Pi \left| \sum_{p=1}^Z (3z_p^2 - r_p^2) \right| \Pi \right\rangle . \quad (1.2.11)$$

Тук z_p е проекцията на радиус-вектора \mathbf{r}_p върху оста Oz , а eQ се измерва в единици eb (electron-barns). Както става ясно, квадруполният момент описва степента на отклонение на осреднената по отношение на оста на квантуване Oz плътност на ядрения заряд от сферичната симетрия в гореописаното състояние. Тази величина, наричана по-точно измерваем или спектроскопичен квадруполен момент, се различава от собствения квадруполен момент, отчитащ отклонението в координатна система, свързана със спина на ядрото.

Тензорът на градиента на електричното поле (Electric Field Gradient – EFG) е безшпуров, 3×3 от втори ранг и се дефинира като $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0$, където V е потенциалът на електричното поле в мястото на ядрото, създаден от несферично-симетрично разположени заряди. Тъй като този тензор е симетричен, съществува ортогонална система, в която той може да бъде диагонализиран и по определение главните стойности по диагонала удовлетворяват условието $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Приведен към главните си оси, EFG тензорът се определя като цяло от два параметъра – главната компонента на тензора на градиента на електричното поле q , определен чрез $V_{zz} = eq$, и параметъра на асиметрия $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$.

Не бива да се забравя обаче, че за да бъде той определен напълно, трябва да се знае направлението на координатната му система спрямо кристалографските оси, което може да се зададе с три ъгъла (α, β, γ). Общоприето е осите на EFG тензора да бъдат избирани така, че $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ и тогава $0 \leq \eta \leq 1$.

Хамилтонианът на взаимодействието се представя в удобен краен вид чрез пълния момент на количеството на движение I и неговите компоненти (проекции по осите) по следния начин:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right), \quad (I.2.12)$$

където $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$.

В случая $\eta = 0$ оста Oz е ос на аксиална симетрия и собствените стойности на \hat{H}_Q , описващи отместването на енергетичните нива, имат следния вид:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)], \quad m = I, I-1, \dots, -I. \quad (I.2.13)$$

Наблюдава се двукратно израждане по проекциите $\pm m$ на магнитното квантово число.

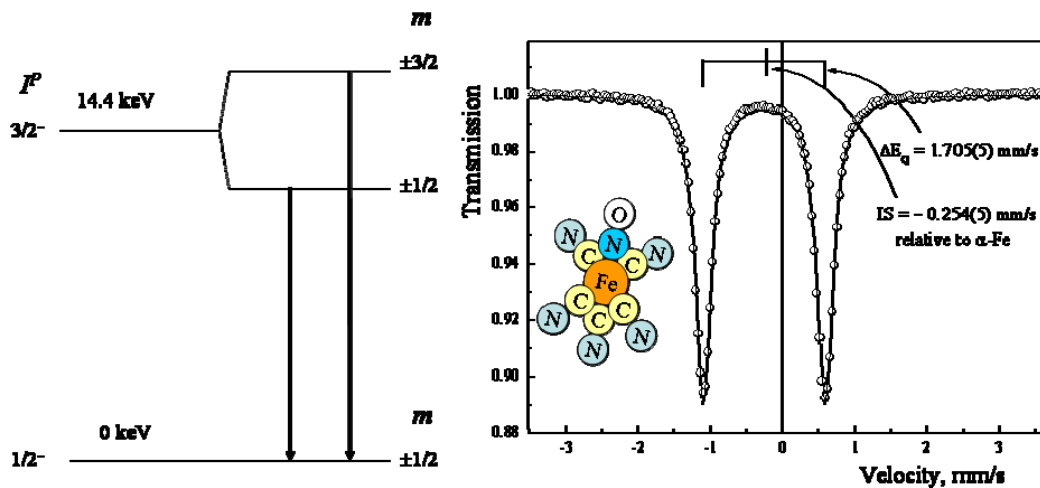
В основното си състояние ядрото на ^{57}Fe има нулев спектроскопичен квадруполен момент ($I = 1/2$) и енергетичното ниво остава неразцепено. За

възбуденото състояние квадруполният момент на ядрото е със стойност $Q = +0.16$ b, а разстоянието между двете поднива ($I = 3/2, m = \pm 3/2, m = \pm 1/2$) е

$$\Delta E_Q = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{2} \quad (I.2.14)$$

В случай, че $\eta \neq 0$, собствените функции на оператора \hat{I}_z вече не са собствени функции на Хамилтониана \hat{H}_Q , т. е. проекцията на спина на ядрото не е добро квантово число. Поднивата нямат определени стойности на m и състоянието им представлява суперпозиция от състояния с определени стойности на проекцията на спина. За намиране на поправките към енергията се използва теорията на пертурбациите. За ^{57}Fe енергетичната разлика между центровете на линиите при наблюдаван квадруполен дублет (за източник с единична линия) е

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (I.2.15)$$



Фиг. I.2.2. Възникване на квадруполно разцепване Δ или ΔE_Q за ^{57}Fe . (ляво) Електрично квадруполно взаимодействие между ядрения квадруполен момент и градиента на електричното поле води до разцепване на възбуденото ниво на две поднива. Разликата в енергиите им се нарича квадруполно разцепване. (дясно) За да има градиент на електричното поле железният атом трябва да е в несферично симетрично обкръжение. В този случай Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет.

При конфигурацията $3d^5$ на желязния йон Fe^{3+} (която в свободно състояние е сферично симетрична) градиентът на електричното поле е по-малък в сравнение със създавания от конфигурацията $3d^6$ градиент на Fe^{2+} . При тривалентните съединения на желязото квадруполните разцепвания са сравнително малки ($0.3 \div 0.7$ mm/s) и стойността им в широк температурен интервал почти не зависи от температурата. При двувалентните съединения квадруполните разцепвания са много големи ($2 \div 3$ mm/s) и силно температурно зависими, като с понижаване на температурата стойностите нарастват.

Относителният интензитет на линиите за преходи с мултиполност L от състояние $|I'm'\rangle$ в $|Im\rangle$ се изразява посредством $3j$ -символите на Вигнер и функцията $F_L^M(k)$, даваща ъгловото разпределение на интензитета на лъчението:

$$J = \left(\begin{array}{ccc} I' & I & L \\ -m' & m & M \end{array} \right)^2 \cdot F_L^M(k) \quad . \quad (I.2.16)$$

Резонансният преход в ^{57}Fe е от тип M1 (магнитен диполен) и за отношението на интензитетите на линиите на квадруполния дублет в случай на аксиално симетрично поле ($\eta = 0$) е в сила съотношението

$$\frac{J_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{J_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}} = \frac{1 + \cos \theta}{2/3 + \sin^2 \theta} \quad , \quad (I.2.17)$$

като θ е ъгълът между направлението на гама-кванта \mathbf{k} и оста на симетрия на градиента на електричното поле. По-важни са трите частни случая:

1. $\frac{J_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{J_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}} = \frac{3}{1}$, $\theta = 0$;
2. $\frac{J_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{J_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}} = \frac{3}{5}$, $\theta = \pi/2$;
3. $\frac{J_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{J_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}} = 1$, $\theta = 54^\circ 44'$.

Когато $\eta \neq 0$, в общите изрази за интензитетите се появява зависимост от азимуталния ъгъл φ .

Досега при дискусията за относителните интензитети на компонентите на спектъра в случай на електрично квадруполно свръхфино взаимодействие

предполагахме изотропни поликристални проби и изотропно средноквадратично отклонение на ядрата от равновесното им положение. Това означава, че вероятността за безоткатна абсорбция (f'_{LM} -факторът на Лемб–Мьосбауер) е изотропна и има една и съща стойност по трите главни оси в монокристала. За кубични кристални решетки това е изпълнено винаги, но с понижаване на кристалната симетрия средноквадратичните отклонения в различните кристалографски направления може да се различават съществено. Анизотропията на фактора на Лемб–Мьосбауер води до изменение на относителните интензитети на линиите даже в случай на съвършено изотропни поликристални поглътители. Асиметрия в интензитета на линиите на квадруполния дублет за първи път е наблюдавана в спектрите на някои органични калаени съединения. В литературата явлението е широко известно и винаги се представя като ефект на Голданский–Карягин.

Съответно асиметрията A или отношението на интензитетите на двете линии на квадруполния дублет за случая на аксиалносиметрични градиент на електричното поле и фактор на Лемб–Мьосбауер за ядрен преход $3/2 \rightarrow 1/2$ е изпълнено:

$$A = \frac{I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2, \mp 1/2}} = \frac{\int f'(\theta)(1 + \cos\theta)\sin\theta d\theta}{\int f'(\theta)(2/3 + \sin^2\theta)\sin\theta d\theta} \quad (1.2.19)$$

Обяснението на различните интензитети на линиите на квадруполния дублет с анизотропия на фактора на Лемб–Мьосбауер в съответния монокристал крие някои опасности. Тук негласно се предполага, че поликристалните поглътители са изотропни или с други думи всички възможни ориентации на микрокристалите в поглътителя са равновероятни. Както показва практиката, при подготовката на поглътителите, особено при пресоване, може да бъде създадена голяма анизотропия в ориентацията на микрокристалитите. Това е напълно възможно, ако те имат игловидна форма или са тънки плочици, което е често наблюдаван случай. Такива образци се наричат текстурирани и в Мьосбауеровия им спектър компонентите на квадруполния дублет могат да имат силно различаващи се интензитети. В този случай да се прави заключение за анизотропия на фактора на Лемб–Мьосбауер само от едно измерване без допълнителни доказателства, че поликристалната проба

е изотропна, е неоснователно. От друга страна не бива асиметрията да се обяснява с текстуриране на поглътителя без да има доказателства за изотропни свойства на фактора на Лемб–Мьосбауер.

1.2.3. Магнитно разцепване

Магнитното ядрено зееманово разцепване се появява, когато в мястото на ядрото има наличие на магнитно поле. То може да произхожда от самия атом, от обменни взаимодействия в кристала както и ако е приложено външно магнитно поле. Хамилтонианът, описващ магнитното диполно взаимодействие има вида

$$\hat{H}_\mu = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} = -g\mu_N \hat{I} \cdot \hat{H} \quad , \quad (1.2.20)$$

където $\hat{\mu}$ и \hat{I} са операторите на ядрения магнитен момент и спин, \hat{H} – на магнитното поле, $g = \mu / I\mu_N$ – ядреното жиромагнитно отношение, μ_N – ядреният магнетон на Бор. Нивото се разцепва на $2I + 1$ на брой еквилидистантни поднива с определена проекция на спина m_I по оста Oz и отмествания по енергии

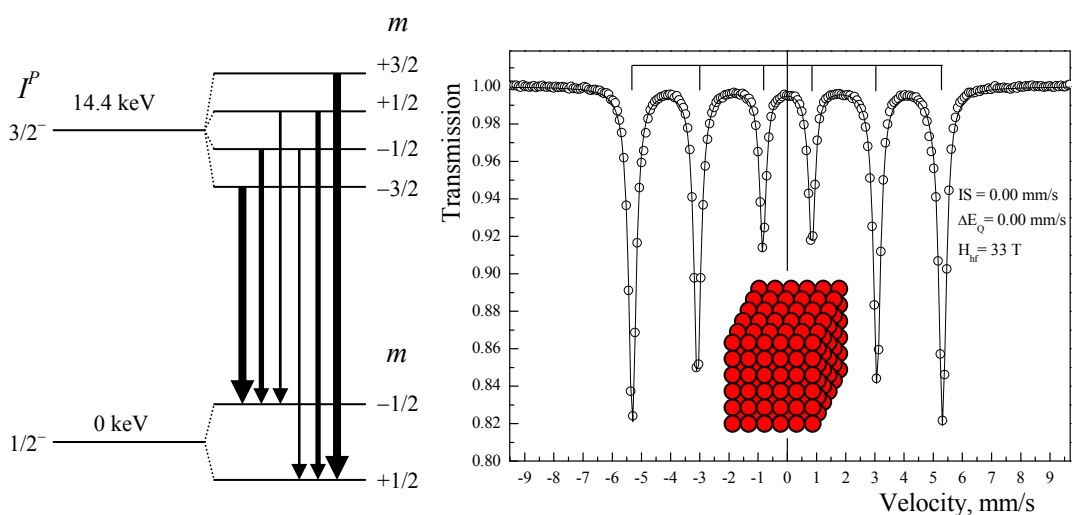
$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I \quad . \quad (1.2.21)$$

За ^{57}Fe възбуденото състояние със спин $I_e = 3/2$ се разцепва на четири поднива, а основното със спин $I_g = 1/2$ – на две. Магнитните моменти са съответно $\mu_e = -0.155$ и $\mu_g = +0.0903$ в ядрени магнетони. Правилата за отбор $\Delta m = 0, \pm 1$ определят шест възможни прехода и тъй като $|\mu_e / I_e| < |\mu_g / I_g|$, разстоянието между съседните поднива във възбуденото състояние е по-малко от разцепването на основното състояние. Схематично разцепването на нивата и вида на Мьосбауеровия спектър е показано фиг. 1.3.2.

Ако има наличие на магнитно разцепване както в източника така и в поглътителя, Мьосбауеровият спектър, получен чрез доплеровата модулация, представлява сложна конволюция от шестте линии на източника с шестте линии на абсорбера. Ако в допълнение химическата природа на източника и поглътителя е една и съща, възниква и много силна линия при нулева скорост, когато се оказва, че всички линии са в резонанс. Работата с източници, показващи зееманов секстетен

спектър, разбира се, има своите плюсове, но като цяло спектърът се усложнява много, което затруднява неговата интерпретация. За рутинни Мьосбауерови изследвания обикновено източникът е със синглетна линия. Така разстоянията между центровете на линии 1 и 2, 2 и 3, 4 и 5 и 5 и 6 са равни и съответстват на отместването на поднивата във възбуденото състояние. За разцепването в основно състояние може да се съди по дистанцията между линии 2 и 4, както и между 3 и 5. Линиите се номерират като правило от ляво на дясно или от отрицателни към положителни скорости.

Интензитетите на отделните компоненти се определят от (I.2.16). В табл. I.2.1. за случая на ^{57}Fe са обобщени интензитетите на някои по-специфични ориентации. В последната колона са дадени съотношенията при липса на определено направление на магнитното поле **H**.



Фиг. I.2.3. Възникване на магнитно, зееманово разцепване за ^{57}Fe . (ляво) Магнитно диполно взаимодействие между ядрения магнитен момент и магнитното поле в мястото на ядрото води до разцепване на възбуденото и основното състояние, като израждането по магнитно квантово число се сменя напълно. (дясно) В този случай Мьосбауеровият спектър е зееманов секстет.

Таблица I.2.1. Интензитети на компонентите от магнитния спектър за ^{57}Fe .

Преход	Δm	Относителен интензитет			
		$F(\theta)$	$\theta = 0$	$\theta = \pi/2$	среден
$3/2 \rightarrow 1/2$ $-3/2 \rightarrow 1/2$	-1 +1	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	3	3	3
$1/2 \rightarrow 1/2$ $-1/2 \rightarrow -1/2$	0 0	$2 \sin^2 \theta$	0	4	2
$-1/2 \rightarrow 1/2$ $1/2 \rightarrow -1/2$	+1 -1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	1	1	1

Пресметнатата стойност на магнитното поле например в $\alpha\text{-Fe}$ е -30 Т. Тя се оказва по-малка от експериментално измерената -33 Т. При прилагане на външно магнитно поле намалява, с което е доказан отрицателният ѝ знак. Типичните стойности на магнитните полета в съдържащите Fe^{2+} съединения варират в границите $21 \div 25$ Т, при Fe^{3+} стойностите са в интервала $45 \div 55$ Т.

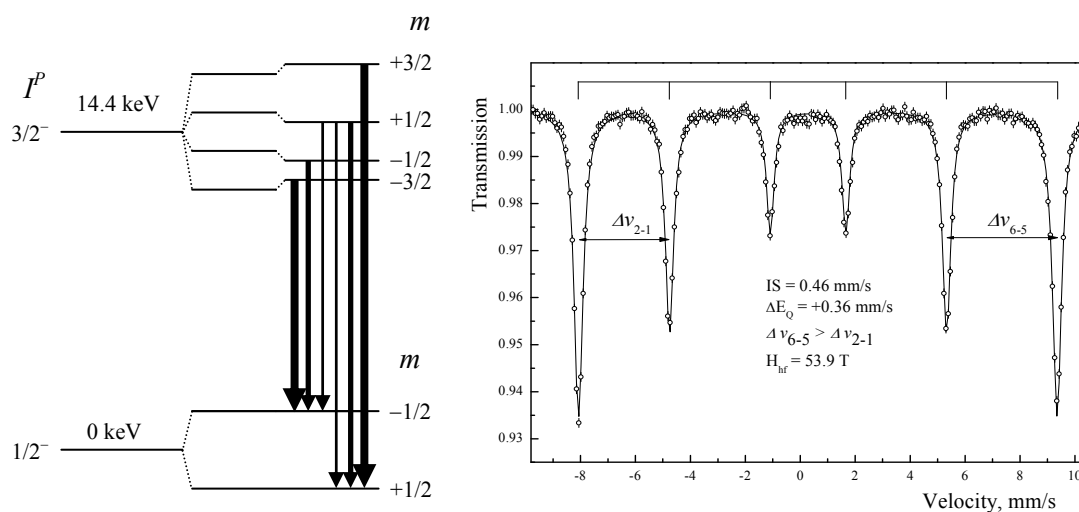
I.2.4. Комбинирано магнитно и квадруполно свърхфино взаимодействие

При комбинирано квадруполно и магнитно взаимодействие спектърът става несиметричен относно центъра си. Тук се сумират приносите от взаимодействието на магнитния момент на ядрото с магнитното поле и взаимодействието на квадруполния момент с градиента на електричното поле. Като правило първото взаимодействие предизвиква значително по-големи енергетични отмествания от второто. Ако оста на симетрия Oz на аксиалносиметричния тензор на градиента на електричното поле V сключва ъгъл φ с посоката на интензитета на магнитното поле \mathbf{H} за случая на ^{57}Fe енергетичните промени за нивото със спин $I_e = 3/2$ се дават с израза

$$W_{\mu, Q} = -(\mu_e / I_e) m_l H + (-1)^{|m_l|+1/2} \left(\frac{e^2}{4} \right) V_{zz} Q \frac{1}{2} (3 \cos^2 \varphi - 1) \quad . \quad (\text{I.2.22})$$

Поради нулевия квадруполен момент на основното състояние неговото разцепване остава същото както при чисто магнитно взаимодействие, фиг. I.2.3. При комбинираното взаимодействие в зависимост от знака на градиента на

електричното поле линиите на секстетата се разместват както следва: При положителен градиент на електричното поле линии 1 и 6 се отместват допълнително надясно с половината от стойността на квадруполното разцепване. Линии 2, 3, 4 и 5 се отместват наляво със същата стойност. Разстоянието между линиите 5 и 6 става по-голямо от това между линиите 1 и 2. Скоростната разлика е $|\Delta v_{6-5}| - |\Delta v_{2-1}| = 2\Delta E_Q$, което позволява да се определи не само квадруполното разцепване, но и неговият знак. Ако градиентът на електричното поле е отрицателен, всички енергетични промени са в противоположната посока. Тогава $|\Delta v_{2-1}| > |\Delta v_{6-5}|$. Първият случай е представен на фиг. I.2.4. Като пример е приведен Мьосбауеровият спектър на хематита, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, получен при 130 K. Разглеждането на по-общите случаи със зависимост от параметъра на асиметрия $\eta \neq 0$ в комбинация с посоката на магнитното поле спрямо главната ос на градиента на електричното поле води до значително по-сложни изрази за енергетичните отмествания. Тези случаи са описани в специалната литература, например [7], [10].



Фиг. I.2.4. Възникване на комбинирано магнитно (или зеemanово) и електрическо квадруполно свръхфино разцепване. (ляво) Магнитно диполно взаимодействие между ядрения магнитен момент и магнитното поле в мястото на ядрото и допълнително отместване на поднивата свързано с взаимодействието на квадруполния момент на ядрото с градиента на електричното поле води до разцепване на възбуденото и основното състояние, като израждането по магнитно квантово число се сменя напълно. (дясно) При комбинирано квадруполно и магнитно взаимодействие секстетният спектър става несиметричен относно центъра си.

Въпросът за относителните интензитети в случай, че електричното и магнитно поле са статични, вече беше разгледан при чисто магнитното разцепване и остава без промяна. При флукутиращи или осцилиращи полета в процеси от релаксационен тип, бавна, средна или бърза спин-спинова или спин-решетъчна релаксация, видът на спектъра, относителните интензивности и формата на линиите се променят драстично.

1.2.5. Други Мьосбауерови параметри

Ефективната дебелина t е безразмерна величина, която е мярка за вероятността лъчението да взаимодейства резонансно с веществото. Тя се изразява посредством вероятността за резонансно поглъщане f' , броя ядра n на Мьосбауеровия изотоп в единица обем, дебелината на материала по направление на лъчението и σ_0 – споменатото вече максимално резонансно сечение $t = \sigma_0 f' n d$.

Ако интензитетът на лъчението от Мьосбауеров преход на един източник е I_0 , то от тях излъчените с откат гама-кванти са $I = I_0(1 - f)$ на брой, а енергетичното разпределение на резонансните е

$$I(E) = I_0 f \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (1.2.23)$$

Коефициентите са избрани така, че площта под линията да бъде $I_0 f$.

Преминалото през поглътител с ефективна дебелина t резонансно лъчение се описва с формулата

$$I_t(E) = I_0 f \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} e^{-\mu d} e^{-t \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}}, \quad (1.2.24)$$

където μ е линейният коефициент за нерезонансна абсорбция за материала на поглътителя, а последният множител описва резонансното поглъщане. Енергетичното разпределение на излъчените с откат гама-кванти зависи от много фактори и неговият вид най-често е неизвестен. Въпреки това в тясната резонансна област то може да се приеме за константна величина и служи само като фон (подложка) на линията без да я деформира. В такъв случай на описание може да се

подложи само общият брой на преминалите през абсорбера гама-кванти от Мьосбауеровия преход, който е

$$\begin{aligned}
 I(t) &= I_0 f e^{-\mu d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} e^{-t \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}} dE + I_0 (1 - f) e^{-\mu d} = \\
 &= I_0 e^{-\mu d} \left(1 - f + f e^{-t/2} I_0 \left(\frac{t}{2} \right) \right)
 \end{aligned}
 \tag{I.2.25}$$

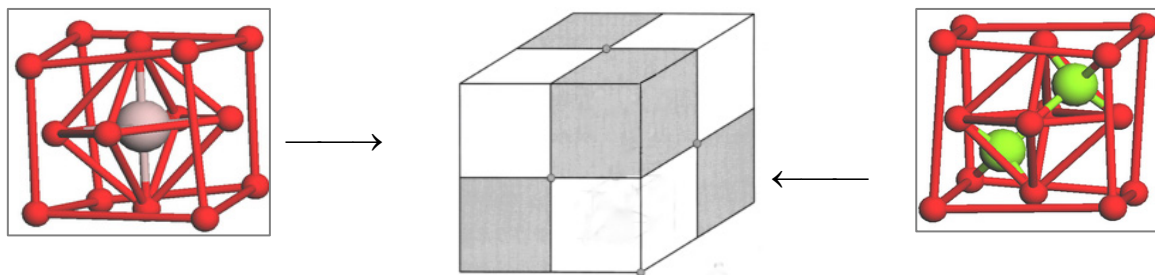
Тук I_0 е модифицираната функция на Бесел от нулев ред.

I.3. Мьосбауерови параметри на желязосъдържащи съединения

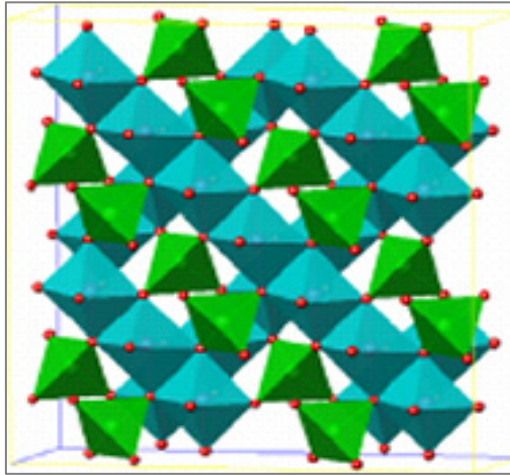
I.3.1. Някои железни окиси и хидроокиси

Една често срещана кристална структура е шпинелната. Тя се състои от плътно опаковани кислородни атоми в кубична решетка като елементарната клетка съдържа 32 кислородни аниона, между които се оформят съответно 64 пространства с тетраедрично и 32 с октаедрично кислородно обкръжение.

Общата шпинелна формула е AB_2O_4 , където A обикновено е двувалентен атом като например Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, а B е тривалентен атом на Fe, Al или други. В такъв случай само 1/8 и 1/2 съответно от тетраедричните и октаедрични пространства са заети от атоми, различни от кислородните. Прието е тетраедричната позиция да се означава с А, а октаедричната – с В.



Фиг. I.3.1 Схема на шпинелната структура. В центъра е показана елементарната клетка, а в ляво и дясно – октаедричното и тетраедрично обкръжение.



Фиг. I.3.2. Пространствено разпределение на тетраедрите и октаедрите в шпинелната структура.

Съществуват два основни типа шпинели – нормален и обърнат. При първия в тетраедричната позиция А са разположени само двувалентни йони, а октаедричната позиция В е запълнена само с тривалентни йони, $(A^{2+})[B^{3+}B^{3+}]O_4$. Формулата на обърнатия шпинел е $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$, т. е. половината тривалентни йони и всички двувалентни са с разменени позиции. В случай, че тази размяна е непълна, шпинелът се нарича частично обърнат. Както в тетраедричната, така и в октаедричната позиция обкръжението на желязния атом е сферично симетрично и за градиента на електричното поле, респективно квадруполното разцепване, се очакват стойности близки до нула.

За свръхфините параметри при шпинелните структури на желязото могат да бъдат обобщени следните закономерности:

- 1) изомерно отместване: $IS(\text{тетр. Fe}^{3+}) < IS(\text{окт. Fe}^{3+}) < IS(\text{тетр. Fe}^{2+}) < IS(\text{окт. Fe}^{2+})$;
- 2) квадруполно разцепване: нула при кубична симетрия; $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) \ll \Delta E_Q(\text{Fe}^{2+})$ за некубична симетрия;
- 3) магнитно поле: $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{2+}) < H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$, H_{hf} е свръхфиното магнитно поле.

Fe₃O₄(магнетит)

Магнетитът е минерал, притежаващ силни магнитни свойства. Той е един от т. нар. бинарни желязни окиси и е типичен представител на шпинелната структура. Формулата му $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]O_4$ показва, че е обърнат шпинел с равен брой двувалентни и тривалентни желязни атоми в позицията В. Магнетитът притежава

феримагнитни свойства при стайна температура и температура на Кюри, $T_C = 850$ К. Тетраедричните и октаедрични позиции определят двете магнитни подрешетки, които са свързани антипаралелно $(\text{Fe}^{3+} \downarrow)[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+} \uparrow]\text{O}_4$, но имат различен спин и магнитен момент, което е и причината за възникването на феримагнитните свойства. При стайна температура двата атома в позицията В постоянно обменят един електрон, така че практически може да се говори за два атома във валентно състояние $\text{Fe}^{2.5+}$. Делокализираният електрон е причина за високата електрическа проводимост на магнетита. При 118 К настъпва фазов преход, известен като преход на Вервей. При тази температура магнетитът слабо променя кристалната си структура, но поради подтискане на електронната делокализация силно се намалява проводимостта му. Ваканциите и заместванията на желязни атоми в позицията В с други парамагнитни атоми понижават температурата на Вервей. Размерът на магнетитовите частици също влияе силно върху магнитните свойства. Магнетитови частици с размер, по-малък от 6 nm, са суперпарамагнитни при стайна температура. Над температурата на Вервей в спектъра се наблюдават два секстета със свръхфини магнитни полета от по 49.1 Т и 45.3 Т, отговарящи съответно на йоните Fe^{3+} в позиция А и на $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ -катионите в позиция В. При 77 К се различават два силно припокриващи се секстета със свръхфини магнитни полета от 50.3 Т и 48.0 Т. По-детайлни изследвания на монокристали показват, че при ниски температури в спектъра могат да се идентифицират повече компоненти. За изчисляване на ефективната Дебаева температура за двете позиции са използвани измервания между 300 К и 800 К. Резултатите са $\theta_A = 334 \pm 10$ К и $\theta_B = 314 \pm 10$ К с отношение на фактора на Лемб–Мьосбауер при стайна температура $f'_A / f'_B = 0.94$.

При нестехиометричния магнетит електронният трансфер между позициите В се нарушава в някои места и несдвоените катиони Fe^{3+} допринасят за увеличаване на интензитета на линията на катионите Fe^{3+} в позицията А. Приложено магнитно поле разширява тази линия поради антипаралелно насочените спинове на участващите атоми.

α -Fe₂O₃(хематит)

Хематитът е минерална форма на окис на Fe³⁺. Кристалната му структура представлява решетка от плътноупаковани кислородни йони и катиони Fe³⁺ в октаедрично обкръжение. По магнитни свойства е сложно съединение. Антиферромагнетик при ниски температури, той се превръща в слаб феримагнетик над т. нар. температура на Морин от 260 К, което се дължи на наклонените един спрямо друг магнитни моменти на двете подрешетки (spin canting). Над температурата на Кюри, 956 К, хематитът проявява парамагнитни свойства.

Спектърът при стайна температура е секстет с магнитно разцепване 51.5 Т, изомерно отместване +0.38 mm/s относно α -Fe и малко по стойност квадруполно разцепване, равняващо се на -0.19 mm/s. При температурата на Морин се извършва преориентиране на спиновете, което променя знака и стойността на квадруполното взаимодействие на 0.41 mm/s. По време на прехода се потвърждава двустранно преобръщане на спиновете между две позиции, т. нар. процес “spin-flip”, а свръхфиното магнитно поле H_{hf} променя в тесни граници стойността си с 0.8 Т. Изомерното отместване не показва съществени промени. С прилагането на външно магнитно поле двата секстета се разделят поради различното му въздействие върху противоположно насочените моменти в подрешетките.

Ултрадисперсни частици хематит проявяват суперпарамагнетизъм. Температурата на Морин също се понижава с намаляване на размерите им под 20 nm.

γ -Fe₂O₃(магхемит)

γ -формата на Fe₂O₃ има шпинелна структура с феримагнитни свойства поради противоположната ориентация на магнитните моменти в двете подрешетки. Броят железни катиони Fe³⁺ във формулата показва, че те са недостатъчни за запълване на всички шпинелни междукислородни пространства и някои от тях остават незаети. Ваканциите заемат предимно позицията В, например (Fe)[Fe_{5/3}□_{1/3}]₄O₄. При стайна температура Мьосбауеровият спектър на магхемита е секстет с широки линии, показващи съществуването на повече от една нееквивалентни позиции, заети от железни атоми. Мьосбауеровите спектри имат следните параметри: IS = 0.32 mm/s, ΔE_Q = 0.02 mm/s и H_{hf} = 45 ÷ 52 Т. При 4.2 К

спектърът се състои от два припокриващи се секстета с изомерни отмествания 0.40 и 0.48 mm/s, нулево квадруполно разцепване и магнитни свръхфини полета от 50.2 и 51.7 T. Видът на спектъра и стойностите на параметрите зависят от количеството и разпределението на ваканциите в кристалната структура. Двата секстета естествено се свързват с Fe^{3+} в тетраедричните и октаедрични позиции на кристалната структура.

Fe_{1-x}O (вюстит)

Вюститът е нестабилен двувалентен желязен оксид на Fe^{2+} . Най-доближаващата се до FeO структура има недостиг на катиони, $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$, и е стабилна само при високи температури. Тя може да бъде замразена до метастабилно състояние при стайна температура при бързо охлаждане, но се разпада на Fe и Fe_3O_4 при отгряване. В структурата разпределението на двувалентните и тривалентни желязни катиони е свързано с наличие на ваканции $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\square_x\text{O}$. Мьосбауеровият спектър представлява квадруполен дублет, отговарящ на Fe^{2+} със слаба асиметрия, най-вероятно породена от линии на Fe^{3+} . Въпреки, че кристалографската симетрия е кубична, локалната би следвало да е нарушена заради ваканциите. Еднозначно обяснение на разширените линии все още не е дадено. Предполагат се случаи на бърз електронен трансфер между йоните Fe^{2+} и Fe^{3+} , както и отсъствие на такъв, но с повече компоненти в спектъра.

$\alpha\text{-FeOOH}$ (гьотит)

В кристалната структура на гьотита желязото Fe(III) се намира в деформирано октаедрично обкръжение на кислородни йони. При стайна температура той е с антиферомагнитни свойства. Температурата на Неел е около 403 K. Наблюдавани са спектри и с два разделени секстета, но в случаи, когато съединението съдържа водни молекули. При различните гьотитови проби Мьосбауеровите параметри и видът на спектъра варират силно. При стайна температура Мьосбауеровият спектър на добре кристализирания гьотит е секстет с уширени и асиметрични линии, които силно зависят от заместването с Al, размера на частиците, количеството и вида на дефектите. Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.37$ mm/s, $\Delta E_Q = -0.26$ mm/s и $H_{hf} = 38.2$ T. Частиците с размери 15–20 nm

показват суперпарамагнетизъм при стайна температура, а по-малките от 8 nm са суперпарамагнитни до 77 К.

β -FeOOH(акагенит)

Тази форма на желязния хидроокис е нестехиометрична, съдържаща различно количество F^- , Cl^- и H_2O в зависимост от начина на синтезиране. Кислородната решетка осигурява октаедрично обкръжение на желязните атоми. Акагенитът проявява антиферомагнитни свойства с температура на Неел $T_N = 290$ К. При стайна температура Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.38$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.55$ mm/s. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е сложен – три зееманови секстета с параметри: $IS = 0.49$ mm/s, $\Delta E_Q = -0.02$, -0.24 и -0.81 mm/s и $H_{hf} = 48.9$, 47.8 и 47.3 Т. Акагенитът е сравнително рядък минерал. В природата се образува при наличие на хлор във водите на горещи минерални извори. На цвят е жълт до оранжев.

γ -FeOOH(лепидокрокит)

Както гьотита и акагенита, лепидокрокитът съдържа двойни вериги от $Fe(O,OH)_6$ октаедри, разположени паралелно на с-оста, които се редуват с две вериги от вакантни октаедри. Водородни връзки осъществяват слоестата структура. Голямо количество от желязните атоми могат да бъдат изоморфно заместени от Al или други атоми.

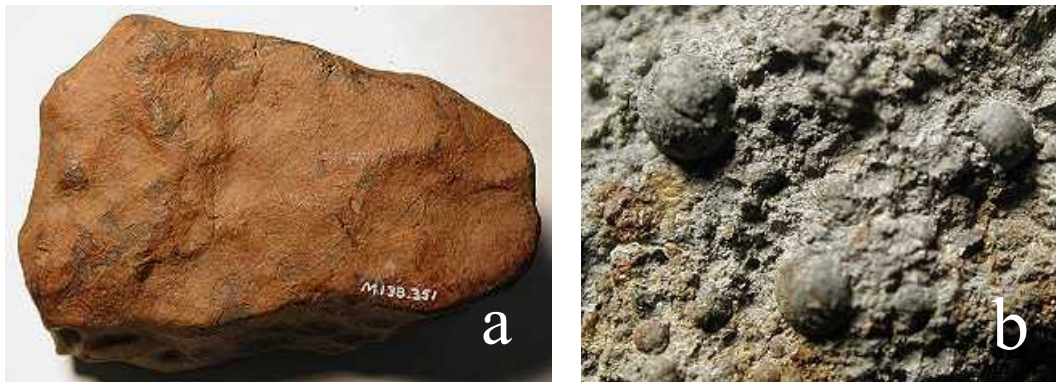
Лепидокрокитът притежава антиферомагнитни свойства и температура на Неел $T_N = 77$ К. При стайна температура Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.37$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.53$ mm/s. До температурата на кипене на течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е зееманов секстет с параметри: $IS = 0.47$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.02$ mm/s и $H_{hf} = 45.8$ Т. Често кристализира под формата на плочки. На цвят е жълт, също от светло до тъмно кафяв.

Таблица I.3.1. Свръхфини параметри на някои желязни окиси и хидроокиси. Данните са взети от монографията [17].

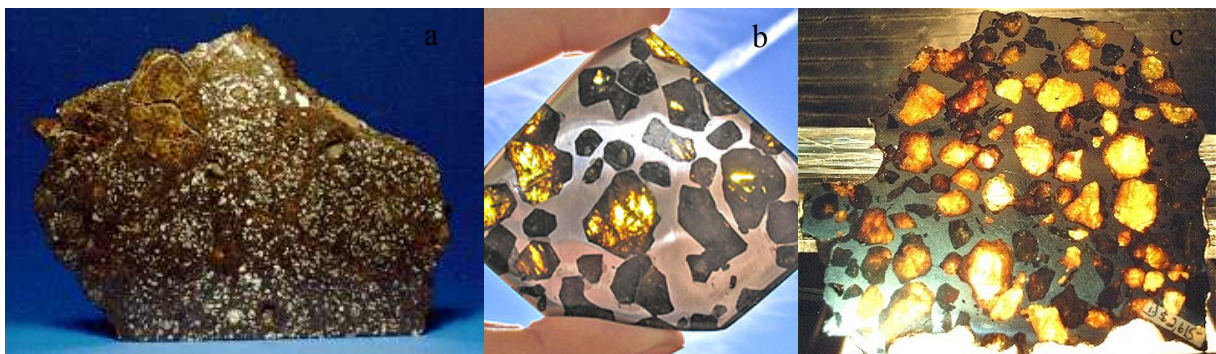
Съединение	Температура [K]	$\delta(\text{Fe})$ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	H_{hf} [T]
Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$	295	0.37	-0.26	38.2
	4.2	0.48	-0.25	50.6
Lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$	295	0.37	0.53	–
	4.2	0.47	0.02	45.8
Akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$	295	0.38	0.55	–
		0.37	0.95	–
	4.2	0.49	-0.02	48.9
			-0.24	47.8
			-0.81	47.3
Schwertmannite $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	295	0.39	0.64	–
	4.2	0.49	-0.37	45.6
$\delta\text{-FeOOH}$	295	0.45	0.12	35
	4.2			52.5
Feroxyhyte $\delta'\text{-FeOOH}$	295	0.36	0.69	–
	4.2	0.48	0.17	53.0
			0.07	50.8
Ferrihydrite $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	295	0.35	0.71	–
	4.2	0.49	-0.02 ÷ -0.1	46.5 ÷ 50.0
Bernalite $\text{Fe}(\text{OH})_3$	295	0.36	0.01	~43
Haematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	295	0.37	-0.197	51.75
	4.2	0.49	0.41	54.17
Magnetite Fe_3O_4	295	0.26	-0.02	49
		0.67	0	46
Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	295	0.32	0.02	45 ÷ 52
	4.2	0.40	–	50.2
		0.48	–	51.7
Wüstite FeO	295	0.95	0.44	–
		0.90	0.79	–
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	300	1.05	2.98	–
	4.2	1.4	3.06	–

I.3.2. Камасит и тенит, Fe–Ni

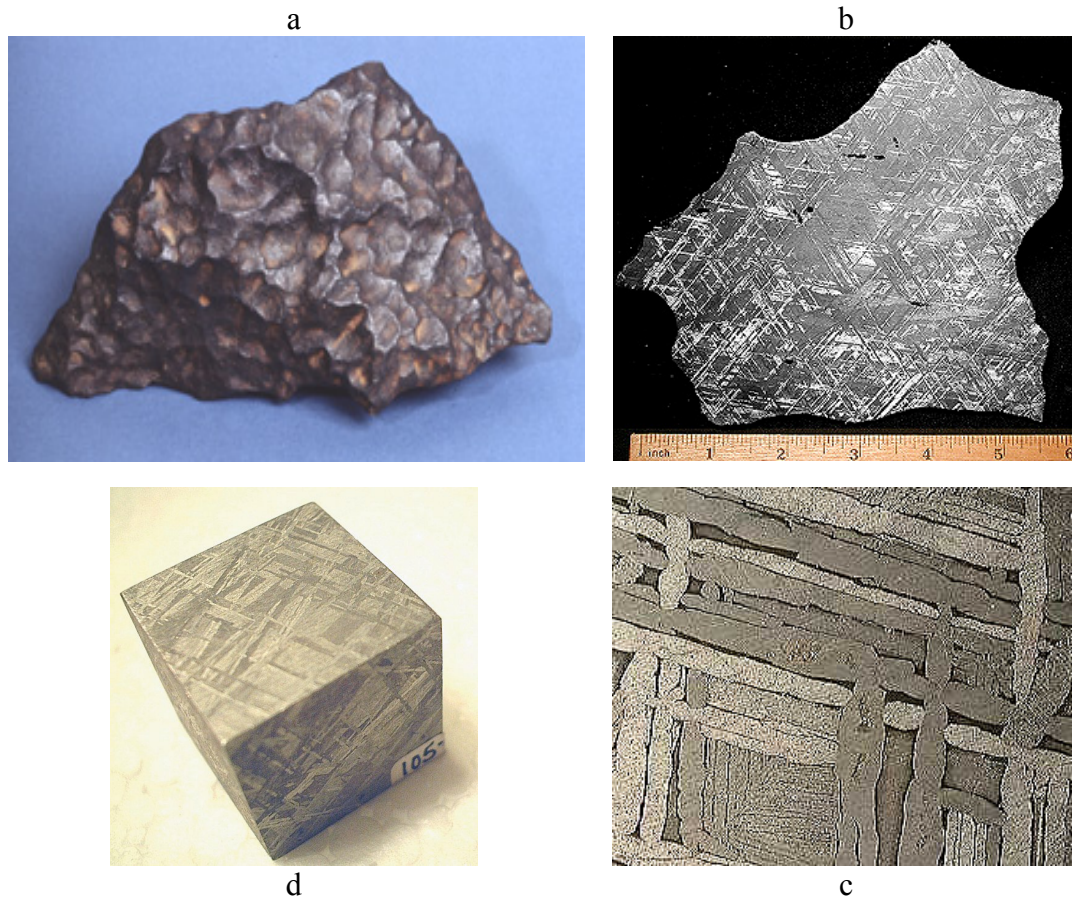
Преди да разгледаме някои желязни минерали с метеоритен произход, накратко ще се спрем върху метеоритната систематика. Около 86% от метеоритите, които падат на Земята, са каменни хондрити. Наричат се по този начин заради гладко оформените малки сфери, които съдържат. Тези образувания, или хондри, обикновено заемат около 50% от обема на тялото, фиг. I.3.3. Те имат съдържание идентично с това на останалия материал, но са се получили при различни условия. Съставени са главно от силикатни минерали: оливин и пироксен, по-малко желязно-никелови сплави: камасит и тенит, както и желязен сулфид – тройлит. Около 7% от метеоритите са ахондрити, които също са от тип каменни, но нямат хондритна структура. Освен оливин и пироксен, съдържат желязо, никел, кобалт и хром в още по-малки количества.



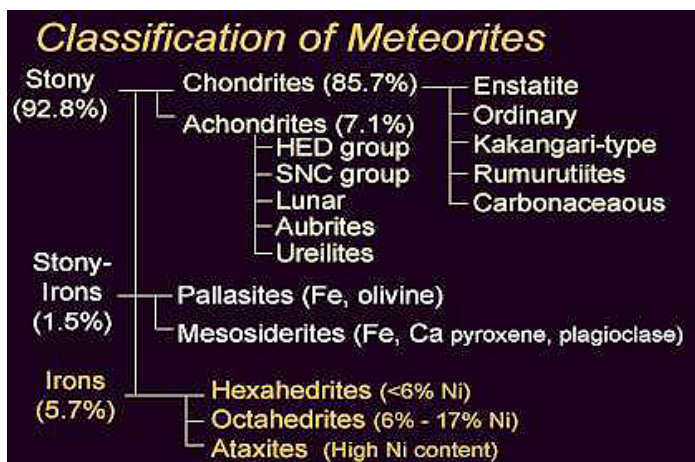
Фиг I.3.3. (a) Външен вид на каменен метеорит. (b) Хондритна структура.



Фиг. I.3.4. (a) Желязно-каменен метеорит, паласит. (b) и (c) Паласово желязо – Fe–Ni сплав с големи включения от оливинови кристали.



Фиг. 1.3.5. (a) Железен метеоритен къс. (b–d) Полирани и ецвани повърхности, върху които се наблюдават при различно увеличение Видманщетенони линии.



Фиг. 1.3.6. Детайлна систематика на видовете метеорити.

Желязно-каменните метеорити са само около 1%. Те са смес от желязно–никелова сплав и силикатни минерали – така нареченото паласово желязо, фиг.

I.3.4. Мьосбауеровите им спектри са различни в зависимост от това коя част на метеоритното тяло, металната или силикатната, е измервана.

Около 5% от падналите метеорити са желязни и се състоят от желязно–никелови сплави като камасит и тенит. В Мьосбауеровите спектри се наблюдава само един секстет от тези минерали. При полиране и ецване на повърхността се наблюдават така наречените Видманщетенони (Widmanstätten) линии, фиг. I.3.5. Причина за тяхното възникване е по-голямата устойчивост, механична и химическа, на тенита. Отношението между каменните и желязните метеорити е близко до обемното съотношение между земното ядро и мантия, съставени съответно от метали от групата на желязото и оливин. Една по-подробна систематика на видовете метеорити е представена на фиг. I.3.6.

Камаситът е желязно-никелова сплав със съдържание на никел от 5 до 10%. Името му идва от гръцки в превод на думата “kamask” – еквивалента на летва, греда или лъч. Практически винаги е смесен с другия минерал тенит, който представлява твърд разтвор на никел в желязо, но концентрацията на никел е по-висока от 25%. Предполага се, че името му идва от гръцката дума “tainia” която се превежда като лента. Камаситът и тенитът образуват характерна ламелна структура, която може да се визуализира като видманщетенова структура. Между отделните ламели е наблюдавана финодисперсна смес от камасит и тенит, наречена плесит, която не е нов минерал.

I.3.3. Силикатни минерали

Пироксените са голяма група минерали образувачи земната кора, но също присъстващи и в каменните и желязно-каменните метеорити. Ортопироксените са типични за състава на хондритите и ахондритите и тук са изброени някои от тях в ред на намаляване на магнезиевата концентрация и нарастване на желязната. Енстатитът $Mg_2Si_2O_6$, е скалообразуващ минерал на Земята с най-високо съдържание на магнезий, но е и основен минерал при енстатитовите хондрити. Бронзит $(Mg,Fe)SiO_3$, хиперстен $(Mg,Fe)SiO_3$ и ортоферосилит $FeSiO_3$ са други минерални разновидности, като последната практически не съдържа магнезий. Клинопироксените с моноклинна кристална структура също са открити в

метеоритите. Групата включва минералите: диопсит $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, хеденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, аугит $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ и пигеонит $(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

При съдържание на желязо до 23% в Мьосбауеровия спектър на пироксените се наблюдава един квадруполен дублет с квадруполно разцепване $\Delta E_Q = 2.11 \text{ mm/s}$ и изомерно отместване $IS = 1.14 \text{ mm/s}$, което е характерно за шесторна координация на желязото. При по-високи съдържания на Fe се наблюдават две компоненти: $\Delta E_Q = 1.91 \text{ mm/s}$ и 2.46 mm/s . В пироксените дългите силикатни вериги са свързани помежду си посредством ивици от катиони, сред които е и желязото. Съществуват две позиции с шесторно обкръжение M1 и M2, втората от които е по-силно деформирана и нейното заселване се увеличава с повишаването на концентрацията на йоните Fe^{2+} .

Втората голяма група е на оливина $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Тя включва серия от твърди разтвори на форстерит (крайният член, който съдържа само магнезий) и фаялит (другият краен член, който съдържа само желязо). Оливинът е основен минерал, формиращ земната мантия на по-голяма дълбочина. Той е и един от основните силикатни минерали в състава на каменните метеорити и паласитите.

Серия Мьосбауерови изследвания на оливини при стайна температура са показали дублет с квадруполно разцепване в интервала $\Delta E_Q = 2.80 \div 3.04 \text{ mm/s}$ и изомерно отместване $IS = 1.18 \text{ mm/s}$.

Фелдшпатът с неговите две основни групи: плагиоклаз и ортоклаз е основен минерал, формиращ земната кора, но в метеоритите се среща в сравнително ниски концентрации.

1.3.4. Тройлит, FeS

Тройлитът е важен минерал, който често се среща в метеоритите. Кръстен е на името на абат Доменико Троли (Trolli), който го открива и описва през 1766 година в метеорит, паднал в Албарето, близо до Модена, Италия. Близък е до известния земен минерал пиротит, наречен така защото има цвят на пламък. Пиротитът е моноклинен минерал, Fe_7S_8 индексирани като Fe_{1-x}S , ($x = 0 \div 0.2$). Формата Fe_7S_8 ($\text{Fe}_{0.875}\text{S}$) има подредба на ваканциите, поради което се образува псевдо-хексагонална елементарна клетка с три вида желязни обкръжения. Единият

от трите наблюдавани секстета е с параметри на FeS и най-вероятно отговаря на желязните йони, които са далеч от ваканции. Тройлитът е краен стехиометричен член FeS без ваканции и с хексагонална структура. Бронзов е на цвят, немагнитен материал за разлика от пиротита, който проявява магнитни свойства, засилващи се с намаляването на желязната концентрация.

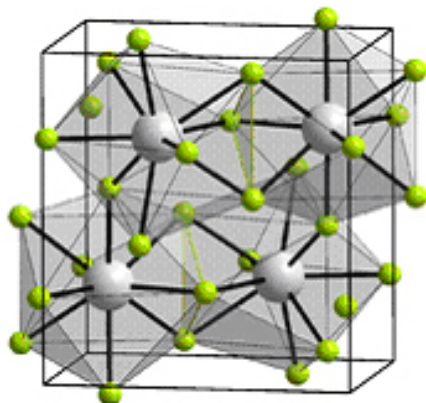
При стайна температура Мьосбауеровият спектър е земанов секстет с параметри: $IS = 0.79 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.25 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 30.9 \text{ T}$. Ширините на линиите са по-големи от нормалните, което е указание за съществуване на различни обкръжения на желязото.

По-рядко в метеоритите се срещат минералите коенит $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{C}$, шрайберзит и рабдит $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, хромит FeCrO_4 , магнетит Fe_3O_4 , корунд Al_2O_3 , графит, даже като диамант или в рядката алотропна форма лонсдейлит.

1.3.5. Циментит, Fe_3C

Циментитът е важно за металургията съединение на желязото и въглерода, Fe_3C . Формира се директно от стопилката и притежава орторомбична кристална структура, фиг. 1.3.7. Присъства като фаза в белия чугун и въглеродните стомани; много твърда фаза със сив метален блясък. В някои специални стомани като дамаската стомана или уутц-стоманата (думата wootz за някои стомани се е наложила като неправилно изписване на wook, английския еквивалент на думите от индийски диалекти ugukku или ukku означаващи стомана) формира ламели, които се виждат с просто око.

Циментитът е различен от минерала коенит, открит в метални метеорити. Последният съдържа забележими количества никел и кобалт, които лесно се откриват и са доказателство за извънземния произход на материала. При стайна температура Мьосбауеровият му спектър е земанов секстет с параметри: $IS = 0.18 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.0 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 20.7 \text{ T}$.

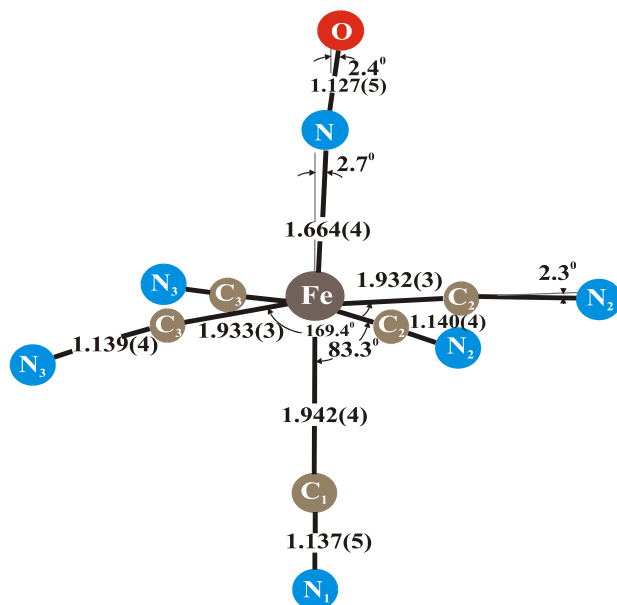


Фиг. I.3.7. Орторомбична структура на циментит, представена с полиедри (основа квадрат и осем триъгълни стени), в които един атом въглерод (сив) е обграден от осем желязни атома.

I.3.6. Цианидни и нитропрусидни комплекси на желязото

Фероцианидите вероятно са най-добре изучената група нискоспинови комплекси на желязото. Диамагнитният комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ има практически идеална октаедрична структура. Мьосбауеровият спектър е синглет. Един пример с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вече беше даден на фиг. I.2.1. Съществуват и нискоспинови ферицианидни комплекси, например $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. В този случай Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с малко квадруполно разцепване. Разбира се, решетъчният катион може да бъде различен от K^+ или комбинация от едно- и двувалентни йони.

Нитропрусидите са желязосъдържащи съединения, добре познати в Мьосбауеровата спектроскопия. Общата им химическа формула е $M_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, където M може да бъде Na, Ba, Li, H, NH_3 , Mn, Fe, Co, Ni и т.н., както и някои органични катиони CN_3H_6 (гуанидин) и CH_6N (метиламониум). Броят на молекулите кристална вода е 0, 1, 1.5 и т. н. до 6. В нитропрусидните съединения желязният атом се намира в нискоспиново състояние.



Фиг. I.3.8. Структура на нитропрусидния анион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Сравнително голямата стойност на квадруполното разцепване (добре отделени линии), както и слабата температурна зависимост на изомерното отместване и квадруполното разцепване на натриевия нитропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP), съчетани с лесното получаване на големи монокристали с висока химическа чистота и ширини на Мьосбауеровите линии близки до естествената, са причините Националният институт за стандарти и технологии (NIST) в Съединените Американски Щати да обяви този кристал за един от стандартите за калибровка на спектрометрите по скорости и отнасяне на изомерните отмествания на желязосъдържащи съединения.

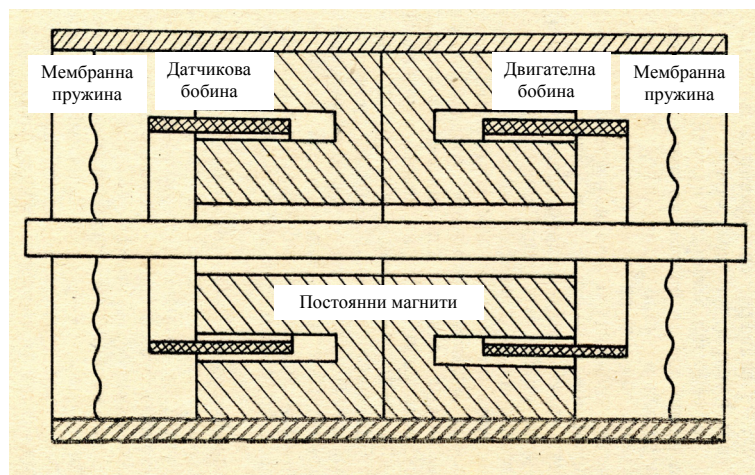
Нитропрусидният анион има структура на слабо деформиран октаедър. Заместването на една цианова група $(\text{CN})^-$ с нитрозилна група $(\text{NO})^+$ е причина за възникване на силен градиент на електричното поле в мястото на желязното ядро, предизвикващ квадруполно разцепване. Високата симетрия в първа координационна сфера на желязния атом определя малка стойност на параметъра на асиметрия $\eta \cong 0.01$, а ориентацията на главната ос V_{zz} е с леко отклонение от деформираната молекулна ос N-C-Fe-N-O. Пълно определяне на тензора на градиента на електричното поле и тензора на средно квадратичните отклонения при работа с монокристални поглътители е проведено в [18], [19]. В същите работи от 34 спектъра, получени с абсолютно калибриран спектрометър, е определено

квадруполно разцепване $\Delta E_Q = +1.7048 \pm 0.0025$ mm/s и изомерно отместване $IS = -0.4844 \pm 0.0010$ mm/s спрямо източника $^{57}\text{Co}[\text{Cu}]$. Мьосбауеровият спектър на $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е показан при обсъждането на квадруполното разцепване на фиг. I.2.2. Решетъчният катион може да бъде заменян, при което се получават други нитропрусиди като например $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, при което квадруполното разцепване и изомерното отместване се изменят много слабо.

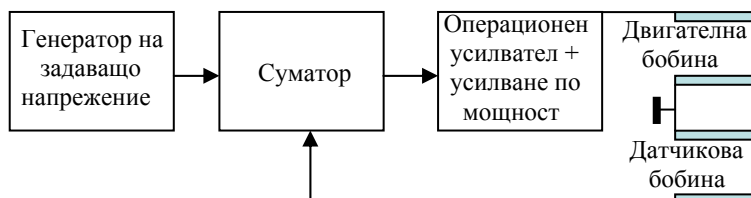
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ

II.1. Мъосбауерови спектрометри

Най-широко разпространената конструкция на Мъосбауеровия двигател е подобна на тази, използвана в динамичните високоговорители. Две монтирани върху метална ос бобини, наречени двигателна и датчикова, се движат в хомогенно магнитно поле, създадено от два силни постоянни магнита. Усилената разлика между референтния сигнал (пропорционален на скоростта), подаден на двигателната бобина и индуцирания в датчиковата бобина сигнал, се прибавя към сигнала, подаван на двигателната бобина. Отрицателната обратна връзка минимизира разликовия сигнал така, че отклонението от референтния сигнал може да бъде поддържано много малко, от порядъка на 1%. Тази част на Мъосбауеровия спектрометър е най-специфичната и го отличава от всички други спектроскопски техники. Схематично системата за движение на източника и блок-схема на електромагнитен доплеров модулатор, използващ система с отрицателна обратна връзка, са представени на фиг. II.1.1 според [1].

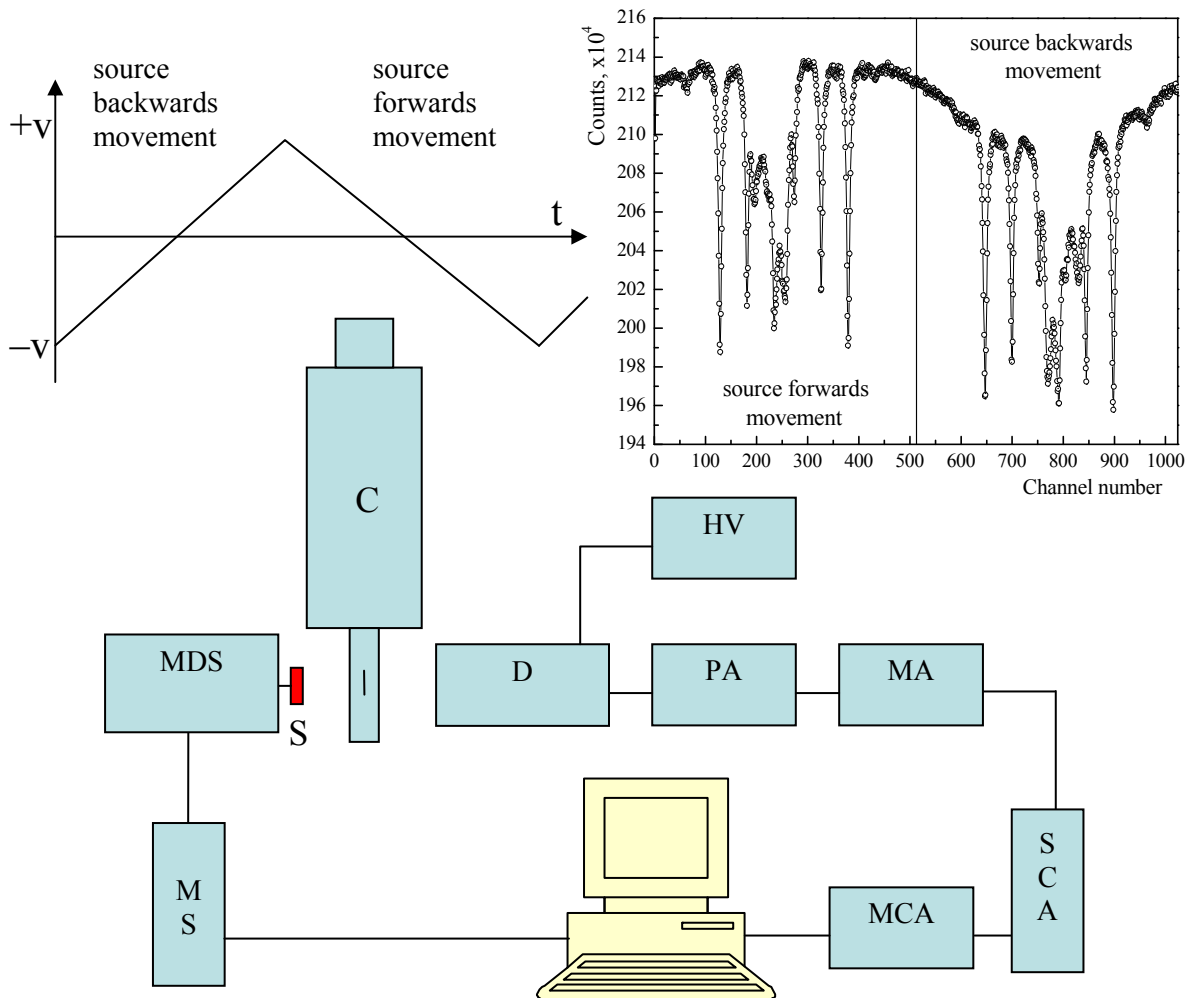


Фиг. II.1.1. (горе) Схема на електромагнитен доплеров модулатор. (долу) Блок-схема на електромагнитен доплеров модулатор, използващ система с отрицателна обратна връзка. Адаптирано от [1].



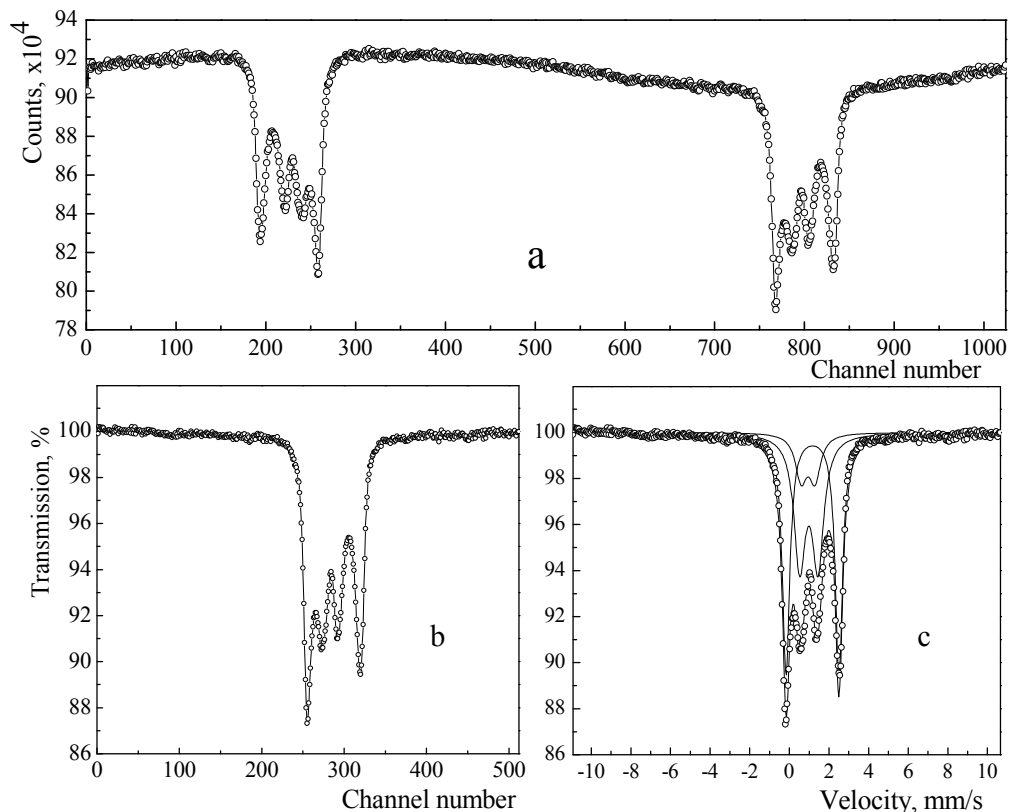
В зависимост от формата на референтния сигнал източникът може да бъде движан с постоянно ускорение, постоянна скорост, синусоидално или по по-сложен

начин. В съвременните спектрометри обикновено движението е симетрично с постоянно ускорение и линейно изменение на скоростта в интервал от $-v$ до $+v$ и обратно. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър е представена на фиг. II.1.2.



Фиг. II.1.2. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър. MS – Мьосбауеров спектрометър, MDS – Мьосбауеров двигател на източника, S – източник, C – криостат в който е монтирана изследваната проба, D – детектор, HV – източник на високо напрежение, PA – предусилвател, MA – главен усилвател, SCA – едноканален анализатор с дискриминатор, MCA – многоканален анализатор и компютърна система за натрупване, съхраняване и обработка на данните. Горѐ вляво е показан схематично законът за движение на източника, в случая с постоянно ускорение. Вдясно непрегънат и необработен Мьосбауеров спектър. Вижда се силно изкривяване на фона поради геометрични ефекти.

Източници на високи напрежения, предусилватели, усилватели, дискриминатори и др. блокове от използваната ядрена електроника са подобни на използваните в експерименталната ядрена физика електронни устройства. Електронните блокове са комплектовани обикновено в кейтове от системата NIM или КАМАК.



Фиг. II.1.3. (а) Мьосбауеров непрегънат спектър. Наблюдава се силно отклонение от линейната форма на фона, дължащо се на геометрични ефекти. (б) Прегънат, нормиран и необработен Мьосбауеров спектър. Практически напълно се компенсира нелинейността на фона. (с) Мьосбауеровият спектър е обработен с програмата VINDA и представен като суперпозиция от три квадруполни дублета.

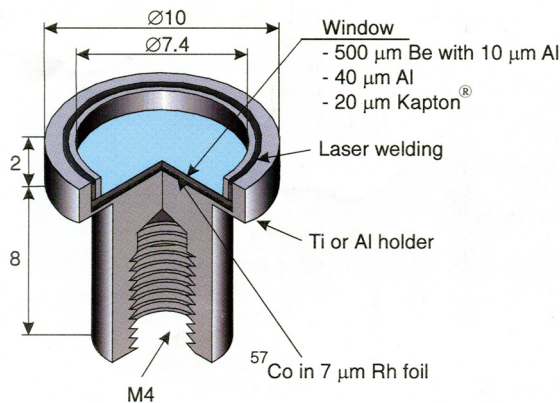
За натрупването на Мьосбауеровите спектри обикновено се използват многоканални анализатори, работещи в мултискелерен режим. Броят на каналите е различен и зависи от целите на изследването, но рядко надхвърля 1024 канала. Периодът на референтния сигнал се разделя на броя канали, така всеки канал, съответстващ на скоростен интервал $v + dv$ в рамките на един цикъл, остава отворен около $80 \div 150 \mu s$ в зависимост от избрания брой канали. При максимум на

референтния сигнал се дава старт на отварянето на каналите, започващо от канал № 1. Втори сигнал, отговарящ за напредването на каналите с нарастването на скоростта, алтернативно затваря канал № N и отваря канал № $N+1$. Един пример за натрупаните данни и следващите обработки на спектъра са представени на фиг. П.1.3. Идейното решение на събирането, съхраняването и обработката на спектралната информация може да бъде осъществено и по други начини.

При Мьосбауерови спектроскопски изследвания може да се работи в две геометрии – на преминаване и на разсейване. Изборът на геометрията е продиктуван от редица съображения, а също и от целите на експеримента. В нашите изследвания всички Мьосбауерови спектри са набрани в геометрия на преминаване.

П.2. Източници

Използваните източници за Мьосбауерови изследвания на желязо са комерсиални и са произведени от фирмите Amersham Ltd и Cyclotron Ltd. Материнският изотоп, от който се приготвя източникът, е ^{57}Co . Последният се произвежда при облъчване в циклотрон на желязна мишена по реакцията $^{56}\text{Fe}(d,n)^{57}\text{Co}$ и има период на полуразпадане 271 d.



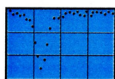
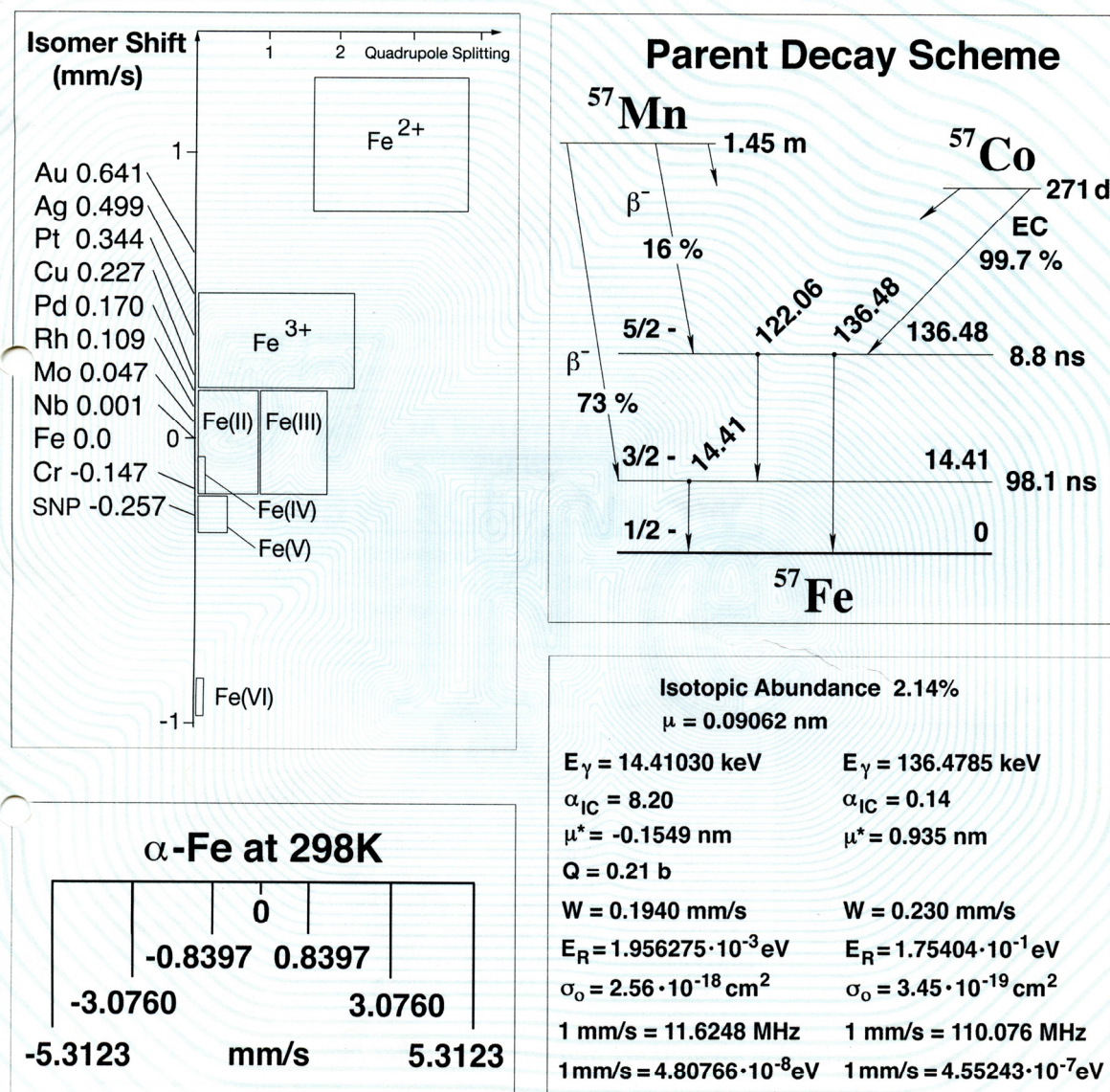
Фиг. П.2.1. Най-разпространената форма на ^{57}Co източник използван за целите на Мьосбауеровата спектроскопия. Източникът е с метален корпус и може да бъде охлаждан до 4.2 К. Адаптирано от каталога на Cyclotron Ltd, Obninsk.

Радиоактивният материал се отлага електролитно от разтвор на $^{57}\text{CoCl}_2$ върху различни подложки: Rh, Cr, Pd, Cu и Pt. Изисква се количеството на примесите от ^{56}Co , ^{58}Co и ^{60}Co да са минимални. Дебелината на фолиото е 6÷12 µm. Диаметърът на активната повърхност обикновено е 5÷15 mm. Много рядко специални източници имат малка площ от няколко квадратни милиметра и много висока специфична активност. При нагряване на фолиото (във вакуум или

водородна среда) до температури, близки до температурата на топене на материала на подложката, се осъществява дифузия на кобалта в материала на подложката. Желателно е постигането на едно хомогенно разпределение на радиоактивния изотоп по дълбочината на подложката. Източникът трябва да има ширина на линията близка до естествената (0.097 mm/s) или разширена, но не повече от 0.11 mm/s. Вероятността за безоткатно излъчване, още известна като f -фактор или фактор на Лемб–Мьосбауер, трябва да е максимално висока. За качествените източници тя е 0.70÷0.75 при стайна температура. Представеният на фиг. II.2.1 източник може да бъде охлаждан до температурата на кипене на течния хелий, което увеличава f -фактора практически до единица. За изследвания при стайна температура източникът може да е изготвен и по-просто – чрез капсуловане в плексиглас (полиметил метакрилат). Производството на източниците за Мьосбауерови спектроскопски изследвания включва много тънкости, които при производството на обикновен радиоактивен източник не е необходимо да се спазват. Много от подробностите не са известни в детайли и представляват фирмени тайни.

На фигура II.2.2 са обобщени според Mössbauer Effect Data Center всички характеристики на Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe , необходими при спектроскопските изследвания. Показана е схемата на радиоактивно разпадане на материнския изотоп ^{57}Co (също и на ^{57}Mn), относителните стойности на изомерните отмествания на желязото в различните матрици спрямо приетото за стандарт $\alpha\text{-Fe}$ и абсолютните стойности на измерените скорости на позициите на шестте линии от секстета на $\alpha\text{-Fe}$, което е прието и за калибровъчен стандарт. Обобщени са всички ядрени характеристики не само за прехода с енергия 14.4 keV, но и за прехода с енергия 122.1 keV, който много рядко се използва за целите на Мьосбауеровата спектроскопия. Представени са данни за изомерното отместване и квадруполното разцепване на йонните съединения на Fe^{2+} и Fe^{3+} , на ковалентните комплекси на Fe(II) и Fe(III) , както и за екзотичните по-високи валентни състояния Fe(IV) , Fe(V) и Fe(VI) на желязото, които са обект на повишен научен интерес в последните години. Някои от стойностите на параметрите са остарели. Например за квадруполния момент на възбуденото състояние стойността от 0.21 b днес се счита за малко завишена. По-често се привеждат стойности от 0.16–0.18 b.

⁵⁷Fe Mössbauer Isotope Properties



Mössbauer Effect Data Center

Tel: (828) 251-6617 Fax: (828) 232-5179 Email: medc@unca.edu Web: www.unca.edu/medc

Фиг. П.2.2. Обобщени според Mössbauer Effect Data Center характеристики на Мьосбауеровия изотоп ⁵⁷Fe и някои други данни полезни при спектроскопските изследвания.

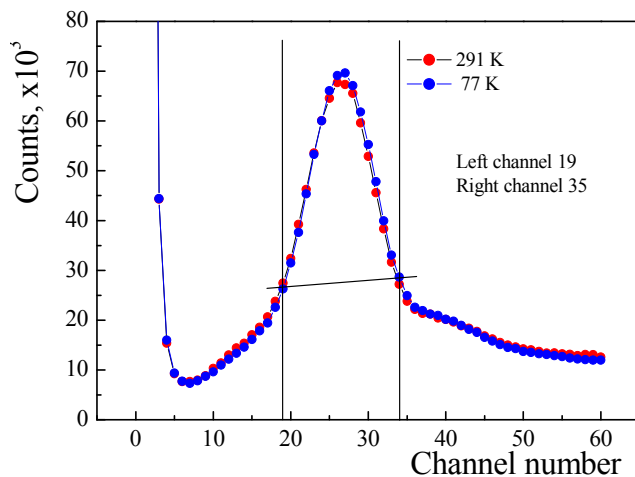
II.3. Детектори

Като правило Мьосбауеровите преходи са със сравнително ниски енергии. В разглеждания пример с ^{57}Fe енергията е само 14.4 keV. Това налага някои допълнителни изисквания към детекторите, използвани за детектиране на гама-квантите от Мьосбауеровия преход. В таблица II.3.1 са обобщени типовете детектори, които могат да се използват, както и техните най-важни характеристики.

Таблица II.3.1. Основни характеристики на детекторите, използвани в Мьосбауеровите спектроскопски изследвания. Адаптирано от [11].

Детектор	Разделителна способност	Ефективност	Максимална скорост на броене	Приблизителна цена
Пропорционален брояч	2–4 keV при 14 keV	80% при 14 keV	50 kHz	200 USD
Сцинтилационен, NaI(Tl)	8–10 keV при 60 keV	100% при 60 keV	100–200 kHz	1500 USD
Si(Li)	под 400 при 10 keV	100% при 10 keV	10–40 kHz	5000 USD
Ge(Li), HP Ge	под 600 eV при 100 keV	80–100%	10–40 kHz	10000 USD
Si PIN	под 200 eV при 10 keV	100% при 10 keV	10–40 kHz	5000 USD

В нашата експериментална работа използвахме основно пропорционални броячи, напълнени с газова смес от аргон/метан (90/10%) и сцинтилационна техника с много тънки (0.1 mm) сцинтилатори от NaI(Tl). Детекторите са задължително с тънки берилиеви прозорчета или такива от алуминизиран майлар, които поглъщат слабо Мьосбауеровото лъчение с енергия 14.4 keV. Ефективността им е много висока и практически достига максимума от 100%.



Фиг. П.3.1. Амплитуден спектър на Мьосбауеровата линия с енергия 14.4 keV, получен с пропорционален детектор с аргон/метан (90/10%). Пробата е поставена в криостат при съответните температури. Лъчението преминава допълнително и през четирите криостатни прозорчета от алуминизиран майлар. Вляво се наблюдава малък принос от линията Fe K_α с енергия 6.4 keV. Вдясно приносът е от характеристичното рентгеново лъчение Rh K_α с енергия 20.2 keV.

На разположение в лабораторията е детектор Si PIN на фирмата АМРТЕК Inc, комплектован с нужната електроника. Детекторът е с много висока разделителна способност по енергии (180 eV за линията с енергия 14.4 keV), но с малка активна повърхност (13 mm²), което го прави незаменим при изследване на проби със сравнително малки размери.

П.4. Калибровки

За абсолютна калибровка на спектрометрите по скорости се използват оптични методи [1]. Преброяването на муаровите ивици, които се получават от наслагването на образа на дифракционна решетка, монтирана на подвижната система, със самата решетка, позволява при известна константа на решетката да се определи абсолютната скорост за всеки един от каналите. Същата възможност дава и система с интерферометър на Майкелсън и лазер. Тук на подвижната система е монтирано огледало. Делителна призма насочва лъчи към неподвижното и подвижното огледало. След отражението лъчите се събират. Преброяват се интерференционните максимуми и при известна дължина на вълната на лазерното лъчение за всеки канал може да се пресметне абсолютната скорост. Два от

използваните от нас спектрометри имаха калибровъчна система с Майкелсонов интерферометър.

Широко прилагана в практиката е калибровката със стандарти. В последно време се налага използването на α -Fe-фолио с дебелина 20÷25 μm . Както е показано на фиг. II.3.1, скоростните позиции на шестте линии са известни с много висока точност. Ако се работи в по-широк скоростен интервал ($\pm 10 \div 12$ mm/s), който е и най-широкият, използван при Мьосбауерови спектроскопски изследвания на желязо, ще се наблюдават и шестте линии, което позволява прецизно калибриране с шест точки. Спектърът на α -Fe-фолио вече беше показан при обсъждането на магнитното свръхфино разцепване и фиг. I.2.3 на страница 27. Ако се работи в по-тесни скоростни интервали, калибровката се провежда само по вътрешните четири линии, а при много тесни интервали – само по най-вътрешните две линии. В близкото минало, а и сега, някои изследователи използват като калибровъчен стандарт поликристален или монокристален b-срез от натриев нитропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ като поглътител. Този материал е много добре характеризирани в [19], където е измерено квадруполно разцепване $\Delta E_Q = +1.7034$ mm/s и изомерно отместване $IS = -0.256$ mm/s спрямо стандарта α -Fe. Спектърът на $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вече беше показан при обсъждането на квадруполното свръхфино разцепване и фигура I.2.2 на страница 22. Поради малката стойност на квадруполното разцепване като стандарт натриевият нитропрусид е подходящ за калибриране на скоростни обхвати до около ± 4 mm/s.

II.5. Абсорбери

Избирането на оптимална дебелина на Мьосбауеровия поглътител е труден момент в експерименталната работа. Оптималната дебелина основно зависи от три фактора: да се постигнат максимален Мьосбауеров ефект, максимално отслабване на снопа вследствие на поглъщане основно чрез фотоефект и минимално разширяване на линията с нарастването на ефективната дебелина на пробата. Мьосбауеровият ефект ε е пропорционален на

$$\varepsilon = \left(1 - e^{-t/2} I_0(t/2)\right) , \quad (\text{II.5.1})$$

където $I_0(t/2)$ е модифицираната Беселова функция от нулев порядък, а t е ефективната дебелина на пробата. Оказва се, че увеличаването на дебелината на погълтителя е изгодно. Това противоречи обаче на факта, че скоростта на броене, и следователно относителната статистическа грешка $\Delta = \sqrt{1/(I/I_0)}$, намалява експоненциално с нарастването на дебелината заради поглъщането на гама-квантите вследствие от взаимодействието чрез фотоефект.

$$I/I_0 = \exp(-\rho d \bar{\mu}) = \exp\left(-t / (f N_A \sigma_0 a) \bar{\mu} M\right) \quad (\text{II.5.2})$$

при

$$\bar{\mu} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \mu_i M_i, \quad (\text{II.5.3})$$

където ρ е плътността на материала на погълтителя, d е физическата му дебелина по направление на лъчението, σ_0 – максималното резонансно сечение, a – естественото изотопно съдържание на ^{57}Fe , M_i е атомното тегло на i -тия атом в молекула с молекулно тегло M , N_A е числото на Авогадро, а μ_i е масовият коефициент на абсорбция на i -тия атом за енергията на Мьосбауеровия преход. Масовите коефициенти на абсорбция за всички елементи в широк енергетичен интервал са табулирани например в [20]. Допълнително ширината на експерименталната Мьосбауерова линия ще нараства с нарастването на ефективната дебелина приблизително като $\Gamma_{\text{exp}} = 2\Gamma_N(1 + 0.135t)$, което води до намаляване на разделителната способност. Следователно трябва да се оптимизира функционалът $g(t) = \varepsilon \Delta / \Gamma$

$$g(t) = \frac{(1 - e^{-t/2} I_0(t/2)) \sqrt{I/I_0}}{2 + 0.135t} = \frac{(1 - e^{-t/2} I_0(t/2)) \exp\left(\frac{-t \bar{\mu} M}{2 f N_A \sigma_0 a}\right)}{2 + 0.135t}. \quad (\text{II.5.4})$$

Има редица теоретични опити да се реши тази задача, която става много трудна поради противоречивите изисквания [1]. Полуемпирично се е наложило изискването за около 6 mg/cm^2 желязо [11]. При избирането на повърхностната плътност на пробата трябва да се правят някои компромиси, особено когато

матрицата, в която е включено желязото, съдържа тежки елементи. В този случай може да се наложи намаляване на повърхностната плътност. Едно добре работещо емпирично правило, наложено от практиката е, че при оптимална дебелина на пробата гама-снопът трябва да намали интензитета си около е-пъти.

Приготвянето на абсорберите в някои случаи може да бъде много трудна задача. Такъв е случаят, когато от масивни метални проби трябва да се изреже, изтъни и полира погълтителя с дебелина около $20 \div 25 \mu\text{m}$. Трудни са и подготовките на тънки срезове $100 \div 500 \mu\text{m}$ от монокристални проби, които при рязането обикновено трябва да бъдат ориентирани и по определен начин. Ако материалът е чуплив или има равнини на цепимост, перпендикулярни на равнината на среза, подготовката на погълтителя без залепяне върху подложка е практически невъзможна. Подложката, разбира се, трябва да абсорбира слабо лъчението с енергия 14.4 keV . Затова обикновено се избира плексиглас с дебелина до 1 mm . Такъв случай ще представим при изследването на бариевия нитропрурид в глава „Експерименталните резултати“.

Най-проста е подготовката на прахови, поликристални проби като погълтители. Необходимото количество вещество се притиска между две панички (кювети) от плексиглас с тънки около 0.5 mm дъна. Ако веществото е малко, за по равномерното му разпределение то се смесва с пълнител, обикновено поливинил алкохол. Някои групи изготвят таблетки като смесват изследваното вещество с поливинил алкохол. Сместа се хомогенизира в малка вибрационна мелница и след това се пресова. При този метод пробата се унищожава, но при площи на таблетките $1 \div 2 \text{ cm}^2$ обикновено изследваното количество е $50 \div 100 \text{ mg}$ и при наличие на количество това не е проблем.

II.6. Криостати и пещи

Много често за целите на Мьосбауеровия експеримент се провеждат измервания температурно зависими измервания. Тези изследвания дават допълнителна ценна информация за изследвания материал: динамика на кристалната решетка, наличие на структурни и магнитни фазови преходи, суперпарамагнетизъм и др. За тази цел се използват криостати и пещи, като се

покрива температурният интервал от температурата на кипене на течния хелий 4.2 К, а дори и от по-ниски, до температурата на топене на материала.

При нашите изследвания се наложи провеждане на ниско температурни изследвания до температурата на кипене на течния азот 77 К. Използван беше криостат с постоянен поток. Конструкцията на този тип криостати е сравнително проста. Върху голям дюаров съд, в нашия случай 200 l, който за целите на изследването може да бъде пълнен както с течен азот, така и с течен хелий, могат да се монтират две криостатни вставки от този тип. Пробата е монтирана на дълъг 50 cm прободържател, завършващ с медна основа, която се намира в механичен контакт с топлообменник. В горната страна на прободържателя е монтиран малък съпротивителен нагревател. Тръбата, в която се намира прободържателят, се изпълва след въвеждане на пробата с контактен, инертен газ – азот или хелий. Тази част на криостата с прободържателя и топлообменника е също в дюаров съд и е вакуумно изолирана от околната среда. Във външната и вътрешната стена на дюаровия съд има четири прозореца от алуминизиран майлар през които преминава Мьосбауеровото лъчение. Малка мембранна помпа прекарва постоянно студени пари от големия дюаров съд през топлообменника. Постоянен поток от няколко кубични сантиметра газ в секунда е достатъчен след време да се достигне до 77 К. Потокът може да се регулира чрез иглен вентил в широки граници. Постигането на температури между 77 К и стайна температура се реализира чрез едновременно охлаждане и контролируемо нагряване на долната част на прободържателя, а така и на контактния газ в околопробното пространство. Два калибрирани температурни датчика, термосъпротивления Pt 100 Ω и блок за контрол и стабилизиране на температурата поддържат зададената температура в границите ± 0.2 К. Използваните от нас криостати и електроника са на фирмата Oxford Instruments.

II.7. Геометрични условия

При трансмисионни измервания (в геометрия на пропускане) изпълняването на някои геометрични условия е особено важно. Има в общи линии три пречещи геометрични ефекта. Поради неточковите размери на източника, пробата и детектора условието за резонанс за гама кванти, излъчени под малък ъгъл θ спрямо оста на системата, но все още имащи възможност да попаднат в детектора, се

изпълнява не при доплерова модулация и скорост v , а при по-висока скорост. Само гама квантите, които се движат по оста, са модулирани с енергетична поправка $\frac{v}{c}E_0$, за другите промяната в енергията е по-малка, $\frac{v}{c}E_0 \cos \theta$, и за да се постигне резонанс при същите условия източникът трябва да се движи с по-голяма скорост. Ефектът е известен още под името косинусов ефект и при малки разстояния източник–проба–детектор, респективно големи ъгли θ , може да доведе до силно разширение и деформиране на линиите. От друга страна, ако двойната амплитуда на трептене на източника (обикновено около 0.5 mm) е под 1% от разстоянието източник-детектор (обикновено 10÷20cm), влиянието на движението на източника и свързания с него косинусов ефект може да се пренебрегне [1]. При нашите измервания последното условие е винаги изпълнено.

Нека означим разстоянието между източника и детектора в равновесно положение с L . В тази точка отместването от равновесното положение е нула, а източникът се движи с максимални скорости $\pm v_m$. При други скорости v , респективно отмествания, включително до максималното $\pm x_m$, при което скоростта е нула, разстоянието източник–детектор при правия и обратен ход на източника респективно ще намалява или нараства. Изменя се малко и пространственият ъгъл, под който източникът вижда детектора. Тези два геометрични ефекта водят до промяна на скоростта на броене на детектора $N(v)$ при различните скорости. Ако N_d е скоростта на броене при максимална скорост $\pm v_m$ (равновесно положение), лесно може да се покаже, че

$$N(v) \cong N_d \left[1 - \frac{2(1 - v^2/v_m^2)x_m}{L} \right] . \quad (\text{II.7.1})$$

Практически винаги е изпълнено условието $x_m \ll L$. Вижда се, че скоростта на броене зависи квадратично от скоростта на движение, което води до параболично изкривяване на фона. За двата скоростни обхвата фонът е изпъкнал или вдлъбнат, както се вижда на фигури II.1.2 и II.1.3. Максималното относително отклонение $\Delta N/N$ на базовата линия от правата е $\Delta N/N \approx 2x_m/L$. Това отклонение е обикновено под 1% и при огледално прегъване на спектъра се компенсира напълно. Параболичното отклонение на базовата линия се описва със сравнително прост

известен закон и неговото отчитане при пълна обработка на Мьосбауеровите спектри не създава особени проблеми [2].

Броят импулси в различните канали зависи и от това, че в единия ход левите канали винаги се измерват преди десните, а за другия ход е обратното. При прегъване и сумиране този дрейф на броя импулси се компенсира. Ефектът е забележим само при старите спектрометри с асиметрично движение, където винаги единият край на спектъра се получава в сканирането по скорости преди другия. Ако Мьосбауеровият ефект е слаб, времето за набиране е дълго и ако периодът на полуразпадане на изотопа е малък, фонът е линейно намаляващ. При нашите изследвания този параметър също беше определян, но линейният дрейф и ефектът, свързан с него, е по-малък от статистическата грешка и не беше отчитан.

II.8. Компютърна обработка на Мьосбауеровите спектри

Както при всички други спектроскопични методи, възниква въпросът за прецизната обработка на спектрите и по-точното определяне на позициите, ширините и площите на линиите в Мьосбауеровия спектър, и в крайна сметка, по-прецизното определяне на Мьосбауеровите параметри. В случаите на припокриващи се линии, сложни спектри със свръхфини разцепвания и голям брой на линиите, често над двадесет, прецизна обработка “на ръка” не е възможна. Допълнителното отчитането на геометрични ефекти, разширения на линиите при дебели абсорбери, магнитни или електрични релаксационни явления, които разширяват много спектралните линии и предизвикват асиметрия, могат да направят обработката на спектралната информация много сложна. При компютърната обработка на спектрите обикновено се използват програми, работещи по метода на най-малките квадрати. При тези процедури се минимизира стойността на параметъра χ^2 , описващ разликата между експерименталната стойност в дадена точка Y_i^{exp} и съответната теоретична стойност Y_i^{theo} :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (Y_i^{\text{theo}} - Y_i^{\text{exp}})^2 = \text{Minimum} \quad , \quad (\text{II.8.1})$$

$\sigma_i^2 = Y_i^{\text{exp}}$ е дисперсията на броя импулси в i -тия канал на многоканалния спектър, съответстващ на скорости $v + dv$. В най-простия случай Y_i^{theo} е сума от k некорелиращи Лоренцови линии с различни интензитети и ширини

$$Y_i^{\text{theo}} = Y_{\text{base line}}^{\text{theo}} - \sum_{j=1}^k \frac{W_k}{\left(E_k - \frac{v_i}{c} E_0\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_k}{2}\right)^2}, \quad (\text{II.8.2})$$

където $Y_{\text{base line}}^{\text{theo}}$ е броят импулси далеч от резонансното поглъщане. В конкретните компютърни програми са използвани различни минимизиращи процедури. Ние използвахме при обработката на спектрите основно три програми. Програмата MOSSFIT е разработена от колегите д-р В. Ангелов и д-р Л. Цанков и представлява усъвършенствана версия на вече съществуваща програма. Тя обработва и представя експерименталния Мьосбауеров спектър като суперпозиция от лоренцови линии с различни позиции, ширини и интензитети. Съществен недостатък е отсъствието на възможност за обработка на сложни спектри с разпределение на сфръхфините параметри по стойности. Програмата NORMOS е комерсиален продукт, разработен от д-р Бранд [20]. Софтуерът VINDA е разработен от д-р Х. Гунлагсон и се разпространява свободно без заплащане. Последните две програми имат много големи възможности за обработка на сложни Мьосбауерови спектри с разпределение на сфръхфините параметри по стойности или с използване на спинхамилтонианов формализъм.

II.9. Други експериментални методи

Бяха проведени в малък обем гама-спектроскопични измервания. Остатъчната активност на много стари Мьосбауерови източници беше измерена с полупроводников детектор от свръхчист германий на фирмата ORTEC. Детекторът има относителна ефективност 33.1% и разделителна способност по енергии за линията с енергия 1332.5 keV на ^{60}Co около 1.7 keV.

За същите източници желязната концентрация, разпределението на желязото а също и елементният им състав бяха прецизно изследвани с помощта на рентгенофлуоресцентен анализ (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF analysis) с използване на сканиращ електронен микроскоп с микроанализатор

LYRA I XMU и детектор Quantity 455, X-Flash 5010300 на фирмата BRUKER. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 127 eV.

При изследването на метеоритни и псевдометеоритни проби желязната концентрация и елементният състав бяха изследвани отново с рентгенофлуоресцентен анализ с използване на сканиращ електронен микроскоп с микроанализатор JEOL Superprobe 733 с детектор от Si(Li) на фирмата ORTEC 7986-P30. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 165 eV.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

III.1. Определяне на фактора на Лемб–Мьосбауер и динамичните характеристики на кристалната решетка за монокристали на някои нитропрусици [A2]

За първи път дългоживущите индуцирани молекулни състояния (MSI и MSII) са наблюдавани в натриевия нитропрурид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP) [22]. Те се получават посредством облъчване на монокристал при ниска температура с лазерна светлина с определена дължина на вълната, като при това цветът на кристала се променя. За тях са характерни следните важни свойства:

1) Преходи към новите състояния (заселване или популация на тези състояния) могат да се осъществяват посредством облъчване със светлина. Ако се цели постигането на максималната възможна популация, облъчването трябва да се проведе с линейно поляризирана светлина и равнината на поляризация трябва да бъде специфично ориентирана спрямо кристалографските оси. Популация не може да бъде постигната с просто понижение на температурата.

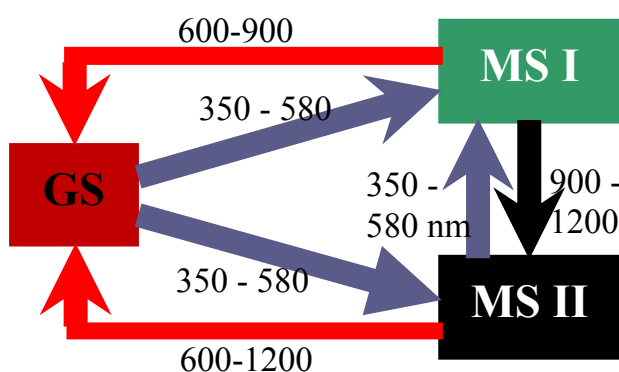
2) Времето на живот на MSI и MSII е практически безкрайно при температури под определена граница – съответно около 140 K за MSII и 200 K за MSI. Над тези критични температури състоянията се разпадат с преход към основното състояние GS.

3) Досега не са наблюдавани кристални структурни трансформации, предизвикани от преходите, така че те могат да бъдат осъществявани многократно в права и обратна посока.

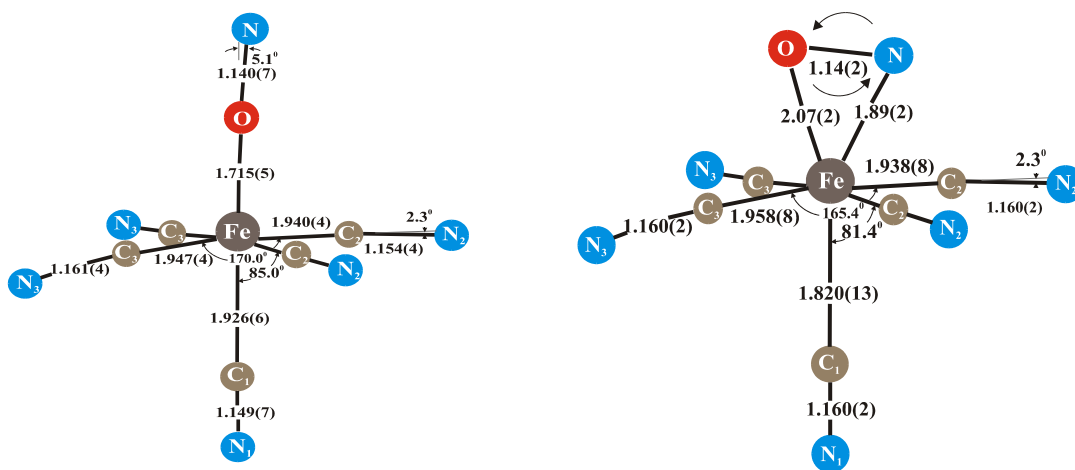
4) Популационният процес има характер на насищане в зависимост от използваното лъчение. При подходящо направление на равнината на поляризация на светлината могат да бъдат заселени до 47–50% от молекулите в MSI и до 10–12% в MSII.

Налице са всички признаци, че могат да бъдат открити нови материали с температури на разпадане, близки до стайната температура и че тези контролирани и обратими светлинно-индуцирани промени на материалите могат да бъдат използвани за записване на оптична информация с изключително висока плътност. Структурните молекулни промени, свързани със състоянията MSI и MSII бяха често обект на дискусии през последните години. Например MSI е описано с връзка

Fe–O–N по главната ос, противоположна на Fe–N–O в основното състояние, фиг. III.1.2. За MSII се предполага странично (side-on) свързване на NO групата към желязния атом [23]. Тези предложения за обясняване на експерименталните резултати не са широко приети, защото при други изследвания [24] не могат да се направят същите изводи. Проблемът остава голямо предизвикателство за бъдещи изследвания. Резюме на всички проучвания върху фотохроматичните ефекти и физическата същност на състоянията MSI и MSII, осъществени с резонансни методи, могат да бъдат намерени в [25]. Кратък преглед на всички изследвания, резултати и нерешени въпроси е направен в [26].



Фиг. III.1.1. Индуциране на преходи между състоянията с лазерна светлина.



Фиг. III.1.2. Схематично представяне на предложената структура на възбудените състояния на нитропрусидния йон. (ляво) в състояние MSI кислородният и азотният атом променят положението си в Fe–N–O-връзката; (дясно) за MSII е характерно странично свързване на NO-групата с желязния йон.

Някои нови нитропрусиди – $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (GuNP),
 $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BaNP) и $\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(LiNP), достъпни под формата на монокристали, са подходящи за изучаване на физическата природа на MSI и MSII. Всички Мьосбауерови параметри на първите два нитропрусида са известни от измервания при стайна температура: GuNP в [27] и BaNP в [28]. Експериментите по заселването на MSI и MSII обикновено се провеждат при 77 К.

Изходният материал за експериментите по израстване на монокристали беше получен след двойна катионно-обменна реакция с натриев нитропрусид според обяснението в [29]. Чрез бавно изпаряване на наситени водни разтвори при температура от около 305 К израстват тъмночервени добре оформени кристали с размери от по няколко сантиметра. За измерванията бяха използвани а, b, и с срезове с дебелина от порядъка на 240÷500 μm . Високата стойност на масовия коефициент на поглъщане в BaNP и перфектната цепимост на кристала в определени кристалографски направления наложи най-тънкия кристал от 240 μm да бъде приготвен и залепен върху плексигласова пластина с дебелина 1 mm. Всички спектри бяха набрани със спектрометър, работещ в режим на постоянно ускорение и източник ^{57}Co [Rh] с приблизителна активност от 20 mCi. Изомерното отместване е отнесено спрямо стандарта $\alpha\text{-Fe}$ при стайна температура. Температурно зависимите измервания бяха проведени с помощта на криостат с постоянен охлаждащ поток от азотни пари на фирмата Oxford Instruments. Температурата на пробата се поддържаше стабилно в интервал ± 0.2 К.

В случай на монокристал линиите на поглъщане на квадруполния дублет са с поляризационно зависими сечения за ядрената резонансна абсорбция. Сечението зависи от посоката на вълновия вектор на гама-квантите k_γ и от тяхната поляризация в координатната система, свързана с главните оси на тензора на електричния градиент. Те образуват матрица 2×2

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}.$$

Недиагоналните елементи σ_{12} и σ_{21} описват завъртане на равнината на поляризацията и други ефекти на оптична активност на средата, а диагоналните – поглъщане на лъчението с поляризация по двата поляризационни вектора.

Четири парциални сечения могат да бъдат изчислени за всяко направление в изучавания кристал според аналитичните изрази, дадени в [27]. За нашите цели

беше използван специално разработеният за такава задача компютърен код от д-р Венелин Ангелов.

Ако са известни стойностите на фактора на Лемб–Мьосбауер f'_{RT} при стайна температура и експериментално са определени нормализираните площи на линиите S_{RT} при стайна и S_T при произволна температура T , може да се определи f' при температура T посредством числено решаване на уравнението

$$\frac{S_{RT}}{S_T} = \frac{\sum_{i,j=1}^2 t_{RT_{ij}} \cdot \exp(-t_{RT_{ij}} / 2) \cdot [I_0(t_{RT_{ij}} / 2) + I_1(t_{RT_{ij}} / 2)]}{\sum_{i,j=1}^2 t_{T_{ij}} \cdot \exp(-t_{T_{ij}} / 2) \cdot [I_0(t_{T_{ij}} / 2) + I_1(t_{T_{ij}} / 2)]}, \quad t_{ij} = n a \sigma_{ij} f', \quad n = \frac{d N_A \rho}{A},$$

(III.1.1)

където с t_T са означени парциалните ефективни дебелини при температура T , n е броят на железните ядра в резонансния абсорбер за единица площ, а A е молекулярната маса. I_0 и I_1 са модифицираните Беселови функции от първи и втори ред. По този начин посредством собствено изграден компютърен код беше определена вероятността за безоткатна абсорбция f' по главните кристалографски направления за трите нитропрусида SNP, BaNP и GuNP, като при това бяха отчетени поляризационните ефекти и ефектите на насищане.

При средно време на живот на възбуденото ниво на Мьосбауеровия изотоп, което е по-голямо от характерните честоти на вибрации на атома, средното отместване на ядрото от равновесното му положение $\langle x \rangle$ и средната скорост $\langle v \rangle$ са с ефективна стойност нула. Това обаче не е изпълнено за средноквадратичните им величини. От хармоничната теория за динамиката на кристалите и $f = \exp(-k_\gamma^2 \langle x^2 \rangle)$ може да бъде намерено средно-квадратичното отместване на ядрото $\langle x^2 \rangle$ по направлението на вълновия вектор \mathbf{k}_γ . Като следствие от теорията на ефекта на Доплер от втори порядък, вторият температурно зависим параметър $\langle v^2 \rangle$ – средно-квадратичната скорост, може да бъде получен от скоростта на източника при резонанс, $V_0 = \delta_0 - \langle v^2 \rangle / 2c$. Тук δ_0 е изомерното отместване, което съществува между избрания стандарт и абсорбера при идеализираните

условия – липса на движение на ядрото, c е скоростта на светлината. Добре е да се отбележи, че докато $\langle x^2 \rangle$ зависи от посоката, $\langle v^2 \rangle$ е осреднено по всички направления и има само една стойност.

Реалното описание на посочените величини е сложна задача. Една добра теоретична интерпретация е дадена от Хаусли и Хес [30], където са получени равенствата

$$\begin{aligned} \langle v_j^2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \sum_j \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1} \right] b_{ji}^2 \omega_j , \\ \langle x_j^2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \sum_j \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1} \right] \frac{b_{ji}^2}{\omega_j} . \end{aligned} \quad (\text{III.1.2})$$

В изразите m е масата на железния атом, T е температурата, k_B е константата на Болцман, ω_j е j -тата нормална вибрационна честота, \hbar е редуцираната константа на Планк, а параметрите b_{ji} зависят от силовите константи, свързващи атома с неговите съседни. Анализът на тези функции показва, че при високи температури те имат асимптоти, които пресичат координатната система в началото, а в точката $T=0$ допирателната е успоредна на абсцисата. Ако за краткост се означи

$$\omega_j(n) = \left[\sum_i b_{ji} \omega_i^n \right]^{1/n} , \text{ получените изрази за границите са}$$

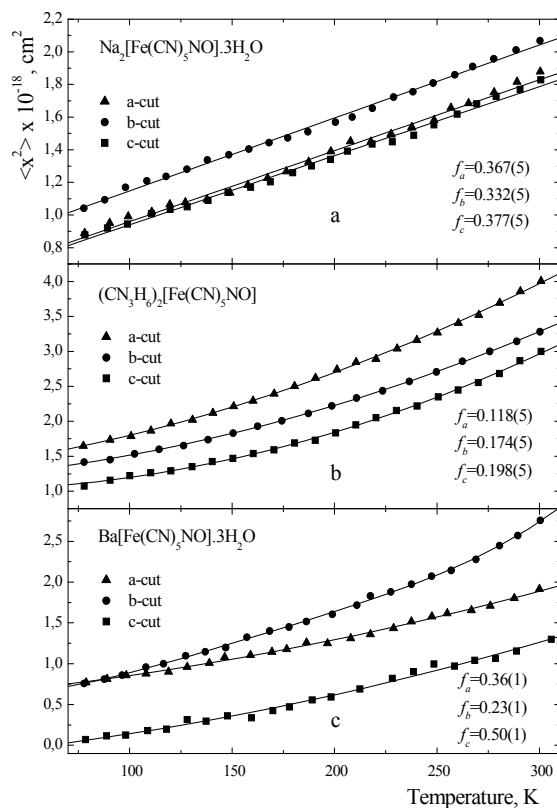
$$\langle v^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} = \frac{3k_B T}{m} , \quad \langle x_j^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} = \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\omega_j^2(-2)} ; \quad (\text{III.1.3})$$

$$\langle v_j^2 \rangle_{T \rightarrow 0} = \frac{\hbar}{2m} \omega_j(1) , \quad \langle x_j^2 \rangle_{T \rightarrow 0} = \frac{\hbar}{2m} \frac{1}{\omega_j(-1)} .$$

Честотните спектри на твърдите тела са често неизвестни, затова изразите (III.1.2) е необходимо да бъдат апроксимирани, подходящи за което са моделите на Айнщайн и Дебай. Ако θ_E и θ_D са съответните характеристични температури, последната операция води до следните изрази:

$$\begin{aligned}
 \langle v^2 \rangle &= \frac{3k_B\theta_E}{m} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right], \\
 \langle x_j^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{k_B m \theta_E} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right], \\
 \langle v^2 \rangle &= \frac{9\hbar}{\omega_0^3 m} \int_0^{\omega_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \omega^3 d\omega = \frac{9k_B\theta_D}{m} \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \\
 \langle x_j^2 \rangle &= \frac{3\hbar}{\omega_0^3 m} \int_0^{\omega_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \omega d\omega = \frac{3\hbar^2}{k_B m \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right].
 \end{aligned} \tag{III.1.4}$$

В нашата работа бяха проведени температурно зависими измервания на всички Мьосбауерови параметри с монокристални а, b и с срезове. Фигура III.1.1 представя необработени резултати за $\langle x^2 \rangle$ (поляризационни ефекти и ефект на насищане, и двата в рамките на 5÷10%, не са взети под внимание). Ако хармоничната теория е приложима, асимптотата към линията при големи T би пресичала координатната графика в началото. Само SNP показва приблизително линейно намаляване на $\langle x^2 \rangle$. При GuNP промените не са линейни и следователно наблюдаваната при стайна температура вибрационна анизотропия се променя с намаляването на температурата, като отслабва, но се запазва и при 77 К. Започвайки от три съвсем различни стойности на фактора на Лемб–Мьосбауер при стайна температура за ВаNP, вибрационната анизотропия става аксиално симетрична само с две стойности за фактора на Лемб–Мьосбауер при 77 К. Подобно поведение показва нискотемпературна анхармоничност в твърдото тяло. Определените стойности на средно-квадратичните отмествания на ядрото при ниски температури са по-високи от очакваните. Наблюдаваните зависимости като цяло имат по-ниска чувствителност към температурата от очакваната в хармоничната апроксимация на динамиката на решетката.



Фиг. III.1.1. Необработени резултати (поляризационните ефекти и ефектите на самонасищане не са взети под внимание) за $\langle x^2 \rangle$ в изследванията на нитропрусидни монокристални срезове. Дадени са стойностите на фактора на Лемб–Мьосбауер при стайна температура.

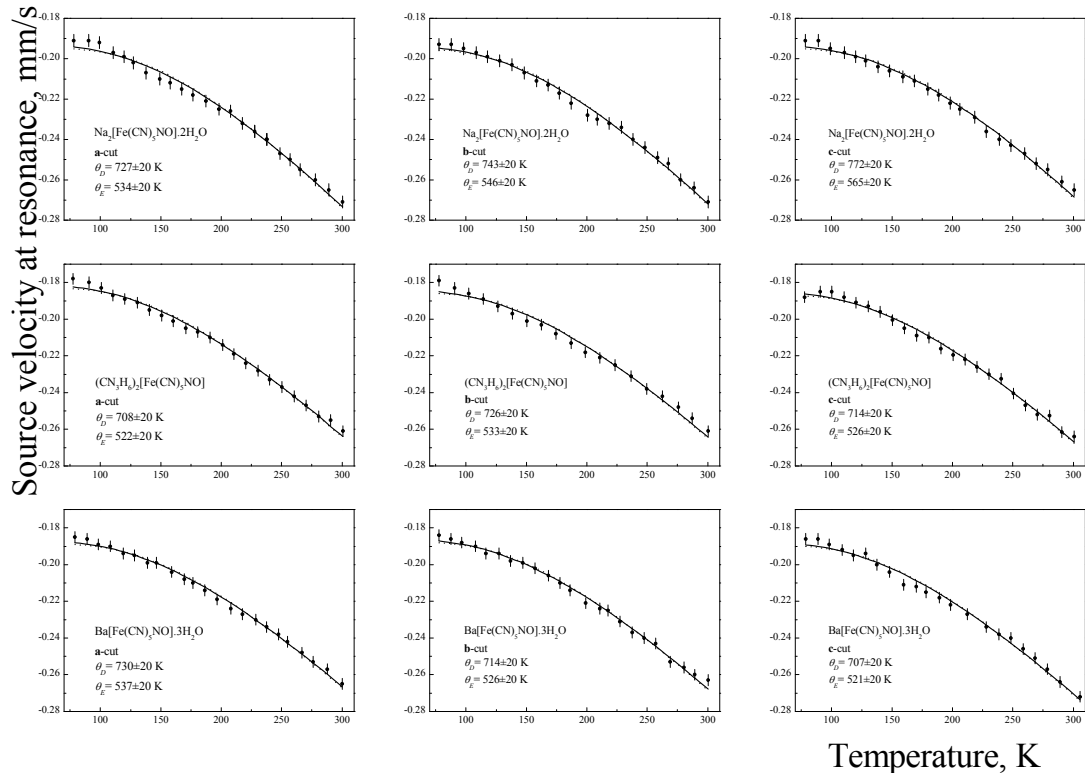
Таблица III.1.1. Характеристични температури θ_D и θ_E , получени от $\langle x^2 \rangle$ при използване на твърдотелните модели на Дебай и Айнщайн. Приведена е неопределеността в рамките на едно стандартно отклонение.

Crystal direction → ↓Crystal	a- axis	b- axis	c- axis
SNP			
θ_D	203±3	189±3	205±3
θ_E	117±2	109±2	118±2
GuNP			
θ_D	142±3	157±3	166±3
θ_E	82±2	91±2	96±2
BaNP			
θ_D	208±3	180±3	280±3
θ_E	120±2	104±2	161±2

След корекции за поляризационни ефекти и ефекти на насищане стойностите на $\langle x^2 \rangle$ като функция от температурата за всяко направление на нитропрусидните монокристали бяха фитирани с моделните апроксимации на Дебай и Айнщайн. Бяха използвани теорията и изчислителните методи, описани по-горе. Изчислените характеристични температури θ_D и θ_E са обобщени в таблица III.1.1.

От втория температурно-зависим параметър $\langle v^2 \rangle$ бяха получени напълно различни стойности за характеристичните температури θ_D и θ_E . На фигура III.1.2 са представени за всички главни кристалографски направления на нитропрусидите най-точните апроксимации от моделите на Дебай и Айнщайн и числените стойности на характеристичните температури, както и зависимостта на скоростта на източника при резонанс V_0 от температурата. Получените температури за моделите на Дебай (700÷750 K) и Айнщайн (500÷550 K) се различават силно помежду си. Самите те са различни от съответните, получени от стойностите на $\langle x^2 \rangle$ (таблица III.1.1). Основната тенденция в поведението на характеристичните температури показва, че θ_D и θ_E , получени от $\langle x^2 \rangle$, са винаги много по-ниски от същите, получени от данните за $\langle v^2 \rangle$. Обяснението се основава на съществуването на две области на вибрационни честоти: нискоенергетични акустични решетъчни вибрации с енергия до 30 meV, които въздействат по-силно на стойностите на $\langle x^2 \rangle$ и високоенергетични оптични молекулни вибрации с енергия в областта 60÷100 meV, от които зависят силно стойностите на $\langle v^2 \rangle$ (равенства III.1.2). Тази вибрационна специфика е силна при железните комплекси и показва, че моделите на Айнщайн и Дебай не са приложими за нитропрусидите, т. е. резултатите, получени въз основата на тези модели трябва да бъдат приемани с известни резерви. Почти същите заключения са направени в [31] за случай на прахови проби на SNP и други железни комплекси. От средните стойности на доплеровото отместване от втори порядък между 77 K и 293 K най-добро съответствие бе получено при откатна ефективна маса от 138 g/mol, което, както се очаква, е близко

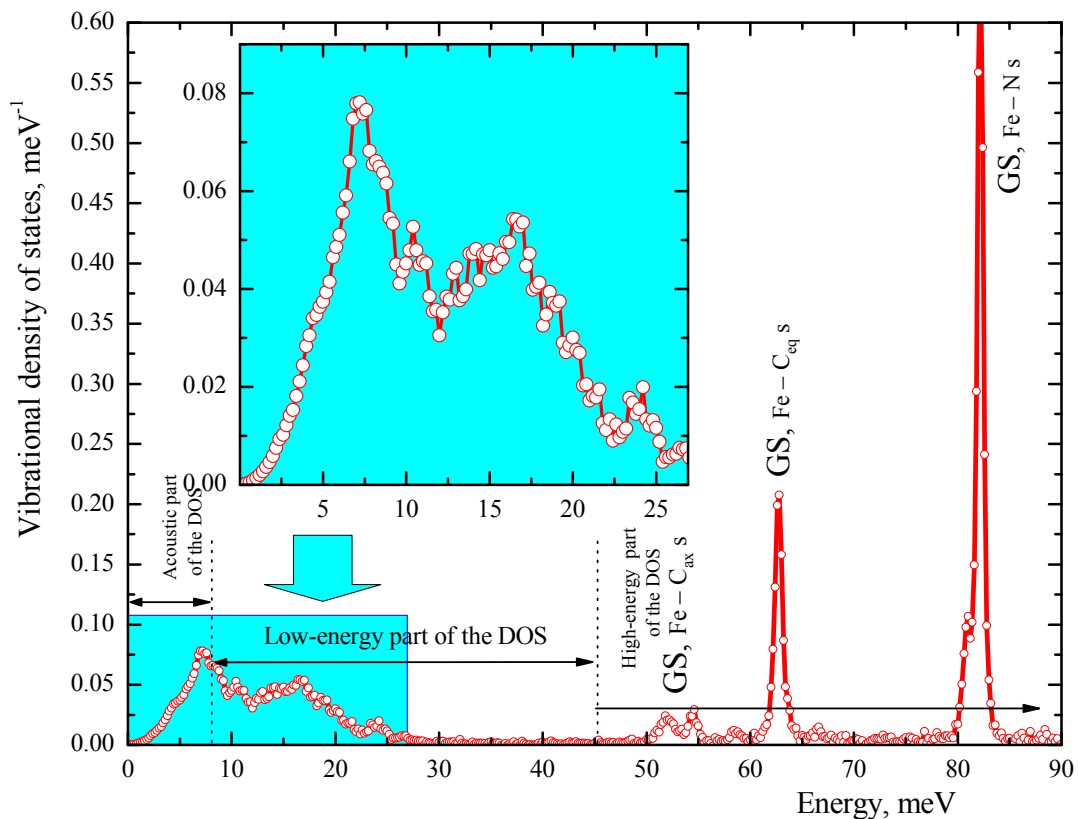
до сумарната маса 131 g/mol на желязния атом и първите му съседни – пет въглеродни и един азотен атом.



Фиг. III.1.2. Температурна зависимост на скоростта при резонанс V_0 за всички изследвани нитропрусиди и главни кристалографски направления, най-добрите приближения с моделите на Дебай (непрекъснатата линия) и Айнщайн (прекъснатата линия) и числените стойности на характеристичните температури θ_D и θ_E .

Таблица III.1.2. Стойности на фактора на Лемб–Мьосбауер f'_{LM} при температура 77 K. Неопределеностите, представени в скобите, са в рамките на едно стандартно отклонение.

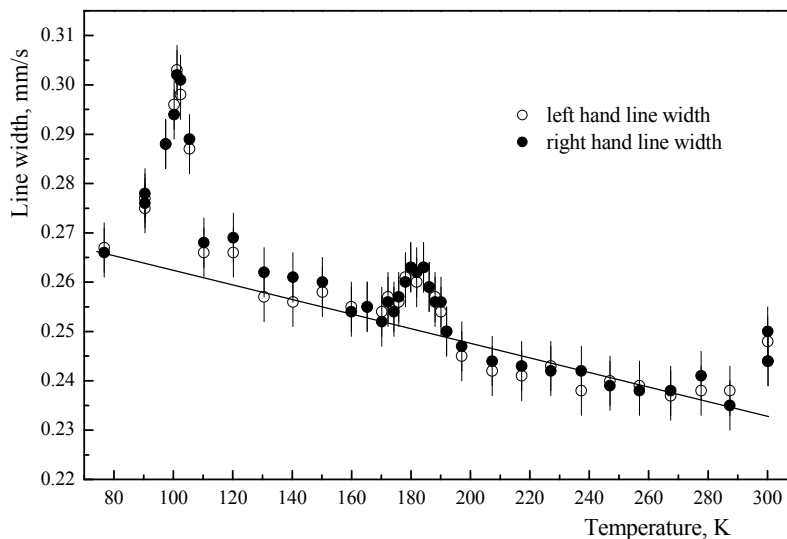
Кристалографско направление→ ↓ f'_{LM} factor	a-axis	b-axis	c-axis
SNP	0.71(1)	0.66(1)	0.70(1)
GuNP	0.53(1)	0.59(1)	0.65(1)
BaNP	0.75(1)	0.77(1)	0.94(1)



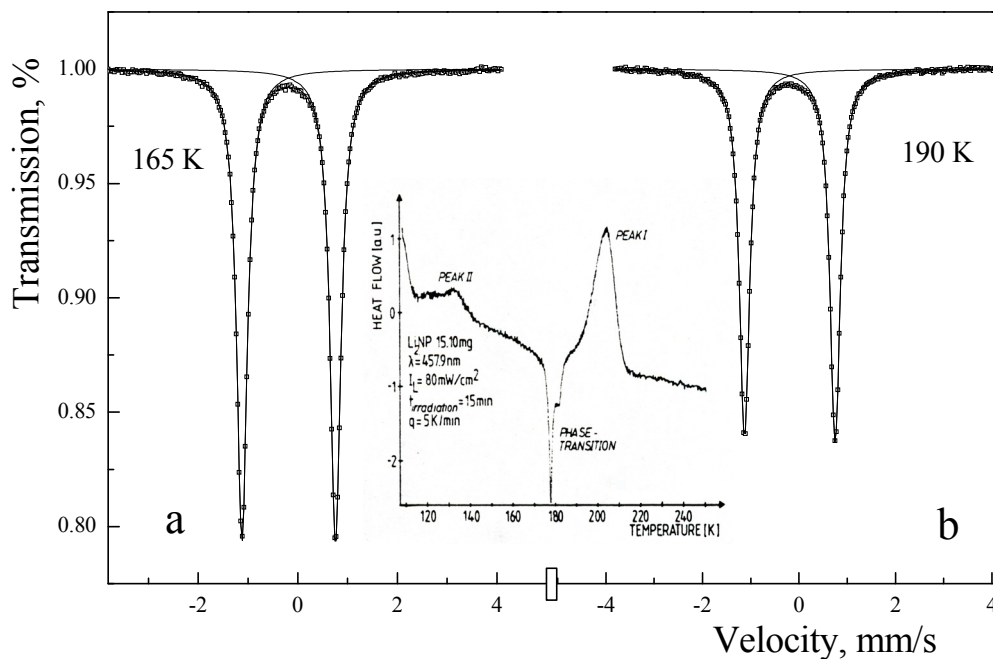
Фиг. III.1.3. Спектър на фононните трептения, получен с монокристална проба от SNP при нееластично разсейване на синхротронно лъчение. Маркирани са три области на вибрационни честоти. Нискоенергетични акустични решетъчни вибрации с енергия до 8 meV. Нискоенергетична част на вибрационния спектър до 45 meV. Частта от спектъра до 27 meV е показана още един път увеличено. Високоенергетични оптични молекулни вибрации с енергия в областта 45÷90 meV. Индексирани са основните вибрационни моди. Адаптирано от [32].

Получените стойности на вероятностите за безоткатно поглъщане f'_{LM} при температура 77 K са обобщени в таблица III.1.2. Както се очаква [33], за нитропрусидите с неорганични катиони (Na, Ba) факторът f'_{LM} за всички главни кристални направления при 77 K (таблица III.1.2) има около два пъти по-висока стойност в сравнение със същата при стайна температура, фиг. III.1.1. За GuNP факторите на Лемб–Мьосбауер са около 3 пъти по-високи. Определените стойности на фактора на Лемб–Мьосбауер ще бъдат използвани за прецизни изследвания на заселеността на новооткритите състояния MSI и MSII.

Същата температурно зависима серия от измервания беше проведена и с литиев нитропрурид, LiNP. Този нитропрурид е химически нестабилен, хидрофобен и при стайна температура губи кристализационната си вода. Той беше също изследван, но под формата на поликристална прахова проба с неопределено съдържание на кристализационна вода. При LiNP наблюдавахме два фазови прехода между стайна температура и температурата на кипене на течния азот. На фиг. III.1.4. са представени резултатите от измерването на ширините на двете линии на квадруполния дублет. Те са много чувствителен параметър и при температурите на фазовите преходи нарастват. Преходът при около 178 К е известен от диференциално сканиращи калориметрични измервания [34]. Ние наблюдавахме и още един фазов преход при по-ниска температура от около 102 К. Правата линия на фиг. III.1.4. показва приблизителното линейно нарастване на ширината на линиите при понижението на температурата, дължащо се на нарастването на f'_{LM} -фактора, а следователно и на ефективната дебелина на пробата. Измерените ширини при 300 К са изключени при фитирането, защото при тази температура поликристалната проба със сигурност е променила съдържанието си на кристализационна вода. При ниски температури хидрофобните процеси са силно потиснати и въпреки, че точното количество на кристализационната вода не е известно, то остава постоянно.

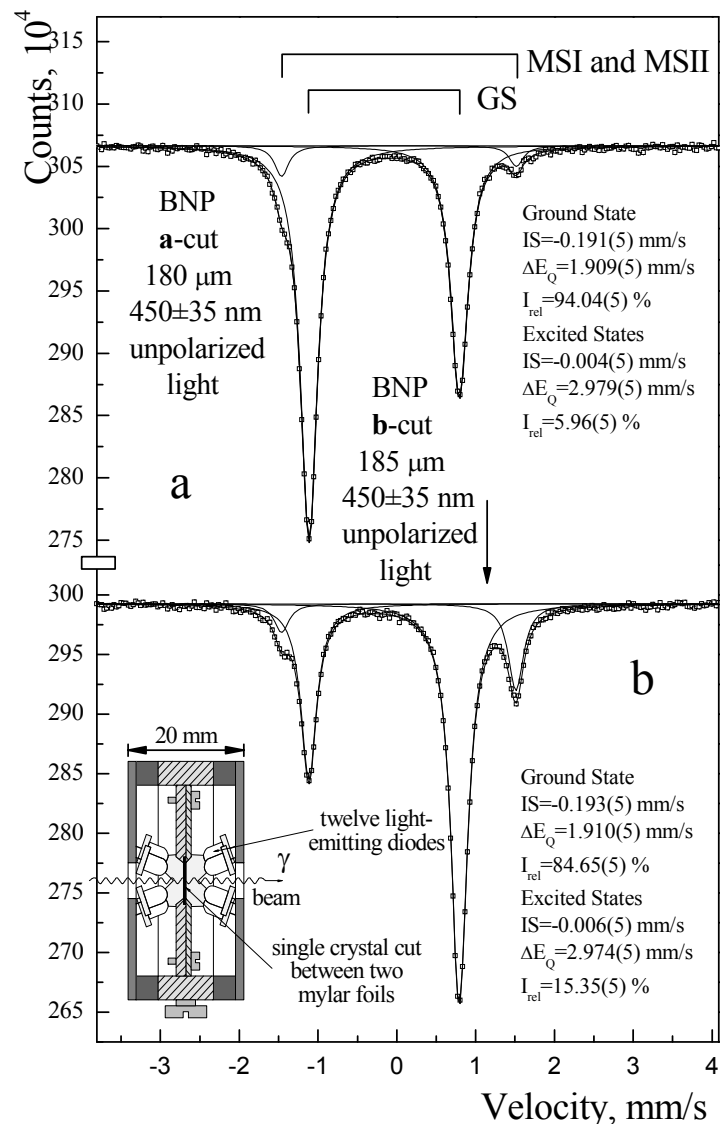


Фиг. III.1.4. Зависимост на ширините на линиите на квадруполния дублет на LiNP от температурата. Наблюдават се два фазови прехода при около 102 и 180 К. Ширините, измерени при 300 К, се отличават поради промяна на количеството кристализационна вода при стайна температура, хидрофобен ефект.



Фиг. III.1.5. Мьосбауерови спектри на LiNP, получени при указаните температури съответно над и под температурата на втория фазов преход около 178 K. Показани са също резултати от диференциално сканираща калориметрия с наблюдаваните екзоефекти от разпадането на метастабилните състояния MSII при около 133 K и MSI при около 204 K, както и ендоефектът от фазовия преход при 178 K. Резултатите от калориметричните измервания са адаптирани от [34].

На фиг. III.1.5. са показани примерни спектри, получени с поликристална проба от LiNP. Спектрите са с много висок Мьосбауеров ефект, тесни линии на квадруполния дублет и ниско поглъщане на Мьосбауеровото лъчение с енергия 14.4 keV. Въпреки обсъдените експериментални трудности при работата с LiNP, той може да бъде много полезен за изучаването на новооткритите състояния MSII и MSI. Популираните метастабилни състояния в кристалната структура при 77 K ще претърпят фазов преход при около 102 K, състоянието MSII ще се разпадне при 133 K в друга кристална структура и отново след втори фазов преход близо до 178 K до състоянието MSI, то ще се разпадне при около 204 K в трета кристална структура. Експеримент от този тип може да даде нова информация за влиянието на типа на кристалната структура върху съществуването и популацията на метастабилни състояния в нитропрусиди.



Фиг. III.1.6. Мьосбауерови спектри на монокристални а и б срезове от бариев нитропрусид, популирани с метастабилните състояния MSI и MSII. Приведени са Мьосбауеровите параметри на новите състояния, както и тези на основното състояние GS. Схематично е представена и миниатюрната клетка с 12 светлинно-емитиращи диоди, с която е проведено популирането. Както облъчването, така и измерването на спектрите е проведено при 77 К.

На фиг. III.1.6. са представени първите непубликувани резултати по популирането на метастабилните състояния MSI и MSII в монокристални срезове от бариев нитропрусид. За тези експерименти беше разработена една много проста и евтина система с 12 светлинно-емитиращи диоди, които излъчват на дължина на вълната около 450 nm. Новите образци от тези диоди са доста интензивен източник

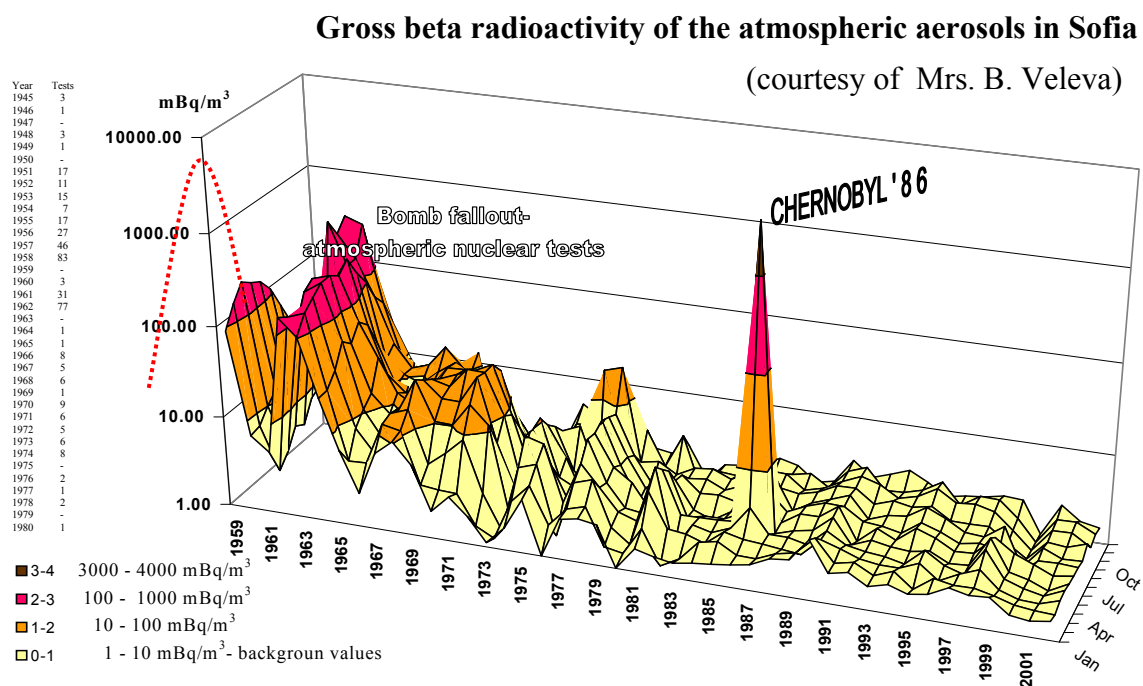
на светлина, като за някои дължини тя достига 15 cd. Тази система за облъчване на пробите със светлина осигурява около 50÷100 mW светлинна мощност, която е съизмерима с лазерната, работи при ниски температури 77 К, а както беше проверено по-късно, и при хелиеви температури от 4.2 К. Единственият недостатък на тази процедура е, че светлината не е поляризирана, което е пречка за достигане на максималната възможна популация. Клетката дава идеална възможност да се провери бързо и без използване на скъпата лазерна техника дали изследваното съединение изобщо е популяризуемо и перспективно за следващи по-прецизни експерименти с лазерни монохроматични източници на поляризирана светлина. Резултатите от фиг. III.1.6. еднозначно показват, че бариевият нитропрусид е изключително перспективен за изследване на фотохроматичните ефекти в нитропрусиди. Без особени трудности за b-срез повече от 15% от молекулите бяха заселени в новите метастабилни състояния. Нека обърнем внимание и на факта, че отношението на интензитетите на дясната към лявата линия за случая на b-срез е много близко до теоретичното 3:1, а за a-срез – близко до теоретичното 3:5 (относителните интензитети на линиите на квадруполния дублет бяха обсъдени в раздел I.2.2.), което показва, че градиентът на електричното поле има едно или две направления, които са с много близка ориентация по посока на b-кристалографската ос [28].

III.2. Мьосбауерови изследвания на въздушни филтри, взети след Чернобилския инцидент [A1]

По време на Чернобилския инцидент (26.05.1986(събота), 01:23 местно време), около 50 тона реакторно гориво, смесено с големи количества материали от конструкцията, се разрушава, изпарява и вдига във високите слоеве на атмосферата, като впоследствие се разнася над цяла Европа. Гама-спектроскопични измервания в реално време (in situ) показват, че големи количества нуклиди с реакторен произход са утаени върху тревните площи и просмукани в почвата, а също така се откриват и във въздуха посредством използване на въздушни филтри. В различните страни от Европа радиоактивните отлагания (fallout) стават по различно време. В България те са детектирани на 1.05.1986, практически по време на тяхното отлагане. Изследванията върху вида и количеството им започва почти веднага в рамките на оперативните възможности, на 2.05.1986 година. Голяма група от сътрудници на

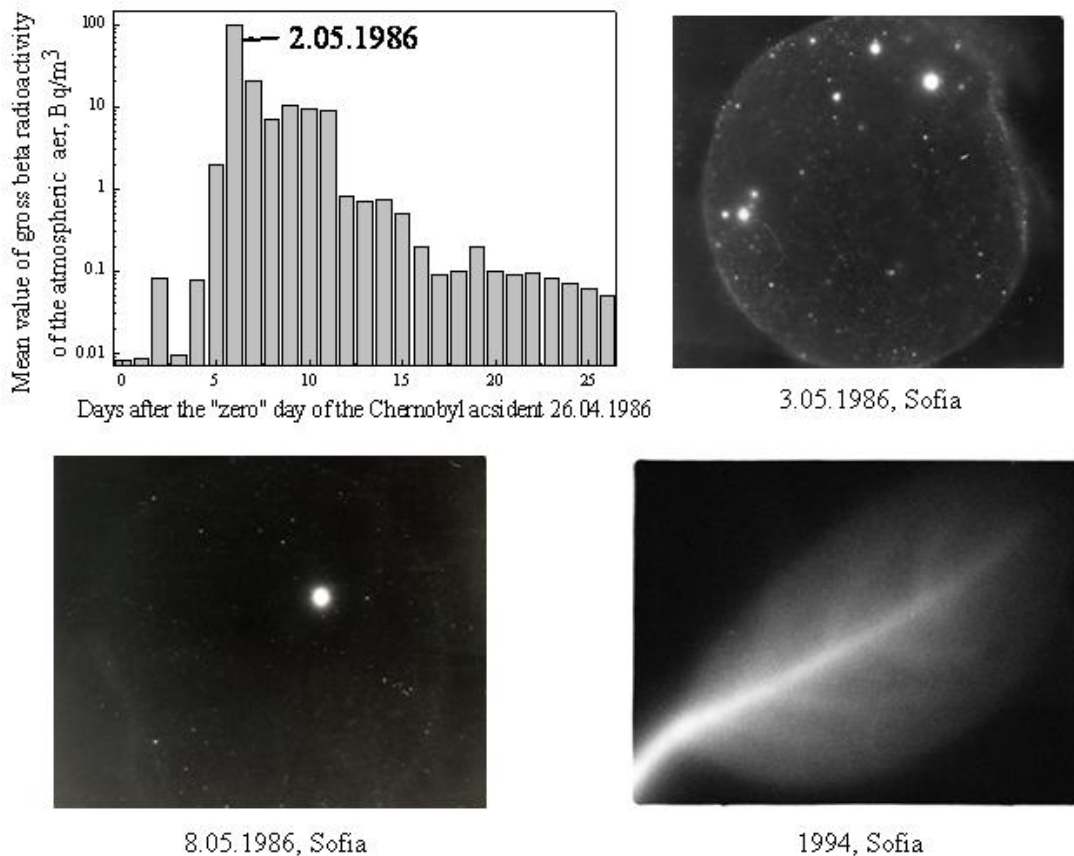
катедрите по Атомна физика и Ядрена техника и ядрена енергетика изяснява вида и мащабите на радиационното замърсяване. Пълно запознаване с тематиката на изследванията и основните резултати може да се получи от заключителния доклад, изготвен от научен колектив по поръчка на тогавашния Комитет за използване на атомната енергия за мирни цели (КИАЕМЦ), сега Агенция за ядрено регулиране (АЯР), който е бил представен в Международната агенция по атомна енергия (International Atomic Energy Agency, IAEA), Виена като официален държавен документ [35].

Замърсявания с радиоактивни отлагания са известни в България още от времето, когато са провеждани изпитания на ядрено оръжие в атмосферата. Обща представа за мащабите на тези замърсявания и сравнението им с времето на Чернобилския инцидент може да бъде получена от резултатите, представени на фиг. III.2.1.



Фиг. III.2.1. Данни за общата бета радиоактивност на атмосферните аерозоли във въздуха над София. Четиридесетгодишният интервал покрива и времето с интензивни ядрени опити в атмосферата. Таблицата вляво показва годишния брой само на проведените в атмосферата ядрени тестове. На фигурата ясно се очертават максимуми. Пикът около 1958 г. е свързан с интензивни изпитания в Съединените щати, около 1962 г. са проведени опити в тогавашния СССР, около 1969 г. – от Англия и Франция и по-късно, около 1977, в Китай. Чернобилският максимум силно се откроява.

На фиг. III.2.2 са дадени някои от основните резултати, описващи началото на отлаганията и динамиката на тяхното изменение, както и наблюдаваните два типа замърсявания: с хомогенна радиоактивност и с дискретни “горещи” частици.

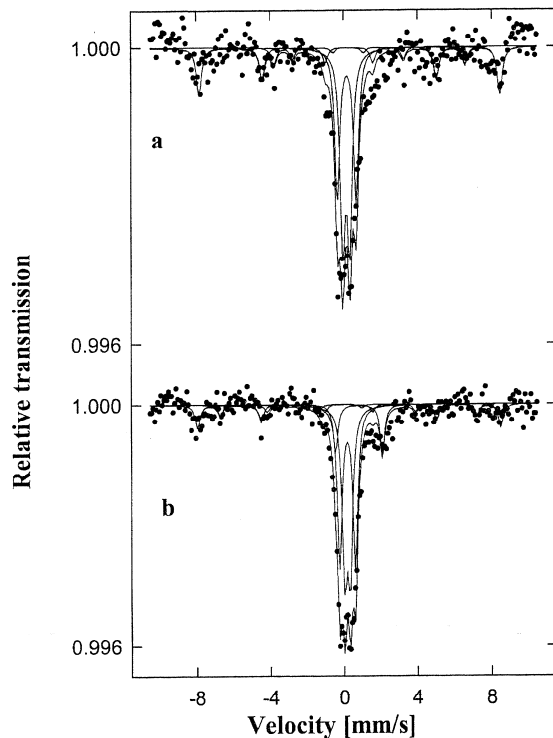


Фиг. III.2.2. (горе ляво) Данни за общата бета активност на въздуха в България след Чернобилската авария, усреднени по пет национални пункта. Хистограмата е представителна за територията на цялата страна. За същия период от време в отделните градове се наблюдават силни осцилации; (горе дясно, долу ляво) Дадени са автордиограми, получени от въздушни филтри. Ярките точки са от частици с размери от порядъка на микрометри и много висока специфична активност – т. нар. “горещи” частици; (долу дясно) Автордиограмата от листо на дърво, израснало в полите на Витоша върху почва, замърсена с ⁹⁰Sr показва, че Чернобилските замърсявания не са единствените на територията на България. Адаптирано от [35] и непубликувани данни.

Фамилията Копцевич (Kopcewicz) първи показаха, че Мьосбауеровата спектроскопия успешно може да се използва за изследване на желязосъдържащите аерозоли и техните свойства, както и за определяне на съдържанието им в атмосферния въздух. Концентрацията на желязосъдържащи минерали в земната

кора е висока. При процесите на изветряне голямо количество от тях под формата на ултрадисперсни частици от железни окиси, оксихидроокиси и желязосъдържащи глинести и силикатни материали се изнася в тропосферата. Тези компоненти могат да бъдат пренесени от ветровете на големи разстояния. Други източници на замърсяване на атмосферата с желязо-съдържащи аерозоли, които могат драстично да изменят концентрацията на желязо във въздуха в някои райони, са индустриалните центрове. Голям принос в замърсяванията могат да имат стоманодобивната индустрия, изгарянето на въглища за отопление и интензивното автомобилно движение. При специален подбор на пробата може да се детектира и желязо с извънземен произход в малки концентрации. Изпареният материал при навлизането на метеори в атмосферата кондензира, окислява се и формира ултрадисперсни частици. Счита се, че по време на ядрени опити в атмосферата, вследствие от протичането на ядрената реакция $^{56}\text{Fe}(n,\gamma)^{57}\text{Fe}$, се повишава концентрацията на ^{57}Fe в сравнение с естествената изотопна смес. Тези процеси са изследвани детайлно в поредица от работи на фамилията Копцевич [36]–[39]. В настоящата работа са представени някои наши Мьосбауерови изследвания на въздушни филтри от София, аналогични на проведените от фамилията Копцевич.

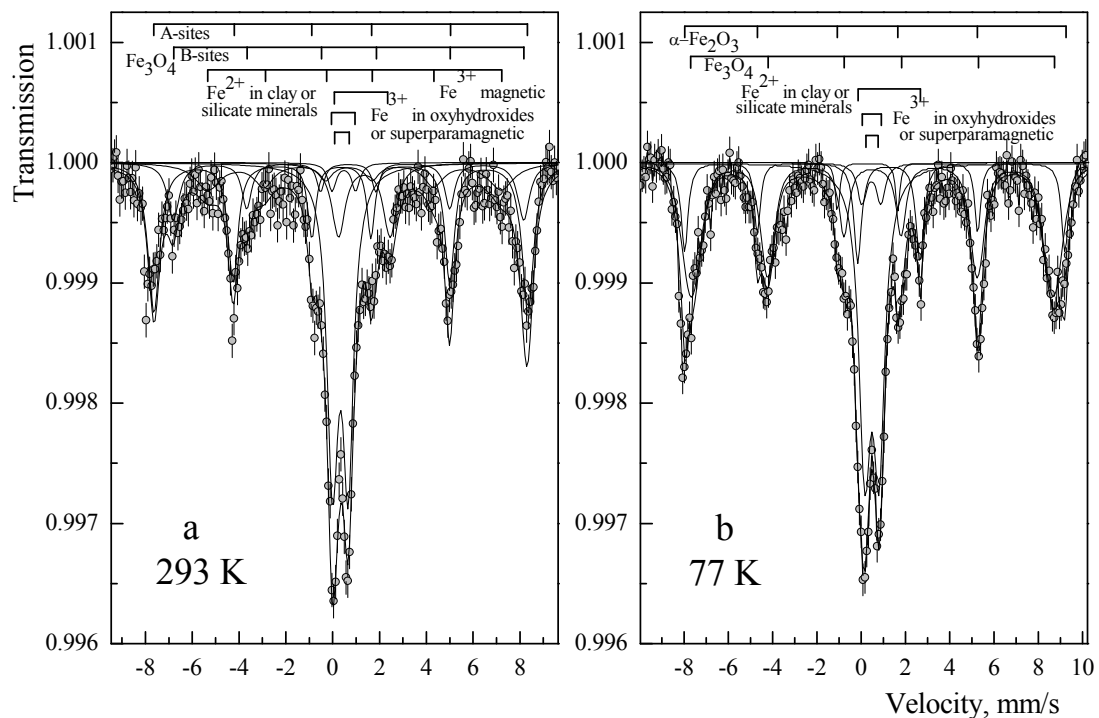
Предполага се, че по време на Чернобилската авария големи количества железни конструкционни материали са били разрушени, изпарени и частици от тях с различни размери са били смесени с радиоактивните замърсявания. Предполага се и увеличаване на концентрацията на ^{57}Fe вследствие от неутронната активация на материалите. Отново първи фамилията Копцевич обърна внимание на факта, че филтрите, получени по време на отлагането на замърсяванията, съдържат по-високи концентрации на железни окиси и оксихидроокиси, както и специфичен химичен състав (повече магнетит Fe_3O_4) в сравнение с филтри, акумулирани преди инцидента, фиг. III.2.3. Авторите твърдят, че са регистрирали и повишение на изотопната концентрация на ^{57}Fe спрямо същата в естествената изотопна смес [40]. Ние решихме да проверим тези основни заключения на базата на нови измервания, проведени с филтри от територията на София. Бяха проведени и няколко контролни измервания на филтри, получени години след аварията в дни, характерни със силно запрашена атмосфера (ветровити летни дни) и в дни с чиста атмосфера (зимни дни след обилен снеговалеж).



Фиг. III.2.3. Мьосбауерови спектри на аерозолни проби, получени във Варшава (a) преди и (b) след Чернобилския инцидент. Адаптирано от [40].

Ние разполагаме с части от филтри от времето на отлагане на основното замърсяване от 1.05.1986 до 5.05.1986, както и след това до 13.05.1986 година. Пробите са взети в лабораторията по Радиохимия на Химическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски” с цел следене на радиоактивността на въздуха в приземния атмосферен слой. Те представляват мембранни филтри, използвани по стандартна методика при подобни изследвания. Изпомпеното през тях количество въздух е известно. След пробовземането филтрите са пресовани под формата на таблетки и гама-спектрометрирани. От тези таблетки ние получихме части, които за целите на Мьосбауеровото измерване бяха разтворени в дихлорметан CH_2Cl_2 , равномерно разпределени в тънки слоеве и изсушени. Така бяха получени тънки абсорбери с повърхност 1.3 cm^2 и известна повърхностна плътност, около $80 \div 100 \text{ mg/cm}^2$. Измерванията бяха проведени при стайна температура и температурата на кипене на течния азот в традиционната геометрия на преминаване. Поради малките концентрации на желязо подобни измервания се извършват продължително време и изискват използването на източник с по-висока активност, в нашия случай $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$, 20 mCi. Количествени определяния на концентрацията на желязо бяха проведени по метода на площите,

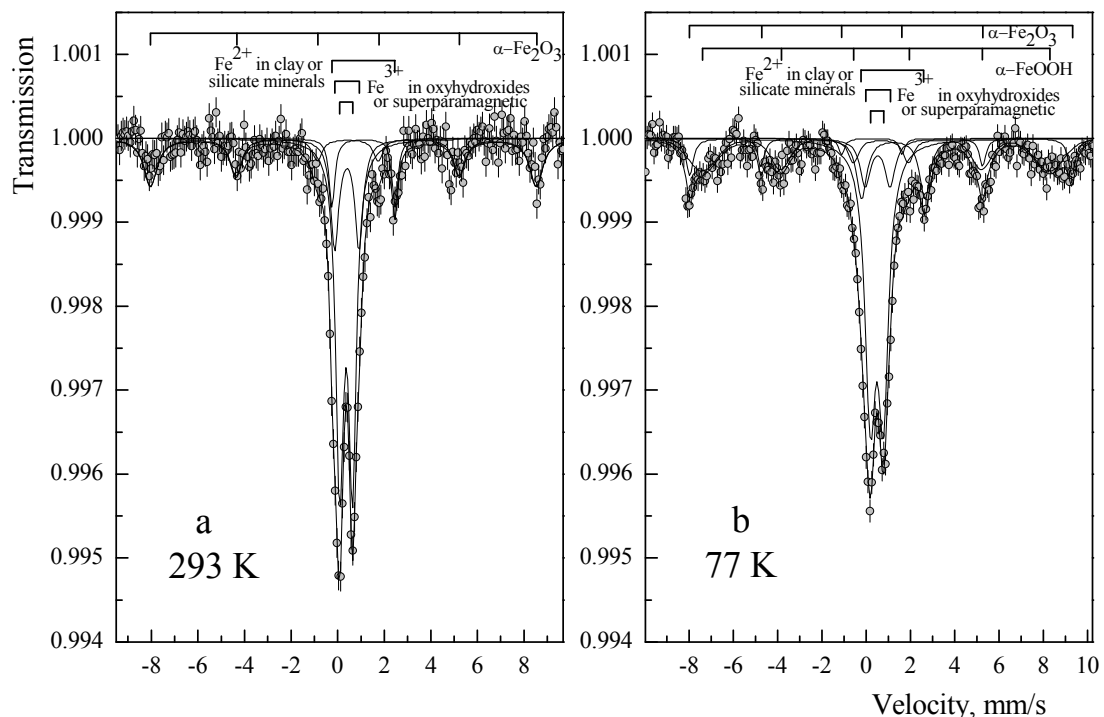
разработен от Хафемайстер и Брукс Шера [41]. В детайли методът е описан в Приложение 1.



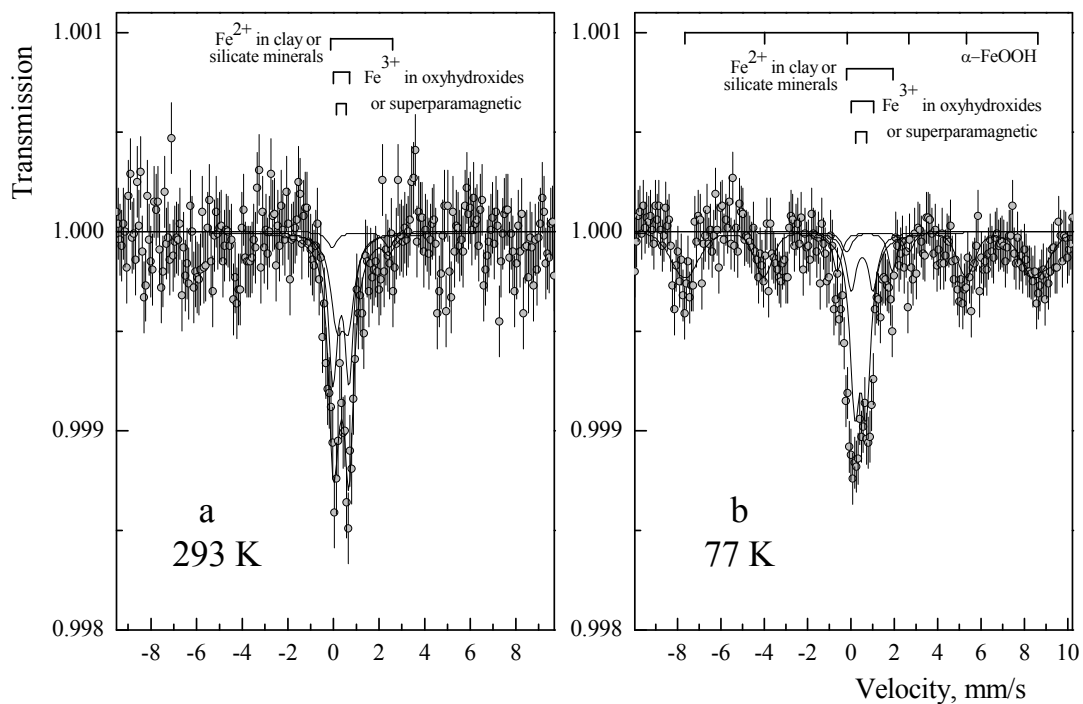
Фиг. III.2.4. Мьосбауерови спектри, получени при стайна температура и температурата на кипене на течния азот, от филтър акумулиран от 30.04.1986 до 5.05.1986 година.

Първият измерен филтър е акумулиран доста дълго време от 30.04.1986 до 5.05.1986 г. Този интервал почти точно съвпада с времето на отлагане на радиоактивните замърсявания. Много важно е да се отбележи, че тези дни са неработни, 1 и 2 май са официални празници, а 3 и 4 май са събота и неделя. Резултатите от това измерване са представени на фиг. III.2.4. Потвърждава се един от основните изводи на Копцевич – филтърът съдържа големи количества от магнетитови частици, Fe_3O_4 . В спектъра при стайна температура добре се виждат секстетите от позициите А и В на железните атоми в магнетита. Магнетитът е нестехиометричен и отношението на интензитетите I_B / I_A силно се отклонява от теоретичното $I_B / I_A = 2$. В такива случаи може да се приеме, че магнетитът е частично окислен до магхемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Видимо, а както показват и количествените оценки, концентрацията на желязо е висока, $3.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, и е типична за дни с висока концентрация на замърсявания в атмосферата. В спектъра се идентифицират освен

магнетит, още смес от различни оксихидроокиси, като доминиращ е лепидокрокитът $\gamma\text{-FeOOH}$, суперпарамагнитна компонента на Fe^{3+} и квадруполен дублет от Fe^{2+} съдържащите глинести и силикатни минерали. Спектърът, получен при температурата на кипене на течния азот, позволява да се идентифицира суперпарамагнитната компонента, наблюдавана при стайна температура. Магнитното разцепване от 52.7 Т е типично за ултрадисперсни частици от хематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (размер на частиците по-малък от 20 nm). При стайна температура по-големите частици показват тенденция към магнитно подреждане, а по-малките са в суперпарамагнитно състояние. При 77 К се наблюдава само магнитно подредено състояние с параметри, близки до тези на хематита. При 77 К рязко се променя и магнетитовият спектър. Наблюдава се само един секстет с широки линии. Промяната на формата на спектъра е свързана с фазовия преход на Вервей, който в едродисперсен магнетит настъпва при около 120 К. Може да се направи изводът, че магнетитовите частици във филтъра са с размери, по-големи от 20 nm.



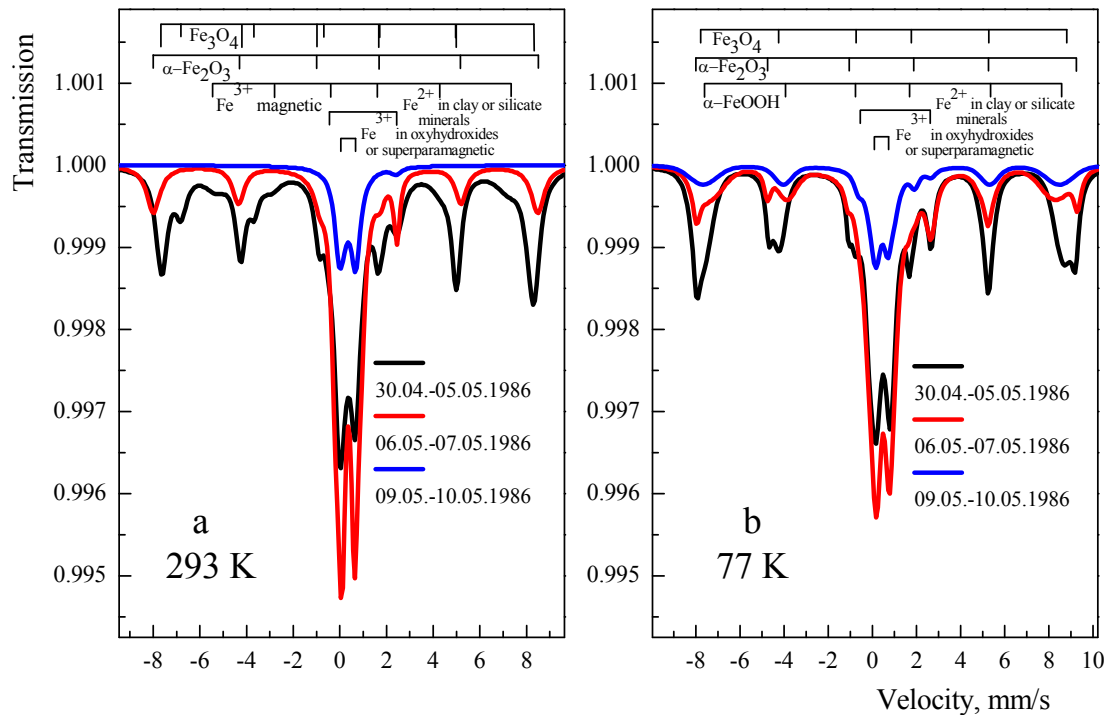
Фиг. III.2.5. Мьосбауерови спектри, получени при стайна температура и температурата на кипене на течния азот от филтър, акумулиран от 6.05.1986 до 7.05.1986 година.



Фиг. III.2.6. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура и температурата на кипене на течния азот от филтър, акумулиран от 9.05.1986 до 10.05.1986 година.

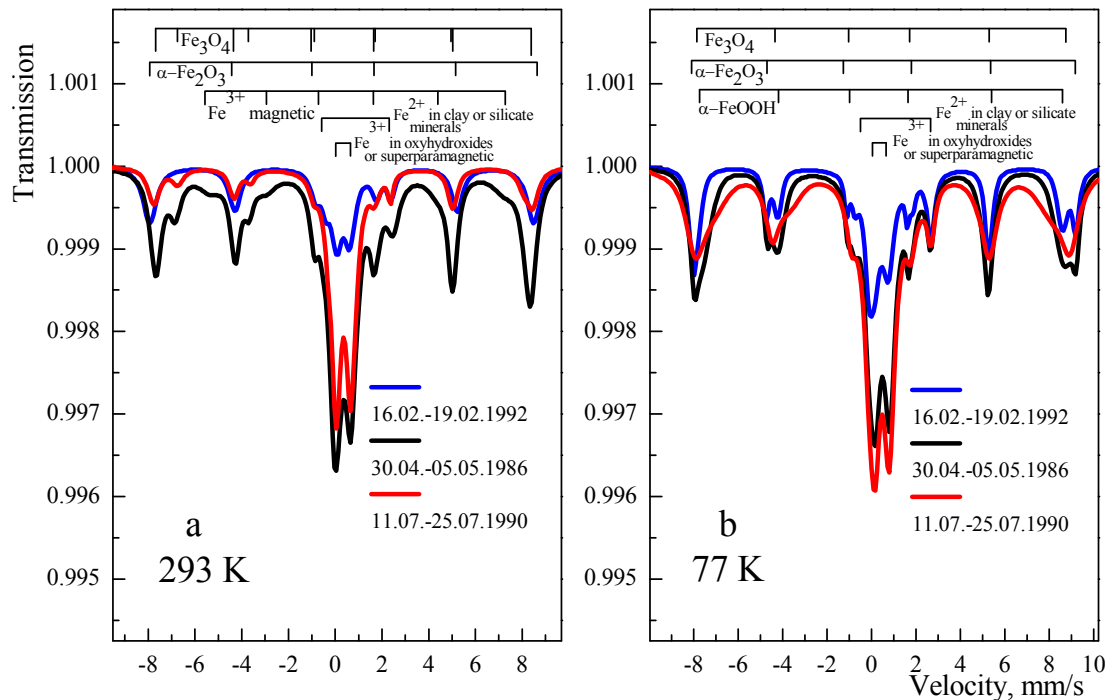
Резултатите от измерването на филтъра от следващите дни 6–7.05.1986 г. показват промяна в химическия състав, фиг. III.2.5. Регистрира се присъствието на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гъотит $\alpha\text{-FeOOH}$ и големи количества $\gamma\text{-FeOOH}$, но не се регистрира магнетит. Желязната концентрация продължава да бъде висока $3.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

В Мьосбауеревия спектър при стайна температура от филтъра, акумулиран през следващите дни 9–10.05.1986 г., не се наблюдава магнитно разцепена компонента, фиг. III.2.6. а. При 77 К се детектират само малки количества от $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$, фиг. III.2.6. б. Измерената концентрация на желязо е изключително ниска $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ и типична за дни с малки замърсявания на атмосферата.



Фиг. III.2.7. Сравнени данни от обработката на трите Мьосбауерови спектъра получени от филтри, акумулирани по време на отлагането на основните радиоактивни замърсявания в София 1–5.05.1986 г. и след това 6–7.05.1986 г. и 9–10.05.1986 г.

Резултатите от изследването на филтъра с Чернобилските замърсявания бяха сравнени с две допълнителни измервания на филтри от дни със силни и слаби замърсявания на атмосферата, фиг. III.2.8. Сравнението потвърждава някои от основните заключения на Копцевич, че в Чернобилските замърсявания имаме повишено съдържание на железни окиси и оксихидроокиси. Желязото не е напълно окислено до Fe^{3+} и филтърът съдържа голямо количество магнетитови частици Fe_3O_4 , което е характерно за по-ранните стадии на окислителния процес. Магнетитът е както обикновено нестехиометричен и частично окислен до магхемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Сравнените резултати показват, че замърсявания с магнетитови частици във въздуха на София не са нещо необичайно. В дни със силни замърсявания ние също детектираме магнетит във филтъра, чийто източник най-вероятно е стоманодобивният комбинат “Кремиковци”, разположен близо до София. В Чернобилския филтър обаче, магнетитната компонента е с два до три пъти по-висока концентрация и част от нея вероятно е свързана с преноса на замърсявания от територията на аварирания реактор.



Фиг. III.2.8. Сравнени данни от обработката на трите Мьосбауерови спектъра, получени от филтри акумулирани по време на отлагането на основните радиоактивни замърсявания в София 1–5.05.1986 г. и след това в дни със силно 11–25.07.1990 г. и слабо 16–19.02.1992 замърсяване на атмосферата.

В таблица III.2.1. са обобщени данните за Мьосбауеровите параметри при 77 К на детектираните във филтрите желязосъдържащи компоненти и концентрацията на желязо в тях. Стойностите на тези параметри леко се отличават от известните за съответните компоненти в обемно състояние. Разликата може да се обясни с факта, че всички компоненти са във финодисперсно състояние с размери на частиците от 10 до 50 nm. В тази област от размери много от магнитнопоредените материали губят това свойство и преминават при стайна температура в суперпарамагнитно състояние.

Концентрацията на желязо беше определена по метода на площите, предложен от Хафемайстер и Брукс Шера [41] (виж също Приложение 1), като естествената концентрация на Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe беше приета 2.18%. Остава открит въпросът, дали е възможно повишаването на концентрацията на ^{57}Fe в Чернобилските замърсявания. Ядрената реакция $^{56}\text{Fe}(n,\gamma)^{57}\text{Fe}$, която има малко сечение за топлинни неутрони, 2.6 b, би могла да доведе до повишаване на

концентрацията на ^{57}Fe , както твърдят Копцевич [40], само в случаи на огромни неутронни потоци. Въпросът не може да бъде решен само с помощта на Мьосбауерова спектроскопия, понеже по-високо съдържание на желязо като цяло и повишено съдържание на ^{57}Fe в изотопната смес водят до един и същ ефект в Мьосбауеровия спектър – повишава се площта на линиите, но двете причини не могат да бъдат разделени. Необходимо е използването на изотопно чувствителни методики, като масспектроскопия например, ако искаме да дадем еднозначен отговор на въпроса “Има ли повишено съдържание на ^{57}Fe в Чернобилските замърсявания?”.

Измерването на поредни филтри показва също, че вероятно отлагането на Чернобилските замърсявания не е било равномерно във времето. След първата вълна 1–7.05.1986 г. беше измерен филтър с минимални концентрации на желязосъдържащи компоненти. Замърсяването, обаче, е продължило с още една или две по-слаби вълни, както и с преразпределение на отложените вече замърсявания. Този резултат се потвърждава от Девел и сътрудници, които след първото силно замърсяване в Швеция на 28.04.1986, наблюдават за няколко дни намаляване до сто пъти в радиоактивността на въздуха, последвано от ново силно повишаване [42]. Подобни осцилации в общата бета радиоактивност са наблюдавани и у нас [35].

В заключение може да се каже, че едно повишаване на концентрацията на желязосъдържащите компоненти във въздуха, пренесено заедно с радиоактивните замърсявания от Чернобилския инцидент, е очаквано. Отново първи Копцевич го потвърждават, изследвайки въздушни филтри, акумулирани в Полша. Нашите резултати, получени с филтри, акумулирани в София са в съответствие с техните основни заключения. Радиоактивните замърсявания, отложени на територията на нашата страна в интервала 30.04–05.05.1986, съдържат повишена концентрация на желязо, до $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, под формата на железни окиси и оксихидроокиси. Потвърждава се и наблюдението на Копцевич за повишена концентрация на магнетит Fe_3O_4 във филтрите. Замърсявания с магнетит във въздуха на София при наличието на голям металургичен комбинат в близост не могат също да бъдат изключени. Ние обаче обърнахме внимание, че основното отлагане на замърсяванията е станало в четири последователни почивни дни 1–4.05.1986 г. Във

връзка с почивните дни и огромната Първомайска манифестация, на която металурзите винаги са били в челните редици, може да се направи заключението, че индустриалните мощности около София през тези дни са работили вероятно на минимална мощност. Въпреки това, концентрацията на желязо във въздуха над София е висока и типична за дни с големи въздушни замърсявания, което показва, че вероятно част от желязосъдържащата компонента е пренесена заедно с радиоактивните замърсявания от територията на аварирания Чернобилски реактор. Ние не можем да потвърдим заключението на Копцевич, че концентрацията на ^{57}Fe в естествената изотопна смес е повишена. Само нови изотопно-чувствителни измервания могат да дадат еднозначен отговор на този въпрос. Същевременно Мьосбауеровите изследвания с въздушни филтри демонстрират големите възможности на Мьосбауеровата спектроскопия за характеризиране и контрол на индустриалните замърсявания в околната среда с желязосъдържащи частици. Трябва да отбележим за съжаление, че около металургични комбинати, топлоелектрически централи и пътища с интензивен трафик мащабите на замърсяванията, както показват някои изследвания [43], [44], могат да бъдат драстични.

Таблица III.2.1. Обобщени данни за Мьосбауеровите параметри при 77 К на желязосъдържащите компоненти и концентрацията на желязо във въздушните филтри: IS –изомерно отместване, ΔE_Q – квадруполно разцепване, H_{hf} – ефективно магнитно поле в размера на желязното ядро и I_{rel} – парциално съдържание на съответната компонента.

Sample	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	H_{hf} [T]	I_{rel} [%]	ρ_{Fe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
30.04.–05.05.1986					
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.50(2)	-0.00(2)	50.2(5)	43.1(9)	3.69
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.45(2)	0.33(2)	52.7(5)	12.6(9)	
Fe^{3+}	0.46-0.48(2)	0.65÷0.85(2)	–	36.5(9)	
Fe^{2+}	1.25(2)	2.81(2)	–	7.8(9)	
06.05.–07.05.1986					
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.46(3)	0.41(3)	53.0(9)	9.4(9)	3.61
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.55(5)	-0.23(5)	48.2(9)	25.2(9)	
Fe^{3+}	0.48÷0.52(2)	0.59÷1.12(2)	–	54.6(9)	
Fe^{2+}	1.22(2)	2.85(2)	–	10.8(9)	
09.05.–10.05.1986					
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.52(5)	-0.23(5)	49.6(9)	45.2(9)	0.79
Fe^{3+}	0.44÷0.52(5)	0.53÷1.01(5)	–	49.8(9)	
Fe^{2+}	1.2(1)	2.8(1)	–	5(2)	
small air pollutions day					
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.40(2)	0.33(2)	52.9(5)	24.2(9)	0.63
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.45(2)	-0.20(2)	50.6(5)	30.3(9)	
Fe^{3+}	0.44(2)	0.65(2)	–	30.5(9)	
Fe^{2+}	1.27(2)	2.78(2)	–	15.0(9)	
large air pollutions day					
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.45(2)	0.08(2)	51.8(9)	30.6(9)	5.0
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.58(5)	-0.30(5)	47.4(9)	26.4(9)	
Fe^{3+}	0.46(2)	0.66(2)	–	37.2(9)	
Fe^{2+}	1.26(2)	2.82(2)	–	5.8(9)	

III.3. Изследване на метеорити с Мьосбауерова спектроскопия [A3]

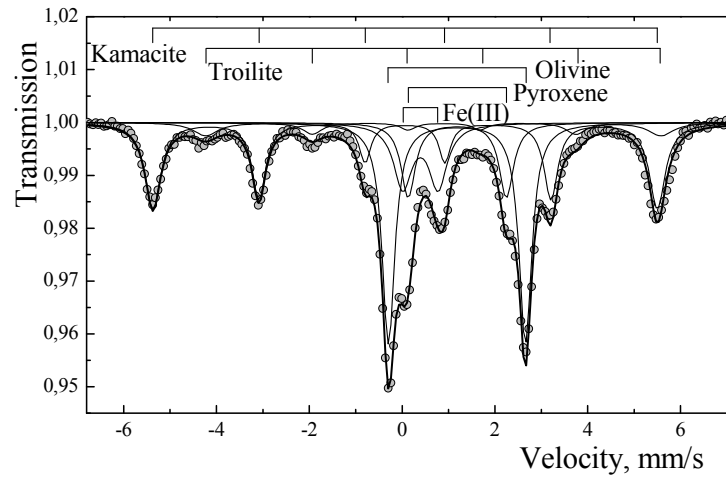
В последните няколко века на територията на България са регистрирани 5 на брой падания на метеорити. Някои от тях са добре документирани [45], [46].

Разпознаването на метеорити се оказва нелека задача, тъй като често за земни скални парчета и късове производствено желязо се смята погрешно, че са с извънземен произход, т. нар. meteorwongs [47]. Във всички изследвани от нас метеорити бяха открити камасит и тенит (желязно-никелови, Fe–Ni, сплави с различно съдържание на никел, Ni), тройлит (FeS), оливин $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, пироксен $(\text{Mg,Fe})[\text{SiO}_3]$ и минераложки фази на Fe(III). Мьосбауеровите параметри на тези минерали са добре известни [48], [49]. Някои минерали, като тройлит в тази му разновидност например, не са открити досега на Земята. Освен това, желязосъдържащи съединения, присъстващи в произведения от човечеството материали, като циментит (Fe_3C) например, изцяло липсват в Мьосбауеровите спектри на всички открити метеорити. В нашата работа Мьосбауеровата спектроскопия се използва като инструмент, даващ информация за произхода на метеоритите, а също и класифицирането им в следните групи: железни, каменни и каменно-железни. Мьосбауеровите изследвания на две неидентифицирани парчета, както и на два добре документирани каменни метеорита: Павел, датиращ от 28 февруари 1966 г. и Гумощник, датиращ от 28 април 1904 г., демонстрират възможността за доказване на метеоритен произход с Мьосбауерова спектроскопия.

Мьосбауеровите спектри бяха получени със стандартен спектрометър, работещ в режим на постоянно ускорение. Използвани бяха радиоактивен източник от $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$ с активност 30 mCi и 25 μm α -Fe-фолио за калибровка. За детектиране на Мьосбауеровите кванти с енергия 14.4 keV беше използван сцинтилационен детектор с кристал от NaI(Tl) с дебелина 0.1 mm. Изомерното отместване е отнесено към α -Fe стандарта при стайна температура. Желязната концентрация и елементното съдържание бяха потвърдени от Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) анализ с използването на електронен микроанализатор JEOL Superprobe 733 с детектор от Si(Li) Ortec 7986-P30.

Фигура III.3.1 представя Мьосбауеров спектър с високо качество от метеорита Павел. Наблюдават се 5 главни минерални компоненти – камасит, тройлит, оливин, пироксен и минераложки фази на Fe(III), които са типични за

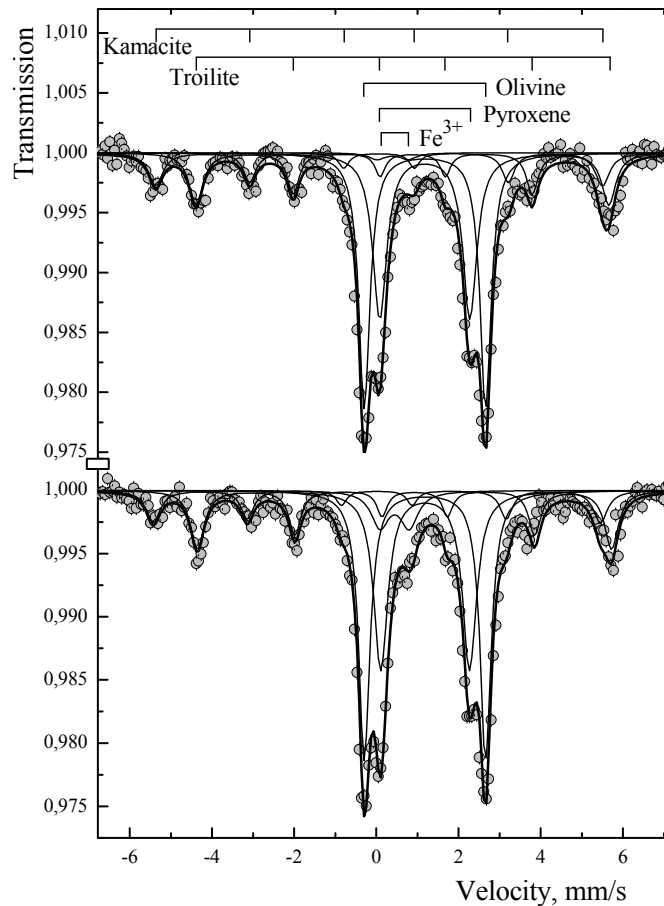
метеоритните проби. Измерените Мьосбауерови параметри са обобщени в таблица III.3.1. Числените им стойности са в добро съответствие със същите, получени от други метеоритни проби.



Фиг. III.3.1. Мьосбауеров спектър с високо качество от метеорита Павел, получен при стайна температура.

Таблица III.3.1. Мьосбауерови параметри на главните минераложки компоненти в метеорита Павел. Изомерните отмествания са отнесени спрямо α -Fe при стайна температура. Неопределеността е дадена в скоби.

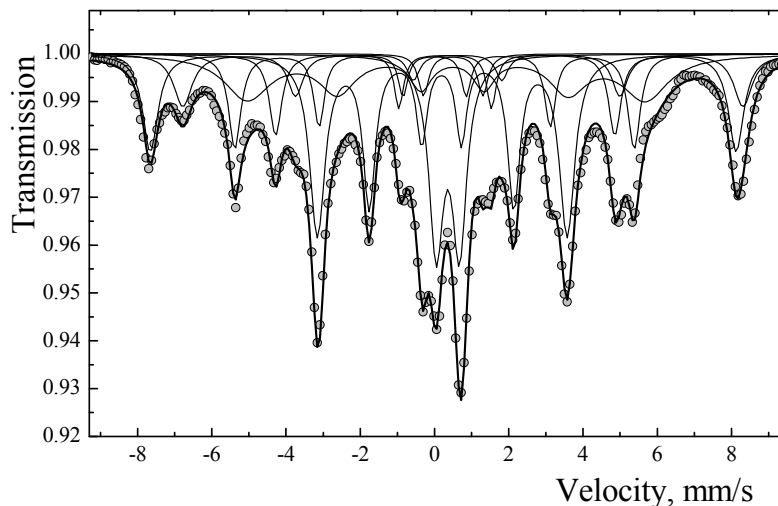
Параметър Минерал	Изомерно отместване IS , mm/s	Квадруполно разцепване ΔE_Q , mm/s	Свърхфино магнитно поле H_{hf} , T	Експериментална ширина на линията Γ_{exp} , mm/s
Камасит	0.06(3)	0.00(3)	33.3(2)	0.3÷0.4
Тройлит	0.79(3)	-0.25(3)	30.3(2)	0.4÷0.6
Оливин	1.18(3)	2.95(3)	–	0.33(3)
Пироксен	1.19(3)	2.11(3)	–	0.35(3)
Fe(III)	0.39(3)	0.76(3)	–	0.45(3)



Фиг. III.3.2. Мьосбауеров спектър, получен при стайна температура от два нови образца – метеорита Павел (горе) и метеорита Гумощник (долу). И двата са от тип каменни и имат подобни спектри. Наблюдавани са всички минераложки компоненти, типични за каменните метеорити.

Две нови проби от изучаваните метеорити станаха достъпни впоследствие. На фиг. III.3.2. са дадени Мьосбауеровите спектри, получени от прахови проби на метеоритите Павел и Гумощник. Присъстват същите главни компоненти. Концентрациите им в двете тела почти съвпадат. И двата метеорита спадат към групата на каменните хондрити [45], [50].

Големи метални късове, с тегла, достигащи до 500 kg, са често смятани за метеорити. Пример за подобен случай е даден на фиг. III.3.3, където е представен много сложен Мьосбауеров спектър, получен при стайна температура, от повърхностен окислен слой на първия изследван къс, показан на фиг. III.3.4. Наблюдават се големи количества от магнетит и други железни окиси и хидроокиси, както и α -Fe и циментит.



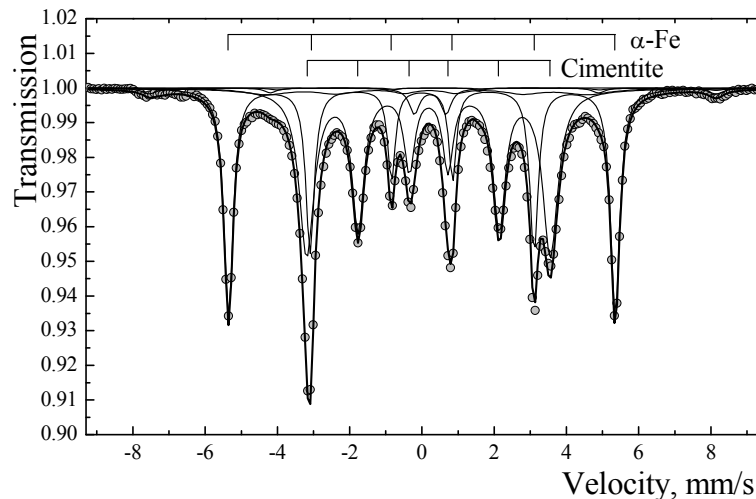
Фиг. III.3.3. Мьосбауеров спектър на повърхностен окислен слой на първата проба, получен при стайна температура. Наблюдават се големи количества магнетит и други железни окиси и хидроокиси, както и α -Fe и циментит.



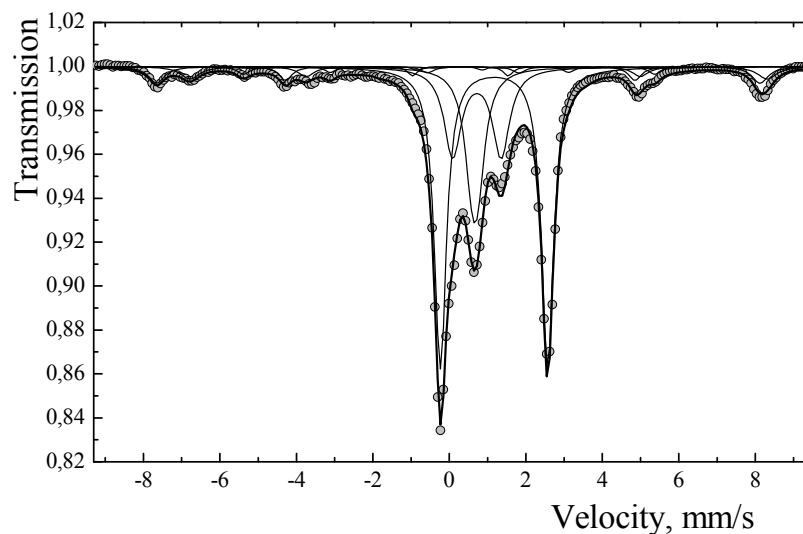
Фиг. III.3.4. Фотография на първия изследван образец. Добре се вижда дебелият окисен слой, както и почистената до метал повърхност.

На фиг. III.3.5. е представен Мьосбауеров спектър на металното ядро от същия къс, получен при стайна температура. Тук металните окиси са в много малки количества. Основните компоненти са α -Fe и циментит. Наличието на големи концентрации циментит, Fe_3C , води до недвусмисленото заключение, че тази

проба определено не е метеорит. Най-вероятно е парче от производствено отпадъчно желязо.



Фиг. III.3.5. Мьосбауров спектър от металната сърцевина на първия къс, получен при стайна температура. В тази проба желязните окиси са в малки количества. Основните компоненти са α -Fe и циментит.



Фиг. III.3.6. Мьосбауров спектър на втората находка, получен при стайна температура. Наблюдаваните второстепенни компоненти са магнетит, други желязни окиси и α -Fe. Главните компоненти са желязни силикати, желязо(III) в стъкла и други минерали на желязо(III).

На фиг. III.3.6. е показан Мьосбауров спектър на втория къс, получен при стайна температура. Откритите второстепенни компоненти са магнетит, други

железни окиси и α -Fe. Наблюдаваните слаби линии вляво и вдясно по скоростната скала принадлежат на тях. Главните компоненти са железни силикати, Fe(III) в стъкла и други минерали на Fe(III). На тях се дължат интензивните линии в централната част на спектъра. Този Мьосбауеров спектър не е типичен за метеоритните проби. Много признаци от друг тип показват, че пробата не е метеорит. Най-вероятно е фрагмент от огнеупорен материал, останал след горене на въглища, т. нар. сгур или някакъв вид шлага.

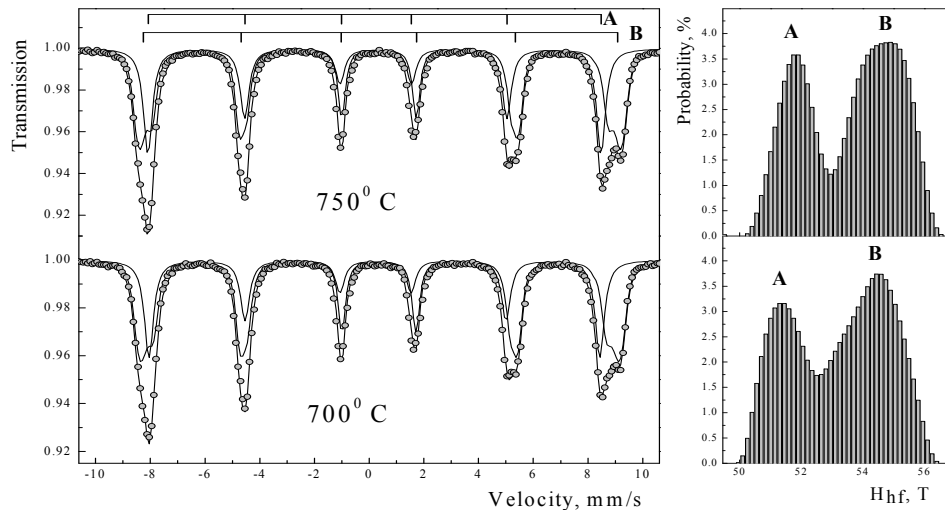
III.4. Изследване на катионното разпределение в кобалтови ферити [A4]

Независимо от техниката на получаване кобалтовите ферити са с изразена кубична магнитнокристална анизотропия и висока степен на магнитно насищане, което ги прави подходящи материали за изработването на постоянни магнити, материали за магнитни записи, магнитни флуиди и др. Поради това наноразмерните монокристални прахови материали и филми са обект на интензивни изследвания.

Кобалтовите ферити CoFe_2O_4 са със структура, подобна на тази на магнетита като двукратно йонизираните атоми Fe^{2+} са заместени от Co^{2+} предимно в позицията В. Това означава структура на обърнат шпинел с обща формула $(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, където () – указва заемане на позицията А с тетраедрично кислородно обкръжение, а [] – на позицията В с октаедрично обкръжение. По магнитни свойства те се определят като феримагнити. Стойността на променливата x от формулата, която показва кобалтовото заместване в позицията А, зависи от условията на получаване на ферита и е близка до 0 (обикновено около 0.05) за получените при ниска температура или отгряти материали, докато по-високи стойности се наблюдават при бързо охладен материал [51].

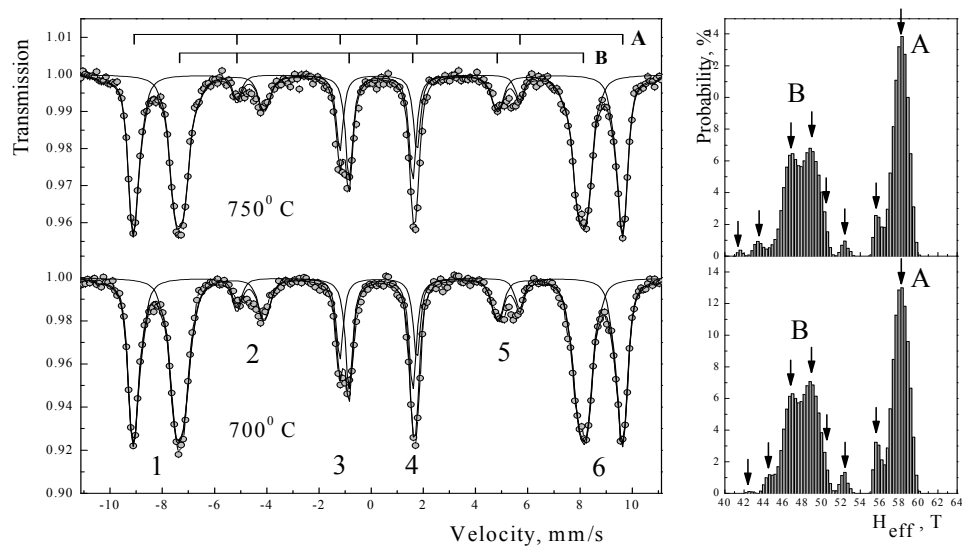
В нашата работа бяха изследвани субмикронни частици със сферична форма. Праховите проби на кобалтовия ферит CoFe_2O_4 бяха синтезирани след смесване и утаяване на нитратни разтвори на Fe(III) и Co(II), време за реагиране на получената смес около 1 час при стайна температура, калциниране в продължение на 6 часа при постоянна температура и отгряване при различни температури – 700, 725 и 750 °C. Проведени бяха Мьосбауерови спектроскопски изследвания при 77 К и при 4.2 К с

приложено външно магнитно поле от 7 Т успоредно на гама-снопа, рентгенофлуоресцентни изследвания, магнитометрични измервания и електронна микроскопия. За получаване на разпределението на свръхфиното магнитно поле беше използван софтуерният пакет NORMOS.



Фиг. III.4.1 Мьосбауерови спектри, получени при 77 К от проби, отгряти съответно при 700 и 750 °С. Вдясно е представено разпределението на ефективното магнитно поле H_{hf} , получено посредством компютърния софтуер NORMOS.

Предишни изследвания [52] показват, че за температури на отгряване, по-високи от 700 °С, Мьосбауеровият спектър при стайна температура представлява два припокриващи се и трудно разделими секстета, отговарящи на Fe^{3+} в позиции А и В и отсъствие на каквато и да е суперпарамагнитна част. Фигура III.4.1 представя Мьосбауеровия спектър, получен при 77 К и пресметнатото разпределение на свръхфиното магнитно поле (MHFD). Линиите за позициите А и В са разграничими, но MHFD разпределението не проявява структура и дискретни стойности. При разлика в температурите на отгряване от едва 50 К се забелязва тенденция към повишаване на средната стойност на MHFD разпределението и намаляване на ширината на линиите. За 750 °С центровете на разпределенията на H_{hf} (А) и H_{hf} (В) са съответно 51.5 и 54.5 Т.



Фиг. III.4.2 Мьосбауерови спектри, получени при 4.2 К при наличието на магнитно поле от 7 Т, приложено паралелно на гама лъчите. Пробите са отгряти съответно при температури 700 и 750 °С. Вдясно са показани разпределенията на ефективното магнитно поле H_{eff} , получени чрез фитираща процедура с 80 субспектъра. Виждат се дискретните стойности за H_{eff} , отговарящи на различни обкръжения на желязните атоми. Линии 2 и 5 са с ненулев интензитет – признак, че магнитната структура е неколинеарна.

Както се очаква, с прилагането на външно магнитно поле линиите на двете магнитни подрешетки в спектъра се разделят. Наблюдават се поне две (дори и три) дискретни стойности, с център на разпределението МНFD около 51.9 Т за позицията А и повече дискретни стойности с център около 54.7 Т за позицията В. На фиг. III.4.2 са представени част от резултатите от Мьосбауеровите изследвания при температура 4.2 К. Параметрите за отгрятите при 750 °С проби са дадени в табл. III.4.1.

Таблица III.4.1. Мьосбауеровите параметри на кобалтовия ферит, отгрят при 750° С. Изомерното отместване е спрямо стандарта α -Fe при стайна температура.

T [K] B [T]	δ (A) δ (B) [mm/s]	ΔE_Q (A) ΔE_Q (B) [mm/s]	H_{hf} (A) H_{hf} (B) [T]	θ (A) θ (B) [°]	r	x
4.2 K	0.26(1)	-0.01(1)	51.9(1)	27	0.69	0.185
7 T	0.37(1)	0.00(1)	54.7(1)	29		

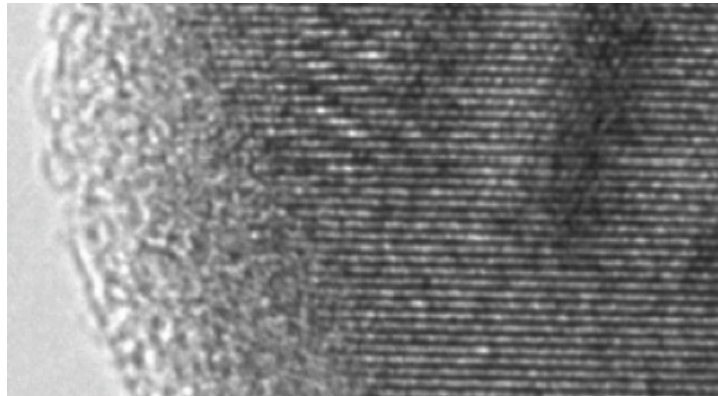
При изследването на системи със сложни спектри и разпределение на параметрите по стойности винаги възникна въпросът дали няма корелация между свръхфините параметри, което би попречило да бъдат получени истинските MHFD-разпределения. Почти идентичният профил на първата и шестата линия в експерименталния спектър обаче, определя липсата на зависимост между свръхфиното магнитно поле и изомерното отместване. Сферичната симетрия на обкръжаващите атоми (тетраедрична и октаедрична) води до липса (или пренебрежимо малка стойност) на квадруполното разцепване. Следователно горните корелации могат да бъдат пренебрегнати за изучаваната система.

От съотношението на площите A_A и A_B , $r = A_A / A_B$, на А и В субспектрите може да бъде изчислен параметърът $x = (1-r)/(1+r)$, който показва заемането на позицията А от йони Co^{2+} и следователно определя отклонението от идеалния обърнат шпинел. В изследваните проби получената концентрация от $x = 0.185$ е типична за кобалтовите ферити с частично обърната шпинелна структура. Катионното разпределение е следното $(Co_{0.185}Fe_{0.815})[Co_{0.815}Fe_{1.185}]O_4$. Следва да се отбележи, че определянето на x по описания начин не включва корекция при евентуално различни стойности на фактора на Лемб–Мьосбауер f' за позициите А и В, за кобалтовите ферити е известно, че при ниски температури f' -факторите имат практически еднакви стойности.

Ако магнитната структура е неколинеарна, може да бъде изчислен т. нар. ъгъл на наклона “canting” ъгъл θ за двете магнитни подрешетки чрез равенството $\theta = \arcsin \sqrt{\frac{3A_2/2A_1}{1+3A_2/4A_1}}$, където A_1 и A_2 са площите на първата и втората линия от съответния Мьосбауеров субспектър. Стойностите на свръхфиното магнитно поле H_{hf} в мястото на ядрото могат да бъдат пресметнати от спектралните стойности на ефективното магнитно поле H_{eff} , измерени при приложено външно магнитно поле H_{ext} (в нашия случай 7 Т), съгласно формулата $H_{hf}^2 = H_{eff}^2 + H_{ext}^2 - 2H_{eff}H_{ext} \cos \theta$ отчитайки, че гама снопът е паралелен на \mathbf{H}_{ext} .

Наблюдаваният ненулев интензитет на прехода с $\Delta m_i = 0$ (линии 2 и 5 от спектъра) в получените експериментални спектри вероятно се дължи на

неколинеарни магнитни структури. Смята се, че субституцията на желязните йони с кобалтови в позицията А в напълно обърнат шпинел променя обменните взаимодействия и причинява т. нар. “spin canting”. Изчислените средни ъгли са $\theta(A) = 27^\circ$ и $\theta(B) = 29^\circ$. “Spin canting” се наблюдава при сферични частици и предполага неколинеарна подредба на спиновете в повърхностния слой в т. нар. “surface spin pinning model” [53]. Друго реалистично обяснение се дава от т. нар. “Core-shell model” [54]. В материали с наноструктура резултатите от изследванията се обясняват със съществуване на подредба във вътрешната част и липса на същата в повърхностния слой. Различните посоки на спиновете във външните части се дължат на нарушени обменни връзки.



Фиг. III.4.3. Снимка, направена с трансмисионен електронен микроскоп, показваща структурата „core-shell”. Благодарности на д-р Шепелак.

По-общо магнитната структура и нейните свойства могат да бъдат обяснени с наклонени магнитни структури от типа на Йофе–Кител [55].

В досегашните опити да бъдат обяснени наблюдаваните стойности на H_{hf} за позициите А и В са направени две основни предположения. Основавайки се на факта, че субспектърът А е неразширен и практически има нормална експериментална ширина, при апроксимациите се използва само една стойност на $H_{hf}(A)$. Това не е така, ако кобалтовият ферит е частично обърнат. Тогава йон Co^{2+} също може да заема позицията А. Твърди се, че броят на различните стойности на магнитното поле в позицията В и техните относителни интензитети могат да бъдат отнесени към вероятността да има определен брой йони Co^{2+} в позиция А, които заобикалят дадения йон Fe^{3+} в позицията В. Използвано е обикновено биномно разпределение и са получени до 4 стойности на $H_{hf}(B)$,

отнасящи се до йони Fe^{3+} в позиция В с 0, 1, 2 и 3 съседни йони Co^{2+} от позиция А. Това предположение е реалистично, обаче не е приложимо в случай, че в позицията В има немагнитни атоми или ваканции.

В настоящата работата е използван модел, описан в [56], и вече прилаган в някои експериментални изследвания [57]. Реалните кобалтови ферити се описват посредством следната обща формула $(Fe_{x_1}^{3+}, Co_{x_2}^{2+}, M_{x_3}^{2+})[Fe_{y_1}^{3+}, Co_{y_2}^{2+}, M_{y_3}^{2+}]_2O_4$, където x_1, x_2, x_3 и y_1, y_2, y_3 са нормираните концентрации съответно за позициите А и В с отчитане на връзките между тях $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ и $y_1 + y_2 + y_3 = 1$. Концентрациите на Fe^{3+} и Co^{2+} се определят от данните на Мьосбауеровия експеримент, както беше описано по-горе. Трябва да бъде взето предвид присъствието на примесни атоми и дефекти от порядъка на 1% в реалния кристал. За изчисленията също е необходимо да бъде отчетена слаба концентрация на немагнитни атоми от различен тип (M_A, M_B) или малки количества ваканции (\square) на мястото на катионите. И двата типа са без каквото и да е влияние при магнитните взаимодействия. Ние правим предположението, че приносите на йоните Fe^{3+} и Co^{2+} в H са пропорционални на магнитните им моменти ($5\mu_B$ и $3\mu_B$) и че този принос не се влияе от немагнитните атоми и ваканции ($0\mu_B$). В своя модел Николов [56] въвежда два нови коефициента a и b за отчитане на евентуални разлики в обменните взаимодействия между различните йони в двете позиции. В модела приносът на един магнетон на Бор, μ_B , е H_0 . За да бъде отчетена разликата в абсолютните стойности за позициите А и В в H , е въведен коефициентът β . Така за конкретната конфигурация стойността на H се пресмята според равенството:

$$H = (5n_{a_1} + 3an_{a_2} + 0n_{a_3})H_0 - \beta(5n_{b_1} + 3an_{b_2} + 0n_{b_3})H_0. \quad (\text{III.4.1})$$

Тук n_{a_i} и n_{b_i} , ($i = 1, 2, 3$) отговарят на броя на Fe^{3+} , Co^{2+} и немагнитните атоми (ваканции) в позициите А и В от първата координационна сфера (най-близките съседи) на конкретния железен йон. Приносите от позициите А и В се приемат за противоположни по знак поради факта, че магнитните подрешетки са антипаралелни и вероятно не точно колинеарни. За изчисленията използвахме началните стойности $a = b = 1$ и очакваната стойност $\beta = 0.3$. Например, ако трябва

да бъде пресметнато MNFD-разпределението за Fe^{3+} в позицията В, знае се, че всеки йон Fe^{3+} в позиция В има 6 най-близки съседа от тип А на разстояние 3.47 \AA ($n_{a_1} + n_{a_2} + n_{a_3} = 6$) и 6 най-близки съседа от тип В на разстояние 2.96 \AA ($n_{b_1} + n_{b_2} + n_{b_3} = 6$). В такъв случай броят на всички възможности за $(n_{a_1}, n_{a_2}, n_{a_3})$ или $(n_{b_1}, n_{b_2}, n_{b_3})$ са 28, а всички конфигурации – $28^2 = 784$. За всяка от тях стойността на H се изчислява според (III.4.1), а вероятността за нея е сума от елементите $P_B(n_{a_1}, n_{a_2}, n_{a_3}) \cdot P_B(n_{b_1}, n_{b_2}, n_{b_3})$, пресметнати от съответното полиномно разпределение със следния вид:

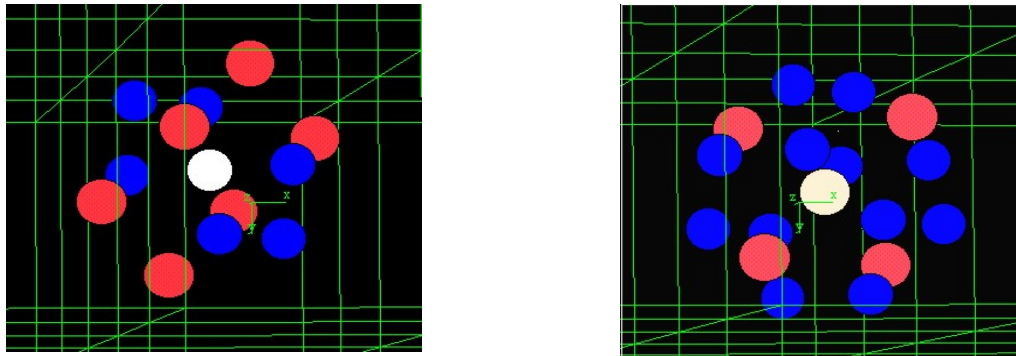
$$P_B(n_{a_1}, n_{a_2}, n_{a_3}) = 6! \frac{x_1^{n_{a_1}} x_2^{n_{a_2}} x_3^{n_{a_3}}}{n_{a_1}! n_{a_2}! n_{a_3}!}, \quad (\text{III.4.2})$$

$$P_B(n_{b_1}, n_{b_2}, n_{b_3}) = 6! \frac{y_1^{n_{b_1}} y_2^{n_{b_2}} y_3^{n_{b_3}}}{n_{b_1}! n_{b_2}! n_{b_3}!}.$$

които имат еднакви стойности на H . Следва да бъде отбелязано, че отрицателните стойности на H водят до същото магнитно разцепване както и положителните. Само линии 1 и 6 от секстета (както и вътрешните линии 2–5 и 3–4) си разменят местата. Следователно реалното физично разпределение, определящо MFHD-спектъра, е разпределението на абсолютните стойности на H и съответните вероятностни стойности за $-H$ и H трябва да се сумират. Изчисленията на MNFD разпределението за йони Fe^{3+} в позиция А се извършват по същия начин, само се променя броят на най-близките съседни от тип А, 4 на разстояние 3.63 \AA ($n_{a_1} + n_{a_2} + n_{a_3} = 4$) и 12 от тип В на разстояние 3.47 \AA ($n_{b_1} + n_{b_2} + n_{b_3} = 12$).

Досега биномните модели са включвали само взаимодействие с първите съседни. В настоящия полиномен модел ние прибавихме приноса на следващите съседни, който се знае, че е около 10 пъти по-слаб. За тази цел въведохме два нови параметъра и с вариране получихме оптималните стойности. Въздействието на атомите от втора и трета координационна сфера бяха оценени приблизително съответно на 5% и 1%. За да бъде постигнато това, за всяка конфигурация на най-близки съседни изпълнихме същото изчисление по всички конфигурации на втори и трети съседни, с което броят на събираемите за позициите В и А достигна общо

съответно 30 милиона и 150 милиарда. Пресмятането на съответната вероятност и МНFD-разпределението следва описания полиномен модел (детайлното описание би било твърде обширно). Трябва да бъде уточнено, че този модел изчислява МНFD-спектъра единствено ако има статистическо разпределение на катионите. Разработеният компютърен код е наличен при поискване. В таблица III.4.2 са дадени типът, броят и разстоянията до вторите и третите съседи.

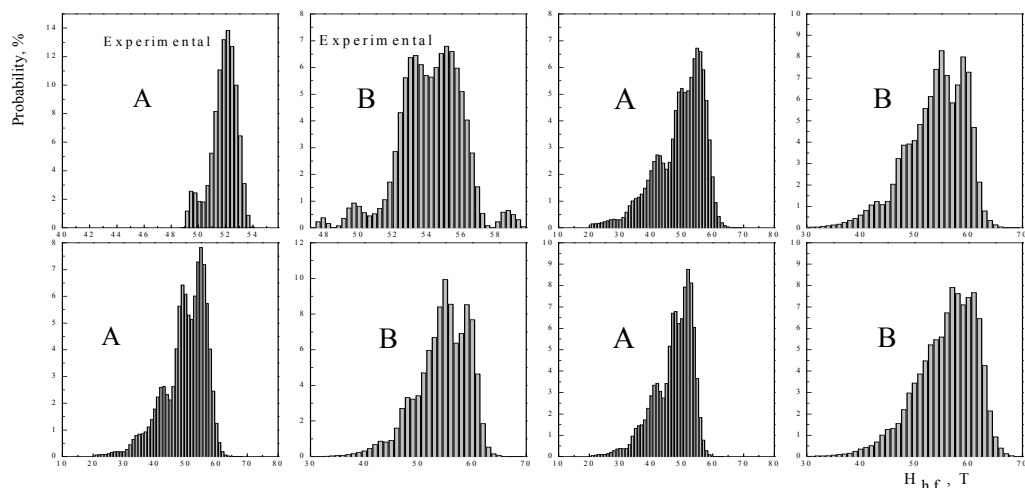


Фиг. III.4.4. Обкръжение на желязния атом (бял) в първа координационна сфера в позиция В (ляво) и А (дясно), съответно с желязни атоми от позициите В (сини) и А (червени).

Таблица III.4.2. Типове, брой и разстояния в Å до първите, вторите и третите съседи за позициите А и В в CoFe_2O_4 .

Тип на позицията Съсед	позиция А		позиция В	
	А-тип	В-тип	А-тип	А-тип
Първи съседи	4/3.63	12/3.47	6/3.47	6/2.96
	А-тип	А-тип	А-тип	А-тип
Втори съседи	12/5.93	16/5.44	8/5.44	12/5.13
	А-тип	А-тип	А-тип	А-тип
Трети съседи	12/6.95	12/6.87	12/6.63	12/5.93
	А-тип	А-тип	А-тип	А-тип

На фиг. III.4.5. са показани няколко примера от синтезираните МНFD-разпределения и съответното експериментално разпределение за сравнение.



Фиг. III.4.5. Експериментални спектри на $H_{hf}(A)$ и $H_{hf}(B)$ (горе ляво). Изчисленията са според полиномния модел за различни концентрации и стойности на $\beta = 0.17$ за позициите А и $\beta = 0.3$ за позициите В, $a = b = 1$. Концентрациите на катионните разпределения в позициите А и В са: (горе дясно)(0.79, 0.16, 0.05; 0.568, 0.382, 0.05), (долу ляво)(0.80, 0.17, 0.03; 0.578, 0.392, 0.03), (долу дясно) (0.79, 0.16, 0.05; 0.568, 0.382, 0.05), в последното е взето под внимание влиянието на вторите и третите съседи.

При изчисленията използваните стойности за ваканциите в местата на катионите, заемащи както позициите В, така и позициите А, са 5%. На базата на голямото количество получени МНFD-разпределения могат да бъдат направени следните общи заключения:

1. За двете позиции на желязния йон Fe^{3+} приносят в разпределението от позицията В е по-слаб в сравнение с този от позицията А. За Fe^{3+} в позицията В получихме $\beta \cong 0.3$ и съответно $\beta \cong 0.17$ за позицията А;
2. Изчислените МНFD-разпределения са малко по-широки от експерименталните;
3. Ако се вземат под внимание ваканциите, дори и в малки концентрации, това води до разширяване на разпределенията;
4. Дискретните стойности, по-специално при разпределението за позициите В (които са свързани с различния брой съседни йони Co^{2+} , заемащи позиция А, могат да бъдат описани в МНFD с въвеждането на стъпка от около $1.5 \div 2$ Т;
5. По-добри синтезирани разпределения се получават, ако влиянието на вторите и третите съседи се вземе под внимание. В този случай един неочакван

резултат в изчисленията е значителното стесняване на MHFD-линиите за позицията А (фиг. III.4.5, горе-дясно и долу-дясно).

Теоретично получените MHFD не описват експериментално наблюдаваните с висока точност. Това би могло да се дължи на следното:

1. Кластеризация с три или четири съседни йони Co^{2+} в позициите А – конфигурации, които определят двата доминиращи пика в MHFD за позицията В;
2. Преобладаващо заемане на някои кристалографски равнини с йони Co^{2+} и формиране на кобалтови суперрешетки;
3. Наклонена магнитна структура, Йофе–Кител триъгълно подреждане и субмикронни повърхностни слоеве със спинов „pinning” ефект.

При изчисленията в нашия модел ние приемаме, че йоните Co^{2+} участват с теоретичния си магнитен момент от $3\mu_B$. Някои автори съобщават за Co^{2+} -йони в октаедрична позиция с по-високи стойности – до $(3.5\div 4)\mu_B$ вследствие на орбитален принос и ковалентни ефекти [51]. С тях пресметнатото разпределение става по-тясно. Остава неопределеността, че в сравнение с други програми за обработка на Мьосбауерови спектри компютърният код NORMOS с използваните от нас настройки дава по-тясно MHFD-разпределение с дискретни стойности на свръхфиното магнитно поле. Фитирането на същите спектри с пакета VINDA, например, води до различаващи се по гладкост разпределения MHFD.

III.5. Дискусия относно ефекта на разширяване на линията на Мьосбауеровия източник [A5]

Списанието „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research” публикува наскоро статията на J. Odeurs и G. Hoy, озаглавена “Quantum mechanical theory of the emission spectrum of Mössbauer sources submitted to self-absorption: An exact result for source line broadening” [59]. В тази работа се разглежда квантово-механичното приближение и се извършва изчисление на разширението на резонансната линия вследствие на самопоглъщане в Мьосбауеровия източник. Използвайки т. нар. “coherent-path quantum-mechanical model” авторите пресмятат формата на линията на излъчване на източници, съдържащи различни количество резонансни ядра в основно състояние. Направени са три основни заключения:

1. С увеличаване концентрацията на имплантираните резонансни ядра в основно състояние линията на излъчване на източниците се разширява силно, което е очакван ефект. Това е добре познат резултат от други подобни изследвания [60]–[64];

2. Само разширението, изчислено за високи концентрации на желязни ядра ^{57}Fe в основно състояние ($1.3 \cdot 10^{20}$ nuclei/cm³), достига 1.2 естествени ширини Γ на линията (това означение се използва в [59], ние обикновено използваме Γ_N), което е голямо, но все още остава в реални граници;

3. За същите концентрации се очаква да бъде наблюдавана линия на излъчване с т. нар. “hole-burning” профил.

Резонансната линия на желязния изотоп ^{57}Fe има естествена ширина $\Gamma = 0.097$ mm/s, чийто енергетичен еквивалент е $0.48 \cdot 10^{-8}$ eV. Не съществува спектрометър с подобна фантастична разделителна способност, който да може директно да измери тази ширина на линията. Твърде примамливо е да бъдат изчислявани стойностите на физични величини, които не могат да се измерят директно. Авторите в [59] обаче имат подобни претенции, квантово-механичните им приближения и пресмятания звучат приемливо на пръв поглед, но изчислените разширения са в твърде сериозен конфликт с други пресмятания, оценки или експериментално получени ширини на линии и следователно се нуждаят от някои преразглеждания, корекции и експериментални тестове.

Ние проведехме пресмятанията по четири различни модела. Първият е много прост и нереалистичен, но както ще покажем, само в този случай може да се наблюдава “hole-burning” профил на линията. В него радиоактивните ядра формират безкрайно тънък слой на задната повърхност на източника; така гама лъчите трябва да преминат през останалата част от източника, която се разглежда като “поглътител”, в който има само разпаднали се вече ядра в основно състояние. В случая между излъчващите и поглъщащите ядра няма изомерно отместване.

Вторият модел предполага хомогенно разпределение по дебелината на матрицата както на радиоактивните ядра, така и на онези в основно състояние. Нерезонансното поглъщане на лъчението в матрицата е отчетено. Реалното разпределение на ядрата в матрицата би могло да бъде установено експериментално.

Третият тип пресмятания са повторение на пресмятанията на Одър и Хой по формула (12) от [59]. В този израз обаче нерезонансното поглъщане не е отчетено. В последния модел е взето под внимание и нерезонансното поглъщане в източника. Някои математически детайли са дадени в Приложение 2.

При експерименталните тестове бяха използвани два много стари източника от $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$, които към момента на измерването имаха остатъчна активност съответно около 1.4 mCi и 0.3 mCi. Двете изследвания бяха проведени с поглъстител от тънко 25 μm $\alpha\text{-Fe}$ -фолио. Секстетният спектър на $\alpha\text{-Fe}$ е с относителни интензивности на линиите 3:2:1:1:2:3. В експеримента скоростният интервал беше силно намален, така че спектърът да съдържа само вътрешните (трета и четвърта линия), чийто ширини бяха измерени. За измерената експериментална ширина се очакваше стойност около 0.260 mm/s.

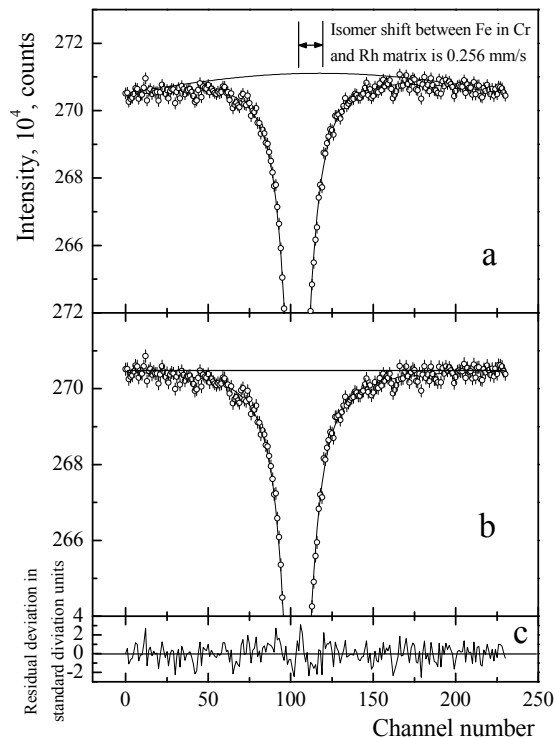
Теоретично на всяка от линиите на секстета се пада по 1/12 от цялата ефективна дебелина и в апроксимация на тънък поглъстител тя би трябвало да има ширина на линията, близка до естествената, $\Gamma_A = 0.097$ mm/s. В действителност за тях се очаква $\Gamma_A \cong 0.110$ mm/s, разширение дължащо се на разлики в атомните обкръжения, паразитни вибрации и ненулева дебелина на поглътителя. За ширината на линията на нов източник е също характерна подобна стойност. При използване на много стари източници се наблюдава и допълнително разширение от 0.03÷0.04 mm/s вследствие на неговото “остаряване”. Така за измерената експериментална ширина се получава стойност от около 0.260 mm/s. Освен това за нашето измерване не се изключваше разширение от паразитни вибрации заради дългото време на измерване (повече от един месец с по-слабия източник). Според авторите на [59] при тези условия само разширението вследствие на остаряване е в размер на няколко естествени ширини.

За Мьосбауеровите изследвания бяха използвани стандартни спектрометри, работещи в геометрия на преминаване и режим на постоянно ускорение. Гама-квантите от Мьосбауеровия преход бяха регистрирани с пропорционални броячи. Калибровката беше проведена по разстоянието между вътрешните трета и четвърта линия от секстета на $\alpha\text{-Fe}$ калибровъчен спектър, което е известно с много висока точност – 1.6794 mm/s. Очаквах се допълнителни смущения и нестабилност в системата за движение на Мьосбауеровия източник, от работещите в лабораторията

две вакуумни системи и средно петте кацания и излитания на ден на медицински хеликоптер в близост до сградата на института.

Друг експериментален тест беше проведен с родиевото фолио на един много стар, закупен през 1994 година Мьосбауеров източник. Фолиото беше подготвено като поглътител понеже в него практически всички ядра ^{57}Fe са вече в основно състояние. Този източник беше избран не само заради нищожната остатъчна активност, но и заради плексигласовия корпус от полиметил метакрилат. При производството на източника родиевото фолио е било залято в слой двукомпонентно лепило с дебелина 0.5 mm върху повърхността на пластмасовия корпус. При обработката източникът беше отрязан от двете страни, така че фолиото да остане капсулирано в тънък слой полимерен материал, който не абсорбира много силно Мьосбауеровото лъчение. В тази вид фолиото бе изследвано като поглътител с Мьосбауерова спектроскопия в геометрия на преминаване. За това измерване беше използван спектрометър WISSEL, работещ в режим на постоянно ускорение и пропорционален брояч. Мьосбауеровият източник, използван в този случай, беше ^{57}Co [Cr] с активност около 5 mCi. Калибровката беше проведена по разстоянието между вътрешните трета и четвърта линии от секстета на α -Fe-калибровъчния спектър. За да избегнем ефекта на допълнително разширение, причинен от прегъването на спектъра, всеки един от двата скоростни интервала, отговарящи на движение на източника в посока напред и назад, беше обработен поотделно. Ако спектърът не се прегъне по подходящ начин, може да се очаква грешка от максимум един канал или 0.017 mm/s допълнително разширение на линията. Бяха избегнати недостатъците, които са свързани с тази процедура на обработка на спектъра. Отчетен е геометричния фактор, който възниква като следствие от факта, че пространственият ъгъл, под който източникът вижда детектора при скорости $\pm v$ и 0, е различен. В нашия случай поради голямото разстояние между източник, поглътител и детектор (всяко около 10 cm) и малкия диаметър на пробата (около 6 mm), този геометричен ефект е малък – съответно около $\pm 0.2\%$ за двете групи, и беше апроксимиран и коригиран (фиг. III.5.1). Допълнително дрейфовият фактор, свързан с факта, че левите канали се измерват винаги преди десните в първата група и обратно във втората, беше апроксимиран при обработката на спектрите. Последното отклонение обаче е твърде малко, в рамките на статистическата грешка, и не беше взето под внимание при коригирането на спектрите. Същите

фитиращи процедури бяха приложени в експерименталния тест със старите източници.



Фиг. III.5.1. Корекция на геометричния фактор. (а) Отклоненията, дължащи се на геометричния фактор, могат да бъдат направени видими само, ако скалата по ординатата бъде силно разтегната. (б) Формата на линията му беше апроксимирана, а съответният експериментален спектър – коригиран. (в) Остатъчно отклонение в стандартни единици σ . Наблюдават се някои систематични отклонения в профила на линията между канали 90 и 120, но в рамките на $\pm 2\sigma$.

Остатъчната активност на много стар Мьосбауеров източник беше измерена с полупроводников детектор ORTEC от H_pGe с относителна ефективност 33.1% и енергетична разделителна способност 1.7 keV за линията с енергия 1332.5 keV на ⁶⁰Co. Желязната концентрация и разпределението на желязото в родиевото фолио, както и елементният състав бяха изследвани с рентгенофлуоресцентен анализ с помощта на сканиращ електронен микроскоп LYRA I XMU и микроанализатор с детектор Quantity 455, X-Flash 5010300 на фирмата BRUKER. Енергетичната разделителна способност на детектора за приетата като стандарт линия Mn, K_α е 127 eV.

Съществува единствена възможност да се изчисли (не и да се измери) експериментално разширението на резонансната линия вследствие на самопоглъщане. В Мьосбауеровата спектроскопия измерваната величина е ширината на експерименталната линия Γ_{exp} . Тя включва в себе си:

1. Собствена ширина на линията на източника, която само теоретично е равна на естествената ширина.
2. Така нареченото разширение от обкръжението в източника, породено от обстоятелството, че атомите в отделните позиции имат слабо различни обкръжения.
3. Разширение вследствие на самопоглъщане в източника поради съществуването на ядра ^{57}Fe в основно състояние.
4. Собствена ширина на линията на поглътителя, която само теоретично е равна на естествената ширина.
5. Така нареченото разширение от обкръжението в поглътителя, породено от факта, че атомите в отделните позиции имат слабо различни обкръжения.
6. Разширение вследствие на самопоглъщане в поглътителя поради съществуването на ядра ^{57}Fe в основно състояние.
7. Разширение от паразитни вибрации както на източника така и на поглътителя.

Подробни изследвания по разширенията на експерименталните линии са рядкост. В [65] сумата от ширините на двете експериментални линии от квадруполния дублет, екстраполирана към нулева ефективна дебелина (следователно ефектът от самопоглъщането е елиминиран), е $\Gamma_{\text{exp}} = 0.427$ mm/s или за всяка линия – 0.213 mm/s. Последната ширина е по-голяма от теоретичния минимум $2\Gamma = 0.194$ mm/s. Разширение от обкръжението и от стареенето на източника, т. нар. резонансно самопоглъщане, са причина за това отклонение от 2Γ .

Авторите на [65] се позовават на сертификата на източник, основан на тест с поглътител – 25 μm тънко фолио от естествено $\alpha\text{-Fe}$ [66]. Ширината на линията на източника (с активност около 50 mCi) е изчислена на $\Gamma_s = 0.103$ mm/s. Пресен източник има разширение от обкръжението в размер на 0.006 mm/s. Ширината на линията на пресен източник от фирмата CYCLOTRON, Co., Ltd, Obninsk е оценена за стандартни източници с активности 50 и 100 mCi съответно на $\Gamma_s \cong 0.105(3)$

mm/s и 0.108(3) mm/s. За по-високи специфични активности ширината на линията може да достигне 0.150 mm/s [67].

Дори реалните монокристали използвани като поглътители показват разширения от обкръжението и за тях може да се очаква ширина на линията от същия порядък, $\Gamma_A \cong 0.103$ mm/s. За минимум на експерименталната ширина, при нулева дебелина на източника и поглътителя, може да се очаква стойност от около $\Gamma_{\text{exp}} \cong 0.206$ mm/s. Тази стойност може да се получи в случай, че Мьосбауеровият спектрометър е перфектен и няма паразитни вибрации. Последните, обаче, съществуват и са от порядъка на 0.002 mm/s, така че ширината на линията достига стойността 0.208 mm/s. Следвайки анализа на Русанов *et al.* [65], минималната измеряема ширина на линията е $\Gamma_{\text{exp}} \cong 0.213$ mm/s. Разликата между 0.208 mm/s и 0.213 mm/s, т. е. 0.005 mm/s, може да се припише на разширението от самопоглъщане, когато източникът остарее от 50 до около 40 mCi. Заключение е, че разширението от самопоглъщане, когато източникът остарява, би трябвало да бъде 0.0005 mm/(s.mCi) или дори по-малко 0.0004 mm/(s.mCi), понеже паразитните вибрации обикновено са по-големи.

Ако имаме източник с активност 100 mCi ($3.7 \cdot 10^9$ Bq) от ^{57}Co , период на полуразпадане $t_{1/2} = 271$ d, константа на разпадане $\lambda = 2.96 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, тогава в началото източникът има $N_0 = 1.25 \cdot 10^{17}$ на брой радиоактивни ядра. Активността от ^{57}Co се отлага чрез електролиза на разтвор, съдържащ чист (без носител) ^{57}Co върху тънка около 7 μm матрица с площ на активната повърхност около 20 mm^2 , като реалният пример в Приложение 2. Металната матрица от Rh (или Pd, Pt, Cr) контролируемо се отгръва, при което радиоактивният материал чрез дифузия се разпределя (желателно е хомогенно) в целия обем на матрицата. В такъв случай обемната плътност на ядрата е приблизително $N = 9 \cdot 10^{20} \text{ nuclei/cm}^3$. В края на препоръчвания период за използване на източника (около 5 години) почти всички ядра на ^{57}Co ще се превърнат в ^{57}Fe . При тези концентрации на железни атоми ^{57}Fe според Одъор и Хой [59] източникът трябва да има голяма ширина на линията, тъй като още при желязна концентрация от $1.3 \cdot 10^{20} \text{ nuclei/cm}^3$ (около 7 пъти по-малка) само разширението е 1.2 естествени ширини Γ на линията. Пълната ширина на линията на източника достига 2.2Γ като при това се очаква и “hole-burning”

профил на линията. Според каталога на CICLOTRON Ltd [67] и Rusanov *et al.* [65] източникът има стартова ширина на линията от 0.108 mm/s и след разпадането на 95 mCi от активността тя ще получи допълнително разширение от самопоглъщане 0.038 mm/s, достигайки ширина от 0.146 mm/s (1.5Г). Тези оценки се разминават драстично и не могат да бъдат оставени без коментар.

В работата си ние никога не сме използвали източник, по-силен от 70 mCi. Някои колеги са работили с източници със 100 и повече mCi активност [68], но никой не съобщава, че е наблюдавал “hole-burning”-профил на линията. За мисията на Марс дори по-силни източници с активност над 0.5 Ci са монтирани в Мьосбауеровите спектрометри на марсоходите Spirits и Opportunity. На 10 юни 2003 г. първият космически изследователски кораб стартира с ракета Delta II от Cape Canaveral, Florida. Той функционира вече повече от шест години и има широка линия, но до сега няма съобщение, че е показал “hole-burning” профил на линията. Дори да съществува, “hole-burning” профилът не е лесен за наблюдаване, защото експерименталната линия в Мьосбауеровия спектър е конволюция от линията на източника с “hole-burning”-профил и линията с лоренцова форма на поглътителя с ширина, близка до естествената. Резултатът би бил една много по-широка линия.

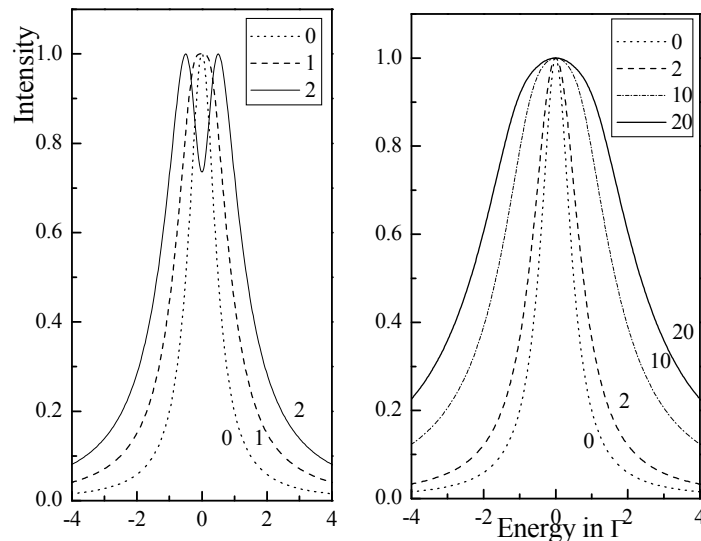
Дългият анализ на разширенията на резонансната линия, механизмите на тяхното възникване, както и оценка на големината може да изглеждат безсмислени за някого. Резонансното поглъщане или ефектът на Мьосбауер е най-тесният наблюдаван в природата резонанс. Експерименти по доказване на гравитационното червено отместване в лабораторни условия, търсенето на собствен и индуциран електричен диполен момент на фотона, както и други екзотични, но с фундаментално значение експерименти (виж например [69]), използват именно високата чувствителност на Мьосбауеровата спектроскопия към малки енергетични промени в енергията на лъчението. Тези промени много често са само 10 μ m/s. Затова проверка на пресмятанията на Одьор и Хой [59], както с други теоретични методи, така и с експериментални тестове и оценяване на разширенията на резонансната линия, са много важни.

В един първи много опростен модел можем да приемем, че всички радиоактивни ядра се намират в безкрайно тънък слой. Тогава излъчените гамалъчи трябва да преминат по пътя си през “поглъстител”, който съдържа вече

преминали в основно състояние резонансни ядра. Пресмятанията се провеждат по формула (III.5.1):

$$I_{\beta}(E) = N_0 f \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} e^{-\mu_c d} e^{-\beta \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}}, \quad (\text{III.5.1})$$

тук β е ефективната дебелина на слоя (запазваме използваното от авторите на [59] означение за ефективната дебелина), съдържащ резонансни ядра в основно състояние, f – вероятността за безоткатно поглъщане (т. нар фактор на Лемб–Мьосбауер), Γ – естествената ширина на линията, а N_0 е броят на излъчените гама кванти. Както се очакваше в този случай, “hole burning”-ефект се наблюдава още при ефективна дебелина 2, фиг. III.5.2. ляво, която съответства на източник с активност около 200 mCi, в който почти всички ядра са се разпаднали до основно състояние. Подобни сложни профили на линията, наречени „composite line”, са наблюдавани в експерименти с фиксирана резонансна проба, разположена пред резонансен детектор [70].



Фиг. III.5.2. (ляво) Форма на резонансната линия на източника при пресмятане по формула (III.5.1); (дясно) форма на резонансната линия на източника при пресмятане по формула (III.5.2) за различни ефективни дебелини β .

Първият модел е доста опростен. На практика радиоактивните ядра и тези в основно състояние са равномерно разпределени по дебелината на източника. В този случай пресмятанията се провеждат по формула (III.5.2). И в двата модела е

отчетено нерезонансното поглъщане на лъчението. Във втория, обаче, даже при огромните за източниците ефективни дебелини 20 “hole burning”-ефект не се наблюдава. При ефективна дебелина 2 линията е само леко уширена, докато при предния модел тя показва “hole burning” ефект, фиг. III.5.1 дясно.

$$I_{\beta}(E) = \frac{N_0 f}{d} \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \int_0^d e^{-\mu_e x} e^{-\beta \frac{x}{d} \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}} dx \quad (\text{III.5.2})$$

Третият модел следва точно резултатите от квантово-механичните пресмятания, описани в [59]. Нерезонансното поглъщане не е отчетено в [59] (виж формула (12) в [59]):

$$S(\omega) = \frac{\Gamma / 2\pi\hbar}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \sum_{m=1}^{N-1} \left[\frac{\Gamma / 2\pi\hbar}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \frac{1}{\pi} \left\{ \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2\hbar} \right)^n \operatorname{Re} \left[\left[i \left(\omega_0 - \omega - i \frac{\Gamma}{2\hbar} \right) \right]^{-n-1} \right] \right\} \right] \quad (\text{III.5.3})$$

Когато и нерезонансното поглъщане се отчете и се използва нормализираната енергия $\varepsilon = \frac{E - E_0}{\Gamma / 2}$ вместо честотата ω , формула (III.5.3) получава следния вид:

$$S_N(\varepsilon) = \frac{\hbar}{N\pi} \left\{ e^{-\mu_e \frac{1}{2N} d} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ e^{-\mu_e \frac{2m+1}{2N} d} \left[\frac{1}{1 + \varepsilon^2} + \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{1}{1 + \alpha} \right)^n \operatorname{Re} \left[(1 + i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right] \right\} \right\} \quad (\text{III.5.4})$$

За изясняване на значението на различните величини, виж Приложение 2.

Резултати от пресмятането по двата модела са представени на фиг. III.5.3.

Величината $N = \frac{\beta\Gamma}{2f\Gamma_r}$ (еквивалент на ефективната дебелина) е въведена от Одър и

Хой при квантово-механичните изчисления. Тя представлява броя резонансни ядра в основно състояние, които лъчението среща по пътя си. Разширенията на линиите и в двата случая са много големи. Наблюдава се и “hole burning” профил в първия случай при $N \cong 20$, а с отчитане на нерезонансно поглъщане, както може да се очаква, при по-голямо N , около $N \cong 25$.

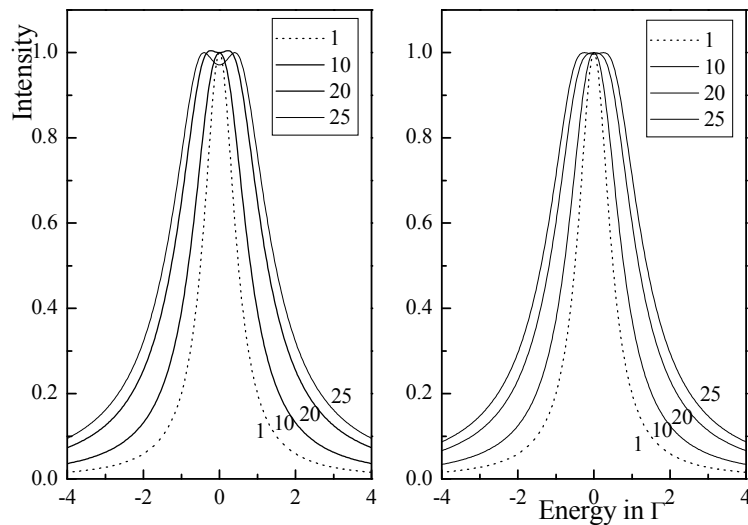


Fig. III.5.3. (ляво) Резултати от пресмятането по модела на Одър и Хой [59] без отчитане на нерезонансното поглъщане и (дясно) с отчитане на нерезонансното поглъщане на лъчението в родиевата матрица за различен брой N на резонансните ядра в основно състояние, които излъченото лъчение среща по пътя си.

По-интересно е сравняването на резултатите от различните пресмятания, както и примерите с източници с активност 50 и 100 mCi , които са използвани дълго време и практически всички ядра ^{57}Co в тях са се разпаднали до ^{57}Fe в основно състояние. Такива източници биха имали съответно ефективни дебелини β съответно 0.6 and 1.2. Някои сравнителни резултати са представени на фиг. III.5.4. Получените от Одър и Хой [59] разширения са много големи, нереални и необясними в рамките на съществуващите експериментални данни. Една от причините за тези големи разширения е може би приетата нереална физическа дебелина на източника, респективно на родиевата матрица – от около 100 μm . Ще припомним, че типичните дебелини са $6\div 8 \mu\text{m}$.

С намаляване дебелината на матрицата получените разширения според [59] са по-големи от изчислените по формула (III.5.2) (фиг. III.5.4). При 13 пъти по-тънка матрица, което е актуалният преходен коефициент, резултатите от двете пресмятания стават близки. Изчисленията по формула (III.5.2) дават за примера с източник 100 mCi ширина от 1.31Γ (0.133 mm/s). Ако приемем обсъжданата стойност $0.0004 \text{ mm}/(\text{s}\cdot\text{mCi})$ за увеличение на ширината на линията при намаление

на активността с 1 mCi, към края 95% от ядрата ще са в основно състояние; тогава ширината на линията ще достигне 0.135 mm/s, което много добре съвпада с изчисленото по формула (III.5.2). На практика ширината е по-голяма, защото стартовата ширина на свеж източник с активност около 100 mCi не е естествената ширина $\Gamma = 0.097$ mm/s, а според каталога на фирмата CYCLOTRON, Co., Ltd, Obninsk – $\Gamma_s = 0.108(3)$ mm/s [67], което се отличава от естествената ширина на линията $\Gamma = 0.097$ mm/s.

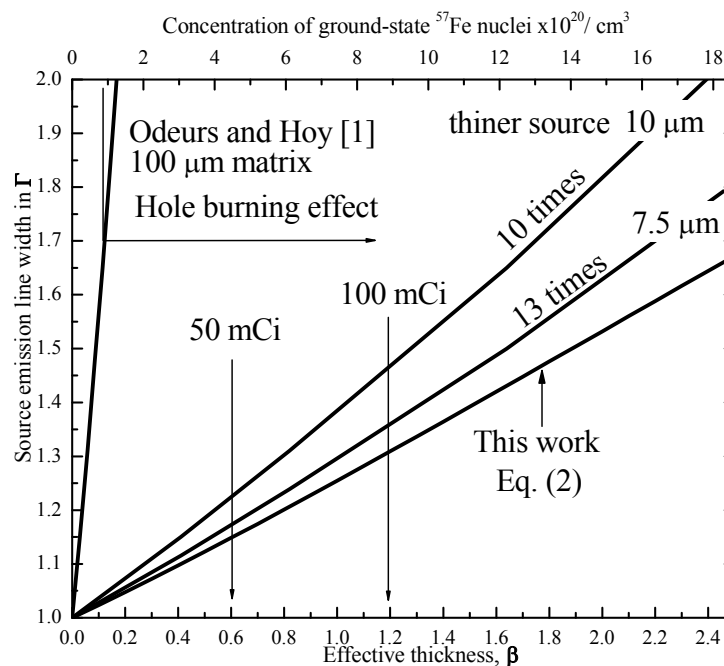
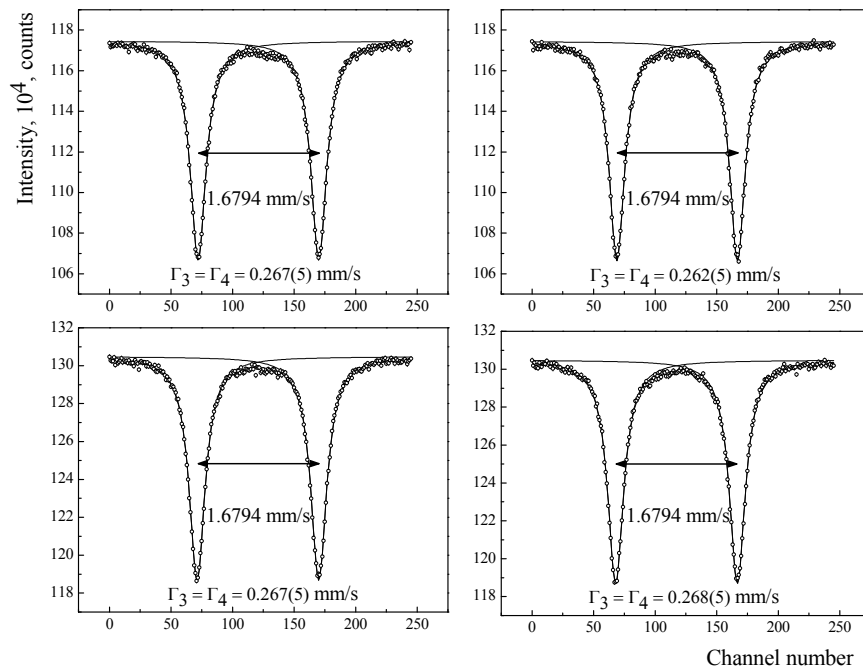


Fig. III.5.4. Някои сравнителни резултати по модела на Одьор и Хой [59] при предположение за многократно (10 и 13 пъти) по-тънка матрица и по втория модел с формула (III.5.2).

Проведени бяха два допълнителни теста, за да бъде показано експериментално, че предсказаните разширения в [59] са нереално високи. Първият от тях беше проведен с много стари Мьосбауерови източници с много ниски остатъчни активности: 1.4 mCi и 0.3 mCi при начална активност 50 mCi. Мьосбауеровият спектър с втория източник беше набиран в продължение на 6 седмици. Резултатът, получен с α -Fe фолио (дебелина 25 μm), е показан на фиг. III.5.5. За да бъдат избегнати допълнителните ефекти на уширяване на линията, причинени от прегъването на спектъра, всеки от двата скоростни интервала беше обработен отделно. Измерените ширини на експерименталните линии са в рамките

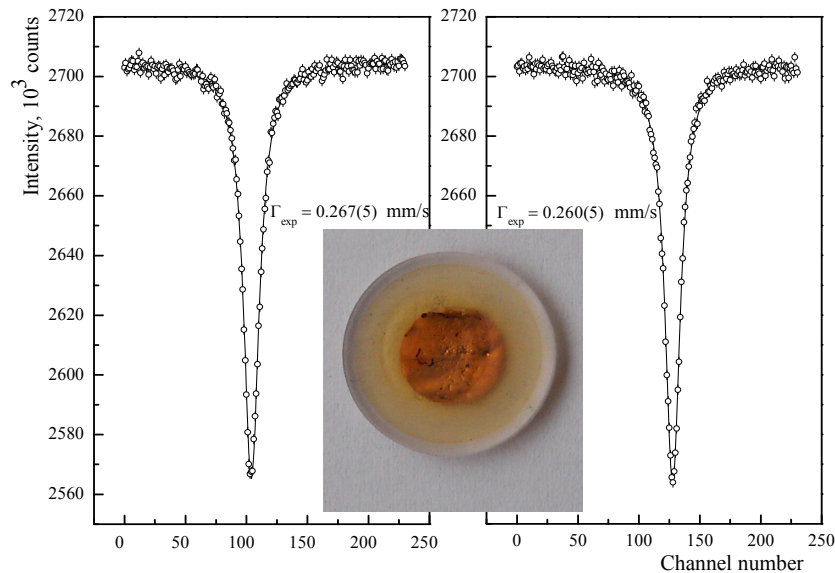
на $0.26 \div 0.27$ mm/s. При тези концентрации на желязни ядра ^{57}Fe в основно състояние в източника според Одьор и Хой [59] трябва да се наблюдават огромни ширини на линиите (фиг. III.5.4), както и “hole burning” профил.



Фиг. III.5.5. Мьосбауеров спектър на 25 μm дебело $\alpha\text{-Fe}$ -фолио, получен с много стари източници. В тесния скоростен интервал са детектирани само вътрешните трета и четвърта линии на секстета. Приведени са измерените ширини. Двете скоростни групи са показани отделно. (горе) Източник с остатъчна активност 1.4 mCi, (долу) източник с остатъчна активност само 0.3 mCi.

Беше направен допълнителен Мьосбауеров експеримент в геометрия на преминаване. Като поглътител беше използвано родиевото фолио на много стар източник ^{57}Co [Rh]. Началната активност на източника е била 50 mCi през 1994 година. В момента на измерването практически всички радиоактивни ядра, около $0.62 \cdot 10^{17}$ ядра ^{57}Co са се разпаднали до ^{57}Fe в основно състояние. Тази концентрация на желязо отговаря на ефективна дебелина около 0.6. Желязната концентрация в плътно опакованата кубична кристална структура на родиевата матрица е по-малка от 1 at.%. Очакваният спектър при тези условия е синглет. Фитът на набрания спектър (фиг. III.5.6) дава, с използването на единичен Лоренциан, стойностите $\Gamma_{\text{exp}} = 0.267(5)$ mm/s и $\Gamma_{\text{exp}} = 0.260(5)$ mm/s. Втората от

ширините е равна на минималната възможна, която предсказват нашите пресмятанията и анализи на допълнителните разширения.



Фиг. III.5.6. Мьосбауеров спектър на родиево фолио от много стар Мьосбауеров източник ^{57}Co [Rh], в който от 1994 година кобалтовите ^{57}Co ядра се разпадат и практически всички са се превърнали в желязни ^{57}Fe . Спектърът е набран в много тесен скоростен интервал. Двете скоростни групи са показани отделно. Снимката в средата показва родиевото фолио (диаметър около 6 mm), капсулирано в тънък полимерен материал.

Гама-спектроскопичните изследвания на родиевото фолио на източника показаха минимална остатъчна активност от около 18(1) nCi за ^{57}Co и допълнителна активност от около 16(1) nCi за примеса ^{60}Co (фиг. III.5.7 а). Всички останали линии са много слаби фонови линии от радиоактивните семейства на ^{232}Th , ^{238}U и ^{40}K . На фиг. III.5.7 b е показан спектърът на характеристичното рентгеново лъчение. Йонизацията на К-слоя на родия е невъзможна при енергия на електроните 20 keV. Това е причината да се наблюдава L-серията на родия с много висок интензитет. Виждат се някои много слаби линии: хром (Cr) и мед (Cu) присъстващи като примеси, въглеродът е от слоя на покритието, отложено по време на експеримента, за да се избегне електростатичното зареждане на повърхността на пробата. Сигналят от силиций се дължи на полупроводниковия детектор от Si. Откриват се също малки количества от алуминий (Al) и кислород (O), вероятно

като примеси корунд, Al_2O_3 , от пастата използвана за полиране на изследваната повърхност.

Трите снимки от сканиращия електронен микроскоп (фиг. III.5.7 с, d, e) показват, че дебелината на родиевото фолио е близка до 8 μm . Измерената желязна концентрация е под 1 at.%.

Още два факта заслужават внимание:

1. Никакъв сигнал не се регистрира от кобалт, чиято характеристична линия е непосредствено след желязната. Този експериментален резултат показва, че практически всички налични в началото кобалтови ^{57}Co ядра напълно са се разпаднали до ^{57}Fe ;

2. Въпреки високата ефективност на полупроводниковия детектор в сканиращия електронен микроскоп за енергията 14.4 keV, не се забелязва дори слаба линия при енергията на Мьосбауеровия преход (фиг. III.5.7 b).

Една от целите на това изследване беше да се определи желязното разпределение в родиевото фолио. Последното е важно за процедурата по математическото интегриране в нашите моделни изчисления. Приели сме, че разпределението е хомогенно, т. е. правоъгълно. Фигура III.5.7 f представя едно от многото изследвания на желязното разпределение в родиевото фолио. Формата е много близка до правоъгълната, отговаряща на хомогенно разпределение. Съществува лек отрицателен наклон, който обаче се запазва след ротация на пробата на ъгъл 180° . Този факт води до извода, че наблюдаваното намаляване на концентрацията на желязото е геометричен ефект, свързан с малкия ъгъл от 20° , под който е монтиран детекторът. Така възбуденото характеристично лъчение от задния край трябва да премине частично през родиевото фолио, което намалява интензитета му. Като цяло допускането за хомогенно разпределение на желязната концентрация в матрицата на източника изглежда правдоподобно.

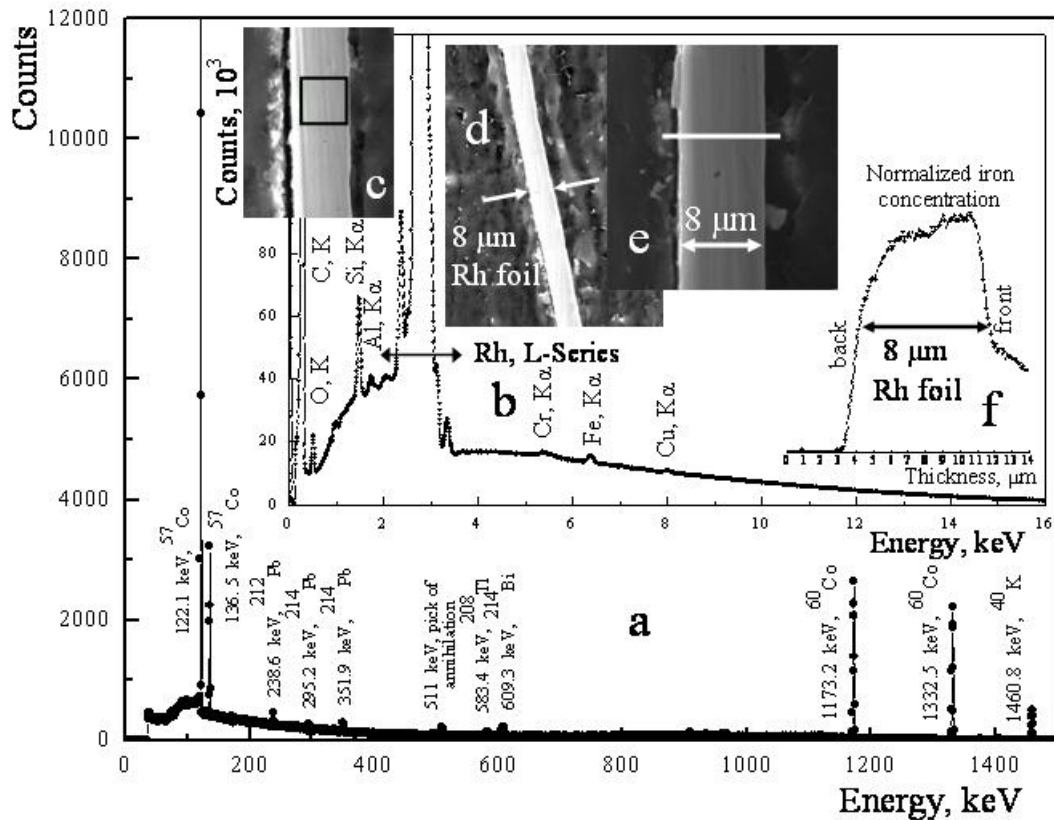


Fig. III.5.7. (a) Резултати от гама-спектроскопско изследване на много стар Мьосбауеров източник. Наблюдаваните основни линии са на ⁵⁷Co и ⁶⁰Co, а слабите фоновни линии принадлежат на членове от естествените радиоактивни семейства на ²³²Th, ²³⁸U и ⁴⁰K; (b) Резултати от рентгенофлуоресцентния (EDXRF) анализ на родиевото фолио. Линиите от L-серията на родия са с много висок интензитет. Откриват се също малки количества от примеси – C, O, Si, Al, Cr и Cu. Измерената желязна концентрация е много ниска (< 1 at.%). (c) Черният квадрат във фолиото на родия показва площта, от която е получен спектъра на рентгеновото характерично лъчение. (d) Снимката от сканиращия електронен микроскоп при малко увеличение показва, че фолиото на родия има приблизителна дебелина 8 μ m. (e) Част от фолиото при по-голямо увеличение. Бялата линия показва едно от направленията, по които е изследвана желязната концентрация във фолиото. (f) Пример за разпределение на желязната концентрация в родиевото фолио.

Основните резултати от това изследване се свеждат до следното:

1. С помощта на квантово-механичната теория на излъчването, развита от Одър и Хой [59], бяха проведени компютърни изчисления за ширината на линиите на излъчване на Мьосбауерови източници с различна дебелина. В допълнение бяха

извършени същите пресмятания, отчитайки нерезонансното поглъщане на лъчението, което не е направено в оригиналната публикация [59].

2. Два класически модела бяха използвани за провеждане на компютърни изчисления за ширината на линия на излъчване на Мьосбауерови източници с различна ефективна дебелина, като при това нерезонансното поглъщане е отчетено.

3. Получените ширини на линиите са сравнени с експериментални и каталожни данни от производители на Мьосбауерови източници.

4. Дискутирани са разликите между резултатите на Одьор и Хой, нашите моделни изчисления и експерименталните данни. Нереалистично големите ширини на линиите според резултатите и модела на Одьор и Хой [59] се дължат на:

– Не е отчетено нерезонансното поглъщане, което според нашите изчисления (виж формули (III.5.3) и (III.5.4), както и фиг. III.5.3) води само до незначително намаляване на ширините на линиите.

– Неточността между величините N и β в отношението $N = \frac{\beta\Gamma}{2f\Gamma_r}$, така нареченото “precise relationship” (1) в [59], което е дискутирано по-рано в работата на Хой [71]. Реална картина се дава за стойността $N = 1$. Тогава ефективната дебелина е $\beta = 0.16$, което отговаря на концентрация $12 \cdot 10^{19}$ resonant nuclei/cm³. Дори при по-ниска концентрация от $8.5 \cdot 10^{19}$ пресмятанията на Одьор и Хой водят до спектър, който показва “hole burning”-ефект (фиг. 2 от стр.147 [59]). Обаче при $N = 1$ според формула (12) линията трябва да има естествена ширина [59].

– От отношението (стр. 146 в [59]) $N = 5 \leftrightarrow$ концентрация $4.2 \cdot 10^{19}$ ⁵⁷Fe nuclei/cm³, се получава дебелина на фолиото $d = 100$ μm . В [59] се казва “източниците са с дебелина най-малко 10^{-3} m” (стр. 145 [59]) !? Реалните фолиа, използвани за матрици при изготвянето на Мьосбауерови източници, както показват експерименталните изследвания са с дебелина около 8 μm .

5. Двата теста с много стари източници с начална активност 50 mCi, използвани по-рано като източници за целите на Мьосбауерови трансмисионни експерименти, не потвърждават огромните разширения, предвиждани в [59]. Напротив, експериментално измерените ширини (линията на източника + линията на абсорбера + ефекти на разширение) не надхвърлят 0.27 mm/s. В трансмисионния Мьосбауеров спектър на родиево фолио от много стар Мьосбауеров източник се

наблюдава единичен Лоренциан с ширина на линията 0.26 mm/s. Фолиото е измерено като абсорбер, който съдържа известен брой ядра ^{57}Fe , получени при практически пълното разпадане на първоначално отложения ^{57}Co до ^{57}Fe .

6. Поради разширения, предизвикани от малки разлики в обкръжението на конкретните Мьосбауерови ядра, началните ширини на линиите на комерсиалните източници с активност между 25 и 100 mCi са в интервала 0.103÷0.108 mm/s [67]. Намаляването на активността на източника с 1 mCi е съпътствано с увеличение на ширината на линията с около 0.0004 mm/(s.mCi) поради самопоглъщане в източника (разширение от стареенето). Например, източник с начална активност 50 mCi след пълно разпадане би имал ширина на линията 1.28Г. За този случай екстраполация на резултатите на Одьор и Хой [59] от фиг. III.5.4 дава стойност от 5.5Г, което е в пълно противоречие с нашите изчисления и експериментални тестове.

7. Предсказваното наблюдаване на “hole burning”-профил на линията в [59], което принципно се дължи на огромна активност и дебелина на източника, би могло да стане възможно, но при нереално високи активности и брой Мьосбауерови ядра в основно състояние. Такава ситуация е нереална и от практически съображения не представлява интерес.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Площта на абсорбционите линии в Мьосбауеровия спектър е често използвана за определяне на вероятността за безоткатно поглъщане f' или f'_{LM} - фактора на Лемб–Мьосбауер. Ако последният е известен при решаването на обратната задача, може да се определи количеството на желязото в пробата. Методът е известен като “Метод на площите” и е предложен от Хафемайстер и Брукс Шера [41].

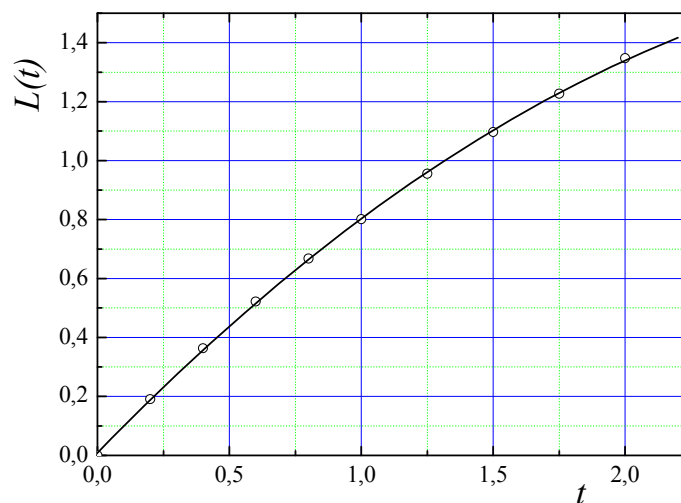
Площта на линията се дава с равенството

$$A = \frac{\pi}{2} f \Gamma L(t) , \quad t = n \sigma_0 f' , \quad (A1)$$

където: t – ефективната дебелина, n – броят атоми от Мьосбауеровия изотоп на единица площ [at/cm^2], Γ – естествената ширина на линията, σ_0 – максималното сечение за резонансна абсорбция $2.569 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, f и f' са съответно вероятностите за безоткатно излъчване и поглъщане, $L(t)$ е функция на ефективната дебелина t , която е числено пресметната и табулирана в [41]:

$$L(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (2n-3)!! t^n}{n!(2n-2)!!} .$$

Функцията $L(t)$ е представена графично на фиг. А1.



Фиг. А1. Графично представяне на функцията $L(t)$.

Експериментално измерената площ на спектър с i на брой линии се дава с

$$A = \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^i \Gamma_{j_{\text{exp}}} p_{j_{\text{exp}}}, \quad (\text{A2})$$

където $\Gamma_{j_{\text{exp}}}$ е експериментална ширина на j -тата линия [mm/s], а $p_{j_{\text{exp}}}$ – нормираният на единица експериментален интензитет на j -тата линия.

От приравняване на (A1) и (A2) получаваме

$$L(t) = \frac{\sum_{j=1}^i \Gamma_{j_{\text{exp}}} p_{j_{\text{exp}}}}{f \Gamma}.$$

Сумата в числителя е експериментално определяемата величина. Вероятността за безоткатно излъчване f е известна от сертификата на източника и за комерсиалните източници обикновено варира от 0.70 до 0.75. Естествената ширина на линията е $\Gamma = 0.097$ mm/s. При известна стойност на функцията $L(t)$ от фиг. A1 се получава оценка за големината на ефективната дебелина t , а по формулата

$$n = \frac{t}{\sigma_0 f'}, \quad \sigma_0 = 2.569 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2, \quad f' = 0.7$$

се определя повърхностната плътност в брой атоми ^{57}Fe на квадратен сантиметър. При известна площ на пробата и концентрация на Мьосбауеровия изотоп от 2.18% може да се определи общият брой на железните атоми в изследваната проба. За конкретната задача по определяне на желязната концентрация във въздуха е необходимо да се знае и количеството изпомпен през филтъра въздух, което се определя от дебита на помпата и времето на изпомпване и обикновено е добре известно, както и общото тегло на филтъра. При известно атомно тегло на железния атом $M_{Fe} = 55.847$ аму може да се премине към удобната за тези изследвания единица за концентрацията на желязо във въздух $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

1) Ако имаме тънък източник без самопоглъщане и го долепим до абсорбер, излъченото от него резонансно лъчение, което би преминало през абсорбера, би имало следното енергетично разпределение:

$$I_{\beta}(E) = N_0 f \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} e^{-\mu_e d} e^{-\beta \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}}, \quad (\text{B1})$$

където N_0 е броят на резонансно излъчените гама-кванти, f е факторът на Лемб–Мьосбауер за резонансно излъчване, Γ е ширината на половината височина на линията на източника, E_0 е резонансната енергия, μ_e е линейният коефициент за нерезонансна абсорбция на материала на поглътителя в cm^{-1} , d е физическата дебелината на поглътителя, $\beta = n\sigma_0 f' d$ е ефективната дебелина на поглътителя (запазваме използваното от авторите на [59] означение β за ефективната дебелина), f' е факторът на Лемб–Мьосбауер за резонансно поглъщане, σ_0 е максималното сечение за резонансно поглъщане, а n е броят резонансни ядра в единица обем.

Въвеждайки променливата $\varepsilon = \frac{E - E_0}{\Gamma / 2}$ енергетичното разпределение I_{β} получава вида:

$$I_{\beta}(\varepsilon) = \frac{N_0 f}{\pi} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} e^{-\mu_e d} e^{-\frac{\beta}{1 + \varepsilon^2}} \quad (\text{B2})$$

Във формули (B1) и (B2) коефициентите са избрани така, че интегралът под линията на излъчване да бъде равен на $N_0 f$. Използва се преходният коефициент $\Gamma / 2$ ($dE = d\varepsilon \frac{\Gamma}{2}$).

Когато ядрата са равномерно разпределени, горните формули придобиват следния вид:

$$I_{\beta}(E) = \frac{N_0 f}{d} \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \int_0^d e^{-\mu_e x} e^{-\beta \frac{x}{d} \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}} dx \quad (\text{B3})$$

$$I_{\beta}(\varepsilon) = \frac{N_0 f}{\pi d} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \int_0^d e^{-\mu_e x} e^{-\frac{x}{d} \frac{\beta}{1 + \varepsilon^2} d} dx \quad (\text{B4})$$

Интегрирането се извършва по физическата дебелина d на източника.

Интегралът има аналитично решение

$$I_{\beta}(\varepsilon) = \frac{N_0 f}{\pi d} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \left(-\mu_e - \frac{\beta}{d} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \right)^{-1} \left(e^{-\mu_e d + \frac{\beta}{1 + \varepsilon^2}} - 1 \right) \quad (\text{B5})$$

2) Хой и Одьорс разглеждат проблема квантово-механично и достигат до следната формула за спектъра на източник със самопоглъщане

$$S(\omega) = \frac{\Gamma / 2\pi\hbar}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \sum_{m=1}^{N-1} \left[\frac{\Gamma / 2\pi\hbar}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \frac{1}{\pi} \left\{ \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2\hbar} \right)^n \operatorname{Re} \left[\left[i \left(\omega_0 - \omega - i \frac{\Gamma}{2\hbar} \right) \right]^{-n-1} \right] \right\} \right] \quad (\text{B6})$$

където N е броят на ядрата от резонансен тип в основно състояние, които гама-квантът би срещнал по пътя си; Γ_r – парциалната радиационна ширина на линията (за излъчване на гама-квант).

За сравняването на спектрите при различно N е коректно да се добави множител $1/N$. Ако разделим целия израз на части – $S(\omega) = A + \sum_{m=1}^{N-1} (A + B_m)$, тогава получаваме:

$$A = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{\Gamma / 2}{\frac{1}{\hbar^2} [(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2 / 4]} = \frac{2}{\pi\hbar} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\Gamma^2 / 4}{\Gamma} \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} = \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (\text{B7})$$

$$\begin{aligned} B_m &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2\hbar} \right)^n \operatorname{Re} \left[\frac{\Gamma}{2\hbar} + i(\omega_0 - \omega) \right]^{-n-1} = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2\hbar} \right)^n \left(\frac{1}{\hbar} \right)^{-n-1} \operatorname{Re} \left[\left[\frac{\Gamma}{2} + i(E_0 - E) \right]^{-n-1} \right] = \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2} \right)^n \left(\frac{1}{\hbar} \right)^{-1} \operatorname{Re} \left[\frac{\Gamma}{2} + i(E_0 - E) \right]^{-n-1} = \frac{\hbar}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2} \right)^n \operatorname{Re} \left[\left[\frac{\Gamma}{2} + i(E_0 - E) \right]^{-n-1} \right] \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

Така целият израз получава вида:

$$\begin{aligned}
 S_N(E) = \frac{1}{N} & \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} + \frac{\hbar}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2} \right)^n \times \right. \right. \\
 & \left. \left. \times \operatorname{Re} \left(\left[\frac{\Gamma}{2} + i(E_0 - E) \right]^{-n-1} \right) \right\} \right\} \quad (\text{B9})
 \end{aligned}$$

За целите на изчисленията изразът може за бъде записан в по-опростен вид:

$$\begin{aligned}
 S_N(\varepsilon) &= \frac{1}{N} \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \frac{\hbar}{\pi} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2} \right)^n \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^{-n-1} \operatorname{Re} \left[(1+i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right\} \right\} = \\
 &= \frac{1}{N} \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \frac{\hbar}{\pi\Gamma} \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{1}{1+\alpha} \right)^n \operatorname{Re} \left[(1+i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right\} \right\} = \\
 &= \frac{2\hbar}{N\pi\Gamma} \left\{ \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{1}{1+\alpha} \right)^n \operatorname{Re} \left[(1+i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right\} \right\} \quad (\text{B10})
 \end{aligned}$$

Използвани са връзките $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_e = \Gamma_r + \alpha\Gamma_r = (1+\alpha)\Gamma_r$ и $\varepsilon = \frac{E-E_0}{\Gamma/2}$.

За да се отчете нерезонансното поглъщане, е необходимо отделните “слоеве” в гореспоменатия модел да бъдат включени във формулата с различни тегла, отговарящи на намаляването на интензитета в зависимост от поглъщането, което за по-дълбоко разположените “слоеве” е по-голямо:

$$S_N(\varepsilon) = \frac{2\hbar}{N\pi\Gamma} \left\{ e^{-\mu_e \frac{1}{2N}d} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ e^{-\mu_e \frac{2m+1}{2N}d} \left\{ \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{1}{1+\alpha} \right)^n \operatorname{Re} \left[(1+i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right\} \right\} \right\} \quad (\text{B11})$$

3) За изчисление на различните параметри на линиите е разгледан конкретен стандартен източник с начална активност 100 mCi, размер на активното петно 20 mm² (или 5 mCi/mm²) и родиева (Rh) матрица. За лъчение с енергия $E = 14.4$ keV коефициентът за нерезонансна абсорбция е $\mu(\text{Rh}) = 43.6$ cm²/g. Плътноста на веществото е $\rho(\text{Rh}) = 12.41$ g/cm³. В такъв случай $\mu_e = 541.1$ cm⁻¹. Физическата дебелина на източника е приета $d = 7$ μm, а f има стойност 0.75. Известно е, че $\sigma_0 = 2.56 \cdot 10^{-18}$ cm² и коефициентът на вътрешна конверсия е $\alpha = 8.2$. Периодът на

полуразпадане за ^{57}Co е $t_{1/2} = 271$ дни. За константата на радиоактивно разпадане се получава $\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{t_{1/2} \ln 2} = \frac{0,617}{t_{1/2}}$, или $\lambda = 2,96 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Тогава, за да има един източник активност от 100 mCi ($3,7 \cdot 10^9 \text{ Bq}$), е необходимо да съдържа $N_r = \Delta N / \lambda = 3,7 \cdot 10^9 / 2,96 \cdot 10^{-8} = 1,25 \cdot 10^{17}$ на брой радиоактивни ядра. Обемът на източника е $V = 0,0007 \cdot 0,2 = 14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, т. е. плътността на активните ядра $n = 8,93 \cdot 10^{20} \text{ nuclei/cm}^3$.

Тогава след пълното разпадане на разглеждания стандартен източник, той би имал ефективна дебелина $\beta = n \sigma_0 f d = 8,93 \cdot 10^{20} \cdot 2,56 \times 10^{-18} \cdot 7 \cdot 10^4 \cdot 0,75 = 1,2$, а източник с начална активност 50 mCi ще достигне $\beta = 0,6$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изказвам специални благодарности на научния си ръководител доц. д-р Венцислав Русанов за търпението, с което ми показва най-правилния път към магичната сърцевина на Мьосбауеровата спектроскопия. Благодаря и на научния ми консултант доц. д-р Людмил Цанков, който отговаряше търпеливо на моите въпроси и даваше ценни напътствия в условията на прекрасната българска природа. Признателен съм на доктора по медицина и мой баща, Благой Гущеров, за това, че инжектира в мен от ранно детство жаждата за знания с помощта на майка ми и моя учителка от средното училище, Стефка Гущерова. Благодарности към моите приятели от с. Яново, които през последните две десетилетия ме удостояваха с прозвището „доктора“ без самият аз да имам каквато и да е заслуга за тази оказана ми чест. Оценявам приноса на всички онези, които години наред ми досаждаха с въпроси, свързани с деня и датата на моята дисертационна защита. И не на последно място, благодаря на всички, без чиято помощ дисертационният ми труд нямаше да изглежда по този начин.

Посвещавам работата си на учителя ми по физика от НПМГ „Акад. Л. Чакалов“, покойния г-н Христо Димитров.

ПРИНОСИ

1) Проведени са температурно зависими измервания на всички Мьосбауерови параметри с монокристални а, b и c срезове от натриев, гуанидинов и бариев нитропрурид. Изчислени са характеристичните температури на Дебай θ_D и Айнщайн θ_E . Показана е неприложимостта на модела на Дебай и Айнщайн за случая на молекулярни кристали. Основен принос на изследването са измерените стойности на вероятностите за безоткатно поглъщане f'_{LM} -фактора на Лемб-Мьосбауер за всяко кристално направление при температура 77 К.

2) Във въздушни филтри с Чернобилски замърсявания са открити не само реакторни радионуклиди, но и повишено съдържание на железни окиси и оксихидроокиси. Доказано е наличието на голямо количество магнетитови частици Fe_3O_4 . Магнетитът е както обикновено нестехиометричен и частично окислен до магхемит $\gamma-Fe_2O_3$. Концентрацията на желязо във филтрите с Чернобилски замърсявания е $3.7 \mu g/m^3$, близка до максималните за София.

3) Проведени са Мьосбауерови спектроскопски изследвания на метеоритите Павел и Гумошник, като и двата метеорита са класифицирани към групата на каменните хондрити. Показани са възможностите на Мьосбауеровата спектроскопия за идентификация и проверка на извънземния произход на находки. При всички други предоставени ни за изследвания до сега находки е отхвърлен извънземният произход.

4) Детайлно е изследвано разпределението на катионите в обърната шпинелна структура на кобалтови ферити $(Co_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Co_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$. За първи път е предложен полиномен модел за моделиране на разпределението на свръхфините магнитни полета, в който се отчита приноса не само от съседни на железните атоми в позициите А и В, разположени в първата координационна сфера, но и този от втората (около 5%) и третата (около 1%). Разликите между експериментално получените и моделираните разпределения са обяснени с: кластеризация с три или четири съседни йони Co^{2+} в позициите А или формиране на кобалтова свръхрешетка; наклонена и дефектна магнитна структура в субмикронни повърхностни слоеве и др.

5) Проведен е критичен анализ на работата на J. Odeurs, and G. R. Hoy, “Quantum mechanical theory of the emission spectrum of Mössbauer sources submitted to self-absorption: An exact result for source line broadening”, Nucl. Instr. Meth. B **254**, 143 (2007). Теоретично и експериментално е доказано, че и двата основни резултата са погрешни. Посочени са неточностите, които водят до погрешните заключения. Показано е, че при стареене на Мьосбауеровите източници вследствие на натрупване на желязни ядра в основно състояние и възникващо самопоглъщане, разширението на линията не надхвърля $0.0004 \text{ mm/(s.mCi)}$. Критичният анализ беше наскоро публикуван в същото списание.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т. Русков, Ефект на Мьосбауер, Наука и изкуство, София, 1975.
- [2] Б. Манушев, Ефект на Мьосбауер, Университетско издателство “Св. Климент Охридски”, София, 1993.
- [3] Т. Пеев, 50 години ефект на Мьосбауер в България, Херон Прес, София, 2007.
- [4] В. С. Шпинель, Резонанс гамма-лучей в кристаллах, Наука, Москва, 1969.
- [5] V.G. Bhide, Mossbauer Effect and its Applications, Tata McGraw-Hill Publishing Co., New Delhi, 1976.
- [6] J. Danon, Lectures on the Mössbauer Effect (Documents on Modern Physics Series), Gordon and Breach, New York, 1968.
- [7] V. I. Gol'danskii, R. H. Herber, eds., Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic Press, New York, 1968.
- [8] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, 1971.
- [9] U. Gonser, ed., Mössbauer Spectroscopy (Topics in Applied Physics; 5), Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [10] T. C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy (Studies in Chemical Physics Series), Wiley, New York, 1976.
- [11] P. Gülich, A. Trautwein, R. F. Link, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry (Inorganic Chemistry Concepts Series; 3), Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [12] U. Gonser, ed., Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect (Topics in Current Physics Series; 25), Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [13] D. Barb, Grundlagen und Anwendungen der Mössbauer Spektroskopie (in German) Akademie-Verlag, Berlin, GDR, 1980.
- [14] R. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
- [15] R. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
- [16] R. Mössbauer, Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
- [17] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weinheim, 1996.
- [18] R. M. Hously, R. W. Grant, U. Gonser, Phys. Rev. **178**, 514 (1969).
- [19] R. W. Grant, R. M. Hously, U. Gonser, Phys. Rev. **178**, 523 (1969).

- [20] E. Storm, E. Gilbert, H. Israel, Gamma-Ray Absorption Coefficients for Elements 1 through 100 Derived from the Theoretical Values of the National Bureau of Standards, LA-2237, Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos, NM 87545, 1958.
- [21] R. A. Brand, NORMOS-90 Mössbauer Fitting Program Package, Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg, 1992.
- [22] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, Z. Phys, A **280**, 17 (1977); 125 (1977); A **284**, 9 (1978).
- [23] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, J. Am. Chem. Soc. **119**, 2669 (1997).
- [24] D. Schaniel, J. Schefer, M. Imlau, Th. Woike, Phys. Rev. B **68**, 104 (2003).
- [25] V. Rusanov, Sv. Stankov, A. X. Trautwein, Hyperfine Interact. **144/145**, 307 (2002).
- [26] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, Chem. Rev. **102**, 861 (2002).
- [27] V. Rusanov, Sv. Stankov, V. Angelov, N. Koop, H. Winkler, A. X. Trautwein, Nucl. Instr. Meth. B **207**, 205 (2003).
- [28] Sv. Stankov, V. Rusanov, V. Angelov, S. Haussühl, A. X. Trautwein, Hyperfine Interact. **141/142**, 223 (2002).
- [29] V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova, Ts. Bonchev, Th. Woike, H. Kim, and S. Haussühl, J. Solid State Chem. **123**, 39 (1996).
- [30] R. M. Housley, F. Hess, Phys. Rev. **146**, 517 (1966).
- [31] L. D. Lafleur and C. Goodman, Phys. Rev. B **4**, 2915 (1971).
- [32] V. Rusanov, H. Paulsen, L. H. Böttger, H. Winkler, J. A. Wolny, N. Koop, Th. Dorn, C. Janiak, A. X. Trautwein, Hyperfine Interact. **175**, 141 (2007).
- [33] V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova, Ts. Bonchev, Th. Woike, Hyung-sang Kim, S. Haussühl, J. Solid State Chem. **123**, 39 (1996).
- [34] H. Zöllner, W. Krasser, Th. Woike, S. Haussühl, Chem. Phys. Let. **161**, 497 (1989).
- [35] Комитет по използванию атомной энергии в мирных целях, Народная Република България, Резултаты исследований радиационной обстановки в Н. Р. Болгарии после аварии на Чернобыльской АЭС, София, 1986.
- [36] B. Dzienis, M. Kopcewicz, Tellus **25**, 213 (1973).
- [37] B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Tellus **30**, 562 (1978).
- [38] B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Hyperfine Interact. (C) **5**, 427 (2001).

- [39] B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Mössbauer, in *Analytical Chemistry of Aerosols*, ed. K. R. Spurny, Lewis Publishers, Boca Raton/London/New York/Washington D.C., 1999, p.185.
- [40] B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, *Hyperfine Interact.* **139/140**, 657 (2002).
- [41] D. W. Hafemeiter, E. Brooks Shera, *Nucl. Instr. Meth.* **41**, 133 (1966).
- [42] L. Devell, H. Tovedal, U. Bergstöm A. Appelgren, J. Chyessler, L. Andersson, *Nature* **321**, 192 (1986).
- [43] G. Wiesinger, S. S. Ismail, *Hyperfine Interact.* **57**, 2319 (1990)
- [44] G. Wiesinger, S. S. Ismail, *Hyperfine Interact.* **66**, 203 (1991)
- [45] N. S. Nikolov, *Meteoritika, Akademija Nauk SSSR (in Russian)* **21**, 71 (1961).
- [46] N. Nikolov, A. P. Petkov, G. Dimitrov, D. Dimov, *Boletin Geológico y Minero* **80**, 485 (1969).
- [47] M. Grady, *Catalogue of Meteorites*, Cambridge University Press, 2000.
- [48] Y. Zhang, J. Stevens, Y. Li, Z. Li, *Hyperfine Interact.* **91**, 547 (1994).
- [49] S. D. Forder, P. A. Bland, J. Gałazka-Friedman, M. Urbański, Z. Gontarz, M. Milczarek, N. Bakun-Czubarow, *Hyperfine Interact. (C)* **5**, 405 (2002).
- [50] D. Dimov, N. Nikolov, G. Dimitrov, A. Petrakiev, *Annuaire de l'Université de Sofia "Kliment Ohridski"* **64/65**, 477 (1971-1972).
- [51] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [52] M. Grigorova, H. J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, Ll. M. Martinez, J. S. Muñoz, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 163 (1998).
- [53] Hannover, B., Presmanes, L., Tailhades, P., Pousset, A., *Submicron CoFe₂O₄ ferrites studied by Mössbauer spectroscopy, ICAME-95, Conference proceedings*, **50**, 295 (1996).
- [54] V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, S. J. Campbell, K. D. Becker, *J. Phys. Chem. C* **111**, 5026 (2007).
- [55] C. E. Johnson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2266 (1996)
- [56] S. Nikolov, *Hyperfine Interact.* **54**, 627 (1990)
- [57] V. Rusanov, I. Mandjukov, S. Nikolov, K. Melzer, *Hyperfine Interact.* **54**, 695 (1990)
- [58] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969)
- [59] J. Odeurs, G. R. Hoy, *Nucl. Instr. and Meth. B* **254**, 143 (2007).

- [60] S. Margulis, J. R. Ehrman, Nucl. Instr. and Meth. **12**, 131 (1961).
- [61] H. Frauenfelder, D. E. Nagle, R. D. Taylor, D. R. F. Cochran, W. M. Visscher, Phys. Rev. **126**, 1065 (1962).
- [62] J. Heberle, Nucl. Instr. and Meth. **58**, 90 (1968).
- [63] M. Henry, F. Varret, Nucl. Instr. and Meth. **158**, 563 (1979).
- [64] P. Jernberg, Nucl. Instr. and Meth. B **4**, 412 (1984).
- [65] V. Rusanov, Sv. Stankov, V. Angelov, V. Schünemann, Nucl. Instr. and Meth. B **170**, 443 (2000).
- [66] ⁵⁷Fe Mössbauer Source Measurement Report, Source No. 2451DM, Amersham International PLC, Harwell Laboratory, Didcot, OX11 0RG, UK.
- [67] URL <http://www.cyclotron-company.com/products.htm>
- [68] Иван Митов, частно съобщение.
- [69] V. Rusanov, Annuaire de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridski", Faculté de physique, **94**, 163 (2001).
- [70] I. G. Mandjukov, B. V. Mandjukova, V. G. Jeleв, N. V. Markova, Nucl. Instr. and Meth. **213**, 477 (1983).
- [71] G. R. Hoy, J. Phys.: Condens. Mat. **9**, 8749 (1997).

ПУБЛИКАЦИИ И ДОКЛАДИ НА АВТОРА ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИЯТА

- [A1] V. Rusanov, V. Gushterov, H. Winkler, A. X. Trautwein, “Iron-containing Atmospheric Aerosols in the Chernobyl Fallout”, *Hyperfine Interactions* **166**, 625–630 (2005).
- [A2] V. Rusanov, Sv. Stankov, V. Gushterov, L. Tsankov, A. X. Trautwein, “Determination of Lamb–Mössbauer Factors and Lattice Dynamics in some Nitroprusside Single Crystals”, *Hyperfine Interactions* **169**, 1279–1283 (2006).
- [A3] V. Rusanov, V. Gushterov, P. Nedialkov, “Mössbauer Test for Authentication of Meteorites”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9**, 406–408 (2007).
- [A4] V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, A. X. Trautwein, “Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in CoFe_2O_4 Ferrites”, *Hyperfine Interactions* **191**, 67–74 (2009).
- [A5] V. Rusanov, V. Gushterov, L. Tsankov, L. H. Böttger, A. X. Trautwein, “Discussion about the effects of Mössbauer source line broadening”, *Nuclear Instruments and Methods B* **269**, 145–152 (2010).
- [B1] V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, A. X. Trautwein, Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in CoFe_2O_4 Ferrites, in: *Modern Trends in Mathematics and Physics (Alexander von Humboldt Kolleg, Varna, Bulgaria, September 05–10, 2008)*, ed. S. S. Tinchev, Heron Press, Sofia, 2009, pp. 39–47.