



**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**

Венцислав Русанов Янков

**НЯКОИ ПРИЛОЖЕНИЯ НА МЪОСБАУЕРОВАТА
СПЕКТРОСКОПИЯ КАТО ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ МЕТОД В
ЕСТЕСТВЕНИТЕ НАУКИ**

Професионално направление: 4.1. Физически науки
Научна специалност: 01.03.04 Ядрена физика
(ядрен гама резонанс)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за получаване на научната степен
„доктор на науките“

София
2015 г.

Дисертационната работа съдържа 411 страници, 131 фигури и 13 таблици. Цитирани са с някои повторения общо 332 литературни източника. Резултатите са отразени в 25 публикации като 24 от тях са отпечатани. Дисертантът е приет в самостоятелна форма на обучение с решение на Катедрения съвет на катедра Атомна физика, Протокол № 332 от 19.12.2013 година. Научните изследвания свързани с дисертационния труд са проведени основно в пет лаборатории и институти: Лаборатория по Експериментална ядрена физика, катедра Атомна физика, Физически факултет на Софийски Университет с ръководител доц. д-р Венцислав Русанов Янков, лаборатория по Мьосбауерова спектроскопия, Физически институт, Университет Любек с ръководител проф. д-р Алфред Хавер Траутвайн и Институт по Кристалография, Университет Кьолн с директор проф. д-р Зигфрид Хаусюл. Изследванията със синхротронно лъчение са проведени в ESRF, Гренобъл, Франция и DESY, Хамбург, Германия. Дисертационният труд е обсъден и одобрен за защита от Катедрения съвет на катедра Атомна физика, Физически факултет, Софийски Университет с Протокол № ____ от __.__.2015 година.

Със заповед № РД ____-____/____.____.2015 година на Ректора на Софийския Университет защитата ще се проведе пред научно жури в състав:

1. проф. дфзн
2. проф. дхн
3. проф. дхн
4. проф. дфзн
5. доц. д-р
6. доц. д-р
7. доц. д-р

Защитата на дисертационната работа ще се състои на __.__.2015 година от 10 часа в зала А315 на Физическия факултет, Софийски Университет, София, бул. Джеймс Баучер № 5. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Физически факултет, София, бул. Джеймс Баучер № 5, сграда А и на сайта на Физически факултет.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод	4
1. Структура на обзорната част	6
1.1. Откритието на Мьосбауер.....	6
1.2. Параметри на Мьосбауеровите спектри.....	13
1.3. Мьосбауерови параметри на някои железни оксиди и хидрооксиди.....	16
1.4. Елементи на астрономична теория на климата и слънчева активност.....	19
2. Експериментални методи	23
3. Оригинални резултати и дискусии	30
3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16.....	30
3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21.....	50
3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24	81
3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22.....	104
3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25.....	113
3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23	124
Приложения	143
Научни приноси	144
Публикации на автора във връзка с дисертацията	145
Благодарности	147

Увод

Представеният за обсъждане дисертационен труд е посветен на Мьосбауеровата спектроскопия и нейните приложения в естествените науки. През 2008 година беше чествана петдесетата годишнина от откриването на ефекта на Мьосбауер, което определя и възникналата въз основа на това откритие Мьосбауерова спектроскопия като сравнително нов и модерен метод. Явлението ядрен гама резонанс или ефект на Мьосбауер е засега най-тесният известен резонанс в природата. Това предполага, че някои от приложенията на метода могат да имат фундаментален характер, други - на добре наложил се в различни клонове на науката метод за изследване на материята, трети са просто рутинни, не липсват и някои екзотични аспекти на приложение на метода.

Мьосбауеровата спектроскопия е била основен изследователски метод от началото на шестдесетте години в катедра Атомна физика на Физическия факултет, Софийски университет "Св. Климент Охридски". В близкото минало практически всеки член на катедра Атомна физика беше работил в областта на Мьосбауеровата спектроскопия, много от колегите имат защитени дисертации в тази област. Като възпитаник на катедра Атомна физика моята дипломна работа и дисертация за получаване на образователната и научна степен "доктор" също са свързани с аспекти на приложения на Мьосбауеровата спектроскопия [1]. 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 спектроскопични изследвания, а като основно направление се очертава радиоecологичната тематика. След 1994 година, със сформирането на голяма изследователска група, тематиката на катедрата беше разширена и в областта на физиката на високите енергии и елементарните частици. В широката гама от научни интереси на членовете на катедра Атомна физика в днешни дни Мьосбауеровата тематика е представена скромно.

Моята научно-изследователска дейност и интереси в областта на Мьосбауеровата спектроскопия и нейните приложения, в комбинация с много други методи в различни области на естествените науки, продължиха и в следващите години. Приложенията имат от фундаментален до екзотичен характер. Така се стигна и до представянето на настоящия дисертационен труд.

Дисертационният труд има обобщаващ характер. Неговата цел е да представи основните резултати от изследвания с приложение на метода на Мьосбауерова спектроскопия и в комбинация с други методи в различни направления на естествените науки. Резултатите са разделени тематично в шест големи групи.

Всяка тематична част има въведение, в което се представя проблематиката, моментното състояние на изследванията и основните получени резултати, обобщени в публикациите, които след това са представени в оригинал.

През последните години настъпиха, за добро или за лошо, съществени промени в законодателството, свързано с получаването на научни степени и заемането на академични длъжности. В момента действащият Закон за Развитието на Академичния Състав (ЗРАС) в

Република България [2] не изисква от кандидатите за заемане на академичната длъжност “професор” научната степен “доктор на науките”. От друга страна според **Чл. 14а.** (Нов - ДВ, бр. 101 от 2010 г.) (1) При равни други условия лицата, придобили научна степен “доктор на науките”, ползват предимство при заемане на академичните длъжности по този закон. Допълнително в Правилниците за приложение на закона на редица Висши училища и Факултети като препоръчителен критерии при заемане на академичната длъжност “професор” се изисква научната степен “доктор на науките”.

Втората цел на представения за защита дисертационен труд е изпълнението на Препоръчителни изисквания към кандидатите за придобиване на научните степени и заемане на академичните длъжности във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“, където при заемане на академичната длъжност “професор” препоръчително се изисква научната степен “доктор на науките” [3].

Литература

1. В. Русанов, Дисертация, *Мъосбауерови изследвания на някои физически явления в ултрадисперсни среди*, София, 1988.
2. Закон за развитието на академичния състав в Република България, Обн. - ДВ, бр. 38 от 21.05.2010 г.; изм., бр. 81 от 15.10.2010 г. - Решение № 11 от 05.10.2010 г. на КС на РБ по к. д. № 13/2010 г.; изм. и доп., бр. 101 от 28.12.2010 г.; изм., бр. 68 от 02.08.2013 г., в сила от 02.08.2013 г.
3. Препоръчителни изисквания към кандидатите за придобиване на научните степени и заемане на академичните длъжности във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“, http://insite.phys.uni-sofia.bg/science/dokumenti/FzF_kriterii_AI.pdf

1. Структура на обзорната част

1.1. Откритието на Мьосбауер

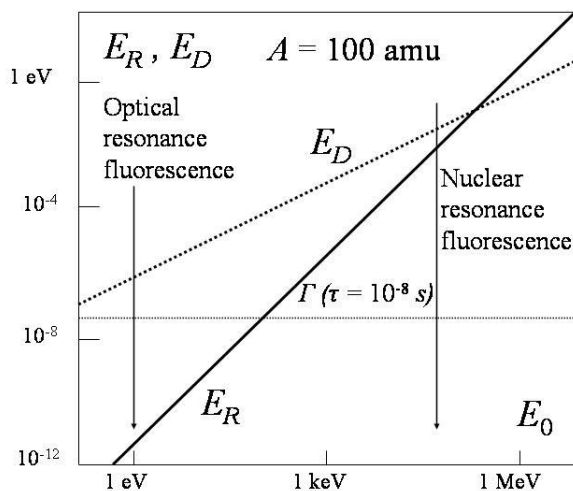
Нов метод с разнообразни възможности за изучаване влиянието на кристалната структура на твърдото тяло и електронната обвивка на атомите върху ядрените преходи (и по-конкретно на енергията на гама-квантите) възниква след откритата от Рудолф Мьосбауер (Mössbauer) през 1958 година резонансна ядрена флуоресценция - излъчване, поглъщане и разсейване на гама-квантите без откат, т. е. без предаване на част от енергията на ядрения преход под формата на откатна енергия на излъчващото или поглъщащото ядро. Това явление, наречено ефект на Мьосбауер, е в основата на нов вид спектроскопия - гама-резонансна спектроскопия, характеризираща се с рекордно висока разделителна способност. Ефектът на Мьосбауер се откроява достатъчно силно на фона на другите нерезонансни процеси на поглъщане и разсейване на гама-квантите в твърдите тела в тези случаи, когато излъчващите и поглъщащи гама-кванти атомни ядра са локализирани благодарение на физически или химически взаимодействия в малък пространствен обем, линейните размери на който в посока на излъчването са по-малки от приведената дължина на вълната на гама-кванта, $\Delta x \leq \tilde{\lambda}$, $\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi$.

Гама-резонансната флуоресценция, като явление, е аналогична на оптичната флуоресценция т. е. резонансното поглъщане и разсейване на светлина. Предсказана от лорд Релей (Rayleigh), тя е открита през 1904 година от Ууд (Wood) [1]. Атомните ядра, както атомите и молекулите, са типични примери за квантови микросистеми. Налице са всички основания да се очаква, че за гама-лъчи, излъчвани и поглъщани от ядрата, също ще се наблюдава резонансна флуоресценция. Основната причина, която възпрепятства наблюдението на ядрената гама-резонансна флуоресценция, е значително по-голямата енергия на гама-квантите, $10^4 \div 10^5$ eV в сравнение с енергията на оптичните фотони $1 \div 10$ eV. Понататък в изложението ще следваме вълнуващия разказ на самия Рудолф Мьосбауер за развитието на нещата [2], Нобеловата му лекция [3] и трите публикации с оригиналните резултати по наблюдаването на ядрената резонансна флуоресценция, днес по-известна като ефект на Мьосбауер или Мьосбауерова спектроскопия [4-6].

1.1.1. От докторантура към Нобелова награда

Още през 1929 година Кун (Kuhn) [7] обръща внимание на аналогията и различията между оптичната и ядрената резонансна флуоресценция. Наличието на две енергетични нива, основно с енергия E_g и възбудено с енергия E_e и преход между тях с излъчване на квант с енергия E_0 , безкрайно време на живот и нулева ширина на линията за основното състояние, средно време на живот τ и ширина на линията $\Gamma = \hbar/\tau$, където $\hbar = h/2\pi$ - е приведената константа на Планк (Planck), за възбуденото състояние са аналогични характеристики при описанието на двата феномена. При двата процеса излъчващите или поглъщащи атоми, респективно ядра, получават енергия под формата на откат, $E_R = E_0^2/2Mc^2$, където M е атомната масата, а c - скоростта на светлината, така че линията на излъчване и поглъщане са разделени от енергетичен интервал $2E_R$. При двата процеса атомите, съответно техните ядра, са в непрекъснато движение с максимално разпределение по скорости. Произволният ъгъл между посоката на излъчване и вектора на скоростта води до силно доплерово разширение на линиите E_D .

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер



Фиг. 1.1.1. Зависимост на откатната енергия E_R и доплеровото разширение E_D от енергията на гама-кванта. $T = 300$ К, $A = 100$ amu. Естествената ширина на линията Γ отговаря на време на живот на възбуденото състояние, $\tau = 10^{-8}$ s.

Както показва Фиг. 1.1.1., в оптичната област $E_D \gg E_R$ и припокриването на линията на излъчване и поглъщане е практически пълно. При това E_D е почти на порядък по-голямо от типичните ширини на линиите на възбудените атомни състояния. По такъв начин при оптичната флуоресценция откатните процеси не водят до нарушаване на условието за резонанс. Единствено интензитетът в максимума намалява заради разширяването на линиите. При гама преходите в ядрото поради много по-високата енергия се оказва, че $E_R \gg \Gamma$, а E_R и E_D са примерно от един и същ порядък. Линиите на излъчване и поглъщане са силно енергетично раздалечени и много силно разширени. Малкото припокриване на двете разпределения прави вероятността за поглъщане изчезващо малка. След цитираната работа на Кун двадесет години не се случва нищо ново.

През 1951 година Мун (Moon) [8] за първи път наблюдава ядрена резонансна флуоресценция. Лъчението е с енергия 411 keV и се излъчва от източника ^{198}Hg при разпадането му до ^{198}Au . Източникът е монтиран на ултрацентрофуга и се движи с много висока периферна скорост 670 m/s. Линейният Доплеров ефект води до частично компенсиране на енергийните загуби между източника и абсорбера възникващи при откатните процеси. При тези експерименти сечението за разсейване нараства около 10^4 пъти, когато се създадат по-благоприятни условия за наблюдаване на резонансно поглъщане. Друг метод за наблюдаване на ядрена резонансна флуоресценция е предложен от Малмфорст (Malmforst) [9]. Нагряването на източника и абсорбера води до увеличаване на E_D , респективно увеличаване на припокриването на двете енергийни разпределения и до увеличаване на сечението за резонансно поглъщане. Обзор върху експериментите от последните два типа е направен от Малмфорст [10]. В по-късни експерименти е използвана енергията на откат от предшестващо радиоактивно разпадане за компенсиране на отката, получен при излъчването на гама-кванта.

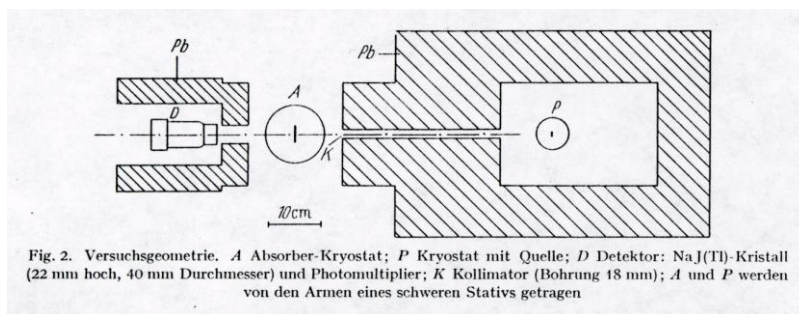
Изследванията на Мьосбауер в областта на ядрената резонансна флуоресценция започват през 1953 година, когато той е дипломант. Неговият ръководител проф. Майер-Лайбниц (Maier-Leibniz) му предлага тема за дипломна работа, която да прерасне в тема на докторска дисертация, свързана с термичния метод на Малмфорс, приложен при нови изотопи. Дипломната работа е завършена през март 1955 година. През този период са изготвени дванадесет пропорционални детектори с около 5 % ефективност за регистрация на лъчението 129 keV, излъчвано от ^{191}Os при разпадането му до ^{191}Ir . За целите на експеримента е избрано гама лъчението на ^{191}Ir поради сравнително ниската енергия, която

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер

го прави подходящо за експерименти по термичния метод, изотопът се предлага в английския каталог "Harwell", средното време на живот на нивото 129 keV не е било известно и неговото определяне е можело да бъде сериозен дисертационен принос. Няколко репринта са му предоставени от ръководителя: работата на Мун [7]; теоретичната работа на Лемб (Lamb) [11], в която се показва, че при определени условия при поглъщането на бавни неутрони в кристали може да се наблюдава линия на поглъщане с естествена ширина, която по-късно Мьосбауер използва за теоретичното обяснение на своите резултати; както и теоретична работа на Щайнведер (Steinweder) и Йенсен (Jensen) [12], в която математически се доказва, базирано на статията на Лемб [11], че получаването на тясна линия с естествена ширина с гама-кванти е невъзможно. Съществуването на такава линия по-късно експериментално ще бъде доказано от Мьосбауер.

През май 1955 година Мьосбауер започва работа в Макс Планк институт за медицински изследвания в Хайделберг. Още в началото той прави няколко съществени изменения, които се оказват решаващи. Пропорционалните броячи са заменени със сцинтилационни детектори с кристал от NaI(Tl), който има практически 100 % ефективност за регистрация на гама-кванти с енергия 129 keV. Направени са подобрения в електрониката и детекторната система, които позволяват провеждане на измервания с относителна неопределеност приблизително 0.01 %, Фиг. 1.1.2.

Съществуването на практически военно правителство в годините след края на Втората световна война и много бюрократични ограничения на контактите с Англия силно затрудняват работата. Само определени институти са имали разрешения за писмени контакти. За да ускори нещата, Мьосбауер пише директно и поръчва необходимия източник, което е било по това време противозаконно. Английска млада дама му помага да заобиколи някои ограничения и да получи необходимия радиоактивен източник. Мьосбауер разказва, "че по това време не е било естествено да се очаква, че английска дама ще помогне на беден немски докторант", но той получава подкрепа, без която не би успял [2]. Решаваща за успеха в експерименталната работа по търсенето на ядрена резонансна флуоресценция се оказва промяната на температурния интервал. Предложението на Майер-Лайбниц е да се работи при високи температури, както това прави Малмфорст. Мьосбауер решава да проведе нискотемпературни измервания. При ниски температури (до температурата на кипене на течния азот), поради намаляване на припокриването поглъщането ще намалява, но като разликово изменение ефектът ще е почти със същата сила, както при повишаване на температурата.



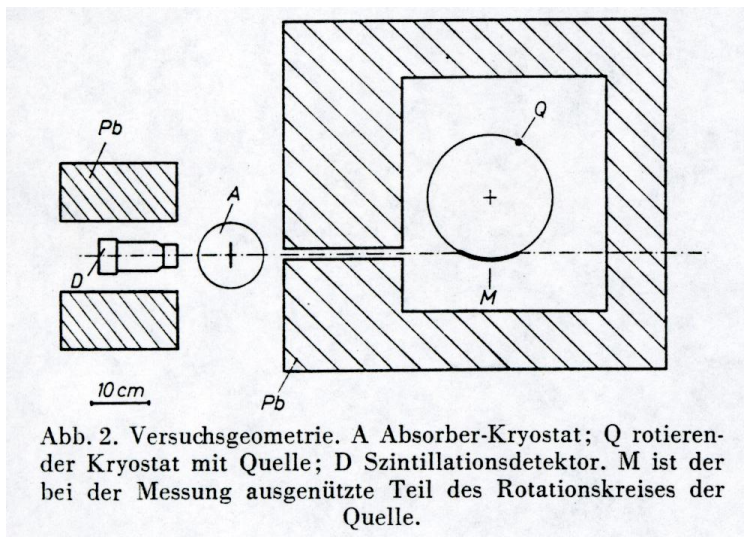
Фиг. 1.1.2. Факсимиле на Фиг. 2. от оригиналната работа на Мьосбауер [4], в която се описва експерименталната установка. Фиг. 2. Геометрия на експеримента. А - абсорбер поставен в криостат; Р - криостат с радиоактивен източник; D - детектор; Кристал NaI(Tl) (22 mm висок, 40 mm диаметър) и фотоумножител; К - колиматор (отвор с диаметър 18 mm); А и Р са поставени на стойки, монтирани на тежък статив (превода мой, В. Р.).

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер

В хода на докторантските изследвания по поглъщане на гама-лъчението с енергия 129 keV от източника ^{191}Ir са получени доказателства за съществуването на тясна линия с ширина равна на естествената. Тази линия не е отместена за сметка на откат и лежи точно при резонансната енергия E_0 . Линията също не е доплерово уширена. Тя определя процесите на безоткатно резонансно поглъщане и нейният интензитет расте с понижаване на температурата за сметка на потискане на откатните процеси. Като цяло това води до намаляването на интензитета на преминалото лъчение, което е основният експериментален факт наблюдаван от Мьосбауер. За хората, които не могат да проумеят напълно квантово-механичното обяснение Мьосбауер дава класически пример, който обяснява ефекта. Ако човек в лодка хвърли камък, голямата част от енергията ще получи камъка, но и лодката ще получи своя дял. Ако това става през зимата и лодката е замръзнала в езерото тя няма да помръдне, няма да получи кинетична енергия под формата на откат, а цялата енергия при този безоткатен процес ще получи камъкът [2].

След публикуването на работата [4] Мьосбауер изпраща репринти на Мун и Мецгер (Metzger), които той нарича “папите” в областта на експериментите с доплерово отместване. Публикацията [4] е написана на немски език и Мун отива при колегата си Пайълс (Peierls), немски емигрант, които работи в съседната стая с молба за мнение. Пайълс е на мнение, че нещата са погрешни и Мун не провежда експерименти. Мецгер обаче по произход е швейцарец и говори немски език. Той отговаря на Мьосбауер, като му обръща внимание на дребна грешка, свързана с болцмановия фактор $1/2kT$, но паралелно подготвя и експерименти.

В надпревара с конкурентите и в постоянен страх, че може да бъде изпреварен в решаващия експеримент от тях, Мьосбауер бързо подготвя установката, показана на Фиг. 1.1.3. Идеята е чрез доплерова промяна на енергията на лъчението от ^{191}Ir с енергия 129 keV да се нарушат условията за резонанс, с което ще бъде доказано съществуването на тясна резонансна линия с естествена ширина. С тази установка е получен и първият Мьосбауеров спектър, показан на Фиг. 1.1.4. Движение на източника спрямо поглъщателя с относителна скорост само от ± 2 cm/s е достатъчно за пълното разрушаване на резонансните условия.

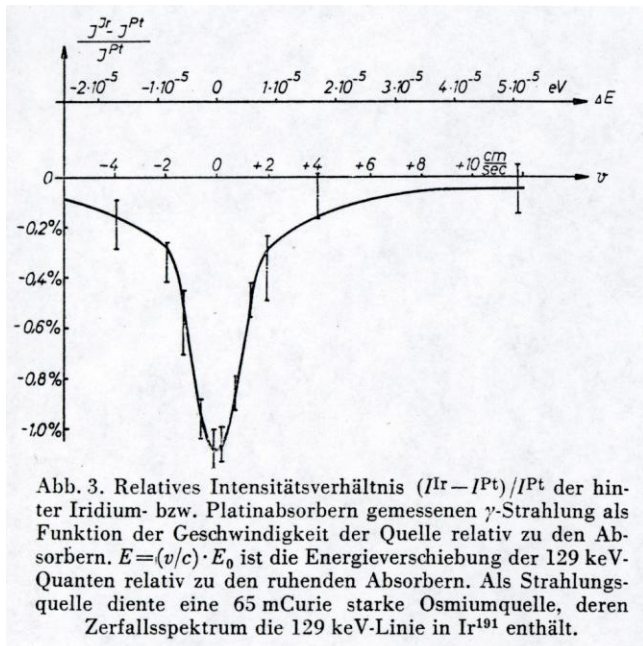


Фиг. 1.1.3. Факсимиле на Фиг. 1. от оригиналната работа на Мьосбауер [5]. Същата фигура, този път като Фиг. 2., е публикувана и в [6]. Фиг. 2. Геометрия на експеримента. А - абсорбер в криостат; Q - криостат с въртящ се източник; D - сцинтилационен детектор; M - използваната при измерването част от въртящия се източник (превода мой, В. Р.).

Отново за да се печели време и максимално бързо да се публикува първият доплеров експеримент, е избрано списанието Naturwissenschaften, което излиза много бързо, но

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер

публикува на немски език. Въпреки езиковата бариера, за една седмица след излизането на броя Мьосбауер получава 260 запитвания за репринти, което явно показва важността на публикацията [5]. Още един път, обобщени с резултатите от [4], последните измервания отново на немски език са публикувани в [6].



Фиг. 1.1.4. Факсимиле на Фиг. 2. от оригиналната работа на Мьосбауер [5]. Същата фигура, този път като Фиг. 3., е публикувана и в [6].

Фиг. 3. Относителен интензитет на преминалото през иридиев, съответно платинен, погълтител гама лъчение като функция на скоростта на източника спрямо абсорбера $(I^{Ir} - I^{Pt})/I^{Pt}$. $E = (v/c)E_0$ е енергийното отместване на 129 keV гама-кванти спрямо абсорбер в покой. Източникът е ^{191}Os с активност 65 mCi, чийто спектър след разпадането му до ^{191}Ir съдържа линията 129 keV (превода мой, В. Р.).



Фиг. 1.1.5. Рудолф Людвиг Мьосбауер (*31.01.1929-†14.09.2011). Фотографията вероятно е направена малко преди или след получаването на Нобеловата награда по физика. Церемонията по връчването на премията и Нобеловата лекция са се състояли на 11.12.1961 година.

През следващите години Мьосбауер специализира в Калифорнийския технологичен институт. През 1961 година за неговите изследвания, засягащи резонансната абсорбция на гама-кванти и за откриването в тази връзка на ефект, носещ неговото име, заедно с Хофшадтер (Hofstadter) за фундаменталните му изследвания върху разсейването на електрони от атомни ядра и откриването на нуклонната структура, е удостоен с Нобелова награда по физика, Фиг. 1.1.5.

1.1.2. Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия в България

Ядреният гама-резонанс засега е най-тесният резонанс, известен в природата. При енергия на лъчението до около $E = 100$ keV може да бъде измерена естествената ширина на линията, която типично е около $\Gamma = 10^{-8}$ eV, а при редица изотопи и по-малка. Това открива нови възможности за наблюдаване на много малки енергийни изменения, като точността на тяхното определяне достига $\Gamma/E = 10^{-13}$, а в много случай и по-висока. Тази много висока точност предполага някои фундаментални физически аспекти на приложение на ефекта на Мьосбауер.

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер

Не по-малко интересен за практиката се оказва и недеструктивният 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 биологически 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. дфн Тодор Русков в монографичната си книга “Ефект на Мьосбауер” [13], “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 спектрометрични измервания. Както отбелязахме, ефектът е ядренофизичен, което налага работа с радиоактивни източници. При провеждането 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 при други ядренофизични експерименти, са достатъчни, за да се детектира и спектрометрира Мьосбауеровото лъчение.

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 осъзната бързо. Две водещи групи се формират - в Софийския университет, Физически факултет, катедра Атомна физика под ръководството на проф. дфн Цветан Бончев и в БАН, Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика под ръководството на проф. дфн Тодор Русков. В последствие и в други университети и институти започват да работят групи по Мьосбауерова спектроскопия. В Софийския университет се преподава като изборен курс Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия. Отпечатани са записки на лекциите към курса [14]. 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 [15]. В *Mössbauer Century Club*, в който се включват имената на учени с над 100 публикации, свързани с ефекта на Мьосбауер, България е представена от проф. дхн Иван Митов с 168 работи към 2012 година. Тук би трябвало да фигурира и името на проф. дфн Цветан Бончев с 132 публикации [15].

Моето включване в тематиката по Мьосбауерова спектроскопия съвпада със завършването ми на Физическия факултет на СУ “Св. Климент Охридски” през 1982 година и изготвянето на дипломната ми работа. Основната тематика по това време в катедра Атомна физика беше свързана с ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия с използване основно на изотопа $^{119\text{m}}\text{Sn}$ и по-малко на ^{57}Fe . През 1984 година като редовен докторант под ръководството на проф. дфн Цветан Бончев започнах работа над дисертация отново в областта на Мьосбауеровата спектроскопия. Поради назначаването ми на щатно място за физик в катедра Атомна физика дисертацията беше успешно защитена през 1988 година [16]. Не беше без значение и тематиката на моя научен консултант, покойният доц. д-р Христо Чакъров, който активно прилагаше

1. Структура на обзорната част. 1.1. Откритието на Мьосбауер

Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод в научната си работа по механохимия. Съществена роля изиграха стипендиите от DAAD и Alexander von Humboldt Stiftung, и двете последователно при проф. д-р Зигфрид Хаусюл (Hausühl), Университет Кьолн. За провеждане на съвместните изследвания в Кьолнския университет беше изпратен напълно окомплектован Мьосбауеров спектрометър, конструиран и изработен под ръководството на проф. д-н Славко Орманджиев в групата по Ядрена електроника, Софийски университет, Физически факултет, катедра Атомна физика. Внасянето и дългогодишната експлоатация на тази апаратура изуми много професори и научни сътрудници, които посещаваха лабораторията в Кьолнския университет.

Ежегодните ми посещения в последните почти двадесет години като гост учен и гост професор в Мьосбауеровата лаборатория на проф. д-р Алфред Траутвайн (Trautwein), Университет Любек, Германия отвориха нови възможности за много интензивни научни Мьосбауерови спектрометрични изследвания. Осем непрекъснато работещи Мьосбауерови спектрометъра, както и уникалните възможности за измервания при ниски и свръхниски, до 0.3 K температури, и силни до 7 T магнитни полета създадоха възможност за бързо натрупване на значителен експериментален материал. Тук за подкрепа с научна апаратура не можеше да става и дума, но смея да твърдя, че научната свобода, която проф. Траутвайн разрешава на гостуващите учени, ми позволи да внеса в неговата група, моя научна тематика. Обработката, обобщаването, интерпретацията, както и публикуването на големи серии от измервания с мое участие, в които Мьосбауеровата спектроскопия в комбинация с други изследователски методи се използва за изследване на редица явления, ме окуражиха да обобщя някои от тях в настоящата дисертация.

С частична финансова подкрепа от страна на Организационните комитети на редица международни конференции, от немска страна основно, но и от българска, ми дадоха отличната възможност да представя и популяризирам практически всички научни резултати от изследванията, свързани с настоящата дисертация с постерни и устни доклади, като поканен лектор, а също и да установя контакти с водещи чуждестранни учени, специалисти по ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия.

1.1. Литература

1. R. W. Wood, Amer. Acad. **11**, 396 (1904).
2. R. Mössbauer, Hyperfine. Interac. **126**, 1 (2000).
3. R. Mössbauer. The Nobel Prize in Physics 1961, From *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964).
4. R. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
5. R. Mössbauer, Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
6. R. Mössbauer, Z. Naturforsch. A **14**, 211 (1959).
7. W. Kuhn, Philos. Mag. **8**, 625 (1929).
8. P. B. Moon, Proc. Phys. Soc. **64**, 76 (1951).
9. K. G. Malmforst, Ark. Fys. **6**, 49 (1952).
10. K. G. Malmforst, In: *Alpha-, Beta- and Gamma Spectroscopy*, edited by Kai Siegband, North Holland Publishing Company, Amsterdam, Vol. 3, 1281 (1965).
11. W. E. Lamb Jr., Phys. Rev. **55**, 190 (1939).
12. H. Steinwedel, J. H. Jensen, Z. Naturforsch. A **2**, 125 (1947).
13. Т. Русков, *Ефект на Мьосбауер*, Наука и изкуство, София (1975).
14. Б. Манушев, *Ефект на Мьосбауер*, Университетско издателство "Св. Климент Охридски", София (1993).
15. Т. Пеев, *50 години ефект на Мьосбауер в България*, ХЕРОН ПРЕС, София (2007).
16. В. Русанов, Дисертация, *Мьосбауерови изследвания на някои физически явления в ултрадисперсни среди*, София, 1988.

1.2. Параметри на Мьосбауеровите спектри

Основният изследователски метод, прилаган в настоящата дисертация, е ефектът на Мьосбауер и базираната на него Мьосбауерова спектроскопия. По тази причина в обзорната част първо са обсъдени всички основни параметри на Мьосбауеровите спектри. За написването и са използвани обзорните части на редица монографии, книги и обзори (виж Приложение 1), които са достъпни в библиотеката на Лабораторията по Експериментална ядрена физика, Физически факултет на Софийски Университет, катедра Атомна физика. Като основен източник може да се посочи наскоро излязлата монографи [1].

Ширина на Мьосбауеровата линия. Възбудените ядрени състояния не се характеризират с точно определена стойност на енергията. Тази неопределеност се дефинира като ширина Γ на нивото и е свързана със средното му време на живот τ посредством съотношението за неопределеност на Хайзенберг (Heisenberg) $\Gamma \cdot \tau = \hbar$, където $\hbar = h/2\pi$ - е приведената константа на Планк (Planck). Енергийният спектър на лъчението, излъчвано при ядрените преходи, има лоренцов профил и се описва с формулата на Брайт-Вигнер (Breit-Wigner). На практика в Мьосбауеровия експеримент се измерва така наречената експериментална ширина на линията Γ_{exp} . Линията на източника с ширина Γ_S сканира линията на абсорбера Γ_A , като тези линии само в идеалния случай са с ширини равни на естествената Γ_N . В този идеален случай при ^{57}Fe експерименталната линия е с лоренцова форма и ширина $2\Gamma_N = 0.194 \text{ mm/s}$. Обикновено, поради самопоглъщане в източника и някои отклонения от идеалната кристална структура линиите са с 5–10 % по-голяма ширина. Експерименталната ширина на линията зависи също от дебелината на абсорбера. Типичните измерени експериментални ширини са в интервала $0.25 \div 0.30 \text{ mm/s}$. Редица процеси водят при реалните проби до много големи разширения. Например малкият размер на частиците, който под 20 nm започва да оказва силно влияние, релаксационни процеси, дефектни кристални структури и др. могат да увеличат ширината в пъти и да направят профила на линията асиметричен.

Вероятност за безоткатно поглъщане. Не всички процеси на поглъщане на гама-квантите са резонансни. Вероятностите за безоткатно поглъщане при железните оксиди и хидрооксиди дори при стайна температура са високи $0.6 \div 0.7$, при ниски температури (4.2 K) са по-големи от 0.9. Малкият размер на частиците и дефектите в кристалната структура водят до намаляване на вероятността за безоткатно поглъщане.

Изомерно отместване. Изомерното отместване е произведение от ядрения параметър относително изменение на ядрения радиус при преход от основно във възбудено състояние, $\Delta R/R = -1.4 \cdot 10^{-3}$, т. е. във възбудено състояние зарядовия радиус на ядрото намалява и разликата от електронните плътности в размера на ядрото абсорбер и източник, която във формулата е дадена в големи скоби

$$IS = \delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z \Delta R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \right\}.$$

Освен това при съединенията на Fe^{2+} (конфигурация $3d^6$) и Fe^{3+} (конфигурация $3d^5$) силно се проявява ефектът на екраниране на $4s$ -електронната плътност от $3d$ -електроните. Оформят се три характерни области за стойностите на изомерните отмествания (спрямо α -Fe): железни комплекси $-0.25 \div -0.1 \text{ mm/s}$, съединения на тривалентното желязо $0.1 \div 0.5$

1. Структура на обзорната част. 1.2. Параметри на Мьосбауеровите спектри

mm/s и съединения на двувалентното желязо $1.2 \div 1.5$ mm/s. Следователно, изомерното отместване дава ценна информация за природата на химическата връзка.

Квадруполно разцепване. Стойността на квадруполното разцепване също е произведение от два параметъра - ядрения квадруполен момент eQ , който за случая на ^{57}Fe е различен от нула само за възбуденото състояние, 0.16 b и градиента на електричното поле създавано от атомните електрони и решетъчните йони, V_{zz} . Разстоянието между линиите на квадруполния дублет е

$$\Delta E_Q = \Delta = \pm \frac{1}{2} eQV_{zz}.$$

Горните особености позволяват качествено да се обяснят стойностите на квадруполните разцепвания наблюдавани в Fe^{3+} и Fe^{2+} съединения. Конфигурацията $3d^5$ в тривалентните съединения на желязото е със запълнен наполовина $3d$ слой, който е сферично симетричен и не създава градиент на електричното поле. Определящ за тези съединения е решетъчният принос $(1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{lat}$, който води до сравнително малки квадруполни разцепвания от $0.3 \div 0.7$ mm/s, чиято стойност в широк температурен интервал почти не зависи от температурата. При двувалентните съединения с конфигурация $3d^6$, определящ е валентния принос $(1 - R)V_{zz}^{3d}$, който възниква от шестия $3d$ -електрон. Квадруполните разцепвания са много големи $2 \div 3$ mm/s и силно температурно зависими, като с понижаване на температурата стойностите нарастват.

Магнитно ядро, зееманово разцепване. Възниква когато ядрото в съответното енергийно състояние има различен от нула магнитен момент μ и в мястото на ядрото има наличие на магнитно поле с индукция B . Полето възниква като следствие от взаимодействието на атомни електрони от незапълнени слоеве с електрони от по-дълбоко разположените и запълнени слоеве, от обменни взаимодействия с други атоми в кристала, както и ако е приложено външно магнитно поле. Енергията на ядрените състояния се променя с

$$W_\mu = -\frac{\mu}{I} mB = -g\mu_N mB,$$

където $g = \mu/I\mu_N$, g - ядреното жиромагнитно отношение, μ_N - ядреният магнетон на Бор (Bohr). Нивото се разцепва на $2I + 1$ на брой еквидистантни поднива с определена проекция на спина m по оста на квантуване, която се явява посоката на магнитното поле.

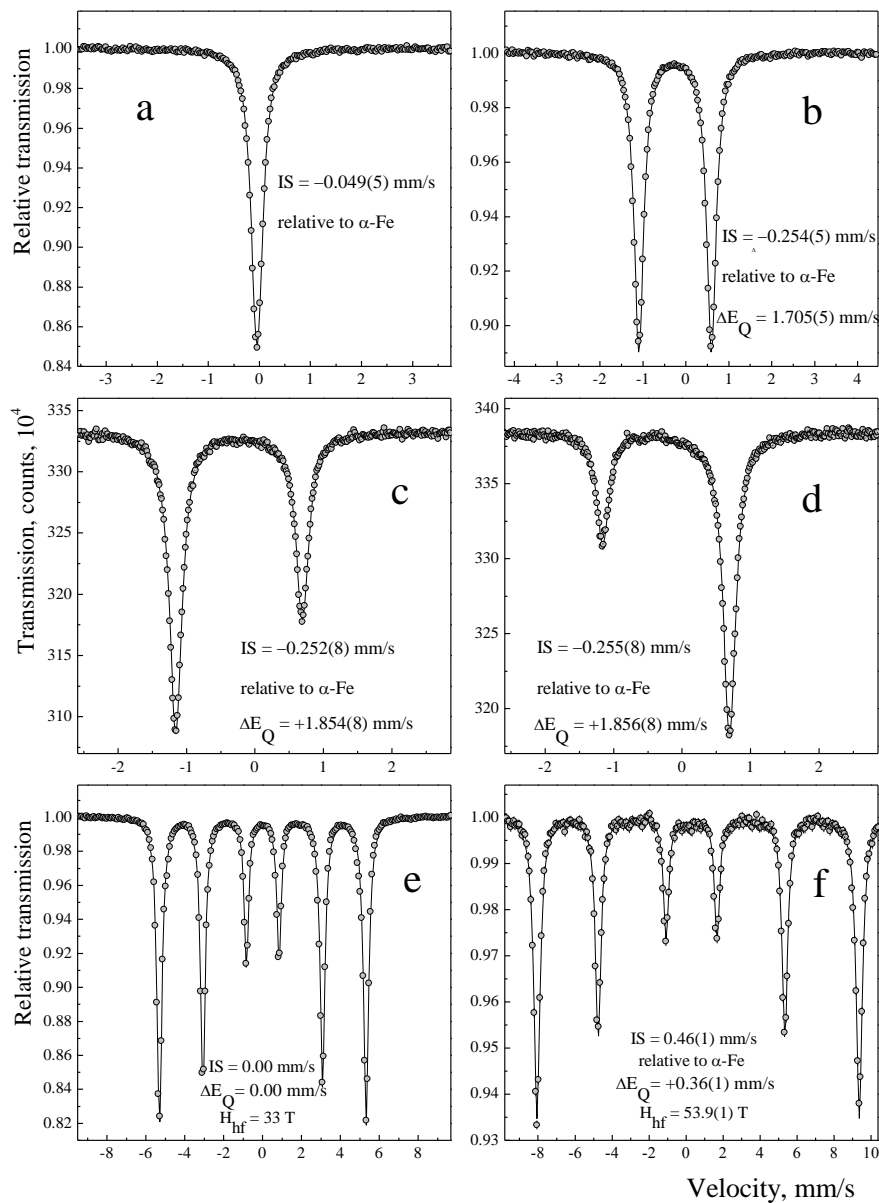
За случая на ^{57}Fe възбуденото състояние със спин $I_e = 3/2$ се разцепва на четири поднива, а основното със спин $I_g = 1/2$ на две поднива. Магнитните моменти в единици ядрени магнетони са съответно $\mu_e = -0.155$ и $\mu_g = +0.0903$. Правилото за отбор $\Delta m = 0, \pm 1$ определят шест възможни прехода. Типичните стойности на индукцията на магнитните полета в съдържащите Fe^{2+} съединения варират в границите $21 \div 25$ T, при Fe^{3+} стойностите са в интервала $45 \div 55$ T.

Обсъден е също и случая на комбинирано магнитно и квадруполно разцепване, както и случая на възникване на асиметрични квадруполни дублети от поликристални проби, известен като ефект на Голданский (Гольданский)-Карягин.

В края на тази част от нашата база данни са представени, Фиг. 3.1. прости Мьосбауерови спектри показващи синглетен, Фиг. 3.1. а, симетричен дублетен спектър от

1. Структура на обзорната част. 1.2. Параметри на Мьосбауеровите спектри

поликристална проба, Фиг. 3.1. b, асиметрични дублетни спектри от монокристални срезове, Фиг. 3.1. c и d, секстетен спектър, Фиг. 3.1. e и секстетен спектър с квадруполно взаимодействие, Фиг. 3.1. f.



Фиг. 3.1. (a) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. (b) Мьосбауеров спектъра на поликристална проба от $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. (c) Мьосбауеров спектър получен от монокристален а-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина 330(5) μm . (d) Мьосбауеров спектър получен от монокристален с-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина 165(5) μm . (e) Мьосбауеров спектър получен от α -Fe фолио с дебелина 25 μm . (f) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от α - Fe_2O_3 измерена при 130 K.

1.2. Литература

1. Ph. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2011).

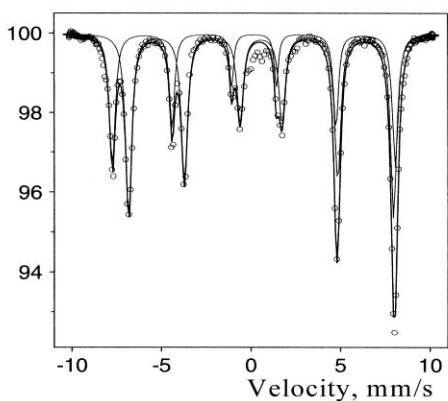
1.3. Мьосбауерови параметри на някои железни оксиди и хидрооксиди

В тази част на дисертацията са описани практически всички оксиди и хидрооксиди на желязото, някои от които по-късно се срещат при обсъждането на оригиналните резултати. Разгледани са също така някои структурни, магнитни, оптични или други свойства на материалите, които оказват влияние на Мьосбауеровите параметри. Като основен източник при написването на този раздел е използван [1].

Особено важен за нас е магнетита, Fe_3O_4 наречен така заради магнитните му свойства. Структурата му се определя като обърната шпинелна структура. В нормалните шпинелни структури с формула XY_2O_4 осем, двувалентни, метални йона заемат тетраедричните (X) позиции. Други шестнадесет, тривалентни йона заемат октаедричните позиции [Y]. Понякога позициите заети от тривалентни йони се означава с В, а тези с двувалентни йони с А, като например (A)[AB]O₄ представя един шпинел, при който в октаедричната позиция се намират и двувалентни йони. Магнетитът се отличава от нормалните шпинели по това, че тривалентни йони заемат тетраедричните позиции, а октаедричните са заети наполовина от дву- и тривалентни железни йони, (B)[AB]O₄ или $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$.

За стехиометричния магнетит е изпълнено отношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.5$. Магнетитите много често са нестехиометрични. Ваканциите обикновено заемат В позициите и се означават по следния начин $(\text{Fe})[\text{Fe}_{2-x}\square_x]\text{O}_4$. Катионната субституция е също много често наблюдавано явление в магнетита. Обикновено, заместващите атоми се враждат в В позициите поради нейния по-голям обем. Типични заместители са Al, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Ca, Ge.

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 В позицията 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 (Verwey). При тази температура магнетитът слабо променя кристалната си структура, но поради подтискане на електронната делокализация силно се намалява проводимостта му.



Фиг. 3.2. Мьосбауеров спектър на магнетит получен при стайна температура. Спектърът е компютърно обработен чрез апроксимация с два секстета по един за А и В позицията. Интензитетът на преминалото лъчение е нормиран на 100 %.

Поради бързия електронен обмен в В позицията, Мьосбауеровият спектър на магнетита е съставен само от два субспектъра, Фиг. 3.2. За А позицията Мьосбауеровите параметри при стайна температура са: $IS = 0.26$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.0$ mm/s и $H_{hf} = 49.2$ Т. За В

1. Структура на обзорната част. 1.3. Мьосбауерови параметри на някои железни оксиди и хидрооксиди

позицията стойностите са: $IS = 0.67 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.0 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 46.0 \text{ T}$. Прави впечатление стойността на изомерното отместване, която лежи по средата между типичните стойности за Fe^{3+} и Fe^{2+} и е доказателство за смесеното валентно състояние $Fe^{2.5+}$ на атомите от В позицията.

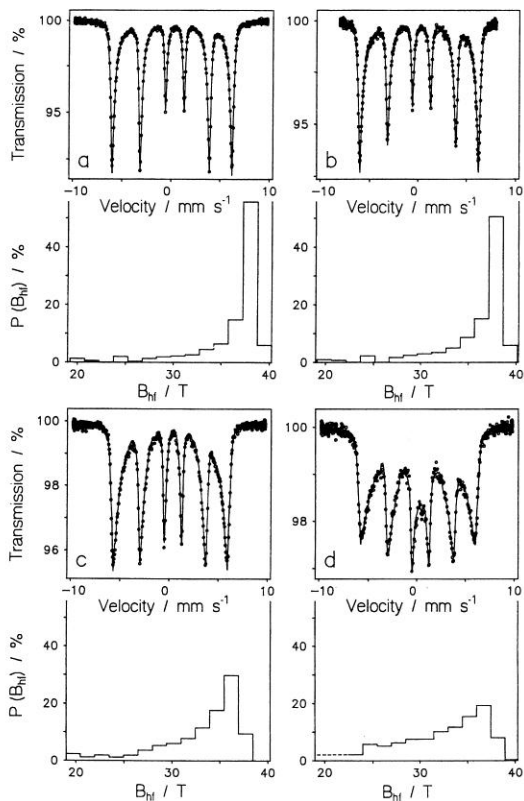
Друг важен железен оксид е магхемитът, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**магнетит-хематит**) имащ структура подобна на магнетита. Основната разлика е че всички (или почти всички) железни атоми са в тривалентно състояние. Окисляването на Fe^{2+} до Fe^{3+} се компенсира от наличието на катионни ваканции. Магхемитът е феримагнетик при стайна температура. 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 параметри са: $IS = 0.32 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.0 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 45 \div 52 \text{ T}$.

Краен продукт от окисляването се явява железният оксид хематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Името на минерала е свързано с цвета му, от гръцки - кръв. Над температурата на Морин (Morin), $T_M = 260 \text{ K}$ спиновете на железните атоми са свързани антиферромагнитно. Двете магнитни подрешетки обаче не са точно антипаралелни. Много малък ъгъл от 0.1° между тях е причината за възникването на слаби феримагнитни свойства. Под температурата на Морин спиновете на двете решетки променят ориентацията си ключвайки ъгъл от 7° с с-оста. Спиновете са точно антипаралелни и магнитните свойства антиферромагнитни. Частици с размери по-малки от 8 nm показват суперпарамагнитна релаксация при стайна температура. При стайна температура Мьосбауеровият спектър на хематита е секстет с нормални ширини на линиите. Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.20 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 51.7 \text{ T}$. Под температурата на Морин силно се променя само квадруполното разцепване и при 4.2 K Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = +0.41 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 54.2 \text{ T}$.

От железните хидрооксиди на първо място ще споменем гьотита, $\alpha\text{-FeOON}$, който е кръстен на името на известния германски поет Гьоте (Geuthe). Рентгенодифракционните изследвания показват често разширение само на някои рефлексии, което показва съществуването на специфичен вид неподреденост в гьотита. Голямо количество от железните атоми (до една трета) могат да бъдат изоморфно заместени от Al или други атоми. Това заместване както и размера на частиците водят до промяна на кристалните и магнитни свойства на гьотита. Добре кристализираният гьотит е антиферромагнетик с температура на Неел, $T_N = 400 \text{ K}$. Промяната на магнитните характеристики, максималната стойност на свръхфиното магнитно поле и разпределението му по стойности са демонстрирани на Фиг. 3.3. При стайна температура Мьосбауеровият спектър на гьотита 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: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.26 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 38.2 \text{ T}$. Частиците с размери $15\text{-}20 \text{ nm}$ показват суперпарамагнетизъм при стайна температура, а по-малките от 8 nm са суперпарамагнитни до 77 K .

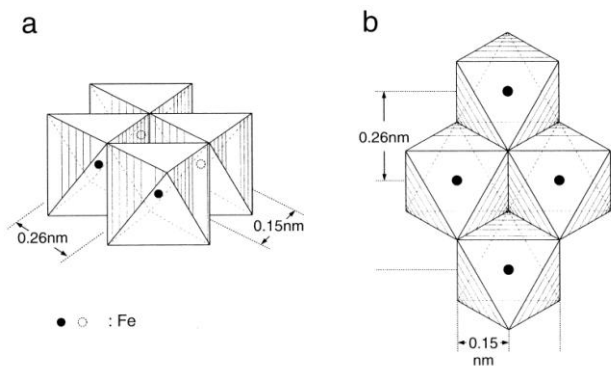
Лепидокрокитът (от гръцки *lepidos* \equiv люспест и *krokoeis* \equiv минзухарено жълто оцветен), $\gamma\text{-FeOON}$ е много често срещан в природата железен хидрооксид. Продукт също на корозионните процеси. Лепидокрокитът притежава антиферромагнитни свойства и температура на Неел, $T_N = 77 \text{ K}$. При стайна температура Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm/s}$. До температурата на кипене на течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 K Мьосбауеровият спектър е земанов секстет с параметри: $IS = 0.47 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.02 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 45.8 \text{ T}$.

1. Структура на обзорната част. 1.3. Мьосбауерови параметри на някои железни оксиди и хидрооксиди



Фиг. 3.3. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от гьотитови проби от (a) до (d) показващи все по-ниска степен на кристалност. Разпределението на магнитното поле по стойности също е показано. Наблюдава се явно разширение на Мьосбауеровите линии и магнитните разпределения, както и асиметризация. Максималната стойност на свърхфиното магнитно поле намалява значително.

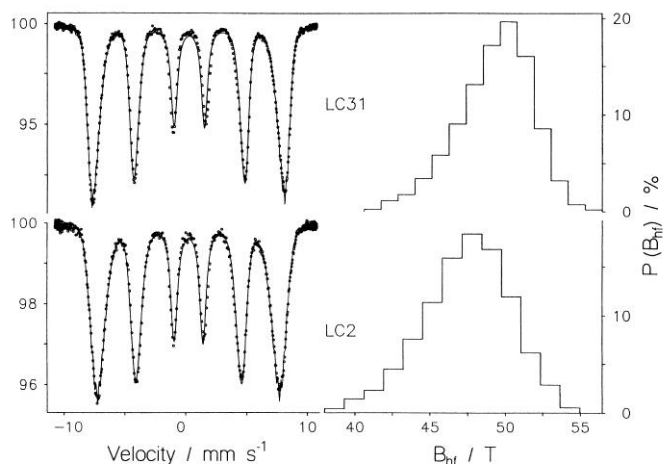
Ферихидритът, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ както синтетичен така и естествен винаги е с ниска степен на кристалност. Известни са две “лошо” подредени форми наречени по броя на линиите, които се наблюдават в рентенограмите: 2-линии (0.26 и 0.15 nm) и 6-линии (допълнително 0.221, 0.196, 0.172 и 0.148 nm). Двете форми се получават при различни условия и трансформиране на 2-линии формата към по-подредени форми при стареене не е наблюдавано.



Фиг. 3.4. (a) Основна тетрамерна единица предложена за 2-линии ферихидрит. (b) Проекция показваща двете основни Fe-Fe дистанции наблюдавани в дифрактограмите.

За структурата на ферихидрита се знае малко. Предполага се съществуването на малки кохерентно разсейващи области съставени от четири $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ октаедъра. Дистанциите между железните атоми, Фиг. 3.4. определят двата основни широки дифракционни максимума, 0.26 и 0.15 nm, които се наблюдават в дифрактограмите.

1. Структура на обзорната част. 1.3. Мьосбауерови параметри на някои железни оксиди и хидрооксиди



Фиг. 3.5. Мьосбауерови спектри получени при 4.2 К от 6- и 2-линии ферихидритни форми. Разпределенията на свръхфиното магнитно поле B_{hf} по стойности са различни.

При стайна температура Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.35 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.71 \text{ mm/s}$ и много широки линии. До температурата на кипене на течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е зееманов секстет с параметри: $IS = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.02 \div -0.1 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 46.5 \div 50.0 \text{ T}$, Фиг. 3.5. Много широките линии подсказват съществуването на разпределение по стойностите на свръхфините параметри.

В края на тази част са разгледани също накратко и други железосъдържащи материали: метеоритните минерали камасит и тенит Fe-Ni, троилит FeS, железосъдържащи силикати, цементит Fe_3C , цианидни и нитрозилни комплекси на желязото.

1.3. Литература

1. R. M. Cornell, U. Shwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).

1.4. Астрономична теория на климата и слънчева активност.

Астрономичната теория за климатичните промени и свързаните с тях ледникови епохи са разгледани детайлно в монографията на Джон и Катерине Имбри (Imbrie) [1], която е основния литературен и библиографски източник. За проблемите около периодичностите в слънчевата активност като основен източник е използван [2]. Изложението в тази част засяга само някои от най-важните особености и ще бъде от полза при интерпретацията на оригиналните резултати от приложението на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване в палеоклиматичен аспект на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти.

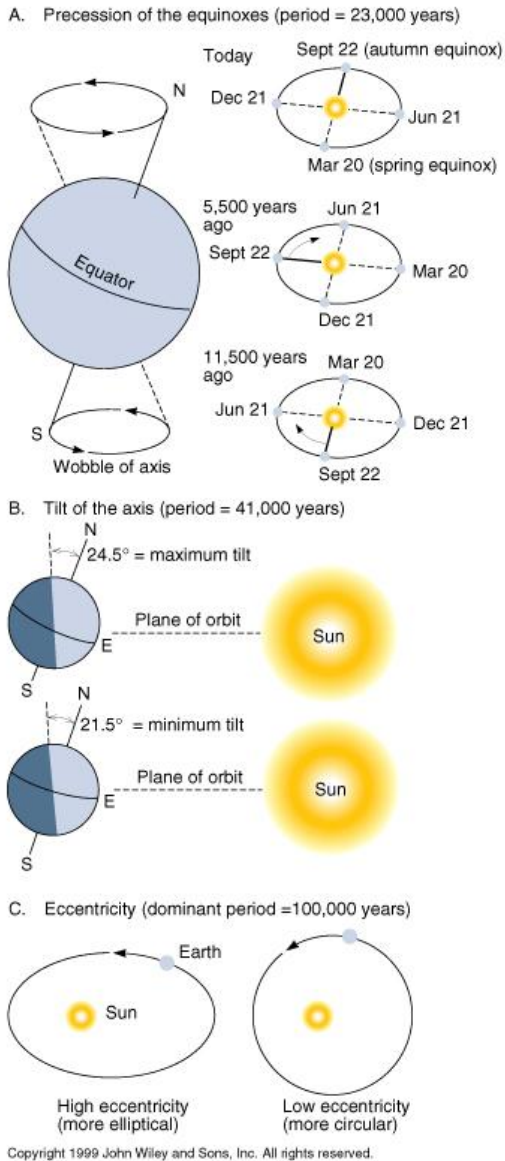
4.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

Както всички велики теории: теорията на Дарвин (Darwin) за произхода на видовете, на Вегенер (Wegener) за движението на континентите и др., така и астрономичната теория за климатичните изменения на сръбския астроном, математик и инженер Милутин Миланкович (Milankovitch) много трудно се е наложила в научната общественост. Съществуват редица геологически доказателства за минали драматични климатични промени наричани ледникови епохи. Следи от ледникова активност на километри разстояние от съществуващи ледници, отлагания на морени, льосови отлагания, коралови

1. Структура на обзорната част. 1.4. Елементи на астрономичната теория на климата и слънчева активност

тераси свързани понякога с до 180 m промени на морското равнище и др. показват, че климата на миналото квазипериодично е преминавал през топли и студени епохи.

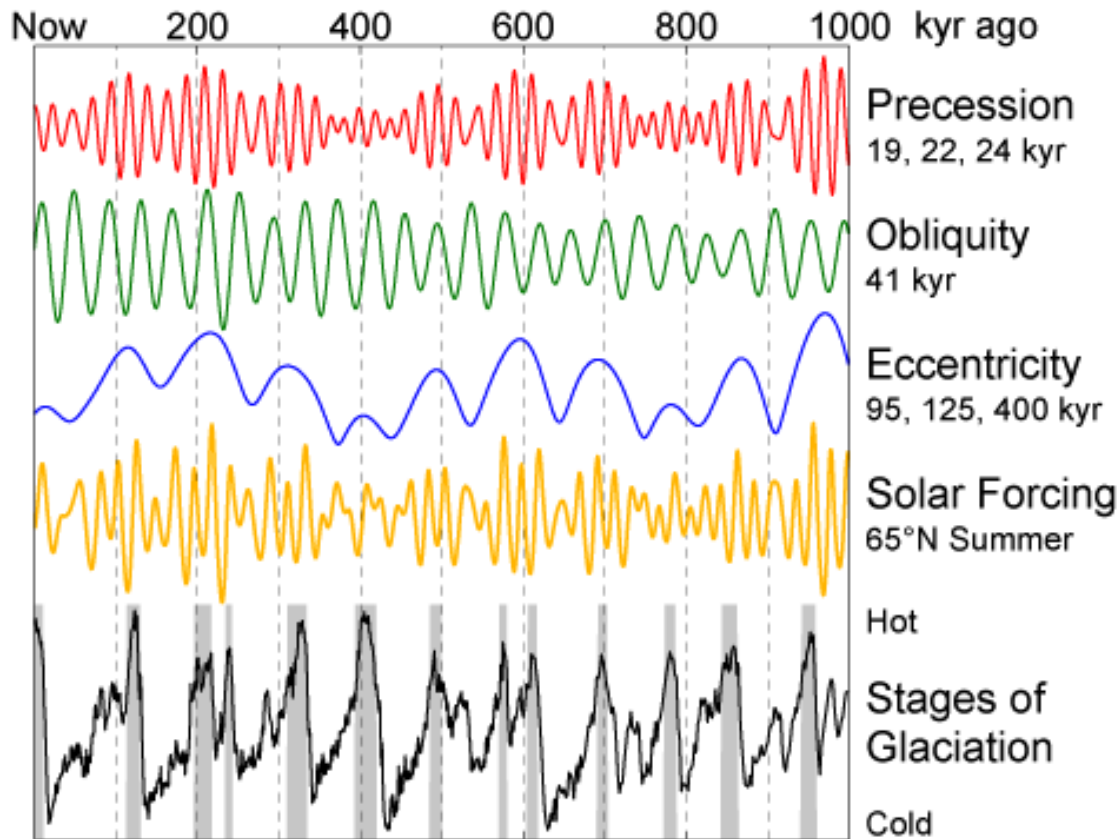
Три от параметрите на земната орбита са определящи за климата: прецесията на земната ос (означава се по сложен математически начин като $\Delta(e \sin \Pi)$ с период около 21 ka, изменението на наклона на земната ос ε с период около 41 ka и ексцентрицитета e на орбитата с период около 100 ka, Фиг. 4.1.



Фиг. 4.1. Параметри на земната орбита имащи определящо значение за климата: А. Прецесия на земната ос (означава се по сложен математически начин като $\Delta(e \sin \Pi)$ със среден период около 21 ka. Води до изменение на разстоянието от Земята до Слънцето и променя положението на точките на пролетно и есенно равноденствие, както и точките на настъпването на лятното и зимно слънцестоене. В момента зимното слънцестоене приблизително съвпада с перихелия. Променя също и продължителността на годишните сезони; В. Изменение на наклона на земната ос ε от 21.5° до 24.5° (в момента 23°27') със среден период около 41 ka. Води до промени в сезонността; С. Изменение на ексцентрицитета e на земната орбитата от почти 0.0 до около 0.07 (в момента 0.016) със среден период около 100 ka. Води до изменение на разстоянието от Земята до Слънцето. Закръглянето на периодите, както минималните и максималните стойности на вариациите при различните автори често се различават, но несъществено. Те са средни стойности от множество термове с различни периоди, амплитуди и фази.

Изчисленията за вековите вариации на параметрите на земната орбита, Фиг. 4.2., са повтаряни многократно като постоянно са подобрявани изчислителните процедури и уточнявани параметрите на орбитите и масите на планетите от Слънчевата система. Поставени са приносите на Мишкович (Miskovitch), 1930-1941 г., чиито данни Миланкович използва при разработването на своята теория, ван Вурком (van Woerkom), 1950-1953 г., Шараф и Будникова, 1967-1969, Вернекар, (Vernekar), 1972, Берже (Berger), 1976-1988. Въпреки твърдението, че данните са валидни за продължителни интервали от време (правени са изчисления до 30 Ma назад), поради не особено прецизно определяне на

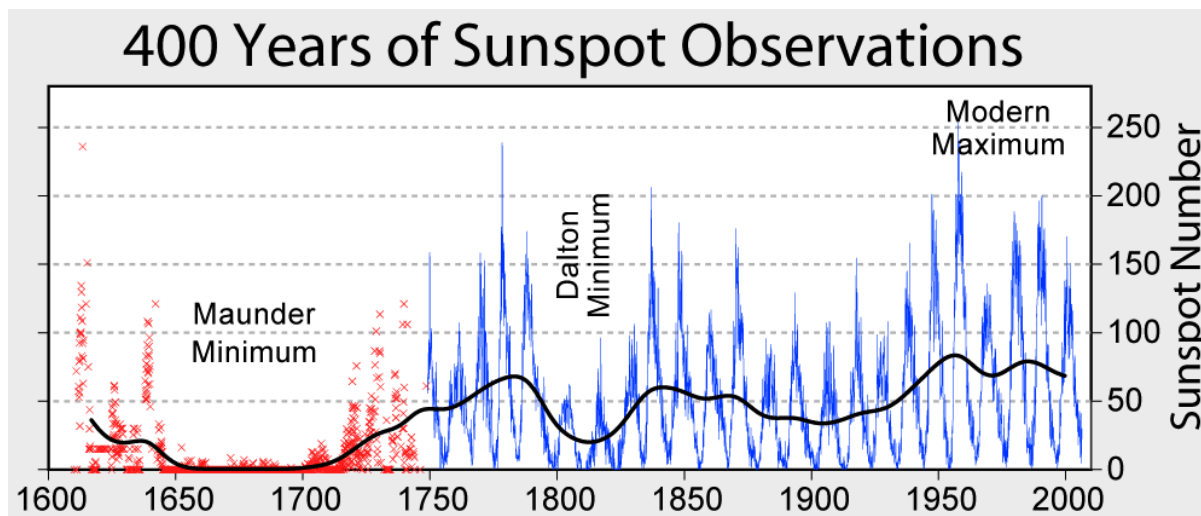
фазите и натрупване на грешки, валидността на тези редове е сигурна само за последния милион, максимум два милиона години. Прецизен анализ за валидността на данните от редовете проведен от Берже и Лутр (Loutre) през 1991 година потвърди тези опасения. Нови изчисления на последните автори, по нова методика, които са валидни за последните 5 Ма, се предоставят свободно при поискване от тях [3].



Фиг. 4.2. Нови данни за измененията в параметрите на земната орбита за последния един милион години. Три от параметрите са определящи за климата: прецесията на земната ос, изменението на наклона на земната ос и ексцентрицитата на земната орбита. Сумарният ефект е съществена промяна в интензитета на слънчевото греене в по-високите северни ширини. В резултат от това настъпват квазипериодични промени на климата с основен период около 100 ka определени от промените на ексцентрицитата, които са модулирани и с по-късите периодичности от 41 ka и 21 ka свързани с вариации на наклона на земната ос и нейната прецесия.

4.2. Слънчева активност.

Изменението на броя на слънчевите петна е било установено през 1843 г. от германския аптекар и любител астроном Швабе (Schwabe), който днес се смята за първооткривател на слънчевата цикличност. През 1855 г. Волф (Wolf) става директор на астрономичната обсерватория в Цюрих и предлага специален индекс за определяне на относителния брой на петната $W = k(10g + f)$, където f е броят на петната, g е броят на групите петна, а k - коефициент, отразяващ качествата на телескопа, на атмосферата и индивидуалните особености на наблюдателя. Благодарение на регулярните наблюдения на Слънцето това фундаментално свойство на слънчевата активност - периодичността, получава потвърждение за своя основен цикъл от 11.1 години, като от цикъл до цикъл периода и амплитудата варират значително, Фиг. 4.3.



Фиг. 4.3. Данни за слънчевата активност през последните около 400 години. До около 1750 година са представени реконструирани данни. След 1750 година са представени измервателни данни за индекса на Волф. Добре се проследяват 11, 22 и 90 годишните цикличности на слънчевата активност, както и някои от продължителните минимуми, от които най-известен е този на Маундер (Maunder). Черната линия представя изгладени данни за слънчевата активност получени с пълзящо средно.

Съществуват и други периодичности в слънчевата активност. С удвоена продължителност от 22 години е цикълът на Хейл (Hale), при който двойките слънчеви петна променят магнитната си полярност. Някои автори говорят за слаба периодичност в слънчевата активност с продължителност 44 години. Период с около 90 годишна периодичност наречен цикъл на Глайсберг (Gleissberg) може да се проследи на Фиг. 4.3. Той силно модулира амплитудата на 11 годишния цикъл. Забелязва се тенденция, че всеки по-дълъг период е с удвоената продължителност на предходния.

Наблюдават се и квазипериодични отслабвания в слънчевата активност, при които за дълги периоди от време например от 1645 до 1715 година се наблюдават минимален брой петна. За този минимум известен още като Маундеров минимум или Малка ледникова епоха има редица исторически данни показващи, че промените в слънчевата активност са довели и до климатични изменения. Подобни на Маундеровия минимум са минимумите на Спърорер (Spörer), Волф и Орт (Oort), квазипериодични през около 240 години. Надеждно е установен и цикълът на Халшат (Hallstatt) с по-дълъг период от около 2300 години. Неговото съществуване се обяснява с факта, че Слънцето не се върти около геометричния си център, а се движи около центъра на масата на Слънчевата система.

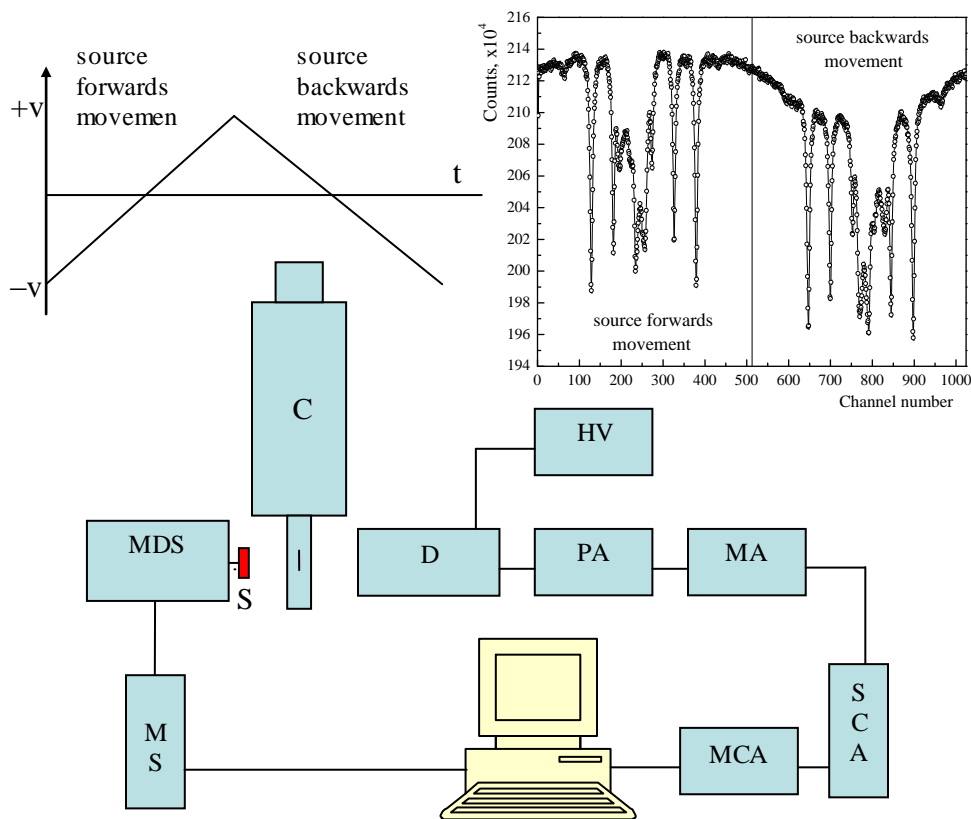
Въпреки, че вариациите в слънчевото греене вследствие на слънчевата активност са само около $0.3 \div 0.5 \%$ счита се, че те могат да имат забележим климатичен ефект. Тази връзка както и климатичните изменения предизвикани от орбиталните вариации обаче не са общоприети.

1.4. Литература

1. J. Imbre, K. Imbrie, *Ice ages: Solving the mystery*, Harvard University Press, Cambridge (1986).
2. Ю. Р. Ривин, *Цикли Земи и Солнца*, Наука, Москва (1989).
3. A. Berger, M. F. Loutre, *Quaternary Science Reviews* **10**, 297 (1991).

2. Експериментални методи.

Основният експериментален метод в настоящата дисертация е Мьосбауеровата спектроскопия и естествено той е обсъден в детайли [1, 2]. Разглежданията започват с цялостната блок-схема на Мьосбауеров спектрометър представена на Фиг. 2.1.



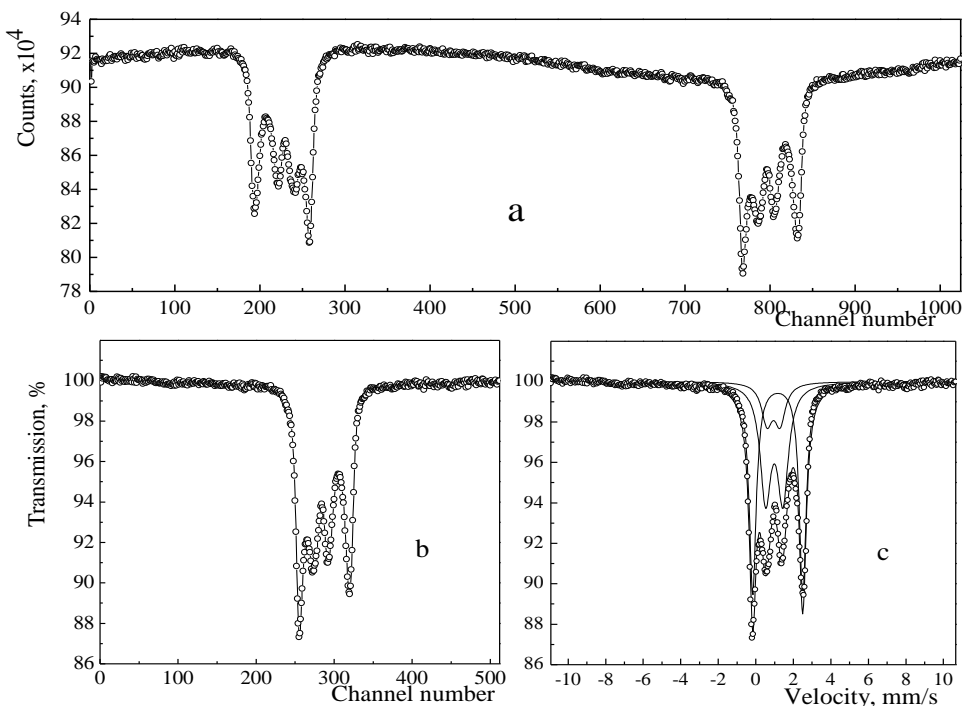
Фиг. 2.1. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър. MS – Мьосбауеров спектрометър, MDS – Мьосбауерова система за движение на източника, S – източник, C – криостат в който е монтирана изследваната проба, D – детектор, HV – източник на високо напрежение, PA – предусилвател, MA – главен усилвател, SCA – едноканален анализатор с дискриминатор, MCA – многоканален анализатор и компютърна система за натрупване, съхраняване и обработка на данните. Горне вляво е показан схематично закона за движение на източника, в случая с постоянно ускорение. Вдясно непрегънат и необработен Мьосбауеров спектър. Вижда се силно изкривяване на фона поради геометрични ефекти.

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

За измерване на Мьосбауеровите спектри 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 бой канали. При минимум на референтния сигнал се дава старт на отварянето на каналите

2. Експериментални методи

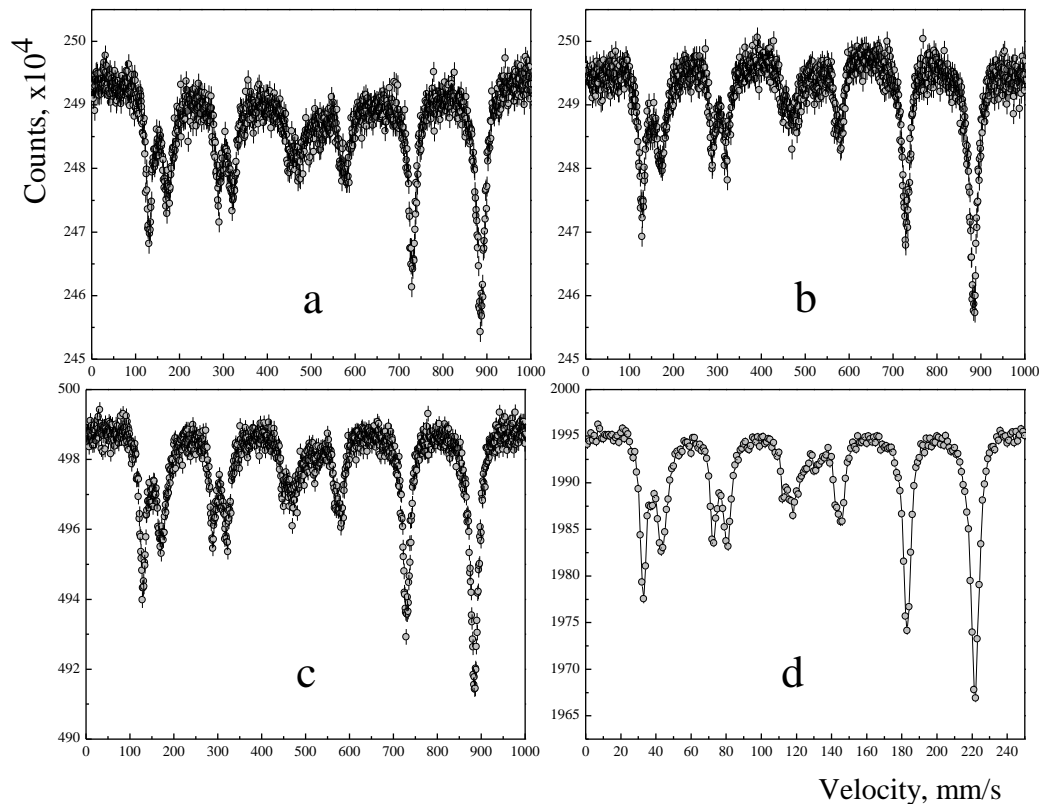
започващо от канал № 1. Втори сигнал отговарящ за напредването на каналите с нарастването на скоростта алтернативно затваря канал № N и отваря канал № N+1. Един пример за експериментални данни и следващите обработки на спектъра са представени на Фиг. 2.2. Идейното решение на събирането, съхраняването и обработката на спектралната информация може да бъде осъществено и по други начини.



Фиг. 2.2. (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.

По представеният на Фиг. 2.2. начин работят спектрометрите в Мьосбауеровата лаборатория на проф. Траутвайн, Институт по физика на Университета в Любек където са получени около половината от Мьосбауеровите спектри представени в настоящата дисертация, предимно изследвания при ниски температури. На Фиг. 2.3. е представен начинът на измерване и съхраняване на Мьосбауеровите спектри в лабораторията по Експериментална ядрена физика на Физически факултет на Софийския Университет, където се използва комерсиален унгарски Мьосбауеров спектрометър NZ-640/2. Спектрометърът е двоен, което позволява едновременно да се движат два източника или източник и лазерен интерферометър за по-прецизно калибриране по скорости. През годините конфигурацията на Мьосбауеровия спектрометър беше многократно променяна с активната помощ на д-р В. Ангелов, д-р В. Йорданов, д-р Ив. Манджуков и проф. д-н Сл. Орманджиев. По мое мнение, вариантът и конфигурацията описана на Фиг. 2.3. е оптималния необходим за целите на Мьосбауеровите спектроскопски изследвания.

2. Експериментални методи



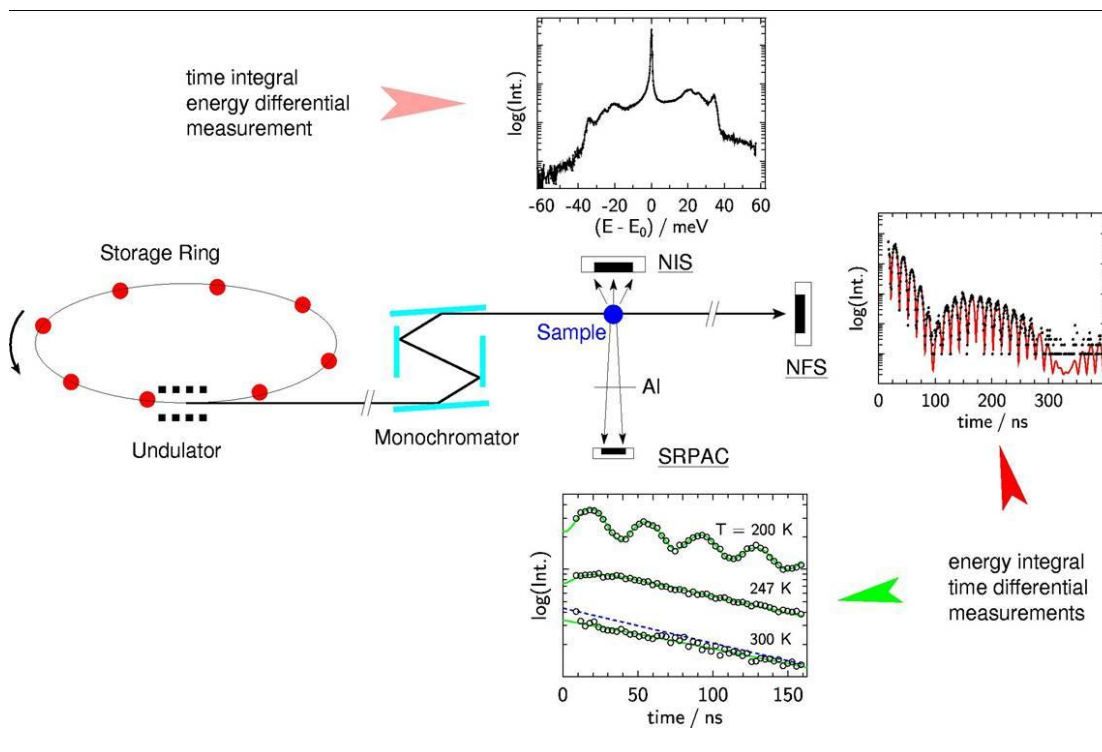
Фиг. 2.3. (а) Мьосбауеров спектър получен при движение на източника в посока с отдалечаване от пробата, 1000 канален, означаван като група 1. (б) Мьосбауеров спектър получен при движение на източника в посока към пробата, 1000 канален, означаван като група 2. Наблюдава се слабо отклонение от линейната форма на фона дължащо се на геометрични ефекти. За разлика от набрания на Фиг. 5.2. (а) спектър, в този случай групите са разделени и втората група не е огледален образ на първата, защото във втората група отварянето на каналите започва от последния към първия. (с) Сумарен спектър получен от поканалното сумиране на групи 1 и 2. (д) Четирикратно компресиран спектър до 250 канала.

При Мьосбауерови спектроскопични изследвания може да се работи в две геометрии, на преминаване и на разсейване. Изборът на геометрия е продиктуван от редица съображения, а също и от целите на експеримента. Като правило трансмисионната геометрия е по-често прилаганата в практиката. Всички представени в дисертацията Мьосбауерови спектри са измерени в геометрия на преминаване.

В експерименталната част последователно в детайли са обсъдени редица особености свързани не само с Мьосбауеровите спектрометри, но също и с използваните специфични Мьосбауерови източници, детектори за регистриране на гама-квантите от Мьосбауеровия преход, калибровката на спектрометрите по скорости, подготовката на абсорбери (проби) за трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия, използваните криостати за ниско-температурни измервания, някои от които са уникални, геометричните условия, при които се провеждат измерванията и компютърните програми използвани за обработка на експерименталните спектри. В края на тази част са обсъдени накратко и другите използвани експериментални методи.

2. Експериментални методи

Обсъжданията до сега касаят Мьосбауеровата спектроскопия в нейния “енергиен интервал”. Нови възможности за ядрени гама-резонансни изследвания със синхротронно лъчение, Фиг. 2.4. вече широко се прилагат в различни научни направления [6]. Ядрено резонансно разсейване (NRS) на синхротронно лъчение в посока напред като резонансна изследователска методика за изследване във “времевия интервал” навлиза в практиката след 1991 година. Характерна особеност тук е едновременното възбуждане на всички резонансни линии в абсорбера, като при тяхното разпадане възникват ефекти на квантово и динамично биене. Другата свързана с използването на синхротронно лъчение техника, ядрено нееластично разсейване (NIS) се прилага активно след 1995 година. Този метод позволява да се получи в явен вид енергийния спектър на фононните трептения. Освен резонансният пик, в центъра на спектъра, аналогично на стоксовата и антистоксовата област в рамановата спектроскопия, се наблюдават и резонансни поглъщания както с възбуждане, така и с аниhilация на фонони. Трето съвсем ново приложение е свързано с възможността смутени ъглови корелации (PAC) да бъдат изследвани със синхротронно лъчение (SR). Новите методи изискват уникални експериментални установки, които до сега са достъпни само в Германия, Франция, Япония и САЩ. В оригиналната част ще представим резултати от изследвания с прилагането на първите две техники. Проектите бяха одобрени и изпълнени в ESRF, Гренобъл, Франция и DESY, Хамбург, Германия.



Фиг. 2.4. Нови възможности за ядрени гама-резонансни изследвания със синхротронно лъчение в ESRF, Grenoble, France. Обясненията в текста.

След Мьосбауеровите изследвания втори по обем са рентгенофлуоресцентните изследвания и изследванията със сканиращ електронен микроскоп. Методът на Energy Dispersive Analysis of X-rays (EDAX) беше прилаган практически във всичките му

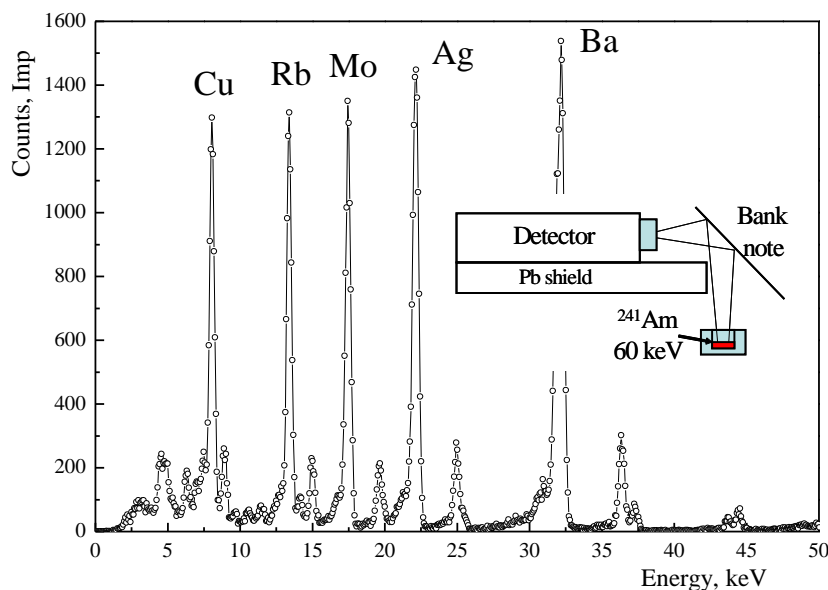
2. Експериментални методи

разновидности. Най-често беше прилаган вариантът със сканиращ електронен микроскоп, при който възбуждането на характеристичното рентгеново лъчение става с ускорения до 20 keV електронен лъч на самия сканиращ електронен микроскоп с микроанализатор JEOL Superprobe 733 със Si(Li) детектор на фирмата ORTEC 7986-P30. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 165 eV. Активно беше използван и втори трансмисионен електронен микроскоп Philips EM 420-T, работещ при ускоряващо напрежение 120 kV. Микроскопът разполага с EDAX система и гониометър, позволяващ накланяне до $\pm 60^{\circ}$ и завъртане на прободържателя на 360° спрямо електронния лъч. Може да се проведат електронно дифракционни изследвания, Selected Area Electron Diffraction (SAED), от отделни монокристални фази със субмикрометрични размери. Идентификацията се извършва с референтни проби от кристалографската база данни на NBS с програмата EMCAT/EMFIT.

За някои проби желязната концентрация, разпределението на желязото а също и елементният 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 тези изследвания се анализираха както обекти имащи субмикронни размери, така и повърхности с площ до около $100 \mu\text{m}^2$.

Големи серии от рентгенофлуоресцентни изследвания бяха проведени на линия L, една от многото експериментални линии на Хамбургския електронен синхротрон (DESY). Измерванията са проведени в рамките на два международни HasyLab проекта. За възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение на пробата (както пигменти, така и Fe-Mn седименти) се използва интензивен лъч от синхротронно лъчение с енергия 20 keV, колимиран до размери $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$. Експерименталната линия разполага и с микрофокусна установка, но нейното използване не беше необходимо. Получаваните спектри са с изключително високо качество, практически безфоновы, с много висока статистика, която се постига за кратко време (около 15 min), висока разделителна способност по енергии (за стандартната линия Mn, K_{α} 165 eV) и ефективност, осигурена от планарен HP Ge детектор. Получени бяха и двумерни разпределения на концентрацията на някои химични елементи. Установката позволява и изследвания на фината структура на K-ръба на 3d елементите, в нашия случай Fe. Методът е известен с името X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). Двоен кристалдифракционен монохроматор отделя от „белия“ синхротронен лъч моно-енергетичен сноп с ширина 0.5 eV или по-малка. Неговият интензитет се измерва преди и след пробата с йонизационни камери. Сканират се около 100 eV преди K-ръба и още няколко еV след него. Позицията на K-ръба и неговата форма са чувствителни към валентното състояние на 3d елемента и координационното му обкръжение.

Някои предварителни EDXRF изследвания изобщо за присъствие на желязо в пробите, на които предстои Мьосбауерово спектроскопично изследване, бяха проведени с домашен EDXRF спектрометър с изотопно възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение. Възбуждането се осъществява с 60 keV гама линията на изотопа ^{241}Am с активност около 10 mCi. Регистрацията на излъченото от пробата характеристично рентгеново лъчение се осъществява с XR-100T/CR Si PIN детектор на фирмата Amtek Inc. под ъгъл от 90° спрямо възбуждащото лъчение, Фиг. 2.5. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 180 eV.



Фиг. 2.5. Схематично представяне на рентгеновия спектрометър за предварително определяне на концентрацията на желязо в пробите, на които предстои изследване с Мьосбауерова спектроскопия. Показан е калибровъчният спектър по енергии, съдържащ характеристичните $K\alpha$ линии на Cu, Rb, Mo, Ag и Ba.

Всички Fe-Mn седименти бяха изследвани с рентгенова топография. От седиментите се приготвя тънък плоскопаралелен срез с дебелина около 3 mm. Срезът се полира от двете страни. За неговото фотографиране беше използвана установката ROTAFLEX RU-200, която представлява мощен (12 kW при максимално ускоряващо напрежение 60 kV и максимален ток 200 mA) генератор на рентгенови лъчи. При фотографиране с рентгенови лъчи обикновено се работи в „до-мек“ режим, 40 kV и 20 mA. Анодът е въртящ се, водноохлаждаем, сменяем (ние използвахме сребърен) диск. Катодът е волфрамова нажежаема спирава с размери 1x10 mm. Приблизително с тези размери е и площта, от която се генерира рентгеновото лъчение. Погледната странично под малък ъгъл (в нашия случай около 10°) и голямо разстояние (в нашия случай 104 cm), тя изглежда като квадратче с приблизителни размери 1x1 mm, което позволява фокусът да бъде разглеждан като точков. Лъчението преминава през процеп с регулируема ширина, в нашия случай 10 mm. Пробата е монтирана между две майларови фолия в Ланг- (Lang) камера с диаметър 15 cm, а на 1 cm зад нея е касетата с рентгеновия филм. Ланг-камерата се движи перпендикулярно на снопа. Камерата позволява движения на пробата в още две равнини, но за нашите цели те не бяха използвани. Експозицията зависи от всички обсъдени по-горе параметри и броя на сканиранията. При нашите изследвания качествени негативи се получаваха при експозиции от 15 минути до няколко часа в зависимост от условията.

Малка по обем поредица от рентгенодифракционни изследвания на минераложките проби беше проведена на дифрактометър DRON 2.0, използващ рентгенова тръба и филтрираната характеристична линия на анода $Co, K\alpha$. По-детайлни изследвания не се налагаха, защото пробите бяха предварително характеризирани от други изследователи, които ни предоставиха уникалните образци.

Бяха проведени в малък обем гама-спектроскопични измервания. Остатъчната активност на много стари Мьосбауерови източници беше измерена с полупроводников

2. Експериментални методи

детектор от свръхчист германий на фирмата ORTEC. Детекторът има относителна ефективност 33.1 % и разделителна способност по енергии за линията 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 със Si(Li) детектор на фирмата ORTEC 7986-P30. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 165 eV.

2. Литература

1. Т. Русков, *Ефект на Мьосбауер*, Наука и изкуство, София (1975).
2. P. Gütlich, A. Trautwein, R. F. Link, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Inorganic Chemistry Concepts Series; 3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1978).

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

3. Оригинални резултати и дискусии

Оригиналните резултати, включени в дисертацията, са разделени в шест тематични части. Резултатите са публикувани в двадесет и пет статии, които в списъка са подредени в хронологичен ред по време на тяхното отпечатване. Провежданите изследвания изискват различни експериментални условия и установки (много ниски температури, силни магнитни полета, източници с висока активност, синхротронно лъчение и др.), за осигуряването на които понякога се изисква одобряване на научно-изследователски проекти във външни организации. Наличието на едни или други експериментални условия и моментното състояние на лабораторията са определящи за провеждането на изследвания по определена тематика. По тази причина ние няма да ги разглеждаме последователно, а по тематични групи. Всяка част има въведение, в което се представя проблематиката, моментното състояние на изследванията и основните получени резултати, обобщени в публикациите, които след това са представени в оригинал.

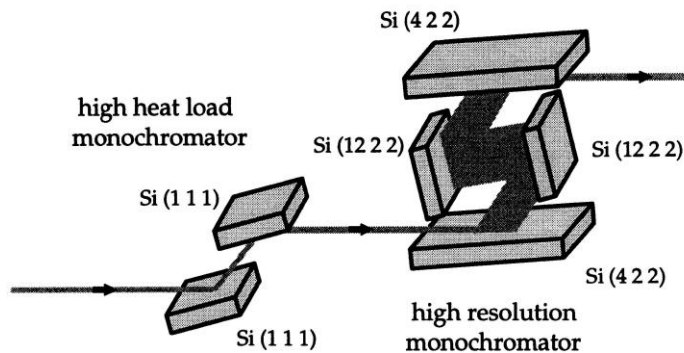
3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

Още след откриването на ефекта на Мьосбауер [1], Мьосбауеровата спектроскопия в нейния “енергиен интервал” широко се прилага в различни научни направления [2]. Ядрено резонансно разсейване (NRS) на синхротронно лъчение в посока напред като резонансна изследователска методика за изследване във “времевия интервал” навлиза в практиката след 1991 година [2, 3]. Другата свързана с използването на синхротронно лъчение техника, ядрено нееластично разсейване (NIS), се прилага активно след 1995 година [4]. Двата метода изискват уникални експериментални установки, които до сега са достъпни само в Германия, Франция, Япония и САЩ. Тази експериментална техника е нова. Някои основни особености и възможности на резонансните експерименти със синхротронно лъчение са обсъдени така, както са представени в монографията [2], която по-нататък няма да цитираме постоянно. Впрочем, основните резултати от първите две авторски работи [A2, A4] са включени в тази монография почти в пълен обем.

Пакети от ускорени до високи енергии електрони в натрупващия пръстен преминават през ондулаторната система и са “принудени” в редуващите се противоположно ориентирани магнитни полета да излъчват синхротронно лъчение. Най-важната част на тези експериментални линии е сложната система от кристал-дифракционни мотохроматизатори. Първият, още наречен предварителен монохроматор, го имат и другите експериментални линии, които използват моноенергийно рентгеново лъчение. Той представлява двоен Si(111) кристалдифрактометър, който

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

отрязва от “белия” синхротронен спектър желан енергиен интервал с ширина около 1 eV. Вторият монохроматор с висока разделителна способност, често наричан още “гнездови”, е уникален и присъства само в експерименталните резонансни линии. Четири синхронно движещи се Si или Ge кристали монохроматизират лъчението до ширини на енергийната линия около 0.5 meV (дори и по-малка) сега, а преди, при първите експерименти - до около 6 meV, Фиг. 3.1.1. В останалата част резонансната линия беше представена в експерименталната част на дисертацията, Фиг. 2.9.1. на страница 74, а също така и тук.



Фиг. 3.1.1. Схематично представяне на преминаващото през монохроматизиращата система лъчение. Първият монохроматизатор (вляво) отрязва от първичния сноп енергийна област с ширина около 1 eV. Следва монохроматизация на снопа до 0.5 meV с помощта на кристалдифрактометър с висока разделителна способност (вдясно).

Въпреки монохроматизацията до ширина само няколко десети от милиелектрон волта, енергийната лента е на много порядъци по-широка от енергийния интервал на Мьосбауеровите спектри, $\Delta E_M \sim 10^{-7}$ eV. Всички резонансни линии се възбуждат едновременно. Трябва да се отбележи и наличието на времеви маркер, свързан с преминаването на електронния пакет през ондулатора и времевия интервал от $\Delta t_1 \sim 200$ ps, в който се излъчва синхротронното лъчение, както и факта, че то е 100 % поляризирано в плоскостта на натрупващия пръстен. В зависимост от броя на пакетите следва по-дълъг времеви интервал $\Delta t_2 \sim 2000 \div 3000$ ns, в който се провеждат NFS измерванията. За да се избегне бързият процес на кохерентно Релеевско разсейване и да се наблюдават само процесите, свързани с ядреното резонансно разсейване (средно време на живот за изотопа ^{57}Fe , $\tau = 141$ ns) първите около 10 ns се изпускат. При NIS изследванията стъпково се преминава енергиен интервал от около ± 100 meV вляво и вдясно от резонанса, като се създават условия за ядрено резонансно поглъщане с възбуждане или аниhilация на фонони. Полученият спектър позволява за първи път директно да се определи енергията на фононните трептения и техния интензитет.

Специфични са и детекторните системи. При NFS изследванията детекторът измерва времезависимо интензитета на кохерентно разсеяното лъчение, което е обикновено с променлив интензитет, зависещ от ефектите на квантово и динамично биене. При NIS измерванията, които се провеждат под ъгъл от 90° спрямо първичния сноп, детекторът обикновено регистрира характеристичното K_α рентгеново лъчение на желязото, което е сигнал, че е протекъл резонансен процес на поглъщане. Предпочита се регистрацията на характеристичното рентгеново лъчение, понеже след резонансното поглъщане възбуденото ядрено състояние се разпада преимуществено чрез вътрешна конверсия, следвана от рентгеново излъчване. Тук трябва да се има предвид, че ниско енергийното характеристично рентгеново лъчение, например K_α 6.4 keV на желязото, поради високия коефициент на абсорбция може да напусне пробата само от тънък повърхностен слой с дебелина около 100 μm . Проблеми, възникнали с неотчитането на този факт, ще бъдат обсъждани при разглеждането на авторската работа [A17].

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

3.1.1. Измерване и симулация на спектри на ядрено нееластично разсейване от молекулни кристали [A2]

Едно от първите директни измервания на енергиите и интензитетите на фононните колебания с NIS метода е проведено в авторската работа [A2]. Избран беше гуанидиновият нитропрурид $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, означаван като GNP. Този монокристал може да се разглежда като калибровъчен стандарт за NIS изследванията, понеже всички NP аниони, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, са ориентирани приблизително по посока на с кристалографската ос. Кристалната му структура е изследвана в детайли [5, 6].

Има два различни подхода за представяне на NIS спектрите. Единият е чрез парциалната плътност на осцилационните състояния, PDOS, $g(E)$, както това е направено в работата [7], която обсъжда теорията и практиката на NIS изследванията. В нашата работа [A2], в която са описани изследвания, проведени и обработени пет години преди публикуването на изследванията [7] NIS спектрите са представени чрез плътността на вероятността $S(E)$ за ядрена нееластична абсорбция.

$$S(E, \vec{k}) \approx e^{-\langle (\vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle} \left[\delta(E) + k^2 \sum_{l=1}^L \delta(E - E_l) \langle (\vec{k} \cdot \vec{u}_l)^2 \rangle \right] \quad (3.1.1)$$

Формулата дава проекцията на плътността на вероятността $S(E, \vec{k})$ по посока на вълновия вектор на гама-кванта \vec{k} , PDOS в случая е само сумата в дясната част. Работата с монокристали, притежаващи значителна вибрационна анизотропия, какъвто е нашият случай, изисква отчитането и. От $L = 3N - 6 = 33$ вибрационни състояния ($N = 13$ е броят на атомите в NP аниона) със съществен принос в средноквадратичното отместване на желязния атом са 24. В с кристалографското направление активни са групата вибрации, означени като A_1 , докато в **a** кристалографското направление е активна групата E . Повече подробности са дадени в работа [A2]. Пресметнати са по метода на електронно-плътностния функционал (DFT) енергиите на осцилаторните състояния и техният принос в средноквадратичните отмествания, проекционната плътност на вероятността $S(E, \vec{k})$ за ядрена нееластична абсорбция и симулираният вид на NIS спектъра е сравнен с експериментално измерения. Изчислените енергии на вибрационните състояния са сравнени с експериментално измерени при инфрачервени и Раманови спектрометрични измервания [8, 9].

Много важна особеност на NIS спектрометричните измервания е, че наблюдаеми са само вибрационни състояния, чиято активност е свързана с Мьосбауеровия атом, в случая желязо. Последното води до много силно опростяване на спектъра в сравнение с инфрачервените и Раманови спектрометрични измервания. Спектрите от [A2] са получени при разделителна способност от 6 meV и нямат качеството, например, на изследванията от [A17], където разделителната способност е около 0.5 meV. Не се наблюдава добре акустичната и ниско енергийната част на фононния спектър. Добре се отделят само някои вътрешно-молекулни честоти от оптичния клон с енергии по-големи от 30 meV. Оценените само с тях фактори на Лемб-Мьосбауер за кристалографските направления **c** и **a** са съответно $f_{LM}^c = 0.90$ и $f_{LM}^a = 0.87$, които са много по-високи от експериментално измерените с други методи $f_{LM}^{c\text{exp}} = 0.20(1)$ и $f_{LM}^{a\text{exp}} = 0.12(1)$ [A4]. За молекулните кристали f -факторът е произведение от молекулната и решетъчната част $f = f^{mol} \cdot f^{lat}$. Резултатите от [A2] показват, че в GNP основен принос в средноквадратичното отместване на желязния атом имат нискоенергетичните, акустични трептения с енергия под 30 meV.

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

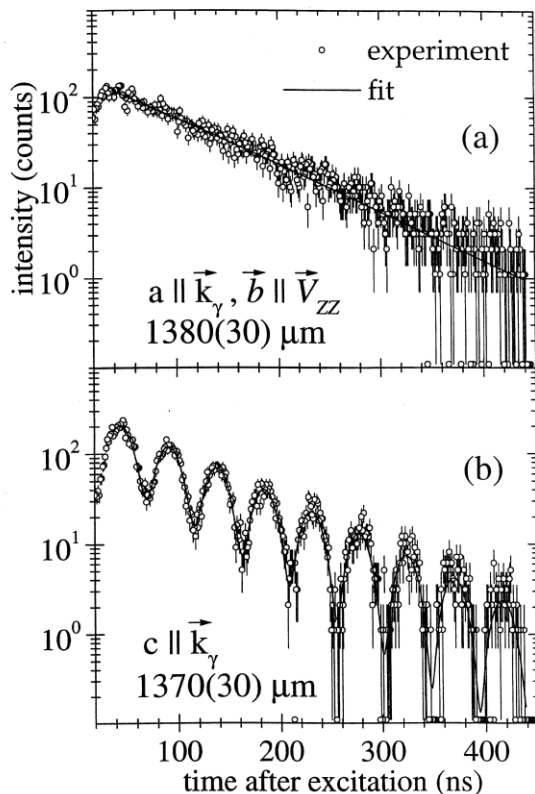
Основният принос на работа [A2] следва да бъдат отнесени към теорията и методиката на NIS изследванията със синхротронно лъчение, а двата примера в нея (представени тук са само измерванията с GNP) са сред първите по-сериозни приложения на NIS метода.

3.1.2. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия със синхротронно лъчение във времевата област за изследване на монокристали от гуанидинов нитропрусид [A4]

По NFS метода могат да бъдат определени редица параметри, за които се получава информация и при изследвания с традиционната Мьосбауерова спектроскопия. Ако резонансната линия е само една, във времевия спектър се наблюдава експоненциално намаляване на интензитета, свързано с разпадането на състоянието. В случай на повече резонанси, които се възбуждат едновременно и по енергии са много близко разположени, възниква ефектът на квантово биене, Фиг. 3.1.2. В най-простия случай, две състояния с енергии E_1 и E_2 и квадруполното разцепване $\Delta E_Q = E_1 - E_2$, време-зависимият интензитет на закъсняващата радиация $I(t)$ се дава с изрази

$$I(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos^2\left(\frac{\Delta E_Q t}{2\hbar}\right), \quad (3.1.2)$$

откъдето лесно се определя квадруполното разцепване ΔE_Q . При повече резонанси може да се определи зеemanовото разцепване.



Фиг.3.1.2. Спектри, получени при ядрено резонансно разсейване (NRS) на синхротронно лъчение в посока напред с монокристали разсейватели от гуанидинов нитропрусид. Измерванията са проведени при стайна температура. Указана е ориентацията и дебелината на разсейвателите. В спектър (a) отсъства ефектът на квантово биене, (b) спектър с ефект на квантово биене. Плътната линия представя апроксимация на експерименталните резултати по метода на най-малките квадрати с програмата CONUSS [A4].

Въпреки твърдението, че и други Мьосбауерови параметри се определят лесно [2], например ефективната дебелина $t_{eff} = dn f_{LM} \sigma_0$ от ефекта на динамично биене, а следователно и фактора на Лемб-Мьосбауер, f_{LM} , параметри като изомерното отместване IS и експерименталната ширина на линията Γ_{exp} , които в традиционната

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

Мьосбауерова спектроскопия се измерват тривиално, при NFS изследванията определянето им е проблематично. Например, за да се измери IS, е необходимо да се въведе референтен разсейвател обикновено с единична линия и добре известно изомерно отместване. Пример за такова определяне е описан в [10].

В работата [A4] е изследвана кристалната анизотропия в GNP. Сеченията за резонансно поглъщане в двете линии на квадруполния дублет са поляризационно и ъглово зависими. В традиционната, трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия изготвянето на поляризирани източници е много трудна задача [11]. При NRS изследванията обаче снопът е напълно поляризиран и при работа с подходящо ориентирани монокристали може да се наблюдава изчезване на ефекта на квантово биене [A4].

Основният принос на работа [A4] е свързан с експерименталното потвърждаване на факта, че NP анионите, а следователно и свързаните с тях градиенти на електричното поле, са ориентирани приблизително по с кристалографската ос и една от линиите на квадруполния дублет е напълно поляризирана, Фиг. 3.1.2.

Тази особеност е в основата на предложен експеримент за търсене на хипотетичния статичен (или индуциран) електричен диполен момент на гама-кванта, описан в [A8].

3.1.3. Поляризационни ефекти при изследване с Мьосбауерова спектроскопия на монокристали от гуанидинов нитропрусид [A7]

Ефектите, свързани с поляризацията, в редица случаи са много силни и тяхното неотчитане води до сериозни грешки. За определяне на вероятността за безоткатно поглъщане, например, често се прилага методът $\Gamma(d)$. Измерва се нарастването на експерименталната ширина на линиите, Γ_{exp} , с увеличаването на дебелината на поглъщателя d . За не особено големи дебелини се използва линейната зависимост

$$\Gamma_{\text{exp}} = 2\Gamma_N + k t_{\text{eff}} \Gamma_N. \quad (3.1.3)$$

Безразмерната променлива е ефективната дебелина $t_{\text{eff}} = n_a a \sigma_0 f_{LM}$, където n_a е броят железни ядра на единица площ в резонанския абсорбер, $a = 2.14\%$ е концентрацията на ^{57}Fe в естествената изотопна смес, $\sigma_0 = 2.56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ е максималната стойност на сечението за резонансно поглъщане, а $\Gamma_N = 0.0972 \text{ mm/s}$ - естествената ширина на линията. Броят железни ядра на единица площ в резонанския абсорбер се определя лесно от $n_a = N_A d \rho / M$, където N_A е числото на Авогадро, d е физическата дебелина на абсорбера, ρ - плътността, а M е молекулната маса. Константата $k = 0.264$, а формула 3.1.3 и методът са приложими само за поликристални абсорбери или за монокристални поглъщатели с кубична кристална структура и следователно синглетен Мьосбауеров спектър, където поляризационните ефекти отсъстват. Експерименталните, Фиг. 3.1.2., и моделните теоретични изследвания, Фиг. 3.1.3., обаче показват, например в гуанидиновия нитропрусид, но и в много други монокристални материали с Мьосбауеров спектър квадруполен дублет, силни поляризационни ефекти, които задължително трябва да бъдат отчитани.

За сумата от експерименталните ширини на линиите на квадруполния дублет окончателно се получава

$$\Gamma_- + \Gamma_+ = 2\Gamma_A + 2\Gamma_S + (k_- w_- + k_+ w_+) t_s \Gamma_N, \quad (3.1.4)$$

където t_s е ефективната дебелина на пробата и

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

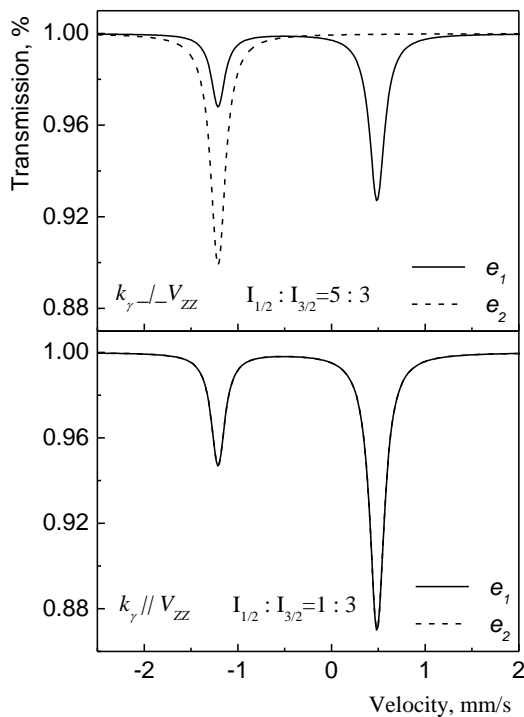
$$t_- = t_s w_-, \quad t_+ = t_s w_+$$

$$t_s = t_- + t_+, \quad w_- + w_+ = 1.$$

Индексите $-$ и $+$, които са приети тук, а и на други места в публикациите, означават при положителен знак на градиента на електричното поле лява и дясна линия на квадруполния дублет и съответно преходите $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ и $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$. Относителните интензивности w_- и w_+ могат да бъдат определени експериментално от екстраполираните към нулева дебелина площи на линиите на квадруполния дублет. Възможно е и теоретичното им определяне от парциалните сечения за абсорбция σ_{ij} . Парциалните сечения за абсорбция на двете поляризации в двете линии на квадруполния дублет се използват и за пресмятане на коефициента на поляризация

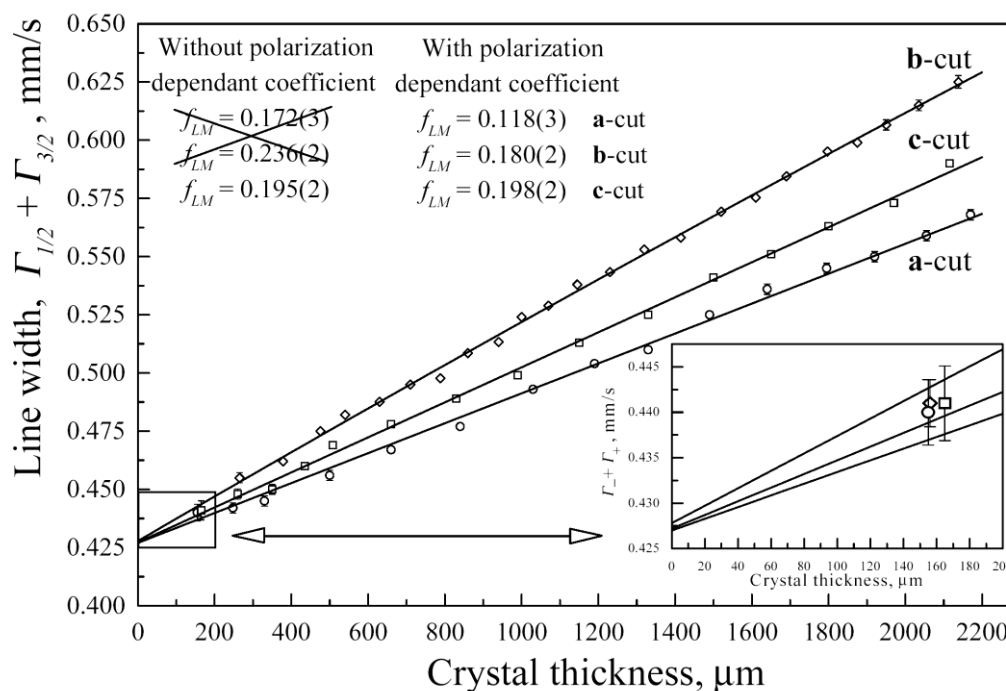
$$p_{-,+} = \left(\frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{11} + \sigma_{22}} \right).$$

За намиране на връзката между поляризацията p и константата k беше синтезирана поредица от 180 спектъра с известни ефективни дебелини и поляризации и аналогично на пионерската работа на Маргулис (Margulies) и Ерман (Ehrman) [12] от линейните зависимости бяха получени поляризационно зависими стойности за k . Последните стойности графично и таблично с достатъчно малка стъпка са публикувани в [A7]. Подробно, стъпка по стъпка с монокристални погълтители от гуанидинов нитропрусид $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ е демонстрирано как трябва да се проведе определянето на вероятностите за безоткатно поглъщане за главните кристалографски направления. В работата е направен детайлен анализ и на разширенията на линиите над минималната възможна $2\Gamma_N = 194.4 \mu\text{m/s}$ и причините, които ги предизвикват.



Фиг. 3.1.3. Моделни Мьосбауерови спектри с параметри, близки до тези на монокристални погълтители от гуанидинов нитропрусид (долу) Вълновият вектор на гама-кванта е успореден на градиента на електричното поле. Поляризационни ефекти в този случай отсъстват и двете поляризации се поглъщат по един и същ начин в двете линии на квадруполния дублет. По тази причина пунктираната линия напълно се припокрива с плътната. (горе) Вълновият вектор на гама-кванта е перпендикулярен на градиента на електричното поле. Поляризацията \vec{e}_2 се поглъща само в лявата линия, докато поляризацията \vec{e}_1 се поглъща и в двете линии, но много поинтензивно в дясната линия. Така дясната линия се оказва 100 % поляризирана, а лявата много силно, до около 80 % поляризирана, но в противоположното направление.

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16



Фиг. 3.1.4. Зависимост на сумата от ширините на двете линии на квадруполния дублет, получен от монокристални поглътители гуанидинов нитропрусид, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (GNP) с различна дебелина. Приведени са стойностите за фактора на Лемб-Мьосбауер, получени с поляризационно независима и поляризационно зависима константа κ [A7].

Основният принос на работа [A7] е свързан с адаптацията на метода $\Gamma(d)$ за случая на монокристални поглътители, чийто Мьосбауеров спектър е квадруполен дублет, чрез въвеждане на поляризационно зависима константа κ .

Методът беше тестван при измервания с монокристални поглътители от GNP. Изследванията показват, че неотчитането на поляризационните ефекти води до големи систематични неопределености, които може да достигнат 35–40 %, като получаваните стойности за фактора на Лемб-Мьосбауер винаги са завишени, Фиг. 3.1.4.

3.1.4. Поляризационни ефекти при изследване на монокристали от гуанидинов нитропрусид с ъглово-зависима Мьосбауерова спектроскопия [A13]

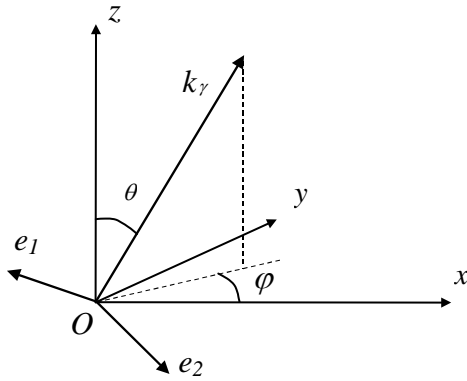
Поляризационните ефекти са от изключителна важност и в ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия. Въпреки, че те вече бяха споменати и отчитани в [A2, A4, A7], може би тук е мястото да се спрем по-подробно на тяхната теория и нейното развитие. В случай на монокристален поглътител и електрично квадруполно взаимодействие сечението за ядрено резонансно поглъщане зависи силно от посоката на вълновия вектор на гама квантите \vec{k}_γ спрямо главната компонента на тензора на градиента на електричното поле V_{zz} (съвпада с оста z) и от тяхната поляризация в координатна система, свързана с главните оси на тензора на градиента на електричното поле (EFG), Фиг. 3.1.5. Направлението на вълновия вектор в тази координатна система се задава от полярния ъгъл θ и азимуталния ъгъл φ , а \vec{e}_1 и \vec{e}_2 са двата базисни поляризационни вектора, които са перпендикулярни на \vec{k}_γ . В този базис от вектори излъчването от неполяризиран източник може да се представи като суперпозиция на две групи от γ -кванти с еднакъв интензитет, имащи взаимно перпендикулярна поляризация по направление, зададено от двата поляризационни вектора. Поляри-

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

зационно зависимите сечения за ядрено безоткатно поглъщане се описват с матрицата [13, 14]

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.1.5)$$

Главните диагонални елементи σ_{11} и σ_{22} определят резонансното поглъщане на γ -кванти, имащи поляризация, съвпадаща с двата поляризационни вектора \vec{e}_1 и \vec{e}_2 . Останалите два елемента σ_{12} и σ_{21} описват завъртане на поляризационните вектори в оптически активни среди, дължащо се на ефект на Фарадей (Faraday), двойно лъчепречупване и др.



Фиг. 3.1.5. Вълновият вектор \vec{k}_γ и двата поляризационни вектора \vec{e}_1 и \vec{e}_2 за гама лъчението в координатна система, свързана с осите на тензора на градиента на електричното поле (EFG).

Според [15] матричните елементи σ_{ij} в координатната система от Фиг. 3.1.5. имат вида

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= f_{LM} \sigma_0 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} (1+\eta \cos 2\varphi) \right] \\ \sigma_{22} &= f_{LM} \sigma_0 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} (1-3\sin^2 \theta - \eta \cos^2 \theta \cos 2\varphi) \right] \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} &= f_{LM} \sigma_0 \left[\mp \frac{\eta}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \cos \theta \sin 2\varphi \right]. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Горният знак + се отнася за ядрения преход, отговарящ на $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$, а долния – на $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$.

Аналитични изрази за сеченията за резонансна абсорбция с цел определяне на тензорите на градиента на електричното поле (EFG) и на средноквадратичните отмествания (MSD) на желязните атоми в натриев нитропрурид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (SNP) са получени за първи път в работите на Хаусли (Housley), Гранд (Grant) и Гонсер (Gonser) [13, 14] в края на 60-те години. Те разглеждат два основни случая на ориентация на γ -квантите спрямо кристалографските оси:

- а) \vec{k}_γ лежи в кристалографската равнина с огледална симетрия, която за SNP е равнината **ab**

$$\sigma_{11}^1 = \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM}^1 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} (1-\eta) \right]$$

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

$$\begin{aligned}
 \sigma_{11}^2 &= \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM}^2 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} (1-\eta) \right] \\
 \sigma_{22}^1 &= \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM}^1 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \sin^2(\Omega - \alpha) + \eta \cos^2(\Omega - \alpha) \right] \right] \\
 \sigma_{22}^2 &= \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM}^2 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \sin^2(\Omega + \alpha) + \eta \cos^2(\Omega + \alpha) \right] \right] \\
 \sigma_{12}^1 &= \sigma_{21}^1 = 0; \quad \sigma_{12}^2 = \sigma_{21}^2 = 0
 \end{aligned} \tag{3.1.7}$$

б) \vec{k}_γ е перпендикулярен на огледалната равнина

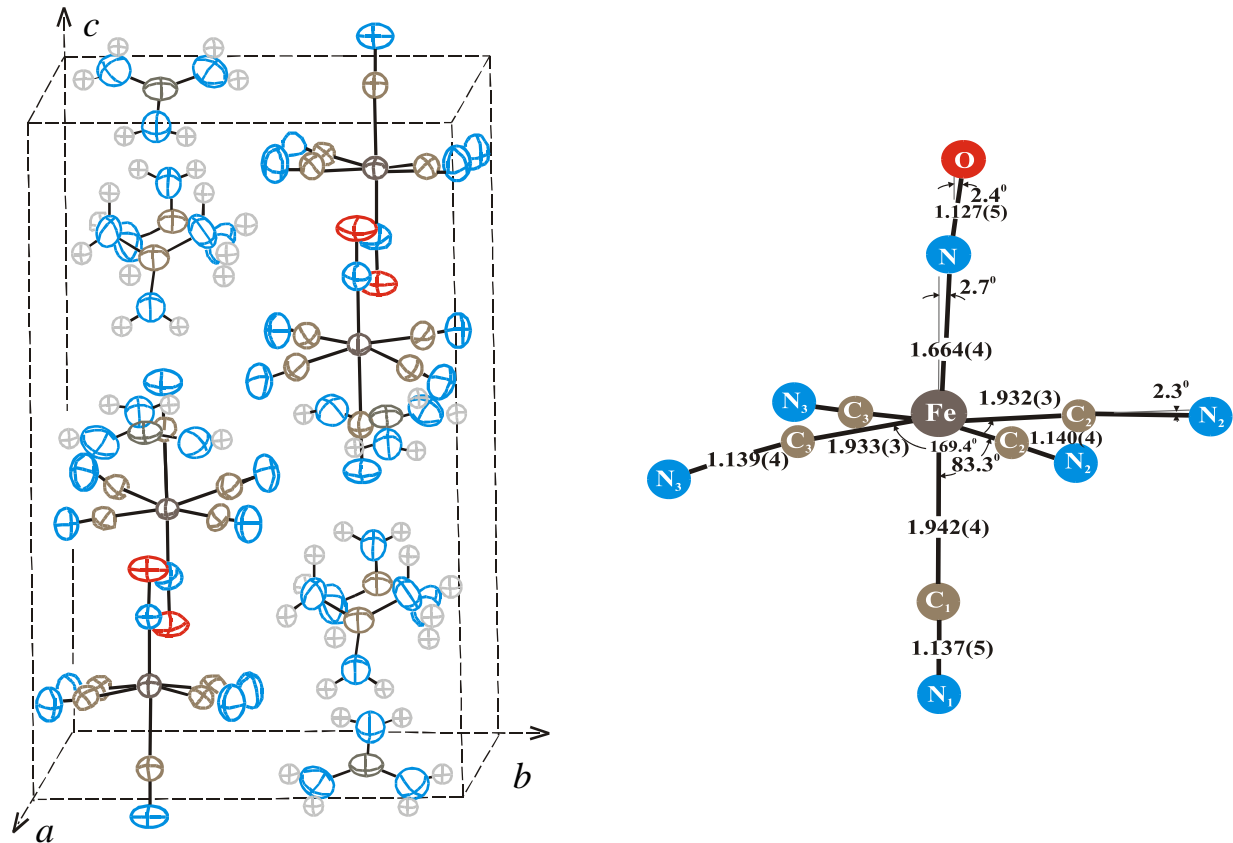
$$\begin{aligned}
 \sigma_{11}^1 &= \sigma_{11}^2 = \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM} \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \sin^2 \alpha + \eta \cos^2 \alpha \right] \right] \\
 \sigma_{22}^1 &= \sigma_{22}^2 = \frac{1}{2} \sigma_0 f_{LM} \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \cos^2 \alpha + \eta \sin^2 \alpha \right] \right] \\
 \sigma_{12}^1 &= \sigma_{21}^1 = \sigma_{12}^2 = \sigma_{21}^2 = 0.
 \end{aligned} \tag{3.1.8}$$

Тук отново горният знак се отнася за дясната линия на квадруполния дублет ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ ядрен преход) при положителен знак за EFG, а долният - за лявата линия ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ ядрен преход). В кристала има две различно ориентирани групи NP йони, които се описват с горния индекс, а долният описва поляризационния вектор. Ъгълът α е ориентационният ъгъл на EFG тензора спрямо кристалографската **a** ос. Максималното сечение за ядрена резонансна абсорбция е $\sigma_0 = 2.56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Ъгълът Ω определя ориентацията на \vec{k}_γ спрямо **a** кристалографското направление. Двете вероятности за безоткатно поглъщане f_{LM}^1 и f_{LM}^2 са съответно за двете групи NP йони с различна ориентация. За втория случай е изпълнено $f_{LM}^1 = f_{LM}^2 = f_{LM}$, тъй като \vec{k}_γ е перпендикулярен на градиента на електричните полета и за двете групи железни атоми. Само за тези направления с висока симетрия ядрените сечения за завъртане на поляризационните вектори σ_{12} и σ_{21} имат нулеви стойности. В [13, 14] се препоръчва измервания да се провеждат само по тези кристалографски направления, понеже падащото върху абсорбера неполяризирано лъчение може да бъде представено с две компоненти, имащи взаимно перпендикулярна поляризация, които независимо се разпространяват в кристала. Това означава, че експерименталният Мьосбауеров спектър се описва от два независими трансмисионни интеграла, всеки от които има своя ефективна дебелина и собствена поляризация.

Два гранични случая, които са особено важни и са пряко следствие от горните изрази за резонансните сечения при аксиална симетрия на EFG тензора, $\eta = 0$ са $\vec{k}_\gamma \parallel V_{zz}$ ($\theta = 0$), при който двете поляризации се поглъщат еднакво в линиите на квадруполния дублет и следователно в този случай няма поляризационни ефекти и $\vec{k}_\gamma \perp V_{zz}$ ($\theta = \pi/2$), когато сечението за абсорбция на една от поляризиациите в дясната линия на дублета при положителен градиент на електричното поле е нула и следователно тя е 100 % поляризирана. Тези случаи бяха представени със синтезирани спектри на Фиг. 3.1.3. Експерименталният спектър е суперпозиция от два субспектъра, които при работа с неполяризиран източник не могат да бъдат разделени.

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

Аналитични изрази за резонансните сечения в случай, че \vec{k}_γ лежи в останалите две кристалографски равнини с по-ниска степен на симетрия, бяха получени за първи път от д-р В. Ангелов [16] и по-късно публикувани в [A13]. Те са свързани с изследването на монокристален $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, гуанидинов нитропрусид (GNP), за който структурни данни са представени на Фиг. 3.1.6.



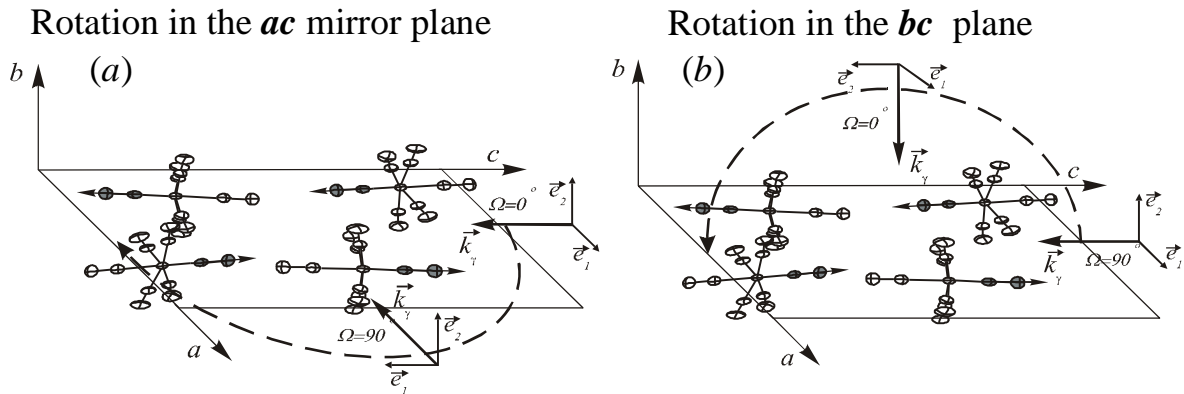
Фиг. 3.1.6. (вляво) Структура на елементарната клетка на $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, гуанидинов нитропрусид (GNP) според [5, 6]. Рентгеноструктурните данни показват, че главните молекулни оси на NP йоните сключват малък ъгъл от $\pm 6^\circ$ с главната *c* кристалографска ос. Тригоналният, планарен катион се състои от един C атом обграден от три N атома, към които има свързани по два H атома. Тройните оси на симетрия лежат в огледалната *ac* равнина и са перпендикулярни на *b* оста, като молекулните равнини на двата симетрично независими гуанидинови йона сключват с *c* оста съответно ъгли от $\pm 35^\circ$ и $\pm 55^\circ$. (вдясно) Структура, междуатомни разстояния в Å и ъгли в нитропрусидния анион NP.

В работа [A13] теорията на ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия е разработена докрай. Въпреки, че в [13, 14] не се препоръчват измервания в равнините с по-ниска степен на симетрия, експерименталните проверки на теоретичните изрази показаха, че това е възможно. Например ако \vec{k}_γ лежи в неогледалната *bc* равнина, ориентацията на поляризационните вектори е различна за двете групи NP аниони. Пресмятането на сеченията трябва да се проведе в общ базис от поляризационни вектори, след което те се осредняват за двете групи NP аниони. Повече подробности са дадени в [A13], окончателните аналитични изрази са:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma_{11} \cos^2 \psi + \sigma_{22} \sin^2 \psi = \\ &= \frac{1}{2} f_{LM} \sigma_0 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \sin^2 \psi \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi (\cos^2 \psi - \sin^2 \psi \cos^2 \theta) \right] \right] \end{aligned}$$

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

$$\begin{aligned} \sigma_{22} &= \sigma_{11} \sin^2 \psi + \sigma_{22} \cos^2 \psi = \\ &= \frac{1}{2} f_{LM} \sigma_0 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \left[1 - 3 \cos^2 \psi \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \left(\sin^2 \psi - \cos^2 \psi \cos^2 \theta \right) \right] \right] \quad (3.1.9) \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} &= f_{LM} \sigma_0 \left[\mp \frac{\eta}{4} \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}} \cos \theta \sin 2\varphi \right]; \quad \varphi_1 = -\varphi_2 \\ \sigma_{12}^1 &= -\sigma_{12}^2 \Rightarrow \sigma_{12}^1 + \sigma_{12}^2 = 0 \end{aligned}$$



Фиг. 3.1.7. Проекция на NP анионите в елементарната клетка на GNP върху **ac** кристалографската равнина. Пунктирните линии показват посоките на въртене в случай на: (a) \vec{k}_γ лежи в огледалната **ac** равнина; (b) \vec{k}_γ лежи в неогледалната **bc** равнина. Изобразени са също вълновият вектор \vec{k}_γ и двата поляризационни вектора \vec{e}_1 и \vec{e}_2 .

В този случай ъгълът между \vec{k}_γ и главните оси N–C–Fe–N–O на двете групи NP аниони е един и същ. Следователно е изпълнено условието $f_{LM}^1 = f_{LM}^2 = f_{LM}$. Отново θ и φ са полярния и азимутален ъгъл на \vec{k}_γ в координатна система, свързана с главните оси на EFG тензора. Появява се и ъгълът ψ , ротационен ъгъл на базиса от поляризационни вектори за двете групи NP аниони.

За разлика от случая с огледалната равнина тук сеченията за завъртане на поляризацията σ_{12} и σ_{21} не са равни на нула. Въпреки това те могат да бъдат пренебрегнати по две причини: 1. Параметърът на асиметрия η , който участва като множител в израза за тези сечения, е практически с нулева стойност за NP анионите и следователно самите сечения имат нулеви или близки до нула стойности. 2. От геометрични съображения следва, че $\varphi_1 = -\varphi_2$, което означава, че двете групи от железни атоми завъртат поляризационните вектори в противоположни посоки и средно за елементарната клетка сечението за завъртане е нула. Това е изпълнено дори и при работа с естествено изотопно съдържание на ^{57}Fe (2.14 %), когато в елементарната клетка можем да очакваме един или нула NP аниона, съдържащи ^{57}Fe . В макрослой с дебелина например 10 μm резонансните ядра са около $2 \cdot 10^4$ и са достатъчно равномерно разпределени. Най-тънките използвани монокристални погълтители са с дебелина 180 μm . Очевидно е, че усредняване по такъв голям ансамбъл от NP аниони може да бъде направено и то ще доведе до нулиране на сеченията за завъртане на поляризационните вектори. След

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

направените уточнения се налага заключението, че измервания може да се повеждат също и в равнините с по-ниска степен на симетрия.

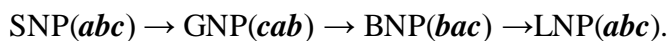
Ако ориентацията на главната ос N–C–Fe–N–O на NP анионите и следователно ориентацията на EFG тензора наистина е много близка или съвпада с **c** кристалографското направление, ротационни измервания в **ab** равнината не могат да бъдат информативни. В този случай отношението на ефективните дебелини е близко до константа за всеки ориентационен ъгъл Ω , тъй като винаги вълновият вектор ще бъде приблизително перпендикулярен на градиента на електричното поле.

При този тип измервания може да се направи и пълно определяне на тензора на средноквадратичните отмествания MSD на резонансното ядро

$$MSD = \begin{pmatrix} \langle xx \rangle & \langle xy \rangle & \langle xz \rangle \\ \langle yx \rangle & \langle yy \rangle & \langle yz \rangle \\ \langle zx \rangle & \langle zy \rangle & \langle zz \rangle \end{pmatrix}; \quad MSD = \begin{pmatrix} \langle xx \rangle & \langle 0 \rangle & \langle 0 \rangle \\ \langle 0 \rangle & \langle yy \rangle & \langle 0 \rangle \\ \langle 0 \rangle & \langle 0 \rangle & \langle zz \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.1.10)$$

чиито компоненти $\langle ij \rangle$, $i, j = x, y, z$ представляват средноквадратичните отмествания на резонансното ядро от равновесното му положение. Както EFG тензорът, така и MSD тензорът е 3x3 размерен тензор от втори ранг, за който съществува координатна система, в която той може да бъде диагонализиран. От някои съображения за симетрия следва, че две от неговите оси също лежат в огледалната равнина, а третата ос съвпада с z оста на EFG тензора. Няма конвенция за означаване на осите на MSD тензора и без да ограничаваме разнообразието може да приемем, че това е също z оста. Диагоналните елементи и ъгълът ω , задаващ ориентацията на тази координатна система спрямо главните кристалографски оси, определят напълно MSD тензора.

Въз основа на рентгеноструктурни и кристалографски изследвания, проведени в [5], към групата на SNP и GNP могат да бъдат причислени и Ba[Fe(CN)₅NO]·3H₂O (BNP) и Li₂[Fe(CN)₅NO]·4H₂O (LNP). Това означава, че напълно комплектованата теория за ъглово-зависимите ядрени резонансни сечения за поглъщане може да бъде прилагана и за тях. Единствената особеност е, че осите на кристалите и огледалните равнини трябва да бъдат преименувани както следва



В работа [A13] разширената теория за ъглово-зависимите Мьосбауерови изследвания беше тествана с ротационни измервания във всички равнини с монокристални поглъщатели от гуанидинов нитропрусид, GNP. Определени са всички параметри на EFG и MSD тензорите, които са обобщени в Таблица 3.1.1.

От общо 51 Мьосбауерови спектри с много висока статистика са определени Мьосбауеровите параметри при стайна температура изомерно отместване $IS = -0.251(1)$ mm/s (спрямо α -Fe при стайна температура) и $\Delta E_Q = +1.854(1)$ mm/s. Те са в пълно съответствие с публикуваните в [A7] стойности от други 54 независими измервания. Би могло да се направи заключението, че гуанидиновият нитропрусид в момента е най-добре изученият и характеризираният нитропрусид.

В [A13] са проведени и популационни изследвания на новите метастабилни състояния на NP аниона, за които ще говорим в част 3.2. С използване на поляризирана светлина от Ar⁺-лазер при 77 K с две дължини на вълните 476.5 и 457.9 nm бяха постигнати популации от 28.2 и 36.2 %, които са много близки до досега достигнатите в най-добре изследвания в това отношение нитропрусид SNP. Като се добави и фактът, че GNP, за разлика от SNP, не съдържа кристализационна вода, което много улеснява експерименталната работа във вакуум, може да се направи и заключението, че този

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

нитропрусид е перспективен материал за изследване на фотохроматичните явления и новите оптично индуцирани метастабилни състояния на NP аниона, наблюдавани за първи път в SNP.

Таблица 3.1.1. Обобщени резултати за ориентационните ъгли α и ω на координатните системи на EFG и MSD тензорите спрямо c кристалографската ос в GNP и параметър на асиметрия η за EFG тензора. Стойности на вероятностите за безоткатно поглъщане, фактори на Лемб-Мьосбауер f_{LM}^a по главните кристалографски направления a , b и c , получени при обработка на резултати от измервания в ac и bc равнините поотделно и едновременно.

Parameter→ ↓From	α [°]	η	ω [°]	f_{LM}^a	f_{LM}^b	f_{LM}^c
ac plane	8(1)°	0.005(9)	11(4)°	0.118(5)	–	0.203(5)
bc plane	10(2)°	0.000(9)	–	–	0.174(5)	0.191(5)
ac and bc planes	8(1)°	0.005(9)	11(4)°	0.118(5)	0.174(5)	0.198(5)

Основният принос на работа [A13] е свързан с изследване на поляризационните ефекти в монокристали от гуанидинов нитропрусид и с комплектоване на теорията на ъглово-зависимите Мьосбауерови спектрометрични измервания с аналитични изрази за резонансните сечения за абсорбция във всички равнини. Като принос определяме и потвърждаването на гуанидиновия нитропрусид като перспективен материал за изследване на фотохроматичните ефекти.

В [A13] е описан програмен пакет, включващ следните компютърни кодове: SIGMA – пресмята ефективни дебелини и ядрени резонансни сечения за абсорбция с отчитане на поляризационни ефекти и анизотропия на Лемб-Мьосбауеровия фактор с данните за монокристали SNP и GNP, TI – синтезира Мьосбауерови абсорбционни спектри чрез решаване на трансмисионния интеграл, TFIT – апроксимира експериментални спектри чрез решаване на трансмисионния интеграл и TPIIM – апроксимира експериментални резултати от ъглово-зависими Мьосбауерови изследвания в случай, че е измерена отделно резонансната част в прозореца на диференциалния дискриминатор. Всички компютърни кодове са разработени от д-р В. Ангелов и се разпространяват свободно, без заплащане от него (angelov@phys.uni-sofia.bg) при поискване.

3.1.5. Определяне на фактора на Лемб-Мьосбауер и изследване на решетъчната динамика в някои монокристални нитропрусиди [16]

Както стана ясно, четирите парциални сечения, елементи на матрицата (3.1.5) за всяка линия на квадруполния дублет, могат да бъдат изчислени за произволно направление в изучавания монокристал с аналитичните изрази, публикувани в [A13]. За нашите цели беше използван специално разработеният за такава задача компютърен код SIGMA.

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, може да се определи f' при температура T посредством числено решаване на уравнението

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

$$\frac{S_{RT}}{S_T} = \frac{\sum_{i,j=1}^2 t_{RT_{ij}} \cdot \exp(-t_{RT_{ij}}/2) \cdot [I_0(t_{RT_{ij}}/2) + I_1(t_{RT_{ij}}/2)]}{\sum_{i,j=1}^2 t_{T_{ij}} \cdot \exp(-t_{T_{ij}}/2) \cdot [I_0(t_{T_{ij}}/2) + I_1(t_{T_{ij}}/2)]}, \quad t_{ij} = n a \sigma_{ij} f', \quad n = \frac{d N_A \rho}{A}, \quad (3.1.11)$$

където t_{ij} са парциалните ефективни дебелини, n е броят на железните ядра в резонансния абсорбер за единица площ, a е естественото изотопно съдържание на ^{57}Fe , d е дебелината на кристала, N_A е числото на Авогадро, ρ е плътността, а A е молекулната маса. I_0 и I_1 са модифицирани 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, GNP и BNP, като при това са отчетени поляризационните ефекти и ефектите на насищане. Поради ограничения обем на работа [A16] горните разглеждания, както и някои теоретични елементи, обсъдени по-долу, не бяха включени.

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 средноквадратичното отместване на ядрото $\langle x^2 \rangle$ по направлението на вълновия вектор \vec{k}_γ . Като следствие от теорията на ефект на Доплер от втори порядък, вторият температурно зависим параметър $\langle v^2 \rangle$ - средноквадратичната 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 усреднено по всички направления и има само една стойност.

Реалното описание на посочените величини е сложна теоретична задача. Една добра теоретична интерпретация е дадена от Хаусли и Хес (Hess) [17], където са получени равенствата

$$\begin{aligned} \langle v_j^2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \sum_j \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega_j/kT} - 1} \right] b_{ji}^2 \omega_j, \\ \langle x_j^2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \sum_j \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega_j/kT} - 1} \right] \frac{b_{ji}^2}{\omega_j}. \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

В изразите m е масата на железния атом, T е температурата, k е константата на Болцман, ω_j е j -тата нормална вибрационна честота, \hbar е редуцираната константа на Планк, а параметрите b_{ji}^2 зависят от силовите константи на връзката на атома с неговите съседи. 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 означава $\omega_j(n) = \left[\sum_i b_{ji} \omega_i^n \right]^{1/n}$, получените

изрази за граничните случаи са

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} &= \frac{3kT}{m}, & \langle x_j^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} &= \frac{kT}{m} \frac{1}{\omega_j^2(-2)}, \\ \langle v_j^2 \rangle_{T \rightarrow 0} &= \frac{\hbar}{2m} \omega_j(1), & \langle x_j^2 \rangle_{T \rightarrow 0} &= \frac{\hbar}{2m} \frac{1}{\omega_j(-1)}. \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

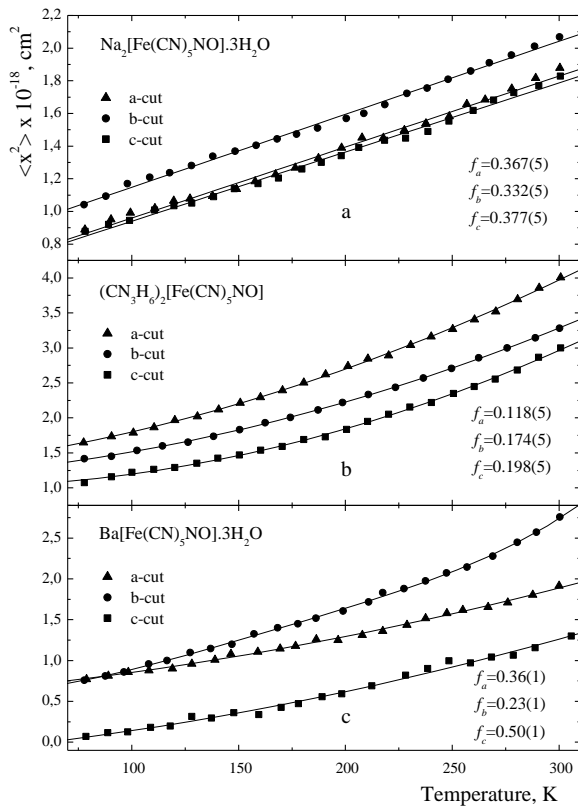
Честотните спектри на твърдите тела са често неизвестни, затова изразите (3.1.12) е необходимо да бъдат апроксимирани, подходящи за което са моделите на Айнщайн и Дебай. Ако θ_E и θ_D са съответните характеристични температури, последното води до следните изрази:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{3k\theta_E}{m} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right], \\ \langle x_j^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{km\theta_E} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right], \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{9\hbar}{\omega_0^3 m} \int_0^{\omega_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \omega^3 d\omega = \frac{9k\theta_D}{m} \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \\ \langle x_j^2 \rangle &= \frac{3\hbar}{\omega_0^3 m} \int_0^{\omega_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \omega d\omega = \frac{3\hbar^2}{km\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]. \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

В работа [A16] са описани проведените температурнозависими измервания на всички Мьосбауерови параметри с монокристални **a**, **b** и **c** срезове. Фиг. 3.1.8. 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 високи T би пресичала координатната графика в началото. Само SNP показва приблизително линейно намаляване на $\langle x^2 \rangle$. При GNP 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 BNP, вибрационната анизотропия става аксиално симетрична само с две стойности за фактора на Лемб-Мьосбауер при 77 К. Подобно поведение показва нискотемпературна нехармоничност в твърдото тяло. Определените стойности на средноквадратичните 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 кристалната решетката.

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 обработени с моделните апроксимации на Дебай и Айнщайн. Използвана е теорията и изчислителните методи, описани по-горе. Изчислените характеристични температури θ_D и θ_E са обобщени в Таблица 3.1.2.

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16



Фиг. 3.1.8. Необработени резултати (поляризацияните ефекти и ефектите на насищане не са взети под внимание) за $\langle x^2 \rangle$ в изследванията на нитропрусидни монокристални срезове. Приведени са стойностите на фактора на Лемб-Мьосбауер при стайна температура.

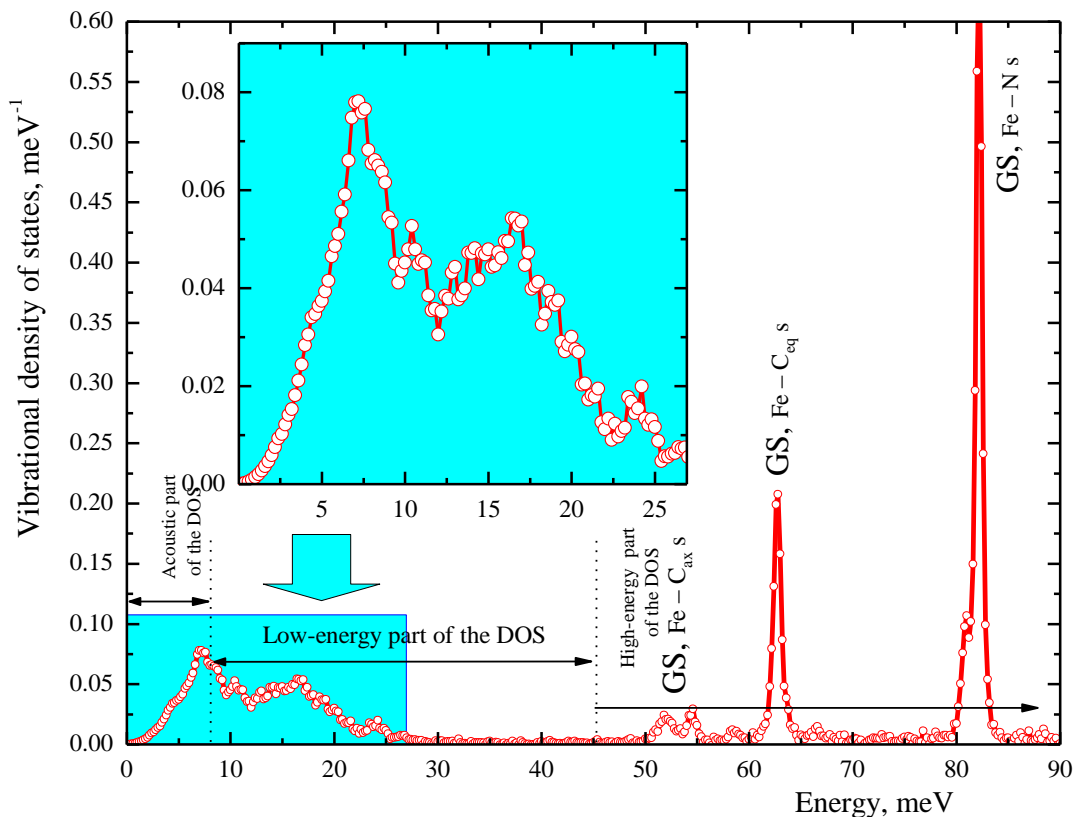
Таблица 3.1.2. Характеристични температури θ_D и θ_E , получени от $\langle x^2 \rangle$ при използване на твърдотелните модели на Дебай и Айнщайн. Приведена е неопределеността на оценките в рамките на едно стандартно отклонение.

Crystal direction \rightarrow Crystal \downarrow	a-axis	b-axis	c-axis
SNP			
θ_D	203 \pm 3	189 \pm 3	205 \pm 3
θ_E	117 \pm 2	109 \pm 2	118 \pm 2
GNP			
θ_D	142 \pm 3	157 \pm 3	166 \pm 3
θ_E	82 \pm 2	91 \pm 2	96 \pm 2
BNP			
θ_D	208 \pm 3	180 \pm 3	280 \pm 3
θ_E	120 \pm 2	104 \pm 2	161 \pm 2

От втория температурнозависим параметър $\langle v^2 \rangle$ бяха получени напълно различни стойности на характеристичните температури θ_D и θ_E . Получените температури за моделите на Дебай (700 \div 750 K) и Айнщайн (500 \div 550 K) се различават силно помежду си. Самите те са различни от съответните, получени от стойностите на $\langle x^2 \rangle$ (Таблица 3.1.2.). 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, Фиг. 3.1.9.: нискоенергетични

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

акустични решетъчни вибрации с енергия до около 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 3.1.12). Вибрационна специфика е силна при желязните комплекси и показва, че моделите на Айнщайн и Дебай не са приложими за нитропрусидите, т. е. резултатите, получени въз основа на тези модели, трябва да бъдат приемани с известни резерви. Почти същите заключения са направени в [18] за случай на поликристални проби от SNP и други желязни комплекси. От средните стойности на доплеровото отместване от втори порядък между 77 K и 293 K най-добра апроксимация 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 съседи - пет въглеродни и един азотен атом.



Фиг. 3.1.9. 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 модове. Адаптирано от [19].

Получените стойности на вероятностите за безоткатно поглъщане f'_{LM} при температура 77 K са обобщени в Таблица 3.1.3. Както се очаква [20], за нитропрусидите с неорганични катиони (Na, Ba) факторът f'_{LM} за всички главни кристални направления при 77 K (Таблица 3.1.3) има около два пъти по-висока стойност в сравнение с тази при стайна температура, Фиг. 3.1.8. За GNP факторите на Лемб-Мьосбауер са около 3 пъти по-високи. Определените стойности на фактора на Лемб-Мьосбауер ще бъдат

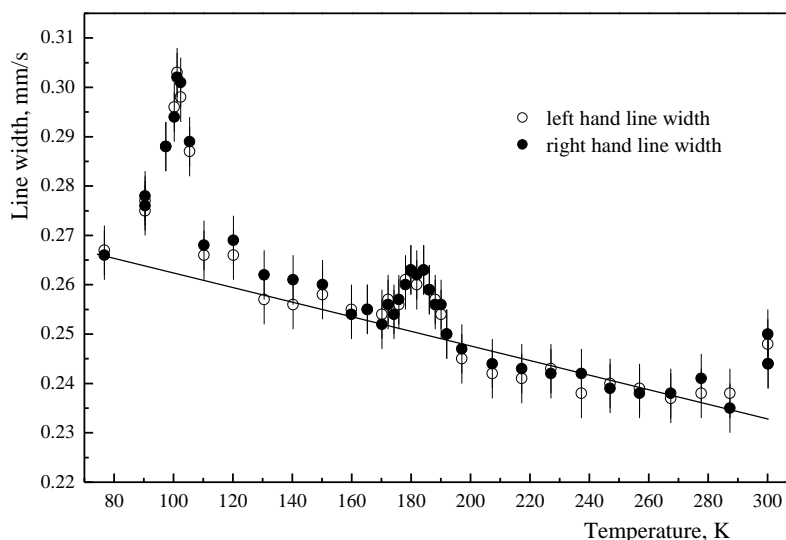
3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

използвани за прецизни изследвания на заселеността на новооткритите състояния SI и SII в монокристални срезове от GNP и BNP.

Таблица 3.1.3. Стойности на фактора на Лемб-Мьосбауер f'_{LM} при температура 77 К. Неопределеностите, представени в скобите, са в рамките на едно стандартно отклонение.

Crystal direction → f'_{LM} factor ↓	a-axis	b-axis	c-axis
SNP	0.71(1)	0.66(1)	0.70(1)
GNP	0.53(1)	0.59(1)	0.65(1)
BNP	0.75(1)	0.77(1)	0.94(1)

Същата температурнозависима серия от измервания беше проведена и с литиев нитропрурид (LNP), но поради ограничения обем на [A16] резултатите не бяха публикувани. 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 кристализационната вода. При LNP ние наблюдавахме два фазови прехода между стайна температура и температурата на кипене на течния азот. На Фиг. 3.1.10. 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 [21]. Наблюдава се и още един фазов преход при по-ниска температура около 102 К. Правата линия на Фиг. 3.1.10. 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.

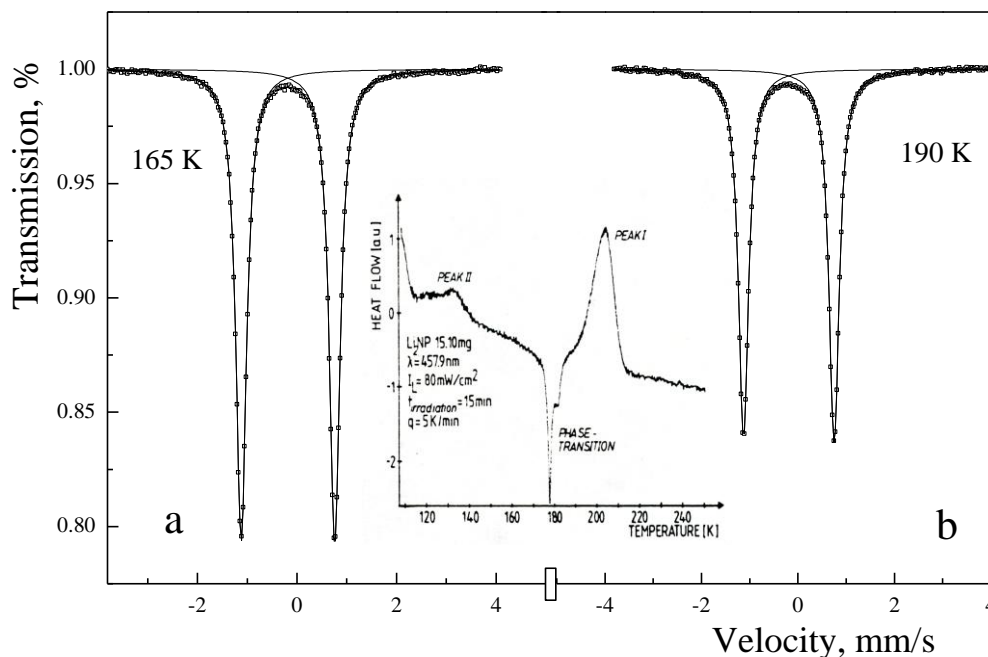


Фиг. 3.1.10. Зависимост на ширините на линиите на квадруполния дублет на LNP от температурата. Наблюдават се два фазови прехода при около 102 и 178 К. Ширините, измерени при 300 К, се отличават поради промяна на количеството кристализационна вода при стайна температура, хидрофобен ефект.

Измерените ширини при 300 К са изключени при обработката на резултатите, защото при тази температура поликристалната проба със сигурност е променила съдържанието си на кристализационна вода. При ниски температури хидрофобните

3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16

процеси са силно потиснати и въпреки, че точното количество на кристализационната вода не е известно, то остава постоянно.



Фиг. 3.1.11. Мьосбауерови спектри на LNP, 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 екзоэффекти от разпадането на метастабилните състояния SII при около 133 K и SI при около 204 K, както и ендоефекта от фазовия преход при 178 K. Резултатите от калориметричните измервания са адаптирани от [21].

На Фиг. 3.1.11. са показани примерни спектри, получени с поликристална проба от LNP. Спектрите са с много висок Мьосбауеров ефект, тесни линии на квадруполния дублет и ниско поглъщане на Мьосбауеровото лъчение 14.4 keV. Въпреки обсъдените експериментални трудности при работата с LNP, той може да бъде много полезен за изучаването на новооткритите състояния SII и SI. Популираните метастабилни състояния в кристалната структура при 77 K ще претърпят фазов преход около 102 K, състоянието SII ще се разпадне при 133 K в друга кристална структура и отново след втори фазов преход около 178 K състоянието SI 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 нитропрусида.

Основният принос на работа [A16] трябва да се свърже с измерените стойности на фактора на Лемб-Мьосбауер при 77 K по главните кристалографски направления на кристалите, които ще бъдат използвани за прецизни изследвания на заселеността на новооткритите състояния SI и SII в монокристални срезове от GNP и BNP.

Авторските публикации [A7, A13] са включени в Докторската дисертация на Светослав Станков [22], на когото съм научен ръководител.

Авторската публикация [A16] е включена в Докторската дисертация на Виктор Гущеров [23], на когото съм научен ръководител.

3.1. Цитирана литература

1. R. L. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).

- 3.1. Върху теорията и практиката на Мьосбауеровата спектроскопия, NIS и FS експериментите със синхротронно лъчение: A2, A4, A7, A13, A16
2. P. Gütlich, E. Bill, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
 3. J. B. Hastings, D. P. Siddans, U. van Bürck, R. Hollatz, U. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **66**, 770 (1991).
 4. M. Selo, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang, M. Ando, Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
 5. C. Retzlaff, Ph. D. thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln, 1987.
 6. C. Retzlaff, W. Krumbe, M. Dörffel, S. Haussühl, Z. Kristallogr. **189**, 141 (1989).
 7. A. I. Chumakov, R. Ruffer, O. Leupold, I. Sergueev, Struct. Chem. **14**, 109 (2003).
 8. J. B. Bates, R. K. Khanna, Inorg. Chem. **9**, 1376 (1970).
 9. O. Zakhariyeva, Th. Woike, S. Haussühl, Spectrochim. Acta **A 51**, 447 (1995).
 10. A. X. Trautwein, H. Winkler, S. Schwendy, H. Grünsteudel, W. Meyer-Klaucke, O. Leupold, H. D. Rüter, E. Gerdau, M. Haas, E. Realo, D. Mandon, R. Weiss, Pure Appl. Chem. **70**, 917 (1998).
 11. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect* (Topics in Current Physics Series; 25), Springer Verlag (1981).
 12. S. Margulies, J. R. Ehrman, Nucl. Instr. Meth. **12**, 131 (1961).
 13. R. M. Housley, R. W. Grant, U. Gonser, Phys. Rev. **178**, 514 (1969).
 14. R. W. Grant, R. M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev. **178**, 523 (1969).
 15. P. Zory, Phys. Rev. **140**, 417 (1965).
 16. В. Ангелов, Дисертация, *Експериментално сравняване на вероятността за безоткатно поглъщане f' и безоткатната компонента в резонансно разсеяното лъчение f'' при ефект на Мьосбауер*, София, 1992.
 17. R. M. Housley, F. Hess, Phys. Rev. **146**, 517 (1966).
 18. L. D. Lafleur, C. Goodman, Phys. Rev. B **4**, 2915 (1971).
 19. V. Rusanov, H. Paulsen, L. H. Böttger, H. Winkler, J. A. Wolny, N. Koop, Th. Dorn, C. Janiak, A. X. Trautwein, Hyperfine Interac. **175**, 141 (2007).
 20. V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova, Ts. Bonchev, Th. Woike, Hyung-sang Kim, S. Haussühl, J. Solid State Chem. **123**, 39 (1996).
 21. H. Zöllner, W. Krasser, Th. Woike, S. Haussühl, Chem. Phys. Lett. **161**, 497 (1989).
 22. Св. Станков, Дисертация, *Изследване на поляризационни и фотохроматични ефекти в нитро-прусидни съединения чрез ъглово-зависима Мьосбауерова спектроскопия*, София, 2003.
 23. В. Гущеров, Дисертация, *Някои приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя*, София, 2011.

3.1. Авторски публикации

- A2. H. Paulsen, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Grünsteudel, **V. Rusanov**, and H. Toftlund, Measurement and Simulation of Nuclear Inelastic-Scattering Spectra of Molecular Crystals, Phys. Rev. **B 59**, 975-984 (1999).
- A4. H. Grünsteudel, **V. Rusanov**, H. Winkler, W. Meyer-Klaucke, and A. X. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy in the Time Domain Applied to the Study of Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside, Hyperfine Interactions, **122**, 345-351 (1999).
- A7. **V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Angelov, and V. Schünemann, Line Width of Single-Crystal Mössbauer Absorption, Nucl. Instr. Meth., B, **170**, 443-453 (2000).
- A13. **V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Angelov, N. Koop, H. Winkler and A. X. Trautwein, On the Theory of the Polarization Effects and its Experimental Test by Angle-Dependent Mössbauer Spectroscopy with Guanidinium Nitroprusside (CN₃H₆)₂[Fe(CN)₅NO], (GNP) Single Crystals, Nuc. Instr. Meth. B, **207**, 205-218 (2003).
- A16. **V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Gushterov, L. Tsankov, and A. X. Trautwein, Determination of Lamb-Mössbauer Factors and Lattice Dynamics in some Nitroprusside Single Crystals, Hyperfine Interactions, **169**, 1279-1283 (2006).

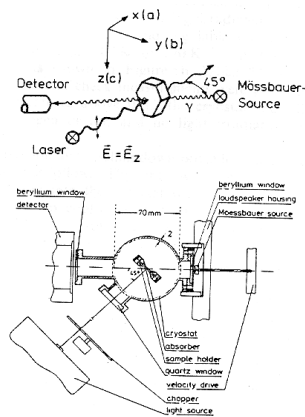
3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

Пентацианонитрозилфератите, известни още като нитропрусиди, са желязо съдържащи съединения, добре познати в Мьосбауеровата спектроскопия. Сравнително слабата температурна зависимост и голяма стойност на квадруполното разцепване, както и слабата температурна зависимост на изомерното отместване на натриевия нитропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP), съчетани с лесната му достъпност под формата на големи монокристали с висока химическа чистота и ширини на Мьосбауеровите линии, близки до естествената са причините този кристал в миналото да е един от стандартите за калибровка на спектрометрите по скорости и отнасяне на изомерните отмествания на желязо съдържащите съединения. В обзорната част на страници 52-53 тези материали са обсъдени малко по-подробно.

Z. Physik A 280, 17 - 25 (1977)

Zeitschrift
für Physik A
© by Springer-Verlag 1977

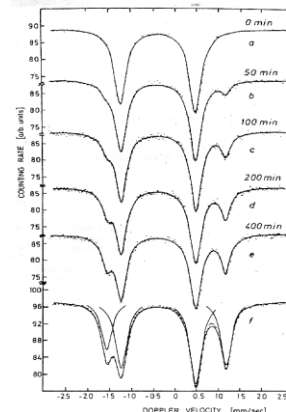
On Optical Dispersion in Transparent Molecular Systems



Ulrich Hauser, Volker Oestreich,
and Heinz Dieter Rohrwecke

Physikalisches Institut, Universität
zu Köln, Köln, Germany

Received September 17, 1976

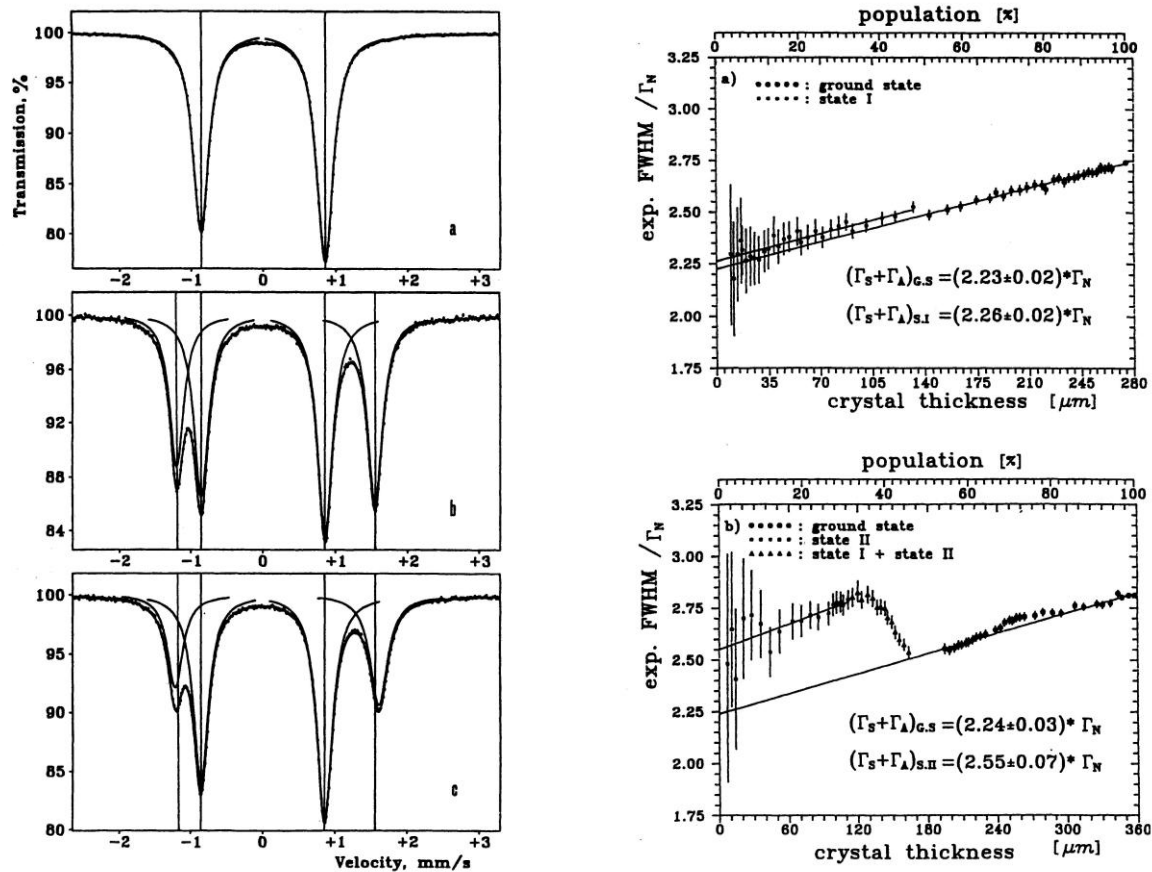


		Groundstate	New state
Quadrupole splitting ΔE_Q , mm/s	room temp. 100 K	$(+1.7034 \pm 0.0014)$ $(+1.7170 \pm 0.0040)$	not existent $(+1.7357 \pm 0.0040)$
Isomeric shift δ , Fe(Pd) source, mm/s	room temp. 100 K	-0.437 ± 0.003 -0.371 ± 0.006	not existent -0.183 ± 0.006
Lifetime	room temp. 100 K	infinite infinite	not existent infinite
Line width, fwhm, Γ_{exp} , mm/s		0.26	0.26
Asymmetric intensity ratio of quadr. lines, cf. geometry of Figure 5 a	I_-/I_+	0.76 ± 0.02	0.78 ± 0.02

Фиг. 3.2.1. Факсимиле от работата на Хаусер и сътрудници, описваща първите експерименти по наблюдаването на фотоиндуцирани метастабилни състояния в натриев нитропрусид. Адаптирано от [1].

През 1976 година Хаусер (Hauser) и сътрудници провеждат експеримент с цел изследване на светлинната дисперсия от микроразсейватели, резонансните ядра на ^{57}Fe , използвайки натриев нитропрусид. Те облъчват тънък монокристален срез, намиращ се в криостат при температура около 100 K с лазерна светлина и получават Мьосбауерови спектри след различни времена на облъчване, Фиг. 3.2.1. Неочаквано в спектъра се появява нов квадруполен дублет с нарастващ интензитет на линиите в зависимост от времето на облъчване. Мьосбауеровите параметри са нови: $\text{IS} = 0.180(3)$ mm/s (спрямо SNP при стайна температура) и $\Delta E_Q = 2.736(3)$ mm/s [1-3]. По-късно става ясно, че този субспектр е суперпозиция от два квадруполни дублета с различни интензитети, които се характеризират с $\text{IS}_1 = 0.178(3)$ mm/s, $\Delta E_{Q1} = 2.755(3)$ mm/s и $\text{IS}_2 = 0.194(3)$ mm/s, $\Delta E_{Q2} = 2.862(3)$ mm/s, Фиг. 3.2.2. [4, 5].

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21



Фиг. 3.2.2. (вляво) Мьосбауерови спектри получени от монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **b**-срез. Гама-снопът лежи в огледалната **ab** равнина и сключва ъгъл от 45° с **a** оста, $T = 80 \text{ K}$. (a) Кристалът е в основно състояние, GS. (b) При облъчване с лазерна светлина, 457.9 nm кристалът е популиран до максимална заселеност на метастабилното състояние SI $47.1(4) \%$. (c) При второ облъчване с лазерна светлина, 1064 nm на вече популирания със състояние SI кристал то е трансформирано в метастабилно състояние SII със заселеност $35.5(5) \%$. (вдясно) Експериментални ширини на линиите $(\Gamma_S + \Gamma_A) / \Gamma_N$ (a) Основно състояние и SI с различни популации. Депопулацията на SI в основно състояние става при облъчване с лазерна светлина 632.8 nm . (b) Основно състояние и SI, което при облъчване с лазерна светлина 1064 nm се трансформира през SII в основно състояние. Адаптирано от [5].

Новите компоненти в Мьосбауеровия спектър съответстват на две нови състояния SI и SII на нитрозилния анион. Изненадващ е фактът, че те имат практически безкрайно време на живот под определени температури, от където произлиза и името им - метастабилни състояния. Често в литературата те се означават и с MSI и MSII или S1 и S2 или MS1 и MS2 или MS_1 и MS_2 . Въпросът за природата на метастабилните състояния, условията за тяхното заселване и евентуално практическо приложение са обект на изследователски интерес в редица научни групи. Различните интерпретации, а понякога и противоречиви резултати създадоха конфликти между групите и големи пречки при публикуването на нови важни експериментални и теоретични резултати.

Липсата на електромагнитно излъчване в енергийния интервал $5-0.3 \text{ eV}$ при разпадането на метастабилните състояния показва, че отделената енергия отива за възбуждане на фононни колебания в кристалната решетка, което води до нейното нагряване [4]. Важен експериментален факт, който прави диференциално-сканиращата калориметрия (Differential Scanning Calorimetry, DSC) наред с Мьосбауеровата спектроскопия един от перспективните методи за изследване на условията за максимално популиране и преходите между двете метастабилни и основното състояние на нитропрусидния анион. Резултатите от тези изследвания показват, че:

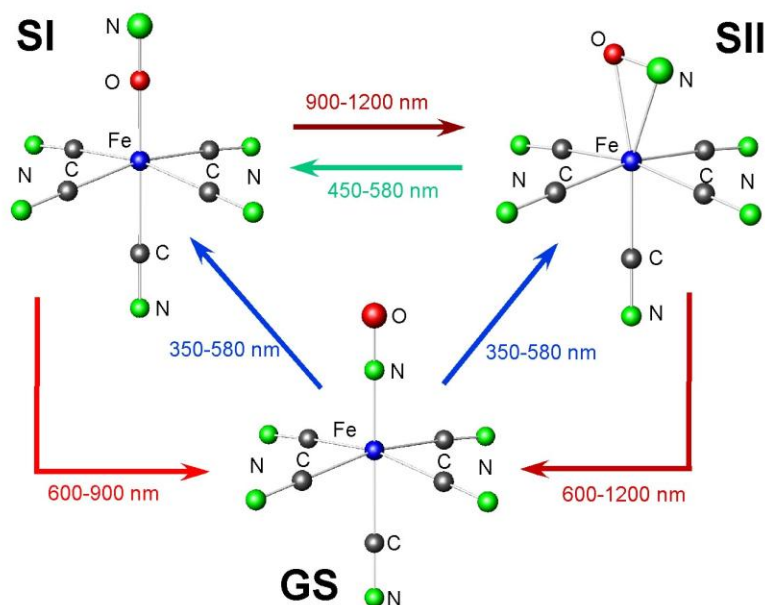
3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

1. Голяма част от молекулите 47-50 % могат да бъдат трансферирани в състояние SI и 10-12 % в SII, облъчвайки кристала съответно с лазерна светлина с дължина на вълната 457.9 nm и 418nm [6]. Максимални популации могат да се постигнат само ако електричният вектор на светлината е перпендикулярен на главната молекулна ос (N–C–Fe–N–O). Тъй като проекциите на тези оси лежат в кристалографската равнина с огледална симетрия, условието може да бъде лесно изпълнено при работа с подходящи монокристални срезове;

2. Популационният процес зависи от времето на облъчване и има характер на насищане. Това насищане се получава след интегрална светлинна доза от 1500 Ws/cm² за първото и 300 Ws/cm² за второто състояние [6];

3. SI се заселва едновременно по два канала: директно от основното състояние и през SII [6];

4. SII може да бъде заселено до около 30 % след облъчване на кристал, който вече е популиран максимално със SI с инфрачервена светлина с дължина на вълната 1064 nm [6];



Фиг. 3.2.3. Схематично представяне на условията за популиране на двете метастабилни състояния SI и SII от основното състояние GS, както и условия за тяхното трансферирание при облъчване със светлина с различни дължини на вълната. При това, ако се цели постигането на високо заселване на новите състояния, освен дължината на вълната, трябва да се отчита и поляризацията на светлината, а също и кристалографското направление, по което се извършва облъчването. Подробностите в текста.

5. Облъчване със светлина от червения край на спектъра, например $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ от He-Ne лазер, трансферира метастабилните състояния в основно състояние. Процесите на популация и депопулация са обратими и могат да бъдат повтаряни много пъти без разрушаване на кристала и настъпване на структурни или химически промени [6].

6. Новите състояния могат да бъдат депопулирани при температури, по-високи от температурите на разпадане, които са около 140 K за SII и 200 K за SI [6].

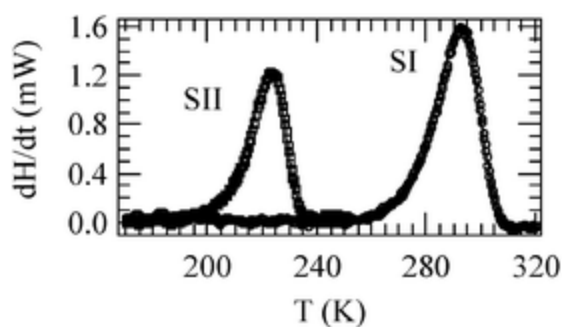
7. Образоването на двете състояния е съпроводено с промяна на цвета на кристала, фотохроматичен ефект, Фиг. 3.2.4, който може да се използва за оптичен запис на информация. Тъй като ефектът не е само повърхностен, но и обемен този запис може да бъде направен с изключително висока плътност, Tbits/cm² [7], което е защитено с патент [8].

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21



Фиг. 3.2.4. Заглавната страница на списанието Laser und Optoelektronik с нашата поздравителна картичка по случай двадесет и пет годишния юбилей от излизането на първия брой. Демонстрирана е промяната на цвета (фотохромотичен ефект) в тънък монокристален срез от $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при популиране на новите метастабилни състояния. През шаблон кристалът беше първо облъчен с монохроматична светлина с дължина на вълната 457.9 nm (популира се основно SI) и след това втори път с инфрачервена светлина с дължина на вълната 1064 nm (голяма част от молекулите в състояние SI се прехвърлят в състояние SII, а малка част се депопулира до основно състояние GS). Очакваните популации са: GS 70 %, SI 15% и SII 15 % [9].

Практическите приложения естествено са ограничени от сравнително ниските температури, при които състоянията са стабилни. Много висока температура, около 290 K е измерена за разпадането на състояние SI, възбудено в $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{NO}]\text{Cl}_2$ рутениевите нитрозилни комплекси, Фиг. 3.2.5. [10], което подсказва, че може би в недалечно бъдеще може да бъдат намерени нови материали, които да “работят” при стайна температура.

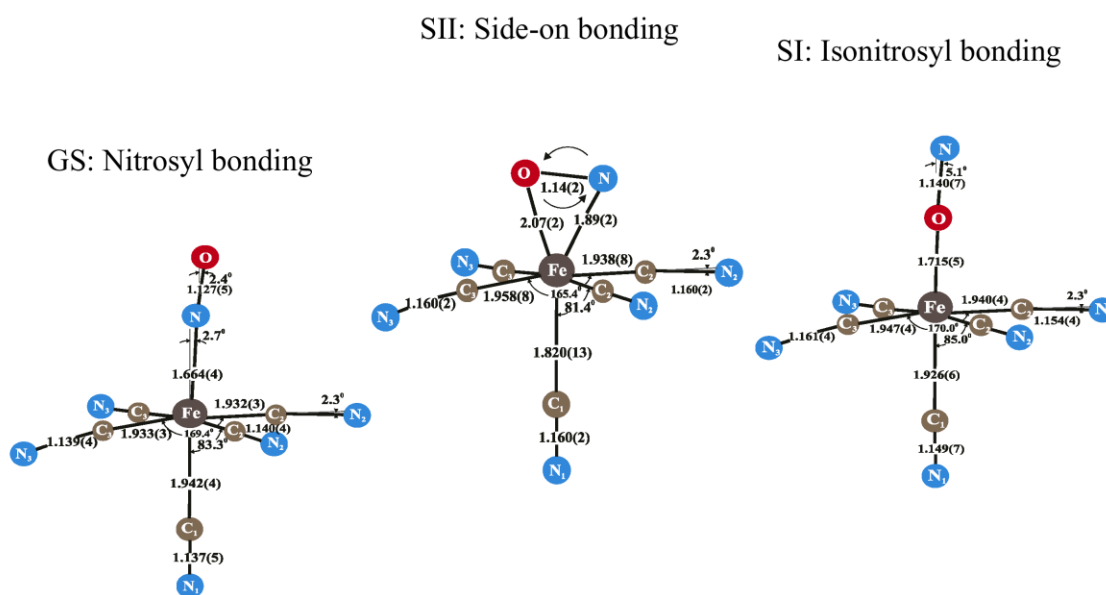


Фиг. 3.2.5. Резултати от изследването на рутениеви нитрозилни комплекси с диференциално сканираща калориметрия. За първи път е измерена много висока температура на разпадане на състояние SI при около 290 K. Адаптирано от [10].

Фотохроматичните ефекти са наблюдавани както във всички нитропрусидни съединения, така и в някои Os и Ru комплекси [11]. Метастабилните състояния могат да бъдат популирани с различен коефициент на популация в монокристали, поликристални проби и замразени разтвори. Известно е, че присъствието на нитрогрупата, NO^+ и необичайното енергийно положение на антисвързващия орбитал Π^* между 3d орбиталите на металния атом са от решаващо значение за наблюдаването на този феномен [12]. Слабата температурна зависимост на квадруполното разцепване на двата субспектъра показва, че и в новите състояния железният атом е в нискоспиново, диамагнитно, $S = 0$ състояние. Следователно феноменът не може да бъде обяснен с известните светлинно индуцирани преходи между ниско- и високоспиново състояние (light induced spin crossover effect) [13]. Изследвания с инфрачервена абсорбционна спектроскопия, както и с резонансна раманова спектроскопия показват отмествания на

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

вибрационните честоти в молекулата към по-ниски стойности след образуване на метастабилните състояния. Това отместване е особено силно изразено за N–O вибрациите и достига 110 cm^{-1} за SI и 300 cm^{-1} за SII [14]. Липсата на разцепване в C–N вибрационните модове показва, че приблизително C_{4V} симетрията на основното състояние на нитрозилния анион остава непроменена в двете метастабилни състояния. Според Гюдел (Güdel) този феномен може да бъде обяснен само чрез електронно възбуждане или чрез значителни структурни промени в нитропрусидния анион [15]. Първото предположение е в пълно противоречие с диамагнетизма на желязния атом в нитропрусидния анион. Второто предположение е в пълно противоречие с проведените неутроннодифракционни експерименти, които не показват структурни промени. Описани са несъществени промени, които са в рамките на неопределеностите на измерването като удължаване на Fe–(NO) и N–O връзките съответно с $0.019(2)\text{ \AA}$ и $0.004(4)\text{ \AA}$ [16, 17].



Фиг. 3.2.6. Приети структурни конформации на нитропрусидния анион: (вляво) нитрозилно свързване в GS, (вдясно) изонитрозилно свързване в SI, (срета) странично свързване в SII. Стойностите за между-атомните разстояния [\AA] и ъглите са от [18].

Значителен напредък в изясняването на природата на метастабилните състояния беше постигнат в групата на проф. Копенс (Coppens). Прецизни рентгенодифракционни структурни изследвания и теоретични пресмятания по разширения метода на Хюкел (Hückel) потвърждават нови молекулни конформации в нитропрусидния анион. В състояние SI NO^+ групата е завъртяна на 180° и изонитрозилно свързана с желязния атом (Fe–O–N вместо Fe–N–O в основно състояние). За състояние SII е предложено странично (side-on) свързване [18]. Тези структурни промени са представени на Фиг. 3.2.6. Основното противоречие остава и е свързано с резултатите от неутроннодифракционните изследвания, които бяха анализирани повторно и отново показаха пълно отсъствие на структурни промени [12].

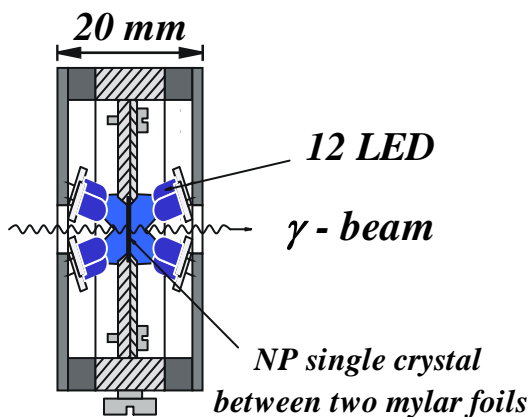
В рамките на научния план на моя Хумболдтов проект през 1992-94 година с ъглово-зависими Мьосбауерови изследвания при 80 K беше проведено пълно характеризиране на основното и двете метастабилни състояния. Това включва и определяне на тензора на EFG и MSD тензора за трите състояния в натриев нитропрусид. С много голямо закъснение и неочаквано за мен резултатите за основното и първото метастабилно състояние бяха публикувани без моето съавторство през 2000

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

година [19], което предизвика сериозен конфликт в научната група. Стойностите на съответните параметри за метастабилните състояния са: $\alpha_1=35.8(1)^\circ$, $\eta_1=0.018(8)$, $\omega_1=7(6)^\circ$, $f_1^a=0.70(1)$, $f_1^b=0.65(1)$, $f_1^c=0.70(1)$ за SI и $\alpha_2=37.3(5)^\circ$, $\eta_2=0.17(5)$, $\omega_2=2(7)^\circ$, $f_2^a=0.70(2)$, $f_2^b=0.57(2)$, $f_2^c=0.74(3)$ за SII. Резултатите от изследването на SII и основното състояние с коректно отразен авторски колектив бяха публикувани от мен през 2003 година и се обсъждат в дисертацията [A14]. Тъй като всички стойности за SI съвпадат в рамките на експерименталната грешка с тези на GS (получени от измервания на непопулиран кристал), заключения за изонитрозилна структура, или каквито и да е структурни промени на нитропрусидния анион в SI не могат да бъдат направени [19].

3.2.1. Мъосбаурови изследвания на вибрационната анизотропия и светлинно индуцираните метастабилни състояния в монокристален гуанидинов нитропрусид [A3, A5]

Наличието на една или на две близки ориентации на нитропрусидните аниони в елементарна клетка позволява условието (1) за постигане на максимална популация да бъде изпълнено дори за неполяризирана светлина, ако се използват подходящи монокристални срезове. В края на деветдесетте години станаха достъпни светодиоди, излъчващи светлина (Light Emitting Diodes, LED) с различни дължини на вълната от ултравиолетовата до инфрачервената област. През 1997 година разработихме една много проста и евтина система с 12 LED, Фиг. 3.2.7., които излъчват на дължина на вълната около 450 nm, всеки с интензитет от 200 mcd. Новите образци от тези диоди са доста интензивен източник на светлина, като за някои дължини на вълната той е по-голям от 25 cd. Системата за облъчване на пробите осигурява около 50 ÷ 100 mW светлинна мощност, която е съизмерима с лазерната, работи при ниски температури 77 K, а както беше проверено по-късно, и при хелиеви температури от 4.2 K.

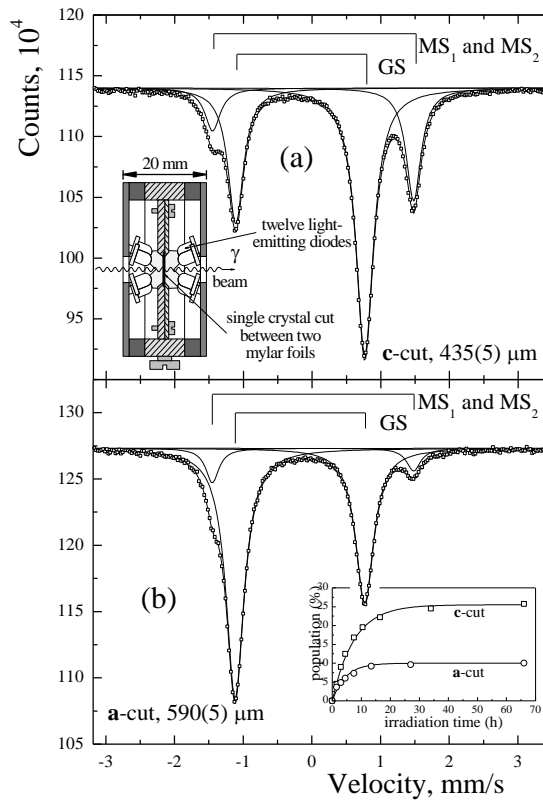


Фиг.3.2.7. Схематично представяне на облъчвателна клетка с 12 LMD, която в миниатюризиран вариант може да се въвежда в криостати и да работи дори при 4.2 K. Дължината на вълната, на която излъчват LED, е $\lambda = 450\pm 35$ nm при 297 K. При ниски температури LED излъчват синя светлина с малко по-къса дължина на вълната.

Единственият недостатък на тази процедура е, че светлината не е поляризирана, което е пречка за достигане на максималната възможна популация. Този недостатък се преодолява лесно, ако е необходимо, с две тънки поляризационни фолия от двете страни на пробата. Клетката дава идеална възможност да се провери бързо и без използване на скъпата лазерна техника дали изследваното съединение изобщо е популяруемо и перспективно за следващи по-прецизни експерименти с лазерни монохроматични източници на поляризирана светлина. Това веднага повиши интереса към гуанидиновия и бариевия нитропрусиди. Както подробно обсъдихме в раздел 3.1., в гуанидиновия нитропрусид (валидно е и за бариевия) всички нитропрусидни аниони са ориентирани приблизително в едно кристалографско направление. Облъчвайки кристала по това направление винаги е изпълнено условието, че електричният вектор на светлината е перпендикулярен на главната молекулна ос (N–C–Fe–N–O), въпреки че светлината не е поляризирана. Използвайки синя неполяризирана светлина, излъчвана

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

от светодиоди с дължина на вълната $\lambda=450\pm 35$ nm, беше постигната популация от 26 % на SI в с-срез от GNP, която е само с около 10 % по-малка от получената с поляризирана лазерна светлина с дължина на вълната $\lambda=457.9$ nm, Фиг. 3.2.8.



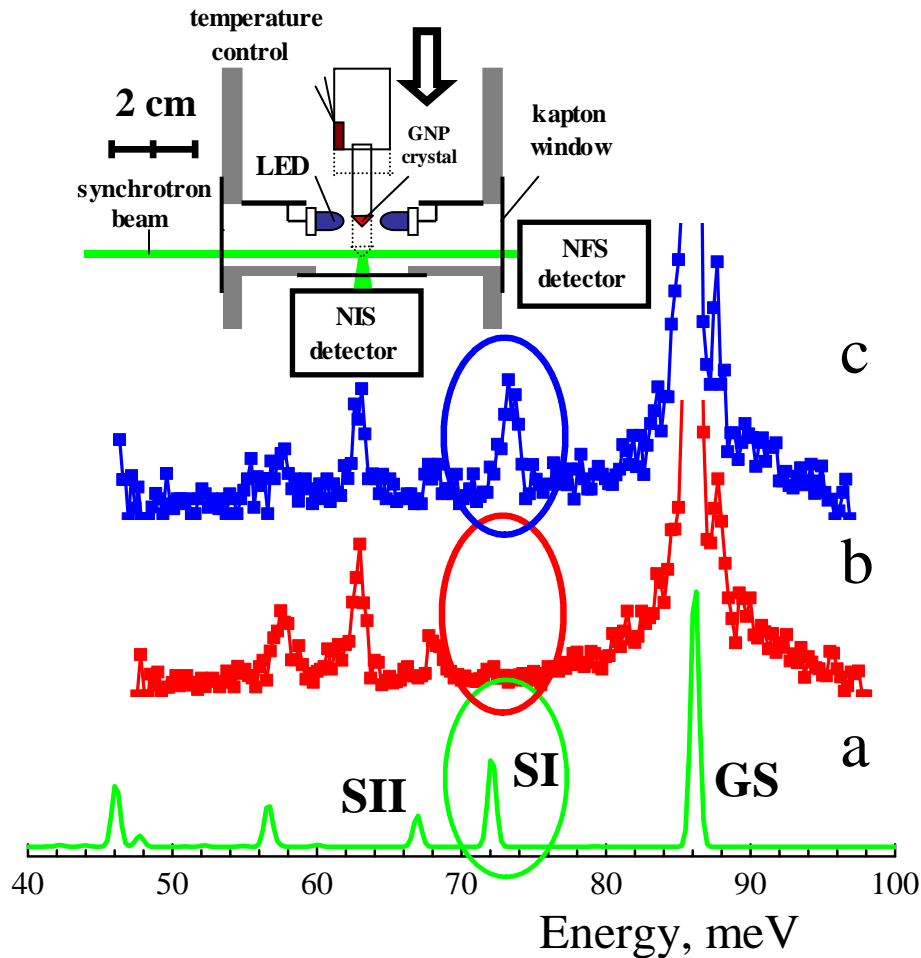
Фиг. 3.2.8. Мьосбауерови спектри, получени при 77 К от монокристални срезове от гуанидинов нитропрусид. Кристалите са облъчени със синя светлина, излъчвана от 12 LED. Облъчвателната клетка е показана схематично. Наблюдават се дублетите на основното състояние GS и на метастабилните състояния SI и SII. (a) Кристалографската с-ос е паралелна на гама-снопа. (b) Кристалографската а-ос е паралелна на гама-снопа. Показани са и популационните криви, които имат характер на насищане. При с-срез поляризационните условия са добре изпълнени, което води до сравнително висока популация от 26 % на новите метастабилни състояния.

В [A3] е изследвана подробно и вибрационната анизотропия на гуанидиновия и бариевия нитропрусид. Може да се твърди, че гуанидиновият нитропрусид за сега е най-добре характеризираният нитропрусид. С поредица от методи са определени прецизно: ориентационният ъгъл на EFG тензора $\alpha = 8.0(5)^\circ$ спрямо с-оста, лежи в огледалната ас равнина; параметърът на асиметрия $\eta = 0.005(5)$; ориентационният ъгъл на MSD тензора $\omega = 10.6(9)^\circ$ спрямо с-оста, лежи в огледалната ас равнина, както и вероятностите за безоткатна абсорбция по трите главни кристалографски направления $f_{LM}^a = 0.1176(4)$, $f_{LM}^b = 0.1741(7)$ и $f_{LM}^c = 0.2013(5)$. Практическото отсъствие на ефект на Голдански-Карягин в бариевия нитропрусид ще намери точно обяснение по-късно в работа [A10]. В [A5] са пресметнати за първи път с прилагане на метода на електронно-плътностната теория (Density Functional Theory, DFT) параметрите на основното и първото възбудено състояние. Измерените стойности за IS, ΔE_Q и η за GS и SI се потвърждават от пресмятанията с висока точност, предполагайки нитрозилно и изонитрозилно свързване на NO^+ групата съответно за състоянията GS и SI.

Като основен принос на работи [A3, A5] трябва да се посочи въвеждането на светлинно емитиращите диоди в експериментите по изследване на метастабилните състояния на нитрозилния анион и налагането на гуанидиновия нитропрусид като перспективен материал за изследване на фотохроматичните ефекти. Проведени са пресмятания по метода на електронно-плътностния функционал на Мьосбауеровите параметри на основното и първото възбудено метастабилно състояние. Последните са в много добро съответствие с експериментално измерените, ако се допусне изонитрозилно свързване на NO^+ групата в метастабилно състояние SI.

3.2.2. Потвърждаване на метастабилната изонитрозилна структура на нитропрусидния анион с метода на ядреното нееластично разсейване [A9]

Възможността да се популира SI със светодиоди позволи провеждането на решаващ експеримент с използване на синхротронно лъчение, който да докаже изонитрозилната структура на SI [A9].



Фиг. 3.2.9. (a) NIS спектър на нитропрусиден анион, изчислен чрез DFT метода, предполагайки 25 % популация на SI и 8 % на SII; (b) експериментален NIS спектър на монокристален GNP в основно състояние; (c) експериментален NIS спектър на GNP след облъчването му с неполяризирана светлина (450 nm) от LED; (горе) Схематично представяне на експерименталната установка.

На Фиг. 3.2.9. е представена схематично експерименталната установка. Малък монокристал от гуанидинов нитропрусид, който е синтезиран с 25 % обогатяване на желязото с Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe , е залепен върху прободържателя във вакуумен криостат. Кристалът може да бъде преместван до един сантиметър вертикално за популиране на SI между два LED или поставен в синхротронния лъч за паралелни NIS и NFS измервания. Спектър на нееластично разсейаните γ -кванти от резонансните ядра (Nuclear Inelastic Scattering, NIS) в милиелектронволтната област около резонансната енергия, снет в присъствието, Фиг. 3.2.9 c и отсъствието, Фиг. 3.2.9 b на SI е сравнен с теоретично пресметнатия NIS спектър, предполагайки 25 % популация на SI, Фиг. 3.2.9 a. Последният е получен след оптимизация на геометрията и пресмятане на нормалните вибрации в молекулата, предполагайки съответно нитрозилна и изонитрозилна структура. Теоретично беше предсказано ново вибрационно състояние с енергия 72 meV, свързано с насрещната Fe–O вибрация в случай на изонитрозилно свързване в SI.

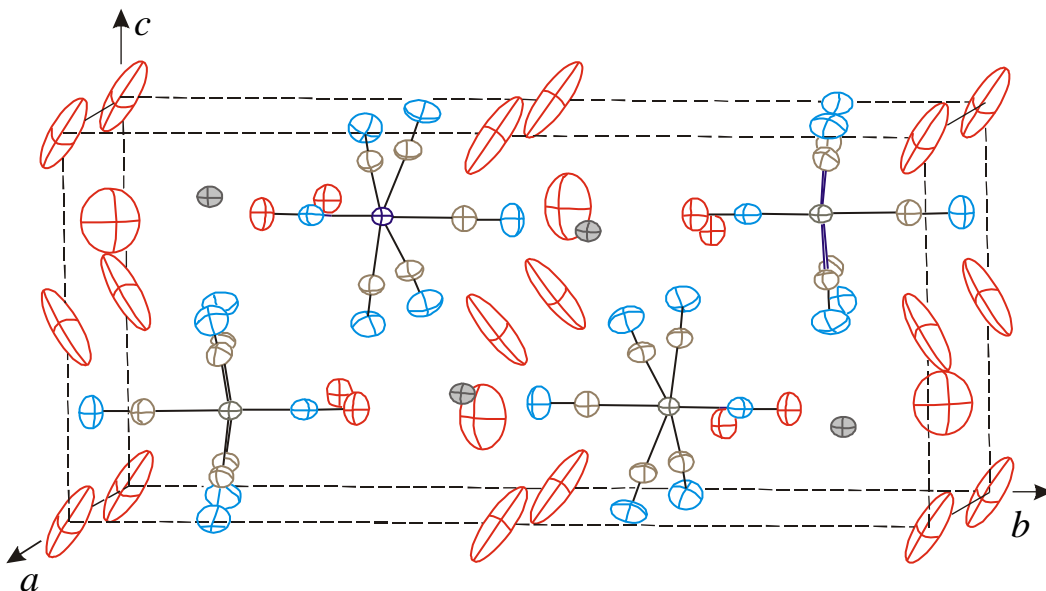
3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

Експериментално беше наблюдавана нова линия при около 73 meV, отговаряща на тази вибрация. Линията не присъства в спектъра, когато кристалът е в основно състояние. Тя увеличава интензитета си при популиране на SI и изчезва, ако температурата се повиши над критичната за разпадането на новото състояние.

Основният принос в работа [A9] трябва да се свърже с проведения решаващ NIS експеримент, в който с резонансен метод, чувствителен само към вибрационни състояния, в които участва железният атом, по недвусмислен начин се потвърждава изонитрозилното свързване на NO⁺ групата в новото метастабилно състояние SI.

3.2.3. Мьосбауерови изследвания на монокристални и прахови проби от бариев нитропрусид $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$ (BNP) [A10]

Според рентгеноструктурните данни в BNP ъгълът между главната ос на нитропрусидните аниони, N–C–Fe–N–O и **b** кристалографското направление е 0°, Фиг. 3.2.10. [20]. Този нитропрусид, както и гуанидиновият, влиза в групата на перспективните нитропрусида, подходящи за изследване на природата на метастабилните състояния.



Фиг. 3.2.10. Структура на елементарната клетка на BNP. Водородните атоми са пропуснати за опростяване на фигурата. Структурните данни са според [21].

Специфична особеност на бариевия нитропрусид е перфектната цепимост на този кристал по равнини, перпендикулярни на главната **b** кристалографска ос [21]. Това свойство силно възпрепятства получаването на **a** и **c** срезове и е причина за образуване на забележима текстура в праховите проби, което е обект на дискусия в [A10]. Високият коефициент на електронна абсорбция за 14.4 keV резонансната линия ($\mu_e = 32.94 \text{ cm}^2/\text{g}$) прави Мьосбауеровия експеримент продължителен и налага използване на монокристални поглътители с дебелина под 300 μm . Приготвянето на тънки абсорбери е трудно поради дискутираната вече цепимост и изисква използване на тънка (0.5-1 mm) плексигласова подложка.

Проведени бяха ъглово-зависими Мьосбауерови изследвания с цел пълно характеризиране на материала. Резултатите от Мьосбауеровите изследвания заедно с тези от рентгеноструктурните са обобщени в Таблица 3.2.1. Кристалът показва явна вибрационна анизотропия. Изчислените вероятности за безоткатна абсорбция на базата на термичните параметри U_{ii} , които съответстват на средноквадратичните отмествания $\langle x_{ii}^2 \rangle$ са: $f_{LM}^a = 0.42(1)$, $f_{LM}^b = 0.26(1)$ и $f_{LM}^c = 0.46(1)$ [A3]. Измерените стойности при

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

Ъглово-зависимите Мьосбауерови изследвания са малко по-различни, но и те неочаквано потвърждават вибрационната анизотропия на трептенията на желязния атом в BNP. Досегашният ни опит показва, че такава анизотропия притежават само нитропрусидите с органични катиони. Големите размери на органичните молекули: CN_3H_6 (гуанидин), CH_6N (метиламониум), CH_7N_2 (ацетамидиниум) в сравнение с неорганичните катиони, планарната структура на някои от тях, слабата химична връзка между органичния катион и нитропрусидния анион са причина за сравнително ниските стойности на факторите на Лемб-Мьосбауер и за вибрационната анизотропия, наблюдавана във всички нитропрусиди с органични катиони [22]. Според изчислените по-горе вероятности за безоткатно поглъщане в Мьосбауеровия спектър на прахова проба от бариев нитропрусид се очаква да бъде наблюдавана асиметрия от порядъка на $I_{3/2}/I_{1/2} \cong 0.93$. В пълно противоречие с тези очаквания Мьосбауеровите спектри на прахови проби, получени при стайна температура показват симетричен дублет с отношение на интензитетите на дясната към лява линия $I_{3/2}/I_{1/2} \cong 0.99(2)$ [A3]. Това направи належащо независимото измерване на вероятностите за безоткатна абсорбция за главните кристалографски направления с тънки монокристални поглъщатели.

Таблица 3.2.1. Обобщени резултати от рентгеноструктурното и Мьосбауеровото изследване на моно-кристален бариев нитропрусид. Обясненията в текста.

Method	Parameter	a-axis	b-axis	c-axis	Powder sample	
					$I_{3/2}/I_{1/2}$	
X-Ray diffraction data	$U_{ii} [\text{\AA}^2]$	$162 \cdot 10^4$	$251 \cdot 10^4$	$145 \cdot 10^4$	Calc. 0.94(2)	Exp. 0.99(2) ZERO
	f_{LM}	0.42(1)	0.26(1)	0.46(1)		
Mössbauer spectroscopy data	f_{LM}	0.36(1)	0.23(1)	0.50(1)	0.92(2)	Goldanskii-Karyagin effect
EFG tensor angle orientation			$\alpha = 6(2)^\circ$			
EFG tensor asymmetry parameter			$\eta = 0.04(2)$			
MSD tensor angle orientation			$\omega = 36(5)^\circ$			

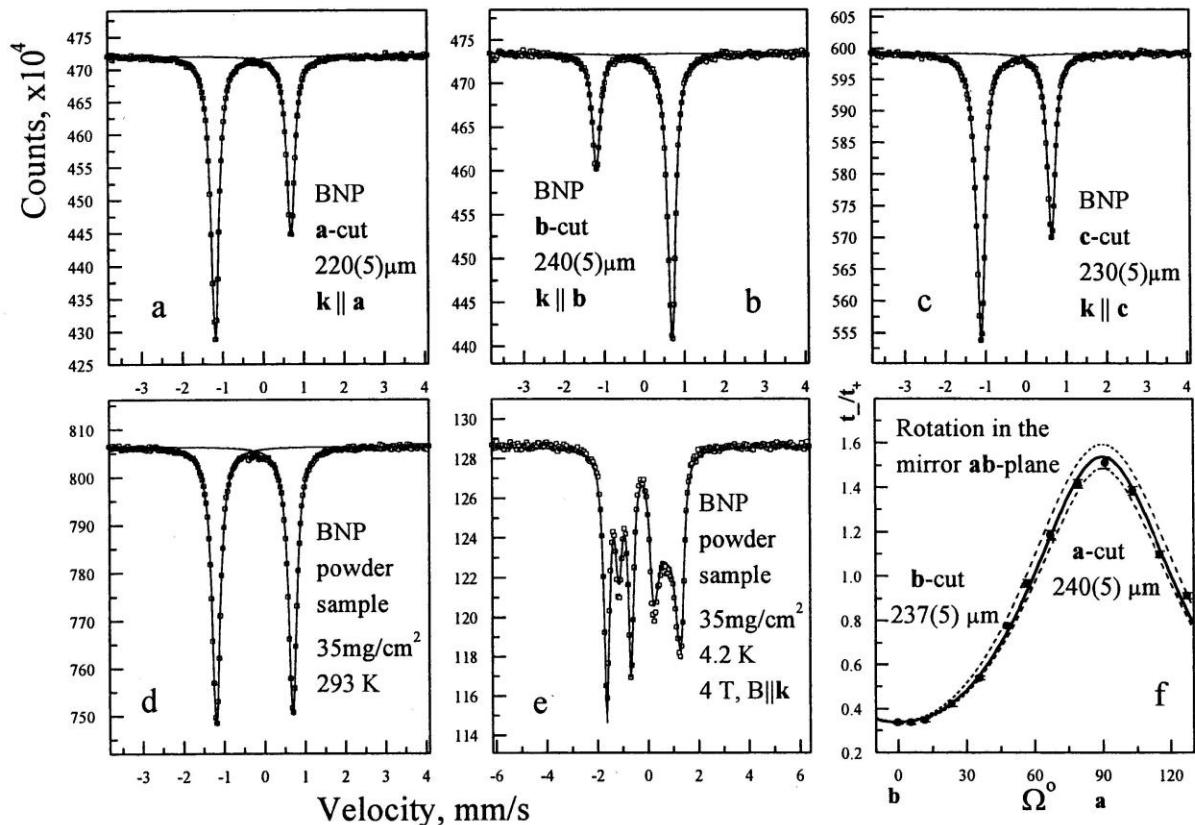
Методът на ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия беше предопределен от свойствата на самия кристал. Голямата стойност на масовия коефициент на абсорбция налага да бъдат използвани тънки монокристални поглъщатели с дебелина под 300 μm и не позволява вариране на кристалната дебелина в широки граници. Последното прави невъзможно прилагането на адаптирания метод $\Gamma_{\text{exp}}(d)$ [A7].

За ротационни експерименти в огледалната **ab** равнина бяха използвани **a** и **b** монокристални срезове с дебелина съответно 240(5) и 237(5) μm . Мьосбауеровите спектри за различни ориентационни ъгли Ω между кристалографските оси и вълновия вектор на γ -лъчението \vec{k}_γ са получени в същата геометрия, както при изследването на монокристалните срезове от гуанидинов нитропрусид. Безоткатната компонента в прозореца на диференциалния дискриминатор β беше измервана два пъти в началото и в края на набирането на всеки спектър чрез техниката на “черния” филтър, подробно описана в [A3, A13].

Поради специфична структурна особеност на BNP, а именно перфектната цепимост на този кристал по равнини, перпендикулярни на **b** кристалографското направление, приготвянето на монокристални **a** и **c** срезове, особено с малка дебелина, представлява нелека задача. За да се избегне разцепването по време на полирането им, изрязаните с

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

голяма първоначална дебелина от около 1 mm пластинки се полират от едната страна и с нея се залепят на поддържаща плексигласова основа, след което се изтъняват до желаните дебелини чрез бавно полиране в смес от n-пропанол и вода. Поддържащият плексигласов слой с дебелина 0.5 до 1 mm абсорбира допълнително около 10 % от интензитета на γ -снопа, но подготвянето на тънки монокристални погълтители **a** и **c** срезове без плексигласова основа е невъзможно на практика. Всички използвани погълтители са с дебелина в интервала $220 \div 240 \mu\text{m}$ и бяха приготвени от проф. Хауссюл (Hausühl) в Института по кристалография на Кьолнския Университет.



Фиг. 3.2.11. Мьосбауерови спектри на: (a) (b) и (c) монокристални **a**, **b** и **c** срезове от BNP при 293 K; (d) поликристална прахова проба при стайна температура; (e) същата прахова проба при 4.2 K и външно магнитно поле 4 T, приложено паралелно на \bar{k}_y . (f) отношението на ефективните дебелини на лявата и дясната линии $t_{1/2}/t_{3/2}$ заедно с апроксимацията и с пунктирани линии за $\pm 3.6\sigma$ диапазона на неопределеностите за всички параметри от ротационните измервания в огледалната **ab** равнина.

На Фиг. 3.2.11 a, b и c са показани Мьосбауерови спектри за главните кристалографски направления, получени при стайна температура. От експерименталните стойности на отношението на интензитетите на лявата и дясната линии за **a** и **c** направленията $I_{1/2}/I_{3/2} = 1.569(2)$ и за **b** направление $I_{1/2}/I_{3/2} = 0.39(2)$, както и от симетричния дублет, получен на “магическия” ъгъл, Фиг. 3.2.11 f следва, че V_{zz} компонентата на EFG тензора съвпада с **b** кристалографското направление или сключва много малък ъгъл с него. Според рентгеноструктурните изследвания главната молекулна ос N–C–Fe–N–O следва точно **b** кристалографското направление [20].

Експерименталните стойности за отношението на ефективните дебелини на лявата и дясната линии $t_{1/2}/t_{3/2}$, заедно с апроксимацията и с пунктирани линии за $\pm 3.6\sigma$ диапазона на неопределеностите за всички параметри от ротационните измервания в огледалната **ab** равнина са показани на Фиг. 3.2.11 f. Ориентационният ъгъл на

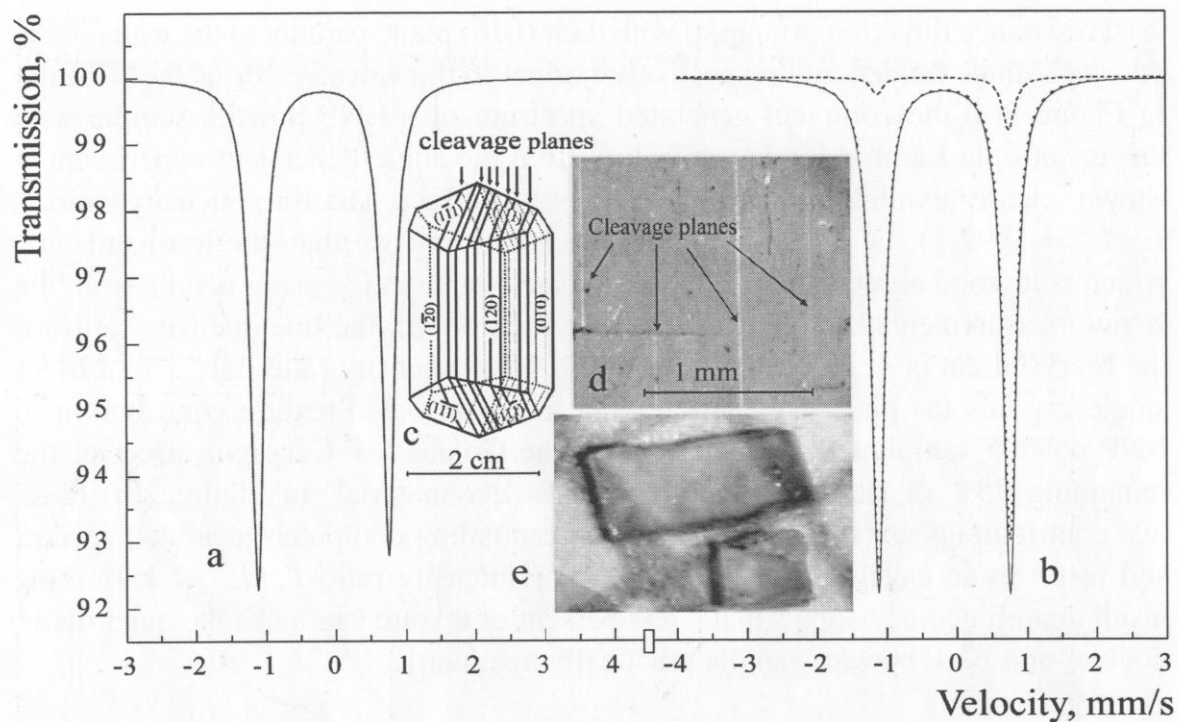
3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

главната компонента на EFG тензора спрямо **b** кристалографската ос е $\alpha = \pm 6(2)^0$. Наблюдава се различна, леко завишена стойност за този ъгъл спрямо получената при рентгеноструктурните изследвания. Подобно разминаване беше наблюдавано и при изследването на GNP в [A13]. Обяснението трябва да се търси в принципната разлика между двата метода. Докато при рентгеноструктурните изследвания се определят позициите на отделните атоми в елементарната клетка, Мьосбауеровата спектроскопия “вижда” посоката на градиента на електричното поле, която не съвпада точно с направлението, зададено от главната молекулна ос поради слабата деформация на нитропрусидния анион в областта на нитрозилната група, Фиг. 3.2.6 вляво.

Стойността на параметъра на асиметрия $\eta = 0.04(2)$, както и положителният знак на градиента на електричното поле, получени от ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия се потвърждават и от Мьосбауеровия спектър на прахова проба при 4.2 К и външно магнитно поле 4 Т, приложено паралелно на вълновия вектор, Фиг. 3.2.11 е.

Ъгълът на ориентация на MSD тензора спрямо **b** кристалографската ос е $\omega = \pm 36(5)^0$ и следователно главните му оси не съвпадат с тези на EFG тензора. Получените вероятности за безоткатна абсорбция за главните кристалографски направления са: $f_{LM}^a = 0.36(1)$, $f_{LM}^b = 0.23(1)$ и $f_{LM}^c = 0.50(1)$. Тези стойности са в съгласие с изчисленията на база термичните параметри U_{ii} и потвърждават силната вибрационна анизотропия на железният атом в бариевия нитропрусид. Синтезираният Мьосбауеров спектър на прахова проба с използване на експериментално получените Лемб-Мьосбауер фактори показва силно асиметричен дублет с отношение на площите на линиите $I_{3/2}/I_{1/2} = 0.92(1)$. Дясната линия е значително по-слаба от лявата, Фиг. 3.2.12 а, което се очаква, защото тя е от прехода $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$. Гама-квантите от този преход се поглъщат преимуществено по посока на градиента на електричното поле, който съвпада с **b** кристалографското направление, за което вероятността за безоткатна абсорбция има най-ниска стойност. Въпреки това Мьосбауеровите спектри, получени от различни прахови проби, показват на практика симетричен дублет с отношение на интензитетите на двете линии $I_{3/2}/I_{1/2} = 0.99(2)$. Трябва да отбележим, че макар и само с една или две стотни измерваните стойности на отношението винаги са по-малки от 1.

За да бъде обяснено това противоречие, трябва да се вземе под внимание дискутираната вече перфектна цепимост на кристала. Равнини на цепимост, перпендикулярни на **b** направлението, могат да се наблюдават в монокристални срезове, което се вижда от фотографията на Фиг. 3.2.12 d. Това специфично свойство благоприятства образуването на плоскопаралелни пластинки по време на пулверизирането на пробата, за които **b** оста е перпендикулярна на повърхността им, т. е. малки монокристални **b** срезове. С помощта на камера успяхме да фотографираме такива мини **b** срезове показани на Фиг. 3.2.12 е. образуването на тези плоскопаралелни пластинки по време на пулверизирането на пробата не може да бъде избегнато и се запазва дори когато размерът на частиците достигне десетки микрометри. В кюветата пластинките се ориентират с повърхностите си преимуществено успоредно на стените (принципът на най-малкото съпротивление). Това предизвиква частично ориентиране на материала т. е. образуване на текстура в праховата проба. Текстурата (само 5 %) на монокристалчета **b** срез, поради голямото отношение на интензитетите на линиите за **b** кристалографското направление, $I_{3/2}/I_{1/2} \cong 3:1$, Фиг. 3.2.12 b, маскират очакваната асиметрия на квадруполния дублет в Мьосбауеровия спектър на праховата проба.



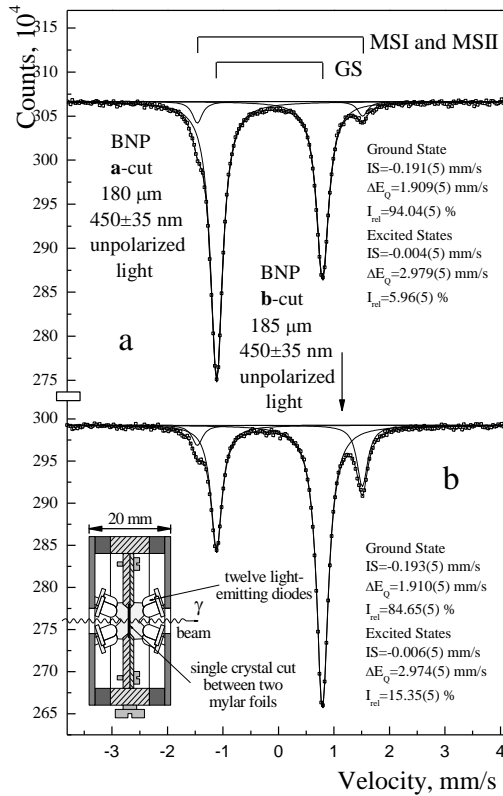
Фиг. 3.2.12. Синтезирани Мьосбауерови спектри на (а) BNP прахова проба, без текстура с $f_{LM}^a = 0.36(1)$, $f_{LM}^b = 0.23(1)$ и $f_{LM}^c = 0.50(1)$; (б) смес от прахообразен BNP без текстура, съответстващ на 95 % от общото количество (точковата линия) и 5% напълно текстуриран под формата на плоскопаралелни монокристалчета **b** срез (пунктираната линия). Сумарният спектър е показан с плътна линия; (с) морфология на монокристала заедно с равнините на цепимост (010); (d) фотография на монокристален срез от BNP с дебелина 240 μm , получена в отразена светлина, на която се вижда семейство равнини на цепимост; (е) плоскопаралелни пластинки (**b** срез), получени при пулверизиране на пробата. Тази структура се запазва дори при достигане на микрометрични размери.

За проверка на обяснението с текстуриране на пробата от BNP беше приготвена прахова проба, която умишлено не беше добре смляна с цел увеличаване на нейната текстура. Полученото отношение на интензитетите на линиите в Мьосбауеровия спектър $I_{3/2}/I_{1/2} \cong 1.06(2)$ показва, че частичната ориентация на материала може не само да маскира асиметрията на дублета, но и да предизвика асиметрия в обратна посока.

Това изследване показва, че изводи за вибрационната анизотропия, базирани само на резултати от изследването на прахови проби, трябва да бъдат разглеждани с повишено внимание. Не винаги липсата на ефект на Голдански-Карягин е сигурен знак за вибрационна изотропия, както е вярно и обратното. Един елементарен начин за разграничаване на ефектите, предизвикани от текстура в пробата или от вибрационна анизотропия в трептенето на резонансния атом, е получаването на Мьосбауеров спектър при 77 К. При ниски температури анизотропията значително намалява, а в редица случаи дори изчезва напълно. Ефектът, предизвикан от текстура в пробата, не може да бъде елиминиран при температурнозависими измервания. Друга възможност за доказване на вибрационната анизотропия е провеждането на измервания на "магическия ъгъл", около 54° между \vec{k}_γ и **b** оста при 293 К. При ъгъл от $54^\circ 44'$ отношението на интензитетите на двете линии за текстурираната компонента ($\sim 5\%$) е точно равно на единица и не може да маскира асиметричния квадруполен дублет на нетекстурираната компонента ($\sim 95\%$), ако тя наистина притежава вибрационна анизотропия. Проведени допълнителни измервания при стайна температура на

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

“магическия ъгъл” потвърдиха вибрационната анизотропия, а измереното отношение на линиите беше около теоретично очакваното $I_{3/2} / I_{1/2} = 0.94(2)$. Разбира се най-сигурният начин за доказване на вибрационна анизотропия остава независимото измерване на вероятностите за безоткатно поглъщане по главните кристалографски направления с използване на монокристални абсорбери, ако това е възможно.



Фиг. 3.2.13. Мьосбауерови спектри на монокристални **a** и **b** срезове от бариев нитропрусид, популирани с метастабилните състояния SI и SII. 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. 3.2.13. са представени първите непубликувани резултати по популирането на метастабилните състояния SI и SII в монокристални срезове от бариев нитропрусид. За тези експерименти беше използвана разработената проста и евтина система с 12 светлинно-емитиращи диоди, които излъчват на дължина на вълната около 450 nm, Фиг. 3.2.7. Резултатите от Фиг. 3.2.13. еднозначно показват, че бариевият нитропрусид е изключително перспективен за изследване на фотохроматичните ефекти в нитропрусиди. Без особени усилия в **b** срез повече от 15 % от молекулите бяха трансферирани 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 1.2.4. на стр. 29 от обзорната част на дисертацията), което показва, че градиентът на електричното поле има едно или две направления, които са с много близка ориентация по посока на **b** кристалографската ос.

Основният принос в работа [A10] трябва да се свърже с пълното Мьосбауерово характеризиране на монокристални и прахови проби от бариев нитропрусид $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BNP) и неговото налагане като перспективен материал за изследване на фотохроматичните ефекти. Като принос може да се посочи и детайлното изследване на вибрационната анизотропия на материала и случая на "замаскиран" ефект на Голдански-Карягин.

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

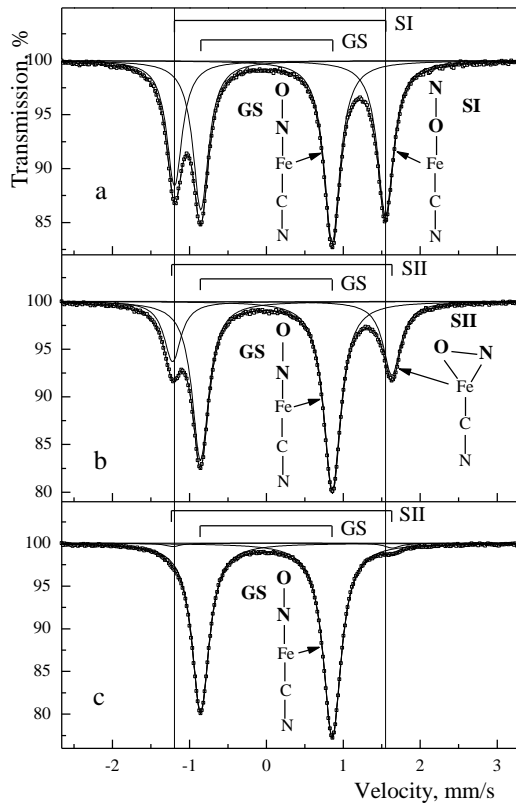
3.2.4. Ъглово-зависимо Мьосбауерово изследване на основното и второто ново метастабилно състояние в монокристален $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ [A14]

Както вече отбелязахме, в [19] без мое участие бяха публикувани резултатите от пълното Мьосбауерово характеризиране чрез ъглово-зависими измервания само на основното състояние, GS и метастабилното състояние SI, популирано до максимална степен, но в присъствие и на молекули, намиращи се в GS. Тъй като всички стойности за SI съвпадат в рамките на експерименталната грешка с тези на GS (получени от измервания на непопулиран кристал), заключения за изонитрозилна структура или каквито и да е структурни промени на нитропрусидния анион в SI не могат да бъдат направени [19]. В публикация [A14] са обобщени резултатите от подобна серия измервания, но с максималното възможно заселване на метастабилното състояние, SII. Основните разлики, които се наблюдават за SII в сравнение с GS, са ориентационния ъгъл на EFG тензора, параметърът на асиметрия и Лемб-Мьосбауеровият фактор за \mathbf{b} кристалографското направление. Измерената стойност 0.17(5) за η_2 потвърждава отклонение от C_{4v} симетрията на GS, но очакваната стойност за тази величина, предполагайки странично свързване на нитрозилната група, е значително по-голяма [23]. Мьосбауеровите параметри на основното и двете нови състояния както за свободен йон, така и за една елементарна клетка са пресметнати от няколко изследователски групи с прилагане на метода на електронно-плътностната теория (Density Functional Theory, DFT) [23-25]. Измерените стойности за IS, ΔE_Q и η за GS и SI се възпроизвеждат от пресмятанията с висока точност, предполагайки изонитрозилно свързване на NO групата. За SII единственият параметър, пресметнат със задоволителна точност, е абсолютната стойност на ΔE_Q и съответно градиентът на електричното поле в областта на резонансното ядро. Те винаги се получават с отрицателен знак, което е в противоречие с експериментално определения положителен знак на градиента на електричното поле в SII. Второто противоречие е свързано с параметъра на асиметрия. Измерената стойност е около три пъти по-малка от теоретично получената, предполагайки странично свързване на NO групата. Основната причина за това е заложеното статично положение в т. н. eclipsed или staggered геометрия на нитрозилната група. В първия случай NO групата е успоредна на една от екваториалните N–C–Fe–C–N вериги, а във втория проекцията и лежи под ъгъл 45° между тях. Потенциалната бариера между тези две конфигурации е малка и термични активации могат да предизвикат преходи между тях [23]. Следователно нитрозилната група може дори да се върти около централната ос на симетрия [24]. Тази динамика е най-вероятната причина за експериментално установеното значително разширение на Мьосбауеровите линии в SII, Фиг. 3.2.2. Последните резултати от пресмятания, прилагайки динамичната модификация на DFT метода показват, че ротация на NO групата наистина намалява асиметрията в молекулата, а получената стойност за η_2 е близка до експериментално измерената [A17]. В резултат на въртенето градиентът на електричното поле е силно занижен вследствие на усредняване на електронната плътност. Това води до по-ниска стойност на ΔE_Q , която пък е в явно противоречие с експериментално измерената.

На Фиг. 3.2.14. са показани примерни Мьосбауерови спектри от поредицата измервания с \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} срезове. Всъщност първо се измерват непопулираните кристални срезове под различни ъгли. Провежда се пълно определяне на Мьосбауеровите параметри на основното състояние, които са нужни за следващите експерименти с популирани кристали за пълното определяне на Мьосбауеровите параметри на метастабилните състояния. С трите монокристални среза след заселване на SI + GS се провежда същата поредица от ъглово-зависими измервания. При известни параметри за основното състояние GS от площите на субспектрите се определя частта от молекулите, намиращи се в състояние SI и парциалните ефективни дебелини $t_{1/2}$ и $t_{3/2}$ на двете линии

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

(съответно лява и дясна) на квадруполния дублет на SI и тяхното отношение. Апроксимацията на експерименталните резултати от ъглово-зависими Мьосбауерови изследвания в случай, че е измерена отделно резонансната част в прозореца на диференциалния дискриминатор с помощта на обсъдените в част 3.1.4. на стр. 89 програми позволява определянето на всички Мьосбауерови параметри на SI.



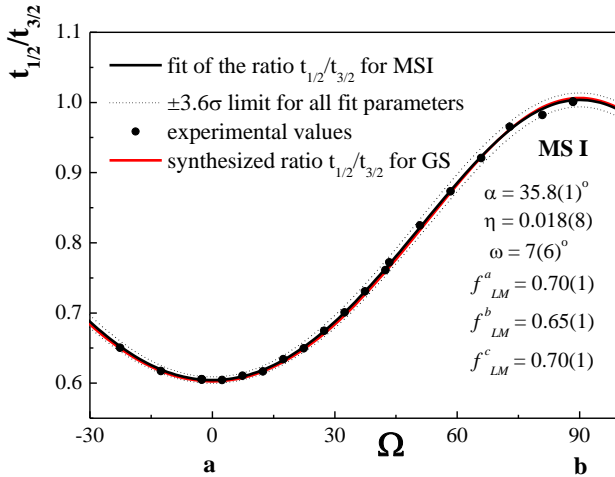
Фиг. 3.2.14. Мьосбауерови спектри, получени от монокристален SNP, **b**-срез с дебелина 350 μm . Вълновият вектор \vec{k}_γ на γ -кванта лежи в огледалната **ab** равнина и сключва ъгъл от 45° с **a** и **b** осите: (a) кристалът е популиран със състояние SI до около 42 % при облъчване с лазерна светлина от Ar^+ -лазер, дължина на вълната $\lambda = 457.9 \text{ nm}$; вълновият вектор на светлината \vec{k} е перпендикулярен на кристалната повърхност, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$ оста, електричният вектор на светлината $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ оста, интегрална светлинна мощност $Q \cong 3000 \text{ J/cm}^2$; (b) кристал с приблизително максимално заселване на SII, получено след трансфериране на SI в SII (и частично в GS) при облъчване с Nd-YAG-лазер, $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$ оста и $Q \cong 250 \text{ J/cm}^2$; (c) депопулиране на MSII в GS след облъчване с Nd-YAG-лазер до много висока интегрална светлинна мощност от около 4000 J/cm^2 . Вертикалните линии маркират позициите на линиите на квадруполния дублет на състояние SI. На фигурата схематично е представена главната нитрозилна молекулна ос в основно състояние GS, в изонитрозилна конформация SI и при конформация странично свързване в SII, предложени от Кардучи (Carducci) и съавтори [18].

Тук ще повторим, че освен изомерното отместване IS и квадруполното разцепване ΔE_Q , за случая на монокристални погълтители може да се определят ориентационните ъгли на тензорите на градиента на електричното поле α , на тензора на средноквадратичните отмествания ω , праметърът на асиметрия η и вероятностите за безоткатно поглъщане $f_{LM}^{a,b,c}$ по главните кристалографски оси. След трансфериране на състояние SI в състояние SII и частично в GS, същата поредица от ъглово-зависими измервания се провежда с SII + GS. Пълното изследване на трите състояния по трите главни кристалографски направления с измервания под голям брой различни ъгли и получаването на поредицата от качествени спектри с висока статистическа значимост отне на колектива около две години. Подробности около обработката на данните и използваните компютърни кодове може да бъде намерена в дисертацията на д-р В. Ангелов за получаването на научната и образователна степен “доктор” [26], авторските публикации [A13, A14] и вече многократно споменаваната публикация с резултатите от изследването на GS и SI [19].

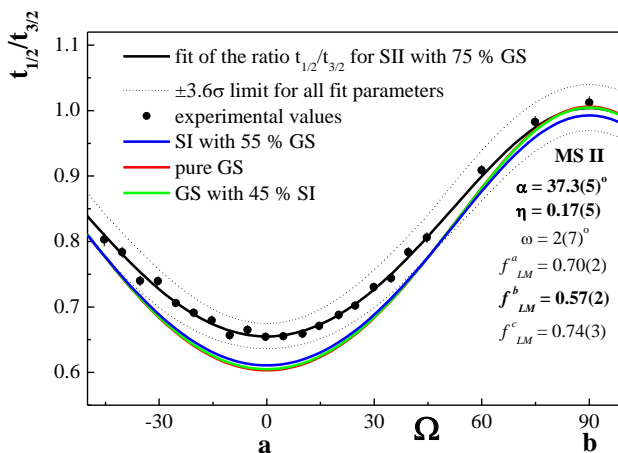
На Фиг. 3.2.15. и Фиг. 3.2.16. са приведени резултатите от ъглово-зависимото Мьосбауерово изследване на GS, SI и SII. Няма да се спираме в детайли на резултатите от изследването на SI. Апроксимационните криви за GS и SI практически съвпадат, Фиг. 3.2.15, което показва отсъствието на значителни разлики в Мьосбауеровите параметри. Обобщени резултати от всички измервания за трите състояния са дадени в

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

Таблица 3.2.2. Разлики има само в стойностите на изомерното отместване и квадруполното разцепване, които са били установени още в първите работи на Хаусер [1-3] и нашата съвместна работа [5].



Фиг. 3.2.15. Резултати от ъглово-зависимото Мьосбауерово изследване на SI и GS. С червена линия са представени резултатите от изследването на кристала в основно състояние, като за опростяване на фигурата експерименталните точки не са дадени. С черна линия и точки са представени резултатите от изследването на SI. Точкуваните линии задават лимита $\pm 3.6\sigma$ за всички параметри. Приведени са числените стойности за Мьосбауеровите параметри на SI. Апроксимационните криви за GS и SI практически съвпадат, което показва отсъствието на значителни разлики в Мьосбауеровите параметри.



Фиг. 3.2.16. Резултати от ъглово-зависимото Мьосбауерово изследване на SII и GS. С червена линия са представени резултатите от изследването на кристала в GS, със зелена линия - за GS, но при наличие на заселеност от 45 % на SI, със синя линия - за SI, но при наличие на 55 % от молекулите в GS. За опростяване на фигурата експерименталните точки не са приведени. Тези апроксимационни криви практически съвпадат, което показва отсъствието на значителни разлики в Мьосбауеровите параметри. С черна линия и точки са представени резултатите от изследването на SII. Точкуваните линии задават лимита $\pm 3.6\sigma$ за всички параметри. Приведени са числените стойности за Мьосбауеровите параметри на SII.

Резултатите от Фиг. 3.2.16. и Таблица 3.2.2. показват съществени разлики в Мьосбауеровите параметри на GS и SII. В [A14] поставяме акцента върху предсказаните параметри на SI при пресмятането по метода на електронно-плътностния функционал с измерените и публикувани в [19]. Аналогичните пресмятания и сравнения по отношения на SII са в пълно противоречие. Причините за несъвпадението следва да се търсят в приетите статични конфигурации за GS и SI, които отговарят на реалната ситуация и динамичните молекулни ефекти при SII, които не се отчитат при пресмятанията. Първи Блаха (Blaha) [24] обърна внимание на факта, че основните Мьосбауерови параметри могат да бъдат пресметнати успешно само ако се отчетат ефекти, свързани с молекулната динамика. От Паулсен (Paulsen) и по-късно в съвместна работа [A17] бяха проведени пресмятания, отчитащи сгъващи вибрации при състояние SII, при които то всъщност осцилира между SII и SI. Това също се оказва недостатъчно, защото ON групата едновременно може и да се върти около главната молекулна ос.

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

Таблица 3.2.2. Обобщени резултати от пълното Мьосбауерово характеризиране на основното и новите метастабилни състояния в натриев нитропрусид. Числените стойности са обобщени от [19] и [A14]. Обясненията в текста.

States → Parameters ↓	GS (only) from [19]	GS (+SI) from [19]	SI (+GS) from [19]	GS (+SII) [A14]	SII (+GS) [A14]
Sign of EFG	+	+	+	+	+
ΔE_Q [mm/s]	1.716(3)	1.714(3)	2.755(3)	1.720(3)	2.862(3)
IS [mm/s]	0.000	+0.001(3)	+0.178(3)	-0.001(3)	+0.194(3)
α [°]	35.3(1)	35.4(1)	35.8(1)	35.6(2)	37.3(5)
η	0.021(8)	0.024(8)	0.018(8)	0.026(8)	0.17(5)
ω [°]	14(6)	14(6)	7(6)	17(10)	2(7)
f_{LM}^a	0.69(1)	0.68(1)	0.70(1)	0.675(7)	0.70(2)
f_{LM}^b	0.66(1)	0.65(1)	0.65(1)	0.648(7)	0.57(2)
f_{LM}^c	0.69(1)	0.69(1)	0.70(1)	0.696(7)	0.74(3)
Population a-, b-, c-cut [%]	100, 100, 100	58, 53, 84	42, 47, 16	73, 74, 87	27, 26, 13

Планиран е решаващ експеримент по метода на ядреното нееластично разсейване със синхротронно лъчение, аналогичен на вече проведения със SI [A9], който може еднозначно да отговори на въпроса дали NO групата е странично свързана към Fe атом в състояние SII. В тази насока ще бъдат обсъдени и модифицирани пресмятания *ab initio*, отчитащи предложената молекулна динамика при SII с цел да бъде потвърден вибрационно-ротационният модел за природата на SII [A17]. Планиран е популационен експеримент със състояние SII при ниски температури (4.2 K). Идеята на този експеримент е да забави молекулната динамика и евентуално ако е възможно да “замрази” в статична конформация (било то eclipsed или staggered) състояние SII.

Основният принос в работа [A14] трябва да се свърже с пълното Мьосбауерово характеризиране чрез ъглово-зависимо Мьосбауерово изследване на основното и второто ново метастабилно състояние в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Като принос може да се посочи и изследване на молекулната динамика, характерна само за състояние SII и вибрационно-ротационния модел, предложен за природата на SII.

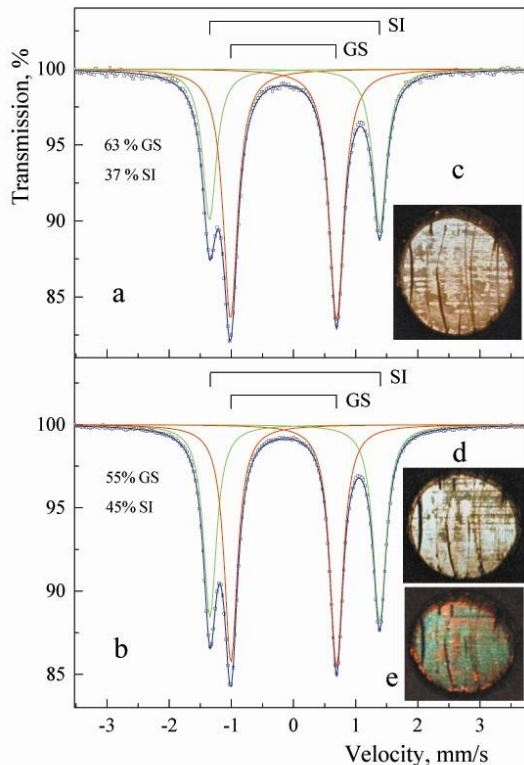
3.2.5. Светлиннопревключваеми нитропрусиди [A11]

Работа [A11] има обзорен характер. Въпреки, че състоянията SI и SII при публикуването на [A11] вече се изследват 25 години от няколко научни групи, все още нямаше пълна яснота около тяхната природа. Публикуваните противоречиви резултати се превърнаха в пречка при обсъждането, рецензирането и публикуването на нови важни изследвания. По тази причина и по молба на проф. Гютлих (Gütlich) беше направен обзорен доклад и публикация, отразяваща всички важни експериментални резултати, свързани с фотохроматичните ефекти, получени от различни групи, но основно с ядрени резонансни методи за изследване. Допълнително се обсъждат рентгеноструктурните и структурните изследвания с неутронна дифракция, проведени с новите състояния. Експерименталните резултати се сравняват с резултатите и предсказаните стойности на параметрите, пресметнати в последно време основно по метода на електронно-плътностната теория. Едно добро обяснение на натрупаните експериментални резултати може да се даде, ако се приеме, че: 1) в състояние SI имаме изонитрозилна конформация, Fe–O–N свързване на NO групата; 2) състояние SII се

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

характеризира с динамична конформация на NO групата, при която тя постоянно осцилира между изонитрозилното свързване и статично странично свързване. Освен това NO групата има свобода да извършва едновременно и ротационно движение около главната молекулна ос. В [A11] за първи път се съобщава и за възможно формиране на трето ново състояние, което е изследвано по-подробно в [A21] и по тази причина няма да се обсъжда тук.

Може би е важно отново да споменем основното противоречие между неутронно-дифракционните изследвания [12, 16, 27] на състояние SI и SII [17], в които се твърди пълното отсъствие на каквито и да било структурни промени и рентгеноструктурното изследване [18], в което се предлагат новите структурни конформации за SI и SII.



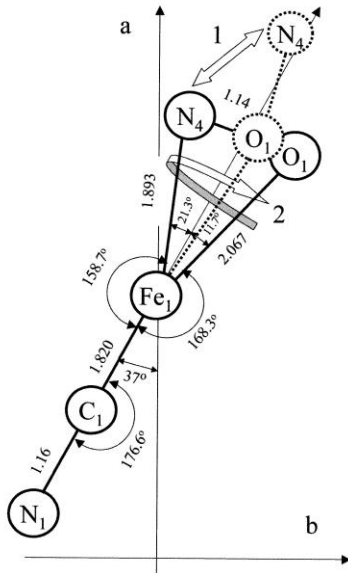
Фиг. 3.2.17. Мьосбауерови спектри, получени от монокристален SNP, **b**-срез с дебелина 490 μm и диаметър около 5 mm. (a) кристалът е популиран със състояние SI до около 37 % при облъчване от едната страна с лазерна светлина от Ag^+ -лазер, дължина на вълната $\lambda = 457.9 \text{ nm}$; вълновият вектор на светлината \vec{k} е перпендикулярен на кристалната повърхност, $\vec{k} \parallel \vec{b}$ оста, електричният вектор на светлината $\vec{E} \parallel \vec{c}$ оста, интегрална светлинна мощност $Q \cong 3000 \text{ J/cm}^2$; (b) популиран със състояние SI до около 45 % след облъчване и от другата страна до светлинна мощност $Q \cong 7000 \text{ J/cm}^2$. Фотографии на кристала (c) в основно състояние GS при 77 K и (d, e) популиран до 45 % със състояние SI, получени в (d) преминала светлина и (e) разсеяна светлина. Наблюдават се ясно много дългообразни и хоризонтални пукнатини. На fotografia (e) ясно се наблюдават области с червен цвят, които поради лош топлинен контакт са при доста по-висока температура и по тази причина не са популирани. Червеният цвят на кристала показва, че те се намират в основно състояние GS.

Резултатите, публикувани в обзора [A11] и представени на Фиг. 3.2.17., показват вероятната причина за публикуваните в [12, 16, 17] твърдения за пълно отсъствие на структурни промени. На Фиг. 3.2.17 е ясно се наблюдават области с червен цвят, които поради лош топлинен контакт са при доста по-висока температура и по тази причина не са популирани. Червеният цвят на кристала показва, че те се намират в основно състояние GS. При неутронно дифракционните изследвания в [12, 16, 17] определяне на популацията с независим метод не е провеждано. По всяка вероятност кристалът е бил измерен няколко пъти в непопулирана област, което е причина да се твърди, че структурата на GS, SI и SII е една и съща.

Под натиска на научната общественост, доказаното публикуване на неверни резултати и постоянното възпрепятстване на публикуването на нови резултати стана причина през 2005 година неутронно-дифракционните изследвания да бъдат проведени отново. Специални мерки са били взети за измерване на популацията, което не е много сложно поради силните промени в цвета на кристала, чрез нискотемпературна оптична абсорбционна спектроскопия. В две нови публикации [28, 29] еднозначно е потвърдено изонитрозилното свързване на NO^+ групата в състояние SI и нейното странично свързване в състояние SII. Нещо повече, необичайно високата стойност, измерена за средноквадратичното отместване на азотния атом в състояние SII, е обяснена с процес на тунелиране между eclipsed и staggered странично свързана NO^+ група.

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

На Фиг. 3.2.18. стрелките 1 и 2 представят сгъващата деформация на химичните връзки с осцилация между статично странично свързване на NO^+ групата и практически идеално свързване в изонитрозилна структура, както и паралелната възможност за въртене на NO^+ групата около $\text{N}_1\text{—C}_1\text{—Fe}_1$ оста. Пресметнатата енергийна бариера между eclipsed и staggered странично свързана NO^+ група е ниска, около 0.01 eV или дори по-ниска [30]. При температура 78 K произведението $k_B T = 0.0067$ eV показва, че преходи между двете конформации могат да бъдат топлинно активирани.



Фиг. 3.2.18. Дължини на връзките (в Å) и ъглите за метастабилно състояние SII в “staggered” конформация. Стрелката 1 представя сгъващата деформация на химичните връзки и осцилацията между статичното странично свързване на NO^+ групата и практически идеалното и свързване в изонитрозилната структура. Стрелката 2 представя и паралелната възможност за въртене на NO^+ групата около $\text{N}_1\text{—C}_1\text{—Fe}_1$ оста.

Основният принос на обзорната работа [A11] трябва да се свърже с обобщаването на надеждните резултати, получени с резонансни методи за изследване и структурни такива на основното, първото и второто ново метастабилно състояние в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, както и в други монокристални нитропрусиди. Като принос може да се посочи и налагането на молекулната динамика, характерна само за състояние SII и вибрационно-ротационния модел, предложен за природата на SII, без който не могат да се обяснят измерените Мьосбауерови параметри.

3.2.6. Изследване по метода на ядреното нееластично разсейване и пресмятане по метода на електронно-плътностния функционал на второто метастабилно състояние в $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [A17]

Въпреки големия брой качествени публикации с експериментални и теоретични резултати, използващи различни експериментални техники, както обобщихме в обзора [A11], природата на новите метастабилни състояния остана за дълги години неизяснена. Тази научна сага щеше да продължи още по-дълго, ако не беше пробивът, направен от Кардучи и съавтори [18] и публикуването на оригиналното научно обяснение, че в състояние SI NO^+ -групата е свързана статично изонитрозилно, а в състояние SII - динамично странично към желязния атом. Описанието е в добро съответствие с всички експериментални резултати от раманова, инфрачервена и трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия, както и многобройните пресмятания по метода и теорията на електронно-плътностния функционал (DFT). Методът на ядреното нееластично разсейване с използване на синхротронно лъчение беше успешно приложен за изследване на динамиката на ^{57}Fe -Мьосбауеровото ядро в основно GS и първо възбудено SI състояние на нитропрусидния йон в монокристален $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (GNP) [A9]. Беше предложен аналогичен експеримент за

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусида: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

изследване на вибрационните свойства и решетъчната динамика на второто ново състояние SII, но в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в температурния интервал от 80 K до температурата на разпадането му в основно състояние при около 150 K.

В работа [A17] са описани резултатите от пресмятания по метода на електронно-плътностния функционал на възможните конформации при странично свързване на NO^+ групата в състояние SII. Трите възможни структури са означени като SIIa “eclipsed”, SIIb преходна и SIIc “staggered”. Детайлно са дискутирани и Мьосбауеровите параметри на структурите, както и резултатът от тяхното динамично смесване. Оказва се, че дори при прилагането на вибрационно-ротационния модел с промени от типа SIIa \rightarrow SI \rightarrow SIIb \rightarrow SI \rightarrow SIIa' \rightarrow SI \rightarrow ... не може да се постигне пълно съответствие между изчислените и измерените стойности на Мьосбауеровите параметри. От Паулсен беше предложено дори преминаване и през основното състояние GS.

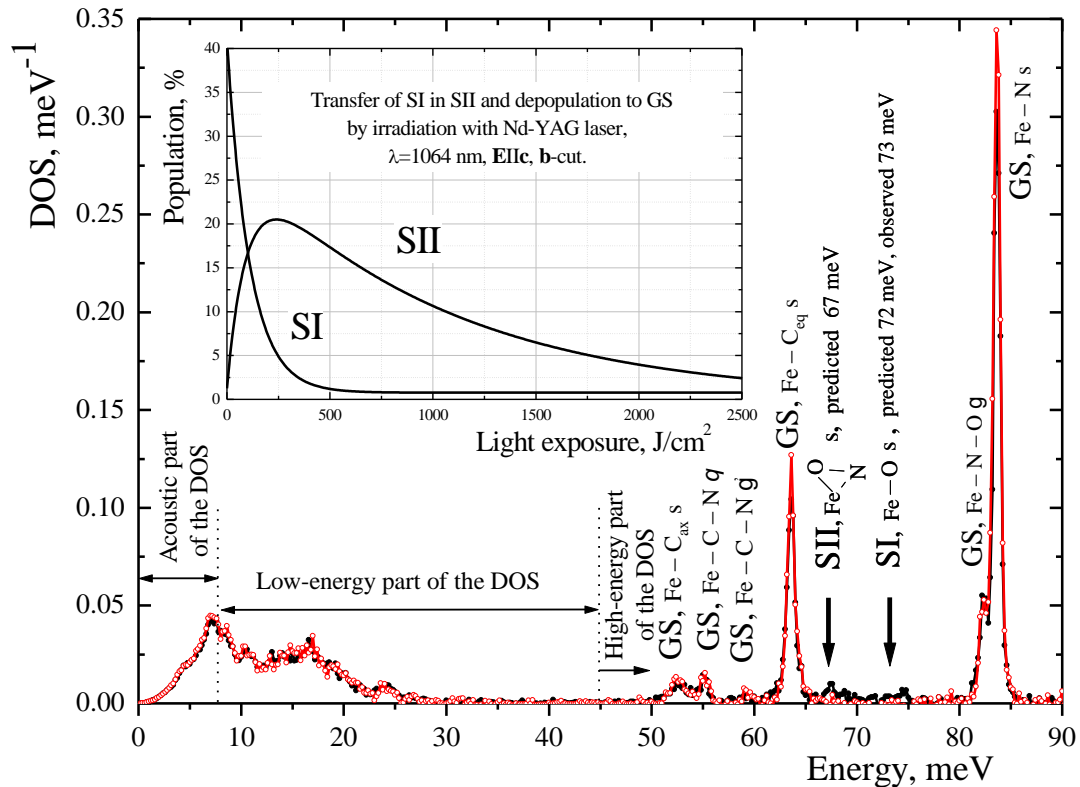
В експериментално отношение беше проведен температурно зависим (от 80 до 140 K) експеримент с кристал от натриев нитропрусид, максимално популиран със състояние SII. Докато нормализираната площ на линиите, отговарящи на основното състояние, практически не се променя (много малко намалява за сметка на намаляването на вероятността за безоткатно поглъщане с нарастването на температурата), при състояние SII намаляването е трикратно. Просто обяснение с разпадане до основно състояние не е възможно, защото това трябва да доведе до съществено нарастване на нормирана площ на линиите на основното състояние. Разумното обяснение се свързва със засилващата се динамика на NO^+ групата, която повишава средноквадратичните отклонения $\langle x \rangle^2$ и съответно понижава вероятността за безоткатно поглъщане на желязния атом. Анимации, проведени от Паулсен показват, че за нитрозилните аниони в състояние SII за всички атоми са характерни нови вибрационни активности. Най-същественят резултат е предсказаната нова вибрационна линия при 67 meV на странично свързаната конформация SII.

Първите измервания с монокристален натриев нитропрусид (синтезиран с 95 % обогатено желязо с Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe) и предполагаема популация от около 22 % на състояние SII бяха проведени в ESRF, Гренобъл в рамките на проекта “Светлинно индуцирани молекулни изменения”, ръководен от проф. Гютлих. На фиг. 3.2.19. заедно с резултатите от експеримента по ядрено нееластично разсейване е показана и популационната динамика за състояние SII при облъчване с инфрачервена светлина с дължина на вълната 1064 nm [A14].

При светлинна мощност от около 250 J/cm^2 се очаква популация на състояние SII да достигне максимум от около 20-22 %. Експерименталните резултати за популиран и непопулиран кристал, Фиг. 3.2.19., не потвърждават тази висока популация. Намаляването на площта на линията при 83.6 meV, отговаряща на Fe–N насрещно вибрационно състояние, е само около 7 %. Приблизително същото е и изменението на площта на линията с енергия 63.6 meV, отговаряща на Fe–C_{eq} насрещната вибрация. Този резултат е незадоволителен и показва, че състоянието SII е популирано едва до около 7 %. Ако намаляването на площите на линиите на основното състояние GS е свързано с възникването само на една нова линия, свързана с вибрационно състояние на SII, тя със сигурност ще бъде наблюдавана в NIS спектъра от Фиг. 3.2.19. В предходния NIS експеримент по изследване на състояние SI [A9] популацията на състояние SI беше точно 7 % и това позволи надеждното идентифициране на новата Fe–O насрещна вибрация, характерна само за изонитрозилното свързване на NO^+ групата в състояние SI. Ако промяната се разпределя обаче върху две или повече линии на нови вибрационни състояния на SII (SIIa, SIIb и SIIc), тези линии може и да не бъдат надеждно идентифицирани. Предсказаната нова линия при около 67 meV трудно може да се определи като наблюдавана, ако популацията на състояние SII е само 7 %, Фиг. 3.2.19. Има индикации за допълнителни вибрационни състояния в енергийния интервал

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

от 66 до 76 meV. Новите вибрационни състояния на SIIa, SIIb и SI се очакват именно при тези енергии, но за съжаление при ниските интензитети на наблюдаваните линии те не могат да бъдат надеждно идентифицирани, особено ако са разпределени динамично върху eclipsed (SIIa) и staggered (SIIb) или transition (SIIs) конформации. Никакви разлики не се забелязват в акустичната и нискоенергетичната част на спектрите от Фиг. 3.2.19.



Фиг. 3.2.19. Експериментални спектри, получени при 98 К по метода Ядрено нееластично разсейване, от монокристален натриев нитропрусид, обогатен до 95 % с Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe . Синхротронното лъчение е паралелно на **b** кристалографското направление. С черна линия е представен резултатът за кристал, популяриран до около 7 % със състояние SII. С червена линия е представен резултатът от изследването на същия кристал след загряване до около 250 К за 15 минути и ново охлаждане до 98 К. Метастабилното състояние SII е депопулярирано и всички нитрозилни йони се намират в основно състояние GS. С буква s са означени насрещни вибрации, а с g - сгъвачи вибрации съгласно приетите означения в [A2]. Насрещните вибрации Fe-C_{eq} при около 63.6 meV и Fe-N при около 83.6 meV са по-малко интензивни и има индикации за нови вибрационни състояния в енергетичния интервал от 66 до 76 meV, когато кристалът е популяриран до около 7 % със състояние SII. Показана е динамиката на трансфирирането на състояние SI в SII и частично депопуляриране в основно състояние GS при облъчване с инфрачервена светлина от Nd-YAG лазер, $\lambda = 1.064 \text{ nm}$, равнина на поляризация **E** || **c**-оста, **b**-срез.

Детайлният анализ показва, че популационните условия, които са оптимални и са определени с трансмисионни Мьосбауерови измервания, не са оптимални за измервания по метода на ядреното нееластично разсейване NIS. Както показва Фиг. 3.2.19., оптимален трансфер на състояние SI в състояние SII и частично депопуляриране до GS при трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия и останали условия: монокристален SNP, **b**-срез, облъчване с Nd-YAG лазер $\lambda=1064 \text{ nm}$ и равнина на поляризация **E** || **c** кристалографското направление, се наблюдава при светлинна експозиция от 200-250 J/cm². Популацията на състояние SII е около 20-22 %. Експериментите се провеждат в трансмисионна геометрия с тънки 300-500 μm

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

кристални срезове, като се детектират гама кванти от Мьосбауеровия преход с енергия 14.4 keV, а измерената популация е средна обемна популация.

Изследванията по метода на ядреното нееластично разсейване се провеждат по съвършено различен начин. Измерването се провежда в интервала от -90 meV до $+90$ meV в ляво и дясно от точната енергия на ядрения гама резонанс 14.4125... keV. Поради високия коефициент на вътрешна конверсия детекторната система регистрира характеристичното рентгеново лъчение Fe, K_{α} с енергия 6.4 keV. Мьосбауеровото лъчение с енергия 14.4 keV в спектъра е с интензитет около 2 %, а интензитетът на останалите рентгенови преходи е пренебрежим. Масовият коефициент на поглъщане за 6.4 keV е много по-висок от този за 14.4 keV, по тази причина характеристичното рентгеново лъчение, което се детектира, идва от много тънък повърхностен слой. За елемента желязо масовите коефициенти на поглъщане за 6.4 и 14.4 keV малко неочаквано се оказват много близки, 72.1 и 70.4 cm²/g [31-33], поради факта, че енергиите лежат пред и след K-ръба на поглъщане на желязото 7.11 keV. В натриевия нитропрусид тегловната част на желязото w е само 18.74 %. Ако се пресметне

масовият коефициент на поглъщане $\mu/\rho = \sum_{i=1}^n w_i (\mu/\rho)_i$, където w_i е тегловната част на i -тия елемент и $(\mu/\rho)_i$ - неговият масов коефициент на поглъщане, ще се окаже, че за двете енергии коефициентите се различават силно: 33.2 и 15.1 cm²/g. Причината за голямата разлика се крие в масовите коефициенти на поглъщане на Na, O, N и C за енергия 6.4 keV, 60.6, 24.4, 15.9 и 9.5, които са десет пъти по-високи от тези за енергия 14.4 keV - 5.8, 2.2, 1.5, 1.0 cm²/g [30-33]. Дори за H разликата е един път и половина, 0.6 и 0.4 cm²/g [31-33].

Следователно може да се направи заключението, че спектрите на вибрационните състояния от Фиг. 3.2.19., получени с детектиране на рентгеновата характеристична линия на желязото с енергия 6.4 keV, дават информация за популацията на състояние SII само в тънък около 100 μm повърхностен слой. Още в началото на облъчването, при няколко процента концентрация на състояние SII в повърхностния слой, черният на цвят кристал придобива много висок коефициент на поглъщане α за видимата и инфрачервената област. При продължаващото облъчване и трансфер на състояние SI в SII този тънък повърхностен слой се оказва преекспониран, преминал е през оптимума и е депопулиран до около 7 % концентрация на състояние SII въпреки, че висока средна обемна концентрация се получава при около 200-250 J/cm². Отделно измерване по метода на Ядрено разсейване в посока напред (NFS) с регистрация на Мьосбауеровата линия от прехода 14.4 keV показва, че средната обемна популация на състояние SII е около 18 %. Това измерване потвърждава висока обемна концентрация на състояние SII, комбинирана с ниска повърхностна. Налага се изводът, че при измервания по метода NIS с регистрация на характеристичната рентгенова линия с енергия 6.4 keV трансферът на състояние SI в SII трябва да се извърши с ниска светлинна експозиция от около 20 J/cm². Представен е проект за ново измерване на състоянието SII в температурния интервал от 90 K до температура 150 K, малко по-висока от температурата, при която се разпада състояние SII. Ще се изследват вибрационните свойства и решетъчната динамика на второто ново метастабилно състояние SII в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

За новата поредица от NIS измервания кристалът ще бъде монтиран в малък вакуумен, преносим, специално разработен за този експеримент криостат, който позволява транспортиране за двете оптични облъчвания в Institute of Biomedical Optics, Lübeck и за NIS измерванията в DESY, Hamburg, PETRA III, експерименталната резонансна линия P01. Малък по размери 2x2x6 mm SNP монокристал, синтезиран и израснат с около 95 % обогатено с Мьосбауеровия изотоп ⁵⁷Fe желязо, ще бъде

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

монтиран на охлаждания край така, че \mathbf{b} кристалографското направление да е успоредно на синхротронния сноп. Кристалът първо ще бъде облъчен със синя светлина с дължина на вълната 457.9 nm от Ar^+ -лазер така, че вълновият вектор на светлината $\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$ и равнината на поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ -оста. Предвиждат се две облъчвания от двете страни на кристала, всяко по един ден до интегрална светлинна експозиция около 35000 J/cm^2 при средна светлинна мощност от 200 mW/cm^2 . Второто облъчване с инфрачервена светлина с дължина на вълната 1064 nm от Nd-YAG-лазер, вълнов вектор $\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$, равнина на поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ -оста със средна светлинна мощност 20 mW/cm^2 ще се проведе отново поравно от двете страни на кристала, **но само до обща светлинна експозиция от 20 J/cm^2 .**

Основният принос на работа [A17] трябва да се свърже с изясняване на популационните условия за изследване по метода NIS на вибрационните свойства и решетъчната динамика на второто ново метастабилно състояние SII в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В планирания нов експеримент се очаква получаването на решаваща спектрална информация, потвърждаваща молекулната динамика, характерна само за състояние SII и вибрационно-ротационния модел, предложен за природата на SII, без който не могат да се обяснят измерените Мьосбауерови параметри.

3.2.7. Определяне на Мьосбауеровите параметри на рядкоземните нитропрусиди. Указание за съществуване на ново Светлинно Индуцирано Магнитно Възбудено състояние (LIMES) в нитропрусидите [A21]

Общата химическа формула на нитропрусидните съединения е $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, където М може да бъде H, NH_3 , Tl, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, както и някои органични катиони CN_3H_6 (гуанидин), CH_6N (метиламониум) и $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2$ (ацетамидиниум). Броят на молекулите вода у варира между: 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 и 6 в различните нитропрусиди [22].

Синтезирането на нови нитропрусиди, като от водни разтвори може да се получават поликристални проби или при определени условия да се проведе кристален растеж до получаване на големи монокристали, преминава през два етапа. Първият етап включва синтезирането чрез катионен обмен на сребърен $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ag_2NP) или живачен $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Hg_2NP) нитропрусид, които се получават чрез прибавяне на воден разтвор на сребърен AgNO_3 и живачен HgNO_3 нитрат съответно към воден разтвор на натриев нитропрусид. Ag_2NP и Hg_2NP са неразтворими във вода и падат като утайка на дъното. Тази утайка се промива многократно с дестилирана вода, след което се прибавя съответният воден разтвор на хлорид MCl , MCl_2 , или MCl_3 в моларно отношение. Например за синтезиране на лантанов нитропрусид реакцията е $2\text{LaCl}_3 + 3\text{Ag}_2\text{NP} \rightarrow \text{La}_2\text{NP}_3 + 6\text{AgCl} \downarrow$. Реакцията с катионен обмен води до получаване на воден разтвор на желаните М-нитропрусид и абсолютно неразтворима утайка, в случая от сребърен AgCl или живачен HgCl хлорид. Втората реакция протича много бавно (в продължение на един ден) при постоянно разбъркване, провеждано задължително на тъмно. Чрез изпаряване на вода от разтвора се отделя поликристален лантанов нитропрусид. Израстването на монокристали става чрез контролирано изпарение на водата от нитропрусидният разтвор при температури около 310 K. След оригиналната работа [34] синтезът на редица нитропрусиди и израстването на монокристали от тях е детайлно описан в [20, 21]. В работа [22] от нас е описан синтезът и Мьосбауеровото характеризирание на 28 различни нитропрусида, както и израстването на монокристали на някои от тях. В [22] са проведени популационни експерименти с литиев, натриев и калиев нитропрусид. Синтезът, израстването на монокристали, Мьосбауеровото характеризирание, както и провеждането на попула-

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусида: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

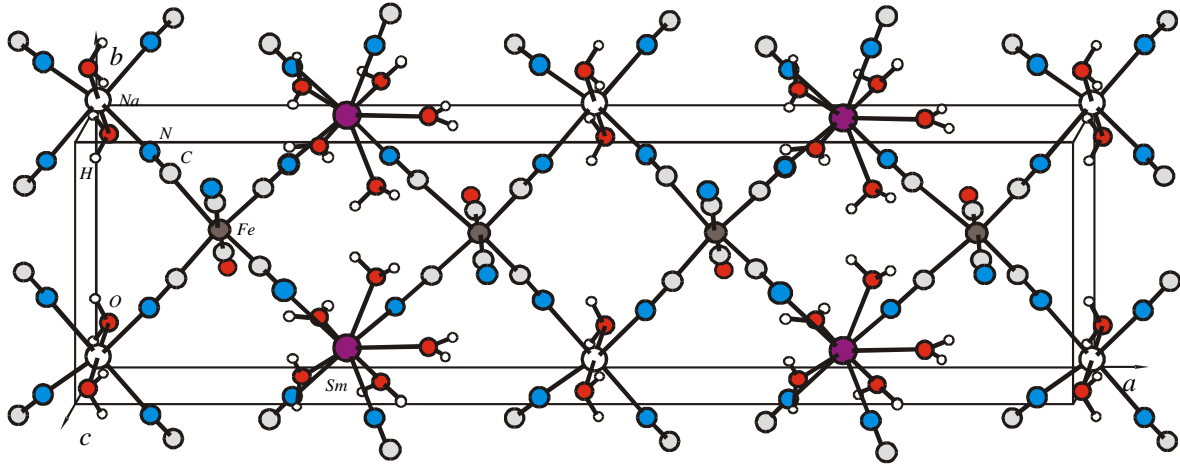
ционни експерименти с гуанидинов и бариев нитропрусид са детайлно описани в [A3, A10] и са включени в настоящата дисертация.

Всички изследвани нитропрусида на редкоземните елементи бяха синтезирани два пъти, първо в Института по кристалография на Кьолнския Университет и след това в Института по физика на Университета в Любек, следвайки описаната процедура по катионен обмен. Освен прометиевият (елементът няма стабилен изотоп) всички останали нитропрусида са достъпни под формата на воден разтвор, от който лесно могат да се получат поликристални, прахови проби с неизвестно количество на включената кристализационна вода чрез изпарение на водния разтвор. Поради лоши кристализационни свойства опитите за израстване на макар и малки монокристали бяха безуспешни. За тези нитропрусида няма прецизни структурни данни, тъй като не са достъпни под формата на монокристали. Освен редкоземни нитропрусида съществуват и нитропрусида от смесен тип, при които част от катионите са заменени с натриеви. От тях могат да се получат монокристали с размери до 10 nm³. Структурни данни за самариево-натриев SmNa[Fe(CN)₅NO]₂·7H₂O (SmNaNP) и гадолиниево-натриев GdNa[Fe(CN)₅NO]₂·7H₂O (GdNaNP) нитропрусид са обобщени в Таблица 3.2.3. Включени са още три нитропрусида: натриев, гуанидинов и бариев, за които има прецизни структурни данни, а нитропрусида са достъпни под формата на големи (от няколко до 20-25 cm³) монокристали. Това се явяват и най-перспективните нитропрусида за провеждане на бъдещи изследвания, свързани с новите метастабилни състояния SI и SII, открити в натриевия нитропрусид. Елементарната клетка на SmNaNP е представена на Фиг. 3.2.20. Този нитропрусид е изоструктурен с GdNaNP, така че същата фигура описва и елементарната клетка на GdNaNP, замествайки самариевите атоми с тези на гадолиния [35].

Таблица 3.2.3. Структурни данни за някои нитропрусида, за които има проведени прецизни рентгеноструктурни изследвания, а нитропрусида са достъпни под формата на големи (от няколко до 20-25 cm³) монокристали. Те се явяват и най-перспективните материали за провеждане на бъдещи изследвания, свързани с новите метастабилни състояния SI и SII.

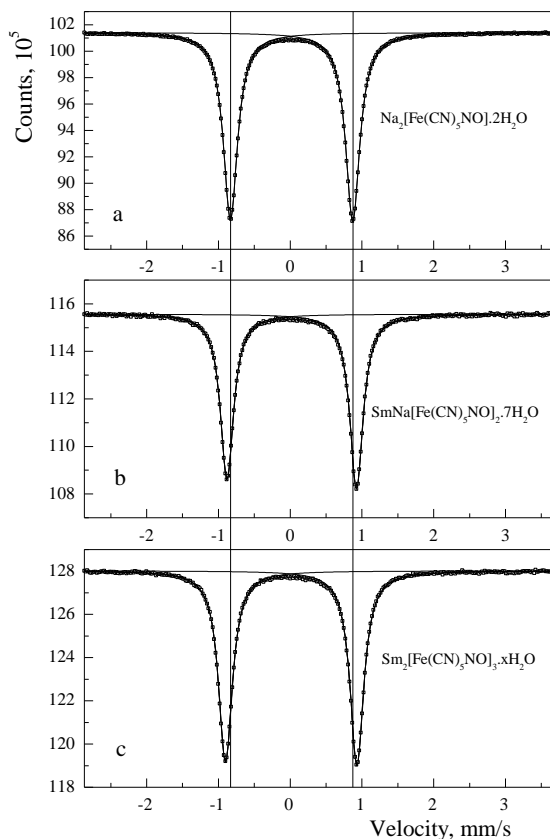
Нитропрусид	Константи на решетката [Å]	Пространствена група на симетрия	Огледална равнина	Плътност [g/cm ³]	Брой NP аниони в елем. клетка
SNP Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO] ₂ ·2H ₂ O	<i>a</i> =6.136(1) <i>b</i> =11.854(1) <i>c</i> =15.554(1)	Pnmm	<i>ab</i>	1.749(1)	4
GNP (CN ₃ H ₆) ₂ [Fe(CN) ₅ NO] ₂	<i>a</i> =8.943(1) <i>b</i> =10.240(2) <i>c</i> =16.143(2)	Pnma	<i>ac</i>	1.511(2)	4
BNP Ba[Fe(CN) ₅ NO]·3H ₂ O	<i>a</i> =7.610(1) <i>b</i> =19.389(6) <i>c</i> =8.628(1)	Pbcm	<i>ab</i>	2.13(1)	4
SmNaNP SmNa[Fe(CN) ₅ NO] ₂ ·7H ₂ O	<i>a</i> =25.032(1) <i>b</i> =7.824(1) <i>c</i> =6.277(1)	Pmma	<i>ac</i>	1.976(1)	2
GdNaNP GdNa[Fe(CN) ₅ NO] ₂ ·7H ₂ O	<i>a</i> =24.963(4) <i>b</i> =7.807(6) <i>c</i> =6.264(3)	Pmma	<i>ac</i>	2.002(1)	2

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21



Фиг. 3.2.20. Елементарната клетка на SmNaNP. Този нитропрусид е изоструктурен с GdNaNP, така че същата фигура описва и елементарната клетка на GdNaNP, замествайки самариевите атоми с тези на гадолиния. Адаптирано от [35].

Мьосбауеровите характеризирания на голям брой нитропрусиди, включително и тези на редкоземните елементи показват, че спектърът е един и същ квадруполен дублет с голямо разцепване, съвсем малко различаващо се при различните нитропрусиди и практически нулеви спрямо стандарта натриев нитропрусид изомерни отмествания [22, A21]. Един пример е приведен на Фиг. 3.2.21. Таблични стойности за параметрите не бяха публикувани в [A21]. По предложение на рецензента резултатите бяха представени само графично. По тази причина тук ще включим в Таблицата 3.2.4. всички Мьосбауерови параметри заедно с редица други данни, характеризиращи редкоземния тривалентен катион.



Фиг.3.2.21. Мьосбауерови спектри, получени от поликристални проби при стайна температура от (a) натриев нитропрусид; (b) смесен самариево-натриев нитропрусид; (c) самариев нитропрусид. Вертикалните линии маркират позициите на Мьосбауеровите линии на стандарта натриев нитропрусид, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в спектъра, получен при стайна температура.

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

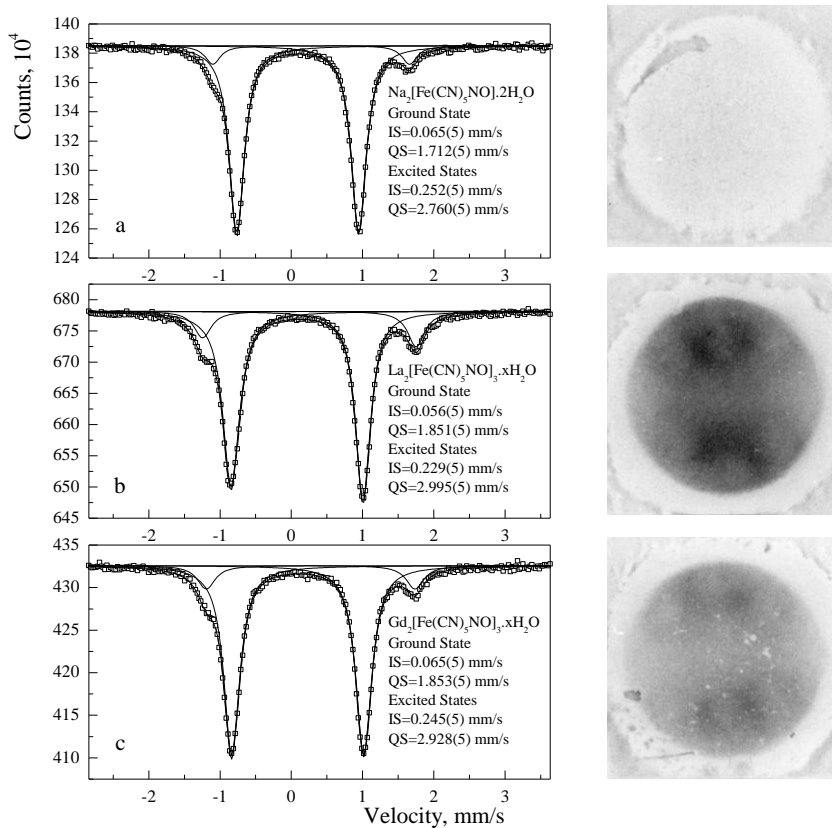
Таблица 3.2.4. Мьосбауерови данни за редкоземните нитропрусиди, получени при стайна температура: изомерно отместване, IS, спрямо стандарта натриев нитропрусид при стайна температура; квадруполно разцепване, ΔE_Q ; експериментални ширини на лявата и дясната линии на квадруполния дублет, Γ_1 и Γ_2 ; отношение на интензитетите на двете лини на дублета, I_1/I_2 ; критични температури, при които се разпада метастабилното състояние SI, T_c според [36]; йонен радиус на редкоземния катион RE^{3+} , R и неговите квантови числа: S - пълен собствен (спинов) механичен момен, L - пълен орбитален ъглов момент, J - пълен ъглов момент, μ_{eff} - магнитен момент и спектрален терм $^{2S+1}L_J$ на основното състояние.

Compound NP≡[Fe(CN) ₅ NO]	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Γ_1 [mm/s]	Γ_2 [mm/s]	I_1/I_2	T_c [K]	R [pm]	S [\hbar]	L [\hbar]	J [\hbar]	μ_{eff} [μ_B]	$^{2S+1}L_J$
Sc ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.802(2)	0.239(2)	0.236(2)	1.00(2)	No data	75	0	0	0	0	¹ S ₀
Y ₂ NP ₃	+0.003(2)	1.811(2)	0.230(2)	0.231(2)	0.97(2)	No data	90	0	0	0	0	¹ S ₀
La ₂ NP ₃	-0.007(2)	1.841(2)	0.237(2)	0.232(2)	1.03(2)	197	103	0	0	0	0	¹ S ₀
Ce ₂ NP ₃	-0.004(2)	1.847(2)	0.229(2)	0.232(2)	0.99(2)	199	101	1/2	3	5/2	2.54	² F _{5/2}
Pr ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.849(2)	0.230(2)	0.233(2)	0.96(2)	194/204	99	1	5	4	3.58	³ H ₄
Nd ₂ NP ₃	-0.002(2)	1.845(2)	0.240(2)	0.237(2)	0.93(2)	194/212	98	3/2	6	9/2	3.62	⁴ I _{9/2}
Pm ₂ NP ₃	Pm has not stable isotope						97	2	6	4	2.68	⁵ I ₄
Sm ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.832(2)	0.232(2)	0.233(2)	0.98(2)	193/215	96	5/2	5	5/2	0.84	⁶ H _{5/2}
Eu ₂ NP ₃	-0.002(2)	1.824(2)	0.228(2)	0.232(2)	0.97(2)	204	95	3	3	0	0	⁷ F ₀
Gd ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.825(2)	0.228(2)	0.230(2)	0.98(2)	204	94	7/2	0	7/2	7.94	⁸ S _{7/2}
Tb ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.820(2)	0.230(2)	0.231(2)	1.00(2)	No data	92	3	3	6	9.72	⁷ F ₆
Dy ₂ NP ₃	-0.002(2)	1.811(2)	0.227(2)	0.224(2)	1.00(2)	193/204	91	5/2	5	15/2	10.62	⁶ H _{15/2}
Ho ₂ NP ₃	-0.003(2)	1.813(2)	0.227(2)	0.230(2)	0.96(2)	195/208	90	2	6	8	10.61	⁵ I ₈
Er ₂ NP ₃	+0.000(2)	1.816(2)	0.226(2)	0.227(2)	1.02(2)	208	89	3/2	6	15/2	9.58	⁴ I _{15/2}
Tm ₂ NP ₃	-0.001(2)	1.827(2)	0.232(2)	0.233(2)	1.00(2)	No data	88	1	5	6	7.56	³ H ₆
Yb ₂ NP ₃	-0.002(2)	1.840(2)	0.237(2)	0.234(2)	1.07(2)	202	87	1/2	3	7/2	4.54	² F _{7/2}
Lu ₂ NP ₃	-0.004(2)	1.836(2)	0.237(2)	0.234(2)	1.01(2)	No data	86	0	0	0	0	¹ S ₀

Във всички нитропрусиди при облъчване със синя светлина от светлинно емитиращи диоди беше наблюдавано формирането на новите метастабилни състояния SI и SII. При облъчване на поликристални проби максималната популация, която може да се постигне, е около 10-15 %. На Фиг. 3.2.22. са приведени три примера. При редкоземните нитропрусиди след облъчването и измерването при 77 K беше забелязана промяна на цвета, която остава стабилна при стайна температура и следователно не може да се свърже с метастабилните състояния SI и SII, които се разпадат далеч преди пробата да достигне до стайна температура. Такъв е случаят с натриевия нитропрусид от Фиг. 3.2.22 а, който при ниска температура е бил популиран със състояния SI и SII, но след края на измерването при стайна температура възстановява типичния за праховите проби бледо розов цвят.

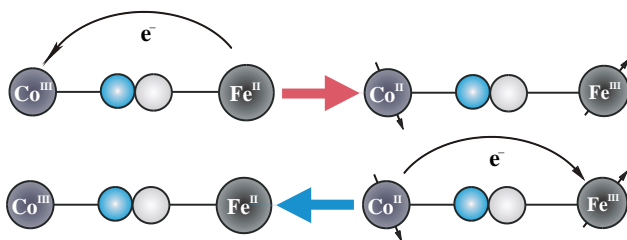
При редкоземните нитропрусиди облъчената със светлина кръгла част при стайна температура остава със сив до черен цвят в зависимост от продължителността на облъчването. Наблюдават се дори образи на отделни светлинно емитиращи диоди в по-интензивно облъчените места, Фиг. 3.2.22. б и с. Разбира се, първото обяснение, което може да се даде, е свързано с протичането на фотохимична реакция, която променя съединението до хексацианоферати, аналози на известните багила пруско и берлинско синьо. Това обяснение беше отхвърлено след светлинни облъчвания при стайна температура, където наистина се наблюдава промяна на цвета към син във всички нитропрусиди, дори и в натриевия нитропрусид от Фиг. 3.2.22.

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21



Фиг. 3.2.22. Мьосбауерови спектри (ляво) на облъчени със синя светлина от светлинно емитиращи диоди прахови тънки слоеве от нитропрусиди: (а) натриев, (b) лантанов и (c) гадолиниев. Светлинното облъчване и Мьосбауеровото измерване са проведени при 77 К. Оптични фотографски позитиви (дясно) получени след затоплянето на пробите до стайна температура.

За обяснението на новото трето светлинно индуцирано състояние, наблюдавано само в нитропрусидите на редкоземните елементи, много ни помогна работата на Сато (Sato) и съавтори [37], както и коментарите [38] и дискусии с Вердагер (Verdaguer). Според тях възникващият фотопродукт е свързан с протичаща вътрешна фотохимическа редукционна реакция, за първи път наблюдавана в аналог на пруско синьо $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$. Новото състояние е наречено **Charge Transfer-Induced Spin Transition (CTIST)** и възниква при облъчване с червена светлина при ниска температура. Чрез трансфер на един електрон през циановите мостове състоянието на желязото и кобалта се променя от нискоспиново, диамагнитно състояние $\text{Fe}(\text{II}, S = 0) - \text{C}-\text{N}-\text{Co}(\text{III}, S = 0)$ до ново състояние с променени спинове $\text{Fe}(\text{III}, S = 1/2) - \text{C}-\text{N}-\text{Co}(\text{II}, S = 3/2)$. Промените са обратими при облъчване със синя светлина, Фиг. 3.2.23.

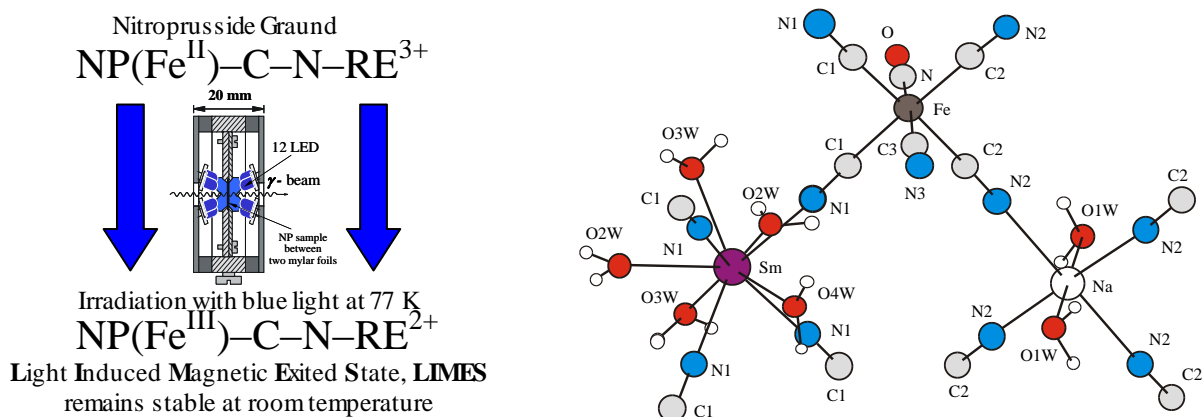


Фиг. 3.2.23. Графично представяне на промените, наблюдавани в аналог на пруско синьо $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ или други състави при облъчване с червена и синя светлина. Адаптирано от [37, 38].

Фотопродуктът, наблюдаван за първи път в $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$, е изследван с Мьосбауерова спектроскопия [39]. Преди облъчването хексацианофератът има спектър с единична Мьосбауерова линия, приета от авторите за репер с $\text{IS} = 0.00 \text{ mm/s}$,

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусида: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

отговаряща на нискоспиново, диамагнитно състояние Fe(II, S = 0). След облъчването при 25 K в Мьосбауеровия спектър възниква и квадруполен дублет с параметри IS = -0.06 mm/s и ΔE_Q = 0.93 mm/s отговарящ на Fe(III, S = 1/2).



Фиг. 3.2.24. Графично представяне на резултатите от изследването на редкоземните нитропрусида. Наред с популирането на метастабилните състояния SI и SII в тънък повърхностен слой беше наблюдавано възникването на трето ново състояние, което променя цвета на нитропрусида и остава стабилно при стайна температура. Във всички редкоземни нитропрусида възниква светлинно индуциран молекулярен магнетизъм, наречен от нас Light Induced Magnetic Excited State (LIMES), свързан с промяна на зарядовото, валентното и спиновото състояние на 4f-3d хетеро-биметалния комплекс.

За да обясним природата на фотопродукта, наблюдаван в редкоземните нитропрусида (всички лантаниди плюс елементите Sc и Y), ще следваме механизма, предложен от Сато и съавтори [37], Фиг. 3.2.23. и 3.2.24. При ниски температури и облъчване със светлина през цианидните мостове от Fe(II) един електрон може да бъде прехвърлен към празния 3d орбитал на Sc или към 4d орбитала на Y или към 4f орбитала, ако там има свободно място (обикновено там има) на лантанидния елемент. Ако 4f орбиталът е напълно изграден в случая на Lu³⁺ с конфигурация 4f¹⁴, електронът може да бъде прехвърлен към напълно празния 5d орбитал на лютеция. Във всички случаи възниква светлинно индуциран молекулен магнетизъм, наречен от нас Light Induced Magnetic Excited State (LIMES), свързан с промяна на зарядовото, валентното и спиновото състояние на 4f-3d хетеро-биметалния комплекс. В състоянието LIMES вериги от вида Fe(III, S = 1/2)-C-N-RE²⁺ съществува с вериги на основното състояние Fe(II, S = 0)-C-N-RE³⁺. Новото LIMES състояние възниква в много тънък повърхностен слой. Макар и трудно поради микроколичеството, квадруполният дублет, свързан с него, беше наблюдаван с параметри IS = -0.02(1) mm/s и ΔE_Q = 0.76(1) mm/s, отговарящ на нискоспиново Fe(III, S = 1/2).

Основният принос на работа [A21] трябва да се свърже с наблюдаваното ново, възникващо само в редкоземните нитропрусида, светлинно индуцирано молекулно възбудено магнитно състояние, наречено от нас Light Induced Magnetic Excited State (LIMES), свързано с промяна на зарядовото, валентното и спиновото състояние на 4f-3d хетеро-биметалния комплекс. Като допълнителен принос може да се посочи и детайлното Мьосбауерово изследване на редкоземните нитропрусида.

Авторските публикации [A10, A11] са включени в Докторската дисертация на Светослав Станков [40], на когото съм научен ръководител.

3.2. Цитирана литература

1. U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, Z. Phys. A **280**, 17 (1977)
2. U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, Z. Phys. A **280**, 125 (1977)

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

3. U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, Z. Phys. **A 284**, 9 (1978)
4. H. Zöllner, Th. Woike, W. Krasser, S. Haussühl, Z. Kristal. **188**, 139 (1989).
5. Th. Woike, W. Kirchner, Hyung-sang Kim, S. Haussühl, V. Rusanov, V. Angelov, S. Ormandjiev, Ts. Bonchev, A. N. F. Schroeder, Hyperfine Interact. **77**, 265 (1993).
6. Th. Woike, W. Krasser, H. Zöllner, W. Kirchner, S. Haussühl, Z. Phys. **D 25**, 351 (1993).
7. Th. Woike, W. Kirchner, G. Schetter, Th. Barthel, Kim Hyung-sang, S. Haussühl, Optics Comun. **106**, 6 (1994).
8. Th. Woike, W. Krasser, S. Haussühl, Optical switch, especially for information storage and retrieval, United State Patent 4,713,795, Dec. 15, 1987.
9. Laser und Optoelektronik, **25**(6) 18 (1995).
10. D. Schaniel, Th. Woike, B. Delley, C. Boskovic, D. Biner, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 1164 (2005).
11. H. Zöllner, W. Krasser Th. Woike, S. Haussühl, Chem. Phys. Lett. **161**, 497 (1989).
12. J. Schefer, Th. Woike, M. Imlau, B. Delley, Eur. Phys. J. B, **3** 349 (1998).
13. U. Hauser, W. Klimm, L. Reder, T. Schmitz, M. Wessel, H. Zellmer, Phys. Lett. **144**, 39 (1990).
14. J. Güida, P. Aymonino, O. Piro, E. Castellano, Spectrochim. Acta **49 A**, 535 (1993).
15. H. Güdel, Chem. Phys. Lett. **161**, 497 (1989).
16. M. Rüdinger, J. Schefer, G. Chevrier, N. Furer, H. U. Güdel, S. Haussühl, G. Heger, P. Schweiss, Th. Vogt, Th. Woike, H. Zöllner, Z. Phys. **B 83**, 125 (1991).
17. J. Schefer, Th. Woike, S. Haussühl, M. Fernandes-Dias, Z. Kristallog. **212**, 29 (1997).
18. M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, J. Am. Chem. Soc. **119**, 2669 (1997).
19. Th. Woike, M. Imlau, V. Angelov, J. Schefer, B. Delley, Phys. Rev. **B 61**, 249 (2000).
20. C. Retzlaff, W. Krumbe, M. Dörffel, S. Haussühl, Z. Kristallogr. **189**, 141 (1989).
21. C. Retzlaff, Ph. D. thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln, 1987.
22. V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova, Ts. Bonchev, Th. Woike, Hyung-sang Kim, S. Haussühl, J. Sol. State Chem. **123**, 39 (1996).
23. B. Delley, J. Schefer, Th. Woike, J. Chem. Phys. **107**, 10067 (1997).
24. P. Blacha, K. Schwarz, W. Faber, J. Luitz, Hyperfine Interact. **126**, 389 (2000).
25. V. Rusanov, H. Grünsteudel, H. Paulsen, H. Winkler, W. Meyer-Klaucke, A. X. Trautwein, Hyperfine Interact. **126**, 159 (2000).
26. В. Ангелов, Дисертация, *Експериментално сравняване на вероятността за безоткатно поглъщане f' и безоткатната компонента в резонансно разсеяното лъчение f'' при ефект на Мьосбауер*, София, 1992.
27. D. Schaniel, J. Schefer, M. Imlau, Th. Woike, Phys. Rev. B. **68**, 104108 (2003).
28. D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, Phys. Rev. B. **71**, 174112 (2005).
29. D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, K.W. Krämer, H.-U. Güdel, Phys. Rev. B. **73**, 174108 (2006).
30. P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, Chem. Rev. **102**, 681 (2002).
31. О. Ф. Немец, Ю. В. Гофман, Справочник по ядерной физики, Наукова думка, Киев, 1975.
32. E. Storm, H. I. Israel, Photon Cross Section from 1 keV to 100 MeV for Elements Z=1 to Z=100, Nucl. Data Tables A, **7**, 565-681 (1970).
33. J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, Tables of mass attenuation coefficients μ/ρ . Internet page <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>
34. A. N. Garg, P. S. Goel, Inorg. Chem. **10**, 1344(1971).
35. G. Reck, E. Schierhorn, J.-T. Müller, M. Mühlberg, Z. Kris. **210**, 754 (1995)
36. G. Hoyer, J.-T. Müller, Th. Woike, частно съобщение.
37. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, Science **272**, 704 (1996).
38. M. Verdaguer, Science **272**, 698 (1996).
39. Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, Y. Kabayashi, F. Ambe, K. Hashimoto, A. Fujishima, Hyperfine Interact. **3**, 236 (1998).
40. Св. Станков, Дисертация, *Изследване на поляризационни и фотохроматични ефекти в нитропрусидни съединения чрез ъглово-зависима Мьосбауерова спектроскопия*, София, 2003.

3.2. Авторски публикации

- A3. **V. Rusanov**, H. Winkler, C. Ober, and A. X. Trautwein, Mössbauer Study of the Vibrational Anisotropy and of the Light-Induced Population of Metastable States in Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside, Eur. Phys. J. B, **12**, 191-198 (1999).
- A5. **V. Rusanov**, H. Grünsteudel, H. Paulsen, H. Winkler, W. Meyer-Klaucke, and A. X. Trautwein, Mössbauer Studies of the Vibrational Anisotropy and of Light-Induced Metastable States in Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside, Hyperfine Interactions, **126**, 159-162 (2000).

3.2. Светлинно индуцирани нови състояния SI и SII в нитропрусиди: A3, A5, A9, A10, A11, A14, A17, A21

A9. H. Paulsen, **V. Rusanov**, R. Benda, Chr. Herta, V. Schünemann, Chr. Janiak, Th. Dorn, A. Chumakov, H. Winkler, and A. X. Trautwein, Metastable Isonitrosyl Structure of the Nitroprusside Anion Confirmed by Nuclear Inelastic Scattering, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3007-3011 (2002).

A10. Sv. Stankov, **V. Rusanov**, V. Angelov, S. Haussühl, and A. X. Trautwein, Mössbauer Investigation of the Single Crystal and Powder Sample of Barium Nitroprusside $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BNP), *Hyperfine Interactions*, **141/142**, 223-229 (2002).

A11. **V. Rusanov**, Sv. Stankov and A. X. Trautwein, Photoswitching of Nitroprussides, *Hyperfine Interactions*, **144**, 307-323 (2002).

A14. **V. Rusanov**, Th. Woike, Hyung-sang Kim, V. Angelov, Ts. Bonchev, and S. Haussühl, Angle-dependent Mössbauer study of the Ground and Second New Metastable State in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal, *Solid State Commun.*, **126**, 457-462 (2003).

A17. **V. Rusanov**, H. Paulsen, L. H. Böttger, H. Winkler, J. A. Wolny, N. Koop, Th. Dorn, C. Janiak, and A. X. Trautwein, Mössbauer, Nuclear Inelastic Scattering and Density Functional Studies on the Second Metastable State of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Hyperfine Interactions*, **175**, 141-150 (2007).

A21. **V. Rusanov**, S. Stankov, A. Ahmedova and A. X. Trautwein, Determination of the Mössbauer Parameters of Rare-Earth Nitroprussides: Evidence for new **Light Induced Magnetic Excited State (LIMES)** in Nitroprussides, *J. Solid State Chem.* **182**, 1252-1259 (2009).

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

3.3.1. Мьосбауерови, магнитни, рентгенофлуоресцентни и трансмисионни електронномикроскопски изследвания на носителя на остатъчната намагнитеност в пещерни натечи [А6]

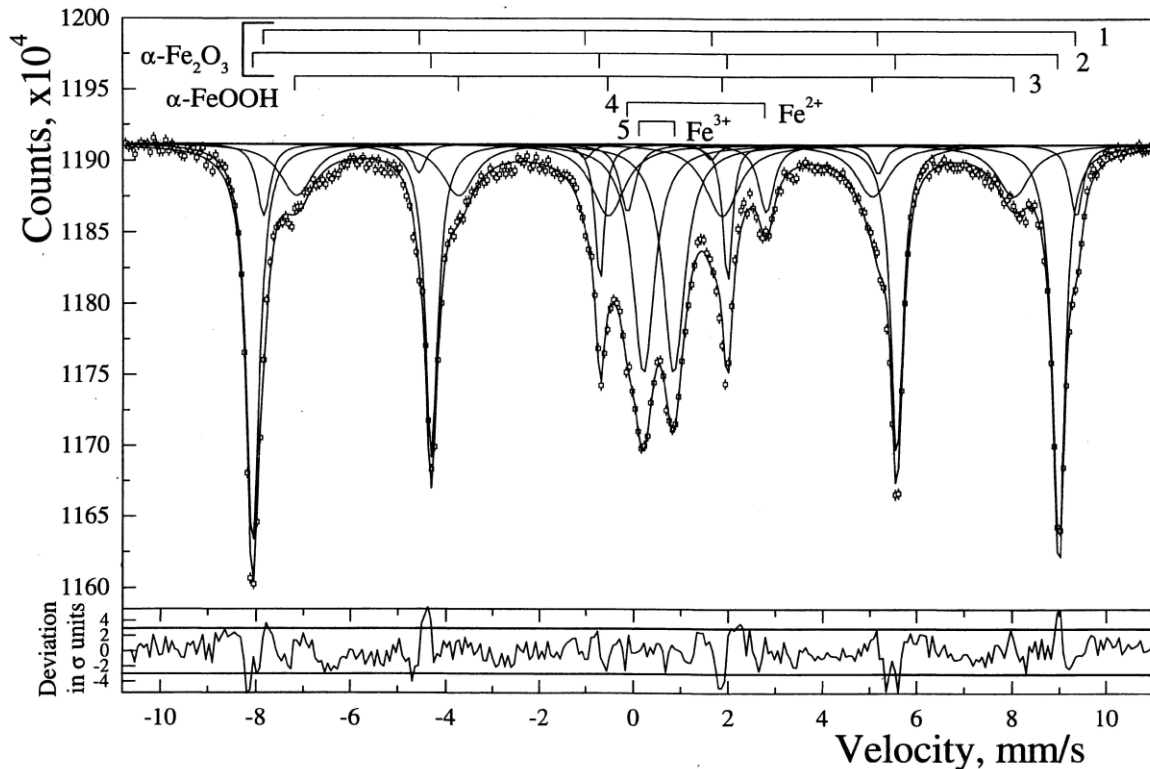
Желязото е шестият по разпространеност елемент във Вселената. Концентрацията му в земната кора е висока, около 5 %. Присъства практически навсякъде в различни форми на минерализация. В разглеждания случай с пещерните натечи: сталактити, сталагмити, сталактони и кори желязната минерализация е от особено значение за определяне на тяхната възраст по метода на палеомагнитната ориентация на земното магнитно поле [1]. Ако носителят на остатъчната намагнитеност е магнетит, тя трудно може да бъде загубена поради феримагнитните свойства на материала. Много често обаче носителят на информацията за палеомагнитната ориентация на земното магнитно поле е изцяло хематит [2]. Както вече обсъдихме в обзорната част на страница 41, при около $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ протича фазов преход на Морин и хематитът променя магнитните си свойства от слабо феромагнитни към антиферомагнитни. В хематит с висока степен на кристалност и частици по-големи от 20 nm преходът е обратим, което означава, че при затопляне над температурата на Морин хематитовите частици ще се преориентират по моментната ориентация на земното магнитно поле, с което важната палеомагнитна информация ще бъде загубена. В работа [А6], по молба на д-р Гилсън (Gilson) беше проведен детайлен анализ на носителя на остатъчната намагнитеност в случай на почти чист хематит. Изследвана беше и желязната минерализация на повърхностните скали, разположени високо над пещерната формация. С поредица от методи и измервания при ниски и свръхниски температури напълно беше характеризирани хематитът и свойствата му около прехода на Морин.

Накратко ще обсъдим само резултатите от Мьосбауеровите измервания при 80 К, представени на Фиг. 3.3.1. Основната част от хематита, около 43 %, не си променя спектър при понижаване на температурата от стайна до 80 К. Параметрите на субспектър 2 са типични за слабо феромагнитната фаза на хематит, което означава, че преходът на Морин не протича дори при тази ниска температура. Мьосбауеров спектър, измерен при 300 mK показва, че преходът не протича дори и при тази свръхниска температура. Налага се изводът, че носител на естествената остатъчна намагнитеност са много малки, $< 20\text{ nm}$, хематитови частици. За малка част от хематита, субспектър 1 преходът е протекъл и при 80 К, частиците са в антиферомагнитно състояние.

В Мьосбауеровия спектър присъства гьотит, както винаги с ниска степен на кристалност, субспектър 3, който вероятно се получава по реакцията $\text{Fe}_2\text{O}_3(\alpha) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

3.3. Приложения на Мьосбауровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

$2\text{FeOOH}(\alpha)$. Ултрадисперсни гьотитови частици с размери $< 8 \text{ nm}$ и суперпарамагнитни свойства определят субспекър 5. Присъства и малка част, субспекър 4, Fe^{2+} -съдържаща минерализация.



Фиг. 3.3.1. Мьосбауров спекър, получен при 80 K от желязо съдържащата компонента, извлечена от пещерен натек.

Основният принос на работа [A6] се свързва с доказано запазване на естествената остатъчна намагнитеност и следователно запазване на информацията за палеоматнитната ориентация на земното магнитно поле, дори когато нейният носител е хематит. Доказано е, че в ултрадисперсния хематит преходът на Морин е необратим. За някои отделни изолирани частици с размер $> 20 \text{ nm}$ преходът е обратим. Във всички случаи на присъствие на магнетит, дори и в много малки количества, със сигурност палеомагнитната информация ще бъде запазена.

3.3.2. Изследване с Мьосбаурова спектроскопия на желязо съдържащите съединения в Чернобилските радиоактивни отлагания [A15]

По време на Чернобилската авария (26(събота).04.1986, 01:23 местно време) около 50 t реакторно гориво, смесено с големи количества конструкционни материали, е било диспергирано, изпарено, изнесено във високите слоеве на атмосферата и разнесено над цяла Европа. *In situ* γ -спектроскопични измервания показаха, че големи количества нуклиди с реакторен произход са утаени върху тревни площи, присъстват в почвата, а при използване на въздушни филтри се откриват и във въздуха. В различните страни от Европа радиоактивните отлагания (fallout) стават по различно време. В България те са открити на 1.05.1986 практически по време на тяхното отлагане. Изследванията върху вида и количеството им започна почти в оперативен порядък от 2.05.1986 година. Желанието ни безвъзмездно с наличната ядренофизична апаратура, знания и умения да окажем помощ и дадем полезна и точна информация определя и основния принос на

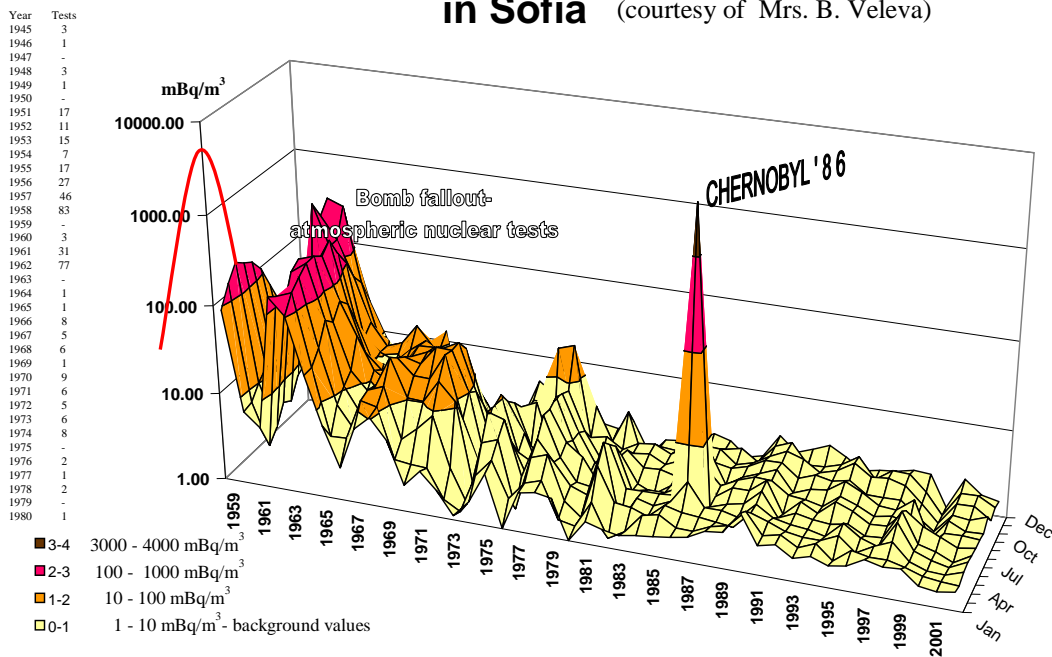
3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

колектива. Друг е въпросът, че и тогава, и сега в различните среди резултатите от измерванията се посрещат с противоречиви мнения.

Замърсявания с радиоактивни отлагания са известни в България още от времето на провежданите изпитания на ядрено оръжие в атмосферата. Една представа за мащабите на тези замърсявания и сравнението им с Чернобилските може да бъде получена от резултатите, представени на Фиг. 3.3.2.

V. Rusanov, V. Gushterov, H. Winkler and A. X. Trautwein, Chernobyl fallout studied by Mössbauer spectroscopy

Gross beta radioactivity of the atmospheric aerosols in Sofia (courtesy of Mrs. B. Veleva)

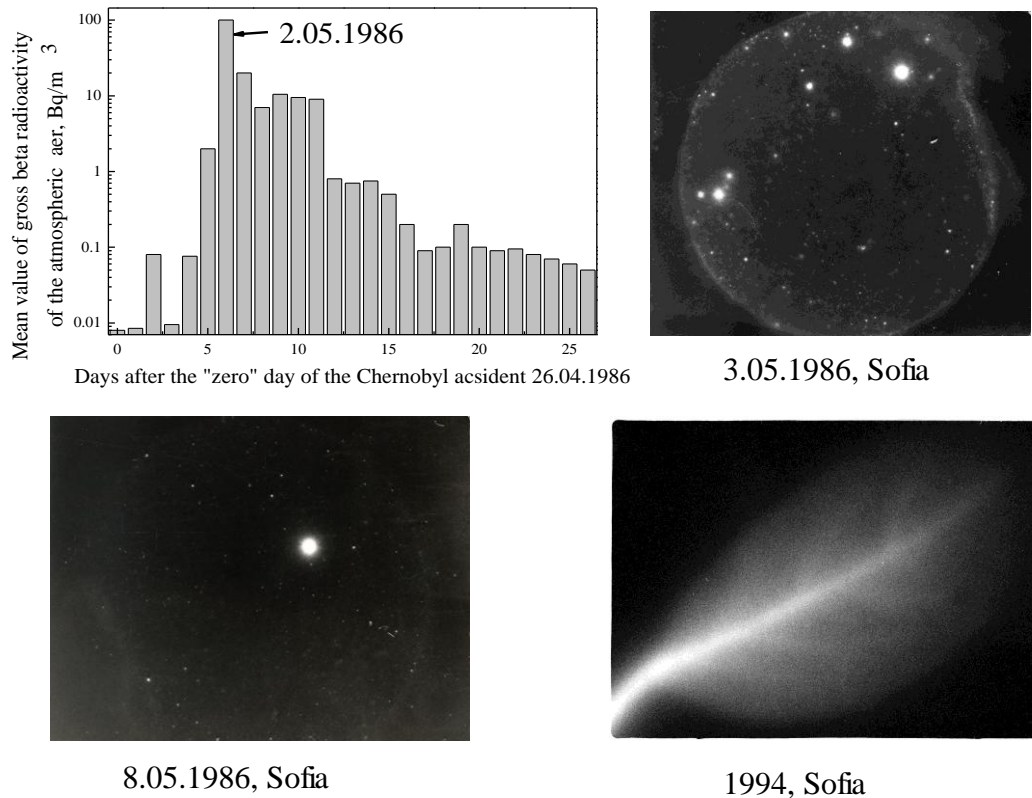


Фиг. 3.3.2. Данни за общата бета радиоактивност на атмосферните аерозоли във въздуха на София. Четиридесетгодишният интервал покрива и интервала от време с интензивни ядрени опити в атмосферата. Таблицата в ляво показва годишния брой само на ядрените тестове, проведени в атмосферата. На фигурата добре се очертават максимуми, около 1958 г. свързан с интензивни изпитания в Съединените щати, около 1962 г. в тогавашния СССР, около 1969 г. от Англия и Франция и по-късно около 1977 в Китай. Чернобилският пик е много добре очертан.

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 беше представен в Международната Агенция по Атомна Енергия (International Atomic Energy Agency, IAEA), Виена като официален държавен документ [3].

На Фиг. 3.3.3. са представени някои от основните резултати, засягащи началото на радиоактивните отлагания и динамиката на тяхното изменение, както и наблюдаваните два типа замърсявания: с хомогенна радиоактивност и дискретни, “горещи” частици.

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

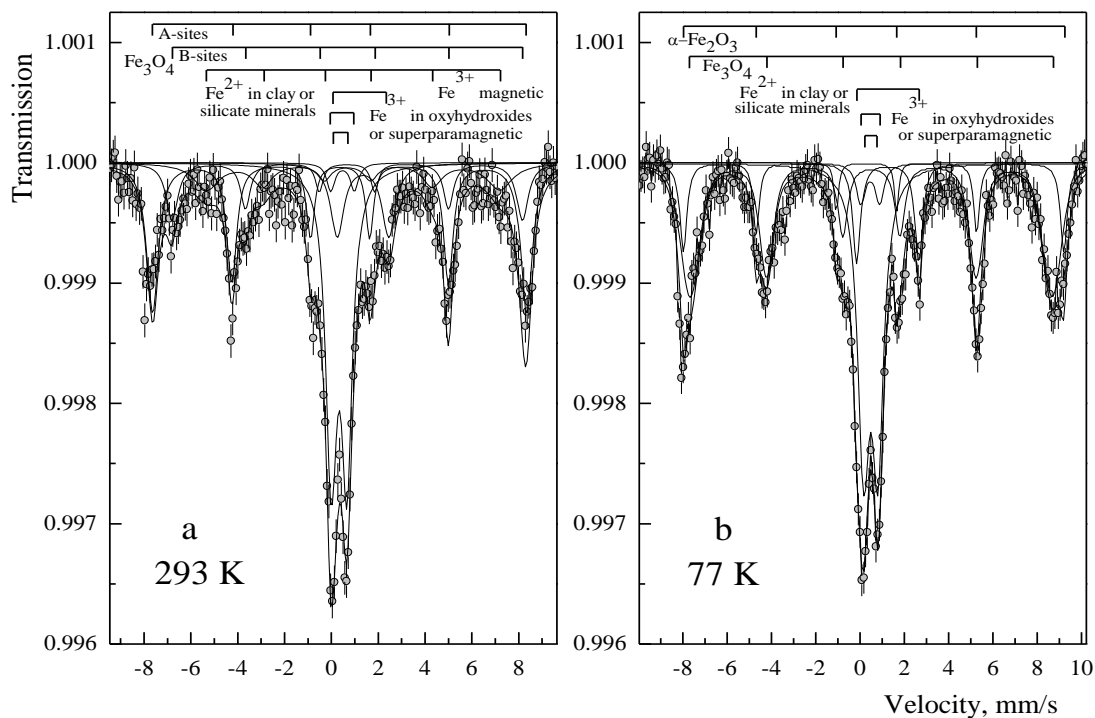


Фиг. 3.3.3. (горе ляво) Усреднени по пет национални пункта данни за общата бета активност на въздуха в България след Чернобилската авария. Хистограмата е представителна за територията на цялата страна. За същия период от време в отделните градове се наблюдават силни осцилации; (горе дясно, долу ляво) Авторадиограми, получени от въздушни филтри. Ярките точки са от частици с микрометрични размери и много висока специфична активност - “горещи” частици; (долу дясно) Авторадиограма от листо на дърво, израснало в полите на Витоша, върху почва, замърсена със ^{90}Sr показва, че Чернобилските замърсявания не са единствените на територията на България. Адаптирано от [3] и непубликувани данни.

Първо от фамилия Копцевич (Kopcewicz) беше показано, че Мьосбауеровата спектроскопия успешно може да се използва за изследване на желязо съдържащите аерозоли и техните свойства, както и да се определя концентрацията им в атмосферния въздух. При процесите на изветряне голямо количество от тях под формата на ултрадисперсни частици от железни оксиди, хидрооксиди и желязо съдържащи глинести и силикатни материали се „изнася“ в тропосферата. Тези компоненти могат да бъдат транспортирани от ветровете на големи разстояния. Други източници на замърсяване на атмосферата с желязо съдържащи аерозоли, който могат драстично да изменят концентрацията на желязо във въздуха в някои райони, са индустриалните замърсявания. Като големи източници на замърсявания следва да се попосочат стоманодобивната индустрия, изгарянето на въглища за отопление и интензивното магистрално движение. В малки концентрации при специални пробовзимания може да се детектира и желязо с извънземен произход. Изпареният метеорен материал при навлизането на метеори в атмосферата кондензира, окислява се и формира ултрадисперсни частици. Счита се, че по време на ядрените опити в атмосферата вследствие от протичането на ядрената реакция $^{56}\text{Fe}(n,\gamma)^{57}\text{Fe}$ е била повишена концентрацията на ^{57}Fe в естествената изотопна смес. Тези процеси са изследвани детайлно в поредица от работи на фамилия Копцевич [4-7].

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

Копцевич обърна внимание на факта, че във филтрите, взети по време на отлагането на Чернобилските замърсявания, се съдържат по-високи концентрации на желязни оксиди и хидрооксиди, както и специфичен химичен състав (повече магнетит Fe_3O_4) в сравнение с филтри, взети преди инцидента. Авторите твърдят, че са регистрирали и повишение на изотопната концентрация на ^{57}Fe в естествената изотопна смес [8]. Ние решихме да проверим тези основни заключения на базата на нови измервания, проведени с филтри, взети на наша територия в София. Бяха проведени и няколко контролни измервания на филтри, взети години след аварията в дни, характерни със силно запрашена атмосфера (ветровити летни дни) и в дни с чиста атмосфера (зимни дни след обилен снеговалеж) [A15].



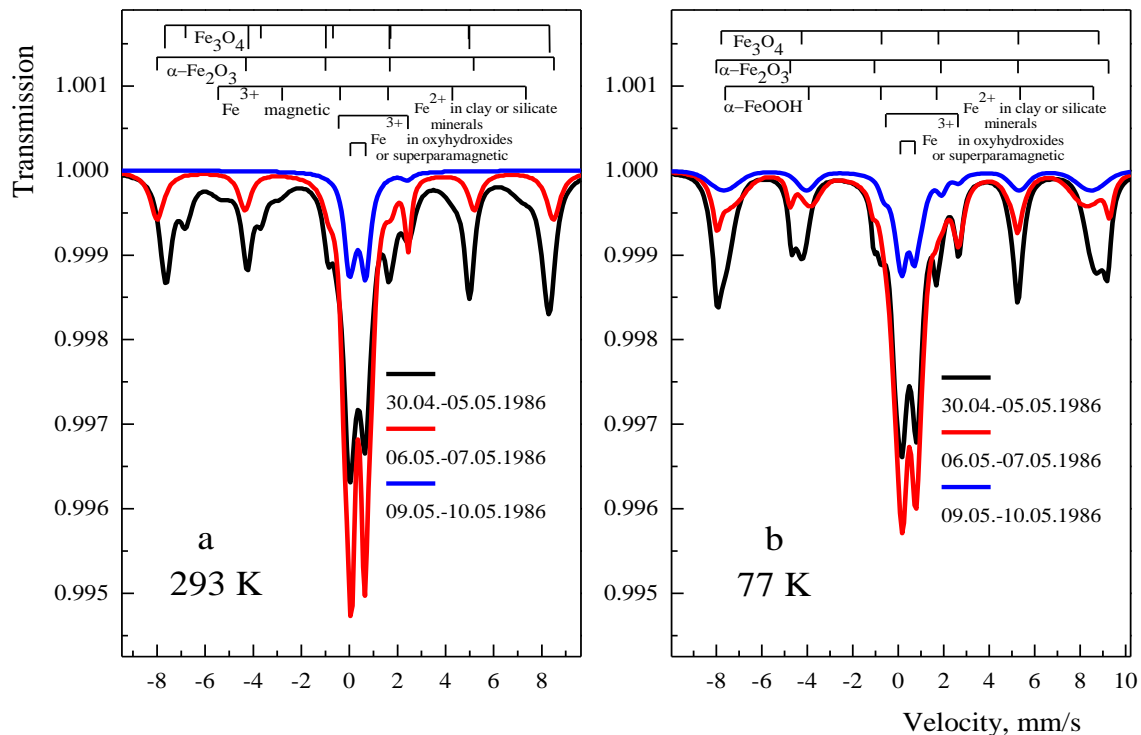
Фиг. 3.3.4. Мьосбауерови спектри, получени при стайна температура и температурата на кипене на течния азот, от въздушен филтър акумулиран от 30.04.1986 до 5.05.1986 година.

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 потвърждават един от основните изводи на Копцевич - филтърът съдържа големи количества от магнетитови частици, Fe_3O_4 , концентрацията на желязо е висока $3.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ и типична за дни с висока концентрация на замърсявания в атмосферата, а магнетитовите частици във филтъра са с размери по-големи от 20 nm.

Резултатите от измерването на филтъра от следващите дни 6-7.05.1986 г. показват промяна в химическия състав. Регистрира се присъствието на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гьотит $\alpha\text{-FeOOH}$ 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 Мьосбауеровия спектър при стайна температура от филтъра, акумулиран през следващите дни 9-10.05.1986 г., не се наблюдава магнитно разцепена компонента. При 77 K се детектират само малки количества от $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$. Измерената концентрация на желязо е

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

изключително ниска, $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ и типична за дни с ниски замърсявания на атмосферата.



Фиг. 3.3.5. 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 на 6-7.05.1986 г. и на 9-10.05.1986 г. За яснота са приведени само резултатите от обработката на спектрите без експерименталните спектри.

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 желязо съдържащи 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 (Dewel) 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 [9]. Подобни осцилации в общата бета радиоактивност са наблюдавани и у нас [3].

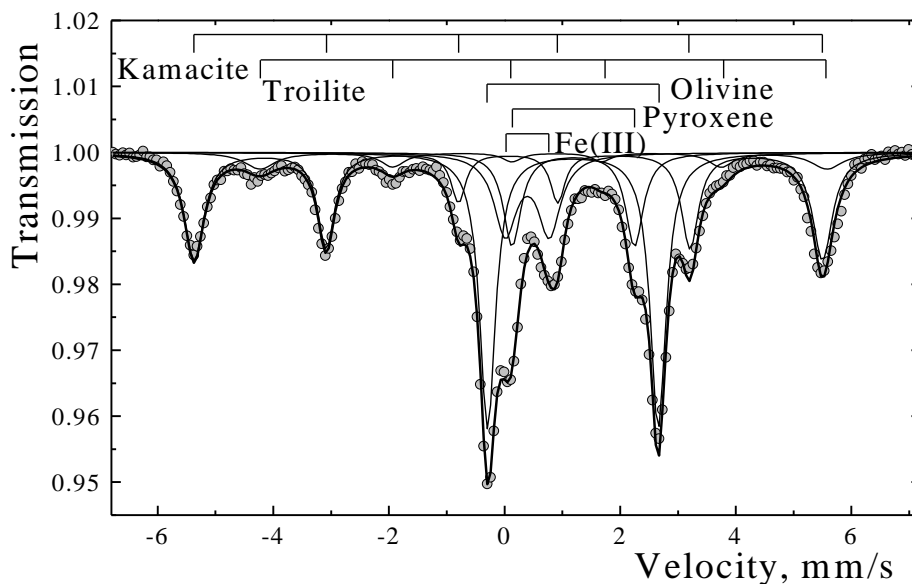
Основният принос в работата [A15] се свързва с доказаното повишаване на концентрацията на желязо съдържащите компоненти във въздуха, пренесени заедно с радиоактивните замърсявания от Чернобилската авария. Радиоактивните замърсявания, отложени на територията на нашата страна в интервала 30.04-05.05.1986, съдържат повишена концентрация на желязо, до $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ под формата на железни оксиди и хидрооксиди. Потвърждава се и наблюдението на Коцевич 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. Обръщаме внимание на факта, 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

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

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 на София е голяма и типична за дни с високи замърсявания, което показва, че вероятно част от желязо съдържащата компонента е пренесена заедно с радиоактивните замърсявания от територията на аварирания Чернобилски реактор. Не можем да потвърдим заключението на Корцевич, че концентрацията на ^{57}Fe в естествената изотопна смес е повишено. Само нови изотопно-чувствителни измервания могат да дадат еднозначен отговор на този въпрос. Мьосбауеровите изследвания с въздушни филтри демонстрират големите възможности на Мьосбауеровата спектроскопия за характеризирание и контрол на индустриалните замърсявания в околната среда с фини прахови желязо съдържащи частици. Трябва да отбележим за съжаление, че около металургични комбинати, топлоелектрически централи и пътища с интензивен трафик мащабите на замърсяванията, както показват някои изследвания [10, 11], могат да бъдат драстични.

3.3.3. Изследване с Мьосбауерова спектроскопия на метеорити и псевдометеорити [А18]

В последните няколко века на територията на България са регистрирани 5 падания на метеорити. Някои от тях са добре документирани [12, 13]. Идентификацията на метеоритите е важен въпрос, който се нуждае от еднозначен отговор, тъй като много често земни скални парчета или производствено желязо са погрешно приемани за обекти с извънземен произход, т. нар. **meteorwrongs** (псевдометеорити) [14]. Във всички метеорити са открити камасит и тенит (желязно-никелови Fe-Ni сплави с различно съдържание на никел Ni), тройлит (FeS), оливин (Mg, Fe) $_2$ [SiO $_4$], пироксен (Mg, Fe)[SiO $_3$] и Fe(III) минераложки фази. Мьосбауеровите параметри на тези минерали са добре известни [15, 16]. Някои минерали, като тройлит например, имат само извънземен произход. Други желязо съдържащи съединения като циментит, Fe $_3$ C например, никога не са били откривани в метеорити.



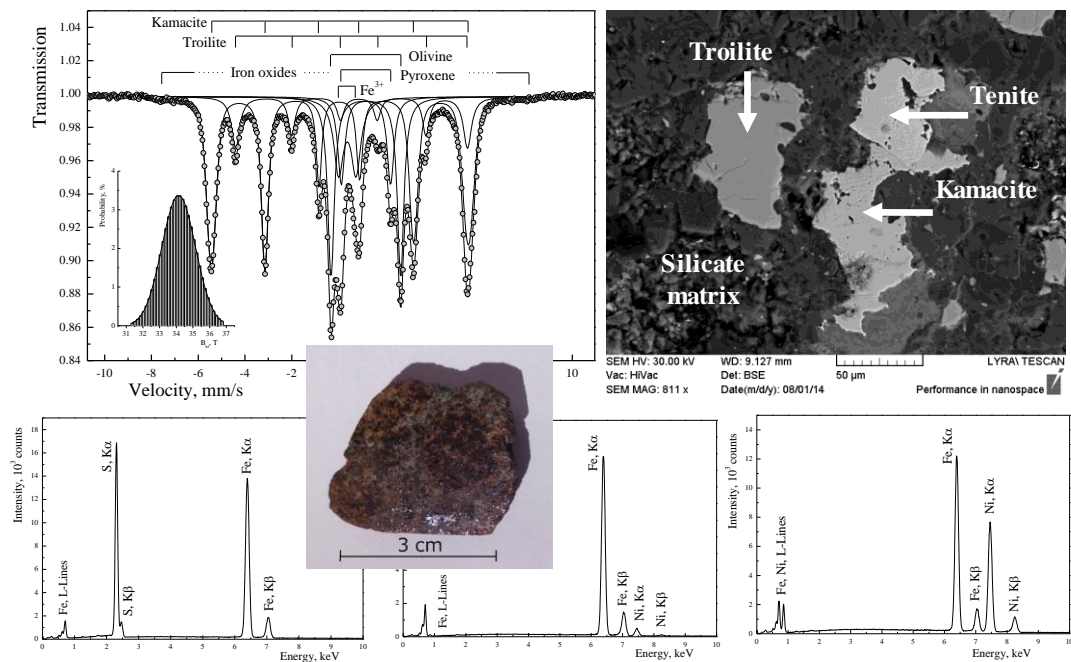
Фиг. 3.3.6. Мьосбауеров спектър с висока статистическа значимост, получен при стайна температура от метеорита Павел.

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

В работа [А18] Мьосбауеровата спектроскопия беше използвана като метод, който може да даде информация за извънземния произход на находки, считани за метеорити, както и да ги класифицира в следните групи: железни, каменни и каменно-железни метеорити. Тук ще представим, Фиг. 3.3.6., само един Мьосбауеров спектър с висока статистическа значимост от метеорита Павел. Наблюдават се 5 главни минерални компоненти камасит, троилит, оливин, пироксен и Fe(III)-съдържащи минераложки фази, които са типични за метеоритни проби. Измерените Мьосбауерови параметри са обобщени в Таблица 3.3.1. Числените им стойности са в добро съответствие с получените от други метеоритни проби.

Таблица 3.3.1. Мьосбауерови параметри на главните минераложки компоненти в метеорита Павел. Изомерните отмествания са спрямо α -Fe при стайна температура. Неопределеностите на измерените параметри са дадени 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
Троилит	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. 3.3.7. Непубликувани резултати от комплексното изследване на предполагаем срез от метеорита Павел. (горе ляво) Мьосбауеров спектър, типичен за каменен метеорит, съдържащ във висока концентрация камасит и тенит. Поради големите ширини на линиите на Fe-Ni сплави техният секстет е апроксимиран с разпределение на свърхфино магнитно поле по стойности, също показано на фигурата. (горе дясно) Сканираща електронномикроскопска снимка, потвърждаваща наличието на троилит, камасит и тенит в силикатна матрица. В средата оптична фотография на находката. (долу ляво) Елементният състав на троилит включва само Fe и S. (долу в средата) Елементният състав на камасит включва Fe и около 6 % Ni. (долу дясно) Елементният състав на тенит включва Fe и около 46 % Ni.

В [А18] са изследвани както проби от доказани метеорити Павел и Гумошник, така и находки, чиито извънземен произход е съмнителен. Големи метални късове, понякога достигащи на тегло до 500 kg, са често смятани за метеорити. Детектирането на големи

3.3. Приложения на Мьосбаурова спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

количества циментит, Fe_3C , както и отсъствието на никел в желязната компонента води до несъмненото заключение, че тези находки определено не са метеорити. Най-вероятно това са техногенни парчета стомана или чугун или някакъв вид шлага. След публикуването на [А18] към нас се обърнаха с молба да проведем тестове на редица находки както любители минералози, така и учени. За съжаление десетките тествани образци се оказаха псевдометеорити. На Фиг. 3.3.7. са показани непубликувани резултати от комплексното изследване на предполагаем срез от метеорита Павел, открит след кончината на астронома проф. Н. Николов в неговия кабинет. Резултатите недвусмислено показват, че това е полиран срез от метеорита Павел.

Основният принос на [А18] се свързва с изследването на поредица неидентифицирани находки, както и на добре документирани каменни метеорити: Павел, датиращ от 28 февруари 1966 година и Гумошник, датиращ от 28 април 1904 година, които демонстрират възможността за тестване достоверността на метеорити или отхвърлянето им като псевдометеорити с Мьосбаурова спектроскопия.

3.3.4. Изследване с Мьосбаурова спектроскопия на дълбоководни желязно манганови седименти [А19, А24]

Изключително широката разпространеност в реки, езера, морета и океани на Fe-Mn седименти, голямата мощност на тези депозити, не докрай изяснената теория на тяхното формиране, както и възможността за индустриалното им използване в металодобивната индустрия като суровина, превръща тези геологически формации в обекти на интензивни научни изследвания. Океанските, дълбоководни Fe-Mn седименти в двете си основни форми, конкреции и кори са открити при първата експедиция 1872-1876 година на изследователския кораб Челинджър (RV Challenger) [17-19]. Известно е обаче, че езерните конкреции са познати векове по-рано и дори добивани в Швеция и Канада като руда за металургични процеси. На Фиг. 3.3.1. са показани някои от изследваните дълбоководни, хидрогенетични океански Fe-Mn конкреции.



Фиг. 3.3.8. Фотографии на някои от изследваните Fe-Mn конкреции. Най-големите образци имат диаметър до около 10 cm. Горے в средата се наблюдава един интересен случай на формиране на конкреция около зъб на акула. Зъбът почистен и заснет при по-голямо увеличение.

Тези седименти включват в състава си основно манганови оксиди, желязни оксиди и хидрооксиди, както и различни силикати и карбонати. Още първите измервания с Мьосбаурова спектроскопия [20, 21] показват, че методът е перспективен за тяхното изследване. Обикновено желязните и мангановите минерали са с ниска степен на кристалност. В рентгеновите дифрактограми се наблюдават само няколко много широки дифракционни линии [22] (виж също Приложение 3 към дисертацията).

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

Главната желязо съдържаща компонента се приема дори за рентгеноаморфна. В Fe-Mn седименти основният манганов минерал δ -MnO₂ (вернадит) и хидратираният железен хидрооксид FeOOH·xH₂O формират епитаксиално сраснати слоеве, като смесването вероятно достига и до атомно ниво [23]. При тези условия идентификацията на желязната компонента е трудно и както отбелязва Мурад [24], необходимо е провеждането на Мьосбауерова спектроскопия при температурата на кипене на течния хелий 4.2 К или дори по-ниска.

Изследвания с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К показват, че основната желязо съдържаща компонента трябва да се определи като наподобяваща на ферихидрид, Fe₅HO₈·4H₂O [24-26]. Както е обсъдено тук на страница 18-19 и в обзорната част на дисертацията (страница 47-48), този минерал е с ниска степен на кристалност, като са известни две форми с две и шест широки дифракционни линии. При изследване с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К и приложено външно магнитно поле с индукция до 9 Т магнитните свойства на първата фаза са определени като феримагнитни, а на втората - като антиферромагнитни [26]. Частиците са с нанометрични размери, при стайна температура са в суперпарамагнитно състояние, което изисква за характеризирането на тези минерални компоненти измерванията да се провеждат действително при 4.2 К или при по-ниски температури.

Изследванията в [27] водят до заключението, че силикатната компонента, включена в състава на конкрециите, е получена от подводни, вулканични, магматични потоци, които са били много бързо охладени в океанската вода. Финодисперсният силикатен материал, преотложен в конкрециите, вероятно се получава при нискотемпературните процеси на изветряне, наречени халмиролиза, на океанското дъно. Продуктите, изграждащи желязно мангановата минерализация в конкрециите, вероятно са получени при континентални процеси на изветряне и ерозия. Все по-често като допълнителен източник се отбелязва и приносът на подводната океанска хидротермална активност.

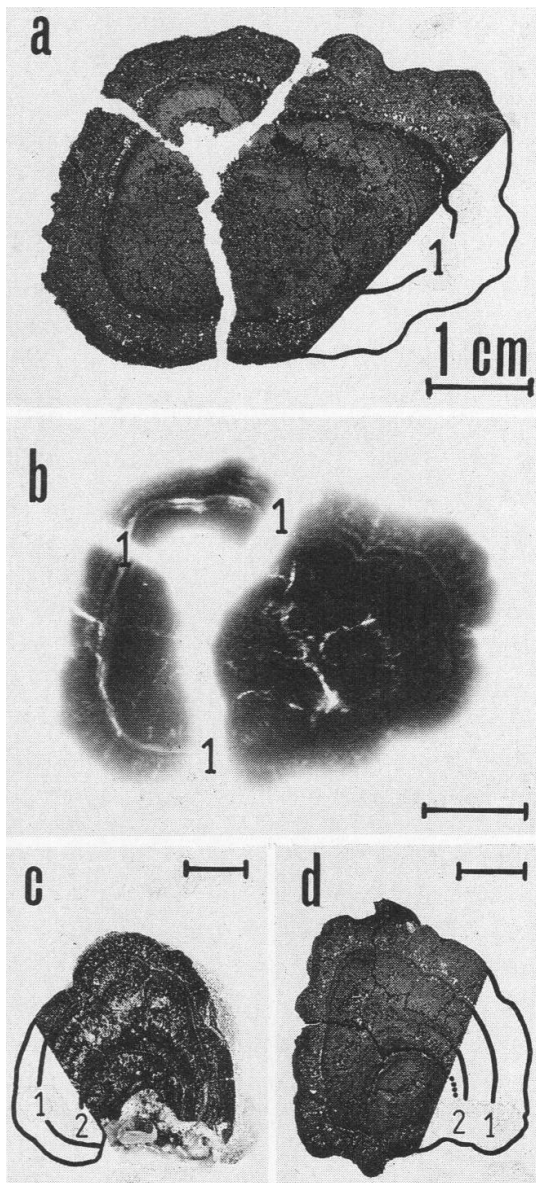
В [27] е обсъдена съществуваща слоеста структура в изследваните Fe-Mn седименти, тогава само под формата на конкреции. Изказано е предположението, че тази структура отразява промени в условията на формиране и нарастване на конкрециите, свързани с палеоклиматични промени, промени в процесите на ерозия и изветряне както на суша, така и под вода, както и промени в палеоокеанската циркулация. Желязно мангановите седименти в двете си основни форми - конкреции и кори тогава не бяха наложени като палеоклиматичен индикатор. Те и сега, въпреки интензивните изследвания, не са широко приети и използвани като палеоклиматични индикатори, но все по-често тяхната структура се свързва с квазипериодични глобални климатични промени или отделни геологически събития, довели до драматични климатични изменения.

Миланкович е формулирал астрономичната теория за ледниковите епохи, за да обясни главните климатични промени, чието настъпване е надеждно установено в късния Плейстоцен (последните около 0.5 Ma) [28]. Както отбелязахме вече в обзорната част, вековите изменения на елементите на земната орбита и тяхното влияние върху интензитета на слънчевото греене в геоложкото минало са пресмятани многократно от различни автори. Според астрономичната теория слънчевото греене варира квазипериодично, следвайки геометричните изменения на земната орбита, което е било критично за климата в миналото, а със сигурност и в бъдещето. Прецизен анализ за валидността на по-старите пресмятания, проведен от Берже и Лутр [29] през 1991 година, потвърди опасенията, че те са валидни максимум до 2 Ma BP. Проведените от тях, по свършено нова методика, изчисления на стойностите на параметрите на земната орбита по тяхно мнение са валидни за последните 5 Ma. Данните се

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

предоставят свободно при поискване и са единствените валидни, които трябва да бъдат използвани в бъдеще.

За периоди по-къси от 10^6 а всички астрономични пресмятания дават едни и същи периодичности. Обзор на тези резултати може да бъде намерен в [30]. Наблюдавани са климатични промени с периоди около 21, 41 и 100 ka, които са много близки и съвпадат по време с периодични изменения в елементите на земната орбита. Съществуването на периодичности с продължителност над 1 Ма е дискуссионно. Някои статистически обработки на данните за смущенията и силата на вековите измененията на параметрите на земната орбита [31] показват, че два периода с продължителност по-голяма от 1 Ма могат да се окажат съществени за климата в геологическото минало на Земята. Първият от тях се свързва с изменения в ексцентрицитета на орбитата и е с продължителност около 1.9 Ма, а вторият с продължителност около 1.2 Ма трябва да се отнесе към изменения в наклона на земната ос.



Фиг. 3.3.9. Примери за наблюдавана слоеста структура в железно манганови конкреции от различни океани. (а) Оптична и (b) рентгенова снимка (позитиви), получени от тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина, (с) полиран срез на конкреция от Тихия океан, района Клариян-Клипертон, (d) тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина. Две резки граници между слоеве в структурата на конкрециите са маркирани с 1 и 2 [31].

В [31] наблюдавани граници в слоестата структура на конкреции, Фиг. 3.3.9. бяха свързани по данни от старите изчисления с квазипериодични изменения на елементите на земната орбита. Възможно е времевите интервали, обсъждани в [31], а и при много други автори, ползващи старите астрономични данни, да се окажат несигурни.

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

Наблюдаваните в конкрециите граници 1 и 2 може би са формирани, както показват новите изчисления, във времевите интервали 2.4-2.9 и 4.4-4.9 Ма.

След като работа [31] беше изпратена за печат в *Naturwissenschaften*, получихме авторско копие от публикацията на Хейн (Hein) и съавтори [32]. Тази работа проверява съществуването на дългопериодични, палеоклиматични вариации и факта, че Fe-Mn седименти могат да бъдат добри палеоклиматични индикатори. В датирани по метода на стронциевото отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Fe-Mn кори авторите наблюдават периодичности с продължителност 1.1, 1.8 и 3.6 Ма, които са свързани с дълги периоди в изменението на ексцентрицитета на земната орбита. Добавената нота в коректурата на [31] обяснява по друг начин периодичността 1.1 Ма, като я свързва с 1.2 Ма периода на изменение на наклона на земната ос, а периодичността 3.6 Ма - просто като втора хармонична на ексцентрицитетния период 1.8 Ма, който според нас е малко по-дълъг, 1.9 Ма.

3.3.5. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални промени в околната среда [A19]

Все по-често желязно манганови кори и конкреции се разглеждат като стратиграфски минераложки разрези, които по време на тяхното формиране са записали палеоокеанографските, палеоклиматичните и геоложки условия в околната среда на океанското дъно. Известни са три основни групи Fe-Mn седименти, формиращи се при различни океанографски и геоложки условия, за които са характерни различни скорости на нарастване.

Първата голяма група е тази на хидрогенетичните кори и конкреции, при формирането на които всичият минераложки материал е отложен директно от океанската вода. Този материал е много малко като количество, представлява фино-дисперсни, често с нанометрични размери, частици имащи различен минераложки състав и произход. Скоростта на нарастване на тези седименти, както може да се очаква, е много малка - 1-5 mm/Ма [33-36]. Тяхната история на формиране покрива много дълги времеви интервали от 20-30 Ма. В слоестата им структура и подструктура са записани глобални палеоклиматични събития от четвъртичния и късния третичен период [32, 33]. По тази причина хидрогенетичните кори и конкреции могат да се разглеждат като подходящ палеоклиматичен индикатор за климатични изменения с периоди между 1 и 2 Ма [31, 32].

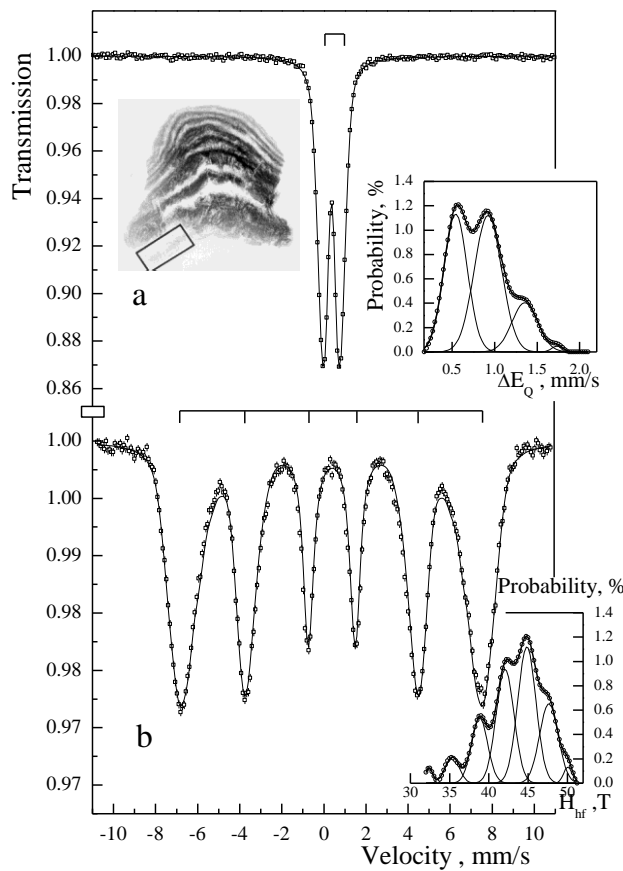
Втората голяма група от желязно манганови седименти е групата на така наречените диагенетични конкреции, които растат по-бързо - 10-50 mm/Ма. При тези скорости на нарастване и диаметри до 10 cm те обикновено покриват времеви интервали, не по-дълги от 2 Ма. Тези обекти също показват слоеста структура и биха могли да се използват като палеоклиматични индикатори [31]. За времевите интервали до 2 Ма обаче съществуват други палеоклиматични индикатори, като например записите в дънни карбонатни седименти [37], които позволяват историята на климата да се изследва в огромни детайли. В този аспект диагенетичните Fe-Mn конкреции не могат да бъдат конкурент и в нашите изследвания те не бяха включени като перспективен палеоклиматичен индикатор.

Последната група от Fe-Mn седименти нараства в условията на хидротермално отлагане. Тяхната скорост на нарастване достига до хиляди милиметри за един милион години. При тези много високи скорости на нарастване те дават информация само за последните 1000-2000 години. Хидротермалните кори се откриват обикновено във вулканични региони и места с висока хидротермална активност. Върху океанското дъно тези места се свързват и обикновено са разположени от двете страни на така наречените оси на раздалечаване (spreading axis), за които винаги е характерна висока

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

геоложка, сеизмична и хидротермална активност. Хидротермалните кори имат слоеста структура от редуващи се много плътни, металоподобни и порьозни слоеве [38].

В работа [A19] са описани изследвания на две слоести хидротермални проби, съставени практически от чист манганов диоксид. Търсени са връзки от регионален или по-глобален тип между тяхната слоеста структура и измененията, настъпвали в околната среда. Слоестата структура на тънки срезове беше изследвана в детайли с рентгенова топография, минералният състав - с рентгенова дифракция, а елементният състав - с рентгенофлуоресцентен анализ. Резултатите от Мьосбауеровите изследвания при ниски температури на слоеве, съдържащи богати на желязо утаечни минерали, смесени с железни хидрооксиди, са показани на Фиг. 3.3.10.



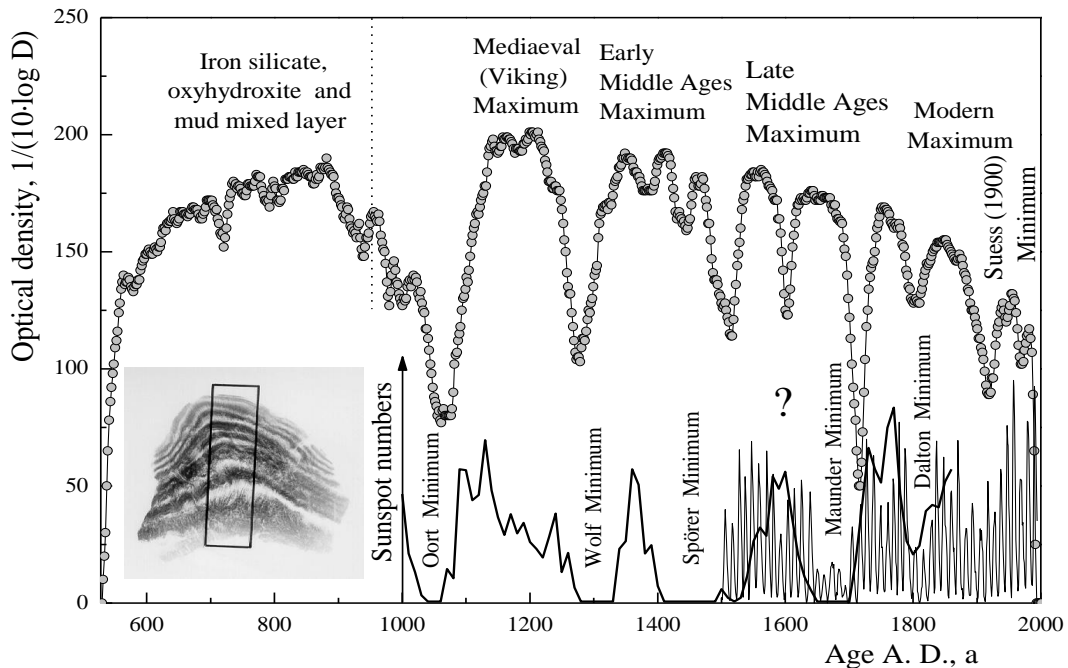
Фиг. 3.3.10. Мьосбауерови спектри, получени от богатия на желязо жълт до оранжев слой, маркиран на фотографията с правоъгълник. (a) при 77 К. Допълнително е представено разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър квадруполно разцепване ΔE_Q . (b) при 4.2 К спектърът е зееманов секстет с широки и асиметрични линии. Допълнително е представено разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър индукция на вътрешнокристалното поле H_{hf} .

Мьосбауеровите спектри са апроксимирани с разпределения по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър квадруполно разцепване ΔE_Q и индукция на вътрешнокристалното поле H_{hf} . Вероятно има три съединения, с които може да се обясни наблюдаваният спектър. Оранжево оцветеният лепидокрокит, γ -FeOОН, е често срещан в природата минерал. Акагенитът, β -FeOОН е вторият възможен минерал, който рядко се образува в природата. Възниква в богати на хлор среди, като например горещи извори. Неговото формиране следователно е много вероятно в условията на богатите на хлор хидротермални извори с океанска вода, изобилстващи в районите, свързани с оста на раздалчаване на океанските дънни плочи. Друго съединение, което е възможно да присъства, е ферихидритът. Минералът както винаги е с ниска степен на кристалност, рентгеноаморфен, финодисперсен железен хидрооксид. Температурата, при която се наблюдава магнитно подредена структура, лежи между 45 и 10 К или дори по-ниско. Мьосбауеровият спектър е с широки и асиметрични линии и може да бъде

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

апроксимиран само с разпределение по стойности на свързвания параметер магнитно поле, H_{hf} . При 4.2 К Мьосбауеровите параметри са $IS = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.02 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 40 \div 50 \text{ T}$. Вероятно и трите хидрооксида присъстват в този слой, смесени с някои силикати и утаечни минерали. Доминиращият железен хидрооксид е $\gamma\text{-FeOOH}$, който определя и жълтия до оранжев цвят на слоя.

Корелацията на кобалтовата концентрация със скоростта на нарастване на този тип седименти е използвана от Хейн [38] като метод за определяне на възрастта на манганово оксидната кора. Като резултат от това датиране е установено, че слоестата структура вероятно представя около 1000 годишен запис на хидротермалната активност. Ако на границата между жълтата, богата на желязо, силикатна основа, която съдържа също железни хидрооксиди и утаечни минерали и най-дълбоко разположения плътен слой от манганов оксид се припише възраст 1000 години, тогава би могло да се определи възрастта на всички слоеве. В хода на това изследване беше забелязана една впечатляваща особеност, слоестата структура показва някои периодичности, типични за измененията в слънчевата активност.



Фиг. 3.3.11. Резултати от денситометричното сканиране на негатива от рентгенотопографското изследване. Допълнително на фотографията е показана с правоъгълник приблизително площта, където е проведено сканирането. За сравнение с тънка непрекъсната линия е даден реда на Шове [39] като най-дългата известна серия от данни характеризираща слънчевата активност. Дебелата непрекъсната линия представя реконструкцията на слънчевата активност между 1000 и 1900 AD [40]. Тя е получена при изследването на измененията в концентрацията на ^{14}C в атмосферата (по-точно в дървесни годишни пръстени) в следствие на ефекта на екраниране на космичното лъчение от променливия интензитет на слънчевия вятър. Главните интервали на необичайно ниска и висока слънчева активност са индексирани с техните названия.

В долната част на Фиг. 3.3.11. с тънка непрекъсната линия е представен най-дългият ред, известен като ред на Шове (Shove) [39], на броя на слънчевите петна, който директно се свързва със слънчевата активност. Откроява се главният период с продължителност около 11 години. Два пъти по-дългият период с продължителност около 22 години, свързан със смяна на магнитната полярност (закон на Хейл) за

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

полярността на двойките слънчеви петна, не може да бъде добре проследен. Периодът на Глайсберг с продължителност около 100 години, който възниква след 1700 година, се наблюдава много добре. Той модулира амплитудата на 11 годишния цикъл. Между 1650 и 1715 година се наблюдава времеви интервал с необичайно ниска слънчева активност, известен под името Маундеров минимум [41]. От Стуивър (Stuiver) и Куай (Quay) [40] е направена една много интересна реконструкция на броя на слънчевите петна, която точно съвпада с изследвания времеви интервал, обхващащ последното хилядолетие. Тези резултати, представени на Фиг. 3.3.11. с плътна непрекъсната линия показват, че Маундеровият минимум е само последният от поредица подобни минимума в слънчевата активност. Други минимума с пълно отсъствие на слънчеви петна са тези на Оорт, Волф, Шпърер, малък епизод с ниска активност около 1600 година, минимумът на Далтон (Dalton) и около 1900 година, минимумът на Зюс (Suess). Всички минимума се наблюдават в слоестата структура на отложения манганов оксид. Наблюдават се и добре изразени максимуми в слънчевата активност като средно-вековен, викингов максимум, ранно средновековен, късно средновековен и модерен максимум. Може да се направи сравнение и с по-новите данни за слънчевата активност [42, 43], основаващи се на концентрацията на космогенния изотоп ^{10}Be в полярния лед за интервала между 850 година и настоящето, както и основаващи се на дендрохронологични измервания на концентрацията на космогенния изотоп ^{14}C за по-дълъг времеви интервал. Редовете дават информация за промените в слънчевата активност, като се наблюдава много добро съвпадение на основните минимума и максимуми.

Неочакван факт е наблюдавана корелация между слоестата структура на хидротермалните депозити от манганов оксид и квазипериодичните вариации в слънчевата активност. Пресметнатият коефициент на корелация между двата времеви реда е висок, 0.91 и само Маундеровият минимум не съвпада съвсем точно със съответния минимум, наблюдаван в оптичното сканиране на негатива от Фиг. 3.3.11. Едно обяснение за това несъвпадение може да бъде приетата за целия времеви интервал константна скорост на нарастване. Вариациите в интензитета на слънчевия вятър корелират с вариациите в интензитета на слънчевото греене [44]. По наше мнение с тях може да се обясни наблюдаваната връзка между слоестата структура на хидротермалните манганови оксидни депозити и слънчевата активност. Като йонизиран газ слънчевият вятър „носи“ със себе си „замразено“ магнитно поле на големи разстояния от Слънцето. Вариациите на интензитета на това поле в близост до Земята са причина за редица явления като индуцирани йоносферни токове, свиване и разтягане на земната магнитосфера, магнитни бури, които в крайна сметка променят интензитета на земното магнитно поле. Изследвания на геомагнитната активност (например $\langle aa \rangle$ индекса се прилага като ред със стогодишна продължителност, характеризиращ земната магнитна активност) показват, че земното магнитно поле търпи въздействие и забележими промени, които са в корелация със слънчевите цикли [45]. Механизмът на десипация на енергията, достигането до течното земно ядро, активирането на топлинни аномалии на границата ядро-мантия са напълно неизвестни. Може да се твърди, че в крайна сметка се променя средата около геологически активната ос на раздалечаване. Сеизмичният и хидротермален отклик променя условията, при които се формират и нарастват мангановите оксидни седименти, а следователно и тяхната структура. Определено трябва да се каже, че това спекулативно обяснение се нуждае от нови количествени резултати и допълнителни изследвания на добре датирани хидротермални депозити.

Като основен принос на работа [A19] трябва да се посочи установената корелация между слоестата структура на стратиграфските хидротермални депозити, формирани се през последните около 1000 години и слънчевата активност или по-специално с интензитета на слънчевия вятър. Подобни

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

слънчево земни връзки не са добре изучени и доказани. Необходими са по-нататъшни нови изследвания на слоестата структура на добре датирани стратиграфски манганови оксидни депозити с цел получаване на повече информация за собствените периодичности и активности на осите на раздалечаване, около които тези депозити обикновено се формират.

3.3.6. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A24]

Според астрономичната климатична теория на Миланкович има още две много дълги периодичности, първата свързана с ексцентрицитета на земната орбита e и продължителност от около 1.9 Ма и втора свързана с наклона на земната ос ε с периодичност около 1.2 Ма [31]. Тези изменения на елементите на земната орбита по механизма на Миланкович също изменят сезонното разпределение на слънчевото греене по географските ширини и както по-късите периодичности могат да предизвикат изменения в климата.

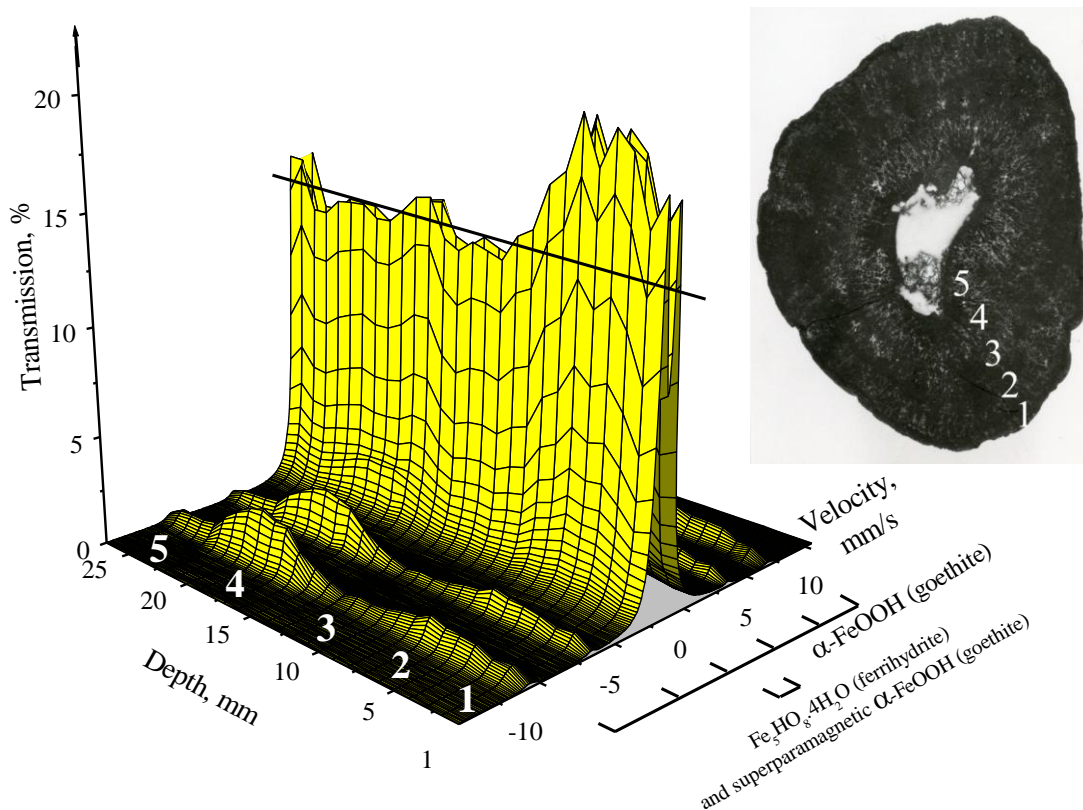
Сега е общоприето, че скоростите на нарастване на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори е много ниска: 2-3 mm/Ма за Индийския океан и вероятно 5-10 mm/Ма за Тихия океан [19, 33, 35, 36, 46, 47]. Противоположното становище, че скоростта на нарастване е голяма и хидрогенетичните геоложки формации са млади, по-рано също е обсъждано в литературата [48, 49], но не е общоприето. Процеси на рекристализация, промени след отлагането (диагенетични промени), дифузията и обмен на изотопи с океанската вода биха могли при датирането да доведат до по-малки възрасти и следователно до по-големи скорости на нарастване. Някои автори, например в [50] твърдят, че радиометричните методи не са приложими при датирането на Fe-Mn седименти.

В работа [A24] желязо съдържащите минерали в дълбоководните Fe-Mn седименти (конкреции и кори) бяха изследвани с Мьосбауерова спектроскопия при ниски температури - 77, 4.2 и 0.3 К. Получени бяха нови рентгенови топографски образи от седиментите. Основната цел беше еднозначното свързване на наблюдаваните граници в слоестата структура на Fe-Mn конкреции и кори от Тихия и Индийския океан с астрономичните данни за вариациите на параметрите на земната орбита и свързаните с тях палеоклиматични промени. По този начин става възможно извличането на възрасти за границите в слоестата структура и определяне на скоростите на нарастване на седиментите без да се използват скъпите и несигурни в този случай изотопни радиометрични методи за датиране.

Минераложкият състав на хидрогенетичните желязно манганови седименти е сложен. Основните минерали отново са вернадит, δ -MnO₂ и ферихидрит, Fe₅HO₈·4H₂O. Тези две минерални компоненти формират епитаксиално нарастващи структури, като смесването може би е дори на атомно ниво. Често присъства и гьотит, α -FeOOH, както и други минерали като кварц, плагиоклас, карбонатни флоурапатити, калцит и аморфни силикати [51].

В [A24] изследвахме и характеризирахме желязо съдържащите компоненти в Fe-Mn седименти с Мьосбауерова спектроскопия при ниски и свръхниски температури. Мьосбауеровите параметри и концентрацията на двете главни компоненти гьотит и ферихидрит бяха измервани, като пробовзимането се провеждаше със стъпка 1 mm. Един пример с хидрогенетична Fe-Mn конкреция от Тихия океан е представен на Фиг. 3.3.12.

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24



Фиг. 3.3.12. Двадесет и седем Мьосбауерови спектъра, получени при температура 77 К и стъпка от 1 mm, като дълбочината се измерва от повърхността на Fe-Mn конкреция към нейното ядро. Главните идентифицирани желязосъдържащи компоненти са α -FeOOH (гьотит) и $\text{Fe}_2\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ферихидрит), разпределени в пет слоя. Оптична фотография, показваща структурата на изследваната конкреция.

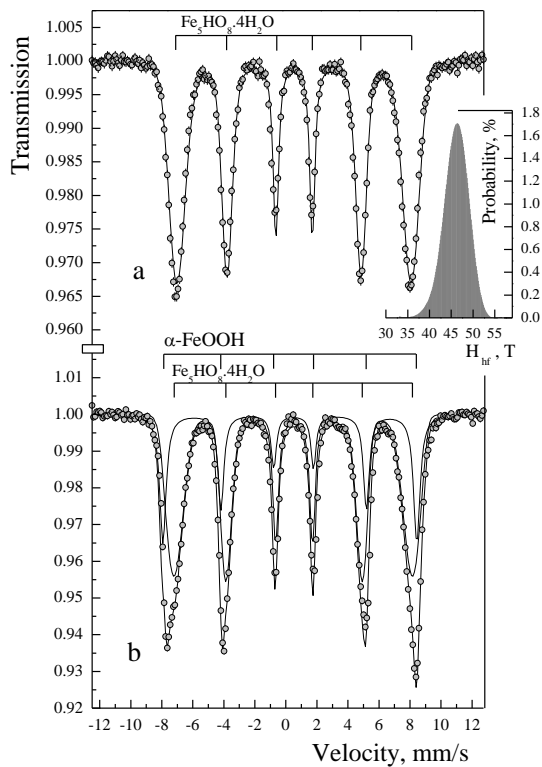
Интензитетът на гьотитовия секстет от Фиг. 3.3.12. в слой 2 видимо е по-малък от този в слой 4. Концентрациите на гьотит обаче се оказват практически равни. Това се обяснява с факта, че в слой 2 гьотитът частично е в суперпарамагнитно състояние и Мьосбауеровият му спектър е квадруполен дублет, който по параметри практически съвпада с този на ферихидрита. Очакваният интензитет на ферихидритния дублет на Фиг. 3.3.12. е показан с хоризонтална линия. Може да се направи заключението, че диаметърът на немалка част от гьотитовите частици в слой 2, проявяващи суперпарамагнитни свойства, е < 8 nm. В [A24] това твърдение е проверено с допълнително проведени измервания на избрани проби от слоевете при 4.2 К.

При температури ≤ 4.2 К вероятностите за безоткатно поглъщане (фактор на Лемб-Мьосбауер) за всички желязо съдържащи съединения се повишават до $f_{LM} > 0.9$, така площите на отделните субспектри стават пропорционални на концентрацията на съответните минерали. Концентрациите на гьотит в двете форми, с висока степен на кристалност и суперпарамагнитен, са по-високи в слоеве 4 и 2. Ако петте слоя в конкрецията на Фиг. 3.3.12. бъдат отнесени към 2.5 периода на наклона на земната ос, всеки по 1.2 Ma, то формирането на тази конкреция трябва да е започнало преди около 3 Ma BP. При една средна дебелина на Fe-Mn минерализация от 27 mm се оказва че средната скорост на нарастване е 9.0(2) mm/Ma. Тази оценка на скоростта на формиране е типична за хидрогенетични конкреции от различни райони на Тихия океан. Известно е че диагенетични процеси, протичащи след отлагането на минералите, могат да предизвикат промени към по-висока степен на кристалност на гьотита [52]. При съпоставяне с астрономичните данни ще се окаже, че слой 4 е около 1.2 Ma години по-възрастен от слой 2. С известна доза спекулация може да се твърди, че

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

вероятни диагенетични промени в него са довели до по-висока степен на кристалност и отсъствие на суперпарамагнитна компонента. Друго тривиално обяснение е, че в слой 4 просто е бил отложен гьотит с малко по-големи размери на частиците.

Ферихидритът и ферихидритоподобни желязно манганови минерализации са били вече обект на много изследвания с Мьосбауерова спектроскопия [24, 25, 26, 52]. Както споменахме в своята работа [24], Мурад отбелязва, че добро характеризирани минерали с ниска степен на кристалност от различен тип с Мьосбауерова спектроскопия е възможно само ако измерванията се провеждат при 4.2 К или при по-ниски температури. Панкурст (Pankhurst) и Полард (Pollard) при изследване с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К прибегват и до прилагане на външно магнитно поле с индукция до 9 Т, за да определят магнитните свойства на фазата с две дифракционни линии като феримагнитна, а свойствата на фазата с шест дифракционни линии като антиферромагнитна [26]. Частиците са с нанометрични размери и при стайна температура са в суперпарамагнитно състояние.



Фиг. 3.3.13. Мьосбауерови спектри на двата основни слоя на дълбоководните Fe-Mn конкреции, получени при 0.3 К. (а) слой съдържащ само ферихидрит и (b) слой съдържащ смес от ферихидрит и гьотит. Приведено е и разпределението на свръхфиното магнитно поле по стойности, получено при обработката на ферихидритния спектър.

В работа [A24] проби от двата основни слоя, които при 4.2 К са характеризирани като съдържащи чист ферихидрит и смес от гьотит и ферихидрит, бяха измерени още един път при 0.3 К, Фиг. 3.3.13. При тази много ниска температура ферихидритът продължава да показва секстетен Мьосбауеров спектър с широки линии. Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.52(1) \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.01(1) \text{ mm/s}$, и магнитно свръхфино поле, чиято пикова стойност е $H_{hf} = 46.3(1) \text{ T}$. Разпределението от Фиг. 3.3.13 а е с ширина около 6.7 Т. Мьосбауеровите параметри на гьотита са: $IS = 0.50(1) \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.22(1) \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 49.6(1) \text{ T}$.

Глобалните климатични изменения са предизвиквали драстични изменения в околната среда като формирането на гигантски ледени щитове върху континентите, силно понижаване на нивото на световния океан, възникването на нова континентална повърхност, затваряне на протоци и възникване на връзки между острови и континенти, които сега не съществуват, нова океанска и ветрова циркулация, силни процеси на

3.3. Приложения на Мъосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

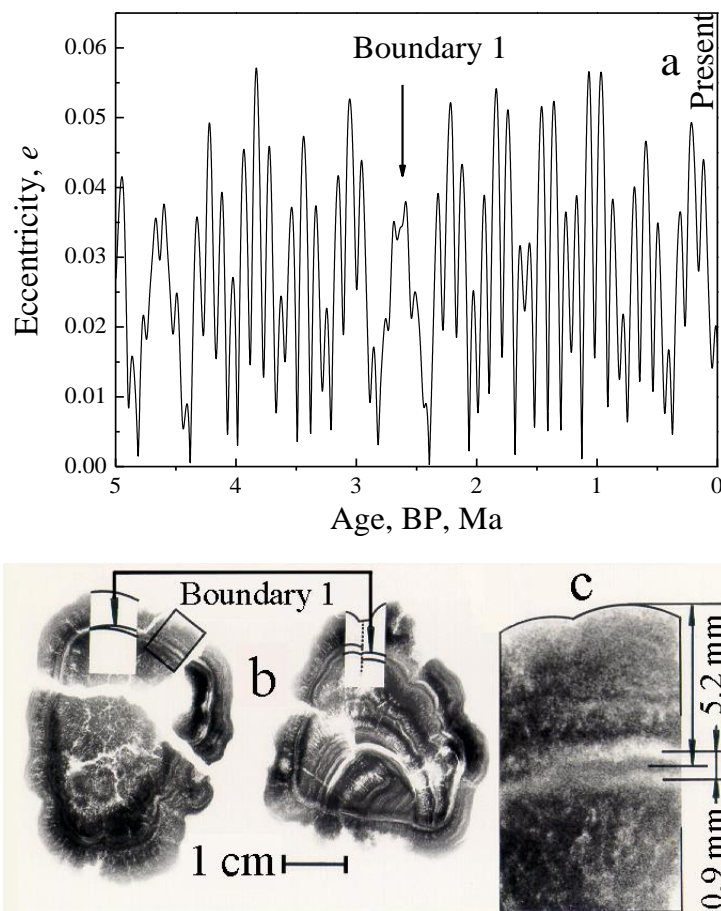
ерозия и изветряне на континентите и океанското дъно [37, 53]. Общоприето е мнението, че плътните и порьозни слоеве (последните известни и под името хиатуси) в структурата на Fe-Mn дълбоководни седименти имат първичен произход и най-общо са свързани с промени в активността на океанската дънна водна циркулация. Хиатусите в дънните седименти се приемат като най-добрия индикатор за повишена дънна активност. Големи климатични промени са възниквали в Плиоцена и Плейстоцена, като те корелират с изменения в палеоокеанската циркулация. В крайна сметка промените рефлектират и в условията на формиране и нарастване на Fe-Mn дълбоководни седименти [31, 32, 33, 47, 54, 55]. Присъствието на желязо съдържащи минерали в дълбоководните седименти налага Мъосбауеровата спектроскопия като един много перспективен метод за детайлно изследване на тяхната структура, както и възможното и свързване с квазипериодичните климатични изменения.

Приемаме, че измененията в минераложкия състав и слоестата структура на конкрециите може да се обясни с дългопериодичните вариации на ексцентрицитета e (1.9 Ma) и наклона на земната ос ε (1.2 Ma). Границите между слоевете в слоестата структура на Fe-Mn конкреции трябва да се свържат с астрономичните данни на Берже и Лутр [29] и Берже и съавтори [56], които са единствените валидни за по-дълъг (до 5 Ma BP) времеви интервал. Ще приведем още един пример с детайлното изследване на границата 1. На Фиг. 3.3.14 а са представени данните за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита. Приблизително на всеки 100 ka ексцентрицитетът взема стойност около нулата и както това вече е надеждно доказано при изследване на дънни карбонатни седименти и вариациите на изотопното отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, през късния Преистоцен са настъпвали ледникови епохи с формирането на огромни ледени щитове в северното полукълбо [37, 53, 57]. Преди около 2.6 Ma BP обаче в ексцентрицитетните вариации се забелязва интересна особеност. Практически напълно изчезва доминантната периодичност на ексцентрицитетните изменения с продължителност 100 ka, а се наблюдава периодичност с продължителност около 425 ka. След ексцентрицитетния минимум при 2.8 Ma BP (ледникова епоха) ексцентрицитетът запазва сравнително високи стойности за около 400 ka, което трябва да съответства на глобално силно и продължително затопляне последвано от нов силен и вероятно малко по-дълъг ледников период при около 2.4 Ma BP, когато ексцентрицитетът на земната орбита отново взема нулева стойност. Ако конкрециите наистина нарастват много бавно, само 2-3 mm/Ma, тогава климатични изменения, свързани с по-високи честоти и известни периодичности от 21, 41 и 100 ka, не биха могли да бъдат записани в тяхната слоеста структура. Някои единични климатични събития като обсъжданите две ледникови епохи, разделени от около 400 ka дълъг по-топъл интервал обаче, биха могли да бъдат записани в конкрециевата слоеста структура. Това предполага, че в Fe-Mn конкреции по-рано наблюдаваната граница 1 [31] трябва да се наблюдава като слой с добре изразена структура, включваща два подслоя. Двата подслоя трябва да се свържат със студените климатични интервали. Те трябва да имат порьозна структура с висока концентрация на биогенни карбонати и ниска концентрация на Fe-Mn минерализация.

В работа [A24] са представени нови рентгенови топографски образи, получени с много добра разделителна способност. Благодарение на високата разделителна способност границата 1 беше действително наблюдавана и потвърдена като съставена от два подслоя, Фиг. 3.3.14. с и d. Това потвърждава нашата интерпретация, че тя всъщност е запис на две ледникови епохи, които вероятно са продължили малко по-дълго от познатите за Четвъртичния период ледникови епизоди, разделени от дълъг, топъл климатичен интервал. Възрасти за ледниковите епохи може да бъдат извлечени от астрономичните данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита, ако тези резки граници бъдат отнесени към времената, когато ексцентрицитетът е имал

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

минимални стойности около нулата. Според астрономичните данни от Фиг. 3.3.14. а времевият интервал между двете ледникови епохи е около 425 ka. Двойната граница има средна ширина около 0.9 mm и пресметнатата скорост на нарастване на конкрециите е около 2.1(1) mm/Ma, която е типична за конкреции от Индийския океан. За сравнение в тринадесет датирани по метода ^{10}Be проби от конкреции са определени скорости на формиране между 1.5 and 3.5 mm/Ma [47]. Границата 1 лежи 5.2 mm под повърхността на конкрецията, Фиг. 3.3.14 с. Би могло да се пресметне, че топлият климатичен интервал е на възраст около 2.6(1) Ma, което е в много добро съответствие с определената от астрономичните данни възраст от 2.65 Ma BP.



Фиг. 3.3.14. (а) Данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита според Берже и Лутр [29], валидни за последните 5 Ma BP. Стрелката маркира възраст, която може да се свърже с наблюдаваната в конкрециите граница 1; (b) Рентгенов топографски образ (позитив) на около 3 mm дебели срезове на конкреции от Индийския океан. Рязка двойна граница в конкрециевата структура е указана със стрелки. Границата не е непрекъсната двойна, понеже тънките подслоеве не винаги са паралелни един на друг; (c) Избрана част, показваща границата 1 при по-голямо увеличение.

Около два и половина милиона години назад в миналото по време на първия дълъг период в ексцентрицитетните вариации за дълъг около 450 ka времеви интервал се наблюдава практически пълно изчезване на доминантния 100 ka ексцентрицитетен период. Двойната граница записана в слоестата структура на конкреции от Индийския океан показва, че когато 100 ka ексцентрицитетната периодичност отсъства, климатичната система следва следващата доминантна 425 ka ексцентрицитетна периодичност. Резултатът е в подкрепа на мнението, че главният „диригент“ на климатичните изменения е ексцентрицитетът на земната орбита [57]. През този дълъг

3.3. Приложения на Мьосбауровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

времеви интервал вместо пет ледникови епохи се наблюдават само две, разделени от дълъг топъл климатичен интервал. Потвърждава се и изводът, че вариациите на елементите на земната орбита и тяхното влияние върху слънчевото греене и климата са били важен фактор, променящ условията на нарастване и в крайна сметка са довели до формирането на специфичната слоеста структура на конкрециите.

В [A24] са представени резултати показващи, че растежът на желязно мангановите кори също много силно е повлиян от палеоклиматичните условия. В този случай са отбелязали две глобални геоложки събития, които са оказали влияние на климата: издигането на Панамския провлак, затварящ връзката между Тихия и Атлантическия океан и началото на модерната дънна, водна циркулация около 6.4 Ма ВР и залеждането на континента Антарктида протекло между 18 и 13 Ма ВР. Тези времеви маркери също могат да служат за бързо предварително самодатиране на желязно мангановите кори и определяне на скоростите на тяхното нарастване.

Основният принос на работа [A24] трябва да се свърже с доказаната връзка между слоестата структура на желязно мангановите конкреции и кори и две дългопериодични климатични изменения от 1.9 Ма на ексцентрицитета e , на земната орбита и 1.2 Ма на наклона ε , на земната ос. Определената възраст за граница 1 при това датирание е около 2.6 Ма ВР и по прост начин позволява да се определи скоростта на нарастване на тези геоложки обекти без да се прилагат скъпите изотопни, радиометрични методи за датирание. Някои глобални геоложки събития, като например издигането на Панамския провлак и началото на модерната дънна, водна циркулация, около 6.4 Ма ВР, също са записани в структурата на желязно мангановите кори. Тези времеви маркери могат да се използват за бързо и сигурно самодатиране.

Авторските публикации [A15, A18] са включени в Докторската дисертация на Виктор Гущеров [58], на когото съм научен ръководител.

Авторските публикации [A19, A24] са включени в Докторската дисертация на Красимира Чакърова-Янкова [59], на която съм научен консултант.

3.3. Цитирана литература

1. F. Stacey, S. Banerjee, *The Physical Principles of Rock Magnetism*, Development in Solid Earth Geophysics, Vol. 5, Elsevier Science, Amsterdam/London/New York, 1974.
2. D. J. Dunlop, Rep. Progr. Phys. **53**, 707 (1990).
3. Комитет по използването на атомна енергия в мирни цели, Народна Република България, Резултати от изследванията на радиационната обстановка в Н. Р. България след аварията на Чернобылската АЭС, София, 1986.
4. B. Dzienis, M. Kopcewicz, Tellus **XXV**, 213 (1973).
5. B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Tellus **30**, 562 (1978).
6. B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Hyperfine Interact. (C) **5**, 427 (2001).
7. B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, *Mössbauer, in Analytical Chemistry of Aerosols*, ed. K. R. Spurny, Lewis Publishers, Boca Raton/London/New York/Washington D.C., 185 (1999).
8. B. Kopcewicz, M. Kopcewicz, Hyperfine Interact. **139/140**, 657 (2002).
9. L. Devell, H. Tovedal, U. Bergström, A. Appelgren, J. Chyssler, L. Andersson, Nature **321**, 192 (1986).
10. G. Wiesinger, S. S. Ismail, Hyperfine Interact. **57**, 2319 (1990)
11. G. Wiesinger, S. S. Ismail, Hyperfine Interact. **66**, 203 (1991)
12. N. S. Nikolov, Meteoritika, Akademija Nauk SSSR **XXI**, 71 (1961) (in Russian).
13. N. Nikolov, A. P. Petkov, G. Dimitrov, D. Dimov, Boletín Geológico y Minero. **LXXX-IV**, 485 (1969).
14. M. Grady, Catalogue of Meteorites, Cambridge University Press, 2000.
15. Y. Zhang, J. Stevens, Y. Li, Z. Li, Hyperfine Interact. **91**, 547 (1994).
16. S. D. Forder, P. A. Bland, J. Gałazka-Friedman, M. Urbański, Z. Gontarz, M. Milczarek, N. Bakun-Czubarow, Hyperfine Interact. (C) **5**, 405 (2002).
17. J. L. Mero, *The mineral resources of the sea*, Oceanography Series 1, Elsevier, Amsterdam, 1965.
18. G. P. Glasby, *Marine manganese deposits*, Elsevier Oceanography Series 15, Elsevier, Amsterdam, 1977.
19. D. S. Cronan, *Underwater minerals*, Academic Press, London, 1982 (in Russian).

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: А6, А15, А18, А19, А24

20. H. M. Gager, *Nature* **220**, 1021 (1968).
21. C. E. Johnson, G. P. Glasby, *Nature* **222**, 376 (1969).
22. J. Oswald, *Geol. Mag.* **121**, 483 (1984).
23. R. G. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 95 (1976).
24. E. Murad, *Hyperfine. Interact.* **47-48**, 33 (1989).
25. E. Murad, U. Schwertmann, *Amer. Mineral.* **73**, 1395 (1988).
26. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *Clays and Clay Minerals* **40**, 268 (1992).
27. V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, *Phys. Chem. Minerals* **18**, 517 (1992).
28. M. Milankovich, In *Handbuch der Klimatologie*, Bd. 1, Allgemeine Klimalehre, Teil A (W. Köppen, R. Geiger, Hrsg.) Borntraeger, Berlin, 1930.
29. A. L. Berger, M. F. Loutre, *Quat. Sci. Rev.* **10**, 297 (1991).
30. A. Berger, *Rev. Geophys.* **26**, 624 (1988).
31. V. Rusanov, V. Angelov, K. Chakarova, G. Ajdanlijsky, *Naturwissenschaften* **80**, 170 (1993).
32. J. R. Hein, W. A. Bohrsen, M. S. Schulz, M. Noble, D. A. Clague, *Paleoceanography* **7**, 63 (1992).
33. M. Segl, A. Mangini, G. Bonani, H. J. Hofmann, M. Nessi, M. Suter, W. Wölfli, G. Friedrich, W. L. Plüger, A. Wiechowski, J. Beer, *Nature* **309**, 540 (1984).
34. B. L. Ingram, J. R. Hein, G. L. Farmer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1709 (1990).
35. T. L. Ku, In *Marine manganese deposits*, (G. P. Glasby, ed.) Elsevier, Amsterdam, 1977.
36. T. L. Ku, M. Kusakabe, D. E. Nelson, J. R. Southon, R. G. Korteling, J. Vogel, I. Nowikow, *Nature* **299**, 240 (1982).
37. J. Imbrie, J. D. Hays, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, J. J. Morley, N. G. Pisias, W. L. Prell, N. J. Shackleton, In: *Milankovich and climate*, Part 1, (A. L. Berger, J. Imbrie, J. Hays, G. Kukla, B. Salzman, Eds.), Reider, Dordrecht, 1984.
38. J. Hein, M. S. Schulz, J. Kang, *Marine mining* **9**, 305 (1990).
39. D. J. Shove, Preface In: *Sunspot cycles*, Shove, D. J. (Ed.), Hutchinson Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, pp. 1-28, 1983.
40. M. Stuiver, P. D. Quay, *Science* **207**, 11 (1980).
41. J. Eddy, *Science* **192**, 1189 (1976).
42. I. G. Usoskin, S. K. Solanki, M. Schüssler, K. Mursula, K. Alanko, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 211101-1 (2003).
43. S. K. Solanki, I. G. Usoskin, B. Kromer, M. Schüssler, J. Beer, *Nature* **431**, 1084 (2004).
44. P. V. Foukal, *Scientific American*, February, 26 (1990).
45. M. Lockwood, R. Stamper, M. N. Wild, *Nature* **399**, 437 (1999).
46. P. Holbach, M. Segl, D. Ruteanus, A. Mangini, *Nature* **304**, 716 (1983).
47. M. Segl, A. Mangini, G. Bonani, H. J. Hofmann, E. Morenzoni, M. Nessi, M. Suter, W. Wölfli, *Nucl. Instr. Meth.* **B5**, 359 (1984).
48. C. Lalou, E. Bricchet, *Mineral. Deposita* **11**, 267 (1976).
49. C. Lalou, E. Bricchet, P. Bonte, *Some new data on the genesis of manganese nodules*. In: *Geology and geochemistry of manganese*, Volume III, Akadémiai Kiado, Budapest, pp. 31-90, 1976.
50. S. Roy, S. Dasgupta, S. Mukhopadhyay, M. Fukuoka, *Marine Geology* **92**, 269 (1990).
51. J. R. Hein, L. A. Morgenson, D. A. Clague, R. A. Koski, *Cobalt-rich ferromanganese crusts from the exclusive economic zone of the United States and nodules from the Oceanic Pacific*. In: Scholl, D.W., Grantz, A., Vedder J. G., (Ed.) *Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series, Volume 6, Geology and resource potential of the continental margin of Western North America and adjacent ocean basins - Beaufort sea to Baja California*. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Houston, pp. 753-771, 1987.
52. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 1996.
53. J. Imbrie, K. Imbrie, *Ice ages: Solving the mystery*, Harvard University Press, Cambridge, 1986.
54. G. P. Glasby, 1986. *Geo-Marine Letters* **5**, 247 (1986).
55. R. K. Tiwari, *Nature* **327**, 219 (1987).
56. A. Berger, M. F. Loutre, J. Laskar, *Science* **255**, 560 (1992).
57. J. D. Hays, J. Imbrie, N. Shackleton, *Science* **194**, 1121 (1976).
58. В. Гущеров, Дисертация, Някои приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя, София, 2011.
59. К. Чакърова-Янкова, Дисертация, Две приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя, София, 2014.

3.3. Приложения на Мьосбауеровата спектроскопия в минералогията, изследване на околната среда и палеоклиматологията: A6, A15, A18, A19, A24

3.3. Авторски публикации

A6. **V. Rusanov**, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trautwein, Mössbauer, Magnetic, X-ray Fluorescence and Transmission Electron Microscopy Study of Natural Magnetic Materials from Speleothems: Haematite and the Morin Transition, *Hyperfine Interactions*, **128**, 353-373 (2000).

A15. **V. Rusanov**, V. Gushterov, H. Winkler, and A. X. Trautwein, Iron-containing Atmospheric Aerosols in the Chernobyl Fallout, *Hyperfine Interactions*, **166**, 625-630 (2005).

A18. **V. Rusanov**, V. Gushterov, and P. Nedialkov, Mössbauer Study of the Pavel and Gumoschnik Meteorites and some Meteorwrecks, *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, **9**, 406-408 (2007).

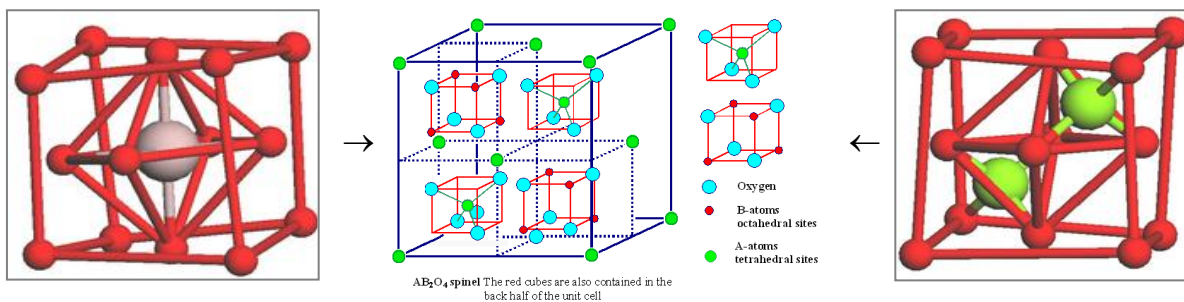
A19. **V. Rusanov**, K. Chakarova, and A. X. Trautwein, On the Possibility to use Stratabound Hydrothermal Crusts as Indicators for Local or Global Changes in the Environment, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, **70**, 285-292 (2008).

A24. K. Chakarova, **V. Rusanov**, and A. X. Trautwein, Study of deep sea Fe-Mn sediments and the possibility to use these formations as paleoclimatic indicator, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, **99**, 143-149 (2013).

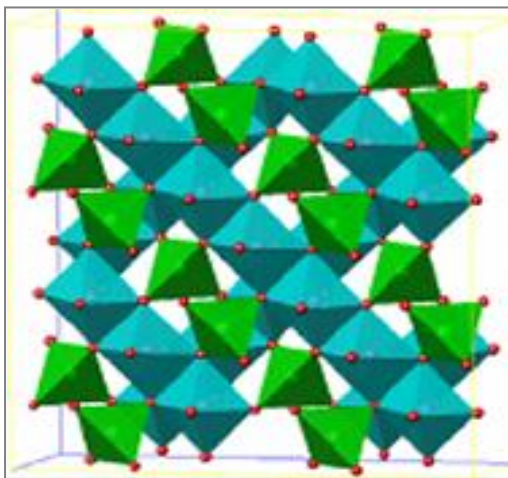
3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

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 А обикновено е двувалентен атом, например Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, а В е тривалентен атом на Fe, Al или други. В такъв случай са заети само 1/8 и 1/2 съответно от тетраедричните и октаедрични пространства. Прието е с А да се означава тетраедричната позиция, а с В октаедричната.



Фиг. 3.4.1. Схема на шпинелната структура. В центъра е показана елементарната клетка, а в ляво и дясно октаедричното и тетраедрично обкръжение.



Фиг. 3.4.2. Пространствено разпределение на тетраедричните и октаедричните позиции в шпинелната структура. Червените точки са кислородните атоми.

Съществуват два основни типа шпинели - нормални и инверсни (обърнати). При първия в тетраедричната А-позиция са разположени само двувалентни йони, а октаедричната В-позиция е запълнена само с тривалентни йони, $(\text{A}^{2+})[\text{B}^{3+}\text{B}^{3+}]_4\text{O}_4$.

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

Формулата на инверсия шпинел е $(\text{B}^{3+})[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]\text{O}_4$, т. е. половината тривалентни йони и всички двувалентни са с разменени позиции. В случай, че тази размяна е непълна, шпинелът се нарича частично инверсен. 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: $\text{IS}(\text{тетра Fe}^{3+}) < \text{IS}(\text{окта Fe}^{3+}) < \text{IS}(\text{тетра Fe}^{2+}) < \text{IS}(\text{окта Fe}^{2+})$;
- 2) квадруполно разцепване: нула при кубична симетрия; $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) < \Delta E_Q(\text{Fe}^{2+})$ за случаите на отклонения от кубичната симетрия;
- 3) магнитно поле: $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{2+}) < H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$.

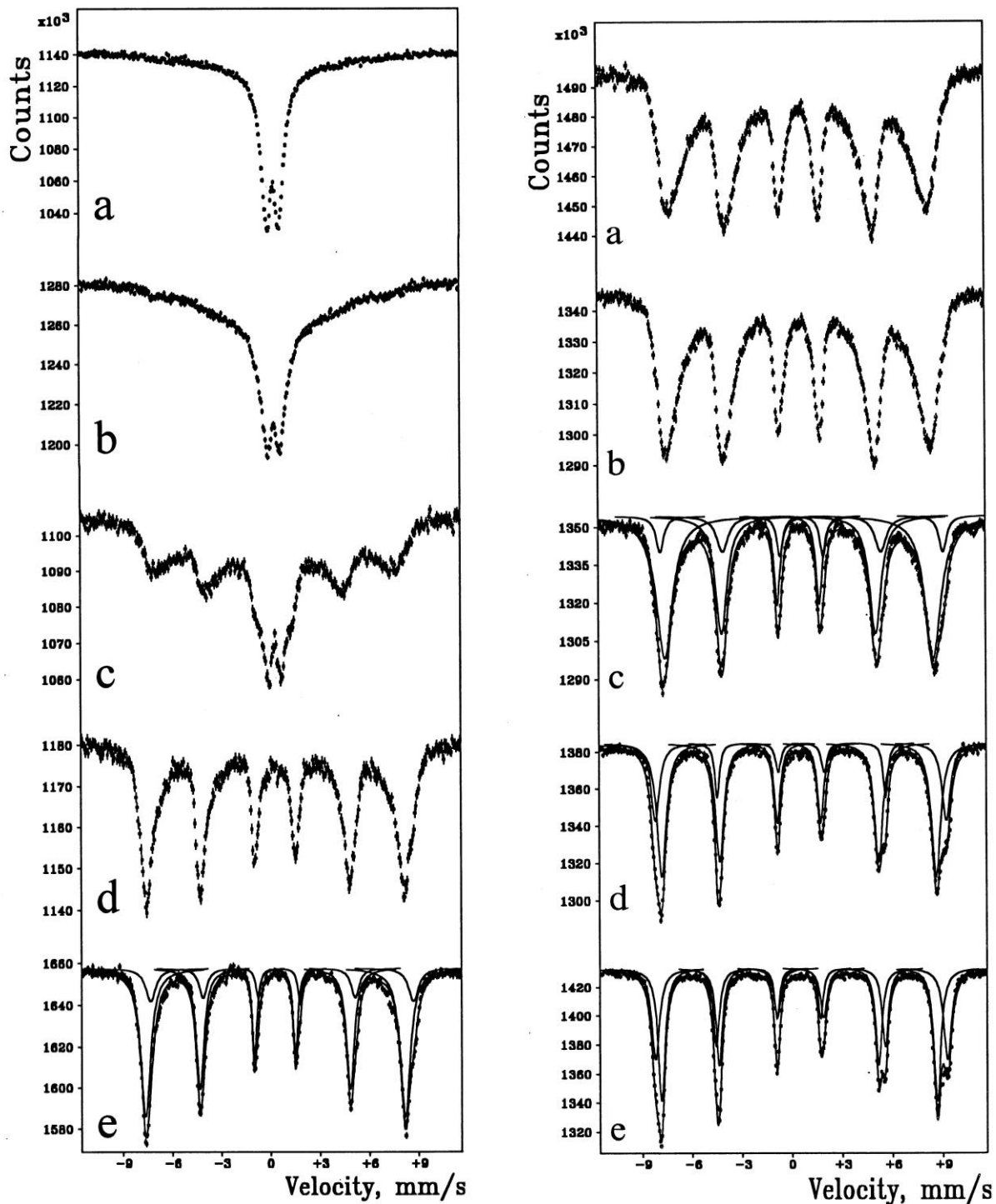
Несъмнено най-известният желязо съдържащ шпинел е магнетитът, Fe_3O_4 . Неговите свойства са обсъдени тук и подробно в обзорната част на дисертацията, страници 38-40.

3.4.1. Магнитни свойства и Мьосбауерови спектри на наноразмерни CoFe_2O_4 ферити [A1]

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 тънки слоеве са обект на интензивни изследвания. В [A1] са представени резултати от изследването на такива системи от ултрадисперсни частици с нарастващ размер, получени при смесването на кобалтово-железни карбонатни разтвори и отгрявани при различни температури.

Кобалтовите ферити CoFe_2O_3 са със структура, подобна на магнетитовата, като двукратно йонизираните атоми Fe^{2+} са заместени от Co^{2+} предимно в В позицията. Това означава структура на обърнат шпинел с обща формула $(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$. По магнитни свойства те се определят като феримагнити. Стойността на променливата x от формулата, която показва кобалтовото заместване в А позицията, 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 [1]. При стайна температура определеният по формулата на Кител (Kittel) диаметър на отделен домен е 1000 Å, а суперпарамагнитният диаметър на частиците, оценен по теорията на Неел (Neel), е 100 Å [2]. В [A1] изследваните образци са напълно характеризирани с поредица от твърдотелни изследователски методики. Тук като пример ще приведем само едно от Мьосбауеровите изследвания. Резултатите, приведени на Фиг. 3.4.3. показват Мьосбауеровите спектри, получени при стайна температура от отгритите при различни температури прахови проби. Средният размер на частиците се променя от 43 Å, Фиг. 3.4.3. а до 465 Å, Фиг. 3.4.3. е. Респективно Мьосбауеровият спектър, който за най-малките частици е суперпарамагнитен квадруполен дублет, плавно преминава към секстет с добре разделени, но широки и асиметрични линии при най-едрите частици. При температурите на кипене на течния азот всички спектри са зееманови секстети, като при по-едрите частици се наблюдават два субспектъра, свързани с магнитните подрешетки от А и В позициите.

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22



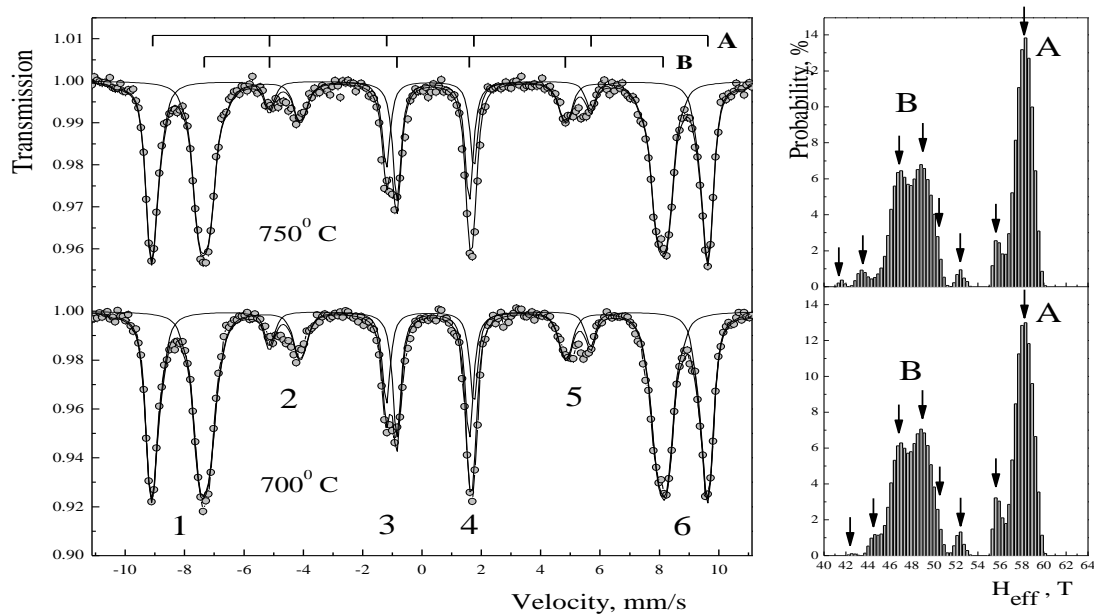
Фиг. 3.4.3. Мьосбауерови спектри от CoFe_2O_4 прахови проби, отретени при температура (a) 325 °C, (b) 345 °C, (c) 370 °C (d) 545 °C и (e) 700 °C. Спектрите вляво са получени при 300 K, а вдясно при 80 K.

Основният принос в работа [A1] трябва да се свърже с пълното характеризиране с поредица от твърдетелни изследователски методи на наноразмерни системи от частици кобалтов ферит. Размерите обхващат суперпарамагнитната област, приблизително от 5 до 50 nm. Доказано е остатъчно суперпарамагнитно влияние дори и при най-едрите изследвани частици.

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A223.4.2. Детайлно Мьосбауерово изследване на катионното разпределение в CoFe_2O_4 ферити [A22]

В тази 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, рентгено-флуоресцентни изследвания, магнитометрични измервания и електронна микроскопия. За получаване на разпределението на свръхфиното магнитно поле беше използван софтуерният пакет NORMOS.

Изследванията от [A22] в известен смисъл продължават изследванията от [A1], като отгряването се извършва при малко по-високи температури, а получените частици са с размери в субмикронната област. Описани са Мьосбауерови изследвания, проведени при 77 К, на които няма да се спираме. 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 свръхфини стойности на магнитното поле с център на MHFD разпределението около 51.9 Т за А и повече дискретни стойности с център около 54.7 Т за В позицията. На Фиг. 3.4.4. са представени част от резултатите от Мьосбауеровите изследвания при температура 4.2 К. Параметрите за отгрятите при 750 °С проби са дадени в Таблица 3.4.1.



Фиг. 3.4.4. 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 апроксимираща процедура с 80 субспектъра. Виждат се дискретните стойности за H_{eff} отговарящи на различни обкръжения на железните атоми. Линии 2 и 5 са с нулев интензитет - признак, че магнитната структура е неколинеарна.

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,

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

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.

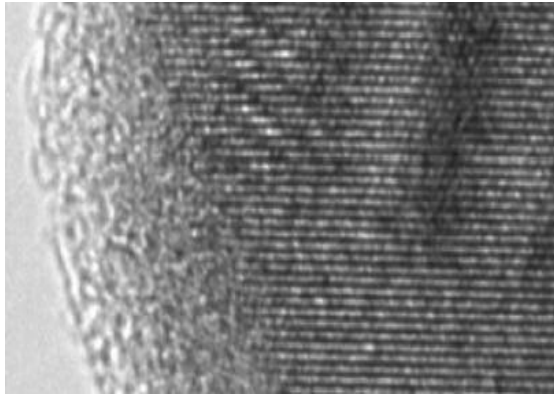
Таблица 3.4.1. Мьосбауеровите параметри на кобалтовия ферит, отпрат при 750 °C. Изомерното отместване е спрямо стандарта $\alpha\text{-Fe}$ при стайна температура. В скоби е приведена неопределеността на измервания параметър.

T [K]	IS (A)	ΔE_Q (A)	H_{hf} (A)	θ (A)	r	x
B [T]	IS [B] [mm/s]	ΔE_Q [B] [mm/s]	H_{hf} [B] [T]	θ [B] [°]		
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		

От съотношението на площите A_A и A_B , $r = A_A / A_B$ на A и B субспектрите може да бъде изчислен параметърът $x = (1-r)/(1+r)$, който показва заемането на A-позицията от Co^{2+} йони и следователно определя отклонението от идеалния инверсен шпинел. В изследваните проби получената концентрация от $x = 0.185$ е типична за кобалтовите ферити с частично инверсна шпинелна структура. Катионното разпределение е следното $(\text{Co}_{0.185}\text{Fe}_{0.815})[\text{Co}_{0.815}\text{Fe}_{1.185}]\text{O}_4$. 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 A и B позициите. 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 субспектр. 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 T) съгласно формулата $H_{hf}^2 = H_{eff}^2 + H_{ext}^2 - 2H_{eff}H_{ext} \cos \theta$, отчитайки, че гама снопът е паралелен на 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 железните йони с кобалтови в A позицията 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” [3]. Друго реалистично обяснение се дава от т. нар. “Core-shell model” [4]. 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. По-общо магнитната структура и нейните свойства могат да бъдат обяснени с наклонени магнитни структури от типа на Йофе-Кител [5].



Фиг. 3.4.5. Снимка, направена с трансмисионен електронен микроскоп, показваща структурата „core-shell”. Снимката ни беше любезно предоставена от д-р Шерелак (Šerelák) [4].

1 nm

Основавайки се на факта, че А субспектърът 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 Co^{2+} йон също може да заема А позицията. Твърди се, че броят на различните стойности на магнитното поле в В-позицията и техните относителни интензитети могат да бъдат отнесени към вероятността да има определен брой Co^{2+} йони в А-позиция, които заобикалят дадения Fe^{3+} йон в В-позицията. Използвано е обикновено биномно разпределение и са получени до 4 стойности на $H_{hf}(B)$, отнасящи се до Fe^{3+} йони в В-позиция с 0, 1, 2 и 3 съседни Co^{2+} йони от А-позиция. Това предположение е реалистично, обаче не е приложимо в случай, че в В-позицията има немагнитни атоми или ваканции.

В настоящата работата е използван модел, описан в [6] и вече прилаган в някои експериментални изследвания [7]. Реалните кобалтови ферити се описват посредством следната обща формула $(\text{Fe}_{x_1}^{3+}, \text{Co}_{x_2}^{2+}, \text{M}_{x_3}^{2+})[\text{Fe}_{y_1}^{3+}, \text{Co}_{y_2}^{2+}, \text{M}_{y_3}^{2+}]_2\text{O}_4$, където x_1, x_2, x_3 и y_1, y_2, y_3 са нормираните концентрации съответно за А и В позициите 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 ниска 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 Fe^{3+} и Co^{2+} йони 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 [6] въвежда два нови коефициента a и b за отчитане на евентуални разлики в обменните взаимодействия между различните йони в двете позиции. В модела приносят на един магнетон на Бор, μ_B , е H_0 . За да бъде отчетена разликата в абсолютните стойности за А и В позициите в H , е използван коефициентът β . Така за конкретната конфигурация стойността на H се пресмята според равенството

$$H = (5n_{a_1} + 3an_{a_2} + 0n_{a_3})H_0 - \beta(5n_{b_1} + 3an_{b_2} + 0n_{b_3})H_0. \quad (3.4.1)$$

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 А и В позициите от първата координационна сфера (най-близките съседи) на конкретния железен йон. Приносите от А и В позициите се приемат за противоположни по знак поради факта, че магнитните подрешетки са антипаралелни и вероятно не точно колинеарни. За изчисленията използвахме началните стойности $a =$

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

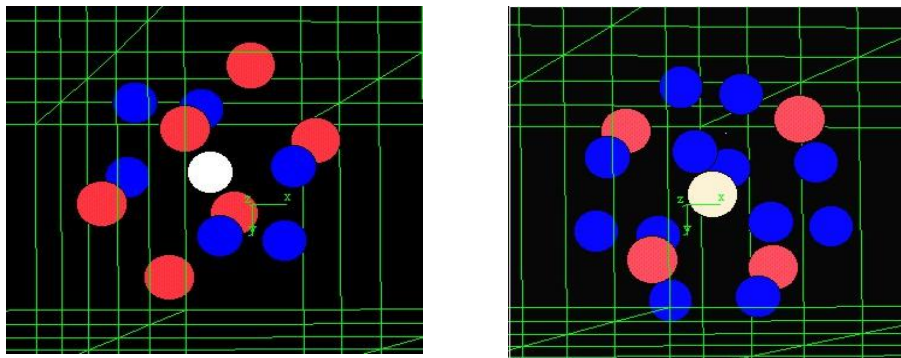
$b = 1$ и очакваната стойност $\beta = 0.3$. Например, ако трябва да бъде пресметнато MHFD разпределението за Fe^{3+} в В-позицията, знае се, че всеки Fe^{3+} йон в В-позиция има 6 най-близки съседа от тип А на разстояние 3.47 \AA ($n_{a_1} + n_{a_2} + n_{a_3} = 6$) и 6 най-близки съседа от тип В на 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 (3.4.1), 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:

$$P_B(n_{a_1}, n_{a_2}, n_{a_3}) = 6! \frac{x_1^{n_{a_1}} \cdot x_2^{n_{a_2}} \cdot x_3^{n_{a_3}}}{n_{a_1}! \cdot n_{a_2}! \cdot n_{a_3}!},$$

$$P_B(n_{b_1}, n_{b_2}, n_{b_3}) = 6! \frac{y_1^{n_{b_1}} \cdot y_2^{n_{b_2}} \cdot y_3^{n_{b_3}}}{n_{b_1}! \cdot n_{b_2}! \cdot n_{b_3}!}, \quad (3.4.2)$$

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 MHFD спектъра, е разпределението на абсолютните стойности на H и съответните вероятностни стойности за $-H$ и H трябва да се сумират. Изчисленията на MHFD разпределението за Fe^{3+} йони в А позиция 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. На Фиг. 3.4.6. е показано именно това обкръжение на железния атом (бял) в първа координационна сфера в В (ляво) и А (дясно) позицията, съответно с железни атоми от В (сини) и А (червени) позиции.



Фиг. 3.4.6. Обкръжение на железния атом (бял) в първа координационна сфера в В (ляво) и А (дясно) позицията, съответно с железни атоми от В (сини) и А (червени) позиции.

В настоящия полиномен модел се отчита приносът и на следващите съседни, за който се знае, че е много по-слаб. 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 В и А позицията достигна общ брой съответно 30 милиона и 150

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

милиарда. Пресмятането на съответната вероятност и MНFD разпределението следва описания полиномен модел (детайлно описание би било твърде обширно). Трябва да бъде уточнено, че този модел изчислява MНFD спектъра единствено ако има статистическо разпределение на катионите. Разработеният компютърен код е наличен при поискване. В Таблица 3.4.2 са дадени типът, броят и разстоянията до вторите и третите съседи.

Таблица 3.4.2. Типове, брой и разстояния в Å до първите, вторите и третите съседи за А и В позициите в CoFe_2O_4 .

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

В [A22] са приведени примери за моделно изчислени MНFD разпределения. При изчисленията използваните стойности за ваканциите в местата на катионите, заемащи както В, така и А позициите, са 5 %. На базата на голямо количество получени MНFD разпределения могат да бъдат направени следните общи заключения: 1. За двете позиции на желязния Fe^{3+} йон приносът в разпределението от В позицията е по-слаб в сравнение с този от А позицията. За Fe^{3+} в В позицията получихме $\beta \cong 0.3$ и съответно $\beta \cong 0.17$ за А позицията; 2. Изчислените MНFD 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. Дискретни стойности, по-специално при разпределението за В позициите (които са свързани с различния брой Co^{2+} съседни йони, заемащи А позиция), могат да бъдат описани в MНFD с въвеждането на стъпка от около $1.5 \div 2$ T; 5. По-близки до експерименталните разпределения се получават, ако се отчете влиянието на вторите и третите съседи. В този случай се наблюдава значително стесняване на MНFD разпределението за А позицията.

Като цяло теоретично получените MНFD разпределения не описват експериментално наблюдаваните с висока точност. Това би могло да се дължи на: 1. Кластеризация с три или четири Co^{2+} съседни йони в А позициите - конфигурации, които определят двата доминиращи пика в MНFD за В позицията, Фиг. 3.4.4.; 2. Преобладаващо заемане на някои кристалографски равнини с Co^{2+} йони и формиране на кобалтова свръх-решетка; 3. Наклонена магнитна структура, Йофе-Кител триъгълно подреждане и субмикронни повърхностни слоеве със спинов pinning ефект.

При изчисленията в модела приемаме, че Co^{2+} йони 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 [1]. С отчитането на тези ефекти 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 MНFD разпределение с дискретни стойности на свръхфиното магнитно поле. Апроксимирането на същите спектри с програмния пакет VINDA, например, води до различаващи се по гладкост (по-гладки) MНFD разпределения.

3.4. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на кобалтов ферит CoFe_2O_4 : A1, A22

Основният принос на работа [A22] трябва да се свърже с детайлното теоретично и експериментално изследване на катионното разпределение в CoFe_2O_4 ферити. При теоретичните пресмятания на разпределенията на свръхфините магнитни полета по стойности е отчетено влиянието на вторите и третите съседи. Експерименталните изследвания са проведени при 4.2 К с приложено външно магнитно поле от 7 Т. Прецизна информация за катионното разпределение и свръхфините магнитни полета може да бъде получена само при тези експериментални условия, които не са широко достъпни.

Авторската публикация [A22] е включена в Докторската дисертация на Виктор Гущеров [8], на когото съм научен ръководител.

3.4. Цитирана литература

1. G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
2. D. J. Dunlop, Phil. Mag. Ser. **19**, 239 (1969).
3. B. Hannyer, L. Presmanes, P. Tailhades, A. Pousset, ICAME-95, Conference proceedings, **50**, 295 (1996).
4. 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).
5. C. E. Johnson, J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 2266 (1996)
6. S. Nikolov, Hyperfine Interact. **54**, 627 (1990)
7. V. Rusanov, I. Mandjukov, S. Nikolov, K. Melzer, Hyperfine Interact. **54**, 695 (1990)
8. В. Гущеров, Дисертация, Някои приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя, София, 2011.

3.4. Авторски публикации

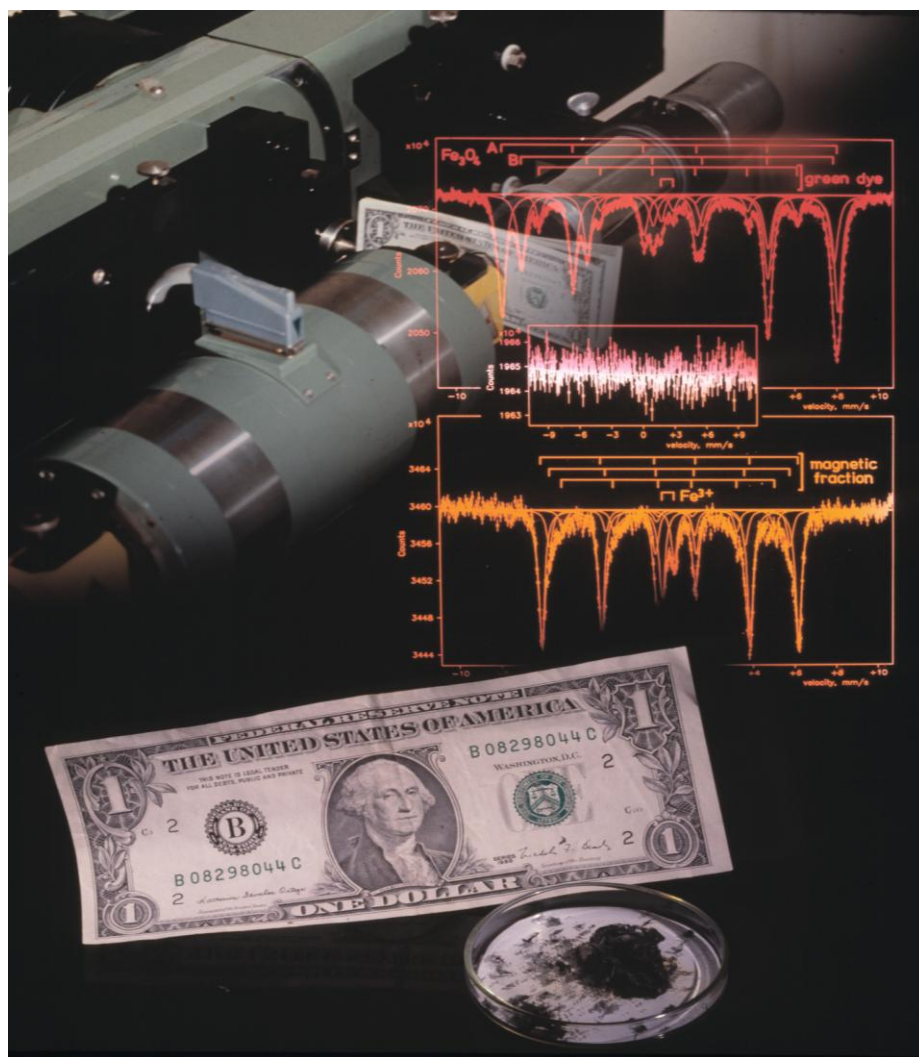
- A1. M. Grigорова, H. J. Blythe, V. Blaskov, **V. Rusanov**, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, Ll. M. Martinez, J. S. Muñoz, and M. Mikhov, Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of Nanosized CoFe_2O_4 Powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **183**, 163-172 (1998).
- A22. **V. Rusanov**, V. Gushterov, S. Nikolov, and A. X. Trautwein, Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in CoFe_2O_4 Ferrites, Hyperfine Interactions **191**, 67-74 (2009).

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

В тази част ще представим резултати, свързани с приложението на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на желязо съдържащи пигменти, използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици. Определяме тези изследвания като екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия. Първите измервания проведохме през 1991 година [1]. Бяхме инициирани от забавната и в същото време сериозна книга на Уолкър (Walker) [2] и популярната статия на Макай (Maskay) [3], които обсъждат въпроса “Защо доларовите банкноти се привличат от силни постоянни магнити?”. В тази първа работа [1] е показано, че двата основни пигмента, черен и зелен, са желязо съдържащи съединения и че дори от единична доларова банкнота може да се получи качествен Мьосбауеров спектър, Фиг. 3.5.1.

Преди да пристъпим към детайлен анализ на пигментите, искаме да отбележим, че железни оксиди, хидрооксиди и други железни съединения широко се използват като пигменти в индустрията [4]. В същото време има много малко директни Мьосбауерови изследвания на железни пигменти. Един такъв пример е работата на Кейш (Keisch), който детайлно изследва с Мьосбауерова спектроскопия желязо съдържащи пигменти, използвани в изящните изкуства [5]. В монографията [6] работата на Кейш се определя като едно от екзотичните приложения на Мьосбауеровата спектроскопия. Обръща се внимание на спецификите при великите майстори, които са толкова големи, че създават възможност Мьосбауеровата спектроскопия да се използва като метод за доказване на автентичността на творби или пък тяхното фалшифициране. Мастила и бои интензивно са изследвани с рентгенофлуоресцентен анализ. Достатъчно е да споменем работата на Куско (Kusko) и съавтори [7], в която е изследвана оригинална библия, отпечатана от Гутенберг (Gutenberg), и работата на Франкел (Frankel) и съавтори [8], в която са изследвани платна на великите майстори. Работите разкриват съответно оригинални страни, техники и секрети на първото книгопечатане и дават информация за елементния състав на боите, използвани от Гоген (Gauguin).

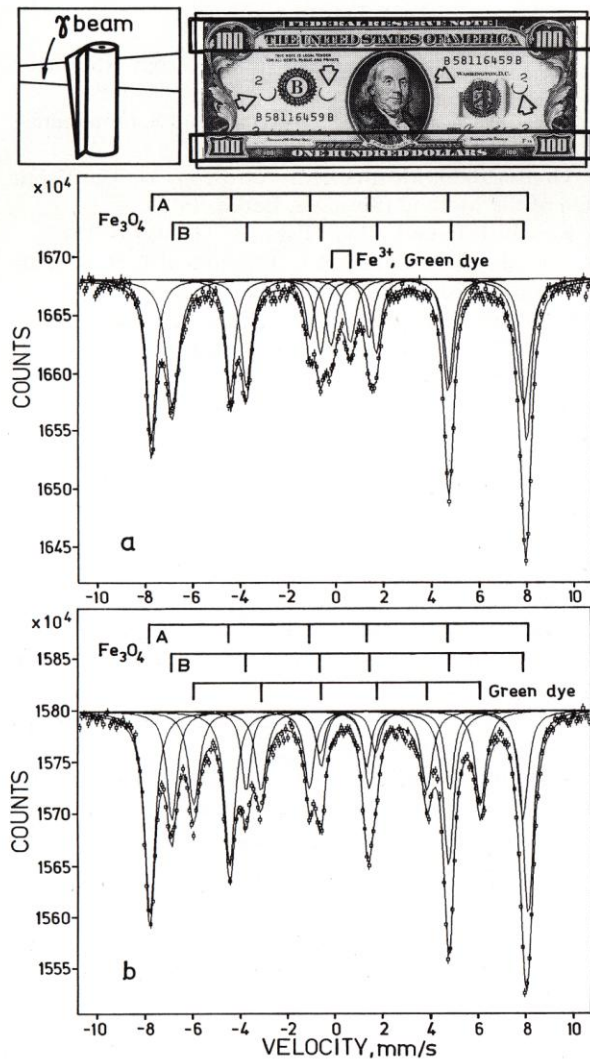
По-задълбочено свойствата на пигменти, използвани при отпечатването на важни парични единици, са изследвани в [9]. Обект на изследването са истински 1, 5, и 100 USD и 10, 20, 50 и 100 (стар и нов купюр) DM банкноти. С помощта на банковите експерти Т. Мадолев и Л. Халачева тогава от Българската външнотърговска банка стана възможно и изследването на “висококачествени” фалшиви 100 USD банкноти.



Фиг. 3.5.1. Част от Мьосбауеровия спектрометър с пачка от 10 еднодоларови банкноти, неподвижно закрепени между системата за движение на Мьосбауеровия източник (вляво) и сцинтилационния детектор (вдясно); Трите Мьосбауерови спектъра са получени както следва: (горе) от ревера на Вашингтон заради нанесеното по-голямото количество черна боя. Върху обратната страна в този участък е нанесено сравнително малко количество зелена боя. Мьосбауеров спектър (долу) получен от участък, покрит само със зелена боя и (средата) Мьосбауеров спектър, получен от хартията в участък без черна и зелена боя. Спектрите са публикувани в [1]. Снимки Б. Андреев, фотодизайн М. Маринов.

Специален интерес представлява сравняването на Мьосбауеровите спектри на единични истински и фалшиви банкноти. Най-често се фалшифицира банкнотата от 100 USD, като някои фалшификати са с “изключително високо качество”. Измерени бяха три подобни фалшификата, и спектрите им бяха сравнени с тези на истински банкноти, отпечатани в същата година. На Фиг. 3.5.2. е показан един пример. Банкнотите са подходящо прегънати и навити, както е показано на фигурата. Лъчението от Мьосбауеровия източник преминава през 56 слоя боя (черна и зелена), което позволява дори от единична банкнота да се получи качествен спектър. На фигурата върху снимка на банкнотата е показан приблизително районът, от който се получава Мьосбауеровият спектър. В него сравнително голяма площ е покрита с боя, но както ще покажат количествените оценки, абсолютната концентрация на желязо не е висока. Мьосбауеровите спектри на фалшивата банкнота от Фиг. 3.5.2 а и истинската от Фиг. 3.5.2 б се различават съществено. Измерените Мьосбауерови параметри за истински и фалшиви банкноти са обобщени в Таблица 3.5.1.

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25



Фиг. 3.5.2. (a) Мьосбауеров спектър на фалшива 100 USD банкнота; (b) Мьосбауеров спектър на истинска 100 USD банкнота, отпечатана през същата година. За получаването на спектрите банкнотите са подходящо прегънати и навити, както е показано. Районът, от който приблизително се получава спектърът, е маркиран върху fotografia на фалшивата банкнота. Стрелките маркират перфорацията, направена при унищожаването на фалшификата. Адаптирано от [9].

Може да се направи заключението, че и в двете банкноти черният пигмент е от магнетитов тип. Отношението на площите на двата секстета I_B/I_A се различава съществено. Относителният интензитет на секстета B във фалшивите банкноти е два пъти по-голям от този на истинските. Това показва, че отношението на количествата магнетит и магхемит в двата пигмента е различно. Допълнително ширината на експерименталните линии на B секстета във фалшивите банкноти е значително по-голяма от тази на истинските, което може да се обясни с по-високо съдържание на примесни атоми и ваканции в B позициите на магнетита. Електронномикроскопски наблюдения показват, че във фалшивите банкноти повърхностната плътност на Ca съдържащи частици варира силно, а магнетитовите частици имат по-големи размери от тези в истинските банкноти. Това доказва не само различия в характеристиките на пигмента, но и различия в технологията на получаването им. Като цяло количеството на желязо съдържащите пигменти в боите на фалшификатите е по-малко. Останалите Мьосбауерови параметри на черния пигмент в истинските и фалшивите банкноти не се различават съществено. Спектрите от Фиг. 3.5.2. и Таблица 3.5.1. показват съвършено различни резултати за зеленият пигмент. В истинските банкноти Мьосбауеровият му спектър е секстет, а във фалшивите - симетричен квадруполен дублет.

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

Таблица 3.5.1. Обобщени данни за Мьосбауеровите параметри на пигментите от истински и фалшиви 100 USD банкноти. IS - изомерно отместване спрямо източника $^{57}\text{Co}[\text{Pd}]$; ΔE_Q - квадруполно разцепване; Γ_{exp} - експериментална ширина на първата линията на сектета или дублета; H_{eff} - ефективно магнитно поле в размера на желязното ядро; I_B/I_A - отношение на площите на първите линии на А и В секстетите на магнетит, Fe_3O_4 . Неопределеностите за IS, ΔE_Q , и Γ_{exp} са ± 0.01 mm/s, а за H_{eff} ± 1 kOe. Адаптирано от [9].

100 USD проби	Спектър	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Γ_{exp} [mm/s]	H_{eff} [kOe]	I_B/I_A
Фалшиви	Черна боя					
	Fe_3O_4 , А	0.12	0.00	0.46	489	1.08 \pm 0.02
	Fe_3O_4 , В	0.49	0.00	0.64	458	
Зелена боя	0.17	0.81	0.52	–		
Истински	Черна боя					
	Fe_3O_4 , А	0.15	0.00	0.52	493	0.54 \pm 0.02
	Fe_3O_4 , В	0.50	0.01	0.51	458	
Зелена боя	0.20	-0.28	0.56	375		

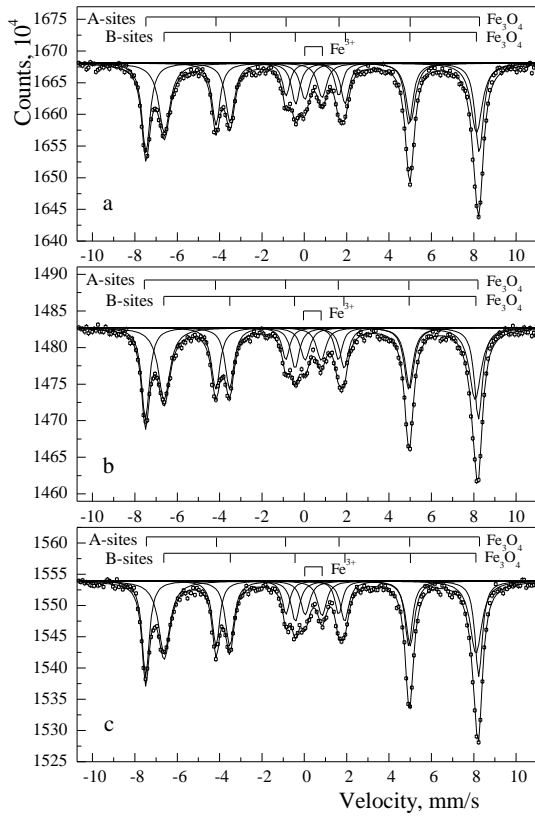
Забележка: Тук за индукцията на свръхфиното магнитно поле H_{hf} е прието означението H_{eff} , като стойностите са приведени в kOe, 10^4 Oe = 1 T. За да се получи стойността на IS спрямо стандарта $\alpha\text{-Fe}$, към табличните стойности за IS трябва да се прибави 0.17 mm/s.

3.5.1. Мьосбауерови спектроскопични изследвания на свойствата и стабилността на пигменти, използвани при отпечатването на доларови банкноти [A12]

Обърнахме особено внимание на работата [9], която се явява много важна за провеждането на следващата поредица от измервания, публикувани в [A12]. В [9] също са характеризирани двата основни пигмента и е показано, че от единични банкноти може да се получат качествени Мьосбауерови спектри. Показани са и различията между Мьосбауеровите спектри на истински и фалшиви банкноти, Фиг. 3.5.2. и Таблица 3.5.1. Проблемът за идентифицирането на фалшификати се оказва много сложен. Още първите измервания дадоха изненадващи резултати. В истинските банкноти черният пигмент е от магнетитов тип и притежава стабилни свойства. Интензитетите на двата сектета са в отношение $I_B/I_A \cong 1:2$, понеже както по-рано беше показано, пигментът е смес от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 или просто нестехиометричен магнетит [9]. Зеленият пигмент е представен с два субспектъра: земанов секстет с широки и леко асиметрични линии и симетричен квадруполен дублет на Fe^{3+} -съдържащо съединение. В различните банкноти интензитетите на тези субспектри варират много силно. Секстетният субспектър на зелената боя е с най-силно променящ се интензитет от практически нула до субспектъра с най-голям интензитет в Мьосбауеровия спектър. За нас беше много изненадващо да установим, че зеленият пигмент показва толкова нестабилни свойства. В същото време спектрите на различни фалшификати изглеждаха практически еднакви. Един пример е представен на Фиг. 3.5.3. и Фиг. 3.5.4.

Наистина разликите между Мьосбауеровите спектри на истински и фалшиви банкноти са големи, но сериозното изследване изисква да се провери стабилността на свойствата на пигментите, използвани при отпечатването на истинските банкноти. Едно задължително условие е в различните емисии по години свойствата и стабилността на използваните пигменти да остава непроменена. Както ще покажат изследванията [A12], зеления пигмент има крайно нестабилни свойства.

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25



Фиг. 3.5.3. Мьосбауерови спектри, получени при стайна температура от три фалшиви 100 USD банкноти (стар купюр). За тях е известно, че идват от един и същ източник, показват практически еднакви спектри въпреки, че имат различни номера и година на емисия [A12].



Фиг. 3.5.4. Фотографии на трите фалшификата от Фиг. 3.5.3., изследвани с Мьосбауерова спектроскопия. Добре се вижда перфорацията, направена при унищожаването на фалшификатите.

Известен факт е че Бюрото за гравирание и отпечатване на доларовите банкноти във Вашингтон (Bureau of Engraving and Printing, BEP, Washington DC) е оторизирало различни производители на пигменти и различни федерални банки да произвеждат боите и да отпечатват доларови банкноти [10], което може да бъде причина за

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

наблюдаване на различия в свойствата им, особено когато се използва високо-чувствителен метод за тяхното изследване като Мьосбауерова спектроскопия.

Основната цел и принос на нашата работа [A12] е с помощта на Мьосбауеровата спектроскопия да се проведе един тест на стабилността и свойствата на пигментите, използвани при отпечатването на банкноти от 100 USD, емитирани от различни банки през различни години. Проведено е и едно по-детайлно изследване на свойствата на зеления пигмент, чийто химически състав в изследването [9] не беше изяснен докрай. Две групи от “висококачествени” фалшификати също бяха тествани с Мьосбауерова спектроскопия, а получените Мьосбауерови параметри - сравнени с тези на истинските банкноти. Фалшивите банкноти са от новия и стария купюр (старият е все още в обръщение) и имат различни номера и година на емисия. Надеждното идентифициране на разлики и прилики ще позволи да се отхвърли или потвърди предположението, че източникът на разпространение на фалшификатите е един и същ.

3.5.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшифицирани банкнотни пигменти [A20]

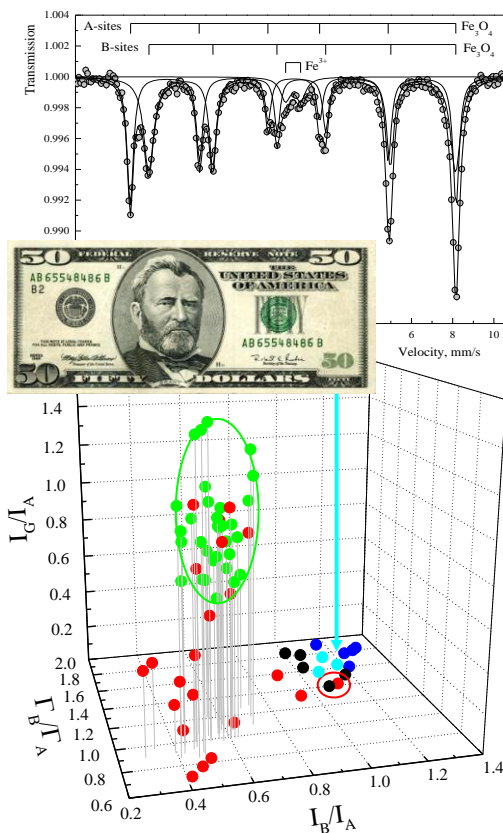
За да се избегнат бъдещи проблеми с фалшифицирането, ВЕР пуска в обръщение през 1996 година и след това колосално количество 100 USD доларови банкноти с нов дизайн. Въведени са нови подобрени мерки за сигурност в хартията като метална нишка, цветни влакна, воден знак и др. Решено е да се заменят колкото е възможно по-бързо старият дизайн на 100 USD банкнота и другите купюри емисии до 1993 година с новия дизайн [11]. Въпреки, че новият дизайн е доста по-съвършен и той веднага беше фалшифициран. Някои автори и търговски фирми твърдят, че техните апарати могат да детектират магнитните свойства на много малка площ от банкнотата. Например, твърди се че може да бъде детектиран магнетизмът на точката в буквата *i* в подписа на американски долари [12] и че това може да се използва като тест за автентичност на банкнотата при приемането и от касовия апарат. Някои “висококачествени” фалшификати обаче са отпечатани с магнетитова, Fe_3O_4 черна боя и с желязо съдържаща зелена боя на обратната страна на банкнотата и по тази причина преминават през магнитния тест.

В работа [A20] ние представяме някои от старите резултати, за да покажем отново разликата между истинските и фалшивите пигменти. Разбира се има много некачествени фалшификати, отпечатани с обикновена въглеродна черна боя, ($\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), но тези банкноти не са обект на нашите изследвания, понеже се различават съществено от истинските, което ги прави лесни за откриване. В работа [A20] сме обобщили данните за Мьосбауеровите параметри на пигментите, използвани за отпечатването на истински и фалшиви доларови банкноти. Изследвани са новопоявилите се фалшификати на 50 USD банкнота нов купюр. Проведохме и някои първи измервания на пигменти, използвани за отпечатването на EURO банкнотите.

Един пример с новопоявилите се фалшификат на 50 USD банкнота и обобщени данни за всички изследвани банкноти е представен на Фиг. 3.5.5. [A20]. При важни пигменти, използвани за специфични цели, възпроизводството на свойствата трябва да бъде максимално затруднено. Нашите систематични изследвания на истински банкноти от различни емисии показваха, че свойствата на черния пигмент (като смес от два желязни оксида: магнетит Fe_3O_4 и магхемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или стехиометричността на магнетита са стабилни и неизменящи се с времето. Интензитетите на субспектрите на зеления пигмент като земанов секстет и квадруполен дублет, Фиг. 3.5.5., варират много силно от практически нулев интензитет до доминантен субспектр [A12]. Големите вариации в химическия състав на зеления пигмент са смущаващи и трудни за обяснение. В публикацията на Хал (Hall) и Чамблис (Chambliss) [13] зеленият пигмент

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

е индексиран като Pigment green 15, известен също под името хромово зелено $\text{PbSO}_4 \cdot x\text{PbCrO}_4 \cdot y\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Авторите твърдят обаче, че ВЕР е провеждало много експерименти и замени на зеления пигмент. По здравословни причини съдържащият олово, PbSO_4 пигмент е бил заменен с друг. Оловният хромен оксид, който вероятно частично е субституиран с желязо (той вероятно дава секстетния субспектр), е бил заменен с химически чисто хромово зелено, Cr_2O_3 утаено върху BaSO_4 . Нискокачественото и светлинно нестабилно желязно синьо под формата на Пруско синьо, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (квадруполният дублет в спектъра) е бил заменен с друг пигмент, който не съдържа желязо, но е стабилен под действие на светлина. Тези съществени промени в химическия състав са причината, поради която понякога зеemannовият секстетен субспектр или квадратполният дублет, а понякога и двата, отсъстват от Мьосбауеровия спектър. В много случаи, както показахме в [A12], Мьосбауеровият спектър на истински банкноти е визуално близък до този на фалшификатите.



Фиг. 3.5.5. (горе) Мьосбауеров спектър получен, при стайна температура от единична фалшива 50 USD банкнота; (срета) Фотография на 50 USD фалшива банкнота нов купюр, от която е получен спектърът; (долу) Разпределение на Мьосбауеровите параметри на всички измерени банкноти в координатна система с оси - отношенията на Мьосбауерови параметри, показали най-големи дисперсии на разпределенията: отношението на площите на първите линии на секстетите от В и А позициите на магнетита I_B/I_A ; отношението на площите на първите линии на секстета на зелената боя и на секстета от А позицията на магнетита I_G/I_A ; и отношението на експерименталните ширини на първите линии на секстетите на В и А позициите в магнетита Γ_B/Γ_A . Червените точки - истински 100 USD емисии между 1934 и 1993 (без емисията от 1990), зелени точки - истински 100 USD емисия от 1990, със зелена линия е маркирана границата на извадката емисия 1990. Черни точки - фалшиви 100 USD банкноти стар купюр, сини точки - фалшиви 100 USD банкноти нов купюр. Цианови точки - фалшиви 50 USD банкноти нов купюр. Случай на истинска и фалшива банкнота с много близки параметри е маркиран с червена линия [A20].

Нестабилността в свойствата на зеления пигмент е най-вероятната причина за фалшифицирането на новата банкнота от 50 USD. През последните десет години този "висококачествен" фалшификат се разпространи широко. Банковите експерти съобщават също за друг широко разпространен "висококачествен" фалшификат на новата 20 USD банкнота. В работа [A20] ние представяме и дискутираме Мьосбауерови спектри на "новия" 50 USD фалшификат. Черният пигмент отново е от магнетитов тип с отношение $I_B/I_A \cong 1.2$, много близко до това на фалшивите 100 USD банкноти. Мьосбауеровият спектър на зеления пигмент не съдържа зеemannов секстет (Фиг. 3.5.5. горе), а като цяло спектърът е подобен на този от Фиг. 3.5.2. а. или тези от Фиг. 3.5.3. Обобщени резултати за всички измерени 54 истински и 13 фалшиви банкноти са представени на Фиг. 3.5.5. долу. Налагат се няколко важни заключения: (1) Както вече

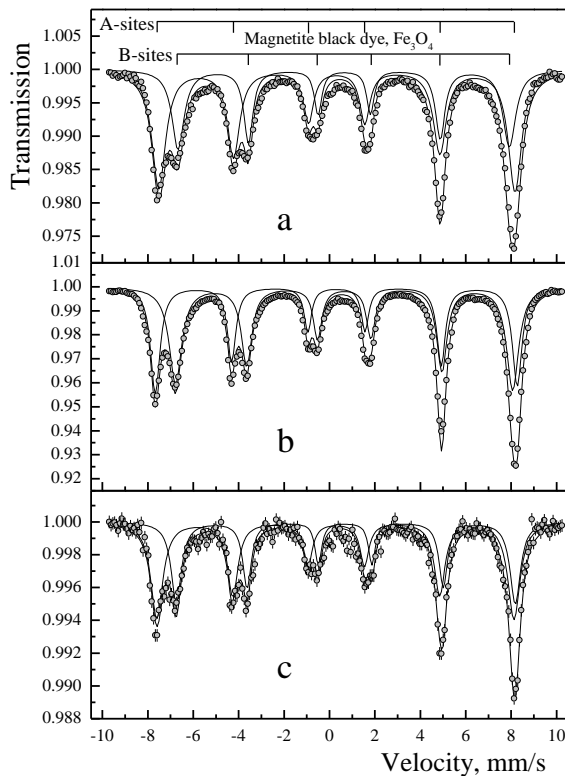
3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

многократно споменавахме, свойствата на зеления пигмент са нестабилни. Разпределенията на параметрите са с голяма дисперсия (червените и зелени точки на Фиг. 3.5.5.) и параметрите на осем от измерените истински банкноти лежат в хоризонталната равнина, което означава нулев интензитет на зеemanовия секстет на зелената боя. Три от тях са с параметри много близки до тези на фалшификатите, а за една от тях параметрите практически съвпадат с тези на фалшификатите; (2) Емисията от 1990 (може би и другите след нея) имат по-добре съвпадащи и по-стабилни свойства на зеления пигмент. Това показва, че за тази емисия (зелените точки на Фиг. 3.5.5.) са взети допълнителни мерки за подобряване на стабилността в свойствата на пигментите; (3) Всички фалшиви банкноти (пет 100 USD банкноти стар купюр, пет 100 USD банкноти нов купюр и три 50 USD банкноти нов купюр) са силно групирани и показват параметри, лежащи в интервалите: $1.0 \leq I_B/I_A \leq 1.3$, $1.4 \leq \Gamma_B/\Gamma_A \leq 1.9$ и $I_G/I_A = 0$. Някои параметри като експерименталната ширина на линията, Γ_{exp} на магнетитовия В секстет и неговия относителен интензитет, I_{rel} , отсъствието на секстета на зелената боя, който никога не се наблюдава във фалшификатите и новите стойности на дублета на зелената боя позволяват еднозначно отделяне на фалшифицираните банкноти от оригиналните. От друга страна измерените параметри на фалшификатите: 100 USD пет стари купюри, пет 100 USD и три 50 USD нови купюри са с много близки стойности, което ги групира силно на тримерната Фиг. 3.5.5. долу.

Основен принос на работа [A20] са Мьосбауеровите изследвания на пигментите, използвани при отпечатването на тринадесет фалшиви банкноти от различни стари и нови купюри, които показват, че пигментите имат изненадващо стабилни и еднакви характеристики. Това е един допълнителен аргумент, че ако не фалшификатите, то като минимум боите (пигментите) имат общ източник или са били синтезирани с едни и същи компоненти и по една и съща технология. Възможно е наблюдаваните специфики в свойствата на фалшифицираните доларови пигменти да са типични само за региона на югоизточна Европа, понеже фалшивите банкноти са събрани именно там.

3.5.3. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания със синхротронно възбуждане на истински и фалшифицирани банкнотни пигменти [A25]

Ново изследване, проведено с черни бои, използвани в изящните изкуства, показва колко са големи криминологичните възможности на Мьосбауеровата спектроскопия [A25]. В известен смисъл то е закъсняло и може би е трябвало да бъде проведено като първо. Изследвахме три черни маслени бои, използвани в изящните изкуства. Боите са произведени от различни фирми и са избрани случайно. Получените при стайна температура Мьосбауерови спектри, Фиг. 3.5.6. са типични за магнетит и са апроксимирани с два секстета - по един за тетраедрично координираните А места и октаедричните В места. Наблюдават се малки разлики в Мьосбауеровите параметри изомерно отместване IS, квадруполно разцепване ΔE_Q и зеemanово свръхфино магнитно поле H_{hf} , които няма да бъдат обсъждани. Големи разлики се наблюдават в стойностите на експерименталните ширини на линиите Γ_{exp} на двата секстета и техните относителни интензитети I_A и I_B . Например на спектъра от Фиг. 3.5.6. а, $I_A \cong 62(1) \%$ и $I_B \cong 38(1) \%$, докато за този от Фиг. 3.5.6. б относителните интензитети са обърнати, $I_A \cong 40(1) \%$ и $I_B \cong 60(1) \%$. Спектрите са получени от проби с приблизително една и съща повърхностна плътност на боята от около 100 mg/cm^2 . Оценките по площите на линиите на субспектрите А и В показват обаче силно различаващи се концентрации на магнетит. Например за спектрите от Фиг. 3.5.6. б и с концентрациите се различават осем пъти.

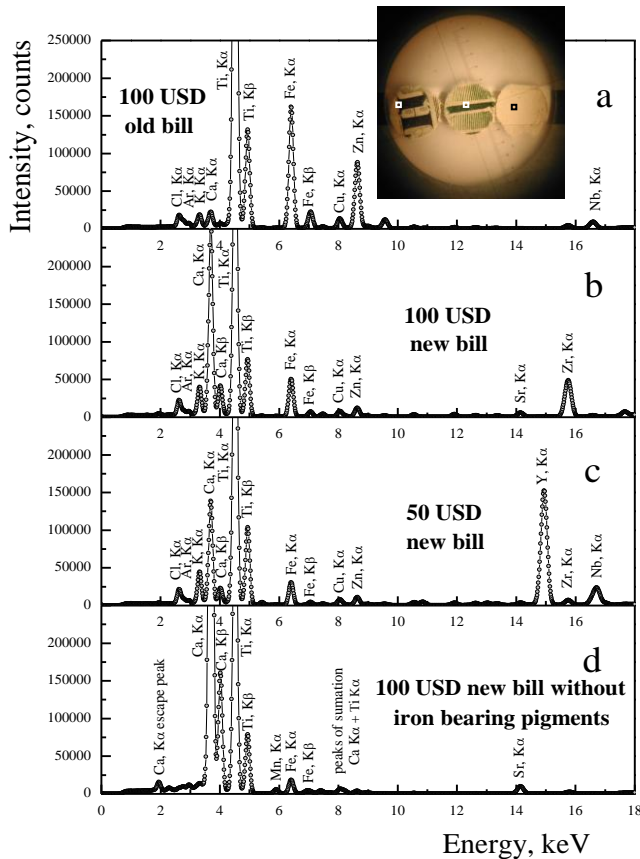


Фиг. 3.5.6. Мьосбауерови спектри, получени при стайна температура от магнетитови пигменти, използвани в изящните изкуства, произведени от различни фирми: (a) Aratcolours, Classic, Made in Bulgaria; (b) Schmincke, Norma, Finest artists' oil-colour, Made in Germany; (c) SOLO Goya by C. Kreul, Made in Germany [A25].

Банковите експерти [14] често ни обръщаха внимание, че хартията, използвана при отпечатването на фалшивите USD банкноти, трябва да бъде по-подробно изследвана. Мьосбауеровата спектроскопия обаче не е подходящият метод за нейното изследване поради много ниското съдържание на желязо в тази специална хартия [1, 9]. Нова възможност разкриват EDXRF анализите със синхротронно възбуждане на характеристикното рентгеново лъчение. Те са много бързи, имат високо качество, висока статистика и разделителна способност по енергии и са практически безфоновни. Във фалшивата доларова хартия Ca и Ti се идентифицират като главни елементи, влизащи в състава на пълнители или избелващи компоненти, вероятно под формата на съединенията TiO_2 и $CaCO_3$. Допълнително идентифицираме изоморфни микропримеси от Sr, Y, Zr и Nb, химически елементи от пети период на Менделеевата таблица, Фиг. 3.5.7. Хартията, използвана при фалшифицирането на стария купюр на 100 USD банкноти, съдържа като избелващ агент и пълнител основно TiO_2 (Fig. 3.5.7 a), което е типично за производството на висококачествената хартия. Не може да се изключи присъствието и на малки количества избелваща компонента от ZnO_2 (известен също с техническото си име цинково бяло, Zinkweiss), включен допълнително в пълнителя. Наблюдаваната сравнително висока концентрация на Fe беше неочаквана и може да се обясни вероятно с повърхностно замърсяване на банкнотите с пигмент от черната боя при тяхното триене една в друга. Всички други елементи имат много ниски концентрации. Хартията на фалшивите 100 USD банкноти нов купюр и от новия купюр на 50 USD банкноти съдържа смес от TiO_2 и $CaCO_3$ в специфични отношения, Фиг. 3.5.7 b и c. На Фиг. 3.5.7 d е представен резултатът от изследването на хартията, използвана при отпечатването на прости фалшификати без желязо съдържащи бои. Тук с високо съдържание е само Ca. Във всяка отделна група хартия се съдържат специфични елементи в ниски и следови концентрации, които най-вероятно са включени като примеси в състава на TiO_2 . Във втората група присъстват Sr и Zr, Фиг. 3.5.7 b. В третата група присъстват Y, Zr и Nb, Фиг. 3.5.7 c. В последната група, Фиг.

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

3.5.7 d, хартията съдържа химически чисти TiO_2 и CaCO_3 практически без примеси. При отпечатването на тази група от фалшификати е използвана просто ксероксна хартия. Във всички EDXRF спектри се детектират микро примеси от Cu и Zn. Тези сигнали обаче са артефакт и вероятно идват от голямото количество месингови конструкционни елементи на експерименталната установка.



Фиг. 3.5.7. Рентгенофлуоресцентни анализи на хартия, използвана при отпечатването на различни групи фалшиви USD банкноти. Фотографията показва проби от банкнотата с диаметър 6 mm, взети с обикновен перфоратор. Квадратчетата маркират изследваните площи от 0.5×0.5 mm, покрити само с един вид боя (черна или зелена) или само хартия [A25].

Хартията или повърхности, покрити само с един вид боя (черна или зелена), притежават специфичен елементен състав, който е приблизително еднакъв за всяка група от фалшиви банкноти. Резултатите от това изследване ни карат да направим заключението, че за фалшифициране на всеки отделен купюр е използвано ново руло хартия със специфичен състав на микропримесите.

Основният принос на работа [A25] се свързва с доказването на големите криминологични възможности на Мьосбауеровата спектроскопия като метод и в комбинация с други методи в съдебното разследване, които с лекота могат да се приложат и да бъдат разширени не само в екзотичния пример с фалшифицирането на важни парични единици, но и например в изящните изкуства, археологията, автомобилно- и самолетостроенето.

Авторските публикации [A12, A20, A25] са включени в Докторската дисертация на Красимира Чакърова-Янкова [15], на която съм научен консултант.

3.5. Цитирана литература

1. V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, *Nature* **353**, 241 (1991).
2. J. Walker, *The Flying Circus of Physics*, Wiley, New York, 1977.
3. R. S. Mackay, *Am. J. Phys.* **28**, 678 (1960).
4. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 1996.
5. B. Keisch, *J. Phys. Colloq. (Paris)* **35**, C6-151 (1974).

3.5. Някои екзотични приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A12, A20, A25

6. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect* (Topics in Current Physics Series; 25), Springer Verlag (1981).
7. B. H. Kusko, T. A. Cahill, R. A. Eldred, R. N. Schwab, *Nucl. Instr. Meth.* **B3**, 689 (1984).
8. R. Frankel, *Isotop. Radiat. Technol.* **8**, 65 (1970).
9. V. Rusanov, V. Angelov, Ts. Tsacheva, S. Ormandjiev, *Nucl. Instrum. Meth.* **B73**, 417 (1993).
10. R. G. Stone, Department of the Treasury, Bureau of Engraving and Printing, personal communication, 1993.
11. C. R. Chambliss, *US Paper Money Guide and Handbook*, Port Clinton, Ohio: BNR Press, 1999.
12. C. E. Johnson, *J. Phys. D; Appl. Phys.* **29**, 2266 (1996).
13. G. S. Hall, C. R. Chambliss, *Applied Spectroscopy*, **58**, 1334 (2004).
14. Т. Мадолев, частно съобщение, 2008.
15. К. Чакърова-Янкова, Дисертация, *Две приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя*, София, 2014.

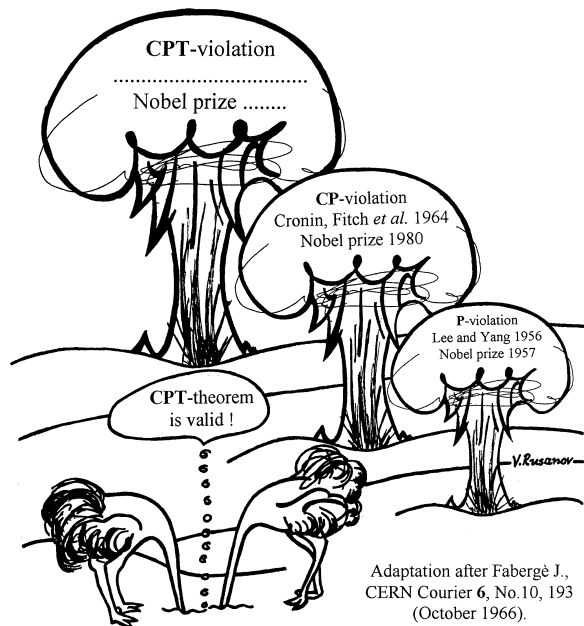
3.5. Авторски публикации

- A12. **V. Rusanov**, K. Chakarova, and T. Madolev, *Mössbauer Spectroscopy Investigation of the Properties and Stability of Dollar Bank Note Pigments*, *Applied Spectroscopy*, **56**, 1228-1236 (2002).
- A20. **V. Rusanov**, K. Chakarova, H. Winkler, and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments*, *Dyes and Pigments*, **81**, 254-258 (2009).
- A25. K. Chakarova, **V. Rusanov**, S. Georgiev, L. H. Böttger, K. Appel, and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements with Excitation by Synchrotron Radiation of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments*, *Journal of Forensic Sciences*, submitted for publication.

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: А8, А23

3.6.1. Може ли да се индуцира електричен диполен момент у фотона [А8]

Няма фундаментално физични ограничения забраняващи съществуването на статични електрични диполни моменти (ЕДМ) на елементарните частици. Напротив, откриването на нарушението на комбинирана четност CP в процесите на разпадане на дългоживеещия K_L^0 -мезон [1] предполага (ако не общо, то поне при тези процеси) нарушаване на времевата T инвариантност, ако искаме да запазим CPT теоремата като фундаментален природен закон [2]. Ландау [3] пръв отбелязва, че експерименталната проверка на съществуването на статични ЕДМ при елементарните частици би било силно директно доказателство за нарушаване на T инвариантността и ново потвърждение за валидността на CPT теоремата. Модерната теория предполага съществуването на ЕДМ за всички частици (също и за неутрино частиците и фотона) в границите от 10^{-22} до 10^{-32} $e\cdot cm$ [4]. Най-често се обсъжда съществуването на ЕДМ на протона и неутрона [4, 5]. Когато беше написана работата [А8], определената горна граница за статичния ЕДМ на неутрона беше $6 \cdot 10^{-25}$ $e\cdot cm$ [5, 6], която е много близко до последните теоретични предсказания $\cong 10^{-26}$ $e\cdot cm$ [7]. Днес нещата не изглеждат по много по-различен начин.



Фиг. 3.6.1. Моя адаптация на карикатура на Фаберже (Fabergé) публикувана в CERN Courier, показваща последователното откриване на нарушенията на пространствената P инвариантност, на комбинираната CP инвариантност и възможно нарушение на CPT инвариантността, първите две завършили с присъждане на Нобелови награди по физика и проблема за валидността на CPT теоремата.

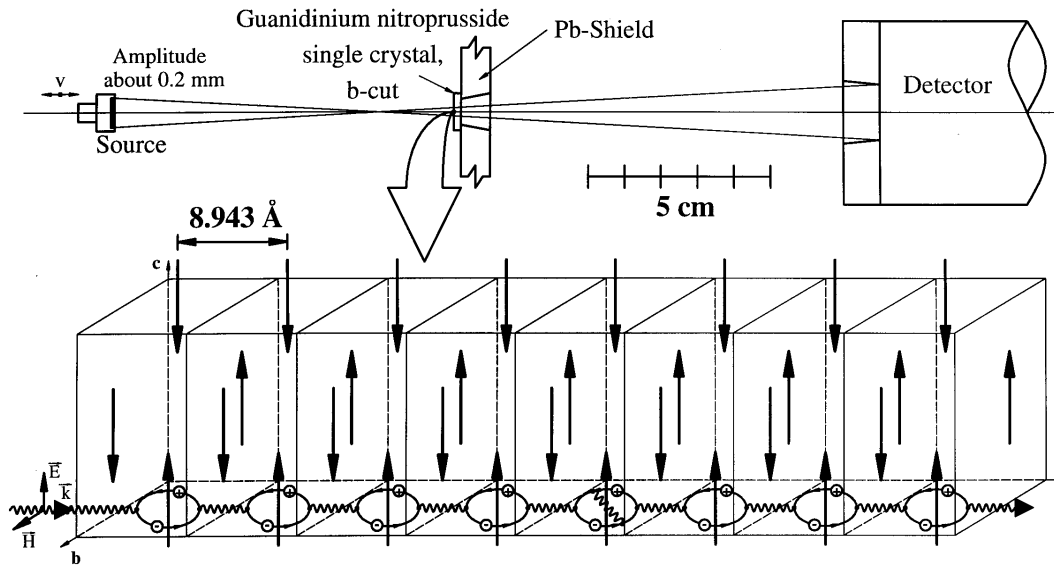
Откриването на ЕДМ при безмасовия и беззаряден фотон би променило разбирането ни за структурата и организацията на материята, Фиг. 3.6.1. Още с първите

резонансни експерименти въпросът за съществуването и детектирането на присъщ или индуциран ЕДМ на фотона привлича вниманието на Мьосбауеровите специалисти. Три експеримента поставят горни граници за ЕДМ на фотона [8-10], първите два сега имат само историческо значение. Кларк (Clark) и Уотсън (Watson) [8] търсят разширение или разцепване на линиите в спектъра на живака, след като металната дифракционна решетка е поставена под висок потенциал. Не е наблюдавана промяна. Поставена е горна граница за надлъжния ЕДМ на фотона около 10^{-10} e·cm. Дайсън (Dyson) и Фремлин (Fremlin) [9] описват два експеримента с Мьосбауеровия преход 14.4 keV в ядрото на ^{57}Fe . Гама квантите преминават по оста на резонатор когато той е изключен или в него е създадена стояща електромагнитна вълна. Никаква промяна в енергията на лъчението не е наблюдавана и отново е поставена горна граница, този път за напречния ЕДМ на фотона, около 10^{-10} e·cm. В последната работа на Русков и съавтори [10] е поставена най-ниската горна граница за ЕДМ на фотона от $1.3 \cdot 10^{-25}$ e·cm. В експеримента на Русков и сътрудници се използва Мьосбауеровият изотоп ^{67}Zn , което позволява измерването на много малки промени в енергията на фотона поради много малката естествена ширина на Мьосбауеровата линия. Търси се отместване на резонансната линия по енергия когато монокристален абсорбер от ZnO се завърти спрямо посоката на разпространяващите се γ -кванти, излъчени от монокристален източник, също от ZnO. Създава се впечатлението, че след този експеримент нов експеримент за търсене на ЕДМ на фотона с използване на Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe е безсмислен, понеже разделителната способност по енергии е стотици пъти по-лоша от тази, постигана с ^{67}Zn . Внимателният анализ показва обаче, че нещата са доста по-сложни. Експериментите с ^{67}Zn са изключително трудни - както източникът (с пиезоелектричния двигател), така и абсорберът трябва да са охладени до температурата на течния хелий, а детектираният Мьосбауеров ефект е само десета, а много често и само стотни, от процента. Това занижава статистическата значимост на резултатите въпреки многократно по-добрата разделителна способност по енергии. Мьосбауеровата спектроскопия без съмнение е най-добрият метод за детектиране на малки енергийни промени и поставяне на експерименти за търсене на ЕДМ на фотона. Специфични, оригинални и високочувствителни експерименти могат да бъдат проведени и с ^{57}Fe . В тази част ще опишем един такъв експеримент, който дава за индуцирания ЕДМ на фотона стойност, доста по-ниска от оценката на Русков и съавтори [10].

Ако изобщо съществува ЕДМ на фотона, той може да бъде присъщ (собствен, вътрешен, статичен) ЕДМ, който съществува независимо от външните електрични полета. От друга страна тези полета могат да индуцират ЕДМ у фотона. Експериментално ще се определя някаква средна стойност $\bar{\mathbf{d}}$ от статичния и индуцирания ЕДМ. След работата на Русков и съавтори става ясно, че очакваната стойност е много ниска, $\bar{\mathbf{d}} \leq 10^{-25}$ e·cm и за да може да се детектира промяната в енергията на фотона при взаимодействието му с външните електрични полета, техният интензитет трябва да бъде много висок. Известно е, че вътрешномолекулните електрични полета са с интензитети, достигащи 10^{10} V/cm и в молекулни монокристали милиони паралелни едно на друго електрични полета съществуват в рамките на абсорбер с дебелина само от няколко милиметра. Когато такъв монокристал се използва като абсорбер в Мьосбауеров експеримент, преди абсорбцията фотонът ще претърпи изменение на енергията си пропорционално на броя на регионите със силно електрично поле, които той ще пресече и на големината на неговия ЕДМ. Нито вътрешномолекулните електрични полета, нито индуцираните ЕДМ са константи. За пространството, където имаме електрично поле можем да запишем енергийната промяна като $\delta E = \langle \mathbf{d}_{(r)} \cdot \mathbf{E}_{(r)} \rangle$, тук $\mathbf{d}_{(r)}$ е ЕДМ (индуциран или статичен), а $\mathbf{E}_{(r)}$ е интензитетът на електричното поле в

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

точка с радиус-вектор \mathbf{r} . При интегриране по обема на кристала за n области, в които съществуват силни електрични полета, с въвеждането на средна стойност на ЕДМ $\bar{\mathbf{d}}$ и среден интензитет на електричното поле $\bar{\mathbf{E}}$ за енергийната промяна получаваме $\Delta E = n \cdot \bar{\mathbf{d}} \cdot \bar{\mathbf{E}}$. Много важен се оказва процесът на многократното взаимодействие на ЕДМ на фотона с огромен брой паралелни едно на друго електрични полета. Без този мултиплициращ фактор n не може да се достигне енергийна промяна, която може да бъде детектирана с чувствителността на Мьосбауеровите измервания с изотопа ^{57}Fe . Както ще покажат числените оценки, чувствителността може да се повиши около двадесет пъти в сравнения с експеримента, проведен с ^{67}Zn .

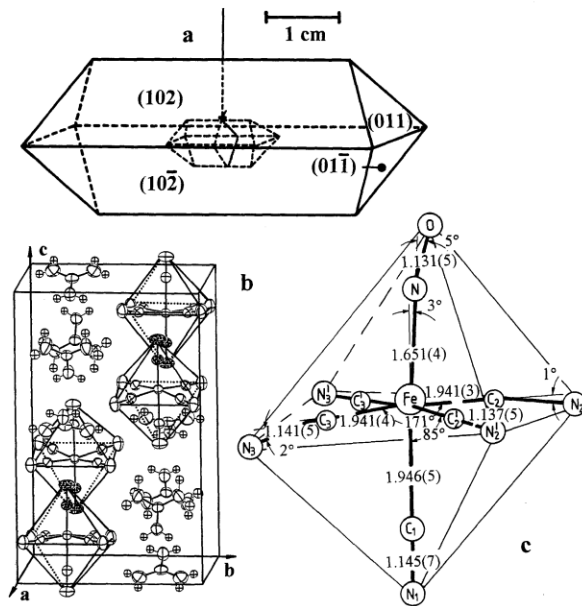


Фиг. 3.6.2. Схематично представяне на основната идея за трансмисионен Мьосбауеров експеримент с изотопа ^{57}Fe за определяне на ЕДМ на фотона. Преди да бъде погълнат в монокристалния абсорбер, γ -квантът пресича няколко милиона области с паралелни едно на друго, много силни вътрешномолекулни електрични полета. Многократното взаимодействие на индуцирания ЕДМ с интензитета на електричното поле може да предизвика промяна в енергията на γ -кванта, която е детектируема с чувствителността на Мьосбауеровата спектроскопия с изотопа ^{57}Fe .

Фиг. 3.6.2. представя основната идея на експеримента. На следващата Фиг. 3.6.3. според [11, 12] са представени данни за монокристала гуанидинов нитропрусид $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (GNP), който беше използван като абсорбер. Гуанидиновият нитропрусид, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, е желязо съдържащ молекулен монокристал с пространствена група на симетрия $Pnma$ и параметри на решетката $\mathbf{a} = 8.943(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 10.240(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 16,143(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$ (четири нитропрусидни аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (NP) на елементарна клетка) и плътност $D = 1.511(2) \text{ g/cm}^3$. Всички особености на кристалната структура са прецизно изследвани от проф. Хаусюл и сътрудници от Университет Кьолн и публикувани в [11, 12]. Ние определихме с висока точност всички Мьосбауерови параметри: вероятност за безоткатно поглъщане или т. нар. фактор на Лемб-Мьосбауер за всички главни кристалографски направления: $f_{LM}^{(a)} = 0.118(8)$, $f_{LM}^{(b)} = 0.174(8)$ и $f_{LM}^{(c)} = 0.202(8)$, ориентационните ъгли $\alpha = \pm 8(1)^\circ$ и $\omega = \pm 10(3)^\circ$ за главната компонента на тензора на градиента на електричното поле (EFG) и тензора на средноквадратичните отклонения (MSD), а също така и параметъра на асиметрия $\eta = 0.01(1)$ [13-15]. Какво прави монокристалът GNP подходящ за провеждането на този експеримент? Свойствата, които трябва да притежава източник с квадруполно разцепване за нуждите на резонансни поляризационни изследвания с гама лъчи,

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

формулирани от Гонзер (Gonser) и Фишер (Fischer) [16] при този експеримент, трябва да се изпълняват от абсорбера: 1. От материала на абсорбера трябва да бъде израснат монокристал, от който да може да се изрежат абсорбери с различна ориентация; 2. Кристалът е желязо съдържащ, като ^{57}Fe атомите се намират само в едно валентно състояние и всички кристалофизични позиции, заети от тях, са еквивалентни; 3. Тези решетъчни състояния са аксиално симетрични, $\eta = 0$, и имат една и съща ориентация спрямо кристалографските оси; 4. Квадруполното разцепване е голямо, $\Delta E_Q > 1.5 \text{ mm/s}$ и следователно линиите са добре разделени.



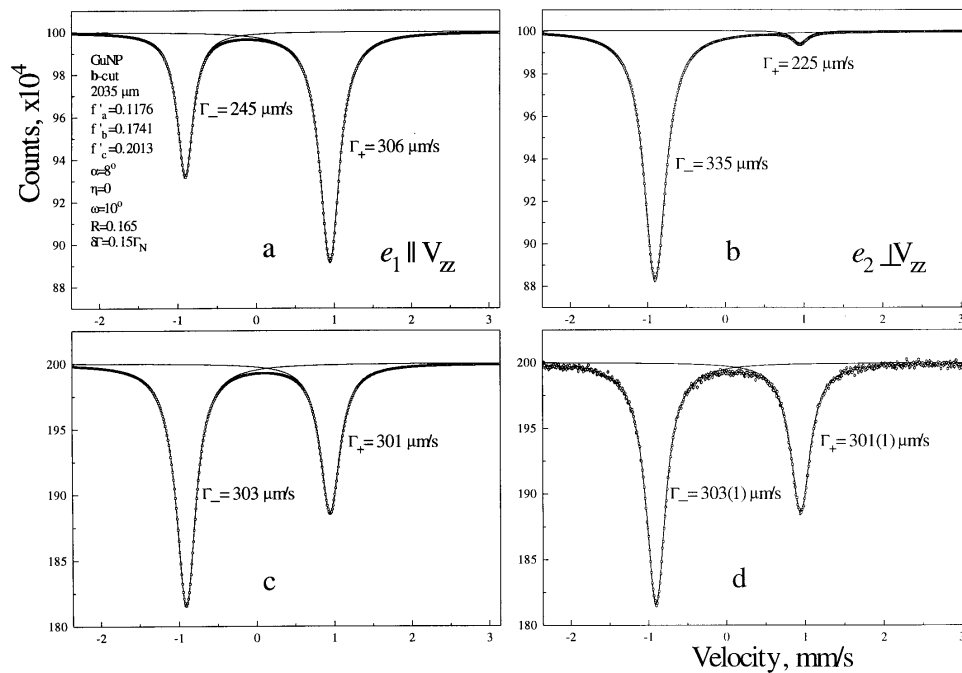
Фиг. 3.6.3. (а) Морфология на монокристал от гуанидинов нитропрусид; (b) Елементарна клетка на $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, NO^+ -групата е точкувана. Силното вътрешномолекулно (вътрешнокристално) електрично поле съществува в рамките на нитропрусидния анион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$; (c) Деформирана октаедрична структура на нитропрусидния анион. Приведените междуатомни разстояния са в Å. Морфологичните и кристалофизични данни за $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ са според [11, 12].

Трябва да се добави още едно допълнително условие: 5. Материалът на абсорбера не трябва да включва тежки елементи, например Ва, който твърде силно абсорбира Мьосбауеровата линия с енергия 14.4 keV, също и вероятността за безоткатно поглъщане трябва да е ниска. Последните изисквания са много важни, защото преди да бъде погълнат γ -квантът трябва да пресече два, три милиона области със силни вътрешномолекулни електрични полета, за да се получи промяна в енергията, която може да бъде детектирана. Например в [12] е изследвана структурата на монокристален $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BNP), който изпълнява изискванията 1-4, но не и 5. Друг много добре изследван монокристал е многократно споменаваният натриев нитропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP) [17], за който не се изпълнява само втората част на изискване 3. Двата нитропрусидни аниона в елементарната клетка са кристалографски еквивалентни, но са ориентирани по различен начин, като сключват ъгли от $\pm 36^\circ 15'$ с а кристалографската ос. Монокристалът GNP, който се използва в експеримента, също не е перфектен в това отношение, защото NP анионите сключват малък ъгъл с с оста, $\alpha = \pm 8^\circ$ [11, 12]. Оказва се, че между всички желязо съдържащи монокристали трудно може да се намери по-перспективен материал от GNP за провеждане на експеримент по търсене на електричен диполен момент у фотона. Търсенето обаче продължава.

Мьосбауеровият спектър на GNP при стайна температура е квадруполен дублет с $\Delta E_Q = 1.852 \text{ mm/s}$ или $0.89 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$, което е много по-голямо от естествената ширина на линията, $\Gamma_N = 0.097 \text{ mm/s}$ или $0.48 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Железният атом е в центъра на слабо деформирания $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -октаедър с приблизителна $4m$ симетрия. Направлението на EFG приблизително съвпада с оста N–C–Fe–N–O и възниква между формално положителния силен акцептор NO^+ и формално отрицателните CN^- групи. Разстоянията

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

между центровете на групите е около 4.7 \AA . Неопределеността на тази стойност е малка, защото междуатомните разстояния са измерени много прецизно с точност от $\pm 0.005 \text{ \AA}$ [11, 12]. Понеже квадруполният момент на ядрото ^{57}Fe също е известен, $Q = 0.16 \text{ b}$ [18], от връзката $\Delta E_Q = e^2 Q q / 2$, $q = V_{zz} / |e|$ (e заряда на електрона) може да се пресметнат диагоналните елементи на EFG тензора $V_{zz} = 1.07 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$ и ако $\eta = 0$, $V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2$. За интензитета на електричното поле по направление на N–C–Fe–N–O оста (приблизително съвпадаща с c кристалографското направление) получаваме $\bar{E} = 5.0(1) \cdot 10^{10} \text{ V/cm}$. За другите две кристалографски направления интензитетът на електричното поле е приблизително два пъти по малък.



Фиг. 3.6.4. (а, б) Поляризационни условия, изпълнени за **b** кристалографското направление и синтезирани Мьосбауерови спектри за двете поляризационни направления. (с) Сума от спектрите (а) и (б). (д) Спектърът (с) със случайно генерирани неопределености за съдържанието на каналите в интервала $\pm 3\sigma$. Спектрите са синтезирани с приведените горе вляво Мьосбауерови параметри, публикувани в [14].

В замисъла на проведения експеримент съществена роля играят поляризационните ефекти, свързани с линиите на квадруполния дублет, Фиг. 3.6.4. Прецизно и детайлно тези явления са обсъдени в [16]. Линията, свързвана с прехода $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ (дясната линия в спектъра, лежаща при по-високи енергии, ако $V_{zz} > 0$), е напълно поляризирана, когато вълновият вектор на фотона \vec{k} е перпендикулярен на EFG. В нея се поглъщат само γ -кванти, чийто електричен вектор е паралелен на главната компонента на EFG тензора. Това предполага, че ако фотонът има диполен момент, той ще взаимодейства с компонентата V_{zz} . Линията, съответстваща на прехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ (лявата линия в спектъра, лежаща при по-ниски енергии, ако $V_{zz} > 0$), е частично, но доста силно (до 70 %) поляризирана в противоположно направление. За тази линия γ -кванти с електричен вектор, паралелен на V_{xx} или V_{yy} ще бъдат преимуществено (около четири пъти по-силно) абсорбирани и линията също ще бъде повлияна, но от компонентите V_{xx} или V_{yy} , които са два пъти по-слаби от V_{zz} . Като резултат от многократното взаимодействие между EDM на фотона и силните вътрешномолекулни електрични полета, ширината (очакват се промени, които ще се отразят само в ширината) на дясната линия ще

нараства с нарастването на дебелината на абсорбера по-бързо от ширината на лявата линия.

Например, нека EDM на фотона има стойност около горната граница, дадена от Русков и съавтори [10], $d = 1.3 \cdot 10^{-25} \text{ e}\cdot\text{cm}$. Когато фотонът премине през $n = 2 \cdot 10^6$ йона, което съответства на абсорбер с дебелина около 2 nm, при интензитет на електричното поле $E = 5 \cdot 10^{10} \text{ V/cm}$ енергийната промяна за дясната линия ще бъде $\Delta E = -n \cdot d \cdot E = -1.3 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$, което отговаря на 263 $\mu\text{m/s}$. **Експерименталната ширината на дясната линия трябва да нарасне два пъти!** Подобно разширение не би трябвало да се наблюдава при тънки абсорбери поради ниската стойност на n . Във всички случаи лявата линия трябва да бъде много по-слабо разширена и изпълнява роля на вътрешен стандарт. Пречештите паразитни вибрации или други артефакти би трябвало да разширяват по еднакъв начин двете линии. Присъствието на втората резонансна линия, която е много по-слабо разширена, е силно доказателство за това, че експериментът е проведен при оптимални условия.

В поредица от по десет измервания, включващи: калибровъчна проба от SNP, **b**-срез с дебелина 390 μm , тънка 300-500 μm и дебела 2000-2200 μm проба от GNP, **b**-срез беше наблюдавано разширение на дясната линия, което не може да бъде обяснено със зависимостта на ширината на експерименталната линия Γ_{exp} от ефективната дебелина t_A . Зависимостта е линейна и отклонения от нея могат да се наблюдават само при поглъщители с много големи ефективни дебелини. Както е обсъдено в обзорната част на дисертацията, двете формули на Висшер [19], които добре апроксимират зависимостта, са

$$\Gamma_{\text{exp}} = (\Gamma_S + \Gamma_A) \begin{cases} 1 + 0.135t_A & , \quad t_A \leq 4 \\ 1 + 0.145t_A - 0.0025t_A^2 & , \quad 4 \leq t_A \leq 10 \end{cases} \quad (3.6.1)$$

$$t_A = n_A a \sigma_0 f'_{LM} \Gamma_N / \Gamma_A ,$$

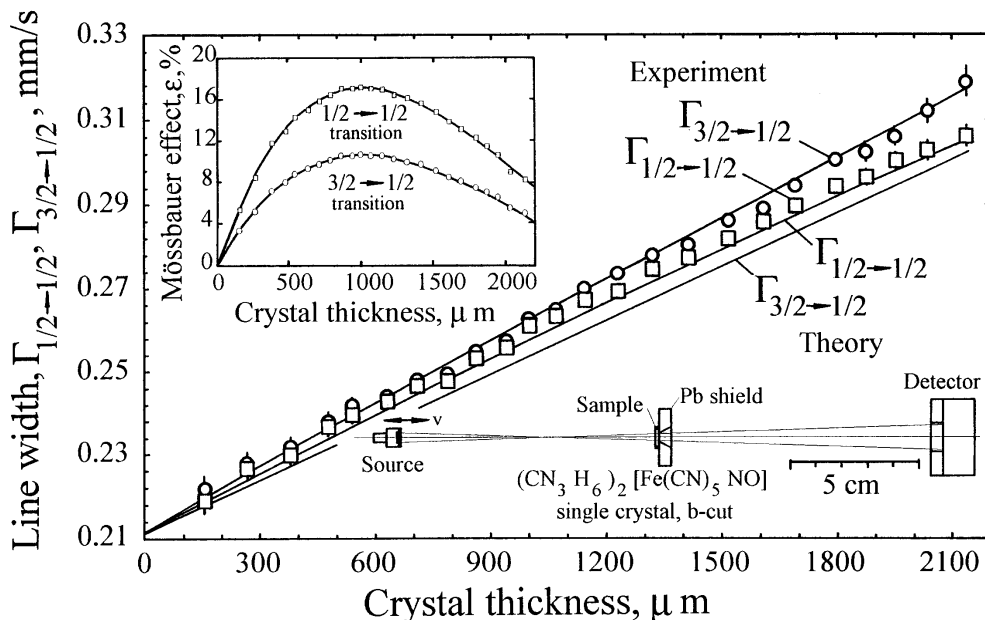
където n_A - брой железни ядра на единица площ, $a = 2.14\%$ е концентрацията на Мьосбауеровия изотоп, например ^{57}Fe в естествената изотопна смес, а f'_{LM} е по-пълно означение на вероятността за безоткатно поглъщане, известна още като фактор на Лемб-Мьосбауер. Броят на железните ядра лесно се получава от $n_A = N_A d\rho / M$, където N_A е числото на Авогадро, d - дебелината на пробата, ρ - плътността и M - молекулната маса. Линията на източника с ширина Γ_S сканира линията на абсорбера Γ_A , като тези линии само в идеалния случай са с ширини, равни на естествената Γ_N . В този идеален случай експерименталната линия е с лоренцова форма и ширина $2\Gamma_N$. Обикновено поради самопоглъщане в източника и някои отклонения от идеалната кристална структура линиите са с 5-10 % по-широки. Предложени са и други нелинейни апроксимации, включващи по-високи степени на ефективната дебелина, които работят по-добре в широкия интервала $0 \leq t_A \leq 10$ [20, 21]. В нашия случай максималното сечение за резонансно поглъщане σ_0 е разпределено между двете линии на квадруполния дублет така, че $\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2$. От друга страна за всяка линия сечението допълнително се разпределя между двете поляризационни направления σ_{11} и σ_{22} . Както следва от формула (3.6.1), линията с по-малкия интензитет, съответно по-малката ефективна дебелина би трябвало да има по-малка ширина. Противоположно на очакванията, в измерванията с дебели абсорбери от GNP необичайно дясната линия винаги има по-голяма ширина въпреки, че нейният интензитет е по-малък.

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

Компютърните симулации на експерименталните спектри чрез числено решаване на трансмисионния интеграл [22] показват, че дясната линия винаги има по-малка ширина.

Зависимостта на ширината на линията от дебелината на кристала за всички измерени монокристални **b** срезове е представена на Фиг. 3.6.5. Допълнително е приведена и зависимостта на Мьосбауеровия ефект ϵ от дебелината, както и схема на експерименталната геометрия. За всички измервани дебелини бяха получени Мьосбауерови спектри с максимално високо качество, статистика и минимални неопределености на измерваните величини. Компютърните симулации за ширините на лявата линия от прехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ и експериментално измерените ширини съвпадат много добре в рамките на неопределеностите за всички проби. Поведението на измерените ширини на дясната линия от прехода $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ е неочаквано и дава доказателство за допълнителни ефекти на разширение.

Наблюдаваното допълнително енергийно разширение ΔE за абсорбера с дебелина 2035 μm е по-малко от очакваното въз основа на оценките с използване на стойността на EDM на фотона, дадена от Русков и съавтори [10]. В скорости то е $9(3) \mu\text{m/s}$ за 95 % доверителен интервал. Това разширение може да възниква в резултат от взаимодействието на EDM на фотона и електричните полета в кристала, паралелни на електричния вектор на γ -кванта. За този случай в абсорбера $n = 2 \cdot 10^6$, а за интензитета на полето трябва да се вземе само половината от максималната стойност, т. е. $E = 2.5(2) \cdot 10^{10} \text{ V/cm}$, защото то съществува и в другите направления, което променя ширината и на лявата линия на квадруполния дублет. С тези стойности за пресметнатия индуциран електричен диполен момент по посока на електричния вектор на γ -кванта се получава $\bar{d} = 7(3) \cdot 10^{-27} \text{ e}\cdot\text{cm}$. Тази средна стойност за индуцирания електричен диполен момент на γ -кванта от $\bar{d} = 7(3) \cdot 10^{-27} \text{ e}\cdot\text{cm}$ е около двадесет пъти по-малка от горната граница, определена от Русков и съавтори [10] за статичния електричен диполен момент на γ -кванта.

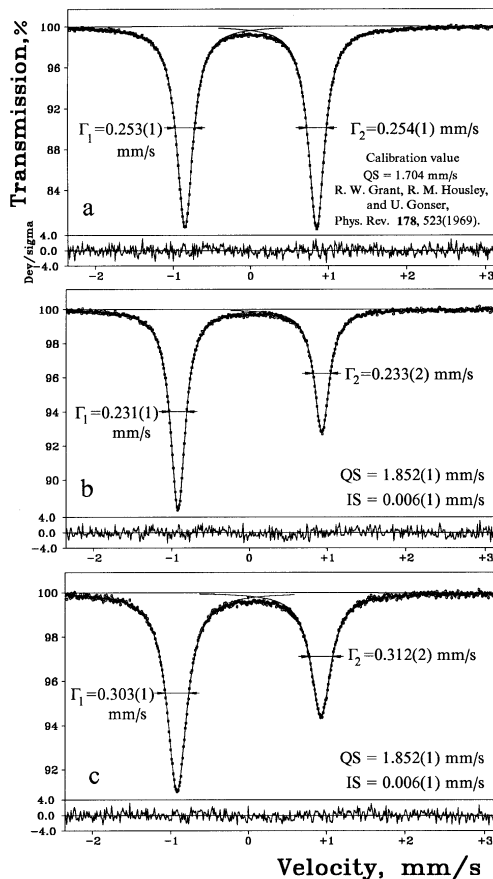


Фиг. 3.6.5. Зависимост на ширината на линиите $\Gamma_{1/2 \rightarrow 1/2}$, $\Gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}$ и Мьосбауеровия ефект ϵ като функция на дебелината на монокристалния абсорбер от GNP, **b** срез. Приведените неопределености са $\pm 2\sigma$ (95 % доверителен интервал). Допълнително са приведени теоретичните зависимости и схема на експерименталната установка.

На Фиг. 3.6.6. са представени някои от експерименталните резултати. Спектърът от Фиг. 3.6.6 а е на калибровъчната проба от SNP, **b**-срез. За това кристалографско

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: А8, А23

направление ефективната дебелина за двете линии е еднаква и поляризационни явления отсъстват [17]. Както се очаква, ширините на линиите също са равни. За случая на тънък абсорбер от GNP (n и t_A са много малки, Фиг. 3.6.6 b) в рамките на неопределеностите също се наблюдава равенство на ширините на линиите. С нарастване на дебелината на абсорбера от GNP се наблюдават систематични разлики в ширините, Фиг. 3.6.5. Неочаквано линията с по-ниския интензитет, за дебелини на абсорбера по-големи от 1500 μm , показва добре изразено разширение, което нараства с нарастването на дебелината на абсорбера. Този резултат е в съответствие с предсказаното разширение вследствие на многократното взаимодействие на EDM на фотона със силните електрични полета в монокристала. За случая на кристална дебелина 2035 μm , Фиг. 3.6.6. c, разширението ΔE на дясната линия спрямо лявата е 9(3) $\mu\text{m/s}$ (95 % доверителен интервал). За този абсорбер $n = 2 \cdot 10^6$, а интензитетът на електричното поле е $\bar{E} = 2.5(2) \cdot 10^{10}$ V/cm. С тези стойности за EDM на γ -кванта се получава стойността $\bar{d} = 7(3) \cdot 10^{-27}$ e-cm. В този случай индуцираният EDM е по посока на електричния вектор на γ -кванта, докато статичният EDM се очаква да е колинеарен със спина на γ -кванта. Колкото по-голяма е дебелината на абсорбера, толкова по-голяма е разликата в ширините на двете линии. Това може да се разглежда като аргумент, че по-голямата част от детектирания EDM е индуцирана. В този експеримент не е възможно разделяне на индуцирания от статичния EDM, ако последният изобщо съществува.



Фиг. 3.6.6. (a) Калибровъчен Мьосбауеров спектър, получен с монокристален SNP, **b** срез с дебелина 390 μm . (b) Мьосбауеров спектър, получен от тънък 378 μm монокристален, **b** срез от GNP. На Фиг. 3.6.5. това е третата измерена кристална дебелина (c) Мьосбауеров спектър, получен от дебел 2035 μm монокристален, **b** срез от GNP. На Фиг. 3.6.5. това е предпоследната измерена кристална дебелина. Всички спектри са получени при стайна температура. Под всеки спектър в единици стандартни отклонения σ е представена разликвата част между експерименталния спектър и апроксимацията.

Оригиналността на проведения експеримент не е свързана със специално Мьосбауерово оборудване. Уникални са свойствата на използвания като абсорбер монокристал, в който многократни взаимодействия на EDM с вътрешномолекулните електрични полета позволява постигането на по-висока чувствителност при измерванията. Няма приемливи алтернативни обяснения на наблюдаваното разширение

на дясната линия освен предложеното с индуцирания EDM. Например, интерференцията между процеса на ядрената резонансна абсорбция и нерезонансната абсорбция в електронната обвивка трябва да променят еднакво двете линии, което не дава обяснение на разширението, наблюдавано само в дясната линия. Интерференчните ефекти са детайлно обсъдени в [23-25], обсъждат се и в работата на Русков и съавтори [10]. В резултат от интерференцията резонансната линия става асиметрична и ако бъде апроксимирана с лоренцов профил, възниква привидно отместване, *nota bene* не разширение. За ядра с малък атомен номер, ниска енергия на Мьосбауеровия преход, тип и мултиполност M1, какъвто е нашият случай, параметърът ξ , въведен в [23] и характеризиращ силата на интерференчните ефекти, има стойност около 10^{-4} . За малки стойности на ξ отместването се дава приблизително с $\Delta S = 1.2 \cdot \xi \cdot \Gamma_{\text{exp}}$. Например, при експериментална ширина на линията $\Gamma_{\text{exp}} = 300 \mu\text{m/s}$, $\Delta S \cong 0.05 \mu\text{m/s}$. Тази стойност на ΔS е много ниска, далеч по-малка от неопределеността на измерването, и може да бъде пренебрегната. При съответните условия за E1 преходи, обаче, ефектът е по-силен и е бил наблюдаван експериментално [26].

В разговори с други специалисти факторът n , който дава броя на пресечените вътрешномолекулни електрични полета предизвиква много дискусии. Опонентите не приемат фактора n , защото според тях електричният диполен момент е разпределен равномерно в целия кристал така както вероятността да намерим γ -кванта, вълна на де Бройл (de Broglie). Те разглеждат кристала като единичен кондензатор с константно електрично поле и $n = 1$. В нашето разбиране факторът n определя броя на взаимодействията между частицата и електричните полета. Това е смисълът на интерпретацията с индуцирания електричен диполен момент, който възниква при пресичането на всяко силно електрично поле. Грубо нагледно гама квантът среща първия нитропрусиден анион с енергия E_γ , индуцира се електричен диполен момент и в резултат от взаимодействието на EDM с електричното поле енергията се променя с $dE = \bar{\mathbf{d}} \cdot \bar{\mathbf{E}}$. Гама квантът напуска аниона с енергия $E = E_\gamma + dE$ и с тази нова енергия среща следващия нитропрусиден анион. Общата промяна в енергията е $\Delta E = n \cdot \bar{\mathbf{d}} \cdot \bar{\mathbf{E}}$. Споровете с опонентите ни принудиха да даваме и други грубо нагледни примери, като този с линейния ускорител. Енергията на ускорената в линеен ускорител частица не е просто $e \cdot V$, където V е ускоряващият потенциал между електродите, защото вероятността на намерим частицата е разпределена по цялата дължина на ускорителя. Частицата се ускорява всеки път, когато премине между ускоряващите електроди, за да получи крайна енергия от $n \cdot e \cdot V$. Опонентите пренебрегват фактора n и предлагат едно ново елегантно обяснение на енергийната промяна, което се предсказва от квантовата електродинамика. То се базира на поляризуемостта на фотона, виртуалното създаване на електронно-позитронни двойки (всичко това го има и в нашата идея и обяснение, виж. Фиг. 3.6.2.) и теоретично на ефективния лагранжиан на електромагнитното поле за фотон-фотон и делбруковско разсейване. От наша гледна точка това обяснение е неприемливо по следните причини: 1. Сеченията за фотон-фотонно взаимодействие и делбруковско разсейване са изключително малки, $\sigma < 10^{-36} \text{ cm}^2$ [27] (за сравнение сечението за резонансно поглъщане за ^{57}Fe е $\sigma_0 = 2.57 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) и подобни процеси не могат да бъдат детектирани в представения експеримент; 2. Разширението на дясната линия би трябвало да се наблюдава за всяка измервана дебелина на кристала. Разбира се, най-добре при оптималните дебелини между $800 \mu\text{m}$ и $1200 \mu\text{m}$, за които са получени спектрите с най-висока статистическа значимост и най-голям Мьосбауеров ефект ε , Фиг. 3.6.5. За тези спектри разширението на линиите не е голямо и в рамките на неопределеността на измерването е еднакво за двете линии; 3. Обсъжданите процеси би трябвало да променят силно всеки спектър, получен с Мьосбауеровия изотоп ^{67}Zn

поради много по-малката експериментална ширина на линията - около $0.5 \mu\text{m}$, а ефектът би следвало да е бил вече забелязан в експеримента на Русков и съавтори [10]. Накрая, ако предложеното обяснение наистина е едно реално алтернативно обяснение, проведенят експеримент трябва да се разглежда с необходимата сериозност като един директен тест на предсказанията на квантовата електродинамика.

Вярно е, че експерименталната проверка, свързана със съществуването на електричен диполен момент у фотона, е в конфликт с някои добре установени, фундаментални, но може би и догматични положения в модерната физика. Интерпретацията не се приема и е обект на големи дискусии. Предлагат се различни други алтернативни обяснения, едно от които накратко обсъдихме критично. Задължителни са, разбира се, нови независими експерименти, проведени от други експериментатори, за да бъдат потвърдени резултатите. Могат да бъдат предложени и други оригинални експерименти не само с изотопа ^{57}Fe , но и с ^{67}Zn , както и с ^{119}Sn , при които се използва монокристал от гуанидинов нитропрусид като модератор, който променя енергията на Мьосбауеровото лъчение по вече обсъждания начин.

Ще обсъдим още един фундаментално-научен аспект, свързан със съществуването на статичен или индуциран електричен диполен момент у фотона, който е свързан с космологичните модели. Започвайки с описанието на сътворението на света, дадено в Библията, книга първа Битие и после преминавайки през различни хипотези за възникването на Вселената като Големия Взрив (Gamow, Lemaitre), Статичната Вселена (Bondi, Gold, Hoyle) или Инфлационната Вселена (Guth, Linde, Albrecht, Steinhardt), забелязваме една обща особеност. Всички хипотези са креационистки - сътворява се енергия и материя много често от нищо, възниква пространството, времето има начало. Някои от тези концепции са философски противоречиви и дори неприемливи. Това обаче не е никаква пречка хипотезата за Великия Взрив и нейното по-нататъшно разширение с Инфлационната Вселена да са широко приети в научната общественост. Връзката между скоростите на разлитане на далечните обекти и разстоянието до тях, известна като закон на Хъбл (Hubble), свързана с наблюдаваното червено отместване в оптичните спектри на далечните галактики и откриването на микровълновото, реликтов излъчване (Penzias, Wilson) са двата основни експериментални факти, потвърждаващи модела на разширяващата се след Великия Взрив Вселена. Третият аргумент, свързан с разпространеността на изотопите на най-леките елементи, не се приема напълно дори от най-ревностните апологети на модела - разширяващата се Вселена, понеже те възникват в звездите, а не при Великия Взрив.

Космологичният модел на "Уморената" светлина е предложен от Цвики (Zwicky) [28]. Този модел не предполага сътворение, а допуска непрекъсната загуба на енергия при пътуването на фотоните през космическото пространство, което накрая се проявява в червено отместване и формиране на реликтовия микровълнов фон. Основният проблем на модела е свързан с липсата на известно взаимодействие, което може да промени енергията на фотоните. Добре известното комптоново разсейване в този случай не работи, по тази причина се предлага гравитационно забавяне. Една нова възможност за възникване на енергийна промяна е съществуването на статичен и/или индуциран EDM у фотона. Нашата оценка за индуцирания EDM е $d = 7(3) \cdot 10^{-27} e \cdot \text{cm}$ и това може да се приложи в космологичния модел на "Уморената" светлина.

Някои много прости оценки са изключително обнадеждаващи. Приемайки че: 1. Електричен диполен момент у фотона може да бъде индуциран и неговата стойност е в интервала $10^{-27} e \cdot \text{cm}$; 2. За светлина, която пътува 5 милиарда светлинни години, изминавайки разстояние от около $5 \cdot 10^{27} \text{ cm}$; 3. Приемайки прост линейен модел, за оценка на вероятността фотонът да пресече водороден атом, даващ стойност около 10^{-8} ; 4. При средна плътност от един водороден атом на кубичен сантиметър и вътрешно електрично поле с интензитет 10^8 V/cm за промяната в енергията на фотона получаваме

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

$\Delta E \cong 5 \cdot 10^{27} \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-8} \cdot 10^8 = 5 \text{ eV}$. Подобен механизъм на взаимодействие успешно може да обясни всички наблюдавани червени отмествания в оптичните спектри на далечните галактики, които варират от няколко eV до около 12 eV.

2. Моделът на “Уморената” светлина предполага непрекъсната загуба на енергия у фотоните, докато те пътуват в космоса. След достатъчно дълги интервали от време (40-50 милиарда светлинни години) “уморената” светлина ще загуби цялата си енергия и ще изпадне в термодинамично равновесие с междузвездния и междугалактическият газ при температура около 2.7 K. Тази напълно “уморена” светлина формира микровълновото фоново излъчване или т. нар. реликтовото излъчване.

Основният принос на работа [A8] трябва да се свърже с проведения при стайна температура сравнително прост експеримент за търсене на хипотетичния електричен диполен момент на фотона с Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe . Експериментът като техника е рутинен, но използва уникален монокристален погълтател от гуанидинов нитропрусид, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, GNP. Вследствие от многократното взаимодействие на индуцирания електричен диполен момент с около два милиона паралелни едно на друго и много силни вътрешномолекулни електрични полета се достига промяна на енергията на фотоните, която може да бъде детектирана. Енергетичната промяна се детектира чрез ядрено резонансно поглъщане, най-чувствителният метод за измерване на малки промени в енергията на γ -квантите. Средната стойност, определена за индуцирания електричен диполен момент на γ -кванта, е $\bar{d} = 7(3) \cdot 10^{-27} \text{ e}\cdot\text{cm}$, която е около двадесет пъти по-малка от горната граница, определена за статичния електричен диполен момент на фотона в [10].

3.6.2. Дискусия относно ефекта на разширяване на линията на Мьосбауеровия източник [A23]

Списанието „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research” публикува наскоро работата на Одьорс (Odeurs) и Хой (Hoy), озаглавена “Quantum mechanical theory of the emission spectrum of Mössbauer sources submitted to self-absorption: An exact result for source line broadening” [29]. 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 на 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 [19-22]; 2. Само разширението, изчислено за високи концентрации на железни ядра ^{57}Fe в основно състояние ($1.3 \cdot 10^{20} \text{ ядра}/\text{cm}^3$), достига 1.2 естествени ширини на линията Γ (този символ се използва в [29], 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 железния изотоп ^{57}Fe има естествена ширина $\Gamma_N = 0.097 \text{ mm/s}$, чийто енергетичен еквивалент е $0.48 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Не съществува спектрометър с подобна фантастична разделителна способност, който 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 [29] 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.

Съществува единствена възможност да се изчисли или по-скоро да се оцени (не и да се измери) експериментално разширение 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 това, че атомите в отделните позиции имат слабо различаващи се 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 това, че атомите в отделните позиции имат слабо различаващи се обкръжения; 6. Разширение вследствие на самопоглъщане в поглътителя поради съществуването на ядра ^{57}Fe в основно състояние; 7. Разширение от паразитни вибрации както на линията на източника, така и на поглътителя.

Подробни изследвания по разширенията на експерименталните линии са рядкост. В работа [30] сумата от ширините на двете експериментални линии на квадруполния дублет, екстраполирана към нулева ефективна дебелина (следователно ефектът от самопоглъщането е елиминиран), е $\Gamma_{\text{exp}} = 0.427 \text{ mm/s}$ или за всяка линия - 0.213 mm/s . Последната ширина е по-голяма от теоретичния минимум $2\Gamma = 0.194 \text{ mm/s}$. Разширението от обкръжението и от стареенето на източника, т. нар. резонансно самопоглъщане, са причина за това отклонение от 2Γ .

Анализите в [30] се позовават на сертификата на източник, проведен с тестов поглъстител - тънко $25 \mu\text{m}$ фолио от естествено $\alpha\text{-Fe}$ [31]. Ширината на линията на източника (с активност около 50 mCi) е изчислена на $\Gamma_s = 0.103 \text{ mm/s}$. Така нов източник без железни ядра в основно състояние има разширение на линията от обкръжението в размер на 0.006 mm/s . Ширината на линията за стандартни източници от фирмата CYCLOTRON, Co., Ltd, Obninsk е оценена за източници с активности 50 и 100 mCi съответно на $\Gamma_s \cong 0.105(3) \text{ mm/s}$ и $0.108(3) \text{ mm/s}$. За по-високи активности ширината на линията може да достигне 0.150 mm/s [32].

Дори реалните монокристали, използвани като поглътител, показват разширения от обкръжението и за тях може да се очаква ширина на линията от същия порядък, $\Gamma_A \cong 0.103 \text{ mm/s}$. За минимум на експерименталната ширина - при нулева дебелина на източника и поглътителя може да се очаква стойност от около $\Gamma_{\text{exp}} \cong 0.206 \text{ mm/s}$. 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 ширината на линията достига стойността 0.208 mm/s . Следвайки анализа от [30], минималната измерена ширина на линията е $\Gamma_{\text{exp}} \cong 0.213 \text{ mm/s}$. 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 $0.0005 \text{ mm/(s.mCi)}$ или дори още по-малко, $0.0004\text{-}0.0003 \text{ mm/(s.mCi)}$, понеже паразитните вибрации обикновено са по-големи.

Ако имаме източник с активност 100 mCi ($3.7 \cdot 10^9 \text{ Bq}$) от ^{57}Co , период на полуразпадане $t_{1/2} = 271 \text{ d}$, константа на разпадане $\lambda = 2.96 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, тогава в началото източникът съдържа $N_0 = 1.25 \cdot 10^{17}$ на брой радиоактивни ядра. Активността от ^{57}Co се отлага чрез електролиза на разтвор, съдържащ чист, без носител ^{57}Co върху тънка около $7 \mu\text{m}$ матрица с площ на активната повърхност около 20 mm^2 . Металната матрица от Rh (или Pd, Pt, Cr) контролируемо се нагрява във вакуум или водородна среда до

температура близка до температурата на топене, 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 $N = 9 \cdot 10^{20}$ nuclei/cm³. В края на препоръчвания период за използване на източника (около 5 години) почти всички ядра на ⁵⁷Со ще се превърнат в ⁵⁷Fe. При тези концентрации на железни атоми, ⁵⁷Fe според Одьор и Хой [29] източникът трябва да има голяма ширина на линията, тъй като още при желязна концентрация от $1.3 \cdot 10^{20}$ nuclei/cm³ (около 7 пъти по-малка) само разширението е 1.2 естествени ширини на линията Γ . 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 [32] и анализите от [30] 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 (1.5 Γ). 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 [33], 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 апарат стартира с ракета Delta II от Cape Canaveral, Florida [34]. Той функционира вече повече от десет години, 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 на някого безсмислени. 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 [А8], както и други екзотични, но с фундаментално значение експерименти използват именно високата чувствителност на Мьосбауеровата спектроскопия към малки енергийни промени в енергията на лъчението [35]. Тези промени много често са само 10 μ m/s или дори по-малки. Затова проверка на пресмятанията на Одьор и Хой [29] както с други теоретични методи, така и с експериментални тестове и оценяване на разширенията на резонансната линия са много важни.

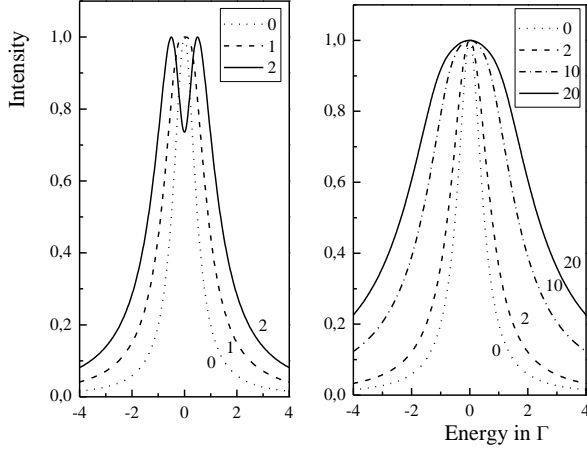
За подобни проверки проведехме поредица от моделни пресмятания. В един първи много опростен модел можем да приемем, че всички радиоактивни ядра се намират в безкрайно тънък слой. Тогава излъчените гама лъчи трябва да преминават по пътя си през "поглътител", който съдържа вече разпаднали се до основно състояние резонансни ядра. Пресмятанията се провеждат по формула (3.6.2)

$$I_{\beta}(E) = N_0 f \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} e^{-\mu_d d} e^{-\beta \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}}, \quad (3.6.2)$$

тук β е ефективна дебелина на слоя, съдържащ резонансни ядра в основно състояние (запазено е оригиналното означение от [29] вместо използваните от нас t или t_A), f - вероятност за безоткатно поглъщане, 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. 3.6.7. вляво, която съответства на

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: А8, А23

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 например в експерименти с фиксирана резонансна проба, разположена пред резонансен детектор [36].



Фиг. 3.6.7 (вляво) Форма на резонансната линия на източника при пресмятане по формула (3.6.2); (вдясно) форма на резонансната линия на източника при пресмятане по формула (3.6.3) 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, което е отчетено във втория модел. В него пресмятанията се провеждат по формула (3.6.3)

$$I_{\beta}(E) = \frac{N_0 f}{d} \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} \int_0^d e^{-\mu_e x} e^{-\beta \frac{x}{d} \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4}} dx \quad (3.6.3)$$

Нерезонансното поглъщане на лъчението е отчетено при пресмятанията и в двата модела. Във втория модел, даже при огромните за източниците ефективни дебелини 20 “hole burning” ефект не се наблюдава. При ефективна дебелина 2 линията е само леко разширена, докато при първия модел тя показва “hole burning” ефект.

Третият модел следва точно резултатите от квантово-механичните пресмятания, описани в [29]. Нерезонансното поглъщане не е отчетено в [29] (виж. Формула (12) в [29]):

$$S(\omega) = \frac{\Gamma/2\pi\hbar}{(\omega-\omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \sum_{m=1}^{N-1} \left[\frac{\Gamma/2\pi\hbar}{(\omega-\omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}} + \frac{1}{\pi} \left\{ \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{\Gamma_r}{2\hbar} \right)^n \operatorname{Re} \left[\left[i \left(\omega_0 - \omega - i \frac{\Gamma}{2\hbar} \right) \right]^{-n-1} \right] \right\} \right] \quad (3.6.4)$$

Когато и нерезонансното поглъщане се отчете и се използва нормализираната енергия $\varepsilon = \frac{E-E_0}{\Gamma/2}$ вместо честотата ω , формула (3.6.4) получава следния вид:

$$S_N(\varepsilon) = \frac{\hbar}{N\pi} \left\{ e^{-\mu_e \frac{1}{2N} d} \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ e^{-\mu_e \frac{2m+1}{2N} d} \left\{ \frac{1}{1+\varepsilon^2} + \sum_{n=1}^m \binom{m}{n} \left(-\frac{1}{1+\alpha} \right)^n \operatorname{Re} \left[(1+i\varepsilon)^{-n-1} \right] \right\} \right\} \right\} \quad (3.6.5)$$

Резултати от пресмятането по двата модела са представени на Фиг. 3.6.8. Величината $N = \frac{\beta\Gamma}{2f\Gamma_r}$ (еквивалент на ефективната дебелина) е въведена от Одьор 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

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: A8, A23

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 $N \cong 25$.

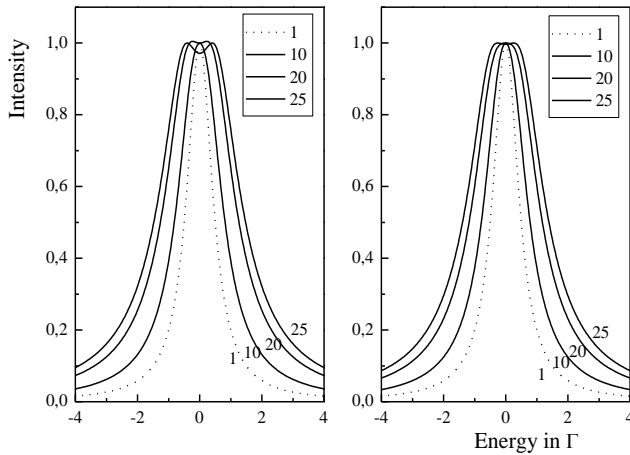


Fig. 3.6.8. (вляво) Резултати от пресмятането по модела на Одьор и Хой [29] без отчитане на нерезонансното поглъщане и (вдясно) с отчитане на нерезонансното поглъщане на лъчението в родиевата матрица за различен брой N на резонансните ядра в основно състояние, които излъченото лъчение среща по пътя си.

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 ефективни дебелини β съответно 0.6 and 1.2. Някои сравнителни резултати са представени на Фиг.3.6.9. Получените от Одьор и Хой [29] 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 дебелина на източника, респективно на родиевата матрица - от около 100 μm . Ще припомним, че типичните дебелини са 6-8 μm .

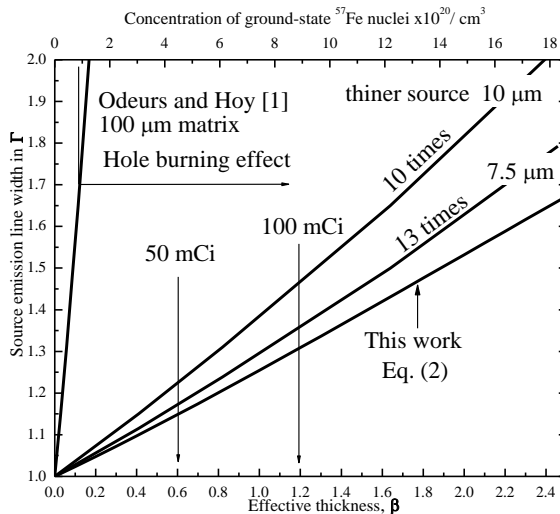


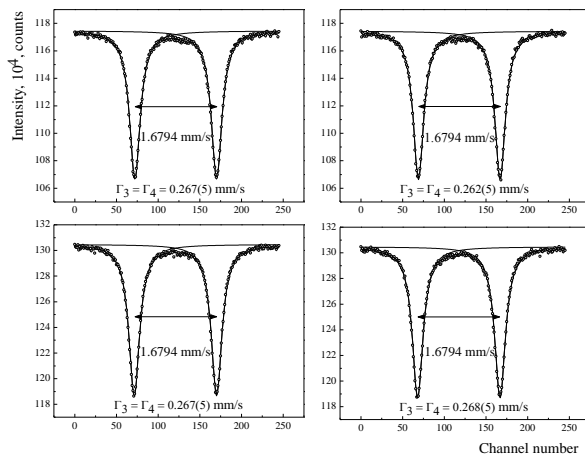
Fig. 3.6.9. Някои сравнителни резултати по модела на Одьор и Хой [29], при предположение за многократно (10 и 13 пъти) по-тънка матрица и по нашия втори модел и формула (3.6.3). На фигурата цитирането [1] и уравнение (2) са с оригиналната номерация от [A23].

С намаляване дебелината на матрицата получените разширения според [29] са по-големи от изчислените по формула (3.6.3), Фиг. 3.6.9. При 13 пъти по-тънка матрица, което е актуалният преходен коефициент, резултатите от двете пресмятания стават близки. Изчисленията по формула (3.6.3) дават за примера с източник 100 mCi ширина от 1.31Γ (0.133 mm/s). Ако приемем обсъжданата стойност 0.0004 mm/(s.mCi) за увеличение на ширината на линията при намаление на активността с 1 mCi, към края 95 % ядра ще са в основно състояние; тогава ширината на линията ще достигне 0.135 mm/s, което много добре съвпада с изчисленото по формула (3.6.3). На практика

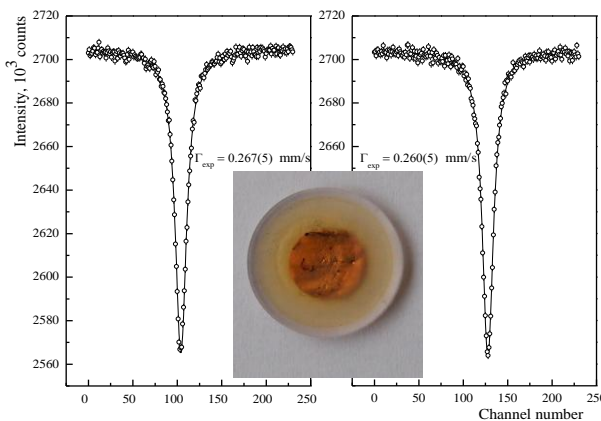
3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: А8, А23

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 - $\Gamma_s \cong 0.108(3)$ mm/s [32], което се отличава от естествената ширина на линията $\Gamma = 0.097$ mm/s.

Проведени бяха поредица от допълнителни тестове, за да бъде показано експериментално, че предсказаните уширения 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 50 mCi начална активност. Мьосбауеровият спектър с втория източник беше набран в продължение на 6 седмици. Резултатът, получен с α -Fe фолио (дебелина 25 μ m), е показан на Фиг. 3.6.10. За да бъдат избегнати допълнителни ефекти на разширение на линията, причинени от прегъването на спектъра, двата скоростни хода на спектрометъра бяха обработени поотделно. 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 [29] трябва да се наблюдават огромни ширини на линиите, Фиг. 3.6.9., както и “hole burning” профил.



Фиг. 3.6.10. Мьосбауеров спектър на дебело 25 μ m α -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. Двата скоростни хода на спектрометъра са апроксимирани и показани поотделно. (горе) Източник с остатъчна активност 1.4 mCi, (долу) източник с остатъчна активност само 0.3 mCi.



Фиг. 3.6.11. Мьосбауеров спектър на родиево фолио от много стар Мьосбауеров източник $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$, 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. Двата скоростни хода на спектрометъра са апроксимирани и показани поотделно. Снимката в средата показва родиевото фолио (диаметър около 6 mm), капсулирано в тънък полимерен материал.

В друг тестов Мьосбауеров експеримент в геометрия на преминаване като поглъtitел беше използвано родиевото фолио на много стар източник $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$. Началната активност на източника е била 50 mCi през 1994 година. Към момента на измерването практически всички радиоактивни ядра, около $0.62 \cdot 10^{17}$ ^{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 ат. %. Очакваният спектър

при тези условия е синглет. Апроксимацията на експерименталния спектър, Фиг. 3.6.11. с единичен лоренциан, дава за ширините на линиите стойностите $\Gamma_{\text{exp}} = 0.267(5) \text{ mm/s}$ и $\Gamma_{\text{exp}} = 0.260(5) \text{ mm/s}$. Втората от ширините е равна на минималната възможна, която предсказват нашите пресмятания и анализи на допълнителните разширения.

Проведени бяха гама-спектроскопични изследвания на родиевото фолио на източника, които показаха минимална остатъчна активност от около 18(1) nCi за ^{57}Co и допълнителна активност от около 16(1) nCi за примеса ^{60}Co .

Три снимки от сканиращ електронен микроскоп потвърдиха дебелината на родиевото фолио, която е около 8 μm . Измерената желязна концентрация е под 1 ат. %. Никакъв сигнал не беше регистриран от кобалт. Експериментален резултат, който показва, че практически всички налични в началото кобалтови ^{57}Co ядра изцяло са се разпаднали до ^{57}Fe . Въпреки високата ефективност на полупроводниковия детектор в сканиращия електронен микроскоп за енергията 14.4 keV, не беше регистрирана дори и слаба линия при енергията на Мьосбауеровия преход. Изследвано беше желязното разпределение в родиевото, което се оказва провогълно и почти хомогенно по дълбочина.

Основните резултати от това изследване се свеждат до следното:

1. С помощта на квантово-механична теория на излъчването, развита от Одьор и Хой [29], 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 [29].

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 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 [29]. Реална картина се дава за стойността $N = 1$. Тогава ефективната дебелина е $\beta = 0.16$, което отговаря на концентрация $12 \cdot 10^{19}$ резонансни ядра/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 [29]). Обаче при $N = 1$ според формула (12) от [29] линията трябва да има естествена ширина.

– От отношението (стр. 146 в [29]) $N = 5 \leftrightarrow$ концентрация $4.2 \cdot 10^{19} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ ядра/cm³, се получава дебелина на фолиото $d = 100 \text{ } \mu\text{m}$. В [29] се казва “източниците са с дебелина най-малко 10^{-3} m ” (стр. 145 [29])!? Реалните фолия, използвани за матрици при изготвянето на Мьосбауерови източници, както показват експерименталните изследвания, са с дебелина около 8 μm .

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 [29]. Напротив, експериментално измерените ширини (линията на източника + линията на абсорбера + ефекти на уширение) не надхвърлят 0.27 mm/s. Единичен лоренциан с ширина на линията 0.26 mm/s се наблюдава в трансмисионния Мьосбауеров спектър на родиево фолио от много

стар Мьосбауеров източник. 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 .

Поради разширения, предизвикани от малки разлики в обкръжението на конкретните Мьосбауерови ядра, началната ширина на линиите на комерсиалните източници с активност между 25 и 100 mCi са в интервала $0.103 \div 0.108$ mm/s [32]. Намалването 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 (уширение от стареенето). Например, източник с начална активност 50 mCi след пълно разпадане би имал ширина на линията 1.28Γ . За този случай екстраполация на резултатите на Одьор и Хой [29] от Фиг. 3.6.9. дава стойност от 5.5Γ , което е в пълно противоречие с нашите изчисления и експериментални тестове.

Предсказваното наблюдаване на “hole burning” профил на линията в [29], 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.

Основният принос на работа [A23] трябва да се свърже с детайлното теоретично и експериментално критично изследване на работата на Одьорс и Хой, обсъждаща квантово-механично приближение и изчисления на разширението на резонансната линия на Мьосбауеровия източник вследствие на самопоглъщане. Доказано е, че двата основни резултата са погрешни. Първият е свързан с нереално високи оценки за разширението на резонансната линия. Разширението от самопоглъщане, когато източникът “стареє”, е в интервала $0.0004 \div 0.0003$ mm/(s.mCi). Предсказваното наблюдаване на “hole burning” профил на линията става възможно при огромни активности. Такава ситуация е нереална и от практически съображения не представлява интерес.

Авторската публикация [A23] е включена в Докторската дисертация на Виктор Гушеров [37], на когото съм научен ръководител.

3.6. Цитирана литература

1. J. H. Christenson, J. W. Cronin, V. L. Fitch, R. Turlay, Phys. Rev. Lett. **13**, 138 (1964).
2. R. G. Sachs, Science **176**, 587 (1972).
3. Л. Д. Ландау, ЖЕТФ **32**, 405 (1957).
4. Ф. Л. Шапиро, УФН **95**, 145 (1968).
5. Е. П. Шабалин, УФН **139**, 561 (1983).
6. I. S. Altarev, Yu. V. Borisov, N. V. Borovikova, A. B. Brandin, A. I. Egorov, V. F. Ezhov, S. N. Ivanov, V. M. Lobashev, V. A. Nazarenko, V. L. Ryabov, A. P. Serebrov, R. R. Taldaev, Phys. Lett. B **102**, 13 (1981).
7. Y. Takeda, I. Umemura, K. Yamamoto, D. Yamazaki, Phys. Lett. B **386**, 167 (1996).
8. R. J. Clark, W. H. Watson, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 117 (1930).
9. N. A. Dyson, J. H. Fremlin, Philos. Mag. **7**, 17 (1962).
10. T. Ruskov, R. Ruskov, I. Spirov, A. Kirov, T. Tomov, S. Asenov, Nuc. Inst. Meth. **B 36**, 82 (1989).
11. C. Retzlaff, PhD Thesis, Universität zu Köln, 1987.
12. C. Retzlaff, W. Krumbe, M. Dörffel, S. Haussühl, Z. Kristallogr. **189**, 141 (1989).
13. V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova, Ts. Bonchev, Th. Woike, Hyung-sang Kim, S. Haussühl, J. Solid State Chem. **123**, 39 (1996).
14. V. Rusanov, H. Winkler, C. Ober, A. X. Trautwein, Eur. Phys. J. **B 12**, 191 (1999).
15. H. Grünsteudel, V. Rusanov, H. Winkler, W. Meyer-Klauke, A. X. Trautwein, Hyperfine Interact. **122**, 345 (1999).
16. U. Gonser, H. Fischer: Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Method, edited by U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Chap. 6, p. 118 (1981).
17. R. W. Grant, R. M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev. **178**, 523 (1969).
18. E. L. Boominar, J. Guillin, A. Sawaryn, A. X. Trautwein, Phys. Rev. **B 39**, 72 (1989).
19. H. Frauenfelder, D. E. Nagle, R. D. Teylor, D. R. F. Cochran, W. M. Visscher, Phys. Rev. **126**, 1065 (1962).
20. S. Margulies, J. R. Ehrman, Nucl. Instr. Meth. **12**, 131 (1961).

3.6. Някои фундаментални приложения на Мьосбауеровата спектроскопия: А8, А23

21. J. Heberle, Nucl. Instr. Meth. **58**, 90 (1968).
22. P. Jernberg, Nuc. Inst. Meth. B **4**, 412 (1984).
23. C. Sauer, E. Matthias, R. L. Mössbauer, Phys. Rev. Lett. **21**, 961 (1968).
24. J. P. Hannon, G. T. Trammell, Phys. Rev. **186**, 306 (1969).
25. G. T. Trammell, J. P. Hannon, Phys. Rev. **180**, 337 (1969).
26. F. E. Wagner, B. D. Dunlap, G. M. Calvius, H. Schaller, R. Felscher, H. Spieler, Phys. Rev. Lett. **28**, 530 (1972).
27. L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band IV, Akademie Verlag, Berlin, Kap. XII, s. 526 (1980).
28. F. Zwicky, Proceedings of the National Academy of Sciences, **15**, 773 (1929).
29. J. Odeurs, G. R. Hoy, Nucl. Instrum. Meth. B **254**, 143 (2007).
30. V. Rusanov, Sv. Stankov, V. Angelov, V. Schünemann, Nucl. Instrum. Meth. B **170**, 443 (2000).
31. Amersham International PLC, ⁵⁷Fe Mössbauer source measurement report, source no. 2451DM.
32. <http://www.cyclotron-company.com/products.htm>.
33. И. Митов, частно съобщение.
34. Ph. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2011).
35. U. Gonser (editor), *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect*, Topics in Current Physics Series; 25, Springer-Verlag (1981).
36. I. G. Mandjukov, B. V. Mandjukova, V. G. Jeleв, N. V. Markova, Nucl. Instrum. Meth. **213**, 477 (1983).
37. В. Гущеров, Дисертация, *Някои приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във физиката на кондензираната материя*, София, 2011.

3.6. Авторски публикации

- A8. **V. Rusanov**, Can an Electric Dipole Moment be Induced in Photons? *Annuaire de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridski"*, Faculté de physique, **94**, 163-176 (2001).
- A23. **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 (2011).

Приложения

Дисертацията съдържа пет приложения:

Приложение 1. Опит в хронологичен ред (най-старата монография на Фрауенфелдер (Fraunfelder) е под номер [1]) да се обобщи библиографията, свързана с ефекта на Мьосбауер и Мьосбауеровата спектроскопия.

Приложение 2. Схематично представяне на формирането и трансформациите на основните железни оксиди и хидрооксиди според R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).

Приложение 3. Рентгенови дифракционни данни за някои железни оксиди и хидрооксиди според базата данни на Joint Committee on Powder Diffraction Standards и R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996). Данните за фероксихит и швертманит са публикувани както следва: L. Carlson, U. Schwertmann, Natural occurrence of feroxyhite (δ' -FeOOH). *Clays Clay Min.* **28**, 272-280 (1980) и J. M. Bigham, L. Carlson, E. Murad, Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulfate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities, *Min. Mag.* **58**, 641-648 (1994).

Приложение 4. Мьосбауерови параметри на възникващите в природата Fe^{3+} оксиди и хидрооксиди (sensu lato). Данните са обобщени според E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Kluwer Academic (2004) и R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).

Приложение 5. Метод на площите. 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: D. W. Hafemeiter, E. Brooks Shera, *Nucl. Instr. Meth.* **41**, 133 (1966).

Научни приноси.

1. Приноси към теорията и методиката на NIS (Ядрено нееластично разсейване) изследванията със синхротронно лъчение както и проверка на разработените програми с монокристални разсейватели от гуанидинов нитропрусид. В теорията и практиката на конвенционалната Мьосбауерова спектроскопия, комплектоване на теорията на ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия с изрази за сеченията за абсорбция за всички главни кристалографски равнини и тяхната експериментална проверка. Адаптацията на метода $\Gamma(d)$ за случая на монокристални погълтители, чийто Мьосбауеров спектър е квадруполен дублет, чрез въвеждане на поляризационно зависима константа k .
2. Проведен е решаващ NIS експеримент със синхротронно лъчение, резонансен метод, чувствителен само към вибрационни състояния, в които участва железният атом. По недвусмислен начин е доказано изонитрозилното свързване на NO^+ групата в новото метастабилно състояние SI. Пълно характеризиране чрез ъглово-зависима Мьосбауерова спектроскопия на основното, първото и второ нови метастабилни състояния в монокристален $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Доказано е странично свързване на NO^+ групата в новото метастабилно състояние SII и характерна само за състояние SII молекулна динамика описана с вибрационно-ротационен модел.
3. Приноси към приложението на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на различни геоложки и минераложки обекти. Хидротермалните слоести манганово оксидни седименти са потвърдени като индикатори на промени в местата на тяхното формиране свързани със сеизмичната, геологическа и хидротермална активност на океанското дъно. Изказана е хипотезата, че структурните промени са свързани със слънчевата активност, интензитета на слънчевия вятър и неговото магнитно поле. Доказана е връзката между слоестата структура на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори и палеоклиматичните изменения с много дълги периоди на ексцентрицитета e на земната орбита, 1.9 Ма и наклона ϵ на земната ос, 1.2 Ма, което създава възможност за самодатиране и определяне на скоростите на нарастване на тези седименти без да се използват скъпите изотопни радиометрични методи за датиране.
4. Напълно са характеризирани с поредица от твърдотелни изследователски методи наноразмерни системи от частици кобалтов ферит. Размерите обхващат супер-парамагнитната област, приблизително от 5 до 50 nm. Доказано е остатъчно супер-парамагнитно влияние дори и при най-едрите изследвани частици. Проведено е детайлното теоретично и експериментално изследване на катионното разпределение в CoFe_2O_4 ферити. При теоретичните пресмятания на разпределенията на свръхфините магнитни полета по стойности е отчетено влиянието на вторите и третите съседи.
5. Мьосбауеровата спектроскопия в комбинация с други методи е наложена като успешен метод за установяване на парични фалшификати. В този пример е доказано, че ако не фалшификатите то поне боите имат общ произход и източник на разпространение. За отпечатването на всеки нов купюр е използвано различно руло хартия. Приложенията с лекота могат да бъдат разширени не само в екзотичния пример с фалшифицирането на важни парични единици, но и например в изящните изкуства, археологията, автомобилно- и самолетостроенето.
6. Проведен е при стайна температура оригинален експеримент за търсене на хипотетичния електричен диполен момент на фотона с Мьосбауеровия изотоп ^{57}Fe . Средната стойност, определена за индуцирания електричен диполен момент на γ -кванта, е $\bar{d} = 7(3) \cdot 10^{-27} \text{ e} \cdot \text{cm}$, която е около двадесет пъти по-малка от горната граница, определена за статичния електричен диполен момент на фотона. Детайлно критично теоретично и експериментално изследване показва, че разширението на резонансната линия на Мьосбауеровите източници при тяхното “стареене”, е в интервала $0.0004 \div 0.0003 \text{ mm} / (\text{s} \cdot \text{mCi})$.

Публикации на автора във връзка с дисертацията

- A1.** M. Grigorova, H. J. Blythe, V. Blaskov, **V. Rusanov**, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, Ll. M. Martinez, J. S. Muñoz and M. Mikhov, *Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of Nanosized CoFe_2O_4 Powders*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **183**, 163-172 (1998).
- A2.** H. Paulsen, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Grünsteudel, **V. Rusanov** and H. Toftlund, *Measurement and Simulation of Nuclear Inelastic-Scattering Spectra of Molecular Crystals*, Physical Review **B 59**, 975-984 (1999).
- A3.** **V. Rusanov**, H. Winkler, C. Ober and A. X. Trautwein, *Mössbauer Study of the Vibrational Anisotropy and of the Light-Induced Population of Metastable States in Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside*, European Physical Journal **B, 12**, 191-198 (1999).
- A4.** H. Grünsteudel, **V. Rusanov**, H. Winkler, W. Meyer-Klaucke and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy in the Time Domain Applied to the Study of Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside*, Hyperfine Interactions, **122**, 345-351 (1999).
- A5.** **V. Rusanov**, H. Grünsteudel, H. Paulsen, H. Winkler, W. Meyer-Klaucke and A. X. Trautwein, *Mössbauer Studies of the Vibrational Anisotropy and of Light-Induced Metastable States in Single-Crystalline Guanidinium Nitroprusside*, Hyperfine Interactions, **126**, 159-162 (2000).
- A6.** **V. Rusanov**, R. G. Gilson, A. Lougear and A. X. Trautwein, *Mössbauer, Magnetic, X-ray Fluorescence and Transmission Electron Microscopy Study of Natural Magnetic Materials from Speleothems: Haematite and the Morin Transition*, Hyperfine Interactions, **128**, 353-373 (2000).
- A7.** **V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Angelov and V. Schünemann, *Line Width of Single-Crystal Mössbauer Absorption*, Nuclear Instruments and Methods **B, 170**, 443-453 (2000).
- A8.** **V. Rusanov**, *Can an Electric Dipole Moment be Induced in Photons?* Annuaire de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridski", Faculté de physique, **94**, 163-176 (2001).
- A9.** H. Paulsen, **V. Rusanov**, R. Benda, Chr. Herta, V. Schünemann, Chr. Janiak, Th. Dorn, A. Chumakov, H. Winkler and A. X. Trautwein, *Metastable Isonitrosyl Structure of the Nitroprusside Anion Confirmed by Nuclear Inelastic Scattering*, J. Journal of American Chemical Society, **124**, 3007-3011 (2002).
- A10.** Sv. Stankov, **V. Rusanov**, V. Angelov, S. Haussühl and A. X. Trautwein, *Mössbauer Investigation of the Single Crystal and Powder Sample of Barium Nitroprusside $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BNP)*, Hyperfine Interactions, **141/142**, 223-229 (2002).
- A11.** **V. Rusanov**, Sv. Stankov and A. X. Trautwein, *Photoswitching of Nitroprussides*, Hyperfine Interactions, **144**, 307-323 (2002).
- A12.** **V. Rusanov**, K. Chakarova and T. Madolev, *Mössbauer Spectroscopy Investigation of the Properties and Stability of Dollar Bank Note Pigments*, Applied Spectroscopy, **56**, 1228-1236 (2002).
- A13.** **V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Angelov, N. Koop, H. Winkler and A. X. Trautwein, *On the Theory of the Polarization Effects and its Experimental Test by Angle-Dependent Mössbauer Spectroscopy with Guanidinium Nitroprusside $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (GNP) Single Crystals*, Nuclear Instruments and Methods **B, 207**, 205-218 (2003).
- A14.** **V. Rusanov**, Th. Woike, Hyung-sang Kim, V. Angelov, Ts. Bonchev and S. Haussühl, *Angle-dependent Mössbauer study of the Ground and Second New Metastable State in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal*, Solid State Communications, **126**, 457-462 (2003).
- A15.** **V. Rusanov**, V. Gushterov, H. Winkler and A. X. Trautwein, *Iron-containing Atmospheric Aerosols in the Chernobyl Fallout*, Hyperfine Interactions, **166**, 625-630 (2005).

- A16. V. Rusanov**, Sv. Stankov, V. Gushterov, L. Tsankov and A. X. Trautwein, *Determination of Lamb-Mössbauer Factors and Lattice Dynamics in some Nitroprusside Single Crystals*, *Hyperfine Interactions*, **169**, 1279-1283 (2006).
- A17. V. Rusanov**, H. Paulsen, L. H. Böttger, H. Winkler, J. A. Wolny, N. Koop, Th. Dorn, C. Janiak and A. X. Trautwein, *Mössbauer, Nuclear Inelastic Scattering and Density Functional Studies on the Second Metastable State of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* , *Hyperfine Interactions*, **175**, 141-150 (2007).
- A18. V. Rusanov**, V. Gushterov and P. Nedialkov, *Mössbauer Study of the Pavel and Gumoschnik Meteorites and some Meteorwrongs*, *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, **9**, 406-408 (2007).
- A19. V. Rusanov**, K. Chakarova and A. X. Trautwein, *On the Possibility to use Stratabound Hydrothermal Crusts as Indicators for Local or Global Changes in the Environment*, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, **70**, 285-292 (2008).
- A20. V. Rusanov**, K. Chakarova, H. Winkler and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments*, *Dyes and Pigments*, **81**, 254-258 (2009).
- A21. V. Rusanov**, S. Stankov, A. Ahmedova and A. X. Trautwein, *Determination of the Mössbauer Parameters of Rare-Earth Nitroprussides: Evidence for new Light Induced Magnetic Excited State (LIMES) in Nitroprussides*, *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 1252-1259 (2009).
- A22. V. Rusanov**, V. Gushterov, S. Nikolov and A. X. Trautwein, *Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in CoFe_2O_4 Ferrites*, *Hyperfine Interactions* **191**, 67-74 (2009).
- A23. V. Rusanov**, V. Gushterov, L. Tsankov, L. H. Böttger and A. X. Trautwein, *Discussion about the Effects of Mössbauer Source Line Broadening*, *Nuclear Instruments and Methods B*, **269**, 145-152 (2011).
- A24.** K. Chakarova, **V. Rusanov** and A. X. Trautwein, *Study of Deep Sea Fe–Mn Sediments and the Possibility to use these Formations as Paleoclimatic Indicator*, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, **99**, 143-149 (2013).
- A25.** K. Chakarova, **V. Rusanov**, S. Georgiev, L. H. Böttger, K. Appel and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements with Excitation by Synchrotron Radiation of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments*, *Journal of Forensic Sciences*, submitted for publication

Благодарности

Изказвам благодарност на проф. д-р Зигфрид Хаусюл, Университет Кьолн, при когото за дълги срокове от време работих последователно като стипендиант на Немската служба за академичен обмен и Фондацията Александър фон Хумболдт. От тези два по-дълги престоя и многократни по-къси посещения, в рамките на обмена между Кьолнския и Софийския Университет, възникна научния интерес и тематика свързана със светлинно индуцираните, метастабилни състояния наблюдавани в нитропрусиди.

Искам специално да благодаря на проф. д-р Алфред Хавер Траутвайн, за възможността голям брой проби да бъдат измерени при ниски и свръх ниски температури в Мьосбауеровата лаборатория, Университет Любек. Благодаря му за многократните покани и назначения като гостуващ учен и гост-професор в Института по физика, Университет Любек. Съвместната ни научна работа в различни научни направления и приятелство в личен план, продължават вече двадесет години.

Много колеги, не само от Физически факултет, но и от много други факултети на Софийския Университет, както и научни институти на Българската Академия на Науките, без да изброявам имена защото рискувам да пропусна някои, ми помогнаха с материали, полезен съвет или дискусия. **Благодаря Ви!**

Специална благодарност искам да изкажа на моите трима защитили докторанти: д-р Светослав Станков, д-р Виктор Гущеров и д-р Красимира Чакърва-Янкова, за плодотворната съвместна работа. Нашите съвместни научни резултати формират основната част на настоящата, представена от мен дисертация. **Благодаря Ви!**

Благодаря на д-р Виктор Гущеров за детайлния прочит на дисертацията и многобройните нанесени корекции, които несъмнено подобриха съществено текста на дисертацията.

Благодаря на моето семейство и особено на моята съпруга д-р Красимира Христова Чакърва-Янкова, която се явява и като преводач, коректор, а в много случаи и като критичен рецензент и партньор за научни дискусии свързани с изследванията.

Посвещавам настоящата дисертация на моите родители, като не мога вече да им се извиня, че не успях да я завърша по-рано.

