

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема: *„Някои приложения на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод в естествените науки”*  
на ВЕНЦИСЛАВ РУСАНОВ ЯНКОВ

Професионално направление 4.1 Физически науки,  
представена за придобиване на научната степен ДОКТОР на НАУКИТЕ.

Рецензент: Професор дхн Тодор Михайлов Пеев

Дисертационният труд е представен на 411 страници. Съдържа 131 качествени фигури, 13 таблици, 5 приложения. На 203 страници са включени копия на публикациите. Цитирани са 332 литературни източници, което говори за много добра осведоменост по проблемите. Основава се на 24 излезли от печат и 1 представена за печат публикации, всичките в авторитетни международни и специализирани списания. Резултатите са представяни на международни конференции, симпозиуми или работни срещи. Направено е необходимото за тяхното популяризиране. Според представената от докторанта справка, публикациите от Дисертацията са цитирани от други автори 311 пъти. Очевидно те са предизвикали определен интерес.

Дисертацията е оформена като монография. Намирам подходът за приемлив, пред вид третиранията различни проблеми на естествознанието. Обединяващо звено са експерименталните методи на изследване.

Източници на информация са няколко съвременни експериментални методи: основно Мьосбауеровата спектроскопия, техника на Ядрено резонансно разсейване на синхротронно лъчение (изследване на времеви интервал след резонансно поглъщане), Ядрено нееластично разсейване (изследване на енергиен спектър на фононни трептения и смутени ъглови корелации), Рентгенофлуоресцентен анализ (за концентрацията и разпределение на желязото, елементен състав), Сканираща електронна микроскопия (за монокристални фази с микрометрични размери), Методът EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray), X-ray Adsorption Near Edge Structure (XANES – изследване фината структура на К-ръба на 3d елементи и координационната сфера), Рентгенова топография, Гама-спектроскопски измервания за остатъчна активност, компютърни програми MOSSFIT, NORMOS, VINDRA, CONUSS и др., използвани за обработка на мьосбауерови спектри.

Всички те предопределят получаването на надеждни данни и резултати за реализиране на поставените в Дисертацията цели и компетентността на докторанта.

Общата част представлява от една страна увлекателен разказ върху историята на откриването на ефекта на Мьосбауер, съдържащ любопитни и малко известни факти, и от друга компетентно и задълбочено изложение на физическите основи на ефекта и Мьосбауеровата спектроскопия и последните усъвършенствания в техниката и методиката на експеримента, анализът на Мьосбауеровите спектри. Описани са споменатите по-горе други експериментални методи, Мьосбауеровите и кристалографски характеристики на съединенията на желязото, срещани в изследваните проби. Описана е и астрономическата теория на климата и слънчевата активност на Миланкович, с която се свързват палеоклиматичните промени на Земята.

Рецензирането на авторските резултати ще бъде според областите на естествознанието, към които се отнасят приносите в Дисертационния труд.

### *Физика и химия на координационни съединения*

В 14 работи (А: 2-5,7-11, 13,14,16,17,21) предмет на изследване са комплексни съединения основно гуанидинов нитропрусид (GNP), натриев (NaNP), бариев (BaNP), литиев (LiNP) нитропрусид и нитропрусиди на редките земи (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Анализирани са монокристали, кристални срезове по различните оси на симетрия, или прахови поликристални проби с помощта на подходящо подбрани методи от изброените по-горе.

Предвид възможностите на методите от получените резултати са направени различни определения:

- На енергията и интензитета на фононни трептения и сравнения със симулирани спектри.
- Наблюдавани са вибрационни състояния, свързани с желязото и оценка на факторите на Лемб-Мьосбауер по кристалографски оси (**a** и **c**) и приносът на нискоенергетични акустични трептения в средноквадратичното отместване на желязния атом в гуанидинов нитропрусид. Определенията са обяснени.
- На ориентациите на градиента на електричното поле (ГЕП) спрямо кристалографски оси и поляризацията на линии от квадруполните дублети, както и на анизотропията на трептенията на желязния атом.
- Въведена е поляризационно зависима константа в зависимостта на експерименталната ширина от дебелината на монокристален погълтител.
- Разработена е теорията на Ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия, тествана във всички равнини с монокристални погълтители гуанидинов нитропрусид.
- Пресметнати са ефективни дебелини и ядрени резонансни сечения за абсорбция с отчитане на поляризационни ефекти и анизотропията на фактора на Лемб-Мьосбауер на GNP. Изследвани са теоретично и експериментално зависимостите на фактора на Лемб-Мьосбауер, средноквадратичните скорости и средноквадратичното отместване на ядрото при монокристали на Li-, Ba-, G- и Na-нитропрусиди в широк температурен интервал. Установени са две метастабилни състояния в GNP и BaNP, означени като състояния SI и SII. Подробно за NaNP е изучен въпросът за природата на последните, тяхната заселеност и стабилност при сравнително ниски температури. Изследвани са фотохроматични ефекти, съпровождащи заселването на метастабилните състояния при лазерно облъчване или облъчване със светлинноемитиращи диоди.
- Теоретично и експериментално са изследвани параметърът на асиметрия, знакът на ГЕП за състояние SII и значителното разширение на експерименталните линии. Прецизирани са стойностите на Мьосбауеровите параметри, заселеността на метастабилните състояния SI и SII при светлинно облъчване. Дадени са данни за конформацията при нитропрусиди и нейните форми: екранирана (eclipsed), шахматна или зигзагообразна (staggered) или преходна (transition).
- Изследванията на вибрационната анизотропия на GNP, BaNP и NaNP са довели до определяне на ориентационните ъгли по дадено кристалографско направление на тензора на ГЕП и тензора на средноквадратичното отместване на желязните атоми, както и на вероятностите за безоткатна абсорбция спрямо кристалографските оси.
- На подходяща експериментална апаратура с метода на Ядрено нееластично разсейване, чувствителна към вибрационните състояния на желязния атом, се потвърждава изонитрозиленото свързването на NO<sup>+</sup>-групата в състояние SI.
- Чрез Ъглово-зависими Мьосбауерови изследвания е направена характеристика на монокристални и прахови проби от BaNP. Установена е вибрационна анизотропия, изчислени и експериментално са измерени вероятностите за безоткатно поглъщане по трите кристалографски оси.

- Изследвани са температурните зависимости на Мьосбауеровите параметри в монокристални срезове по трите кристалографски оси. От обсъждания в светлината на монохроматичната теория на Айнщайн и теорията на континуума на Дебай за твърдото тяло са направени изводи относно приложимостта на последните.
- Подробни изследвания са проведени за нитропрусидите на редките земи. Измерени са параметрите на Мьосбауеровите им спектри. Освен метастабилните състояния SI и SII е установено ново светлинно индуцирано състояние, наречено Light Induced Magnetic Excited State. То се обяснява с ново зарядово, валентно и спиново състояние на желязния атом в комплекса и на решетъчните противойони.
- Мьосбауеровата спектроскопия на монокристали на GNP е приложена при търсене на електричен диполен момент при фотона по аналогия с предположението за съществуване на такъв за всички елементарни частици. На базата на ред изчисления и сравнения с данни на други автори и експериментално наблюдаваното разширение на една от линиите на квадруполния дублет на монокристали GNP се приема съществуването на индуциран диполен момент при фотона. Този резултат се приема като фундаментален принос в теорията на Мьосбауеровата спектроскопия.

Считам, че освен приносите за изясняването на структурните и спектроскопски особености на нитропрусидите, проведените изследвания имат значение за Химията на комплексните съединения, независимо че са на по-различна основа – на атомно и ядрено ниво. В действителност установените метастабилни форми са възможни конформации на комплексните съединения.

Обръщам повече внимание на частта за нитропрусидите, защото според мен в нея се съдържат достатъчно новости, щото само тя да бъде самостоятелна Дисертация.

#### *Науки за земята*

Тук са изследвани пещерни образувания, аерозоли, метеорити, дълбоководни седименти, хидротермални повърхностни отложения, желязо-манганови конкреции.

В проби от пещера във Великобритания подробно е анализиран спектърът на хематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и прехода на Морин в него. Приема се, че носител на остатъчна намагнитеност, свързана с палеомагнитната ориентация на земното магнитно поле, са хематитови частици с размери  $< 20$  nm.

Основната идея при изучаването на измененията в дълбоководни океански седименти (конкреции, отложения и др.) е утвърждаване на последните като индикатори за глобални климатични промени на Земята. Промените, наричани палеоклиматични изменения, се свързват според астрономическата теория на Миланкович с геометрията на земната орбита (прецесия на земната ос, изменения в наклона на последната и ексцентрицитета на земната орбита) или със слънчевата активност.

Изследвани са образци на Fe-Mn-конкреции или повърхностни отложения от Тихия и Индийския океан, слоести хидротермални повърхностни отложения от островната верига Тонга в Тихия океан и Марианската дъга в Западен Тихи океан, Fe-Mn-конкреции от подводната планина Пали в Микронезия и повърхностни отложения от Маршалови острови.

В образците са идентифицирани  $\delta\text{-MnO}_2$  (вернадит), аморфен  $\text{FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , желязни алумосиликати и други силикатни компоненти, кварц, плагиоклаз, слюда, каолинит, пироксен, оливин, илменит, хематит, ферихидрит, флуорапатити, примеси от микроелементи Mg, K, Si, Cl и Ca, скали като габро, долерит и базалт.

Повтаряйки резултати от вариации в елементите на земната орбита се стига до утвърждаване на палеоклиматична периодичност от 1,9 милиона години, обусловена от

ексцентрицитата на земната ос, или 1,2 милиона години, обусловена от изменения в наклона на земната ос. С тази периодичност се обясняват слоестите структури на конкрециите и повърхностните отложения, както и измененията на съставите на отделните слоеве.

За слоестата структура се съди от оптични и рентгенови снимки, свидетелстващи за граници, при които плътността, химичния и минерален състав се променят. Отчитайки броя на слоевете (пръстени) в образците и времето на формирането им (1,9 милиона години и 1,2 милиона години) се определя тяхната възраст. В един от случаите е определена възраст от 3 милиона години и скорост на нарастване 9 мм/милион години. За слоестите хидротермални повърхостни отложения, например от Тонга и Марианската дъга, е определена възраст от около 1000 години. Слоевете отразяват топли и студени периоди според астрономическата им възраст и това е хипотеза за корелация със слънчевата активност;

Сравнителното изследване на датирани метеорити (Павел, 1966 г. и Гумошник, 1904 г.) и други неидентифицирани находки е довело до възможността за разпознаване на тела с космически произход и други погрешно счинати за такива. В последните се съдържа обикновено много  $\text{Fe}_3\text{C}$ , а отсъства никел.

Доколкото ми е известно единственото Мьосбауерово изследване на аерозоли в България е проведено от доц. Русанов на територията на София в дните на Чернобилската авария. Установено е повишено съдържание на железосъдържащи компоненти в атмосферата:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Резултатите от Дисертацията дават основание идеята генезиса, структурата и свойствата на дънни седименти да се предлагат и използват като индикатори на климатичните промени, станали в далечни геоложки времена.

#### *Физика на твърдото тяло*

За  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  са получени мьосбауерови спектроскопски данни за наноразмерни частици (5 до 50 nm) в зависимост от температурата на наляване след съутаяване, или на проби във външно магнитно поле 7 Т. Теоретично и експериментално са установени катионното разпределение  $\{(\text{Co}_{0,185}\text{Fe}_{0,815})[\text{Co}_{0,815}\text{Fe}_{1,185}]\text{O}_4\}$  и разпределението на свръхфините магнитни полета по стойности и типът на магнитната структура, спадаща към магнитно-скосена спинова структура.

#### *Криминология, Пигменти*

Обект на изследване са пигменти в истински и фалшиви 50 и 100 USD банкноти от различни емисии. Банкнотите са избрани като най-често фалшифицирани. Анализирани са черният и зеленият пигменти от банкнотите с помощта на Мьосбауеровата спектроскопия и Рентгенофлуоресцентен анализ. Установено е, че черният пигмент е съставен от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Мьосбауеровите спектри на зеления пигмент се състоят от свръхфина структура и симетричен или несиметричен квадруполен дублет, недаваща възможност за еднозначно идентифициране на химичния състав. Освен хромово зелено и  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Обърнато е главно внимание на стабилността на пигментите в истинските и фалшивите банкноти (черният пигмент е стабилен), съдържанието и формата на железото в тях е по-ниско във фалшификатите и разлики в параметрите на Мьосбауеровите спектри (отношенията  $\Gamma_A/\Gamma_B$  и  $I_A/I_B$ ).

В състава на хартията за установени  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и микропримеси от Sr, Y, Zr и Nb. Микропримесите разкриват разлики в хартиите на двата вида банкноти.

Може да се обобщи следното: Подходът, приложен от доц. Русанов може успешно да бъде внедрен в Криминалистиката от една страна като метод за различаване на автентични и фалшиви доларови и други банкноти, и от друга – да се достигне до самите автори на фалшификатите. Различаването може да става по разликите във формата на тоталните и парциалните Мьосбауерови спектри, техните параметри и идентифицирането на конкретни химични съединения и техните количества в изследваните образци. Не е проблем да се направи банка данни за сравнения.

Мьосбауеровите спектри представляват „пръстови отпечатащи“ при паричните знаци. В този смисъл изследванията тук могат да се нарекат екзотични.

#### *Фундаментални изследвания. Теория на Ефекта на Мьосбауер*

Анализирайки квантово-механични моделни пресмятания на разширение на линията на излъчване на Мьосбауеров източник, собствени моделни пресмятания (модел всички излъчващи ядра да са в безкрайно тънък слой или разпределение на ядра по дебелината на източника), експерименти със стари източници, възможността за наблюдаване на т. нар. „hole burning“ ефект са довели до фундаментален резултат за разширението на Мьосбауеровата линия на излъчване вследствие самопоглъщане, както и за практически необходима стойност на това разширение,

Някои забележки, които не влияят върху качеството на Дисертационния труд:

1. Прието е публикации и дисертации да се пишат в безлична глаголна форма.
2. Неподходящо е да се използва „популация“, „популиране“, „популационен“, вместо българският превод „заселеност“ на английското „populate“ (в раздел 3.2). „Population“ се превежда като „съвкупност“ или „население“ и смисълът се губи. Редно е английските термини за конфигурации „eclipsed“, „staggered“ и „transition“ да се дадат на български както следва „екраниране“, „шахматно разположени“ или „зигзагообразни“ и „преходни“
3. Авторефератът е прекалено подробен и реално възпроизвежда Дисертацията.

### ПРИНОСИ

Те могат да се обобщят в следното:

#### *Новости за науката:*

1. Теорията и практиката на Ядрено нееластично разсейване и Ъглово-зависимата Мьосбауерова спектроскопия, разкриващи нови възможности за изследване и интерпретация на ефекта на Голдански-Карягин.
2. Хипотезата индикации за палеоклиматични промени, предизвикани от слънчевата активност или вариации в елементите на земната орбита, да бъдат генезиса, а резултатите от него възникващата структура на дънните седименти. Също запазването на остатъчната намагнитеност в пещерни отложения. Ще отбележа, че проблемите на геологията не подлежат на експериментално възпроизвеждане и всяка косвена информация е полезна.
3. Изследванията върху разширението на линията на излъчване на Мьосбауеров източник вследствие стареене.

#### *Обогатяване на съществуващите и нови знания:*

1. Спектроскопски, структурни и ядрени свойства на значителен брой нитропрусиди. Вкл. доказването на метастабилни състояния в някои нитропрусиди, определяни от геометрията на връзката на  $\text{NO}^+$  група.
2. Доказателство за съществуването на индуциран диполен момент на фотона, или най-малко определената нова най-ниска горна граница на неговата стойност.

3. Данните за наноразмерни частици от  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , вкл. във външно магнитно поле за катионното разпределение и разпределението на вътрешните магнитно полета по стойности.

*Практически приноси:*

Те се съдържат в предложеният подход за откриване на фалшиви банкноти. Получените в тази насока експериментални данни, са полезни за Криминалистиката. Използването на подхода при следствието може да доведе до самите фалшификатори. Това е идея със значима практическа и социална стойност.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията представя доц. Русанов като утвърден учен със солидна теоретична и практическа подготовка. Познанията му върху и използването на съвременни експериментални методи, както и в областта на ядрената физика не подлежат на съмнения. Също и за други области на естествознанието.

Трябва да се отбележат контактите му с учени от Университетите в Любек и Кьолн, както и с изследователски центрове в Гренобъл и Хамбург, където са проведени значителна част от експериментите. Там той е добре приет като сътрудник в научните колективи. Впечатления за неговия авторитет имам от съвместното ни участие на Конференцията по случай 50 годишнината от откритието на Мьобауер в Техническият университет в Мюнхен през октомври 2008 година. По-важното е, че той е успял да наложи собствената си изследователска тематика в изследователски групи в чужбина.

Той е научен ръководител на трима успешно защитили докторанти.

Очевидно проучванията на нитропрусиди няма да спрат до тук. На стр. 166 от Дисертацията е записано: „Представен е проект за ново измерване на състоянието SII. Ще се изследват вибрационните свойства и динамиката на решетката....” или „Бъдещи изследвания ще включат и смесени нитропрусиди” (стр. 167). Бих предложил в бъдеще те да се обвържат с Конформационния анализ – връзка между предпочитани конформации на молекулите с техни физични и химични свойства. Впрочем в Дисертацията е отбелязана промяната на цвета на монокристал при светлинно облъчване, дължащо се на конформационни ефекти.

Считам, че дисертацията по обем, съдържание, актуалност, наукометрични показатели, съответствие на изводите с формулираните задачи и цели и приноси напълно отговаря на Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски”.

Позволявам си да препоръчам на Почитаемото Научно жури, да присъди научната степен ДОКТОР НА НАУКИТЕ на доц. Д-р ВЕНЦИСЛАВ РУСАНОВ ЯНКОВ.

София  
18 февруари 2016 г.

Рецензент:  
Професор дхн Тодор Михайлов Пеев