

دراسة ديناميكية تحولات السبين في بعض مركبات الحديد باستخدام مطيافية ميوسباور

الدكتور: مصطفى ديلو

كلية العلوم - جامعة البعث

المخلص

تمت دراسة ديناميكية تحولات السبين لبعض مركبات الحديد كتابع لتغيرات التركيز و درجة الحرارة وذلك باستخدام مطيافية ميوسباور. لأجل ذلك تمت دراسة ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطيف استرخاء ميوسباور كتابع لتغير التركيز المنوي للحديد. تبين أن تابعة تحولات السبين لمحتوى (التركيز المنوي) الحديد في المركب تتوافق مع تابعة تحولات السبين مع تغير درجة الحرارة. تبين أن كل من Fe (II) و Fe (III) في المركبات يمكن تمييزهما في هذه الحالة بمتحولات ميوسباورية (الانزياح الإيزوميري والانشطار رباعي القطب الكهربائي)، حيث ينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطيف بدون انشطار مغناطيسي فائق الدقة أي بثنائي خط (دوبلتيين) امتصاص. نظراً للتأثير المتبادل رباعي القطب يظهر، أن الأطيف تحتوي على ثنائيات خط لا تناظرية. بالنهاية تمت دراسة تحليلية كمية لمتحولات ميوسباورية لأطيف سباتك Fe/Si .

الكلمات المفتاحية: الانزياح الإيزوميري -الانشطار رباعي القطب- أطيف موسباورية
- تحولات السبين - حالة مرتفعة السبين - حالة منخفضة السبين - ديناميكيات التوازن.

Dynamic study of spin state conversions In some iron complexes using Mossbauer spectroscopy

Dr. MUSTAFA Dilo

University of Al-Baath –Faculty of Science –Dept, of Physics

Abstract

- The dynamics of spin conversions for some iron compounds as function of concentration and temperature changes were studied using Mössbauer spectroscopy. Therefore, the HS \rightleftharpoons LS equilibrium dynamics of Fe/Si were studied by Meossbauer relaxation spectra as a function of the percentage change of iron. It was found that the dependence of the spin shifts of the iron content (percentage concentration) in the compound corresponds to the dependence of the spin conversions with the change in temperature. It was shown that both Fe (II) and Fe (III) in the compounds can be distinguished in this case by Mossbauer parameters (isomeric shift and electric quadrupole splitting), where very fast relaxation ($\tau \leq 10^{-10}$) results in spectra without superfine magnetic splitting i.e. with a Line or two absorption depending on the interaction of the quadrupole. At the end, a quantitative analytical study of the Mossbauer parameters of the spectra of a Fe/Si alloys was done.

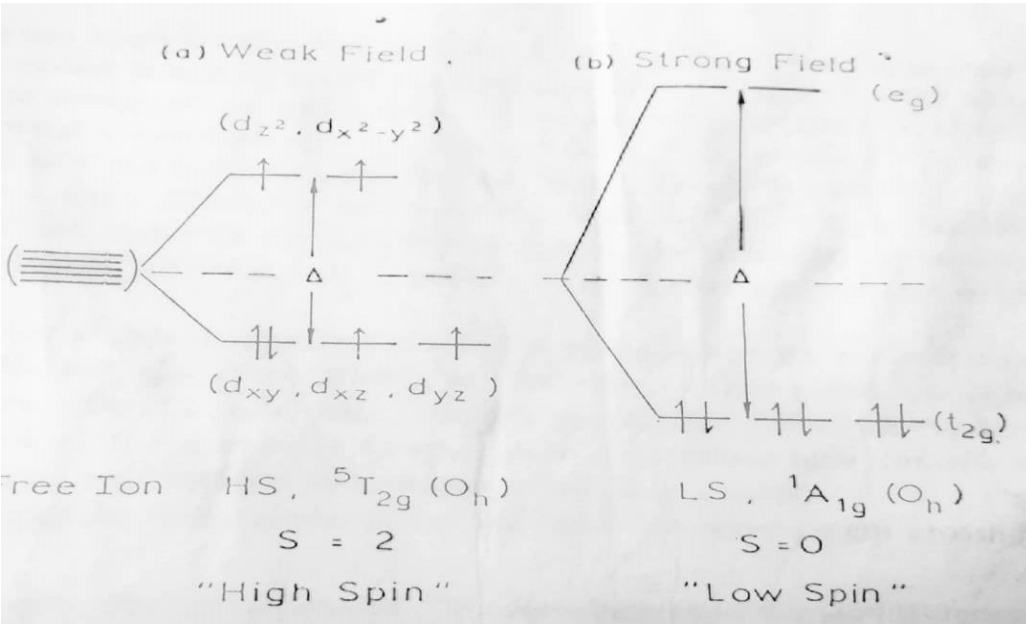
الهدف من البحث (Aim of research) :

- 1-دراسة ديناميكية تحولات السبين كتابع لتركيز Fe/Si باستخدام مطيافية ميوسباور . الحديد في الخلائط
- 2- دراسة ديناميكية التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطياف استرخاء ميوسباور .
- 3- دراسة ديناميكية تحولات السبين كتابع لدرجة الحرارة لمركبات حديد أخرى باستخدام مطيافية ميوسباور

مقدمة

لنعبر عن ايون الحديد Fe^{2+} الذي يوافق التركيب الالكتروني $3d^6$ بالشكل (1). يتم ترتيب الالكترونات في الايون الحر حسب قاعدة هوند الأولى. وبالتالي فإن حالة السبين هي حالة سبين مكممة. تنقسم المدارات الخمسة في مركبات ثمانية الوجوه إلى ثلاثة مدارات t_{2g} وإلى مدارين e_g . إذا كانت قوة حقل المرتبطة صغيرة بما يكفي فإن الالكترونات تبقى شاغلة المدارات حسب قاعدة هوند الأولى (ش 1-a). بالتالي تسمى هذه الحالة عالية السبين HS. من ناحية أخرى في مركبات الحديد ذات مرتببات قوية، تحدث انقسامات (انشطارات) أكبر طاقة Δ ، حيث يتم تفضيل ترتيب جميع الالكترونات الموجودة في المدارات t_{2g} بقوة (ش 1-b)، على الرغم من زيادة طاقة التأثير المتبادل الالكتروني. وفي هذه الحالة جميع الالكترونات متزاوجة وبالتالي تسمى هذه الحالة منخفضة السبين LS [1]. من المعلوم أن مركبات الحديد تتمثل بأيونات Fe^{2+} بارامغناطيسية محاطة بمرتببات عضوية أو لا عضوية. وتظهر بعض هذه المركبات مغناطيسية فائقة تحت درجات حرارة معينة. لدراسة مثل هذه المركبات استخدمت عدة تقنيات طيفية مختلفة [2-6]. ولكن أصبحت المطيافية الميوسباورية الطريقة المستخدمة على نطاق واسع لدراسة مركبات الحديد منها الأطوار الصلبة والسبائك ومركبات ذات مرتببات عضوية ولا عضوية، حيث تسمح مطيافية ميوسباور بالحصول على معلومات

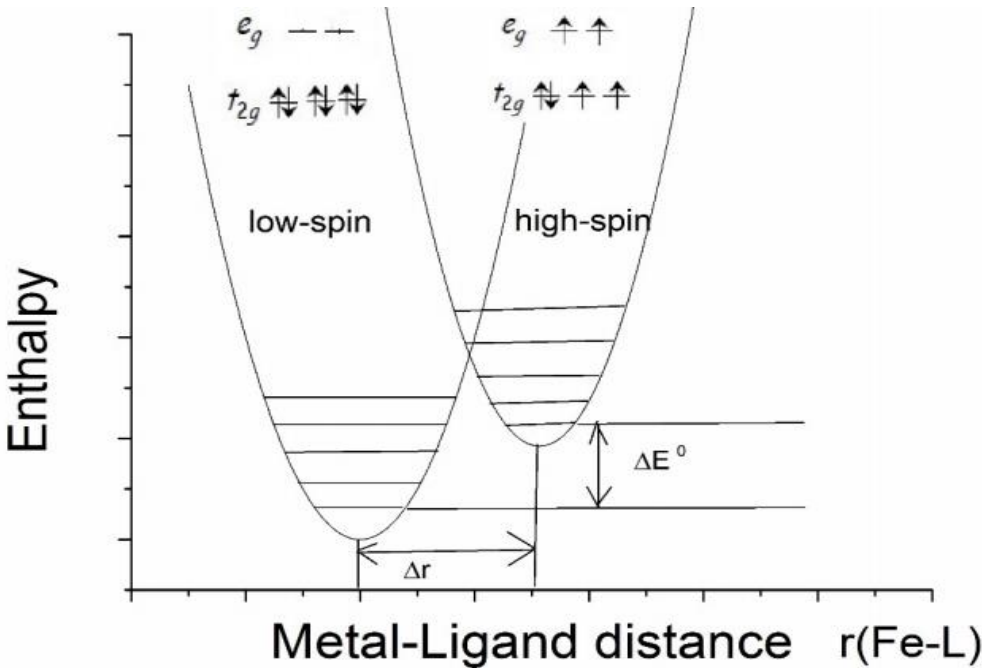
حول 1- حالة أكسدة المعدن 2- حالة السبين 3- الترتيب البنيوي لذرة الحديد المركزية 4- وجود أو عدم وجود حقول مغناطيسية فائقة الدقة. وقد تبين أنه يمكن ملاحظة استرخاء السبين في مركبات الحديد. ولكن عموماً في مطيافية ميوسباور يفضل تقاى الاسترخاء عن طريق اختيار



الشكل (1) توزيع الإلكترونات على المدارات d الخمسة لـ Fe(II) في مركبات ثمانية و رباعية وجوه. في حثي حقل مرتبطة ضعيف a وقوي b

الظروف التجريبية المناسبة مثل درجة الحرارة أو التركيز أو الحقل المطبق. إذا كان ذلك غير ممكناً، فإن عملية الاسترخاء يجب أن تؤخذ بالحسبان في بعض الحالات لأنها تشبه المعلومات الكمية المستخرجة من الطيف الفائقة الدقة. لذلك قدم العديد من الباحثين مثل (Afanasev) وآخرون قائمة من المركبات التي تظهر فيها عمليات الاسترخاء. وقد لاقت عملية الاسترخاء أهمية بالغة لأنها تشير إلى جميع أنواع الديناميكيات في جزيئات المواد الصلبة [9]. وقد يحصل انتقال السبين بالنسبة لأيون الحديد في مركبات ذات بنية رباعية الوجوه وثمانية الوجوه بالنسبة للذرة المركزية. وهذا يحدث عندما تكون حالة الأيون

منخفضة السبين LS فيتحول إلى حالة عالية السبين HS. وذلك عندما يتعرض مركب الحديد لفرق حراري بسيط أو للضغط أو للضوء المرئي أو تغيير في تركيز الحديد في المركب. يوضح الشكل (2) التوزيع التخطيبي للإلكترونات الموجودة على المدارات $3d$ Fe (II) في حالتين منخفضة السبين وعالية السبين ومنحنيات المحتوى الحراري المرتبطة بها مع تحديد المستويات الاهتزازية. عند درجات حرارة منخفضة تكون حالة الطاقة الكامنة الحرارية منخفضة ومن ثم حالة سبين منخفضة وهي الحالة الأكثر استقراراً. ولكن إذا تجاوزت درجة الحرارة قيمة معينة أو تجاوزت قيمة حقل المرتبطة المتعلقة بالتركيز حداً معين ستصبح البنية الإلكترونية في حالة سبين مرتفعة HS وهذه توافق حالة أكثر استقراراً ترموديناميكياً. إن انتقال السبين هو الظاهرة الجزيئية التي تعتمد على التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات. وتشارك الشبكية البلورية بأكملها في عملية الانتقال السبيني بأيون الحديد المركزي.



الشكل (2) منحنيات المحتوى الحراري (الطاقة الكمونية الحرارية)

الخاصة بهم كتابع للمسافة بين الحديد والمرتبطة.

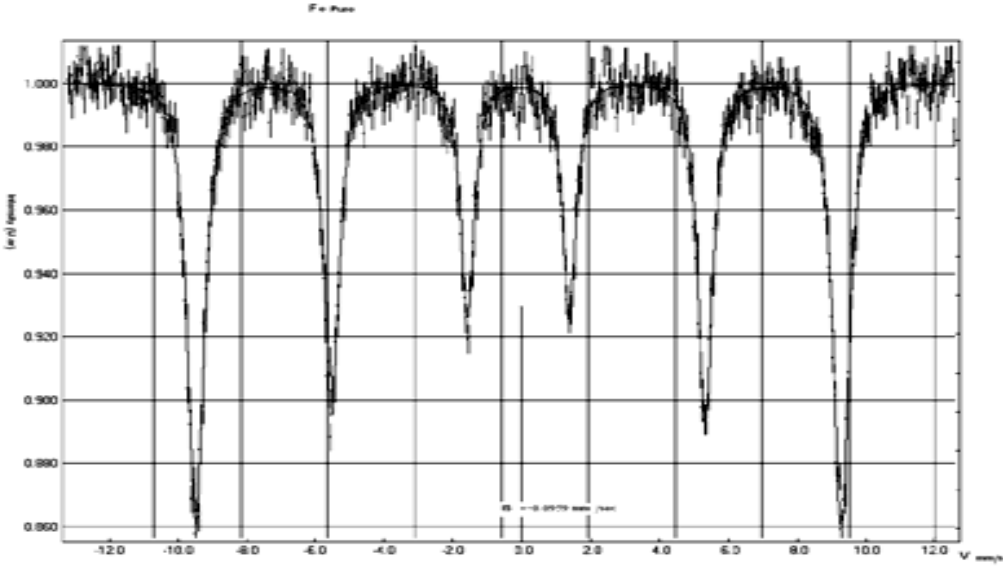
وقد لوحظ أن الترددات الاهتزازية لحالة LS أكبر من تلك لحالة HS. يحدث التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ إذا كان فرق الطاقة ΔE بين المستويات الاهتزازية الالكترونية لحالة HS و LS هو من مرتبة الطاقة الحرارية أو طاقة حقل المرتبطة. ومع ذلك فقد لوحظت في الحالة الصلبة بالإضافة الى ذلك أهمية طاقة التفاعل بين الجزيئات [1,10,11]. من وجهة النظر الجزيئية، أن التحولات $HS \rightleftharpoons LS$ هي انتقالات غير مشعة بين الحالات الالكترونية المختلفة. في هذه الحالة يحدث تغير العدد الكوانتي السبيني. وبالتالي يمكن تسمية تحول حالة السبين بالعبور الداخلي في المنظومة. ويعتبر التحليل الطيفي لأطياف ميوسباور هو الطريقة الأنسب لدراسة تحولات السبين في مركبات الحديد [12,13]. تبين أن كل من Fe (II) و Fe (III) في المركبات يمكن تمييزهما بمتحولات ميوسباورية (الانزياح الإيزوميري والانشطار رباعي القطب الكهربائي) حيث يكون الانزياح الإيزوميري الأخفض لمركبات الحديد منخفضة السبين LS في كل من Fe (II) و Fe (III) بينما تم العثور على انشطار رباعي القطب كهربائي ليكون أقل في مركبات الحديد الثنائي في حالة LS وأعلى في مركبات الحديد الثلاثي الموافقة لحالة LS بالمقارنة مع حالات HS [12]. تم في هذا العمل دراسة تبعية تحولات السبين للتركيز لخلائط Fe/Si وتبعية تحولات السبين لدرجة الحرارة لمركبات حديد أخرى من أجل المقارنة. في بعض الحالات، تتأثر أشكال خطوط أطياف ميوسباور بديناميكيات التوازن. عندئذ يمكن تحديد ثوابت النسبة عن طريق تحليل شكل الخط. سيتم مناقشة بحث ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ عن طريق تحليل شكل خط أطياف ميوسباور.

دراسة ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطياف استرخاء ميوسباور

تتميز ديناميكيات التوازن بثابتي نسبة، k_{HL} لأجل التحول $HS \rightarrow LS$ و k_{LH} لأجل $LS \rightarrow HS$ تخضع ثوابت النسبة الى توازن منفصل

$$Y_H k_{HL} = (1 - Y_H) k_{LH} \quad (1)$$

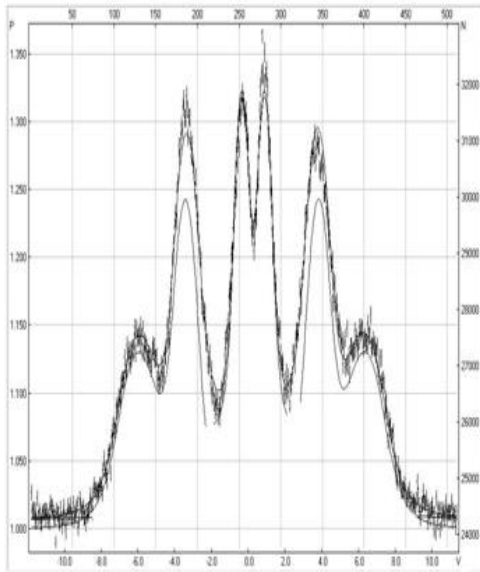
حيث γ_H هو جزء من الجزيئات في الحالة HS. إذا أصبحت نسبة الاسترخاء، k التي هي مجموع k_{HL} و k_{LH} ، مقارنة مع عكس عمر نواة مثارة لـ ^{57}Fe ($\tau_N \approx 10^{-7}\text{s}$)، فإنها تنتج أطياف استرخاء ميوسباور. يظهر طيف ميوسباور ^{57}Fe لأجل $\tau \geq 5 \times 10^{-8}$ سداسي الخط الطيفي بقمم حادة نسبياً كما موضح بالشكل (3).



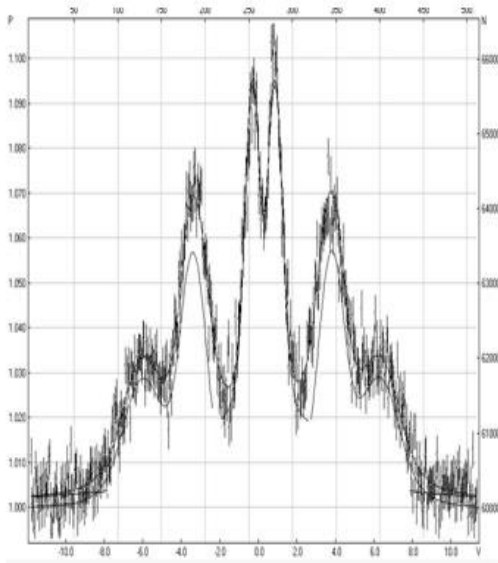
الشكل (3)

لأجل $10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-8}$ s تحتوي أطياف ميوسباور ^{57}Fe على خطوط عريضة جداً وينهار الانشطار المغناطيسي الفائق الدقة إلى حد ما. وينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطياف بدون انشطار مغناطيسي فائق الدقة أي بخط أو خطي امتصاص اعتماداً على التأثير المتبادل رباعي القطب [14]. وهذه هي نتيجة تغير التأثير المتبادل الكهربائي الفائق النعومة الذي يوافق تحول تبادلي للحالة السبينية. تظهر ميزات أطياف الاسترخاء $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة بعض أطياف الميوسباورية. يتم تحديد الأشكال الطيفية من خلال مقدار نسبة الاسترخاء k بالمقارنة مع تغير ترددات الرنين $\Delta\omega$ في الحالتين HS و LS. إذا كان $k \ll \Delta\omega$ أصغر بكثير من $\Delta\omega$ فيتم عموماً الحصول على ثنائي

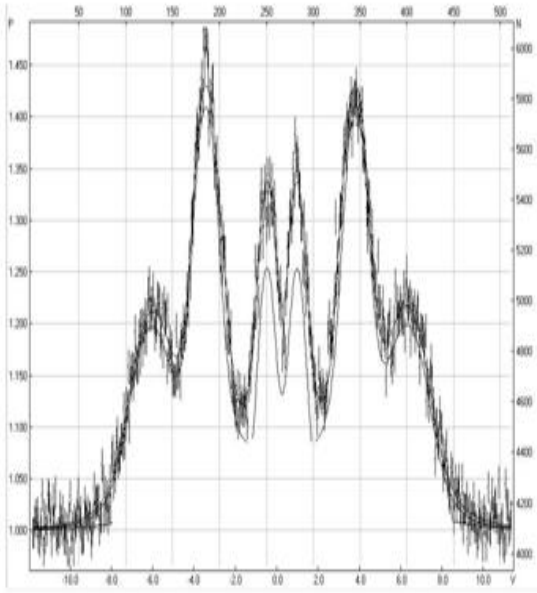
خط (دوبليتتين) اثنين متغيرين وثالث لا متغير ذات شدة نسبياً صغيرة، أما بالنسبة لثنائي الخط المتغيرين أحدهما به انشطار رباعي قطب كبير وهو نموذجي لـ (III) Fe في الحالة HS ذات شدة منخفضة والآخر انشطار رباعي قطب صغير وهو نموذجي لـ (III) Fe في الحالة LS ذات شدة عالية (ش4-a). هذا في حالة تركيز مئوي للحديد عالي. من ناحية أخرى إذا كان $K \gg \Delta\omega$ فان نواة ميوسباور تلاحظ فقط متوسط نسبة التأثير المتبادل فوق الدقيق ويحدث تغير في ثنائي الخط حيث ان ثنائي الخط ذات انشطار رباعي قطب كبير شدته تزداد وبالتالي مساحته النسبية تزداد على حساب تناقص الشدة والمساحة النسبية لثنائي الخط ذي انشطار رباعي قطب صغير (ش4-d). وهذه توافق حالة تركيز مئوي أقل للحديد. إذا كان $k \sim \Delta\omega$ أي لهما مرتبة واحدة، يتم العثور على تأثيرات الاسترخاء النموذجية، حيث ان ثنائي الخط ذي انشطار رباعي قطب كبير تتزايد شدته على حساب تناقص شدة ثنائي الخط ذي انشطار رباعي القطب صغير (ش3-b,c)). وعندها التركيز المئوي يتناقص تدريجياً. السمة المميزة جداً لأطياف استرخاء الحديد $HS \Leftrightarrow LS$ هي عدم تناظر عرض الخط الطيفي في مجال معين من قيم k (ش3(a-d)). كما في حالة التأثير المتبادل رباعي القطب.



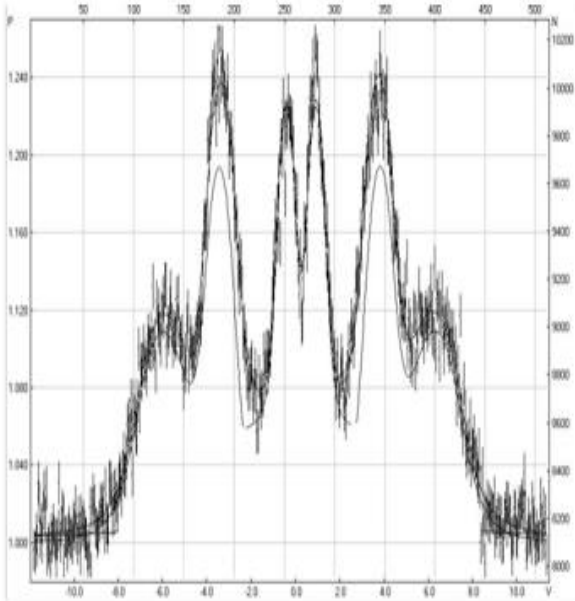
a



b



C



d

الشكل (4) أطياف ميوسباور لسبائك Fe/Si

نتائج مطيافية ميوسباور لمركبات حديد أخرى:

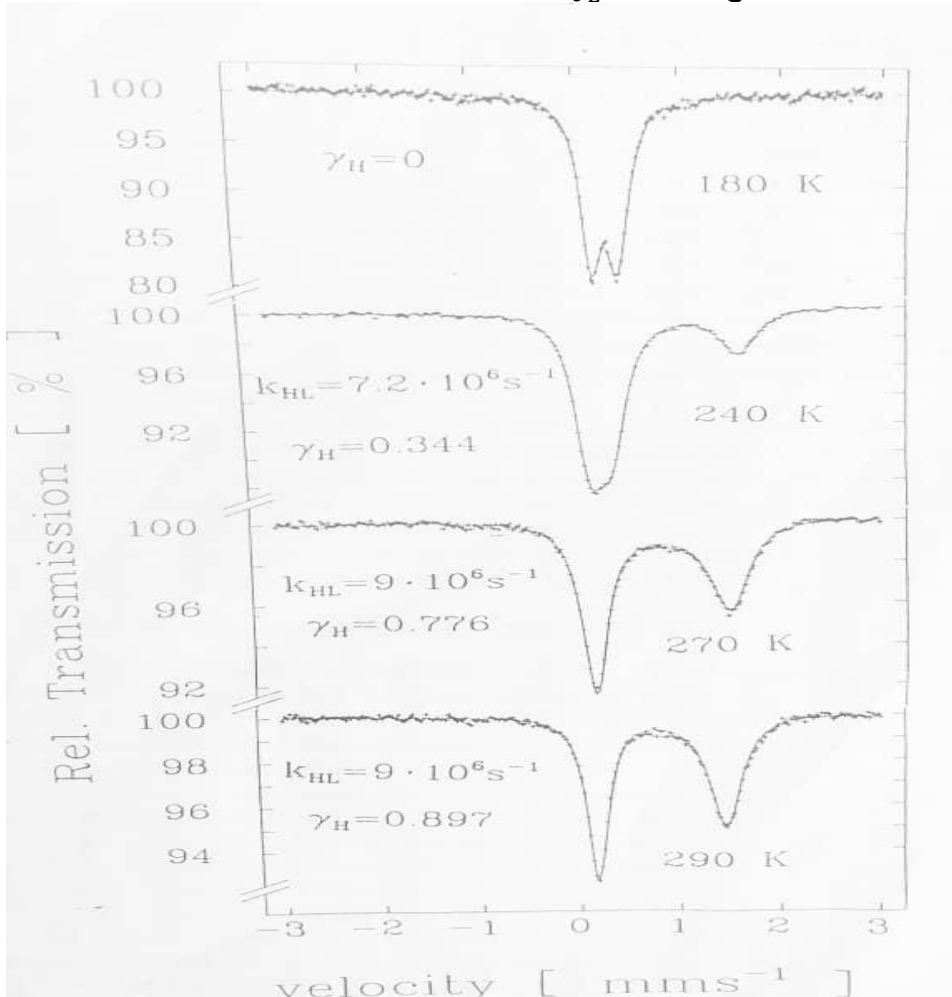
تمت دراسة تبعية تحولات السبين لدرجة الحرارة لأجل مركب الحديد (II) بمرتبطة ثنائية السن (2-أمينوميتيل بيريدين) [1]. يتضح من الشكل (5) أن الطيف عند الدرجة 180k يتميز بثنائي خط للحالة HS وخط أحادي ضيق للحالة LS. وهكذا لا يوجد تأثير متبادل رباعي القطب في الحالة LS. وتحت الدرجة 200k جميع خطوط التجاوب ضيقة ولا يمكن تحديد نسب الاسترخاء $HS \rightleftharpoons LS$ من خطوط أطيف ميوسباور الحادة. فوق الدرجة 200k يمكن ان تكون أفعال الاسترخاء موجودة. يظهر الطيف عند الدرجة 230k خط طيفي واسع، خصوصاً لأجل تجاوب LS، وعند الدرجة 250k لا يكون التجاوب LS محلاً، وعند الدرجة 270k فقط يوجد ثنائي خط ذات عرض خط طيفي لا متناظر نموذجي [15].

أن تحليل شكل خط أطيف ميوسباور محدد بعرض الخط الطبيعي الذي يتوافق مع ثابت النسبة $10^7 s^{-1}$ في الحالة Fe^{57} . في الممارسة العملية ممكن دراسة العمليات الديناميكية ذات القيمة k التي تزيد تقريباً عن العدد $10^6 s^{-1}$. هذا هو سبب ان ديناميكيات توازن $HS \rightleftharpoons LS$ لا يمكن التحقيق فيها إلا فوق الدرجة 200k. يتم توفير إمكانية تحديد نسبة التحويلات $HS \rightarrow LS$ في درجات حرارة منخفضة من خلال انشغال الحالات HS المحثثة بالضوء. يظهر مبدأ توزيع سويات الطاقة في المخطط كما موضح بالشكل (6) [16]. يؤدي تشعيع المركب LS بالضوء بطول موجة مناسب الى مجموعة من حالات حقل المرتبطة المثارة للمركب LS. قد يؤدي العبور ضمن المنظومة عبر حالات ثلاثية الخط إلى انشغال الحالة HS. إذا كانت نسبة الاسترخاء $HS \rightarrow LS$ بطيئة بما يكفي، فتصبح حالة HS محصورة. في بعض الحالات يكون التحويل الكامل من الحالة LS إلى الحالة HS ممكناً. ويمكن أن يكون عمر الحالة المثارة HS من مرتبة أيام على الأقل. يسمى هذا التأثير الذي اكتشفه ديكارتس فعل (LIESST= Light Induced Excited Spin State Trapping) (LIESST= الضوء الناجم عن محاصرة حالة السبين المحرض) [17].

في الحقيقة، أن زيادة محتوى الحديد والكسر LS تعادل تغير الضغط الداخلي الذي يمكن حسابه من نظرية المرونة [18]. ولكن بما أن تغير الضغط الداخلي يوافق ترموديناميكياً تغير درجة حرارة المنظومة، فإن زيادة محتوى الحديد والكسر LS تعادل تغير درجة حرارة المنظومة وهذا بدوره يتناسب مع تغير الحجم ΔV_c المرافق لتحول حالة السبين وإلى الكسر $\gamma_L \downarrow$ LS ولمحتوى الحديد x . وبما أن

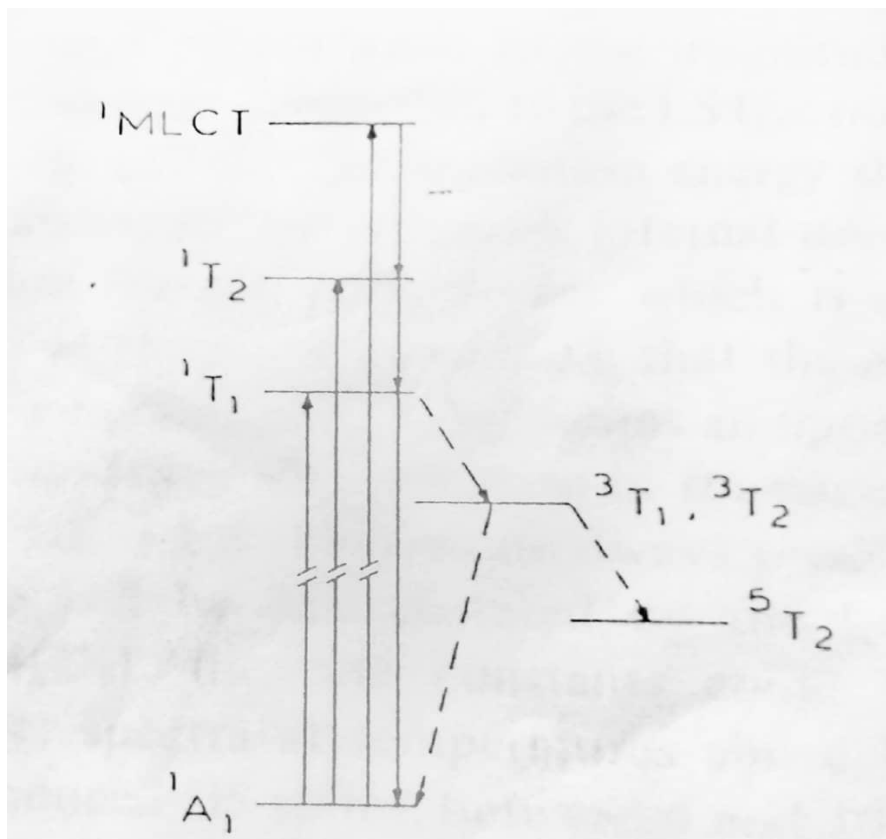
$$\Delta H^\ddagger(P) = \Delta H^\ddagger(0) + P\Delta V^\ddagger$$

فإن طاقة التنشيط تتبع خطياً لكل γ_L و x .



الشكل (5) أطيف ميوسباور لمركبات الحديد (II) بمرتبة ثنائية السن

(2-أمينوميتيل بيريدين) تبعاً لدرجة الحرارة



الشكل (6) مخطط توزيع سويات الطاقة لمركبات الحديد عند

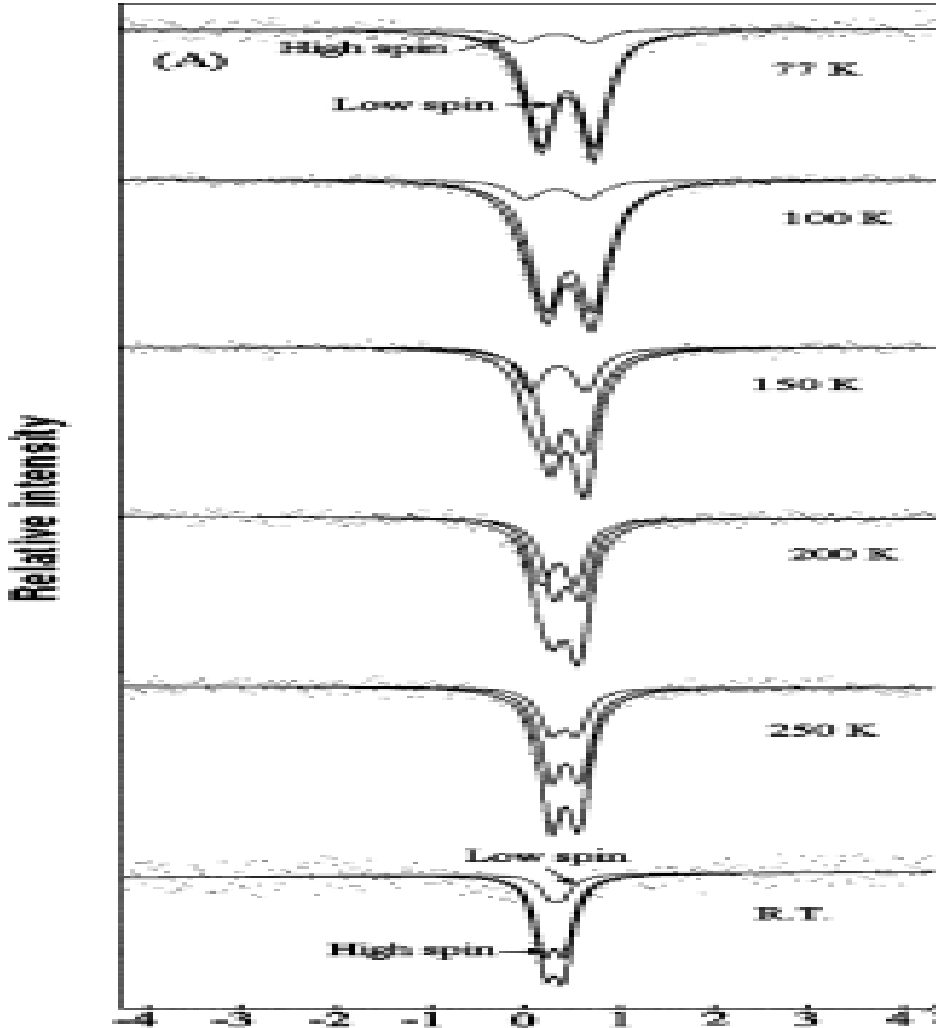
تعرضه لتحريض خارجي يوافق تحريض ميوسباوري

لقد أظهرت دراسة تحول السبين كتاب لدرجة حرارة مركبات الحديد الثلاثي بمرتبطة $\text{tris}(\text{N,N-dialkyldithiocarbamate})$ الذي يعرف بالصيغة [19] $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$. إن أطياف ميوسباور تعرض بالشكل (7) أن للمركب ثنائي خط طيفي لا متناظر في درجة حرارة الغرفة الذي يمكن تحليله إلى خطين طيفيين (دوبليتين) يوافقان للحالتين HS و LS. عند انخفاض درجة الحرارة إلى 77K، فإن طبيعة اللاتناظر لثنائي الخط تبقى نفسها إلا أنها تصبح أكثر تناظراً في بعض الحالات. على أساس مساحات ثنائيات الخط الطيفي لكل من الحالتين HS و LS. تم الحصول على قيم الانزياح الإيزوميري لكتا حالتي سبين تقريباً لنفس المرتبة على أنها ضمن

المجال (0.22 – 0.63 mm.s⁻¹) لأجل الحالة LS، المقارنة مع (0.22 – 0.54 mm.s⁻¹)

لأجل الحالة HS بسبب طبيعة الرابطة التساهمية. إن قيم الانشطار رباعي

القطب ΔE_q لحالة LS هي ضمن المجال (0.24 – 0.78 mm.s⁻¹) أما من أجل الحالة HS فهي ضمن المجال (0.34 – 1.12 cm⁻¹).



الشكل (7) أطيف ميوسباور لمركبات الحديد (III) بمرتبطة

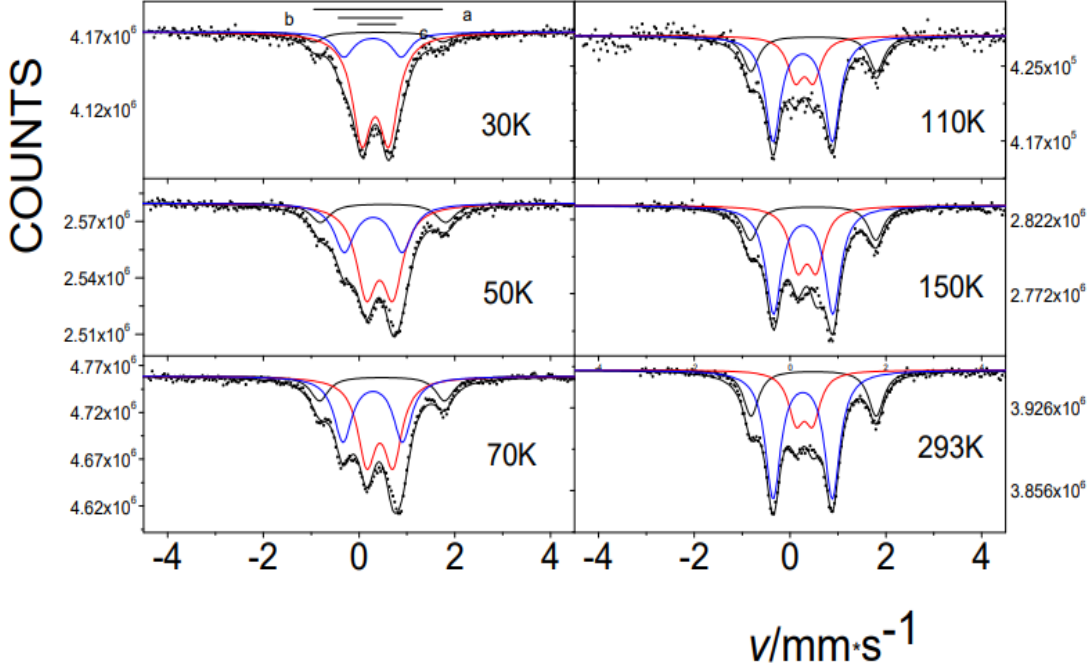
tris(N,N-dialkyldithiocarbamato) تبعاً لدرجة الحرارة

وقد تم ملاحظة تبعية تحول السبين لدرجة الحرارة لمركبات فثالوسيانين Fe

β- (II) المؤكسج [20]،

حيث أن هذه العملية موضحة في سلسلة أطيف ميوسباور المترابطة في الشكل (8). عند ارتفاع درجة الحرارة من الدرجة 30k الى الدرجة 293k تنخفض المساحة النسبية لمكون السبين المنخفض LS وتزداد المساحة النسبية لمكون السبين المرتفع HS. وتبين فيما بعد أن تحول السبين كتابع لدرجة الحرارة يوافق الانتقال بين المركبات

المؤكسدة لفتالوسيانين الحديد حيث أن الأوكسجين مدمج بين طبقات المركب الأولي [21]. يظهر هذا في أطيف ميوسباور المعروضة في الشكل (8) حيث تظهر الزيادة التدريجية في المكون b على حساب المكون a مع زيادة درجة الحرارة. وهكذا أظهرت أطيف ميوسباور المتغيرة مع درجة الحرارة انه مع زيادة درجة الحرارة تحولت المركبات ذات السبين المنخفض الى مركبات ذات سبين مرتفع [21].



الشكل (8) أطياف ميوسباور لمركبات الحديد (II) بمرتبة

فتالوسيانين تبعاً لدرجة الحرارة

تحليل كمي لمتحولات ميوسباورية لأطياف سبائك Fe/Si

تبين ان التحليل الكمي الشامل لأطياف ميوسباور ضروري. إن معدل العد $N(v)$ عموماً يعطى بالعلاقة

$$N(v) = N(\infty) \left[1 - \frac{f_s N_c(\infty) (1 - T(v))}{N(\infty)} \right] \quad (2)$$

حيث $N(\infty)$ هي الخط الأساسي و $N_c(\infty)$ هو الخط الأساسي المصحح للخلفية.

ولدينا تكامل التحول بسماكة ماص فعالة t_{eff} ومقطع عرضي طبيعي لعملية

الامتصاص $A(\omega) = \sigma(\omega)/\sigma_0$ يعطى بالشكل:

$$T(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \cdot \exp(-t_{eff} A(\omega)) d\omega \quad (3)$$

من اجل تأثيرات الخط الظاهري المتسع، تم وصف تابع المنبع $S(\omega)$ من خلال ملف Voigt (جمع تابعي لورنتزيان مع غاو سيان). تم تقريب تابع Voigt بواسطة المعادلة التربيعية بالشكل

$$S(\omega) = \Gamma_v/2 \left[\alpha\omega^2 + \frac{(1-\alpha)\omega^4}{(P_v/2)^2} + \left(\frac{\Gamma_v}{2}\right)^2 \right]^{-1} \quad (4)$$

حيث Γ_v هي عرض الخط الطيفي لملف Voigt و α -معامل التشكيل. تتعين α و Γ_v بالنسبة لنتروبروسيد الصوديوم للسماكة الفعالة المعروفة الموافقة لـ $\alpha = 0.985$ و $\Gamma_v = 0.14 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. يحسب المقطع العرضي $\sigma(\omega)$ كمجموع لورنتزيان مع عرض الخط الطبيعي. وقد لوحظت انحرافات بين الاطياف التجريبية والنظرية الميوسباورية وتنشأ هذه الانحرافات من ديناميكيات التوازن $HS \leftrightarrow LS$ [22]. لتبسيط مسألة استرخاء رباعي قطب - رباعي قطب تم افتراض نفس جمل المحاور الرئيسية والمتحولات اللا تناظرية المتساوية لأجل HS و LS لمجموعات وظيفية واسعة. وهذا هو نموذج تعديل تردد نقي [23] ويمكن حساب $\sigma(\omega)$ تحليليا حسب العلاقة:

$$\sigma(\omega) = \frac{\Gamma\sigma_0 \text{Re}(G_+ + G_-)}{2} \quad (5)$$

مع:

$$G^\pm = \frac{\gamma_H(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{LH} + k_{HL}) + (1 - \gamma_H)(p + i\hbar\omega_H^\pm + k_{LH} + k_{HL})}{(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{HL})(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{LH}) - k_{HL}k_{LH}} \quad (6)$$

و

$$\left(p = \frac{\Gamma}{2} - i\hbar\omega\right)$$

حيث γ_H هي المعامل الذي تم حسابه من السماكة الفعالة من خلال النسبة $t_{eff}^H/t_{eff}(\text{tot})$ بافتراض ان عوامل f للمركبات LS و HS. ان النسبة ثوابت k_{HL} و k_{LH} تحقق التوازن المنفصل حسب العلاقة (1) إن الطاقات الفائقة الدقة يتم تحديدها من خلال الإنزياحات الإيزوميرية δ والانشطارات رباعية القطب ΔE_q وإشارات المركبة الرئيسية (V_{zz}) لمجموعات وظيفية واسعة بالعلاقة الآتية:

$$E = \hbar\omega^{\pm} = \delta \pm \frac{\Delta E q \cdot \text{Sign}(V_{zz})}{2} , \quad (6)$$

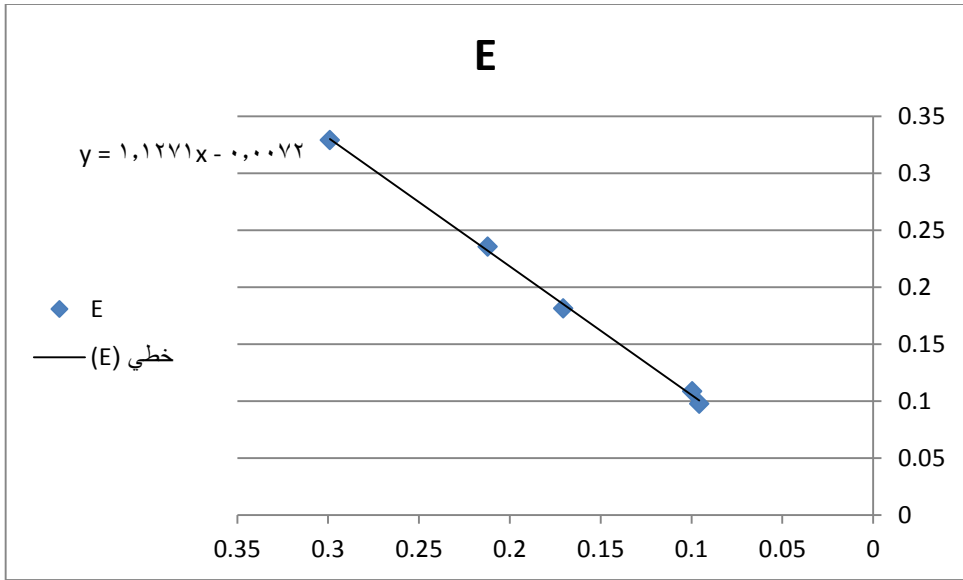
اعتماداً على هذه العلاقة (6) يمكن حساب طاقة التنشيط E لخلائط Fe/Si باستخدام متحولات أطيف ميوسباور لسبائك Fe/Si الواردة في الجدول 1 .
الجدول (1)

Concentrations of Fe%	H(Or)	δ (mm/sec)	$\Delta E q$ (mm/sec)
100	581.83	0.0956	0.00454
86	383.75	0.0996	-0.01812
80	385.19	0.1706	-0.0219
70	384.47	0.2122	-0.04657
60	388.36	0.2991	-0.06021

حيث يمكن ان نحصل على قيم E مختلفة تبعاً لتركيز الحديد في الخلائط و متحولات أطيف ميوسباور الموافقة لها. و ذلك يمكن وضع قيم طاقة التنشيط E كما في الجدول 2
الجدول (2)

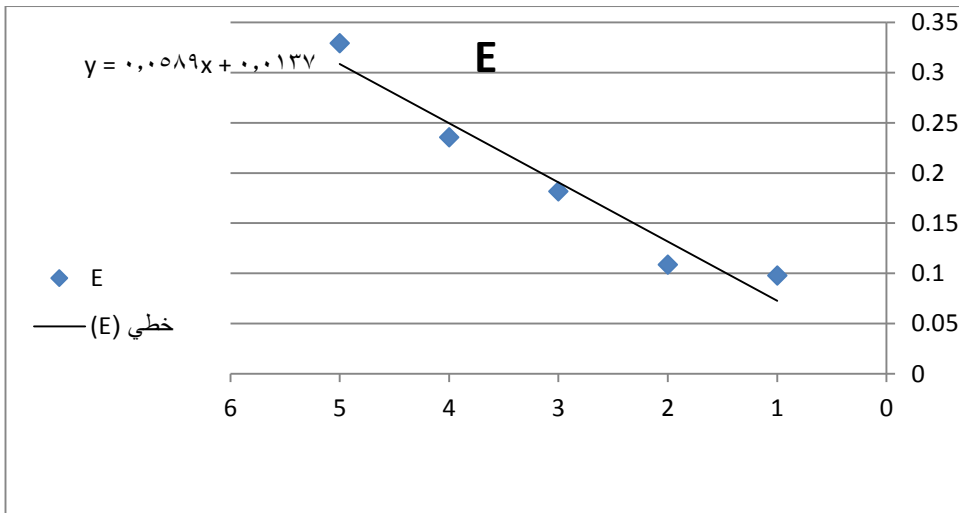
E	Concentrations of Fe%	δ (mm/sec)	$\Delta E q$ (mm/sec)
0.09787	100	0.0956	0.00454
0.10866	86	0.0996	-0.01812
0.18155	80	0.1706	-0.0219
0.23548	70	0.2122	-0.04657
0.329205	60	0.2991	-0.06021

يمكن تمثيل هذه النتائج E كتابع لـ δ حيث نحصل على الخط البياني وفق الشكل (8)
أي E تتبع خطياً لـ δ .



الشكل (9) $E = f(\text{?})$

عند التمثيل البياني لـ E كتابع لـ ΔE_q نحصل أيضا على معادلة مستقيم أي ان العلاقة خطية كما في الشكل (10).



الشكل (9) $E = f(\Delta E_q)$

الاستنتاجات

- 1- ينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطيف مميزة بثنائيي خط اعتماداً على التأثير المتبادل رباعي القطب، أي نتيجة تغير التأثير المتبادل الكهربائي الفائق النعومة الذي يوافق تحول تبادلي للحالة السبينية.
- 2- تبين أن زيادة محتوى الحديد (التركيز المئوي) والكسر LS تعادل تغير درجة حرارة المنظومة وهذا بدوره يتناسب مع تغير الحجم ΔV_c المرافق لتحول حالة السبين وإلى الكسر γ_L لـ LS ولمحتوى الحديد x .
- 3- العبور ضمن المنظومة عبر حالات ثلاثية الخط إلى انشغال الحالة HS كما في الشكل (6).
- 4- إذا كانت نسبة الاسترخاء $LS \rightarrow HS$ بطيئة بما يكفي، فتصبح حالة HS محصورة. ويمكن أن يكون عمر الحالة المثارة HS من مرتبة أيام على الأقل.
- 5- ظهر أن أطيف مركبات الحديد Fe(II,III) المدروسة تحتوي على ثنائيات خط لانتاظرية.
- 6- تبين أن طاقة التنشيط E لسبائك Fe/Si تتبع خطياً لكل من الانزياح الايزوميري □ والانشطار رباعي القطب ΔE_q .

المراجع – Reference

- 1-Dynamics of spin state conversion processes in the solid state. P. Adler, A. Hauser. Johannes Gutenberg university D-6500 Mainz, FRG (1989).
2. Cianchi, L.; Del Giallo, F.; Lantieri, M.; Moretti, P.; Spina, G.; Caneschi, A. Spin dynamics of the magnetic dimer $[\text{Fe}(\text{OMe})(\text{dpm})_2]_2$ studied using Mössbauer spectroscopy. Phys. Rev. 2004, B69, 014418. [CrossRef]
3. Cianchi, L.; Del Giallo, F.; Lantieri, M.; Moretti, P.; Spina, G. Study of the $[\text{Fe}(\text{OMe})(\text{dpm})_2]_2$ dimer in the presence of a magnetic field by using Mössbauer spectroscopy. Hyperfine Interact. 2006, 168, 1115. [CrossRef]
4. Zadrozny, J.M.; Xiao, D.J.; Atanasov, M.; Long, G.J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J.R. Magnetic blocking in a linear iron(II) complex. Nat. Chem. 2013.
5. Abbas, G.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Wernsdorfer, W.; Clerac, R.; Buth, G.; Sougrati, M.T.; Grandjean, F.; Long, G.J.; Anson, C.E.; et al. Magnetic and ^{57}Fe Mössbauer Study of the Single Molecule Magnet Behavior of a Dy_3Fe_7 Coordination Cluster. Inorg. Chem. 2009, 48, 9345–9355. [CrossRef]
6. Molins, E.; Gich, M.; Tejada, J.; Grenèche J., M.; Macià, F. Zero-field quantum tunneling relaxation of the molecular spin in Fe_8 observed by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry. Europhys. Lett. 2014, 108, 47004. [CrossRef]

7. Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Nagy, S.; Nomura, K. Mössbauer Spectroscopy. In Handbook of Nuclear Chemistry; Vértes, A., Nagy, S., Klencsár, Z., Lovas, R., Rösch, F., Eds.; Springer: New York, NY, USA; Heidelberg, Germany, 2011.
8. Gütlich, P.; Eckhard, B.; Trautwein, A.X. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry; Springer: New York, NY, USA, 2011.
- 9-High-Spin + Low-Spin Relaxation in (Fe(bpp)₂)(CF₃SO₃)₂·H₂O after LIESST and Thermal Spin-State Trapping-Dynamics of Spin Transition versus Dynamics of Phase Transition T. Buchen,” P. Gütlich, K. H. Sugiyarto, and H. A. Goodwin Dedicated to Professor Gerhard Herberich on the occasion of his 60th birthday(1996).
10. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. Nature 1993, 365, 141–143. [CrossRef]
11. Coronado, E. Molecular magnetism: From chemical design to spin control in molecules, materials and devices. Nat. Rev. Mater. 2019. [CrossRef]
12. Gütlich, P. Spin crossover in iron(II)-complexes. In Metal Complexes. Structure and Bonding; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1981.
13. Dézsi, I.; Molnár, B.; Tarnóczy, T.; Tompa, K. On the magnetic behaviour of iron(II)-bis-(1,10 phenantroline)-thiocyanate between –190° and 30°. C. J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, 29, 2486. [CrossRef]

14. M.I.Oshtrakh, Study of the relationship of small variations of the molecular structure and the iron state in iron containing proteins by Mössbauer spectroscopy: biomedical approach, Spectrochimica Acta Part A, vol.60 (2004), 217–234.
15. M. Blume, Phys. Rev174(1968).
16. S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler and H. Spiering, J. Chem. Commun.(1984).
17. S. Decurtins, P. Gutlich H. Spiering and A. Hauser, Chem. Phys. Lett 105(1984).
18. A. Hauser, P. Gutlich and H. Spiering, Inorg. Chem.25(1986)
19. Mössbauer spectroscopic studies of spin crossover in tris(N, N-dialkyldithiocarbamate) iron (III) complexes A. N. Garg · Sonal Singhal· Kailash Chandra Published online: 2008 .
20. ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy as a Tool for Study of Spin States and Magnetic Interactions in Inorganic Chemistry. Molecules 2021, 26, 1062
21. Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Mylonakis, A.; Yin, H.; Wei, Y.; Kovács, K.; Kubuki, S.; Klencsár, Z.; Vértes, A.; Nath, A. Mössbauer study of oxygen adducts in solid Fe(II) phthalocyanines. J. Phys. Conf. Ser. 2010, 217, 12029. [CrossRef]
22. Mossbauer effect study of the temperature and pressure dependence of the singlet-quintet intersystem crossing

dynamics in an iron (II) spin crossover complex P. ADLER, H. SPIERING and P. GOTLICH Institut fiir Hyperfine Interactions 42 (1988) 1035-1038 1035

23. the protein dynamics to the review by Parak and Reinisch (1986) and Frauenfelder et al (1991).