

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE**

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I MECHATRONIKI**

MGR INŻ. MAGDALENA ZAJĄC

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

*BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH MATERIAŁÓW  
ZAWIERAJĄCYCH JONY  $Fe^{2+}$  Z PRZEZNACZENIEM NA PRÓBNIKI  
WYSOKIEGO CIŚNIENIA*

Wykonana w Katedrze Fizyki na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Promotor:

**Prof. dr hab. Czesław Rudowicz**

Promotor pomocniczy:

**dr Paweł Gnutek**

Szczecin 2021

## **Podziękowania**

*Chciałabym podziękować Profesorowi dr. hab. Erykowi Lipińskiemu, który rozbudził we mnie zamiłowanie do nauk ścisłych, a w szczególności do fizyki, za całą współpracę oraz udzielone mi wsparcie podczas narodzin mojej pracy doktorskiej.*

*Wyrażam szczerze podziękowania mojemu Promotorowi Panu Profesorowi dr. hab. Czesławowi Rudowiczowi za nieocenioną pomoc, cierpliwość, wyrozumiałość jak również za cenne rady, ważne wskazówki i korekty niezbędne w interpretacji wyników oraz redakcji pracy.*

*Dziękuję mojemu Promotorowi pomocniczemu dr. Pawłowi Gnutkowi za wszelką pomoc w ukończeniu pomyślnie rozprawy doktorskiej.*

*Osobne, również ważne, podziękowania składam mojemu Michałowi oraz moim ukochanym Córkom, dzięki którym znalazłam czas na napisanie pracy. Zawsze mnie wspierali i niejednokrotnie odciążali od moich obowiązków domowych.*

*Słowa podziękowania należą się także moim Kochanym Rodzicom jak również Sebastianowi za nieustanne wsparcie duchowe i motywację.*

## STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej pracy są właściwości strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne związków koordynacyjnych zawierających jony lub domieszkowanych jonami ze spinem całkowitym  $S = 2$ , tj. jony niekramersowskie o konfiguracjach  $3d^4$  (np.  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) oraz  $3d^6$  (np.  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ). Grupy związków koordynacyjnych z jonami o konfiguracjach  $3d^6$  i  $3d^4$  i spinem  $S = 2$ , mają duże potencjalne zastosowania w chemii oraz jako materiały kompozytowe dla potrzeb technicznych. Kluczowe dla opisu właściwości spektroskopowych i magnetycznych są parametry hamiltonianu pola krystalicznego (*ang. crystal field parameters CFPs*) oraz hamiltonianu spinowego (*ang. spin Hamiltonian SH*), tj. parametry zeropolowego rozszczepienia (*ang. zero field splitting ZFS*) oraz parametry oddziaływań Zeemana ( $Z_e$ ), tzw. czynniki  $g_{ij}$ .

W pracy skoncentrowano się na kilku wybranych związkach zawierających jony  $Fe^{2+}$  opisanych ogólną chemiczną formułą  $FeX_2 \cdot 4H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), w tym zwłaszcza  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  i  $FeF_2 \cdot 4H_2O$ , oraz  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (FASH), w których obserwowane jest duże zeropolowe rozszczepienie (*ang. zero field splitting ZFS*). Wybór związków do badań był podyktowany następującymi aspektami. Wybrane związki zawierające jony  $Fe^{2+}$  nie zostały dotąd w pełni zbadane od strony teoretycznej. Modelowanie parametrów ZFS obejmowało zazwyczaj jedynie parametry ZFS drugiego rzędu, natomiast parametry ZFS czwartego rzędu, również dopuszczalne w hamiltonianie spinowym z uwagi na spin  $S = 2$ , były najczęściej pomijane. Duże zeropolowe rozszczepienie (ZFS) obserwowane w tych związkach może być korzystne dla ich potencjalnego zastosowania w próbnikach do kalibracji ciśnienia w pomiarach elektronowego rezonansu magnetycznego w warunkach wysokich pól magnetycznych i wysokich częstotliwości (HMF-EMR).

Do modelowania drugo-rzędowych i czwarto-rzędowych parametrów ZFS ( $b_k^q$ ) oraz czynników Zeemana  $g_{ij}$ , użyto rozszerzonej teorii mikroskopowego hamiltonianu spinowego (MSH), która stosuje się w obrębie multipletu  $^5D$  dla jonów  $3d^4$  oraz  $3d^6$  ze spinem  $S = 2$  w polu ligandów o symetrii osiowej lub ortorombowej. Modelowanie parametrów hamiltonianu spinowego mierzonych w badaniach EMR wymaga znajomości parametrów mikroskopowych, tj. sprzężenia spin-orbita ( $\lambda$ ), sprzężenia

spin-spin ( $\rho$ ) oraz energii ( $\Delta_i$ ) rozszczepienia poziomów energetycznych w polu krystalicznym (ligandów). Energie  $\Delta_i$  są pośrednio związane z danymi strukturalnymi badanych kompleksów, zatem umożliwiają określenie odpowiednich korelacji magneto-strukturalnych. Parametry te oraz  $s$ ,  $q$  (współczynniki mieszania), są wykorzystane, jako wejściowe do pakietu komputerowego MSH/VBA. Przydatną cechą tego pakietu, jest możliwość graficznej prezentacji uzyskanych wyników modelowania.

Na podstawie wyników modelowania parametrów hamiltonianu spinowego przeprowadzono analizę przydatności badanych związków  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  do zastosowania ich jako materiałów nadających się do konstrukcji czujników wysokiego ciśnienia, zarówno osiowego jak i hydrostatycznego. Biorąc pod uwagę podobieństwo struktur kryształów  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , oraz strukturę kryształu  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FASH), można założyć, że kompozyty tego typu, będą potencjalnie spełniały wymagania stawiane materiałom na budowę czujników wysokiego ciśnienia w pomiarach HMF-EMR. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy pozwalają także na lepsze zrozumienie właściwości spektroskopowych i magnetycznych badanych związków.

### **Układ pracy**

W rozdziale pierwszym przedstawiono założenia metodyczne badań, w tym zakres i cel badań oraz metody badawcze. W rozdziale drugim przedstawiono podstawy teoretyczne, które ze względu na charakter prezentowanych wyników stanowią krótki zarys następujących aspektów: (i) teorii grup i symetrii w kryształach, (ii) koncepcji hamiltonianu pola krystalicznego, (iii) koncepcji hamiltonianu spinowego, (iv) pochodzenia rozszczepienia zeropolowego dla jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  ze spinem  $S = 2$  w kryształach, oraz (v) opisu komputerowego pakietu MSH/VBA stosowanego w pracy do modelowania parametrów hamiltonianu spinowego. W rozdziale trzecim, w oparciu o przegląd literaturowy, przedstawiono właściwości strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne, które są niezbędne do modelowania parametrów hamiltonianu spinowego dla badanych związków koordynacyjnych z jonami  $\text{Fe}^{2+}$ . Rozdział czwarty jest poświęcony prezentacji wyników modelowania dla badanych związków i ich analizie oraz przedstawia sformułowane na tej podstawie wnioski. Rozdział piąty zawiera podsumowanie pracy.

## ABSTRACT

The subject of this work are the structural, spectroscopic and magnetic properties of coordination compounds containing ions or doped with ions with a total spin of  $S = 2$ , i.e. non-kramers ions with the configuration  $3d^4$  (e.g.  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) and  $3d^6$  (e.g.  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ). The groups of coordination compounds with  $3d^6$  and  $3d^4$  ions with  $S = 2$  spin have great potential applications in chemistry and as composite materials for technical needs. The crystal field parameters (CFPs) and spin Hamiltonian (SH) parameters, i.e. the zero field splitting ZFS parameters and the Zeeman interaction parameters (so-called  $g_{ij}$  factors) are of key importance for the description of the spectroscopic and magnetic properties. In this paper we will focus on a few selected compounds with  $Fe^{2+}$  ions described by the general chemical formula  $FeX_2 \cdot 4H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), especially  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  and  $FeF_2 \cdot 4H_2O$ , and  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (FASH), where large zero field splitting (ZFS) is observed. The choice of compounds for research was dictated by the following aspects. Selected  $Fe^{2+}$  compounds have not been fully studied theoretically so far. Modelling of the ZFS parameters usually included only the second-rank ZFS parameters, while the fourth-rank ZFS parameters, also admissible in the spin Hamiltonian due to the spin  $S = 2$ , were most often omitted. The large zero-field splitting (ZFS) observed in these compounds may be beneficial for their potential use as pressure calibration probes in high-frequency and high-frequency electron magnetic resonance (HMF-EMR) measurements.

The extended spin Hamiltonian (MSH) theory was used to model the second- and fourth-rank ZFS parameters ( $b_k^q$ ) and Zeeman factors  $g_{ij}$ . This MSH theory applies within the  $^5D$  multiplet for  $3d^4$  and  $3d^6$  ions with spin  $S = 2$  in the field of ligands with axial or orthorhombic symmetry. Modelling of the spin Hamiltonian parameters measured in EMR studies requires the knowledge of microscopic parameters, i.e. spin-orbit coupling ( $\lambda$ ), spin-spin coupling ( $\rho$ ) and energy levels in the crystal field (ligand) ( $\Delta_i$ ) splitting. The  $\Delta_i$  energies are indirectly related to the structural data of the investigated complexes, therefore they enable determination of appropriate magneto-structural correlations. These parameters and  $s, q$  (mixing coefficients) are used as input to the MSH/VBA computer package. A useful feature of this package is the capability of graphical

presentation of the obtained modelling results. Based on the results of modelling the spin Hamiltonian parameters, an analysis of the suitability of the studied compounds  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as well as  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  for application as materials suitable for the construction of high pressure sensors, both axial and hydrostatic, was carried out. Considering the similar structure of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystals, and the structure of  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FASH) crystals, it can be assumed that composites of this type will potentially meet the requirements for materials for the construction of high pressure sensors in HMF-EMR measurements. The results presented in this paper also allow a better understanding of the spectroscopic and magnetic properties of the studied compounds.

**Layout of the thesis:**

The first chapter presents the methodological assumptions of the research, including the scope and purpose of the research as well as research methods. The second chapter presents theoretical foundations which, due to the nature of the presented results, provide a short outline of the following aspects: (i) the theory of groups and symmetry in crystals, (ii) the concept of the crystal field Hamiltonian, (iii) the spin Hamiltonian concept, (iv) the origin of the zero field splitting for  $3d^4$  and  $3d^6$  ions with spin  $S = 2$  in the crystals, and (v) description of the MSH/VBA computer package used in the thesis for modelling the spin Hamiltonian parameters. The third chapter, based on a literature review, presents the structural, spectroscopic and magnetic properties that are necessary for modelling the spin Hamiltonian parameters for the studied compounds with  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The fourth chapter is devoted to the presentation of modelling results for the studied compounds and their analysis, as well as presents the conclusions drawn on this basis. Chapter five summarizes the thesis.

## ZESTAWIENIE SKRÓTÓW

<b>CAS</b>	– układ osi krystalograficznych ( <i>ang. crystallographic axis system</i> )
<b>CF</b>	– pole krystaliczne ( <i>ang. crystal field</i> )
<b>CFPs</b>	– parametry pola krystalicznego ( <i>ang. crystal field parameters</i> )
<b>CFH</b>	– Hamiltonian pola krystalicznego ( <i>ang. crystal field Hamiltonian</i> )
<b>CST</b>	– pakiet komputerowy do konwersji oraz standaryzacji i transformacji parametrów ZFS jak również parametrów CF/LF ( <i>ang. Computer package - conversions, standardization, transformations</i> )
<b>DFT</b>	– teoria funkcjonału gęstości ( <i>ang. density functional theory</i> )
<b>ELS</b>	– schematy poziomów energii ( <i>ang. energy level schemes</i> )
<b>EMR</b>	– elektronowy rezonans magnetyczny ( <i>ang. electron magnetic resonance</i> )
<b>EPR</b>	– elektronowy rezonans paramagnetyczny ( <i>ang. electron paramagnetic resonance</i> )
<b>ESO</b>	– rozszerzone operatory Stevensa ( <i>ang. extended Stevens' operators</i> )
<b>ESR</b>	– spinowy rezonans elektronowy ( <i>ang. electron spin resonance</i> )
<b>FASH</b>	– sześciowodny siarczan amonowo – żelazowy ( <i>ang. ferrous ammonium sulfate hexahydrate</i> )
<b>FI</b>	– jon swobodny ( <i>ang. free ion</i> )

<b>HMF-EMR</b>	– elektronowy rezonans magnetyczny w wysokich polach magnetycznych i wysokich częstotliwościach ( <i>ang. high magnetic field and high frequency electron magnetic resonance</i> ); w literaturze czasem używa się skrótu: HF <sup>2</sup> -EMR – elektronowy rezonans magnetyczny przy wysokich wartościach częstotliwości i pól magnetycznych i ( <i>ang. high frequency (and field) electron magnetic resonance</i> )
<b>LF</b>	– pole ligandów ( <i>ang. ligand field</i> )
<b>LSCF</b>	– pole krystaliczne niskiej symetrii ( <i>ang. low symmetry crystal field</i> )
<b>MSH</b>	– mikroskopowy hamiltonian spinowy ( <i>ang. microscopic spin Hamiltonian</i> )
<b>MSH/VBA</b>	– pakiet komputerowy do modelowania parametrów hamiltonianu spinowego ( <i>ang. microscopic spin Hamiltonian/ Visual Basic in Applications</i> )
<b>OSGS</b>	– stan podstawowy singletu orbitalnego ( <i>ang. orbital singlet ground state</i> )
<b>PT</b>	– rachunek zaburzeń ( <i>ang. perturbation theory</i> )
<b>SH</b>	– hamiltonian spinowy ( <i>ang. spin Hamiltonian</i> )
<b>SOC</b>	– sprzężenie spinowo - orbitalne ( <i>ang. spin-orbit coupling</i> )
<b>SPM</b>	– model superpozycyjny ( <i>ang. superposition model</i> )
<b>SSC</b>	– sprzężenie spinowo - spinowe ( <i>ang. spin-spin coupling</i> )
<b>ZFS</b>	– rozszczepienie zeropolowe ( <i>ang. zero field splitting</i> )
<b>ZFSPs</b>	– parametry rozszczepienia zeropolowego ( <i>ang. zero field splitting parameters</i> )
<b>Ze</b>	– elektronowe oddziaływanie Zeemanowskie ( <i>ang. electron Zeeman interaction</i> )



## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- $B_k^q$  – parametry pola krystalicznego (*ang. crystal field parameters*)
- $D$  – osiowy parametr hamiltonianu ZFS
- $E$  – rombowy parametr hamiltonianu ZFS
- $g_{ij}$  – parametry elektronowego oddziaływania Zeemanowskiego, tzw. czynniki  $g_{ij}$  ( **$g$** )
- $O_k^q$  – ekwiwalentne operatory Stevensa (*ang. equivalent Stevens' operators*)
- $\Delta_i$  – parametry opisujące wielkość rozszczepienia poziomów w polu krystalicznym
- $\delta_{ij}$  – delta Kroneckera
- $\lambda$  – stała sprzężenia spin-orbita (*ang. spin-orbit coupling*)
- $\rho$  – stała sprzężenia spin-spin (*ang. spin-spin coupling*)

## SPIS TREŚCI

Streszczenie .....	3
Abstract.....	5
Zestawienie skrótów.....	7
Wykaz ważniejszych oznaczeń .....	9
Spis treści .....	10
Wprowadzenie .....	12
<b>1. Założenia metodyczne badań .....</b>	<b>16</b>
1.1. Zakres i cel badań .....	16
1.2. Badawcze metody teoretyczne i doświadczalne w aspekcie podjętych badań .....	17
<b>2. Podstawy teoretyczne .....</b>	<b>18</b>
2.1. Teoria grup i symetria w kryształach.....	18
2.1.1. Grupy symetrii punktowej.....	18
2.1.2. Reprezentacje liniowe, równoważność i redukowalność.....	20
2.2. Koncepcja hamiltonianu pola krystalicznego .....	26
2.3. Koncepcja hamiltonianu spinowego .....	28
2.3.1. Hamiltonian spinowy jako hamiltonian efektywny .....	28
2.3.2. Mikroskopowy hamiltonian spinowy (MSH) .....	30
2.4. Pochodzenie rozszczepienia zeropolowego dla jonów $3d^4$ , $3d^6$ ze spinem $S=2$ w kryształach.....	33
2.5. Program MSH/VBA.....	39
<b>3. Właściwości strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne badanych związków .....</b>	<b>44</b>
3.1. $Fe_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ .....	46

3.2.	$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	50
3.3.	Poziomy energii dla jonów $\text{Fe}^{2+}$ w $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).....	51
3.4.	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FASH) .....	54
4.	<b>Wyniki modelowania dla badanych związków oraz sformułowanie wniosków szczegółowych .....</b>	<b>67</b>
4.1.	$\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).....	67
4.2.	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	80
5.	<b>Podsumowanie .....</b>	<b>95</b>
	<b>Spis ilustracji.....</b>	<b>97</b>
	<b>Literatura.....</b>	<b>99</b>

## WPROWADZENIE

Jak wynika z przeglądu literaturowego bieżących prac eksperymentalnych oraz teoretycznych opublikowanych w ostatnich kilku dekadach, m.in. dzięki odkryciom nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, jedno-molekularnych magnesów, oraz rozwoju technik syntezy i charakteryzacji materiałów nanostrukturalnych, pojawiły się nowe możliwości i obszary badawcze. Coraz większe zainteresowanie tematyką jonów metali przejściowych w kryształach i nanostrukturach, odzwierciedla rosnąca liczba prac teoretycznych i eksperymentalnych, poświęcona tym wielowątkowym zagadnieniom. Wynika to z szerokich potencjalnych zastosowań technologicznych związków tych jonów.

Wśród metod eksperymentalnych odgrywających szczególną rolę w tych badaniach zajmują metody spektroskopii elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR, *ang. electron magnetic resonance*), który obejmuje elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR, *ang. electron paramagnetic resonance*) i elektronowy rezonans spinowy (ESR, *ang. spin elektron resonance*) [1,2,3,4], oraz metody spektroskopii optycznej [5,6,7,8]. Podstawy tych metod wywodzą się z mechaniki kwantowej [9,10,11], teorii grup i symetrii w kryształach [12,13], o czym szerzej w następnych Rozdziałach. Metody te dostarczają informacji o lokalnych oddziaływaniach pomiędzy jodem centralnym (tj. jodem metali przejściowych lub ziem rzadkich), a otaczającymi ligandami; zob. artykuły przeglądowe [14,15]. Oddziaływania te nazywa się polem krystalicznym (CF, *ang. crystal field*) lub polem ligandów (LF, *ang. ligand field*). Zmiany symetrii struktury najbliższego otoczenia centrum paramagnetycznego przejawiają się w zmianach parametrów hamiltonianu spinowego (SH, *ang. spin Hamiltonian*), które są dyskutowane w dalszej części pracy. Utworzenie właściwego modelu teoretycznego związane jest z parametrami pola krystalicznego, które można zarówno przewidywać teoretycznie, jak i mierzyć wykorzystując odpowiednie metody eksperymentalne. Bardzo istotna w tego typu rozważaniach jest korelacja wyników eksperymentalnych i teoretycznych, którą można osiągnąć poprzez modelowanie parametrów teoretycznych. Zatem, zbiór danych doświadczalnych otrzymanych dzięki w/w metodom eksperymentalnym spektroskopii rezonansów magnetycznych bądź spektroskopii

optycznej, mogą stanowić bazę, niezbędną do analizy teoretycznej i modelowania. W tej pracy zajęto się modelowaniem parametrów mikroskopowego hamiltonianu spinowego (MSH, *ang. microscopic spin Hamiltonian*), tj. parametrów rozszczepienia zeropolowego (ZFSPs, *ang. zero field splitting parameters*) oraz parametrów elektronowego oddziaływania Zeemanowskiego (Ze, *ang. electron Zeeman interaction*), tzw. czynników  $g_{ij}$  ( $\mathbf{g}$ ).

Ważne jest by w opisie parametrów ZFS stosowano ujednoliczoną notację, ponieważ jak wynika z przeglądu prac eksperymentalnych, nie zawsze oznaczenia ZFSPs są jednoznaczne. Ten problem nie dotyczy czynników  $g_{ij}$  ( $\mathbf{g}$ ). Wymusza to przeanalizowanie wyników podawanych przez różnych autorów i dokonanie weryfikacji oznaczeń oraz niekiedy także konwersję ZFSPs. Innym problemem, który ma istotne znaczenie dla prawidłowej interpretacji wyników eksperymentalnych i teoretycznych, jest wybór właściwego układu odniesienia, w którym wyrażone są wartości ZFSPs oraz czynników  $g_{ij}$ . W teoretycznej analizie symetrii otoczenia jonu centralnego w polu ligandów istnieje pewna dowolność wyboru lokalnych osi symetrii, zwłaszcza dla niższych symetrii. Np. dla symetrii ortorombowej (*ang. orthorhombic*) istnieje sześć równoważnych układów osi związanych z osiami symetrii, natomiast dla jednoskośnej (*ang. monoclinic*) istnieje tylko jedna oś symetrii, a dla trójskośnej (*ang. triclinic*) nie ma żadnej osi symetrii [16]. Dla prawidłowego porównania różnych zbiorów ZFSPs oraz czynników  $g_{ij}$ , konieczne jest ich przedstawienie w tym samym układzie odniesienia. Wobec dowolności wyboru osi, w wielu przypadkach konieczne jest dokonanie odpowiednich transformacji osi, co nie jest łatwym problemem, gdyż wymaga użycia odpowiednich wzorów transformacyjnych. W odniesieniu do zagadnień występujących w badaniach EMR (teorii SH) oraz spektroskopii optycznej (teorii pola CF/LF), problem ten został rozwiązany dzięki wyprowadzeniu relacji transformacyjnych dla tzw. rozszerzonych operatorów Stevensa (ESO: *ang. extended Stevens' operators*) [14,17,18], które są w tych dziedzinach powszechnie stosowane [19]. Relacje transformacyjne [14,17] umożliwiły opracowanie tzw. metody standaryzacji parametrów ZFS oraz parametrów pola krystalicznego (CFPs) [20] dla symetrii ortorombowej i niższej.

Grupa jonów metali przejściowych dzieli się na tzw. jony kramersowskie - ze spinem połówkowym i niekramersowskie - ze spinem całkowitym. Jony magnetyczne, w których niezamknięta powłoka zawiera nieparzystą liczbę elektronów wykazują spin połówkowy (jony kramersowskie), natomiast te, w których liczba elektronów walencyjnych jest parzysta wykazują spin całkowity (jony niekramersowskie). Każda podgrupa ma nieco inne właściwości magnetyczne i spektroskopowe. W przypadku jonów niekramersowskich w polu krystalicznym o niskiej symetrii, dającej orbitalny stan podstawowy jako singlet (OSGS, *ang. orbital singlet ground state*), sprzężenie spinowo - orbitalne (SOC) jest w stanie całkowicie znieść degenerację podstawowego singletu orbitalnego. W przypadku jonu kramersowskiego, nawet w polu krystalicznym o dowolnie niskiej symetrii, SOC nie znosi tej degeneracji, jedynie rozszczepia stany spinowe na tzw. dublety Kramersa. Jony o konfiguracji  $3d^4$  (np.  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) oraz  $3d^6$  (np.  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ) mają spin  $S = 2$  i są jonami niekramersowskimi. Szczególne znaczenie mają jony  $Fe^{2+}$  ( $S = 2$ ) występujące w związkach będących przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy.

Z przeglądu literaturowego wynika, że dynamiczny rozwój nowoczesnych metod rezonansowych, takich jak, np. elektronowy rezonans magnetyczny w wysokich polach magnetycznych i wysokich częstotliwościach (HMF-EMR) [21,22,23,24,25,26] oraz optycznych i technik pomiarowych w warunkach wysokiego ciśnienia, otworzył nowe możliwości badawcze, coraz bardziej złożonych struktur krystalicznych. Prowadzone eksperymenty, wymagały stosowania technik „przemiatania” polami o dużych energiach oraz wysokich częstotliwościach. Ważnym zadaniem, które pojawiło się w tego typu eksperymentach, związane było i wciąż jest aktualne, poszukiwanie materiałów nadających się, m.in. na budowę czujników wysokiego ciśnienia, zarówno osiowego jak i hydrostatycznego [22,26]. Takimi materiałami okazały się, m.in. paramagnetyki  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$  [27],  $TiCuCl_3$  [28] wykazujące uporządkowanie magnetyczne, indukowane powyżej pewnego pola krytycznego pod wpływem wysokiego ciśnienia.

Związki chemiczne  $MX_2 \cdot 4H_2O$  ( $M=Fe$ ;  $X=F, Cl, Br, I$ ) oraz  $MA_2S_2 \cdot 6H_2O$  ( $M=Fe, S=SO_4, A=NH_4$ ), stanowią wciąż interesującą grupę materiałów z punktu widzenia możliwości rozwijających się technik eksperymentalnych spektroskopii optycznej i EMR. Materiały te są szczególnie interesujące ze względu na bardzo duże zeropolowe rozszczepienie

oraz ze względu na ww. aspekt aplikacyjny tych związków w technikach spektroskopowych (HMF-EMR). Biorąc pod uwagę podobieństwo struktur kryształów  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz strukturę kryształu  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FASH), można założyć, jak wynika, m.in. z [29] że kompozyty tego typu, będą potencjalnie spełniały wymagania stawiane materiałom na budowę czujników wysokiego ciśnienia. Powyższe aspekty oraz znaczenie technik HMF-EMR stały się inspiracją do podjęcia badań tych związków w niniejszej pracy.

# 1. ZAŁOŻENIA METODYCZNE BADAŃ

## 1.1. ZAKRES I CEL BADAŃ

Pierwszy etap badań dyskutowanych w niniejszej pracy obejmował zapoznanie się z podstawami teorii pola krystalicznego (ekwiwalentnie, pola ligandów) oraz teorii hamiltonianu spinowego dla jonów metali przejściowych w kryształach oraz ich zastosowaniami w badaniach doświadczalnych i teoretycznych wybranych związków. Uzyskana wiedza umożliwiła samodzielne zebranie istotnych publikacji związanych z wymienioną tematyką oraz prześledzenie notacji i analizy wyników uzyskanych w publikowanych pracach. Przegląd literatury oraz doświadczenie badawcze promotora, pozwoliło na wyodrębnienie specyficznych systemów jon-kryształów, które stały się przedmiotem szczegółowych badań. Znaczące miejsce zajęła grupa publikacji dotyczących związków opisanych ogólną chemiczną formułą  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), w tym zwłaszcza:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [30], oraz  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FASH) [31], oznaczanego również formułą  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  [32].

Dla lepszego zrozumienia właściwości tych związków, ważna jest odpowiednia analiza wyników eksperymentalnych oparta na stosownych modelach teoretycznych oraz porównanie tych wyników z przewidywaniami teoretycznymi. Zatem bardzo potrzebne są obliczenia teoretyczne oraz modelowanie parametrów opisujących te właściwości. Dzięki temu można skorelować wyniki eksperymentalne z teoretycznymi. Przeprowadzone w pracy modelowanie, obejmowało oprócz czynników  $g_{ij}$ , zarówno parametry ZFS drugiego rzędu (zazwyczaj jedynie rozważane w literaturze), jak i parametry ZFS czwartego rzędu. Te ostatnie były najczęściej pomijane ze względu na wygodę obliczeniową, co prowadzi do użycia „skróconego” SH. Zaniedbywanie ZFSPs czwartego rzędu jest jednak nieuzasadnione w świetle istniejących badań, które wskazują, że te parametry mogą mieć duże znaczenie liczbowe, a zatem istotny wpływ na interpretację widm EMR w wielu związkach żelaza dwuwartościowego, włączając te wymienione powyżej [31], zob. prace [33,34,35,36,37,38] oraz odnośniki tam zamieszczone.



Obliczenia teoretyczne parametrów ZFS czwartego rzędu, które są przewidywane przez teorię grup dla spinów  $S$  równych lub wyższych od 2 [11,13], oraz analiza ich roli i wpływu na właściwości badanych związków stanowią bardzo istotny aspekt pracy. Wyniki modelowania zostały podane w rozszerzonej notacji Stevensa (ESO). W niniejszym opracowaniu podjęto także próbę uporządkowania i ujednoczenia notacji analizowanych parametrów ZFS.

## **1.2. BADAWCZE METODY TEORETYCZNE I DOŚWIADCZALNE W ASPEKTCIE PODJĘTYCH BADAŃ**

Ze względu na złożoność chemiczną związków uwzględnionych w pracy, należało wybrać te metody doświadczalne i teoretyczne, które dają możliwie jak najwięcej informacji, dotyczących wpływu pola ligandów na jony centralne w matrycach badanych związków. Głównymi metodami teoretycznymi są teoria pola krystalicznego (CF/LF), teoria hamiltonianu spinowego (SH), oraz teoria mikroskopowego hamiltonianu spinowego (MSH). U podstaw wszystkich tych teorii leży, oprócz naturalnie mechaniki kwantowej [9-11], teoria grup i symetria w kryształach [12,13]. Dlatego zasadnicze elementy tych teorii są omówione w następnym rozdziale.

Natomiast głównymi metodami doświadczalnymi są spektroskopia optyczna oraz EMR; niektóre wartości fizyczne rozważane w tej pracy zostały zmierzone, m.in. metodą spektroskopii Mössbauera, lub w pomiarach magnetycznych. Termin EMR, który obejmuje zarówno EPR jak i ESR, jest bardzo przydatną techniką, szeroko stosowaną w fizyce, w chemii, biologii i ostatnio w biofizyce, zwłaszcza w inżynierii otrzymywania i badaniu tzw. materiałów dla potrzeb zastosowań technologicznych. Technika EMR (EPR, ESR) zasadniczo umożliwia badanie własności magnetycznych jonów w spinowym stanie podstawowym. Jednak w interpretacji danych uzyskiwanych w tym eksperymencie, często nie wystarcza ograniczyć się do kwantowo-mechanicznego opisu tego stanu. Należy uwzględnić również wyższe stany wzbudzone, a wiele informacji o tych stanach dostarczają metody spektroskopii optycznej. Rozwinięte, współczesne metody eksperymentalne spektroskopii optycznej oraz EMR wysokich częstości oraz pól magnetycznych, dostarczają wciąż nowych danych i pozwalają również na weryfikację niektórych wcześniejszych danych z punktu widzenia teorii.

## 2. PODSTAWY TEORETYCZNE

### 2.1. TEORIA GRUP I SYMETRIA W KRYSZTAŁACH

#### 2.1.1. GRUPY SYMETRII PUNKTOWEJ

Niezbędne podstawy teorii grup i symetrii w kryształach przedstawione w tym rozdziale zostały opracowane w oparciu o podręczniki [9-11,12,13,39,28,40,41], a także wykłady dla studentów studiów doktoranckich prof. Rudowicza [42].

Zbiór wszystkich operacji symetrii, przeprowadzających wszystkie punkty obiektu geometrycznego w równoważne położenia, reprezentuje tzw. grupa przestrzenna ( $G$ ). Przez równoważne punkty rozumiemy takie, których własności fizyczne i geometryczne są identyczne. Zatem wszelkie rozważania związane z symetrią badanych obiektów, są oparte na teorii grup. Grupę stanowi ciąg elementów ( $a_n$ ) oraz określonych operacji („o”), stanowiących zbiór wszystkich operacji symetrii, co można zapisać:  $G \{a_n; o\}$ . Przykładami takich grup są:

- grupa inwersji - ma tylko dwa elementy (element inwersji „I” oraz element jednostkowy  $E$ );
- grupa obrotów o dowolny kąt wokół ustalonej osi, grupa ciągła o nieskończenie wielu elementach ( $R_2$ );
- grupa obrotów o dowolny kąt wokół dowolnej osi ( $R_3$ );
- grupa obrotów wokół ustalonej osi o kąt  $2\pi/n$ ,  $n \in \mathbb{C}$  (liczba całkowita).

Z grupą związana jest pojęcie podgrupy, stanowiącej część elementów grupy, które same tworzą grupę (np.  $R_2 \in R_3$ ). W przypadku gdy dwie grupy  $G$  i  $G'$  mają różne elementy (za wyjątkiem elementu  $E$ , który jest wspólny) i wszystkie elementy jednej grupy ( $a, b, c, \dots$ ) komutują z elementami drugiej grupy ( $a', b', c', \dots$ ) tzn.  $a \cdot a' = a' \cdot a$ , wówczas zbiór  $\{a \cdot a', a' \cdot b', \dots\}$  również tworzy grupę. Rząd tej grupy (tzn. wymiar, który jest równy liczbie elementów) jest równy iloczynowi rzędów grup  $G$  i  $G'$ . Iloczyn ten nazywa się iloczynem prostym i zapisujemy go:  $(G \otimes G')$ . Dla przykładu iloczyn grupy inwersji i grupy trójwymiarowych obrotów zapisuje się  $O_3 = I \otimes R_3$ . W teorii grup prawo przemienności na ogół nie jest spełnione. Więc iloczyn  $AB$  może dawać w wyniku  $C$ , natomiast iloczyn  $BA$  może dawać  $D$ , gdzie  $C$  i  $D$  są różnymi elementami

grupy. Jednak istnieją pewne grupy, w których mnożenie („kombinowanie”) elementów jest przemienne (takie grupy noszą nazwę grup abelowych).

Liczbę elementów skończonej grupy, nazywamy rzędem grupy (zwykle oznaczanym literą „ $h$ ”). Jeżeli dysponujemy pełnym i nie zawierającym powtórzeń wykazem elementów „ $h$ ” grupy i znamy wszystkie możliwe iloczyny par elementów (jest ich  $h^2$ ), to tym samym mamy grupę w pełni określoną. Wygodnym sposobem przedstawiania tych informacji, jest sporządzanie tzw. tabeli mnożenia grupowego. Tabela taka zawiera  $h$  wierszy i  $h$  kolumn, w której na przecięciu odpowiednich wierszy (zawierających elementy A grupy) i kolumn (zawierających elementy B grupy) znajdują się elementy iloczynu  $AB$ . Kolejność czynników w tym iloczynie jest następująca: (element wyznaczający kolumnę B)  $\times$  (element wyznaczający wiersz A), gdyż w ogólności iloczyn  $A \cdot B \neq B \cdot A$ .

Złożoność różnych struktur krystalicznych ze względu na symetrię lub jej brak, wymaga sformułowania ścisłych kryteriów symetrii cząsteczek lub molekuł. Do scharakteryzowania symetrii cząsteczek wystarczą cztery rodzaje elementów symetrii i operacji symetrii:

- płaszczyzna (operacją symetrii jest odbicie względem płaszczyzny),
- środek symetrii i inwersja,
- oś właściwa i jeden lub kilka obrotów wokół tej osi,
- oś skośna (niewłaściwa) i jeden lub więcej następujących operacji złożonych „obrót, a po nim odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu”.

W ramach teorii grup stabelaryzowano 32 grupy symetrii punktowej przyjmując następujące notacje:

E - przekształcenie identycznościowe odpowiadające elementowi jednostkowemu;

I - inwersja  $(x, y, z) \Rightarrow (-x, -y, -z)$ ;

$C_n$  - obrót dookoła głównej osi symetrii o kąt  $2\pi/n$  (gdzie  $n$  – oznacza krotność osi);

$S_n$  - obrót o kąt  $2\pi/n$ , połączony z odbiciem w płaszczyźnie prostopadłej do osi głównej;

$\sigma_h$  - odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do głównej osi symetrii;

$\sigma_v$  - odbicie w płaszczyźnie przechodzącej przez główną oś symetrii;

$\sigma_d$  - odbicie w płaszczyźnie zawierającej główną oś symetrii i dwusieczną kąta między dwoma osiami prostopadłymi do osi głównej.

Grupy symetrii punktowej opisują lokalną symetrię węzłów obsadzonych przez jony metali przejściowych w kryształach, która determinuje formę zarówno hamiltonianu pola krystalicznego jak i hamiltonianu spinowego. Dlatego odkrywają ważną rolę w odnośnych teoriach. Ponadto omówione poniżej reprezentacje nieprzywiedlne grup symetrii punktowej służą do jednoznacznego oznaczenia poziomów energii jonów metali przejściowych.

### 2.1.2. REPREZENTACJE LINIOWE, RÓWNOWAŻNOŚĆ I REDUKOWALNOŚĆ

Przyjmujemy, że zbiór  $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p\}$  funkcji własnych operatora Hamiltona ( $\hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ ) tworzy ortogonalny zbiór stanów rozpinający  $p$ -wymiarową przestrzeń, odpowiadającą  $p$ -krotnej degeneracji poziomu energii  $E$ . Wówczas operacje  $\hat{R}$ , które pozostawiają hamiltonian niezmienniczym spełniają komutator  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ .

Jeśli  $\psi_i$  jest funkcją własną operatora  $\hat{H}$ , to  $\phi_i = \hat{R}\psi_i = \psi_i(\hat{R}^{-1}\vec{r})$  jest też funkcją własną tego samego operatora  $\hat{H}$ , należącą do tego samego poziomu energii  $E$ . Jeśli operatorem  $\hat{R}$  zadziałamy z lewej strony na równanie:  $\hat{H}\psi_i = E\psi_i$

$\hat{R}|\hat{H}\psi_i = E\psi_i$  to otrzymamy:

$\hat{R}\hat{H}\psi_i = E\hat{R}\psi_i$ , ponieważ  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ , zatem:

$$\hat{H}\phi_i = E\phi_i.$$

W ogólności funkcja  $\phi_i$  musi być kombinacją liniową  $\{\psi_i\}_{i=1}^p$ , tzn.

$\phi_i = \hat{R}\psi_i = \sum_k^i D_{ki}(\hat{R}) \psi_k$  – jest to tzw. kombinacja liniowa funkcji bazy.

Np.  $\phi_1 = \sum_{k=1}^3 D_{k1} \psi_k = D_{11}\psi_1 + D_{21}\psi_2 + D_{31}\psi_3$

Operatory liniowe  $D(\hat{R})$  reprezentowane przez macierze  $D_{ki}(\hat{R})$  tworzą reprezentację grupy  $G$ . Liniowa  $p$ -wymiarowa reprezentacja grupy  $G$ , ustala odpowiedniość (izomorfizm) między każdym elementem  $\hat{R}$  grupy, a macierzą  $D(\hat{R})$  z nieznikającym wyznacznikiem, która transformuje  $p$ -wymiarowy wektor przestrzeni Euklidesa w wektor:  $\vec{Y} = \sum_i D_{ji} \vec{X}_j$ , z ważnym warunkiem izomorfizmu:

$$D(R_1 \cdot R_2) = D(R_1) \cdot D(R_2)$$

$$D(\hat{R} \cdot \hat{S}) = D(\hat{R}) \cdot D(\hat{S})$$

Czyli reprezentacja  $D_{ki}(\hat{R})$  złożenia (nałożenia na siebie) dwóch reprezentacji, równa jest iloczynowi macierzy odpowiadających poszczególnym reprezentacjom.

$$D_{ki}(\hat{R}) = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & \dots & D_{1p} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & \dots & D_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ D_{p1} & D_{p2} & \dots & \dots & D_{pp} \end{pmatrix}$$

Jeżeli w przestrzeni Euklidesa przeprowadzimy zmianę układu osi  $\vec{X} = \hat{S}\vec{X}'$  i  $\vec{Y} = \hat{S}\vec{Y}'$ , to związek  $\begin{cases} \vec{X} = \hat{S}\vec{X}' \\ \vec{Y} = \hat{S}\vec{Y}' \end{cases}$ , ma postać:  $\vec{Y} = D(\hat{R})\vec{X}$  oraz  $\vec{Y}' = D'(\hat{R})\vec{X}'$ . Zatem:

$\hat{S}^{-1}\vec{Y} = D'(\hat{R})\hat{S}^{-1}\vec{X}$  ma postać:  $\vec{Y} = \hat{S}D'(\hat{R})\hat{S}^{-1}\vec{X}$  więc  $D(\hat{R}) = \hat{S}D'(\hat{R})\hat{S}^{-1}$  lub  $D'(\hat{R}) = \hat{S}^{-1}D(\hat{R})\hat{S}$  - jest to operacja przez podobieństwo (zakładamy, że macierze  $D$  są unitarne). Dwie macierze otrzymane w ten sposób, nazywają się równoważnymi (ekwiwalentnymi). Reprezentację unitarną  $p$ -wymiarowej macierzy  $D$ , uważa się za redukowalną, jeśli poprzez transformację unitarną, może być ona sprowadzona do postaci quasi-diagonalnej.

Na przykład, macierz reprezentacji  $D$ :

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & \dots & D_{1p} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & \dots & D_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ D_{p1} & D_{p2} & \dots & \dots & D_{pp} \end{pmatrix}$$

poprzez operację podobieństwa (tzn.:  $\hat{S}^{-1}D\hat{S}$ ), da się przedstawić przez macierz "blokową"  $D'$ :

$$D' \rightarrow \hat{S}^{-1} D \hat{S} = \begin{pmatrix} \boxed{D_1} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{D_k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{D_p} \end{pmatrix}$$

Zakładając, że dla  $p$ -elementowej macierzy, wymiary macierzy  $D^{(1)}$  i  $D^{(2)}$  wynoszą odpowiednio  $p_1$  i  $p_2$ , to wówczas  $p = p_1 + p_2$ . Geometrycznie oznacza to, że w przestrzeni Euklidesa  $\mathcal{E}$ , mamy dwie niezmiennicze, ortogonalne podprzestrzenie  $\mathcal{E}_1$  i  $\mathcal{E}_2$  o wymiarach  $p_1$  i  $p_2$ , takie, że każdy wektor  $\mathcal{E}_1$  transformowany jest przez  $D$ , w inny wektor  $\mathcal{E}_1$ , a każdy wektor przestrzeni  $\mathcal{E}_2$  transformowany jest w wektor  $\mathcal{E}_1$ .

Zachodzą następujące związki ortogonalności, charakterów i klas macierzy reprezentacji:

1. Jeżeli pewna macierz  $M$  komutuje ze wszystkimi macierzami reprezentacji nieredukowalnych, to macierz ta musi być wielokrotnością macierzy jednostkowej ( $I$ ).
2. Dla dwóch nieredukowalnych, nieekwiwalentnych macierzy  $D_1$  i  $D_2$  grupy skończonej  $G$ , spełniona jest następująca relacja ortogonalności:  $\sum_G D_{ik}^{(1)}(G) D_{jl}^{(2)*}(G) = 0$ , niezależnie od wyboru indeksów  $i, j, k, l$ . Każda grupa posiada element jednostkowy, zatem reprezentacji odpowiada mnożenie przez macierz jednostkową

Jeśli jako (2) · wybierzemy macierz jednostkową, to:

$$\sum_G D_{ik}^{(1)}(G) \cdot 1 = 0$$

- Dla każdej nieredukowalnej reprezentacji  $D$  rzędu  $p$ , spełniona jest relacja:  $\sum_G D_{ik}(G) D_{jl}^*(G) = \frac{m}{p} \delta_{ij} \cdot \delta_{kl}$ , gdzie  $m$  - jest liczbą elementów grupy,  $p$  - jest wymiarem reprezentacji nieredukowalnych,  $\delta$  - deltą Kroneckera.
- Ślady macierzy reprezentacji liniowej zwane są ich charakterem  $\chi$ . Ślad macierzy jest niezmienniczy względem transformacji przez podobieństwo, wynika to z twierdzenia o śladach dla iloczynu macierzy:

$$\text{Tr}(A \cdot B \cdot C) = \text{Tr}(C \cdot A \cdot B) = \dots$$

$$D'(\hat{R}) = \hat{S}^{-1}D(\hat{R})\hat{S}$$

$$\text{Tr}D'(\hat{R}) = \text{Tr}(\hat{S}^{-1}D(\hat{R})\hat{S}) = \text{Tr}(\hat{S}\hat{S}^{-1}D(\hat{R})) = \text{Tr}D(R)$$

Zatem dwie macierze równoważne, mają te same charaktery. Z punktu (1) wynika:

$$\sum_G \chi^{(1)}(G)\chi^{(2)*}(G) = 0 \quad (2.1)$$

Z (3) wynika:

$$\sum_G \chi^{(1)}(G)\chi^{(1)}(G) = m \quad (2.2)$$

Twierdzenie 1: Między wymiarami  $p_1, p_2, \dots, p_r$ , a liczbą elementów grupy skończonej ( $m$ ), spełniona jest relacja:  $p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_r^2 = m$ .

Przez klasę rozumiemy zbiór  $K$  elementów danej grupy, powstały z jednego elementu ( $a$ ) za pomocą przekształceń, które nazywamy przekształceniem podobieństwa:  $K = K_a = \{b \cdot a \cdot b^{-1} \in G, b \in G\}$ . Elementy należące do jednej klasy tworzą pary elementów wzajemnie sprzężonych. Czyli dwa elementy  $A$  i  $B$  grupy  $G$  należą do tej samej klasy, jeżeli grupa zawiera taki trzeci element  $C$ , że:  $B = CAC^{-1}$ . Np., dwa obroty  $A$  i  $B$  o ten sam kąt, ale względem różnych osi  $X$  i  $Y$ , należą do tej samej klasy, pod warunkiem, że element  $C$  jest obrotem, który przeprowadza  $X$  w  $Y$ . Element jednostkowy  $E$  jest klasą sam dla siebie.

Jeżeli grupa zawiera  $r$  różnych klas  $C^k$  z  $q_k$  elementami w klasie, to równania (2.1 i 2.2) mogą być przepisane, jako:

$$\sum_{k=1}^r \chi_1^{(k)} \chi_2^{(k)*} q_k = 0$$

$$\sum_{k=1}^r \chi_1^{(k)} \chi_1^{(k)*} q_k = m$$

Przyjmując, że  $D_1, D_2, \dots, D_r$  są nieredukowalnymi reprezentacjami skończonej grupy  $G$ , zawierającej  $r$  klas, to z dwóch ostatnich równań wynika, że w przestrzeni  $\mathcal{E}$  ( $r$ -wymiarowej) wszystkich  $l$  wektorów z  $r$ -składowymi, jest:  $\chi_i^{(k)} = \sqrt{\frac{q_k}{m}}$ , z warunkiem spełnienia relacji:  $p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_r^2 = m$ . Dla przykładu: grupę symetrii trójkąta równobocznego, można przedstawić w Tabeli 2.1.

**Tabela 2.1** Wszystkie możliwe obroty trójkąta równobocznego, bez jego zmiany (grupa  $D_3$  o wymiarze  $m = 6$  ( $1^2 + 1^2 + \dots + 1^2 = 6$ ), (zgodnie z Tw. 1:  $p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_6^2 = 6$ )

E	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$C_1$	$C_2$
$\sigma_1$	E	$C_1$	$C_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$\sigma_2$	$C_2$	E	$C_1$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$\sigma_3$	$C_1$	$C_2$	E	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_1$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_2$	E
$C_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	E	$C_1$

W przypadku redukcji reprezentacji i obliczaniu charakterów problemem jest znalezienie liczby parametrów  $a_1, a_2, \dots, a_r$ , pokazującej, ile razy dane reprezentacje nieredukowalne, występują w reprezentacji  $D$ . Rozbicie danej reprezentacji na nieredukowalne jest proste, o ile znane są charaktery wszystkich reprezentacji nieredukowalnych. Te reprezentacje można znaleźć w odpowiednich tabelach podręczników z zakresu teorii grup i radiospektroskopii. (Dla przykładu tabela 2.2).

Ważnym problemem tego typu rozważań, jest rozszczepienie poziomu zdegenerowanego przez zaburzenie niższej symetrii, gdy badamy hamiltonian  $\hat{H}_0$ , niezmienniczy względem wszystkich transformacji (operacji) grupy  $G_0$  i danego poziomu o energii  $E_0$  z  $p$ -krotną degeneracją.



**Tabela 2.2** Jednowymiarowe i dwuwymiarowe reprezentacje z uwzględnieniem wszystkich możliwych obrotów trójkąta równobocznego, nieprowadzących do zmiany jego kształtu (grupa  $D_3$ )

	E	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$C_1$	$C_2$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_3^{(1)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{2}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \frac{-\sqrt{3}}{2} \\ \frac{2}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$
$\Gamma_3^{(2)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$

Na przykład badamy poziom „J” jonu swobodnego. Grupą  $G_0$  jest grupa obrotów o degeneracji,  $p = 2J + 1$  względem operacji  $\hat{R}$ , należącej do grupy  $G_0$ . Znajomość  $p$  funkcji własnych  $\psi_i$ , odpowiadających energii  $E_0$  i transformujących się wg.:  $\phi_i = \hat{R}\psi_i = \sum_k D_{ki}(\hat{R})\psi_k$ , pozwala ustalić reprezentację  $D_0$  rzędu  $p$  grupy  $G_0$ . Ma to miejsce, gdy do hamiltonianu wprowadzimy zaburzenie  $\hat{V}$  (np. pole zewnętrzne, albo odstępstwo wynikające ze zmiany symetrii otoczenia) o niższej symetrii niż symetria hamiltonianu  $\hat{H}_0$ . Wówczas niższa symetria oznacza, że tylko część transformacji, należy do grupy  $G_0$ , tworząc podgrupę  $G$  grupy  $G_0$  ( $G \in G_0$ ).

Gdy reprezentacja  $D$  grupy  $G$  będzie redukowalna, wówczas można ją zredukować, stosując relację:  $\chi(S) = \sum_{p=1}^r a_p \chi_p(\hat{S})$ . Wyrażenie  $a_q = \frac{1}{m} \sum_s \chi(\hat{S}) \chi_q^*(\hat{S})$ , informuje, ile danych reprezentacji  $D_i$  grupy  $G$ , zawartych jest w reprezentacji  $D$ . Jeżeli  $p$ -wymiarowa macierz  $D$  zawiera np. dwie reprezentacje nieredukowalne o wymiarach odpowiednio  $p_1$  i  $p_2$ , przy czym ( $p = p_1 + p_2$ ),

$$D(\hat{R}) = \begin{pmatrix} \boxed{D_1} & \\ & \boxed{D_2} \end{pmatrix}$$

to można powiedzieć, że poziom energii  $W$ , będzie rozszczepiony na dwa podpoziomy o energiach  $W_1$  i  $W_2$ , oraz degeneracjach odpowiednio  $p_1$  i  $p_2$ .

## 2.2. KONCEPCJA HAMILTONIANU POLA KRystalicznego

Właściwy hamiltonian fizyczny (tj. opisujący sumę rzeczywistych oddziaływań) dla stanów energii w przypadku jonów o konfiguracjach  $d^N$  oraz  $f^N$  w kryształach, zawiera następujące fizyczne człony:  $H =$  (energia jonu swobodnego) + (energia pola krystalicznego ligandów o wyższej symetrii, np. kubicznej (cub)) + (energia oddziaływania wynikająca ze sprzężenia spin - orbita [ $\lambda$ ]) + (energia oddziaływania spin – spin [ $\rho$ ]) + (energia oddziaływania Ze) + (energia pola krystalicznego o niższej symetrii, np. tetragonalnej (tetr)). Co zapisujemy w formie hamiltonianu:

$$\hat{H} = \hat{H}_{FI} + \hat{H}_{CF}^{cub} + \hat{H}_{CF}^{tetr} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{ZE}, \quad (2.3)$$

gdzie poszczególne człony reprezentują dany rodzaj oddziaływań wymieniony powyżej:  $\hat{H}_{FI}$  - jonu swobodnego z polem ligandów (ang. free ion),  $\hat{H}_{CF}^{cub}$  ( $\hat{H}_{CF}^{tetr}$ ) – część oddziaływania pola krystalicznego o symetrii kubicznej (tetragonalnej) na jon centralny (ang. crystal field),  $\hat{H}_{SO}$  – oddziaływanie spin – orbita (ang. spin – orbit),  $\hat{H}_{SS}$  - sprzężenie spin – spin (ang. spin – spin),  $\hat{H}_{Ze}$  - elektronowe oddziaływanie Zeemanowskie z jonem centralnym (ang. Zeeman interaction) [5-8,43].

Uproszczony hamiltonian pola krystalicznego dla jonów, działający tylko w stanie podstawowym z termem  $2S+1L$ , ma postać:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k=2,4} \sum_q B_k^q O_k^q(L_x, L_y, L_z) \quad (2.4)$$

gdzie  $O_k^q$  oznaczają, tzw. rozszerzone operatory Stevensa (ang. extended Stevens' operators: ESO) zdefiniowane w pracach [14-18], a  $B_k^q$  - oznaczają parametry pola krystalicznego. W notacji Wybourne, kompaktowa (ang. compact) forma hamiltonianu, który działa w całej konfiguracji  $d^N$  ( $f^N$ ), ma postać:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{CF} &= \sum_{kq} B_{kq} C_{kq}(r, \theta, \varphi) = \sum_{kq} B_{kq} C_q^{(k)} \\
&= \sum_{kq} B_{kq} \sum_{i=1}^N C_q^{(k)}
\end{aligned}
\tag{2}$$

gdzie  $C_k^q$  – oznaczają znormalizowane operatory sferyczne.

## 2.3. KONCEPCJA HAMILTONIANU SPINOWEGO

### 2.3.1. HAMILTONIAN SPINOWY JAKO HAMILTONIAN EFEKTYWNY

W problemach mechaniki kwantowej oraz fizyki teoretycznej, dokładne rozwiązanie zagadnienia jest stosunkowo rzadkie. W niektórych przypadkach, gdzie charakter rozwiązania określony jest poprzez własności, zarówno funkcji opisujących, jak i własności symetrii badanych układów, wyniki często wymagają ich eksperymentalnej weryfikacji bądź stosownej, rozwiniętej teoretycznej analizy. W takich przypadkach niezbędne jest uwzględnienie zastosowania tzw. rachunku zaburzeń (PT, *ang. perturbation theory*). Jest ona szczególnie ważnym narzędziem w zastosowaniu do pogłębionej analizy problemów, z punktu widzenia fizyki teoretycznej, zwłaszcza jej dwa przypadki:

- rachunek zaburzeń niezależny od czasu (*ang. time-independent PT*  $\equiv$  *Rayleigh-Schrödinger PT*), oraz
- rachunek zaburzeń zależny od czasu (*ang. time-dependent PT*).

W podręcznikach mechaniki kwantowej standardowe wyprowadzenia wyrażeń PT, są trochę niewygodne. „Elegancką” wersję czasowo – niezależnej PT, w zastosowaniu do hamiltonianu spinowego podał Soliverz [44] uwzględniając następujące aspekty:

1.° W większości przypadków nie możemy ściśle rozwiązać równania  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ ;  $|\psi\rangle \in \Omega$ ; gdzie  $\Omega$ - przestrzeń o skończonym wymiarze  $g$ , ale rozdzielając go na dwa człony w postaci:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , gdzie  $\hat{H}_0 |j\rangle = \varepsilon_j |j\rangle$  oraz  $\langle j|k\rangle = \delta_{jk}$ , można wyznaczyć energię pierwszego dominującego członu (tzw. hamiltonianu niezaburzonego) oraz energię drugiego słabszego członu (tzw. zaburzenia). Zakładamy, że można rozwiązać hamiltonian zerowego rzędu  $\hat{H}_0$ . Natomiast wpływ zaburzenia  $\hat{V}$  na poszczególne wartości własne  $\varepsilon_0$  hamiltonianu  $\hat{H}_0$ , można otrzymać w postaci rozwinięcia w szereg. Przy czym, spełnione muszą być następujące założenia: (i) wpływ zaburzenia  $\hat{V}$  na energię poziomów hamiltonianu  $\hat{H}_0$ , musi być mały; (ii) zbiór  $\{|j\rangle\}$  ( $j = 1, 2, \dots, g$ ) jest  $g$ -krotnie zdegenerowany i tworzy pełną ortonormalną bazę przestrzeni  $\Omega$ . Przestrzeń  $\Omega$  dzieli się na  $(\Omega_0 + \Omega')$ , gdzie zbiór  $\Omega_0$  obejmuje wektory własne należące do wyszczególnionych wyżej wartości własnych  $\varepsilon_0$  hamiltonianu  $\hat{H}_0$ , a  $\Omega'$  obejmuje wszystkie pozostałe stany, tzn.:

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0)|a\rangle = 0 \quad a=1, 2, \dots, g_0$$

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_\alpha)|\alpha\rangle = 0 \quad \alpha = g_0 + 1, \dots, g$$

2.° Zastosowania metody Solivarez'a do wyprowadzenia spinowego hamiltonianu efektywnego:

W swojej metodzie Solivarez zdefiniował operatory, zwane operatorami "projekcji":  $P_0 = \sum_a |a\rangle\langle a|$  gdzie  $\{|a\rangle\}$  – oznaczają stany należące do poziomu podstawowego o energii  $\varepsilon_0$  hamiltonianu  $\hat{H}_0$  oraz  $K = \sum_a \frac{|\alpha\rangle\langle\alpha|}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0}$ , gdzie wektory stanu  $\{|\alpha\rangle\}$  – oznaczają stany wzbudzone, tj. wszystkie stany powyżej poziomu „podstawowego”. Solivarez pokazał, że wyrażenia do dowolnego k-tego rzędu PT, można otrzymać w postaci ciągu w prostej formie:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 &= P_0 \hat{V} P_0, \\ \tilde{H}_2 &= -P_0 \hat{V} K \hat{V} P_0, \\ \tilde{H}_3 &= P_0 \hat{V} K \hat{V} K \hat{V} P_0 - \frac{1}{2} [P_0 \hat{V} K^2 \hat{V} P_0 \hat{V} P_0 + P_0 \hat{V} P_0 \hat{V} K^2 \hat{V} P_0], \\ \tilde{H}_4 &= \{\text{dziewięć uwikłanych członów typu: } \hat{V} \hat{V} \hat{V} \hat{V} \} \end{aligned}$$

$\tilde{H}_n$  = efektywny (oznaczany dla odrozdnienia znakiem:  $\sim$ ) hamiltonian, opisujący w rachunku zaburzeń n-tego rzędu wkład zaburzenia do energii  $\varepsilon_0$  poziomu energii hamiltonianu ( $\hat{H}_0$ ).

Koncepcję hamiltonianu efektywnego można uogólnić następująco [14]. Hamiltoniany efektywne reprezentują specyficzną klasę ogólnych hamiltonianów „spinowych”, które dotyczą jonów przejściowych  $3d^N$  i jonów  $4f^N$  w stanie S (tj.  $4f^7$ ) wykazujących stan podstawowy singletu orbitalnego  $\{|\Gamma_0\rangle |S, M_s\rangle\}$  ze spinem elektronowym S w kryształach. Z definicji  $\tilde{H}_{eff} \equiv \tilde{H}_{SH}$  opisuje rozszczepienie poziomów spinowych w obrębie podstawowego singletu orbitalnego  $\{|\Gamma_0\rangle |S, M_s\rangle\}$ , które jest spowodowane działaniem całkowitego fizycznego hamiltonianu  $H_{phys}$ , jeśli jest rozwiązany numerycznie, lub zaburzenia  $V = H_{SO} + H_{SS} + H_{Ze}$ , jeśli jest rozwiązany w przybliżeniu metodą rachunku zaburzeń. Hamiltonian  $H_{phys}$  działa w całej przestrzeni

fizycznej  $\{|\Gamma_\alpha \rangle |S, M_s \rangle\}$ , podczas gdy  $V$  – tylko w ograniczonej podprzestrzeni wybranych najniższych stanów leżących  $\{|\Gamma_\alpha \rangle |S, M_s \rangle\}$ . Jednak efektywny SH,  $\tilde{H}_{eff} \equiv \tilde{H}_{SH}$ , działa tylko w obrębie własnej podprzestrzeni stanów efektywnego operatora spinowego  $\tilde{S}, |\tilde{S}, \tilde{M}_s \rangle$ , który jest odpowiedni dla danego singletu orbitalnego jonu przejściowego w kryształach.

Główną zaletą  $\tilde{H}_{eff} \equiv \tilde{H}_{SH}$  jest to, że naśladuje poziomy energii spinów elektronowych  $\{|\Gamma_0 \rangle |S, M_s \rangle\}$ , tj., odzwierciedla w sposób efektywny takie same poziomy energii jak poziomy  $H_{phys}(V)$ .

### 2.3.2. MIKROSKOPOWY HAMILTONIAN SPINOWY (MSH)

Rozważmy zastosowanie rachunku zaburzeń dla przypadku stanu podstawowego singletu orbitalnego (OSGS), zwyczajowo oznaczanego jako  $|\Gamma_0 \rangle$ . W jawnej postaci OSGS składa się z części orbitalnej i spinowej:  $\{|\Gamma_0 \rangle |SM_s \rangle\}$ . Uwzględniając podejście Solivareza [44] otrzymujemy:

$$P_0 = |\Gamma_0 \rangle \langle \Gamma_0|$$

$$K = \sum_{\alpha} \frac{|\Gamma_\alpha \rangle \langle \Gamma_\alpha|}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0} = \sum_{\alpha} \frac{|\Gamma_\alpha \rangle \langle \Gamma_\alpha|}{\Delta_\alpha}$$

Efektywny hamiltonian  $\tilde{H}$  dostarcza przybliżonych wartości własnych tego operatora w ramach podprzestrzeni wartości własnych  $\hat{H}_0$  i reprezentuje wpływ  $\hat{V}$  stanowiący zaburzenie, na energię hamiltonianu  $\hat{H}_0$ . W drugim rzędzie rachunku zaburzeń otrzymujemy:

$$\tilde{H} = \varepsilon_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2$$

Przyjmując:  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{orb} + \hat{H}_{CF}$  oraz  $\hat{V} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \hat{H}_{SO}$ , otrzymujemy hamiltonian spinowy, uwzględniający człony ZFS oraz człony oddziaływania Zemanowskiego, jako szczególny przypadek hamiltonianu efektywnego. Całkowanie wyrażeń wynikających z PT dokonane jest jedynie po zmiennych orbitalnych, tj.

$$\langle \Gamma_0 | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Gamma_\alpha \rangle = \vec{S} \langle \Gamma_0 | \vec{L} | \Gamma_\alpha \rangle = \vec{S} L_{0\alpha} ),$$

gdzie  $\vec{L}$  jest „wektorem” orbitalnego momentu pędu, a  $\vec{S}$  jest operatorem spinowym.

Ostateczna postać hamiltonianu efektywnego  $\tilde{H}$ , zawiera, poza stałymi liczbowymi (wynikającymi z  $L_{0\alpha}$  i  $\frac{1}{\Delta_\alpha}$ ) jedynie zmienne operatora spinu  $\vec{S}$  lub jego składowych oraz potęg  $\hat{S}_\alpha^n$ . Stąd nazwa, efektywny hamiltonian spinowy (SH). Ze względu na efekt wygaszania składowych orbitalnego momentu pędu  $\vec{L}$ :  $\langle \Gamma_o | \vec{L} | \Gamma_\alpha \rangle \equiv 0$ , w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, dla stanu podstawowego singletu orbitalnego mamy:  $\langle \Gamma_o | \vec{L} | \Gamma_\alpha \rangle \cdot \vec{S} \equiv 0$ . Zatem nie istnieją wkłady pierwszego rzędu PT do  $\tilde{H}_1$  oraz pewne człony zaburzenia wyższych rzędów, znikają. Natomiast w drugim rzędzie PT zaburzenie  $\hat{V} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ , wynikające ze sprzężenia spin-orbita ( $\hat{H}_{SO}$ ), opisuje hamiltonian:

$$\tilde{H}_2^{SO} = -\lambda^2 \sum_{ij} \hat{S}_i \left( \sum_\alpha \frac{\langle \Gamma_o | \hat{L}_i | \Gamma_\alpha \rangle \langle \Gamma_o | \hat{L}_j | \Gamma_\alpha \rangle}{\Delta_\alpha} \right) \hat{S}_j \equiv \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}, \quad (2.6)$$

w którym  $\sum_\alpha \frac{\langle \Gamma_o | \hat{L}_i | \Gamma_\alpha \rangle \langle \Gamma_o | \hat{L}_j | \Gamma_\alpha \rangle}{\Delta_\alpha}$  jest tensorem  $\Lambda_{ij}$ . Tensor  $D$  opisujący zeropolowe rozszczepienie ma postać:  $D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij}$ . Właściwie  $D$  nie jest w ścisłym znaczeniu słowa, tensorem, ale jest bezśladową macierzą kwadratową o wymiarach 3x3, dla której  $\sum D_{ii} \equiv 0$ .

W podobny sposób sprzężenie spin – spin,  $\hat{H}_{SS}$ , dostarcza niezerowych wkładów I-go rzędu  $\hat{H}_1^{SS}$  do tensora zeropolowego rozszczepienia  $D$ . Do hamiltonianu oddziaływań Zeemanowskich ( $\hat{H}_{Ze}$ ) dla grupy jonów  $3d^N$  w kryształach, człony mieszania  $\hat{V} = \hat{H}_{SO}$  oraz  $\hat{V} = \hat{H}_{Ze}$ , dają możliwość wyznaczenia wartości efektywnego tensora  $\vec{g}$ . Hamiltonian opisujący wymienione oddziaływania, zapisujemy w postaci:

$$\tilde{H}_{Ze} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

gdzie  $g_{ij} \equiv g_e(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij})$  są składowymi tensora  $g$ ,  $\lambda \Lambda_{ij}$  – stanowi orbitalny wkład oddziaływań do czynnika  $g$ , pojawiający się jedynie w drugim rzędzie PT ( $g_{ij} \neq 2.0023 = g_e$ ). Uwzględniając osie główne „tensora”  $D$ , odpowiednie wkłady do wartości jego składowych, przyjmują postać ortorombowej formy hamiltonianu:

$$D_x \hat{S}_x^2 + D_y \hat{S}_y^2 + D_z \hat{S}_z^2 \\ \equiv D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

w której  $\left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \sim O_2^0(\vec{S})$ ; oraz  $(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \sim O_2^0(\vec{S})$  – są operatorami  $O_k^q$  w notacji Stevensa [14,45]. Dokonując konwersji zależności:  $D = \frac{3}{2} D_z$ , oraz  $E = \frac{1}{2} (D_x - D_y)$  w notacji operatorów Stevensa, otrzymujemy:

$$\hat{H}_{ZFS} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$$

gdzie  $B_2^0 = \frac{1}{3} D$ ,  $B_2^2 = E$ .

Dzięki równaniu (2.6) można wyrazić parametry  $D_{ij}$ , a zatem  $B_k^q$  oraz  $(D, E)$ , poprzez parametry hamiltonianu fizycznego:  $\lambda(SOC)$ ,  $\Delta_\alpha(\text{energie CF})$ , które mają charakter mikroskopowy. W ten sposób otrzymujemy tzw. mikroskopowy hamiltonian spinowy. Warto zaznaczyć, że postać:  $\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$  wyprowadzona w równaniu (2.6), opisuje hamiltonian efektywny reprezentujący strukturę subtelną, tzn. zeropolowe rozszczepienie stanu podstawowego singletu orbitalnego jonów  $3d^N$  w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Postać ta stosuje się do dowolnej symetrii, ale jest ograniczona tylko do członów ZFS drugiego rzędu. Wyprowadzenie członów ZFS czwartego rzędu w  $\hat{H}_{ZFS}$ , podobne jak w równaniu (2.6), tj. przez proste rozdzielanie operatorów spinu, nie jest możliwe. W tym celu potrzebne jest użycie algebry tensorowej [14,46,47].

Koncepcja mikroskopowego hamiltonianu spinowego została zaproponowana w pionierskiej pracy Pryce'a [48] w 1950 roku. Koncepcja ta pozwoliła na wyprowadzenie po raz pierwszy konwencjonalnego hamiltonianu rozszczepienia zeropolowego,  $\hat{H}_{ZFS}$ , w postaci  $\vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$  oraz  $\hat{H}_{Ze}$  dla jonów  $3d^N$ , ze stanem podstawowym singletu orbitalnego, zob. [14]. Dla przypadków: (i) jonów ziem rzadkich (RE) o konfiguracji  $4f^7$  oraz (ii) jonów o konfiguracji  $3d^5$  (w stanie S) bez degeneracji orbitalnej, jest zasadniczo taki sam, jak dla jonów  $3d^N$  ze stanem podstawowym singletu orbitalnego.



Jednakże wyprowadzenie wyrażen na tensory  $\vec{D}$  i  $\vec{g}$  jest duzo bardziej zlozone, poniewaz zachodzi potrzeba uwzględnienia członów wyzszych rzędów w rachunku zaburzeń [14].

Teoria MSH pozwala uzyskac relacje na parametry ZFS ( $D$ ,  $E$ ) i równoważne parametry  $B_k^q$  oraz czynniki Ze  $g_{ij}$  wyrażone poprzez parametry mikroskopowe:  $\lambda(SO)$ ,  $\Delta_\alpha(\text{energie CF})$ ,  $\rho(SS)$ . Oznacza to, że mikroskopowa teoria SH umożliwia oszacowanie teoretyczne parametrów ZFS korzystając z zależności  $D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij}$ , oraz korelację teoretycznych przewidywań z danymi doświadczalnymi parametrów ZFS uzyskanymi metodami spektroskopii EPR oraz optycznymi dotyczącymi energii CF.

## **2.4. POCHODZENIE ROZSZCZEPIENIA ZEROPOLOWEGO DLA JONÓW $3d^4$ , $3d^6$ ZE SPINEM $S=2$ W KRYSTAŁACH**

Ponieważ jony o konfiguracjach elektronowych  $3d^4$  oraz  $3d^6$  ze spinem  $S = 2$  w strukturach kryształów są zasadniczym tematem pracy, poniżej podajemy przykładowe związki pomiędzy parametrami mikroskopowymi, a parametrem osiowym ZFS [42] oraz [49,50]

$$\left. \begin{aligned} D &= -\lambda^2 \left( \frac{4}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_1} \right) & (a) \\ D &= +3\lambda^2 \frac{1}{\Delta_3} & (b) \\ D &= -\lambda^2 \left( \frac{4}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_3} \right) & (c) \\ D &= +3\lambda^2 \left( \frac{\sin^2 \theta}{\Delta_1} - \frac{\sin^2 \theta}{\Delta_2} \right) & (d) \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

W równaniach 2.7, oznaczenia (a) – (d) odnoszą się do następujących czterech, alternatywnych przypadków:  $(\alpha - \delta)$  OSGS, dla jonów  $3d^4$  lub  $3d^6$  w węzłach tetraedrycznych ( $T_d$ ) lub oktaedrycznych ( $O_h$ ) o symetrii osiowej wymienionych na diagramie  $(\alpha - \delta)$  oraz zilustrowanych na rysunkach 2.1(a – d).

**2.1. Diagram ( $\alpha - \delta$ ):** Alternatywne przypadki ( $\alpha - \delta$ ) odpowiadające poziomom energii podstawowego singletu orbitalnego dla jonów  $3d^4$  ( $3d^6$ ) w oktaedrycznym i/lub tetraedrycznym CF z osiową dystorsją tetragonalną lub trygonalną.

$$\left. \begin{array}{l} \alpha) d^4: \hat{H}_{tetra}; \quad d^6: \hat{H}_{oct}; \quad \hat{V}_{CF}(< 001 >) \quad \text{dystorsja tetragonalna} \\ \beta) d^4: \hat{H}_{oct}; \quad d^6: \hat{H}_{tetra}; \quad \hat{V}_{CF}(< 001 >) \quad \text{dystorsja tetragonalna} \\ \gamma) d^4: \hat{H}_{oct}; \quad d^6: \hat{H}_{tetra}; \quad \hat{V}_{CF}(< 001 >) \quad \text{dystorsja tetragonalna} \\ \delta) d^4: \hat{H}_{tetra}; \quad d^6: \hat{H}_{oct}; \quad \hat{V}_{CF}(< 111 >) \quad \text{dystorsja trygonalna} \end{array} \right\} (\alpha - \delta)$$

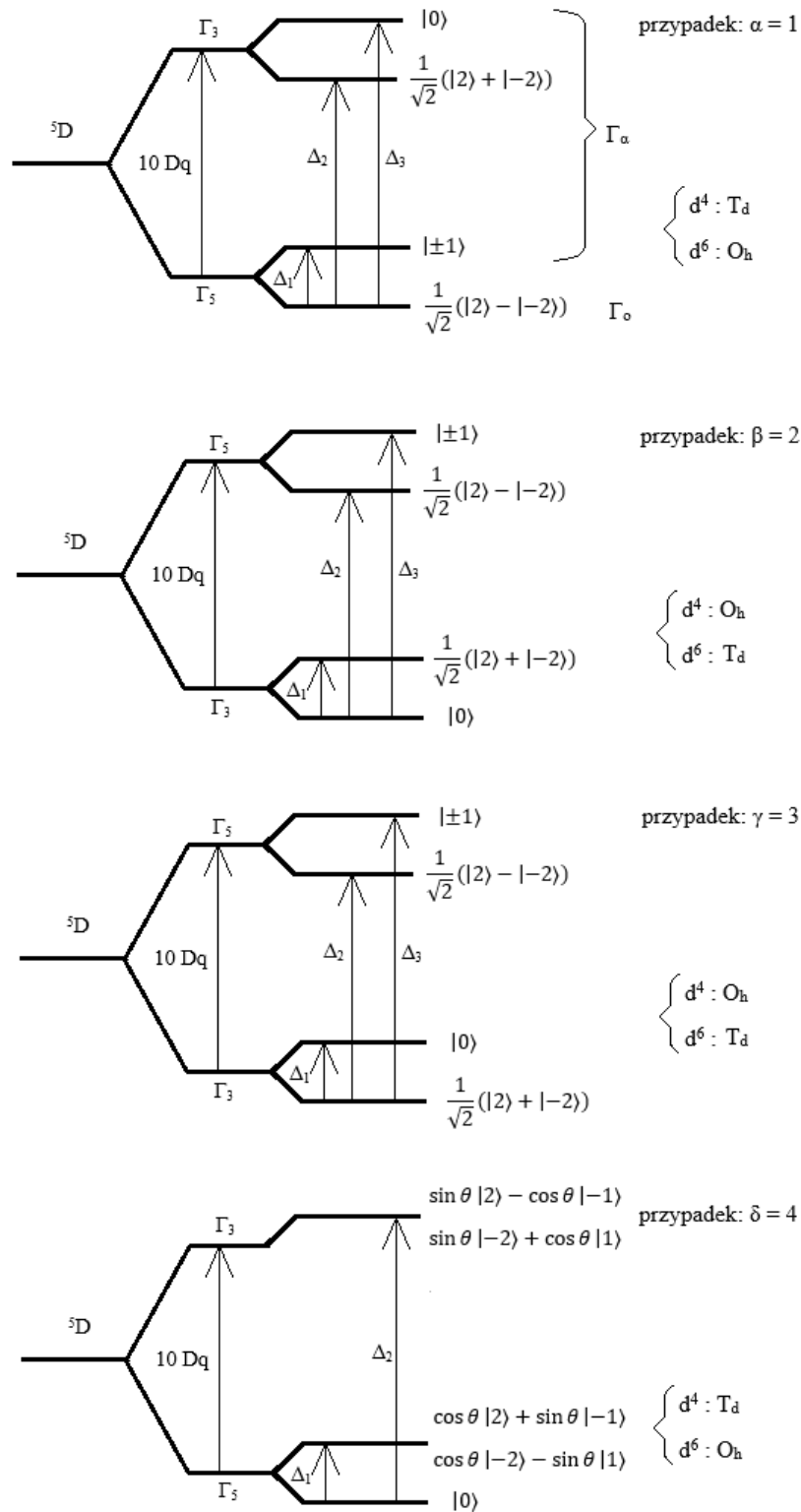
Na Rys. 2.2:  $\sin \theta$  i  $\cos \theta$  są współczynnikami mieszania wynikającymi z pola (CT). Numeracja ( $\alpha$  (1) –  $\delta$  (4)) odpowiada oznaczeniom przypadków użytym w programie MSH/VBA (*ang. microscopic spin Hamiltonian/Visual Basic in Applications*).

Równania 2.7 ((a) – (d)), łącznie z diagramem 2.1.( $\alpha - \delta$ ) pokazują, że w oparciu o znajomość eksperymentalnych wartości parametru  $D$ , można określić stan podstawowy, czyli dany przypadek. Zatem można także wywnioskować, jaka jest symetria węzła danego jonu  $3d^4$  lub  $3d^6$  ze spinem  $S = 2$  w strukturach kryształów. Podobne równania, otrzymane przy zastosowaniu teorii MSH, jak równania 2.7 ((a) – (d)), jednak zazwyczaj w przybliżeniu tylko do drugiego, i tylko w nielicznych przypadkach również do czwartego rzędu PT, dla jonów przejściowych  $3d^N$  ze spinem  $S \geq 1$  oraz przypadków różnych symetrii kryształów, można znaleźć w literaturze, np. w podręcznikach [1,2,51] lub artykułach przeglądowych [52,53].

Zauważmy, że dla jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  ( $S = 2$ ) w węzłach o symetrii ortorombowej, dwa wzbudzone dublety  $|\pm 1\rangle$  na Rys. 2.2 (a – d) są rozszczepione, dlatego pojawia się dodatkowy czwarty poziom energii przy obniżeniu symetrii tetragonalnej oraz trygonalnej do ortorombowej. Dla jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  ( $S = 2$ ) odpowiednie równania są przedstawione w dalszej części pracy, gdzie dyskutujemy wpływ parametrów mikroskopowych: ( $\lambda$ ,  $\rho$ , oraz  $\Delta_i$ ) na teoretycznie uzyskane parametry ZFS ( $b_k^q$ ) oraz czynniki Ze ( $g_i$ ), ponieważ te wyrażenia [46,50] zawierają wkłady do parametrów ZFS drugiego rzędu oraz rzędu czwartego PT. Dzięki tym wyrażeniom po raz pierwszy uzyskano możliwość odpowiedniego oszacowania czwartorzędowych parametrów ZFS, dla dyskutowanych jonów w matrycy badanych struktur.

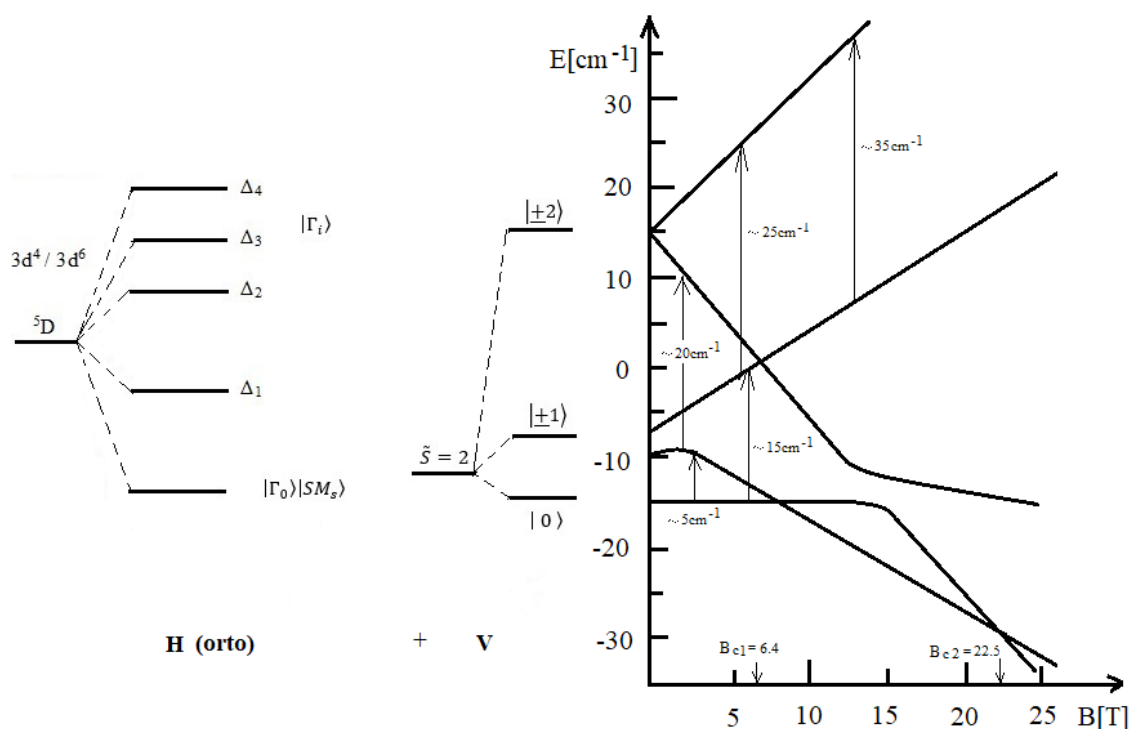
Schematyczną reprezentację poziomów energii jonów o konfiguracjach  $3d^4$  lub  $3d^6$  znajdujących się w polu krystalicznym o symetrii ortorombowej oraz rozszczepienie

poziomów ze spinem  $S = 2$  w zerowym polu magnetycznym, tj. ZFS, i dalsze ich rozszczepienie w polu magnetycznym, przedstawia Rys. 2.3.



**Rysunek 2.2.** Cztery alternatywne przypadki ( $\alpha(1) - \delta(4)$ ) OSGS dla jonów  $3d^4$  lub  $3d^6$  w węzłach o symetrii osiowej, dla których wyprowadzone zostały równania 2.7 ((a) – (d)).

Lewa część rysunku reprezentuje poziomy energii jonu wynikające z rozszczepienia w otoczeniu pola krystalicznego o symetrii ortorombowej. Prawa część tego rysunku przedstawia rozszczepienie podstawowego poziomu orbitalnego singletu ze spinem  $S = 2$  pod wpływem pola magnetycznego. Rys. 2.3 ilustruje także naturę ZFS, jako wynik działania zaburzenia  $V$ , tj. głównie: SOC  $\hat{H}_{SO}(\lambda)$  oraz innych słabszych oddziaływań, np.  $\hat{H}_{SS}(\rho)$ , w bazie stanów pola CF/LF.



**Rysunek.2.3.** Schemat reprezentujący energie poziomów jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  w otoczeniu o symetrii ortorombowej (nie w skali).

Główne człony hamiltonianu spinowego dla sytuacji przedstawionej na powyższym rysunku, to:  $\tilde{H}_{eff} = \tilde{H}_{ZFS} + \tilde{H}_{Ze} = \tilde{H}_{spin}$ . W notacji konwencjonalnej człony zeropolowego rozszczepienia drugiego rzędu, mogą być wyrażone poprzez równanie:

$$\tilde{H}_{spin} = \tilde{S} \cdot D \cdot \tilde{S} + \mu_B B \cdot g \cdot \tilde{S} \equiv \tilde{H}_{ZFS} + \tilde{H}_{Ze}.$$

Ogólna postać SH odpowiednia dla jonów przejściowych w węzłach o symetrii trójskośnej w rozszerzonej notacji operatora Stevensa (ESO) [14-18] jest następująca [14,51,54,55,56] :

$$\begin{aligned}
\tilde{H} &= \tilde{H}_{Ze} + \tilde{H}_{ZFS} \\
&= \mu_B B \cdot g \cdot \tilde{S} \\
&+ \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q O_k^q(S_x, S_y, S_z) \\
&= \mu_B B \cdot g \cdot \tilde{S} \\
&+ \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^{+k} f_k b_k^q O_k^q(S_x, S_y, S_z)
\end{aligned} \tag{2.8}$$

W równaniu (2.8),  $g$  oznacza czynnik rozszczepienia spektroskopowego,  $\mu_B$  - magneton Bohra,  $B$  – przyłożone pole magnetyczne,  $\tilde{S}$  – efektywny operator spinowy oraz  $B_k^q$  i  $b_k^q$  - parametry ZFS. Wielkości  $f_k=1/3$ ,  $1/60$ , oraz  $1/1260$  są czynnikami skalowania odpowiednio dla  $k = 2, 4$  oraz  $6$ . Dla centrów ze spinem  $\tilde{S} \geq 1$  w węzłach o symetrii ortorombowej człony 2<sup>go</sup>-rzędu ZFS mają jawną postać:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{ZFS} &= B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 = \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) \\
&= D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2).
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Dla układów ze spinem  $\tilde{S} = 2$  w węzłach o symetrii ortorombowej dodatkowo trzeba uwzględnić w równaniu (2.8) człony 4-go rzędu ZFS:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{ZFS} &= B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \\
&= (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2)/3 + (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 \\
&+ b_4^4 O_4^4)/60
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Konwersje między ZFSPs wyrażone w różnych notacjach są następujące [14,57]:

$$\begin{aligned}
D = 3B_2^0 = b_2^0, \quad E = B_2^2 = (1/3)b_2^2, \quad 60B_4^0 = b_4^0, \quad 60B_4^2 = \\
b_4^2, \quad 60B_4^4 = b_4^4
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Użycie algebry tensorowej [14,46,47] umożliwiło wykorzystanie procedury rozprężenia operatorów tensorowych w dowolnych rzędach rachunku zaburzeń. Ta metoda pozwoliła rozdzielić część orbitalną i spinową nie tylko w członach drugorzędowych *S.D.S*, ale także w wyższych rzędach. Dzięki temu było możliwe uzyskanie ogólnych wzorów opisujących wkłady do parametrów ZFS i czynników Ze pochodzące od wyższych rzędów PT i uwzględniające jako zaburzenie  $\hat{H}_{SO}(\lambda)$  oraz  $\hat{H}_{SS}(\rho)$ .

W notacji użytej w równaniu 2.8, symboliczne wyrażenia na rozważone dotąd wkłady do parametrów ZFS i czynników Ze pochodzące od kolejnych rzędów PT są następujące [46-50]:

$$\begin{aligned} B_2^q &\propto (\lambda^2), (\rho), (\rho^2), (\rho\lambda), (\lambda^3), (\lambda^4) \\ B_4^q &\propto (\lambda^4), (\rho^2), (\lambda^2\rho), \\ g_i &\propto \{(\lambda), (\lambda^2)\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Równania (2.12) ilustrują, wynikające z PT typy relacji pomiędzy parametrami SH a parametrami mikroskopowymi. Suma wykładników potęgowych  $(\rho a \lambda b)$  (a+b) przedstawia zastosowany rząd PT względem danego hamiltonianu zaburzenia  $\hat{H}_{SO}(\lambda)$  lub  $H_{SS}(\rho)$ .

W równaniach przedstawionych w pracach [46-50] użyto innej notacji na operatory tensorowe, natomiast w pracach późniejszych [58,59,60,61,62,63] zastosowano bardziej powszechną notację ESO [14,54,55]. Wyprowadzone w ten sposób wzory MSH pozwalają, dla danego schematu poziomów energii, otrzymać parametry ZFS w postaci:  $B_k^q \propto (\lambda, \rho, \Delta_i, s)$ , gdzie *s* jest tzw. współczynnikiem mieszania. Metoda algebry tensorowej [14,46,47] dostarczyła wzorów na człony ZFS, w tym niektóre dotąd niepodane w literaturze. Po konwersji do rozszerzonych operatorów Stevensa, wzory te posłużyły do opracowania pakietów obliczeniowych omówionych w następnym rozdziale. Wyprowadzone analityczne wzory są odpowiednie dla jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  ze spinem  $S = 2$  w ramach multipletu  $^5D$  rozszczepionego przez osiowe i rombowe CF [46-50,2,54,55]. Metoda PT czwartego rzędu, w połączeniu z algebrą tensorową, umożliwiła przewidywanie parametrów ZFS drugiego, czwartego rzędu oraz czynników  $g_i$ , np. dla jonów  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$  ( $3d^4$ ) i  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ) w różnych kryształach; zob. [58-63,64] i odnośniki

tam zawarte. Próbkę tych wyrażeń MSH przedstawiono powyżej w równaniach 2.7 ((a) – (d)), by zilustrować zależności między parametrami CF/LF (pośrednio poprzez energie poziomów CF) i parametrami SH (ZFS i  $g_i$ ).

Podsumowując, do wspólnych i podstawowych cech grupy jonów ze spinem całkowitym  $S = 2$  oraz konfiguracjami elektronowymi odpowiednio:  $3d^4$  (np.:  $V^+$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) oraz  $3d^6$  (np.:  $Mn^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ) należą:

- duże zeropolowe rozszczepienie,
- zbyt mała ilość danych doświadczalnych spektroskopii EPR w pasmach X oraz Q,
- teoria MSH jest ważnym i użytecznym narzędziem w badaniach spektroskopowych oraz magnetycznych kryształów, zawierających jony lub domieszkowanych wymienionymi jonami,
- mała ilość danych dotyczących czwartorzędowych ( $k = 4$ ) parametrów ZFS dla tej grupy.

## 2.5. PROGRAM MSH/VBA

Teoretyczne wyznaczanie parametrów ZFS  $B_k^q$  lub  $b_k^q$  (ESO) (Rów. 2.8) oraz czynników  $g_i$  wprost z wzorów MSH [46-50,2,54,55] dla jonów o konfiguracji  $3d^4$  i  $3d^6$ , w których stan podstawowy jest orbitalnym singletem ze spinem  $S = 2$  w węzłach o symetriach ortorombowej i tetragonalnej, jest bardzo pracochłonne. Z tego też względu początkowo opracowano program komputerowy MSHORT napisany w języku Fortran [62]. Program ten został zmodyfikowany i ulepszony [63] i jest dostępny, jako pakiet MSH/VBA (ang. *microscopic spin Hamiltonian/Visual Basic in Applications*) [65]. Program MSH/VBA nie tylko pozwala obliczyć i określić relacje pomiędzy parametrami ZFS lub czynnikami Ze ( $g_i$ ) a parametrami mikroskopowymi, ale także, umożliwia otrzymać graficzną ilustrację ich zależności w funkcji parametrów mikroskopowych. Parametry mikroskopowe  $\lambda$  (sprężenie spin-orbita),  $\rho$  (sprężenie spin-spin),  $\Delta_i$  (rozszczenie poziomów energii w polu krystalicznym) oraz ( $s$ ,  $q$  współczynniki mieszania), stanowią parametry wejściowe do programu. Natomiast parametrami wyjściowymi są: czynniki Zeemanowskiego oddziaływania ( $g_i$ ) oraz parametry zeropolowego rozszczepienia ( $b_k^q$ ) w notacji ESO. Parametry  $b_k^q$ ,  $g_i$  wynikające z członów aż do czwartego rzędu rachunku zaburzeń zostały włączone do programu MSH/VBA.

Najbardziej użyteczną cechą tego pakietu, jest możliwość graficznej prezentacji numerycznych wyników, które znacznie ułatwia modelowanie parametrów hamiltonianu spinowego. Graficzna prezentacja jest użyteczna, zarówno w teoretycznej interpretacji, jak również symulacji danych eksperymentalnych uzyskanych, np. metodami spektroskopii EMR wysokich częstotliwości oraz wysokich pól magnetycznych. Przewidywania parametrów zeropolowego rozszczepienia metodą MSH mogą stanowić wskazówkę dla eksperymentatorów, dając możliwość precyzyjnego wskazania zakresów częstotliwości, przy których należałoby spodziewać się przejść rezonansowych.

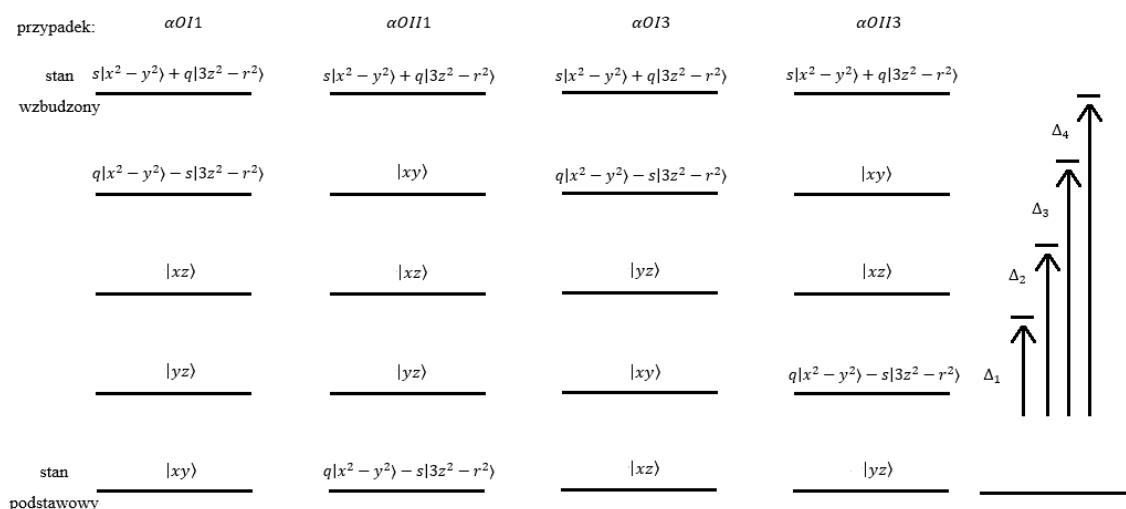
Pakiet MSH/VBA może być zastosowany dla każdego przypadku z czterech możliwych schematów poziomów energii (ELS ang. *energy level schemes*) z multipletem  $^5D$  dla jonów o konfiguracjach  $3d^4$  ( $3d^6$ ), w węzłach o symetriach ortorombowej i tetragonalnej. Dla ortorombowej symetrii typu I-go w hamiltonianie pola krystalicznego, multiplet  $^5D$  ze spinem  $S = 2$  dla jonów o konfiguracjach  $3d^4$  ( $3d^6$ ), rozszczepia się na pięć orbitalnych singletów. Funkcje własne ( $|L = 2, M_L\rangle$ ) dla najniższego orbitalnego singletu są zdefiniowane w następujący sposób:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |2\rangle) && \sim |xy\rangle \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle) && \sim |yz\rangle \\
 \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) && \sim |xz\rangle \\
 \psi_4 &= -\frac{q}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) - s|0\rangle && \sim q|x^2 - y^2\rangle - s|3z^2 - r^2\rangle \\
 \psi_5 &= -\frac{s}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) + q|0\rangle && \sim s|x^2 - y^2\rangle + q|3z^2 - r^2\rangle,
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

gdzie  $q$  oraz  $s$  są współczynnikami mieszania, spełniającymi warunek unormowania ( $q^2 + s^2 = 1$ ). Dla różnych rzędów PT, uporządkowanie energii  $E_i(\psi_i)$  dla pięciu orbitalnych singletów, występujących w powyższych relacjach, zależy od właściwości jonów centralnych ( $3d^4$ ,  $3d^6$ ) oraz parametrów pola krystalicznego [63]. Cztery podstawowe, schematy poziomów energii, na Rys. 2.4 z wyróżnionymi stanami podstawowymi  $|xy\rangle$ ,  $q|x^2 - y^2\rangle - s|3z^2 - r^2\rangle$ ,  $|xz\rangle$  i  $|yz\rangle$ , odpowiednio



oznakowanymi, jako:  $\alpha OI1$ ,  $\alpha OII1$ ,  $\alpha OI3$  i  $\alpha OII3$ , stanowią podstawę do tworzenia schematów poziomów energii, zob. [28].



**Rysunek. 2.4.** Schematy poziomów energii dla czterech różnych stanów podstawowych singletu orbitalnego wynikającego z multipletu  $^5D$  jonów o konfiguracjach  $3d^4$  oraz  $3d^6$  w węzłach pola krystalicznego o symetrii ortorombowej [66].

Dla odróżnienia jonów  $3d^4$  ( $3d^6$ ), dla dwóch różnych położeń w otoczeniu krystalicznym o symetrii rombowej (I i II) [66] użyto notacji  $\alpha$  oraz  $\beta$ . Oznaczenie  $\alpha$  - dotyczy stanu trypletu ( $^5T_{2g}$ ), w otoczeniu zdystorsowanego oktaedru, leżącego niżej niż dublet  $^5E_g$  (np. jon  $3d^6$  z dystorsją rombową w położeniach ośmiościanu ( $O_h$ ) albo jon  $3d^4$  z dystorsją rombową w położeniach czworościanu ( $T_d$ ));  $\beta$  - oznacza stan dubletu  $^5E_g$ , leżącego niżej niż stan trypletu  $^5T_{2g}$  (np. jon  $3d^6$  w otoczeniu  $T_d$  albo jon  $3d^4$  w otoczeniu  $O_h$ ). Skrócona notacja:  $\alpha OI$ ,  $\alpha OII$ ,  $\beta OI$ ,  $\beta OII$  (gdzie O – oznacza dystorsję ortorombową) została użyta dla czterech powyższych przypadków otoczenia oktaedrycznego.

Podwyższenie symetrii z ortorombowej do tetragonalnej dla symetrii typu I (grupy punktowe:  $D_4$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2h}$ ) dostarcza stanów podstawowych singletów  $|xy\rangle$ ,  $|3z^2 - r^2\rangle$  i  $|x^2 - y^2\rangle$  oraz ELS dla przypadków zdefiniowanych wcześniej, jako:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  [50]. Wyrażenia MSH można otrzymać poprzez podstawienie wymaganych parametrów dla równoważnych przypadków symetrii ortorombowej i tetragonalnej, jak pokazano w Tabeli 2.3.

**Tabela 2.3.** Cztery możliwe schematy poziomów energii z różnymi stanami podstawowymi singletów orbitalnych jonów  $3d^4$  oraz  $3d^6$  wynikającymi z multipletu  $^5D$ , które zostały włączone do pakietu MSHORT, dla położenia jonów w otoczeniu o symetrii ortorombowej (OR). Podstawienie parametrów wymaganych dla symetrii tetragonalnej typu I (TE) są oznaczone:  $\Delta_i \rightarrow \Delta_j$ , tzn. podstawienie energii rozszczepienia  $\Delta_i$ , gdy zwiększa się symetria z (OR) do (TE) [63,65].

Nr przypadku (ELS)	stan podstawowy w OR	stan podstawowy w TE	podstawienie (OR $\rightarrow$ TE)
1: ( $\alpha OI1$ )	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}( 2\rangle -  -2\rangle) \sim  xy\rangle$	( $\alpha$ ): $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}( 2\rangle -  -2\rangle)$	$\sim  xy\rangle$  $s = 0;$  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1, \Delta_2 \rightarrow \Delta_1, \Delta_3 \rightarrow \Delta_2, \Delta_4 \rightarrow \Delta_3$
2: ( $\alpha OII1$ )	$\psi_4 = -\frac{q}{\sqrt{2}}( 2\rangle +  -2\rangle) - s 0\rangle$  $\sim q x^2 - y^2\rangle - s 3z^2 - r^2\rangle$	( $\beta$ ): $\psi_{2a} =  0\rangle$	$\sim  3z^2 - r^2\rangle$  $s = -1; q = 0$  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_3, \Delta_2 \rightarrow \Delta_3, \Delta_3 \rightarrow \Delta_2, \Delta_4 \rightarrow \Delta_1$
		( $\gamma$ ): $\psi_{2b} = \frac{1}{\sqrt{2}}( 2\rangle +  -2\rangle)$	$\sim  x^2 - y^2\rangle$  $s = 0; q = 1;$  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_3, \Delta_2 \rightarrow \Delta_3, \Delta_3 \rightarrow \Delta_2, \Delta_4 \rightarrow \Delta_1$
3: ( $\alpha OI3$ )	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}( 1\rangle -  -1\rangle) \sim  xz\rangle$	degeneracja orbitalna	N/A
		$E_2(\psi_2) = E_3(\psi_3)$	
4: ( $\alpha OII3$ )	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}( 1\rangle +  -1\rangle) \sim  yz\rangle$	degeneracja orbitalna	N/A
		$E_2(\psi_2) = E_3(\psi_3)$	

Diagramy poziomów energii, dla każdego schematu dla położenia o symetrii tetragonalnej zostały przedstawione na Rys. 2α - 2γ [50]. Funkcje falowe dla symetrii tetragonalnej typu I dla przypadków: α, β, γ mogą być otrzymane z relacji 2.13, poprzez wprowadzenie energii  $E_2(\psi_2) = E_3(\psi_3)$  w równaniu 2.13 i odpowiednich wartości współczynników mieszania  $s$  i  $q$  dla danego przypadku zob. [66]. Ustalono następujące przekształcenia:  $s = 0$  dla  $\alpha OI1 \rightarrow$  (przypadek α),  $s = 1$  dla  $\alpha OII1 \rightarrow$  (przypadek β), oraz  $s=0$  w  $\alpha OII1 \rightarrow$  (przypadek γ).

Przedstawione w tym rozdziale podstawy teoretyczne zostały wykorzystane do przeprowadzenia własnych badań dla wybranych związków jonów  $Fe^{2+}$  z użyciem pakietu MSH/VBA. Dlatego w rozdziale 3 scharakteryzujemy badane związki a w Rozdziale 4, przedstawimy wyniki oraz ich interpretację i sformułujemy wnioski.

### 3. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, SPEKTROSKOPOWE I MAGNETYCZNE BADANYCH ZWIĄZKÓW

W tym rozdziale, najpierw omówimy ogólne wyniki przeglądu literaturowego, a następnie przedstawimy właściwości strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne, które są niezbędne do modelowania parametrów hamiltonianu spinowego dla badanych związków koordynacyjnych z jonami  $Fe^{2+}$ . Wśród metod spektroskopowych wykorzystywanych w analizie parametrów opisujących najbliższe otoczenie jonów centralnych w polu ligandów, szczególne miejsce zajmują metody spektroskopii optycznej oraz EMR (tj. EPR lub ESR). Dostarczają one cennych informacji o lokalnej symetrii centrum paramagnetycznego oraz zmianach tej symetrii powodowanej zmianami strukturalnymi najbliższego otoczenia badanego centrum paramagnetycznego. Te metody dostarczają także ważnych informacji o lokalnych oddziaływaniach jonu centralnego z jego najbliższym otoczeniem, które opisuje hamiltonian pola ligandów [5-8,14,15] oraz hamiltonian spinowy [1-4,14,51-56]. Parametry opisujące te oddziaływania można przewidywać stosując odpowiednie metody teoretyczne. Korelacja pomiędzy wynikami doświadczalnymi a rozważaniami teoretycznymi, umożliwia ich weryfikację oraz dokładniejsze wyznaczenie mikroskopowych parametrów, poprzez które jest wyrażony hamiltonian spinowy otrzymany metodą MSH.

Duża ilość wyników prac doświadczalnych dotyczących parametrów takich jak:  $D$ ,  $E$ ,  $a$ , oraz  $\lambda$ , stały się szczególnie ważne w podjętej analizie teoretycznej tych parametrów w ramach rozważań mikroskopowego hamiltonianu spinowego, szczególnie parametrów ZFS. Prace teoretyczne opisujące parametry mikroskopowe są ważne ze względu na konieczność stosowania ujednoliconej, poprawnej notacji w zapisie właściwych parametrów. Podkreślają one rolę wyboru właściwego układu odniesienia związanego z jonem centralnym pola ligandów. Wybór ten, związany jest z tzw. metodą standaryzacji parametrów ZFS oraz parametrów CF, zob. np. [20,63]. Biorąc pod uwagę znaczną ilość danych spektroskopowych zgromadzonych

w literaturze w ostatnich dekadach, należało również starannie dobrać związki do badań, by taka analiza była efektywna.

Względnie duża ilość danych opublikowanych do 2002 roku dla związków z niekramersowskimi jonami o konfiguracjach elektronowych  $3d^4$  oraz  $3d^6$  i całkowitym spinem  $S = 2$ , w tym również związków  $FeX_2 \cdot 4H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), została podsumowana w pracy [30]. W celu uaktualnienia przeglądu, dokonano wyboru odpowiedniej literatury, która pokazuje aktualne wciąż badania związków tego typu, z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w chemii oraz jako materiałów kompozytowych dla potrzeb technicznych [29]. Stąd w ramach niniejszej pracy przyjęto wybór, m.in., takich analogów związków chemicznych, jak:  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  i  $FeF_2 \cdot 4H_2O$  z jonami  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ,  $S = 2$ ). Lokalne otoczenie jonów  $Fe^{2+}$  w tych kryształach wykazuje pewne różnice, które mogą odzwierciedlać się w różnych wartościach ortorombowych parametrów CF oraz parametrów SH. Zwłaszcza dotyczy to  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , który jest używany, np. do produkcji nanocząstek magnetycznych w iminowych matrycach polimerowych [67].

Wyniki badań widm absorpcji optycznej dla jonów  $Fe^{2+}$  w roztworach wodnych oraz w uwodnionych kryształach, w tym  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , zostały przedstawione w [68], natomiast teoretyczne obliczenia dla przejść typu d-d dla jonów  $Fe^{2+}$  w kryształach  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  w otoczeniu o symetrii  $O_h$ , zostały przedstawione w [29]. Nowe izomorficzne uwodnione chlorki żelaza  $Fe(H_2O)_6 \cdot FeCl_4(H_2O)_2$  [69] zostały przebadane za pomocą spektroskopii Mössbauera oraz za pomocą spektroskopii rentgenowskiej [69]. Wyznaczono gradient pola elektrycznego oraz średnią kwadratową tensorów przesunięcia położenia atomów  $^{57}Fe$  w jednoskośnym kryształ  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , używając standardowych metod [20], jak również badań ab initio metodą teorii gęstości funkcjonalnej (DFT, *ang. density functional theory*) [70]. Związki  $FeX_2 \cdot 4H_2O$  z  $Fe^{2+}$  ( $S = 2$ ), wykazują względnie duże rozszczepienie zeropolowe co czyni je potencjalnie konkurencyjnymi w zastosowaniu do konstrukcji czujników wysokich ciśnień w eksperymentach rezonansów magnetycznych wysokich częstotliwości (HMF-EMR) [71] [75], co może pozwolić na zastąpienie dotąd stosowanych czujników z jonami  $Ni^{2+}$  ( $S = 1$ ) w  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$  [71,72]. Jak wynika

z dokonanego przeglądu literaturowego, wartości parametrów SH zidentyfikowanych wcześniej, umożliwiają dalsze ich badanie w następujących aspektach.

(1) Pierwszy aspekt dotyczy wyboru właściwych osi układu, w którym parametry SH są wyznaczane, czyli właściwego układu odniesienia związanego z jonem centralnym w polu ligandów. Jest to szczególnie ważne z punktu widzenia standaryzacji ortorombowych parametrów ZFS, jak również parametrów CF [69], które często mylnie są interpretowane, zarówno w teoretycznym jak i doświadczalnym podejściu.

(2) Drugi aspekt dotyczy magneto-strukturalnych korelacji, tj. wyjaśnienia związków pomiędzy parametrami zeropolowymi a danymi strukturalnymi, które pośrednio odzwierciedlają się w energiach poziomów krystalicznych ( $\Delta_i$ ) danego multipletu  $^5D$ .

(3) Trzeci aspekt dotyczy roli czwartorzędowych parametrów ZFS [55,63] oraz ich wkładów do wartości parametrów SH, wynikających z elektronowego sprzężenia spin-spinowego, które w tej pracy są dyskutowane po raz pierwszy.

(4) Czwarty aspekt dotyczy kompatybilności rezultatów prezentowanych w niniejszej pracy a rezultatami, które otrzymano metodami ab initio [70].

### **3.1. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$**

Przedstawione w niniejszym opracowaniu badania obejmują między innymi analogi strukturalne z jonami żelaza (II) w tetraedrycznych sieciach krystalicznych czterowodnych chlorków ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) oraz fluorków żelaza ( $FeF_2 \cdot 4H_2O$ ).

Strukturę czterowodnego chlorku żelaza (II),  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , opisuje grupa przestrzenna  $P2_1/c(C_{2h}^5)$  [73]. Stałe sieciowe komórki elementarnej, uzyskane na podstawie badań dyfrakcji neutronowej [73], wynoszą:  $a = 0.5885 [nm]$ ,  $b = 0.7180 [nm]$ ,  $c = 0.8514 [nm]$ ,  $\beta = 111.09^\circ$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ . Stałe te różnią się nieznacznie od uzyskanych później metodami krystalografii rentgenowskiej [69].  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  posiada dwa typy sześciokrotnej koordynacji dla węzłów jononowych  $Fe^{2+}$  (oznaczonych jako: Fe i Fe') usytuowanych w łańcuchach kompleksów  $Fe(H_2O)_4Cl_2$ , powiązanych z sobą za

pomocą mostków wodorochlorowych (O-H...Cl). Dane krystalograficzne [73] dla węzłów atomowych - Fe, przedstawia Tabela 3.1.

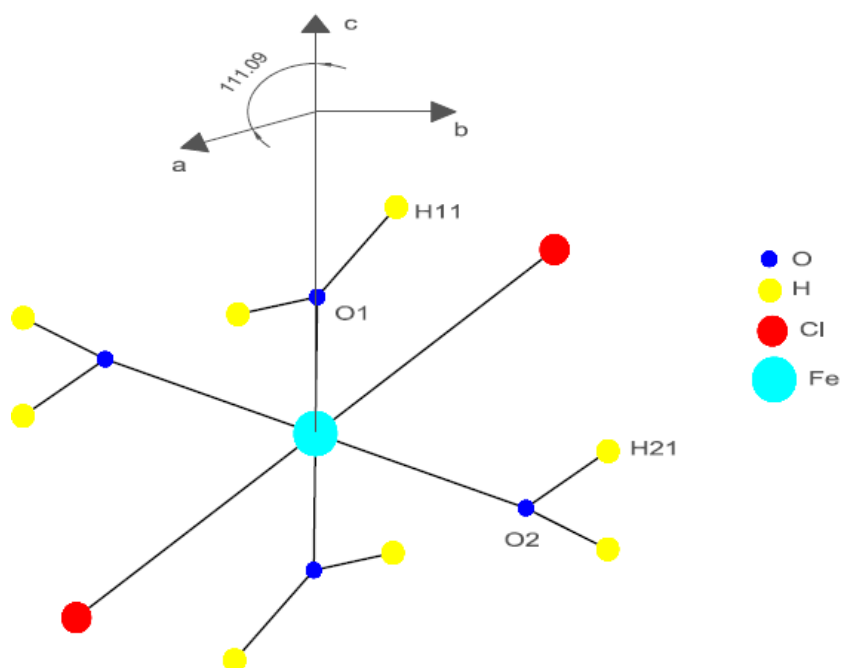
Dane te mogą być użyte do dalszych badań magneto-strukturalnych korelacji, z wykorzystaniem modelu superpozycyjnego do przewidywania parametrów pola krystalicznego w oparciu o jonowe położenia ligandów (dla przeglądu technik modelowania oraz literatury, patrz [74]). Oktaedry wokół dwóch sieci utworzonych przez cztery jony tlenowe, pochodzące od molekuł wody, oraz dwóch jonów chlorowych są nieco zdystorsowane. Mają bardzo zbliżone wartości odległości ligandów tlenowych, ale różnią się głównie odległościami: Fe-Cl=0.2514(1) [nm] oraz Fe'-Cl=0.28(1) [nm] [73]. Należy podkreślić fakt, że otoczenie wokół jonu Fe<sup>2+</sup> w FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, prezentowane na Rys.1, jak wynika z literatury [75,76], oparte było na wcześniejszych danych dotyczących długości wiązania Fe-Cl=0.238 [nm].

Symetria lokalnego otoczenia jonów Fe<sup>2+</sup> (S = 2) w położeniu węzła -Fe wskazanym na Rys. 3.1, może być traktowana, jako ortorombowa, natomiast w położeniu - Fe' zarówno, jako jednoskośna albo trójskośna, podczas gdy właściwa grupa symetrii punktowej dla danej pozycji w pracach [77,78] nie była uwzględniona. Ponieważ w niniejszych rozważaniach wystarczający był tylko typ symetrii, nie uwzględniano, zatem wymienionych niedostatków.

Ponieważ właściwy układ (a, b, c) osi krystalograficznych [CAS, *ang. crystallographic axis system*] nie tworzy układu kartezjańskiego [69,73], musi być wybrany tzw. zmodyfikowany układ osi krystalograficznych [CAS\*]. Układ CAS\* jest niezbędny do jakichkolwiek obliczeń parametrów CF oraz ZFS, oraz może być niedwuznaczną definicją układu [79] właściwego dla każdego sześciokrotnie skoordynowanego układu kompleksowego MCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [69,73]. W celu uaktualnienia struktury, dokonano przeglądu danych literaturowych w oparciu bazę danych [80], z którego wynikało, że dla FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O wyszczególniono jedynie położenia trójskośne (C<sub>i</sub>).

**Tabela 3.1.** Położenia jonów ligandów w otoczeniu centralnego atomu – Fe, w komórce elementarnej kryształu  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [73].

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Fe	0	0	0
Cl	0.30923	0.25828	0.07702
O <sub>1</sub>	0.00228	-0.00077	0.24967
O <sub>2</sub>	0.27206	-0.20276	0.0672
H <sub>11</sub>	0.10463	0.07174	0.34121
H <sub>12</sub>	-0.10024	-0.0733	0.29065
H <sub>21</sub>	0.37849	-0.21398	0.182
H <sub>22</sub>	0.37822	-0.21634	0.00566



**Rysunek 3.1.** Koordynacja oktaedryczna jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , dla węzłów - Fe w ortorombowym kryształach  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , w oparciu o dane krystalograficzne przedstawione w Tabeli 3.1 [73].



Inne ważne dane, wygenerowane w przeglądzie literatury, to własności spektroskopowe [81]. Cariati i in. [81], w badaniach Ramana w  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ustalili, że: cytując „*Atomy żelaza zajmują położenia ( $C_i$ ), a atomy tlenu leżą w położeniach ( $C_1$ )*”. W badaniach widm absorpcji w tzw. bliskiej podczerwieni (NIR) dla wody w monokryształe  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [82], cytowane były jedynie dane strukturalne podane w [73]. Z punktu widzenia niniejszych rozważań, szczególnie ważne były własności magnetyczne i spektroskopowe  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , które wykazały, że jest on antyferromagnetykiem z temperaturą Neela  $T_N \sim 1.1$  [K] [80-82,83,84,85,86].

W badaniach podatności magnetycznej [83,84,86], autorzy wykazali, że stanem podstawowym jonu  $\text{Fe}^{2+}$  w kryształce jest singlet bez degeneracji orbitalnej (tj. tylko jedna funkcja orbitalna  $\psi$ ), ale z pięciokrotną degeneracją ze względu na całkowity spin  $S = 2$  (tzn.  $2S + 1 = 5$ ). Pik w anomalii Schotty'ego w temperaturze  $T \sim 3$  [K], potwierdza, że ZFS stanu podstawowego kwintetu spinowego dla jonu  $\text{Fe}^{2+}$  jest duże, ze względu na wymianę energii [84]. Dialto i.in. [87] dla próbek  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  rozproszonych w polietylenowych pigułkach, opublikowali widma absorpcji w dalekiej podczerwieni FIR (400-50  $[\text{cm}^{-1}]$ ), zarejestrowanych przy temperaturze  $T = 80$  [K]. Jednak, autorzy nie podali żadnych danych, dotyczących poziomów energii dla jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$ . Osiowy parametr zeropolowego rozszczepienia  $D$  w kryształce  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zmienia się w przedziale wartości w ([K])  $1.8 \leq |D| \leq 2.9$  [87], co odpowiada  $b_2^0$  w przedziale (w  $[\text{cm}^{-1}]$ )  $1.25 \leq |b_2^0| \leq 2.02$ . Wartości eksperymentalnych ZFSP otrzymanych z pomiarów podatności magnetycznej [83] dla najniższego multipletu spinowego pojedynczego jonu  $\text{Fe}^{2+}$  są następujące: (i)  $D = 1.83$  [K],  $E = -1.32$  [K], natomiast, używając alternatywnej sekwencji poziomów spinowych: (ii)  $D = -2.895$  [K],  $E = -0.255$  [K]. Po konwersji tych parametrów uzyskano odpowiednio: (i)  $b_2^0 = 1.27$   $[\text{cm}^{-1}]$ ,  $b_2^2 = -2.75$   $[\text{cm}^{-1}]$  oraz (ii)  $b_2^0 = 2.01$   $[\text{cm}^{-1}]$ ,  $b_2^2 = -0.53$   $[\text{cm}^{-1}]$ .

Zbiór (i) otrzymany względem osi  $-x$  przy kącie  $\alpha = 30^\circ$  z osią  $-b$  [91], okazał się być niestandardowym [20,79,88], ze względu na wartość stosunku współczynnika rombowości zdefiniowanego:  $\lambda = E/D$ , który standardowo mieści się w zakresie (0; 1/3), albo równoważnie dla ZFSPs w notacji ESO:  $\lambda' = B_2^2/B_2^0 = b_2^2/b_2^0$ , który

standardowo mieści się w zakresie  $(0; 1)$ . W tym przypadku mamy  $\lambda = -0.72$  ( $\lambda' = -2.16$ ). Publikując niestandardowe zbiory ZFSP określone wzdłuż standardowych osi układu wskazują, że wewnętrzne własności rombowego hamiltonianu spinowego (SHs) [20,79,88], zostały nierozpoznane w pracy [83]. Duża rombowość wykazana w zbiorze (i) [83] była jedynie pozorna, ponieważ po transformacji S6 [20,79,88] oraz właściwej konwersji, otrzymano następujące wartości wyrażone w  $[\text{cm}^{-1}]$ :  $D = -2.01$ ,  $E = 0.18$  ( $\lambda = -0.09$ ) oraz  $b_2^0 = -1.40$   $[\text{cm}^{-1}]$ ,  $b_2^2 = 0.38$   $[\text{cm}^{-1}]$  ( $\lambda = -0.27$ ). Dla ujednoczenia obliczeń użyto dogodnego pakietu CST [19,89], służącego do konwersji oraz standaryzacji i transformacji parametrów ZFS (jak również parametrów CF/LF). Transformacja układu osi układu a zatem ZFSP przedstawione w [83] nie uwzględniały ortorombowej standaryzacji [65,79,88]. Składowe czynnika Zeemanowskiego rozszczepienia  $g_i$ , określone w pracy [83] wynoszą:  $g_x = 2.18$ ,  $g_y = 2.17$ ,  $g_z = 2.22$ . Zauważmy, że po transformacji S6 [20,79,88] parametrów ZFS odpowiednio zmieniają się oznaczenia osi (x, y, z) w czynnikach  $g_i$ , na (z, y, x), (zob. Rys.1 [20]).

### 3.2. $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kryształ czterowodnego fluorku żelaza (II) był mniej badany niż  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , stąd dostępne były jedynie nieliczne informacje o danych strukturalnych i spektroskopowych związku, nie było natomiast żadnych doniesień o danych magnetycznych. Badania spektroskopii optycznej w  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zostały opublikowane w [90,91]. Porównawcze badania widm elektronowych, podczerwieni oraz Mössbauer'owskich [92], umożliwiły wyjaśnienie dystorsji przestrzennej geometrii molekularnej w otoczeniu węgła żelaza (II) w mikrokrystalicznych próbkach  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . W pracy [93] przedstawiono badania oscylacji wiążących molekuł wody. Jak wynika z pracy [92] początkowo strukturę  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  opisywano jako trygonalną z grupą przestrzenną  $R\bar{3}m$ , podczas gdy późniejsze badania wskazują na grupę  $Pca2_1$  ( $C_{2v}^5$ ). W celu zweryfikowania właściwej struktury, dokonano przeglądu danych w oparciu o bazę danych [80]. W konsekwencji wykazano, że istnieją dwie formy czterowodnego fluorku (II) z przestrzennymi grupami odpowiednio: (i)  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$

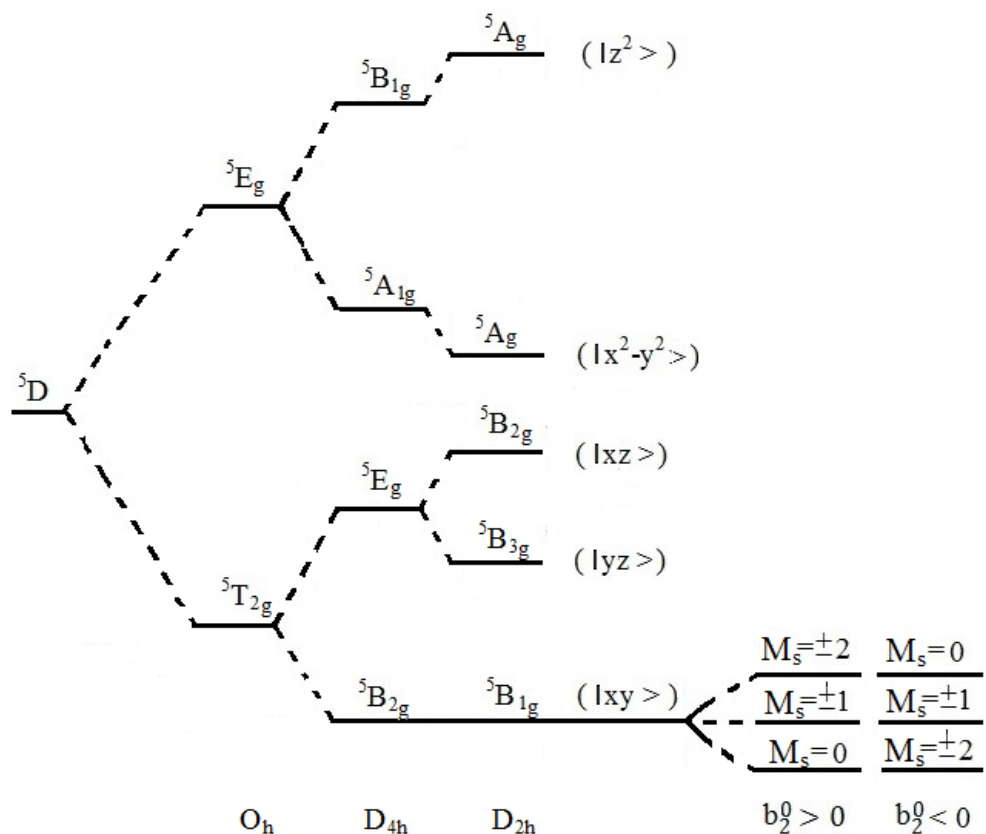
tworzącą formę A ( $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -romboedryczną),  $R\bar{3}m$  i  $D_{3d}$  oraz (ii)  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ortorombową),  $\text{Pca}2_1(3D_{3d})$  o niższej symetrii  $C_1$ . Stałe komórki elementarnej, otrzymane z badań dyfrakcji rentgenowskiej X [93] wynoszą (w [nm]):  $a = 1.2908$ ,  $b = 0.5362$ ,  $c = 0.7848$ . Ta forma  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  posiada sześciokrotną oś koordynacji dla węzłów  $\text{Fe}^{2+}$  podobną do tych oznaczonych na Rys. 3.1. Węzły z niższą symetrią  $C_1$ , odpowiadają bardziej jednoskośnej symetrii węzłów –  $\text{Fe}'$  niż ortorombowym węzłom –  $\text{Fe}$  w  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [92]. Dla ułatwienia, zamiast uwzględnić właściwą niską symetrię  $C_1$ , w [92] przyjęto przybliżenie symetrii ortorombowej  $D_{2h}$ . Zatem, podobnie jak na Rys. 3.1, dla  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , powinien być zastosowany diagram z zastąpieniem jonów Cl na jony F. Widma IR zarejestrowane w paśmie od 4000 do 400 [ $\text{cm}^{-1}$ ] umożliwiły poraz pierwszy wyznaczyć kilka przejść optycznych sugerujących, że stanem podstawowym jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  przy dystorsji symetrii z  $O_h \Rightarrow D_{4h} \Rightarrow D_{2h}$  jest stan  $|xy\rangle$  ( ${}^5B_{1g}$ ).

### 3.3. POZIOMY ENERGII DLA JONÓW

#### $\text{Fe}^{2+}$ w $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Odpowiedni schemat poziomów energii dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w matrycy  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ustalony w oparciu o dane spektroskopowe [92,93], z założeniem, że jony żelaza zlokalizowane są w węzłach oktaedru z dystorsjami: tetragonalną ( $D_{4h}$ ) oraz ortorombową ( $D_{2h}$ ) przedstawia Rysunek. 3.2. Ze względu na podobieństwo strukturalne kryształów, schemat na Rys. 3.2, może być zastosowany dla ortorombowego otoczenia węzłów –  $\text{Fe}$ , jak również z pewnym przybliżeniem dla węzłów –  $\text{Fe}'$  w matrycy  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  lub innych kryształach typu  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Stan podstawowy odpowiadający schematowi oznaczono, jako ortorombowy przypadek #1 ( $\alpha\text{OI1}$ ) w notacji [66], natomiast sekwencja wyżej położonych poziomów może się zmieniać w zależności od wartości i znaku CFPs [28,62 -66]. Układ poziomów na Rys. 3.2 odpowiada oktaedrowi „zdeformowanemu” wzdłuż osi – (z), co daje symetrię ( $D_{4h}$ ), w której stanem podstawowym jest orbitalny singlet  $|xy\rangle$ , podczas gdy „wydłużony” oktaedr powinien wykazywać dublet, jako najniższy stan [94]. Ten dublet może być

rozszczipiony w wyniku dodatkowej dystorsji ortorombowej (tj.  $D_{2h}$  lub  $C_{2v}$ ), dając inny typ stanu podstawowego w postaci singletu orbitalnego.



**Rysunek 3.2.** Schemat poziomów energii jonów  $Fe^{2+}$  w kryształe  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  z multipletem  $5D$  (zaadoptowany z pracy [92]) wraz z ilustracją ZFS podstawowego singletu orbitalnego. Energie kolejnych stanów wzbudzonych względem stanu podstawowego singletu orbitalnego są oznaczone w tekście jako:  $\Delta_i$ , gdzie  $i = 1$  do 4.

Wynikający stąd schemat poziomów energii, powinien reprezentować inny przypadek spośród czterech możliwych przypadków (#1 - #4) a zatem inny zbiór wyrażeń MSH musiałby być uwzględniony w [28,62-66]. Różnice w poziomach energii wywnioskowane z [92,93] są następujące. Dla jonów  $Fe^{2+}$  ( $S = 2$ ) pojawia się rozszczepienie

rzędu  $10000 \text{ cm}^{-1}$  [92] w polu kubicznym (CF) oktaedru, utworzonym przez sześć jonów tlenowych pochodzących od molekuł wody.

W osiowym polu CF ( $D_{4h}$ ), pierwsza różnica dla termów  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$  wynosi mniej więcej  $1000 \text{ [cm}^{-1}]$ , natomiast rozszczepienie wyższego dubletu  ${}^5E_g$  ( $O_h$ ) jest większe o około  $2000 \text{ [cm}^{-1}]$ . Pasma przy  $11560 \pm 80 \text{ [cm}^{-1}]$  zostało przypisane do przejścia (A)  ${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$ , natomiast przy  $8450 \pm 80 \text{ [cm}^{-1}]$  do (B)  ${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ . Podobne wartości dla przejść (A) i (B) były podane w [93] dla innych układów  $FeX_2 \cdot 4H_2O$ : (A)  $10050 \text{ [cm}^{-1}]$ ,  $11000 \text{ [cm}^{-1}]$  i  $11000 \text{ [cm}^{-1}]$ , dla (B) dane były mało wiarygodne, natomiast w przypadku zastąpienia X przez jony (Cl, Br, I) wartości odpowiednio  $6800 \text{ [cm}^{-1}]$  i  $6150 \text{ [cm}^{-1}]$ . Dalsze rozszczepienia w polu rombowym CF ( $D_{4h}$ ) pomiędzy stanem podstawowym  ${}^5B_{1g}$ , a wyższymi poziomami energii dały różnice zaznaczone schematycznie na Rys. 3.2. Największe rozszczepienie dla jonów  $Fe^{2+}$  w osiowym CF ( $D_{4h}$ ) w  $FeF_2 \cdot 4H_2O$  w obrębie multipletu  ${}^5D$ , tj. między stanem podstawowym a poziomem najwyższym  $B_{1g} \rightarrow {}^5A_g$ , zostało oszacowane na  $11560 \text{ [cm}^{-1}]$  i może wzrosnąć w rombowym CF ( $D_{2h}$ ). Jednak żadnych ilościowych wartości rombowych poziomów energii autorzy [93] nie przedstawili. Różnice dla poziomów energii w  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  uzyskane z widm absorpcyjnych [68] w zakresie ( $5000 - 35000 \text{ [cm}^{-1}]$ ) dotyczą jedynie oktaedrycznego CF ( $O_h$ ). Kubiczne rozszczepienie prezentowane na diagramie Tanabe-Sugano w [68] dla ośmiościanu ligandów Cl oraz  $H_2O$ :  $10Dq$  ( ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E_2(D)$ ) ma wartości około  $7500 \text{ [cm}^{-1}]$  i  $11000 \text{ [cm}^{-1}]$ . Stąd, wartość  $10Dq$  dla jonów  $Fe^{2+}$  w kompleksach  $Fe(H_2O)_4Cl_2$  w kryształach  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , może być zawarta między tymi wartościami (raczej bliżej górnej wartości). Oszacowana wartość rozszczepienia podana w [29] wynosi około  $6347 \text{ [cm}^{-1}]$  i została porównana przez autorów z wartością  $6600 \text{ [cm}^{-1}]$  przypuszczalnie obserwowaną w [68]. Ponieważ w pracy [68] wartości  $6600 \text{ [cm}^{-1}]$  nie stwierdzono, przytoczenie poziomów energii podanych w [29] budzi wątpliwości i prawdopodobnie jest niewłaściwe.

### 3.4. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (FASH)

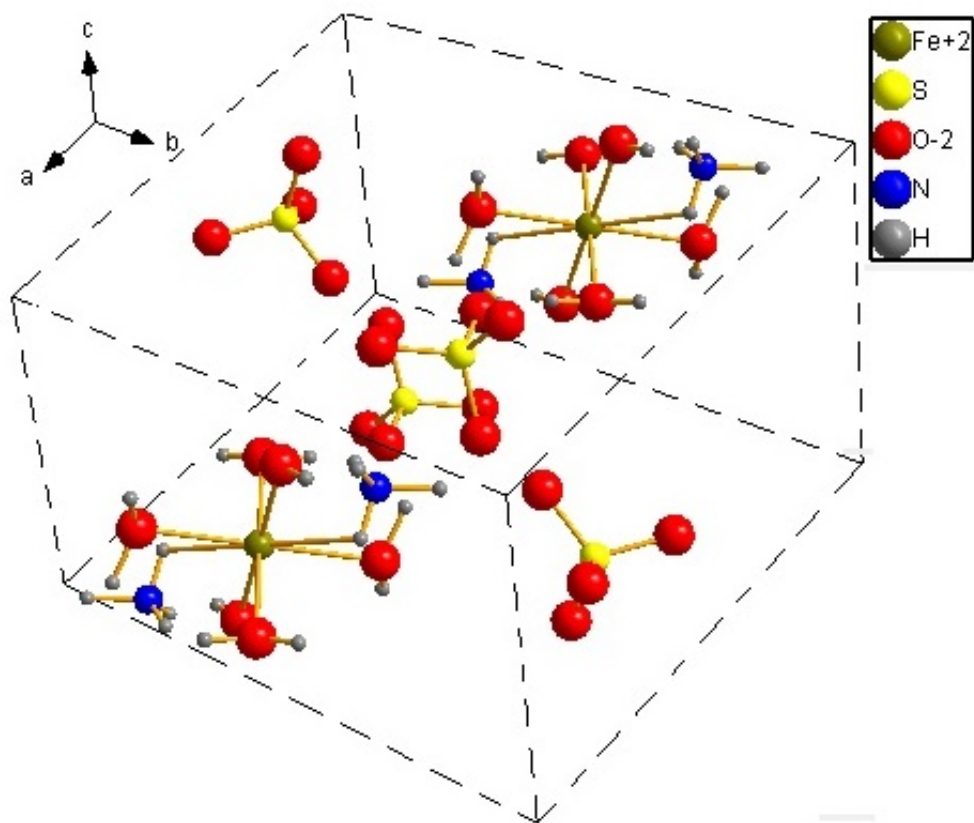
Z początkowych doniesień literaturowych wynikało, że  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (FASH) opisuje jednoskośna grupa przestrzenna  $P2_1/a$  z dwiema molekułami przypadającymi na komórkę elementarną, o stałych sieciowych (w [nm]):  $a = 0.932(2)$ ,  $b = 1.265(2)$ ,  $c = 0.624(1)$ , oraz  $\beta = 106.8(1)^\circ$  [95]. Późniejsze doniesienia, związane z badaniami Mössbauer'owskimi oraz rentgenowskimi (X-ray) [96] monokryształów FASH, wykazały, że krystalizują one w jednoskośnej grupie przestrzennej  $P2_1/c$  z parametrami komórki sieciowej (w [nm]):  $a = 0.62482(2)$ ,  $b = 1.25979(4)$ ,  $c = 0.92931(3)$ , oraz  $\beta = 106.787(1)^\circ$ .

Dane krystalograficzne [95] dla węzłów  $-Fe$  są wyszczególnione w Tabelach 3.2 i 3.3, natomiast oktaedryczne otoczenie węzła  $-Fe$  w FASH jest przedstawione na Rys. 3.3 (komórka elementarna) oraz Rys. 3.4 (kompleks  $ML_n$ ). Dane te były użyte do dalszych badań magneto-strukturalnych korelacji, przy wykorzystaniu półempirycznych technik modelowania [74], tj. modelu superpozycyjnego do przewidywania ZFSPs oraz CFPs, z uwzględnieniem pozycji jonów ligandów. Ponieważ układ osi krystalograficznych CAS ( $a, b, c$ ) nie tworzy kartezjańskiego układu osi [95,96], do modelu obliczeń należało wybrać zmodyfikowany układ osi CAS\*.

Komórka elementarna FASH zawiera dwa krystalograficznie równoważne, ale nierównoważne magnetycznie węzły-Fe (Rys. 3.3), powiązane poprzez operację odbicia względem płaszczyzny a-c [97]. Trójskośna symetria lokalna każdego węzła  $Fe^{2+}$ , określona jest grupą punktową  $\bar{1}$  [95,96], tj. grupą  $C_i$  [98]. Jednakże, sześć tlenów należących do molekuł wody stanowiących otoczenie węzłów żelaza daje symetrię oktaedru nieznacznie zdystorsowanego. Dane przedstawione na Rys. 3.4 oraz w Tabeli 3.3 nie potwierdzają idealnej oktaedrycznej symetrii otoczenia jonów Fe (tj. symetrii związanej z kątami między wiązaniami równymi  $90$  [deg] oraz z takimi samymi długościami wiązań O-Fe-O).

**Tabela 3.2.** Pozycje jonów ligandów (włącznie z wodorami), wokół węzła – Fe w FASH; numeracja dotyczy położeń w komórce elementarnej [95].

Atom	x/a	y/b	z/c
	0		
Fe	0.4068(2)	0	0
S	0.4083(5)	0.1372(1)	0.7417(4)
O(1)	0.5462(5)	0.2275(4)	0.5896(10)
O(2)	0.2799(4)	0.07883(4)	0.7853(10)
O(3)	0.3848(5)	0.0673(3)	0.6284(9)
O(4)	0.0.1742(5)	0.1769(4)	0.9532(11)
O(5)	-0.1637(4)	0.1075(3)	0.1722(10)
O(6)	-0.0001(4)	0.1129(3)	0.0289(10)
O(7)	0.1331(6)	-0.0702(3)	0.3027(10)
N	0.061(9)	0.3500(4)	0.3609(13)
H(1)	0.218(9)	0.323(6)	0.208(15)
H(2)	0.069(9)	0.288(6)	0.417(12)
H(3)	0.	0.341(6)	0.446(13)
H(4)	68(9)	0.415(7)	0.362(12)
H(5)	0.204(7)	0.081(6)	0.319(12)
H(6)	0.241(6)	0.119(4)	0.064(9)
H(7)	-0.256(10)	0.087(7)	-0.0544(14)
H(8)	-0.148(6)	0.188(5)	0.004(9)
H(9)	-0.144(14)	-0.047(11)	0.306(21)
H(10)	0.028(5)	-0.144(4)	0.341(8)

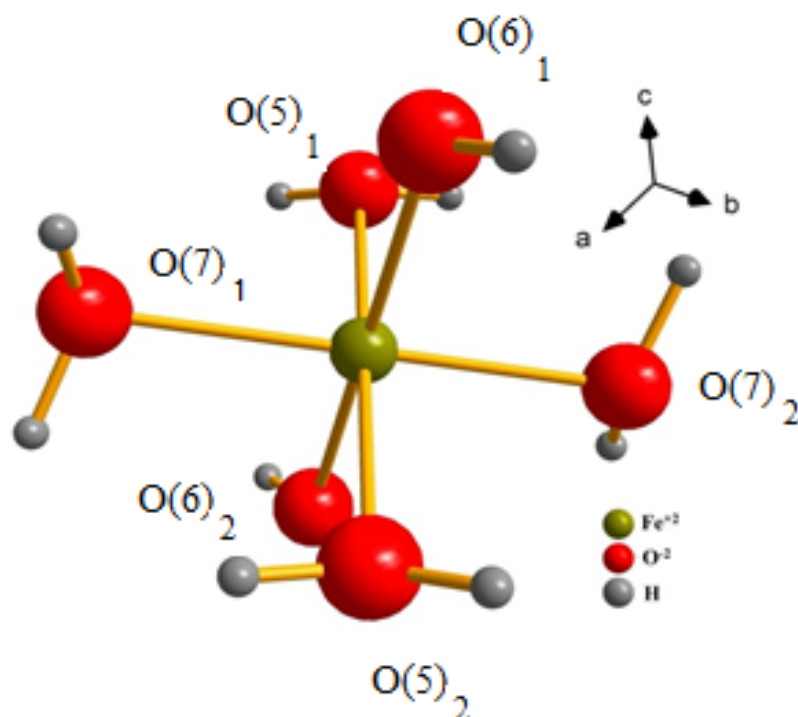


**Rysunek 3.3.** Oktaedryczne otoczenie wężła  $\text{Fe}^{2+}$  w komórce elementarnej FASH (na podstawie danych krystalograficznych z Tabeli 3.2).

**Tabela 3.3.** Odległości między jonem  $\text{Fe}^{2+}$ , a najbliższymi ligandami tlenowymi w FASH oraz odpowiednie kąty wiązań (O-Fe-O).

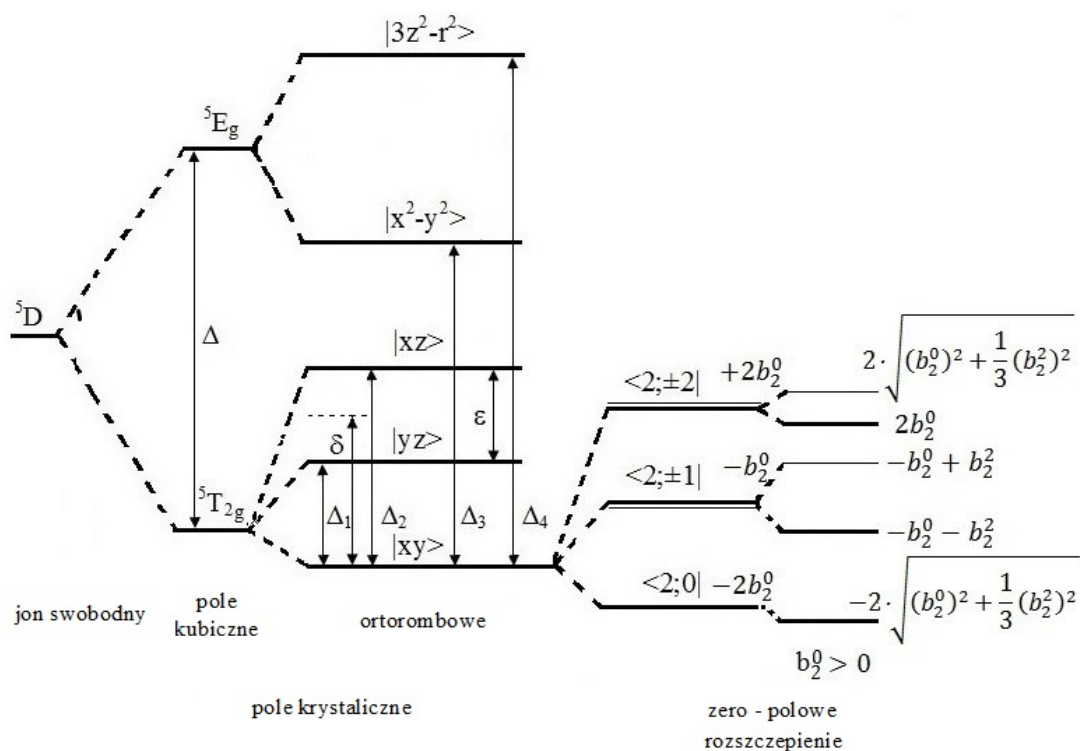
Ligand#	R[w nm]	Wiązania kątowe	Kąty
O(5)	0.21552	O(5)-Fe-O(6)	$90 \pm 0.689$
O(6)	0.21352	O(5)-Fe-O(7)	$90 \pm 0.892$
O(7)	0.20874	O(5)-Fe-O(7)	$90 \pm 1.199$





**Rysunek 3.4.** Węzeł  $\text{Fe}^{2+}$  w otoczeniu najbliższego kompleksu tlenowego ( $\text{ML}_n$ ) w FASH.

Ze względu na niewielkie różnice w tych danych, ogólnie rozważano ortorombowe (OR) przybliżenie w opisie spektroskopowych i magnetycznych własności jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH, natomiast przybliżenie (TE) uznano za nieadekwatne w [97,98, 99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109]. Należy podkreślić, że dane krystalograficzne [95,96] przedstawione w Tabelach 3.2 i 3.3, otrzymano w temperaturach pokojowych. Ponieważ, z obniżeniem temperatury może mieć miejsce nieznaczne przeorientowanie molekuł wody wokół węzłów Fe w FASH, zatem właściwości jonów przy niższych temperaturach oraz ważność przybliżenia OR w opisie dystorsji oktaedru, powinna być uwzględniona, zgodnie z uwagą zawartą w [104]. Przyjmując symetrię ortorombową odpowiadającą jonom  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH, odpowiedni schemat poziomów energii, ustalony z uwzględnieniem danych spektroskopowych zestawionych w Tabeli 3.4, przedstawiono na Rys. 3.5.



**Rysunek 3.5.** Schemat poziomów energii dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH, łącznie z ilustracją rozszczepienia podstawowego singletu orbitalnego (ZFS).

Kilka uwag wynikających z przeglądu literatury, mających związek z Tabelą 3.4 oraz z Rys. 3.5. W Tabeli 3.4, wartości stałych sprzężenia spin-orbita (SOC)  $\lambda_0$  (dla jonu swobodnego),  $\lambda_c$  (w kryształach) oraz czynnik orbitalnej redukcji (albo kowalencyjności) zdefiniowano, jako:  $\lambda_c = k\lambda_0$ , gdzie  $k < 1$  [2,3,51,56]. Ponadto, dla jonu  $\text{Fe}^{2+}$  inne wartości wyrażone w ( $\text{cm}^{-1}$ ) cytowane w [50] jako:  $\lambda_0 = -123$  wraz ze stałą  $\rho = 0,18$  (SSC)·(w [110]) oraz  $\rho = 0,95$  (w [117]) i  $\rho = 0,32$  w [111].

Mieszanie stanów orbitalnego trypletu wywołanego składowymi CF o niższej symetrii niż ortorombowa, było dyskutowane w [107,109]. Stan podstawowy (GS) był przedstawiony w [109], jako kombinacja:  $|\text{GS}\rangle = -0.489 |yz\rangle + 0.432 |xz\rangle + 0.757 |xy\rangle$ . To pokazuje, że dominującą składową GS jest jednak stan  $|xy\rangle$ . Jeśli symetria jest niższa niż ortorombowa, GS może być liniową kombinacją stanów trypletu  ${}^5T_{2g}$ :  $|xy\rangle$ ,  $|xz\rangle$ ,  $|yz\rangle$  [107].

**Tabela 3.4** Stan podstawowy (GS) oraz orbitalne stany wzbudzone (określone poprzez funkcje rzeczywiste  $\Psi_i$ ) z odpowiadającymi im poziomami energetycznymi (w  $\text{cm}^{-1}$ ) otrzymane oraz zaadoptowane dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ) w FASH [112] przy założeniu symetrii ortorombowej/tetragonalnej (OR/TE), wraz z  $\lambda_0$ ,  $\lambda_c$ , oraz  $k$  ( $\lambda_c = k\lambda_0$ ). Ogólne objaśnienia oraz skróty są podane pod tabelą i ponumerowane niezależnie dla każdego rzędu.

Sym.	GS	$\Delta_1$	$\psi_1$	$\Delta_2$	$\psi_2$	$\Delta_3$	$\psi_3$	$\Delta_4$	$\psi_4$	$\lambda_0$	$\lambda_c$	Uwagi	Ref
OR	$ xy\rangle$	240	$ yz\rangle$	320	$ xz\rangle$	-	$ x^2-y^2\rangle$	-	$ 3z^2-r^2\rangle$	-103#		TA; MBS, QS; $T_L$ do $T_R$ ; $k=0.6$ to $0.9$ , $k=0.8$	[99]
OR	$ xy\rangle$	320( $T_L$ )	$ y^2-z^2\rangle^{1)}$	680	$ xz\rangle$	-	-	-	-		-90#	TA; MBS, QHA; $T_L$ do $T_R$ , $T=4.2$ K; $k=0.95$ ; ZFS $\sim 65$ $\text{cm}^{-1}$	[97]
TE	$^5B$	190( $T_R$ )	$\sim  yz\rangle$	480								$^1)$ $\Psi_1$ zależy od osi, $ y^2-z^2\rangle + \text{domieszka }  3z^2-r^2\rangle$	[100]
TE	$^5B$	Aż do 2000; 300	$^5E$	Aż do 2000; 300	$^5E$						-100	TA; MS; $T=77$ K	[100]
TE	$^5B$	Aż do 2000; 300	$^5E$	Aż do 2000; 300	$^5E$						-90	TA & $^5D$ ; MS; $T=77$ K; wartości $\Delta_1 = \Delta_2$ pomiędzy -2000 do 2000 rozważane; TA dopasowanie danych eksperymentalnych daje $\Delta_1 = \Delta_2 = 300$ , $k=0.9$	[101]
OR	$ xy\rangle$	162±87	$ yz\rangle$	438±87 $^1)$	$ xz\rangle$					-100	-50±5	TA; QS; $T=4.2$ K; $k=0.5$ ; $^1)$ przeliczone z $\Delta^*=300\pm 50$ , $\epsilon^*=275\pm 75$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] pierwotnie wywnioskowane z T-zależności QS	[102]
OR	$ xy\rangle$	135±15	$ yz\rangle^{1)}$	$\sim 485\pm 30$	$ xz\rangle$						-80	TA; MBS; $T=300$ K; $^1)$ $ yz\rangle$ & $ y^2-z^2\rangle$ 'daje równoważne wyniki'; parametr asymetrii $\eta \cong 1$ przy 295 K	[103]
OR	$ 0\rangle^*$	390 $^1)$ 325 $^2)$	$ 1^a\rangle^*$	670 $^1)$ 675 $^2)$	$ 1^s\rangle^*$						-90	TA; SpHe, MS; $T < 20$ K; $^1, 2)$ przeliczone z: (1) $\delta^*=530$ , $\epsilon^*=280$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] wstępnie wywnioskowane z równ. MSH/2nd PT; (2) MBS określone energie cytowane w [97]	[104]
OR	$ xy\rangle$	$^1)$	$ yz\rangle$	$^1)$	$ zx\rangle$						$\sim -90$	TA; NQR; MS; $^1)$ założone $\Delta_1$ i $\Delta_2$ 'przynajmniej kilka razy większe niż $ \lambda_c $ '	[105]
OR	$ xy\rangle$	-	$ xz\rangle$	-	$ yz\rangle$							TA; w symetrii niższej niż OR, GS mogą być arbitralnie liniową kombinacją stanów $^5T_{2g}$ : $ xy\rangle$ , $ xz\rangle$ , $ yz\rangle$	[106]
OR	$ xy\rangle^{1)}$	190-270 $^2)$ 221±2 $^3)$	$ xz\rangle^{1)}$	440-580 $^2)$ 487±3 $^3)$ 460-535 $^4)$	$ yz\rangle^{1)}$	$\sim 10000^5)$	$\sim 10000^5)$			-103 -114	-90 -88.4 ±0.5 $^3)$	TA; $T=2-20$ K; $^1)$ użyte bazowe funkcje mieszania $ yz\rangle$ , $ xz\rangle$ , $ xy\rangle$ , dające dopasowania: $ GS\rangle = -0.489  yz\rangle + 0.432  xz\rangle + 0.757  xy\rangle$ ; $^2)$ Analiza CF danych doświadczalnych dotycząca niżej leżących stanów elektronowych: SpHe, MS, MBS, FIR, FIR EPR, INS; $^3)$ wartości dopasowania; $^4)$ przedział, który zawiera stosunki: $\Delta_2/\Delta_1 = 2.2$ ; $^5)$ rozszczepienie kubiczne $^5T_g - ^5E_g$	[98]

TA: Przybliżenie trypletu, tj. obliczenia jedynie w obrębie stanów wynikających z kubicznego trypletu orbitalnego  ${}^5T_{2g}$ ;  ${}^5D$  - obliczenia w obrębie stanów, wynikających z całkowitego multipletu  ${}^5D$ .

$T_L$  do  $T_R$ : temperaturowy (T) zakres badań: L – ciekły hel, R – temperatura pokojowa.

# Pierwotna notacja:  $H_{SO} = -\lambda_0 L \cdot S$  daje  $\lambda_0 > 0$ ; tutaj została zaadoptowana zwyczajowa konwencja ujemnego  $\lambda_0$  a zatem  $\lambda_c$  dla jonów  $Fe^{2+}$ .

\* Początkowa notacja dla funkcji falowych  $\Psi_i$  odnosi się do fikcyjnego kąowego momentu orbitalnego  $L'(L' = 1)$ :  $|0\rangle = GS$ , jeżeli  $\delta > 0$ , jeżeli  $\varepsilon > 0$  zatem niższym stanem jest  $|1^a\rangle = \{|1\rangle - |-1\rangle\}/\sqrt{2}$  a wyższym stanem jest  $|1^s\rangle = \{|1\rangle + |-1\rangle\}/\sqrt{2}$ . Osie są wybrane tak, żeby  $2|\delta| > \varepsilon > 0$ .

$\delta$  ( $\Delta$ ) = osiowe rozszczepienie kubiczne  ${}^5T_{2g}$ ,  $\varepsilon$  = rombowe rozszczepienie wzbudzonych trypletów  ${}^5E_g({}^5T_{2g})$ ;  $\Delta_1 = \delta - \varepsilon/2$ ;  $\Delta_2 = \delta + \varepsilon/2$ ;  $\delta = (1/2)(\Delta_1 + \Delta_2)$ ,  $\varepsilon = \Delta_2 - \Delta_1$ .

**Skróty:** SpHe: ciepło właściwe (albo pojemność cieplna); MS= podatność magnetyczna i/lub magnetyzacja; FIR: daleka podczerwień; INS: nieelastyczne rozpraszanie neutronów; MBS: spektroskopia Mössbauer'a; QS: rozszczepienie kwadrupolowe; QHA: subtelna anizotropia kwadrupolowa; MSH/2-gi rząd PT: wyrażenia MSH otrzymane w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń (PT).

Jednak, rezultaty podane w [107,109] zostały uzyskane przy użyciu prostego przybliżenia trypletu (TA), biorąc pod uwagę jedynie stany wynikające od kubicznego trypletu orbitalnego  ${}^5T_{2g}$  (patrz Rys. 3.5). Przybliżenie multipletu  ${}^5D$ , które włączono do pakietu MSH/VBA [63,65], uwzględnia wszystkie stany pochodzące od całkowitego multipletu  ${}^5D$  przy symetrii ortorombowej, a zatem może być rozpatrywane, jako bardziej właściwe niż przybliżenie  ${}^5E_{2g}$  [63,65]. Efekty niskiej symetrii manifestują się w postaci małych jednoskośnych lub trójskośnych ZFSPs. Tego typu rozważania są poza istotą prezentowanych badań. Tym niemniej pakiet MSH/VBA [63,65] umożliwia wzięcie pod uwagę, mieszanie się wyższych stanów orbitalnego dubletu:  $q|x^2 - y^2\rangle - s|3z^2 - r^2\rangle$  oraz  $s|x^2 - y^2\rangle + q|3z^2 - r^2\rangle$ , poprzez jeden (bezwymiarowy) współczynnik mieszania z uwagi na relację:  $(s^2 + q^2) = 1$ . Zatem dla czystej ortorombowej symetrii  $s = 0$ ; wartości  $s$  zaadoptowane do modelowania MSH są opisane w następnym rozdziale.

Małe wartości parametru  $\Delta_1 = 135 \text{ cm}^{-1}$  [103] lub  $\Delta_1 = 162 \text{ cm}^{-1}$  [102] w porównaniu do maksymalnej wartości  $\lambda_0 = -123 \text{ cm}^{-1}$  (patrz Tabela 3.4) budzą wątpliwości, co do poprawności zastosowania rachunku zaburzeń. Takie wartości  $\Delta_1$  względem  $\lambda_0$  mogłyby implikować niepełne wygaszenie momentu orbitalnego stanu podstawowego, w przeciwieństwie do podstawowego stanu spinowego ( $S = 2$ ) dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH, potwierdzonego przez różne techniki doświadczalne, szczególnie HMF-EMR [109]. Prawdopodobnie tak małe wartości  $\Delta_1$  [102,103] są niedoszacowane z powodu przybliżeń wynikających z interpretacji odpowiednich danych eksperymentalnych. Dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH przy temperaturze 295 K [103], określono wartość, jako bliską jedności dla parametru asymetrii ( $\eta$ ) tensora gradientu pola elektrycznego, za pomocą spolaryzowanej spektroskopii Mössbauera. To implikuje dodatkowe wątpliwości, co do określenia pierwszego wzbudzonego stanu elektronowego względem stanu podstawowego przy  $135 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  powyżej stanu podstawowego [102], który jest jedynie nieznacznie większy niż maksimum ZFS wynoszącym około  $100 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 3.6). Widocznie, w pełni rombowy przypadek

$\eta \cong 1$  reprezentuje w członach konwencjonalnych [2,3,51,55,56] ortorombowe ZFSPs ( $D, E$ ), z punktem granicznym ze stosunkiem rombowości  $\lambda \equiv E/D = 1/3$ . Najprawdopodobniej takie punkty graniczne są raczej konsekwencją błędów obliczeń komputerowych stosowanych do interpretacji wyników doświadczalnych [113,114].

Dostępne dane o ZFSPs oraz czynnikach  $g_i$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH są przedstawione wraz z odpowiednimi uwagami w Tabeli 3.5 oraz w Tabeli 3.6. Na Rys. 3.5, oznaczenia poziomów energii ZFS dla podstawowego singletu orbitalnego ( $S = 2$ ) oparte są na dokładnym rozwiązaniu macierzy ortorombowego hamiltonianu ZFS. Takie rozwiązania, z włączeniem członów ZFS oraz oddziaływań Ze, były przeprowadzone dla  $S = 2$  w konwencjonalnej notacji (włączając jedynie  $D$ ) przez Máthé i.in. [115] oraz przez Baranowski i.in. w [116], podczas gdy dla różnych wartości spinów w notacji ( $D_x, D_y, D_z$ ) przez Koto i.in. [117]. Odpowiednie rombowe rozwiązania zawierające ZFSPs 2-go i 4-go rzędu, wyrażone w notacji rozszerzonych operatorów Stevensa  $O_k^q$  (ESO) [14,17,18], były podane przez Gill i Ivey [104] Maurice i.in. [118], jak również ostatnio niezależnie zostały otrzymane w pracy [119]. To wskazuje, że oznaczenia przedstawione na Rys. 1 w pracy [109] oparte jest na przybliżeniu zaniedbującym mieszanie stanów  $|S = 2, M_S = 0\rangle$  oraz  $|S = 2, M_S = \pm 2\rangle$  przez rombowe człony ZFS, zarówno 2-go jak i 4-go rzędu. By otrzymać pełne rozwiązania, energie  $[\pm 2D \pm \Delta]$  z ( $\Delta = 3E^2/D$ ) przytaczane w [109], powinny być zastąpione przez  $\pm 2\sqrt{D^2 + 3E^2} = \pm 2D\sqrt{1 + 3(E/D)^2}$  [119].

Odpowiednie dane o parametrach ZFS i energiach ZFS oraz czynnikach  $g_i$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH wraz z uwagami zebrano w Tabeli 3.5. Wartości ZFSPs w Tabeli 3.5 posłużą do dalszego ich porównania z rezultatami modelowania MSH (zob. kolejny rozdział). Natomiast wartości doświadczalne energii ZFS podane w Tabeli 3.6 posłużą jako dane wejściowe do ‘inwersji’ obliczeń ZFSPs, tj. określenia ZFSPs z wartości ZFS. W tym celu musiały być uzyskane rozwiązania algebraiczne dla energii poziomów ze spinem  $S = 2$  wyrażonych poprzez ZFSPs. Używając analitycznych relacji dla poziomów energii w pracach [104,118,119] wyrażonych poprzez ZFSPs, relacje odwrotne mogły być otrzymane jedynie pod warunkiem specyficznych założeń, ponieważ liczba parametrów

ZFS jest większa od liczby odpowiednich przejść. Tego typu rozważania stanowią dalszy ciąg, wciąż aktualnych badań [120].

Schematyczna prezentacja danych w Tabeli 3.5 oraz Tabeli 3.6, umożliwia rozważenie subtelnych aspektów, uwzględniając kompatybilność danych, wziętych z różnych źródeł. Należy podkreślić, że dane z wcześniejszych prac [98,100,107,108], nie były analizowane w [109]. Idea standaryzacji [20], ogranicza stosunek rombowości do *standardowego zakresu*, tj. dla typowych ZFSPs:  $\lambda = E/D$  mieści się w zakresie  $(0; 1/3)$ , albo równoważnie dla ZFSPs w notacji ESO:  $\lambda' = B_2^2/B_2^0 = b_2^2/b_2^0$ , w zakresie  $(0; 1)$  [51,56,113,114]. Decydującym punktem podkreślającym tę ideę, jest to, że w przestrzeni ortorombowych parametrów ZFS istnieją rozwiązania fizycznie równoważne, a każdy taki zbiór odpowiada innemu układowi osi. To indukuje arbitralność wyboru układu współrzędnych, w którym są wyrażone ZFSPs a także CFPs. Co ważne, istnieje sześć alternatywnych, wciąż różnych numerycznie zbiorów ortorombowych ZFSPs, które są równoważne fizycznie, a zatem wszystkie dostarczają identycznych wartości energii poziomów. Sześć alternatywnych zbiorów jest wygenerowanych przez odpowiednie transformacje standaryzacji ( $S_a$ ), zdefiniowane w [20]. Kluczowym jest to, że równoważne zbiory ZFSPs należą do różnych zakresów w przestrzeni ZFSPs, tj. zostały otrzymane za pomocą różnych transformacji ( $S_x$ ) i są wzajemnie niekompatybilne, a zatem nie mogą być wprost porównywane. By uniknąć mylnej interpretacji wynikającej z nieuważnej prezentacji niestandardowych zbiorów ZFSPs, warto podać dla takich zbiorów wynik po ortorombowej standaryzacji [20,79,88,113,114]. Stąd, niestandardowy zbiór (1b) w Tabeli 3.5, nie powinien być wprost porównywany ze standardowym zbiorem (1a) ZSFP, jak nieumyślnie uczyniono w pracy [104]. Wydaje się, że autorzy [104] nie byli świadomi idei standaryzacji [20] i jej implikacji, zob. np. [79,87,113,114].

**Tabela 3.5.** Doświadczalne parametry ZFS (w  $\text{cm}^{-1}$ ) w notacji konwencjonalnej oraz Stevensa (oryginalne wartości są wytłuszczone; wartości parametrów po konwersji – bez wytłuszczenia) łącznie z czynnikami  $g_i$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH. Ogólne objaśnienia oraz skróty są podane pod Tabelą 3.4.

	$E$	$b_2^0$	$b_2^2$	Uwagi	Lit.
<b>+16.2<sup>1a)</sup></b> <b>+10.5<sup>1b)</sup></b> <b>-11.58<sup>1c)</sup></b>	<b>+4.2<sup>1a)</sup></b> <b>+4.22<sup>1b)</sup></b> <b>-3.14<sup>1c)</sup></b>	<b>+16.2<sup>1a)</sup></b> <b>10.5<sup>1b)</sup></b> <b>-11.58<sup>1c)</sup></b>	<b>+12.6<sup>1a)</sup></b> <b>12.66<sup>1b)</sup></b> <b>-9.42<sup>1c)</sup></b>	Stevens $B_k^q$ : <sup>1a)</sup> $B_2^0 = +5.4$ , $B_2^2 = +4.2$ ; <sup>1b)</sup> $B_2^0 = +3.5$ , $B_2^2 = +4.22$ , $B_4^0 = -0.037$ ; <sup>1a, b)</sup> uzyskane z wartości parametrów ZFS, z danych wcześniejszych pomiarów pojemności cieplnej (SpHe Tab. 3) uwzględniając: (a) jedynie ZFSPs 2-go rzędu oraz (b) włączając 4-rzędowe ZFSPs; ZFSPs (a) dostarczają 'przeszacowanej wartości energii dwóch stanów o ponad 30%'; <sup>1c)</sup> zbiór (1b) jest niestandardowy ( $\lambda \equiv E/D = 0.401$ ), po standaryzacji: $B_2^0 = -3.86$ , $B_2^2 = -3.14$ ; ( $g_x, g_y, g_z$ ): ( $\sim 2.3, \sim 2.5, \sim 2$ ) - 'otrzymane przez rozważania jedynie trzech najniższych stanów orbitalnych w 2-im rzędzie teorii zaburzeń'; <b>(2.2, 2.4±0.1, 2.0)</b> – otrzymano z danych podatności magnetycznej (MS).	[104]
<b>+14.94(2)</b>	<b>+3.778(2)</b>	+14.94(2)	+11.334	Przeanalizowana poprzez równoczesne dopasowanie wszystkich danych rezonansowych; na podstawie widm HMF-EMR próbek proszkowych, $T = 4.5$ K; $E/D=0.253$ ; ( $g_x, g_y, g_z$ ): (2.226(6), 2.31(1), 1.93(3)).	[109]
<b>15</b>	<b>3.8</b>	15	11.4	Przybliżone wartości oparte jedynie na dwóch rezonansach HMF-EMR.	[109]
<b>8.51</b>	<b>0</b>	8.51	0	Dopasowanie danych magnetometrycznych; $g_{iso} = 2.31$ ; $g_{\perp} = 2.49$ , $g_{\parallel} = 1.67$ , $g_{iso} = 2.22$ .	[109]



**Tabela 3.6.** Wartości doświadczalne energii zeropolowego rozszczepienia (w  $\text{cm}^{-1}$ ), wyznaczone dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  ze spinem ( $S = 2$ ) w FASH. Ogólne objaśnienia oraz skróty są podane pod Tabelą 3.4; FDMRS: Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy.

$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	Uwagi	Ref.
-	-	-	~65	Zarys całościowy ZFS na Rys. 3.8 (Roz. 4)	[97]
$6.7 \pm 0.2$	$32 \pm 2$	$50 \pm 5$	$50 \pm 5$	Wybrane z wcześniejszych danych pomiarów ciepła właściwego (SpHe); pewne dane cytowane w [108].	[104]
6.4 6.4	26 29.1	58 -	60 -	Interpretacja badań monokryształów metodą (MBS) przy $B \leq 5$ T w 4.2 K. Dane radiacji w dalekiej podczerwieni (FIR) & danych FIR EPR w 4.2 K	[108]
6.41	29.04	94.01	99.17	Obliczono rozszczepienia używając modelu polaligandów, reprodukcujących zależności ZFS od zewnętrznego pola $B$ .	[98]
6.5	-	-	-	Nieelastyczne rozpraszanie neutronów (INS) deuteryzowanych kryształów FASH w temperaturach 10 i 42 K; cytowane w [98].	[107]
$6.36 \pm 0.02$	$\sim 22.3^{1)}$			Rezonans FDMRS; <sup>1)</sup> rezonans rejestrowany jedynie przy przyłożonym polu $B$ ;	[109]
$6.33^{2a)}$	$22.6^{2b)}$			HMF-EMR; <sup>2)</sup> wyznaczone przejście: <sup>a)</sup> $(D-3E+3E^2/D)$ , <sup>b)</sup> $3E$ ; założona przez nas tymczasowa sekwencja $E_i$ jest potwierdzona wymienionymi rezultatami.	

Telser i.in. [110] przedstawili kilka problemów związanych z korelacją wyników ich rozległych badań eksperymentalnych włączając różne techniki, które wpływają, na jakość dopasowania SHPs i ograniczyli się do bardziej dokładnego określenia ZFSPs 2-go rzędu. Jednym z takich problemów okazał się wynikać z wysokiej rombowości tensora ZFS:  $\lambda = E/D = 0,253$  dla  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH. Autorzy [110] zauważyli, że maksymalna wartość tego parametru jest równa 0,33, bez podania odnośnika literaturowego dotyczącego warunku standaryzacji oraz jego implikacji:  $0 < \lambda \equiv E/D \leq 1/3$  [20], zob. np. [79,87,113,114]. Ze względu na w/w problemy, także określenie ZFSPs 4-go rzędu

nie było wykonalne, natomiast włączenie tych członów nie poprawiło, jakości dopasowania w pracy [109]. Ważne podkreślenia jest to, że autorzy [109] podkreślali pożyteczność interpretacji eksperymentalnych danych spektroskopowych w kontekście parametrów strukturalnych, np. osi wiązań Fe-O oraz kątów dwuściennych, utworzonych przez otaczające atomy tlenów i wodorów. Aspekty te mogłyby być badane z wykorzystaniem przybliżonego modelu superpozycyjnego, jak np. w pracach [121,122,123].

## 4. WYNIKI MODELOWANIA DLA BADANYCH ZWIĄZKÓW ORAZ SFORMUŁOWANIE WNIOSKÓW SZCZEGÓŁOWYCH

### 4.1. $FeX_2 \cdot 4H_2O$ ( $X = F, Cl, Br, I$ )

Zastosowanie odpowiednich metod matematycznych z wykorzystaniem istniejących programów komputerowych, umożliwiło modelowanie parametrów SH i określenie ich związku z parametrami doświadczalnymi dla kryształów zawierających jony lub domieszkowanych różnymi jonami. Umożliwiło to również przeprowadzenie analizy porównawczej tych parametrów dla różnych, często bardzo złożonych układów krystalograficznych, jakie stanowią związki koordynacyjne.

Jak wykazano w podrozdziałach (3.1 - 3.3), wartości parametrów SH w kryształach  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  są nieco inne niż w kryształach  $FeF_2 \cdot 4H_2O$ . Wynika to ze zmiany pola ligandów w otoczeniu jonu centralnego spowodowanego nieco zwiększoną deformacją sieci krystalicznej, będącą konsekwencją zamiany jonu  $F^-$  na  $Cl^-$ , co znajduje odzwierciedlenie w różnych wartościach zmian tych parametrów. Przypuszczalnie, przesunięcia molekuł wody, odgrywają ważną rolę w modyfikacji otoczenia pola ligandów na jonie centralnym, konsekwencji powodując zmianę oddziaływań pomiędzy jonem centralnym a polem krystalicznym. Oddziaływania te opisuje hamiltonian CFH (*ang. crystal field Hamiltonian*) patrz równanie (2.3).

Wszystkie obliczenia i modelowanie parametrów SH wykonane zostały za pomocą programu MSH/VBA [65] dla przypadku ortorombowego ( $\alpha OI1$ ), który odpowiada schematom poziomów energii zidentyfikowanych w ramach przeglądu literaturowego (Rozdział 3). Energie ( $\Delta_i$ ), są pośrednio związane z danymi strukturalnymi, zatem umożliwiają badania magneto-strukturalnych korelacji. Rozdział 4 stanowi przypadek takich badań, dla jonów żelaza  $Fe^{2+}$  z konfiguracją elektronową  $3d^6$ , oraz całkowitym spinie  $S = 2$ , w otoczeniu ortorombowym w kryształach  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  i  $FeF_2 \cdot 4H_2O$ .

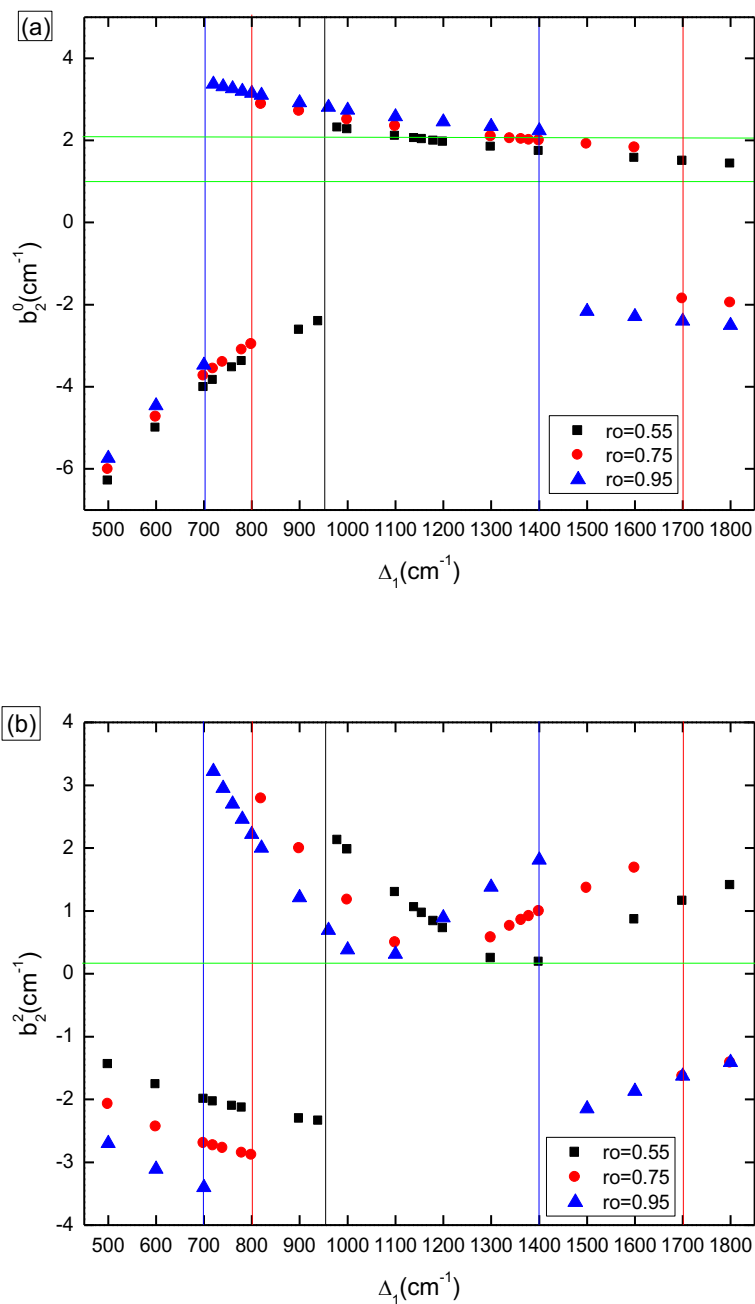
Na podstawie danych spektroskopowych diskutowanych w poprzednich rozdziałach dokonano oszacowania wiarygodnych wartości parametrów wejściowych, tj. stałej sprzężenia spin-orbita ( $\lambda$ ), stałej sprzężenia spin-spin ( $\rho$ ), energii poziomów w polu krystalicznym ( $\Delta_i$ ) w obrębie zdegenerowanego multipletu  $^5D$ , oraz  $s$  – współczynnika mieszania. Różne warianty przedstawienia ZFSPs w funkcji tychże parametrów, zostały podane w Tabelach (3.7 i 3.8) Przedstawiono również zależności graficzne teoretycznie określonych wartości ZFS ( $b_k^q$ ) w notacji Stevensa oraz czynników Ze ( $g_i$ ), w funkcji  $\lambda$ ,  $\rho$ , oraz  $\Delta_i$ . Podstawowymi danymi spektroskopowymi są wartości energii poziomów energetycznych i parametrów wejściowych użyte do modelowania  $b_k^q$  i  $g_i$ . Do modelowania zostały wybrane dwa zbiory parametrów (w  $\text{cm}^{-1}$ , za wyjątkiem współczynnika  $s$ , który jest bezwymiarowy):  $\Delta_1 = 500 \div 1800$  z  $\lambda = -70$ ,  $\rho = \{0.55, 0.75, 0.95\}$ ,  $\Delta_2 = 2900$ ,  $\Delta_3 = 8450$ ,  $\Delta_4 = 11560$ ,  $s = 0.00$  oraz  $\lambda = -60 \div -110$  z  $\rho = 0.55$  i  $\Delta_1 = 800, 1200, 1600$ . Przyjęte wartości  $\lambda$  są zgodne z wcześniejszymi badaniami. W obliczeniach podatności magnetycznej oraz elektrycznego rozszczepienia kwadrupolowego dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  z wysokim spinem w otoczeniu o symetrii tetragonalnej i ortorombowej w [124] użyto wartość  $\lambda = -75 \text{ cm}^{-1}$ , reprezentującą 30% redukcję sprzężenia spin-orbita w porównaniu do wartości sprzężenia dla jonu swobodnego. Autorzy [124] podkreślili, że wielkość ta, często była wyznaczana doświadczalnie. W interpretacji widm spektroskopii Mössbauera dla sproszkowanej próbki  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [125], użyto  $\lambda = -75 \text{ cm}^{-1}$ , wskazując jednocześnie, że rozważania dotyczyły CF o jednoskośnej symetrii. W pracy wyniki dla ZFSPs, są przedstawione w Tabelach 3.7 oraz 3.8, natomiast graficzne prezentacje zmienności ZFSPs w zależności od  $\Delta$  oraz  $\lambda$ , odpowiednio na Rysunkach 3.6 oraz 3.7. Procedura standaryzacji [20,63,79,88] dostępna na pakiecie MSH/VBA [63,65] umożliwi automatyczną standaryzację ortorombowych ZFSPs. Zachodzi to dla przypadków, kiedy wartości ZFSPs 2-go rzędu przechodzą ze standardowego do niestandardowego zakresu lub z jednego niestandardowego do innego niestandardowego zakresu [20,63,79,88].

**Tabela 3.7.** Zmienność parametrów ZFS [w  $\text{cm}^{-1}$ ] w zależności od  $\Delta_1$  dla ustalonych wartości innych parametrów wejściowych (podanych w tekście) dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w kryształach  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

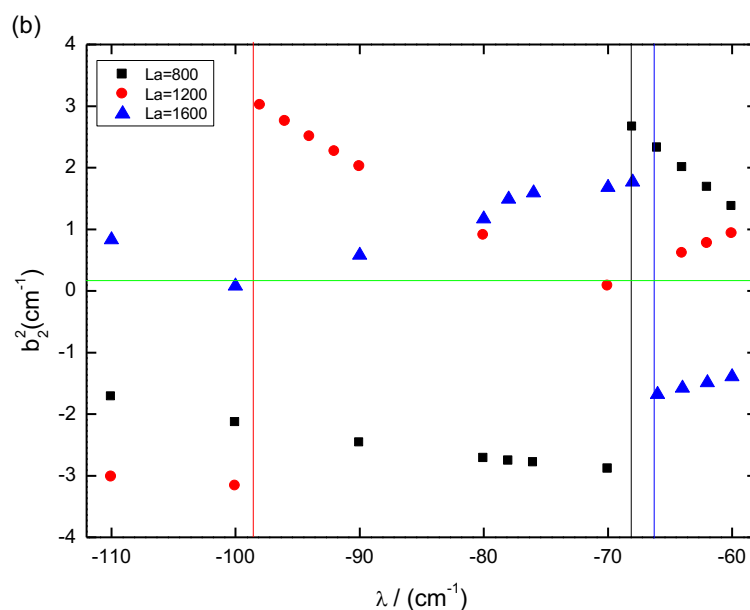
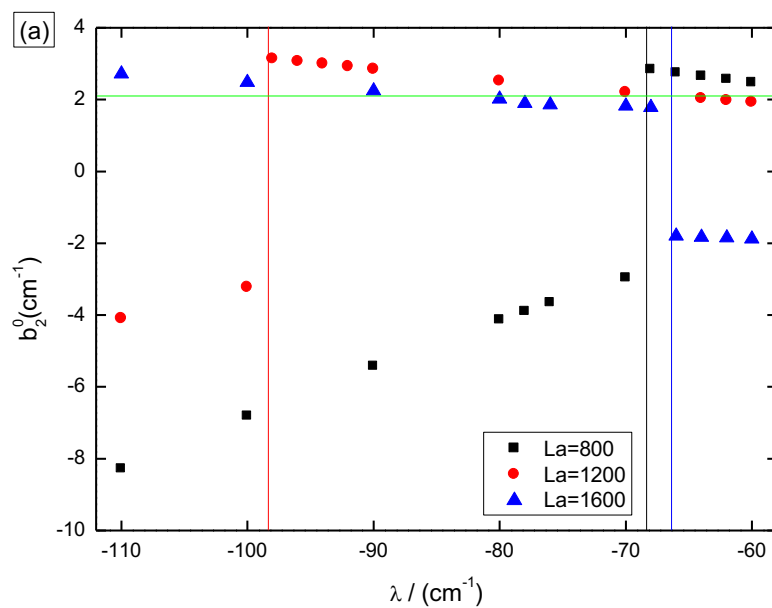
$\lambda = -70 (\text{cm}^{-1})$																	
$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\rho = 0.55 (\text{cm}^{-1})$					$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\rho = 0.75 (\text{cm}^{-1})$					$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\rho = 0.95 (\text{cm}^{-1})$				
	$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$		$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$		$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$
500	-6.30	-1.45	0.35	0.31	0.30	500	-6.02	-2.08	0.36	0.41	0.39	500	-5.74	-2.70	0.37	0.50	0.49
600	-5.01	-1.77	0.21	0.21	0.25	600	-4.74	-2.44	0.22	0.28	0.33	600	-4.46	-3.11	0.23	0.34	0.41
700	-4.02	-2.00	0.14	0.15	0.22	700	-3.74	-2.70	0.15	0.20	0.28	700*	-3.47	-3.40	0.16	0.25	0.35
720	-3.85	-2.04	0.13	0.15	0.21	720	-3.57	-2.74	0.14	0.19	0.27	720	3.37	3.22	0.13	0.31	0.48
760	-3.54	-2.11	0.11	0.13	0.20	740	-3.41	-2.78	0.13	0.18	0.27	740	3.31	2.95	0.12	0.29	0.45
780	-3.39	-2.14	0.11	0.12	0.20	780	-3.11	-2.86	0.11	0.16	0.25	760	3.26	2.70	0.11	0.26	0.42
900	-2.62	-2.31	0.07	0.09	0.17	800*	-2.97	-2.89	0.11	0.15	0.25	780	3.20	2.46	0.11	0.24	0.40
940*	-2.41	-2.35	0.07	0.08	0.16	820	2.88	2.78	0.09	0.20	0.34	800	3.15	2.22	0.10	0.23	0.37
980	2.30	2.12	0.05	0.11	0.22	900	2.70	1.99	0.07	0.15	0.28	820	3.10	2.00	0.10	0.21	0.35
1000	2.26	1.97	0.05	0.11	0.21	1000	2.50	1.17	0.06	0.11	0.22	900	2.92	1.21	0.09	0.16	0.29
1100	2.10	1.29	0.04	0.08	0.17	1100	2.34	0.49	0.05	0.08	0.19	960	2.81	0.69	0.08	0.13	0.26
1140	2.04	1.05	0.04	0.07	0.16	1300	2.09	0.57	0.04	-0.05	0.14	1000	2.74	0.38	0.07	0.11	0.24
1156	2.02	0.96	0.04	0.07	0.16	1340	2.04	0.75	0.04	-0.04	0.14	1100	2.58	0.31	0.06	0.08	0.20
1180	1.98	0.83	0.04	0.06	0.15	1364	2.02	0.85	0.04	-0.04	0.13	1200	2.45	0.89	0.05	-0.06	0.18
1200	1.96	0.72	0.04	0.06	0.15	1380	2.00	0.91	0.04	-0.04	0.13	1300	2.34	1.38	0.05	-0.05	0.16
1300	1.83	0.24	0.03	0.05	0.13	1400	1.99	0.99	0.04	-0.04	0.13	1400#	2.24	1.81	0.04	-0.04	0.15
1400	1.73	0.18	0.03	-0.04	0.11	1500	1.90	1.36	0.03	-0.03	0.12	1500	-2.16	-2.15	0.03	0.02	0.22
1600	1.56	0.86	0.02	-0.02	0.09	1600	1.82	1.68	0.03	-0.03	0.11	1600	-2.29	-1.87	0.03	0.02	0.20
1740#	1.46	1.25	0.02	-0.02	0.08	1700#	-1.86	-1.64	0.02	0.01	0.15	1700	-2.40	-1.63	0.03	0.01	0.18
1800	1.42	1.40	0.02	-0.02	0.08	1800	-1.96	-1.42	0.02	0.01	0.14	1800	-2.50	-1.41	0.02	0.01	0.17

**Tabela 3.8.** Zmienność parametrów ZFS [w  $\text{cm}^{-1}$ ] w zależności od  $\lambda$  dla  $\rho = 0.75 \text{ cm}^{-1}$  oraz ustalonych wartości innych parametrów wejściowych (podanych w tekście) dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w kryształach  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_1 = 800 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_1 = 1200 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_1 = 1600 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				
	$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$		$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$		$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$
-60	2.47	1.37	0.06	0.12	0.20	-60	1.92	0.93	0.03	-0.03	0.10	-60	-1.88	-1.39	0.02	0.01	0.11
-62	2.56	1.68	0.06	0.14	0.23	-62	1.97	0.77	0.03	-0.04	0.11	-62	-1.85	-1.49	0.02	0.01	0.12
-64	2.65	2.00	0.07	0.16	0.26	-64	2.03	0.61	0.04	-0.04	0.12	-64	-1.83	-1.58	0.02	0.01	0.13
-66	2.74	2.32	0.08	0.18	0.29	-70	2.20	0.08	0.05	-0.06	0.16	-66*	-1.80	-1.68	0.02	0.01	0.15
-68*	2.84	2.66	0.08	0.20	0.33	-80	2.51	0.90	0.06	0.10	0.25	-68	1.78	1.77	0.03	-0.02	0.10
-70	-2.97	-2.89	0.11	0.15	0.25	-90	2.85	2.02	0.09	0.16	0.38	-70	1.82	1.68	0.03	-0.03	0.11
-76	-3.66	-2.79	0.14	0.18	0.30	-92	2.92	2.26	0.10	0.17	0.41	-76	1.86	1.59	0.03	-0.03	0.12
-78	-3.90	-2.76	0.16	0.19	0.32	-94	2.99	2.50	0.10	0.18	0.44	-78	1.90	1.49	0.03	-0.03	0.13
-80	-4.14	-2.72	0.17	0.21	0.34	-96	3.06	2.75	0.11	0.20	0.48	-80	2.02	1.17	0.04	-0.04	0.16
-90	-5.43	-2.47	0.26	0.27	0.46	-98*	3.13	3.01	0.12	0.21	0.52	-90	2.25	0.58	0.06	-0.06	0.23
-100	-6.82	-2.14	0.39	0.34	0.61	-100	-3.23	-3.17	0.14	0.15	0.41	-100	2.48	0.08	0.08	0.09	0.33
-110	-8.29	-1.72	0.55	0.43	0.81	-110	-4.10	-3.02	0.20	0.18	0.54	-110	2.72	0.83	0.10	0.13	0.45



**Rysunek 3.6.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_1$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w matrycy  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dla trzech wartości parametru  $\rho = \{0.55$  (czarne),  $0.75$  (czerwone),  $0.95$  (niebieskie)} łącznie z wartościami doświadczalnymi ZFSPs [83] (linie poziome); wszystkie wartości wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$  (kolory na liniach).



**Rysunek 3.7.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dla trzech wartości parametru  $\Delta_1 = \{800 \text{ (czarne)}, 1200 \text{ (czerwone)}, 1600 \text{ (niebieskie)}\}$  wraz z wartościami eksperymentalnymi ZFSs [83] (linie poziome); wszystkie wartości w  $\text{cm}^{-1}$  (kolor na linii).



W zależnościach parametrów  $b_k^q$  od  $\Delta_1$  oraz  $\lambda$  przedstawionych na Rys. 3.6 i Rys. 3.7, pojawiają się oznaczenia zgodnie z zastosowaną transformacją standaryzacji, tj. S5 oraz S6. Linie pionowe wyznaczają granice przejścia z jednej standaryzacji w drugą. Przejawia się to skokiem parametrów  $b_2^0, b_2^2, b_4^0, b_4^2, b_4^4$ , przy odpowiednich wartościach  $\Delta$  oraz  $\lambda$ . Na przykład, jedna z takich standaryzacji (patrz Tabela 3.7) odpowiednio dla  $\Delta = 710 \text{ cm}^{-1}$  i  $\lambda = -70 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\rho = 0.95 \text{ cm}^{-1}$ , demonstruje się skokiem widocznym na Rys. 3.6.

Analiza wyników modelowania (Tabela 3.7 oraz Rys. 3.6 a,b) wskazuje, że  $|b_2^0|$  maleje od 6.30 do 1.42 ze wzrostem  $\Delta_1$  od 500 do około 1800, ze zmianą znaku spowodowaną standaryzacją ortorombową dla  $\rho = 0.55 \text{ cm}^{-1}$ , przy około  $\Delta_1 \cong 940 \text{ cm}^{-1}$ . W przedziale pomiędzy  $\Delta_1 = 500$  a krytyczną wartością  $\Delta_1 \cong 940$ ,  $|b_2^2|$  rośnie od 1.45 do maksimum 2.35, gdy zaczyna zrównywać się z wartością  $|b_2^0|$ . To jakościowo oznacza, że  $\lambda' = b_2^2/b_2^0$  osiąga wartość  $\lambda' = 1$ , a zatem program włącza automatycznie standaryzację ortorombową. Następnie z dalszym wzrostem  $\Delta_1$  do około 1600,  $|b_2^2|$  maleje do najmniejszej wartości około 0.86 poniżej, której  $|b_2^2|$  zaczyna rosnąć i ponownie zrównuje się z wartością  $|b_2^0|$  w pobliżu  $\Delta_1 \cong 1740$ . W tym punkcie ma miejsce druga standaryzacja. Wyniki te ujawniają bardziej wyraźny wpływ  $\Delta_1$  na  $b_2^2$  niż na  $b_2^0$ .

Wyniki przedstawione w Tabeli 3.8 oraz Rys.3.7 (a, b) wskazują, że wartość bezwzględna  $|b_2^0|$  wzrasta od 2.47 do 8.29 wraz ze wzrostem parametru  $|\lambda|$  od 60 do 110, ze zmianą znaku powodowaną standaryzacją ortorombową przy około  $|\lambda| = 68$  dla  $\Delta_1 = 800$ . Pomiedzy  $|\lambda| = 60$  a krytyczną wartością  $|\lambda| \cong 69$ , parametr  $|b_2^2|$  rośnie znacząco osiągając wartość maksymalną, gdy zrównuje się z  $|b_2^0|$  ( $\lambda' = 1$ ) i program włącza automatycznie standaryzację ortorombową. Następnie z dalszym wzrostem  $|\lambda|$  aż do 110,  $|b_2^2|$  maleje powoli do 1.72. To kończy ujawnianie się nieco bardziej wyraźnego wpływu  $|\lambda|$  na  $b_2^0$ . Jak się spodziewano, czwartorzędowe ZFSPs są znacznie mniejsze niż parametry drugorzędowe. Ogólnie, te pierwsze są mniej dokładne, aniżeli drugie. Z tego powodu oraz braku eksperymentalnych wartości ZFSPs 4-go rzędu,

szczegółowa analiza ich zmienności w zależności od  $\Delta_1$  (patrz Tabela 3.7) i/ oraz  $|\lambda|$  (patrz Tabela 3.8), budzi wątpliwości i prawdopodobnie może być niezbyt dokładna. Zestawienie rozważanych parametrów  $b_k^q$  dla dwóch związków:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  przedstawiono w Tabeli 3.9 ze względu na analizę porównawczą. Tabelę 3.9 sporządzono dla zilustrowania roli różnych wkładów do ZFSPs otrzymanych dla wybranych wartości  $\Delta_1$ ,  $\lambda$  oraz  $\rho$  (przedstawionych w Tabelach 3.7 i 3.8). Natomiast odpowiednie wkłady do składowych tensora  $\mathbf{g}$  w funkcji  $\Delta_1$  oraz  $\lambda$ , przedstawiono w Tabeli 3.10. Jak wynika z Tabeli 3.9, poza wkładem  $b_2^q(\lambda^2)$ , który był jedynie brany pod uwagę w poprzednich badaniach, dodatkowe wkłady, tzn.  $b_2^q(\lambda^3)$  oraz  $b_2^q(\rho \cdot \lambda)$ , są również ważne. Co ciekawe,  $b_2^0(\rho)$  ma znak przeciwny oraz osiąga wartości większe niż  $b_2^0(\lambda^2)$ , redukując całkowity wkład do  $b_2^0$ , gdy zależność  $b_2^0(\rho) \equiv 0$ .

Rezultaty przedstawione w Tabeli 3.10 wskazują, że poza wkładem  $g_i(\lambda)$ , który był także brany pod uwagę jedynie w poprzednich badaniach, dodatkowe wkłady, tzn.  $g_i(g_e \lambda^2)$ , są również ważne.

Co więcej, umożliwia to otrzymanie wszystkich trzech czynników Zeemana  $g_i(x, y, z)$  większych od 2, wskazując, że jedna lub dwie ze składowych mają wartości bliskie otrzymywanym eksperymentalnie (patrz Rozdział 3.1), jakkolwiek oznaczenie indeksów ( $i = x, y, z$ ) dla przewidywanych wartości  $g_i$  jest typowe, nie wyjątkowe. Wartości  $g_i$  mogą zmieniać się także pod wpływem ortorombowej standaryzacji ZFSPs [20,63,79,88].

**Tabela 3.9.** Wkłady do wartości parametrów ZFS [w  $\text{cm}^{-1}$ ] obliczone dla różnych wartości  $\Delta_1$ ,  $\lambda$  oraz  $\rho$  (oraz innych parametrów wejściowych ustalonych zgodnie z listą w tekście), które dla eksperymentalnej wartości parametru  $b_2^0 \cong 2.02$  [83] wykazują dobrą zgodność z innymi eksperymentalnymi zbiorami ZFSPs dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w kryształach  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

$\lambda = -70 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				$\rho = 0.75 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			
$\rho \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		0.55	0.75	$\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		-64	-80
$\Delta_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		1156	1364	$\Delta_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		1200	1600
$b_2^0$	$\rho$	-1.65	-2.25	$b_2^0$	$\rho$	-2.25	-2.25
	$\lambda^2$	0.64	0.32		$\lambda^2$	0.47	0.07
	$\lambda^3$	0.30	0.26		$\lambda^3$	0.22	0.34
	$\lambda^4$	-0.03	-0.02		$\lambda^4$	-0.02	0.02
	$\rho^2$	0.00	0.00		$\rho^2$	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda$	0.21	0.25		$\rho \cdot \lambda$	0.25	0.26
	Całk.	-0.53	-1.43		Całk.	-1.32	-1.60
	ST	2.02	2.02		ST	2.03	2.02
$b_2^2$	$\rho$	0.00	0.00	$b_2^2$	$\rho$	0.00	0.00
	$\lambda^2$	3.82	2.85		$\lambda^2$	3.00	2.69
	$\lambda^3$	-0.13	-0.09		$\lambda^3$	-0.09	-0.10
	$\lambda^4$	-0.10	-0.06		$\lambda^4$	-0.06	-0.06
	$\rho^2$	0.00	0.00		$\rho^2$	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda$	-0.09	-0.09		$\rho \cdot \lambda$	-0.11	-0.08
	Całk.	3.50	2.61		Całk.	2.74	2.45
	ST	0.96	0.85		ST	0.61	1.17
$b_4^0$	$\lambda^4$	0.02	0.01	$b_4^0$	$\lambda^4$	0.01	0.02
	$\rho^2$	0.00	0.00		$\rho^2$	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda^2$	0.01	0.01		$\rho \cdot \lambda^2$	0.01	0.01
	Całk.	0.03	0.03		Całk.	0.02	0.03
	ST	0.04	0.04		ST	0.04	0.04
$b_4^2$	$\lambda^4$	0.04	0.02	$b_4^2$	$\lambda^4$	0.03	0.02
	$\rho^2$	-0.01	-0.01		$\rho^2$	-0.01	-0.01
	$\rho \cdot \lambda^2$	-0.02	-0.02		$\rho \cdot \lambda^2$	-0.02	-0.02
	Całk.	0.01	-0.01		Całk.	-0.01	0.00
	ST	0.07	-0.04		ST	-0.04	-0.04
$b_4^4$	$\lambda^4$	0.13	0.09	$b_4^4$	$\lambda^4$	0.08	0.10
	$\rho^2$	0.00	0.00		$\rho^2$	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda^2$	0.11	0.13		$\rho \cdot \lambda^2$	0.12	0.14
	Całk.	0.25	0.22		Całk.	0.21	0.24
	ST	0.16	0.13		ST	0.12	0.16

**Tabela 3.10.** Zależności między składowymi tensora  $g$  (bezwymiarowe), a wartościami parametrów  $\Delta_1$  oraz  $\lambda$  (dla  $\rho = 0.75 \text{ cm}^{-1}$  oraz innych parametrów wejściowych ustalonych zgodnie z listą w tekście) dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w kryształach  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) ilustrujące rolę różnych wkładów;  $g_e$  - oznacza wartość 2.0023 dla jonu swobodnego.

$\Delta_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$g_i$	$g_e+g_i(\lambda)$	$g_i(\lambda^2)$	$g_i (g_e\lambda^2)$	Całk.	$\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$g_i$	$g_e+g_i(\lambda)$	$g_i(\lambda^2)$	$g_i (g_e\lambda^2)$	Całk.
500	$g_x$	2.051	0.005	-0.082	1.974	-60	$g_x$	2.044	0.002	-0.025	2.021
	$g_y$	2.282	0.002	-0.082	2.202		$g_y$	2.152	0.001	-0.025	2.128
	$g_z$	2.069	-0.006	-0.082	1.981		$g_z$	2.059	-0.003	-0.025	2.031
700	$g_x$	2.051	0.004	-0.044	2.012	-70	$g_x$	2.051	0.003	-0.034	2.020
	$g_y$	2.202	0.001	-0.044	2.160		$g_y$	2.177	0.001	-0.034	2.144
	$g_z$	2.069	-0.005	-0.044	2.021		$g_z$	2.069	-0.004	-0.034	2.031
900	$g_x$	2.051	0.003	-0.028	2.026	-74	$g_x$	2.053	0.003	-0.038	2.019
	$g_y$	2.158	0.001	-0.028	2.131		$g_y$	2.187	0.001	-0.038	2.150
	$g_z$	2.069	-0.004	-0.028	2.037		$g_z$	2.072	-0.004	-0.038	2.030
1100	$g_x$	2.051	0.002	-0.020	2.033	-80	$g_x$	2.058	0.004	-0.045	2.017
	$g_y$	2.130	0.001	-0.020	2.111		$g_y$	2.202	0.001	-0.045	2.159
	$g_z$	2.069	-0.003	-0.020	2.046		$g_z$	2.078	-0.005	-0.045	2.028
800	$g_x$	2.051	0.003	-0.034	2.020	-90	$g_x$	2.064	0.005	-0.056	2.013
	$g_y$	2.177	0.001	-0.034	2.144		$g_y$	2.227	0.002	-0.056	2.173
	$g_z$	2.069	-0.004	-0.034	2.031		$g_z$	2.088	-0.007	-0.056	2.025
1300	$g_x$	2.051	0.002	-0.015	2.037	-100	$g_x$	2.071	0.007	-0.070	2.008
	$g_y$	2.110	0.001	-0.015	2.096		$g_y$	2.252	0.002	-0.070	2.185
	$g_z$	2.069	-0.003	-0.015	2.051		$g_z$	2.097	-0.008	-0.070	2.019
1800	$g_x$	2.051	0.001	-0.009	2.042	-110	$g_x$	2.078	0.008	-0.084	2.002
	$g_y$	2.080	0.001	-0.009	2.071		$g_y$	2.277	0.003	-0.084	2.196
	$g_z$	2.069	-0.002	-0.009	2.057		$g_z$	2.106	-0.010	-0.084	2.013

Prezentowane wyniki umożliwiają rozważania czterech aspektów, wymienionych w Rozdziale 3. Przy rozpatrywaniu wyboru układów osi, w których wyrażone są parametry SH (aspekt 1), właściwe jest wzięcie pod uwagę poniższych kwestii:

- Gdy porównujemy dwa zbiory eksperymentalnych parametrów SH, to dla ich klarownego porównania znajomość układów osi, w których one są wyrażone, oraz ich względna orientacja, jest niezbędna.
- Parametry SH obliczane przy użyciu programu MSH/VBA [63,65], ogólnie są wyrażane w nominalnie ortorombowym układzie osi symetrii [79], co skutkuje błędnym wyborem funkcji własnych w wyrażeniach MSH [63,65].
- Względna orientacja osi układu dla dowolnego systemu nie może być a priori ustalona, w oparciu o związaną strukturę krystaliczną.

Ważne jest, że mimo tych niedogodności, poprawny wybór osi dla porównania przewidywanych parametrów (MSH/VBA) z Tabel 3.8 - 3.10, można osiągnąć poprzez wybór nominalnie właściwego układu, wynikającego z ortorombowej standaryzacji parametrów SH [20,63,79,88]. Z tego też powodu, jedynie ZFSPs wyrażone w tym samym, najlepiej w standardowym zakresie, mogą być wprost, tzn. bezpośrednio, porównane [20,63,79,88]. Skoro układ CAS\*, oraz symetria zaadaptowanego układu osi, zostały wyselekcjonowane dla jonów Fe<sup>2+</sup> w sieci kryształów FeX<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, orientacja nominalnie związanego układu z uwzględnieniem ligandów w otoczeniu jonu centralnego, została określona. To zagadnienie może być przedmiotem przyszłych badań opartych na analizie CFPs oraz ZFSPs w ramach modelu superpozycyjnego (SPM); patrz [126,16].

Rozpatrując magneto-strukturalne korelacje, tj. określenie związków pomiędzy parametrami ZFS a danymi strukturalnymi (aspekt 2), należy zauważyć, co następuje. Relacje te demonstrują się pośrednio w energii poziomów CF ( $\Delta_i$ ) w obrębie multipletu <sup>5</sup>D. Najbardziej czułe na zmiany struktury a zatem indukujące główne przyczynki do przewidywanych parametrów SH, są poziomy:  $\Delta_1$  oraz  $\Delta_2$  (patrz Rys. 3.2 Rozdział 3.3). Wyprowadzenie wprost relacji między ZFSPs a danymi strukturalnymi wymaga

zastosowania innych technik modelowania, np. analizy CFPs (patrz np. [127,128]) lub ZFSPs (patrz np. [129,130] w ramach modelu superpozycyjnego (SPM); patrz [126,16].

Przy analizie roli parametrów ZFS 4-go rzędu [55-63] oraz powiązanych z tym wkładów od parametrów  $\rho$  (aspekt 3), nasuwające się komentarze, wskazują, co następuje. W pracy obydwie te problemy zostały rozpatrzone po raz pierwszy, natomiast dla wygody były zaniedbywane w większości dotychczasowych badań. Wyniki analizy rezultatów przedstawionych w Tabelach (3.7-3.10) wskazują, że czwartorzędowe parametry ZFS, jak również wkłady do parametrów SH wynikające ze sprzężenia spin-spin, są ważne. W ogólności, jak wykazano, czwartorzędowe człony zaburzenia w porównaniu z członami zwykle brany pod uwagę w obliczeniach, pozwalają bardziej dokładnie określać parametry SH. Jak się spodziewano, przewidywane wartości ZFSPs 4-go rzędu są dużo mniejsze niż ZFSPs 2-go rzędu, ale nawet jeśli ich eksperymentalnie oszacowane wartości są mniej pewne, nie mogą one być nie uwzględniane. Stąd nadzieja, że prezentowane przewidywania, mogą zachęcać i posłużyć, jako wskazówki do nowych eksperymentów w celu dokładniejszego wyznaczenia ZFSPs 4-go rzędu.

Rozważania dotyczące zgodności wyników tej pracy z tymi uzyskanymi metodami *ab initio* (aspekt 4) prowadzi do kolejnych spostrzeżeń. Zmienność specyficznych wkładów, jak również całkowitych wkładów do  $b_2^0$  oraz  $b_2^2$ , od głównych parametrów modelowych, tj. ( $\Delta_1$ ,  $\lambda$ ,  $\rho$ ), wskazuje, że trzeba zachować ostrożność w interpretacji wielkości oraz znaku zarówno mierzonych, jak i teoretycznie przewidywanych ZFSPs. Co ważne, podobna ostrożność w stosunku do przewidywań ZFSPs dla jonów przejściowych, opartych na metodach chemii kwantowej, np. obliczeniach w ramach teorii funkcjonału gęstości (*ang. DFT*) lub *ab initio*, jest także wskazana. Należy zauważyć, że wyniki w ramach DFT, silnie zależą od wyboru bazy stanów oraz specyficznie dobranego pakietu komputerowego [131,132]. Prezentowane w tej pracy wyniki jasno pokazują, że istnieją specyficzne punkty graniczne w zmiennościach ZFSPs w zależności od parametrów zewnętrznych, które powodują konieczność zastosowania standaryzacji ortorombowej. W prezentowanym modelowaniu MSH rolę czynników zewnętrznych pełnią zmienne parametry mikroskopowe. Podobne punkty graniczne mogą pojawiać się

w modelowniach ZFSPs używając metod DFT/ab initio, kiedy zmieniają się parametry wewnętrzne albo opcje różnego wyboru. Istnieje słuszna obawa, że bez znajomości ortorombowej standaryzacji, takie punkty graniczne mogły nie być zauważone w obliczeniach DFT/ab initio. To mogło doprowadzić do niepoprawnej interpretacji danych oraz porównywanych wyników.

Prezentowane w niniejszej pracy wyniki, które uwzględniają nie tylko oddziaływania SOC, ale również oddziaływania SSC, mogą być pomocne przy porównaniach ich z odpowiednimi rezultatami obliczeń otrzymanych w ramach metod DFT/ab initio (patrz np., przegląd [131,132]). Szczegóły takiej analizy nie są przedmiotem tej pracy.

Ponadto w pracy analizowano przydatność wykorzystania badanych kryształów typu  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) do możliwego ich zastosowania, jako próbników wysokociśnieniowych do badań w warunkach HMF-EMR [21-25,133,134,135,136] oraz jak zasugerowano wcześniej, do dalszych badań takich związków. Pomimo tego, że  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jest antyferromagnetykiem, to z uwagi na bardzo niską temperaturę Neela  $T_N \sim 1\text{K}$  oraz małe oddziaływania wymienne [25,133], mógłby być odpowiednim związkiem dla technik HMF-EMR w obszarze paramagnetycznym, przy odpowiednio umiarkowanej temperaturze. Natomiast według naszej wiedzy, kryształ  $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jest paramagnetykiem i nie wykazuje uporządkowania magnetycznego, a zatem powinien być odpowiedni dla zastosowań w badaniach HMF-EMR [25,133], w pełnym zakresie temperaturowym. Nasze obliczenia potwierdzają, że te obydwa kryształy wykazują względnie duże ZFS. Ta właściwość kryształów uzasadnia bardziej szczegółowe modelowanie właściwości spektroskopowych, z punktu widzenia zastosowania ich w układach do pomiarów HMF-EMR pod ciśnieniem. Należy podkreślić, że zbiory ZFSPs otrzymane z pomiarów podatności magnetycznej [83,84,86] dla  $\text{Fe}^{2+}$  w  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , muszą być traktowane, jako przybliżenie, ponieważ czwartorzędowe parametry ZFS w obliczeniach nie były brane pod uwagę. Szczęśliwie, stosowanie takiego przybliżenia w analizie widm HMF-EMR, nie powinno wykluczać zastosowania układów ze spinem  $S = 2$  jako próbniki do kalibracji ciśnienia w pomiarach HMF-EMR [26,71]. Można założyć, że zaniedbanie czwartorzędowych członów ZFS może indukować systematyczne

‘przesunięcie’ w eksperymentalnie określonych parametrach ZFS 2-go rzędu, tj. zmianę ich wartości w stosunku do dokładniej wyznaczonych ZFSPs uwzględniające ZFSP 2-go i 4-go rzędu. Ważniejszym aspektem dla takich zastosowań jest liniowość zależności parametrów ZFS 2-go rzędu wraz ze wzrostem ciśnienia. Rozważenie tego aspektu wymaga zastosowania modelu superpozycyjnego Newmana (SPM) [126,16] do analizy CFPs [127,128] lub ZFSPs [129,130].

Prezentowane w pracy wyniki modelowania parametrów ZFS, otrzymane z pomocą pakietu MSH/VBA, mogą stanowić wskazówki do niezależnego ich modelowania przy użyciu modelu superpozycyjnego, jak również stanowią materiał dla celów porównawczych. Rezultaty planowanych przewidywań SPM/ZFS mogą być w dalszej konsekwencji, weryfikowane eksperymentalnie technikami HMF-EMR [21-25,133-136].

## **4.2. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**

W przypadku modelowania parametrów SH dla jonów  $Fe^{2+}$  w  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (FASH), wyrażenia MSH w [104,105] były wyprowadzone jedynie w ramach 2-go rzędu PT i jedynie dla dominujących wkładów, wynikających z oddziaływań SOC. Porównanie tych ograniczonych wyrażeń dla ZFSPs ( $B_2^0$  oraz  $B_2^2$  [104]) jak również ( $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$ ,  $D_{zz}$  [105]) z tymi wprowadzonymi do pakietu MSH/VBA [63,65], które były otrzymane w ramach teorii PT 4-go rzędu, uwzględniających zarówno oddziaływania SOC oraz SSC, pokazuje wzajemną zgodność, po odwróceniu notacji przez autorów w [63-66]. Jednak wyrażenia MSH dla czynników  $g_{xx}$  oraz  $g_{yy}$  w [104] wykazują różnicę o czynnik 2, dla  $\lambda = \lambda_c(SOC)$  i powinny być wyrażone:  $g_{xx} = 2 - 2\lambda/\Delta_2$ ,  $g_{yy} = 2 - 2\lambda/\Delta_1$ , natomiast  $g_{zz} \approx 2$  [105] ( $g_e \approx 2.0023$ ), ponadto nie uwzględniają wkładów wyższych rzędów w [63-66].

Na podstawie danych spektroskopowych prezentowanych w Rozdziale 3.4, do modelowania zaadoptowano odpowiednie zbiory parametrów:  $\{\lambda_c, (\Delta_i), s\}$ . Zakres  $\lambda_c$  zaadaptowano, jako (-110 do -50)  $cm^{-1}$ , ze skokiem, co 10  $cm^{-1}$ , natomiast dla



zlokalizowania przybliżonych punktów granicznych standaryzacji, skoki zostały zagęszczone. Dla uproszczenia, poniżej użyto symbolu  $\lambda$  dla  $\lambda_c(\text{SOC})$ , nie należy go mylić z  $\lambda = E/D$ . Ustalona wartość  $\lambda_f = -90 \text{ cm}^{-1}$ , która odpowiada względnie niskiej kowalencyjności (patrz Tabela 3.4 Rozdział. 3.4), została zaadaptowana na rysunkach przedstawiających zmienność ZFSPs względem innych parametrów. Wartość parametru  $\rho = 0,95 \text{ cm}^{-1}$  została zaadaptowana, natomiast do porównania, pewne zbiory ZFSPs obliczono z uwzględnieniem  $\rho = 0,32 \text{ cm}^{-1}$ . Odnośnie wyboru wartości  $\Delta_1$  należy zauważyć, że przybliżenie MSH oparte na PT [63,65] jest ważne tylko gdy energia rozszczepienia polem CF ( $\sim \Delta_1$ ) jest odpowiednio wyższa, niż energia wynikająca z rozszczepienia przez SOC ( $\sim \lambda_c$ ). Wstępne modelowanie parametrów MSH przyjmując wartości (wszystkie wielkości wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_f = -90$ ,  $\rho = 0,95$ ,  $\Delta_2 = 450$ ,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$  dały następujące wyniki. Dla  $\Delta_1 = 100$  otrzymaliśmy nieracjonalnie duży parametr  $b_2^0 \sim 200$  oraz  $b_2^2 \sim 40$  do 50, natomiast dla  $\Delta_1 = 200$  otrzymaliśmy  $b_2^0 \sim 20$ , co jest do przyjęcia, ale również duże wartości  $b_4^2$  oraz  $b_4^4$ , które okazały się być kilka rzędów większe niż  $b_2^0$ , co jest zupełnie niefizycznie.

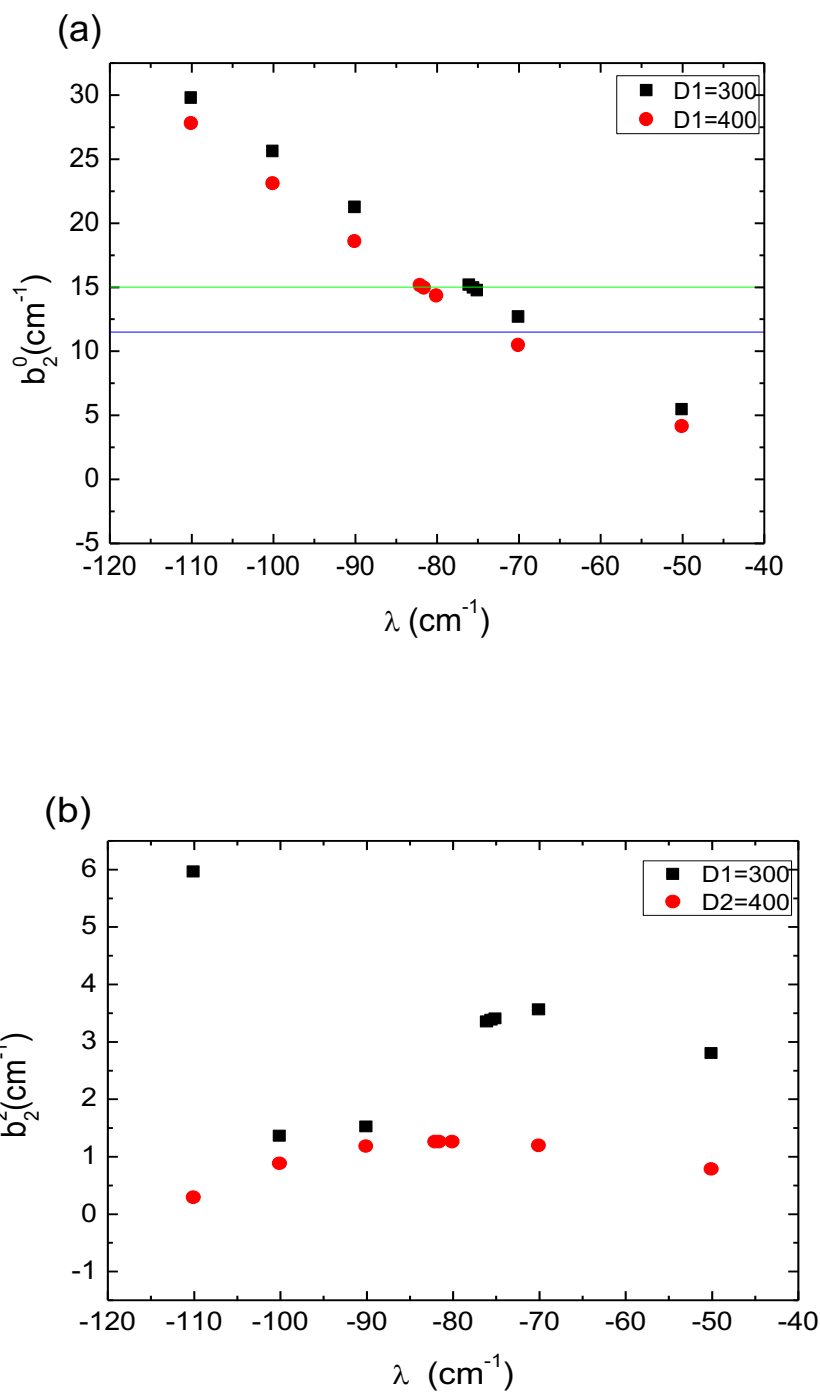
Wyniki te ilustrują rozbieżność rezultatów PT dla przypadku pierwszego stanu wzbudzonego o energii porównywalnej do  $\lambda_c(\text{SOC})$ . Stąd, by uniknąć takich nie fizycznych wyników zaadoptowano jedynie parametr  $\Delta_1 \geq 300 \text{ cm}^{-1}$ . Do wstępnych obliczeń MSH/VBA, w oparciu o dane przedstawione w Tabeli 3.4 (Rozdział 3.4), wyselekcjonowano kilka kombinacji zbiorów  $\{\Delta_i\}$  (wszystkie zbiory wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\{\Delta_1 = 300, 400\}$ ,  $\{\Delta_2 = 450, 700, 900\}$ ,  $\{\Delta_3 = 10000, \Delta_4 = 12000\}$ , dla wyższego przedziału oraz  $\{\Delta_3 = 8000, \Delta_4 = 10000\}$ , dla niższego przedziału [137,122]. W celu dokładniejszego uzgodnienia teoretycznych przewidywań z eksperymentalnymi wynikami (patrz Tabela 3.5, Rozdział 3.4) wykonano również obliczenia, dla szczególnego zbioru parametrów wejściowych. By oszacować rolę, jaką wnosi mieszanie wyższych stanów energii do współczynnika mieszania  $s = 0$ , powszechnie adaptowanego dla porównania pewnych zbiorów ZFSP, wykonano obliczenia zmieniając wartości parametru ( $s$ ). Ważność dopasowania w przybliżeniu termu  ${}^5T_{2g}$  do wyników uzyskanych w obrębie pełnego multipletu  ${}^5D$ , została zredukowana ze względu na

uzyskanie nadzwyczaj dużych wartości  $\Delta_3$  oraz  $\Delta_4$ , które były rzędu ( $10^{+10}$ ), stąd efektywnie zaniedbano wkłady pochodzące od wyższych stanów dubletu orbitalnego.

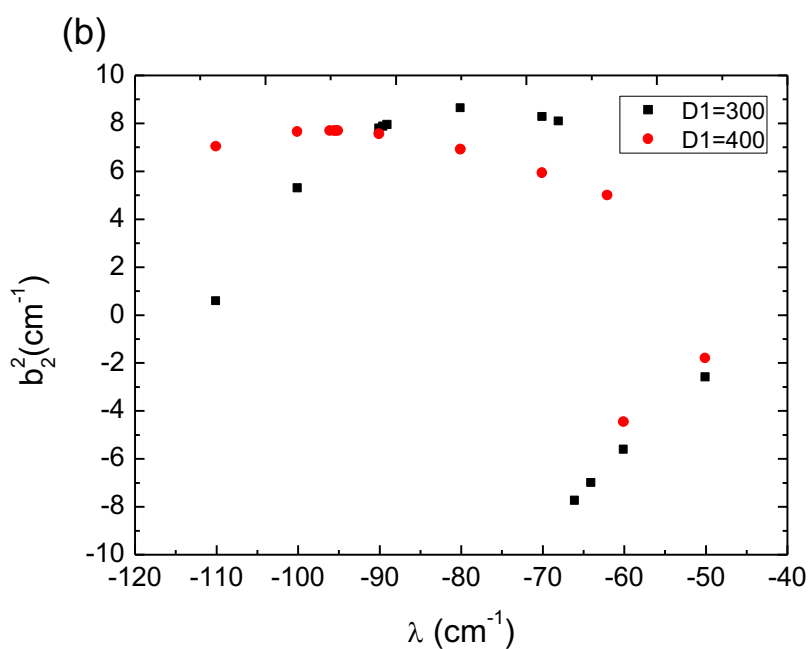
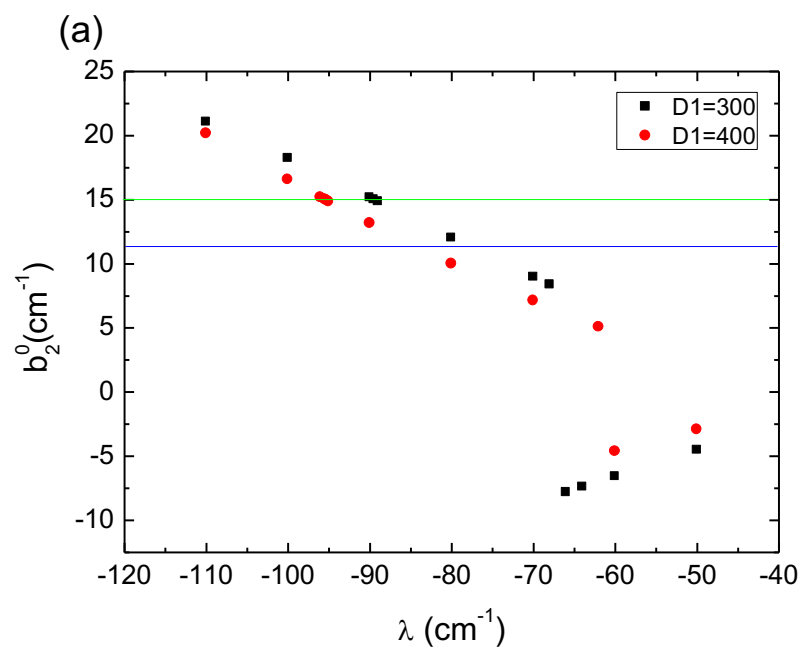
Najpierw rozważono zmianę rombów drugorzędowych ZFSPs w funkcji  $\lambda$ (SOC) (Rys. 3.8 i Rys. 3.9), dla różnych zbiorów parametrów mikroskopowych (patrz Tabele 3.5 i 3.6).

Na Rys. 3.8a i 3.9a linie poziome (odpowiednio: zielona i niebieska) reprezentują maksymalne i minimalne wartości eksperymentalne z Tabeli 3.5:  $b_2^0 = +15 \text{ cm}^{-1}$  [109] oraz  $|b_2^0| = 11,6 \text{ cm}^{-1}$  [104]. Ponieważ poprzez zmianę jedynie parametru  $\lambda$  nie otrzymano odpowiednio symultanicznej zgodności między doświadczalnymi a teoretycznie przewidywalnymi wartościami dla  $b_2^0$  oraz  $b_2^2$  ( $+11,3 \text{ cm}^{-1}$  [109],  $|b_2^2| = |9,4| \text{ cm}^{-1}$  [104]), na Rys. 3.8b i 3.9b nie zaznaczono linii poziomej. Zatem z tego powodu przetestowano inne kombinacje zbiorów  $\{\rho, \Delta_i, s\}$ . Dla ułatwienia dyskusji, zbiory te są podane w Tabeli 3.11, natomiast najlepsze rezultaty tych prób przedstawiono w Tabeli 3.12. By ograniczyć rozmiar Tabeli 3.12, przedstawiono w niej tylko całkowite wartości ZFSPs, natomiast w dalszej części pracy w Tabeli 3.13 przedstawiono poszczególne wkłady do ZFSPs, dla wyselekcjonowanego zbioru parametrów  $\{\lambda_f, \rho, \Delta_i, s\}$ .

Procedura standaryzacji [20,79,88,113,114], zastosowana przy użyciu pakietu MSH/VBA [63,65], umożliwia automatyczną standaryzację ortorombów parametrów ZFSP. Przejawia się to przy szczególnej wartości zmiany parametru mikroskopowego, tzn. kiedy wartości ZFSP 2-go rzędu wykazują przejście ze standarowego do niestandarowego zakresu, albo z jednego niestandarowego do drugiego niestandarowego zakresu [20,79,88,113,114]. Takie przekrywające się przejścia, manifestują się najwidoczniej skokiem nieciągłości ZFSPs w zależności od danego parametru mikroskopowego.



**Rysunek. 3.8.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH: dla  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300 i 400,  $\Delta_2 = 450$ ,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wszystkie wartości (za wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .



**Rysunek 3.9.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300 i 400,  $\Delta_2 = 700$ ,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wartości wszystkich parametrów (za wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

Dla przykładu, takie standaryzacyjne przejścia są obserwowane na Rys. 3.9, przy  $\lambda$  wynoszącym około  $-67 \text{ cm}^{-1}$  dla  $\Delta_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast przy  $\lambda$  wynoszącym około  $-60 \text{ cm}^{-1}$  dla  $\Delta_1 = 400 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiadają skokowi widocznemu na Rys. 3.9. W ogólności w rozpatrywanym zakresie może pojawić się przy specyficznych wartościach zmiennej wielkości, więcej niż jedno takie przejście. Zbiory, które dostarczają zbliżonych wartości ZFSPs, bliskich granic takich punktów, są oznaczone gwiazdką (\*) w Tabeli 3.12.

**Tabela 3.11.** Zbiory parametrów  $\{\lambda_f, \rho, \Delta_i, s\}$  wybrane do udokładnionych obliczeń; wszystkie wartości za wyjątkiem ( $s$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

Zbiór	$\lambda_f$	$\rho$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$s$
A	-90	0.95	400	700	10000	12000	0
B	-90	0.95	400	900	10000	12000	0
A'	-90	0.32	400	700	10000	12000	0
B'	-90	0.32	400	900	10000	12000	0
C	-90	0.95	400	700	8000	10000	0
C1	-90	0.95	400	700	8000	10000	0.1
C2	-90	0.95	400	700	8000	10000	0.2
C3	-90	0.95	400	700	8000	10000	0.3
A1	-80	0.95	400	700	10000	12000	0.1
A2	-80	0.95	400	700	10000	12000	0.2
D	-90	0.95	400	700	$10^{+10}$	$10^{+10}$	0

**Tabela 3.12.** Całkowite ZFSPs (w  $\text{cm}^{-1}$ ) obliczone dla wyselekcjonowanych zbiorów  $\{\lambda_f, \rho, \Delta_i, s\}$ , zdefiniowanych w Tabeli 3.11, wraz ze zbiorami po standaryzacji (ST – podanych w nawiasach).

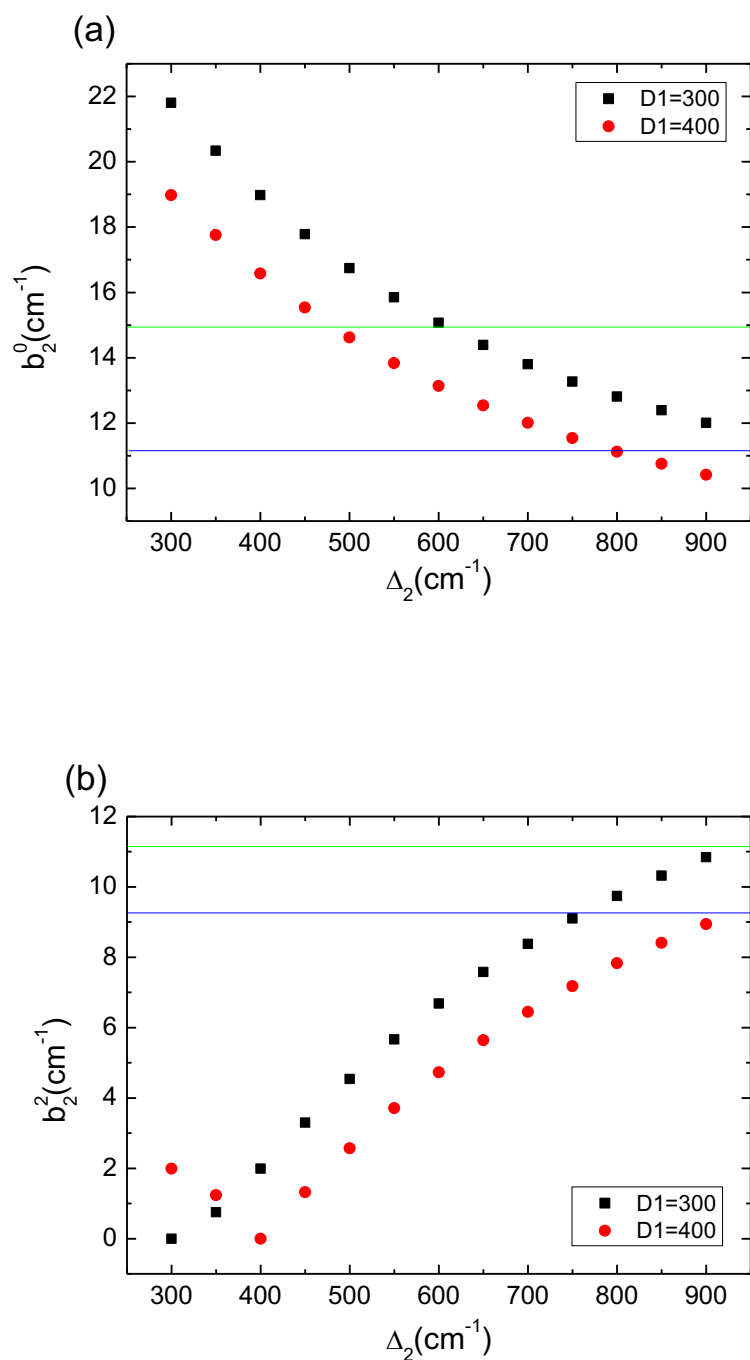
ZFSP	A	B	A'	B'	C	C1*	C2*(ST)	C3 (ST)	D
$b_2^0$	13.84	11.69	14.73	12.66	13.23	12.68	12.05 (-14.78)	11.48 (-20.16)	16.29
$b_2^2$	-7.04	-10.01	-7.32	-10.37	-6.96	5.19	17.50 (-9.32)	28.84 (-2.80)	-7.28
$b_4^0$	1.79	1.38	1.71	1.33	1.79	1.56	1.52 (0.71)	1.63 (1.67)	1.83
$b_4^2$	-2.97	-3.08	-3.57	-3.80	-2.77	1.11	4.20 (7.46)	6.93 (6.79)	-3.78
$b_4^4$	-2.53	-0.55	-0.60	1.09	-2.94	-4.95	-3.10 (2.60)	1.52 (1.27)	-0.45

Analiza danych zawartych w Tabeli 3.12 prowadzi do następujących wniosków. By potwierdzić wartości eksperymentalne z Tabeli 3.5, znak minus przy parametrze  $b_2^2$  może być zmieniony na dodatni stosując standaryzację  $S_3$  [20] i bez zmiany znaku przy parametrze  $b_2^0$ . Porównanie ZFSPs dla zbiorów C, z tymi dla zbiorów C1 do C3 umożliwia oszacowanie roli mieszania się wyższych stanów, a zatem również nie wprost, wpływu CF niskiej symetrii na wartości ZFSPs. To wyjaśnia, że dla przedziału  $s = 0.1 \div 0.2$  parametry ZFS stają się niestandardowe, i program włącza automatycznie standaryzację ortorombową. Zatem zaznaczyła się zmienność ZFSPs w zależności od  $s$  (współczynnik mieszania). Porównanie ZFSPs dla dobrze dobranego zbioru współczynników mieszania, oznaczonego FT (*ang. fine-tuned (FT)*), które w przybliżeniu odpowiadają termowi  $^5T_{2g}$ , z tymi dla zbiorów A i C, umożliwia określenie roli, jaką spełniają wyższe stany orbitalnych dubletów w obrębie całkowitego multipletu  $^5D$ . To porównanie wskazuje, że wkłady pochodzące od wyżej leżących stanów są znaczne, szczególnie dla  $b_2^0$  oraz dla  $b_2^4$ .

Zbiory C2 i A' dostarczyły bliższej zgodności z eksperymentalnymi wartościami symultanicznie dla  $b_2^0$  oraz dla  $b_2^2$  (patrz [110]), podczas gdy zbiory B oraz B' - z tymi cytowanymi w [93]. Z punktu widzenia właściwych ograniczeń przybliżenia MSH, takie dobre dobranie parametrów może być rozważane, jako w pełni satysfakcjonujące. Następnie, po analizie tendencji występującej w Tabeli 3.12, rozważono zmienność ZFSPs 2-go rzędu w funkcji parametru  $\Delta_2$ , dla kilku wartości innych parametrów (patrz Rys. 3.10 i 3.11).

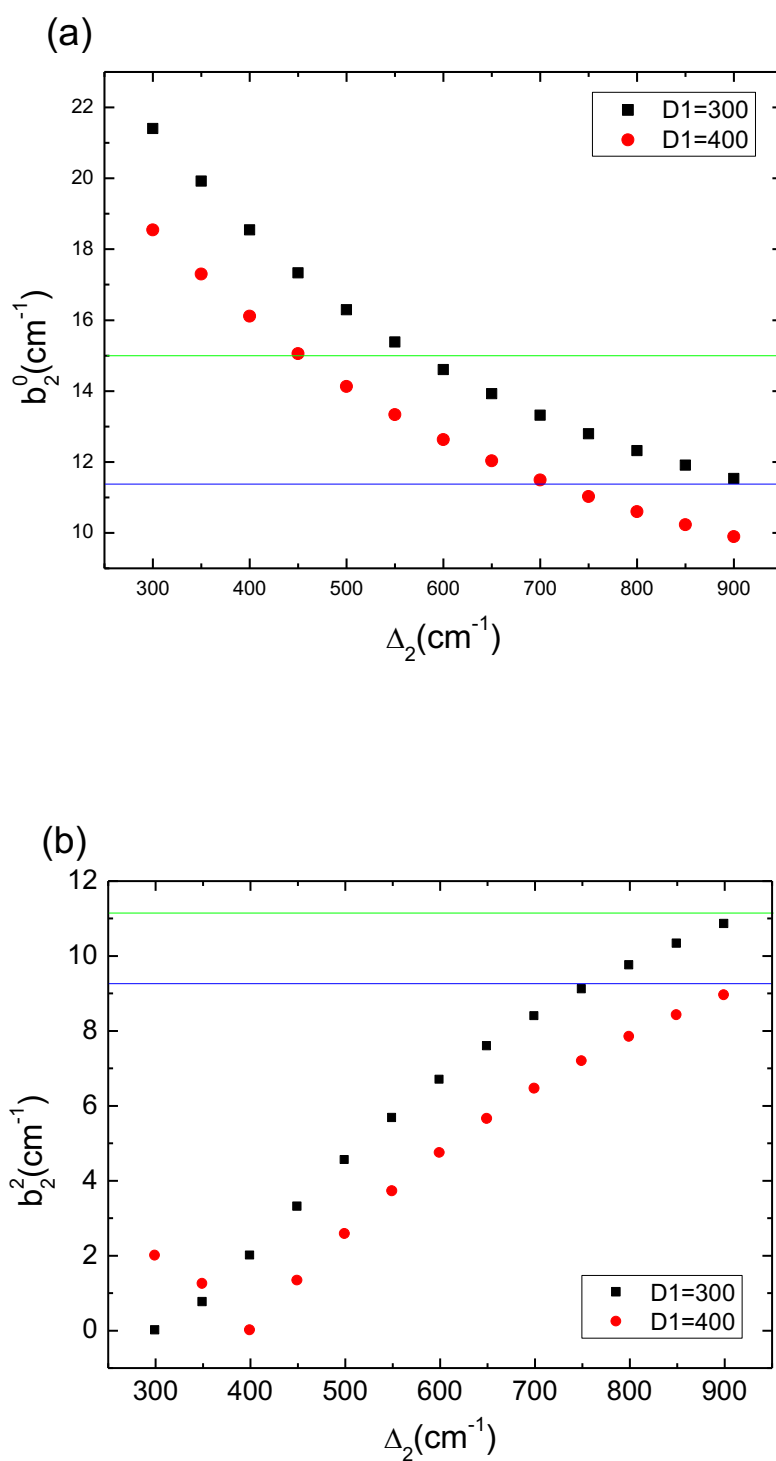
Analiza wyników dla zbiorów z parametrem  $\Delta_1$  przewyższającym wartość  $\Delta_2$  (patrz Rys. 3.10 oraz 3.11) nasuwa wniosek, że sekwencja pierwszych dwóch stanów wzbudzonych zmienia się i jest jedynie próbną. Wiarygodność warunku  $\Delta_1 \geq \Delta_2$  wymaga potwierdzenia w aspekcie struktury kryształu oraz obliczeń energii poziomów CF, co jest poza zakresem tych badań. Dobrze dopasowane zbiory oznaczone FT, tj. dające przybliżoną zgodność między przewidywanymi teoretycznie a eksperymentalnymi parametrami ( $b_2^0$  oraz  $b_2^2$ ) przedstawione na Rys 3.10 i 3.11. Ustalono je, jako: FT1 ( $\lambda_f = -85$ ,  $\rho = 0,65$ ,  $\Delta_1 = 300$ ,  $\Delta_2 = 750$ ,  $\Delta_3 = 8000$ ,  $\Delta_4 = 10000$ ;  $s = 0,16$  ).

Dysponując ustalonymi zakresami wartości parametrów mikroskopowych dających wspomnianą zgodność pomiędzy przewidywanymi a doświadczalnymi parametrami ( $b_2^0$  oraz  $b_2^2$ ) [93,110], wyselekcjonowano reprezentatywne zbiory parametrów  $\{\lambda_c, \rho, \{\Delta_i\}, s\}$  do analizy roli różnych wkładów do wartości ZFSPs, dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH (Tabela 3.13). Dla porównania, kombinacja wkładów pochodzących od oddziaływań SSC:  $b_{2\rho}^0(\rho) + b_2^0(\rho^2) + b_2^0(\rho \cdot \lambda)$  została wylistowana tylko formalnie.



**Rysunek 3.10.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_2$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\lambda = -80$ ,  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300, 400,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wszystkie wartości (z wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .





**Rysunek 3.11.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_2$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\lambda = -80$ ,  $\rho = 0.32$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300, 400,  $\Delta_3 = 8000$ ,  $\Delta_4 = 10000$ ;  $s = 0$ ; wszystkie wartości (z wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 3.13.** Wkłady do wartości ZFSPs obliczone dla zbiorów  $\{\lambda_c, \rho, \{\Delta_i\}, s\}$ , które wykazywały dobrą zgodność z wartościami parametrów eksperymentalnych [110]:  $b_2^0 = +15$ ,  $b_2^2 = +11.4$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH; wartości parametrów wyrażone w ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Wkłady:		Zbiór B	Zbiór C2	Zbiór FT1	Zbiór FT2
$b_2^0$	$\rho$	-2.85	-2.62	-1.95	-2.85
	$\lambda^2$	11.39	10.35	13.25	11.48
	$\lambda^3$	4.58	5.00	6.18	5.56
	$\lambda^4$	-2.80	-1.97	-5.08	-3.06
	$\rho^2$	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda$	1.39	1.30	1.16	1.47
	$b_{2\rho}^0$	-1.46	-1.33	-0.79	-1.38
	Całk.	11.69	12.05	13.55	12.59
	ST	11.69	-14.78	13.55	12.59
$b_2^2$	$\rho$	0.00	1.93	0.00	0.00
	$\lambda^2$	-16.88	18.34	-21.68	-14.18
	$\lambda^3$	0.61	-0.17	0.92	0.64
	$\lambda^4$	5.72	-2.61	11.15	5.27
	$\rho^2$	0.01	0.01	0.00	0.00
	$\rho \cdot \lambda$	0.53	-0.01	0.50	0.45
	$b_{2\rho}^0$	0.54	1.93	0.50	0.45
	Całk.	-10.01	17.50	-9.11	-7.81
	ST	10.01	-9.32	9.11	7.81

$b_4^0$	$\lambda^4$	1.32	1.32	2.29	1.55
	$\rho^2$	0.02	0.03	0.02	0.03
	$\rho \cdot \lambda^2$	0.04	0.18	0.02	0.09
	Całk.	1.38	1.52	2.33	1.66
	ST	1.38	0.71	2.33	1.66
$b_4^2$	$\lambda^4$	-4.14	3.53	-8.02	-3.77
	$\rho^2$	0.05	0.06	0.03	0.04
	$\rho \cdot \lambda^2$	1.02	0.61	1.15	0.91
	Całk.	-3.08	4.20	-6.83	-2.82
	ST	3.08	7.46	6.83	2.82
$b_4^4$	$\lambda^4$	1.92	-0.87	4.95	0.48
	$\rho^2$	-0.01	-0.01	0.00	-0.01
	$\rho \cdot \lambda^2$	-2.47	-2.22	-2.50	-2.81
	Całk.	-0.55	-3.10	2.44	-2.34
	ST	0.55	2.60	2.44	-2.34

Bazując na przybliżeniu MSH, właściwości spektroskopowe i magnetyczne dla jonów żelaza  $Fe^{2+}$  z konfiguracją elektronową  $3d^6$ , oraz całkowitym spinie  $S = 2$ , w otoczeniu (prawie) ortorombowym w kryształach  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (FASH), były modelowane z zastosowaniem pakietu MSH/VBA. Poprzez dobranie parametrów teoretycznych SH oraz doświadczalnie uzyskanych w badaniach HMF-EMR i powiązanych technikach, określono najlepiej opisujące jony  $Fe^{2+}$  w FASH wartości parametrów  $\{\lambda, \rho, \Delta_i\}$ .

Wyniki modelowania ZFSPs przedstawione w Tabeli 3.13, wskazują co następuje:

- Jak się spodziewano, dominujące wkłady do wartości ZFSPs pochodzą od oddziaływań SOC.
- Co ważne, wkłady do drugorzędowych ZFSPs są znaczące gdy pochodzą z wyższych rzędów rachunku zaburzeń, tj. typu  $\lambda^3$  oraz  $\lambda^4$ , podczas gdy dla

wkładów do czwartorzędowych ZFSPs są to wkłady pochodzące od oddziaływań SOC oraz SSC, tj. typu  $\rho \cdot \lambda^2$ .

- Te ostatnie wkłady, były zaniedbane w modelowaniu opartym na wyrażeniach MSH wyprowadzonych jedynie w ramach rachunku zaburzeń 2-go rzędu, co generalnie eksponowane było w literaturze, np. [104,105].
- Stąd rezultaty prezentowane w niniejszej pracy pokazały istotną rolę wkładów do ZFSPs pochodzących od wyższych rzędów rachunku zaburzeń, które były rozpatrywane tutaj po raz pierwszy, patrz m.in. [112].
- Koncentrując się na połączonych wkładach pochodzących od oddziaływań SOC oraz SSC pokazano, również po raz pierwszy, że wkłady od SSC są relatywnie bardziej ważne dla parametru  $b_2^0$  aniżeli dla  $b_2^2$ .

Autorzy [105] zauważyli, że zaniedbanie członów czwartorzędowych (biorąc  $B_4^0 = 0$  i formalnie  $B_4^2 = B_4^4 = 0$ ) dostarczają energii stanów spinowych przeszacowanych o około 30% w porównaniu do  $B_4^0 = -0,02B_2^0$ , konkludując, że taka niezgodność wymagała dodania członów czwartorzędowych ZFS do SH. Jakkolwiek, ich analiza energii ZFS [105], oparta była na przybliżonych rozwiązaniach SH, biorąc pod uwagę jedynie parametr  $B_4^0$ . Umożliwiło to dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH, pierwsze określenie jednego czwartorzędowego ZFSP:  $B_4^0 = -0.037 \text{ cm}^{-1}$  [105], t.j.  $b_4^0 = -2.22 \text{ cm}^{-1}$ . Z tego powodu wartość parametru  $B_4^0(b_4^0)$  [105] musi być rozpatrywana jedynie jako rząd wielkości oszacowania. Ponadto, wartość ta nie może być wprost porównywana z wynikami z Tabel 3.12 oraz 3.13, ponieważ została ona uzyskana wraz z niestandardowym zbiorem drugorzędowych ZFSPs (1b):  $B_2^0 = +3.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_2^2 = +4.22 \text{ cm}^{-1}$  (patrz Tabela 3.5). Użycie pakietu CST [19,89] do konwersji i standaryzacji ograniczonego zbioru czwartorzędowych parametrów ZFS (w  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_4^0 = -0.037$ ,  $B_4^2 = B_4^4 = 0$  dostarczyło wszystkie trzy parametry 4-go rzędu ZFS, jako:  $B_4^0 = -0.013875$ ,  $B_4^2 = -0.0925$ ,  $B_4^4 = -0.16187$ , zatem  $b_4^0 = -0.8325$ ,  $b_4^2 = -5.55$ ,  $b_4^4 = -9.7125$ . Wartość  $b_4^2$  oraz  $b_4^4$  jest porównywalna do tych przewidzianych poprzez modelowanie MSH, natomiast  $b_4^0$  jest nieco niedoszacowany.

Mając na uwadze przybliżenia poczynione dla otrzymania wartości  $B_4^0$  [105], obserwowana zgodność pomiędzy eksperymentalną a teoretyczną wartością czwartorzędowych parametrów ZFS, jest bardzo satysfakcjonująca.

Należy podkreślić kilka ważnych aspektów:

- Dowolny zbiór drugorzędowych ZFSPs dopasowany do danych eksperymentalnych EMR, kiedy zaniedbujemy człony czwartorzędowe ZFS, musi być traktowany jedynie jako przybliżenie.
- W przypadku ograniczonego zbioru SH, tak otrzymane wartości parametrów ( $b_2^0, b_2^2$ ) muszą zawierać z istoty rzeczy, wpływ zaniedbanych czwartorzędowych ZFSPs.
- Jeśli czwartorzędowe ZFSPs są duże, jak to ma miejsce w przypadku jonów  $Fe^{2+}$  w FASH (patrz Tabele 3.13-3.14), to wpływy te powinny być rozpatrywane. Zatem, by uzyskać większą dokładność określenia ZFSPs, używając technik HMF-EMR lub pomiarów podatności magnetycznej, czwartorzędowe ZFSPs generalnie, powinny być włączone w dopasowaniach dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH.

Możliwość wyznaczenia i rzetelnej analizy danych eksperymentalnych EMR jest silnie uzależniona od szerokości linii, która nie powinna być zbyt duża, oraz jakości widm EMR [109] [115]. Czynniki te okazały się niekorzystne w badaniach [109] [115], dlatego próba uwzględnienia członów ZFS czwartego rzędu ( $B_4^0, B_4^2, B_4^4$ ), nie poprawiła jakości dopasowania. Przedstawione w niniejszej pracy teoretyczne określenie czwartorzędowych ZFSPs jest zagadnieniem aktualnym, gdyż może być pomocne w przyszłych pomiarach HMF-EMR, dostarczając danych wejściowych do symulacji widm HMF-EMR.

Ponieważ dostępne dane eksperymentalne o czynnikach  $g_i$  (patrz Tabela 3.5) są tylko szacunkowe, nie można było dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH, podjąć próby badania zmienności czynników  $g_i$  w zależności od  $\lambda$ . Zamiast tego, w Tabeli 3.14 przedstawiono wkłady do czynników składowych  $g_x, g_y, g_z$ , obliczone dla zbiorów  $\{\lambda_c, \rho, \{\Delta_i\}, s\}$  zaadoptowanych z Tabeli 3.13, które dają bliższą zgodność z wartościami doświadczalnymi ZFSPs [109].

**Tabela 3.14.** Wkłady do wartości czynników  $g_i$  obliczone dla reprezentatywnych zbiorów  $\{\lambda_c, \rho, \{\Delta_i\}, s\}$  wziętych z Tabeli 3.13.

Zbiór	Wkłady:	$g_e \cdot \lambda$	$\lambda^2$	$g_e \cdot \lambda^2$	Total
B	$g_x$	2.45	0.02	-0.24	2.23
	$g_y$	2.20	0.02	-0.24	1.98
	$g_z$	2.07	-0.03	-0.24	1.80
C2	$g_x$	2.18	0.02	-0.20	2.01
	$g_y$	2.45	0.02	-0.20	2.28
	$g_z$	2.09	-0.03	-0.20	1.86
FT1	$g_x$	2.57	0.03	-0.37	2.22
	$g_y$	2.23	0.04	-0.37	1.89
	$g_z$	2.09	-0.04	-0.37	1.67
FT2	$g_x$	2.23	0.02	-0.20	2.06
	$g_y$	2.39	0.02	-0.20	2.21
	$g_z$	2.09	-0.03	-0.20	1.86

Porównanie rezultatów modelowania MSH dla czynników Ze  $g_i$  (przedstawionych w Tabeli 3.14), z danymi dostępnymi z literatury o czynnikach  $g_i$  (zebranych w Tabeli 3.5 dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH) wskazuje, że jedna lub dwie ze składowych czynników ( $g_x, g_y, g_z$ ) wykazują wzajemną zgodność. Jednak oznaczenia osi (x, y, z) i względnych wielkości składowych  $g_i$ , wykazują pewne różnice. Przyczyny takiej sytuacji, mogą wynikać z procedury dopasowania i/lub interpretacji danych eksperymentalnych EMR.

## 5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych powyżej danych doświadczalnych i teoretycznych dotyczących modelowania parametrów MSH dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w matrycy kryształów  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) oraz  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FASH) (Rozdziały 3.1 - 3.4 oraz 4), należy zauważyć, co następuje.

1° Wartości wszystkich modelowanych parametrów podane są po standaryzacji (ST), wraz z odpowiednimi parametrami wejściowymi (w  $\text{cm}^{-1}$ ) wprowadzanymi do programu MSH/VBA.

2° Porównanie prezentowanych rezultatów z danymi doświadczalnymi wykazało, że modelowanie MSH umożliwia przewidywanie właściwych zakresów oraz wielkości ZFSPs  $b_2^0$  oraz  $b_2^2$ , jak również ich znaków, gdy zaadaptuje się rozsądne wartości wejściowych parametrów, uzyskanych z niezależnych badań spektroskopowych dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w matrycach kryształów typu  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz FASH.

3° Wyniki modelowania MSH mogą stanowić wskazówki do niezależnego modelowania parametrów ZFS z użyciem SPM, jak również stanowić bazę danych dla celów porównawczych.

4° Prezentowane wyniki modelowania MSH oraz planowane wyniki SPM/ZFS, mogą być weryfikowane doświadczalnie za pomocą technik HMF-EMR [21,22,25,133-136,138,139].

5° Rezultaty prezentowane w niniejszej pracy, pokazały istotną rolę wkładów do ZFSPs pochodzących od członów wyższych rzędów rachunku zaburzeń, które były rozpatrywane tutaj po raz pierwszy, patrz m.in. [112].

6° Koncentrując się na połączonych wkładach pochodzących od oddziaływań SOC oraz SSC pokazano w pracy, również po raz pierwszy, że wkłady od SSC są relatywnie bardziej ważne dla parametrów  $b_2^0$  aniżeli dla  $b_2^2$ .

7° Warto wspomnieć inne możliwości zastosowania metody modelowania i wyników prezentowanych w pracy. Obejmują one, m.in. jony  $\text{Fe}^{2+}$  w zdystorsowanym ( $D_{4h}$  oraz  $C_{2v}$ ) oktaedrycznym otoczeniu w ortokrzemianach żelazowo-magnezowych  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_3$  [139] oraz wysokospinowych okso-kompleksach żelaza (IV), osadzonych na trygonalnej pyrrolidowej platformie [140]. Badania magnetyczne odnoszące się do

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [141] [145] wykazały kontrowersje związane z wartościami ZFSP  $D$  (niepoprawnie nazywanego terminem „jedno-jonowa anizotropia”, *ang.* „*single-ion anisotropy*”), które są przedmiotem dyskusji. Wartości parametru  $D$  [w  $\text{cm}^{-1}$ ] cytowane albo podane w [141]:  $D = 9.58, 5.8, 9.5$ , albo  $1.44$ , wykazują sporą niezgodność. Okazuje się, że metoda modelowania użyta w prezentowanej pracy umożliwiła rozwiązać tę kontrowersję oraz zweryfikować w tym przypadku, która z wartości parametru  $D$  jest bardziej wiarygodna.

8° Zastosowana w niniejszej pracy metoda półempirycznego modelowania MSH, oraz uzyskane rezultaty, mogą być użyteczne w interpretacji danych eksperymentalnych HMF-EMR dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  z konfiguracją  $3d^6$  oraz spinem  $S = 2$ , w innych strukturalnie powiązanych (izomorficznych) z FASH układach z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ) w otoczeniu (prawie) ortorombowym, m.in. w  $\text{FeK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (w skrócie: *ang.* *FePS*) [142,143]. Poza opisywanymi w pracy związkami, przykładami innych takich systemów, mogą być  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [144] oraz  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [109].



## SPIS ILUSTRACJI

**2.1. Diagram ( $\alpha - \delta$ ):** Alternatywne przypadki ( $\alpha - \delta$ ) odpowiadające poziomom energii podstawowego singletu orbitalnego dla jonów  $3d^4$  ( $3d^6$ ) w oktaedrycznym i/lub tetraedrycznym CF z osiową dystorsją tetragonalną lub trygonalną.

**Rysunek 2.2.** Cztery alternatywne przypadki ( $\alpha(1) - \delta(4)$ ) OSGS dla jonów  $3d^4$  lub  $3d^6$  w węzłach o symetrii osiowej, dla których wyprowadzone zostały równania 2.7 ((a) – (d)).

**Rysunek 2.3.** Schemat reprezentujący energie poziomów jonów  $3d^4$  i  $3d^6$  w otoczeniu o symetrii ortorombowej (nie w skali).

**Rysunek 2.4.** Schematy poziomów energii dla czterech różnych stanów podstawowych singletu orbitalnego wynikającego z multipletu  $^5D$  jonów o konfiguracjach  $3d^4$  oraz  $3d^6$  w węzłach pola krystalicznego o symetrii ortorombowej [62].

**Rysunek 3.1.** Koordynacja oktaedryczna jonów  $Fe^{2+}$ , dla węzłów - Fe w ortorombowym kryształce  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , w oparciu o dane krystalograficzne przedstawione w Tabeli 3.1 [69].

**Rysunek 3.2.** Schemat poziomów energii jonów  $Fe^{2+}$  w kryształce  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  z multipletem  $^5D$  (zaadoptowany z pracy [88] wraz z ilustracją ZFS podstawowego singletu orbitalnego. Energie kolejnych stanów wzbudzonych względem stanu podstawowego singletu orbitalnego są oznaczane w tekście jako:  $\Delta_i$ , gdzie  $i = 1$  do 4.

**Rysunek 3.3.** Oktaedryczne otoczenie węzła  $Fe^{2+}$  w komórce elementarnej FASH (na podstawie danych krystalograficznych z Tabeli 3.2).

**Rysunek 3.4.** Węzeł  $Fe^{2+}$  w otoczeniu najbliższego kompleksu tlenowego ( $ML_n$ ) w FASH.

**Rysunek 3.5.** Schemat poziomów energii dla jonów  $Fe^{2+}$  w FASH, łącznie z ilustracją rozszczepienia podstawowego singletu orbitalnego (ZFS).

**Rysunek 3.6.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_1$  dla jonów  $Fe^{2+}$  w matrycy  $FeX_2 \cdot 4H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) dla trzech wartości parametru  $\rho = \{0.55$  (czarne),  $0.75$  (czerwone),  $0.95$  (niebieskie)} łącznie z wartościami doświadczalnymi ZFSPs [83] (linie poziome); wszystkie wartości wyrażone w  $cm^{-1}$  (kolory na liniach).

**Rysunek 3.7.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dla trzech wartości parametru  $\Delta_1 = \{800$  (czarne), 1200 (czerwone), 1600 (niebieskie)} wraz z wartościami eksperymentalnymi ZFSPs [83] (linie poziome); wszystkie wartości w  $\text{cm}^{-1}$  (kolor na linii).

**Rysunek 3.8.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH: dla  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300 i 400,  $\Delta_2 = 450$ ,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wszystkie wartości (za wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

**Rysunek 3.9.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\lambda$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300 i 400,  $\Delta_2 = 700$ ,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wartości wszystkich parametrów (za wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

**Rysunek 3.10.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_2$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\lambda = -80$ ,  $\rho = 0.95$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300, 400,  $\Delta_3 = 10000$ ,  $\Delta_4 = 12000$ ; wszystkie wartości (z wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

**Rysunek 3.11.** Zmienność parametrów ZFS: a)  $b_2^0$  i b)  $b_2^2$ , w funkcji  $\Delta_2$  dla jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w FASH dla  $\lambda = -80$ ,  $\rho = 0.32$ ,  $\Delta_1$  (D1) = 300, 400,  $\Delta_3 = 8000$ ,  $\Delta_4 = 10000$ ;  $s = 0$ ; wszystkie wartości (z wyjątkiem  $s = 0$ ) wyrażone w  $\text{cm}^{-1}$ .

## LITERATURA

---

- 1 Altshuler S. A. and Kozyrev B. M., Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements. John Wiley & Sons, New York 1974.
- 2 Abragam A., Bleaney B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970, Dover, New York, 1986.
- 3 Wertz J.E., Bolton J.R., Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill, New York, 1972; Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E., Electron Paramagnetic Resonance, Elemental Theory and Practical Applications, Wiley, New York, 1994; Weil J.A., Bolton J. R., Electron Paramagnetic Resonance, Elemental Theory and Practical Applications, Wiley, New York, 2007.
- 4 Pietrzyk P., Mazur T., Sojka Z., Electron paramagnetic resonance spectroscopy of inorganic materials, in Local Structural Characterisation, ed. by D.W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, Wiley & Sons (2014) 225-300.
- 5 Morrison C.A., Crystal Field for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials, Springer, Berlin, 1992.
- 6 Figgis B.N., Hitchman M.A., Ligand Field Theory and its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000.
- 7 Henderson B., Bartram R.H., Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- 8 Powell R.C., Physics of Solid-State Laser Materials, Springer-Verlag, New York, 1998.
- 9 Messiah A., Quantum Mechanics, (T.1 i T.2) translated from the French by Temmer G. M., North-Holland Amsterdam 1970.
- 10 Landau L. D., Lifszyc E. M., Mechanika kwantowa. Teoria nierelatywistyczna. PWN Warszawa 1979.
- 11 Gołębiowski A., Chemia kwantowa związków nieorganicznych. PWN Warszawa 1969.
- 12 Sadlej J., Spektroskopia Molekularna, Wyd. Naukowo-Techniczne Warszawa 2002.
- 13 Hamermesh M., Teoria grup w zastosowaniu do zagadnień, PWN Warszawa 1969.

- 
- 14 Rudowicz C. and Karbowski M., Disentangling intricate web of interrelated notions at the interface between the physical crystal field Hamiltonians and the effective spin Hamiltonians, *Coord. Chem. Rev.*, 287 (2015) 28-63.
- 15 Wildner M., Andrut M., Rudowicz C., in: Beran A., Libowitzky E., (Eds.), *Spectroscopic Methods in Mineralogy - EMU Notes Mineralogy*, Vol. 6, Eötvös Univ. Press, Budapest, 2004, Chapter 3, p. 93.
- 16 Rudowicz C., Gnutek P., Acikgoz M., Superposition Model in Electron Magnetic Resonance Spectroscopy - a Primer for Experimentalists with Illustrative Applications and Literature Database *Appl. Spect. Rev.* 54 (2019) 673-718.
- 17 Rudowicz C., Transformation relations for the conventional  $Okq$  and normalized  $Ok'q$  Stevens operator equivalents with  $k = 1$  to 6 and  $-k < q < +k$ , *J. Phys. C Solid State* 18 (1985) 1415-1430, Erratum: *ibidem* 18 (1985) 3837.
- 18 Rudowicz C., Chung C.Y., Generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins and systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 5825-5847.
- 19 Rudowicz C., Computer package CST: conversions, standardization, transformations, in: Newman D.J., Ng B. (Eds.), *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, pp. 259–268.
- 20 Rudowicz C. and Bramley R., On standardization of the spin Hamiltonian and the ligand field Hamiltonian for orthorhombic symmetry, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 5192-5197.
- 21 Telser, J., Krzystek, J., and Ozarowski, A., High-frequency and high-field electron paramagnetic resonance (HFEP): A new spectroscopic tool for bioinorganic chemistry. *J. Biol. Inorg. Chem.* 19 (3) (2014) 297–318.
- 22 Sakurai T., Fujimoto K., Goto R., Okubo S., Ohta H. and Uwatoko Y., Development of high-pressure and high-field ESR system using SQUID magnetometer. *J. Magn. Reson.* 223 (2012) 41–45.

- 
- 23 Brunel L., Tol C., J. van, Angerhofer, Hill S., Krzystek A., J., and Maniero, A. L. (2004) Modern developments and prospects in multi frequency high field EMR. In Very high frequency (VHF) ESR/EPR, Springer US, pp 465–538.
- 24 Van Slageren J., New directions in electron paramagnetic resonance spectroscopy on molecular nanomagnets. In EPR spectroscopy, Springer Berlin Heidelberg, (2011) pp 199–234.
- 25 Telser, J., Ozarowski A., and Krzystek J., High-frequency and -field electron paramagnetic resonance of transition metal ion (d block) coordination complexes. In Electron paramagnetic resonance, Royal Society of Chemistry, ed. by. Gilbert B.C, Murphy D.M., Chechik V., 23 (2013) pp 209–263.
- 26 Sakurai T., Fujimoto K., Matsui R., Kawasaki K., Okubo S., Ohta H., Matsubayashi, K., Uwatoko Y., and Tanaka H. (2015) Development of multi-frequency ESR system for high-pressure measurements up to 2.5 GPa. *J. Magn. Reson.* 259: 108–113.
- 27 Gnutek P., Rudowicz Cz., Ohta H., Sakurai T., Modeling spectroscopic properties of  $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as probe for pressure calibration in high-magnetic field and high-frequency EMR measurements, *Polyhedron*, 102 (2015) 261–266.
- 28 Rudowicz C., Zhou Y., Zeeman and zero-field splitting of  $3d_4$  and  $3d_6$  ions with orbital singlet ground state at orthorhombic and tetragonal symmetry sites, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 745.
- 29 Feng M., Yi H., Study on Composite Optics Properties of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Crystal in Material Engineering, *Advanced Materials Research* 583 (2012) 187.
- 30 Rudowicz C., Sung H.W.F., *J. Phys. Soc. Japan* 72 Supplement B (2003) 61.
- 31 Zajęc M., Rudowicz C., Comparative Analysis of Experimental and Theoretical Zero Field Splitting and Zeeman Electronic Parameters for  $\text{Fe}^{2+}$  Ions in  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (X = F, Cl, Br, I) and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6[(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ , *Acta Physica Polonica*, A132, 19-23 (2017).
- 32 Gill J. C., Ivey P.A., The magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  at low temperatures, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 1536 (1974).

- 
- 33 Rudowicz C., Theoretical spin hamiltonians for 3d<sup>n</sup> ions with S = 2 compared to direct investigation by the method of Varret et al., *Solid State Communications*. 15 (1974) 1937–1940.
- 34 Rudowicz C., Piwowarska D., Spectroscopic properties of Fe<sup>2+</sup> ions at tetragonal sites - crystal field effects and microscopic modeling of spin Hamiltonian parameters for Fe<sup>2+</sup> (S = 2) ions in K<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>ZnF<sub>4</sub>, *J. Mag. Magn. Mat.* 32, 2681–2689 (2011).
- 35 Rudowicz C., Piwowarska D., Truncated forms of zero field splitting (ZFS) Hamiltonians and their implications for interpretation of ZFS transitions and ZFS parameters for Fe<sup>2+</sup> (S = 2) ions in K<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub>, *Solid State Commun.*, 151, 855-858 (2011).
- 36 Kozanecki M., Rudowicz C., Ohta H., Sakurai T., High-frequency EMR data for Fe<sup>2+</sup> (S = 2) ions in natural and synthetic forsterite revisited - fictitious spin S' = 1 versus effective spin S~ = 2 approach, *J. Alloys and Compounds*, 726, 1226-1235 (2017).
- 37 Kozanecki M., Rudowicz C., Method for determination of the fourth-rank zero field splitting parameters from the zero field energy levels for spin  $\tilde{S} = 2$  systems - case studies: Fe<sup>2+</sup> ions in [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and forsterite (Fe<sup>2+</sup>:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), and Cr<sup>2+</sup> ions in (ND<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr(D<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Rb<sub>2</sub>Cr(D<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *J. Mag. Mag. Mat.*, 493, 165670-12pp (2020).
- 38 Rudowicz C., Tadyszak K., Ślusarski T., Spectroscopic and magnetic properties of Fe<sup>2+</sup> ad atoms on Cu<sub>2</sub>N/Cu(100) surface modeled using microscopic spin Hamiltonian approach, *J. Mag. Mag. Mat.*, 485, 381–390 (2019).
- 39 Zagórski A., *Metody matematyczne fizyki*, OWPW Warszawa 1999.
- 40 Hamermesh M., *Teoria grup w zastosowaniu do zagadnień fizycznych*, PWN Warszawa 1968.
- 41 Cotton F. A., *Teoria grup w zastosowaniu do chemii*, PWN Warszawa 1973.
- 42 Rudowicz C., *Lecture Notes for PhD students, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University: (i) Fundamentals of Optical Spectroscopy of Transition Ions in Crystals and Molecules and (ii) Fundamentals of EMR Spectroscopy and Magnetism of Transition Ions in Crystals and Molecules* (2016-2017).

- 
- 43 Lever A.B.P., Solomon E.I., in: Solomon E.I., Lever A.B.P. (Eds.), *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1, Methodology, John Wiley, New York, 1996, Chapter 1, p. 1.
- 44 Soliveres C. E., An effective Hamiltonian and time-independent perturbation theory, *J. Phys. C2*, 2161 (1969).
- 45 Gill J.C., Ivey P.A., The magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  at low temperatures, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 1536–1550.
- 46 Rudowicz C., Derivation of spin Hamiltonian by tensor algebra in perturbation theory, *Acta Phys. Polon.* A43 (1973) 551.
- 47 Rudowicz C., Higher order operators in the theory of ions in crystals. Electronic spin-spin coupling contributions to spin Hamiltonian tensors, *Acta Phys. Polon.* A44 (1973) 103.
- 48 M.H.L. Pryce, A Modified Perturbation Procedure for a Problem in Paramagnetism, *Proc. Phys. Soc.* A63 (1950) 25.
- 49 Rudowicz C., Konkiewicz B., Spin Hamiltonians for 3dn ions with spin  $S=2$  at low symmetry sites in crystals: Part I. Theoretical considerations, *Acta Phys. Polonica* A47 (1975) 291-303.
- 50 Rudowicz C., Spin Hamiltonians for 3dn ions with spin  $S=2$  at low symmetry sites in crystals: Part II. C. Rudowicz, *Acta Phys. Polonica* A47 (1975) 305-321.
- 51 Mabbs F.E., Collison D., *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition-Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- 52 Boča R., Zero-field splitting in metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*. 248 (2004)757-815.
- 53 Boča R., Magnetic Parameters and Magnetic Functions in Mononuclear Complexes Beyond the Spin-Hamiltonian Formalism, *Structure and Bonding*. 117 (2006) 1–264.
- 54 Rudowicz C., Concept of spin Hamiltonian, forms of zero-field splitting and electronic Zeeman Hamiltonians and relations between parameters used in EPR. A critical review, *Magn. Res. Rev.* 13, 1-89, 1987; *ibidem* 13, 335, 1988.

- 
- 55 Rudowicz C. and Misra S. K., Spin-Hamiltonian Formalisms in Electron Magnetic Resonance (EMR) & Related Spectroscopies, *Applied Spectroscopy Reviews* 36/1, (2001) 11-63.
- 56 Misra S.K., Ed., Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance, Wiley-VCH, Weinheim, 2011; Erratum, Misra S.K., Rudowicz C., <http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN3-527-40779-0/>.
- 57 C. Rudowicz, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000) L417.
- 58 Rudowicz C., Spectroscopic properties of high-spin ferrous ion in complexes with rhombic distortions, *Acta Phys. Polonica A*51 (1977) 515
- 59 Rudowicz C., Crossing of low-lying electronic levels of high-spin ferrous ion in deoxyhemoglobin and deoxymyoglobin, *Biochimica et Biophysica Acta* 490 (1977) 301.
- 60 Rudowicz C., Fourth-order spin Hamiltonian terms for  $\text{Fe}^{2+}$  in rutile structure antiferromagnet  $\text{FeF}_2$ , *J. Phys. Chem. Solids* 38 (1977) 1243.
- 61 Rudowicz C., Microscopic study of  $\text{Cr}^{2+}$  ion in the quasi-2D mixed system  $\text{Rb}_2\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cl}_4$ , Zhou Y.Y., *J. Mag. Mag. Mat.* 111 (1992) 153.
- 62 Rudowicz C., Computer package for microscopic spin Hamiltonian analysis of the  $3d^4$  and  $3d^6$  (spin  $S=2$ ) ions at orthorhombic and tetragonal symmetry sites, Y. Zhou, *Computers & Chemistry* 21 (1997) 45.
- 63 Rudowicz C., Sung H.W.F., Comparative analysis of the microscopic spin-Hamiltonian expressions used for the non-Kramers  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  ions with spin  $S=2$  in reduced rubredoxin, desulfuredoxin, and related systems, *Physica B* 337 (2003) 204.
- 64 Tadyszak K., Rudowicz C., Ohta H., Sakurai T., Electron magnetic resonance data on high-spin Mn (III;  $S = 2$ ) ions in porphyrinic and salen complexes modeled by microscopic spin Hamiltonian approach, *J. Inorg. Biochem.*, 175 (2017)
- 65 Rudowicz C., Sung H.W.F., Manual for the package MSH/VBA (2004) - internal CityU Report.



- 
- 66 Rudowicz C., Zhou Y.Y., Yu W.L., Crystal field analysis for  $3d^4$  and  $3d^6$  ions with orbital singlet ground state at orthorhombic and tetragonal symmetry sites, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1227.
- 67 Castro C., Ramos J., Millán A., González-Calbet J., Palacio F., Production of Magnetic Nanoparticles in Imine Polymer Matrixes, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3681.
- 68 Fontana I., Lauria A., Spinolo G., Optical absorption spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in aqueous solutions and hydrated crystals, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 4669.
- 69 Bull J.N., Maclagan R.G.A.R., Fitchett C.M., Tennant W.C., A new isomorph of ferrous chloride tetrahydrate: A  $^{57}Fe$  Mössbauer and X-ray crystallography study, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1746.
- 70 Bull J.N., Maclagan R.G.A.R., Tennant W.C., First-Principle Calculations on the Microscopic  $^{57}Fe$  Electric-Field-Gradient Tensor of Ferrous Chloride Tetrahydrate: A Prototypical Mössbauer Species, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 10655.
- 71 Sakurai T.A. Taketani A., Tomita T., Okubo S., Ohta H., Uwatoko Y., Development of high-pressure, high-field and multifrequency electron spin resonance system, *Rev. Sci. Instr.* 78 (2007) 65107.
- 72 Ohta H., Sakurai T., Private communication, 2014.
- 73 Verbist J.J., Hamilton W.C., Koetzle T.F. Lehmann M.S., Neutron Diffraction Study of Iron(II) Chloride Tetrahydrate,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3257.
- 74 Rudowicz C., Gnutek P., Modeling techniques for analysis and interpretation of electron magnetic resonance (EMR) data for transition ions at low symmetry sites in crystals - a primer for experimentalists, *Physica B* 404 (2009) 3582.
- 75 De Jonge W.J.M., Rensen J.G., Swüste C.H.W., Spence R.D. The relation of crystallographic and magnetic space groups, *Physica* 58 (1972) 554.
- 76 Uryu N., Antiferromagnetism of Ferrous Chloride Tetrahydrate  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , *Phys. Rev.* 136 (1964) A527.
- 77 Cavalli E., Cammi R., A computer program for the analysis of the distortions of the  $MX_6(Oh)$  and  $MX_4(Td)$  complexes in crystalline environments, *Comp. Chem.* 18 (1994) 405.

- 
- 78 Nedwed K., Gatterer K., Fritzer H.P., A software packet for group theoretical applications to molecular symmetry, *Comp. Chem.* 18 (1994) 371.
- 79 Rudowicz C., Gnutek P., Intrinsically incompatible crystal (ligand) field parameter sets for transition ions at orthorhombic and lower symmetry sites in crystals and their implications, *Physica B* 405 (2010) 113.
- 80 Springer Materials Database at <http://materials.springer.com/>; accessed on 5 May 2015
- 81 Cariati J., Masserano F., Martini M., Spinolo G., Raman Studies of  $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *J. Raman Spectroscopy* 20 (1989) 773.
- 82 Doglia S.M., Martini M., Spinolo G., Villa A.M., The NIR absorption spectrum of water in  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  single crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1237.
- 83 Schriempf J.T., Friedberg S.A., Comparative Analysis of Experimental and Theoretical Zero-Field Splitting and Zeeman Electronic Parameters for  $\text{Fe}^{2+}$  Ions in  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ , *Phys. Rev.* 136 (1964) A518; Errata, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 781.
- 84 Raquet C.A., Friedberg S.A., Heat Capacity of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  between 0.4 and 5.3 K, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4301.
- 85 McElearney J. N., Forstat H., Bailey P. T., Low-Temperature Adiabatic Studies of Spin-Flop States in Antiferromagnets, *Phys. Rev.* 181 (1969) 887.
- 86 Uryu N., Antiferromagnetism of Ferrous Chloride Tetrahydrate  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Phys. Rev.* 136 (1964) A527.
- 87 Diatto P., Martini M., Spinolo G., Far-infrared absorption spectra of Ni, Co and Fe dihalides hydrates, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 1469.
- 88 Kripal R., Yadav D., Gnutek P., Rudowicz C., Alternative zero-field splitting (ZFS) parameter sets and standardization for  $\text{Mn}^{2+}$  ions in various hosts exhibiting orthorhombic site symmetry, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 827 and references therein.

- 
- 89 Rudowicz C., The extended version of the computer package CST for conversions, standardization and transformations of the spin Hamiltonian and the crystal-field Hamiltonian, Jian Q., *Comp. Chem.* 26 (2002) 149-157.
- 90 Crouse P.L., Stander C.M., A conversion electron Mössbauer spectroscopic study of iron fluoride hydrate surface layers at low glancing angles, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 1145.
- 91 Crouse P.L., A conversion electron Mössbauer spectroscopic study of the reactions between hydrogen fluoride and iron oxide surface films in the presence and absence of oxygen and water vapour, *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 369.
- 92 Swanepoel S., The distorted trans-octahedral molecular geometry of iron(II) difluoride tetrahydrate, *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 935.
- 93 Swanepoel S., Heyns A.M., Bending modes of the water molecules and the M-O stretching modes in the series  $MF_2 \cdot 4H_2O$  (M = Fe, Co, Ni, Zn), *Spectrochimica Acta Part 47* (1991) 243.
- 94 Nozik A.J., Kaplan M., Mössbauer Resonance Studies of Ferrous Ions in Ice, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2960.
- 95 Montgomery H., Chastian R.V., Natt J.J., Witkowska A.M., Lingafelter E.C., The Crystal Structure of Tuttons's Salts. VI Vanadium (II), Iron (II) and Cobalt (II) ammonium sulfate hexahydrates, *Acta Cryst.* 22 (1967) 775.
- 96 Bull J.N., Robinson W.T., Tennant W.C., Ferrous ammonium sulphate hexahydrate Mössbauer revisited: a combined  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and X-ray single crystal study, *Hyperfine Interact.* 194 (2009) 347.
- 97 Ingalls R., Ôno K., Chandler L., Quadrupolar Hyperfine Anisotropy in  $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Its Comparison with the Magnetic Susceptibility, *Phys. Rev.* 172 (1968) 296.
- 98 Doerfler R., Unified interpretation of Mossbauer and other experiments on the ferrous ion in  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  with a ligand-field model, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 2533.

- 
- 99 Ingalls R., Electric-Field Gradient Tensor in Ferrous Compounds, *Phys. Rev.* 133 (1964) A787.
- 100 Gerloch M., Lewis J., Phillips G.G., Quested P.N., Magnetic properties of trigonally distorted octahedral iron(II) complexes, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1941.
- 101 Gregson A.K., Mitra S., On the sign of magnetic anisotropy and electronic structure of ferrous ammonium sulphate hexahydrate, *Chem. Phys. Lett.* 13(1972)313.
- 102 Merrithew P.B., Guerrero J.J., On the magnitude of  $\langle r^{-3} \rangle t_{2g}$  in the hexaaquoferrate (II) ion and the quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ , *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974)1017.
- 103 Gibb T.C., Polarized Mossbauer absorption studies on single crystals of ferrous ammonium sulphate, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 1001.
- 104 Gill J.C., Ivey P.A., The magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  at low temperatures, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974)1536.
- 105 Gill J.C., The magnetic and nuclear electric quadrupolar axes of ferrous ions in sites of distorted octahedral symmetry, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 2497.
- 106 Zimmermann R., Doerfler R., Electric field gradient and electronic ground state determination from  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra on single crystals of finite thickness, *Hyperfine Int.* 12 (1982) 79.
- 107 Svare I., Otnes K., Crystal field splittings and rapid direct relaxation of  $\text{Fe}^{2+}$  spin states from inelastic neutron scattering, *Physica B* 120 (1983) 159.
- 108 Doerfler R., Allan G.R., Davis B.W., Pidgeon C.R., Vass A., Low-energy electronic excitations of the ferrous ion in  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  by far-infrared radiation, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 3005.
- 109 Telsler J., J. van Slageren, Vongtragool S., Dressel M., Reiff W.M., Zvyagin S.A., Ozarowski A., Krzystek J., High-frequency/high-field EPR spectroscopy of the high-spin ferrous ion in hexaaqua complexes, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) S130.
- 110 Fraga S., et al., Technical Report TC 6807, University of Alberta, 1968.
- 111 Trees R.E., Spin-Spin Interaction, *Phys. Rev.* 82 (1951) 683.
- 112 Zając M., Rudowicz C., Ohta H., Sakurai T., Spectroscopic and magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}(3d^6; S=2)$  ions in  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Modeling zero-field splitting and

- 
- Zeeman electronic parameters by microscopic spin Hamiltonian approach, *J. Magn. Mag. Mat.* 449 (2018) 94-104.
- 113 Pełka R., Rudowicz C., Application of orthorhombic standardization in magnetic susceptibility studies of localized spin models with  $S = 1, 3/2, 2, 5/2$ , *Physica B* 497 (2016)14.
- 114 Rudowicz C., Tadyszak K., Single magnetic  $3d^N$  adatoms on surfaces - proper outlook on compatibility of orthorhombic zero-field splitting parameters and their relationships with magnetic anisotropy quantities, *Polyhedron*, 127 (2017) 126.
- 115 Mathe J., Schinkel C.J., Van Amstel W.A., Magnetic properties of the  $3d^4$  ions. Magnetic susceptibility and electron spectrum of the sodium bis (tartrato) bis-aquo-mangan (III) nonahydrate, *Chem. Phys. Lett.* 33 (1976) 528.
- 116 Baranowski J., Cukierda T., Jeżowska-Trzebiatowska B., Kozłowski H.J., Calculation of the exact axial EPR resonance fields for spin  $S = 2$  and their relation to the powder spectra, *Magn. Reson.* 33 (1979) 585.
- 117 Koto T., Sugisaki K., Sato K., Shiomi D., Toyota K., Itoh K., Wasserman E., Lahti P.M., Takui T., High-Spin Nitrene Fine-Structure ESR Spectroscopy in Frozen Rigid Glasses: Exact Analytical Expressions for the Canonical Peaks and A D-Tensor Gradient Method for Line Broadening, *Appl. Magn. Reson.* 37 (2010) 703.
- 118 Maurice R., De Graaf C., Guihéry N., Magnetostructural relations from a combined ab initio and ligand field analysis for the nonintuitive zero-field splitting in Mn(III) complexes, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 084307.
- 119 Kozanecki M., Rudowicz C., Conversions of the second-rank zero field splitting parameters measured assuming the fictitious spin  $S' = 1$  to those for the effective spin  $\bar{S} = 2$ , *Acta Physica Polonica A.* 132 (2017) 11-14.
- 120 Kozanecki M., Rudowicz C., Importance of the fourth-rank zero field splitting parameters relative to the second-rank ones for  $Fe^{2+}$  ( $S = 2$ ) at atoms on CuN/Cu(100) surface evidenced by their determination based on the DFT calculated spin energy levels, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 19837-19844 (2020).

- 
- 121 Gnutek P., Açıkgöz M., Rudowicz C., Superposition model analysis of the zero-field splitting parameters of  $\text{Fe}^{3+}$  doped in  $\text{TlInS}_2$  crystal - low symmetry aspects, *Opt. Mat.* 32 (2010) 1161.
- 122 Açıkgöz M., Gnutek P., Rudowicz C., The calculation of zero-field splitting parameters for  $\text{Fe}^{3+}$  ions doped in rutile  $\text{TiO}_2$  crystal by superposition model analysis, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2012) 83.
- 123 Gnutek P., Yang Z.Y., Rudowicz C., Modeling local structure using crystal field and spin Hamiltonian parameters: the tetragonal  $F e_k^{3+} - O_l^{2-}$  defect centre in  $\text{KTaO}_3$  crystal, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 455402.
- 124 Vermaas A., Groeneveld W.L., Reedijk J., Ligand-Field Calculations on Pseudo-Tetragonal High-Spin Fe(II) Compounds, *Z. Naturforsch.*32a (1977) 1393.
- 125 Oosterhuis W.T., Relative Orientations of the Electric Field Gradient and Susceptibility Tensors in Monoclinic Symmetry, *Phys. Rev. B*3 (1971) 546.
- 126 Newman D.J., Ng B., (eds.) *Crystal Field Handbook*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- 127 Karbowski M., Gnutek P., Rudowicz C., Energy levels and crystal field parameters for  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ ,  $\text{LiKYF}_5$ , and  $\text{K}_2\text{YF}_5$  single crystals, *Spectrochimica Acta Part A*87 (2012) 46.
- 128 Karbowski M., Cichos J., Rudowicz C., Optical spectra and energy levels analysis of the  $4f^N$ -ions doped into  $\text{Ba}_2\text{YCl}_7$ , *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 10574.
- 129 Rudowicz C., Gnutek P., Kimura S., Açıkgöz M., Yeung Y.Y., Modeling spectroscopic properties of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the Haldane gap system  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , *Appl. Mag. Res.* 44 (2013) 899.
- 130 Gnutek P., Açıkgöz M., Rudowicz C., Tools for magnetostructural correlations for the  $3d^8(^3A_2 \text{ state})$  ions at orthorhombic sites: comparative study with applications to  $\text{Ni}^{2+}$  ions in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  and  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ , *J. Magn. Mag. Mat.* 374 (2015) 484.
- 131 Neese F., Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 526.

- 
- 132 Duboc C., Collomb M-N., Neese F., Understanding the Zero-Field Splitting of Mononuclear Manganese(II) Complexes from Combined EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry, *Appl. Magn. Reson.* 37 (2010) 229.
- 133 Telser J., A Perspective on Applications of Ligand-Field Analysis: Inspiration from Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Coordination Complexes of Transition Metal Ions, *J. Braz. Soc.* 17 (2006) 1501.
- 134 Barra A.L., Gatteschi D., Sessoli R., Sorace L., High-field/high-frequency EPR studies of spin clusters with integer spin: the multi-frequency approach, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) S183.
- 135 Bennati M., Prisner T.F., New developments in high field electron paramagnetic resonance with applications in structural biology, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 411.
- 136 Andersson K.K., Schmid P.P., Katterle B., Strand K.R., Palmer A.E., Lee S.K., Solomon E.I., Graslund A., Barra A. L., Examples of high-frequency EPR studies in bioinorganic chemistry, *J. Biol. Inorg. Chem.* 8 (2003) 235.
- 137 Zajac M., Lipiński I.E., Rudowicz Cz., Magnetostructural correlations for Fe<sup>2+</sup> ions at orthorhombic sites in FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and FeF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O crystals modeled by microscopic spin Hamiltonian approach, *J. Magn. Mag. Mat.* 401 (2016) 1068-1077.
- 138 Van Slageren J. , in M. Drescher, G. Jeschke (eds), *EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry, Biology*, Springer, Berlin Heidelberg; *New Directions in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy on Molecular Nanomagnets*, *Topics in Current Chemistry*, 321 (2012) 199.
- 139 Brunel L.C., Van Tol J., Angerhofer A., Hill S., Krzystek J., Maniero A.L., Modern Developments and Prospects in Multi Frequency High Field EMR, *Biol. Magn. Reson.* 22 (2004) 465.
- 140 Bigi P., Hill Harman W., Lassalle-Kaiser B., Robles D. M., Stich T. A., Yano J., R. Britt D., and Chang C. J., A High-Spin Iron (IV)–Oxo Complex Supported by a Trigonal Nonheme Pyrrolide Platform, *J. Amer. Chem. Soc.* 134 (2012) 1536.
- 141 Weitzel H., Hirte J., Magnetic phase diagram of FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 5414.

- 
- 142 O. Leupold, D. L. Nagy & G. Ritter, Relaxation within the electronic ground state of the ferrous ion in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{K}_2(\text{SO}_4)_2$  single crystals at low temperatures, *Hyperfine Interactions* volume 93, pages 1553–1559 (1994)
- 143 Leupold O., Nagy D.L., Ritter G., Relaxation within the electronic ground state of the ferrous ion in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{K}_2(\text{SO}_4)_2$  single crystals at low temperatures, *Hyperfine Int.* 93 (1994) 1553.
- 144 Krzystek J., Zvyagin S.A., Ozarowski A., Trofimenko S., Telser J., High-frequency and -field electron paramagnetic resonance of vanadium (IV, III, and II) complexes, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 144