

„Wyznaczanie parametrów Hamiltonianu spinowego na podstawie
danych EMR dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} o spinie $S = 2$ w forsterycie i
związkach pokrewnych”
- streszczenie w języku polskim

mgr Michał Kozanecki

promotor pracy doktorskiej: prof. zw. dr hab. Czesław Rudowicz

Elektronowy Rezonans Magnetyczny (EMR, *ang. Electron Magnetic Resonance*) to skuteczna metoda, pozwalająca na badanie kryształów zawierających paramagnetyczne jony metali i innych układów, np. wolnych rodników. W związku z tym EMR ma szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, od fizyki, przez nauki materiałowe, po biochemię i medycynę. Najnowsze postępy w EMR wynikają ze wzrostu indukcji pola magnetycznego i maksymalnej częstotliwości fal wytwarzanych przez spektrometry EMR. Obecnie częstotliwości powyżej 100 GHz i indukcja magnetyczna o wartości 10 T nie są rzadkością. Pozwala to na badanie jonów z dużym rozszczepieniem zeropolowym, takich jak Cr^{2+} i Fe^{2+} . Choć postęp w technikach eksperymentalnych jest niezaprzeczalny, to interpretacja wyników jest często utrudniona przez stosowanie różnych modeli i konwencji w opisie teoretycznym. W szczególności, parametry hamiltonianu spinowego charakteryzujące badane układy nie zawsze wyznacza się w sposób, który gwarantowałby porównywalność danych podawanych w literaturze.

Celem tej rozprawy doktorskiej było wyznaczenie i porównanie parametrów rozszczepienia zeropolowego (ZFSP, *ang. zero field splitting parameters*) uzyskanych za pomocą EMR i innych technik, dla jonów Cr^{2+} i Fe^{2+} o spinie $S = 2$ w kompleksach o symetrii ortorombowej. W tym: dla jonów Cr^{2+} w deuterowanych solach Tuttona: heksahydracie siarczanu (VI) amonu i chromu

(II) - $(\text{ND}_4)_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ i heksahydracie siarczanu (VI) chromu (II) i rubidu-
 $\text{Rb}_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$, dla jonów Fe^{2+} w heksahydracie siarczanu (VI) amonu i żelaza (II)
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (FASH), w forsterycie Mg_2SiO_4 domieszkowanym Fe^{2+} oraz dla jonów
 Fe^{2+} na powierzchni $\text{CuN}/\text{Cu}(100)$.

Rozprawa oparta jest na serii czterech publikacji szczegółowo opisujących opracowane przez nas procedury wyznaczania ZFSP. Publikacje #1 i #2 dotyczą konwersji ZFSP wyznaczonych z użyciem fikcyjnego spinu $S' = 1$ dla $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Dla kilku możliwych schematów poziomów energii przeanalizowano odpowiednie równania i wyprowadzono ich rozwiązania algebraiczne. Pozwoliło to na konwersję ZFSP dopasowanych przy założeniu, że $S' = 1$, na takie, które zakładają spin efektywny $\tilde{S} = 2$, czyli używane powszechnie w literaturze. Stwierdziliśmy, że konwertowane ZFSP zależą od wybranego schematu poziomów energii i że poszczególne zestawy ZFSP wymagały standaryzacji, by zapewnić ich porównywalność. Na podstawie danych eksperymentalnych zidentyfikowano dwa najbardziej prawdopodobne schematy poziomów energii. Tak otrzymane zestawy ZFSP wykazywały dobrą zgodność z wartościami typowymi dla pokrewnych związków Fe^{2+} .

Publikacja #4 poświęcona była wyznaczaniu ZFSP czwartego rzędu na podstawie rozszczepienia spinowych poziomów energii przy zerowym polu. Chociaż często pomijane na rzecz ZFSP drugiego rzędu, ZFSP czwartego rzędu są istotne i należy je uwzględnić. W tym celu wyprowadzono odpowiednie równania, oparte na niezbędnych założeniach dotyczących ZFSP czwartego rzędu. Rozważano sześć różnych opcji, uzyskując odpowiednie wzory algebraiczne, które zastosowano do soli Tuttona z Fe^{2+} i Cr^{2+} , a także do $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (w ostatnim przypadku z wykorzystaniem danych ekstrapolowanych z wcześniejszych wyników). Wszystkie zestawy ZFSP wymagały standaryzacji. W Publikacji #4 stwierdziliśmy, że wybór jednej z sześciu opcji ma znaczący wpływ na otrzymywane ZFSP. Dla niektórych opcji uzyskano rozwiązania zespolone, które należy odrzucić jako niemające fizycznej interpretacji.

Wzory z Publikacji #4 i procedurę standaryzacji zastosowano do jonów Fe^{2+} na powierzchni $\text{CuN} / \text{Cu} (100)$ w Publikacji #3. Analiza tych wstępnych wyników doprowadziła do podobnych wniosków, jak w przypadku soli Tuttona i forsterytu. Zarys tych wyników został przedstawiony w Publikacji #3, natomiast pełne wyniki zostaną opublikowane w osobnym artykule.

Aby wybrać najbardziej odpowiednią opcję spośród rozważanych w Publikacjach #3 i #4, przeprowadzono dodatkową analizę, wykorzystując dane dla FASH. Dla tego związku w literaturze podano pełny zestaw ZFSP. Zbadano wpływ zaniedbania jednego lub więcej ZFSP czwartego rzędu na wartości poziomów energii i pól krytycznych. Ogólna istotność ZFSP czwartego rzędu została potwierdzona, przy czym parametr B_4^0 określono jako najważniejszy, a B_4^4 jako najmniej istotny.

Podsumowując, opracowano nowe metody obliczeniowe, umożliwiające konwersję, wyznaczanie i ocenę ważności ZFSP drugiego i czwartego rzędu dla jonów o spinie $S = 2$. Metody te mają zastosowanie do różnych układów, a ich zastosowanie do wybranych związków może dać wyniki lepiej charakteryzujące ich właściwości spektroskopowe i magnetyczne. Wyniki te mogą również w przyszłości pomóc w modelowaniu parametrów pola krystalicznego i ZFSP dla układów podobnych pod względem krystalograficznym.