

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk**

***Modelowanie i interpretacja właściwości spektroskopowych
i strukturalnych jonów przejściowych
o najniższej symetrii lokalnej w kryształach***

Paweł Gnutek

Rozprawa doktorska

wykonana w Instytucie Fizyki na Wydziale Inżynierii
Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego
Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

pod kierunkiem

prof. dr hab. Cz. Rudowicza

Szczecin 2010

Rozprawę doktorską dedykuję

Mojej ukochanej żonie Monice oraz Naszemu synkowi Borysowi.

PODZIĘKOWANIA

Pragnę serdecznie podziękować mojemu Promotorowi prof. dr hab. Cz. Rudowiczowi za stałą, wszechstronną pomoc i opiekę nad pracą, pouczające rozmowy i życzliwość w trakcie wykonywania pracy.

Pani dyrektor Instytutu Fizyki WiMiM ZUT prof. dr hab. I. Kruk za udzielenie mi stypendium doktoranckiego.

Wszystkim pracownikom Instytutu Fizyki WiMiM ZUT dziękuję za stworzenie miłej i życzliwej atmosfery.

Rozprawa doktorska była w końcowej fazie częściowo współfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego poprzez przyznanie grantu promotorskiego numer N N202 237537, który umożliwił finansowanie pracy naukowo-badawczej autora rozprawy w okresie od października 2009 roku do września 2010 roku.

Wykaz używanych skrótów

3DD	- trójwymiarowa diagonalizacja (ang. <i>3-dimensional diagonalization</i>)
CAS	- układ osi krystalograficznych (ang. <i>crystallographic axis system</i>)
CAS*	- zmodyfikowany układ osi krystalograficznych (ang. <i>modified crystallographic axis system</i>)
CF	- pole krystaliczne (ang. <i>crystal field</i>)
cf	- współczynnik bliskości (ang. <i>closeness factors</i>)
CFA/MSH	- analiza pola krystalicznego / mikroskopowy hamiltonian spinowy (ang. <i>crystal field analysis / microscopic spin Hamiltonian</i>)
ECM	- model ładunków wymiennych (ang. <i>exchange charge model</i>)
EMR	- elektronowy rezonans magnetyczny (ang. <i>electron magnetic resonance</i>)
EPR	- elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. <i>electron paramagnetic resonance</i>)
ES	- rozszerzone Stevens'a {operatory} (ang. <i>extended Stevens operators</i>)
ESO	- rozszerzone operatory Stevens'a (ang. <i>extended Stevens operators</i>)
LAS	- układ osi laboratoryjnych (ang. <i>laboratory axis system</i>)
MSH	- mikroskopowy hamiltonian spinowy (ang. <i>microscopic spin Hamiltonian</i>)
MCFT	- technika wielokrotnego skorelowanego dopasowania (ang. <i>multiple correlated fitting technique</i>)
nr	- iloraz długości (ang. <i>norms ratios</i>)
NS	- znormalizowane Stevens'a {operatory} (ang. <i>normalized Stevens operators</i>)
NSO	- znormalizowane operatory Stevens'a (ang. <i>normalized Stevens operators</i>)
PAM	- metoda wyznaczania osi pseudosymetrii (ang. <i>pseudosymmetry axes method</i>)
PAS	- układ osi głównych (ang. <i>principal axis system</i>)
SAAS	- układ zaadoptowanych osi symetrii (ang. <i>symmetry-adapted axis system</i>)
SPM	- model superpozycyjny (ang. <i>superposition model</i>)
STO	- sferyczne operatory tensorowe (ang. <i>spherical tensor operator</i>)

- TTO - tesseralne operatory tensorowe (ang. *tesseral tensor operator*)
- ZFS - rozszczepienie zero-polowe (ang. *zero-field splitting*)

Spis treści

Wstęp	8
1. Przegląd podstaw teoretycznych	15
1.1. Hamiltonian dla jonu swobodnego	15
1.2. Hamiltonian dla jonów przejściowych nl^N w CF	17
1.3. Hamiltonian spinowy	19
1.4. Rozróżnienie hamiltonianu CF i hamiltonianu ZFS	21
1.5. Transformacje hamiltonianu i inwariant rotacyjny	24
1.6. Idea standaryzacji parametrów hamiltonianu rombowego	25
1.7. Formy hamiltonianu oraz efekty niskiej symetrii	26
2. Metody modelowania i interpretacji parametrów CF lub ZFS oraz pakiety komputerowe	29
2.1. Własności transformacyjne hamiltonianu a wybór układu osi dla niskich symetrii	30
2.2. Diagonalizacja parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu	35
2.3. Metoda wyznaczania osi pseudosymetrii	40
2.4. Współczynniki bliskości i ilorazy norm	45
2.5. Model superpozycyjny	49
2.5.1. Podstawy teoretyczne	49
2.5.2. Rozwinięcie modelu superpozycyjnego	50
2.5.2.1. Wybór układu osi dla symetrii kubicznej oraz implikacje	51
2.5.2.2. Wybór układu osi w modelowaniu parametrów CF lub ZFS	54
2.5.2.3. Oszacowanie parametrów modelowych	56
3. Zastosowania opracowanych metod	58
3.1. Diagonalizacja parametrów CF na przykładzie $Cr^{4+}:Li_2MgSiO_4$ i $Nd^{3+}:\beta-BaB_2O_4$	58
3.2. Analiza danych EMR dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m-ZrO_2$	65
3.2.1. Struktura kryształu $m-ZrO_2$ i dane doświadczalne EMR	65
3.2.2. Diagonalizacja parametrów ZFS 2-go rzędu	67
3.2.3. Metoda osi pseudosymetrii dla parametrów ZFS 4-go rzędu	71

3.3. Analiza danych CF dla jonów Pr^{4+} w $PrBaO_3$	79
3.3.1 Parametry CF dla jonów Pr^{4+} w $BaPrO_3$ - dane literaturowe	79
3.3.2. Analiza parametrów CF dla jonów Pr^{4+} w $BaPrO_3$	82
3.4. Analiza SPM dla parametrów ZFS dla jonów Fe^{3+} w $TlBX_2$ – aspekty niskiej symetrii dla $Fe^{3+}:TlInS_2$	94
3.4.1. Struktura krystaliczna ferroelektryku $TlInS_2$	95
3.4.2. Analiza SPM	98
3.4.3. Porównanie teoretycznych przewidywań z doświadczalnymi parametrami ZFS oraz ich analiza	104
3.5 Pozostałe zastosowania	108
3.5.1. Badania dotyczące parametrów CF	108
3.5.2. Badania dotyczące parametrów ZFS	111
Podsumowanie	114
Spis literatury	120

Wstęp

Interpretacja widm, otrzymywanych metodami spektroskopii optycznej (ang. *optical spectroscopy*) i elektronowego rezonansu magnetycznego (ang. *electron magnetic resonance* [EMR]), w oparciu o modele teoretyczne jest obecnie niezbędnym etapem analizy danych spektroskopowych dla badanych materiałów. Dokładniejsze interpretacje pozwalają uzyskać większy i możliwie pełny zestaw informacji zawartych w obserwowanym widmie, potrzebnych w celu określenia przydatności badanego materiału. Właściwości spektroskopowe i magnetyczne takich materiałów są zdeterminowane głównie przez jony domieszkowe pierwiastków przejściowych, tj. metali przejściowych (powłoka $3d^N$) oraz pierwiastków ziem rzadkich (powłoka $4f^N$).

Domieszkowanie kryształu, czyli zastąpienie jonu gospodarza w komórce elementarnej kryształu jonem domieszki, powoduje zmianę właściwości strukturalnych, co wiąże się bezpośrednio ze zmianą właściwości spektroskopowych, np. po domieszkowaniu kryształ może zacząć wykazywać akcję laserową. Jon domieszki, różniący się wartościowością i promieniem, powoduje przemieszczenie (dystorsje) otaczających go ligandów, a i jego położenie zazwyczaj jest nieco inne od położenia jonu gospodarza, co powoduje w większości przypadków obniżenie, a w rzadkich przypadkach podwyższenie, lokalnej symetrii węzła. Empiryczne badania, tj. wytworzenie konkretnego kryształu z określoną domieszką, mającego określone właściwości, pochłanianie, mnóstwo czasu i znaczne środki materialne. Dlatego modelowanie tych właściwości spełnia bardzo użyteczną rolę w badaniach materiałowych.

Podstawy teoretyczne do tego rodzaju modelowania są bardzo solidnie ugruntowane. Teoria pola krystalicznego (ang. *crystal field* [CF]) [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] używana w spektroskopii optycznej, która obejmuje zarówno optyczną spektroskopię absorpcyjną, niesprężyste rozpraszanie neutronów i spektroskopię w podczerwieni, jak również teoria hamiltonianu spinowego [9, 10, 11, 12] używana w badaniach EMR, który obejmuje zarówno elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. *electron paramagnetic resonance* [EPR]) i elektronowy rezonans spinowy (ang. *electron spin resonance*), jak również inne spokrewnione techniki rezonansu magnetycznego oraz zbudowane na ich bazie modele są podstawowymi narzędziami. W ciągu minionych dekad zbadano eksperymentalnie spektroskopią optyczną i EMR olbrzymią ilość kryształów, o wszelkich możliwych symetriach węzła, domieszkowanych niemal każdą z możliwych domieszek.

Potencjalne zastosowania narzędzi modelowych są bardzo szerokie ze względu na ogromną ilość przeróżnych materiałów. Dotychczasowe procedury modelowania i ich

zastosowania do analizy wybranych układów potwierdzają ich użyteczność i równocześnie wskazują na konieczność bardziej systematycznych badań. Istniejące w literaturze modele mają zastosowanie zazwyczaj dla jakiejś konkretnej symetrii lokalnej węzła. Opracowanie procedur dla dowolnej symetrii oraz ich zastosowanie do systematycznej interpretacji danych eksperymentalnych, otrzymywanych dla nisko-symetrycznych układów technologicznie ważnych, jest nadal aktualnym i bardzo ważnym problemem badawczym.

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest opracowaniu teoretycznych metod modelowania oraz odpowiednich programów komputerowych umożliwiających interpretację wpływu efektów niskiej symetrii najbliższego otoczenia jonów przejściowych w kryształach na właściwości spektroskopowe (tj. parametry pola krystalicznego oraz parametry rozszczepienia zero-polowego), jak również powiązanie parametrów strukturalnych z parametrami mierzalnymi eksperymentalnie metodą spektroskopii optycznej i EMR w materiałach istotnych ze względu na swoje zastosowania technologiczne. Modelowanie takie ma w efekcie służyć dwóm celom aplikacyjnym: (i) umożliwienie przewidywania pożądanych właściwości odpowiednich dla zastosowań technologicznych danych materiałów oraz (ii) pomoc w interpretacji danych eksperymentalnych spektroskopii optycznej i EMR jonów przejściowych w materiałach ważnych technologicznie. Dla ułatwienia praktycznych zastosowań konieczne było opracowanie modułów komputerowych do wykonania obliczeń daną metodą.

Rozprawa doktorska została podzielona na trzy rozdziały. W Rozdziale 1 omówione zostały najważniejsze aspekty teoretyczne, tj. hamiltonian dla jonu swobodnego, hamiltonian dla jonów przejściowych nl^N w polu krystalicznym, hamiltonian spinowy, rozróżnienie hamiltonianu pola krystalicznego i hamiltonianu rozszczepienia zero-polowego, transformacje hamiltonianu i inwariant rotacyjny, idea standaryzacji parametrów hamiltonianu rombowego, formy hamiltonianu oraz efekty niskiej symetrii, niezbędne do rozważań w dalszej części rozprawy. Rozdział 2 obejmuje własny wkład w opracowaniu metod modelowania i interpretacji wpływu efektów niskiej symetrii najbliższego otoczenia jonów przejściowych w kryształach. Do modelowania zostało zastosowanych szereg istniejących metod, z których niektóre zostały znacznie rozszerzone:

- model superpozycyjny (ang. *superposition model* [SPM]) [7, 13, 14, 15, 16], który pozwala w sposób semiempiryczny przewidywać zarówno parametry CF, jak i parametry rozszczepienia zero-polowego (ang. *zero-field splitting* [ZFS]) w hamiltonianie spinowym,

- metoda wyznaczania osi pseudosymetrii (ang. *pseudosymmetry axes method* [PAM]) oparta na analizie parametrów CF (ZFS) 4-go [17] i/lub 6-go rzędu,
- metoda porównywania zbiorów danych przedstawianych jako ‘wektor’ w przestrzeni N -wymiarowej, umożliwiającą wyznaczenie: (a) współczynników bliskości (ang. *closeness factors*) [18, 19, 20], oraz (b) ilorazów długości (ang. *norms ratios*) tych wektorów.

Natomiast poniższa metoda została opracowana od podstaw:

- trójwymiarowa diagonalizacja (ang. *3-dimensional diagonalization* [3DD]) parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu za pomocą macierzy obrotów i kątów Euler’a dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej.

Warto zaznaczyć, że rozszerzenie istniejących metod oraz opracowanie metody 3DD są oryginalnym wkładem. W niektórych badaniach, stosując własną pogłębianą analizę danych strukturalnych, wykorzystany został również istniejący pakiet komputerowy CFA/MSH (ang. *crystal field analysis / microscopic spin Hamiltonian*) [21, 22, 23].

W Rozdziale 3 przedstawione są konkretne zastosowania wyżej wymienionych metod i programów komputerowych dla jonów przejściowych w kryształach. Badania te są całkowicie oryginalnym wkładem. Rozprawę doktorską zamyka Podsumowanie, które zawiera końcowe konkluzje.

Wyniki opisane w niniejszej rozprawie zostały przedstawione w następujących współautorskich publikacjach, do których odnoszę się w tekście używając numeracji rzymskiej:

- [I] C. Rudowicz, M.G. Brik, N.M. Avram, Y.Y. Yeung, P. Gnutek, “Crystal field analysis of the energy level structure of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 5221-5234.
- [II] M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram, C. Rudowicz, Y.Y. Yeung, P. Gnutek, “Ground and excited state absorption of Ni^{2+} ion in MgAl_2O_4 : crystal field analysis”, *J. Alloys Compd.* **432** (2007) 61-68.
- [III] C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Karbowiak, “Reanalysis of crystal field parameters for Nd^{3+} ions in $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ and $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ based on standardization idea, multiple correlated fitting technique, and datasets closeness”, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 125116, 11 stron.

- [IV] M. Karbowski, C. Rudowicz, P. Gnutek, A. Mech, "Crystal-Field Analysis of Ho^{3+} Ions in $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Alloys Compd.* **451** (2008) 111-115.
- [V] C. Rudowicz, P. Gnutek, "Extracting Structural Information from Low Symmetry Crystal Field Parameters: Pr^{4+} in BaPrO_3 ", *J. Alloys Compd.* **451** (2008) 694-696.
- [VI] C. Rudowicz, P. Gnutek, "Comprehensive Analysis of Crystal Field Parameter Datasets for Transition Ions at Low Symmetry Sites and Extracting Structural Information - Application to Pr^{4+} in BaPrO_3 ", *J. Alloys Compd.* **456** (2008) 16-26.
- [VII] C. Rudowicz, P. Gnutek, "Low symmetry aspects inherent in electron magnetic resonance (EMR) data for transition ions at triclinic and monoclinic symmetry sites: EMR of Fe^{3+} and Gd^{3+} in monoclinic zirconia revisited", *Physica B* **403** (2008) 2349-2366.
- [VIII] P. Gnutek, C. Rudowicz, "Diagonalization of second-rank crystal field terms for $3d^N$ and $4f^N$ ions at triclinic or monoclinic symmetry sites - case study: Cr^{4+} in $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ and Nd^{3+} in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ", *Opt. Mater.* **31** (2008) 391-400.
- [IX] C. Rudowicz, P. Gnutek, P. Budzyński, "Low symmetry aspects inherent in EMR studies of orthorhombic to monoclinic structural phase transition in hexagonal form of barium titanate BaTiO_3 doped by Fe^{3+} ions", *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 295219, 13 stron.
- [X] C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Lewandowska, M. Orłowski, "Alternative crystal (ligand) field parameters for rare-earth ions obtained from various techniques: I. Reanalysis of Mössbauer spectroscopy studies of Tm^{3+} ions in $\text{TmBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high T_c superconductors", *J. Alloys Compd.* **467** (2009) 98-105.
- [XI] C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Lewandowska, "Alternative crystal-field parameters for rare-earth ions obtained from various techniques: II. Reanalysis of spectroscopic data for Eu^{3+} and Er^{3+} ions in RE_2BaXO_5 ($X = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) high temperature superconductors and related systems", *J. Alloys Compd.* **467** (2009) 106-111.
- [XII] C. Rudowicz, P. Gnutek, "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", *Phys. B* **404** (2009) 3582-3593.
- [XIII] Stefaniuk, C. Rudowicz, P. Gnutek, A. Suchocki, "EPR study of Cr^{3+} and Fe^{3+} impurity ions in nominally pure and Co^{2+} -doped YAlO_3 single crystals", *Appl. Magn. Res.* **36** (2009) 371-380.

- [XIV] P. Gnutek, C. Rudowicz, “Extracting structural information from low symmetry crystal field parameters - case study: Er^{3+} and Nd^{3+} ions in YAlO_3 ”, *J. Rare Earths* **27** (2009) 619-623.
- [XV] C. Rudowicz, P. Gnutek, M. G. Brik, “Low symmetry aspects in spectroscopic and magnetic susceptibility studies of $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ in TbAlO_3 ”, *J. Rare Earths* **27** (2009) 627-632.
- [XVI] R. Kripal, D. Yadav, P. Gnutek, C. Rudowicz, „Alternative zero-field splitting (ZFS) parameter sets and standardization for Mn^{2+} ions in various hosts exhibiting orthorhombic site symmetry”, *J. Phys. Chem. Solids* **70** (2009) 827-833.
- [XVII] P. Gnutek, Z. Y. Yang, C. Rudowicz, “Modeling local structure using crystal field and spin Hamiltonian parameters: the tetragonal $\text{Fe}_\text{K}^{3+}-\text{O}_\text{I}^{2-}$ defect center in KTaO_3 crystal”, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 455402, 11 stron.
- [XVIII] C. Rudowicz, P. Gnutek “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) 113-132.
- [XIX] M. Karbowski, P. Gnutek, C. Rudowicz, “Reanalysis of energy levels and crystal field parameters for Er^{3+} and Tm^{3+} ions at C_2 symmetry sites in hexahydrated trichloride crystals – intricate aspects of multiple solutions for monoclinic symmetry”, *Physica B* **405** (2010) 1927-1940.
- [XX] C. Rudowicz, M. Lewandowska, P. Gnutek, “Alternative crystal-field parameters for rare-earth ions obtained from various techniques: III. Low symmetry aspects inherent in monoclinic parameters obtained by Mössbauer spectroscopy for Tm^{3+} ions in Tm_2BaXO_5 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$)”, *J. Alloys Compd.* **497** (2010) 32-37.
- [XXI] C. Rudowicz, P. Gnutek, “Comparative analysis of crystal-field parameters for rare-earth ions at monoclinic sites in $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ crystals: I. Tm^{3+} in $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, and Ho^{3+} and Er^{3+} ions in $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 045501, 11 stron.
- [XXII] P. Gnutek, M. Açıkgöz, C. Rudowicz, “Superposition model analysis of the zero-field splitting parameters of Fe^{3+} doped in TlInS_2 crystal - low symmetry aspects”, *Opt. Mater.* **32** (2010) 1161-1169.

- [XXIII] M. Açıkgöz, P. Gnutek, C. Rudowicz, “Modeling local distortions around Fe^{3+} ions doped into TlGaS_2 crystal using superposition model analysis of the zero-field splitting parameters”, *Solid State Commun.* **150** (2010) 1077-1081.
- [XXIV] M. Açıkgöz, P. Gnutek, C. Rudowicz, “Theoretical interpretation of the zero-field splitting parameters for Fe^{3+} ions in wide-band gap semiconductor TlGaSe_2 single crystal”, *Solid State Commun.* **150** (2010) 1610-1613.

Lista konferencji, na których zaprezentowano wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej:

1. Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, 24-27 August 2006, Novosibirsk, Russia:
 - C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Comprehensive approach to EMR data for transition ions at triclinic and monoclinic symmetry sites - analysis of the low symmetry effects and extracting structural information*”, [Invited Lecture - abstract p. L22].
2. 6th International Conference on f-elements, 4-9 September 2006, Wrocław, Poland:
 - M. Karbowiak, C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Crystal-Field Analysis of Ln^{3+} Ions In Hexahydrated Trichloride Salts*”, [Poster].
 - C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Extracting Structural Information From CFP Datasets For Transition Ions At Low Symmetry Sites*”, [Oral presentation].
3. Proceedings of the Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS 2007, Będlewo, 22-25 April 2007:
 - P. Gnutek, C. Rudowicz, “*Low symmetry effects inherent in electron magnetic resonance (EMR) data for transition ions at triclinic and monoclinic symmetry sites – $\text{CsSrCl}_3:\text{Gd}^{3+}$ and $\text{BaBr}_2:\text{Eu}^{3+}$* ”, [Poster - abstract p. P-20].
 - C. Rudowicz, Z.Y. Yang, P. Gnutek, P. Budzyński, “*Modeling local structure and spin Hamiltonian parameters for the tetragonal $\text{Fe}_K^{3+} - \text{O}_I^{2-}$ defect centre in KTaO_3 crystal*”, [Poster - abstract p. P-44].
4. Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES 2008, 13-18 July 2008, Cairns, Australia:
 - C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Methodology for analysis and modeling of EMR data for transition ions at low symmetry sites in crystals*”, [Invited presentation].

- C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Analysis and modeling of zero-field splitting parameters for Gd^{3+} ions at triclinic sites in $CsSrCl_3$* ”, [Poster presentation].
 - Stefaniuk, C. Rudowicz, P. Gnutek, A. Suchocki, “*EPR study of Cr^{3+} and Fe^{3+} impurity ions in nominally pure and Co^{2+} -doped $YAlO_3$ single crystals*”, [Poster presentation].
5. The First International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 21-26 September 2008, Karpacz, Poland:
- C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Extracting structural information from low symmetry crystal field parameters - case study: Er^{3+} and Nd^{3+} ions in $YAlO_3$* ”, [Oral presentation].
 - C. Rudowicz, P. Gnutek, M. G. Brik, “*Low symmetry aspects in spectroscopic and magnetic susceptibility studies of Tb^{3+} ($4f^8$) in $TbAlO_3$* ”, [Poster presentation].
6. I Forum EMR-PL, 19-21 May 2010, Rzeszów, Poland:
- C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Modeling in EMR spectroscopy - low symmetry aspects*”, [Plenary presentation].
 - P. Gnutek, M. Açıkgöz, C. Rudowicz, “*Superposition model analysis of the zero-field splitting parameters of Fe^{3+} : $TlBX_2$ crystals – insight into local distortions and low symmetry aspects*”, [Poster presentation].
7. Excited States of Transition Elements, ESTE 2010, combined with the Workshop on Luminescence, 4-9 September 2010, Wrocław & Piechowice, Poland:
- C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Karbowiak, “*Forms of Crystal Field Hamiltonians - A Critical Review*”, [Oral presentation].
 - C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Karbowiak, “*Crystal-Field Parameters for Rare-Earth Ions at Monoclinic Sites in $AB(WO_4)_2$ Crystals Revisited – Part II*”, [Poster presentation].
 - M. Karbowiak, C. Rudowicz, P. Gnutek, “*Energy levels analysis for Nd^{3+} and Pr^{3+} ions at low symmetry C_1 sites in rare earth tellurates*”, [Poster presentation].

1. Przegląd podstaw teoretycznych

1.1. Hamiltonian dla jonu swobodnego

Do opisu jonu swobodnego, również jonów przejściowych nl^N , stosuje się na ogół tzw. przybliżenie pola centralnego, które przyjmuje, że wzajemne oddziaływania między elektronami z niewypełnionych powłok i elektronami z wypełnionych powłok, jak również jądrem może skutecznie zostać opisane przez potencjał centralny. Hamiltonian charakteryzujący poziomy energetyczny dla jonu swobodnego może zostać zapisany jako [1-12]:

$$H = H_k + H_{es} + H_{en} + H_{so} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot s_i, \quad (1.1.1)$$

gdzie: H_k opisuje energię kinetyczną N elektronów w niewypełnionych powłokach nl^N , H_{es} opisuje oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami nl^N oraz jądrem, H_{en} opisuje oddziaływanie elektrostatyczne między N elektronami w niewypełnionych powłokach nl^N , H_{so} opisuje sprzężenie spin-orbita.

H_k i H_{es} są sferycznie symetryczne i komutują ze wszystkimi elementami grupy $SO(3)$, która opisuje wszystkie obroty w przestrzeni 3D. Stąd ich funkcje falowe transformują się tak samo jak podstawowe funkcje reprezentacji nieredukowalnych grupy $SO(3)$. H_{en} i H_{so} mogą zostać potraktowane jako zaburzenie w stosunku do hamiltonianu $H_k + H_{es}$. Funkcja falowa Ψ hamiltonianu $H_k + H_{es}$ wyznacza podstawowy poziom energetyczny, tzw. konfigurację elektronową nl^N , na ogół odległą o kilka elektronowoltów od wyższych konfiguracji. O rozszczepieniu poziomów wewnątrz danej konfiguracji decydują człony H_{en} i H_{so} . W przypadku pierwiastków lekkich zachodzi: $H_{en} \gg H_{so}$ (tzw. sprzężenie Russel-Saunders'a), dlatego wprowadza się liczby kwantowe: orbitalną L – pochodzącą od całkowitego orbitalnego momentu pędu $\left(\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i\right)$ oraz spinową S – pochodzącą od całkowitego spinowego momentu pędu $\left(\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i\right)$, które są odpowiednikami liczb l i s w atomie wodoru. Poszczególne poziomy energetyczne w danej konfiguracji nl^N (tzw. termy

atomowe) są jednoznacznie wyznaczone przez podanie wartości L i S . Oznacza się je symbolem $^{2S+1}L_J$, gdzie J jest liczbą kwantową pochodzącą od całkowitego momentu pędu: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Liczbę $2S+1$ nazywa się spinową krotnością termu. Termy $S=0$ nazywamy singletami, $S=1/2$ – dubletami, $S=1$ – trypletami itd. Warto zauważyć, że powłoki zamknięte nie dają żadnego wkładu do całkowitego momentu pędu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, ponieważ wartości L i S dla powłok zamkniętych wynoszą zero.

Oddziaływanie spin-orbita H_{SO} zaburza termy atomowe rozszczepiając poziomy o różnych J . O kolejności termów atomowych wewnątrz danej konfiguracji, a następnie poziomów wewnątrz termu decydują trzy reguły Hund’a otrzymane na drodze empirycznej:

- 1) Najniższą energię wewnątrz konfiguracji ma term o najwyższej krotności $(2S+1)$.
- 2) Spośród termów atomowych o tej samej krotności najniższą energię ma term o najwyższej wartości L .
- 3) W przypadku atomów z powłokami zapełnionymi mniej niż w połowie, w obrębie termu najniższą energię ma poziom o najmniejszej wartości J (tzw. multiplet normalny). Z kolei w przypadku powłok zapełnionych więcej niż w połowie, najniższą energię ma poziom o najwyższej wartości J (tzw. multiplet odwrócony).

Reguły te nie są regułami bezwzględnie obowiązującymi, istnieje od nich wiele wyjątków, między innymi wskutek tzw. oddziaływania konfiguracyjnego.

W przypadku atomów cięższych zachodzi: $H_{SO} \gg H_{en}$, w związku z tym każdy elektron charakteryzuje liczba kwantowa j_i ($\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$), jest to tzw. sprzężenie jj . Otrzymane bez uwzględnienia H_{en} poziomy energetyczne określane symbolami $(j_1, j_2, j_3, \dots)_J$, gdzie $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$, są zdegenerowane ze względu na liczbę J . Dopiero oddziaływanie H_{en} rozszczepia poziomy o różnych J . W efekcie otrzymuje się jednoznaczne przyporządkowanie stanów $^{2S+1}L_J$ i $(j_1, j_2, \dots)_J$, co pozwala na stosowanie pierwszego rodzaju oznaczeń w całym zakresie zmienności H_{SO} i H_{en} (przy czym należy zdawać sobie sprawę, że przy sprzężeniu jj liczby kwantowe L i S nie mają fizycznego znaczenia). Obowiązujące reguły wyboru dla przejść elektrycznych dipolowych to: $\Delta J = 0, \pm 1$ (przy czym przejście $J=0 \rightarrow J=0$ jest wzbronione), $\Delta M = 0, \pm 1$ (przy czym znów $M=0 \rightarrow M=0$ jest wzbronione) dla $\Delta L = 0, \Delta S = 0$ (zakaz przejść interkombinacyjnych) oraz $\Delta L = 0, \pm 1$ (przy czym przejście $L=0 \rightarrow L=0$ jest wzbronione). Dwie ostatnie reguły obowiązują tylko w przypadku

sprężenia Russel-Saunders’a. Pole krystaliczne omówione w następnym rozdziale znosi częściowo albo w pełni degenerację stanów J .

1.2. Hamiltonian dla jonów przejściowych nl^N w CF

Pełny hamiltonian, który opisuje różne fizyczne oddziaływania dla danego systemu kwantowego zawiera współrzędne przestrzenne i spinowe. Dla jonów przejściowych nl^N (np. z grupy żelaza $3d^N$) w kryształach pełny hamiltonian fizyczny składa się z członów wymienionych w Rów. (1.1.1) oraz z hamiltonianu H_{CF} opisującego CF, tj. wpływ pola elektrycznego wywołanego przez otaczające ligandy. Dodatkowo uwzględnia się też: hamiltonian H_{SS} opisujący elektronowe sprzężenie spin-spin oraz hamiltonian Zeeman’a H_{Ze} opisujący oddziaływanie elektronów nl^N z zewnętrznym polem magnetycznym [1-12]:

$$H = H_k + H_{es} + H_{en} + H_{CF} + H_{SO} + H_{SS} + H_{Ze}. \quad (1.2.1)$$

Hamiltonian pola krystalicznego H_{CF} parametryzuje efekty pola elektrycznego, wywołanego przez otaczające ligandy, działającego na paramagnetyczny jon centralny [1-15]. Dla dowolnej symetrii otoczenia jonu, H_{CF} może zostać wyrażony za pomocą operatorów tensorowych należących do jednej z dwóch klas, mianowicie: (i) tesseralnych operatorów tensorowych (ang. *tesseral tensor operator* [TTO]) lub (ii) sferycznych operatorów tensorowych (ang. *spherical tensor operator* [STO]). Ogólne różnice pomiędzy operatorami z klasy TTO i STO są dyskutowane w Rozdziale 1.4. Ogólna forma H_{CF} wyrażona za pomocą dowolnych operatorów ma postać:

$$H_{CF} = \sum_{k,q} A_{k,q} \chi_{k,q}, \quad (1.2.2)$$

gdzie: $A_{k,q}$ – ogólna postać parametrów CF, $\chi_{k,q}$ – ogólna postać operatorów, k – rząd i q – składowa.

W teorii pola krystalicznego najobszerniej stosowane są dwa rodzaje operatorów, mianowicie: (i) rozszerzone operatory Stevens’a (ang. *extended Stevens* [ES] *operators* [ESO]) [24, 25, 26] należące do klasy TTO oraz (ii) operatory Wybourne’a [1, 26] należące do klasy STO. Ogólna forma H_{CF} działającego w ramach danego multipletu $L(d^N)$ albo $J(f^N)$, wyrażonego za pomocą operatorów ES [24-26], dana jest przez:

$$H_{CF} = \sum_{k,q} \theta_k A_k^q \langle r^k \rangle O_k^q = \sum_{k,q} \theta_k C_k^q O_k^q = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q, \quad (1.2.3)$$

gdzie: A_k^q , C_k^q , B_k^q – parametry CF w notacji ESO, θ_k – współczynniki Stevens’a: α , β , γ , odpowiednio dla $k = 2, 4, 6$, $\langle r^k \rangle$ – średnie wartości parametru radialnego, O_k^q – rozszerzone operatory Stevens’a zależne od operatorów $\mathbf{J}(\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z)$ dla jonów f^N , lub od $\mathbf{L}(\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z)$ dla jonów d^N , k – rząd i q – składowa. Ogólna forma H_{CF} działającego w ramach pełnej konfiguracji nl^N , wyrażonego za pomocą operatorów Wybourne’a [1, 26], dana jest przez:

$$H_{CF} = \sum_{k,q} B_{k,q} C_q^{(k)}, \quad (1.2.4)$$

gdzie: $B_{k,q}$ – parametry CF w notacji Wybourne’a, $C_q^{(k)}$ – operatory Wybourne’a. W ogólności, parametry CF w notacji Wybourne’a $B_{k,q}$ z $q \neq 0$ zdefiniowane w Rów. (1.2.4) mogą być zespolone [1, 26], podczas gdy parametry CF w notacji ESO A_k^q (C_k^q , B_k^q) zdefiniowane w Rów. (1.2.3) są zawsze rzeczywiste [24-26]. Relacje pomiędzy parametrami CF w notacji ESO A_k^q , a parametrami CF w notacji Wybourne’a $B_{k,q}$ dla $q \geq 0$ podane zostały m.in. w pracach [7, 26].

Rów. (1.2.4) reprezentuje tzw. formę kompaktową H_{CF} [26], podczas gdy tzw. forma rozszerzona H_{CF} [27], tzn. używająca jawnie pary operatorów tensorowych z $\pm q$, jest zapisana następująco:

$$H_{CF} = \sum_k \left[B_{k,0} C_0^{(k)} + \sum_{q=1}^k \left\{ \text{Re } B_{k,q} [C_q^{(k)} + (-1)^q C_{-q}^{(k)}] + i \text{Im } B_{k,q} [C_q^{(k)} - (-1)^q C_{-q}^{(k)}] \right\} \right]. \quad (1.2.5)$$

Parametry CF w Rów. od (1.2.3) do (1.2.5) „mierzą siłę oddziaływania pomiędzy elektronami na niewypełnionych powłokach danego jonu paramagnetycznego i otaczającym go środowiskiem krystalicznym” [15]. Dlatego parametry CF odgrywają ważną rolę w badaniach pola krystalicznego i spektroskopii optycznej.

Teoria grup określa dopuszczalną liczbę niezerowych parametrów CF w Rów. od (1.2.3) do (1.2.5) dla danej konfiguracji (rząd k) i grupy punktowej, tj. lokalnej symetrii otoczenia jonu (w przypadku notacji operatorów należących do klasy TTO, jak np. w Rów. (1.2.3), składowa q : $-k \leq q \leq +k$). Dla konfiguracji d^N niezerowe parametry CF są dla rzędu $k = 2$ i 4 , natomiast dla konfiguracji f^N są dla rzędu $k = 2, 4$ i 6 . Jest to słuszne dla centro-symetrycznych grup punktowych. W przypadku nie centro-symetrycznych grup

punktowych (brak środka inwersji) istnieją również parametry CF z nieparzystym rzędem k , jednak są one kłopotliwe w użyciu praktycznym i zazwyczaj są pomijane. Dla danego rzędu k , dopuszczalna liczba niezerowych parametrów CF dla danej lokalnej symetrii otoczenia jonu wzrasta wraz z obniżaniem symetrii [2-7, 28, 29, 30]. Konkretnie formy hamiltonianu H_{CF} dla różnych przypadków lokalnej symetrii otoczenia jonu są podane przykładowo w notacji ESO w Rozdziale 1.7.

1.3. Hamiltonian spinowy

Wyprowadzenie hamiltonianu spinowego różni się w zależności od rozważanych jonów. Przykładowo omówię przypadek jonów metali przejściowych z grupy żelaza $3d^N$ w kryształach [31, 32, 33, 34]. W ramach danego multipletu ^{2S+1}L dla jonu $3d^N$ człony H_{SO} , H_{SS} i H_{Ze} w hamiltonianie fizycznym, Rów. (1.2.1), mogą zostać zapisane w prostszej postaci [9, 10, 35]:

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \\ H_{SS} &= -\rho \left[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1) \right], \\ H_{Ze} &= \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

gdzie: μ_B – magneton Bohra, g_e – czynnik spektroskopowy g dla swobodnego elektronu, λ – stała sprzężenia spin-orbita oraz ρ – stała sprzężenia spin-spin.

Kompletna diagonalizacja pełnego hamiltonianu, Rów. (1.2.1), w całej bazie stanów $3d^N$ była bardzo trudna w wczesnych latach rozwoju teorii, tj. przed powszechnym użyciem komputerów, gdyż pełny hamiltonian zawiera zmienne orbitalne i spinowe. Dlatego dla najniższego (tj. podstawowego) orbitalnego singletu jonu $3d^N$ zastosowano metodę rachunku zaburzeń [31] przyjmując jako hamiltonian zerowego rzędu: $H_0 = H_k + H_{es} + H_{en} + H_{CF}$, zob. Rów. (1.2.1), natomiast pozostałe wyrazy w Rów. (1.2.1) są traktowane jako zaburzenie: $V = H_{SO} + H_{SS} + H_{Ze}$. Obliczenia zaburzenia do drugiego rzędu względem, np. H_{SO} , wymagają obliczenia iloczynu dwóch elementów macierzowych, mianowicie: $\langle \alpha | H_{SO} | \beta \rangle \langle \beta | H_{SO} | \alpha \rangle$, gdzie funkcje własne $|\alpha\rangle \equiv \{|\Gamma_\alpha\rangle | S, M_S \rangle\}$ i $|\beta\rangle \equiv \{|\Gamma_\beta\rangle | S, M_S \rangle\}$ przedstawiają odpowiednio podstawowy orbitalny singlet i stan wzbudzony dla jonów $3d^N$. Aby rozdzielić zmienne orbitalne i spinowe, hamiltonian $H_{SO} \sim \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ w pierwszym elemencie

macierzowym jest zastąpiony przez ekwiwalentną formę, tzn. $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$, a następnie operator orbitalny $\mathbf{L}$ jest wyeliminowany poprzez całkowanie po wszystkich orbitalnych częściach funkcji własnych $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$. Taka procedura [31] umożliwia wyprowadzenie tzw. hamiltonianu **efektywnego**, który działa tylko w ramach stanów spinowych podstawowego orbitalnego singletu $\{\tilde{S}, \tilde{M}_S\}$:

$$\tilde{H}_S = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \equiv \tilde{H}_{Ze} + \tilde{H}_{ZFS}. \quad (1.3.2)$$

W Rów. (1.3.2), oraz poniżej oznaczamy wielkości efektywne górnym „wężykiem” ($\sim$).

Ponieważ hamiltonian w Rów. (1.3.2) zawiera tylko operatory spinowe, nazywany jest hamiltonianem **spinowym**. Pierwszy człon w Rów. (1.3.2) opisuje **efektywny** hamiltonian Zeeman’a, tj. oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym tylko w ramach stanów spinowych $\{\tilde{S}, \tilde{M}_S\}$. Natomiast drugi człon w Rów. (1.3.2) opisuje rozszczepienie podstawowego orbitalnego singletu bez zewnętrznego pola magnetycznego; stąd nazwa: rozszczepienie zero-polowe (ZFS). Odpowiednio, składowe tensora $\mathbf{D}$ określają parametry ZFS. Człon $\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$ reprezentuje tzw. **konwencjonalną** formę $\tilde{H}_{ZFS}$, w odróżnieniu od form tensorowych omówionych poniżej. Człon drugiego rzędu ($k=2$) $\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$ jest wystarczający dla układów ze spinem $1 \leq \tilde{S} \leq 3/2$, natomiast dla wyższych spinów należy rozważyć również człony ZFS wyższych rzędów: $k=4$ i 6 (zob. Rozdział 1.4).

Stosując metodę rachunku zaburzeń [9, 10, 35], składowe tensorów $\mathbf{D}$ i $\mathbf{g}$ w Rów. (1.3.2) mogą być otrzymane w postaci:

$$D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij}, \quad g_{ij} = g_e (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}), \quad (1.3.3)$$

gdzie: tensor $\Lambda_{ij} \equiv \sum_{\alpha \neq \beta} (\langle \alpha | L_i | \beta \rangle \langle \beta | L_j | \alpha \rangle) / [E(\Gamma_\beta) - E(\Gamma_\alpha)]$, $i, j = x, y, z$, zaś $E(\Gamma_\alpha)$ i

$E(\Gamma_\beta)$ oznaczają odpowiednio energię podstawowego i wzbudzonego poziomu orbitalnego.

Wyprowadzenie relacji takich, jak w Rów. (1.3.3) stanowi przedmiot tzw. teorii mikroskopowego hamiltonianu spinowego (ang. *microscopic spin Hamiltonian* [MSH]), zob.

[26, 36]. Ślad tensora $\mathbf{D}$ w Rów. (1.3.2) równy jest zero, tj. $\sum_{i=j} D_{ij} = 0$. Dla symetrii

rombowej człon $\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$ w Rów. (1.3.2), w tzw. układzie zaadoptowanych osi symetrii (ang. *symmetry-adapted axis system* [SAAS]) [20] (zob. też [VI, VII, VIII]), można zapisać jako [9, 10]:

$$\tilde{H}_{ZFS} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 + S_y^2). \quad (1.3.4)$$

Hamiltonian w Rów. (1.3.4) jest najczęściej używaną postacią $\tilde{H}_{ZFS}$. W przypadku niższych symetrii niż rombowa postać w Rów. (1.3.4) może być używana po transformacji do tzw. układu osi głównych (ang. *principal axis system* [PAS]) tensora $\mathbf{D}$ [10-12]. Konkretnie formy $\tilde{H}_{ZFS}$ dla różnych przypadków lokalnej symetrii otoczenia jonu są podane przykładowo dla notacji ESO w Rozdziale 1.7.

Zauważmy, że hamiltonian **fizyczny**, Rów. (1.2.1), działa w bazie stanów $|\gamma\rangle \equiv \{|\Gamma_\gamma\rangle | S, M_S \rangle\}$, $\gamma = \alpha$ albo β , i zawiera zarówno operator orbitalny jak i rzeczywisty całkowity elektroniczny operator spinowy, podczas gdy **efektywny** hamiltonian spinowy, Rów. (1.3.2), działa tylko w jego własnej bazie z $(2\tilde{S} + 1)$ stanów spinowych $|\tilde{S}, \tilde{M}_S\rangle$ i zawiera tylko efektywny operator spinowy $\tilde{S}$. Chociaż baza stanów dla jonów ziem rzadkich $4f^N$ różni się od tej dla jonów grupy żelaza $3d^N$, efektywny hamiltonian spinowy, Rów. (1.3.2), który zastępuje hamiltonian fizyczny, Rów. (1.2.1), może zostać zapisany w tej samej formie dla obu grup jonów przejściowych dla stanu podstawowego orbitalnego singletu dobrze rozdzielonego od stanów wzbudzonych. Zauważmy również, że efektywny spin $\tilde{S}$ w Rów. (1.3.2) nie powinien być mylony z rzeczywistym elektronicznym spinem S w Rów. (1.3.1), pomimo ich podobnych wartości dla pewnych przypadków. Takie przypadki obejmują dwa systemy: (i) jony w stanie S z orbitalnym momentem pędu $\mathbf{L} = 0$ w multiplemie podstawowym oraz (ii) jony d^N z orbitalnym singletem jako stanem podstawowym w kryształach. Dla jonów przejściowych z orbitalnie niezdegenerowanymi stanami podstawowymi spinowa liczba kwantowa $\tilde{S}$ ma tę samą wartość co S , co sprawia, że operator spinu efektywnego $\tilde{S}$ w Rów. (1.3.2) często jest zastępowany przez operator rzeczywistego elektronicznego spinu S w Rów. (1.3.1). Należy jednak pamiętać, że fizyczna natura operatorów $\tilde{S}$ i S jest odmienna.

1.4. Rozróżnienie hamiltonianu CF i hamiltonianu ZFS

Dla układów ze spinem $\tilde{S} \geq 2$, oprócz członu ZFS 2-go rzędu w Rów. (1.3.2), wymagane są człony ZFS wyższych rzędów, tj. 4-go rzędu dla spinu $2 \leq \tilde{S} \leq 5/2$, oraz 4-go i

6-go rzędu dla spinu $3 \leq \tilde{S} \leq 7/2$. Dla opisu tych członów, hamiltonian ZFS, jak w Rów. (1.3.2), wyraża się za pomocą operatorów tensorowych [11, 24, 26]. Używając operatorów ES O_k^q [24] hamiltonian $\tilde{H}_{ZFS}$ można zapisać w ogólnej postaci jako [26, 36]:

$$\tilde{H}_{ZFS} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q = \sum_{k,q} f_k b_k^q O_k^q, \quad (1.4.1)$$

gdzie: B_k^q i b_k^q – parametry ZFS w notacji ESO, f_k – współczynniki skalujące między parametrami B_k^q i b_k^q ($f_2 = 1/3$, $f_4 = 1/60$ i $f_6 = 1/1260$). Natomiast w notacji znormalizowanych operatorów Stevens’a (ang. *normalized Stevens* [NS] *operators* [NSO]) $O_k'^q$ [17, 26, 37] jako:

$$\tilde{H}_{ZFS} = \sum_{k,q} B_k'^q O_k'^q. \quad (1.4.2)$$

gdzie: B_k^q – parametry ZFS w notacji NSO. Relacje pomiędzy parametrami w notacji ESO B_k^q , a parametrami w notacji NSO $B_k'^q$ zostały podane m.in. w pracy [26].

Relacje pomiędzy rombowymi parametrami ZFS 2-go rzędu w Rów. (1.3.4) i (1.4.1) oraz rombowymi składowymi D_{ij} tensora $\mathbf{D}$ w Rów. (1.3.3) są następujące [26, 38]:

$$D = 3B_2^0 = \frac{3}{2}D_{zz}, \quad (1.4.3a)$$

$$E = B_2^2 = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}). \quad (1.4.3b)$$

Jawne definicje operatorów ES dla symetrii trójskośnej dają następujące relacje między pozostałymi parametrami ZFS 2-go rzędu w Rów. (1.4.1) i składowymi D_{ij} tensora $\mathbf{D}$ w Rów. (1.3.3) dla niskich symetrii [38, 39, 40]:

$$B_2^1 = 2D_{xz}, \quad B_2^{-1} = 2D_{yz}, \quad B_2^{-2} = D_{xy}. \quad (1.4.4)$$

W literaturze istnieją również błędne relacje typu jak w Rów. (1.3.3) – zob. dyskusja w pracy [38].

Porównanie H_{CF} w Rów. (1.2.3) i $\tilde{H}_{ZFS}$ w Rów. (1.4.1) wykazuje podobną postać matematyczną. Jednakże, parametry CF B_k^q w Rów. (1.2.3) i parametry ZFS B_k^q w Rów. (1.4.1) mają różną fizyczną naturę i nie powinny być mylone między sobą [26, 41]. Wynika to z faktu, że operatory ES O_k^q w H_{CF} zależą od $\mathbf{L}$ lub $\mathbf{J}$, a matematycznie te same operatory

ES O_k^q w $\tilde{H}_{ZFS}$ zależą od S lub $\tilde{S}$. Mylna terminologia polegająca na używaniu nazwy „pole krystaliczne” na wielkości faktycznie będące wielkościami typu „rozszczenia zero-polowego”, szeroko rozpowszechniona w literaturze dotyczącej magnetyzmu i EMR, została ostatnio przedyskutowana w artykułach [42, 43].

W literaturze oprócz notacji ESO lub NSO oraz notacji Wybourne’a, używane są też inne typy operatorów omówione w artykułach przeglądowych [26, 36]. Dla $\tilde{H}_{ZFS}$ dominującą w literaturze jest notacja ESO, natomiast dla H_{CF} głównie jest używana notacja Wybourne’a i częściowo ESO. Historycznie pierwszą i nadal szeroko używaną notacją dla $\tilde{H}_{ZFS}$ [26] jest notacja konwencjonalna [44, 45, 46], która jawnie używa operatorów spinowych (S_x, S_y, S_z) jak w Rów. (1.3.4). Zauważmy, że dobrze ustalone formy konwencjonalne niektórych członów ZFS 4-go rzędu istnieją tylko dla określonych przypadków symetrii. Stąd nie jest możliwe, aby wykazać związek parametrów konwencjonalnych z parametrami B_k^q (b_k^q) dla dowolnej symetrii. Relacje między parametrami ZFS wyrażonych w notacji ESO a innymi notacjami operatorów typu TTO oraz STO, jak również między parametrami CF wyrażonych w notacji ESO i notacji Wybourne’a, zostały dostarczone jawnie w pracach [26, 36].

Zauważmy, że parametry typu TTO, jak na przykład, B_k^q w Rów. (1.2.3), (1.4.1) i (1.4.2), są zawsze rzeczywiste, podczas gdy parametry typu STO, jak na przykład, $B_{k,q}$ w Rów. (1.2.4), są w ogólności zespolone (oprócz $B_{k,0}$, które są zawsze rzeczywiste): $B_{k,q} = \text{Re } B_{k,q} + i \text{Im } B_{k,q}$ oraz spełniają warunek: $B_{k,q} = (-1)^q B_{k,-q}^*$ [2, 6, 7, 27, 47]. Stąd, używając relacji:

$$\text{Re } B_{k,-q} = (-1)^q \text{Re } B_{k,q}, \quad \text{Im } B_{k,-q} = (-1)^{q+1} \text{Im } B_{k,q}, \quad (1.4.5)$$

parametry w notacji typu STO, jak w Rów. (1.4.5), mogą zostać zastąpione przez parametry $B_{k,q}$ z q dodatnim. Wtedy zamiast **kompaktowej** formy, tj. prostego iloczynu parametrów i operatorów jak w ogólnym Rów. (1.2.4), alternatywna **rozszerzona** forma [6, 26, 27] H_{CF} wyrażonego w notacji typu STO jest otrzymana dla dowolnej symetrii jak w Rów. (1.2.5). Z niezrozumienia tych subtelnych aspektów wynikają różnego rodzaju niezgodności i kolidujące ze sobą symbole używane w literaturze dla operatorów i parametrów, zarówno parametrów CF jak i parametrów ZFS. Dla poprawnej identyfikacji typu notacji, jak również formy hamiltonianu (kompaktowa albo rozszerzona) używanej w danej pracy, konieczna jest specjalna ostrożność aby uniknąć niepoprawnej interpretacji.

1.5. Transformacje hamiltonianu i inwariant rotacyjny

W interpretacji parametrów CF (ZFS) ważną rolę odgrywa układ osi w jakim te parametry zostały otrzymane zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie. Często zdarza się, że różni autorzy używają odmiennych układów osi, co powoduje konieczność transformacji parametrów CF (ZFS) wyrażonych w różnych układach osi do jednego układu osi. Dlatego poniżej omówione zostały transformacje hamiltonianu wyrażonego w notacji ESO, która jest stosowana zarówno w teorii pola krystalicznego jak i teorii hamiltonianu spinowego.

Operatory ES przetransformowane pod wpływem obrotu o kąt azymutalny ϕ wokół oryginalnej osi Z , a następnie o kąt polarny θ wokół nowej osi Y , oznaczone jako $[O_k^q]$, są powiązane z operatorami wyrażonymi w oryginalnym układzie osi, oznaczonymi jako $\{O_k^q\}$, za pomocą następującej relacji [24, 26]:

$$\{O_k^q\} = S_k \cdot [O_k^q]. \quad (1.5.1)$$

Wyrażenia na macierze transformacji $S_k(\phi, \theta)$ dla rzędu $k = 1, 2, 3, 4, 5$ i 6 zostały wyprowadzone w [24]. W ogólności, mogą być potrzebne dwa obroty, tj. $R_k = S_k(\phi_1, \theta_1) \cdot S_k(\phi_2, \theta_2)$ co odpowiada kolejno dwóm transformacjom: najpierw (ϕ_1, θ_1) , a następnie (ϕ_2, θ_2) . Przetransformowane parametry CF (ZFS) $[B_k^q]$ odnoszące się do nowego układu osi są wyrażone za pomocą członów zawierających oryginalne parametry $\{B_k^q\}$, tj. odnoszące się do oryginalnego układu osi:

$$[B_k^q]^T = \{B_k^q\}^T \cdot R_k. \quad (1.5.2)$$

Innymi szeroko przyjętymi w literaturze kątami transformacji są kąty Euler'a (α, β, γ) zdefiniowane jako kolejne obroty [48]: obrót o kąt α wokół oryginalnej osi Z , obrót o kąt β wokół nowej osi Y oraz obrót o kąt γ wokół końcowej osi Z . Relacja między kątami w Rów. (1.5.1) i (α, β, γ) jest następująca: $\phi_1 = \alpha$, $\theta_1 = \beta$, $\phi_2 = \gamma$, $\theta_2 = 0^\circ$, w ten sposób macierze transformacji $R_k(\alpha, \beta, \gamma)$ są otrzymane jako:

$$R_k(\alpha, \beta, \gamma) = S_k(\phi_1, \theta_1) \cdot S_k(\phi_2, 0). \quad (1.5.3)$$

Wielkościami ważnymi w interpretacji parametrów CF (ZFS) są wielkości niezmiennicze pod wpływem dowolnego obrotu układu osi, tzw. inwarianty rotacyjne S_k [6, 20, 29, 49] oraz związane z nimi, tzw. normy N_k [25, 26]. Wielkości te są często używane w badaniach spektroskopii optycznej [50], natomiast w badaniach EMR zostały użyte tylko w

kilku przypadkach. Relacja między wielkościami S_k i N_k jest zdefiniowana następująco [6, 20, 29]:

$$S_k = \sqrt{\frac{N_k}{2k+1}}. \quad (1.5.4)$$

Natomiast normy N_k są zdefiniowane odpowiednio w przypadku notacji NSO [17], ESO [20, 25 26] i Wybourne'a [6, 20, 29, 49] jako:

$$N_k = \sum_q (B_k^q)^2, \quad (1.5.5a)$$

$$N_k = \sum_q \left(\frac{B_k^q}{C_q^k} \right)^2, \quad (1.5.5b)$$

$$N_k = \sum_q |B_{k,q}|^2 = (B_{k,0})^2 + 2 \sum_{q=1}^k \left[(\operatorname{Re} B_{k,q})^2 + (\operatorname{Im} B_{k,q})^2 \right]. \quad (1.5.5c)$$

gdzie współczynniki normalizujące C_q^k dla notacji ESO są podane w [24, 26]. Wielkości S_k dla parametrów CF mają też głębsze znaczenie omówione kompleksowo, np. w książce [6].

1.6. Idea standaryzacji parametrów hamiltonianu rombowego

Idea standaryzacji, która ma zastosowanie dla parametrów CF (ZFS), polega na ograniczaniu tzw. ilorazu ‘rombowego’ (ang. *rhombicity ratio*) [51] (zob. też [47, 52, XVI]) którego wartość może przyjmować wartości w zakresie od $+\infty$ do $-\infty$, zdefiniowanego w notacji ESO jako:

$$\lambda' = B_2^2 / B_2^0 = b_2^2 / b_2^0, \quad (1.6.1)$$

do przedziału $(0, 1)$, oraz w notacji Wybourne'a:

$$\kappa = \operatorname{Re} B_{2,2} / B_{2,0}, \quad (1.6.2)$$

do przedziału $(0, 1/\sqrt{6})$, natomiast w przypadku notacji konwencjonalnej dla parametrów ZFS:

$$\lambda = E / D, \quad (1.6.3)$$

do przedziału $(0, 1/3)$, tzw. przedziału standardowego, przez odpowiedni wybór układu osi [51, 52] (zob. też [XVI]) dla symetrii rombowej [51], jednoskośnej i trójskośnej [47]. Transformacje standaryzacji S_i ($i = 1 - 6$) potrzebne do otrzymania standardowego ilorazu λ' w Rów. (1.6.1) zostały zdefiniowane w [47, 51] (zob. też [XVI]). Transformacja S_1 odnosi się do oryginalnego układu osi, oznaczonego w Rozdziale 1.5 przez nawiasy klamrowe, podczas gdy S_i ($i = 2 - 6$) odnoszą się do przetransformowanych układów osi, oznaczonych w Rozdziale 1.5 przez nawiasy kwadratowe. Według oryginalnej wartości λ' (albo κ), parametry CF (ZFS) mogą zostać zestandaryzowane poprzez odpowiedni wybór wymaganej transformacji S_i .

Wybór danej transformacji standaryzacji S_i reprezentuje określony wybór układu osi dla rozważanego H_{CF} lub $\tilde{H}_{ZFS}$. Na przykład dla symetrii rombowej układ osi, w którym $\tilde{H}_{ZFS}$, jak w Rów. (1.3.4), może być wybrany w różny sposób względem SAAS. Istnieje 6 takich możliwości zdefiniowanych w pracach [47, 51] (zob. też [XVI]), a każda odpowiada określonej transformacji standaryzacji S_i ($i = 1 - 6$). Podobne relacje standaryzacji mają zastosowanie także dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej, gdy hamiltonian $\tilde{H}_{ZFS}$ jest zapisany w PAS tensora $\mathbf{D}$, jednak dla tych symetrii musi zostać dostarczona dodatkowo orientacja PAS względem układu osi laboratoryjnych (ang. *laboratory axis system* [LAS]).

Ogólne wzory na transformacje operatorów ES rzędu $k=2, 4$ i 6 omówione w Rozdziale 1.5 są wbudowane do programu „*Conversions, Standardization and Transformations*” [CST] [53, 54]. Dla ułatwienia obliczeń, analogiczny moduł został wbudowany do pakietu DPC (*diagonalization, pseudosymmetry, closeness*) - zob. Rozdział 2.

1.7. Formy hamiltonianu oraz efekty niskiej symetrii

Dla praktycznych zastosowań konieczne są jawne formy H_{CF} i $\tilde{H}_{ZFS}$ zapisanych w ogólnej postaci, odpowiednio, w Rów. (1.2.3) i Rów. (1.4.1). Dlatego poniżej przedstawione zostały jawne formy H_{CF} i $\tilde{H}_{ZFS}$ wyrażonych w notacji ESO dla poszczególnych symetrii [55]. Formy H_{CF} i $\tilde{H}_{ZFS}$ dla symetrii jednoskośnej oraz trójskośnej umożliwią dyskusję efektów niskiej symetrii w dalszych rozdziałach. Ogólnie przyjmuje się, że efekty niskiej symetrii są związane z parametrami CF (ZFS) z ujemnym q w notacji ESO [6, 49]. Wpływ efektów niskiej symetrii na widma EMR został omówiony w artykułach przeglądowych [56,

57]. Rola członów z $q < 0$ w H_{CF} dla opisu widm optycznych została omówiona w książce [6] oraz artykułach przeglądowych [8, 20, 49, 58, 59].

Forma hamiltonianu dla symetrii kubicznej (grupy punktowe: O_h , T_d) w układzie osi w którym oś z jest równoległa do 4-krotnej osi symetrii ma postać:

$$H = B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4, \quad (1.7.1a)$$

istnieje również forma hamiltonianu wyrażona w układzie osi z osią z równoległą do 3-krotnej osi symetrii w którym forma hamiltonianu ma postać:

$$H = B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.7.1b)$$

Forma hamiltonianu dla symetrii tetragonalnej typu I (grupy punktowe: D_{4h} , D_{2d} , D_4 , C_{4v}):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4. \quad (1.7.2)$$

Dla symetrii tetragonalnej typu II (grupy punktowe: C_{4h} , C_4 , S_4):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4}. \quad (1.7.3)$$

Dla symetrii trygonalnej typu I (grupy punktowe: D_{3d} , D_3 , C_{3v}):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.7.4)$$

Dla symetrii trygonalnej typu II (grupy punktowe: C_3 , S_6):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_4^{-3} O_4^{-3} + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^{-3} O_6^{-3} + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6}. \quad (1.7.5)$$

Dla symetrii heksagonalnej typu I (grupy punktowe: D_{3h} , D_{6h} , D_6 , C_{6v}):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.7.6)$$

Dla symetrii heksagonalnej typu II (grupy punktowe: C_{3h} , C_{6h} , C_6):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6}. \quad (1.7.7)$$

Dla symetrii rombowej (grupy punktowe: D_{2h} , D_2 , C_{2v}):

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.7.8)$$

Dla symetrii jednoskośnej (grupy punktowe: C_{2h} , C_2 , C_s) można jedynie wybrać jedną oś (x , y , z) względem kierunku jednoskośnego (C_2) w jednym z trzech możliwych przypadków: $C_2 \parallel z$, $C_2 \parallel y$, albo $C_2 \parallel x$ [47, 60] (zob. też [IV, VI, VII, XIV, XVIII]). Każdy przypadek odpowiada innej formie hamiltonianu i w ten sposób uzyskujemy różne zbiory parametrów CF (ZFS) jak podano poniżej.

Dla symetrii jednoskośnej z $C_2||z$:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2} + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^{-2} O_4^{-2} + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + \\ + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^{-2} O_6^{-2} + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4} + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6} . \quad (1.7.9)$$

Dla symetrii jednoskośnej z $C_2||y$:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_2^1 O_2^1 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^1 O_4^1 + B_4^2 O_4^2 + B_4^3 O_4^3 + B_4^4 O_4^4 + \\ + B_6^0 O_6^0 + B_6^1 O_6^1 + B_6^2 O_6^2 + B_6^3 O_6^3 + B_6^4 O_6^4 + B_6^5 O_6^5 + B_6^6 O_6^6 . \quad (1.7.10)$$

Dla symetrii jednoskośnej z $C_2||x$:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_2^{-1} O_2^{-1} + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^{-1} O_4^{-1} + B_4^2 O_4^2 + B_4^{-3} O_4^{-3} + B_4^4 O_4^4 + \\ + B_6^0 O_6^0 + B_6^{-1} O_6^{-1} + B_6^2 O_6^2 + B_6^{-3} O_6^{-3} + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-5} O_6^{-5} + B_6^6 O_6^6 . \quad (1.7.11)$$

Dla symetrii trójskośnej (grupy punktowe: C_i , C_1), charakteryzującej się brakiem osi symetrii, w hamiltonianie występują wszystkie parametry:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_2^1 O_2^1 + B_2^{-1} O_2^{-1} + B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2} + B_4^0 O_4^0 + B_4^1 O_4^1 + \\ + B_4^{-1} O_4^{-1} + B_4^2 O_4^2 + B_4^{-2} O_4^{-2} + B_4^3 O_4^3 + B_4^{-3} O_4^{-3} + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + \\ + B_6^0 O_6^0 + B_6^1 O_6^1 + B_6^{-1} O_6^{-1} + B_6^2 O_6^2 + B_6^{-2} O_6^{-2} + B_6^3 O_6^3 + B_6^{-3} O_6^{-3} + \\ + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4} + B_6^5 O_6^5 + B_6^{-5} O_6^{-5} + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6} . \quad (1.7.12)$$

W przypadku CF podane formy hamiltonianu są słuszne dla jedenastu centro-symetrycznych grup punktowych, tj. dla symetrii kubicznej – O_h , symetrii tetragonalnej typu I – D_{4h} , typu II – C_{4h} , symetrii trygonalnej typu I – D_{3d} , typu II – S_6 , symetrii heksagonalnej typu I – D_{6h} , typu II – C_{6h} , symetrii rombowej – D_{2h} , symetrii jednoskośnej – C_{2h} , symetrii trójskośnej – C_i . W przypadku pozostałych dwudziestu jeden nie centro-symetrycznych grup punktowych istnieją również parametry CF z nieparzystym rzędem k .

2. Metody modelowania i interpretacji parametrów CF lub ZFS oraz pakiety komputerowe

W ramach rozprawy doktorskiej zostały ulepszone lub opracowane od podstaw metody oraz pakiety komputerowe adekwatne dla postawionych celów, tj. służące modelowaniu i interpretacji parametrów CF (ZFS). Poniżej pokrótce omawiam opracowane metody i pakiety komputerowe, które następnie przedstawię szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

- (i) Trójwymiarowa diagonalizacja (ang. *3-dimensional diagonalization* [3DD]) parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu za pomocą macierzy obrotu i kątów Euler’a dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej. Metoda ta pozwala zredukować liczbę parametrów o jeden w przypadku symetrii jednoskośnej, natomiast w przypadku symetrii trójskośnej o trzy, oraz wyznaczenie orientacji tzw. układu osi głównych dla parametrów 2-go rzędu względem tzw. układu ***nominalnego*** czyli układu w którym te parametry zostały otrzymane. Metoda ta została użyta w ramach modułu 3DD.
- (ii) Metoda wyznaczania osi pseudosymetrii (ang. *pseudosymmetry axes method* [PAM]) oparta na analizie parametrów 4-go rzędu, i/lub również 6-go rzędu, umożliwiająca wyznaczenie orientacji osi 2-, 3- i 4-krotnych pseudosymetrii oraz wartości parametrów w tych osiach. Metoda ta została użyta w ramach modułu PAM.
- (iii) Metoda porównywania zbiorów danych przedstawianych jako ‘wektor’ w przestrzeni N wymiarowej, umożliwiająca wyznaczenie: (a) współczynników bliskości (ang. *closeness factors* [cf]), które opisują uogólniony ‘cosinus kąta’ pomiędzy dwoma wektorami, oraz (b) ilorazów długości (ang. *norms ratios* [nr]) tych wektorów. Wielkości współczynników bliskości i ilorazów długości pozwalają na ilościowe porównanie takich zbiorów. Metoda ta została użyta w ramach modułu cf/nr.
- (iv) Program SPM jest oparty na modelu superpozycyjnym (ang. *superposition model* [SPM]) i umożliwia obliczenie parametrów CF (ZFS) na podstawie danych krystalograficznych dla dowolnej symetrii węzła oraz odpowiednio dobranych parametrów modelowych.

Poszczególne moduły w punktach (i) - (iii) zostały użyte w kompleksowym pakiecie komputerowym DPC (skrót od pierwszych liter słów, w języku angielskim, charakteryzujących idee poszczególnych metod, tj. *diagonalization*, *pseudosymmetry*, *closeness*).

Przegląd literatury, jak i nasze badania ukazują, jak ważną rolę przy wyznaczeniu parametrów CF (ZFS) odgrywa definicja układu osi oraz orientację tych osi, w którym te parametry wyznaczamy. Dobór odpowiedniego układu osi pozwala na badanie wpływu efektów niskiej symetrii oraz umożliwia określenie właściwości strukturalnych najbliższego otoczenia jonu. Aspekty dotyczące wyboru układu osi nie są dokładnie opisane w istniejących monografiach, a z przeglądu literatury wynika, że w wielu pracach, zwłaszcza w zakresie EMR aspekty te nie są prawidłowo zrozumiane lub przedstawione. Dlatego przed omówieniem opracowanych metod oraz pakietów komputerowych w pierwszej kolejności omówiony zostanie wpływ jaki ma wybór układu osi na hamiltonian dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej. Rozdział 2.1 można traktować jako oryginalny wkład do literatury przedmiotu, który w rozwiniętej wersji będzie włączony do planowanego artykułu przeglądowego poświęconego aspektom niskiej symetrii w spektroskopii optycznej i EMR.

2.1. Własności transformacyjne hamiltonianu a wybór układu osi dla niskich symetrii

Jak wiadomo z teorii grup i mechaniki kwantowej ważną rolę w opisie danego fizycznego systemu ma wybór układu osi w którym jest wyrażony hamiltonian dla danego systemu. W ogólności, dla ustalonego ‘*nominalnego*’ zbioru (zdefiniowanego w [20]) istnieje wiele różnych sposobów wyboru orientacji układu osi odniesienia (X , Y , Z). W przypadku trójskośnej formy hamiltonianu dowolny wybór układu osi nie zmienia jego formy, a jedynie wartości parametrów. Dlatego poniżej przedstawię teoretyczną analizę niektórych właściwości transformacyjnych hamiltonianu dla symetrii trójskośnej. Ze względu na zastosowanie notacji ESO zarówno w teorii pola krystalicznego jak i teorii hamiltonianu spinowego, opracowane metody oraz pakiety komputerowe służące modelowaniu i interpretacji parametrów CF (ZFS) zostały oparte na tej właśnie notacji. Warto zaznaczyć, że poniższe rozważania są w dużej części oryginalnym wkładem.

Dla dowolnego układu prawoskrętnego trzech wzajemnie prostopadłych osi (a, b, c) – tzw. układ Kartezjański, oznaczając jedną oś jako oś z , np. $c \parallel z$, dwie pozostałe osie mogą zostać wybrane na dwa sposoby: (1) $a \parallel x$ i $b \parallel y$ lub (2) $a \parallel y$ i $b \parallel x$. Podobnie w przypadku wyboru osi z równoległej do osi a lub osi b , pozostałe dwie osie możemy wybrać na dwa sposoby. Razem mamy sześć możliwych układów osi, w których przynajmniej dwie osie mają inne kierunki. Właściwości transformacyjne hamiltonianu dla tych przypadków opisuje sześć zasadniczych transformacji standaryzacji rombowej (oznaczonych S_i) oraz odpowiadające im układy osi zdefiniowane w [51, 52] (zob. też [XVI]). Jednak nie są to wszystkie możliwe układy osi jakie możemy sobie wybrać. Weźmy sobie jeden z tych sześciu układów osi, na przykład układ osi zdefiniowany jako $(X \parallel a, Y \parallel b, Z \parallel c)$. Dla tak zdefiniowanego układu osi, każdy prawoskrętny układ osi (x, y, z) spełniający warunek: $(x \parallel X, y \parallel Y, z \parallel Z)$, może zostać wybrany względem osi (X, Y, Z) na cztery możliwe przypadki, tj. (x, y, z) , $(-x, -y, z)$, $(-x, y, -z)$ i $(x, -y, -z)$. Dla symetrii rombowej albo wyższej (tj. tetragonalnej i kubicznej) wybór jednej z czterech orientacji układu osi spełniającej warunek $(x \parallel X, y \parallel Y, z \parallel Z)$ jest obojętny ze względu na formę hamiltonianu jak i wartości parametrów CF (ZFS), ponieważ transformacje pomiędzy tymi czterema orientacjami układów osi odpowiadają obrotom o kąt π względem osi x , y lub z , będącymi elementami symetrii, dla których hamiltonian pozostaje niezmienniczy (tj. forma hamiltonianu jak i wartości parametrów nie ulegają zmianie). Jednakże, dla przypadków niższej symetrii orientacja układu osi (x, y, z) ma duże znaczenie. Dla symetrii jednoskośnej istnieją trzy równoważne formy hamiltonianu w zależności od wyboru orientacji osi C_2 (osi jednoskośnej w przypadku symetrii grupy punktowej C_2 i C_{2h} albo kierunku w przypadku symetrii grupy punktowej C_s), tj. $C_2 \parallel Z$, $C_2 \parallel Y$, albo $C_2 \parallel X$. Dla każdej z tych trzech jednoskośnych form hamiltonianu wybór jednej z czterech orientacji układu osi spełniającej warunek $(x \parallel X, y \parallel Y, z \parallel Z)$ jest obojętny ze względu na formę hamiltonianu, jednak ma znaczenie w przypadku wartości parametrów CF (ZFS), ponieważ tylko jedna oś w każdym z tych przypadków odpowiada osi C_2 (osi jednoskośnej albo kierunku), dla których hamiltonian pozostaje niezmienniczy, np. dla jednoskośnej formy hamiltonianu z osią $C_2 \parallel Z$, hamiltonian pozostaje niezmienniczy dla układów osi w których oś z ma ten sam zwrot, tj. dla $C_2 \parallel +Z$, mamy (x, y, z) i $(-x, -y, z)$, podczas gdy dla $C_2 \parallel -Z$, mamy $(-x, y, -z)$ i $(x, -y, -z)$. Dla przypadku trójskośnego, gdzie nie istnieje żadna oś symetrii, dla żadnego z czterech układów osi (x, y, z) , $(-x, -y, z)$, $(-x, y, -z)$ i $(x, -y, -z)$ hamiltonian nie jest niezmienniczy, tzn. o ile forma hamiltonianu jest taka sama,

to jednak wartości parametrów CF (ZFS) mają inne wartości. Dla symetrii niższej niż rombowa, wybór jednej z czterech orientacji układu osi spełniającej warunek ($x \parallel X$, $y \parallel Y$, $z \parallel Z$) prowadzi do zmiany znaku określonych nie-osioowych parametrów jak opisano poniżej.

Dla zbioru trójskośnych parametrów CF (ZFS) w notacji ESO z $-k \leq q \leq +k$ transformacja oryginalnego układu osi (x , y , z) za pomocą kątów Euler'a (π , 0, 0), tj. obrót o kąt π wokół osi z , daje układ osi ($-x$, $-y$, z), a relacje pomiędzy parametrami oryginalnymi $\{B_k^q\}$ i przetransformowanymi $[B_k^q]$ są następujące:

$$\{B_k^q\} = [B_k^q], \quad \text{dla } q \text{ parzystych } (-6, -4, -2, 0, 2, 4, 6), \quad (2.1.1a)$$

$$\{B_k^q\} = [-B_k^q], \quad \text{dla } q \text{ nieparzystych } (-5, -3, -1, 1, 3, 5). \quad (2.1.1b)$$

Dla transformacji za pomocą kątów Euler'a (0, π , 0), tj. obrót o kąt π wokół osi y , dostajemy przetransformowany układ osi ($-x$, y , $-z$) i otrzymujemy:

$$\{B_k^q\} = [B_k^q], \quad \text{dla } q \text{ dodatnich } (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6), \quad (2.1.2a)$$

$$\{B_k^q\} = [-B_k^q], \quad \text{dla } q \text{ ujemnych } (-6, -5, -4, -3, -2, -1). \quad (2.1.2b)$$

Dla transformacji za pomocą kątów Euler'a (π , π , 0), równoważnej do obrotu o kąt π wokół osi x , dostajemy przetransformowany układ osi (x , $-y$, $-z$) i otrzymujemy:

$$\{B_k^q\} = [B_k^q], \quad \text{dla } q = -5, -3, -1, 0, 2, 4, 6, \quad (2.1.3a)$$

$$\{B_k^q\} = [-B_k^q], \quad \text{dla } q = -6, -4, -2, 1, 3, 5. \quad (2.1.3b)$$

Rów. od (2.1.1) do (2.1.3) pokazują, że oprócz sześciu zasadniczych transformacji standaryzacji rombowej (oznaczonych Si) oraz odpowiadających im układów osi zdefiniowanych w [47, 51] (zob. też [XVI]), istnieją inne możliwe wybory równoważnych układów osi dla symetrii niższej niż rombowa, dla których odpowiednie parametry zmieniają znak na przeciwny. Pełny zestaw alternatywnych zbiorów parametrów CF (ZFS) dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej, w przypadku braku definicji określającej konkretny wybór układu osi, obejmuje odpowiednio 12 i 24 możliwości, co do wyboru równoważnego układu osi. W Tabeli 2.1.1 przedstawione są zależności między parametrami po transformacjach układu osi o kąt π względem jednej z trzech osi x , y i z .

Tabela 2.1.1. Zależności między parametrami dla równoważnych wyborów układów osi $(x || X, y || Y, z || Z)$ dla symetrii trójskośnej. Zbiór S1a odpowiada układowi osi $(x, y, z)_a$, natomiast zbiory S1j ($j = b, c, d$) odpowiadają układom osi $(x, y, z)_j$ po transformacji zbioru S1a za pomocą kątów $(\theta, \varphi) = (\alpha, \beta)$ lub odpowiednio przez obrót o kąt π wokół jednej z trzech wybranych osi.

S1a	S1b	S1c	S1d
$(x, y, z)_a$	$(-x, -y, z)_b$	$(x, -y, -z)_c$	$(-x, y, -z)_d$
$(0, 0)$	$(\pi, 0)$	(π, π)	$(0, \pi)$
—	π/z	π/x	π/y
B_k^0	B_k^0	B_k^0	B_k^0
B_k^1	$-B_k^1$	$-B_k^1$	B_k^1
B_k^{-1}	$-B_k^{-1}$	B_k^{-1}	$-B_k^{-1}$
B_k^2	B_k^2	B_k^2	B_k^2
B_k^{-2}	B_k^{-2}	$-B_k^{-2}$	$-B_k^{-2}$
B_k^3	$-B_k^3$	$-B_k^3$	B_k^3
B_k^{-3}	$-B_k^{-3}$	B_k^{-3}	$-B_k^{-3}$
B_k^4	B_k^4	B_k^4	B_k^4
B_k^{-4}	B_k^{-4}	$-B_k^{-4}$	$-B_k^{-4}$
B_k^5	$-B_k^5$	$-B_k^5$	B_k^5
B_k^{-5}	$-B_k^{-5}$	B_k^{-5}	$-B_k^{-5}$
B_k^6	B_k^6	B_k^6	B_k^6
B_k^{-6}	B_k^{-6}	$-B_k^{-6}$	$-B_k^{-6}$

Omówiony powyżej przypadek trzech wzajemnie prostopadłych osi (a, b, c) odnosi się jedynie do wyboru orientacji tych osi. Innym dość częstym przypadkiem pojawiającym się w literaturze mającym bardzo istotne implikacje dla niższych symetrii, jest forma hamiltonianu używana dla symetrii kubicznej. Hamiltonian dla symetrii kubicznej w Rów. (1.7.1) można sparametryzować za pomocą jednego parametru B_k^0 dla danego rzędu $k = 4$ i 6 . W przypadku formy hamiltonianu wyrażonej w układzie osi z osią z równoległą do 4-krotnej osi symetrii, Rów. (1.7.1a), hamiltonian może mieć postać:

$$H = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4), \quad (2.1.4)$$

w przypadku, kiedy osie x i y również są równoległe do 4-krotnych osi symetrii, co daje relacje dla parametrów kubicznych: $B_4^4 = 5B_4^0$ i $B_6^4 = -21B_6^0$, lub też może mieć postać:

$$H = B_4^0(O_4^0 - 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 + 21O_6^4), \quad (2.1.5)$$

w przypadku, kiedy osie x i y są równoległe do 2-krotnych osi symetrii, co z kolei daje relacje dla parametrów kubicznych: $B_4^4 = -5B_4^0$ i $B_6^4 = 21B_6^0$. Te dwa układy osi są obrócone względem siebie o 45° dookoła osi z . Transformacja hamiltonianu w Rów. (2.1.4) używając jakiegokolwiek transformacji rombowej od S2 do S6 [51] pozostawia hamiltonian niezmienniczy, w ten sposób zachowując relacje pomiędzy parametrami kubicznymi. Ta niezmienniczość, nie ma jednakże zastosowania w pełni do hamiltonianu w Rów. (2.1.5) używając transformacji rombowych od S2 do S6 [51]. Tylko transformacja S3 pozostawia hamiltonian niezmienniczy, natomiast inne transformacje, kończą się zmianą osi z z równoległej do 4-krotnej osi symetrii na równoległą do 2-krotnej osi symetrii, dając hamiltonian w formie:

$$H = \{B_4^0\} \left(-\frac{1}{4} O_4^0 \pm 5O_4^2 + \frac{15}{4} O_4^4 \right) + \{B_6^0\} \left(-\frac{13}{8} O_6^0 \mp \frac{105}{16} O_6^2 + \frac{105}{8} O_6^4 \mp \frac{231}{16} O_6^6 \right), \quad (2.1.6)$$

gdzie nawiasy klamrowe oznaczają oryginalne parametry z Rów (2.1.5), natomiast górne znaki odnoszą się do transformacji S2 i S4, podczas gdy dolne znaki do transformacji S5 i S6. Przetransformowane parametry oznaczone przez nawiasy kwadratowe wynikają z Rów. (2.1.6): $[B_k^q] \equiv \text{const} \cdot \{B_k^0\}$. Parametry $[B_k^q]$ odzwierciedlają ‘pozorną’ symetrię rombową dla czysto kubicznego hamiltonianu wyrażonego w przetransformowanym układzie osi, tzn. układzie osi z osią z równoległą do 2-krotnej osi symetrii. Biorąc relacje między parametrami oryginalnymi z Rów. (2.1.5), a parametrami przetransformowanymi z Rów. (2.1.6), wyrażonymi w układzie z osią z równoległą do 2-dwukrotnej osi symetrii, otrzymujemy następujące relacje pomiędzy parametrami kubicznymi (transformacje: S2 i S4 – górne znaki, S5 i S6 – dolne znaki): $[B_4^4]/[B_4^0] = -15$, $[B_4^2]/[B_4^0] = \pm 20$, $[B_6^6]/[B_6^0] = \pm 231/26 \approx \pm 8.88$, $[B_6^4]/[B_6^0] = -105/13 \approx -8.08$ i $[B_6^2]/[B_6^0] = \pm 105/26 \approx \pm 4.04$. W podobny sposób zostały rozważone transformacje S2 do S6 i wyprowadzone relacje dla parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu dla symetrii tetragonalnej jak również symetrii rombowej [61].

W przypadku formy hamiltonianu wyrażonej w układzie osi z osią z równoległą do 3-krotnej osi symetrii oraz gdzie oś y jest równoległa do 2-krotnej osi symetrii natomiast oś x jest prostopadła do osi y i z , Rów. (1.7.1b), hamiltonian może mieć postać:

$$H = B_4^0(O_4^0 \mp 20\sqrt{2}O_4^3) + B_6^0\left(O_6^0 \pm \frac{35}{4}\sqrt{2}O_6^3 + \frac{77}{8}O_6^6\right), \quad (2.1.7)$$

co daje relacje dla parametrów kubicznych: $B_4^3 = \mp 20\sqrt{2}B_4^0$, $B_6^3 = \pm \frac{35\sqrt{2}}{4}B_6^0$ i $B_6^6 = \frac{77}{8}B_6^0$.

Dwuznaczność dla parametrów B_4^3 i B_6^3 jest wynikiem wyboru dwóch różnych układów osi obróconych względem siebie o kąt 180° dookoła osi z , co również można zauważyć w Tabeli 2.1.1.

Jak widać z powyższych rozważań już dla symetrii kubicznej wybór układu osi ma bardzo duży wpływ na interpretacje parametrów CF (ZFS). Dlatego bardzo ważną rolę w interpretacji parametrów CF (ZFS) odgrywają modele teoretyczne jak i definicje układów osi w których parametry, zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne, zostały uzyskane. Wybór odpowiedniego układu osi pozwala na badanie wpływu efektów niskiej symetrii oraz umożliwia określenie właściwości strukturalnych najbliższego otoczenia jonu. Powyższe relacje są natomiast pomocne do analizy parametrów CF (ZFS) w PAM (zob. Rozdział 2.3).

2.2. Diagonalizacja parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu

Metoda ‘redukcji’ liczby niezerowych parametrów CF 2-go rzędu dla symetrii jednoskośnej (C_2 , C_s , C_{2h}) z 3 parametrów na 2 parametry oraz dla symetrii trójskośnej (C_1 i C_i) z 5 parametrów na 2 parametry jest oparta na 3-wymiarowej diagonalizacji (ang. *3-dimensional diagonalization* [3DD]) macierzy 3×3 zawierającej zbiór parametrów CF 2-go rzędu. Metoda ta jest równoważna do procedury rutynowo używanej w EMR [9-11] dla parametrów ZFS 2-go rzędu [26], która dostarcza informacji o orientacji tzw. układu osi głównych tensora $\mathbf{D}$ (zob. Rozdział 1.6) w hamiltonianie spinowym oraz odpowiadających im wartości głównych parametrów ZFS 2-go rzędu. Diagonalizacja parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu dla symetrii jednoskośnej lub trójskośnej daje nam dwa parametry CF (ZFS) 2-go rzędu podobnie jak dla formy rombowej hamiltonianu, podczas gdy forma hamiltonianu 4-go i 6-go rzędu dla danej symetrii nie ulega zmianie, a jedynie wartości parametrów. Główną zaletą wyrażania parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu w PAS jest umożliwienie porównania danych z różnych źródeł.

Rozważania wskazujące na przydatność diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu zostały ostatnio przedstawione w literaturze. W pracy [62] rozważyli dla jonów $4f^N$ redukcję liczby niezerowych parametrów CF dla symetrii trójskośnej z 27 na 24, tzn. trzech parametrów dla każdego z rzędu $k = 2, 4, 6$, osobno, bazując na ogólnych właściwościach

transformacyjnych parametrów H_{CF} w notacji Wybourne'a. W pracy [59] rozważali podejście z maksymalnymi członami osiowymi w równoważnej parametryzacji H_{CF} . Następnie dostarczyli dogłębną analizę zawiłych właściwości członów 'kwadrupolowych' w równoważnej parametryzacji H_{CF} dla różnych symetrii punktowych jonu centralnego [63], włączając diagonalizację parametrów CF 2-go rzędu jako ogólną teoretyczną opcję bez rozważenia przykładów zastosowania takiej diagonalizacji dla pełnego zbioru parametrów H_{CF} . Natomiast w [62] zostały przedstawione oddzielne transformacje 'redukcji' parametrów H_{CF} dla danego rzędu $k=2, 4, 6$. Metoda [62] dla rzędu $k=2$ jest matematycznie równoważna do diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu.

Wykorzystując matematyczną równoważność parametrów 2-go rzędu H_{CF} oraz $\tilde{H}_{ZFS}$ w notacji ESO opracowana została metoda diagonalizacji parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu, która została przedstawiona w pracy [VIII]. Moduł komputerowy 3DD służący do diagonalizacji parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu, oprócz tego, że umożliwia standaryzację dla symetrii rombowej [51], jednoskośnej [47] i trójskośnej, dodatkowo zawiera także transformacje parametrów CF (ZFS) 4-go i 6-go rzędu.

Człony 2-go rzędu dowolnego typu w hamiltonianie spinowym – takie jak np. człon $\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$ w $\tilde{H}_{ZFS}$ w Rów. (1.3.2), są ekwiwalentne do tzw. członu *konwencjonalnego* w ogólnej postaci: $\mathbf{X} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Y}$, gdzie $\mathbf{A}$ oznacza macierz 3x3 (albo tensor) danego oddziaływania, natomiast $\mathbf{X}$ i $\mathbf{Y}$ mogą reprezentować np. wektory operatorów momentu pędu, tj. $\mathbf{S}$ lub $\mathbf{I}$, albo wektor pola magnetycznego $\mathbf{B}$. Matematyczna równoważność operatorów w notacji ESO dla CF i ZFS pozwala na przedstawienie parametrów CF 2-go rzędu za pomocą macierzy 3x3, wykorzystując relacje pomiędzy parametrami ZFS 2-go rzędu w notacji ESO oraz składowymi D_{ij} tensora $\mathbf{D}$ w Rów. (1.4.3) i (1.4.4). W pracy [VIII] dodatkowo zostały podane relacje pomiędzy parametrami CF 2-go rzędu w notacji Wybourne'a oraz składowymi A_j macierzy $\mathbf{A}$.

Wykorzystując fakt, że macierz $\mathbf{A}$ może być zdiagonalizowana za pomocą trzech kolejnych obrotów w przestrzeni 3-D [48]:

$$[\mathbf{A}] = R_z(\gamma)^T \cdot R_y(\beta)^T \cdot R_z(\alpha)^T \cdot \{\mathbf{A}\} \cdot R_z(\alpha) \cdot R_y(\beta) \cdot R_z(\gamma), \quad (2.2.1)$$

gdzie: $\{\mathbf{A}\}$ reprezentuje oryginalną macierz wyrażoną w oryginalnym układzie osi, $[\mathbf{A}]$ – macierz diagonalną w przetransformowanym układzie osi. $R_z(\alpha)$, $R_y(\beta)$ i $R_z(\gamma)$ oznaczają macierze transformacji w prawoskrętnym układzie osi dla obrotu za pomocą kątów Euler'a

(α, β, γ) [48], zob. Rozdział 1.5. Kąty Euler'a (α, β, γ) dające macierz diagonalną $[A]$ w Rów. (2.2.1), są otrzymane z numerycznego rozwiązywania równocześnie trzech równań powstających z redukcji pozadiagonalnych elementów macierzy w Rów. (2.2.1) do zera: $[A_{xy}(\alpha, \beta, \gamma)] = 0$, $[A_{xz}(\alpha, \beta, \gamma)] = 0$, $[A_{yz}(\alpha, \beta, \gamma)] = 0$. Ta procedura daje wszystkie możliwe rozwiązania dla trzech wartości głównych $[A_{xx}]$, $[A_{yy}]$, $[A_{zz}]$ oraz odpowiadające im orientacje układów osi głównych względem oryginalnego układu osi za pomocą trzech kątów Euler'a (α, β, γ) .

Uwzględniając właściwości transformacyjne parametrów CF (ZFS), podanych w Rozdziale 2.1, metoda diagonalizacji parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu poszukuje rozwiązań w trzech etapach: (1) znalezienie trzech różnych rozwiązań wartości $\lambda' = B_2^2/B_2^0$ (różnych co do wartości bezwzględnej) dla kątów $\alpha \in \langle -\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \rangle$, $\beta \in \langle 0, \pi \rangle$, $\gamma \rightarrow 0$, (2) obliczeniu pozostałych trzech rozwiązań, tj. różne co do znaku wartości λ' z etapu 1, dla $\alpha = \alpha$, $\beta = \beta$, $\gamma = \gamma + \frac{\pi}{2}$ oraz (3) wygenerowanie pozostałych alternatywnych rozwiązań przez odpowiednie podstawienie dla każdego z trzech rozwiązań wartości λ' z etapu 1 kątów (α, β, γ) na $(\alpha, \beta + \pi, -\gamma)$, $(\alpha + \pi, -(\beta + \pi), -\gamma)$, i $(\alpha + \pi, -\beta, \gamma)$, natomiast dla etapu 2 kątów $(\alpha, \beta, \gamma + \frac{\pi}{2})$ na: $(\alpha, \beta + \pi, \pi - \gamma)$, $(\alpha + \pi, -(\beta + \pi), \pi - \gamma)$, i $(\alpha + \pi, -\beta, \gamma + \frac{\pi}{2})$. Pierwsze dwa kroki odpowiadają sześciu transformacjom standaryzacji Si zdefiniowanym w [51-52] (zob. też [XVI]) (zob. Rozdział 1.6). Pełna procedura dostarcza wszystkie możliwe 24 rozwiązania (zob. Rozdział 2.1), z których po cztery rozwiązania mają te same parametry B_2^0 i B_2^2 , co za tym idzie ten sam iloraz λ' . Dla każdej grupy takich czterech powiązanych rozwiązań, iloraz λ' przyjmuje wartość w jednym z sześciu zakresów: $(-\infty, -3)$, $(-3, -1)$, $(-1, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 3)$, albo $(3, \infty)$ zdefiniowanych dla standaryzacji rombowej [51-52] (zob. też [XVI]).

Co do innych aspektów metody 3DD zważmy, że transformacja diagonalizacji w Rów. (2.2.1) może też zostać wykonana w dwóch etapach jak w [62]. Taka procedura pozwala na uzyskanie analitycznych rozwiązań. W pierwszym etapie realizowane są dwa obroty: obrót o kąt α wokół oryginalnej osi Z , a następnie obrót o kąt β wokół nowej osi Y :

$$A' = \begin{pmatrix} A'_{xx} & A'_{xy} & 0 \\ A'_{xy} & A'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A'_{zz} \end{pmatrix} = R_y(\beta)^T \cdot R_z(\alpha)^T \cdot \{A\} \cdot R_z(\alpha) \cdot R_y(\beta). \quad (2.2.2)$$

To daje nam dwa warunki dla częściowej diagonalizacji macierzy $\mathbf{A}$, tj.: $A'_{xz} = 0$ i $A'_{yz} = 0$, gdzie składowe A'_{xz} i A'_{yz} są wyrażone za pomocą parametrów CF (ZFS) w notacji ESO w oryginalnym układzie osi:

$$A'_{xz} = \frac{1}{2} \sin(2\beta) [B_2^2 \cos(2\alpha) + B_2^{-2} \sin(2\alpha) - 3B_2^0] + \frac{1}{2} \cos(2\beta) [B_2^1 \cos(\alpha) + B_2^{-1} \sin(\alpha)], \quad (2.2.3a)$$

$$A'_{yz} = -\sin(\beta) [B_2^2 \sin(2\alpha) - B_2^{-2} \cos(2\alpha)] - \frac{1}{2} \cos(\beta) [B_2^1 \sin(\alpha) - B_2^{-1} \cos(\alpha)]. \quad (2.2.3b)$$

W drugim etapie realizujemy obrót o kąt γ wokół końcowej osi Z :

$$[\mathbf{A}] = \mathbf{R}_z(\gamma)^T \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{R}_z(\gamma). \quad (2.2.4)$$

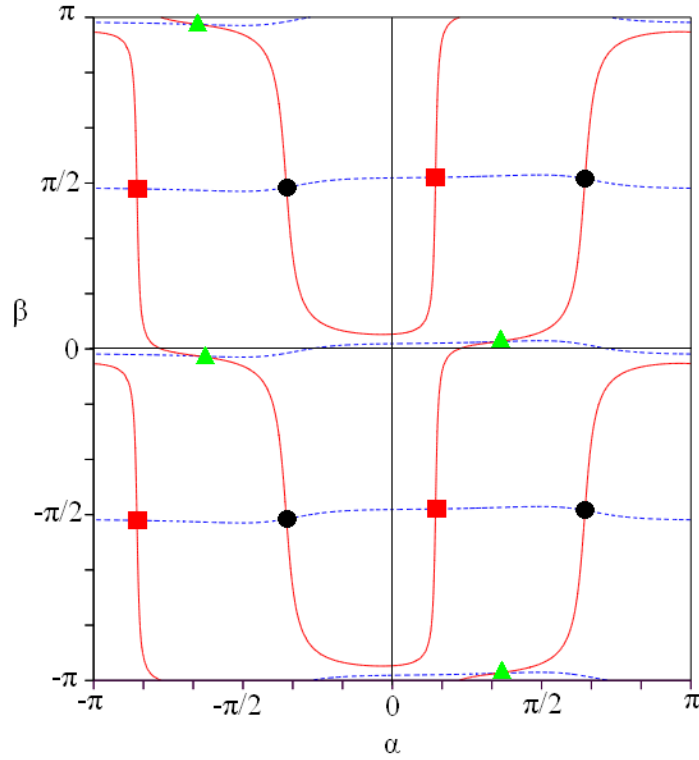
Analityczne rozwiązania dla kąta γ dającego warunek $[A'_{xy}] = 0$ uzyskujemy z Rów. (2.2.4) używając zależności z Rów. (1.4.3) i (1.4.4) jako:

$$\gamma = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2A'_{xy}}{A'_{xx} - A'_{yy}} \right). \quad (2.2.5)$$

Procedura ta umożliwia przedstawienie rozwiązań graficznych dla kątów α i β uzyskanych w pierwszym etapie. Dla ilustracji na Rys. 2.2.1 przedstawiony jest przykładowy wykres dla jonu Nd^{3+} w $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ używając oryginalnego zbioru parametrów CF w Tabeli 3.1.1 (zob. Rozdział 3.1). Każda ćwiartka na Rys. 2.2.1 ukazuje trzy numeryczne rozwiązania układu Rów. (2.2.3) dla kątów α i β , które odpowiadają trzem różnym wartościom $|\lambda'|$ diskutowanym powyżej. Pełne wyniki są przedstawione w Rozdziale 3.1.

Opracowana metoda [VIII] i ta zaproponowana w [62] okazują się być kompatybilne. Punkty zerowe pochodnych przekształconych parametrów CF $B'_{2,0}$ na Rys. 1 w [62], które zostały otrzymane używając właściwości transformacji operatorów Wybourne'a, odpowiadają rozwiązaniom, Rów. (2.2.2), reprezentującym ekstrema funkcji A'_z względem (α, β) , które zostały otrzymane przez diagonalizację macierzy 3×3 . Faktycznie, Rów. (2.2.3a), (2.2.3b) i (2.2.5) dla parametrów w notacji ESO odpowiadają kolejno Rów. (5), (6) i (8) w [62] dla notacji Wybourne'a. Rys. 2.2.1 mógłby też zostać otrzymany z Rów. (5) i (6) w [62]. Porównanie algebraicznych i numerycznych wyników jest nieco utrudnione z powodu różnej definicji kątów Euler'a, ponieważ w pracy [62] użyto definicji: $(\varphi_1, \theta, \varphi_2)$, gdzie: „ φ_1 – obrót wokół oryginalnej osi Z , θ – obrót wokół nowej osi X , który determinuje kierunek wypadkowej osi Z , oraz φ_2 – obrót wokół końcowej osi Z ”. Z analizy wyników w [62] wynika, że używając Rów. (2.2.1) możemy uzyskać dokładnie te same wyniki co w Tabeli 1

w [62] pod warunkiem że używamy macierzy obrotów $R_z(-\alpha)$, $R_y(-\beta)$ i $R_z(-\gamma)$. Co świadczy, że zarówno nasze wyniki jak i te w [62] są poprawne, niemniej jednak w celu porównania wyników należy zwracać uwagę na użytą definicję kątów Euler’a.



Rysunek 2.2.1. Graficzne rozwiązania dla zbioru oryginalnych parametrów CF dla $\text{Nd}^{3+}:\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ w Tabeli 3.1.1 (zob. Rozdział 3.1) dające układ osi głównych dla parametrów CF 2-go rzędu w członach z kątami α i β dla $A'_{xz} = 0$ (ciągła czerwona linia) i $A'_{yz} = 0$ (przerywana niebieska linia); dla $\alpha, \beta \in \langle -\pi, \pi \rangle$ i $\gamma = 0$ istnieje tylko 12 rozwiązań: zielone trójkąty reprezentują zbiory #1 i #2, czerwone kwadraty – #3 i #4, czarne koła – #5 i #6 w Tabeli 3.1.1 (zob. Rozdział 3.1).

Podsumowując, metoda 3DD dla przypadku jednoskośnego (trójskośnego) daje 12 (24) numerycznie odmienne jednak fizycznie równoważne rozwiązania, które zawierają dwa (cztery) standardowe jak i dziesięć (dwadzieścia) niestandardowych zbiorów parametrów CF (ZFS). Konkretnie zastosowania metody 3DD dla wybranych przypadków jest omówione w Rozdziale 3.

2.3. Metoda wyznaczania osi pseudosymetrii

Idea metody wyznaczania osi pseudosymetrii (ang. *pseudosymmetry axes method* [PAM]), pierwotnie zaproponowana w dziedzinie EPR przez [17], bazuje na parametrach ZFS 4-go rzędu, które jak twierdzą autorzy [17]: „*pochodzą głównie od jonów najbliższych sąsiadów i cały tensor musi odzwierciedlać symetrię dla węzła zajętego przez jon domieszki*”. Symetria ta będzie kubiczna, jeśli rozważane jony będą zlokalizowane w węzłach o regularnej koordynacji 4-, 6- lub 8-krotnej. W przypadku węzłów niesymetrycznych tylko kubiczna pseudosymetria może być określona [17]. W oryginalnym sformułowaniu PAM [17] wyrażenia dla parametrów ZFS w notacji NSO, zostały zdefiniowane tylko do wyznaczenia orientacji nowego układu osi w taki sposób aby oś z była równoległa do jednej z dwóch typów osi pseudosymetrii, tj. osi czterokrotnej lub trójkrotnej. Z założenia, nowe parametry 4-go rzędu B_4^m mają być takie aby wielkości:

$$\varepsilon_4 = \sum_{m \neq 0, 4, -4} (B_4^m)^2 / \sum_m (B_4^m)^2, \quad (2.3.1)$$

dla osi czterokrotnych oraz:

$$\varepsilon_3 = \sum_{m \neq 0, 3, -3} (B_4^m)^2 / \sum_m (B_4^m)^2, \quad (2.3.2)$$

dla osi trójkrotnych były minimalne. Warunek ten jest możliwy do osiągnięcia przez wyrażenie wielkości ε_4 i ε_3 jako funkcji kątów Euler’a (α , β , γ) względem początkowego układu osi, a następnie minimalizację wartości ε_4 i ε_3 poprzez zmianę kątów (α , β , γ). Ponieważ parametry B_4^m są znormalizowane, kąt α można przyjąć równy zero, co nie wpływa na wartości ε_4 i ε_3 [17].

Wyznaczenie metodą PAM parametrów CF (ZFS) odpowiadających przybliżeniu dla wybranego przypadku wyższej symetrii może być pomocne w identyfikacji faktycznej symetrii węzła jak również w interpretacji natury lokalnej dystorsji odpowiedzialnej za obniżenie symetrii. Metoda PAM polega na znalezieniu takiego układu osi, w którym dopuszczalne przez teorię grup, dla wybranego przypadku wyższej symetrii, parametry CF (ZFS) opisane przez składowe q_{sym} (w przypadku operatorów należących do klasy TTO), których suma kwadratów ma wartość maksymalną kosztem pozostałych składowych dla niższej symetrii, tj. $q \neq q_{sym}$, których suma kwadratów ma wartość minimalną.

W pracy [VII] została wprowadzona definicja wielkości $\varepsilon_{sym}(\alpha, \beta, \gamma)$, jako funkcji parametrów CF (ZFS) 4-go rzędu w notacji ESO, dla przybliżenia do dowolnej symetrii. Poniżej podana jest rozszerzona i uogólniona definicja wielkości $\varepsilon_{sym}^k(\alpha, \beta, \gamma)$, jako funkcji parametrów CF (ZFS) k -go rzędu ($k=4, 6$) wyrażonych w dowolnej notacji, dla przybliżenia do dowolnej symetrii:

$$\varepsilon_{sym}^k(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\sum_{q \neq q_{sym}} \left(\frac{B_k^q(\alpha, \beta, \gamma)}{a_q^k} \right)^2}{N_k}, \quad (2.3.3)$$

gdzie: sumowanie po wszystkich składowych $q \neq q_{sym}$ przedstawione są w Tabeli 2.3.1. Normy N_k są zdefiniowane w Rów. (1.5.5). $B_k^q(\alpha, \beta, \gamma)$ oznaczają parametry CF (ZFS) zależne od kątów Euler’a dla danej notacji, natomiast a_q^k oznaczają współczynniki normalizujące dla danej notacji. W przypadku notacji NSO wszystkie współczynniki $a_q^k = 1$, natomiast w notacji ESO zachodzi: $a_q^k = c_q^k$, tzn. wszystkie współczynniki odpowiadają współczynnikom konwersji parametrów z notacji ESO na NSO. Dla notacji Wybourne’a, należącej do klasy STO, gdzie parametry $B_{k,q}$ są zespolone, uwzględniając tylko parametry ze składową $q \geq 0$, mamy dla parametrów osiowych, tj. ze składową $q=0$, współczynniki $a_0^k = 1$, natomiast dla pozostałych parametrów współczynniki $a_q^k = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Należy również pamiętać, że parametrom B_k^q z $q > 0$ w Rów. (2.3.3) odpowiada część rzeczywista parametrów $B_{k,q}$, tj. $Re B_{k,q}$, natomiast parametrom B_k^q z $q < 0$ odpowiada część urojona parametrów $B_{k,q}$, tj. $Im B_{k,q}$.

Dla symetrii jednoskośnej istnieją trzy równoważne formy hamiltonianu CF (ZFS) [47, 60, IV, VI, VII, XIV, XVIII] (zob. Roz. 1.7). W Tabeli 2.3.1 przedstawiliśmy tylko przypadek z osią jednoskośną $C_2||z$, ponieważ inne przypadki, tj. $C_2||y$ i $C_2||x$ są związane z zasadniczym przypadkiem $C_2||z$ przez odpowiednie transformacje [47].

Dla praktycznych zastosowań Rów. (2.3.3) niezbędne są ogólne relacje transformacji dla operatorów ES, NS czy Wybourne’a. Ze względu na zastosowanie notacji ESO zarówno w teorii pola krystalicznego jak i teorii hamiltonianu spinowego, w module PAM wykorzystane zostały odpowiednie wyrażenia dla operatorów ES wyprowadzone w [24] oraz współczynniki konwersji między parametrami w notacji ESO a NSO i Wybourne’a [26]. Główne zalety modułu PAM, w porównaniu z podejściem przedstawionym w pracy [17], są

następujące: (i) zastosowanie metody zarówno do parametrów ZFS jak i parametrów CF, (ii) rozszerzenie zastosowań do innych przypadków symetrii, (iii) rozszerzenie metody dla parametrów 6-go rzędu, (iv) możliwość zastosowania metody dla dowolnej notacji parametrów CF (ZFS), (v) automatyczna transformacja parametrów CF (ZFS) dla k -go rzędu ($k = 2, 4$ i 6) do układów osi zdefiniowanych przez kąty Euler’a wynikające z rozwiązania Rów. (2.3.3).

Tabela 2.3.1. Składowe q_{sym} dla parametrów CF (ZFS) k -go rzędu ($k = 4, 6$) w notacji typu TTO i STO ($q \geq 0$; qR oznacza tylko część rzeczywistą parametru $B_{k,q}$) zastosowane w podejściu PAM dla różnych typów symetrii.

Notacja		TTO		STO	
Typ symetrii	[skrót]	q dla $k = 4$	q dla $k = 6$	q dla $k = 4$	q dla $k = 6$
Tetragonalna I lub kubiczna	[TEI] lub [CU]	0, 4	0, 4	0, 4R	0, 4R
Tetragonalna II	[TEII]	0, 4, -4 *	0, 4, -4	0, 4	0, 4
Trygonalna I lub kubiczna	[TGI] lub [CU]	0, 3	0, 3, 6	0, 3R	0, 3R, 6R
Trygonalna II	[TGII]	0, 3, -3 *	0, 3, 6, -3, -6	0, 3	0, 3, 6
Heksagonalna I	[HEI]	0	0, 6	0	0, 6R
Heksagonalna II	[HEII]	0	0, 6, -6	0	0, 6
Rombowa	[OR]	0, 2, 4	0, 2, 4, 6	0, 2R, 4R	0, 2R, 4R, 6R
Jednoskośna $C_2 z$	[MO]	0, 2, 4, -2, -4	0, 2, 4, 6, -2, -4, -6	0, 2, 4	0, 2, 4, 6

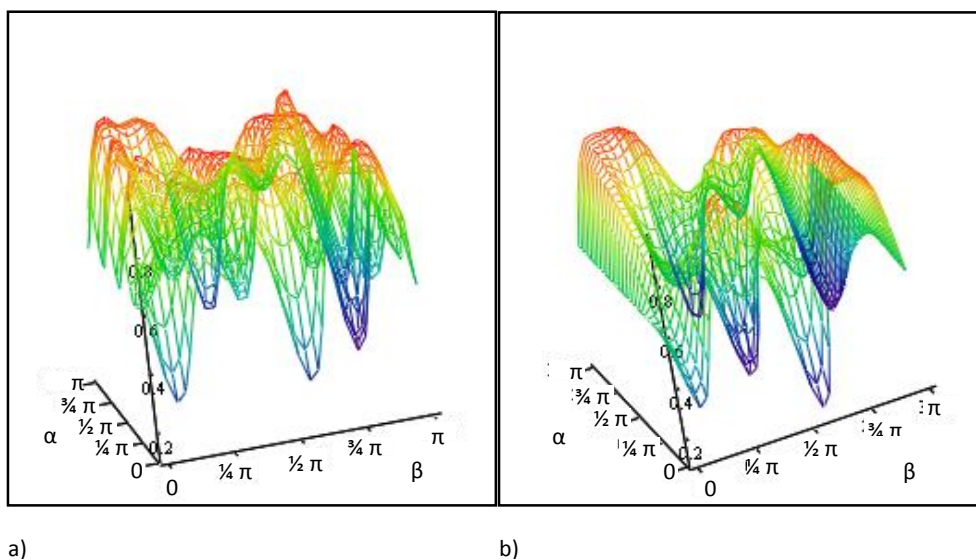
* Oryginalnie zdefiniowane w [17] przybliżenie do symetrii tetragonalnej (trygonalnej) typu II dla $k = 4$ odpowiada wyznaczeniu jedynie osi $z || 4-$ (3-) krotnych osi pseudosymetrii.

Działanie modułu PAM i jego wyniki są zilustrowane poniżej dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ [17]. Pełne wyniki i interpretacja są przedstawione w Rozdziale 3.2. Dla obu jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ zostały rozważone kolejne przybliżenia do symetrii MO, OR, TEI, TEII, TGI, i TGII (zob. Tabela 2.3.1). Zauważmy, że parametry 6-go rzędu ZFS dopuszczalne w Rów. (1.4.1) dla Gd^{3+} nie zostały wyznaczone w [17]. Z właściwości transformacyjnych dla parametrów $B_k^q(\alpha, \beta, \gamma)$, $k = 4, 6$, wynika, że dla przypadków przybliżenia do symetrii MO, TEII i TGII kąt γ musi być równy 0, dlatego parametry CF (ZFS) (zarówno w notacji ESO jak i NSO) występują parami z $+q$ i $-q$. Co prowadzi do tego, że dla poszczególnych rozwiązań w przypadku tych przybliżeń, wartości kątów α i β mogą być odczytane z

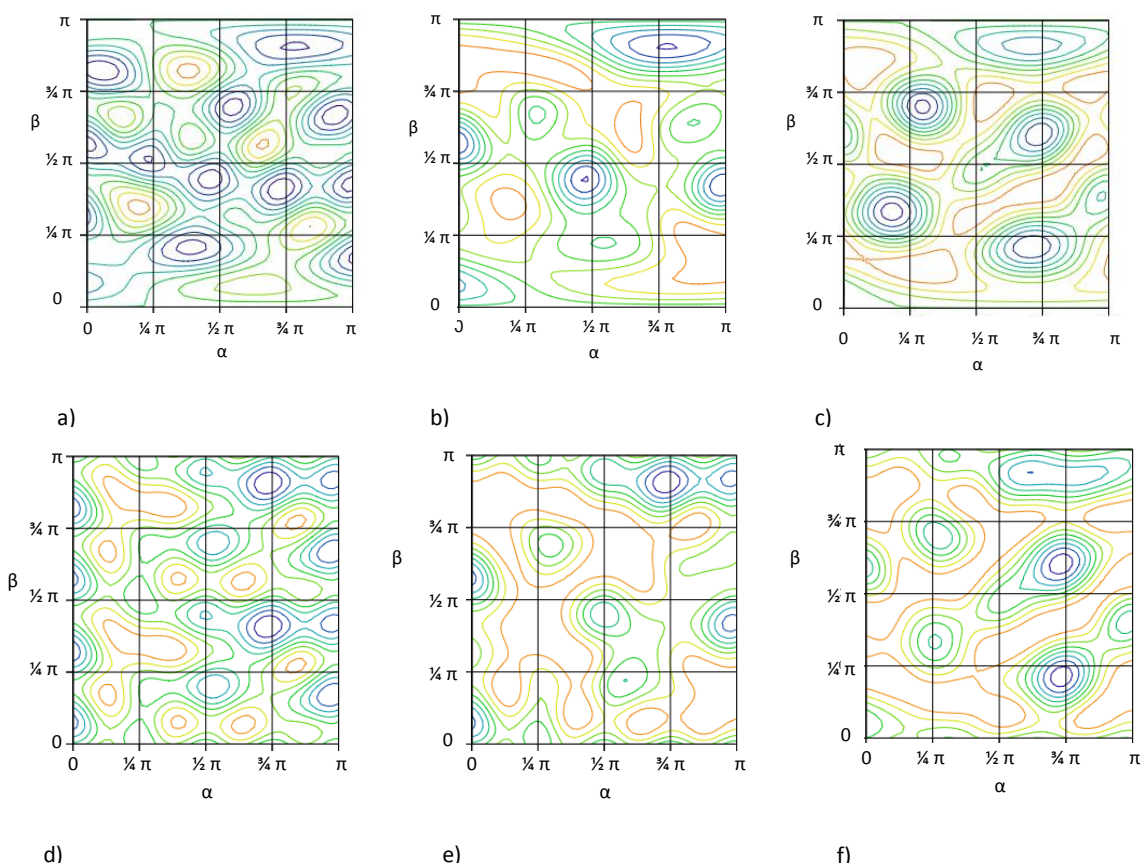
odpowiadających im wyników dla przypadków przybliżenia do symetrii OR, TEI i TGI. Dlatego te przypadki nie zostały rozważone szczegółowo. Dla przypadków przybliżenia do symetrii OR, TEI i TGI, dodatkowo odpowiedni obrót o kąt γ minimalizuje parametry $z - q$, występujące odpowiednio dla przypadków przybliżenia do symetrii MO, TEII i TGII. W ten sposób otrzymujemy kąt $\gamma \neq 0$, który daje nam orientację osi x i y dla danej orientacji osi z . Daje to kilka ekwiwalentnych rozwiązań na kąty (α, β, γ) . Liczba minimów wielkości ε_4 uzyskana dla przypadku TEI jest mniejsza niż dla przypadku OR. Okazuje się, że każde minimum dla przypadku TEI ma swój odpowiednik w rozwiązaniach dla przypadku OR, tzn. każde minimum dla przypadku TEI jest prawie takie same jak odpowiadające im minima dla przypadku OR. Nasze obszerne obliczenia dla różnych zestawów danych parametrów CF (ZFS) wskazują, że, jeśli symetria jest czysto rombowa, wtedy oba przybliżenia do symetrii OR i TEI powinny dać dokładnie te same minima, tj. $\varepsilon_{OR} = \varepsilon_{TEI}$ dla osi czterokrotnych.

Dla ilustracji na Rys. 2.3.1 zostały przedstawione trójwymiarowe wykresy funkcji ε_{sym}^4 , Rów. (2.3.3), dla przybliżenia do symetrii TEI i TEII używając wybranego zbioru parametrów ZFS dla Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ (zbiór #Gd1 w Tabeli 3.2.1 - zob. Rozdział 3.2). Natomiast na Rys. 2.3.2 przedstawione zostały w dwóch wymiarach kontury funkcji ε_{sym}^4 względem kątów α (osie x) i β (osie y) dla różnych przybliżeń wyższej symetrii. Porównując Rys. 2.3.1a i 2.3.1b dostrzec można niewielką zmianę miejsc minimów spowodowaną niezerową wartością kąta γ dla przypadku TEI względem przypadku TEII z $\gamma = 0$. Minima i maksima są reprezentowane odpowiednio przez niebieski i czerwony kolor. Porównanie Rys. 2.3.2a (MO) oraz 2.3.2b (TEII) z 2.3.2d (OR) oraz 2.3.2e (TEI) pokazują zgodność minimów w odpowiadających sobie przypadkach. Dla przypadków TE (TG) I i II, minima odpowiadają pseudo osiom czterokrotnym (trójkrotnym). Wykresy takie jak na Rys. 2.3.1 i 2.3.2 mogą być pomocne dla porównania końcowych rozwiązań dla różnych przybliżeń i analizy ich właściwości symetrii (zob. Rozdział 3.2).

Dla ułatwienia analizy wyników moduł PAM oblicza także wartości S_k^* ($k = 4, 6$), jak w Rów. (1.5.4), ale zawierające tylko składowe q_{sym} należące do danego przybliżenia, jak przedstawiono w Tabeli 2.3.1. Porównanie wartości S_k^* z wartością S_k w Rów. (1.5.4) pozwala na ocenę jakości danego przybliżenia zakładającego wyższą symetrię. Konkretnie zastosowanie metody PAM dla wybranych przypadków jest omówione w Rozdziale 3.



Rysunek 2.3.1. Przykładowy trójwymiarowy wykres wielkości ε_{sym}^4 w funkcji kątów α i β otrzymanych metodą osi pseudosymetrii w przybliżeniu do symetrii: (a) TEI i (b) TEII, używając parametrów ZFS dla Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ (zbiór #Gd1 w Tabeli 3.2.1 - zob. Rozdział 3.2); wartości ε_{sym}^4 na osi z zmieniają się od 0 do 1.



Rysunek 2.3.2. Dwuwymiarowe kontury wielkości ε_{sym}^4 w funkcji kątów α i β otrzymanych metodą osi pseudosymetrii dla różnych przybliżeń zdefiniowanych w Tabeli 2.3.1: a) MO, b) TEII, c) TGII, d) OR, e) TEI i f) TGI, używając parametrów ZFS dla Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ (zbiór #Gd1 w Tabeli 3.2.1 - zob. Rozdział 3.2).

2.4. Współczynniki bliskości i ilorazy norm

W celu ilościowego porównania dowolnych zbiorów parametrów CF (ZFS) w pracy [18, 19, 20] zostały zdefiniowane ‘wektory’ $\mathbf{B}_k(i)$ dla i -tego zbioru parametrów CF (ZFS) oraz wielkości C_k dla danego rzędu $k = 2, 4, 6$:

$$\mathbf{B}_k(i) = \{B_k^{-q}, \dots, B_k^0, \dots, B_k^{+q}\}_i, \quad (2.4.1a)$$

$$C_k = \frac{\mathbf{B}_k(i) \cdot \mathbf{B}_k(j)}{\|\mathbf{B}_k(i)\| \|\mathbf{B}_k(j)\|} = \cos \theta_{ij}. \quad (2.4.1b)$$

Podobnie dla globalnego porównania dowolnych zbiorów parametrów CF (ZFS) zostały zdefiniowane ‘wektory’ $\mathbf{B}_G(i)$ i wielkości C_G dla wszystkich rzędów jednocześnie:

$$\mathbf{B}_G(i) = \{B_2^{-q}, \dots, B_2^0, \dots, B_2^{+q}; B_4^{-q}, \dots, B_4^0, \dots, B_4^{+q}; B_6^{-q}, \dots, B_6^0, \dots, B_6^{+q}\}_i, \quad (2.4.2a)$$

$$C_G = \frac{\mathbf{B}_G(i) \cdot \mathbf{B}_G(j)}{\|\mathbf{B}_G(i)\| \|\mathbf{B}_G(j)\|} = \cos \theta_{ij}. \quad (2.4.2b)$$

Wielkości C nazwane współczynnikami bliskości reprezentują ‘cosinusy kąta’ między ‘wektorami’ $\mathbf{B}(i)$ i $\mathbf{B}(j)$. Wyrażenia na współczynniki bliskości zostały uogólnione, aby umożliwić oszacowanie bliskości albo rozbieżności dowolnych zbiorów danych N wartości o tej samej naturze, tzn. np. parametrów CF (ZFS) albo poziomów energetycznych, rozważanych jako N -wymiarowe ‘wektory’ $\mathbf{A} = \{A_n\}$ i $\mathbf{B} = \{B_n\}$, $n = 1, \dots, N$, w korespondującej N -wymiarowej przestrzeni parametrów, używając znormalizowanego iloczynu skalarnego jako [III, VII]:

$$C = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}}{\|\mathbf{A}\| \|\mathbf{B}\|} = \frac{\sum_{n=1}^N A_n B_n}{\sqrt{\sum_{n=1}^N A_n^2} \sqrt{\sum_{n=1}^N B_n^2}} = \frac{\sum_{n=1}^N A_n B_n}{N_A N_B}, \quad (2.4.3)$$

gdzie wielkości N_A i N_B odpowiadają długościom tych ‘wektorów’.

Nasze badania [III] niestandardowych zbiorów parametrów CF wykazały, że współczynniki bliskości C w Rów. (2.4.3) nie są wystarczające do pełnego opisu ‘bliskości’ takich zbiorów. Dlatego w pracach [III, VII] wprowadzone zostały dodatkowo ilorazy długości ‘wektorów’ N_A i N_B , które zostały zdefiniowane jako:

$$R = \frac{N_A}{N_B}. \quad (2.4.4)$$

Zauważmy, że definicja długości ‘wektorów’ N_A i N_B , w Rów. (2.4.4) jest matematycznie bardziej odpowiednia niż w [III], gdzie wartości N_A i N_B odnosiły się do norm przyjętych w spektroskopii dla parametrów CF (ZFS), jak np. w Rów. (1.5.5). Wielkości N_A , N_B i R zdefiniowane w [III] są odpowiednio równoważne do wielkości $(N_A)^2$, $(N_B)^2$ i $(R)^2$ użytych w Rów. (2.4.4), więc zarówno R użyte w [III] jak i $(R)^2$ w Rów. (2.4.4) opisują poprawnie bliskość ‘wektorów’.

W przypadku porównania zbiorów parametrów CF (ZFS) za pomocą Rów. (2.4.3) i (2.4.4) należy uwzględnić dodatkowo subtelne aspekty dotyczące parametrów CF (ZFS), z których tworzymy ‘wektory’, mianowicie: (i) notacja operatorów w hamiltonianie, oraz (ii) różne regiony w przestrzeni parametrów CF (ZFS) dla symetrii rombowej i niższej. Warto zaznaczyć, że poniższe rozważania są oryginalnym wkładem i nie zostały jeszcze opublikowane.

(i) W ogólności dla parametrów CF (ZFS) w zależności od przyjętej notacji operatorów w hamiltonianie długość tak zdefiniowanego wektora, jak w Rów. (2.4.1a) lub (2.4.2a) nie musi być zachowana pod wpływem obrotu. Dlatego w definicji wektora, jak w Rów. (2.4.1a) lub (2.4.2a) należy uwzględnić normalizację tego wektora, tzn. długość tego wektora musi być zachowana w dowolnym miejscu przestrzeni. Przykładem notacji operatorów dla których spełniony jest warunek normalizacji, jest notacja NSO, w której długość wektora parametrów dla danego rzędu, jak w Rów. (2.4.1a), jest równa pierwiastkowi z normy N_k parametrów ZFS w tej notacji, zobacz Rów. (1.5.5a). W przypadku notacji ESO długość ‘wektora’ składającego się z samych parametrów nie jest zachowana, jak wynika z Rów. (1.5.5b). Stąd, aby długość ‘wektora’ w notacji ESO była zachowana należałoby uwzględnić współczynniki normalizujące c_q^k dla notacji ESO. Natomiast w przypadku notacji operatorów Wybourne’a, która jest znormalizowana, parametry są zespolone i zależne parami, zobacz Rów. (1.2.4). Biorąc tylko pod uwagę niezależne parametry, np. z $q \geq 0$, długość takiego wektora nie jest zachowana i należy uwzględnić współczynniki normalizujące, zobacz Rozdział 2.3. Ogólną postać na współczynniki bliskości C z Rów. (2.4.3) dla parametrów CF (ZFS) można zapisać w postaci:

$$C = \frac{\sum_{k,q} \frac{B_k^q(1)}{a_q^k(1)} \frac{B_k^q(2)}{a_q^k(2)}}{\sqrt{\sum_{k,q} \left(\frac{B_k^q(1)}{a_q^k(1)} \right)^2} \sqrt{\sum_{k,q} \left(\frac{B_k^q(2)}{a_q^k(2)} \right)^2}}, \quad (2.4.5)$$

gdzie a_q^k są współczynnikami normalizującymi i dla notacji NSO, ESO oraz Wybourne'a są podane w Rozdziale 2.3.

(ii) Jak wynika ze standaryzacji parametrów CF (ZFS) dla symetrii rombowej, istnieje sześć różnych regionów w przestrzeni parametrów. Przeprowadzając analizę porównawczą dla tych sześciu równoważnych (tj. jeden zbiór przetransformowany do pozostałych pięciu obszarów) zbiorów parametrów 2-go rzędu dla symetrii rombowej w notacji NSO otrzymane zostały następujące wyniki. Załóżmy, że jakiś zbiór parametrów rombowych 2-go rzędu B_2^0 i $B_2'^2$ leży w obszarze +I (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (0, \frac{\sqrt{3}}{3})$). Transformując ten zbiór za pomocą transformacji standaryzujących Si ($i = 2 - 5$) uzyskujemy pięć zbiorów parametrów B_2^0 i $B_2'^2$ leżące w obszarach: -I (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (0, -\frac{\sqrt{3}}{3})$), +II (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (\frac{\sqrt{3}}{3}, \sqrt{3})$), -II (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (-\frac{\sqrt{3}}{3}, -\sqrt{3})$), +III (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (\sqrt{3}, \infty)$), -III (tj. $B_2'^2/B_2^0 \in (-\sqrt{3}, -\infty)$). Następnie rozważmy dwa przypadki dla których parametry B_2^0 i $B_2'^2$ leżące w obszarze +I znajdują się blisko granic przedziału $B_2'^2/B_2^0 \in (0, \frac{\sqrt{3}}{3})$, tj. (1) $B_2'^2/B_2^0 \approx 0^+$ oraz (2) $B_2'^2/B_2^0 \approx \frac{\sqrt{3}}{3}^-$ (znaki + i - w prawym górnym rogu oznaczają odpowiednio wartości nieco większe i mniejsze od danej wartości ilorazu parametrów $B_2'^2/B_2^0$). W pierwszym przypadku po transformacjach standaryzujących Si ($i = 2 - 5$) otrzymujemy w obszarze: -I $B_2'^2/B_2^0 \approx 0^-$, +II $B_2'^2/B_2^0 \approx \sqrt{3}^-$, -II $B_2'^2/B_2^0 \approx -\sqrt{3}^+$, +III $B_2'^2/B_2^0 \approx \sqrt{3}^+$, -III $B_2'^2/B_2^0 \approx -\sqrt{3}^-$. Natomiast w drugim przypadku otrzymujemy: -I $B_2'^2/B_2^0 \approx -\frac{\sqrt{3}}{3}^+$, +II $B_2'^2/B_2^0 \approx \frac{\sqrt{3}}{3}^+$, -II $B_2'^2/B_2^0 \approx -\frac{\sqrt{3}}{3}^-$, +III $B_2'^2/B_2^0 \approx \infty$, -III $B_2'^2/B_2^0 \approx -\infty$. Z obliczeń wartości współczynników bliskości C_2 dla sześciu różnych obszarów w obu przypadkach uzyskujemy różne wartości C_2 jak i zakresy w jakich mieszczą się te wartości, jednak porównując zbiory w tym samym obszarze dla obu przypadków uzyskujemy dokładnie tą samą wartość C_2 jak i zakres w jakim mieści się ta wartość. Otrzymane wyniki podane są w tabeli 2.4.1. Jak widać porównanie równoważnych zbiorów parametrów CF (ZFS) leżących w różnych obszarach przestrzeni parametrów nie jest jednoznaczne. Okazuje się, że sens ma tylko porównanie zbiorów parametrów CF (ZFS) należących do tego samego obszaru w wielowymiarowej przestrzeni.

W ogólności współczynniki bliskości C mieszczą się w przedziale $(-1, 1)$ i dotyczą 'cosinusa kąta' między 'wektorami' **A** i **B**. Dzięki temu opisują bliskość zbiorów parametrów - jeśli $C \approx 1$, albo rozbieżność - jeśli $C \ll 1$. W przypadkach parametrów 2-go rzędu CF (ZFS) należących do tego samego obszaru w przestrzeni parametrów,

współczynniki bliskości C mieszczą się w przedziale $(1, \frac{\sqrt{3}}{3})$. Natomiast ilorazy długości ‘wektorów’ R dotyczą względnej długości ‘wektorów’ $\mathbf{A}$ i $\mathbf{B}$. Wartość R mieści się w przedziale: $(0, 1)$ w przypadku gdy $N_A \leq N_B$, natomiast $(1, \infty)$ gdy $N_A \geq N_B$. Zatem opisują bliskość - jeśli R jest bliskie 1, albo rozbieżność zbiorów parametrów - jeśli R jest znacznie różne od 1. Zdefiniowane wyżej współczynniki bliskości C i ilorazy długości ‘wektorów’ R umożliwiają porównawczą analizę parametrów CF (ZFS) dla niskich symetrii, tj. ilościowe porównanie zbiorów danych z różnych źródeł, jak również identyfikację kompatybilnych, jednakże numerycznie odmiennych zbiorów danych określonego typu.

Tabela 2.4.1. Wartości współczynników bliskości $C_2(i, j)$, gdzie: $i, j = 1$ (oznacza zbiór dla którego iloraz parametrów $B_2'^2/B_2'^0$, w notacji NSO, leżący w obszarze +I jest bliski 0) lub 2 (oznacza zbiór dla którego iloraz parametrów $B_2'^2/B_2'^0$ leżący w obszarze +I jest bliski $\frac{\sqrt{3}}{3}$), dla zbiorów parametrów rombów 2-go rzędu leżących w (a) sześciu różnych obszarach, (b) tym samym obszarze, oraz odpowiadające im zakresy wartości $C_2(i, j)$. W nawiasach kwadratowych podana jest wartość kąta między wektorami, tj. $\arccos(C_2(i, j))$, w stopniach.

Porównywane obszary	$C_2(i, j)$			
(a)	(1, 1)	(2, 2)	(1, 2)	Zakres
(+I, -I)	1 [0]	$\frac{1}{2}$ [60]	$\frac{\sqrt{3}}{3}$ [30]	$(1, \frac{1}{2})$; [0, 60]
(+II, -II)	$-\frac{1}{2}$ [120]	$\frac{1}{2}$ [60]	0 [90]	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$; [60, 120]
(+III, -III)	$-\frac{1}{2}$ [120]	-1 [180]	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$ [150]	$(-\frac{1}{2}, -1)$; [120, 180]
($\pm$ I, $\pm$ II)	$-\frac{1}{2}$ [120]	-1 [180]	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$ [150]	$(-\frac{1}{2}, -1)$; [120, 180]
($\pm$ I, $\pm$ III)	$\frac{1}{2}$ [60]	$\frac{1}{2}$ [60]	0 [90]	$(\frac{1}{2}, 0)$; [60, 90]
($\pm$ II, $\pm$ III)	-1 [180]	$-\frac{1}{2}$ [120]	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$ [150]	$(-\frac{1}{2}, -1)$; [120, 180]
($\pm$ I, $\mp$ II)	$-\frac{1}{2}$ [120]	$-\frac{1}{2}$ [120]	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$ [150]	$(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{3})$; [120, 150]
($\pm$ I, $\mp$ III)	$\frac{1}{2}$ [60]	$-\frac{1}{2}$ [120]	0 [90]	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$; [60, 120]
($\pm$ II, $\mp$ III)	$\frac{1}{2}$ [60]	$\frac{1}{2}$ [60]	$\frac{\sqrt{3}}{3}$ [30]	$(\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{1}{2})$; [30, 60]
(b)	(1, 1)	(2, 2)	(1, 2)	Zakres
($\pm$ I, $\pm$ I) lub ($\pm$ II, $\pm$ II) lub ($\pm$ III, $\pm$ III)	1 [0]	1 [0]	$\frac{\sqrt{3}}{3}$ [30]	$(1, \frac{\sqrt{3}}{3})$; [0, 30]

2.5. Model superpozycyjny

2.5.1. Podstawy teoretyczne

Model superpozycyjny (ang. *superposition model* [SPM]) pierwotnie został rozwinięty, aby rozdzielić informację fizyczną i geometryczną zawartą w parametrach CF dla lantanowców [13]. Później, obszar jego zastosowań został rozszerzony na parametry CF dla jonów metali przejściowych jak również do parametryzacji hamiltonianu ZFS dla jonów przejściowych. Przegląd badań dotyczących podstaw oraz zastosowań SPM można znaleźć w pracach [7, 13-16].

SPM dla CF jest oparty na założeniu, że parametry CF mogą zostać wyrażone jako suma oddzielnych osiowo-symetrycznych wkładów od wszystkich najbliższych sąsiednich ligandów dla jonu metalu przejściowego [7, 13-15]. W notacji ESO otrzymujemy:

$$A_k^q \langle r^k \rangle = \sum_i \bar{A}_k(R_i) K_{k,q}(\theta_i, \phi_i), \quad (2.5.1)$$

gdzie: (R_i, θ_i, ϕ_i) oznaczają współrzędne sferyczne i -tego ligandu L_i , parametry wewnętrzne $\bar{A}_k(R_i)$ reprezentują wkłady od k -tego rzędu oddziaływania CF dla danego typu ligandu. Informacja geometryczna jest opisana przez współczynniki koordynacyjne $K_{k,q}(\theta_i, \phi_i)$. Wyrażenia dla $K_{k,q}(\theta_i, \phi_i)$ w notacji ESO [25, 26] dla $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ są podane w [26], natomiast współczynniki konwersji z notacji ESO na notację Wybourne'a dla poszczególnych składowych q rzędu $k = 2, 4, 6$ podane są w [15, 26].

Ściśle mówiąc, założenie SPM obowiązuje tylko dla wkładów od oddziaływań elektrostatycznych ładunków punktowych do pola krystalicznego. W rzeczywistości, istnieją też inne wkłady tj. procesy nakładania, wymiany i kowalentności. Newman [13] przeprowadził analizę tych indywidualnych wkładów. Co do szczegółów odnosimy się do artykułu przeglądowego [13] i tamże podanych odniesień. Wywnioskował on że "*prawo superpozycji pozostaje ważne dla bardziej realistycznego modelu pola krystalicznego, w którym to polu wkłady nakładania i kowalentności od sąsiednich jonów są dominujące*", stąd w praktyce tylko najbliższe sąsiednie ligandy są brane do obliczeń.

Skuteczność podejścia SPM, w znacznej mierze, została potwierdzona eksperymentalnie (zob. [7]). Dla zależności wewnętrznych parametrów od odległości przyjmuje się prawo potęgowe [15]:

$$\bar{A}_k(R) = \bar{A}_k(R_0) (R_0/R)^{t_k}, \quad (2.5.2)$$

gdzie R_0 jest odległością odniesienia, t_k jest wykładnikiem prawa potęgowego. Z elektrostatyki wynika, że dla modelu ładunków punktowych (ang. *point charge model*) zachodzi relacja: $t_k = k + 1$ [7, 16]. Z wzorów w Rów. (2.5.1) i (2.5.2) wynika, że wartości R_0 i t_k powinny być ustalone i konsekwentnie używane do wszystkich badań dla danego układu jon-ligand. Takie podejście, choć nie zawsze respektowane w literaturze, umożliwia sensowne porównanie wyników analizy SPM. Odpowiednie wzory SPM dla parametrów CF w notacji Wybourn'a można znaleźć w [7, 15], natomiast dla parametrów ZFS w notacji ESO można znaleźć w [7, 14].

2.5.2. Rozwinięcie modelu superpozycyjnego

Analiza parametrów CF (ZFS) za pomocą podejścia SPM umożliwia powiązanie tych parametrów ze strukturą najbliższego otoczenia jonów przejściowych w kryształach. Dla praktycznych zastosowań opracowany został program SPM umożliwiający obliczenie parametrów CF czy też parametrów ZFS na podstawie danych krystalograficznych dla dowolnej symetrii węzła oraz odpowiednio dobranych parametrów modelowych. W programie oprócz parametrów modelowych opisujących oddziaływanie pomiędzy jonem metalu a ligandem tj. parametrów wewnętrznych $\bar{A}_k(R_0)$, (w przypadku parametrów CF w notacji ESO), odległości odniesienia R_0 oraz wykładnika prawa potęgowego t_k , istnieje możliwość wprowadzenia różnych wejściowych danych strukturalnych. Program SPM zawiera opcje danych opisujących otoczenie jonu metalu tj. położenia jonów w komórce elementarnej, położenia jonów wyrażonych za pomocą współrzędnych sferycznych, jak również opcje parametrów opisujących przemieszczenia się jonów pod wpływem domieszkowania kryształu.

W poniższych podrozdziałach omówionych zostało szereg subtelnych aspektów występujących w praktycznych zastosowaniach podejścia SPM, które nie były dotąd rozważane w literaturze, a które mają istotne znaczenie dla obliczeń w przypadku niskiej symetrii oraz interpretacji wyników modelowania. Dyskusja tych aspektów stanowi oryginalny wkład do rozwinięcia podejścia SPM i nie została jeszcze opublikowana. Warto zaznaczyć, że w przygotowaniu jest publikacja poświęcona tej tematyce oraz obszerny artykuł przeglądowy poświęcony modelowi superpozycyjnemu i jego zastosowaniom.

2.5.2.1. Wybór układu osi dla symetrii kubicznej oraz implikacje

W przypadku modelowania i interpretacji parametrów CF (ZFS) za pomocą jakiegokolwiek modelu bardzo ważną rolę odgrywa wybór układu osi w którym te parametry są modelowane. Dlatego, w celu poprawnej interpretacji parametrów CF (ZFS) istotne jest przedstawienie pewnych zależności dla symetrii kubicznej, dla której forma hamiltonianu w Rów. (1.7.1a) i (1.7.1b) nie jest jednoznacznie określona przez wybór osi (x , y , z) w którym hamiltonian jest wyrażony. Relacje pomiędzy tymi układami osi została przedstawiona w Rozdziale 2.1.

Dla symetrii kubicznej istnieją tylko dwa niezależne parametry: B_4^0 i B_6^0 , zob. Rozdział 2.1. Z analizy SPM dla symetrii kubicznej wynika, że niezależne parametry kubiczne B_4^0 i B_6^0 wyrażone w układzie osi z osią $z \parallel 4$ -krotnej osi symetrii, oraz w układzie osi z osią $z \parallel 3$ -krotnej osi symetrii, zależą od liczby koordynacyjnej. Dla tetraedru (ang. *tetrahedron*) z liczbą koordynacyjną 4, reprezentowanego przez grupę punktową T_d , otrzymujemy relacje na niezależne parametry CF (ZFS), w układzie osi z osią $z \parallel 4$ -krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = -\frac{14}{9} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.3a)$$

$$B_6^0 = \frac{8}{9} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}, \quad (2.5.3b)$$

natomiast w układzie osi z osią $z \parallel 3$ -krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = \frac{28}{27} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.4a)$$

$$B_6^0 = \frac{128}{81} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}. \quad (2.5.4b)$$

Dla oktaedru (ang. *octahedron*) z liczbą koordynacyjną 6, reprezentowanego przez grupę punktową O_h , w układzie osi z osią $z \parallel 4$ -krotnej osi symetrii otrzymujemy:

$$B_4^0 = \frac{7}{2} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.5a)$$

$$B_6^0 = \frac{3}{4} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}, \quad (2.5.5b)$$

natomiast w układzie osi z osią $z \parallel$ 3-krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = -\frac{7}{3} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.6a)$$

$$B_6^0 = \frac{4}{3} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}. \quad (2.5.6b)$$

Dla heksaedru (ang. *cube* [*hexahedron*]) z liczbą koordynacyjną 8, reprezentowanego przez grupę punktową O_h , w układzie osi z osią $z \parallel$ 4-krotnej osi symetrii otrzymujemy:

$$B_4^0 = -\frac{28}{9} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.7a)$$

$$B_6^0 = \frac{16}{9} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}, \quad (2.5.7b)$$

natomiast w układzie osi z osią $z \parallel$ 3-krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = \frac{56}{27} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.8a)$$

$$B_6^0 = \frac{256}{81} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}. \quad (2.5.8b)$$

Dla kubooktaedru (ang. *cuboctahedron*) z liczbą koordynacyjną 12, reprezentowanego przez grupę punktową O_h , w układzie osi z osią $z \parallel$ 4-krotnej osi symetrii otrzymujemy:

$$B_4^0 = -\frac{7}{4} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.9a)$$

$$B_6^0 = -\frac{39}{16} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}, \quad (2.5.9b)$$

natomiast w układzie osi z osią $z \parallel$ 3-krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = \frac{7}{6} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.10a)$$

$$B_6^0 = -\frac{13}{3} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}. \quad (2.5.10b)$$

Dla tetrakisheksaedru (ang. *tetrakisshexahedron*) z liczbą koordynacyjną 14, reprezentowanego przez grupę punktową O_h , w układzie osi z osią $z \parallel 4$ -krotnej osi symetrii otrzymujemy:

$$B_4^0 = \frac{7}{18} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.11a)$$

$$B_6^0 = \frac{91}{36} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}, \quad (2.5.11b)$$

natomiast w układzie osi z osią $z \parallel 3$ -krotnej osi symetrii:

$$B_4^0 = -\frac{7}{27} \bar{B}_4(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_4}, \quad (2.5.12a)$$

$$B_6^0 = \frac{364}{81} \bar{B}_6(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_6}. \quad (2.5.12b)$$

Z Rów. od (2.5.3) do (2.5.12) wynika kilka istotnych zależności między niezależnymi parametrami kubicznymi wyrażonymi w układzie osi z osią $z \parallel 4$ -krotnej osi symetrii $B_4^0(z_4)$ i $B_6^0(z_4)$ oraz w układzie osi z osią $z \parallel 3$ -krotnej osi symetrii $B_4^0(z_3)$ i $B_6^0(z_3)$. Po pierwsze, relacje pomiędzy parametrami wyrażonymi w tych dwóch układach osi, dla danej liczby koordynacyjnej są następujące: $\frac{B_4^0(z_4)}{B_4^0(z_3)} = -\frac{3}{2}$ i $\frac{B_6^0(z_4)}{B_6^0(z_3)} = \frac{9}{16}$. Po drugie, parametry te dla danej liczby koordynacyjnej mają określone znaki. Zależności znaków tych parametrów od liczby koordynacyjnej (LK) przedstawione są w Tabeli 2.5.1. Po trzecie, relacje pomiędzy parametrami dla koordynacji 6-krotnej $B_4^0(6)$ a pozostałymi koordynacjami $B_4^0(LK)$, dla $LK=4, 8, 12$ i 14 , dla tej samej odległości metal-ligand R w każdym z przypadków, są następujące:

$$B_4^0(6) = -\frac{9}{4} \cdot B_4^0(4) = -\frac{9}{8} \cdot B_4^0(8) = -2 \cdot B_4^0(12) = 9 \cdot B_4^0(14), \quad (2.5.13a)$$

$$B_6^0(6) = \frac{27}{32} \cdot B_6^0(4) = \frac{27}{64} \cdot B_6^0(8) = -\frac{4}{13} \cdot B_6^0(12) = \frac{27}{91} \cdot B_6^0(14). \quad (2.5.13b)$$

Warto również zwrócić uwagę na fakt, iż wiązania między jonem metalu i jonami ligandów, w zależności od koordynacji, pokrywają się z określonymi n -krotnymi ($n = 2, 3$,

4) osiami symetrii: w przypadku koordynacji 4- i 8-krotnej – z 3-krotnymi osiami symetrii, koordynacji 6-krotnej – z 4-krotnymi osiami symetrii, koordynacji 12-krotnej – z 2-krotnymi osiami symetrii, oraz koordynacji 14-krotnej – sześć wiązań pokrywa się z 4-krotnymi osiami symetrii, natomiast osiem wiązań pokrywa się z 3-krotnymi osiami symetrii.

Tabela 2.5.1. Zależności znaków dla niezależnych parametrów kubicznych wyrażonych w układzie osi z osią $z \parallel$ 4-krotnej osi symetrii $B_4^0(z_4)$ i $B_6^0(z_4)$ oraz w układzie osi z osią $z \parallel$ 3-krotnej osi symetrii $B_4^0(z_3)$ i $B_6^0(z_3)$, dla danej liczby koordynacyjnej $[LK]$.

LK	$B_4^0(z_4)$	$B_6^0(z_4)$	$B_4^0(z_3)$	$B_6^0(z_3)$
4	-	+	+	+
6	+	+	-	+
8	-	+	+	+
12	-	-	+	-
14	+	+	-	+

2.5.2.2. Wybór układu osi w modelowaniu parametrów CF lub ZFS

Modelowanie i interpretacja parametrów CF (ZFS) dla jonów przejściowych w kryształach w praktyce nie są takie proste jak w omawianym powyżej przypadku idealnej lokalnej symetrii kubicznej. Jak wynika z Rów. (2.5.1) i (2.5.2), w podejściu SPM niezbędne jest podanie oprócz wartości parametrów modelowych dla danego układu jon-ligand, tj. parametru wewnętrznego $\bar{B}_k(R_0)$, odległości odniesienia R_0 , oraz wykładnika prawa potęgowego t_k , także współrzędnych sferycznych (R_i, θ_i, ϕ_i) dla i ligandów, gdzie jon metalu znajduje się w środku układu współrzędnych. Rzeczą oczywistą jest, że współrzędne sferyczne ligandów zależą od wyboru orientacji układu osi w jakim je wyrazimy. Jednak, jak wiadomo z teorii grup, SAAS, zdefiniowany w [20], określa najprostszą formę hamiltonianu. Dlatego, aby uzyskać najprostszą formę hamiltonianu dla danej symetrii należałoby podać współrzędne sferyczne ligandów dla SAAS. Stąd w przypadku modelowania i interpretacji parametrów CF (ZFS) bardzo ważną rolę odgrywa wybór układu osi w jakim te parametry są modelowane.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z kryształami, do modelowania parametrów CF (ZFS), używa się zazwyczaj układu osi odniesienia zdefiniowanego przez CAS. Znając parametry komórki elementarnej: $(a, b, c; \alpha, \beta \text{ i } \gamma)$ oraz pozycje jonów $(x/a, y/b, z/c)$ w CAS możemy obliczyć interesujące nas współrzędne sferyczne (R, θ, ϕ) dla ligandów,

względem jonu metalu. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż tylko dla kryształów o symetrii kubicznej, tetragonalnej lub rombowej CAS, gdzie kąty α , β , γ równe są 90° , tworzy kartezjański układ osi. W przypadku kryształów o symetrii trygonalnej lub heksagonalnej należy pamiętać, że jeden z kątów α , β , γ równy jest 120° . Natomiast w przypadku kryształów o symetrii jednoskośnej przyjmuje on dowolną wartość różną od 90° . W tych przypadkach należałoby wybrać układ osi np. zdefiniowany przez tzw. zmodyfikowany CAS, oznaczony przez CAS*, w taki sposób aby tworzył kartezjański układ osi. Załóżmy, np. dla symetrii jednoskośnej, że kąt $\gamma \neq 90^\circ$, w takim przypadku CAS* możemy wybrać na dwa sposoby, gdzie dwie osie byłyby równoległe do osi krystalograficznych, natomiast trzecia prostopadła do nich, mianowicie: ($x \parallel a^*$, $y \parallel b$, $z \parallel c$) lub ($x \parallel a$, $y \parallel b^*$, $z \parallel c$). W przypadku kryształów o symetrii trójskośnej, gdzie wszystkie kąty α , β , γ są różne od 90° , należy zdefiniować dowolny kartezjański układ osi, jedną z takich możliwości jest pozostawienie jednej z osi krystalograficznej jako oś z , następnie pozostałe dwie osie rzutować na płaszczyznę prostopadłą do osi z . Z tak powstałych osi należy jedną z nich wybrać jako oś y , natomiast oś x musi być prostopadła do osi y i z , pamiętając aby układ tworzył prawoskrętny układ osi, otrzymując w ten sposób CAS* ($x \parallel a^*$, $y \parallel b^*$, $z \parallel c$). Po dokonaniu wyboru odpowiedniego kartezjańskiego układu osi oraz przeliczając odpowiednio pozycje jonu metalu i ligandów z CAS do CAS*, a następnie przesunięcie początku układu współrzędnych do pozycji jonu metalu, możemy obliczyć współrzędne sferyczne (R , θ , ϕ) dla ligandów. Tak obliczone parametry CF (ZFS) obliczone za pomocą SPM będą odpowiadały niezaburzonej symetrii wynikającej z danych krystalograficznych w wybranym przez nas układzie osi. Należy dodać, iż w przypadku rombowej lokalnej symetrii węzła, lub wyższej, wybrany przez nas układ osi nie musi odpowiadać SAAS, wtedy należy obliczyć wszystkie parametry jak dla przypadku symetrii trójskośnej, a nie tylko te które odpowiadają danej lokalnej symetrii węzła.

W większości badanych kryształów interesują nas właściwości jakie ma kryształ domieszkując go odpowiednim jonem. Jony domieszki wprowadzają zazwyczaj zaburzenie lokalnej symetrii węzła w porównaniu do czystego kryształu, spowodowane m.in., różnicą promienia jonowego jonu domieszki i jonu gospodarza, niecentralnym podstawieniem jonu domieszki w miejsce jonu gospodarza oraz dystorsją (obniżeniem lub podwyższeniem) lokalnej symetrii otoczenia węzła wywołaną przesunięciem ligandów po wprowadzeniu jonu domieszki. Wszystkie te zaburzenia mają wpływ na właściwości kryształu.

2.5.2.3. Oszacowanie parametrów modelowych

Oszacowanie parametrów modelowych, tj. parametru wewnętrznego np. $\bar{A}_k(R_0)$ dla parametrów CF lub $\bar{B}_k(R_0)$ dla parametrów ZFS w notacji ESO, odległości odniesienia R_0 oraz wykładnika prawa potęgowego t_k , na podstawie eksperymentalnych parametrów CF (ZFS) w systemach z niską symetrią w niezaburzonej strukturze krystalicznej jest nadal bardzo ważnym elementem badawczym. Istniejące w literaturze wartości parametrów modelowych nie zawsze mają zastosowanie dla systemów z niską symetrią węzła, a nawet czasami są sprzeczne między sobą np. istnieją dla parametru wewnętrznego wartości zarówno dodatnie jak i ujemne (zob. Rozdział 3.4). Poniżej została podana metoda, która umożliwia oszacowanie właśnie tych parametrów modelowych dla przypadków niskiej symetrii z parametrów uzyskanych eksperymentalnie.

Jak zostało wspomniane informacja geometryczna w SPM opisana jest przez współczynniki koordynacyjne $K_{kq}(\theta_i, \phi_i)$, natomiast informacja fizyczna w parametrach wewnętrznych $\bar{A}_k(R_i)$. Jednak, nie jest to do końca słuszne stwierdzenie, ponieważ pełną geometrię danego otoczenia we współrzędnych sferycznych opisują nie dwie zmienne (θ, ϕ), jak ma to miejsce dla współczynników koordynacyjnych $K_{kq}(\theta_i, \phi_i)$, a trzy zmienne, mianowicie (R, θ, ϕ). Uwzględniając zależność parametrów wewnętrznych $\bar{A}_k(R)$ od odległości R w Rów. (2.5.2) otrzymujemy:

$$A_k^q \langle r^k \rangle = \sum_i \bar{A}_k(R_0) \cdot \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{t_k} \cdot K_{k,q}(\theta_i, \phi_i), \quad (2.5.14)$$

Po wyciągnięciu wartości niezależnych od położenia ligandów, otrzymujemy równanie w postaci:

$$A_k^q \langle r^k \rangle = \bar{A}_k(R_0) \cdot R_0^{t_k} \sum_i R_i^{-t_k} \cdot K_{k,q}(\theta_i, \phi_i), \quad (2.5.15)$$

gdzie parametry wewnętrzne $\bar{A}_k(R_0)$ opisują część fizyczną, tj. oddziaływania pomiędzy jonem metalu a ligandem dla danej odległości odniesienia R_0 , która powinna być stała dla danego układu jon-ligand. Natomiast suma $\sum_i R_i^{-t_k} K_{k,q}(\theta_i, \phi_i)$ opisuje pełną geometrię danego otoczenia, zależną od wszystkich trzech współrzędnych sferycznych ligandów. Jak widać w Rów. (2.5.15) parametry CF (ZFS), a co więcej geometria otoczenia, zależą od wykładnika t_k , stąd wysuwa się wniosek, iż wykładnik t_k również powinien być ściśle określony dla

danego układu jon-ligand, a w przypadku pola krystalicznego nie powinny odbiegać od wartości wynikających z modelu ładunków punktowych, tj. $t_k = k + 1$ [7, 16].

Wykorzystując wzory dla parametrów CF (ZFS) w notacji ESO dla: (i) norm N_k , Rów. (1.5.5b), oraz (ii) wzoru SPM, Rów (2.5.15) uzyskujemy zależność pomiędzy normami N_k , a parametrami modelowymi, tj. parametru wewnętrznego $\bar{A}_k(R_0)$, odległości odniesienia R_0 oraz wykładnika prawa potęgowego t_k , w postaci:

$$N_k = \left(\bar{A}_k(R_0) R_0^{t_k} \right)^2 S_k^{cc}, \quad (2.5.16)$$

gdzie: S_k^{cc} został przeze mnie zdefiniowany w [XIV, XV] jako tzw. uogólniony współczynnik koordynacyjny dla danego rzędu k , który jest niezmienniczy względem dowolnego obrotu, w postaci:

$$S_k^{cc} = \sum_q \left(\frac{\sum_i R_i^{-t_k} K_k^q(\theta_i, \phi_i)}{c_q^k} \right)^2. \quad (2.5.17)$$

Rów. (2.5.16) pozwala na kompleksowe oszacowanie parametrów modelowych, tj. parametru wewnętrznego $\bar{A}_k(R_0)$, oraz odległości odniesienia R_0 dla ustalonej wartości wykładnika t_k , z zależności:

$$\bar{A}_k(R_0) R_0^{t_k} = \sqrt{\frac{N_k}{S_k^{cc}}}. \quad (2.5.18)$$

gdzie wartość norm N_k obliczamy dla parametrów doświadczalnych, natomiast wartość uogólnionych współczynników koordynacyjnych z danych krystalograficznych. Zaletą tej metody jest fakt, iż nie ma potrzeby znać orientacji układu osi w którym robione są obliczenia teoretyczne jak i orientacji układu osi odpowiadającemu parametrom doświadczalnym. Metoda ta pozwala na lepsze oszacowanie wartości parametru wewnętrznego $\bar{A}_k(R_0)$, od metod stosowanych do tej pory w SPM, gdzie wartości parametru wewnętrznego $\bar{A}_k(R_0)$ były dopasowywane za pomocą parametrów teoretycznych, obliczonych w jakimś konkretnym układzie osi, do parametrów doświadczalnych otrzymanych w nominalnym układzie osi. Warto zaznaczyć, że powyższe rozważania są oryginalnym wkładem i nie zostały jeszcze w pełni opublikowane.

3. Zastosowania opracowanych metod

Opracowanie metod i procedur przedstawionych w Rozdziale 2 pozwoliło na zastosowanie tych narzędzi do modelowania i interpretacji parametrów CF (ZFS) dla jonów przejściowych w wielu materiałach. Ponieważ potencjalne zastosowania są bardzo szerokie ze względu na ilość materiałów, staraliśmy się wykorzystać te narzędzia modelowe przede wszystkim dla opisu materiałów technologicznie ważnych, szczególnie dla systematycznej interpretacji danych eksperymentalnych otrzymywanych dla układów nisko-symetrycznych. Zagadnienia związane z aspektami niskiej symetrii są nadal aktualnym i bardzo ważnym problemem badawczym. W tym Rozdziale przedstawione są wybrane zastosowania opracowanych metod i programów komputerowych dla jonów przejściowych w kryształach. Badania te są całkowicie oryginalnym wkładem i zostały opublikowane w pracach wymienionych w tekście (cyfry rzymskie).

3.1. Diagonalizacja parametrów CF na przykładzie $\text{Cr}^{4+}:\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ i $\text{Nd}^{3+}:\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

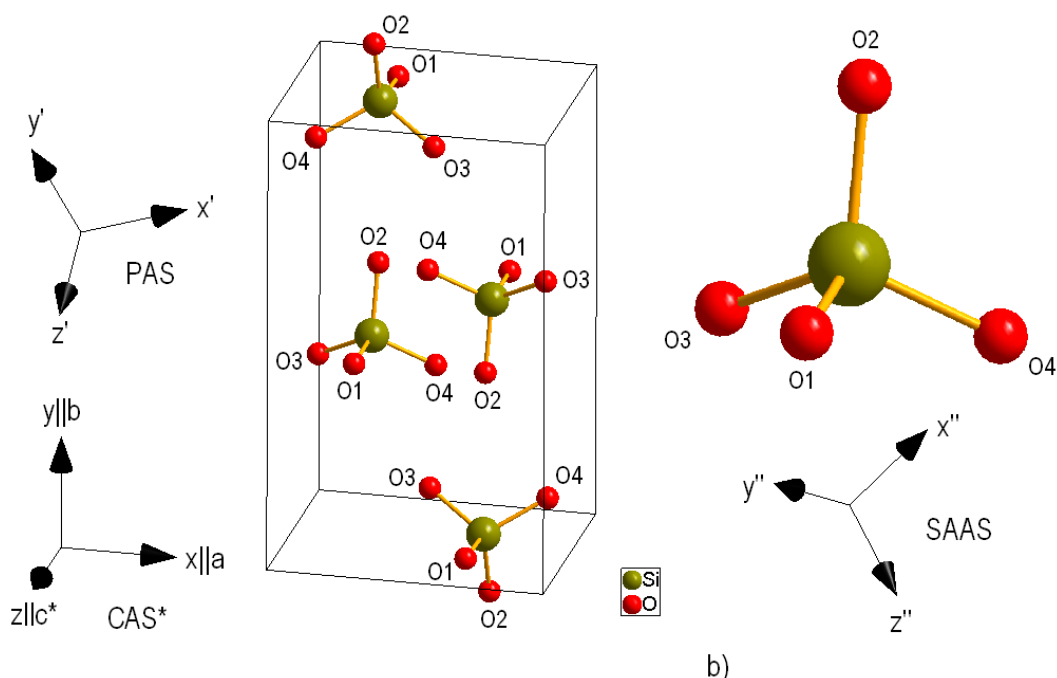
Użyteczność metody 3DD, przedstawionej w Rozdziale 2.2, została kompleksowo zilustrowana dla parametrów CF dla dwóch przykładowych systemów jon-matryca: dla jonów $3d^N$ rozważono Cr^{4+} w $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ oraz dla jonów $4f^N$ rozważono Nd^{3+} w $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ w pracy [VIII].

Kryształ $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ posiada strukturę jednoskośną (grupa przestrzenna: $\text{P2}_1/\text{n} - \text{C}_{2h}^5$) ze stałymi sieci przestrzennej: $a = 0.6300(0)$ nm, $b = 10.692(2)$ nm, $c = 4.995(5)$ nm i $\beta = 90.47(1)^\circ$ [64, 65]. Jony domieszki Cr^{4+} , podstawiające się w miejsca jonów Si^{4+} [65, 66], są zlokalizowane w miejscach tetraedrycznych z lokalną symetrią C_1 . Komórka elementarna dla $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ zawiera cztery krystalograficznie równoważne położenia jonu Si^{4+} , w których mogą podstawiać się jony Cr^{4+} , dając cztery magnetycznie nieekwiwalentne położenia domieszki. Definicja układu osi użytego w [64] dla $\text{Cr}^{4+}:\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ wymaga pewnych wyjaśnień. Mianowicie, CAS (a , b , c) nie tworzy układu kartezyjańskiego, który został prawdopodobnie zdefiniowany w [64], w taki sposób aby oś c^* była prostopadła do płaszczyzny ab , gdzie oś c leży w płaszczyźnie ac^* pod kątem β od osi a . Bazując na

modelu ładunków wymiennych (ang. *exchange charge model* [ECM]) [67], oraz używając danych krystalograficznych [65] wyrażonych w kartezjańskim układzie osi ($x||a$, $y||b$, $z||c^*$), w pracy [64] obliczyli teoretycznie parametry CF (zdefiniowane jak w Rów. (1.2.5)) dla jonów Cr^{4+} w $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$. Oryginalny zbiór trójskośnych parametrów CF (Tabela A1 w [64]), dla którego wartości inwariantów rotacyjnych wynoszą: $S_2 = 1093.8 \text{ cm}^{-1}$ i $S_4 = 8455.6 \text{ cm}^{-1}$, podany jest w Tabeli 3.1.1. Wszystkie przetransformowane zbiory parametrów CF w Tabeli 3.1.1 posiadają te same wartości S_k , w ten sposób potwierdzając poprawność poszczególnych transformacji. Aby ułatwić dyskusję wyników, na Rysunku 3.1.1 przedstawiono strukturę $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ oraz otoczenie jonów Cr^{4+} .

Tabela 3.1.1. Oryginalny oraz zdiagonalizowane zbiory (#1 - #6) trójskośnych parametrów CF (w notacji Wybourne’a; w cm^{-1}), oraz odpowiadające im wartości kątów Euler’a (w stopniach), obliczone używając modułu 3DD dla jonów Cr^{4+} w $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$. Możliwe 24 numerycznie odmienne, jednak fizycznie równoważne, zbiory obejmują: cztery standardowe zbiory (#1) i dwadzieścia niestandardowych zbiorów (#2 - #6). Relacja pomiędzy kolejnością czterech znaków (+ lub -) oraz wartościami kątów Euler’a dla poszczególnych zbiorów jest wyjaśniona w tekście.

Zbiór:	Oryginalny	1	2	3	4	5	6
α	0	36.873	36.873	-18.568	-18.568	75.159	75.159
β	0	20.910	20.910	102.229	102.229	106.694	106.694
γ	0	-53.596	36.404	-17.093	72.907	12.776	102.776
$Re B_{22}$	-549.1	-641.0	641.0	-1711.5	1711.5	-1070.6	1070.6
$Re B_{21}$	661.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B_{20}	-1808.0	-2271.6	-2271.6	350.7	350.7	1920.8	1920.8
$Im B_{21}$	-769.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Im B_{22}$	-160.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
κ	—	0.282	-0.282	-4.880	4.880	-0.557	0.557
$Re B_{44}$	204.1	7017.9	7017.9	4026.7	4026.7	4824.3	4824.3
$Re B_{43}$	-438.9	+/-/-6389.7	+/-/-6137.5	-/-/+5762.0	+/-/-11622.4	-/-/+7906.3	-/-/+10637.5
$Re B_{42}$	284.6	-602.9	602.9	1658.2	-1658.2	2261.1	-2261.1
$Re B_{41}$	393.9	+/-/-1466.2	+/-/-4993.9	-/-/+3126.8	+/-/-2903.8	-/-/+314.1	-/-/+5509.7
B_{40}	13426.4	6785.6	6785.6	10360.8	10360.8	9407.4	9407.4
$Im B_{41}$	-784.0	-/-/+4993.9	+/-/-1466.2	-/-/+2903.8	-/-/+3126.8	+/-/-5509.7	-/-/+314.1
$Im B_{42}$	-138.0	-/-/+11898.5	+/-/-11898.5	+/-/-7506.7	-/-/+7506.7	-/-/+6495.4	+/-/-6495.4
$Im B_{43}$	15176.6	+/-/-6137.5	-/-/+6389.7	+/-/-11622.4	+/-/-5762.0	-/-/+10637.5	+/-/-7906.3
$Im B_{44}$	410.3	-/-/+1392.9	-/-/+1392.9	-/-/+2501.5	-/-/+2501.5	-/-/+887.6	-/-/+887.6



a) **Rysunek 3.1.1.** Wizualizacja relacji pomiędzy strukturą i odpowiednimi układami osi dla kompleksów CrO_4 w komórce elementarnej $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$. (a) Cztery magnetycznie nieekwiwalentne, 4-krotnie skoordynowane, węzły z lokalną symetrią węzła C_1 dla jonów Si^{4+} , za które podstawiają się jony Cr^{4+} . Przedstawione zostały dwa układy osi: kartezjański układ osi (x , y , z) względem CAS* (a , b , c^*) zdefiniowanych w [64] z osią c^* wziętą jako oś prostopadła do płaszczyzny ab oraz PAS (x' , y' , z') dla parametrów CF 2-go rzędu dla zbioru #1 w Tabeli 3.1.1 wyrażonego względem CAS*. (b) Jeden wybrany kompleks CrO_4 w komórce elementarnej oraz odpowiadający mu przybliżony SAAS (x'' , y'' , z'').

Kryształ $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ posiada strukturę heksagonalną (grupa przestrzenna: $R3c$) ze stałymi sieci przestrzennej: $a = b = 1.2517(3)$ nm i $c = 1.2708(3)$ nm [68]. Dla struktury heksagonalnej CAS (a , b , c) nie tworzy kartezjańskiego układu osi. W praktyce, kartezjański układ osi można wybrać w taki sposób, że wybieramy dwie osie równoległe do osi krystalograficznych (w tym wypadku np. osie a i c lub b i c) z czego jedna oś jest osią heksagonalną (w tym wypadku oś c), natomiast trzecia oś jest prostopadła do wcześniej wybranych osi. Stąd otrzymujemy CAS* (a , b^* , c) lub (a^* , b , c). Jony domieszki Nd^{3+} podstawiają się w miejsca jonów Ba^{2+} z symetrią punktową C_1 [68]. Bazując na SPM [7], oraz używając danych krystalograficznych [69] wyrażonych w kartezjańskim układzie osi (a , b^* , c) przyjmując ($a || x$, $c || z$), w pracy [68] obliczyli teoretycznie parametry CF (zdefiniowane jak w Rów. (1.2.3)) dla jonów Nd^{3+} w $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Oryginalny zbiór trójskośnych parametrów CF (Tabela III w [68]) jest podany w Tabeli 3.1.2. Wartości inwariantów rotacyjnych wynoszą: $S_2 = 29.64$, $S_4 = 24.19$ i $S_6 = 13.01$ (w cm^{-1}), i są identyczne również dla wszystkich przetransformowanych zbiorów parametrów CF w Tabeli 3.1.2.

Tabela 3.1.2. Oryginalny oraz zdiagonalizowane zbiory (#1 - #6) trójskośnych parametrów CF (w notacji Stevens'a; w cm^{-1}), oraz odpowiadające im wartości kątów Euler'a (w stopniach), obliczone używając modułu 3DD dla jonów Nd^{3+} w $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Możliwe 24 numerycznie odmienne, jednak fizycznie równoważne, zbiory obejmują cztery standardowe zbiory (#4) i dwadzieścia niestandardowych zbiorów (#1-#3, #5, #6). Relacja pomiędzy kolejnością czterech znaków (+ lub -) oraz wartościami kątów Euler'a dla poszczególnych zbiorów jest wyjaśniona w tekście.

Zbiór:	Oryginalny	1	2	3	4	5	6
α	0	63.099	63.099	26.074	26.074	116.202	116.202
β	0	3.893	3.893	93.110	93.110	92.340	92.340
γ	0	-36.961	53.039	-2.343	87.657	3.112	93.112
B_2^2	45.6	74.4	-74.4	-38.6	38.6	-112.9	112.9
B_2^1	-19.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B_2^0	-50.1	-50.5	-50.5	62.4	62.4	-11.9	-11.9
B_2^{-1}	-16.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B_2^{-2}	58.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ'	—	-1.473	1.473	-0.618	0.618	9.464	-9.464
B_4^4	-104.7	-44.1	-44.1	-160.5	-160.5	34.5	34.5
B_4^3	161.9	+/-/-3.5	+/-/-44.4	+/-/-611.3	+/-/- 346.0	+/-/-7.3	+/-/-590.0
B_4^2	38.7	-111.4	111.4	-44.9	44.9	66.5	-66.5
B_4^1	-279.5	-/-/+350.8	-/-/+23.2	-/-/+264.0	+/-/+ -188.9	-/-/+28.5	+/-/+55.2
B_4^0	-3.5	-13.1	-13.1	3.5	3.5	-24.4	-24.4
B_4^{-1}	-161.3	-/-/+23.2	+/-/-350.8	+/-/-188.9	+/-/- -264.0	+/-/-55.2	+/-/-28.5
B_4^{-2}	-200.9	-/+/-133.7	+/-/-133.7	+/-/-+5.3	-/+/- -5.3	+/-/-+86.8	-/+/-86.8
B_4^{-3}	-46.2	-/+/-+44.4	+/-/-3.5	-/+/-+346.0	+/-/- -611.3	+/-/-590.0	+/-/-7.3
B_4^{-4}	-70.6	+/-/-+122.0	+/-/-+122.0	+/-/-+25.9	+/-/- +25.9	+/-/-307.4	+/-/-307.4
B_6^6	69.3	-139.1	139.1	-40.7	40.7	-149.1	149.1
B_6^5	-52.5	-/-/+313.4	+/-/+413.9	-/-/+412.4	+/-/+ -935.6	-/-/+432.6	+/-/+169.4
B_6^4	-164	-24.9	-24.9	11.4	11.4	42.3	42.3
B_6^3	144.5	+/-/-49.7	+/-/-136.8	+/-/-280.2	-/-/+ 283.4	-/-/+128.3	-/-/+218.9
B_6^2	-31	56.8	-56.8	-138.5	138.5	52.3	-52.3
B_6^1	130.6	+/-/-197.7	+/-/-10.2	-/-/+65.7	+/-/+ -59.5	-/-/+6.8	-/-/+260.4
B_6^0	-16.4	-12.0	-12.0	0.1	0.1	10.4	10.4
B_6^{-1}	38.8	+/-/+10.2	-/-/+197.7	+/-/+59.5	+/-/+ -65.7	-/-/+260.4	+/-/-6.8
B_6^{-2}	132.9	+/-/-+75.8	-/+/-75.8	-/+/-104.8	+/-/- +104.8	-/+/-4.1	+/-/-+4.1
B_6^{-3}	-11.9	-/+/-+136.8	+/-/-49.7	+/-/-283.4	+/-/- -280.2	+/-/-218.9	-/+/-+128.3
B_6^{-4}	-55.1	+/-/-+200.9	+/-/-+200.9	+/-/-+3.4	+/-/- +3.4	-/+/-132.0	-/+/-132.0
B_6^{-5}	-581.8	+/-/-413.9	+/-/-313.4	+/-/-935.6	+/-/- -412.4	+/-/-169.4	+/-/-432.6
B_6^{-6}	-238.4	+/-/-+188.0	-/+/-188.0	+/-/-+23.6	-/+/- -23.6	+/-/-+177.0	-/+/-177.0

W analizie systemów jon-matryca o niskiej symetrii diskutowanymi powyżej, pojawiają się zawile aspekty nie do końca zrozumiane przez niektórych autorów. Dlatego w takich przypadkach wymagane jest zachowanie ostrożności przy interpretacji obliczeń modelowych parametrów CF (albo ZFS) z różnych źródeł. Poniżej omówionych zostało kilka takich aspektów.

Dla przypadków symetrii rombowej i osiowej typu I [49] diskutowanych w [20], można zidentyfikować w kryształach komplet trzech wzajemnie prostopadłych osi. Takie osie stanowią dobrze zdefiniowany SAAS. Jednakże, dla przypadków symetrii jednoskośnej i osiowej typu II można zidentyfikować tylko jedną oś symetrii, podczas gdy dla przypadków symetrii trójskośnej nie istnieje żadna oś symetrii. Niemniej jednak, w duchu metody podwyższenia/obniżenia symetrii (ang. *ascent/descent in symmetry method*), przypadki niskiej symetrii mogą zostać rozważone jako dystorsja lokalnej symetrii węzła z wyższej do niższej. Metoda podwyższenia/obniżenia symetrii umożliwia zaadoptowanie przybliżonego SAAS, który odzwierciedla w przybliżeniu wyższą symetrię. Głównym punktem jest to, że najprostsza forma hamiltonianu CF (ZFS) przewidywana przez teorię grup jest otrzymywana tylko w odpowiednim SAAS. Dlatego, jeśli układ osi użyty do obliczeń modelowych parametrów CF, np. CAS, różni się od faktycznego SAAS, wyniki teoretyczne mogą wykazywać trójskośny charakter zbioru parametrów CF dla danego systemu. Jednakże, ‘trójskość’ modelowych parametrów CF jest wyłącznie pozorna w przypadkach kiedy lokalna symetria węzła jest faktycznie wyższa niż trójskość. Takie pozorne przypadki ‘niskiej’ symetrii muszą zostać odróżnione od faktycznych przypadków niskiej symetrii.

Dla symetrii trójskośnej dowolny obrót współrzędnych pozostawia postać hamiltonianu CF (ZFS) niezmienniczą [20, 49]. Zatem powstaje problem, który układ osi wybrać w celu prezentacji danych. Użycie CAS, którego orientacja może być różna od tej dla przybliżonego SAAS, nie pozwala na właściwe oszacowanie roli członów CF (ZFS) niskiej symetrii. Z drugiej strony, znalezienie przybliżonego SAAS, dla dużej lokalnej dystorsji otoczenia dla jonów przejściowych w kryształach takich jak $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ i $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, może być trudne. Powyższe problemy można częściowo rozwiązać używając PAS oraz wartości głównych parametrów CF 2-go rzędu. Podobnie jak w dziedzinie EMR [9-12, 26] dla parametrów ZFS wyrażonych w PAS dla parametrów ZFS 2-go rzędu [18, 20], ten sposób prezentacji danych dostarcza unikalnej parametryzacji zbioru parametrów CF. W PAS rola rombowych parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu jest jasno określona. Stąd, metoda 3DD umożliwia jednoznaczne porównanie danych z różnych źródeł.

Wyniki zastosowania metody 3DD do oryginalnych trójskośnych parametrów CF [64, 68] dla dwóch rozważanych systemów są przedstawione w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2, które zawierają wartości główne ‘tensora’ parametrów CF 2-go rzędu oraz odpowiadające im kąty Euler’a (α , β , γ) wyznaczone względem oryginalnego zbioru. W Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 dla danego oryginalnego zbioru podanych jest sześć ‘rombowych’ zbiorów (#1 - #6) odpowiadających wartościom kątów α , w przedziale od $-\pi/2$ do $\pi/2$, oraz β , w przedziale od 0 do π . Standardowy zbiór parametrów CF (odpowiadający nominalnemu układowi osi [20] zdefiniowanemu pierwotnie jako „S1” w [51]) został zaznaczony poprzez wytłuszczenie, natomiast pozostałe przetransformowane zbiory odpowiadają układom osi od S2 do S6 zdefiniowanym w [51]. W Tabeli 3.1.1 (3.1.2) podane są również poszczególne wartości $\kappa = Re B_{22}/B_{20}$ ($\lambda' = B_2^2/B_2^0$).

Analiza wyników w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków. Po pierwsze, istnieją dwa typy równoważnych zbiorów parametrów CF: (i) zbiory różne numerycznie co do wielkości parametrów CF – takie zbiory należą do różnych obszarów w wielo-parametrycznej przestrzeni, oraz (ii) zbiory różne numerycznie tylko z uwagi na różne połączenia znaków parametrów CF – takie zbiory należą do tego samego obszaru w wielo-parametrycznej przestrzeni. Wszystkie równoważne zbiory parametrów CF odpowiadają różnym, jednak współzależnym, kątom Euler’a, tzn. są wyrażone w różnych układach osi. Te cechy parametrów CF zostały przewidziane teoretycznie przez rozważania w Rozdziale 2.1. Warto zauważyć, że moduł 3DD automatycznie generuje wyniki odpowiadające tym cechom, ponieważ poszukuje rozwiązań w trzech krokach opisanych w Rozdziale 2.2. Kolejność znaków (+ albo -) dla każdego zbioru w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 odpowiada określonym wartościom kątów Euler’a (gdzie wartości α , β , γ są podane w tabelach) jak następuje: 1-szy znak: (α , β , γ), 2-gi znak: dla zbiorów #1, 3, 5 (α , $\beta+180$, $-\gamma$), natomiast dla zbiorów #2, 4, 6 (α , $\beta+180$, $180-\gamma$), 3-ci znak: dla zbiorów #1, 3, 5 ($\alpha+180$, $-(\beta+180)$, $-\gamma$), natomiast dla zbiorów #2, 4, 6 ($\alpha+180$, $-(\beta+180)$, $180-\gamma$), 4-ty znak: ($\alpha+180$, $-\beta$, γ).

Wzajemne powiązania znaków widoczne w wynikach w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 zostały częściowo wspomniane w pracy [62], jednakże bez jakiegokolwiek odniesienia do określonych układów osi i tylko dla danego rzędu k , bez rozważania pozostałych rzędów. Te wzajemne powiązania znaków zostały otrzymane kompleksowo, opierając się na ogólnych własnościach transformacyjnych zbioru trójskośnych parametrów CF (zob. Rozdział 2.1). Okazuje się, że takie relacje mają ważne implikacje dla procedury numerycznych dopasowań.

Wskazane byłoby, aby teoretycznie przewidziane relacje znaków parametrów CF zostały wzięte pod uwagę w programach komputerowych używanych do wyznaczania parametrów CF poprzez dopasowanie do uzyskanych doświadczalnie poziomów energetycznych. Rozważania dla tych wzajemnie powiązanych znaków mogłyby być pomocne w wyznaczeniu różnicy między globalnym i lokalnym minimum jak również w lepszym zrozumieniu zależności dopasowanego zbioru parametrów CF od wielkości i znaków początkowego zbioru parametrów CF użytego w dopasowaniu. W ogólności, wyniki dopasowania zależą istotnie od zastosowanej procedury obliczeniowej, jak i od zastosowanego przybliżenia na poziomie hamiltonianu, jak również interpretacji doświadczalnych danych, tzn. identyfikacji poziomów energetycznych. Takie rozważania mogą być pomocne we wzajemnym porównaniu skuteczności stosowanych różnych programów komputerowych.

Implikacje wyników w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 dla interpretacji danych strukturalnych i lokalnej symetrii węzła są następujące. Jeśli wszystkie inne niż rombowe, tj. ‘nie-rombowe’, parametry CF 4-go rzędu w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 (jak również 6-go rzędu w Tabeli 3.1.2) dla standardowego zbioru parametrów CF wyrażonego w układzie osi głównych parametrów CF 2-go rzędu byłyby stosunkowo małe w porównaniu z rombowymi parametrami CF, wtedy taki układ osi głównych mógłby zostać uznany jako dobrze zbliżony do przybliżonego SAAS odpowiadającemu układowi osi dla symetrii rombowej lokalnego otoczenia jonów przejściowych w badanych kryształach. Jednakże, wyniki w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2 ukazują, że nie jest to ten przypadek. Na Rys. 3.1.1 przedstawione są orientacje CAS, wiązań jon metalu-ligandy, przybliżony SAAS oraz PAS parametrów CF 2-go rzędu, dla jonów Cr^{4+} w $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$. Względne orientacje odpowiednich układów osi wskazują, że nie można znaleźć żadnej wyraźnej relacji między nimi. Zarówno dla jonów Cr^{4+} w $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, jak i dla jonów Nd^{3+} w $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ dominują parametry CF 4-go rzędu. To sugeruje, że dla głębszej analizy i powiązania parametrów CF ze strukturą badanych systemów, może być bardziej przydatna metoda osi pseudosymetrii [VII], szczególnie w wersji rozszerzonej przedstawionej w Rozdziale 2.3, dla przypadków niskiej symetrii, niż metoda 3DD. Moduł PAM dostarcza układów osi pseudosymetrii dla parametrów CF 4-go rzędu [VII], które mogłyby być bezpośrednio skorelowane z wiązaniami jonu metalu-ligandy, co umożliwiłoby wyznaczenie przybliżonego układu zaadoptowanych osi symetrii.

Na zakończenie, warto wspomnieć o innej przydatności wyników w Tabeli 3.1.1 i 3.1.2. Dodatkowa ważna implikacja diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu dla przypadku symetrii jednoskośnej i trójskośnej dotyczy zastosowania alternatywnych zbiorów parametrów CF otrzymanych metodą 3DD w tzw. technice wielokrotnego skorelowanego

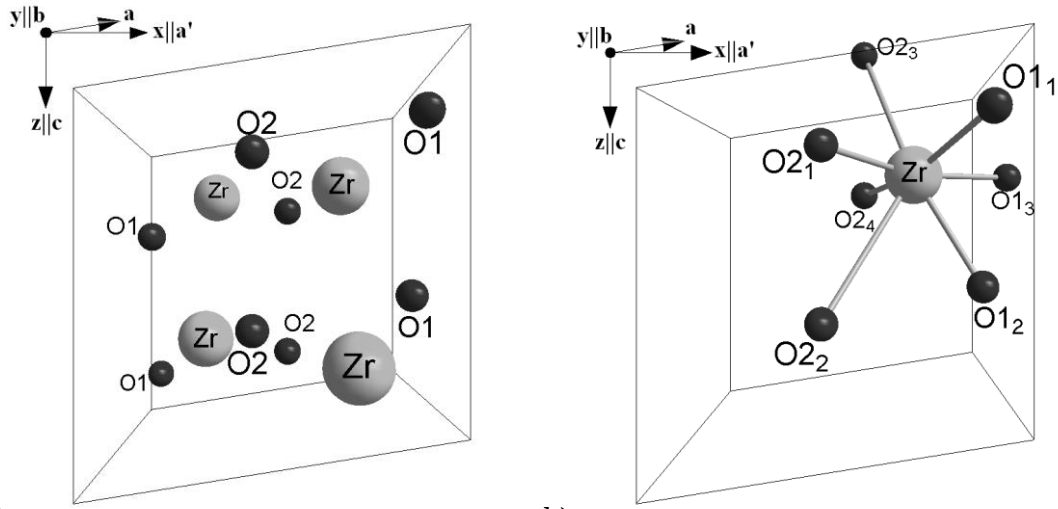
dopasowania (ang. *multiple correlated fitting technique* [MCFT]), pierwotnie zaproponowanej w [47] i rozszerzonej w [20]. Zbiory parametrów CF, takie jak w Tabeli 3.1.1 lub 3.1.2, reprezentują numerycznie odmienne, jednak fizycznie równoważne, zbiory. Proponowane w metodzie 3DD, oraz w pracy [62], różne redukcje liczby (N) parametrów CF użytych dla dopasowania z N do $(N-3)$, dostarczają dodatkowych alternatywnych zbiorów parametrów CF, które mogą też zostać wykorzystane w podejściu MCFT. Każdy współzależny (tzn. przetransformowany) zbiór należy do określonego obszaru w wieloparametrycznej przestrzeni i daje te same poziomy energetyczne. Te zbiory albo, nawet lepiej – nieznacznie zmodyfikowane zbiory, mogą zostać użyte jako początkowe zbiory dla kilku dodatkowych niezależnych dopasowań. To jest podstawą MCFT, która umożliwia ulepszenie wiarygodności końcowych wyników dopasowań [20, 47]. Ponieważ zastosowanie MCFT wymaga dostępu do bezpośrednich danych doświadczalnych oraz serii ponownych dopasowań, dotychczas ukazały się tylko nieliczne badania potwierdzające praktyczną przydatność MCFT w dziedzinie spektroskopii optycznej [70, III] i EMR [71].

3.2. Analiza danych EMR dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$

3.2.1. Struktura kryształu $m\text{-ZrO}_2$ i dane doświadczalne EMR

Pomiary EMR [17] zostały przeprowadzone na pojedynczych kryształach jednoskośnego tlenku cyrkonowego, $m\text{-ZrO}_2$, domieszkowanego jonami Fe^{3+} i Gd^{3+} . Kryształ ten ma grupę przestrzenną $P2_1/c$ z komórką elementarną zawierającą cztery grupy ZrO_2 . Parametry strukturalne kryształu zostały wyznaczone [17] jako: $a = 0.51454$ nm, $b = 0.52075$ nm, $c = 0.53107$ nm, i $\beta = 99^\circ 14'$. Rys. 3.2.1 przedstawia strukturę $m\text{-ZrO}_2$ używając ogólnych pozycji zdefiniowanych w grupie przestrzennej $P2_1/c$: $(4e) \pm(x, y, z; -x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$ z jonem Zr w $x = 0.2758$, $y = 0.0411$ i $z = 0.2082$; O_1 w $x = 0.070$, $y = 0.342$ i $z = 0.341$; i O_2 w $x = 0.442$, $y = 0.755$ i $z = 0.179$ [17]. Jony domieszki M^{3+} , które podstawiają się za jony Zr^{4+} są zlokalizowane w siedmiokrotnie skoordynowanych węzłach (zob. Rys. 3.2.1b). Lokalna symetria węzła jest C_1 , tzn. brak jest jakichkolwiek osi symetrii, dlatego w tym przypadku powinna być zastosowana trójskośna forma hamiltonianu spinowego (zob. poniżej). Komórka elementarna $m\text{-ZrO}_2$ zawiera cztery krystalograficznie równoważne położenia jonu Zr^{4+} , które po podstawieniu przez jony M^{3+} dają cztery magnetycznie nieekwiwalentne węzły domieszki. Ze względu, iż CAS (a , b , c) nie jest układem kartezjańskim, w [17] LAS (x , y , z) został zdefiniowany względem CAS

(a , b , c) w ten sposób, aby oś $y \parallel b$ oraz oś $z \parallel c$, natomiast oś $x \parallel a'$ była prostopadła do płaszczyzny bc – w ten sposób oś a jest w płaszczyźnie $a'c$ pod kątem 99° do osi c .



a) b)
Rysunek 3.2.1. Struktura krystaliczna m -ZrO₂: (a) komórka elementarna oraz CAS zdefiniowany w grupie przestrzennej $P2_1/c$, oraz LAS: $x \parallel a'$, $y \parallel b$ (oś wychodząca ze strony), $z \parallel c$; (b) siedmiokrotnie skoordynowany kompleks ZrO₇ dookoła jednej z czterech pozycji jonu Zr⁴⁺.

W pracy [17] użyto ogólnej formy hamiltonianu spinowego:

$$H_S = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mu_B H_i g_{ij} S_j + \sum_n \sum_{m=-n}^{+n} B_n'^m O_n'^m, \quad (3.2.1)$$

gdzie: $O_n'^m$ są operatorami NS, $n = 2$ i 4 dla Fe³⁺ ($S = 5/2$), natomiast $n = 2, 4$ i 6 dla Gd³⁺ ($S = 7/2$). Parametry hamiltonianu spinowego dla jonów Fe i Gd zostały określone dla dwóch typów widm 1 i 2, z których każde składało się z $2S$ linii, zarejestrowanych dla dowolnej orientacji kryształu w statycznym polu magnetycznym [17]. Autorzy [17] stwierdzili na podstawie właściwości symetrii widma następujące relacje dla poszczególnych parametrów ZFS, cytując:

$$B_n'^m (\text{widmo 1}) = (-1)^n B_n'^m (\text{widmo 2}), \quad (\text{dla dowolnego } m) \quad (3.2.2)$$

jeśli oś z jest wybrana jako prostopadła do osi dwukrotnej b lub

$$B_n'^m (\text{widmo 1}) = B_n'^m (\text{widmo 2}), \quad \text{dla } m \geq 0, \quad (3.2.3a)$$

oraz

$$B_n'^m (\text{widmo 1}) = (-1)^n B_n'^m (\text{widmo 2}), \quad \text{dla } m < 0, \quad (3.2.3b)$$

jeśli oś z jest w płaszczyźnie prostopadłej do osi b”. Zauważmy, że w Rów. (3.2.2) i (3.2.3) parametry ZFS przyjmują domyślnie różne wartości, chociaż używany jest ten sam symbol. Relacje w Rów. (3.2.2) i (3.2.3) zostały przeze mnie uogólnione i rozszerzone, tak aby wyjaśnić również inne transformacje określone dla symetrii rombowej i niższej. Relacje te są przedstawione w Rozdziale 2.1, które umożliwiają interpretację przetransformowanych zbiorów parametrów otrzymanych w dalszych podrozdziałach.

3.2.2. Diagonalizacja parametrów ZFS 2-go rzędu

Oryginalne parametry ZFS [17] otrzymane z widma 1 i 2 dla jonu Fe^{3+} – oznaczone jako zbiór #1 i #2, oraz z widma 1 i 2 dla jonu Gd^{3+} – oznaczone jako zbiór #3 i #4, podane są w Tabeli 3.2.1. Wartości inwariantów rotacyjnych są bardzo zbliżone dla obu typów widm, zarówno dla jonu Fe^{3+} i Gd^{3+} (zob. Tabela 3.2.1). W celu porównania tych zbiorów parametrów ZFS, obliczone zostały odpowiednie współczynniki bliskości C oraz ilorazy norm R zdefiniowane w Rów. (2.4.3) i (2.4.4) w Rozdziale 2.4. Wartości C i R są podane w Tabeli 3.2.2. Wyniki wydają się wskazywać rozbieżność między parametrami ZFS dla widma 1 i 2 zarówno dla Fe^{3+} i Gd^{3+} (zob. kolumna 1 w Tabeli 3.2.2), ponieważ są one zbliżone co do wartości bezwzględnych, ale różnią się co do znaków. Jednakże, pomijając nie wyznaczone w [17] parametry ZFS 6-go rzędu dla jonu Gd^{3+} , z Rów. (2.1.3) wynika, że parametry ZFS z $q = -4, -2, 1$ i 3 dla widma 2 powinny zmienić znak po transformacji $(\pi, \pi, 0)$. Po tej transformacji, parametry ZFS dla danego q dla widm 1 i 2, tzn. zbiory Fe1 i Fe2t oraz Gd1 i Gd2t w Tabeli 3.2.1, uzyskują te same znaki. Jednoznaczna wzajemna zgodność znaków powiązanych zbiorów po transformacji w Rów. (2.1.3) ilustruje przydatność tych relacji dla sensownego porównania zbiorów w Tabeli 3.2.1. Oryginalne zbiory #1 i #3 parametrów ZFS okazują się być bardzo zbliżone do poszczególnych transformowanych zbiorów (t), o czym świadczą wartości C_k i R_k (zob. kolumna 2 w Tabeli 3.2.2). Ponieważ większość doświadczalnych parametrów ZFS dostępnych w literaturze jest wyrażona w zwykłej notacji Stevens’a, zob. m.in. książki [9-12], albo dla przypadków niskich symetrii – w rozszerzonej notacji Stevens’a [25, 26], dla prezentacji wyników w Rozdziałach 3.2.2 i 3.2.3 oryginalne parametry ZFS [17] wyrażone w notacji NSO zostały przekonwertowane do notacji ESO. Umożliwia to bezpośrednie porównanie tych danych z doświadczalnymi danymi innych autorów.

W trakcie tych badań okazało się, że należy zachować ostrożność przy interpretacji wartości względnych parametrów ZFS. Jak wynika z porównania zbioru #1 w notacji NSO i

przetransformowanego zbioru Fe1 w notacji ESO w Tabeli 3.2.1, niektóre parametry ZFS niskiej symetrii pozornie wydają się być całkiem duże w notacji ESO, podczas gdy stają się stosunkowo mniej ważne w notacji NSO. Podobne obserwacje mają zastosowanie również dla względnych ilorazów parametrów ZFS wyrażonych w notacji ESO i notacji NSO, które są bardziej zauważalne w przypadku rozważań w przybliżeniu podwyższenia/obniżenia symetrii w metodzie osi pseudosymetrii omówionej z w Rozdziale 3.2.3. Zwrócenie uwagi na te aspekty jest oryginalnym wkładem przedstawionym w rozprawie doktorskiej.

Tabela 3.2.1. Oryginalne [17] i przetransformowane parametry ZFS dla jonów Fe^{3+} (widmo 1 i 2) i jonów Gd^{3+} (widmo 1 i 2) w $m\text{-ZrO}_2$ w notacji NSO i notacji ESO (w 10^{-4} cm^{-1}); kąty Euler’a dla układu osi głównych parametrów ZFS 2-go rzędu otrzymane z modułu 3DD są podane w stopniach; opis zbiorów jest podany w tekście.

	Fe^{3+} (widmo 1)			Fe^{3+} (widmo 2)			Gd^{3+} (widmo 1)			Gd^{3+} (widmo 2)		
α	—	—	58.3	—	180	58.4	—	—	96.3	—	180	96.1
β	—	—	92.7	—	180	92.4	—	—	113.8	—	180	113.6
γ	—	—	63.0	—	0	62.4	—	—	93.4	—	0	93.2
Zbiór:	1	Fe1	Fe1(ST)	2	Fe2t	Fe2t(ST)	3	Gd1	Gd1(ST)	4	Gd2t	Gd2t(ST)
k, q	NSO	ESO	ESO	NSO	ESO	ESO	NSO	ESO	ESO	NSO	ESO	ESO
2,2	-411.3	-712.4	387.8	-414.4	-717.8	391.3	93.8	162.5	-87.4	93.9	162.6	-88.2
2,1	100.0	346.4	0	-111.3	385.6	0	-8.7	-30.1	0	8.6	-29.8	0
2,0	-690.6	-690.6	1161.8	-686.8	-686.8	1156.2	80.8	80.8	-173.4	81.6	81.6	-173.3
2,-1	-182.3	-631.5	0	-172.4	-597.2	0	129.1	447.2	0	128.7	445.8	0
2,-2	842.9	1459.9	0	-838.0	1451.5	0	23.4	40.5	0	-22.7	39.3	0
λ'	—	—	0.334	—	—	0.338	—	—	0.504	—	—	0.509
4,4	-0.0043	-0.0256	0.1957	-0.0027	-0.0158	0.1129	-0.2853	-1.6881	-0.7492	-0.2848	-1.6851	-0.6886
4,3	-0.0443	-0.7418	0.5880	0.0422	-0.7056	0.5392	0.2280	3.8152	0.5678	-0.2402	4.0188	0.5120
4,2	0.0243	0.1088	0.0655	0.0207	0.0924	0.1566	-0.0635	-0.2840	2.0153	-0.0813	-0.3637	1.9718
4,1	-0.0235	-0.1486	-0.1176	0.0240	-0.1518	-0.1020	-0.2685	-1.6981	-0.1412	0.2503	-1.5832	-0.2979
4,0	-0.0113	-0.0113	0.0085	-0.0137	-0.0137	0.0012	-0.3308	-0.3308	-0.0075	-0.3268	-0.3268	-0.0115
4,-1	0.0132	0.0833	0.1770	0.0073	0.0464	0.2014	0.2773	1.7540	-1.3406	0.2698	1.7066	-1.4521
4,-2	-0.0288	-0.1289	0.0315	0.0187	-0.0835	-0.0667	0.0920	0.4114	0.7965	-0.0888	0.3973	0.8138
4,-3	0.0028	0.0474	0.1390	0.0353	0.5912	0.1908	-0.0530	-0.8869	-4.1047	-0.0413	-0.6916	-3.8537
4,-4	0.0082	0.0483	-0.1286	-0.0080	0.0473	-0.1231	-0.0052	-0.0306	-1.3170	0.0195	-0.1154	-1.2908
S_2^*	359.5	359.5	529.1	358.7	358.7	526.8	55.4	55.4	80.8	55.6	55.6	80.8
S_2	529.1	529.1	529.1	526.8	526.8	526.8	80.8	80.8	80.8	80.8	80.8	80.8
S_4	0.0220	0.0220	0.0220	0.0228	0.0228	0.0228	0.2127	0.2127	0.2127	0.2102	0.2102	0.2102

W Tabeli 3.2.1 przedstawione zostały również zbiory standardowe w PAS, otrzymanych za pomocą modułu 3DD (zob. Rozdział 2.2), oraz odpowiadające im ilorazy $\lambda' = B_2^2/B_2^0$ (dla notacji ESO), który jest ograniczony do zakresu (0, 1) i opisuje ‘rombowość’ parametrów ZFS 2-go rzędu [47, 51]. Wartości λ' w Tabeli 3.2.1 wskazują na

mniejszy stopień ‘rombowości’ dla widm jonu Fe^{3+} w porównaniu z widmami jonu Gd^{3+} . W szczególności, zbiory zestandaryzowane parametrów ZFS wykazują nawet większą bliskość (zob. kolumna 3 w Tabeli 3.2.1). Bliskość odpowiednich przetransformowanych zbiorów parametrów ZFS, wydaje się świadczyć o tym, że widma 1 i 2 dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} pochodzą od krystalograficznie tych samych, ale magnetycznie nieekwiwalentnych węzłów. Ta analiza również potwierdza słuszność twierdzenia, że aby porównać zbiory parametrów ZFS, najpierw należy przetransformować je do tego samego *nominalnego* układu osi [20] z uwzględnieniem orientacji osi jak również ich zwrot, tzn. zbiory powinny być wyrażone w obszarze przestrzeni wieloparametrycznej odpowiadającej standardowemu zakresowi $\lambda' \in (0, 1)$. Tylko dla zbiorów parametrów ZFS leżących w zakresie standardowym, lub w niestandardowym obszarze ale tego samego typu, można bezpośrednio po wartościach λ' stwierdzić jak blisko są dane zbiory względem siebie. Porównanie obliczonych wartości λ' dla widma 1 i 2, odpowiednio: $\lambda' = 0.334$ i 0.338 dla Fe^{3+} , natomiast $\lambda' = 0.504$ i 0.509 dla Gd^{3+} , wykazuje bliskość tych dwóch typów widm dla każdego z jonów. Duża niezgodność między S_2^* dla oryginalnych trójskośnych parametrów ZFS i całkowitym S_2 , widoczna dla rozpatrywanych przypadków, wskazuje na znaczne odchylenia LAS, w którym wyrażone są oryginalne parametry ZFS, od PAS parametrów ZFS 2-go rzędu. W ten sposób można pokazać, że względna wielkość aspektów niskiej symetrii tkwiąca w parametrach ZFS 2-go rzędu wydaje się być całkiem duża.

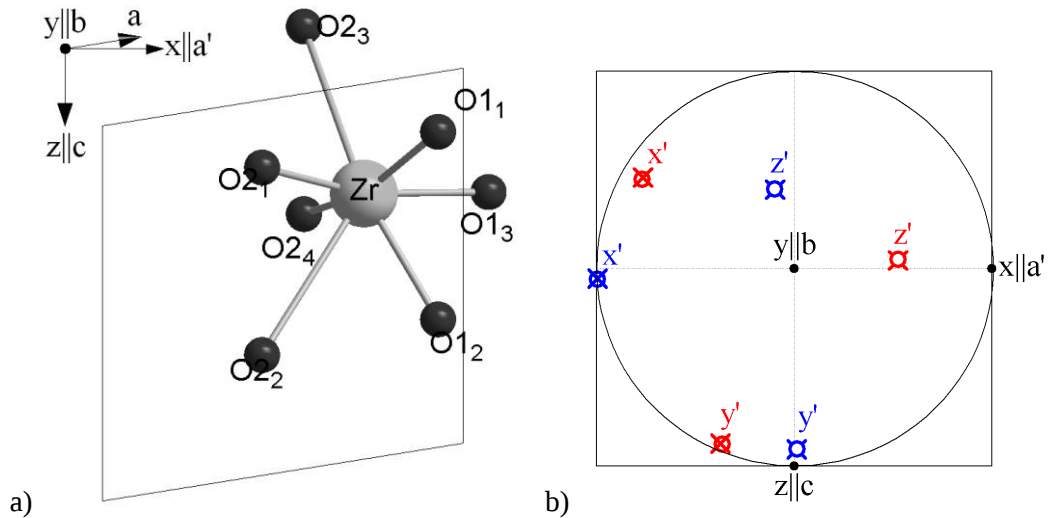
Tabela 3.2.2. Współczynniki bliskości C_p i ilorazy norm R_p dla par (X, Y) wybranych doświadczalnych [17] i przetransformowanych zbiorów parametrów ZFS dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$.

Kolumna	1	2	3
(X, Y)	(Fe1, Fe2)	(Fe1, Fe2t)	(Fe1(ST), Fe2t(ST))
C_2	-0.029627	0.999911	0.999997
C_4	-0.481475	0.865477	0.869241
C_{gl}	-0.029627	0.999911	0.999997
R_2	0.9831	0.9831	0.9829
R_4	0.9831	0.9831	0.9829
R_{gl}	0.8540	0.8540	0.8549
(X, Y)	(Gd1, Gd2)	(Gd1, Gd2t)	(Gd1(ST), Gd2t(ST))
C_2	0.962868	0.999980	0.999997
C_4	0.351214	0.998554	0.998316
C_{gl}	0.962861	0.999980	0.999997
R_2	0.9998	0.9998	0.9992
R_4	0.9998	0.9998	0.9992
R_{gl}	0.9539	0.9539	0.9539

Duża bliskość przetransformowanych zbiorów, tj. Fe1(ST) i Fe2t(ST) oraz Gd1(ST) i Gd2t(ST) w Tabeli 3.2.2, uzyskanych niezależnie z analizy dwóch widm EMR [17] wskazuje, że widma odpowiadają dwóm magnetycznie nieekwiwalentnym węzłom dla każdego jonu. Wniosek ten jest przydatny do dyskusji tzw. nie-koincydencji (ang. *non-coincidence*) osi głównych tensora ZFS 2-go rzędu oraz tensora $\mathbf{g}$ [56, 57]. Taka nie-koincydencja jest przewidziana przez teorię grup i może służyć jako oznaka symetrii trójskośnej węzła [57]. Jednakże, dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ tylko izotropowe wartości tensora $\mathbf{g}$ zostały wyznaczone [17], dlatego rozważenie tej nie-koincydencji musi poczekać na dostępność bardziej dokładnych danych EMR. Osie główne tensora ZFS 2-go rzędu dla węzłów Fe^{3+} i Gd^{3+} okazują się być różne, co wskazuje, że albo te dwa jony wchodzą do odmiennych węzłów albo występuje duża dystorsja z powodu większego rozmiaru jonów Gd^{3+} .

Kąty Euler'a otrzymane z modułu 3DD dla zbiorów standardowych (ST) przedstawionych w Tabeli 3.2.1 reprezentują orientację PAS standardowych parametrów ZFS 2-go rzędu względem LAS, które związane są z CAS [17]. Byłoby celowe porównać tę orientację oraz orientację wiązań w strukturze krystalicznej $m\text{-ZrO}_2$, aby zobaczyć czy istnieją jakieś korelacje między nimi. Dla lepszej wizualizacji orientacji układów osi, na Rys. 3.2.2 przedstawiony został układ osi wynikający z rozważań 3DD razem z układami wynikającymi z analizy współrzędnych najbliższych ligandów. Zauważmy, że Rys. 3.2.2b przedstawia wszystkie zbiory podane w Tabeli 3.2.1. Przedstawienie tych danych na tym samym rysunku może lepiej zilustrować lokalną symetrię węzła. Porównanie Rys. 3.2.2a i 3.2.2b wskazuje, że nie istnieje żadna wyraźna korelacja pomiędzy odpowiednimi układami osi głównych parametrów ZFS 2-go rzędu dla jonów Fe i Gd, a orientacją wiązań w strukturze krystalicznej $m\text{-ZrO}_2$. Brak korelacji może świadczyć o spowodowaniu istotnych dystorsji niskiej symetrii przez jony Fe i Gd domieszkowane w $m\text{-ZrO}_2$. Jak dyskutowano w Rozdziale 3.2.1, kompleks jon Zr-ligandy w $m\text{-ZrO}_2$ nie ma żadnej osi symetrii [17]. Odległość wiązań między jonem centralnym Zr^{4+} i ligandami tlenu w ZrO_2 zostały obliczone używając danych [17] jako (w nm): $\text{O}_{11} - 0.20764$, $\text{O}_{12} - 0.21538$, $\text{O}_{13} - 0.20399$, $\text{O}_{21} - 0.18525$, $\text{O}_{22} - 0.29005$, $\text{O}_{23} - 0.29464$ i $\text{O}_{24} - 0.17370$, natomiast poszczególne kąty pomiędzy wiązaniami jako (w stopniach): $\text{O}_{11}\text{-Zr-O}_{24} - 164.3$, $\text{O}_{12}\text{-Zr-O}_{23} - 162.0$, $\text{O}_{13}\text{-Zr-O}_{21} - 165.9$; indeksy oznaczają jony jak przedstawiono na Rys. 3.2.1b. Kompleks MO_7 na Rys. 3.2.2a może prawdopodobnie zostać wyidealizowany jako zdystorsowany ośmiokrotnie skoordynowany system z jednym dodatkowym jonem w pobliżu jonu centralnego odgrywającym rolę ósmego ligandu, albo alternatywnie z brakującym ligandem odgrywającym rolę wirtualnej luki. Taka idealizacja jest rozważona w Rozdziale 3.2.3 omawiającym szczegółowo wyniki PAM. Zauważmy, że podstawowa trudność w zastosowywaniu tego modelu wynika z faktu, że badane próbki [17]

zostały otrzymane z mieszaniny ZrO_2 i M_2O_3 , gdzie $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ albo Gd^{3+} . Dlatego parametry krystalograficzne dla układu końcowego mogą być nieco odmienne od tych dla czystego $m\text{-ZrO}_2$. Oddziaływanie defekt-defekt w tlenku cyrkonowym domieszkowanym azotem zostały ostatnio zbadane w [72]. Dalsze badania wykorzystujące idee zaproponowane w [72] mogą być wykonane w przyszłości.



Rysunek 3.2.2. Rut w płaszczyźnie $a'c$ z: (a) jonami i wiązaniami w kompleksie $\text{Zr}^{4+}\text{-O}_7$ w $m\text{-ZrO}_2$ i (b) PAS (x' , y' , z'), obliczone z modułu 3DD, oparte na standardowym zbiorze w notacji ESO w Tabeli 3.2.1 dla jonów Fe^{3+} (czerwone) i Gd^{3+} (niebieskie) w $m\text{-ZrO}_2$; kółka oznaczają punkty dla Fe1 & Gd1 a krzyżyki punkty dla Fe2t & Gd2t. Podane niżej wartości współrzędnej y dla każdego układu osi (x' , y' , z') wskazują ich miejsce ponad (pozytywne) albo poniżej (negatywne) płaszczyzny $a'c$: (0.450, 0.275, 0.850), (0.448, 0.274, 0.851), (-0.085, 0.406, 0.910), (-0.084, 0.404, 0.911) dla Fe1, Fe2t, Gd1 i Gd2t, odpowiednio.

3.2.3. Metoda osi pseudosymetrii dla parametrów ZFS 4-go rzędu

Zastosowania modułu PAM, dla jednego z przybliżeń do wyższej symetrii zdefiniowanych w Rozdziale 2.3, dla oryginalnych parametrów ZFS 4-go rzędu [17] dają kilka rozwiązań na wartości kątów Euler'a (α , β , γ) i odpowiadające im parametry ZFS wyrażone w danym układzie osi pseudosymetrii. Dla ilustracji, przedstawione zostały tylko podstawowe wyniki PAM, tj. wielkości (odpowiednio zaokrąglone): (α , β , γ), ε_{sym} , B_4^4/B_4^0 oraz S_k^* dla zbiorów Fe1, Fe2t, Gd1 i Gd2t podanych w Tabeli 3.2.1, które są przedstawione w Tabelach 3.2.3, 3.2.4 i 3.2.5, odpowiednio, dla przybliżenia do symetrii rombowej (OR), tetragonalnej (TEI) i trygonalnej (TGI) zdefiniowanych w Tabeli 2.3.1. Niektóre wybrane zbiory parametrów ZFS, dla $k = 2$ i 4, uzyskane z modułu PAM są podane

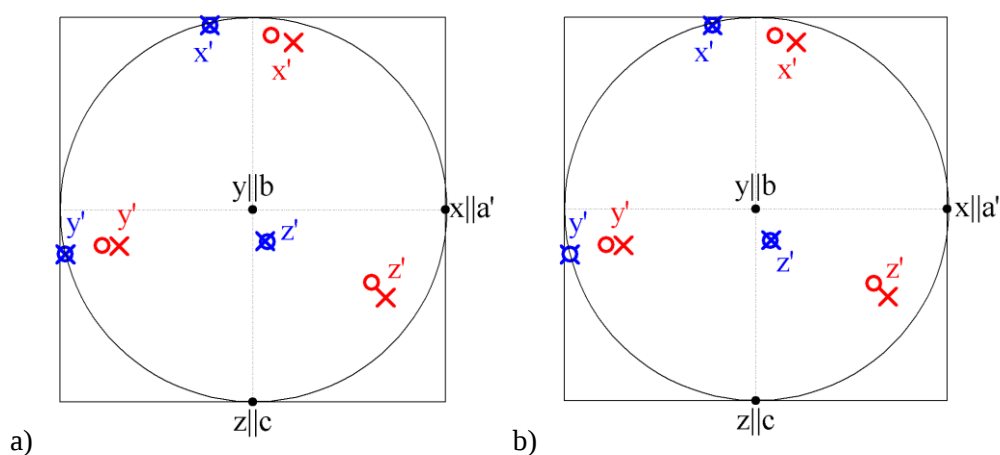
w Tabeli 3.2.6. Zauważmy, że wszystkie rozwiązania PAM otrzymane dla oryginalnych danych zbiorów parametrów ZFS są fizycznie równoważne z uwagi na właściwości transformacyjne parametrów ZFS.

Wyniki PAM w Tabelach 3.2.3, 3.2.4 i 3.2.5 umożliwiają następujące ogólne obserwacje. Porównanie parametrów ZFS dla widm 1 i 2 (opisanych w Rozdziale 3.2.1) wykazuje duże różnice pomiędzy tymi dwoma widmami w przypadku jonów Fe i jonów Gd. Wyniki PAM ukazują wyraźnie te różnice, szczególnie w przypadku wartości (α , β , γ), które okazują się być znacząco różne dla jonów Fe, natomiast bardzo bliskie dla jonów Gd (zob. Tabele 3.2.3 - 3.2.5). Ta cecha odnosi się dla wszystkich rozwiązań w każdym rozważanym przybliżeniu. Możliwe powody różnic pomiędzy widmem 1 i 2 w przypadku jonów Fe mogą leżeć w wyznaczeniu linii rezonansowych w [17]. Dokładność doświadczalnych parametrów ZFS dla jonów Fe jest dwa razy mniejsza niż dla jonów Gd. Parametry ZFS 2-go rzędu dla jonów Fe są większe niż dla jonów Gd, natomiast przeciwna relacja jest otrzymana dla parametrów ZFS 4-go rzędu [17]. Stąd, mniejsze parametry ZFS 4-go rzędu dla jonów Fe są określone ze stosunkowo większą niedokładnością doświadczalną, niż te dla jonów Gd.

Obszerne obliczenia dla różnych zbiorów parametrów ZFS (CF) wskazują, że w przybliżeniu rombowym dla danego zbioru, w ogólności, można oczekiwać maksymalnie dwanaście rozwiązań dla (α , β , γ). W obecnym przypadku otrzymujemy osiem rozwiązań dla jonów Fe i dziewięć dla jonów Gd. Niektóre rozwiązania dla przybliżenia OR w Tabeli 3.2.3 zbiegają się z pewnymi rozwiązaniami dla przybliżenia TEI w Tabeli 3.2.4 (zob. Rozdział 2.3); np. rozwiązania dla przybliżenia OR #1 - #3 i TEI #1 - #3, odpowiednio. Dla tetragonalnego i trygonalnego przybliżenia, w ogólności, możemy znaleźć trzy i cztery rozwiązania. Przybliżenie rombowe wizualizuje zarówno czterokrotne jak i dwukrotne osie pseudosymetrii wyznaczone przez PAM względem LAS, natomiast tetragonalne (trygonalne) przybliżenie wizualizuje cztery (trzy) ekwiwalentne czterokrotne (trójkrotne) osie pseudosymetrii.

Na Rys. 3.2.3 przedstawione są przykładowe przypadki układów osi uzyskanych z rozwiązań PAM. Wykresy jak na Rys. 3.2.3 zostały opracowane dla wszystkich zbiorów rozważanych w Tabelach 3.2.3 - 3.2.5, jednakże, nie są one tutaj przedstawione. Analiza (α , β , γ) i pozostałych wielkości przedstawionych w Tabelach 3.2.3 - 3.2.5 oraz interkorelacji pomiędzy wartościami dla różnych zbiorów dla danego jonu, jak również analiza odpowiednich wykresów jak na Rys. 3.2.3 umożliwiła nam określenie, które rozwiązania reprezentują osie danego typu, mianowicie: cztero-, trój-, albo dwu-krotne osie pseudosymetrii. Analiza ta pokazuje, że dla jonów Fe zbiory w Tabeli 3.2.3: #1, #4 i #6

reprezentują czterokrotne osie pseudosymetrii, natomiast zbiory #3, #5, #7 i #8 - dwukrotne osie pseudosymetrii. Dla Fe i Gd wszystkie zbiory w Tabeli 3.2.4 (3.2.5) reprezentują czterokrotne (trójkrotne) osie pseudosymetrii. Analiza dla Gd daje podobne przyporządkowanie osi pseudosymetrii. Jakościowe porównanie wyników PAM z odpowiadającymi wynikami w pracy [17] zostało przeprowadzone używając stereograficznych rzutów tylko z osiami dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ przedstawionych na Rys. 5 i 6 w [17], odpowiednio. Okazuje się, że te rzuty zgadzają się dobrze z przybliżeniem TEII dla kątów Euler'a α i β , które mogą być otrzymane bezpośrednio z Tabeli 3.2.4 dla przybliżenia TEI podstawiając za $\gamma = 0$.



Rysunek 3.2.3. Rzuty osi (x' , y' , z') na płaszczyznę $a'c$ otrzymane z modułu PAM dla doświadczalnych parametrów ZFS dla jonów Fe^{3+} (czerwone) i Gd^{3+} (niebieskie) w $m\text{-ZrO}_2$: (a) zbiory OR #1(Fe) i #5(Gd) w Tabeli 3.2.3 i (b) zbiory TEI #1 i #4 w Tabeli 3.2.4; kółka oznaczają punkty dla Fe1 i Gd1, a krzyżyki – punkty dla Fe2t i Gd2t. Podane niżej wartości współrzędnej y dla wszystkich układów osi (x' , y' , z') wskazują ich miejsce ponad (pozytywne) albo poniżej (negatywne) płaszczyzny $a'c$: (a) (0.410, 0.596, 0.690), (0.447, 0.696, 0.562), (0.180, 0.036, 0.983), (0.174, 0.024, 0.948), (b) (0.417, 0.595, 0.686), (0.445, 0.696, 0.563), (0.179, 0.036, 0.983), (0.177, 0.041, 0.983) dla Fe1, Fe2t, Gd1 i Gd2t, odpowiednio.

Chociaż siedmiokrotnie skoordynowany kompleks metal-ligandy MO_7 w $m\text{-ZrO}_2$ (Rys. 3.2.1) nie ma żadnej osi symetrii, jednakże, powstaje pytanie: jakie przybliżenie strukturalne jest najlepsze dla tego kompleksu? W zależności od faktycznej geometrii kompleksu dookoła centralnego jonu mogą zachodzić różne przypadki. Poniżej rozważone zostało, czy kompleks MO_7 może być wyidealizowany jako zdystorsowany ośmiokrotnie skoordynowany system z jednym dodatkowym jonem w pobliżu jonu centralnego odgrywającym rolę ósmego ligandu, albo alternatywnie z brakującym ligandem odgrywającym rolę wirtualnej luki. W ogólności, dla węzła o symetrii kubicznej pewne osie symetrii są równoległe do wiązania jon centralny-ligandy jak następuje: dla ośmiościanu z sześciokrotną koordynacją są to czterokrotne osie

symetrii, natomiast dla sześcienu z ośmiokrotną koordynacją oraz tetraedru z czterokrotną koordynacją są to trójkrotne osie symetrii. Znaczne różnice w tym względzie pomiędzy jonami Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$ są przedyskutowane poniżej.

W obecnym przypadku, tetragonalne przybliżenie (zob. Tabela 3.2.4) daje trzy rozwiązania z których każde odpowiada jednej z trzech możliwych czterokrotnych osi pseudosymetrii. Wyniki w Tabeli 3.2.4 wskazują, że istniejąca niska symetria znacznie zdystorsowanych węzłów metalu w czystym gospodarzu może zostać zmodyfikowana przez jony Gd do wyższej symetrii. Wartości kubicznego ilorazu $B_4^4/B_4^0 = 6.599$ [6.162], -3.708 [-3.881], i 5.014 [5.151] dla Gd1 [Gd2] są zbliżone do czysto kubicznej wartości, tj. ± 5 (zobacz Rozdział 2.1). Podobne wnioski są otrzymane używając trygonalnego przybliżenia (zob. Tabela 3.2.5), które daje cztery rozwiązania z których każde odpowiada jednej z czterech możliwych trójkrotnych osi pseudosymetrii. Wyniki w Tabeli 3.2.3 pokazują, że dla większości zbiorów iloraz B_4^3/B_4^0 jest efektywnie bliski do czysto kubicznej wartości, tj. $\pm 20\sqrt{2} \approx \pm 28.284$ (zobacz Rozdział 2.1). Tylko zbiory #1 (Fe1 i Gd1) i odpowiednie zbiory #5 (Fe2 i Gd2) w Tabeli 3.2.5 wskazują na większą dystorsję, tj. znacznie większą wartość B_4^3/B_4^0 . Porównanie otrzymanych w przybliżeniu TEI czterokrotnych osi pseudosymetrii dla jonów Gd na Rys. 3.2.3 i kompleksu Zr-O_7 na Rys. 3.2.2a pokazuje, że te trzy osie są w przybliżeniu równoległe do osi przepoławiających kąt pomiędzy wiązaniami jon centralny-ligandy. W ogólności, wartości ujemne B_4^0 and B_4^4 wskazują na ośmiokrotną albo czterokrotną koordynację (zob. Rozdział 2.5.2.1). Stąd, kompleks dla Gd w $m\text{-ZrO}_2$ może, w przybliżeniu, zostać rozważony jako kubiczny ośmiokrotnie skoordynowany kompleks z dużą dystorsją. Z punktu widzenia obniżenia symetrii taka dystorsja może być reprezentowana przez obniżenie symetrii wzdłuż jednej z trygonalnych osi z mniejszymi składowymi trójskośnymi. Ten wyidealizowany model zgadza się z danymi strukturalnymi. Faktycznie, w $m\text{-ZrO}_2$ istnieje ósmy jon tlenu w odległości 0.358 nm, jednakże nie został on rozważony w skoordynowanym wielościanie w obliczeniach PAM w pracy [17]. Wydaje się, że z powodu większego rozmiaru jonu Gd^{3+} , niż zarówno Fe^{3+} i Zr^{4+} , następuje bardziej wyraźna i symetryczna dystorsja lokalnego otoczenia przy podstawieniu jonów Gd^{3+} za Zr^{4+} , w skutek czego ósmy odleglejszy jon tlenu staje się bardziej znaczący. Stąd, końcowy wniosek jest, że jony Gd są zlokalizowane w węzłach wykazujących znaczący stopień kubiczności, który odpowiada temu dla ośmiokrotnie skoordynowanego kompleksu.

Podobna analiza dla jonów Fe nie wykazuje analogicznych zgodności jak dla jonów Gd^{3+} , ani w wartościach kubicznych ilorazów B_4^4/B_4^0 (TEI) i B_4^3/B_4^0 (TGI), ani co do orientacji osi pseudosymetrii. W tym przypadku otrzymujemy całkowicie różne wartości tych

ilorazów, natomiast osie pseudosymetrii nie odpowiadają żadnym specyficznym kompleksom z wyższą symetrią. To może świadczyć o tym, że z powodu małej wielkości, jony Fe^{3+} wchodząc do węzłów Zr łatwiej dopasowują się do istniejącego otoczenia o bardzo niskiej symetrii. Z punktu widzenia podwyższenia symetrii ten wniosek wskazuje, że przybliżenie do wyższej symetrii nie jest odpowiednie dla jonów Fe.

Tabela 3.2.3. Rozwiązania PAM dla kątów Euler’a (α , β , γ) [w stopniach] i iloraz kubiczny parametrów ZFS 4-go rzędu w przybliżeniu rombowym (OR) dla jonów Fe^{3+} (górna część: zbiory #1 - #8) i Gd^{3+} (dolna część: zbiory #1 - #9) w $m\text{-ZrO}_2$.

Zbiór:	1	2	3	4	5	6	7	8	
Fe1									
α	48.2	76.9	142.6	123.9	4.6	168.3	22.9	86.6	
β	67.8	155.1	79.2	120.4	52.2	39.0	108.9	37.8	
γ	11.7	26.4	-22.6	-26.6	-10.1	12.8	-33.4	-58.1	
ε_{sym}	0.058	0.058	0.058	0.060	0.105	0.105	0.145	0.145	
B_4^4/B_4^0	-11.56	-2.47	-2.97	3.38	-33.18	-2.97	42.53	-27.40	
S_k^*	0.0213	0.0213	0.0213	0.0213	0.0208	0.0208	0.0203	0.0203	
Fe2t									
α	39.2	64.6	134.9	113.0	168.0	164.6	16.2	85.9	
β	62.8	150.3	79.1	119.0	131.2	41.3	102.5	32.6	
γ	12.2	22.4	-27.7	-31.3	2.2	2.5	-30.3	23.7	
ε_{sym}	0.057	0.057	0.057	0.047	0.012	0.012	0.070	0.070	
B_4^4/B_4^0	-6.76	-7.49	-7.52	5.18	-24.34	-3.52	-15.61	-12.14	
S_k^*	0.0222	0.0222	0.0222	0.0223	0.0227	0.0227	0.0220	0.0220	
Zbiór:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gd1									
α	9.8	168.4	72.1	98.7	85.6	177.9	42.2	131.5	141.4
β	148.1	120.1	38.0	124.9	80.4	76.6	92.7	73.8	163.6
γ	18.4	-11.1	21.5	16.0	13.6	-9.9	16.2	2.8	9.6
ε_{sym}	0.034	0.034	0.071	0.071	0.083	0.083	0.088	0.088	0.088
B_4^4/B_4^0	-8.40	-7.51	-11.73	-25.60	6.60	5.03	-38.68	-50.50	-3.72
S_k^*	0.2094	0.2094	0.2053	0.2053	0.2040	0.2040	0.2034	0.2034	0.2034
Gd2									
α	10.2	169.2	72.9	99.5	86.3	178.6	42.9	132.1	142.5
β	148.3	120.0	38.0	124.9	80.6	76.6	92.8	73.9	163.6
γ	18.0	-10.8	21.5	16.0	13.6	-9.7	16.1	2.9	10.0
ε_{sym}	0.035	0.035	0.074	0.074	0.097	0.097	0.099	0.099	0.099
B_4^4/B_4^0	-11.54	-8.25	-11.12	-22.78	6.17	5.17	-33.44	-37.05	-3.89
S_k^*	0.2065	0.2065	0.2022	0.2022	0.1998	0.1998	0.1995	0.1995	0.1995

Rozważywszy powyżej strukturalne przybliżenia dla kompleksu metal-ligandy w $m\text{-ZrO}_2$, pozostaje pytanie, które z rozważonych przybliżeń reprezentuje najlepiej podwyższenie symetrii. Całkowite wartości S_4 w Tabeli 3.2.1, które są identyczne dla wszystkich przetransformowanych zbiorów, są bardzo bliskie wartości S_4^* w Tabelach 3.2.3 - 3.2.5, co świadczy o tym, że dobroć dla wszystkich przybliżeń jest bardzo wysoka. Z powodu małych różnic między tymi wartościami dla trzech przybliżeń, nie można jednoznacznie określić, które przybliżenie jest zdecydowanie najlepsze. Porównanie Rys. 3.2.2a i 3.2.3 pokazuje, że w ogólności przybliżenie symetrii rombowej może być uważane jako najlepiej odzwierciedlające lokalne otoczenie jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$. Porównując Rys. 3.2.2 i 3.2.3 widać, że dla jonów Fe i Gd nie istnieje żadna oczywista korelacja pomiędzy poszczególnymi układami osi głównych członów ZFS 2-go rzędu (3DD) oraz odpowiednimi układami osi pseudosymetrii (PAM).

Tabela 3.2.4. Rozwiązania PAM dla kątów Euler’a (α , β , γ) [w stopniach] i iloraz kubiczny parametrów ZFS 4-go rzędu w przybliżeniu tetragonalnym (TEI) dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$.

Zbiór:	1	2	3	4	5	6
	Fe1			Fe2		
α	48.1	125.5	167.5	39.2	113.5	164.4
β	67.2	121.2	38.9	62.9	119.2	41.6
γ	11.7	20.7	10.8	12.2	14.2	2.3
ε_{sym}	0.060	0.171	0.152	0.057	0.077	0.052
B_4^4/B_4^0	-11.72	-3.47	-3.04	-6.75	-5.21	-3.52
S_k^*	0.0213	0.0200	0.0202	0.0222	0.0219	0.0222
	Gd1			Gd2		
α	85.5	141.0	178.0	86.3	142.2	178.7
β	80.5	163.6	76.4	80.7	163.6	76.3
γ	13.9	9.2	-9.4	13.9	9.8	-9.3
ε_{sym}	0.089	0.089	0.106	0.102	0.099	0.112
B_4^4/B_4^0	6.60	-3.71	5.01	6.16	-3.88	5.15
S_k^*	0.2033	0.2034	0.2014	0.1992	0.1995	0.1981

Tabela 3.2.5. Rozwiązania PAM dla kątów Euler’a (α , β , γ) [w stopniach] i iloraz kubiczny parametrów ZFS 4-go rzędu w przybliżeniu trygonalnym (TGI) dla jonów Fe^{3+} i Gd^{3+} w $m\text{-ZrO}_2$.

Zbiór:	1	2	3	4	5	6	7	8
	Fe1				Fe2			
α	18.4	60.6	107.8	176.8	172.6	50.5	101.1	166.3
β	17.9	125.6	69.6	92.7	166.7	118.0	65.4	95.9
γ	-23.8	12.9	19.2	7.4	6.8	11.9	13.4	1.7
$\mathcal{E}_{\text{sym}}$	0.169	0.130	0.194	0.189	0.048	0.052	0.072	0.074
B_4^3/B_4^0	44.58	15.48	-29.26	35.43	-44.96	19.64	-23.63	32.79
S_k^*	0.0200	0.0205	0.0197	0.0198	0.0223	0.0222	0.0220	0.0220
	Gd1				Gd2			
α	32.8	53.7	127.9	133.2	33.5	54.5	128.3	133.7
β	60.4	126.3	38.5	108.9	60.7	126.2	38.6	108.9
γ	18.3	20.3	5.3	3.3	18.2	20.3	5.6	3.3
$\mathcal{E}_{\text{sym}}$	0.041	0.058	0.104	0.106	0.040	0.052	0.109	0.111
B_4^3/B_4^0	62.47	-17.45	25.34	-29.44	66.21	-16.60	24.91	-30.99
S_k^*	0.2087	0.2068	0.2016	0.2014	0.2060	0.2046	0.1984	0.1982

Tabela 3.2.6. Pełna lista parametrów ZFS (k , q), dla $k=2, 4$ i $-k \leq q \leq +k$, dla wybranych zbiorów z Tabeli 3.2.3 i 3.2.4 użytych do prezentacji osi na Rys. 3.2.3.

	OR1	OR2	TE1	TE2	TE2	OR3	OR4	TE3	TE4	TE4
Notacja	ESO	ESO	ESO	ESO	NSO	ESO	ESO	ESO	ESO	NSO
α	48.189	39.195	48.108	39.192	39.192	85.559	86.289	85.545	86.282	86.282
β	67.825	62.788	67.241	62.900	62.900	80.363	80.563	80.466	80.668	80.668
γ	11.670	12.246	11.705	12.228	12.228	13.600	13.616	13.863	13.910	13.910
Zbiór:	Fe1	Fe2t	Fe1	Fe2t	Fe2t	Gd1	Gd2t	Gd1	Gd2t	Gd2t
2,2	231.5	294.7	246.1	291.2	168.1	-17.9	-15.0	-17.74	-14.9	-8.6
2,1	2786.3	3004.5	2831.6	2997.6	865.3	-561.8	-559.0	-561.02	-558.1	-161.1
2,0	811.9	617.1	797.5	619.8	619.8	-75.4	-77.7	-75.85	-78.2	-78.2
2,-1	194.9	828.6	181.0	834.3	240.8	14.9	23.5	17.04	26.0	7.5
2,-2	467.0	711.0	466.8	711.1	410.6	-38.9	-35.9	-38.97	-35.9	-20.7
4,4	-0.3361	-0.2960	-0.3371	-0.2958	-0.0500	-2.6876	-2.5508	-2.6867	-2.5498	-0.4310
4,3	-0.2091	-0.2024	-0.1962	-0.2049	-0.0122	-1.6637	-1.7191	-1.6788	-1.7352	-0.1037
4,2	-0.0146	0.0057	-0.0126	0.0053	0.0012	0.2267	0.2114	0.2202	0.2034	0.0455
4,1	0.0594	0.0412	0.0657	0.0395	0.0062	-0.3325	-0.3222	-0.3165	-0.3055	-0.0483
4,0	0.0291	0.0438	0.0288	0.0438	0.0438	-0.4069	-0.4135	-0.4071	-0.4138	-0.4138
4,-1	0.0100	0.0155	0.0093	0.0161	0.0025	-0.0310	-0.0140	-0.0379	-0.0204	-0.0032
4,-2	0.0085	0.0310	0.0085	0.0310	0.0069	-0.6513	-0.7112	-0.6540	-0.7139	-0.1596
4,-3	0.0260	0.0844	0.0278	0.0833	0.0050	0.1766	0.0859	0.2008	0.1160	0.0069
4,-4	-0.0003	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0481	-0.0516	0.0000	0.0000	0.0000

Jak było wspomniane w Rozdziale 3.2.2, rozważenie różnic pomiędzy względnymi wartościami i ilorazami parametrów ZFS wyrażonych w notacji ESO a tymi w notacji NSO, jest ważne dla sensownej interpretacji wyników. Podejście obniżenia/podwyższenia symetrii zilustrowane w Tabeli 3.2.6 wykazuje kilka dominujących parametrów ZFS w notacji ESO. Jednakże, okazuje się, że taka ‘dominacja’ jest tylko pozorna, ponieważ pewne parametry ZFS niskiej symetrii, które są całkiem duże w notacji ESO, stają się stosunkowo mniej ważne w notacji NSO. Dla ilustracji w Tabeli 3.2.6 podane są też parametry ZFS w notacji NSO. Parametry w notacji ESO ($k=4$, $q=3$) oraz ($k=4$, $q=-3$) w kolumnie TE2(ESO) znacząco zmniejszają wartość po konwersji do notacji NSO (kolumna TE2(NSO)). Podobne wnioski odnoszą się do parametrów ($k=4$, $q=3$) i ($k=4$, $q=-2$) w kolumnie TE4(ESO) i TE4(NSO). W ogólności, te relacje mogą niepoprawnie zasugerować, że aspekty niskiej symetrii są bardziej wyraźne dla parametrów ZFS wyrażonych w notacji ESO. Znaczne różnice względnych wartości parametrów ZFS wynikają z powodu braku konsystentnych współczynników normalizacyjnych w notacji ESO, w przeciwieństwie do dla notacji NSO [25, 26]. Okazuje się, że notacja NSO dostarcza dokładniejszej reprezentacji względnych wartości parametrów ZFS (albo pola krystalicznego [VI]), natomiast notacja ESO daje pozornie mylące wartości parametrów z powodu niekonsystentnych współczynników normalizacyjnych użytych dla różnych składowych q [25, 26].

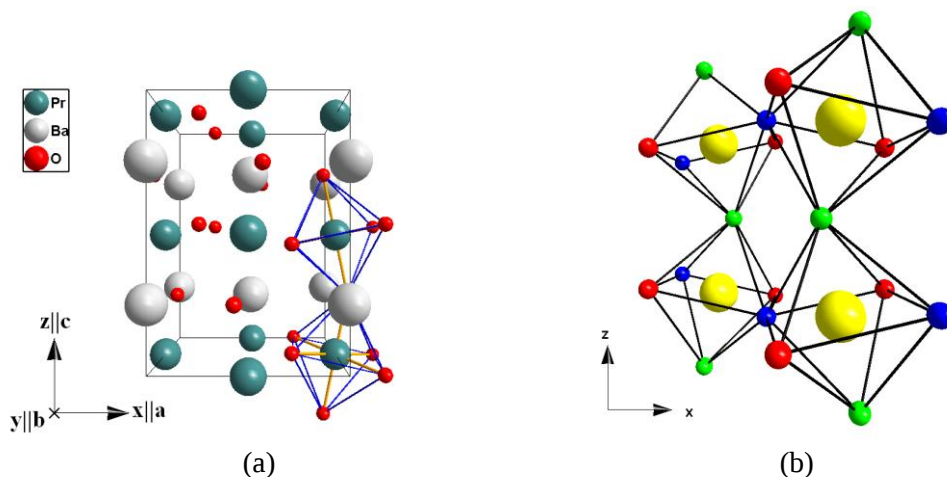
Powyższe rozważania względnych wartości parametrów ZFS wyrażonych w dwóch notacjach ESO i NSO ujawniają potencjalne ważne problemy z operatorami ES. Okazuje się, że operatory NS, a nie operatory ES, umożliwiają bezpośrednio sensowną interpretację parametrów ZFS.

Na zakończenie, warto wspomnieć, że podobnie jak wyniki podejścia 3DD przedstawione w Rozdziale 3.1 oraz analogiczne wyniki w Rozdziale 3.2.2, jak również wyniki podejścia PAM przedstawione w Rozdziale 3.2.3 mogą mieć zastosowanie w MCFT. Wyniki w Tabeli 3.2.6 dostarczają jeszcze innych alternatywnych zbiorów parametrów ZFS, które mogą też zostać wykorzystane w podejściu MCFT.

3.3. Analiza danych CF dla jonów Pr^{4+} w PrBaO_3

3.3.1 Parametry CF dla jonów Pr^{4+} w BaPrO_3 - dane literaturowe

Pierwsze obserwacje widma optycznego dla jonów Pr^{4+} w kryształ BaPrO_3 zostały przedstawione w pracy [73]. Lokalna symetria węzła z sześciokrotnie skoordynowanymi jonami Pr^{4+} w BaPrO_3 (grupa przestrzenna rombową $Pbnm$) jest C_i z powodu dystorsji symetrii oktaedrycznej O_h [74]. Symetria oktaedryczna została użyta jako pierwsze kubiczne przybliżenie w badaniach spektroskopii optycznej dla jonów Pr^{4+} w BaPrO_3 [73, 74, 75, 76, 77]. Komórka elementarna BaPrO_3 , została przedstawiona na Rys. 3.3.1a, opierając się na danych krystalograficznych [78] w temperaturze $T = 300$ K. Definicja CAS jest następująca ($x \parallel a, y \parallel b, z \parallel c$). Komórka elementarna BaPrO_3 zawiera cztery krystalograficznie ekwiwalentne, jednak magnetycznie nieekwiwalentne, węzły Pr^{4+} w pozycjach: (0.5, 0, 0) - Pr1, (0, 0.5, 0) - Pr2, (0.5, 0, 0.5) - Pr3, (0, 0.5, 0.5) - Pr4. Na Rys.3.3.1b przedstawione są cztery sąsiadujące oktaedry Pr-O_6 ilustrujące wzajemne ich odchylenie.



Rysunek 3.3.1. (a) Komórka elementarna BaPrO_3 dla danych krystalograficznych w $T = 300$ K [78]; (b) wzajemne odchylenie czterech sąsiadujących ze sobą oktaedrów Pr-O_6 .

Bazując na ECM [79] oraz danych krystalograficznych w $T = 300$ K [78], w pracy [74] obliczyli teoretycznie parametry CF zdefiniowane przez hamiltonian CF [79]:

$$H_{CF} = \sum_{p,q} B_{pq} \eta_p O_p^q. \quad (3.3.1)$$

W pracy [74] nie podano definicji użytych „operatorów Stevens’a O_p^q i zredukowanych elementów macierzowych η_p ”. Notacja w Rów. (3.3.1) [74, 79] różni się od ogólnie przyjętych notacji dla zwykłych operatorów Stevens’a lub operatorów ES oraz

odpowiadających im parametrów CF jak w Rów. (1.2.3), gdzie k oznacza rząd i q składowa, natomiast $\theta_k (= \eta_p) = \alpha$, β i γ odpowiednio dla $k=2, 4$, i 6 , są współczynnikami Stevens'a [9]. Dlatego, dla danych prezentowanych poniżej używamy oryginalnych wartości parametrów CF Tabela 2 w [74] oznaczając je jako C_k^q zdefiniowanych w Rów. (1.2.3).

Pod wpływem połączonego działania sprzężenia spin-orbita (λ) i oktaedrycznego CF, konfiguracja f^1 rozszczepia multiplety $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$ na trzy dublety Kramersowskie i dwa kwartety, dając cztery możliwe przejścia energetyczne [74, 75, 77]. Dla niższej symetrii CF rozszczepiają się tylko kwartety, dając wszystkie sześć przejść, które mogą zostać użyte do dopasowania parametrów CF. Z uwagi na małą liczbę przejść nie jest możliwe, aby dopasować wszystkie 27 parametry CF wymaganych dla jonów Pr^{4+} w węzłach o symetrii trójskośnej. W podejściu ECM [74] zamiast 27 parametrów CF użyto trzech parametrów modelowych G_k ($k=2, 4, 6$) oraz λ . Wartości G_k i λ zostały otrzymane przez dopasowanie teoretycznych poziomów energetycznych z danymi optycznymi. Wzajemne oddziaływanie między sprzężeniem spin-orbita i CF jest ważne, ponieważ dopasowanie wartości λ wpływa na wyniki wartości parametrów CF. Wynika to z faktu, że sprzężenie pomiędzy multipletami $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$ poprzez sprzężenie spin-orbita wynosi około 3000 cm^{-1} , tzn. jest porównywalne z rozszczepianiem multipletu $^2F_{5/2}$ przez CF, które wynosi około 2000 cm^{-1} .

Odnosnie parametrów kubicznych CF wyznaczanych przez różnych autorów dla Pr^{4+} w BaPrO_3 , powstają wątpliwości dotyczące numerycznej zamiany w [74] dla parametrów kubicznych CF dla Pr^{4+} w BaCeO_3 [76] użytych do porównania z ich parametrami CF dla Pr^{4+} w BaPrO_3 . Zasadnicza kubiczna forma H_{CF} wyrażona w osiach równoległych do czterokrotnych osiach symetrii w notacji ESO, zobacz Rów. (2.1.4), daje następujące relacje dla parametrów kubicznych CF: $C_4^4 = 5C_4^0$ i $C_6^4 = -21C_6^0$. Natomiast autorzy [74] świadomie używają relacji: $C_4^4 = -5C_4^0$ i $C_6^4 = 21C_6^0$, które odpowiadają układowi osi, w którym oś z jest równoległa do czterokrotnej osi symetrii, natomiast osie x i y są równoległe do dwukrotnych osi symetrii. W takim układzie osi forma hamiltonianu ma postać jak w Rów. (2.1.5). To pokazuje, że autorzy [74] domyślnie użyli relacji dla kubicznych parametrów CF: $C_4^4 = -5C_4^0$ i $C_6^4 = 21C_6^0$, które różnią się w znakach od tych w Rów. (2.1.4). Niestety, jak to ma miejsce w większości przypadków, autorzy [74] nie podają dlaczego wybrali relacje na parametry kubiczne wynikające z Rów. (2.1.5), a nie z Rów (2.1.4). Jedyną nasuwającą się przyczyną takiego wyboru, jest fakt, iż tak wybrane relacje dla parametrów kubicznych są bardziej odpowiednie dla wartości obliczonych za pomocą ECM w założonym układzie osi.

Naturalnie konwencja znaku dla dwóch parametrów kubicznych C_4^4 i C_6^4 jest zupełnie dowolna, ponieważ zastąpienie C_4^4 i C_6^4 przez $-C_4^4$ i $-C_6^4$ nie zmienia żadnego poziomu energetycznego. Jednak należy pamiętać, która z tych konwencji ma zastosowanie tylko dla symetrii kubicznej i tetragonalnej, ponieważ dla symetrii rombowej albo niższej musimy rozważyć również inne parametry. Na przykład dla symetrii rombowej mamy dodatkowo parametry C_k^2 i C_k^6 , które transformują się pod wpływem obrotu o 45° wokół osi z odpowiednio do $-C_k^{-2}$ i $-C_k^{-6}$. Dlatego dla symetrii niższej od tetragonalnej, sensowne porównanie wszystkich parametrów CF wymaga rozważenia obrotu o 45° wokół osi z . Parametry CF w [76] zostały wyrażone poprzez różnice energii: $\Delta = E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2) = 1686 \text{ cm}^{-1}$ i $\Theta = E(\Gamma_4) - E(\Gamma_5) = 2521 \text{ cm}^{-1}$, gdzie Γ_i oznacza kubiczne reprezentacje nieredukowalne dla konfiguracji f^1 . Zakładając $A_k \langle r^k \rangle = C_k^0$ oraz używając wyrażeń $7R = \Delta$, $7Q = \Theta$, $C_4^0 = 21(3Q + 2R)/32$ i $C_6^0 = 39(5Q - 4R)/640$ [75], dostajemy $C_4^0 = 1025 \text{ cm}^{-1}$ i $C_6^0 = 51 \text{ cm}^{-1}$. Według przeważającej konwencji, wartości te powinny dać $C_4^4 = 5125 \text{ cm}^{-1}$ i $C_6^4 = -1071 \text{ cm}^{-1}$, zamiast wartości podanej w [74]: $C_4^4 = -5075 \text{ cm}^{-1}$ (która to wartość mogła zostać mylnie podana w druku w [74] zamiast -5125 cm^{-1}) i $C_6^4 = 1071 \text{ cm}^{-1}$.

W badaniach techniką rozpraszania neutronów (ang. *neutron scattering*) [77] stwierdzono, że poziom wzbudzony wynosi $\Gamma_8 = (255 \pm 10) \text{ meV}$ ($2056.7 \pm 80.6 \text{ cm}^{-1}$), co daje eksperymentalny parametr kubiczny CF $V_4 = (119 \pm 4) \text{ meV}$ ($959.8 \pm 32.3 \text{ cm}^{-1}$), natomiast parametr CF V_6 został oszacowany w przybliżeniu jako stosunek $V_6/V_4 \approx 0.05$. Stąd, otrzymujemy: $C_4^0 = V_4 = 959.8$, $C_4^4 = 5V_4 = 4799.0$, $C_6^0 = V_6 = 0.05V_4 = 48.0$, $C_6^4 = -21V_6 = -1007.8$ (w cm^{-1}). Badania podatności magnetycznej [75] dla Pr^{4+} w BaPrO_3 dostarczyły dwóch zbiorów parametrów kubicznych CF [$7R$, $7Q$]: (1) [1562, 2881] oraz (2) [1562, 1267] (w cm^{-1}), które dają odpowiednio [C_4^0 , C_6^0 , C_4^4 , C_6^4 , C_6^0/C_4^0]: (1) [1103, 71, 5516, 1491, 0.05] oraz (2) [649, 0.76, 3245, 15.96, 0.001] (w cm^{-1}). Zbiór (1) został rozważony jako bardziej godny zaufania, ponieważ dał lepszy opis wartości $|\mu_{eff}| = 0.7(1)\mu_B$, stała sprzężenia spin-orbita $\xi_f = 865 \text{ cm}^{-1}$, oraz poziom wzbudzony $\Gamma_8 = 2057 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$ [77]. Zbiór (2) uzyskano za pomocą próby dopasowania danych doświadczalnych podatności magnetycznej na Rys. 4 w [75] używając wartości $\Gamma_8 = 1550 \text{ cm}^{-1}$, $7R = 1562 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\xi_f = 865 \text{ cm}^{-1}$, które dają $7Q = 1267 \text{ cm}^{-1}$. Tak przeliczone wartości C_4^0 oraz iloraz C_6^0/C_4^0 dla zbioru (1) lepiej zgadzają się z wartościami obliczonymi w [75] niż te dla zbioru (2). Autorzy [75] dostarczają

też jawnie wartości $C_4^0 = 1100 \text{ cm}^{-1}$ i $C_6^0 = 71 \text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają ich zbiorowi (1) i zgadzają się dobrze z tymi przeliczonymi przez nas powyżej opartymi na parametrach kubicznych CF [75]. Wobec niezgodności w znakach dla parametrów kubicznych CF w [74] oraz innych danych literaturowych [73, 75, 76, 77], parametry kubiczne, które mają wpływ na trójskośne parametry CF [74], powinny być rozpatrywane z ostrożnością.

3.3.2. Analiza parametrów CF dla jonów Pr^{4+} w BaPrO_3

Oryginalne trójskośne parametry CF dla Pr^{4+} [74] są podane w Tabeli 3.3.1 (zbiór #1). Zbiór #1 daje inwarianty rotacyjne (Rów. (1.5.4)): $S_k = 37.28, 452.00$ i 44.48 (w cm^{-1}) odpowiednio dla $k = 2, 4$ i 6 . Wszystkie przetransformowane zbiory parametrów CF w Tabeli 1, 2 i 3 mają te same wartości S_k , w ten sposób potwierdzając poprawność poszczególnych transformacji. Powyższe wartości S_4 i S_6 są bliskie do wartości dla przybliżenia kubicznego [76, 77] oraz dla zbioru (1) w [75], natomiast różnią się od tych dla zbioru (2) w [75]; $S_4 = 447.35$, $S_6 = 40.01$ i $S_4 = 418.98$, $S_6 = 37.65$ dla [76, 77], $S_4 = 481.39$, $S_6 = 55.70$ i $S_4 = 283.25$, $S_6 = 0.60$ odpowiednio dla zbioru (1) i (2) w [75] (w cm^{-1}).

Zostały wyznaczone wartości główne ‘tensora’ parametrów CF 2-go rzędu oraz odpowiadające im kąty Eulera (α, β, γ) przez zastosowanie modułu 3DD (zob. Roz. 2.2) dla zbioru #1 w Tabeli 3.3.1. W Tabeli 3.3.1 przedstawione jest sześć podobnych do rombów zbiorów (#2 - #7) korespondujących do oryginalnego trójskośnego zbioru #1 ograniczając się tylko do rozwiązań dla kątów α and β w przedziale od 0 do π . Zbiór #2 jest wybrany jako standardowy (S1), natomiast pozostałe zbiory od #3 do #7 reprezentują przetransformowane zbiory używając rombów transformacji standaryzujących S_i (S2 - S6) zdefiniowanych w [47, 51]. W Tabeli 3.3.1 podane są też poszczególne wartości ilorazu $\lambda' = C_2^2/C_2^0$. Dla zbiorów rombów iloraz λ' opisuje ‘rombowość’ parametrów CF 2-go rzędu [47, 51], jednak w przypadku niższych symetrii niż rombową nie ma takiego samego znaczenia. W ogólności, metoda diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu daje też inne rozwiązania, zob. Roz. 2.2, które mogłyby być alternatywnie otrzymane ze zbiorów podanych w Tabeli 3.3.1 przez obrót o kąt 180° wokół każdej z osi x , y i z . Wynikające relacje znaków są wyjaśnione w kategoriach własności transformacyjnych parametrów CF w Roz. 2.1.

Tabela 3.3.1. Zbiory parametrów CF w notacji ESO C_k^q (w cm^{-1}) oraz odpowiadające im kąty Euler'a (zdefiniowane w tekście; w stopniach) dla Pr^{4+} w BaPrO_3 : zbiór #1 – zbiór trójskośny obliczony za pomocą ECM [74], zbiory #2 - #7 – po diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu za pomocą modułu 3DD.

α	0	0.433	0.433	90.649	90.649	1.854	1.854
β	0	67.081	67.081	89.490	89.490	157.075	157.075
γ	0	0.553	90.553	-22.920	67.080	91.308	1.308
Si	—	S1	S3	S2	S5	S4	S6
Zbiór #; k, q;	1	2	3	4	5	6	7
2, 2	130.3	57.2	-57.2	-86.2	86.2	-143.4	143.4
2, 1	123.7	0	0	0	0	0	0
2, 0	3.4	76.5	76.5	-66.9	-66.9	-9.7	-9.7
2, -1	-1.1	0	0	0	0	0	0
2, -2	2.4	0	0	0	0	0	0
λ'	—	0.747	-0.747	1.289	-1.289	14.831	-14.831
4, 4	-4707.6	3347.1	3347.1	2758.9	2758.9	-4802.1	-4802.1
4, 3	-4183.7	-9566.6	1774.9	1053.8	1014.7	1146.0	3874.6
4, 2	307.4	-4320.5	4320.5	-4656.7	4656.7	-336.1	336.1
4, 1	-3838.5	1885.9	-1340.5	203.2	-1449.1	111.1	3806.1
4, 0	830.3	-329.1	-329.1	-245.1	-245.1	835.0	835.0
4, -1	-341.5	-1340.5	-1885.9	-1449.1	-203.2	-3806.1	111.1
4, -2	60.9	-314.3	314.3	-1920.2	1920.2	-108.6	108.6
4, -3	-1075.4	-1774.9	-9566.6	-1014.7	1053.8	3874.6	-1146.0
4, -4	-1601.9	-46.1	-46.1	2846.0	2846.0	1394.8	1394.8
6, 6	-30.9	820.6	-820.6	254.5	-254.5	45.4	-45.4
6, 5	-2419.0	309.1	850.6	-771.8	543.9	-649.7	2369.7
6, 4	819.0	632.8	632.8	546.4	546.4	882.8	882.8
6, 3	960.0	-361.6	-242.6	-256.9	-391.3	-312.4	-856.0
6, 2	270.2	76.5	-76.5	412.2	-412.2	-275.9	275.9
6, 1	-290.2	-834.2	-150.0	58.8	-103.5	36.6	347.1
6, 0	40.5	-50.9	-50.9	-79.7	-79.7	32.4	32.4
6, -1	-36.8	-150.0	834.2	-103.5	-58.8	-347.1	36.6
6, -2	51.2	-183.7	183.7	183.7	-183.7	41.2	-41.2
6, -3	240.3	242.6	-361.6	391.3	-256.9	-856.0	312.4
6, -4	282.3	22.2	22.2	487.1	487.1	-253.5	-253.5
6, -5	-1062.0	850.6	-309.1	543.9	771.8	-2369.7	-649.7
6, -6	-15.0	124.8	-124.8	726.3	-726.3	-44.7	44.7

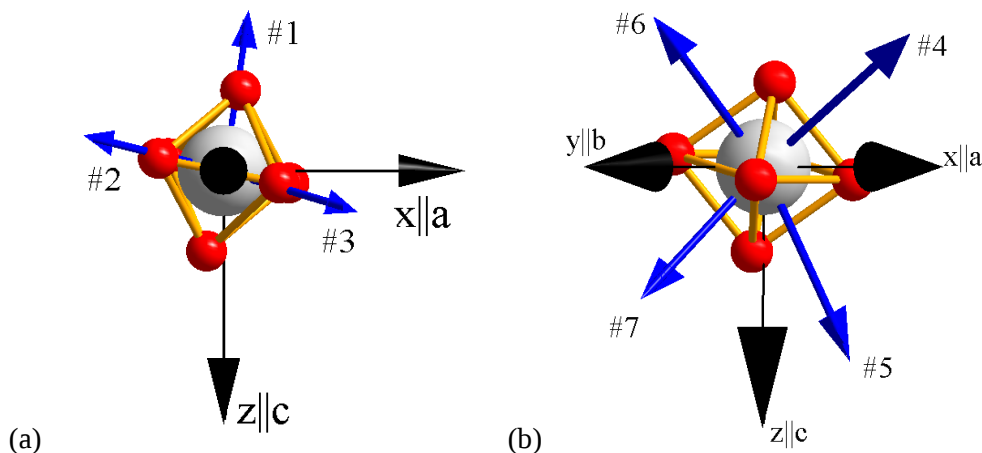
Zastosowany również został moduł PAM (zob. Rozdział 2.3) dla zbioru #1 w Tabeli 3.3.1 dla kątów α i β w przedziale od 0 do π . W Tabeli 3.3.2 przedstawione są wyniki dla przybliżenia do symetrii rombowej (OR), natomiast w Tabeli 3.3.3 do dla przybliżenia do symetrii tetragonalnej I (TEI) i trygonalnej I (TGI). Dodatkowo podane są też wartości S_k^* dla $k=2, 4$ i 6 , obliczone tylko dla parametrów CF odpowiednich dla danego przybliżenia do wyższej symetrii użytej w PAM jak również wartości $\lambda'^* = C_2^2/C_2^0$ dla przybliżenia do symetrii rombowej (OR). Porównanie tych dwóch typów wielkości, tzn. inwariantów rotacyjnych S_k i S_k^* oraz ilorazów ‘rombowości’ dla parametrów CF 2-go rzędu λ' i λ'^* , umożliwia określenie jakości danego przybliżenia do wyższej symetrii. Porównanie wyników OR, które reprezentują zarówno czterokrotne jak i dwukrotne osie pseudosymetrii, z TEI, które reprezentują tylko czterokrotne osie pseudosymetrii, umożliwia rozpoznanie z OR, które rozwiązania odpowiadają osiom czterokrotnym pseudosymetrii, natomiast pozostałe rozwiązania, tzn. nie wyznaczone w ten sposób, odpowiadają dwukrotnym osiom pseudosymetrii. Porównanie wyników w Tabeli 3.3.2 i 3.3.3 wskazuje które rozwiązania TEI odpowiadają rozwiązaniom OR, i tak: OR#2 i TEI#1, OR#4 i TEI#2, OR#8 i TEI#3. Potwierdzają to poszczególne współczynniki bliskości C_p i ilorazy norm R_p dla poszczególnych rzędów H_{CF} : $p = k = 2, 4, 6$ oraz globalnego ($p = gl$). Otrzymane wartości C_2 , C_4 , C_6 , oraz C_{gl} są równe prawie dokładnie równe 1.0 (do 8 miejsca po przecinku) dla każdej pary zbiorów OR i TEI, natomiast wszystkie wartości R_p są równe dokładnie 1. Rozwiązania dla przybliżenia TGI reprezentują trójkrotne osie pseudosymetrii. Jednakże, przybliżenie TGI może być rozważone tylko jako bezpośrednie następstwo z trójskośnych parametrów CF, bez podnoszenia symetrii poprzez przybliżenie jednoskośne, rombowe i tetragonalne. Różnice w orientacji poszczególnych osi z będących czterokrotnymi (trójkrotnymi) osiami pseudosymetrii otrzymanymi dla przybliżenia TEI (TGI) są przedstawione na Rys. 3.3.2.

Tabela 3.3.2. Zbiory parametrów CF w notacji ESO C_k^q (w cm^{-1}) oraz odpowiadające im kąty Euler'a (zdefiniowane w tekście; w stopniach) dla Pr^{4+} w BaPrO_3 ; zbiory #1 - #9 są wynikami z PAM dla przybliżenia OR. Wartości S_k^*/S_k podana jest w %.

α	4.703	5.036	59.847	50.300	43.111	94.717	146.400	139.121	129.488
β	78.415	168.415	37.468	81.788	126.278	89.935	53.640	98.118	142.423
γ	0.067	0.326	-13.423	-8.202	-10.089	-11.585	-10.218	-8.296	-13.548
Zbiór #; k, q;	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2, 2	59.9	138.7	-30.7	-19.3	-8.3	-78.8	22.3	0.3	-2.3
2, 1	-66.6	66.6	-0.7	-44.9	0.7	3.1	38.6	49.3	-38.6
2, 0	72.5	-6.3	4.7	-6.7	-17.7	-66.2	-9.0	13.0	15.6
2, -1	-39.3	3.1	-231.0	-277.3	-161.3	39.3	164.4	277.3	227.8
2, -2	1.6	19.6	-80.6	24.6	115.5	33.3	113.9	22.4	-82.2
λ'^*	0.826	-21.935	-6.493	2.900	0.466	1.191	-2.480	0.026	-0.149
4, 4	3805.7	-5192.9	3880.2	5173.0	3902.0	3938.3	3911.8	5167.5	3862.2
4, 3	51.5	-101.4	39.9	-43.7	-39.9	-19.1	51.0	99.3	-50.8
4, 2	-5217.8	-75.7	5182.6	14.5	5170.1	-5142.1	5162.9	11.4	5191.3
4, 1	35.9	14.0	5.7	-6.2	-5.7	-14.1	7.2	14.1	-7.3
4, 0	-252.1	1033.4	-255.5	1036.2	-258.6	-271.1	-261.6	1037.0	-254.5
4, -1	-1.6	5.8	91.8	-37.9	41.9	1.5	-56.0	37.8	-77.7
4, -2	8.3	-3.1	-25.1	-28.4	55.3	21.8	47.0	-12.5	-33.4
4, -3	10.9	39.1	-129.6	265.0	-58.3	-11.0	77.7	-265.1	110.2
4, -4	10.0	0.0	29.3	0.1	-64.2	25.0	-54.3	0.0	39.3
C_4^4/C_4^0	-15.095	-5.025	-15.187	4.992	-15.089	-14.529	-14.955	4.983	-15.176
C_4^2/C_4^0	20.695	-0.073	-20.285	0.014	-19.992	18.970	-19.738	0.011	-20.399
6, 6	830.9	-180.6	-822.1	-7.0	-809.9	786.0	-806.5	-5.5	-823.3
6, 5	-158.6	-101.7	-9.9	-24.3	-29.2	34.3	25.4	47.4	7.4
6, 4	715.2	1185.0	730.3	-1181.9	742.1	772.7	746.8	-1181.3	728.0
6, 3	76.7	41.6	15.5	7.3	2.3	-14.8	0.1	-18.9	-14.9
6, 2	268.4	27.2	-349.0	-2.8	-392.8	466.6	-403.8	-2.8	-337.0
6, 1	-3.4	50.7	0.2	-34.3	6.9	4.0	-7.5	50.5	1.5
6, 0	-101.0	55.6	-93.5	56.6	-89.6	-81.8	-88.4	56.8	-94.7
6, -1	-1.4	12.3	-41.1	-140.4	-14.9	-2.2	11.3	144.0	33.3
6, -2	1.8	0.7	-8.5	10.0	16.7	3.7	14.3	7.1	-9.2
6, -3	5.8	-6.1	-172.8	-86.7	-86.5	3.2	103.5	77.7	159.1
6, -4	-8.4	-3.6	-51.3	5.9	96.5	-47.3	90.2	7.1	-63.8
6, -5	7.3	-11.7	-376.5	-189.9	-195.1	12.5	234.1	170.2	344.6
6, -6	10.2	-0.8	-51.2	60.0	113.5	34.8	99.7	38.6	-54.5
C_6^6/C_6^0	-8.226	-3.250	8.789	-0.123	9.038	-9.604	9.120	-0.096	8.695
C_6^4/C_6^0	-7.081	21.325	-7.807	-20.880	-8.282	-9.442	-8.445	-20.802	-7.689
C_6^2/C_6^0	-2.657	0.490	3.731	-0.050	4.383	-5.701	4.567	-0.050	3.559
S_2^*/S_2	96.32	96.32	22.00	15.56	22.00	96.32	18.83	15.56	18.83
S_4^*/S_4	100.00	100.00	99.99	99.99	99.99	100.00	99.99	99.99	99.99
S_6^*/S_6	99.91	99.91	99.35	99.32	99.35	99.91	99.39	99.32	99.39

Tabela 3.3.3. Zbiory parametrów CF w notacji ESO C_k^q (w cm^{-1}) oraz odpowiadające im kąty Euler’a (zdefiniowane w tekście; w stopniach) dla Pr^{4+} w BaPrO_3 ; zbiory #1 - #3 są wynikami z PAM dla przybliżenia TEI, zbiory #4 - #7 - dla przybliżenia TEI; ESO – w rozszerzonej notacji Stevens’a oraz NSO w znormalizowanej notacji Stevens’a. Wartości S_k^*/S_k podana jest w %.

α	5.039	5.039	50.300	50.300	139.121	139.121	4.647	4.746	102.806	86.641
β	168.413	168.413	81.788	81.788	98.118	98.118	43.148	113.679	55.490	124.379
γ	0.328	0.328	-8.202	-8.202	-8.295	-8.295	0.096	0.072	-14.106	-14.084
Zbiór #; k, q;	1(ESO)	1'(NSO)	2(ESO)	2'(NSO)	3(ESO)	3'(NSO)	4(ESO)	5(ESO)	6(ESO)	7(ESO)
2, 2	138.7	80.1	-19.3	-11.1	0.3	0.2	70.4	101.8	-98.0	-99.5
2, 1	66.6	19.2	-44.9	-13.0	49.3	14.2	126.4	-170.8	-111.8	113.9
2, 0	-6.3	-6.3	-6.7	-6.7	13.0	13.0	61.9	30.5	-47.0	-45.5
2, -1	3.1	0.9	-277.3	-80.1	277.3	80.1	-33.9	-30.3	-6.4	70.5
2, -2	19.6	11.3	24.6	14.2	22.4	13.0	-10.1	12.6	38.5	15.8
λ'^*	-21.932	—	2.900	—	0.026	—	1.138	3.335	2.088	2.188
4, 4	-5192.9	-877.8	5173.0	874.4	5167.5	873.5	-53.4	-85.0	42.3	54.7
4, 3	-101.0	-6.0	-43.7	-2.6	99.3	5.9	-19398.5	19488.3	-19627.5	19592.5
4, 2	-75.7	-16.9	14.5	3.3	11.4	2.6	-5.1	-0.7	-18.7	-20.6
4, 1	14.5	2.3	-6.2	-1.0	14.1	2.2	35.0	-67.2	-61.9	74.3
4, 0	1033.4	1033.4	1036.2	1036.2	1037.0	1037.0	-703.3	-694.3	-680.2	-683.7
4, -1	5.6	0.9	-37.8	-6.0	37.7	6.0	-9.0	12.5	-29.7	26.2
4, -2	-3.1	-0.7	-28.4	-6.3	-12.5	-2.8	-0.8	4.0	6.2	1.4
4, -3	39.3	2.3	265.1	15.8	-265.2	-15.8	0.0	0.0	0.0	0.0
4, -4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.9	8.6	25.2	29.5
C_4^4/C_4^0	-5.025	—	4.992	—	4.983	—	—	—	—	—
C_4^3/C_4^0	—	—	—	—	—	—	27.581	-28.071	28.856	-28.656
6, 6	-180.6	-16.8	-7.0	-0.6	-5.5	-0.5	923.6	950.2	993.9	987.1
6, 5	-101.4	-2.7	-24.3	-0.7	47.4	1.3	-217.7	431.7	336.9	-374.3
6, 4	1185.0	149.3	-1181.9	-148.9	-1181.3	-148.8	-48.4	-91.1	58.0	65.2
6, 3	41.5	2.9	7.2	0.5	-18.9	-1.3	-1425.3	1293.4	-1104.4	1132.9
6, 2	27.2	3.8	-2.8	-0.4	-2.8	-0.4	-28.2	-39.8	36.5	41.7
6, 1	50.7	5.5	-34.3	-3.7	50.5	5.5	-40.4	47.6	35.4	-41.6
6, 0	55.6	55.6	56.6	56.6	56.8	56.8	92.5	98.0	105.5	104.4
6, -1	12.3	1.3	-140.4	-15.3	144.0	15.7	6.7	-0.6	27.4	-23.0
6, -2	0.7	0.1	10.0	1.4	7.1	1.0	-4.5	-2.9	-20.0	-16.9
6, -3	-6.1	-0.4	-86.7	-6.0	77.8	5.4	-2.7	-1.6	4.8	-7.0
6, -4	-3.6	-0.5	5.9	0.7	7.1	0.9	6.4	7.6	26.9	30.4
6, -5	-11.8	-0.3	-190.0	-5.1	170.2	4.6	-28.9	40.5	-157.9	160.7
6, -6	-0.8	-0.1	60.0	5.6	38.6	3.6	3.2	-1.5	-6.5	-11.9
C_6^4/C_6^0	21.325	—	-20.879	—	-20.802	—	—	—	—	—
C_6^3/C_6^0	—	—	—	—	—	—	-15.409	-13.198	-10.468	10.852
C_6^6/C_6^0	—	—	—	—	—	—	9.985	9.696	9.421	9.455
S_2^*/S_2	7.59	7.59	7.99	7.99	15.56	15.56	74.28	36.61	56.33	54.56
S_4^*/S_4	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	100.00	99.99	99.99	99.99
S_6^*/S_6	99.33	99.33	99.33	99.33	99.33	99.33	99.80	99.37	99.57	99.48



Rysunek 3.3.2. Orientacje osi z uzyskane przy użyciu modułu PAM dla wszystkich: (a) trzech rozwiązań dla przybliżenia TEI, (b) czterech rozwiązań dla przybliżenia TGI.

W celu wyciągnięcia przydatnych informacji strukturalnych zawartych w poszczególnych zbiorach: kątów Euler’a oraz odpowiadających im parametrów CF w Tabeli 3.3.2 i 3.3.3, została przeprowadzona teoretyczna analiza właściwości transformacyjnych parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu dla symetrii tetragonalnej i rombowej podobnie jak przedstawione w Rozdziale 2.1 oraz Rozdziale 2.5.2.1 dla symetrii kubicznej. Ogólne relacje zostały użyte poniżej do analizy przybliżenia TEI, TG I i OR w PAM.

Analiza zbiorów TEI i OR w świetle teoretycznych relacji transformacyjnych hamiltonianu CF (ZFS) dla symetrii kubicznej (zob. Rozdziale 2.1) umożliwia następujące spostrzeżenia. Zbiory TEI #2 i #3 w Tabeli 3 odpowiadają kubicznemu układowi osi w którym wszystkie osie x , y i z są równoległe do czterokrotnych osi pseudosymetrii [układ ‘podstawowy’], podczas gdy zbiór TEI #1 odpowiada kubicznemu układowi osi powyżej obróconemu o 45° wokół osi z , w którym tylko oś z jest równoległa do czterokrotnej osi pseudosymetrii, natomiast osie x , y są równoległe do dwukrotnych osi pseudosymetrii [układ ‘obrócony’]. Ze względu na odpowiedniość niektórych zbiorów dla przybliżenia OR do TEI, przedstawioną w Rozdziale 2.3, to samo odnosi się do ekwiwalentnych zbiorów OR #2, #4 i #8. Osie z dla zbiorów TEI od #1 do #3 są wzajemnie prostopadłe. Obliczone ilorazy C_4^4/C_4^0 i C_6^4/C_6^0 dla zbiorów TEI od #1 do #3 w Tabeli 3.3.3 okazują się być bardzo zbliżone do teoretycznych wartości dla czystej symetrii kubicznej w Rów. (2.1.4) i (2.1.5). Wskazuje to, na bardzo wysoki stopień symetrii kubicznej parametrów CF 4-go i 6-go rzędu w zbiorach TEI od #1 do #3. Obliczone ilorazy parametrów CF dla pozostałych zbiorów OR #1, #3, #5-#7 i #9 dają też wartości bliskie odpowiadającym im wartościom kubicznym, które wynikają z Rów. (2.1.6). Ilorazy parametrów 2-go rzędu obliczone dla (i) ‘podstawowego’ układu osi: $\lambda'^* = C_2^2/C_2^0$ (TEI #2: ≈ 3 i TEI #3: ≈ 0) oraz (ii) ‘obróconego’ układu osi:

$\lambda'^* = C_2^{-2}/C_2^0$ (TEI #1: ≈ 3) są bardzo zbliżone do wartości teoretycznych dla symetrii tetragonalnej tj. 0 lub ± 3 . W obu przypadkach te ilorazy wskazują, że symetria węzła Pr^{4+} jest bardzo bliska do tetragonalnej, dodatkowo małe wartości parametrów C_2^0 i C_2^2 CF wskazują na symetrię bardzo zbliżoną do kubicznej. Stąd, ogólnie wyniki PAM, zarówno w przybliżeniu TEI i OR, wskazują, że lokalna symetria węzła jonu Pr^{4+} jest zbliżona do symetrii kubicznej z małą dystorsją trójskośną. Zgadza się dobrze z hipotezą przedstawioną w [75]. Dodatkowo, dla obu układu osi, dodatnie znaki parametrów C_4^0 i C_6^0 wskazują na to, że symetria w węźle Pr^{4+} jest bardzo zbliżona do symetrii kubicznej oktaedrycznej (z sześciokrotną koordynacją) – zob. Rozdział 2.5.2.1.

Analiza dla przybliżenia TGI też potwierdza powyższy wniosek, że lokalna symetria węzła jonu Pr^{4+} jest zbliżona do symetrii kubicznej z małą dystorsją trójskośną. Świadczą o tym wartości ilorazów C_4^3/C_4^0 , C_6^3/C_6^0 i C_6^6/C_6^0 , które są zbliżone do teoretycznych wartości dla czystej symetrii kubicznej w Rów. (2.1.7).

W Tabeli 3.3.3 podane są też parametry CF w notacji NSO [25, 26] dla wybranych zbiorów, aby zilustrować pozorne różnice względnej wartości parametrów CF wyrażonych w dwóch notacjach. Okazuje się, że kubiczny charakter parametrów CF 4-go i 6-go rzędu, który jest opisany przez określone ilorazy parametrów, jest bardziej bezpośrednio oczywisty, jeśli rozważamy parametry C_k^q w notacji NSO zamiast ESO. Interesujące jest to, że zbiory TEI #1 (jak również #2 i #3) okazują się być bardzo zbliżone do parametrów kubicznych CF dla Pr^{4+} w BaCeO_3 [76] (w cm^{-1}): $C_4^0 = 1025$, $C_6^0 = 51$, $C_4^4 = -5125$ (5125) i $C_6^4 = 1071$ (-1071). Dominujące parametry CF 4-go rzędu i stosunkowo małe nie-kubiczne parametry sugerują, że parametry CF 4-go rzędu mogły zostać wiarygodnie wyznaczone w [74]. Jednakże dla parametrów CF 6-go rzędu, chociaż parametry kubiczne CF są dominujące, parametr C_6^0 w notacji ESO jest mniejszy niż niektóre nie-kubiczne parametry CF 6-go rzędu. Konwersja do notacji NSO daje jednak jako dominujące parametry $C_4^0(\text{NS})$, $C_4^4(\text{NS})$, $C_6^0(\text{NS})$, i $C_6^4(\text{NS})$. Całkowita względna wartość parametrów CF może sugerować na bardziej wyraźne efekty niskiej symetrii dla parametrów CF 6-go rzędu albo najprawdopodobniej ich mniej dokładne wyznaczenie w [74]. Zatem okazuje się, że notacja NSO dostarcza dokładniejszej reprezentacji względnej wartości parametrów CF, podczas gdy notacja ESO daje pozorne i mylące wartości parametrów CF. Wynika to z różnych współczynników normalizacyjnych dla różnych składowych q . Operatory NS są ‘znormalizowane’ w sensie kwantowo-mechanicznym, mianowicie, iloczyn macierzy transformacji jest równy 1 (co do szczegółów,

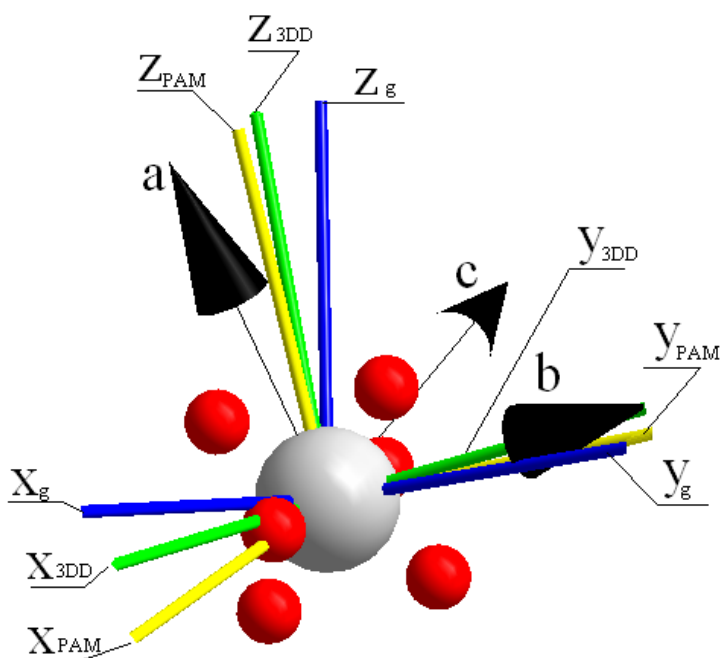
zob. [25]). Stąd, parametry C_k^q (NS) umożliwiają bardziej sensowne oszacowanie względnej intensywności parametrów CF.

Nasze rozważania pozwalają na głębsze wyjaśnienie dwóch aspektów **(A)** i **(B)** odnośnie natury jakichkolwiek teoretycznych ‘trójskośnych’ zbiorów parametrów CF (ZFS) i ich sensowności. **(A)** Generalnie, im mniejsza liczba niezerowych parametrów CF, tym wyższa lokalna symetria węzła. Jednakże, duża liczba niezerowych parametrów CF (nawet maksymalnie 27 parametrów wymaganych dla jonów $4f^N$ w węzłach o symetrii trójskośnej) niekoniecznie oznacza, że lokalna symetria węzła dookoła jonu domieszki jest trójskośna. Nasze rozważania [I] ujawniły, że zbiór parametrów CF wykazujący się pozornie niską symetrią może wynikać z faktu, iż wybór układu osi nie zbiega się z właściwym w sensie teorii grup. W celu weryfikacji, który przypadek symetrii w rzeczywistości ma zastosowanie, należy rozważyć w szczegółach dane krystalograficzne, jeśli są dostępne i określić właściwy układ osi symetrii. Częściową wskazówką co do rzeczywistej symetrii węzła może być otrzymana przez analizę obserwowanej degeneracji poziomów energetycznych. Całkowite lub częściowe usunięcie degeneracji może wskazywać na niższą symetrię, tzn. jednoskośną lub trójskośną. **(B)** Okazuje się, że dystorsja trójskośna jest najbardziej widoczna w parametrach CF 2-go rzędu (oryginalny zbiór #1 w Tabeli 3.3.1), która pozostaje nadal wysoce trójskośna w przybliżeniu TEI (zbiory #1 do #3 w Tabeli 3.3.3). Wynik ten może reprezentować rzeczywiste efekty niskiej symetrii zawarte w parametrach CF 2-go rzędu. Jednakże, nie można wykluczyć, że efekty niskiej symetrii obserwowane w parametrach CF [74] są spowodowane przez jakieś obliczeniowe artefakty. Nasze niedawne obliczenia ECM dla jonu Cr^{3+} w $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ [I] oraz jonu Ni^{2+} w MgAl_2O_4 [II] dawały początkowo parametry CF wskazujące na lokalną symetrię węzła niższą niż oczekiwana D_{3d} . Wybór otaczających jonów jest decydujący dla zapewnienia, że klaster zachowuje właściwości symetrii węzła jonu. Dowolne ograniczenie sieci krystalicznej w obliczeniach ECM może dawać parametry CF wykazujące niższą symetrię niż oczekiwana. Pojawienie się pewnych niezerowych parametrów CF może być spowodowane przez sztuczne efekty obliczeniowe, które mogą powstać z jakiegoś błędów zaokrągleń czy też przez włączenie lub wykluczenie w sumowaniach sieci przestrzennej pewnych odległych jonów, które nie zachowują symetrii węzła. To może odnosić się też do parametrów CF [74], gdzie autorzy podejrzewają niewłaściwe oszacowanie ich wartości C_2^q oparte na obserwacji, że pewne obliczone poziomy energetyczne różnią się znacznie od zmierzonych. Do rozszczepienia zdegenerowanych kubicznych poziomów energetycznych pewne nie-kubiczne parametry CF są konieczne, jednakże, każde niewłaściwe oszacowanie parametrów CF [74] może dawać parametry 2-go rzędu wykazujące pozorne

niską symetrię. Bardzo wyraźne efekty niskiej symetrii mogą być spowodowane przez nieosiowe parametry CF 2-go rzędu, które powinny być odpowiedzialne za obserwację rozszczepienia poziomów energetycznych Γ_8 i Γ'_8 [74] wskazujące na symetrię osiową lub niższą. Zważmy, że rombowe parametry CF C_2^2 i C_2^0 (zbiór #2 i #3 w Tabeli 3.3.3) są bardzo małe w porównaniu z pozostałymi parametrami CF niższej symetrii C_2^1 , C_2^{-1} i C_2^{-2} . Gdyby nie duże niezerowe wartości tych ostatnich parametrów CF, małe wartości C_2^0 i C_2^2 wskazywałyby na przypadek bardzo bliski do symetrii. kubicznej. Ta niezgodność może sugerować, że parametry CF C_2^2 i C_2^0 obliczone przy użyciu ECM [74] są wiarygodne, jednakże, wątpliwości powstają odnośnie parametrów CF C_2^1 , C_2^{-1} i C_2^{-2} . Nasze doświadczenie [I, II] wskazuje, że niezgodności poziomów energetycznych [74] są najprawdopodobniej spowodowane przez obliczeniowe artefakty dyskutowane powyżej. Stąd, zalecane byłoby sprawdzenie obliczeń ECM [74] aby otrzymać bardziej sensowne i odpowiadające danej symetrii zbiory parametrów CF.

W analogii z danymi EMR, można oczekiwać, że układy osi głównych parametrów CF 2-go rzędu mogą być w jakiś sposób skorelowane z osiami głównymi teoretycznego czynnika $\mathbf{g}$ i tensora A_{ij} [74]. Odnośnie osi głównych tensora A_{ij} w [74] wspominają tylko, że te osie są nieznacznie odchylone od osi tensora $\mathbf{g}$ (kąty obrotu są mniejsze niż 10°). Wartości główne tensora $\mathbf{g}$ z podstawowego dubletu dla węzła Pr1 zostały obliczone [74] jako -0.6827, -0.7295 i -0.8369. Odpowiadający układ osi głównych czynnika $\mathbf{g}$ w krystalograficznym układzie osi [74] został wyrażony przez wektory jednostkowe: $\mathbf{u}_1$ (0.0531, -0.9928, 0.1075), $\mathbf{u}_2$ (-0.5288, 0.0634, 0.8464), i $\mathbf{u}_3$ (0.8471, 0.1018, 0.5216). Moduł 3DD umożliwia nam też obliczenie poszczególnych wektorów jednostkowych w krystalograficznym układzie osi dla wszystkich zbiorów będących rozwiązaniami diagonalizacji parametrów CF 2-go rzędu, jak również wszystkich rozwiązań otrzymanych przy użyciu modułu PAM w każdym przybliżeniu zdefiniowanym powyżej. Przyjta została konwencja układu osi prawoskrętnych. Okazuje się, że wektory jednostkowe dla zbioru #2 (3DD) w Tabeli 3.3.1 są bardzo zbliżone, z wyjątkiem orientacji, do wektorów jednostkowych dla tensora $\mathbf{g}$ [74], mianowicie, $\mathbf{u}'_x = -\mathbf{u}_2$, $\mathbf{u}'_y = -\mathbf{u}_1$ i $\mathbf{u}'_z = \mathbf{u}_3$, natomiast wartości główne są przyporządkowane następująco: $g_x = -0.7295$, $g_y = -0.6827$, i $g_z = -0.8369$. Odnośnie wyników PAM, tylko przybliżenie OR daje jedno rozwiązanie (#1 w Tabeli 3.3.2), z osią x równoległą do czterokrotnej osi pseudosymetrii oraz osie y i z równoległe do dwukrotnych osi pseudosymetrii, które są najbardziej zbliżone do PAS parametrów CF 2-go rzędu, jak również do wektorów

jednostkowych tensora $\mathbf{g}$ obliczonych przez nas opierając się na danych [74]. Układy osi głównych parametrów CF 2-go rzędu (3DD), zbiory #2, #4 i #7 w Tabeli 3.3.1, są bardzo zbliżone odpowiednio do układu osi otrzymanych w przybliżeniu OR (zbiory #1, #6, #2 w Tabeli 3.3.2). Dla porównania, orientacje poszczególnych układów osi: (i) PAS dla czynnika $\mathbf{g}$ [74], (ii) PAS dla parametrów CF 2-go rzędu (3DD) dla zbioru #2 w Tabeli 3.3.1 oraz (iii) układ osi dla przybliżenia OR parametrów CF 4-go rzędu dla zbioru #1 w Tabeli 3.3.2, są przedstawione na Rys. 3.3.3.



Rysunek 3.3.3. Orientacje poszczególnych układów osi (x_i, y_i, z_i): PAS dla czynnika $\mathbf{g}$ [74], PAS dla parametrów CF 2-go rzędu (3DD) dla zbioru #2 w Tabeli 3.3.1 oraz układ osi dla przybliżenia OR parametrów CF 4-go rzędu (PAM) dla zbioru #1 w Tabeli 3.3.2.

Współczynniki bliskości i ilorazy norm zostały obliczone między parami różnych wielkości: (i) parametrami kubicznymi CF 4-go i 6-go rzędu i odpowiednimi globalnymi wielkościami obliczonymi przez nas w przybliżeniu TEI (Tabela 3.3.3) oraz odpowiednimi parametrami CF wziętymi z literatury - Tabela 3.3.4 (ii) zbiorów poziomów energetycznych dla jonu Pr^{4+} w BaPrO_3 (i BaCeO_3) w trójskośnej symetrii i/lub kubicznym przybliżeniu symetrii - Tabela 3.3.5 oraz (iii) doświadczalnych [78, 80] parametrów strukturalnych (wiązań Pr-O i kątów O-Pr-O) w różnych temperaturach podanych w [77, 78, 80]. Te ostatnie

wartości są w ogólności bardzo zbliżone jak odzwierciedlają to współczynniki bliskości i ilorazy norm, które mieszczą się w przedziałach: $C_p \in 0.999971 \div 0.99999993$ i $R_p \in 0.995 \div 0.99976$. Dla parametrów CF w Tabeli 3.3.3 współczynniki bliskości i ilorazy norm przedstawione w Tabeli 3.3.4 potwierdzają, że obliczone parametry CF bazujące na ECM odzwierciedlają bardzo dokładnie symetrię kubiczną. Dla każdego zbioru o #1 do #3 (TE) w Tabeli 3.3.3 z porównania z danymi zbiorami literaturowymi używając tylko parametrów kubicznych CF otrzymujemy wartości C_p i R_p ($p=4, 6, gl$): (i) bardzo zbliżone dla zbioru #7 wziętego z [76] – przedział: $C_p \in 0.99995 \div 1.00000$ i $R_p \in 0.8200 \div 0.9799$, (ii) prawie że całkowicie zbliżone dla zbioru #4 (#5) z [77] ([75]): $C_p \in 0.99977 \div 1.00000$ i $R_p \in 0.6292 \div 0.8813$. Dla zbioru #6 (alternatywny zbiór parametrów CF obliczony w [75]) z porównaniu z zbiorami #1 do #3, współczynniki bliskości są bardzo zbliżone: $C_p \in 0.99346 \div 1.00000$, jednakże, ilorazy norm wykazują znaczne różnice: $R_p \in 0.0002 \div 0.3929$, w ten sposób potwierdzając, że zbiór #6 jest fizycznie niedopuszczalny [75]. Współczynniki bliskości i ilorazy norm przedstawione w Tabeli 3.3.5 wskazują, że wszystkie zbiory poziomów energetycznych dla Pr^{4+} w $BaPrO_3$ w trójskośnej symetrii i/lub kubicznym przybliżeniu symetrii, mianowicie, E_1 , E_2 i E_3 (Tabela 1 w [74]), E_4 - obliczony zbiór 1 w Tabela II w [75] i E_6 dla Pr^{4+} w $BaCeO_3$ [76], są wzajemnie bardzo zbliżone ($C_p \in 0.9998600 \div 0.9999982$ i $R_p \in 0.9081661 \div 0.9944116$). Dla E_5 , tzn. zbioru 2 Tabeli II w [75] obliczonego używając alternatywnego zbioru parametrów CF [75], otrzymujemy bardzo zbliżone $C_p \in 0.9968968 \div 0.9978140$, natomiast całkowicie różniące się $R_p \in 0.6440142 \div 0.7487859$, w ten sposób wzmacniając powyższy wniosek dotyczący alternatywnego zbioru parametrów CF #6 [75]. Współczynniki bliskości i ilorazy norm w Tabelach 3.3.4 i 3.3.5 umożliwiają ilościową korelację różnych zbiorów porównywalnych wielkości.

Tabela 3.3.4. Współczynniki bliskości C_p i ilorazy norm R_p dla parametrów kubicznych CF 4-go i 6-go rzędu oraz odpowiednich globalnych wielkości między parami (i, j) różnych zbiorów parametrów CF: trójskośnych parametrów CF obliczonych w PAM dla przybliżenia TEI – zbiory od #1 do #3 (tylko kubiczne parametry CF w Tabeli 3.3.3), zbiór #5 i #6 [75], zbiór #7 [76], i zbiór #4 [77]. Zbiory #2 i #3 dają te same wartości jak zbiór #1 w parach z pozostałymi zbiorami od #4 do #7.

Pair / Quantity	(1, 4)	(1, 5)	(1, 6)	(1, 7)	(6, 7)
C_4	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
C_6	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
C_{gl}	0.99996	0.99977	0.99346	0.99995	0.99454
R_4	0.8592	0.8813	0.3929	0.9799	0.4009
R_6	0.7264	0.6292	0.0002	0.8200	0.0002
R_{gl}	0.8574	0.8765	0.3875	0.9777	0.3964
Pair / Quantity	(4, 5)	(4, 6)	(4, 7)	(5, 6)	(5, 7)
C_4	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
C_6	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
C_{gl}	0.99953	0.99448	1.00000	0.99082	0.99952
R_4	0.7573	0.4572	0.8769	0.3462	0.8636
R_6	0.4571	0.0003	0.8858	0.0001	0.5160
R_{gl}	0.7516	0.4520	0.8770	0.3397	0.8570

Tabela 3.3.5. Współczynniki bliskości C i ilorazy norm R między parami (i, j) dla zbiorów poziomów energetycznych E_i : E_1 do E_3 oraz E_6 są zbiorami z Tabeli 1 w [74] gdzie: E_1 (dla $T = 120$ K) i E_2 (dla $T = 16$ K) – wartości eksperymentalne, E_3 – obliczone z ECM, E_6 – cytowane z [76], natomiast E_4 (E_5) – zbiór obliczony 1 (alternatywny 2) z Tabeli II w [75]. Dla wszystkich zbiorów uwzględniono siedem poziomów energetycznych za wyjątkiem zbioru E_1 obejmującym sześć poziomów.

Pary / / wartości	(E_1, E_2)	(E_1, E_3)	(E_1, E_4)	(E_1, E_5)	(E_1, E_6)
C	0.9999982	0.9999529	0.9998600	0.9969977	0.9999877
R	0.9944116	0.9784687	0.9081661	0.7487859	0.9538995
Pary / / wartości	(E_2, E_3)	(E_2, E_4)	(E_2, E_5)	(E_2, E_6)	(E_5, E_6)
C	0.9998731	0.9998680	0.9968968	0.9998337	0.9978140
R	0.9942829	0.9264945	0.6951086	0.9849529	0.6846492
Pary / / wartości	(E_3, E_5)	(E_3, E_6)	(E_3, E_6)	(E_4, E_6)	(E_4, E_6)
C	0.9999118	0.9974016	0.9999523	0.9969726	0.9998567
R	0.9211976	0.6991054	0.9793218	0.6440142	0.9406485

3.4. Analiza SPM dla parametrów ZFS dla jonów Fe^{3+} w TlBX_2 – aspekty niskiej symetrii dla $\text{Fe}^{3+}:\text{TlInS}_2$

W tym rozdziale przedstawione zostały badania oparte na SPM, omówionym w Rozdziale 2.5, dotyczące jonów Fe^{3+} w półprzewodnikowych ferroelektrykach typu TlBX_2 ($\text{B} = \text{In, Ga; X} = \text{S, Se}$). W pracy [XXII] przedstawiona została ogólna metodologia użyteczna dla tych systemów, oraz zostały rozważone wyniki EMR i obliczone parametry ZFS 2-go i 4-go rzędu dla jonów Fe^{3+} w dwóch węzłach w kryształach TlInS_2 . Zaproponowana metodologia jest oryginalnym wkładem przedstawionym w rozprawie doktorskiej. Używając tej metodologii, w pracy [XXIII] rozważono jony Fe^{3+} w TlGaS_2 , a w pracy [XXIV] jony Fe^{3+} w TlGaSe_2 . Jako przykład tych badań omówiony zostanie szczegółowo tylko przypadek dla $\text{Fe}^{3+}:\text{TlInS}_2$ [XXII].

Ponieważ dane krystalograficzne dla tych systemów wskazują na symetrię węzła C_1 , został użyty pełny trójskośny hamiltonian ZFS. Parametry modelowe zostały dopasowane tak, aby otrzymać najlepszą zgodność pomiędzy parametrami ZFS obliczonymi za pomocą SPM i parametrami ZFS 2-go rzędu zmierzonymi EMR. Zostały rozważone efekty niskiej symetrii węzła i ich wpływ na teoretycznie przewidziane parametry ZFS. Przeprowadzono też wnikliwą interpretację dostępnych doświadczalnych parametrów ZFS 2-go rzędu, które zostały otrzymane używając przybliżenia romboidalnego hamiltonianu spinowego. Dla ułatwienia porównania doświadczalnych parametrów ZFS z parametrami obliczonymi używając programu SPM, została zastosowana metoda podwyższenia symetrii do danych krystalograficznych, aby określić ilościowo strukturalne przybliżenie węzła trójskośnego do węzła o symetrii romboidalnej oraz tetragonalnej. Takie rozważania dostarczają dodatkowych informacji strukturalnych dotyczących aspektów niskiej symetrii węzła, odpowiednich dla centrów domieszki Fe^{3+} w dwóch węzłach w kryształach TlInS_2 oraz w kryształach pokrewnych. Analiza SPM parametrów ZFS wskazuje, że można osiągnąć zadowalającą zgodność, choć warunkową – z uwagi na ograniczoną jakość danych doświadczalnych EMR, pomiędzy teoretycznymi przewidywaniami i zmierzonymi doświadczalnie wartościami parametrów ZFS 2-go rzędu. Proponowana procedura może służyć jako ogólna podstawa w modelowaniu parametrów ZFS dla innych systemów jon-matryca. Dokładniejsze modelowanie dla jonów Fe^{3+} w związkach TlBX_2 może zostać przeprowadzone kiedy będą dostępne lepszej jakości wyniki EMR, biorące pod uwagę efekty niskiej symetrii w widmach EMR oraz parametry ZFS 4-go rzędu. Wyniki obliczeń SPM potwierdzają wcześniejsze sugestie, że jony Fe^{3+} podstawiają się za jony B w rozważanych związkach TlBX_2 .

3.4.1. Struktura krystaliczna ferroelektryku TlInS₂

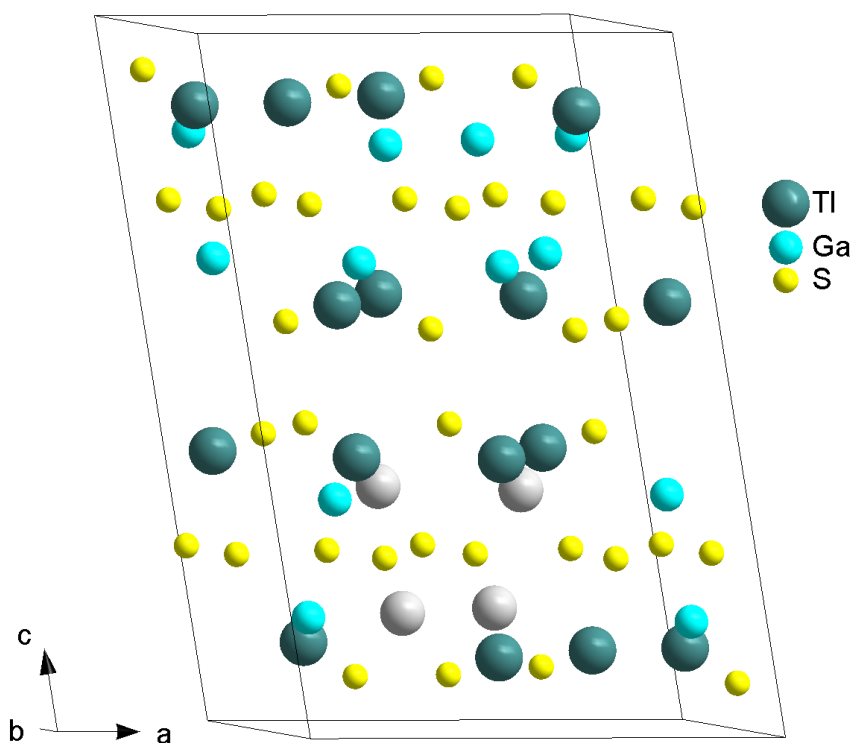
Kryształ TlInS₂ i pokrewne typu TlBX₂ (B = In, Ga; X = S, Se) mają jednoskośną grupę przestrzenną C2/c (C_{2h}^6) w temperaturze pokojowej [81, 82, 83]. Parametry komórki elementarnej wyznaczone dla TlInS₂ [81, 82, 83] są podane w Tabeli 3.4.1. Pozycje atomowe nie zostały jeszcze wyznaczone dla kryształu TlInS₂, który jest izomorficzny z TlGaSe₂ [83] i TlGaS₂ [84]. Dlatego, aby umożliwić analizę SPM przeprowadzoną w Rozdziale 3.4.3, w Tabeli 3.4.2 podane są odpowiednie pozycje atomowe. Na Rys. 3.4.1 przedstawiona jest struktura TlInS₂, dla parametrów komórki elementarnej [81] i pozycji atomowych odpowiednich dla grupy przestrzennej C2/c dla TlGaS₂ [84]. Komórka elementarna TlInS₂ zawiera szesnaście jonów In³⁺ zlokalizowanych w dwóch krystalograficznie nieekwiwalentnych pozycjach oznaczonych jako węzły In(1) i In(2). Dla każdego węzła istnieje osiem krystalograficznie równoważnych pozycji In³⁺ zlokalizowanych w dwóch identycznych warstwach, z których każda zawiera cztery magnetycznie nieekwiwalentne węzły. Zatem dla domieszkowanych jonów Fe³⁺ możliwe są cztery magnetycznie nieekwiwalentne pozycje dla każdego węzła In(1) i In(2). Każdy węzeł metalu indu (M) jest skoordynowany przez cztery ligandy (L) siarki, natomiast otaczający kompleks ML₄ reprezentuje kubiczny tetraedr z dystorsją trójskośną (zob. Rys. 3.4.2). Cztery tetraedry InS₄ połączone w narożnikach tworzą komórkę typu In₄S₁₀, podobną do komórki diamentu, jak pokazano na Rys. 3.4.2. Ponieważ grupa punktowa symetrii dla każdego węzła In jest C₁, aspekty niskiej symetrii w EMR i analizie SPM muszą być rozważone.

Tabela 3.4.1. Parametry komórki elementarnej TlInS₂.

Struktura	Grupa przestrzenna	Stałe sieci				Ref.
		<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β	
jednoskośna	C2/c - C_{2h}^6	1.095	1.095	1.514	100°	[82, 83]
		1.090	1.094	1.518	100.21°	[81]

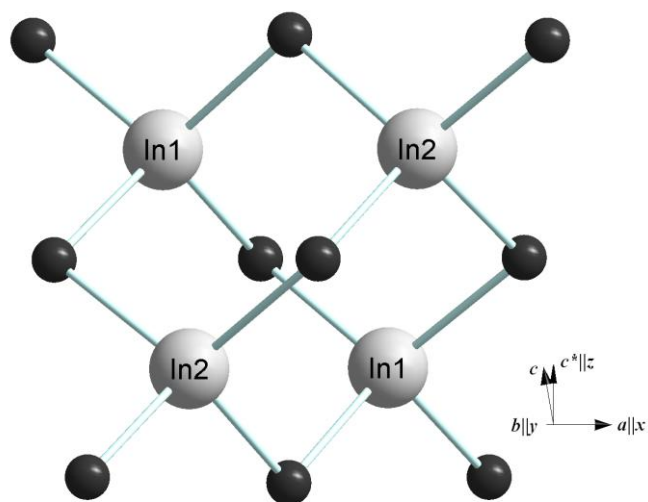
Tabela 3.4.2. Pozycje atomowe jonów w TlGaSe₂ [83] i TlGaS₂ [84] w odniesieniu do CAS zdefiniowanego dla grupy przestrzennej C2/c.

Atom	Węzeł	TlGaSe ₂			TlGaS ₂		
		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Tl(1)	8f	0.4632	0.1885	0.1078	0.4640	0.1881	0.1095
Tl(2)	8f	0.2163	0.0613	0.6158	0.2156	0.0615	0.6127
Ga(1)	8f	0.3981	0.1880	0.8378	0.3979	0.1891	0.8365
Ga(2)	8f	0.1461	0.0639	0.3391	0.1454	0.0637	0.3373
X(1)	4e	0	0.9295	0.25	0	0.9314	0.25
X(2)	4e	0	0.4468	0.25	0	0.4436	0.25
X(3)	8f	0.2047	0.4370	0.0695	0.2073	0.4378	0.0767
X(4)	8f	0.2588	0.1882	0.2508	0.2568	0.1888	0.2509
X(5)	8f	0.4541	0.3124	0.5732	0.4568	0.3124	0.5722

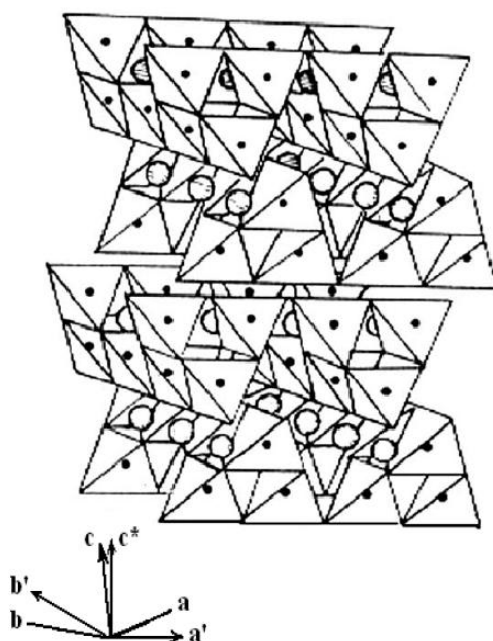


Rysunek 3.4.1. Wizualizacja komórki elementarnej dla TlInS_2 oparta na danych krystalograficznych [81, 84].

Ponieważ lokalna symetria w każdym z węzłów In jest trójskośna, nie istnieje żadna oś symetrii, a zatem nie ma możliwości wyboru SAAS, który określa najprostszą formę hamiltonianu spinowego. Dodatkowo CAS (a , b , c) dla TlInS_2 nie tworzy układu kartezjańskiego, do obliczeń SPM należy wybrać CAS* lub przybliżony SAAS, w którym osie odpowiadałyby trzem wzajemnie prostopadłym pseudo-czterokrotnym osiom symetrii. Z analizy tetraedrów InS_4 można założyć że orientacje pseudo-czterokrotnych osi symetrii są równoległe do osi a , b , c^* (zob. Rys. 3.4.2). Dlatego do analizy SPM został zaadoptowany kartezjański układ osi (x , y , z) zbiegający się z CAS* zdefiniowanym jako: $x \parallel a$, $y \parallel b \parallel C_2$, $z \parallel c^*$ z osią c^* prostopadłą do płaszczyzny ab . W ten sposób oś c leży w płaszczyźnie ac^* pod kątem β (zob. Tabela 3.4.1) do osi a . Używając w analizie SPM pseudo-czterokrotne osie symetrii zapewniamy, że wszystkie ‘nie-rombowe’ (tj. inne niż rombowe) parametry ZFS 4-go rzędu będą małe (zob. Rozdział 2.3). Układ osi ($x \parallel a$, $y \parallel b$, $z \parallel c^*$) zastosowany dla TlInS_2 i pokrewnych kryształów TlBX_2 jest przedstawiony na Rys. 3.4.2.



Rysunek 3.4.2. Struktura jednego z wielościanów In_4S_{10} w TlInS_2 oraz CAS (a , b , c) i (kartezjański) CAS* ($x||a$, $y||b$, $z||c^*$); trzy pseudo-czterokrotne osie symetrii są równoległe do osi (a , b , c^*).



Rysunek 3.4.3. Płaszczyzny kryształu zidentyfikowane na podstawie morfologii kryształu TlInS_2 oraz CAS (a , b , c) i LAS ($x||a'$, $y||b'$, $z||c^*$) przyjęty w badaniach EMR [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93].

Orientacja LAS, w którym wyznaczono doświadczalne parametry ZFS, nie została jawnie podana w [85, 86]. Bez takiej informacji niemożna by było przeprowadzić sensownego porównania doświadczalnych i teoretycznych parametrów ZFS. Konsultacje z współautorami [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93] ujawniły [94], że LAS (x , y , z) został przyjęty jako: ($x||a'$, $y||b'$, $z||c^*$) z odniesieniem do kartezjańskich osi (a' , b' , c^*)

skojarzonych z morfologią kryształu, tzn. identyfikacji płaszczyzn kryształu (i stąd kierunków) jak przedstawiono na Rys. 3.4.3. Z tego opisu wynika, że LAS odpowiada CAS* zaadoptowanemu dla obliczeń SPM jako: $(x||a, y||b, z||c^*)$ obróconemu o kąt 45° wokół osi $z||c^*$. Konsekwencje tych wyborów osi są dyskutowane w Rozdziale 3.4.3.

3.4.2. Analiza SPM

Używając programu SPM, opartego na Rów. (2.5.1) i (2.5.2) w Rozdziale 2.5, zostały wykonane obliczenia SPM rozważając wkłady od czterech ligandów siarki S^{2-} dookoła jonów Fe^{3+} podstawiających się w węzły In^{3+} w centralnych pozycjach każdego tetraedru InS_4 . Współrzędne sferyczne ligandów (R_i, θ_i, ϕ_i) dla węzła In(1) i In(2) (zbiór #1 i #2, odpowiednio) zostały obliczone używając danych w Tabeli 3.4.1 i 3.4.2, tzn. parametrów komórki elementarnej $TlInS_2$ z [81] (zbiory oznaczone przez 'a') i [83] (zbiory oznaczone przez 'b'), oraz pozycji atomowych dla $TlGaSe_2$ [83] (zbiory nieprimowane) i $TlGaS_2$ [84] (zbiory primowane). Wyniki odpowiadające grupie przestrzennej $C2/c$ oraz zaadoptowany wybór kartezjańskiego układu osi zdefiniowany względem CAS jako $(x||a, y||b, z||c^*)$ są przedstawione w Tabeli 3.4.3.

Tabela 3.4.3. Współrzędne sferyczne (R_i [nm], θ_i [°], ϕ_i [°]) ligandów użyte do obliczeń SPM parametrów ZFS dla jonów Fe^{3+} w $TlInS_2$; opis zbiorów a, b, a', i b', podany jest w tekście.

Zbiór: 1a			1b		
R_i	θ_i	ϕ_i	R_i	θ_i	ϕ_i
0.23985	124.38	48.03	0.24059	124.29	48.35
0.23895	51.89	-45.76	0.23887	51.83	-45.81
0.23801	54.93	135.31	0.23789	54.87	135.27
0.23455	125.47	-134.11	0.23522	125.39	-133.79
Zbiór: 2a			2b		
R_i	θ_i	ϕ_i	R_i	θ_i	ϕ_i
0.24008	127.77	45.46	0.24074	127.69	45.79
0.23955	55.41	-48.02	0.23949	55.37	-48.08
0.23048	54.04	134.61	0.23038	53.99	134.56
0.23869	125.57	-134.69	0.23937	125.49	-134.36
Zbiór: 1a'			1b'		
R_i	θ_i	ϕ_i	R_i	θ_i	ϕ_i
0.23653	124.38	48.02	0.23727	124.3	48.33
0.23640	52.11	-46.16	0.23632	52.06	-46.21
0.23482	53.76	133.21	0.23475	53.71	133.16
0.23389	125.22	-135.55	0.23455	125.14	-135.22
Zbiór: 2a'			2b'		
R_i	θ_i	ϕ_i	R_i	θ_i	ϕ_i
0.23703	127.63	45.99	0.23769	127.55	46.31
0.23732	54.78	-48.26	0.23727	54.74	-48.32
0.23469	54.72	134.88	0.23458	54.67	134.84
0.23316	126.21	-133.08	0.23384	126.13	-132.76

Przegląd literatury wykazuje, że dla systemu $\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{2-}$ dostępne są tylko wartości parametrów SPM 2-go rzędu $\bar{b}_2(R_0)$ i t_2 dla kilku systemów jon-ligand [95, 96, 97]. Jednakże istnieją, pewne niezgodności. W pracy [95] podali równania SPM dla parametru ZFS D , w którym wewnętrzny parametr $\bar{b}_2$ zależy od odległości odniesienia, której wartość jawnie nie została podana. W pracy [95] a następnie w [98] zacytowane zostały dwie ujemne wartości (w cm^{-1}) jako: -5.45 dla $\text{Fe}^{3+}:\text{CuGaS}_2$ i -6.17 dla $\text{Fe}^{3+}:\text{AgGaS}_2$ dla których zostały otrzymane odpowiednio pozytywne wartości D (w 10^{-4} cm^{-1}): +1886 i +4871. Dla $\text{Fe}^{3+}:\text{CdGa}_2\text{S}_4$ w [95] przedstawione zostały dwie wartości dodatnie (w cm^{-1}), mianowicie, +1.09 i +1.58 dla których została otrzymana ujemna wartość parametru $D = -6286 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$. Różne znaki $\bar{b}_2$ dla systemu $\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{2-}$, nawet w strukturalnie różnych układach, wydają się podejrzane, ponieważ $\bar{b}_2$ jest modelowym parametrem i nie powinien zmieniać znaku dla danego systemu jon-ligandy. W pracy [97] podano dla dowolnego systemu $\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{2-}$ wartości: $\bar{b}_2(R_0) = 1.9(2) \text{ cm}^{-1}$ wraz z $R_0 = 0.2257 \text{ nm}$, które są niezależne od liczby koordynacyjnej.

W pracy [96] oszacowane zostały wartości $\bar{b}_2$ dla Fe^{3+} w regularnym tetraedrze w ZnS używając następującej procedury. Z prawa potęgowego $\bar{b}_2 \propto R^{-t_2}$ [15] i relacji [99] dla współczynnika sprzężenia spin-sieć G_{11} : $\bar{b}_2(R_0) \approx -\frac{16}{9}G_{11}$, używając $t_2 \approx 7 \pm 1$ dla jonów Fe^{3+} [97] i $G_{11} \approx -0.93(1) \text{ cm}^{-1}$, obliczono z jednoosiowej zależności widma EPR dla $\text{ZnS}:\text{Fe}^{3+}$ [100] dla systemu $\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{2-}$ wartość $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.52(1) \text{ cm}^{-1}$ dla odległości domieszka-ligand w $\text{ZnS}:\text{Fe}^{3+}$ $R_0 \approx 0.2292 \text{ nm}$ [96]. Jednakże, wprowadzając $G_{11} \approx -0.93(1) \text{ cm}^{-1}$ do powyższej relacji, otrzymujemy $\bar{b}_2(R_0) \approx 1.65(1) \text{ cm}^{-1}$. Wartości obliczone w [96] z relacji $\bar{b}_2 \propto R^{-t_2}$ używając $t_2 = 7$, $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.52(1) \text{ cm}^{-1}$, i $\bar{b}_2(R_0) \approx 0.2292 \text{ nm}$ są jak następuje: $\bar{b}_2(R_i) = -0.50 \text{ cm}^{-1}$, -0.58 cm^{-1} , -0.36 cm^{-1} , -0.58 cm^{-1} , dla CuAlS_2 ($R_1 = 0.2304 \text{ nm}$), CuGaS_2 ($R_2 = 0.2245 \text{ nm}$), CuInS_2 ($R_3 = 0.2432 \text{ nm}$), AgGaS_2 ($R_4 = 0.2245 \text{ nm}$), odpowiednio. Natomiast obliczenia używając tych samych wartości dla t_2 i R_0 , podczas gdy $\bar{b}_2(R_0) \approx 1.65(1) \text{ cm}^{-1}$, dają dla tych związków ABS_2 inne $\bar{b}_2(R_i)$: 1.59 cm^{-1} , 1.91 cm^{-1} , 1.09 cm^{-1} , i 1.84 cm^{-1} , odpowiednio.

Na podstawie powyższej analizy dostępnych danych literaturowych odnośnie parametrów SPM, zaadoptowane zostały dla Fe^{3+} w TlInS_2 następujące wartości parametrów modelowych SPM 2-go rzędu [97]: $\bar{b}_2(R_0) = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 7$, i $R_0 = 0.2257 \text{ nm}$. Jednakże, wartości parametrów modelowych SPM 4-go rzędu dla systemu $\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{2-}$ nie są dostępne w

literaturze. Dlatego, próbnie zaadoptowane zostały wartości otrzymane dla kompleksu FeO_6 w LiTaO_3 i MgO [101], mianowicie, $\bar{b}_4(R_0)=29.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $t_4 = 14$, i $R_0 = 0.2019 \text{ nm}$. Trójskośne parametry ZFS b_k^q przewidziane dla jonów Fe^{3+} przez modelowe obliczenia są podane w Tabeli 3.4.4 dla czterech zbiorów danych wejściowych podanych w Tabeli 3.4.3 dla każdego węzła In.

Tabela 3.4.4. Parametry ZFS b_k^q (w 10^{-4} cm^{-1}) obliczone używając programu SPM dla jonów Fe^{3+} w węzłach In(1) i In(2) w TlInS_2 oraz dwa zbiory (oznaczone 3DD) wyrażone w osiach głównych parametrów ZFS 2-go rzędu; opis zbiorów a, b, a', i b', jest podany w tekście.

Zbiór:	1a	1b	1a'	1b'	2a	2b	2a'	2b'	3DD-1a'	3DD-2a'
b_2^0	649.7	638.8	940.9	932.6	940.7	912.1	1144.2	1098.0	-2242.4	2134.7
b_2^1	5063.7	4916.7	3745.8	3701.4	-8862.8	-8958.8	-1321.6	-1486.9	0.0	0.0
b_2^{-1}	3135.2	3169.9	2064.5	2154.2	7597.6	7630.9	4247.5	4205.3	0.0	0.0
b_2^2	-1960.0	-2262.5	-2580.7	-2925.6	-1882.4	-2204.5	-3007.5	-3336.8	-1517.9	2086.1
b_2^{-2}	2054.6	1490.2	1870.9	1308.8	-4481.0	-4938.7	-322.2	-854.6	0.0	0.0
b_2^2/b_2^0	-3.017	-3.542	-2.743	-3.137	-2.001	-2.417	-2.628	-3.039	0.677	0.977
b_4^0	-4.65	-4.57	-5.38	-5.28	-4.99	-4.92	-5.39	-5.29	-2.20	1.06
b_4^1	1.14	1.16	0.84	0.84	0.08	0.13	-0.78	-0.71	-1.13	5.86
b_4^{-1}	-2.14	-2.17	-1.26	-1.29	-2.40	-2.34	-2.03	-1.98	-29.08	1.44
b_4^2	-0.95	-1.07	-1.39	-1.56	-0.91	-1.08	-1.67	-1.85	1.34	-27.29
b_4^{-2}	0.00	-0.75	-1.56	-2.35	-3.31	-3.99	2.33	1.47	-0.55	-3.36
b_4^3	-4.43	-4.38	4.54	4.27	9.78	10.00	-7.89	-7.49	3.25	-11.07
b_4^{-3}	12.76	12.43	10.94	10.67	19.62	19.56	12.89	12.66	39.68	25.00
b_4^4	-22.35	-21.90	-25.38	-24.88	-23.53	-23.21	-25.04	-24.60	23.69	-14.11
b_4^{-4}	-1.42	-1.59	0.18	-0.03	1.09	0.94	0.06	-0.11	-3.25	-2.23
b_4^4/b_4^0	4.803	4.796	4.721	4.713	4.715	4.716	4.649	4.653	10.768	13.311
b_4^2/b_4^0	0.203	0.235	0.258	0.295	0.183	0.219	0.311	0.350	0.609	25.745

Wartości parametrów ZFS w Tabeli 3.4.4 zostały otrzymane w układzie osi zdefiniowanym względem CAS jako ($x||a$, $y||b$, $z||c^*$) i na pierwszy rzut oka wykazują duże składowe niskiej symetrii. Iloraz b_2^2/b_2^0 jest podany tylko dla ilustracji, ponieważ oszacowanie prawdziwego ilorazu ‘rombowości’ dla takich trójskośnych zbiorów parametrów ZFS wymaga uprzedniego przetransformowania do układu osi głównych członów ZFS 2-go rzędu (zob. poniżej). Jednakże, niski charakter symetrii wykazywany przez te wartości

parametrów ZFS może być tylko pozorny. W celu wyciągnięcia informacji strukturalnych dotyczących rzeczywistej dystorsji niskiej symetrii, dwie metody mogą być szczególnie przydatne.

Zastosowanie najpierw PAM (zob. Rozdział 2.3) pozwoliłoby na wyznaczenie układu osi pseudosymetrii. Jednakże, ponieważ porównanie teoretycznych wartości z doświadczalnymi jest możliwe tylko dla parametrów ZFS 2-rzędu b_2^0 i b_2^2 zmierzonych w pracy [85, 86], nie możemy zastosować PAM dla $\text{Fe}^{3+}:\text{TlInS}_2$. Zauważmy tylko, że czysty kubiczny przypadek jest reprezentowany przez jednoznaczne wartości: $b_4^4/b_4^0 = 5$ i $b_4^2/b_4^0 = 0$ dla czterokrotnej osi (zob. Rozdział 2.1). Jak widać w Tabeli 3.4.4 wartości b_4^4/b_4^0 i b_4^2/b_4^0 ujawniają nieznaczne odejście od symetrii kubicznej, co potwierdza że przyjęty przez nas układ osi może w przybliżeniu odpowiadać układowi osi, w którym osie są równoległe do 4-krotnych osi pseudosymetrii, lub inaczej przybliżonym SAAS. Następnie mając orientację SAAS stosując metoda podniesienia/obniżenia symetrii, która polega na przybliżeniu niższej symetrii węzła przez wyższą symetrię. Rozważania podniesienia symetrii węzła do rombowej lub wyższej wymagają rozsądnej selekcji parametrów strukturalnych opisujących aproksymację pozycji atomowych ligandów.

Dla zbiorów parametrów ZFS 1a' i 2a' w Tabeli 3.4.4, używając metody 3DD (zob. Rozdział 2.2), zostały przedstawione tylko standardowe rozwiązania w osiach głównych parametrów ZFS 2-go rzędu, odpowiednio zbiór 3DD-1a' i 3DD-2a' w Tabeli 3.4.4. Wartości kątów Euler'a względem układu osi CAS* ($x||a$, $y||b$, $z||c^*$) odpowiednie dla takiej diagonalizacji wynoszą dla zbioru 3DD-1a': $\alpha = -14.74^\circ$, $\beta = 103.67^\circ$, $\gamma = 45.30^\circ$ ($S_2 = 1076.7$, $S_4 = 2.31$ (w 10^{-4} cm^{-1}), i dla zbioru 3DD-2a': $\alpha = -82.84^\circ$, $\beta = -42.14^\circ$, $\gamma = 171.89^\circ$ ($S_2 = 1096.2$, $S_4 = 2.32$ (w 10^{-4} cm^{-1}). Niezmienniki rotacyjne podane w nawiasach są identyczne dla oryginalnego i przetransformowanych zbiorów. Zauważmy, że parametry ZFS obliczone używając SPM dla niezdystorsowanego kryształu wskazują duże efekty niskiej symetrii, natomiast wartości główne parametrów 2-go rzędu (rombowego i osiowego) różnią się od doświadczalnych. Szczegółowe porównanie różnych zbiorów i ich analiza jest przedstawiona w Rozdziale 3.4.3.

W celu dopasowania parametrów ZFS obliczonych za pomocą SPM, które odzwierciedlają rzeczywistą trójskośną symetrię węzła, z doświadczalnymi parametrami ZFS (zbiór E w Tabeli 3.4.5), które zostały otrzymane przyjmując hamiltonian spinowy o symetrii rombowej, zastosowaliśmy metodę podniesienia i obniżenia symetrii bazując na procedurze opisanej poniżej. Po pierwsze, rozważamy przybliżenie symetrii węzła trójskośnego do

rombowego. Przyjmując grupę punktową jako rombową D_2 odpowiednią dla czterokrotnej koordynacji. Zakładając, że przyjęty układ osi odpowiada przybliżonemu SAAS dla symetrii D_2 , podniesienie symetrii może być zrealizowane przez przyjęcie średnich wartości ze współrzędnych sferycznych wszystkich ligandów otrzymanych używając w tym przypadku relacji:

$$R_{av} = \frac{1}{4} \sum_i R_i, \quad \theta_{av} = \frac{1}{4}(-\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 - \theta_4 + 360), \quad \phi_{av} = \frac{1}{4}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 + 360). \quad (3.4.1)$$

Odpowiednie relacje symetrii dla symetrii D_2 są podane w Tabeli 3.4.6. Natomiast w Tabeli 3.4.7 przedstawione są wyniki rombowych średnich wartości współrzędnych dla zbioru 1a' i zbioru 2a' z Tabeli 3.4.3, które dają odpowiednio zbiory parametrów ZFS oznaczone jako OR1 i OR2. Co ważne, używając tak aproksymowanych współrzędnych, obliczenia SPM dają niezerowe wyłącznie rombowe parametry ZFS, podczas gdy parametry ZFS niższej symetrii uzyskują wartości zerowe. Po drugie, przeprowadzone zostało dopasowanie aproksymowanych rombowych zbiorów OR1 i OR2 do doświadczalnych wartości parametrów ZFS, zbiór E w Tabeli 3.4.5, zmieniając iteracyjnie najpierw wartości kąta θ w ten sposób dopasowując wartość parametru b_2^0 , a następnie kąt ϕ dopasowując wartość parametru b_2^2 . W Tabeli 3.4.7 podane są wyniki dla rombowych współrzędnych sferycznych (R, θ, ϕ) oraz odpowiadający im najlepszy dopasowany zbiór rombowych parametrów ZFS dla węzła In(1) [In (2)], oznaczony jako OR1' [OR2'] odpowiadający zbiorowi OR1 [OR2]. Po trzecie, rozważona została czysta kubiczna lokalna symetria węzła, dla której współrzędne sferyczne wszystkich ligandów spełniałyby relacje: $R = const$, $\theta = \arccos(\frac{\sqrt{3}}{3}) \approx 54.74^\circ$, i $\phi = 45^\circ$. Odpowiednie relacje symetrii są podane w Tabeli 3.4.6. Obniżenie symetrii kubicznej do tetragonalnej symetrii jest osiągnięte przez zwiększenie lub zmniejszenie kąta θ z wartości kubicznej $\theta \approx 54.74^\circ$. Obliczenia SPM dają wtedy odpowiednio ujemne lub dodatnie wartości parametru b_2^0 . Dalsze obniżenie symetrii z tetragonalnej do rombowej jest osiągnięte przez zwiększenie lub zmniejszenie kąta ϕ od wartości tetragonalnej (jak również kubicznej) $\phi = 45^\circ$. Obliczenia SPM dają wtedy ujemne (przy zwiększaniu kąta ϕ) lub dodatnie (przy zmniejszaniu kąta ϕ) wartości parametru b_2^2 . Badania EPR [85, 86] wykazują, że oba centra Fe^{3+} , zlokalizowane w dwóch krystalograficznie nieekwiwalentnych węzłach In(1) i In(2), wykazują w przybliżeniu symetrię rombową. Ponadto, pomiary EPR nie mogły odróżnić dwóch węzłów In i tylko jeden zbiór parametrów ZFS został wyznaczony [85, 86]. Dlatego oprócz zbiorów OR1' i OR2', zostały dopasowane też parametry teoretyczne do doświadczalnych zbiorów EL, E i

EU w Tabeli 3.4.5 dla ustalonej wartości $R = 0.235$ nm. Zbiory EL i EU te zostały otrzymane ze zbioru eksperymentalnego E (Tabela 3.4.5) używając niepewności doświadczalnych $u(b_2^q)$, co daje zbiory ‘niższy’ (EL - *lower*) i ‘wyższy’ (EU - *upper*) odpowiadające minimalnej wartości $\lambda' = [b_2^2 - u(b_2^2)]/[b_2^0 + u(b_2^0)] = 0.640$ i maksymalnej wartości $\lambda' = [b_2^2 + u(b_2^2)]/[b_2^0 - u(b_2^0)] = 0.783$. Najlepsze dopasowane zbiory rombów parametrów ZFS, oznaczone (EL', E', EU'), są podane w Tabeli 3.4.7 razem z odpowiadającymi im rombowymi współrzędnymi sferycznymi (R, θ, ϕ).

Tabela 3.4.5. Doświadczalne parametry ZFS b_k^q (w 10^{-4} cm^{-1}) (przeliczone z oryginalnych jednostek $[G] = [\text{Oe}]$ do $[10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$) dla jonów Fe^{3+} w TlInS_2 [85, 86] oraz otrzymane z użyciem niepewności doświadczalnych $u(b_2^q)$, podanych w nawiasach, zbiory: ‘niższy’ (EL) i ‘wyższy’ (EU) odpowiadające minimalnej i maksymalnej wartości λ' .

Zbiór:	Exp. [85, 86] = E	EL	EU
b_2^0	6723(280)	7003	6443
b_2^2	4762(280)	4482	5042
$\lambda' = b_2^2/b_2^0$	0.708	0.640	0.783

Tabela 3.4.6. Relacje symetrii dla współrzędnych sferycznych (R_i, θ_i, ϕ_i) dla ligandów dla symetrii rombowej (jak również tetragonalnej i kubicznej – zob. tekst).

i	R_i [nm]	θ_i [°]	ϕ_i [°]
1	R	$180 - \theta$	ϕ
2	R	θ	$-\phi$
3	R	θ	$180 - \phi$
4	R	$180 - \theta$	$-180 + \phi$

Tabela 3.4.7. Otrzymane współrzędne sferyczne (R_i , θ_i , ϕ_i) ligandów w TlInS_2 oraz odpowiadające im parametry ZFS b_k^q (w 10^{-4} cm^{-1}) dla jonów Fe^{3+} w dwóch węzłach In(1) i In(2) w TlInS_2 [85, 86] obliczone: (i) używając SPM dla lokalnej symetrii przybliżonej do symetrii rombowej (OR1, OR2) i najlepsze dopasowane zbiory rombowych parametrów ZFS: (ii) dla zbiorów OR1 i OR2 dopasowanych do zbioru E w Tabeli 3.4.5 (OR1', OR2') oraz (iii) dla doświadczalnych zbiorów EL, E, i EU w Tabeli 3.4.5, dla ustalonej wartości R (EL', E', EU').

Zbiór:	OR1	OR2	OR1'	OR2'	EL'	E'	EU'
R [nm]	0.2354	0.2356	0.2354	0.2356	0.235	0.235	0.235
θ [°]	54.07	53.92	50.04	50.01	49.91	50.09	50.28
ϕ [°]	46.35	46.57	42.26	42.24	42.44	42.30	42.15
b_2^0	933.8	1138.4	6721	6725	6994	6728	6448
b_2^2	-2622.7	-3020.1	4764	4766	4488	4758	5049
b_2^2/b_2^0	-2.809	-2.653	0.709	0.709	0.642	0.707	0.783
b_4^0	-5.39	-5.36	-5.80	-5.73	-5.944	-5.938	-5.931
b_4^2	-1.48	-1.71	3.59	3.58	3.45	3.62	3.79
b_4^4	-25.41	-24.88	-20.12	-19.84	-20.50	-20.67	-20.86
b_4^4/b_4^0	4.71	4.65	3.468	3.461	3.448	3.482	3.517
b_4^2/b_4^0	0.274	0.32	-0.619	-0.624	-0.581	-0.609	-0.640

3.4.3. Porównanie teoretycznych przewidywań z doświadczalnymi parametrami ZFS oraz ich analiza

Porównanie parametrów ZFS przewidzianych przez obliczenia SPM, pod określonymi założeniami przedstawionymi w Rozdziale 3.4.2, z dostępnymi doświadczalnymi wartościami otrzymanymi z widm EMR dla $\text{Fe}^{3+}:\text{TlInS}_2$ wymaga gruntownego przeanalizowania procedury EMR użytej w [85, 86]. Eksperyment EMR [85, 86] został przeprowadzony na pojedynczych kryształach TlInS_2 domieszkowanych jonami Fe^{3+} w temperaturze pokojowej. Chociaż dane krystalograficzne (zob. Tabela 3.4.2 i Rys. 3.4.1) pokazują, że lokalna symetria w obu węzłach In^{3+} jest trójskośna, analiza widma EMR [85, 86] została oparta na rombowym hamiltonianie spinowym. Ponieważ układ osi użyty do analizy EMR jak również szczegóły doświadczalnej procedury [85, 86] wymagają wyjaśnienia, przeprowadzone zostało wstępne porównanie wyników SPM z doświadczalnymi parametrami ZFS 2-go rzędu opierając się na dostępnych informacjach.

Przewidziane teoretycznie rombowe parametry ZFS w zbiorach odpowiadających rzeczywistej trójskośnej symetrii węzła w kryształach TlInS_2 , tzn. zbiory 1a' i 2a' w Tabeli 3.4.4, okazują się być bardzo zbliżone do parametrów rombowych obliczonych dla lokalnej

symetrii węzła w przybliżeniu do symetrii rombowej ('uśrednionej') za pomocą średnich wartości współrzędnych sferycznych, tj. odpowiednio zbiory OR1 i OR2 w Tabeli 3.4.7. Oba typy zbiorów parametrów ZFS zostały określone używając pseudo-czterokrotnych osi symetrii. To wskazuje, że przybliżenie do symetrii rombowej 'uśrednionej' jest bardzo dobre w obu przypadkach, jak również, że duże składowe niskiej symetrii widoczne w Tabeli 3.4.4, które są wynikiem rzeczywistej, a nie pozornej trójskośnej symetrii węzła. Ponieważ, wartości b_2^2/b_2^0 są zbliżone do wartości -3, które odpowiadają jednej z wartości dla symetrii tetragonalnej, tj. 0 lub ± 3 , które zależą od wyboru osi, świadczy o tym że zbiory OR1 i OR2 w Tabeli 3.4.7 przybliżają dobrze nawet przypadek dla wyższej, tj. tetragonalnej, symetrii. Podobny wniosek odnosi się do wartości b_4^2/b_4^0 i b_4^4/b_4^0 , które są zbliżone odpowiednio do 0 i 5, co jest zgodne z oczekiwaniem dla symetrii tetragonalnej, jak i kubicznej. Jednakże, teoretyczne wartości rombowych parametrów ZFS 2-go rzędu w zbiorach OR1 i OR2 różnią się znacząco od doświadczalnych.

Aby wyjaśnić tę oczywistą niezgodność, należy rozważyć dodatkowe dystorsje węzłów od założonej wyższej symetrii rombowej 'uśrednionej' w TlInS_2 , które mogą powstawać po domieszkowaniu kryształu jonami Fe. Takie dystorsje mogą być rozważone w obliczeniach uwzględniając zmianę parametrów strukturalnych, tak aby osiągnąć jak najlepsze dopasowanie nowego rombowego zbioru parametrów ZFS 2-go rzędu, tj. OR1' i OR2' (odpowiadającym zbiorom OR1 i OR2), z doświadczalnymi wartościami parametrów ZFS. Tak otrzymane wartości parametrów ZFS dla zbiorów OR1' i OR2' w Tabeli 3.4.7, które są bardzo zbliżone do wartości doświadczalnych, odpowiadają wartościom kątów θ i ϕ , które różnią się od tych dla symetrii rombowej 'uśrednionej' węzła (tj. dla zbiorów OR1 i OR2 w Tabeli 3.4.7). Te strukturalne różnice, których wartości wynoszą do około 4° dla obu kątów, odzwierciedlają dystorsję spowodowaną domieszkowanym jonami Fe. W porównaniu do przypadku, który reprezentuje wartość $\lambda' \approx -2.7$, zbliżona do tetragonalnej, wyniki świadczą o zwiększeniu 'rombowości' do przypadku dużej dystorsji rombowej z $\lambda' \approx 0.7$. Zauważmy, że 'czysta' tetragonalna wartość $\lambda' = -3$ dla niestandardowego zbioru odpowiada wartości $\lambda' = 0$ dla standardowego zbioru.

Warto zauważyć że niewielkie nawet zmiany w kątach θ i ϕ wpływają znacznie na wartości parametrów ZFS. Dystorsja węzła o symetrii kubicznej do tetragonalnej, a następnie rombowej może być osiągnięta w dwukrokowej procedurze. Po pierwsze, można rozważyć ściśnięcie lub wydłużenie tetraedru wzdłuż osi z . Odpowiada to zwiększeniu lub zmniejszeniu kąta θ od wartości kubicznej $\theta \approx 54.74^\circ$. Z obliczeń SPM wynika, że parametr b_2^0 uzyskuje wtedy odpowiednio wartość ujemną lub dodatnią. Po drugie, dalsze obniżenie

symetrii z tetragonalnej do rombowej jest osiągnięte przez boczną dystorsję odpowiadającą zwiększeniu lub zmniejszeniu kąta ϕ od wartości tetragonalnej (jak również kubicznej) $\phi = 45^\circ$. Z obliczeń SPM wynika, że parametr b_2^2 uzyskuje wtedy odpowiednio wartość ujemną lub dodatnią. Numeryczna analiza tych rozważań jest przedstawiona poniżej.

Zmiana wartości kąta θ z $\theta \approx 54.74^\circ$ (zbiory OR1 i OR2 w Tabeli 3.4.7) do $\theta \approx 50^\circ$ (zbiory OR1' i OR2' w Tabeli 3.4.7) powoduje znaczny wzrost wartości parametru b_2^0 od około 1000 do 7000 (w 10^{-4} cm^{-1}), oraz spadek wartości λ' z -2.7 do -0.5. Natomiast zmiana kąta ϕ z 46° do 42° powoduje również zmianę znaku parametru b_2^2 . Ujemna wartość b_2^2 dąży do zera dla kąta ϕ dążącego do 45° , co odpowiada tetragonalnej symetrii, natomiast dalsze zmniejszanie kąta ϕ z 45° do 42° daje znów symetrię rombową ze znaczącym wzrostem parametru b_2^2 , dającym wzrost wartości λ' z 0 do 0.7. Widać stąd, że stosunkowo małe zmiany w kątach mogą skutecznie prowadzić do przejścia z jednego zakresu 'rombowości' (początkowo niestandardowego z $\lambda' = -2.7$) do innego zakresu (końcowego standardowego z $\lambda' = 0.7$).

Następnie rozważony został wpływ niepewności doświadczalnej $u(b_2^q)$ na wyniki modelowania parametrów ZFS (zob. Tabela 3.4.5). Biorąc pod uwagę rozpiętość niepewności doświadczalnych parametrów ZFS, zauważamy, że przyjęcie maksymalnych i minimalnych wartości tych parametrów nie wpływa znacząco na dopasowanie współrzędnych sferycznych ligandów (θ , ϕ). Wartości bezwzględne różnic w kątach θ i ϕ dla zbiorów EL' i E' (jak również EU' i E') wynoszą odpowiednio około $|0.2^\circ|$ i $|0.15^\circ|$. Podobnie, różnice w parametrach ZFS 4-go rzędu pomiędzy granicznym 'wyższym' (i 'niższym') zbiorem oraz zbiorem E' (zob. Tabela 3.4.7) wynoszą około 0.01 dla b_4^0 i 0.2 dla obu b_4^2 i b_4^4 (w 10^{-4} cm^{-1}).

Próbując powiązać głębiej wyniki 3DD, które reprezentują transformację trójskośnych parametrów ZFS w Tabeli 3.4.4 do układu osi głównych członów 2-go rzędu, z wynikami przybliżenia do symetrii rombowej 'uśrednionej' oraz z doświadczalnymi parametrami ZFS w Tabeli 3.4.7, napotykamy problem jak pogodzić te wyniki. Wstępna analiza wyników doświadczalnych w świetle wyników 3DD prowadzi do następujących wniosków. Dla obliczeń w Tabeli 3.4.4 przyjęliśmy niezdystorsowany węzeł w 'czystym' kryształ. Obliczenia wykazują duże efekty niskiej symetrii w niezdystorsowanych węzłach. Jednakże, procedura 3DD daje wartości główne, tj. b_2^0 i b_2^2 , ekwiwalentne do 'rombowych' parametrów D i E , które różnią się od doświadczalnych, podczas gdy PAS parametrów 2-go rzędu jest wyrażony względem oryginalnych osi. Ten PAS reprezentuje inny układ osi niż oryginalny,

który odpowiada dokładnie osiom przyjętym do obliczeń SPM, a po obrocie o 45° odpowiada również LAS.

Ponadto, autorzy [85, 86] obserwują te same zależności kątowe w dwóch płaszczyznach zdefiniowanych względem osi laboratoryjnych, które nie odzwierciedlają symetrii węzła rombowego – zob. poniżej. Te zależności kątowe różnią się od zależności kątowych w trzeciej płaszczyźnie. Jednakże, dla symetrii rombowej powinniśmy zaobserwować różne zależności kątowe w trzech płaszczyznach. Jeśli te różnice byłyby małe, to reprezentowałyby małą dystorsję rombowa, tzn. wartość λ' byłaby zbliżona do zera. Jednakże, wyznaczone parametry ZFS [85, 86] dają $\lambda' = 0.7$ (zob. Tabela 3.4.5). Zauważamy też, że pomiary EPR [85, 86] nie mogły odróżnić dwóch węzłów In(1) i In(2), gdyż tylko jeden zbiór parametrów ZFS został wyznaczony. Takie niekompletne wyniki mogą być spowodowane ograniczeniami użytego programu dopasowującego.

Przyszłe bardziej rozwinięte badania EMR biorące pod uwagę efekty niskiej symetrii w widmach EMR i użycie ulepszonej procedury obliczeniowej byłyby wymagane, aby umożliwić bardziej wiarygodne porównanie danych. Obiecujące jest to, że Tabela 3.4.7 pokazuje, że można otrzymać zadowalającą zgodność zbiorów teoretycznych (EL' , E' , EU') z doświadczalnymi wartościami parametrów ZFS 2-go rzędu [85, 86] w podanym zakresie niepewności doświadczalnej. Odnośnie przewidywanych przez modelowanie SPM wartości parametrów ZFS 4-go rzędu (zob. Tabela 3.4.7), można powiedzieć, że muszą one oczekiwać doświadczalnej weryfikacji.

Na koniec warto zreasumować kilka zasadniczych pytań które mogą pokierować przyszłymi badaniami EMR. Orientacja układu osi laboratoryjnych (x , y , z) została zaadoptowana w [85, 86] jako: ($x \parallel a'$, $y \parallel b'$, $z \parallel c^*$). Okazuje się, że tak wybrany LAS odpowiada CAS* zaadoptowanemu dla obliczeń SPM: ($x \parallel a$, $y \parallel b$, $z \parallel c^*$) obróconemu o kąt 45° dookoła osi $z \parallel c^*$. W konsekwencji, symboliczny hamiltonian ZFS wyrażony w trzech pseudo-czterokrotnych osiach symetrii w obliczeniach SPM (zob. Rów. (1.7.8)) musi być zastąpiony przez hamiltonian ZFS wyrażony w układzie osi z jedną pseudo-czterokrotną osią symetrii równoległą do osi z i pozostałymi dwoma osiami x i y obróconymi o 45° względem odpowiadającej pseudo-czterokrotnej osi symetrii. Dla takiego układu osi użytego w badaniach EMR [85, 86], właściwa forma hamiltonianu ZFS miała by postać:

$$H_{ZFS} = b_2^0 O_2^0 + b_2^{-2} O_2^{-2} + b_4^0 O_4^0 + b_4^{-2} O_4^{-2} + b_4^4 O_4^4. \quad (3.4.2)$$

Zauważmy, że niewłaściwa forma hamiltonianu ZFS została użyta w badaniu EMR [85, 86], dla LAS wziętego jako $(x || a', y || b', z || c^*)$, a nie względem pseudo-czterokrotnych osi symetrii jak w obliczeniach SPM.

3.5 Pozostałe zastosowania

W tym podrozdziale zostały przedstawione skrótowo pozostałe badania wykonane w okresie studiów doktoranckich we współpracy z różnymi ośrodkami w kraju i zagranicą. Wyniki tych badań także przyczyniły się do rozwoju metod modelowania i interpretacji parametrów CF (ZFS) oraz zaowocowały kolejnymi zastosowaniami do interesujących przypadków.

3.5.1. Badania dotyczące parametrów CF

- **Praca [III] - porównawcza analiza parametrów CF dla jonu Nd^{3+} w $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ i $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$**

Parametry CF dla jonu Nd^{3+} w $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ otrzymane przez autorów [102] używając podejścia modelu prostego przykrywania (ang. *simple overlap model*), oraz parametry CF dopasowane do doświadczalnych poziomów energetycznych, okazały się nie być bezpośrednio kompatybilne z parametrami CF otrzymanymi przez innych autorów, których wyniki zostały skrytykowane w pracy [102]. Dlatego przeprowadzono porównawczą analizę parametrów CF dla jonu Nd^{3+} w $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ i $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ bazującą na idei standaryzacji, MCFT, oraz idei bliskości zbiorów danych CF. Do analizy zostały użyte parametry CF z [102] oraz parametry CF wyznaczone dla jonu Nd^{3+} w $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ i $\text{Nd}_2\text{Ba}(\text{Zn,Cu})\text{O}_5$ z widm absorpcji [103], jak i doświadczalne parametry CF [104] dla jonu Nd^{3+} w $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$, które były użyte jako początkowe dla dopasowań w [103]. Badania [III] umożliwiły wyjaśnienie kontrowersji będącej wynikiem porównywania standardowych parametrów CF z niestandardowymi, jak nieświadomie postąpiono w [102] nie biorąc pod uwagę konsekwencji idei standaryzacji. Uwzględnienie tych konsekwencji wykazuje, że krytyka przez autorów [102] danych opublikowanych w [103], jak i w [104], była nieuzasadniona.

- **Prace [IV] i [XIX] - porównawcza analiza poziomów energetycznych oraz parametrów CF dla jonów lantanowców Ln^{3+} w $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Ponieważ uwodnione trójlorki lantanowców służyły, jako pierwsze kryształy w badaniach właściwości spektroskopowych jonów lantanowców Ln^{3+} [105, 106, 107, 108], jednak z powodu braku odpowiedniej systematyki dla parametrów CF dla całej serii lantanowców, jak również istnienia w literaturze niestandardowych zbiorów parametrów CF, zaistniała konieczność przeprowadzenia porównawczej analizy poziomów energetycznych oraz parametrów CF dla jonów lantanowców Ln^{3+} w $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bazująca na idei standaryzacji oraz MCFT. Poddane analizie zostało rozszczepienie pola krystalicznego dla jonu Ho^{3+} w $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [IV], jak i dla jonu Er^{3+} w $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz jonu Tm^{3+} w $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [XIX]. Badania te dostarczyły konsystentnych oraz zestandaryzowanych zbiorów parametrów CF. Doświadczalne poziomy energetyczne uzyskane przez innych autorów [105, 106, 107, 108] zostały dopasowane do parametrów hamiltonianu reprezentującego połączenie jonu swobodnego oraz oddziaływania CF dla jonów Ln^{3+} w $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wartości początkowe parametrów CF zostały otrzymane z SPM, którego obliczenia bazowały na rzeczywistej jednoskośnej (C_2) symetrii węzła jonów Ln. Wartości sześciu parametrów dla jonu swobodnego oraz parametry CF zostały dopasowane do struktury poziomów energetycznych używając trzech równoważnych form jednoskośnego hamiltonianu CF oraz uwzględniając zarówno wszystkie 15 parametrów CF w tzw. podejściu kompletnym (ang. *C(complete)-approach*), jak i 14 parametrów w tzw. podejściu zredukowanym (ang. *R(reduce)-approach*).

- **Prace [X], [XI], i [XX] - porównawcza analiza zbiorów parametrów CF dla jonów ziem rzadkich w wysoko temperaturowych nadprzewodnikach**

Przeprowadzona została porównawcza analiza niestandardowych oraz standardowych zbiorów parametrów CF, otrzymanych z różnych technik doświadczalnych, dla jonów ziem rzadkich (ang. *rare-earth* [RE]) w wysoko temperaturowych nadprzewodnikach oraz pokrewnych systemach [104, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119]. Rozważone zostały dwie właściwości tkwiące w rombowym i jednoskośnym (jak i trójskośnym) hamiltonianie CF, które mają wpływ na interpretację danych CF. Właściwości te to: (i) istnienie alternatywnych (fizycznie równoważnych) zbiorów parametrów CF oraz (ii) niepoprawne porównanie takich alternatywnych, w dodatku różnych, zbiorów parametrów CF. Zbiory rombowych parametrów CF zostały ponownie poddane analizie stosując standaryzację i bliskość zbiorów parametrów CF dla jonu Tm^{3+} w $\text{TmBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ i

TmBa₂Cu₃O_{7-δ} [X], dla jonu Eu³⁺ w Ln₂BaZnO₅ (Ln = La, Nd, Y) i Eu₂BaXO₅ (X = Co, Zn) oraz jonu Er³⁺ w Y₂BaZnO₅ i Er₂BaXO₅ (X = Ni, Cu, Zn) [XI]. Natomiast zbiory jednoskośnych parametrów CF zostały ponownie poddane analizie stosując standaryzację oraz rozważono dodatkowo aspekty niskiej symetrii wynikające z obniżenia symetrii węzła z rombowej do jednoskośnej dla jonu Tm³⁺ w Tm₂BaXO₅ (X = Co, Cu, Ni) [XX]. Skorelowane zbiory parametrów CF zostały przetransformowane do tego samego nominalnego standardowego układu osi. Natomiast transformacje standaryzacji zostały użyte do wygenerowania alternatywnych (standardowych i niestandardowych) zbiorów parametrów CF, które mogą być wykorzystane w MCFT, aby ulepszyć solidność końcowego dopasowanego zbioru parametrów CF.

- **Praca [XXI] - analiza danych spektroskopowych dla jonu Tm³⁺ w KGd(WO₄)₂ i KLu(WO₄)₂ oraz jonów Ho³⁺ i Er³⁺ w KGd(WO₄)₂**

Podobne badania, jak w wyżej omówionych pracach, tj. zastosowanie idei standaryzacji oraz bliskości zbiorów parametrów CF, zostały przeprowadzone dla parametrów CF wyznaczonych przez różnych autorów dla jonów ziem rzadkich w jednoskośnych węzłach w kryształach AB(WO₄)₂ [120, 121]. Badania te obejmowały dane spektroskopowe dla jonu Tm³⁺ w KGd(WO₄)₂ i KLu(WO₄)₂ oraz jonów Ho³⁺ i Er³⁺ w KGd(WO₄)₂ [XXI].

- **Praca [XIV] - otrzymywanie informacji strukturalnych z parametrów CF dla niskich symetrii – przypadek: jony Er³⁺ i Nd³⁺ w YAlO₃**

W pracy [XIV] zostały przedstawione wstępne wyniki badań nad lepszym zrozumieniem aspektów niskiej symetrii zawartych w doświadczalnych parametrach CF oraz wyciągnięcia użytecznych informacji strukturalnych zawartych w jednoskośnych parametrach CF. W tym celu zastosowane zostały cztery metody: (i) SPM w celu obliczenia parametrów CF w CAS, (ii) wyznaczenie wartości głównych, dla parametrów otrzymanych z SPM, oraz orientacji PAS używając metody 3DD, (iii) analiza przybliżenia do wyższej symetrii używając PAM, (iv) współczynniki bliskości i ilorazy norm w celu porównania różnych zbiorów parametrów CF. Jako zastosowanie zostały wybrane doświadczalne parametry CF otrzymane przez [122] dla jonów Er³⁺ i Nd³⁺ w YAlO₃.

- **Praca [XV] - aspekty niskiej symetrii w badaniach spektroskopowych i podatności magnetycznej Tb^{3+} ($4f^8$) w $TbAlO_3$**

W pracy [XV] zostały przedstawione wstępne wyniki badań nad interpretacją danych doświadczalnych dla jonu Tb^{3+} w węzłach o symetrii jednoskośnej C_s w kryształ $TbAlO_3$ [123]. Właściwa interpretacja wymaga wyjaśnienia kilku zawiłych aspektów niskiej symetrii, mianowicie: (a) trzy równoważne formy jednoskośnego hamiltonianu CF, (b) względna orientacja CAS względem SAAS, (c) jednoskośna standaryzacja parametrów CF, (d) rozróżnienie pomiędzy rzeczywistymi a pozornymi efektami niskiej symetrii zawartymi w parametrach CF, oraz (e) nominalna natura wszystkich dopasowanych zbiorów parametrów CF. W tym celu zostały obliczone parametry CF dla jonu Tb^{3+} w $TbAlO_3$ za pomocą ECM oraz SPM.

3.5.2. Badania dotyczące parametrów ZFS

- **Praca [IX] – aspekty niskiej symetrii w badaniach EMR przejścia fazowego z symetrii rombowej do jednoskośnej w heksagonalnej formie tytanu baru $BaTiO_3$ domieszkowanego jonami Fe^{3+}**

Badania nad efektami niskiej symetrii występującymi w opisie widm EMR [IX] dotyczyły strukturalnego przejścia fazowego z symetrii rombowej do jednoskośnej w heksagonalnej formie $BaTiO_3$ (h - $BaTiO_3$) domieszkowanego jonami Fe^{3+} [124, 125]. W pracy [IX] zostały przedyskutowane stosowane notacje hamiltonianu spinowego oraz przyjęte układy osi. Przeanalizowane zostały parametry ZFS 2-go i 4-go rzędu uzyskane z EMR oraz parametry ZFS 2-go rzędu obliczone za pomocą SPM dla jonu Fe^{3+} w h - $BaTiO_3$. Dostępne parametry ZFS zostały przedstawione w układzie osi tak zdefiniowanym, aby zapewnić rozsądne porównanie z danymi literaturowymi. Została również przeprowadzona symulacja dla parametrów ZFS niskiej symetrii w celu oszacowania roli parametrów jednoskośnych i trójskośnych ZFS oraz zbadano efekty niskiej symetrii powstające, w trakcie obniżania temperatury, podczas strukturalnego przejścia fazowego z symetrii rombowej do jednoskośnej w $Fe^{3+}:h$ - $BaTiO_3$.

- **Praca [XXIII] - alternatywne zbiory parametrów ZFS oraz standaryzacja dla jonów Mn^{2+} w różnych matrycach wykazujących rombową symetrię węzłów.**

Przeprowadzono porównawczą analizę niestandardowych oraz standardowych zbiorów parametrów ZFS otrzymanych przez różnych autorów [126, 127, 128, 129, 130, 131, 132,

133, 134, 135, 136] dla jonu Mn^{2+} w różnych systemach. Rozważone zostały dwie właściwości tkwiące w rombowym hamiltonianie ZFS, które mają wpływ na interpretację danych ZFS. Właściwości te to: (i) istnienie alternatywnych (fizycznie równoważnych) zbiorów parametrów ZFS oraz (ii) niepoprawne porównanie takich alternatywnych, w dodatku różnych, zbiorów parametrów ZFS. Zbiory rombowych parametrów ZFS zostały ponownie poddane analizie stosując standaryzację. Badania te obejmowały takie systemy jak: K_2SO_4 , $Mg(H_2O)_6H_2EDTA$, $NaHSO_4$, $Mg[C_4H_3O_4]_2 \cdot 6H_2O$ (MHMH), $Ni[C_4H_3O_4]_2 \cdot 6H_2O$ (NHMH), $ZnKPO_4 \cdot 6H_2O$ (ZPPH), $ZnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (ZAPH), $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$, $ZnMTH$ [XXIII].

- **Praca [XIII] – badania EPR jonów domieszkowych Cr^{3+} i Fe^{3+} w nominalnie czystych i Co^{2+} -domieszkowanych kryształach $YAlO_3$**

W pracy [XIII] przedstawione została wstępna analiza teoretyczna dotycząca pomiarów EPR dla kryształów $YAlO_3$. Zostały zbadane dwie próbki kryształów $YAlO_3$: nominalnie czysty oraz domieszkowany jonami Co^{2+} . Na podstawie linii widm EPR stwierdzono obecność małych ilości centrów paramagnetycznych jonów Cr^{3+} i Fe^{3+} . Analiza hamiltonianu spinowego dla widm EPR została oparta na trójskośnej (C_i) symetrii lokalnej. Dopasowane parametry hamiltonianu spinowego dla jonów Cr^{3+} i Fe^{3+} , tj. parametry ZFS i składowe tensora $\mathbf{g}$, zgadzają się dobrze z danymi literaturowymi.

- **Praca [XVII] – modelowanie lokalnej struktury używając parametrów CF i hamiltonianu spinowego - tetragonalne defekty $Fe_K^{3+} - O_I^{2-}$ w kryształach $KTaO_3$**

W pracy [XVII] zostały przedstawione teoretyczne badania dotyczące struktury lokalnej oraz parametrów hamiltonianu spinowego, zawierającego parametry ZFS D i $(a + 2F/3)$ oraz składowe czynnika Zeeman'a $\mathbf{g}$: $g_{\parallel}$ i $g_{\perp}$, dla centrów $Fe_K^{3+} - O_I^{2-}$ w kryształach $KTaO_3$. Parametry mikroskopowego hamiltonianu spinowego (MSH) zostały zamodelowane w ramach teorii CF używając programu CFA, który również zawiera moduł MSH. W tym podejściu zostały wzięte również pod uwagę oddziaływania spin-orbita jak również oddziaływania spin-spin oraz spin-inna-orbita pominięte w poprzednich badaniach. Zostały zrobione obliczenia SPM w celu dostarczenia wejściowych parametrów CF dla programu CFA/MSH. Połączone podejście SPM-CFA/MSH zostało użyte w celu rozważenia różnych modeli strukturalnych dla centrów $Fe_K^{3+} - O_I^{2-}$ w $KTaO_3$. Modelowanie to potwierdziło, że

przyczyną silnego tetragonalnego pola krystalicznego są następujące czynniki: (i) poza-centralne (ang. *off-center*) przesunięcie jonu Fe^{3+} , $\Delta_1(\text{Fe}^{3+})$, w połączeniu z (ii) wewnętrzną relaksacją najbliższych ligandów tlenu, $\Delta_2(\text{O}^{2-})$, oraz (iii) istnienie tlenu O_I^{2-} w pozycji międzywęzłowej. Wyjaśnia to duże doświadczalne parametry ZFS obserwowane dla centrów $\text{Fe}_K^{3+} - \text{O}_I^{2-}$ w KTaO_3 . Dopasowanie teoretycznych przewidywań MSH z dostępnymi danymi strukturalnymi jak również danymi EMR oraz spektroskopii optycznej umożliwiły zamodelowanie sensownych rzędów wartości przesunięcia $\Delta_1(\text{Fe}^{3+})$ i $\Delta_2(\text{O}^{2-})$, jak również możliwą lokalizację tlenu O_I^{2-} w KTaO_3 . Model defektów strukturalnych otrzymany przy użyciu podejścia SPM-CFA/MSH odzwierciedla bardzo dobrze zakres doświadczalnych parametrów hamiltonianu spinowego D , $g_{\parallel}$ i $g_{\perp}$ [137, 138, 139, 140] oraz, co ważniejsze, daje nie tylko poprawną wielkość parametru D ale również znak, w przeciwieństwie do poprzednich badań. Bardziej godne zaufania przewidywania mogą być osiągnięte, kiedy dostępne będą dane doświadczalne dla $(a + 2F/3)$ i/lub poziomy energetyczne pola krystalicznego.

Podsumowanie

Teoretyczne metody modelowania oraz odpowiednie programy komputerowe opracowane i przedstawione w ramach rozprawy doktorskiej są szczególnie przydatne w badaniach spektroskopowych, strukturalnych i magnetycznych jonów przejściowych zlokalizowanych w węzłach o symetrii rombowej lub niższej w kryształach. Umożliwiają one (a) interpretację wpływu efektów niskiej symetrii najbliższego otoczenia jonów przejściowych w kryształach na właściwości spektroskopowe, opisywane przez parametry pola krystalicznego (CF) i parametry rozszczepienia zero-polowego (ZFS), oraz (b) powiązanie parametrów strukturalnych z parametrami mierzalnymi eksperymentalnie metodami spektroskopii optycznej i EMR w materiałach istotnych ze względu na swoje zastosowania technologiczne. Głównymi ogólnymi zaletami opracowanych metod modelowania są: (i) umożliwienie uzyskania informacji strukturalnych z analizy parametrów CF lub ZFS, (ii) dostarczenie wglądu w rzeczywistą symetrię węzła oraz osi symetrii, (iii) umożliwienie badania aspektów niskiej symetrii zawartych w dopasowanych oraz teoretycznych parametrach CF lub ZFS.

Oprócz wymienionych powyżej ogólnych zalet, opracowane w rozprawie doktorskiej metody modelowania mają też specyficzne zalety sumarycznie omówione poniżej.

- **Trójwymiarowa diagonalizacja** [V, VI, VII, VIII, XII, XIV, XVIII, XXII, XXIII]:

Główną zaletą zastosowania metody trójwymiarowej diagonalizacji (3DD) do analizy parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu za pomocą macierzy obrotów i kątów Euler'a dla symetrii jednoskośnej i trójskośnej jest wyrażenie parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu w układzie osi głównych (PAS) danego 'tensora'. PAS dostarcza unikalnej i konsystentnej parametryzacji danych, która bezpośrednio wyjaśnia siłę podobnych do rombowych (ang. *rhombic-like*) parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu. Umożliwia to sensowne porównanie danych wziętych z różnych źródeł. Metoda ta dostarcza wszystkie możliwe orientacje PAS dla parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu, jak i odpowiadające im wartości parametrów dla pozostałych rzędów ($k=4, 6$). Biorąc pod uwagę parametry CF lub ZFS 4-go i/lub 6-go rzędu w przypadku symetrii trójskośnej (jednoskośnej) istnieją 24 (12) różne orientacje PAS, które są reprezentowane przez różne zbiory parametrów CF lub ZFS. Dodatkową zaletą zastosowania modułu 3DD dla jednoskośnych i trójskośnych parametrów CF jest to, że dostarcza szereg dodatkowych alternatywnych zbiorów parametrów CF ze zdiagonalizowanymi parametrami

CF 2-go rzędu, które różnią się od zbiorów parametrów CF wygenerowanych przez inne metody. Tak otrzymane zbiory parametrów CF mogą być użyte w technika wielokrotnego skorelowanego dopasowania (MCFT) w celu podniesienia wiarygodności końcowych wyników dopasowania.

▪ **Osie pseudosymetrii** [V, VI, VII, XII, XIV, XVIII, XXII]:

Głównymi zaletami metody wyznaczania osi pseudosymetrii (PAM), w porównaniu z oryginalnym podejściem, jest: (i) zastosowanie metody zarówno do parametrów ZFS jak i, po raz pierwszy, do parametrów CF, (ii) rozszerzenie zastosowań do innych przypadków symetrii, (iii) rozszerzenie metody dla parametrów 6-go rzędu, (iv) możliwość zastosowania metody dla dowolnej notacji parametrów CF lub ZFS, (v) automatyczna transformacja parametrów CF lub ZFS dla k -go rzędu ($k = 2, 4$ i 6) do układów osi zdefiniowanych przez kąty Euler'a wynikające z rozwiązań PAM dla danego przybliżenia do wyższej symetrii. Wyznaczenie orientacji pseudo osi wyższej symetrii pozwala na określenie również orientacji układu osi odzwierciedlającego przybliżony układ zaadoptowanych osi symetrii (SAAS) dla danej wyższej symetrii. Dzięki czemu możliwa jest identyfikacja rzeczywistej symetrii węzła, jak również natury lokalnej dystorsji odpowiedzialnej za obniżenie symetrii.

▪ **Porównanie zbiorów danych** [III, IV, V, VI, VII, X, XI, XII, XIV, XVIII, XIX, XXI]:

Metoda wykorzystująca współczynniki bliskości (cf) oraz ilorazy długości (nr) określa ilościowo bliskość dowolnych dwóch zbiorów danych tego samego typu, np. parametrów CF lub ZFS oraz poziomów energetycznych, jak również umożliwia wiarygodne porównanie zbiorów danych wziętych z różnych źródeł oraz identyfikację kompatybilnych jednak numerycznie różnych zbiorów danych. W przypadku parametrów CF lub ZFS należy jednak pamiętać o ich normalizacji, jak również o tym, że takie porównanie ma sens tylko w układzie osi leżącym w tym samym obszarze przestrzeni parametrów. Jednym z takich układów osi, w przypadku symetrii rombowej, jednoskośnej i trójskośnej, może być np. wybrany PAS dla parametrów CF lub ZFS 2-go rzędu. Innym układem osi może być wybrany SAAS w przypadku symetrii rombowej, będący równocześnie PAS, lub przybliżony SAAS w przypadku symetrii jednoskośnej i trójskośnej.

▪ **Model superpozycyjny** [IV, IX, XII, XIV, XV, XVII, XIX, XXII, XXIII, XXIV]:

Przewidywanie i modelowanie parametrów CF lub ZFS na podstawie danych strukturalnych może być bardzo pomocne przy weryfikacji danych doświadczalnych. W rozprawie doktorskiej został wykorzystany w tym celu model superpozycyjny (SPM), ponieważ pozwala w sposób semiempiryczny przewidywać zarówno parametry pola

krystalicznego, jak i parametry rozszczepienia zero-polowego w hamiltonianie spinowym. Analiza parametrów CF lub ZFS uzyskanych za pomocą SPM umożliwiła określenia zależności między parametrami CF lub ZFS w przypadku symetrii kubicznej dla danej liczby koordynacyjnej ligandów, jak również w zależności od wyboru osi z jako osi 4-krotnej lub 3-krotnej symetrii. Opracowane zostało nowe podejście oparte na wprowadzonym przeze mnie pojęciu „uogólnionego współczynnika koordynacyjnego” dla danego rzędu k , który jest niezmienniczy względem dowolnego obrotu. Podejście to umożliwia oszacowanie parametrów modelowych SPM z doświadczalnych wartości parametrów CF lub ZFS. Zaletą tego podejścia jest fakt, iż nie ma potrzeby znajomości orientacji układu osi w którym robione są obliczenia teoretyczne jak również orientacji układu osi odpowiadającej parametrom doświadczalnym.

Badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej pozwoliły także na zidentyfikowanie oraz przeanalizowanie szeregu czynników, które mają zasadniczy wpływ na poprawność interpretacji parametrów teoretycznych i doświadczalnych CF lub ZFS. Przegląd literatury przedmiotu wykazuje, że niektóre z tych czynników nie zawsze są brane pod uwagę. Najważniejsze czynniki i ich konsekwencje są wymienione poniżej wraz z odnośnikami do prac w których poszczególne czynniki zostały rozważone.

- Rola właściwości transformacyjnych operatorów w modelowaniu oraz interpretacji parametrów CF lub ZFS, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych. Jasne definicje układów osi w których dane parametry zostały otrzymane, np. układu zaadoptowanych osi symetrii (SAAS) w przypadku symetrii rombowej lub wyższej, natomiast przybliżonego SAAS w przypadku symetrii niższej od rombowej, odgrywają bardzo ważną rolę. Wybór odpowiedniego układu osi pozwala na badanie wpływu efektów niskiej symetrii oraz umożliwia określenie właściwości strukturalnych najbliższego otoczenia jonu. Ponieważ wybór SAAS nie jest jednoznaczny, dlatego należy również wziąć pod uwagę możliwość dokonywania odpowiednich transformacji hamiltonianu wykorzystując właściwości transformacyjne operatorów opracowane w literaturze [III-XXIV].
- Relacja pomiędzy przyjętą formą hamiltonianu CF lub ZFS o danej symetrii, a rzeczywistą symetrią węzła w kryształach. Niezgodność typów symetrii w niektórych przypadkach powoduje używanie pewnych przybliżeń bez ich uzasadnienia [V, VI, IX, XXII, XXIII, XXIV].

- Fakt, że doświadczalne parametry CF w przypadku symetrii rombowej lub niższej, otrzymane przez dopasowywanie ‘symbolicznych’ parametrów CF w hamiltonianie CF do obserwowanych poziomów energetycznych, są wyrażone tylko w *nominalnym* układzie osi, a nie w konkretnym dobrze zdefiniowanym układzie osi. Pomijanie tego faktu powoduje często błędną interpretację danych doświadczalnych, zarówno parametrów CF, jak i parametrów strukturalnych [III, IV, X, XI, XVI, XIX, XX, XXI].
- Brak jawnych definicji układu osi laboratoryjnych (LAS) w którym otrzymano widma EMR oraz określenia orientacji układu osi w którym wyrażony jest hamiltonian względem LAS. Pomijanie tych definicji powoduje problemy, gdyż uniemożliwia poprawną interpretację parametrów ZFS dopasowywanych do zależności kątowych widm EMR [VII, IX, XII, XVI, XXII, XXIII, XXIV].
- Używanie w badaniach EMR, tzw. obciętych form hamiltonianu ZFS, tj. zaniedbanie niektórych członów w pełnej formie hamiltonianu odpowiedniej dla danej symetrii lub niektórych części w wyrażeniach operatorowych. Nie uwzględnienie pełnej formy hamiltonianu ZFS dla danej symetrii powoduje używanie pewnych przybliżeń bez ich uzasadnienia, co w niektórych przypadkach prowadzi do zasadniczych różnic w wynikach doświadczalnych, a niekiedy do błędnej interpretacji parametrów ZFS [IX, XII].
- Porównanie parametrów, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych, ma sens tylko jeżeli zbiory parametrów są wyrażone w tym samym układzie osi. Dlatego, w modelowaniu parametrów teoretycznych za pomocą dowolnego modelu ważna jest znajomość orientacji układu osi, w którym te parametry są obliczone, np. względem SAAS, czy układu osi krystalograficznych (CAS) lub zmodyfikowanego CAS (CAS*). Natomiast w interpretacji doświadczalnych parametrów ZFS ważna jest znajomość orientacji LAS, czy układu osi głównych (PAS). Porównanie parametrów teoretycznych z doświadczalnymi ma sens tylko jeżeli znamy orientację układu osi w którym te parametry są obliczone/wyznaczone, oraz po przetransformowaniu zbiorów parametrów do tego samego układu osi [III, IV, V, VI, VII, IX, X, XI, XII, XVIII, XXI].

Szczególnym osiągnięciem badawczym szeregu publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (zobacz odnośniki) jest wnikliwa analiza powyższych czynników i ich konsekwencji oraz rozważenie szeregu przypadków jonów przejściowych w kryształach o niskiej symetrii lokalnej, dla których te czynniki mają istotne znaczenie. Dzięki opracowanym metodom modelowania oraz odpowiednim programom komputerowym, które uwzględniają powyżej omówione czynniki bądź pomagają w ich rozważeniu, możliwa jest bardziej

poprawna interpretacja parametrów CF lub ZFS, oraz uzyskanie bardziej wiarygodnych informacji strukturalnych.

Aspekty badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej, które stanowią oryginalny wkład, można podsumować następująco.

A. Aspekty generalne:

- Opracowanie metody 3DD dla parametrów CF.
- Rozszerzenie istniejących metod PAM, SPM, oraz cf/nr.
- Wszystkie konkretne zastosowania wyżej wymienionych metod i programów komputerowych dla jonów przejściowych w kryształach przedstawione w Rozdziale 3.
- Ogólna metodologia badań opartych na SPM dla jonów przejściowych w niskiej symetrii przedstawiona w Rozdziale 2.5 i zastosowana dla jonów Fe^{3+} w ferroelektrykach TlBX_2 (B = In, Ga; X = S, Se).
- Zidentyfikowanie oraz wnikliwa analiza czynników mających wpływ na poprawność interpretacji parametrów CF lub ZFS oraz rozważenie szeregu przypadków jonów przejściowych w kryształach o niskiej symetrii lokalnej, dla których te czynniki mają istotne znaczenie.

B. Aspekty szczegółowe:

- Powiązanie w Rozdziale 2.1 własności transformacyjnych hamiltonianu z wyborem układu osi dla niskich symetrii.
- Rozważania w Rozdziale 2.4 dotyczące współczynników bliskości i ilorazów norm, które uwzględniają subtelne aspekty rombów parametrów CF (ZFS) 2-go rzędu.
- Dyskusja w Rozdziale 2.5.2 subtelnych aspektów występujących w praktycznych zastosowaniach podejścia SPM, które nie były dotąd rozważane w literaturze.
- Zależności pomiędzy notacjami parametrów ZFS a interpretacją wartości względnych parametrów ZFS, które są istotne w przypadku rozważań w przybliżeniu podwyższenia/obniżenia symetrii w metodzie 3DD w Rozdziale 3.2.2 oraz PAM w Rozdziale 3.2.3.

Podsumowując, warto zauważyć, że wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w szeregu czasopism o zasięgu światowym znajdujących się na tzw. Liście Filadelfijskiej. Spora liczba publikacji, zawierająca także istotny własny wkład pracy,

powstała we współpracy międzynarodowej lub krajowej dzięki kontaktom naukowym promotora. Miejmy nadzieję, że teoretyczne metody modelowania oraz odpowiednie programy komputerowe opracowane w ramach rozprawy doktorskiej będą pomocne w dalszych badaniach spektroskopowych, strukturalnych i magnetycznych jonów przejściowych zlokalizowanych w węzłach o symetrii rombowej lub niższej w kryształach, także w badaniach prowadzonych przez innych naukowców.

Spis literatury

- [1] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, Wiley, New York, 1965.
- [2] C. A. Morrison, *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials*, Springer, Berlin, 1992.
- [3] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [4] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [5] B. Henderson, R. H. Bartram, *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [6] J. Mulak, Z. Gajek, *The Effective Crystal Field Potential*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [7] D. J. Newman, B. Ng (Eds.), *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [8] M. Wildner, M. Andrut, C. Rudowicz, in: eds. A. Beran, E. Libowitzky, *Spectroscopic Methods in Mineralogy - EMU Notes Mineralogy*, Vol. 6, Ch. 3, p.93-143, Eötvös Univ. Press, Budapest, 2004.
- [9] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [10] S. Altshuler, B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, Wiley, New York, 1974.
- [11] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [12] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition-Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [13] D. J. Newman, *Adv. Phys.* **20** (1971) 197.
- [14] D. J. Newman, W. Urban, *Adv. Phys.* **24** (1975) 793.
- [15] D. J. Newman, B. Ng, *Rep. Prog. Phys.* **52** (1989) 699.
- [16] M. Andrut, M. Wildner, C. Rudowicz, in: eds. A. Beran, E. Libowitzky, *Spectroscopic Methods in Mineralogy – EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 6, Ch. 4, p.145-188, Eötvös University Press, Budapest, 2004.

- [17] G. Bacquet, J. Dugas, C. Escribe, J. M. Gaite, J. Michoulier, *J. Phys. C* **7** (1974) 1551.
- [18] C. Rudowicz, S. B. Madhu, I. Akhmadouline, *Appl. Magn. Reson.* **16** (1999) 447.
- [19] C. Rudowicz, S. B. Madhu, I. Akhmadouline, *Appl. Magn. Reson.* **16** (1999) 457.
- [20] C. Rudowicz, J. Qin, *J. Lumin.* **110** (2004) 39.
- [21] C. Rudowicz, Z.-Y. Yang, Y.-Y. Yeung, J. Qin, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 1419.
- [22] Z.-Y. Yang, C. Rudowicz, Y.-Y. Yeung, *Physica B* **348** (2004) 151.
- [23] Z.-Y. Yang, Y. Hao, C. Rudowicz, Y.-Y. Yeung, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 3481.
- [24] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **65** (1952) 209.
- [25] C. Rudowicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985) 1415; Erratum, *ibidem*, **18** (1985) 3837.
- [26] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.* **13** (1987) 1; Erratum, *ibidem*, **13** (1988) 335.
- [27] C. Rudowicz, *Chem. Phys.* **97** (1985) 43.
- [28] F. Auzel, in: eds. K.A. Gschneidner, Jr. L. R. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 22, p.507, Elsevier Science B.V., 1996.
- [29] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: eds. K.A. Gschneidner, Jr. L. R. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 23, p.121, Elsevier Science B.V., 1996.
- [30] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: eds. K.A. Gschneidner, Jr. L. R. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 23, p.155, Elsevier Science B.V., 1996.
- [31] M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc. A* **63** (1950) 25.
- [32] Y. Y. Yeung, C. Rudowicz, *Computers & Chemistry* **16** (1992) 207.
- [33] Y. M. Chang, T. H. Yeom, Y. Y. Yeung, C. Rudowicz, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 6221.
- [34] Z. Y. Yang, C. Rudowicz, Y. Y. Yeung, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 887.
- [35] J. S. Griffith, *The theory of transition-metal ions*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1961.
- [36] C. Rudowicz, S. K. Misra, *Appl. Spectr. Rev.* **36** (2001) 11.

- [37] J. M. Gaite, J. Michoulier, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 488.
- [38] C. Rudowicz, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) L417.
- [39] D. G. McGavin, 1987 *J. Magn. Reson.* **74** (1987) 19.
- [40] T. H. Yeom, C. Rudowicz, S. H. Choh, D. G. McGavin, *Phys. Status Solidi b* **198** (1996) 839.
- [41] C. Rudowicz, H. W. F. Sung, *Physica B* **300** (2001) 1.
- [42] C. Rudowicz, *Physica B* **403** (2008) 1882.
- [43] C. Rudowicz, *Physica B* **403** (2008) 2312.
- [44] B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Rep. Prog. Phys.* **16** (1953) 108.
- [45] B. Bleaney, R. S. Trenam, *Proc. R. Soc. A* **233** (1954) 1.
- [46] K.D. Bowers, J. Owen, *Rep. Prog. Phys.* **18** (1955) 304.
- [47] C. Rudowicz, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5045
- [48] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York, 1988.
- [49] C. Rudowicz, J. Qin, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 174420.
- [50] Y. M. Chang, C. Rudowicz, Y. Y. Yeung, *Comput. Phys.* **8** (1994) 583.
- [51] C. Rudowicz, R. Bramley, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5192.
- [52] C. Rudowicz, *Mol. Phys.* **74** (1991) 1159.
- [53] C. Rudowicz, Appendix 4, in: eds. D.J. Newman, B. Ng, *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [54] C. Rudowicz, J. Qin, *Comput. Chem.* **26** (2002) 149.
- [55] S. K. Misra, S. I. Andronenko, *Appl. Magn. Reson.* **32** (2007) 377.
- [56] A. B. Roitsin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **104** (1987) 11.
- [57] J. R. Pilbrow, M. R. Lowrey, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 433.
- [58] J. Mulak, *Physica B* **337** (2003) 173.
- [59] J. Mulak, M. Mulak, *Phys. Stat. Sol. (b)* **243** (2006) 2796.
- [60] S. K. Misra, C. Rudowicz, *Phys. Status Solidi (b)* **147** (1988) 677.
- [61] P. Gnutek, *własne nieopublikowane materiały* (2010).

- [62] G.W. Burdick, M.F. Reid, *Mol. Phys.* **102** (2004) 1141.
- [63] J. Mulak, M. Mulak, *J. Phys. A: Math. Gen.* **39** (2006) 6919.
- [64] C. Jousseau, D. Vivien, A. Kahn-Harari, B. Z. Malkin, *Opt. Mater.* **24** (2003) 143.
- [65] C. Jousseau, A. Kahn-Harari, D. Vivien, J. Derouet, F. Ribot, F. Villain, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1525.
- [66] C. Jousseau, F. Ribot, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Villain, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **200** (2003) 425.
- [67] A. G. Avanesov, V. V. Zhorin, B. Z. Malkin, V. F. Pisarenko, *Sov. Phys. Solid State* **34** (1992) 1552.
- [68] D. Bravo, R. Sole, M. Aguiló, F. Díaz, F. J. López, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184107.
- [69] R. Sole, V. Nikolov, M. C. Pujol, J. Gavalda, X. Ruiz, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Cryst. Growth* **207** (1999) 104.
- [70] C. Rudowicz, M. Chua, M. F. Reid, *Physica B* **291** (2000) 327.
- [71] F. Loncke, D. Zverev, H. Vrielinck, N. M. Khaidukov, P. Matthys, F. Callens, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 144427.
- [72] J.-S. Lee, M. Lerch, J. Maier, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 270.
- [73] M. N. Popova, S. A. Klimin, S. A. Golubchik, G. Cao, J. Crow, *Phys. Lett. A* **211** (1996) 242.
- [74] M. N. Popova, S. A. Klimin, L. A. Kasatkina, G. Cao, J. Crow, *Phys. Lett. A* **223** (1996) 308.
- [75] M. Bickel, G. L. Goodman, L. Soderholm, B. Kanellakopulos, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 178.
- [76] Y. Hinatsu, N. Edelstein, *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 53.
- [77] S. Kern, C.-K. Loong, G. H. Lander, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3051.
- [78] N. Rosov, J. W. Lynn, Q. Lin, G. Cao, J. W. O'Reilly, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 982.
- [79] B. Z. Malkin, in: eds. A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane, *Spectroscopy of Solids containing Rare-earth Ions*, North-Holland, Amsterdam, 1987, p. 13.
- [80] D. J. Goosens, R. A. Robinson, M. T. F. Telling, *Physica B* **352** (2004) 105.

- [81] S. Kashida, Y. Kobayashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 1027.
- [82] D. Muller, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438** (1978) 258.
- [83] W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H. G. von Schnering, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 3211.
- [84] G. E. Delgado, A. J. Mora, F. V. Perez, J. Gonzalez, *Physica B* **391** (2007) 385.
- [85] F. A. Mikailov, B. Z. Rameev, S. Kazan, F. Yildiz, T. G. Mammadov, B. Aktas, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1** (2004) 3567.
- [86] F. A. Mikailov, B. Z. Rameev, S. Kazan, F. Yildiz, B. Aktas, *Solid State Commun.* **135** (2005) 114.
- [87] F. A. Mikailov, S. Kazan, B. Z. Rameev, M. Acikgoz, B. Aktas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203** (2006) 1580.
- [88] S. Kazan, M. Acikgoz, F. A. Mikailov, T. Mammadov, B. Aktas, *Phase Trans.* **81** (2008) 581.
- [89] F. A. Mikailov, B. Z. Rameev, S. Kazan, F. Yildiz, T. G. Mammadov, B. Aktas, *Solid State Commun.* **133** (2005) 389.
- [90] M. Acikgoz, S. Kazan, F. A. Mikailov, T. G. Mammadov, B. Aktas, *Solid State Commun.* **145** (2008) 539.
- [91] F. A. Mikailov, S. Kazan, B. Z. Rameev, A. M. Kulibekov, E. Kerimova, B. Aktas, *Solid State Commun.* **138** (2006) 239.
- [92] M. Acikgoz, S. Kazan, F. A. Mikailov, E. Kerimova, B. Aktas, *Cryst. Res. Tech.* **43** (2008) 863.
- [93] M. Acikgoz, S. Kazan, F. A. Mikailov, *Appl. Spectrosc. Rev.* **44** (2009) 181.
- [94] F. A. Mikailov, *prywatna komunikacja* (2009).
- [95] B. Frick, D. Siebert, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1005.
- [96] W. C. Zheng, H. N. Dong, S. Tang, J. Zi, *Z. Naturforsch.* **59a** (2004) 100.
- [97] M. Heming, G. Lehmann, in: ed. J.A. Weil, *Electronic Magnetic Resonance of the Solid State*, Ottawa, Canada, 1987.
- [98] G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider, *Solid State Commun.* **12** (1973) 481.
- [99] W. C. Zheng, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 826.

- [100] C. Blanchard, R. Parrot, D. Boulanger, *Phys. Lett. A* **36** (1971) 179.
- [101] T. H. Yeom, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 10471.
- [102] R. S. Puche, E. Climent, J. Romero de Paz, J. L. Martínez, M. A. Monge, C. Cascales, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 024403.
- [103] S. A. Klimin, M. N. Popova, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 42.
- [104] M. Taibi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, *Phys. Status Solidi A* **115** (1989) 523.
- [105] J. Stöhr, D. N. Olsen, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4463.
- [106] I. H. Harrop, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 4000.
- [107] L. Couture, K. Rajnak, *Chem. Phys.* **85** (1984) 315.
- [108] N. Olsen, J. Stöhr, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4471.
- [109] G. A. Stewart, S. J. Harker, D. M. Pooke, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 8268.
- [110] S. Taboada, A. de Andres, J. E. Munoz Santiuste, C. Prieto, J. L. Martinez, A. Criado, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9157.
- [111] S. Taboada, A. de Andres, R. Saez Puche, *J. Alloys Compd.* **275-277** (1998) 279.
- [112] S. Taboada, A. de Andres, J. E. Munoz Santiuste, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 8983.
- [113] M. N. Popova, S. A. Klimin, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, M. Taibi, J. Aride, *J. Alloys Compd.* **284** (1999) 138.
- [114] G. K. Cruz, H. C. Basso, M. C. Terrile, R. A. Carvalho, *J. Lumin.* **86** (2000) 155.
- [115] G. K. Cruz, C. Bonardi, M. R. Zucchi, R. A. Carvalho, *J. Alloys Compd.* **323-324** (2001) 788.
- [116] M. N. Popova, S. A. Klimin, E. P. Chukalina, B. Z. Malkin, R. Z. Levitin, B. V. Mill, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 155103.
- [117] M. N. Popova, S. A. Klimin, E. P. Chukalina, R. Z. Levitin, B. V. Mill, B. Z. Malkin, E. Antic-Fidancev, *J. Alloys Compd.* **380** (2004) 84.
- [118] G. A. Stewart, P. C. M. Gubbens, *J. Magn. Magn. Mater.* **206** (1999) 17.
- [119] S. J. Harker, G. A. Stewart, P. C. M. Gubbens, *J. Alloys Compd.* **307** (2000) 70.

- [120] M. C. Pujol, C. Cascales, M. Aguilo, F. Diaz, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 345219.
- [121] M. C. Pujol, C. Cascales, M. Rico, J. Massons, F. Diaz, P. Porcher, C. Zaldo, *J. Alloys Compounds* **323-324** (2001) 321.
- [122] C. K. Duan, P. A. Tanner, V. N. Makhov, M. Kirm, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195130.
- [123] J. B. Gruber, K. L. Nash, R. M. Yow, D. K. Sardar, U. V. Valiev, A. A. Uzokov, G. W. Burdick, *J. Lumin.* **128** (2008) 1271.
- [124] K. Ohi, H. Arai, T. Ishige, M. Shimokoshi, *J. Phys. Soc. Japan* **58** (1989) 378.
- [125] M. Shimokoshi, K. Ohi, *J. Phys. Soc. Japan* **59** (1990) 3629.
- [126] B. V. R. Chowdari, Putcha Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 318.
- [127] M. Narayana, S. G. Sathyanarayan, S. Sastry, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **14** (1976) 69.
- [128] C. S. Sunandana, *Spectrochim. Acta Part A* **34** (1978) 1245.
- [129] R. M. Krishna, V. P. Seth, S. K. Gupta, D. Prakash, I. Chand, J. LakshmanaRao, *Spectrochim. Acta Part A* **53** (1997) 253.
- [130] R. M. Krishna, V. P. Seth, R. S. Bansal, I. Chand, S. K. Gupta, J. J. Andre, *Spectrochim. Acta Part A* **54** (1998) 517.
- [131] H. Anandalakshmi, I. Sougandi, K. Velavan, R. Venkatesan, P. S. Rao, *Spectrochim. Acta Part A* **60** (2004) 2661.
- [132] H. Anandalakshmi, K. Velavan, I. Sougandi, R. Venkatesan, P. S. Rao, *Pramana* **62** (2004) 77.
- [133] P. Chand, O. P. Agrawal, *Spectrochim. Acta A* **47** (1991) 775.
- [134] R. Kripal, V. Mishra, *Solid State Commun.* **134** (2005) 699.
- [135] R. Kripal, V. Mishra, *Solid State Commun.* **133** (2005) 23.
- [136] Ch. LingaRaju, N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, J. LakshmanaRao, B. C. Venkata Reddy, *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 2181.
- [137] K. N. Geifman, I. S. Golovina, I. V. Kozlova, *Phys. Solid State* **39** (1997) 766.
- [138] B. E. Vugmeister, M. D. Glinchuk, A. P. Pechenyi, *Fiz. Tverd. Tela* **26** (1984) 3389; Engl. Transl., *Sov. Phys.-Solid State*. **26** (1984) 2036.

- [139] I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. A. Karmazin, V. V. Laguta, *Fiz. Tverd. Tela* **25** (1983) 3586; Engl. Transl., *Sov. Phys.-Solid State* **25** (1983) 2063.
- [140] H. J. Reyher, B. Faust, M. Maiwald, M. Pape, *Appl. Phys. B* **63** (1996) 331.