

STRESZCZENIE

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

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

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

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

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

Układ pracy

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

ABSTRACT

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

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

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

Layout of the thesis:

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

