

## Podejście naukowe i metodologia badań naukowych związków metali przejściowych ♠

*Ryszard Radwanski\**

*Center of Solid State Physics; S<sup>nt</sup> Filip 5, 31-150 Krakow, Poland  
Institute of Physics, Pedagogical University, 30-084 Krakow, Poland*

(see earlier *Acta Physica* **11**, October 31, 2007;  
published 30 April 2008; online: [www.actaphysica.eu](http://www.actaphysica.eu))

Problemem naukowym, nad którym pracuję już ponad 25 lat, jest teoretyczne wyjaśnienie właściwości związków zawierających atomy metali przejściowych z grupy  $4f$ ,  $5f$  i  $3d$ . Problem ten rozwiązuję poprzez powiązanie makroskopowo obserwowanych właściwości związków z nisko-energetyczną strukturą elektronową. Moją podstawową ideą naukową jest przekonanie, że właściwości związków metali przejściowych w dużej mierze wynikają z dyskretnej nisko-energetycznej struktury elektronowej. Z kolei ta dyskretna nisko-energetyczna struktura elektronowa jest w dużym stopniu określana przez pole krystaliczne i oddziaływanie spin-orbita. Mówiąc inaczej, postuluję, że atom metalu przejściowego, stając się częścią ciała stałego, w bardzo dużym stopniu zachowuje swoją wewnętrzną strukturę. Ta wewnętrzna struktura zależy oczywiście od rodzaju związku, od tworzących związek partnerów i realizowanego stopnia utlenienia. Taki paramagnetyczny jon z bogatą wewnętrzną strukturą elektronową bierze udział we wszystkich zjawiskach kolektywnych istniejących w ciele stałym.

Zbadawszy ponad 200 związków postuluję, że pole krystaliczne i relatywistyczne oddziaływanie spin-orbita grają fundamentalną rolę w określaniu właściwości fizycznych jakiegokolwiek ciała stałego zawierającego atomy metali przejściowych. Rozumiem przez to, że teoretyczną analizę właściwości jakiegokolwiek ciała stałego zawierającego atomy metali przejściowych należy rozpocząć od uwzględnienia i rozpatrzenia efektów pola krystalicznego. Ponadto, zawsze staram

\* <http://www.e-physica.pl>; Email: [sradwan@cyf-kr.edu.pl](mailto:sradwan@cyf-kr.edu.pl)

się opisać przejście magnetyczne, większość bowiem związków metali przejściowych wykazuje uporządkowanie magnetyczne. Opisując przejście magnetyczne biorę pod uwagę międzywęzłowe oddziaływania magnetyczne, a nie tylko pole krystaliczne. Moje próby opisanie właściwości z uwzględnieniem efektów pola krystalicznego wynikają ze stosowanej metodologii, tj. próby opisanie rzeczywistości przy pomocy jak najprostszej teorii rozpoczynając od dobrze ugruntowanego atomistycznego podejścia z polem krystalicznym. Jest to zgodne ze współczesną metodologią nauki, formułowaną jako tzw. brzytwa Ockhama. Ten "uproszczony model" ma zastosowanie zarówno do związków  $4f$ ,  $5f$  jak i  $3d$ . Niewątpliwie stosowane podejście jest opisem wstępnym - jego niepowodzenia są podstawą do poszukiwania innych mechanizmów fizycznych. Okazuje się jednak, że bardzo wiele efektów traktowanych jako „egzotyczne” okazuje się być efektami pola krystalicznego związanymi ze zlokalizowanymi stanami elektronowymi. Niezmiernie ważne okazuje się być uwzględnianie np. ładunkowych oddziaływań multipolowych wyższych rzędów, tj. oktopolowych i heksadekapolowych oraz nisko-symetrycznych.

Pracowałem i pracuję nad powiązaniem struktury elektronowej, magnetyzmu i innych właściwości takich związków jak:  $\text{ErNi}_5$ ,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{NdNi}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{UGa}_2$ ,  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{NpGa}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrRu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$ , opisując między innymi:

1. zachowanie związków ziem rzadkich w silnych polach magnetycznych, do 40 T, w tym łamanie kolinearnej struktury magnetycznej i przejścia metamagnetyczne;
2. temperaturowe zależności ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur począwszy od temperatury 1.5 K;
3. anomalie ciepła właściwego w temperaturze uporządkowania magnetycznego;
4. temperaturowe zależności podatności magnetycznej;
5. wyniki elektronowego rezonansu spinowego;
6. wyniki nieelastycznego rozpraszania neutronów.

Badania te przeprowadzone na dobrych monokrystalicznych próbkach w znanym światowym ośrodku naukowym (Uniwersytet w Amsterdamie, lata 1983-1992, grupa Prof. J. J. M. Franse) udowodniły istnienie pola krystalicznego, dokładniej, zlokalizowanych stanów elektronowych pola krystalicznego i dyskretnej struktury elektronowej w związkach międzymetalicznych ziem rzadkich. Opis związków międzymetalicznych ziem rzadka z metalem przejściowym  $3d$ , RE-TM, nawet związków konwencjonalnych takich jak  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  czy  $\text{ErNi}_5$ , w modelu pola

krystalicznego był w latach 1986-1992 bardziej kontrowersyjny aniżeli opis w tym samym modelu związków jonowych. Okazało się jednak, że w takim metalicznym związku istnieje dyskretna struktura energetyczna związana z 10 silnie-skorelowanymi, jak w atomie, elektronami niezapełnionej powłoki  $4f$  w jonie  $\text{Ho}^{3+}$  czy 11 elektronami w jonie  $\text{Er}^{3+}$  [J. Phys: Condens.Matter **4** (1992) 8853 - publikacja Nr 44 z Listy wszystkich publikacji dr hab. R.J. Radwańskiego dołączonej do wniosku o tytuł profesora jako załącznik nr 3/III] [Acta Physica **11** (2007) 19].

W efekcie zdobytego doświadczenia uważam, że teoria pola krystalicznego jest dobrze ugruntowaną teorią naukową i wobec tego jej stosowanie zawsze powinno być sprawdzone w pierwszej kolejności przy próbie opisu właściwości związków metali przejściowych. Podejście teoretyczne sprawdziłem dla związków  $4f$  zastosowałem w 1992 roku do związków aktywnców ( $5f$ ) oraz w 1996 roku do związków jonowych  $3d$ . Moje podejście zastosowałem w 1998 roku do  $\text{LaCoO}_3$  będąc w pełni świadomy, że wszystkie teorie ciała stałego przewidują istnienie pasma elektronów  $3d$  szerokiego na ok. 10 eV. Byliśmy, wspólnie z doktorantką Z. Ropką, motywowani próbą opisu niemagnetycznego stanu podstawowego  $\text{LaCoO}_3$  i anomalnej, nie spełniającej prawa Curie, temperaturowej zależności podatności magnetycznej. Obliczyliśmy dyskretną (w skali meV) strukturę elektronową wysoko-spinowego termu  $^5D$  w oktaedrycznym polu krystalicznym dominującym w  $\text{LaCoO}_3$  (Solid State Commun. **112** (1999) 621 - Nr 9). Wiedząc o izolacyjnym stanie podstawowym  $\text{LaCoO}_3$  obarczyliśmy jon  $\text{Co}^{3+}$  odpowiedzialnością za właściwości elektronowo-magnetyczne całego związku, bowiem w  $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$  jony  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{O}^{2-}$  są w stanach singletowych z zamkniętymi wszystkimi powłokami elektronowymi.

Zastosowany opis pola krystalicznego do wyników eksperymentów w silnych polach magnetycznych wykonanych na monokrystalach  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{ErNi}_5$ ,  $\text{NdNi}_5$  pozwolił udowodnić jedno-jonową genezę anizotropii magnetokrystalicznej w związkach ziem rzadkich oraz istnienie pola krystalicznego i dyskretniej struktury elektronowej w związkach międzymetalicznych ziem rzadkich. Pozwoliło to rozstrzygnąć ważną na tamten czas (1987-1992) kontrowersję dotyczącą genezy anizotropii magnetokrystalicznej pomiędzy jedno-jonową, a anizotropią oddziaływań wymiennych (anisotropic exchange) na korzyść mechanizmu jednojonowego. Uważam, że w osiągnięciu tego niepisanego konsensusu, osiągniętego około roku 1995, mam swój udział.

Od 1991 roku podnoszę potrzebę uwzględniania pola krystalicznego także dla związków ziem rzadkich wykazujących zjawiska ciężko-fermionowe. Problem zjawisk ciężko-fermionowych od 1976 roku jest jednym z głównych zagadnień współczesnej fizyki ciała stałego i, pomimo olbrzymich nakładów finansowych i wysiłków teoretycznych, do tej pory nie został rozwiązany. W lutym 2002 roku opublikowana została praca w *Phys. Rev. B* **65**, 081103 autorstwa Zwicky i Fulde, w której autorzy proponują nowy model uwzględniający pole krystaliczne, które gra fundamentalną rolę w kreowaniu stanu ciężko-fermionowego. Przyjmuję to jako potwierdzenie mojego stwierdzenia z 1992 roku, że pole krystaliczne jest fundamentalnie istotne w opisie genezy zjawisk ciężko-fermionowych. Moim wkładem w zrozumienie związków ciężko-fermionowych było zaproponowanie w 1996 roku (*J. Alloys.Comp.* **232** (1996) L5 - Nr 18 listy moich publikacji) jedno-jonowego wyjaśnienia anomalnej temperaturowej zależności oddziaływań kwadрупolowych jądra widzianego spektroskopią mossbauerowską dla ciężko-fermionowego związku  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ . Moje wyjaśnienie, poparte obliczeniami odtwarzającymi skomplikowane wyniki eksperymentalne, obala interpretację opartą na hybrydyzacji i mieszanej walencyjności zaproponowaną przez Prof. Fulde ze współpracownikami w latach 1988-90 (*Phys.Rev. Lett.* **60** (1988) 2331; *Z. Phys. B: Condens. Matter* **79** (1990) 365). Dzisiaj, po latach, można stwierdzić, że to moje wyjaśnienie sprawdziło się udowadniając tym samym, że w ciężko-fermionowym związku  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  istnieją zlokalizowane stany pola krystalicznego.

Następnym przykładem poprawności mojego podejścia naukowego może być  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Moja praca wyjaśniająca duże ciepło właściwe w  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  przez dyskretną strukturę elektronową (w skali 0.5 meV) ukazała się w *Solid State Commun.* w 1996 roku (**99** (1996) 981 - Nr 17). Praca ta była ważna z racji prezentowania wtedy przez Prof. Fulde całkiem nowego mechanizmu ciężko-fermionowego właśnie na przykładzie  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Dzisiaj po badaniach neutronowych Prof. Furrera ze Szwajcarii, który odkrył nisko-energetyczny stan przewidziany przeze mnie w odległości 0.5 meV, i po dyskusji pomiędzy Prof. A. Furrerem i Prof. P. Fulde na łamach *Phys. Rev. Lett.* w 1999 roku, sprawa została ustalona potwierdzając mój punkt widzenia (niestety bez powołania się na mnie).

Opisy związków  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{UGa}_2$  i  $\text{NpGa}_2$  mogą być przykładami zastosowania mojego podejścia teoretycznego do aktywności (5f). W opublikowanych pracach policzyliśmy strukturę elektronową związaną ze stanami pola krystalicznego zarówno w stanie uporządkowania

magnetycznego, jak i w stanie paramagnetycznym, w ramach jednego spójnego podejścia teoretycznego (Physica B **281-282** (2000) 803; J.Alloys.Comp. **219** (1995) 260; J. Phys.: Cond. Matter **8** (1996) 10467). Opis związku  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  zasługuje na podkreślenie, ponieważ jest to związek ciężko-fermionowy, który wykazuje także stan magnetyczny ze znacznym momentem magnetycznym. Przyjmuje się dzisiaj, że w związku tym istnieją zlokalizowane stany pola krystalicznego oraz, że  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  jest drugim uranowym związkiem, w którym bez wątplenia istnieje pole krystaliczne zgodnie z tym, co postulowałem już w 1992 roku (Int. J. Modern Phys. B **7** (1992), 38).

W sierpniu 2002 roku ukazała się praca fizyków japońskich (Phys. Rev. B **66** (2002) 094404), w której eksperymentalnie potwierdzono przewidziane przez nas istnienie dyskretnej nisko-energetycznej struktury elektronowej w  $\text{LaCoO}_3$ . Do analizy tych wyników eksperymentalnych niezmiernie użyteczne były nasze obliczenia stanów zlokalizowanych jonu  $\text{Co}^{3+}$  w oktaedrycznym polu krystalicznym w korelacji ze sprzężeniem spin-orbita związanym z termem  $^5\text{D}$  (Physica B **281** (2000) 507). Wynik eksperymentu pozwolił ustalić detale struktury elektronowej m.in., że stanem wzbudzonym jest stan kwazi-trypletowy (a nie dublet, jak przypuszczaliśmy wcześniej). Detaliczne wyjaśnienie wyników eksperymentalnych oraz opis zaobserwowanych stanów elektronowych został opublikowany w najnowszej pracy Z. Ropki i R.J. Radwańskiego w Phys. Rev. B z 1 maja 2003 roku (**67** (2003) 172401). Uzyskany opis udowodnił, że zaobserwowany przez fizyków japońskich tryplet pochodzi od dyskutowanego przez nas termu  $^5\text{D}$  (właśnie ten wysoko-spinowy term  $^5\text{D}$  był jednym z głównych przedmiotów kontrowersji). Uzyskany dobry teoretyczny opis  $\text{LaCoO}_3$  udowadnia możliwość stosowania przybliżenia słabego pola i bazy funkcji  $\text{LSL}_z\text{S}_z$  oraz udowadnia ważność oddziaływania spin-orbita. Pole oktaedryczne w  $\text{LaCoO}_3$  jest z jednej strony na tyle silne, że stanem podstawowym jest nisko-spinowy singletowy subterm  $^1\text{A}_1$  (od nisko-spinowego termu  $^1\text{I}$ ) (Z. Ropka, R. J. Radwański, Phys. Rev. B **67** (2003) 172401), ale z drugiej strony jest tak słabe, że nie powoduje złamania funkcjonowania sprzężenia Russela-Saundersa pomiędzy sześcioma elektronami d jonu  $\text{Co}^{3+}$ . Wyjaśnienie formowania niemagnetycznego stanu podstawowego  $\text{LaCoO}_3$  jest ważnym wynikiem, uzyskanym już co prawda po dacie złożenia wniosku o tytuł profesora, ale otrzymanym konsekwentnie w ramach stosowanego poprzednio jedno-jonowego podejścia teoretycznego. Stosowane przeze mnie podejście wielo-elektronowych stanów pola krystalicznego w inherentny sposób uwzględnia bardzo silne korelacje elektronowe pomiędzy elektronami niezapełnionej powłoki.

W ramach formalizmu zastosowanego do  $\text{LaCoO}_3$  zostały opisane właściwości związku  $\text{FeBr}_2$  [publikacja Nr 1] oraz  $\text{NiO}$  [Nr 6]. W związkach tych obliczono m.in. moment orbitalny, uzyskując wynik będący w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi [Nr 6]. Warto podkreślić, że obliczenia momentu orbitalnego prowadziłem wcześniej (1996) niż zaczęto je eksperymentalnie mierzyć (1998). Obliczyliśmy struktury elektronowe paramagnetycznych jonów  $3d$  w oktaedrycznym polu krystalicznym, wytworzonym np. przez oktaedr atomów tlenu, z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita. Ciekawym uzyskanym wynikiem jest wartość momentu magnetycznego stanu podstawowego różna od wartości całkowitej, jakiej można by oczekiwać dla jonów z całkowitą liczbą niesparowanych spinów. Obliczone struktury są bardzo użyteczne dla analizy izostrukuralnych związków, np. serii  $\text{LaMO}_3$  czy MO (M oznacza dowolny atom z grupy  $3d$ ), kiedy różne jony mające różną liczbę elektronów  $d$  są "włożone" w tą samą sieć krystaliczną. Wyniki wskazują, że stanem podstawowym jonu  $\text{Mn}^{3+}$  w  $\text{LaMnO}_3$  jest subterm  ${}^5E_g$  (Physica B **281-282** (2000) 507), który jest praktycznie 10-krotnie zdegenerowany w dokładnie oktaedrycznym otoczeniu tlenowym. Oddziaływanie spin-orbita i dystorsje oktaedru tlenowego powodują dodatkowe znaczne rozszczępienie tych 10 poziomów.

Podane powyżej przykłady różnych związków są jednocześnie przykładami możliwości stosowanego podejścia teoretycznego. Uzyskana zgodność wyników obliczeń z eksperymentalnie obserwowanymi zależnościami nie jest przypadkowa i uważam, że uzyskane dobre zgodności z doświadczeniem świadczą a' posteriori o prawidłowości przyjętych założeń. Zastosowane podejście teoretyczne bazujące na teorii pola krystalicznego pozwala między innymi:

1. powiązać właściwości stanu podstawowego (stan w  $T = 0$  K) z właściwościami termodynamicznymi;
2. zbadać formowanie momentu magnetycznego w skali atomowej;
3. zbadać formowanie uporządkowania magnetycznego i powiązać go z łamaniem symetrii odwrócenia w czasie w skali atomowej (przebadanie tego jest możliwe na funkcjach falowych);
4. obliczyć spinowy i orbitalny wkład do momentu magnetycznego - jest to ważne jako, że nowe techniki eksperymentalne są obecnie w stanie wyznaczać moment orbitalny;
5. opisać temperaturową zależność ciepła właściwego wraz z pikem lambda charakterystycznym dla pojawienia się uporządkowania magnetycznego;
6. badać wpływ stosunkowo słabego oddziaływania spin-orbita na

funkcje falowe, strukturę energetyczną i właściwości fizyczne;

7. badać wpływ lokalnych dystorsji na funkcje falowe, strukturę energetyczną i właściwości fizyczne; zagadnienie to stało się niezmiernie ważne w ostatnim czasie i związane jest z uporządkowaniem orbitalnym, szeroko dyskutowanym dla  $\text{LaMnO}_3$ ;

8. powiązać spinowe i orbitalne stopnie swobody, tj. powiązać przestrzeń spinową i orbitalną w przestrzeń spinowo-orbitalną;

9. znacznie rozszerzyć bazę stanów w porównaniu do bazy często używanego Hamiltonianu spinowego;

10. badać strukturę elektronową, magnetyzm i właściwości jonów paramagnetycznych w nisko-symetrycznych strukturach.

Chciałbym dodać, że w ramach zastosowanego podejścia teoretycznego bazującego na teorii pola krystalicznego możliwe jest badanie efektu Starka na jonach paramagnetycznych w skomplikowanych multipolowych polach elektrycznych, jakie są realizowane w rzeczywistych kryształach. Możliwe też jest badanie efektu Zeemanna w ekstremalnych polach magnetycznych oraz testowanie mechaniki kwantowej poprzez np. sprawdzanie sprzężenia Russela-Saundersa, czy  $j-j$  w różnych jonach paramagnetycznych. Możliwość badania struktury elektronowej, magnetyzmu i właściwości jonów paramagnetycznych w nisko-symetrycznych strukturach jest bardzo obiecująca np. dla badań związków biologicznych, takich jak hemoglobina. W hemoglobinie występują jony żelaza na różnym stopniu utlenienia ( $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ) - o ich zachowaniu w skali atomowej już dużo wiemy po opisanie struktury jonu  $\text{Fe}^{2+}$  w  $\text{FeBr}_2$  czy izoelektronowego jonu  $\text{Co}^{3+}$  w  $\text{LaCoO}_3$ . Myślę o podjęciu takich badań w przyszłości.

Uważam, że rozwijam dobrze ugruntowane w fizyce, chemii i badaniu przyrody koncepcje naukowe oparte na ogólnie akceptowanej atomistycznej teorii budowy materii. Kontynuuję prace naukowe o polu krystalicznym Bethe i Kramersa rozpoczęte w 1929 roku, a później prowadzone przez Van Vlecka, Phila Andersona i szeregu innych ludzi, w tym szeregu naukowców z Polski, jak Prof. R. Wadas, Prof. L. Kowalewski, Prof. R. Troć, Prof. W. Suski, Prof. Z. Żołnierek, Prof. J. Mulak, czy Prof. H. Szymczak, w latach 1965-1985. Konieczność uwzględnienia stanów zlokalizowanych pola krystalicznego i efektów lokalnych zauważa również coraz większa grupa fizyków-teoretyków wprowadzając do swoich modeli pasmowych coraz to nowe lokalne poprawki.

W ramach prezentowanego modelu możliwa jest dyskusja wyników

pomiarów transportowych. Oderwanie elektronu i jego transport wiąże się ze zmianą konfiguracji elektronowej z  $3d^n$  na  $3d^{n-1}$  i następstwa tej zmiany konfiguracji można w zasadzie policzyć. Niewątpliwie ważne są tutaj mechanizmy przeskoków (hopping), rozpraszanie na węzłach i niejednorodnościach w skali mikro jak i w skali atomowej. Oczywiście, inna jest też sytuacja w związkach międzymetalicznych, a zupełnie inna w materiałach, które z reguły są izolatorami (np. materiały tlenkowe). Należy pamiętać też o nieperfekcyjności kryształu oraz o realizowanej rzeczywistej stechiometrii. W związkach międzymetalicznych, takich jak  $\text{ErNi}_5$ , silnie skorelowany atomo-podobny układ elektronowy 11 elektronów  $f$ , oznaczany jako jon  $\text{Er}^{3+}$ , współistnieje z elektronami przewodnictwa, które zapewniają metaliczność związku.

Kluczowa rola lokalnej symetrii otoczenia atomu metalu przejściowego jest wciąż potwierdzana nowymi wynikami eksperymentalnymi, odkrywającymi mniej lub bardziej subtelne dystorsje związane z efektem Jahn-Tellera. Efekt tych dystorsji uwidacznia się w strukturze elektronowej poprzez rozszczepienie poziomów energetycznych i obniżenie energii stanu podstawowego. W stosowanym podejściu znaleźć więc można fizyczną przyczynę lokalnych dystorsji - dzięki nim układ obniża swoją energię. Umiejętne zastosowanie formalizmu pola krystalicznego, w połączeniu z oddziaływaniem spin-orbita i uwzględnieniem indukowania się momentów magnetycznych wskutek samouzgodnionych międzywęzłowych oddziaływań magnetycznych, daje dobry punkt wyjścia do analizy właściwości elektronowo-magnetycznych związków zawierających atomy metali przejściowych z niezapełnionymi powłokami  $3d/4f/5f$ .

♣ załącznik nr 1 do odwołania do Centralnej Komisji d/s Tytułu Naukowego i Stopni Naukowych z dnia 24.05.2003

Kraków, 21 Maj 2003.

Ryszard Radwanski