



Centrum Dydaktyczne
Nauk Techniczno-Przyrodniczych
dr hab. Ireneusz Stefaniuk prof. UR

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zajac pt. „Badanie właściwości fizycznych materiałów zawierających jony Fe^{2+} z przeznaczeniem na próbники wysokiego ciśnienia”

wykonanej w Katedrze Fizyki na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Czesława Rudowicza i promotora pomocniczego: dr Pawła Gnutka.

Poprawny opis właściwości strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych 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+}) jest bardzo ważny z uwagi na potencjalne zastosowania tych związków w chemii, inżynierii materiałowej oraz jako materiały kompozytowe dla potrzeb technicznych. Kluczowe dla opisu właściwości spektroskopowych i magnetycznych są parametry hamiltonianu pola krystalicznego oraz hamiltonianu spinowego, tj. parametry zeropolowego rozszczepienia. Duże zeropolowe rozszczepienie (ZFS) obserwowane w tych związkach może być korzystne dla ich potencjalnego zastosowania na przykład w próbnikach do kalibracji ciśnienia w pomiarach elektronowego rezonansu magnetycznego w warunkach wysokich pól magnetycznych i wysokich częstotliwości (HMF-EMR). Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie pomiarami HMF-EMR taki wybór tematu pracy jak i zakres planowanych działań należy uznać za trafny i aktualny lecz w świetle bogatej literatury niełatwy w realizacji.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, liczy 112 stron, jest napisana w języku polskim i obejmuje: streszczenie w języku polskim i w języku angielskim, wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, wprowadzenie i cel pracy, podstawy teoretyczne, które opisano na 26 stronach, opis właściwości strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych badanych związków liczy 23 strony, wyniki modelowania wraz ze szczegółowymi wnioskami przedstawiono na 28 stronach, całość zamyka podsumowanie oraz spis ilustracji i bogaty spis cytowanej literatury obejmujący 144 pozycje w tym 3 pozycje współautorstwa Doktorantki.

Tekst pracy wzbogaca: 17 tabel i 15 rysunków. Pod względem edytorskim praca napisana jest poprawnie, dobrym stylem narracji, który miejscami bywa merytorycznie mało przejrzysty i z dużą dozą chaosu w numeracji wzorów.

Celem pracy doktorskiej była analiza właściwości strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych wybranych związków zawierających jony Fe^{2+} w których obserwowane jest duże rozszczepienie zeropolowe (ZFS). Do poznania właściwości tych związków, ważna jest odpowiednia analiza wyników eksperymentalnych oparta na stosownych modelach teoretycznych oraz porównanie tych wyników z przewidywaniami teoretycznymi. Do uzyskania założonego celu pracy potrzebne są obliczenia teoretyczne oraz modelowanie parametrów opisujących te właściwości. Przeprowadzone w pracy modelowanie, obejmowało oprócz czynników g_{ij} , zarówno parametry ZFS drugiego rzędu, jak i parametry ZFS czwartego rzędu. Parametry ZFS czwartego rzędu w literaturze są często zaniedbywane ze względu na uproszczenie obliczeń jest to jednak nieuzasadnione w świetle istniejących badań, które wskazują, że te parametry mogą mieć duże znaczenie liczbowe, a zatem istotny wpływ na interpretację widm EMR w wielu związkach żelaza dwuwartościowego. Doktorantka do realizacji celu pracy wykonała obliczenia teoretyczne parametrów ZFS czwartego rzędu, które są przewidywane przez teorię grup dla spinów S równych lub wyższych od 2, oraz dokonała analizy ich roli i wpływu na właściwości badanych związków.

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.

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

(ii) Koncepcji hamiltonianu pola krystalicznego.

Doktorantka opisuje hamiltonian fizyczny dla stanów energii w przypadku jonów o konfiguracjach dN oraz fN w kryształach, który zawiera następujące fizyczne człony: $H =$ (energia jonu swobodnego) + (energia pola krystalicznego ligandów o wyższej symetrii, np. kubicznej (cub)) + (energia oddziaływania wynikająca ze sprzężenia spin - orbita [λ]) + (energia oddziaływania spin - spin [ρ]) + (energia oddziaływania Ze) + (energia pola krystalicznego o niższej symetrii, np. tetragonalnej (tetr)).

(iii) Koncepcji hamiltonianu spinowego.

W opisie przedstawiono podejście opisane przez Soliverza i przejście do hamiltonianu efektywnego reprezentującego specyficzną klasę ogólnych hamiltonianów „spinowych”, które dotyczą jonów przejściowych 3dN i jonów 4fN w stanie S wykazujących stan podstawowy singletu orbitalnego ze spinem elektronowym S w kryształach. Doktorantka opisała mikroskopowy hamiltonian spinowy opracowany w 1950 roku przez Pryce'a. Mikroskopowa teoria SH umożliwia oszacowanie teoretyczne parametrów ZFS na podstawie ich związków z parametrami mikroskopowymi oraz korelację teoretycznych przewidywań z danymi doświadczalnymi parametrów ZFS uzyskanymi metodami spektroskopii EPR oraz optycznymi dotyczącymi energii CF.

(iv) Pochodzenie rozszczepienia zeropolowego dla jonów 3d4 i 3d6 ze spinem $S = 2$ w kryształach.

Doktorantka przedstawiła zależności na podstawie których w oparciu o znajomość eksperymentalnych wartości parametru D, można określić stan podstawowy. Zatem można także wywnioskować, jaka jest symetria węzła danego jonu 3d4 lub 3d6 ze spinem $S = 2$ w strukturach kryształów.

(v) Opis 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+} . Wśród metod spektroskopowych wykorzystywanych w analizie parametrów opisujących najbliższe otoczenie jonów centralnych w polu ligandów, szczególne miejsce zajmują metody spektroskopii optycznej oraz elektronowy rezonans magnetyczny. Za ich pomocą uzyskujemy informacje o lokalnej symetrii centrum paramagnetycznego jej zmianach oraz oddziaływaniach jonu centralnego z jego najbliższym otoczeniem. Doktorantka analizuje wyniki prac doświadczalnych dotyczących parametrów takich jak: D, E, a, oraz λ , które są ważne w ramach rozważań mikroskopowego hamiltonianu spinowego, szczególnie parametrów ZFS. Prace teoretyczne opisujące parametry mikroskopowe są istotne ze względu na konieczność stosowania ujednoliconej, poprawnej notacji w zapisie właściwych parametrów. Podkreślają one rolę wyboru układu odniesienia związanego z jonem centralnym pola ligandów który związany jest z metodą standaryzacji parametrów ZFS oraz parametrów CF opisywanych hamiltonianem spinowym. Korelacja pomiędzy wynikami doświadczalnymi a rozważaniami teoretycznymi, umożliwia ich weryfikację oraz dokładniejsze wyznaczenie mikroskopowych parametrów, poprzez które jest wyrażony hamiltonian spinowy otrzymany metodą MSH.

Doktorantka na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego, analizuje wartości parametrów SH, które umożliwiają dalsze ich badanie w następujących aspektach.

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

(2) Drugi aspekt dotyczy magneto-strukturalnych korelacji, tj. wyjaśnienia związków pomiędzy parametrami zeropolowymi a danymi strukturalnymi, które pośrednio odzwierciedlają się w energiach poziomów krystalicznych (Δ_1) danego multipletu 5D.

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

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

Rozdział czwarty jest poświęcony prezentacji wyników modelowania dla badanych związków i ich analizie oraz przedstawia sformułowane wnioski.

Na podstawie danych spektroskopowych dla kryształu $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dokonano oszacowania wiarygodnych wartości parametrów wejściowych, tj. stałej sprzężenia spin-orbita (SOC, λ), stałej sprzężenia spin-spin (SSC, ρ), energii poziomów w polu krystalicznym (Δ_i) w obrębie zdegenerowanego multipletu 5D, oraz s – współczynnika mieszania. Różne warianty przedstawienia ZFSPs w funkcji tychże parametrów, zostały podane w tabelach. Przedstawiono również zależności graficzne teoretycznie określonych wartości ZFS (b_k^q) w notacji Stevensa oraz czynników Z_e (g_i), w funkcji λ , ρ oraz Δ_i . Dokonano analizy roli parametrów ZFS 4-go rzędu oraz powiązanych z tym wkładów od parametrów ρ . Wyniki analizy rezultatów przedstawionych w tabelach (3.7-3.10) wskazują, że czwartorzędowe parametry ZFS, jak również wkłady do parametrów SH wynikające ze sprzężenia spin-spin, są ważne i nie powinny być pomijane. Doktorantka rozpatrzyła ten problem po raz pierwszy. Rozważania dotyczące zgodności wyników tej pracy z tymi uzyskanymi metodami ab initio prowadzi do kolejnych spostrzeżeń. Należy zauważyć, że obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości (ang. DFT), silnie zależą od wyboru bazy stanów oraz specyficznemu dobranemu pakietu komputerowego. Prezentowane w tej pracy wyniki jasno pokazują, że istnieją specyficzne punkty graniczne w zmiennościach ZFSPs w zależności od parametrów zewnętrznych, które powodują konieczność zastosowania standaryzacji ortorombowej. Ponadto w pracy analizowano przydatność wykorzystania badanych kryształów typu $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$,

I) do możliwego ich zastosowania, jako próbników wysokociśnieniowych do badań w warunkach HMF-EMR. Kryształ $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest paramagnetykiem i nie wykazuje uporządkowania magnetycznego, a zatem powinien być odpowiedni dla zastosowań w badaniach HMF-EMR w pełnym zakresie temperaturowym natomiast $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest antyferromagnetykiem z bardzo niską temperaturę Neela i mógłby być odpowiedni do zastosowań w obszarze paramagnetycznym. Przeprowadzone obliczenia potwierdzają, że te obydwa kryształy wykazują względnie duże ZFS.

W przypadku modelowania parametrów SH dla jonów Fe^{2+} w $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FASH), wyrażenia MSH były wyprowadzone w literaturze jedynie w ramach 2-go rzędu PT i jedynie dla dominujących wkładów, wynikających z oddziaływań SOC. Wyniki modelowania ZFSPs przedstawione w Tabeli 3.13, wskazują na:

- dominujące wkłady do wartości ZFSPs pochodzą od oddziaływań SOC;
- wkłady do drugorzędowych ZFSPs są znaczące gdy pochodzą z wyższych rzędów rachunku zaburzeń, tj. typu λ_3 oraz λ_4 , podczas gdy dla wkładów do czwartorzędowych ZFSPs są to wkłady pochodzące od oddziaływań SOC oraz SSC, tj. typu $\rho \cdot \lambda_2$;
- te ostatnie wkłady, były zaniedbane w modelowaniu opartym na wyrażeniach MSH wyprowadzonych jedynie w ramach rachunku zaburzeń 2-go rzędu, co generalnie opisywano w literaturze;
- rezultaty prezentowane w niniejszej pracy pokazały istotną rolę wkładów do ZFSPs pochodzących od wyższych rzędów rachunku zaburzeń, które były rozpatrywane tutaj po raz pierwszy;
- koncentrując się na połączonych wkładach pochodzących od oddziaływań SOC oraz SSC pokazano, również po raz pierwszy, że wkłady od SSC są relatywnie bardziej ważne dla parametru b_2^0 aniżeli dla b_2^2 .

Rozdział piąty zawiera podsumowanie pracy w postaci syntetycznych wniosków w których opisano otrzymane wyniki analizy i modelowania badanych materiałów.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

1. Rezultaty prezentowane w niniejszej pracy, pokazały istotną rolę wkładów do ZFSPs pochodzących od członów wyższych rzędów rachunku zaburzeń, które były rozpatrywane tutaj po raz pierwszy.
2. Analizując łączne wkłady pochodzące od oddziaływań SOC oraz SSC pokazano w pracy, również po raz pierwszy, że wkłady od SSC są relatywnie bardziej ważne dla parametrów b_2^0 aniżeli dla b_2^2 .

3. Zastosowana w niniejszej pracy metoda półempirycznego modelowania MSH, oraz uzyskane rezultaty, mogą być użyteczne w interpretacji danych eksperymentalnych HMF-EMR dla jonów Fe^{2+} z konfiguracją $3d^6$ oraz spinem $S = 2$, w innych strukturalnie powiązanych (izomorficznych) z FASH układach z jonami Fe^{2+} ($S = 2$) w otoczeniu (prawie) ortorombowym, m.in. w $\text{FeK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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

5. W niniejszym opracowaniu podjęto także próbę uporządkowania i ujednolicenia notacji analizowanych parametrów ZFS.

Uwagi krytyczne

Jakkolwiek praca jest napisana dobrym stylem i dobrą techniką to jednak pojawiły się drobne błędy głównie edytorskie, które nie wpływają na merytoryczną ocenę pracy:

- brak numeracji wzorów, str. 21, 22, na stronie 23 rozpoczęta numeracja 2.1 i 2.2 natomiast kolejne wzory są już bez numeracji, i str.25, 29, 30,32, 36,
- kolizja oznaczeń symbol λ zdefiniowany jest na str. 9 i 68 jako stała sprzężenia spin-orbita a na str. np. 49, 63, 65 $\lambda = E/D$ jako współczynnik rombowości,
- numeracja tabel w rozdziale 4 ma numerację z 3 rozdziału tab. 3.7 na str. 69 do tab. 3.14,
- numeracja rysunków także jest kontynuacją z 3 rozdziału rys 3.6 str.71 do rys 3.11,
- brak jednostek przy parametrach Δ_1 na str. 73 oraz zbiorach parametrów FT1 (λ, ρ, Δ) str.87.

Wnioski końcowe

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zasługuje ogólnie na pozytywną ocenę dotyczy to doboru tematu jak i zakresu prowadzonych badań i otrzymanych wyników. Dodatkowo jej wartość podnosi fakt opublikowania 3 artykułów, których Doktorantka jest współautorem.

W mojej ocenie rozprawa mgr inż. Magdaleny Zajac spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie przedstawionej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Zajac do dalszych etapów przewodu doktorskiego.