

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Zajac

Rozprawa doktorska pod tytułem: „Badanie właściwości fizycznych materiałów zawierających jony Fe(II) z przeznaczeniem na próbniki wysokiego ciśnienia”.

Praca zawiera 112 stron. Cytowane są 144 prace. W pracy doktorskiej są trzy cytowania doktorantki gdzie jest współautorką w tym dwie w czasopiśmie J. Magn. Mag. Mat., które jest numer jeden w tej dziedzinie. Dużą ilość powołań prac prof. Cz. Rudowicza, który jest znany w świecie z obliczeń z związanych z polem krystalicznym. W strukturze poziomów energetycznych oddziaływania elektrostatyczne z tym spełniają istotną rolę wpływając na właściwości fizyczne otrzymywanych kompleksów. Wiadomym jest jony metali grupy przejściowej mają funkcje falowe rozciągniętej na całym kompleksie. W pracy przebadano związki z Fe(II), bo każde z nich mają swoją specyfikę wpływającą na ich właściwości fizyczne. Chciałbym zwrócić uwagę, że kompleksy związane z Fe(II) odgrywają ważną rolę w procesach organizmów żywych.

Doktorantka zapoznała się z punktową i przestrzenną teorią grup. Ogólnie do opisu stanu fizycznego potrzeba bardzo dużo parametrów. Symetria odgrywa istotną rolę do redukcji tych parametrów.

W streszczeniu zamiast użycia „od strony teoretycznej” uważam, powinno być napisane „od strony obliczeniowej”. Ogólnie w fizyce rozróżnia się teoretyków od liczących. Praca jest obliczeniowa z wykorzystaniem programów komputerowych.

Należy wyjaśnić dokładniej potencjalnego zastosowania, na czym polega? W latach 60th i 70th w ubiegłym wieku wykonano dużą ilość pomiarów wpływu ciśnień hydrostatycznych i osiowych na strukturę energetyczną na związkach z jonami grupy przejściowej i ziem rzadkich. Dlaczego badane związki rokuja lepsze zastosowania?

Układ pracy jest prawidłowy.

Zestaw skrótów EMR, EPR i ESR dotyczą tej samej metody badawczej. Dlaczego wprowadzono do oznaczenia tej samej metody trzy skróty? Należy podać różnice między polem krystalicznym i polem ligandów? Nawet ZFS w symetrii kubicznej w monokryształe fluorku baru domieszkowanego Gd(III) zauważono wpływ zewnętrznego pola elektrostatycznego.

Wprowadzenie

Wydaje mi się, że należałoby dopisać zdanie „Głównie w badaniach nadprzewodników wysokotemperaturowych związanych z jonami ziem rzadkich w ortorombowej strukturze krystalicznej (występuje nadprzewodnictwo) i tetragonalnej (zanika nadprzewodnictwo) związane z procesami deficytu tlenowego zastosowano pole krystaliczne”. Osobne prace były związane z dwuwartościowymi jonami miedzi.

Koncepcja Hamiltonianu Spinowego

Do opisu rzeczywistego stanu potrzeba bardzo dużo parametrów, stąd koncepcja Hamiltonianu Spinowego. Dzięki temu możemy opisywać dane doświadczalne i wykorzystując symetrię można ograniczyć ilość parametrów.

Na rysunku 2.2 i 2.3 przedstawiono diagramy poziomów energetycznych co świadczy, że doktorantka rozumie dobrze elektronową strukturę energetyczną. Opanowała pakiet MSH/VBA i wykonała prawidłowo obliczenia.

W badaniach wykorzystano dane doświadczalne otrzymane metodami elektronowego rezonansu paramagnetycznego i spektroskopii optycznej. Szczególne to jest ważne uwzględniając stany wzbudzone lepiej można opisać strukturę elektronową badanych materiałów co wiąże się istotnie z fizycznymi właściwościami badanych materiałów. W Inżynierii Materiałowej ma to podstawowe znaczenie szczególnie w nowej generacji nanokompozytowych materiałów.

Literatura została przeprowadzona prawidłowo.

Struktury krystaliczne zostały analitycznie przedstawione i jak wspominaliśmy symetria otoczenia jonów paramagnetycznych odgrywa bardzo ważną rolę do określenia poziomów energetycznych. Dzięki niej są przedstawione poziomy energetyczne, które odgrywają ważną rolę w tworzeniu właściwości fizyczne odpowiedzialne w procesach aplikacyjnych.

Rysunki i tabele zostały przedstawione prawidłowo. Praca została napisana prawidłowo.

W badanych związkach drugorzędowe parametry Hamiltonianu Spinowego są dominujące i czwartorzędowe są pomijane często w obliczeniach. W tej pracy dokonano próby obliczeń z uwzględnieniem parametrów Hamiltonianu Spinowego czwartego rzędu. W przypadku wyższej symetrii (kubicznej) pola krystalicznego drugorzędowe znikają i dominują czwartorzędowe parametry Hamiltonianu Spinowego. Co powoduje, że w niższej symetrii dominują parametry drugorzędowe?

„Ważniejszym aspektem takich zastosowań jest liniowość zależności parametrów ZFS 2-go rzędu wraz ze wzrostem ciśnienia. Rozważenie tego aspektu wymaga zastosowania modelu Superpozycyjnego Newmana”. Model superpozycyjny Newmana powstał, aby wyjaśnić zeropolowe rozszczepienie stanu S jonów z grupy ziem rzadkich (Gd(III) i Eu(II)). Zaproponował osiem mechanizmów. Jakie mechanizmy funkcjonują w badanych związkach?

Sprzężenia spinowo-orbitalne odgrywają ważną rolę w tworzeniu elektronowej struktury poziomów energetycznych. Po obniżeniu symetrii pola krystalicznego dominuje drugorzędowy parametr Hamiltonianu Spinowego.

Cel pracy osiągnięto dokonując obliczenia nad strukturą poziomów energetycznych badanych związków. Teza pracy doktorskiej powinna być mocniej wyszczególniona.

We wnioskach „gdy zaadaptuje się rozsądne wartości wejściowych parametrów”. Na czym polega rozsądek?

Techniczna uwaga „Badania magnetyczne ...”, mamy dynamiczne i statyczne oddziaływania magnetyczne (DC magnetyzacja). Proponuje „Badania dynamiczne magnetyczne ...” dodanie jednego słowa, ponieważ metodą EPR widma są również analizowane pod kątem procesów relaksacyjnych.

W tytule mamy „z przeznaczeniem na próbki wysokiego ciśnienia” nie do końca rozumiem w jaki sposób badane związki są lepsze od przebadanych przez innych naukowców.

Chciałbym jeszcze raz podkreślić, że struktura elektronowa odgrywa istotną rolę na właściwości fizyczne materiałów. Dla Inżynierii Materiałowej jest to podstawa do tworzenia nowej generacji nanokompozytów. Elektrony na ostatnim orbitalu odgrywają ważną rolę, gdzie ich funkcja falowa rozkłada się po całym kompleksie jonów z grupy przejściowej. To powoduje do tworzenia bardzo złożonych związków dających specyficzne właściwości fizyczne. Stąd,

też tego typu badania są istotne. Wiek dwudziesty można nazwać „epoką elektronu” odkrycie elektronu pod koniec 19th wieku spowodowało rozwój elektronowej struktury materiałów. Przedstawiona praca jest związana z tego typu badaniami.

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Zając spełnia wymogi formalne do dopuszczenia do obrony.

Prof. dr hab. Niko Guskos

