

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 (Ze), 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

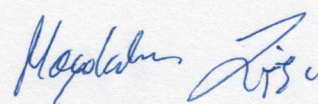
The subject of this work are the structural, spectroscopic and magnetic properties of coordination compounds containing ions or doped with ions with a total spin of $S = 2$, i.e. non-kramers ions with the configuration $3d^4$ (e.g. Mn^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{4+}) and $3d^6$ (e.g. Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{4+}). 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.



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 próbники 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



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 zaniechane 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 wyznaczanie 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 $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 Ze (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 specyficznie dobranego 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 $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$,

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 Zając 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 Zając do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

UCHWAŁA NR 181
Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 27 września 2021 r.

w sprawie nadania mgr inż. Magdalenie Zając
stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) uchwala się, co następuje:

§ 1.

Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nadaje mgr inż. Magdalenie Zając stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodniczący Senatu

Rektor

dr hab. inż. Jacek Wróbel, prof. ZUT