

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Gajewskiego pt. „Właściwości magneto-termiczne wybranych magnetyków molekularnych opartych na oktacyjankach metali grup przejściowych”

Recenzja opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk Prof. dr hab. Antoniego Szczurka

1. Tematyka i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska dotyczy badań właściwości magnetycznych i termodynamicznych trzech struktur molekularnych, których wspólnym elementem są mostki cyjanowe (CN), łączące atomy metali przejściowych decydujących o właściwościach fizycznych tych materiałów. Jedną z nich jest magnetyk molekularny zawierający nikiel i wolfram (Ni_9W_6), oraz dwie struktury zawierające mangan i niob: 1) o wzorze sumarycznym $\{\text{Mn}_2(\text{imH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, 2) o wzorze sumarycznym $\{[\text{Mn}(\text{pirazol})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$. Należy zauważyć, że imidazol i pirazol, wchodzące w skład struktury dwóch ostatnio wymienionych materiałów są metamerami, tzn. mają ten sam wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, a różnią się wzajemnym usytuowaniem atomów azotu w pięcioczłonowym pierścieniu aromatycznym, tak więc dwa wymienione ostatnio kompleksy łączy bliższe podobieństwo struktur niż tylko mostki cyjanowe. Doktorant skupia się głównie na określeniu parametrów wielkości fizycznych decydujących o efekcie magnetokalorycznym, mając na uwadze możliwości potencjalnych zastosowań w urządzeniach chłodniczych. Tematyka jest jak najbardziej aktualna. Ostatnio ukazuje się wiele prac zmierzających w kierunku poszukiwań materiałów zapewniających możliwie efektywne działanie urządzeń chłodniczych na bazie efektu magnetokalorycznego, zarówno do zastosowań w lodówkach domowych jak i w sprzęcie laboratoryjnym umożliwiającym uzyskiwanie bardzo niskich temperatur, rzędu ułamków K. Na szczególną uwagę zasługują badania zmierzające do wyjaśnienia parametrów fizycznych materiałów, w tym decydujących o wielkości efektu magnetokalorycznego, na poziomie struktury elektronowej, gdyż mogą stanowić podstawę do uzyskania takich materiałów, które zapewnią optymalne parametry użytkowe urządzeń, w których te materiały zostaną zastosowane. To właśnie cechuje badania prezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej. Głównym celem badań prowadzonych przez mgr inż. Marcina Gajewskiego w ramach pracy doktorskiej była analiza właściwości magnetycznych i określenie korelacji z właściwościami termodynamicznymi wspomnianych wyżej trzech materiałów, w oparciu o modele mechanizmów oddziaływań pomiędzy jonami metali przejściowych będących w ich strukturze, w odniesieniu do efektu magnetokalorycznego.

Jak wspomniałem wcześniej, mostki cyjanowe CN^- występują w strukturze wszystkich trzech badanych kompleksów. Nasuwa się pytanie, czy wpływają one w podobny (pośredni) sposób na właściwości fizyczne tych kompleksów. Nie oczekuję od Doktoranta szczegółowej analizy w odpowiedzi na to pytanie, a raczej ogólnej opinii na podstawie danych literaturowych i Jego własnych badań.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Łączna objętość recenzowanej pracy wynosi 107 stron, w tym jest 51 rysunków i wykresów, 5 tabel i 70 pozycji bibliograficznych cytowanych w pracy. Praca zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, po których następuje spis treści, rozdział pierwszy pełniący jednocześnie rolę wstępu oraz część główna pracy, która podzielona jest na 3 rozdziały. Podsumowanie i wnioski końcowe, dorobek naukowy Doktoranta oraz bibliografia zawarte są w końcowej części pracy.

W rozdziale pierwszym, który pełni jednocześnie rolę wstępu, Autor sprecyzował cel i zakres pracy, a w kolejnych dwóch paragrafach zdefiniował podstawowe pojęcia dotyczące magnetyzmu, ze szczególnym uwzględnieniem magnetyzmu molekularnego oraz pojęcia z zakresu termodynamiki, szczególnie w odniesieniu do ciepła właściwego i efektu magnetokalorycznego. Ponieważ analizowane w pracy doktorskiej materiały wykazują efekt magnetokaloryczny w zakresie niskich temperatur, Doktorant pokrótce omawia stosowane dotychczas sposoby uzyskiwania najniższych temperatur, wspominając również o wykorzystaniu do tego celu techniki laserowej.

W stosunkowo krótkim, bo czterostronicowym rozdziale drugim, Doktorant w skróconej formie charakteryzuje oddziaływania wymienne bezpośrednie oraz pośrednie - wspominając o oddziaływaniu nadwymiennym, podwójnej wymiany oraz RKKY. Nieco bardziej szczegółowo omawia wykładniki krytyczne, mając na uwadze zależności pomiędzy parametrami magnetycznymi i termodynamicznymi w pobliżu przemiany paramagnetyk-magnetyk. W Tabeli 1 przytacza wartości czterech wykładników krytycznych (α , β , γ i ν) określonych wg czterech modeli: pola średniego, Heisenberga, XY i Isinga. Doktorant nie podaje źródeł literaturowego, skąd zaczerpnął te dane, jednak, w mojej opinii nie jest to aż tak istotne, gdyż można je znaleźć w monografiach o tematyce dotyczącej termodynamiki przejść fazowych.

W rozdziale trzecim omówiona jest aparatura pomiarowa, stosowana w pracy, w postaci magnetometru SQUID oraz układu do badania właściwości fizycznych PPMS (Physical Properties Measurement System). Pomiary pojemności cieplnej techniką kalorymetrii relaksacyjnej wykonano w Research Center of Structural Thermodynamics na Uniwersytecie w Osace, w ramach współpracy z prof. Yuji Miyazaki. Pozostałe badania Autor wykonał w Zakładzie Badań Magnetycznych Instytutu Fizyki Jądrowej PAN. W pierwszym paragrafie tego rozdziału Doktorant omawia fizyczne podstawy działania magnetometru SQUID oraz budowę zasadniczych jego elementów, a także podstawowe parametry urządzenia PPMS. Omawiając moduł do pomiaru ciepła właściwego Autor napisał m.in. „W obudowie kalorymetru producent umieścił dodatkowy termometr zapewniający precyzyjną stabilizację temperatury otoczenia” (str. 28). Jest to zapewne skrót myślowy, gdyż powszechnie

wiadomo, że sam termometr nie stabilizuje temperatury, a zapewnia jedynie jej pomiar. Może być elementem układu stabilizacji temperatury. W paragrafie drugim tego rozdziału zatytułowanym „Badane materiały – charakterystyka i preparatyka” Doktorant uzasadnia wybór materiałów do badań i omawia zasadnicze cechy struktury molekularnej trzech badanych magnetyków molekularnych. Czytelnik oczekujący tu informacji dotyczącej preparatyki, może poczuć się nieco zawiedziony, gdyż synteza badanych materiałów omówiona jest w rozdziale czwartym, w którym przedstawiono również wyniki wszystkich badań i ich dyskusję.

Rozdział czwarty jest najważniejszą częścią pracy. Można w nim wyróżnić trzy podrozdziały, odnoszące się do poszczególnych materiałów badawczych. W podrozdziale 4.1 prezentowane są wyniki badań magnetycznych i termodynamicznych materiału, określanego przez Autora jako klastery oparte na rdzeniu niklowo-wolframowym Ni_9W_6 . Na podstawie zależności podatności magnetycznej od temperatury, z wykorzystaniem procedury średniego kwadratowego odchylenia, wyznaczono stałą Curie, wartość czynnika Landego g (zwanego również czynnikiem spektroskopowym), dla sumarycznego spinu klastra $S=12$ (9 jonów Ni^{2+} w stanie wysokospinowym $S=1$ i 6 jonów wolframu W^{5+} o spinie $S=1/2$). W dalszej części analizowany jest przebieg zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego, gdzie uzyskano bardzo dobrą zgodność, dla całego zakresu zmienności pola (0–7 T), danych doświadczalnych z danymi teoretycznymi (Rys. 4.1.6), obliczonymi na podstawie diagonalizacji Hamiltonianu, z uwzględnieniem spinu całkowitego klastra, wartości czynnika g oraz anizotropii magnetycznej. Bardzo skrupulatnie przeanalizowano zależność ciepła właściwego od temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego, określając wkłady od sieci krystalicznej i od pola. Efekt magnetokaloryczny, charakteryzowany przez izotermiczną zmianę entropii i adiabatyczną zmianę temperatury, analizowano na podstawie pomiarów magnetycznych oraz pomiarów ciepła właściwego. Wyniki otrzymane z obydwu procedur nie wykazują jednak wzajemnej korelacji w stopniu zadowalającym. W zakończeniu tego podrozdziału Autor poddaje analizie możliwe przyczyny rozbieżności pomiędzy wartościami parametrów charakteryzujących efekt magnetokaloryczny. W kolejnym podrozdziale 4.2, na wstępie Doktorant charakteryzuje strukturę kolejnego badanego materiału o wzorze sumarycznym $\{\text{Mn}_2(\text{imH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Nb}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, nazywanego „gąbką magnetyczną” z uwagi na odwracalną zmianę właściwości fizycznych w wyniku sorpcji i desorpcji wody lub innych rozpuszczalników. Jak podkreśla Doktorant, Jego badania w tej tematyce są kontynuacją szerszych badań prowadzonych w Zakładzie Badań Magnetycznych IFJ PAN. W tym przypadku Autor skupia się na efekcie magnetokalorycznym i wykładnikach krytycznych w pobliżu przejścia ferrimagnetyk-paramagnetyk. Wykazano, że materiał ten charakteryzuje odwracalna zmiana temperatury krytycznej z 25 K dla próbki zawierającej wodę na 60 K dla próbki po dehydratacji. Wartości te wyznaczono w oparciu o pomiary podatności magnetycznej w trybie zmiennego pola magnetycznego. Na podstawie analizy zmiany entropii w polach magnetycznych z zakresu 0 – 5 T wykazano, że antyrównoległa orientacja spinów w podsieciach manganu (Mn^{2+} , $S=5/2$) i niobu (Nb^{4+} , $S=1/2$), co odpowiada spinowi $S=9/2$ w jednostce strukturalnej Mn_2Nb , jest bardziej bliska danym doświadczalnym niż równoległa orientacja tych spinów. Maksymalna zmiana entropii jest proporcjonalna do $T_c^{-2/3}$, a wyznaczone wartości wykładników krytycznych β i γ są bliskie odpowiednim wartościom w modelu 3D

Heisenberga. Teoretyczna analiza efektu magnetokalorycznego w przybliżeniu średniego pola molekularnego nie dała zadowalających wyników w porównaniu z danymi doświadczalnymi, co Autor tłumaczy przybliżonym charakterem tego modelu, nie uwzględniającym w dostatecznym stopniu korelacji krótkozasięgowych oraz termicznych fluktuacji spinowych. Ostatni z podrozdziałów (4.3) rozdziału czwartego, dotyczy badania efektu magnetokalorycznego materiału o wzorze sumarycznym $\{[\text{Mn}(\text{pirazol})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, metodą kalorymetrii relaksacyjnej oraz porównania otrzymanych wyników z danymi literaturowymi odnoszącymi się do badań tego efektu w oparciu o pomiary magnetyczne. Zależność zmian entropii od pola magnetycznego okazała się w przypadku obydwu metod podobna. Doktorant dodatkowo, w porównaniu z danymi literaturowymi dla tego magnetyka, analizował adiabatyczną zmianę temperatury w zależności od pola magnetycznego i wyznaczył maksymalną wartość tej zmiany równą 1,4 K, w temperaturze 23,8 K, przy zewnętrznym polu magnetycznym równym 5 T. Porównując wzór sumaryczny magnetyka molekularnego rozpatrywanego w tym podrozdziale, ze wzorem magnetyka z poprzedniego podrozdziału oraz biorąc pod uwagę podobieństwo strukturalne imidazolu i pirazolu nasuwa się pytanie, czy magnetyk zawierający pirazol może również odwracalnie przyłączać cząsteczki wody lub innego rozpuszczalnika, zmieniając przy tym właściwości fizyczne.

Rozdział piąty to podsumowanie i wnioski końcowe. W końcowej części tego podsumowania Autor wskazał na możliwości wykorzystania badanych w danej pracy materiałów w laboratoryjnych urządzeniach do uzyskiwania bardzo niskich temperatur.

Rozdział szósty zawiera wykaz dorobku naukowego Doktoranta, który, w mojej opinii, jest znaczący na tym etapie rozwoju naukowego.

Pracę kończy rozdział siódmy, który zawiera wykaz cytowanej literatury. Nie wiem z jakiej przyczyny Doktorant, będący współautorem 3 prac z tej tematyki, w wykazie literatury odwołał się tylko do jednej. Nie ma jednolicie przyjętego schematu dla całego wykazu. W części pozycji literaturowych nazwiska autorów są na pierwszym miejscu, a następnie inicjały imion, w innej części jest odwrotnie, W większości przypadków Autor nie podaje tytułu pracy w czasopiśmie, ale są pozycje, w których podaje, np. 8, 14, 19. Pozycje 5, 7 i 12 zawierają niezrozumiałą adnotację „brak miejsca”. Bywa, że ta sama praca wykazana jest pod więcej niż jednym numerem, np. praca w *Coord.Chem. Rev.* 281(2014)26 jest wykazana pod numerami 24, 39 i 42. Tak więc ten fragment pracy wymagałby bardziej solidnego dopracowania, ale w kontekście całości pracy nie jest on aż tak istotny.

3. Ważniejsze osiągnięcia zawarte w recenzowanej pracy

Na początku chciałbym zauważyć, że w mojej opinii, istotną zaletą recenzowanej pracy jest całościowe podejście do analizy efektu magnetokalorycznego od strony właściwości magnetycznych i termodynamicznych badanych materiałów, przy czym badania doświadczalne uzupełnione są wnikliwą analizą teoretyczną na poziomie struktury elektronowej. Doktorant wykazał zdolności prowadzenia badań doświadczalnych, posługując się nowoczesną techniką badawczą, a także szeroką wiedzę z fizyki ciała stałego, wspartą umiejętnością korzystania z komputerowych programów użytkowych, w tym przypadku z pakietu *Mathematica*.

Do istotnych osiągnięć Doktoranta zawartych w recenzowanej pracy zaliczam następujące zagadnienia:

- wyjaśnienie na poziomie struktury elektronowej temperaturowej zależności podatności magnetycznej oraz namagnesowania od pola magnetycznego, a także zależności ciepła właściwego od temperatury i pola magnetycznego klastra molekularnego, którego głównym elementem struktury molekularnej jest rdzeń niklowo-wolframowy Ni_9W_6 ;
- wyznaczenie głównych parametrów efektu magnetokalorycznego w postaci maksymalnych wartości izotermicznej zmiany entropii i adiabatycznej zmiany temperatury klastra Ni_9W_6 w oparciu o wyniki badań magnetycznych i termodynamicznych;
- określenie wielkości maksymalnych zmian entropii oraz wartości wykładników krytycznych β i γ w przypadku odwracalnego procesu sorpcji/desorpcji wody w magnetyku molekularnym o wzorze sumarycznym $\{\text{Mn}_2(\text{imH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$;
- określenie wkładów sieciowego i magnetycznego do ciepła właściwego magnetyka molekularnego o wzorze $\{[\text{Mn}(\text{pirazol})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ oraz wyznaczenie, w oparciu o pomiary pojemności cieplnej metodą kalymetrii relaksacyjnej, maksymalnych wartości zmian entropii i temperatury w ramach efektu magnetokalorycznego.

4. Uwagi i wątpliwości

Na wstępie tej części recenzji pragnę podkreślić, że moja ogólna ocena opiniowanej pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Gajewskiego jest pozytywna. Jednakże, jak to zwykle bywa w tego typu obszernych opracowaniach, Autor nie ustrzegł się pewnych niedociągnięć, niejasności czy niedomówień, stąd moje uwagi, z których część ma charakter dyskusyjny.

Na początek dwie uwagi ogólne:

1. Doktorant nie stosuje odnośników literaturowych do wzorów cytowanych w tekście pracy. W przypadku ogólnych wzorów, które można znaleźć w dostępnych monografiach – można to zrozumieć, ale w przypadku bardziej szczegółowych zagadnień takie odnośniki literaturowe byłyby wskazane.
2. Wskazaniem byłoby również konsekwentne stosowanie jednostek układu SI, tym bardziej, że praca dotyczy dyscypliny fizyka. Indukcję magnetyczną Autor wyraża w T, natomiast natężenie pola magnetycznego w Oe, zamiast w A/m. Dodam, że w niektórych współczesnych monografiach czy artykułach naukowych z zakresu magnetyzmu spotyka się jeszcze jednostki układu Gaussa (CGS), a więc to niedopatrzenie można, przynajmniej częściowo, usprawiedliwić.

Oдноśnie uwag bardziej szczegółowych:

- na str. 23 jest napisane: „Nadprzewodnictwo definiowane jest jako zanik oporu magnetycznego oraz pola magnetycznego w materiale...”. W tej definicji chodzi oczywiście o opór elektryczny, co traktuję jako przejęzyczenie Autora, natomiast

zanik pola magnetycznego odnosi się tylko do nadprzewodników pierwszego rodzaju, a więc można cytowane stwierdzenie uznać za definicję nadprzewodników pierwszego rodzaju;

- w pierwszym zdaniu na str. 32 jest: „Pomiary strukturalne przeprowadzono z użyciem kryształów w kapilarach pozostających w roztworze macierzystym.” Moje pytanie: jaką metodą wykonano te pomiary?
- Na str. 41 Autor napisał: „Ze względu na możliwość zadawania niemal dowolnych parametrów w symulacji sprawdzono, że odwrotny MCE nie występuje aż do 0 K.”. Chodzi mi o doprecyzowanie, czy stwierdzenie „dowolne parametry” odnosi się ich ilości czy wartości oraz jakie konkretne parametry były uwzględnione w procesie symulacji;
- na str. 48 oraz w podpisie rysunku 4.1.14 Autor powołuje się na rysunki 4.1.3.10 oraz 4.1.3.12, których nie znalazłem w pracy;
- str.51: nazwa paragrafu 4.1.3.4 „*Efekt magnetokaloryczny (MCE)*” – niepotrzebny skrót, który wcześniej był rozwinięty, a z treści zawartej w tym paragrafie wynika, że lepiej byłoby go zatytułować: *Efekt magnetokaloryczny z pomiarów ciepła właściwego*. Na tej samej stronie Doktorant odnosi się do Rys. 4.1.16 b, pisząc „...gdzie pokazano wykresy $\Delta C_p(T,H)$ w podwójnej skali logarytmicznej w zakresie temperatur 0,4-0,7 K”. Moim zdaniem wspomniany wykres nie odpowiada temu zakresowi temperatur, a logarytmowi z zakresu 2.5 – 5 K. Poza tym wydaje mi się niewłaściwy opis osi na tym rysunku;
- wzór podany na str. 62 oznaczony numerem 4.2.1 jest taki sam jak wzór ze strony 39, zapisany pod numerem 4.2; podobnie wzór 4.3.1 ze strony 83 jest tożsamy ze wzorem 4.1.3.1 ze strony 48 - moim zdaniem, nie było konieczności cytować tych wzorów ponownie;
- na str. 49 i 82 we wzorze na maksymalną molową wartość entropii magnetycznej, w argumentie logarytmu naturalnego opuszczono nawiasy;
- na str. 83 jest: „Do badań zostały wykorzystane trzy monokryształy o masie 265,2 μg .” Pytanie powstaje, czy to jest łączna masa trzech kryształów czy każdego z nich.

Praca napisana jest w zasadzie poprawnym językiem naukowym. Pojawiają się nieliczne wyrażenia z języka potocznego, np. na str. 49 „Magnetyczny wkład do ciepła właściwego.... wykazuje szeroki garb rozciągający się do temperatur powyżej 60 K”- zamiast słowa „garb” lepiej byłoby użyć słowo „pik” , na str. 51 jest napisane; „ widmo klastra jest znacznie bogatsze niż odpowiadający mu stan podstawowy” – z kontekstu wynika, że chodzi prawdopodobnie o stany wzbudzone, str. 87 „Adiabatyczna zmiana temperatury wyznaczona została na podstawie przepisu...” i dalej podany jest wzór. Ponadto, słowo „wartość” danej wielkości Autor czasami zastępuje słowem „sygnał”. Użycie wyrażenia potocznego nie utrudnia oczywiście zrozumienia tekstu, ale ich nadużywanie nie jest wskazane w tekstach naukowych. Występują stosunkowo nieliczne literówki i niewłaściwie postawione przecinki lub ich brak.

Uwagi zawarte w recenzji nie zmieniają w sposób istotny wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Gajewskiego.

5. Wnioski końcowe

Recenzowaną pracę doktorską mgr inż. Marcina Gajewskiego oceniam pozytywnie ze względu na aktualność tematyki badawczej, poprawną interpretację i opracowanie wyników badań eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących właściwości magnetycznych i termodynamicznych badanych magnesów molekularnych. Za bardzo istotne uważam określenie wartości podstawowych parametrów efektu magnetokalorycznego oraz ich dyskusję w kontekście zastosowań tych magnesów w laboratoryjnych urządzeniach chłodniczych. Doktorant przedstawił oryginalne opracowanie problemu dotyczącego właściwości fizycznych trzech badanych materiałów, wykazał umiejętności posługiwania się nowoczesną aparaturą oraz zaprezentował szeroką wiedzę teoretyczną z zakresu fizyki ciała stałego, wspartą wykorzystaniem pakietu programów użytkowych *Mathematica*. Stwierdzam więc, że opiniowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 18 marca 2011 roku *o zmianie ustawy — Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw* (Dz.U nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Marcina Gajewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk.