

dr hab. Michał Rams
Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński
ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
tel 012 663 4515, m.rams@uj.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana Marcina Gajewskiego
pt. *Właściwości magneto-termiczne wybranych magnetyków molekularnych opartych na
oktacyjankach metali grup przejściowych*

Ocena tematyki

Recenzowana rozprawa przedstawia wyniki pomiarów właściwości magnetycznych i kalorymetrycznych kilku związków chemicznych oraz obszernie analizy tych danych. Wszystkie badane materiały składają się z jonów metali (zawsze dwa różne spośród Mn^{II} , Nb^{IV} , W^V , Ni^{II}) połączonych mostkami cyjankowymi. Dodatkowe ligandy wpływają na strukturę krystaliczną i wymiarowość szkieletu koordynacyjnego kryształu. Opisane materiały są (super)paramagnetykami bądź wykazują uporządkowanie magnetyczne w niskich temperaturach. Takie zachowania magnetyczne wiążą się, poprzez relacje termodynamiki, z ciepłem właściwym. Badanie tych powiązań w postaci efektu magneto-kalorycznego dla prezentowanych materiałów, są głównym tematem rozprawy. Oprócz aspektów aplikacyjnych takich efektów, które niewątpliwie stanowią motywację do badań, same przedstawione analizy danych pomiarowych wykonane przy pomocy różnych modeli dla tych skomplikowanych układów magnetycznych, jest ciekawe z punktu widzenia nauk podstawowych.

Zagadnienia opisane w rozprawie stanowią tematycznie dobrze spójną całość, ich dobór jak i zakres uważam za interesujący i właściwy jako temat rozprawy doktorskiej w dziedzinie fizyki materii skondensowanej.

Poprawność merytoryczna pracy

Rozprawa poprzedzona jest streszczeniami po polsku i angielsku, które dobrze oddają treść pracy. Wstęp zaczyna się od klarownego opisu celu pracy i motywacji takich badań związanej z aplikacjami efektu magneto-kalorycznego do budowy urządzeń chłodzących. We wstępie opisane są też bardzo skrótowo typowe zachowania zlokalizowanych momentów magnetycznych i przedstawione przełomowe odkrycia magnetyków molekularnych. Zebrane tam są również relacje termodynamiczne wiążące magnetyzm z entropią i ciepłem właściwym oraz zasygnalizowana jest metoda opisu przejść fazowych przy pomocy wykładników krytycznych. Ten wstęp jest w większości dobrze i logicznie napisany, zawiera to co potrzebne jest do zrozumienia tematyki poruszanej w dalszych rozdziałach.

W pojedynczych zdaniach dążenie autora, żeby pisać prosto i krótko prowadzi do pewnych nieścisłości. Tak jest np. w równaniu 2.2, które nie wiadomo czy ma się odnosić do pary elektronów, czy atomów, czy też do większej liczby spinów, bo równanie jest jedno, a opis w

sąsiednim tekście dotyczy coraz to bardziej skomplikowanych układów. Również na schematycznym rysunku 1.1 przebieg krzywej dla ferromagnetyka jest dla mnie niezrozumiały. Przy zamieszczonej Tabeli 1. z typowymi wykładnikami krytycznych brakuje opisu co to są za parametry i jak rozumieć nazwy podanych modeli, ewentualnie brak referencji to wyjaśniającej. Kolejny rozdział podaje wybrane informacje dotyczące aparatury użytej do pomiarów magnetyzacji, podatności i ciepła właściwego.

Zasadnicza część twórczego wkładu doktoranta zawarta jest w częściach 4.1, 4.2 i 4.3, które dotyczą trzech różnych materiałów. Spora część tych rozdziałów zawiera treści, które można znaleźć w języku angielskim w 3 artykułach wymienionych na stronie 102 rozprawy *Dorobek naukowy doktoranta*: M. Fitta, R. Pełka, M. Gajewski + 5 osób, (2015), M. Gajewski, R. Pełka, M. Fitta + 6 osób, (2016), oraz R. Pełka, M. Gajewski + 6 osób, (2016), wszystkie opublikowane w *J. Magn. Magn. Mater.* Przykładowo, spośród wszystkich 43 rysunków w tych rozdziałach, dla 30-tu można znaleźć ich odpowiedniki w tych publikacjach. Podobne są proporcje jeżeli porównać numerowane wzory. Jednocześnie autor jasno w rozprawie zaznacza, że np. syntezy materiałów wykonali współpracownicy z Wydziału Chemii UJ, a niektóre pomiary ciepła właściwego wykonane były w Japonii. Autor dba nawet o to, żeby rysunki struktur krystalicznych, które do publikacji w *JMMM* dostarczyli zapewne chemicy, przerysować samemu na potrzeby rozprawy. Wykorzystanie przez doktoranta opublikowanych już materiałów, a nawet tłumaczenie pewnych fragmentów swoich wcześniejszych publikacji na potrzeby rozprawy nie stoi w sprzeczności z prawem autorskim, ani z ustawowymi wymaganiami, które wprost dopuszczają możliwość doktoratu bazującego na publikacjach naukowych. Co więcej, takie publikacje są dodatkową pozytywną opinią, niezależną od recenzenta rozprawy.

Rozdział 4.1. zawiera opis badań odizolowanych klastrów Ni_9W_6 , który to układ spotkałem wcześniej dwukrotnie (Nowicka *et al.*, 2012, oraz Choraży *et al.*, 2015). Doktorant z pomiarów magnetyzacji wyznacza anizotropię takiego klastra. Następnie z krzywych $M(H, T)$ wylicza numerycznie izotermiczną zmianę entropii ΔS . Porównuje to z symulacjami zrobionymi dla spinu $S = 12$, również z uwzględnieniem małego pola molekularnego i dyskutuje przyczyny zaobserwowanego odwrotnego MCE. Kolejna część zawiera analizę pomiarów ciepła właściwego, która polega na odjęciu dopasowanego wkładu fononowego, a następnie wyliczeniu magnetycznego przyczynku do ciepła właściwego i przyrostu entropii przy zmianie pola $\Delta S(T, H)$. Krzywe entropii uzyskane z dwu typów pomiarów znacznie się różnią.

W rozdziale 4.2. przedstawione są wyniki pomiarów dla dwu próbek ferromagnetyka Mn_2 -imidazol-Nb różniących się zawartością dodatkowych molekuł wody, co przesuwają temperaturę krytyczną od 25 do 60 K. Sześć stron poświęcone jest opisowi zachowania krytycznego tych ferromagnetyków. W szczególności dopasowane są wykładniki krytyczne, korzystając z metody Kouvela-Fishera. Zaimplementowana przez doktoranta procedura obliczeniowa pozwala z typowych danych pokazywanych na wykresie Arrotta, iteracyjnie i w sposób samouzgodniony, uzyskać wykładniki krytyczne, jak i uogólniony wykres Arrotta-Noakesa, z wyprostowanymi zależnościami. Implementacja tej procedury jest **jednym z osiągnięć tej rozprawy**. Efekt magnetokaloryczny dla tych dwu związków wyznaczany jest tylko z pomiarów magnetycznych. Bardzo ładne jest porównanie otrzymanych wyników z innymi materiałami na wykresie 4.2.5, szkoda tylko że nie podano dokładniej co to są za inne materiały. W koń-

cu do symulacji tego ferromagnetyka został użyty model pola molekularnego dla 3 podsieci, z oddziaływaniem dobranym tak, by zgadzała się temperatura krytyczna. W modelu tym symulowane jest ΔS i porównane z eksperymentem (rys. 4.2.11).

Trzeci związek Mn_2 -pirazol-Nb opisany w rozdziale 4.3, jest ferromagnetyczny poniżej 23 K. Autor koncentruje się na wyznaczeniu efektu magnetokalorycznego z pomiarów ciepła właściwego wykonanych w Japonii. Odjęcie przyczynku fononowego zostało zrobione tą samą procedurą co dla pierwszego związku, tzn. samouzgodnioną metodą zapewniającą otrzymanie poprawnej wartości całkowitej entropii magnetycznej. Zautomatyzowanie tej procedury przez autora jest znacznym ułatwieniem przy analizie ciepła właściwego dla kolejnych magnetyków molekularnych. W obszarze najniższych temperatur otrzymane magnetyczne ciepło właściwe jest modelowane przy pomocy fal spinowych. Dalej wyliczony jest przyrost entropii i porównany na rysunku 4.3.5 z otrzymanymi wcześniej danymi pochodzącymi z pomiarów magnetycznych. Tym razem zgodność jest świetna. Po serii niezgodności na rysunkach 4.1.20 (ΔS z $M(T, H)$ vs ΔS z $C(T, H)$) i 4.2.11 (ΔS z $M(H, T)$ vs prosty model), ten wykres (ΔS z $M(T, H)$ vs ΔS z $C(T, H)$) przywraca wiarę w **porządnie wykonane pomiary i poprawne procedury obliczeniowe**. Na koniec podjęta jest próba pokazania, że krzywe $\Delta S(T)$ dla różnych pól, po odpowiedniej normalizacji nakładają się na rys. 4.3.8. Użyta tutaj fenomenologiczna metoda normalizacji nie jest dla mnie przekonująca, bo dla każdego piku dopasowano jego maksimum, stromość prawego zbocza i stromość lewego zbocza. Nie dziwne, że wszystkie piki się na siebie nałożyły. Autor nie wyciąga z tego skalowania jakiś istotnych wniosków – to raczej, pożądana w takiej pracy doktorskiej – kolejna próba policzenia czegoś nowego, i wyciśnięcia z posiadanych danych jak najwięcej informacji.

Chcę podkreślić, że **prawie wszystkie przedstawione w rozdziałach 4.1, 4.2, 4.3 analizy danych są w mojej opinii bezbłędne**, bardzo starannie wykonane i wyczerpujące. O wyjątkach piszę w kolejnym akapicie. Struktura pracy jest bardzo przejrzysta i w większości logiczna, zebrane wnioski po poszczególnych rozdziałach i podsumowanie na koniec właściwie przedstawiają osiągnięte rezultaty. Rozprawa napisana jest bardzo staranną polszczyzną, dobrze czyta się taki tekst. Rysunki są starannie wykonane, czytelne, z dobrze dobranymi skalami, żeby pokazać to co najważniejsze. Wzory, jak i tekst są prawie bezbłędne.

Uwagi krytyczne

Moje krytyczne uwagi dotyczą w większości przypadków detali, a nie najważniejszych rezultatów rozprawy. Pytania, na które chciałbym usłyszeć odpowiedź podczas obrony, oznaczyłem



1. Na s. 43–45 autor przedstawia wyniki obliczeń struktury magnetycznej układu klastrów, bazujące na minimalizacji energii samych oddziaływań dipolowych. W rachunkach tych założone jest, że pojedynczy klaster jest izotropowy i szukane jest minimum energii dla dowolnych kątów (θ, ϕ) . Tymczasem na stronie 38 oszacowana jest anizotropia takiego klastra, i energia DS^2 dla podanych tam parametrów wynosi aż 18 K. Jest to 2 rzędy więcej niż energie oddziaływań dipolowych szacowane na 0.1 K. Jaki jest powód pominięcia anizotropii która powinna decydować o kierunkach łatwych i strukturze magnetycznej? Również pominięta jest możliwość istnienia domen ferromagnetycznych,

- co zwykle wyraźnie obniża energię stanu ferro, jeżeli są tylko oddziaływania dipolowe.
2. Na s. 40 na rys. 4.1.7 punkty ΔS dla $T = 2.25$ K dla Ni_9W_6 dramatycznie odstają od innych krzywych, zmieniając nawet znak ΔS na dodatni, co jest obszernie dyskutowane w rozprawie jako odwrotny efekt magnetokaloryczny. Taki punkt wygląda jak systematyczny błąd pomiaru, związany np. ze stopniowym orientowaniem się pod wpływem pola ziaren w proszkowej próbce podczas pierwszej serii pomiarów, dla 2 K. Jak była mocowana próbka? Jaka była kolejność pomiarów? Jak jest liczona pochodna $\partial M/\partial T$? Czy pomiary prowadzące do tego wyniku były powtarzane i są powtarzalne? Autor we wnioskach na stronie 57, po porównaniu z pomiarami ciepła właściwego dochodzi do zgodnego wniosku, cyt.: *z nie do końca jasnych powodów dane magnetometryczne są obarczone znaczną niepewnością zafałszowującą prawdziwe wartości ΔS .*
 3. Na s. 78 i 99 autor używa wartości spinu $9/2$ odpowiadającego jednostce Mn_2Nb do porównania z mierzonymi wartościami zmiany entropii. Nie znam uzasadnienia, które pozwala wydzielić z "jednorodnej" trójwymiarowej sieci jakiś skończony fragment i traktować go jak odizolowany spin. Czemu nie spin dla $\text{Mn}_{10}\text{Nb}_5$ albo dowolny inny kawałek? Nie dziwne, że uzyskane oszacowanie jest marne.
 4. Paragraf 4.2.1 zatytułowany *Charakterystyka próbki* zawiera pół strony ogólnej dyskusji o efekcie magnetokalorycznym i związkach gadolinu. To był całkiem dobry wstęp do publikacji w JMMM, ale to nie jest charakterystyka próbki, ale kolejny wstęp pasujący do wszystkich 3 związków.
 5. W ostatnim akapicie *Podsumowania i wnioski końcowe* na stronie 100, opis chłodziarek rozcieńczalnikowych w takiej rozbudowanej formie również logicznie nie pasuje w tym miejscu.
 6. Bibliografia zawiera bardzo liczne błędy techniczne: np. ref. 5 i 12 podane jako *brak miejsca*, ref. 10 – nie podane czasopismo, ref. 19 – czasopismo jako autor, ref. 50 – pół czasopisma jako autor, powtórzenia referencji n.p. 24, 39 i 42 to jedna i ta sama praca, podobnie 19 i 27, 21 i 29, 38 i 45. Referencje mają niejednorodny format: czasem jest tytuł, czasem nie, jest różny porządek imion i nazwisk, mnóstwo błędów interpunkcji. Co gorsza, zdarzają się w tekście odnośniki do niewłaściwych referencji np. na stronie 64 autor każe szukać ciekawych informacji do wykresu 4.2.5 w referencjach [40,39 i 24], a powinny to być raczej, odnośniki do prac Fitta *et al*, a przynajmniej w publikacji w JMMM takie są podane.
 7. Rysunki struktur krystalicznych powinny być robione przeznaczonymi do tego programami bazując na plikach cif. Powtórne przerysowanie struktur przez autora i zaniebdanie detali doprowadziło do tego, że np. rysunek 4.3.1 sugeruje istnienie mostków Mn-C-C-N-Nb oraz Mn-N-N-C-Nb, co jest nieprawdą. Również ligandy na tym rysunku nie przypominają pirazolu. Nie ma tych wad w rysunkach w JMMM. Na rysunkach struktur 4.2.1 i 4.3.1 brak jest legendy wiążącej kolory z pierwiastkami.

8. ? Czemu po analizach wykładników krytycznych 66-72 wracać do teorii średniego pola? Czy są jakieś możliwości lepszej symulacji tych układów? Czy nie można użyć w okolicach T_c wyznaczonych wykładników krytycznych do symulacji?
9. Czy przy korzystaniu z metody K-F ma znaczenie demagnetyzacja próbki ferromagnetyka (czyli jej kształt)? Czy też współczynnik demagnetyzacji się gdzieś tam automatycznie skraca?
10. ? Na ostatnim wykresie 4.3.12 najwyższa krzywa dla 9 T ma maksimum około $T = 4.5$ K o wartości $\Delta T_{ad} = 12$ K. O ile spadnie temperatura jak rozmagnesujemy od 9 T do zera tą symulowaną próbkę startując od $T = 4.5$ K?
11. ? Na s. 9 jest napisane: *Pierwszy raz możliwość występowania momentu magnetycznego w cząsteczce dostrzegł McConnell*. Przecież nawet cząsteczka O_2 ma moment magnetyczny. Proszę o znalezienie referencji do oryginalnej pracy McConnella i wyjaśnienie co on naprawdę dostrzegł. Praca ma jedną stronę.
12. Na s. 77 autor pisze: *Przedstawione powyżej wyniki są pierwszym podejściem do opisu magnesów molekularnych w ramach przybliżenia pola molekularnego*. Trudno mi w to uwierzyć.
13. Do czego się odnosi hamiltonian 2.2? Co opisuje spin S_i ? Czy jest tylko jedno J ?

Konkluzja

W rozprawie poruszane są aktualne zagadnienia dotyczące magnetyzmu układów molekularnych. Doktorant wykorzystał komplementarne techniki pomiarowe i przeprowadził szereg analiz otrzymanych danych, co w wielu przypadkach doprowadziło do konkluzji. Wykonane analizy danych są dość wszechstronne, wykorzystują zaawansowane techniki obliczeniowe i uwzględniają różne aspekty badanych układów.

Uważam, że rozprawa doktorska Pana Marcina Gajewskiego spełnia wymagania *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną doktoranta w dziedzinie nauk fizycznych oraz pokazuje jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na tej podstawie popieram dopuszczenie Pana Marcina Gajewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Rams