



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. Michała Kozaneckiego zatytułowanej
„Wyznaczanie parametrów Hamiltonianu spinowego
na podstawie danych EMR dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+}
o spinie $S = 2$ w forsterycie i związkach pokrewnych”

Praca doktorska Pana mgr. Michała Kozaneckiego została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem w przewodzie i opiekunem naukowych jest Pan profesor dr hab. Czesław Rudowicz.

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska Pana mgr. Michała Kozaneckiego oparta jest na wynikach badań opublikowanych w czterech artykułach w czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Rozprawa składa się z obszernej części wstępnej, komentarza do publikacji wchodzących w jej skład oraz czterech publikacji. Części opisowe, wstęp i komentarz, napisane są w języku angielskim. Taka forma rozprawy jest zgodna z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r., jako zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Na zbiór ten składają się następujące publikacje:

Dr hab. Piotr Pietrzyk, prof. UJ

tel. +48(12) 686 2508

pietrzyk@chemia.uj.edu.pl

[I] M. Kozanecki, C. Rudowicz, *Conversions of the second-rank zero field splitting parameters measured assuming the fictitious spin $S' = 1$ to those for the effective spin $\tilde{S} = 2$* , **Acta Physica Polonica A**, 132 (2017) 11–14.

[II] M. Kozanecki, C. Rudowicz, H. Ohta, T. Sakurai, *High-frequency EMR data for Fe^{2+} ($S = 2$) ions in natural and synthetic forsterite revisited – fictitious spin $S' = 1$ versus effective spin $\tilde{S} = 2$ approach*, **Journal of Alloys and Compounds**, 726 (2017) 1226–1235.

[III] C. Rudowicz, K. Tadyszak, T. Ślusarski, M. Verissimo-Alves, M. Kozanecki, *Modeling spin Hamiltonian parameters for Fe^{2+} ($S = 2$) adatoms on $Cu_2N/Cu(100)$ surface using semiempirical and density functional theory approaches*, **Applied Magnetic Resonance**, 50 (2019) 769–783.

[IV] M. Kozanecki, C. Rudowicz, *Method for determination of the fourth-rank zero field splitting parameters from the zero field energy levels for spin $\tilde{S} = 2$ systems – case studies: Fe^{2+} ions in $[Fe(H_2O)_6](NH_4)_2(SO_4)_2$ and forsterite ($Fe^{2+}:Mg_2SiO_4$), and Cr^{2+} ions in $(ND_4)_2Cr(D_2O)_6(SO_4)_2$ and $Rb_2Cr(D_2O)_6(SO_4)_2$* , **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 493 (2020) 165670.

Wszystkie prace opublikowano w przeciągu czterech ostatnich lat w czasopismach z dziedziny nauki o magnetyzmie i materiałach o właściwościach magnetycznych. Dane bibliometryczne charakteryzujące ten cykl prac są zadowalające. Sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania, tzw. *Impact Factor*, wynosi 8,810 (wartość na podstawie danych z 2020 roku). Niewielka liczba

ul. Gronostajowa 2

PL 30-387 Kraków

tel. +48(12) 686 2770

fax +48(12) 686 2750

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

cytowań (7) świadczy raczej o niedawnej dacie publikacji tych prac, specyfice prezentowanych tam badań oraz stosunkowo wąskiej grupie odbiorców.

Zgodnie z oświadczeniami Doktoranta i współautorów publikacji załączonymi do rozprawy, autor rozprawy doktorskiej samodzielnie przeanalizował i zweryfikował podstawy teoretyczne i przeprowadził wszystkie obliczenia struktury energetycznej i parametrów rozszczepienia w polu zerowym, które są absolutną podstawą uzyskanych wyników i całej rozprawy. Dwie spośród czterech publikacji są dwuautorskie (pozostałe to prace cztero- i pięcioautorskie). Dominujący wkład pracy Doktoranta w powstanie całego cyklu publikacji nie podlega wątpliwościom. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż w aż trzech publikacjach Doktorant pełnił rolę autora korespondującego z edytorami czasopism. Świadczy to o dużym zaangażowaniu w ich powstanie oraz samodzielności w prowadzeniu badań.

Tematyka rozprawy doktorskiej jest ściśle związana z techniką elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR = *Electron Magnetic Resonance*), w szczególności z analizą i interpretacją molekularną parametrów tensora rozszczepienia w polu zerowym (ZFS = *zero-field splitting*) będącego częścią hamiltonianu spinowego. Badane są właściwości magnetyczne pojedynczych jonów o spinie $S = 2$ (Fe^{2+} i Cr^{2+}), tzw. jonów niekramersowskich o parzystej liczbie spinowej stanu podstawowego, dla których rozszczepienie w polu zerowym może przyjmować większe wartości (najczęściej znacznie większe) niż kwant promieniowania charakterystyczny dla standardowych pasm mikrofalowych (X, Q). W takich przypadkach konieczne są pomiary EPR w wysokich polach magnetycznych (HF-EPR), które wymagają wyspecjalizowanych laboratoriów i najczęściej nie są dostępne rutynowo. Dla takich układów, modelowanie i obliczanie parametrów hamiltonianu spinowego staje się nieocenione do przewidywania wielkości parametrów (przez to planowania eksperymentów) oraz ich analizy molekularnej i właściwości anizotropowych oraz porównywania danych uzyskanych w różnych laboratoriach lub różnymi technikami pomiarowymi (w przypadku, kiedy parametry zostały wiarygodnie wyznaczone).

Ogólnym celem pracy doktorskiej było wyznaczenie parametrów ZFS dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} w przykładowych układach o lokalnej symetrii ortorombowej. W szczególności badane były właściwości jonów Cr^{2+} w deuterowanych solach typu Tuttona (heksahydrat siarczanu(VI) amonu i chromu(II), heksahydrat siarczanu(VI) rubidu i chromu(II)), jonów Fe^{2+} w soli Mohra, w forsterycie (Mg_2SiO_4) oraz na powierzchni $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$. Cele szczegółowe rozprawy zdefiniowano jako: (1) zaproponowanie i rozwinięcie metody przeliczania parametrów ZFS w układach o symetrii ortorombowej w oparciu o model spinu pozornego (fikcyjnego, *fictitious spin*) $S' = 1$ do modelu spinu efektywnego $\tilde{S} = 2$ (publikacje [I], [II]); (2) ustalenie istotności i wpływu przyczynków czwartego rzędu parametrów ZSF (parametryzacja Stevensa) w stosunku do przyczynków drugiego rzędu (publikacja [IV]); (3) opis właściwości spektroskopowych i magnetycznych jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} poprzez opracowanie procedury wyznaczania możliwie kompletnego zestawu parametrów ZFS w oparciu o dane eksperymentalne lub teoretyczne wartości energii poziomów spinowych rozszczepienia subtelnego dla układów o spinie $\tilde{S} = 2$ (publikacje [II], [III]); (4) standaryzacja wartości zestawów parametrów ZFS odpowiednich dla badanych układów z różnych źródeł (otrzymywanych w ramach rozprawy doktorskiej bądź wartości literaturowych) umożliwiającą bezpośrednie ich porównywanie (publikacja [IV]); (5) numeryczne testowanie opracowanych metod na przykładach eksperymentalnych danych literaturowych (publikacje [I], [III], [IV]) i uzyskanych w ramach współpracy z grupami specjalizującymi się w pomiarach EPR wysokopolowych (publikacja [II]). Powyższe cele zostały osiągnięte poprzez zastosowanie komputerowych narzędzi do obliczeń algebraicznych, symulacji komputerowych do

wyznaczania energii i diagramów poziomów energetycznych związanych z hamiltonianem spinowym dla $\tilde{S}=2$ (oprogramowanie *EasySpin*), oprogramowania *CST* do konwersji i standaryzacji parametrów ZFS. Na podkreślenie zasługuje także włączenie się do współpracy z grupą eksperymentatorów (grupa profesora Hitoshi Otha z Uniwersytetu w Kobe w Japonii), pozwalająca na konsultacje i dyskusje danych eksperymentalnych dla dotowanego żelazem(II) forsterytu.

Rozprawę otwiera część wstępna, na którą składa się omówienie teoretycznych podstaw opisu struktury elektronowej izolowanych jonów metali przejściowych w kryształach (omówienie formalizmu hamiltonianu, operatory Stevensa). W dalszej części zamieszczony jest komentarz do publikacji włączonych do rozprawy oraz omówienie i dyskusja uzyskanych wyników. Dość wyczerpująco omówione są wyniki dotyczące zagadnienia obliczeń w formalizmie spinu efektywnego i pozornego (fikcyjnego) dla układów $S=2$ oraz wyznaczania parametrów czwartego rzędu i ich wkładu do wielkości parametrów ZFS. Uważam, że dyskusja ta byłaby lepiej powiązana z publikacjami, gdyby bezpośrednio odnoszono się w niej do konkretnych publikacji [I – IV]. W dalszej części recenzji omówiłem pokrótce publikacje wchodzące w skład rozprawy, skupiając się na najważniejszych wnioskach płynących z przeprowadzonych badań. Na tej podstawie sformułowałem pytania bądź komentarze, które nasuwały się w trakcie tej wymagającej lektury, licząc na dyskusję w trakcie obrony rozprawy doktorskiej.

Praca [I] dotyczy analizy parametrów ZSF jonów Fe^{2+} w forsterycie (Mg_2SiO_4). Opisane wcześniej w literaturze dane HF-EPR zostały zinterpretowane w oparciu o spin $S'=1$ lecz wykazano, iż taka atrybucja związana była tylko z ograniczeniami eksperymentalnymi niepozwalającymi na wyznaczenie pełnego zestawu parametrów dla efektywnego spinu $\tilde{S}=2$ (wymagane są pomiary przy wyższych wartościach energii i większych wartościach indukcji pola magnetycznego). Porównanie parametrów D' i E' (dla $S'=1$) oraz uzyskanych w wyniku konwersji do spinu $\tilde{S}=2$ pokazało, że wynik tej konwersji zależy od założonego schematu spinowych poziomów energetycznych (ten zależy od znaku parametrów D i E). Brak jednoznaczności wyniku zmusza do porównania uzyskanych po konwersji danych z kompletnymi danymi eksperymentalnymi dla analogicznych układów zawierających Fe^{2+} .

W pracy [II] Doktorant rozwinął problem badawczy zakreślony w pracy [I]. Przeanalizowano krytycznie dane eksperymentalne dotyczące pomiarów HF-EPR stałych oddziaływania subtelnego dla układu $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Omówione zostały aspekty strukturalne tego układu i związki symetrii miejsc substytucji kationów żelaza(II). W pracy pokazane zostały jawne postacie macierzy tensora ZSF w bazie dla $\tilde{S}=2$, wyprowadzono równania, za pomocą których następuje konwersja parametrów D i E pomiędzy układami $S'=1$ i $\tilde{S}=2$ (równania uwzględniające człony drugiego i czwartego rzędu operatorów Stevensa). Podejście takie umożliwia bezpośrednie porównanie uzyskanych danych z wartościami eksperymentalnymi. Doktorant zauważył w pracy, że niestety nie ma bezpośredniości pomiędzy parametrami D i E uzyskanymi przed i po konwersji do systemu o większej (prawdziwej) liczbie spinowej. Wynik konwersji zależy od założonego schematu poziomów energetycznych (**Rys. 4** w publikacji [II]), który nie jest dany *a priori*.

Wyniki badań opisane w publikacji [III] dotyczą bardziej skomplikowanego układu jakim są jony Fe^{2+} zaszczipione na powierzchni monowarstwy azotku miedzi na powierzchni (100) monokryształu miedzi, $\text{Fe}^{2+}@\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$. Układ ten badano metodami modelowania DFT (optymalizacja struktury, analiza populacyjna, obliczanie momentu magnetycznego, energia anizotropii magnetycznej) oraz poprzez obliczenia półempiryczne CF/MSH (obliczenia parametrów ZFS w formalizmie mikroskopowego hamiltonianu spinowego w bazie funkcji przybliżenia pola krystalicznego). W pracy

tej policzone zostały parametry ZFS (rzędu drugiego i czwartego), zbadano ich czułość na wartości stałych sprzężenia spinowo-orbitalnego i spinowo-spinowego, ustalono zestaw mikroskopowych parametrów prowadzący do najlepszego dopasowania obliczonych i zmierzonych wartości ZFS. Analogiczne parametry (D i E , b_2^0 i b_2^2) obliczono na podstawie wyników DFT – zgodność jednego z nich uznano jednak za przypadkowy w obliczu niepoprawnie odtworzonego stanu spinowego (wartość wypadkowego spinu uzyskana z obliczeń DFT to $S = 1,1$, podczas gdy stan wyznaczony eksperymentalnie to $S = 2$). W moim odczuciu praca [III] ma charakter wstępny, ujawniający problemy na granicy metod półempirycznych i *ab initio*, otwierające kolejne wątki badawcze niż dająca spójny opis badanego układu fizycznego.

W publikacji [IV] opisana jest analityczna metoda wyznaczania parametrów ZSF czwartego rzędu na podstawie wartości energii stanów orbitalnych dla $\tilde{S} = 2$. W literaturze parametry eksperymentalne, najczęściej utożsamiane były z wyrażeniami drugiego rzędu. Dlatego wyznaczenie pełnego zestawu parametrów oraz ocena ich ważności (w kategoriach wielkości i wpływu na uzyskiwane rozwiązania) jest bardzo istotna dla poprawnej interpretacji eksperymentu. W pracy tej podano pełne, analityczne rozwiązania dla kompletnego hamiltonianu ZFS w funkcji zestawu parametrów B_2^0 , B_2^2 , B_4^0 , B_4^2 , B_4^4 (postać macierzy hamiltonianu w bazie funkcji CT, wartości własne i stany własne) układów $\tilde{S} = 2$ o symetrii ortorombowej. Na podstawie uzyskanych wartości wyznaczono diagramy Zeemana pokazujące wartości krytyczne pól magnetycznych, przy których obserwowana jest eksperymentalnie zmiana podstawowego stanu spinowego. Może to stanowić kolejną (oprócz samych wartości parametrów ZFS) eksperymentalną metodę weryfikacji poprawności zastosowanej metody obliczeniowej. Uzyskane wyrażenia analityczne zostały następnie przetestowane dla szeregu układów zawierających Fe^{2+} and Cr^{2+} . Ponownie zwrócono uwagę, że uzyskane rozwiązania na podstawie eksperymentalnych wartości energii poziomów orbitalnych dla $B = 0$ (INS, spektroskopia Mössbauera, obliczenia *ab initio*) w postaci parametrów ZFS zależą nie tylko od eksperymentalnych energii, ale także znaku jednego z parametrów, tj. B_2^0 .

W związku z lekturą rozprawy oraz poszczególnych publikacji nasuwają się pewne pytania, na które mam nadzieję usłyszeć odpowiedzi w trakcie obrony i dyskusji nad rozprawą.

1. Wszystkie półempiryczne obliczenia energii poziomów orbitalnych wykonywane są w bazie funkcyjnej czystych orbitali 3d (przybliżenie jonowe charakterystyczne dla teorii pola krystalicznego). W rzeczywistości, natura wiązań jonu Fe^{2+} z sąsiednimi ligandami (aniony tlenkowe w forsterycie, ligandy akwa w solach kompleksowych) jest bardziej skomplikowana i spodziewać się można efektów kowalencyjnych (zmiana kształtu orbitali, mieszanie z orbitalami ligandów). Czy w opinii Doktoranta uwzględnienie tych efektów może znacząco wpływać na uzyskiwane wartości symulacji numerycznych (w szczególności na wartości podstawowych parametrów D i E tensora oddziaływania nadsubtelnego).
2. Dyskutując modele służące do konstrukcji hamiltonianu spinowego, dla spinu efektywnego Doktorant zastrzega się, że przeprowadzone obliczenia perturbacyjne słuszne są przy założeniu całkowitego wygaszenia orbitalnego momentu pędu (publikacja [II], strona 1229, paragraf „(i) Effective spin”). Przy niskich lokalnych symetriach takie założenie może być czasami trudne do osiągnięcia. Jak ten efekt może wpłynąć na uzyskiwane wyniki obliczeń parametrów?
3. Jakie jest znaczenie współczynników α i β w wyrażeniach na funkcje falowe dla układu $S = 2$ (publikacja [II], Tabela 4A, strona 1234)? Czy wynikają one tylko z warunków normalizacji czy też z właściwości symetrii macierzy tensora ZSF?

4. W obliczeniach parametrów ZFS metodą MSH/CF jako dane wejściowe konieczna jest znajomość zestawu parametrów mikroskopowych (jednoelektronowe stałe sprzężeń SO i SS, wartości energii przejść pomiędzy poziomami energetycznymi rozszczepionymi w polu krystalicznym) – przykład publikacja [III]. Niektóre z nich są wstępnie szacowane (lub są to dane literaturowe dla podobnych układów) jak np. stałe SO i SS, a następnie dopasowywane na podstawie relacji łączących je z wybranymi parametrami ZFS. Tak udokładnione wartości stanowią następnie bazę dla obliczeń pełnego zestawu parametrów ZFS. Stąd można się spodziewać, że wyniki otrzymane w takiej procedurze bardzo silnie zależą od zestawu wybranych parametrów początkowych i tych częściowo dopasowywanych. Zdolność predykcyjna takiej metody jest zatem dość ograniczona. Chciałbym poznać zdanie Doktoranta na temat stosowalności i użyteczności takiego podejścia.
5. W przypadku wyrażeń uwzględniających *explicite* wszystkie parametry rzędu drugiego i czwartego, ich liczba przekracza liczbę parametrów eksperymentalnych (wartości energii przejść elektronowych). Ta niewspółmierność prowadzi do niejednoznaczności uzyskanych rozwiązań i konieczności uwzględnienia dodatkowych założeń (jak w Tabelach 6 – 8, publikacja [IV]). Jakie są źródła tych założeń? Czy możliwe jest uzyskanie dodatkowej, koniecznej informacji np. na podstawie pomiarów HF-EPR, czy jedyną metodą jest iteracja poszczególnych rozwiązań poprzez sprawdzanie dopasowania ich do wartości uzyskanych z pomiaru wartości ZFS?

Na tym etapie recenzji chciałbym podkreślić, że w mojej ocenie wszystkie publikacje włączone do rozprawy doktorskiej prezentują odpowiedni poziom merytoryczny. Publikacje te cechuje spójność formalna i metodologiczna, znaczący wkład intelektualny Doktoranta, opanowanie przez Niego technik numerycznych, analityczne podejście do badanego problemu, opracowanie oryginalnych rozwiązań stosowanych do analizy parametrów ZFS dla układów $3d^6$. W szczególności, za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

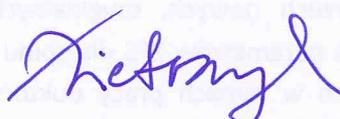
1. opracowanie trzech nowych, oryginalnych metod numerycznych służących do przeliczania ortorombowych parametrów ZFS dla spinu $S' = 1$ do tych dla spinu $\tilde{S} = 2$ na podstawie równań wyprowadzonych w ramach pracy doktorskiej; oceny wielkości składowych czwartego rzędu parametrów ZSF na wartości energii poziomów spinowych i położenie pól rezonansowych oraz obliczania parametrów ZFS na podstawie wartości energii poziomów spinowych;
2. pomyślnie uzyskanie pełnego zestawu parametrów ZSF dla spinu $\tilde{S} = 2$ na podstawie analizy i interpretacji danych interpretowanych uprzednio na bazie spinu pozornego (fikcyjnego) $S' = 1$ połączone z krytyczną analizą stosowalności metody tej konwersji i uzyskanych parametrów (zależność rozwiązania od schematu poziomów energetycznych, ustalenie iż standaryzacja uzyskanych przeliczonych danych jest konieczna, ostateczna interpretacja (reinterpretacja) parametrów ZFS dla Fe^{2+} w forsterycie na drodze ustalenia metodą dopasowania do danych eksperymentalnych schematu rozszczepień poziomów spinowych w polu zerowym);
3. potwierdzenie istotności członów czwartorzędowych parametrów ZFS w porównaniu z członami drugiego rzędu; w szczególności efekt parametru B_4^0 musi być uwzględniony, podczas gdy parametr B_4^4 może być bezpiecznie zaniedbany dla układów typu soli Mohra;

4. wyznaczenie dla wyselekcjonowanych układów zawierających jony Fe^{2+} i Cr^{2+} wartości parametrów ZFS wyłącznie na podstawie eksperymentalnych bądź obliczonych metodami DFT wartości energii poziomów spinowych dla $\tilde{S}=2$ (ustalenie więzów na czwartorzędowe parametry Stevensa prowadzących do uzyskania fizycznych rozwiązań zgodnych z eksperymentem).

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie szczegółowej analizy rozprawy zatytułowanej „**Wyznaczanie parametrów Hamiltonianu spinowego na podstawie danych EMR dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} o spinie $S = 2$ w forsterycie i związkach pokrewnych**”, na którą składa się cykl czterech opublikowanych prac w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym stwierdzam, iż rozprawa ta spełnia bez zastrzeżeń wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (tekst jednolity Dz. U. z 2018 r. poz. 1668). W szczególności chciałbym podkreślić samodzielność prowadzonych badań i biegłość matematyczną w analizie i obliczeniach w ramach formalizmu hamiltonianu spinowego, która pozwoliła na uzyskanie istotnych elementów nowości dotyczących metodologii półempirycznych, algebraicznych obliczeń parametrów ZFS dla układów o spinie $S = 2$. Wnoszę tym samym o dopuszczenie Pana mgr. Michała Kozaneckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, dnia 18 września 2020 r.



Dr hab. Piotr Pietrzyk