

Centrum Dydaktyczne
Nauk Techniczno-Przyrodniczych
dr hab. Ireneusz Stefaniuk prof. UR

RECENZJA

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

wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Czesława Rudowicza.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi cykl czterech monotematycznych publikacji naukowych, które są oryginalnymi pracami, opublikowanymi w czasopiśmie naukowych takich jak *Acta Physica Polonica*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Applied Magnetic Resonance*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). W skład cyklu wchodzi następujące publikacje:

1. **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 $S = 2$, *Acta Physica Polonica*, **A132**, 11-14 (2017). [dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.132.11](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.11).
2. **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 $S = 2$ approach, *Journal of Alloys and Compounds*, **726**, 1226-1235 (2017). [dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.227](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.227).
3. **C. Rudowicz**, **K. Tadyszak**, **T. Slusarski**, **M. Verissimo-Alves**, **M. Kozanecki**, Modeling spin Hamiltonian parameters for Fe^{2+} ($S = 2$) adatoms on Cu₂N/Cu(100) surface using semiempirical and density functional theory approaches, *Applied Magnetic Resonance*, **50**, 769-783 (2019). doi.org/10.1007/s00723-018-1059-1.
4. **M. Kozanecki**, **C. Rudowicz**, Method for determination of the fourth-rank zero field splitting parameters from the zero field energy levels for spin $S = 2$ systems -case studies: Fe^{2+} ions in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ and forsterite ($\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$), and Cr^{3+} ions in $(\text{ND}_4)_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Rb}_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **493**, 165670-12pp (2020). doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165670.

Łączna wartość tych publikacji według kryteriów MNiSW (zgodnie z rokiem opublikowania) wynosi 70 punktów a wartość współczynnika IF według listy JCR wynosi 8.236. W trzech z wymienionych prac Doktorant jest pierwszym autorem i Jego udział w powstaniu tych prac wskazuje na dominujący wkład w tworzeniu i realizacji badań.

Doktorant złożył oświadczenia i w każdym z nich przedstawił, że Jego wkład w powstaniu artykułów polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, na opracowaniu metodologii, wykonaniu obliczeń, analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz współudziale w pisaniu manuskryptu pracy. Współautorzy poszczególnych prac złożyli także oświadczenia, w których przedstawili swój wkład w ich powstanie.

Rozprawa doktorska, której podstawą są wyżej wymienione artykuły naukowe została zatytułowana „**Wyznaczanie parametrów Hamiltonianu spinowego na podstawie danych EMR dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} o spinie $S=2$ w forsterycie i związkach pokrewnych**”

liczy 135 stron, jest napisana w języku angielskim i obejmuje: wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską, wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, wstęp, cel pracy, omówienie publikacji oryginalnych składających się na rozprawę doktorską w którym Doktorant wyjaśnia problem badawczy opisany w publikacjach oraz podsumowuje najważniejsze wnioski płynące z wyżej wymienionych prac, kopie czterech publikacji stanowiących rozprawę doktorską, streszczenie w języku polskim i w języku angielskim, spis piśmiennictwa, informacje o charakterze udziału i wkładzie współautorów w publikacjach oraz osiągnięcia akademickie Doktoranta.

We wstępie i wprowadzeniu teoretycznym liczącym w sumie 26 stron Doktorant opisuje podstawy spektroskopii EMR z uwzględnieniem struktury poziomów energetycznych dla spinu: $1/2$, 1 , $3/2$ i 2 , ponadto przedstawia schemat rozszczepienia poziomów energetycznych dla jonów $3d^4$ i $3d^6$. Dużo uwagi poświęca na opisanie hamiltonianu spinowego i jego różnych form oraz wyjaśnia pojęcie fikcyjnego spinu.

Celem pracy doktorskiej było wyznaczenie i porównanie parametrów rozszczepienia zeropolowego (ZFSP, *ang. zero field splitting parameters*) uzyskanych za pomocą EMR i innych technik, dla jonów Cr^{2+} i Fe^{2+} o spinie $S = 2$ w kompleksach o symetrii ortorombowej w wybranych związkach. Główny cel pracy realizowano poprzez kilka celów szczegółowych

- ✓ Opracowanie metody konwersji parametrów ortorombowych ZFSP uzyskanych na podstawie fikcyjnego spinu $S' = 1$, tak aby były zgodne z modelem o spinie efektywnym $S = 2$.
- ✓ Zastosowanie tej metody dla ZFSP w celu właściwej analizy danych eksperymentalnych.
- ✓ Ocena ogólnego znaczenia parametrów ZFSP czwartego stopnia w porównaniu z ZFSP drugiego stopnia.
- ✓ Opisanie właściwości spektroskopowych i magnetycznych dla jonów Fe^{2+} i Cr^{2+} oraz opracowanie procedury określania jak największej liczby ZFSP na podstawie znajomości eksperymentalnych lub teoretycznych wartości energii ZFS dla spinu $S = 2$.
- ✓ Zastosowanie powyższej procedury do obliczania ZFSP dla układów zawierających Fe^{2+} i Cr^{2+} i analiza wyników.

✓ Standaryzacja niestandardowych ortorombowych zestawów parametrów ZFSP istotnych dla pomiarów, zaczerpniętych z literatury lub uzyskanej przez zespół, w celu zapewnienia porównywalności zestawów parametrów ZFSP pobranych z różnych źródeł.

Prace stanowiące niniejszą rozprawę są tematycznie spójne i szczegółowo opracowane. Metodyka i wyniki zawarte w tych publikacjach zostały już ocenione przez recenzentów czasopism, w których ukazały się i merytorycznie nie budzą żadnych zastrzeżeń. Autor rozprawy obszernie opisał tematykę, cel pracy, metody, wyniki i wnioski wynikające z prac oryginalnych, zawartych w cyklu publikacji.

Publikacje 1 i 2 dotyczą konwersji parametrów ZFSP wyznaczonych z użyciem fikcyjnego spinu $S' = 1$ dla $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Dla kilku możliwych schematów poziomów energii przeanalizowano równania i wyprowadzono ich rozwiązania algebraiczne. Umożliwiło to na konwersję parametrów ZFSP dopasowanych przy założeniu spinu fikcyjnego $S' = 1$, na takie, które zakładają spin efektywny $S = 2$, który jest powszechnie używany w literaturze. Stwierdzono, że konwertowane ZFSP zależą od wybranego schematu poziomów energii oraz, że poszczególne zestawy ZFSP wymagały standaryzacji, by zapewnić ich porównywalność. Na podstawie danych eksperymentalnych zidentyfikowano dwa najbardziej prawdopodobne schematy poziomów energii. Tak otrzymane zestawy parametrów ZFSP wykazywały dobrą zgodność z wartościami typowymi dla pokrewnych związków Fe^{2+} .

Publikacja 3 poświęcona była wyznaczaniu ZFSP czwartego rzędu na podstawie rozszczepienia spinowych poziomów energii przy zerowym polu. Często pomijane parametry ZFSP czwartego rzędu na rzecz parametrów ZFSP drugiego rzędu, są istotne i należy je uwzględnić. W tym celu wyprowadzono równania, oparte na założeniach dotyczących ZFSP czwartego rzędu. Rozważano sześć różnych opcji, uzyskując wzory algebraiczne, które zastosowano do soli Tuttona z Fe^{2+} i Cr^{2+} a także do $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. (w ostatnim przypadku z wykorzystaniem danych ekstrapolowanych z wcześniejszych wyników). Wszystkie zestawy ZFSP wymagały standaryzacji.

W publikacji 4 stwierdzono, że wybór jednej z sześciu opcji ma znaczący wpływ na otrzymywane ZFSP. Dla niektórych opcji uzyskano rozwiązania zespolone, które należy odrzucić jako niemające fizycznej interpretacji.

Wzory z publikacji 4 i procedurę standaryzacji zastosowano do jonów Fe^{2+} na powierzchni CuN/Cu (100) w publikacji 3. Analiza tych wstępnych wyników doprowadziła do podobnych wniosków, jak w przypadku soli Tuttona i forstertytu. Zarys tych wyników został przedstawiony w publikacji 3, natomiast pełne wyniki będą publikowane w osobnym artykule.

Aby wybrać najbardziej odpowiednią opcję spośród rozważanych w publikacjach 3 i 4, przeprowadzono dodatkową analizę, wykorzystując dane dla sześciowodzianu siarczanu amonu żelazawego. Dla tego związku w literaturze podano pełny zestaw ZFSP. Zbadano wpływ zaniedbania jednego lub więcej parametrów ZFSP czwartego rzędu na wartości poziomów energii i pól krytycznych. Ogólna istotność ZFSP czwartego rzędu została potwierdzona, przy czym parametr B_4^0 określono jako najważniejszy, a B_4^4 jako najmniej istotny.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

Opracowanie trzech metod do wyznaczania parametrów ZFS dla jonów o spinie $S=2$:

(a) metoda konwersji ortorombowych ZFSP dla spinu $S' = 1$ na ZFSP dla spinu $S = 2$ oparta na algebraicznych rozwiązaniach z wyprowadzonych równań;

(b) dwa sposoby oceny ważności czwartej rangi na podstawie uwzględnienia przesunięć w poziomach energii i krytycznych polach;

(c) procedura obliczania ZFSP z energii ZFS na podstawie rozwiązań algebraicznych z wyprowadzonych równań.

Zastosowanie opracowanych metod do szerokiego zakresu danych eksperymentalnych (uzyskanych z EMR oraz z INS i IETS), a także danych teoretycznych (uzyskanych z metod DFT i ab initio). Umożliwia to porównanie zbiorów danych pochodzących z różnych źródeł.

Zastosowania opracowanych metod do obliczeń parametrów ZFS:

1. Zastosowania metody (a) dla danych ZFSP pierwotnie zinterpretowanych przy założeniu fikcyjnego spinu $S' = 1$ umożliwiło uzyskanie parametrów ZFSP odpowiednich dla spinu $S = 2$. W wyniku analizy porównawczej przekształconych parametrów wykazano następujące aspekty: (i) ZFSP uzyskane tą metodą mogą się znacznie różnić w zależności od przyjętego schematu poziomu energii, (ii) konieczna jest standaryzacja ZFSP uzyskanych tą metodą, oraz (iii) schematy $S2b'$ lub $S2b$ (z publikacji nr 2) dostarczają ZFSP, które najlepiej pasują do danych eksperymentalnych ZFSP dla Fe^{2+} w innych kryształach.

2. Zastosowania metody (b) z wykorzystaniem znanego pełnego zestawu ZFSP dla Fe^{2+} w kryształach FASH do oceny znaczenia ZFSP 4-go stopnia w symetrii rombowej. W wyniku analizy wyników liczbowych dotyczących zmiany poziomów energii i przesunięć pól krytycznych wykazano następujące aspekty: (i) znaczący wpływ parametrów 4 rzędu ZFSP w porównaniu z ZFSP drugiego rzędu, (ii) wybór wariantu zastosowanego do zaniedbania ZFSP czwartego stopnia wpływa na wynik poziomy energii i pola krytyczne oraz (iii) spośród parametrów 4 rzędu ZFSP należy traktować jako najbardziej znaczący B_4^0 , a B_4^4 jako najmniej ważny, który można zaniedbać w FASH i pokrewnych związkach.

3. Zastosowanie metody (c) do wyznaczenia jak największej liczby ZFSP w oparciu o znajomość eksperymentalnych lub teoretycznych wartości energii ZFS dla układów o spinie $S = 2$. Procedurę obliczania ZFSP z energii ZFS zastosowano do układów zawierających Fe^{2+} i Cr^{2+} : forsteryt - Mg_2SiO_4 domieszkowany jonami Fe^{2+} , FASH - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, sześciowodzianu siarczanu amonu żelazowego - $(\text{ND}_4)_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ i do deuterowanego dwurubidowego siarczanu chromu sześciowodnego - $\text{Rb}_2\text{Cr}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$. Uzyskano również wstępne wyniki zastosowania tej samej metody do adatomów Fe osadzonych w powierzchniowej sieci molekularnej CuN.

W wyniku analizy ogólnych wyników wykazano następujące aspekty: (i) wybór opcji używanej do określania ZFSP czwartego stopnia wpływa znacząco na wynik, (ii) rozwiązania urojone można uzyskać dla niektórych opcji i należy je odrzucić jako nie mające fizycznego znaczenia oraz (iii) zastosowana procedura może być użyteczna dla innych systemów o spinie $S = 2$, pod warunkiem, że dostępne są eksperymentalne lub teoretyczne wartości energii ZFS. Podsumowując, Doktorant opracował nowe metody obliczeniowe umożliwiające konwersję, wyznaczenie i ocenę ważności ZFSP drugiego i czwartego rzędu dla jonów o spinie $S = 2$. Zastosowania powyższych technik, gdy jest to możliwe, mogą pozwolić na dokładniejszy opis właściwości spektroskopowych i magnetycznych kompleksów zawierających jony o spinie $S = 2$ oraz inne jony o konfiguracji $3d^4$ (V^+ , Mn^{3+} , Fe^{4+}) oraz $3d^6$ (Mn^+ , Co^{3+} , Ni^{4+}).

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:

- pozostawianie w streszczeniu w języku polskim jednoliterowych wyrazów (tzw. sierot) na końcu wiersza (i, i, w, w, w, z, w, w, a, i).
- tekst pracy pisano z wyrównaniem do lewej zamiast zastosować wyjustowanie,
- na str.39 podano wartość czynnika skalującego $f_k = 1/120$ dla $k = 6$ zamiast $f_k = 1/1260$,
- rys. nr 1 brak informacji w tekście i podpisie o kierunkach pola magnetycznego dla których wykonano diagramy poziomów energetycznych.

Wobec powyższego wszystkie kryteria niezbędne do przedstawienia rozprawy doktorskiej zostały spełnione pod względem formalnym.

Należy wspomnieć, że Doktorant w dorobku naukowym posiada także trzy wystąpienia konferencyjne (*oral presentation*), trzy prezentacje posterowe, udział w dwóch grantach oraz publikację w przygotowaniu do druku, która już się ukazała w bardzo dobrym czasopiśmie:

M. Kozanecki, C. Rudowicz, "Importance of the fourth-rank zero field splitting parameters relative to the second-rank ones for Fe^{2+} ($S = 2$) adatoms on CuN/Cu(100) surface evidenced

by their determination based on the DFT calculated spin energy levels”, , Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 19837-19844 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0CP02986F>

W wykazie cytowanej literatury znajdujemy 107 pozycji nie wliczając w to cytowanej literatury w 4 publikacjach. Literatura jest dobrze dobrana i cytowana, ponadto wyniki prezentowanych przez Doktoranta badań są szczegółowo analizowane i szeroko dyskutowane na tle bieżącej literatury, stąd wartość przedstawionych badań w powyższym cyklu publikacji w mojej ocenie jest wysoka.

Wnioski końcowe

W mojej ocenie rozprawa mgr Michała Kozaneckiego spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie przedstawionej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Michała Kozaneckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zawansowaną tematykę pracy oraz ze względu na wysoką wartość naukową wyników badań wnoszę o wyróżnienie pracy.

Wenecja Stępcinik