

Prof. dr hab. Andrzej Szewczyk  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej Dawida M. Nałęcza, zatytułowanej: „Magnetyczne przejścia fazowe i właściwości magnetyczne związków o strukturze perowskitu”, przedstawionej Radzie Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Technicznego Uniwersytetu Pedagogicznego im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie**

W przedstawionej rozprawie, która ma zdecydowanie teoretyczny charakter, Autor analizuje strukturę energetyczną jonów z grupy  $3d$ :  $Mn^{4+}$  oraz  $Co^{2+}$ , a także jonu  $Eu^{2+}$  z grupy lantanowców ( $4f$ ), w sytuacji gdy jony te są jednym ze składników kryształów tzw. materiałów tlenkowych. Autor rozważa, jak struktura energetyczna wymienionych jonów wpływa na zależności właściwości magnetycznych oraz ciepła właściwego od temperatury. W swojej pracy pan Nałęcz stosuje formalizm matematyczny nazwany w pierwszych latach XXI w. przez promotora rozprawy, prof. Radwańskiego: „Quantum Atomistic Solid-State Theory”, w skrócie QUASST. Ja akurat nie jestem entuzjastą tego określenia i uważam je za zbyt pompatyczne, ale jest to kwestia gustu, a „De gustibus non est disputandum”. Dużo ważniejsze jest uściślenie podstaw i zakresu stosowalności tego podejścia. Otóż podstawą QUASST jest założenie, że po umieszczeniu danego jonu w sieci krystalicznej, elektrony rezydujące na niezapełnionej powłoce, odpowiedzialnej za właściwości magnetyczne jonu, **pozostają zlokalizowane** na tej powłoce. Przy czym należy uwzględnić istnienie kulombowskiego oddziaływania pomiędzy elektronami, a więc nie przyjmować, że każdy elektron znajduje się w pewnym uśrednionym potencjale i jego stan charakteryzują jego „indywidualne” liczby kwantowe (orbitalny moment pędu  $l$ , rzut momentu pędu na oś kwantyzacji  $l_z$  i  $i$  i rzut spinu na oś kwantyzacji  $s_z$ ), a opisywać stan grupy elektronów znajdujących się na rozważanej powłoce, wieloelektronową funkcją falową i charakteryzować ten stan, podając wartość wypadkowego orbitalnego momentu pędu elektronów  $L$ , wartość rzutu tego momentu na oś kwantyzacji  $L_z$ , wartość wypadkowego spinu  $S$  oraz rzutu spinu na oś kwantyzacji  $S_z$ . Koncepcja ta została sformułowana już w pierwszej połowie XX w. przez Russela i Saundersa. Drugim filarem podejścia QUASST jest spostrzeżenie, że w obliczeniach energii „powłoki magnetycznej” należy uwzględnić oddziaływanie spin-orbita ( $s$ - $o$ ), a trzecim - założenie, że wpływ otoczenia, a więc innych jonów kryształu otaczających rozpatrywany jon, na stan analizowanej powłoki magnetycznej można opisać w przybliżeniu pola krystalicznego. Przybliżenie to zostało opracowane w pierwszej połowie XX w. (Bethe, Van Vleck) i bazuje na metodzie operatorów równoważnych Stevensa, wykorzystującej twierdzenie Wignera-Eckarta. Istotne jest to, że w przypadku gdy oddziaływanie  $s$ - $o$  jest silniejsze niż oddziaływanie z polem krystalicznym, właściwości magnetyczne jonu determinuje zazwyczaj ten z multipletów, tj. stanów o dobrze określonej wartości całkowitego momentu pędu  $J$ , który ma najniższą energię, i wtedy operatory Stevensa wyraża się poprzez składowe operatora całkowitego momentu pędu  $\mathbf{J}$  (jest to sytuacja występująca zwykle w przypadku jonów lantanowców). Jeżeli sprzężenie  $s$ - $o$  jest słabsze niż oddziaływanie z polem krystalicznym, operatory Stevensa wyraża się poprzez składowe operatora orbitalnego momentu pędu  $\mathbf{L}$  i często konieczne jest analizowanie właściwości całego termu o dużym stopniu degeneracji  $(2S+1)(2L+1)$ . Jest to przypadek trudniejszy rachunkowo, występujący m.in. dla jonów z grupy  $3d$ . Czwartym filarem podejścia QUASST jest założenie, że elektrostatyczne oddziaływanie wymiany (pojawiające się w wyniku tego, że wieloelektronowa funkcja falowa układu oddziałujących kulombowsko elektronów - również tych, które należą do różnych jonów - musi być funkcją antysymetryczną, żeby spełniony był zakaz Pauliego) da się opisać w przybliżeniu pola molekularnego Weissa. Warto podkreślić z naciskiem, że genialna koncepcja Weissa, zaproponowana w pierwszych latach XX w. polegała na przyjęciu, że energię rzeczywistego oddziaływania wymiennego



można obliczyć w przybliżeniu, wprowadzając pewne fikcyjne, efektywne pole magnetyczne, które sprzęga się z wypadkowym jonowym momentem magnetycznym, a równocześnie samo jest proporcjonalne do średniej wartości tego momentu. W ten sposób skomplikowany problem obliczenia parametrów fizycznych układu wielu sprzężonych ze sobą jonów można sprowadzić do rozwiązania znacznie prostszego zagadnienia, tj. do wyznaczenia parametrów układu wielu nieoddziałujących ze sobą jonów, tyle że umieszczonych w pewnym fikcyjnym polu magnetycznym, którego wartość zależy od momentu magnetycznego jonu, na który ono działa, a więc – do klasycznego problemu obliczeń samouzgodnionych.

Jak wiadomo, przedstawiony wyżej formalizm matematyczny stał się bardzo popularny wśród fizyków już od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Był szeroko stosowany w analizie właściwości optycznych jonów magnetycznych, w analizie wyników rezonansu paramagnetycznego, pozwalających na wyznaczenie rodzaju anizotropii magnetokrystalicznej poszczególnych jonów, a także w analizie temperaturowych zależności takich wielkości, jak podatność magnetyczna, namagnesowanie czy ciepło właściwe wielu magnetyków. Zagadnieniu wpływu pola krystalicznego na jony metali przejściowych poświęcono kilka obszernych opracowań książkowych, m.in. Abragam & Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*; Altszuler & Kozyriev, *Elektronnyj paramagnitnyj rezonans*; Low, *Paramagnetic resonance in solids*. Rozważany formalizm odegrał olbrzymią rolę w zbadaniu materiałów międzymetalicznych, w oparciu o które stworzono nową generację - powszechnie dziś stosowanych - magnesów trwałych na bazie materiałów  $\text{SmCo}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Warto wspomnieć o bardzo wartościowych publikacjach z tego okresu Promotora rozprawy, prof. Radwańskiego, a także grupy z Grenoble, którą kierował prof. R. Lemaire.

Szczególnie atrakcyjnym aspektem opisanego powyżej formalizmu jest to, że pozwala on wyznaczyć kwantowe stany jonów, a równocześnie liczby kwantowe charakteryzujące te stany niosą bardzo czytelną informację o właściwościach magnetycznych jonu i już samo spojrzenie na układ poziomów energetycznych i strukturę odpowiadających im stanów własnych pozwala – przy odrobinie wprawy – przewidzieć, jaka będzie anizotropia magnetyczna jonu i w jakich temperaturach mogą wystąpić anomalie pewnych wielkości fizycznych. Stąd u wielu fizyków zajmujących się magnetyzmem, również u mnie, występuje pewne „zauroczenie” tym formalizmem i podświadoma chęć, by można było go stosować do wszystkich materiałów magnetycznych. Olbrzymią rolę w propagowaniu tego formalizmu odegrał prof. Radwański, który z niezwykłą determinacją i aktywnością weryfikował – często z sukcesem - możliwość zastosowania tego podejścia do analizy materiałów, które na pierwszy rzut oka nie spełniają wymienionych powyżej założeń. Niestety przybliżenie QUASST załamuje się w niektórych przypadkach, m.in. gdy:

1. W badanym materiale elektrony z „powłoki magnetycznej” delokalizują się, tj. mogą „przeskakiwać” z jednego jonu magnetycznego na sąsiedni, co prowadzi do wystąpienia bardzo interesujących zjawisk, takich jak kolosalny magnetoopór, wymiana podwójna, przejście fazowe izolator-metal czy przejście do fazy nadprzewodzącej. Zjawiska te występują bardzo często w związkach tlenkowych zawierających jony z grupy  $3d$  i przyciągają uwagę bardzo wielu badaczy.
2. Interesują nas zjawiska związane ze wzbudzaniem fal spinowych w uporządkowanym magnetycznie materiale, gdyż wtedy przybliżenie pola molekularnego, pozwalające na opisanie układu jedynie w stabilnym stanie równowagi - nie sprawdza się. Warto wspomnieć, że jest to ostatnio bardzo intensywnie badane zagadnienie, gdyż rozważa się wykorzystanie magnonów do przenoszenia informacji i mówi się nawet o nowej gałęzi fizyki ciała stałego – magnonice.

W dalszej części recenzji rozważę trzy warstwy przedstawionej rozprawy, tj.:

- warstwę merytoryczną - najważniejszą,
- warstwę, którą określam skrótkowo jako "propagandową", tj. warstwę, w której Autor podkreśla zalety zastosowanej metody obliczeniowej,
- warstwę redakcyjną rozprawy.



Przechodząc do omówienia **"warstwy merytorycznej"** należy stwierdzić, że pan Nałęcz, biorąc pod uwagę przedstawione powyżej zalety i wady wybranego podejścia teoretycznego, dokonał bardzo trafnego i interesującego wyboru obiektów badań. Struktura perowskitu jest jedną z najistotniejszych struktur materiałów tlenkowych. W strukturze tej lub w strukturach bardzo zbliżonych, powstających w wyniku jej nieznacznej deformacji, krystalizują liczne materiały wykazujące intrygujące właściwości magnetyczne (np. manganity wykazujące kolosalny magnetoopór czy kobaltyty o strukturze warstwowej), a także liczne ferroelektryki, multiferroiki i wysokotemperaturowe nadprzewodniki. Wiele z tych materiałów zaliczanych jest do tzw. związków o silnie skorelowanych elektronach. Materiały te budzą już od wielu lat olbrzymie zainteresowanie nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale także ze względów aplikacyjnych. Stąd podjęcie analizy właściwości jonów  $Mn^{4+}$  w  $SrMnO_3$  było bardzo aktualnym problemem. Interesującym problemem było też zbadanie, jak właściwości te zmieniają się, gdy związek  $SrMnO_3$  krystalizuje nie w strukturze perowskitu, a w dwóch strukturach heksagonalnych. Podstawową jednostką strukturalną w perowskitach jest kompleks  $T-O_6$ , tj. jon metalu przejściowego  $T$  otoczony sześcioma jonami tlenu, tworzącymi ośmiościan (oktaedr). Bardzo wartościowym pomysłem było więc też porównanie właściwości jonu o "dopełniającej" konfiguracji elektronowej do  $Mn^{4+}$ , tj. jonu  $Co^{2+}$  (który ma na powłoce  $3d$  7 elektronów, czyli 3 dziury, a nie 3 elektrony, tak jak  $Mn^{4+}$ ) w sytuacji gdy jest on umieszczony w otoczeniu o takiej samej symetrii. Zgodnie z regułami Hunda oba takie jony mają taki sam term podstawowy, a ze względu na przeciwne znaki współczynników pola krystalicznego mają one zazwyczaj odwróconą kolejność poziomów energetycznych. W tej sytuacji wybranie do badań związku  $K_2CoF_4$ , w którym jon  $Co^{2+}$  znajduje się w otoczeniu oktaedrycznym, tworzonym przez 6 jonów  $F^{1-}$ , wytwarzających słabsze pole krystaliczne niż jony  $O^{2-}$ , było interesującym zadaniem badawczym. Interesujące było też zestawienie właściwości magnetycznych  $SrMnO_3$  i perowskitu  $EuTiO_3$ , w którym jon  $Ti^{4+}$  jest niemagnetyczny, a źródłem właściwości magnetycznych jest jon lantanowca  $Eu^{2+}$  zajmujący w strukturze perowskitu inną pozycję krystalograficzną niż jony  $Ti$  i  $Mn$ . Bardzo korzystne było też to, że Autor, wybierając materiały do analizy, upewnił się - korzystając z danych literaturowych - że wszystkie one wykazują właściwości izolujące, co w przypadku związków, w których za magnetyzm odpowiadają jony metali  $3d$ , pozwala oczekiwać, że formalizm QUASST będzie właściwy do ich opisu. Autor zawarł też w swojej pracy jeszcze jedną, bardzo interesującą koncepcję badawczą i trochę szkoda, że nie doprowadził jej do końca, tylko zatrzymał się "w pół drogi". Chodzi mi o to, że dążąc do wykazania, że formalizm QUASST jest najlepszy do opisu wybranych związków, Autor przeprowadził obliczenia struktury pasmowej metodą DFT, wykorzystując pakiet SIESTA, ciesząc się pozytywną opinią wśród osób zajmujących się obliczeniami pasmowymi. Otóż Autor przeprowadził obliczenia gęstości stanów bez wprowadzenia tzw. poprawki  $U$ , uwzględniającej oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami, odtworzył dane literaturowe i poprzestał na stwierdzeniu, że obliczenia te wykazują istnienie dużej gęstości stanów na poziomie Fermiego, a więc dają wyniki niezgodne z eksperymentem, gdyż rozważane materiały wykazują właściwości izolujące. Być może, gdyby Autor wykonał bardziej zaawansowane obliczenia z uwzględnieniem poprawki  $U$ , to udałoby mu się uzyskać stan izolujący, a równocześnie wykazać, że jednoelektronowe funkcje falowe są "skoncentrowane" wokół położenia jonów magnetycznych, co byłoby silnym argumentem za korzystaniem z formalizmu QUASST. Przy czym jest to jedynie moja sugestia, a nie zarzut odnośnie rozprawy, gdyż być może wykonanie takich obliczeń byłoby samo w sobie bardzo trudnym zadaniem badawczym.

W przedłożonej rozprawie Autor, opierając się na danych literaturowych, przedstawił ogólne właściwości strukturalne, magnetyczne i cieplne wybranych materiałów. Autor wyodrębnił magnetyczny wkład do ciepła właściwego  $C-SrMnO_3$  oraz  $EuTiO_3$ , następnie dopasował stałą pola molekularnego i parametry pola krystalicznego (dla  $C-SrMnO_3$ ) do znanych z literatury danych doświadczalnych dotyczących ciepła właściwego i uzyskał w ten sposób zadowalającą zgodność krzywych teoretycznych z zależnościami eksperymentalnymi. Wykorzystując wyznaczone parametry, Autor wyznaczył też dla  $C-SrMnO_3$  i  $4H-SrMnO_3$  temperaturowe zależności średnich momentów magnetycznych poszczególnych podsieci w fazie antyferromagnetycznej i ustalił, że zależności względnej wartości momentu



magnetycznego, tj.  $m(T)/m(T=0)$ , pozostają w bardzo dobrej zgodności z literaturowymi danymi doświadczalnymi. Autor opublikował uzyskane rezultaty w pięciu publikacjach zamieszczonych w międzynarodowych czasopismach znajdujących się na liście A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. W trzech z tych prac pan Nałęcz jest pierwszym autorem, a w dwóch - drugim. Warto podkreślić, że jeśli chodzi o całkowity dotychczasowy dorobek naukowy, to pan Nałęcz jest współautorem 19 publikacji w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, które - zgodnie z danymi bazy Web od Science Core Collection - były cytowane 30 razy (w tym 14 razy bez autocytowań), a współczynnik Hirscha cytowań prac Kandydata wynosi 3. Tak więc jeżeli chodzi o warstwę merytoryczną, przedłożona rozprawa spełnia wymagania sformułowane w art. 13. ust. 1. „Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, gdyż stanowi "oryginalne rozwiązanie problemu naukowego", a Autor wykazał ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie fizyki. Spełniony jest także - i to z dużym nadmiarem - warunek wymieniony w art. 11. ust. 2. ww. ustawy, by Kandydat posiadał przynajmniej jedną publikację w recenzowanym czasopiśmie naukowym, zamieszczonym na wspomnianej wyżej liście MNiSW. W swojej rozprawie Autor nie ustrzegł się jednak pewnych, omówionych poniżej, pomyłek i nieścisłości:

1. Wiadomo, że realistyczne oszacowanie wkładu fononowego, inaczej - sieciowego, do ciepła właściwego jest bardzo trudnym zadaniem. Autor zdecydował się na założenie, że w przypadku badanych materiałów można zastosować model Debye'a i potraktować temperaturę Debye'a jako parametr dopasowywany do danych doświadczalnych. Wiadomo, że jest to dość grube przybliżenie, jednak w przypadku związku  $\text{SrMnO}_3$ , który wykazuje przejście magnetyczne w temperaturze  $T_N \approx 235$  K, a w literaturze dostępne są rezultaty pomiarów ciepła właściwego tylko do 300 K, trudno oczekiwać, by bazując na punktach eksperymentalnych z wąskiego zakresu temperatur od 280 K (w której to temperaturze zanika wpływ krótkozasięgowych fluktuacji magnetycznych) do 300 K, można było zaproponować jakiś inny, dokładniejszy sposób opisu ciepła sieciowego. Tak więc w przypadku  $\text{SrMnO}_3$  zastosowanie modelu Debye'a jest w pełni uzasadnione. Jednak w przypadku  $\text{K}_2\text{CoF}_4$ , w którym magnetyczna przemiana fazowa występuje w temperaturze ok. 100 K, a znane z literatury pomiary ciepła właściwego wykonane były do 200 K, budzi to pewne wątpliwości. Autor wykazał, że gdy związek znajduje się w fazie paramagnetycznej, to zależność jego ciepła właściwego od temperatury bardzo dobrze opisuje funkcja Debye'a z  $\theta_D=400$ K. Potem przeprowadził obliczenia, które wykazały, że "magnetyczny" wkład do ciepła właściwego nie wiąże się tylko ze wzbudzeniami jonów Co do najniżej położonych poziomów rozszczepionych przez pole molekularne, ale także ze wzbudzeniami jonów Co do wyżej położonych stanów tworzących się w polu krystalicznym, a więc że zawiera także nieznikający w temperaturze Néela wkład Schottky'ego (na marginesie - Autor napisał błędnie nazwisko tego fizyka przez jedno "t"). Autor nie przejął się tym faktem i wykreślił czerwoną linią sumę wyznaczonej wcześniej funkcji Debye'a i wyznaczonego wkładu "magnetycznego", uzyskując zależność leżącą w fazie paramagnetycznej powyżej punktów doświadczalnych. Uważam, że Autor mógł pokusić się w tym przypadku o lepsze opisanie zależności doświadczalnej, stosując procedurę samouzgodnienia. Na przykład mógł uwzględnić fakt, że model Debye'a, zakładający liniową zależność dyspersyjną fononów, opisuje poprawnie tylko wkład modów akustycznych, a wkład modów optycznych (a przynajmniej ich części) można opisać w modelu Einsteina. W rezultacie mógł wymodelować mniejsze ciepło sieciowe i uzyskać zgodność sumy ciepła sieciowego i wkładu Schottky'ego z danymi doświadczalnymi. Autor myli się, pisząc na str. 41, że stosowanie grubego przybliżenia, jakim jest jednoparametrowy model Debye'a, jest "ogólnie przyjętym paradygmatem". W rzeczywistości w celu poprawnego opisanie ciepła fononowego bardzo często łączy się modele Debye'a i Einsteina, a także wprowadza się poprawki związane z rozszerzalnością sieci, której żaden z tych modeli nie uwzględnia.
2. Nie mam zastrzeżeń do analizy związku  $\text{EuTiO}_3$  w zerowym polu magnetycznym, ale niezbyt podoba mi się sposób, w jaki Autor analizuje temperaturową zależność ciepła właściwego tego materiału w polu magnetycznym. Już sama forma hamiltonianu (4.11) budzi pewne zastrzeżenia. Otóż Autor nic



nie mówi o tym, że przyłożenie pola zewnętrznego łamie symetrię pomiędzy jonami należącymi do różnych podsieci antyferromagnetyka. W przypadku antyferromagnetyka jedna z podsieci, a więc połowa jonów magnetycznych, istotnie zachowuje się tak, jakby została umieszczona w polu  $B_{ext}$ , a więc tak, jak przewiduje hamiltonian (4.11), ale druga połowa zachowuje się tak, jakby została umieszczona w polu  $-B_{ext}$ . Autor podjął bardzo rozsądną decyzję, by analizować zależności zmierzone w pracy [Midya-16] w polach 5 i 7 T, a więc w polach silnych, w których - zgodnie z diagramem fazowym zamieszczonym w [Midya-16] - pole zewnętrzne dominuje nad antyferromagnetycznymi oddziaływaniami wymiany i wymusza równoległe ustawienie momentów magnetycznych  $\text{Eu}^{2+}$ . Zgadza się więc z Autorem, że efektywne pole wewnątrz materiału jest w tej fazie "wymuszonego ferromagnetyzmu" mniejsze niż pole przyłożone, bo jeżeli zachowany zostaje antyferromagnetyczny charakter wymiany, to dla każdego z jonów pole molekularne jest skierowane przeciwnie niż pole przyłożone. Tyle tylko, że Autor ani słowem nie wspomina w rozprawie, jaki fizyczny mechanizm może stać za tym, że po to, by opisać zależność zmierzoną w polu 5 T trzeba przyjąć w obliczeniach, że przyłożono pole 4 T, a żeby opisać zależność zmierzoną w polu 7 T, trzeba przyjąć w obliczeniach pole 6 T. Dalej, zupełnie niezrozumiałe jest, dlaczego pole molekularne ma się dodawać (!!!) do tego zmniejszonego pola przyłożonego. Jeżeli sięgniemy do publikacji Autora zamieszczonej w Materials Chemistry and Physics **186**, 426 (2017), to stwierdzimy, że Autor istotnie wiąże zmniejszenie pola przyłożonego z antyferromagnetycznymi oddziaływaniami wymiany, jednak sama procedura przeprowadzonych obliczeń i powód dodawania pola molekularnego do pola przyłożonego pozostają nieznane. Sądzę, że Autor wyjaśni te kwestie w trakcie obrony pracy.

3. Prezentując obliczenia dotyczące związku  $4\text{H-SrMnO}_3$  w rozdziale 4.2, Autor twierdzi, że na rysunku 4.11 przedstawiona jest "Obliczona w niniejszej rozprawie temperaturowa zależność energii swobodnej  $F$ ". Przedstawiona funkcja ma postać krzywej rosnącej i wypukłej - od temperatury zerowej do temperatury Néela, w  $T_N$  ma punkt nieróżniczkowalności, a dla wyższych temperatur jest krzywą malejącą. Trudno jest mi stwierdzić jednoznacznie, co przedstawia ta krzywa (być może jest to tylko część energii swobodnej, która nie zawiera składnika  $(1/2)n_{dd}\langle m \rangle^2$ ), w każdym razie na pewno nie jest to energia swobodna  $F$ . Wynika to stąd, że w fazie niskotemperaturowej pierwsza i druga pochodna wykreślonej funkcji są dodatnie, a więc gdyby była to energia swobodna, to oznaczałoby to, że entropia układu  $S = -(\partial F / \partial T)$  ma wartość ujemną, co byłoby niefizycznym rezultatem, a poza tym w  $T_N$  następowałaby skokowa zmiana entropii, co oznaczałoby, że mamy do czynienia z przemianą pierwszego rodzaju, a nie jest tak dla  $4\text{H-SrMnO}_3$ . Poza tym magnetyczne ciepło właściwe dane wzorem  $c_m = -T(\partial^2 F / \partial T^2)$  miałyby ujemną wartość, co też byłoby niefizycznym rezultatem.
4. Obliczone temperaturowe zależności magnetycznego oraz całkowitego ciepła właściwego wykreślone na rys. 4.7 i 4.19 mają w  $T_N$  osobliwości przypominające deltę Diraca. Są to ewidentnie artefakty związane z procedurą numerycznego różniczkowania obliczonej energii swobodnej w pobliżu  $T_N$ . Dziwi mnie, że Autor zamieścił w swojej rozprawie rysunki, na których te sztuczne twory nie zostały usunięte, tym bardziej, że na rysunkach zamieszczonych w publikacjach Autora: w Ferroelectrics **483**, 86 (2015) i w Phase Transitions **86**, 131 (2013), tych niefizycznych efektów nie ma.
5. Na str. 30 Autor - zapewne przez pomyłkę, gdyż w innych miejscach rozprawy podana jest poprawna interpretacja - napisał: "Operatory Stevens'a  $O_n^m$  są odpowiednikami elektrycznego momentu multipolowego niezapełnionej powłoki". Otóż nie, mają one związek z rozwinięciem na harmoniki sferyczne pola elektrycznego wytwarzanego przez jony otaczające badany jon, ewentualnie modyfikowanego przez powłoki zewnętrzne w stosunku do powłoki niezapełnionej, ale ich postać nie ma nic wspólnego z rozkładem ładunku elektrycznego w tejże rozpatrywanej niezapełnionej powłoce. Wyjaśnia to np. Hutchings w pracy: Sol. State Phys. **16**, 227 (1964). Oczywiście właściwości powłoki niezapełnionej znajdują odzwierciedlenie w wartościach liczb kwantowych  $L$  lub  $J$ , a także w wartościach współczynników  $B_n^m$  pola krystalicznego.



6. We wzorze (3.5) podano niepoprawne wyrażenie na operator  $O_4^3$ . Jego poprawna postać, to:  

$$\hat{O}_4^3 = \frac{1}{4} \left[ L_z (L_+^3 + L_-^3) + (L_+^3 + L_-^3) L_z \right].$$
7. Na str. 31. Autor, zapewne przez pomyłkę, napisał, że model sprzężenia  $L$ - $S$ , nazywany też sprzężeniem Russella-Saundersa, jest właściwym sposobem opisu jonu, gdy oddziaływanie spin-orbita dominuje nad oddziaływaniem elektrostatycznym. Jest dokładnie odwrotnie. Jest to opis poprawny, gdy oddziaływanie spin-orbita jest słabsze niż oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy elektronami częściowo zapełnionej powłoki "magnetycznej".
8. Nie rozumiem, co Autor miał na myśli, pisząc na str. 30.: "Oddziaływanie spin-orbita uwzględnia się w postaci skalarnej".
9. Na str. 33., opisując wzór na ciepło **molowe** w modelu Debye'a, Autor pisze, że  $N$  oznacza "ilość atomów w **komórce elementarnej**". Powinno być: liczbę atomów w cząsteczce chemicznej.
10. Na str. 37 Autor pisze o konfiguracji  $^{18}\text{Ar}$ . Zgodnie z przyjętą konwencją górny wskaźnik po lewej stronie symbolu pierwiastka oznacza jego izotop, a liczbę atomową należy podawać w dolnym wskaźniku. Powinno więc być:  $_{18}\text{Ar}$ .
11. Na str. 38 Autor pisze: "Związane jest to z **istnieniem wewnętrznego pola magnetycznego**  $B_{int}$  (nazywanego często polem molekularnym)". Jest to stwierdzenie nieprecyzyjne i, ściśle rzecz biorąc, niepoprawne, bo - jak wyjaśniłem w początkowej części recenzji - pole molekularne nie jest rzeczywistym polem magnetycznym. W szczególności nie spełnia ono równań Maxwella i wynikającego z nich warunku ciągłości normalnej składowej indukcji magnetycznej na powierzchni magnetyka. Jest ono tworem sztucznym, pozwalającym na ilościowe opisanie elektrostatycznych oddziaływań wymiany i uproszczenie analizy układu oddziałujących jonów, poprzez zredukowanie go do układu jonów swobodnych umieszczonych w pewnym efektywnym polu magnetycznym.
12. W kilku miejscach (m.in. na str. 35, 40, 49 i 63) Autor pisze, że "wkład magnetyczny do ciepła właściwego całego kryształu związany jest z wewnętrznymi stopniami swobody jonu magnetycznego". Nie jest to stwierdzenie poprawne, bo w opisie uwzględnia się pole molekularne, które odzwierciedla fakt, że mamy do czynienia z układem sprzężonych jonów, a nie z jonami swobodnymi. Tak więc wkład magnetyczny nie jest związany z wewnętrznymi stopniami swobody poszczególnych jonów, a z kolektywnymi wzbudzeniami całego układu sprzężonych jonów.
13. Wzór (2.2) na podatność magnetyczną zgodną z prawem Curie-Weissa ma dziwną postać. Kanoniczna, książkowa postać wzoru na podatność Curie-Weissa, to:  $\chi = n\mu_0(\mu_{eff})^2/[3k_B(T-\theta_{CW})]$ , gdzie  $n$  oznacza liczbę jonów w jednostce objętości, a  $\mu_0$  przenikalność próżni. Podatność musi być wyrażona w takich jednostkach, żeby po pomnożeniu jej przez natężenie pola otrzymać wartość momentu magnetycznego. Tymczasem wzór (2.2) zawiera jakąś tajemniczą liczbę 8 w mianowniku i wyrażony jest w jednostkach kwadratu momentu magnetycznego przez kelwin. Rozumiem, że Autor przepisał go z pracy [Bel-11], tyle że w tamtej pracy mógł on wyrażać np. podatność molową w układzie CGS, a przytoczenie go bez komentarza i podania informacji, co i w jakim układzie jednostek opisuje, sprawia, że czytelnik nie wie jak z niego skorzystać.
14. Na str. 8 Autor nazywa związek  $\text{SrCO}_3$  szczawianem, tymczasem jest to węglan.
15. W tabeli 2.4 podano błędnie współrzędne drugiego jonu  $\text{Sr}2$ . Powinny one mieć wartości: 2/3, 1/3 i 3/4, a nie 1/3, 2/3 i 1/4 (nie mogą one być identyczne ze współrzędnymi pierwszego jonu 2c).
16. Na str. 39 jest  $\lambda = E(J=9/2)/10.5$ , a powinno być:  $\lambda = [E(J=9/2) - E(J=3/2)]/10.5$ .
17. Na str. 53. Autor podaje, że "obliczona wartość momentu magnetycznego jonu kobaltu równa  $3.25 \mu_B$  przekracza  $3.0 \mu_B$ " i dalej stwierdza zdecydowanie: "Jak widać wkład orbitalny stanowi ok. 30% wkładu do całkowitego momentu magnetycznego". Nie rozumiem skąd Autor czerpie pewność, że



wyniki jego obliczeń są zgodne z rzeczywistą wartością momentu. Brak jest odniesienia do danych doświadczalnych. Poza tym na tej samej stronie Autor odwołuje się do rys 4.16c, a chodzi o rys. 4.17.

18. Na str. 56 Autor pisze, że wartość temperatury Néela  $T_N=5.5$  K można uzyskać również ze wzoru  $T_N=g^2S(S+1)n_{RR}/(3k_B)$ , który podaje Kittel w swoim podręczniku. Tyle że, jeśli podstawimy do tego wzoru  $n_{RR}$  wyrażone przez Autora w  $T/\mu_B$  i  $k_B$  w J/K, to po prawej stronie równania uzyskamy nie kelwiny, a K/(Am<sup>2</sup>). Tak więc w tym wzorze na pewno brakuje jakiegoś czynnika i Autor nie mógł uzyskać z niego wartości 5.5 K. Sądzę, że prawa strona powinna być pomnożona przez  $\mu_B$ .

Przechodząc do analizy "**warstwy propagandowej**" rozprawy muszę stwierdzić, że pan Nałęcz uległ wspomnianemu przeze mnie na wstępie, bardzo silnemu "zauroczeniu" formalizmem QUASST. W wielu miejscach pracy stara się podkreślić zalety tego podejścia, przy czym często używa w tym celu argumentów ogólnikowych i nieprecyzyjnych, a równocześnie próbuje deprecjonować inne metody, zwłaszcza metody obliczeń pasmowych, i tu z kolei często stosuje argumenty nie fair. Bardzo dobrze ilustruje to następujący fragment, zamieszczony na str. 28. Autor pisze (zachowuję oryginalną interpunkcję): "QUASST można rozumieć jako koncepcję badawczą, że analizę właściwości KAŻDEGO związku chemicznego zawierającego atomy metalu przejściowego należy zaczynać, od dokładnej analizy konwencjonalnych oddziaływań w kryształach jak oddziaływanie pola krystalicznego i oddziaływanie spin-orbita, które tworzą atomowo-podobną, dyskretną strukturę elektronową, przed rozpatrywaniem nowych MAŁO FIZYCZNYCH ODDZIAŁYWAŃ i mechanizmów". Otóż zupełnie nie wiadomo, dlaczego należałoby uznać oddziaływania z polem krystalicznym i sprzężenie s-o za oddziaływania bardziej "konwencjonalne" niż inne. Dalej, nie jest prawdą, że to one tworzą "atomowo-podobną" strukturę elektronową, gdyż decydującą rolę w tworzeniu się atomowych poziomów energetycznych odgrywa kulombowskie przyciąganie pomiędzy elektronami i jądrem atomowym i to ono sprawia, że energia elektronu na powłoce ma wartość rzędu kilku eV. W przypadkach gdy można stosować formalizm QUASST, pole krystaliczne i sprzężenie s-o tylko modyfikują energie poziomów i ich funkcje falowe. Poza tym, jak wiadomo, fizyka jest właściwie sztuką stosowania przybliżeń, gdyż rzeczywistość jest zbyt skomplikowana, żeby można ją było opisać jednym prostym formalizmem, i stąd zwykle rozważa się te oddziaływania, które są najistotniejsze dla jakiegoś interesującego, właśnie analizowanego zjawiska. W ostatnich latach zdecydowaną większość badaczy, zajmujących się fizyką ciała stałego, zafascynowały zjawiska, występujące w materiałach tlenkowych o strukturze zbliżonej do perowskitu, takie jak nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe czy kolosalny magnetoopór i łącząca się z nim, wywoływana poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego, przemiana fazowa metal-izolator. Zjawiska te są związane z delokalizacją elektronów z powłoki 3d, a więc nie dają się opisać w formalizmie QUASST. W tej sytuacji proponowana "uniwersalna recepta", by zaczynać analizę od zastosowania formalizmu QUASST, który analizuje pole krystaliczne w modelu ładunków punktowych i nie uwzględnia nawet przekrywania się orbitali elektronów rozważanego jonu z orbitalami jonów sąsiednich, nie ma zastosowania, a zaliczenie wspomnianych fascynujących zjawisk do grupy "nowych mało fizycznych oddziaływań i mechanizmów" jest argumentem nie fair. W wielu miejscach rozprawy Autor podkreśla duży wpływ oddziaływań s-o na charakter najniższych stanów jonu. Oczywiście jest to prawda, tylko kontekst w jakim w rozprawie pojawiają się te stwierdzenia, może wywoływać u czytelnika wrażenie, że wcześniej nie zdawano sobie sprawy z tego faktu, a metody obliczeń pasmowych nie biorą pod uwagę tego sprzężenia w ogóle. To również jest argument nie fair. Istotnie, obecnie, w dobie komputerów osobistych, można dość łatwo uwzględnić w hamiltonianie człon opisujący oddziaływanie s-o i zdiagonalizować macierze o wymiarach 28x28 (lub większych). Niemniej jednak już w latach siedemdziesiątych ub. wieku zdawano sobie sprawę z istnienia sprzężenia s-o, a wiedząc, że właściwości materiału w temperaturach rzędu temperatury pokojowej determinuje grupa stanów jonu o najniższej energii, opracowano szereg efektywnych metod, np. rachunek zaburzeń Pryce'a, które pozwalały uwzględnić sprzężenie s-o dla grupy stanów o najniższej energii. W ten sposób stworzono np. metodę



hamiltonianu spinowego, w którym sprzężenie s-o przejawia się jako tensorowy charakter czynnika  $g$  oraz jako występowanie operatorów Stevensa wyrażonych poprzez operatory spinu (na marginesie: gdyby w tych podejściach nie uwzględniano sprzężenia s-o, to nie byłoby powodu, by energia zależała od kierunku spinu, a więc nie otrzymano by zjawiska anizotropii magnetycznej). Jeśli chodzi o rachunki pasmowe, to Autor ma niewątpliwie rację, że ich wadą jest to, że opisują stan podstawowy układu, a więc stan w zerowej temperaturze. Niemniej jednak również w tych rachunkach, o ile jest to istotne, można uwzględnić sprzężenie s-o, np. stosując tzw. metodę "w pełni relatywistycznego pseudopotencjału". Również w modelach opisujących zjawiska transportowe w układzie zdelokalizowanych elektronów sprzężenie s-o jest uwzględniane. W tym przypadku elektrony nie poruszają się po orbitach, a pod pojęciem sprzężenia s-o rozumie się występowanie efektu relatywistycznego, tj. sprzężenia pomiędzy ruchem elektronów w polu elektrycznym kryształu, a ich spinowym momentem magnetycznym. Warto wspomnieć, że zjawisko to gra olbrzymią rolę w wyjaśnieniu tzw. spinowego efektu Halla.

Przechodząc do "**warstwy redakcyjnej**" rozprawy muszę stwierdzić, że nie zachwycała mnie ona. Styl, jaki stosuje Autor, można by określić mianem "napuszonego". Bardzo często autor stosuje zwroty, które są dosłownym tłumaczeniem angielskich słów i konstrukcji gramatycznych, w wyniku czego powstają konstrukcje, które w języku polskim są udręczające lub niepoprawne i często trudne do zrozumienia. Na przykład Autor chcąc powiedzieć, że energia oddziaływań s-o jest w przypadku jonów  $3d$  mniejsza niż energia oddziaływania z polem krystalicznym, pisze (str. 31): "Energetyczny efekt oddziaływania spin-orbita w porównaniu do energetycznego efektu pola krystalicznego w odniesieniu do jonów  $3d$  jest relatywnie mały". W ogóle bardzo często polskie słowo "wpływ" Autor zastępuje słowem "efekt" i powstają wtedy zdania typu (str. 37): "Efekt pola krystalicznego na term podstawowy  $^4F$  został zilustrowany na rys. 4.5.". Oczywiście zdaję sobie sprawę, że często nowe terminy powstają w języku angielskim i trudno jest znaleźć ich właściwy polski odpowiednik, jednak maniera podawania dosłownych tłumaczeń wyrazów angielskich zamiast istniejących terminów polskich dosyć razi. Na przykład w algebrze liniowej od lat używane jest pojęcie liniowej kombinacji wektorów czy funkcji. Tymczasem Autor w kilku miejscach pisze o metodzie "Linearniej Kombinacji Orbitali Atomowych", a nie o metodzie Liniowej Kombinacji Orbitali Atomowych. Podobnie jest ze stosowaniem zwrotu "energia ekscytacji" zamiast "energia wzbudzenia". Również interpretowanie terminu "orbital momentum quenching" jako "zamrożenie" momentu orbitalnego jest niepoprawne, gdyż chodzi tu o efekt "wygaszania" momentu orbitalnego. Rozumiem, że angielski termin "symulacja" wszedł już do języka polskiego i wypiera słowo "modelowanie", jednak razi mnie używanie słowa "wysymulowanie" (str. 24) zamiast wymodelowanie. Podobnie słowo "dystorsja" jest słowem poprawnym, ale razi używanie określenia "zdystorsowany" (m.in. na str. 42) zamiast zdeformowany. Autor zamieścił też w rozprawie kilka fragmentów, które miały być chyba ozdobnikami tekstu, ale po dokładniejszej analizie okazuje się, że nie niosą one w sobie głębszej treści merytorycznej. Poniżej podaję dwa przykłady takich fragmentów:

1. Na str. 27 Autor pisze: "Dla jasności należy stwierdzić, że w ujęciu pola krystalicznego stany  $d$  lokują się głęboko poniżej  $E_F$ , jednak ładunkowo neutralne ekscytacje pola krystalicznego wyglądają tak jakby zachodziły na poziomie  $E_F$  [Rad-00]. Jest to efekt silnych korelacji elektronowych. Neutralne ładunkowo wzbudzenia w polu krystalicznym widoczne są w pomiarach ciepła właściwego w niskich temperaturach". Rodzi się więc pytanie, jeżeli pole krystaliczne jest polem elektrycznym wytwarzanym przez ładunki zlokalizowane na jonach otaczających badany jon, to czym mogą być "neutralne ładunkowo ekscytacje" tego pola. Poza tym, jeśli ma to być rezultat "silnych korelacji elektronowych", to nie jest jasne o korelacje pomiędzy którymi elektronami chodzi.
2. Na str. 58 Autor pisze: "Odwzorowanie temperaturowych zależności ciepła właściwego w polach magnetycznych 0, 5 oraz 7 T stanowi silny argument potwierdzający istnienie niskoenergetycznej struktury elektronowej, którą pokazano na rysunkach 4.21, 4.24. Stany energetyczne są fizyczną rzeczywistością, a na bazie przedstawionych wyników mogą być porównane z innymi modelami". Rodzi się pytanie, co Autor miał na myśli pisząc te słowa. W końcu od momentu opracowania



mechaniki kwantowej wiadomo, że obiekty mikroświata mają dyskretne poziomy energetyczne i było to potwierdzone w tysiącach publikacji z dziedziny spektroskopii optycznej i EPR.

Rozprawa sprawia na mnie wrażenie pisanej w pośpiechu i wydaje mi się, że Autor nie miał czasu, żeby ją uważnie przeczytać po napisaniu. Świadczy o tym np. to, że w kilku miejscach Autor zaczyna zdanie, mając pewną jego ideę, następnie nieco zmienia koncepcję, ale zapomina o skorygowaniu pierwszej części i w ten sposób powstają konstrukcje niepoprawne stylistycznie. Na przykład na str. 29 mamy zdanie: "Na szczególną uwagę zwraca wyjaśnienie niemagnetycznego stanu ...", a podpis rysunku 4.2 ma postać: "Zależność temperaturowa ciepła właściwego regularnego C-SrMnO<sub>3</sub>. Punkty doświadczalne pochodzą z pracy [Son-07]. Ukazująca zachowanie znacząco różniące się od przewidywań ...". Wszystkim nam zdarza się popełniać błędy ortograficzne. Nie ustrzegł się tego również Autor, który napisał błędnie słowo "cienka" (podpisy rys. 4.7 i 4.19), pisał słowo "wewnątrzatomowy" albo rozłącznie albo z łącznikiem, używał słowa "ilość" zamiast "liczba", a także niewłaściwie posługiwał się apostrofem dodając polskie końcówki fleksyjne do obcych nazwisk. Znak ten jest potrzebny tylko wtedy, gdy nazwisko kończy się na samogłoskę, która nie jest wymawiana, a więc należało pisać Stevensa, Wyckoffa, Watsona, Freemana.

Oczywiście mam świadomość, że Autor ubiega się o stopień doktora w dziedzinie fizyki, a nie filologii polskiej i stąd warstwa językowa rozprawy nie jest tak istotna jak merytoryczna. Niemniej jednak Autor jest związany z Uniwersytetem Pedagogicznym, a więc z renomowaną uczelnią, której misją jest kształcenie kadr dydaktycznych. Stąd moje uwagi krytyczne dotyczące strony językowej pracy traktuję nie tyle jako zarzuty wobec rozprawy, a raczej jako sugestie, by Autor w swojej przyszłej działalności naukowej i dydaktycznej, już jako doktor, zwracał większą uwagę na stronę językową. Jak wiadomo fizyka i tak jest nauką niezbyt lubianą, uważaną za dziedzinę trudną, a więc stosowanie przy jej nauczaniu dość hermetycznego żargonu, na pewno nie sprzyja jej popularyzacji.

Konkludując, uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska pana Dawida M. Nałęcza wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dziedzinie fizyki, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez kandydata. Jak uzasadniłem powyżej, rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Przedstawione w recenzji zastrzeżenia nie kwestionują rezultatów uzyskanych przez kandydata i mogą być wyjaśnione w trakcie obrony. Poza tym kandydat jest autorem 19 publikacji w czasopismach naukowych zamieszczonych na liście A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Tak więc uważam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 13. „Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, a także w obowiązującym „Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Technicznego Uniwersytetu Pedagogicznego im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pana Dawida M. Nałęcza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Szewczyk