

prof. UAM dr hab. Grzegorz Musiał
Instytut Fizyki
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer
zatytułowana "Stan podstawowy skończonych układów spinowych
opisywanych modelem Heisenberga w obecności oddziaływań konkurujących.
Model kwantowy oraz granica klasyczna"

Niniejszą recenzję przygotowałem na prośbę Rady Wydziału Fizyki UAM
z dnia 24.07.2009.

Mgr Katarzyna Jaśniewicz-Pacer swoją rozprawę doktorską w formie pracy pisemnej wykonała pod kierunkiem dr. hab. Wojciecha Florka, prof. UAM. Dotyczy ona aktualnego i interesującego zagadnienia naukowego wpływu oddziaływań konkurujących na właściwości stanu podstawowego kwantowego modelu Heisenberga magnesów jednomolekułowych o ogromnym potencjale aplikacyjnym.

Praca doktorska (licząca 70 stron) zawiera Wprowadzenie, cztery rozdziały, podsumowanie i wnioski końcowe oraz bibliografię obejmującą 83 pozycje. Główne wyniki pracy zostały przedstawione w postaci graficznej na 19 rysunkach.

Mgr K. Jaśniewicz-Pacer opublikowała do tej pory pięć prac współautorskich, dwie w naukowym czasopiśmie Acta Physica Polonica A, jedną w Central European Journal of Chemistry, jedną w EPJ Web of Conferences, jedną w Enformatika, natomiast szosta jest wysłana do Journal of Physics: Condensed Matter. Ponadto opracowała część wyników do publikacji w czasopiśmie naukowym Computational Methods in Science and Technology.

We wprowadzeniu do pracy doktorskiej autorka przedstawiła główny cel rozprawy, dobrze zdefiniowała oddziaływania konkurujące i frustrację, rozpatrywane modele oraz ciekawie i starannie przedyskutowała opublikowane w ostatnim czasie przedmiotowe opisy i wyniki literaturowe dotyczące występowania oddziaływań konkurujących i ich wpływu na zachowanie się stanu podstawowego, również wykazując ich braki lub wskazując na niepoprawne lub nieściśle ich wnioski, czy uszczegółowiając klasyfikację wprowadzoną w pracy Bakera. W odniesieniu do układów kwantowych na stronie 11 wykazała, że odwołanie się w pracy [27] wyłącznie do wartości spinu całkowitego S nie jest poprawne. Na stronie 12 uzasadniła, że modyfikując określenie frustracji typu II należy przede wszystkim pominąć ograniczenie całkowitej liczby spinowej do wartości mniejszych niż w stanie bez oddziaływań konkurujących. Wobec wskazanych przez doktorantkę wielu rozbieżności w aktualnej literaturze przedmiotu poprawnie wykorzystuje ona różne definicje przedmiotowych oddziaływań konkurujących, zarówno podejścia bazujące na koncepcji zaprezentowanej przez G. Toulouse'a przypisującej każdej parze spinów całki wymiany, jak również bazujące na energii ich oddziaływania, czy wychodząc z twierdzenia Lieb-Mattisa. Analizę układów kwantowych autorka uzupełnia ich badaniem w granicy klasycznej oraz odpowiednich układów w granicy modelu Isinga, co podnosi wiarygodność uzyskanych wyników.

W rozdziale drugim doprecyzowała cele rozprawy, przedstawiła zasadnicze metody badawcze i techniki obliczeniowe zastosowane w rozprawie wraz ich uzasadnieniem, jak również badane układy. Praktycznym celem rozprawy jest określenie podstawowych charakterystyk stanu podstawowego w zależności od wartości parametrów α oraz β w postaci względnych całek wymiany przy ustalonej wartości parametru ϵ określającego,

czy oddziaływanie jest ferro- czy antyferromagnetyczne, zatem wyznaczenie analogu diagramu fazowego, na którym zilustrowane są obszary frustracji różnych typów z jej brakiem włącznie. Przy tym na stronie 15 doktorantka zwraca uwagę, że szczególnie istotne są obszary dla układu spinów kwantowych, w których wystąpi frustracja degeneracyjna (pierwszy typ frustracji) zdefiniowana przez O. Kahna, gdyż rozpatrywane układy spinowe stanowią uproszczoną wersję ostatnio syntetyzowanych molekuł, co zasługuje na podkreślenie.

Autorka dobrze dobrała techniki obliczeniowe zastosowane w rozprawie i przekonująco uzasadniła ich wybór w odniesieniu do każdego z trzech układów rozpatrywanych w rozprawie. W przypadku modelu Isinga, w którym główną trudnością jest bardzo wysoki stopień degeneracji, autorka wykorzystwała dobrze dobrane narzędzie algorytmów kombinatorycznych, które pozwalają efektywnie wyznaczyć wszystkie konfiguracje w układzie. Układy klasyczne sprowadzała do przypadku unormowanych wektorów spinowych i efektywnie wykorzystwała metodę różnicowości Lagrange'a zaproponowaną przez H.-J. Schmidta i M. Lubana oraz minimalizację iteracyjną, a jej wyniki potwierdziły, że zwłaszcza ta pierwsza jest bardzo efektywnym narzędziem badania tych układów z wykorzystaniem symetrii. Natomiast układy kwantowe wymagają rozwiązania zagadnienia własnego, którego wymiar podlega tak zwanej eksplozji kombinatorycznej. Tutaj doktorantka dobrze wykorzystwała program *clique*, swoimi obliczeniami potwierdzając jego efektywność.

Rozdziały trzeci, czwarty i piąty prezentują wyniki uzyskane przez doktorantkę dla dwóch układów spinów w postaci centrowanych wielokątów o parzystej liczbie wierzchołków z alternującymi oddziaływaniami najbliższych sąsiadów oraz wielokątów foremnych o liczbie wierzchołków podzielnej przez cztery z naprzemiennymi sprzężeniami drugich sąsiadów, w odniesieniu do trzech modeli: Isinga, kwantowego oraz dla granicy klasycznej. Warto tu skonkretyzować, że te układy są uproszczonymi modelami rzeczywistych, niedawno zsyntetyzowanych i obecnie intensywnie badanych molekuł odpowiednio typu XY_{2n} , gdzie n jest liczbą naturalną, oraz $X_m Y_m$, z m będącym naturalną liczbą parzystą. W tych molekułach duże znaczenie mają oddziaływania konkurujące prowadzące do frustracji geometrycznej i z tą dobrą motywacją autorka skupiła się na zbadaniu wpływu tych oddziaływań na podstawowe właściwości stanu podstawowego. Uzupełniając wyniki wcześniej opublikowanych prac różnych grup badawczych, w rozprawie przeanalizowała układy, w których za wystąpienie oddziaływań konkurujących odpowiedzialne są dwa niezależne parametry α i β , co podkreśla dużą wagę wyników uzyskanych przez doktorantkę, chociaż mają one w dużym stopniu wstępny charakter.

Podstawowymi wynikami w tych trzech rozdziałach są dobrze przedstawione diagramy fazowe w płaszczyźnie obydwu tych parametrów. Wszystkie te trzy rozdziały kończą się dobrymi podsumowaniami uzyskanych wyników.

Ciekawym i oczekiwanym wynikiem było wykazanie, że we wszystkich trzech badanych układach istnieje zakres parametrów α i β , w którym podstawowe charakterystyki stanu podstawowego są takie same, jak w przypadku układu bez oddziaływań konkurujących pomimo ich obecności, co odpowiada trzeciemu typowi frustracji, który pojawia się na wszystkich diagramach i jest wyróżniony szarym kolorem.

W podsumowaniach częściowych w rozdziałach 3, 4 i 5 oraz końcowym na stronie 53 doktorantka konkluduje, że w przypadku centrowanych wielokątów foremnych o alternujących sprzężeniach najbliższych sąsiadów wyniki są standardowe i zgadzają się z oczekiwaniami, co w mojej ocenie jest dobrą weryfikacją poprawności obliczeń wykonanych przez doktorantkę. Zaobserwowała ona tutaj, że dla modelu Isinga występują krytyczne linie graniczne, wzdłuż których występuje bardzo wysoka degeneracja, zaś po przekroczeniu tych linii degeneracja stanu podstawowego wyraźnie się zmniejsza. Ponadto wartości krytyczne dla układów klasycznych są dwukrotnie mniejsze niż dla modelu Isinga. Dotyczy to także pierwszej wartości krytycznej układów kwantowych.

W kluczowym rozdziale 4 poświęconym analizie najbliższych realnym molekułom układów kwantowych autorka uzyskała wiele niespodziewanych wyników, które są ciekawe z teoretycznego punktu widzenia, ale również pozwalają na interpretację własności ostatnio syntetyzowanych molekuł.

Chociaż analiza układów Isinga oraz klasycznych w przypadku centrowanych wielokątów foremnych o alternujących sprzężeniach najbliższych sąsiadów wskazywała, że ze wzrostem sumy parametrów α i β układ będzie przechodził do całkowicie antyferromagnetycznej konfiguracji spinów w wierzchołkach wielokąta, czyli wystarcza wzrost wartości jednego z nich, aby stan podstawowy układu spinów kwantowych uległ tej zmianie, to wyniki dla układu kwantowego odbiegają od tego schematu. W wielu analizowanych tutaj przypadkach do takiej zmiany konieczny jest wzrost obydwu parametrów, czyli silniejsze sprzężenie antyferromagnetyczne wybranych par wymaga także wzmocnienia sprzężenia antyferromagnetycznego pozostałych par, aby wszystkie spiny obwodowe osiągnęły konfigurację całkowicie antyferromagnetyczną, i wtedy zależność krytycznej wartości parametru β od parametru α jest funkcją rosnącą, wbrew oczekiwaniom. Przypuszczenia w środkowym akapicie podsumowania na stronie 36 i w podsumowaniu końcowym, że jest to wynikiem sprzężenia ze spinem centralnym, które preferuje równoległą orientację spinów zewnętrznych, stanowią ciekawą perspektywę badawczą doktorantki i zespołu jej promotora.

W układzie klasycznym dla centrowanych wielokątów foremnych o alternujących sprzężeniach najbliższych sąsiadów powyżej wartości granicznej doktorantka zaobserwowała ciągłą zmianę kątów pomiędzy wektorami spinowymi. Chociaż układ dąży do całkowicie antyferromagnetycznej konfiguracji, to nie osiąga jej dla skończonych wartości parametrów α oraz β , co również jest interesujące. Odpowiednikiem zmian kątów w układzie klasycznym jest sukcesywna zmiana całkowitej liczby spinowej, co jest zgodne z ogólnymi zasadami.

W przypadku wielokątów foremnych o liczbie wierzchołków podzielnej przez cztery z naprzemiennymi sprzężeniami drugich sąsiadów duże znaczenie ma zaobserwowana przez doktorantkę niestabilność stanu podstawowego w pobliżu wartości $\alpha = 0$ lub $\beta = 0$, gdyż tutaj minimalne zmiany wartości tych parametrów powodują istotne zmiany stanu podstawowego. Ma to duże znaczenie praktyczne, gdyż jeżeli dane doświadczalne w rzeczywistej molekułce wskazują, że przykładowo wartość $|\alpha|$ jest dużo większa niż $|\beta|$, to naturalne jest przyjęcie uproszczonego modelu, w którym $\beta = 0$. Jednak wyniki przedstawione przez doktorantkę wskazują, że może to prowadzić do wyraźnych rozbieżności w dopasowaniu parametrów fenomenologicznych oraz nieprawidłowej interpretacji danych doświadczalnych. To ważna wskazówka, chociaż wyniki mają wstępny charakter.

Rozpatrując układ z alternującymi sprzężeniami drugich sąsiadów dla układów klasycznych oraz dla większych układów kwantowych autorka otrzymała kilka innych ciekawych wyników, jak zaobserwowanie, że przy $\alpha = \beta$ zachodzi skokowa zmiana kątów pomiędzy wektorami, co nie miało miejsca w układach badanych dotychczas. Ponadto w układach klasycznych nie zaobserwowała ona bezpośredniego przejścia od ferromagnetycznego do antyferromagnetycznego uporządkowania wektorów w podukładach, co obserwowano w układach kwantowych oraz dla modelu Isinga.

Rozprawę zamykają dobre podsumowanie i wnioski końcowe wraz z nakreśleniem pewnej perspektywy dalszych badań.

Z obowiązku recenzenta przytaczam dostrzeżone ważniejsze pomyłki i nieścisłości, których doktorantka nie uniknęła podczas redagowania swojej rozprawy.

W rozprawie używana jest forma bezosobowa z kilkoma wyjątkami użycia pierwszej osoby w liczbie mnogiej. W swojej recenzji przyjąłem, że doktorantka przedstawia tutaj własne wyniki, jednak lepszym rozwiązaniem byłoby bezpośrednie wskazanie tego w formie osobowej w tekście rozprawy.

W drugiej linii od dołu strony 27 jest sformułowanie "poniżej przedstawione są diagramy uzyskane dla $n = 2, 3$ i 4 ", które najprawdopodobniej odnosi się do wcześniejszego rysunku 4.1 i występujących później rysunków 4.2 i 4.3, zamiast odniesienia się do konkretnych rysunków z podaniem ich numerów. Ponadto w podpisach tych rysunków wartość n nie występuje, natomiast są nazwy form geometrycznych. Umieszczenie obydwu tych informacji w obydwu tych miejscach ułatwiłoby lekturę tekstu.

Na stronie 29 od 6 linii od góry autorka napisała: "różnicą ilościową jest przesunięcie dwóch najwyższych krzywych - to właśnie te krzywe zbiegają się w punkcie $(0,3)$ i, symetrycznie, w punkcie $(3,0)$ ", jednak krzywa nie została dociągnięta do tego drugiego punktu, a kształt tej krzywej nie wskazuje na tę symetrię.

Duża liczba błędów literowych w rozprawie jest nie tylko efektem widocznego pośpiechu przy jej redagowaniu przez doktorantkę, ale również wynika z użycia profesjonalnego edytora Latex. Pozwala on na precyzyjną edycję formuł i równań matematycznych, którą oceniam wysoko. Jednak edycja w Latex-u jest znacznie bardziej pracochłonna. W mojej ocenie zysk w postaci starannego zredagowania wyrażeń matematycznych zdecydowanie przeważa nad mankamentem rozprawy w postaci licznych błędów literowych, które nie utrudniają zrozumienia treści rozprawy.

W mojej ocenie recenzowana rozprawa doktorska dotyczy aktualnych zagadnień fizyki magnetyków, zawiera wartościowe i nowe rezultaty badawcze oraz ich wyczerpującą dyskusję, a autorka wnosi ważny wkład merytoryczny do zespołu badawczego promotora oraz Zakładu Fizyki Materiałów Funkcjonalnych Wydziału Fizyki i Astronomii UAM.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer, poświęcona analizie stanu podstawowego skończonych układów spinowych opisywanych kwantowym modelem Heisenberga w obecności oddziaływań konkurujących z uwzględnieniem granicy klasycznej, jednoznacznie wskazuje, że doktorantka prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną do prowadzenia badań naukowych w przedmiotowej tematyce oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i śledzenia wyników literaturowych. Jej rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie jasno zdefiniowanego problemu naukowego, który jest ważny i aktualny z teoretycznego punktu widzenia, lecz również wnosi istotny wkład w modelowanie magnesów jednomolekułowych o ogromnym potencjale aplikacyjnym. Magnesy te są podstawą wielu nowoczesnych technologii, które są kluczowe w rozwoju gospodarczym. Należy podkreślić, że dzięki współpracy naukowej zespołu prof. Wojciecha Florka, którego ważnym członkiem jest doktorantka, wyniki tej rozprawy przyczyniają się do ukierunkowania planowania syntetyzowania nowych molekuł pod kątem ich konkretnych zastosowań z wykorzystaniem nanotechnologii i chemii koordynacyjnej.

Zatem spełnione zostały warunki zgodne z 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 (tj. Dz.U. z 2017 r. poz. 1789), dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

