

prof. dr hab. Andrzej Drzewiński
Instytut Fizyki
Uniwersytet Zielonogórski

Zielona Góra, 20 listopada 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer z tytułem „Stan podstawowy skończonych układów spinowych opisanych modelem Heisenberga w obecności oddziaływań konkurencyjnych. Model kwantowy oraz granica klasyczna”

Niniejszą recenzję przygotowałem zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Fizyki UAM z dnia 24 lipca 2009 roku. Mgr Katarzyna Jaśniewicz-Pacer swoją rozprawę doktorską wykonała pod kierunkiem dra hab. Wojciecha Florka, prof. UAM. Rozprawa dotyczy modelowania własności magnetycznych stanu podstawowego molekuł złożonych z niewielkiej liczby jonów magnetycznych, gdzie występują m.in. oddziaływania konkurencyjne. Inspiracją dla badań były molekuły pierścieniowe zsyntetyzowane w ostatnich dekadach zaawansowanymi metodami chemii koordynacyjnej, w szczególności pierwszy regularny pierścień homometaliczny zawierający nieparzystą liczbę centrów metalicznych Cr_9 . Za sprawą oddziaływań konkurencyjnych, przy niewielkich zmianach wartości całki wymiany dla jednego z wiązań, spin całkowity tej molekuły w stanie podstawowym przyjmuje wartości $1/2$ lub $3/2$. Fakt ten stanowił punkt wyjścia do zaproponowania przez Bakera i innych w 2012 roku zmodyfikowanej klasyfikacji frustracji w układach magnetycznych.

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie stanu podstawowego układów spinowych, odpowiadających molekułom pierścieniowym, w zależności od wkładu tych części Hamiltonianu, które są odpowiedzialne za oddziaływania konkurencyjne. Źródłem tych oddziaływań mogła być zmieniona całka wymiany dla jednego z wiązań, tzw. defect bond, bądź obecność oddziaływań pomiędzy dalszymi sąsiadami. Za motyw przewodni badań należy uznać wykazanie istnienia tzw. trzeciego typu frustracji, kiedy mimo obecności frustracji nie dochodzi do istotnych zmian w konfiguracji spinów o najniższej energii. Za dodatkowy cel dysertacji należy uznać analizę zachowania minimalnej wartości własnej wybranych operatorów hermitowskich. Dla pełności opisu każdy przypadek kwantowy był uzupełniany analizą zachowania układu spinowego w granicy modelu Isinga oraz w granicy klasycznej. Wyniki stanowiące treść niniejszej pracy doktorskiej stanowią oryginalny wkład naukowy do teorii magnetyzmu.

Rozprawa mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer liczy 62 strony poprzedzone spisem publikacji autorki oraz streszczeniem, zarówno w języku polskim, jak i angielskim, a także spisem treści i spisem rysunków. W skład dysertacji wchodzi pięć rozdziałów oraz podsumowanie i wnioski końcowe, a całość zamyka bibliografia.

W **rozdziale 1**, pełniącym rolę wprowadzenia, autorka krótko prezentuje kontekst swoich badań molekularnych układów spinowych ze szczególnym uwzględnieniem wzajemnych relacji pomiędzy obecnością frustracji, a degeneracją stanu podstawowego. Zgodnie z chronologią wcześniejszych badań, autorka rozpoczyna rozważania od modelu Isinga, ale zaraz rozszerza je o przypadki kwantowego modelu Heisenberga oraz jego granicy klasycznej. W przeciwieństwie do modelu Isinga, dla którego analiza układu może być oparta o badanie funkcji energii, dla kolejnych modeli badania wymagają bardziej złożonego podejścia. W szczególności dla modelu kwantowego można z dużym powodzeniem odwołać się do twierdzenia Lieba-Mattisa, które z jednej strony oferuje informację o obecności oddziaływań konkurencyjnych, a z drugiej definiuje wartość liczby spinowej całkowitego spinu w niezdegenerowanym stanie podstawowym (multiplet o spinie całkowitym).

Zamiar przeprowadzenia dokładnej analizy własności molekuł magnetycznych dla sytuacji, kiedy konkurencyjne oddziaływania są obecne, lecz brak jest degeneracji stanu podstawowego, sprawia, że autorka przeprowadza w tym miejscu dyskusję na przykładzie molekuly pierścieniowej ze zdefektowanym wiązaniem. Dyskusja ta stanowi zarazem rodzaj polemiki z konkluzjami pracy Bakera i innych, co prowadzi do ich pewnego uzupełnienia. Przede wszystkim, dla układu kwantowego tzw. III typ frustracji zaproponowany przez Bakera i innych wymaga, aby po dodaniu oddziaływań konkurencyjnych spin całkowity i symetria układu pozostawały niezmiennicze poniżej pierwszej krytycznej wartości (dodatniej) parametru Hamiltonianu α odpowiedzialnego za oddziaływania konkurencyjne. Odpowiednikiem tego zachowania dla modelu Isinga będzie zachowanie w stanie podstawowym konfiguracji układu właściwej dla braku oddziaływań konkurencyjnych, zaś w przypadku modelu klasycznego konfiguracja o najniższej energii pozostanie nadal współliniowa. Autorka pokazuje, że przy wzroście wartości parametru α spin całkowity układu zmienia wartość w tzw. punktach krytycznych, czemu towarzyszy zmiana symetrii (dla C_{r_9} będzie to symetria przy odbiciu względem płaszczyzny $i \leftrightarrow (n+1)-i$). W samych punktach krytycznych parametru mamy do czynienia, zgodnie z nomenklaturą wprowadzoną przez O. Kahna, z frustracją degeneracyjną. Autorka omawia, jak zachowanie parametru α powyżej wartości krytycznej przejawia się: w modelu Isinga, gdzie mamy do czynienia ze stanem podstawowym nietrywialnie zdegenerowanym, bądź w modelu klasycznym, kiedy wektory przestają układać się współliniowo.

Rozdział 2 został poświęcony prezentacji wykorzystywanych modeli oraz stosowanych metod badawczych. Wszystkie modelowe Hamiltoniany mają postać sumy trzech wyrazów (każdy z nich zawiera właściwą sobie sumę różnych oddziaływań dwuspinowych) proporcjonalnych do całek wymiany ϵ , α oraz β . Pierwsza z całek przyjmuje jedynie wartości ∓ 1 , odpowiednio dla oddziaływań antyferromagnetycznych i ferromagnetycznych, zaś dwie kolejne przyjmują dowolne

wartości rzeczywiste, przy tym dla $\alpha, \beta < 0$ oddziaływania konkurencyjne nie występują. Diagramy fazowe, które w niniejszej dysertacji stanowią podstawowy sposób prezentacji otrzymanych wyników, przedstawiają obszary o różnych stanach podstawowych w zależności od wartości całek wymiany α i β . Tym samym zostają na nich pokazane zakresy parametrów, dla których mamy do czynienia z frustracją III stopnia, jak i obszary, gdzie mamy do czynienia z degeneracją stanu podstawowego w obecności oddziaływań konkurencyjnych.

Zaproponowana geometria skończonej sieci, w której węzłach znajdują się spiny, została podyktowana budową realnych molekuł pierścieniowych wykazujących obecność oddziaływań konkurencyjnych. Z formalnego punktu widzenia dla obydwu przypadków grupą symetrii jest grupa dwuścienna D_n . Pierwszy przypadek to układy będące wielokątami o parzystej liczbie wierzchołków obsadzonych spinami oraz spinem centralnym ulokowanym w środku wielokąta. Układ ten stanowi uproszczony model molekuly typu XY_{2n} . Całka wymiany ε określa oddziaływanie pomiędzy spinami w wierzchołkach wielokąta a spinem centralnym, zaś całki α, β naprzemiennie określają oddziaływania pomiędzy spinami wierzchołkowymi. Liczba spinowa dla centralnego spinu posiada wartość s_0 , a pozostałe mają liczbę spinową s . Drugi przypadek to wielokąty foremne (o liczbie wierzchołków podzielnej przez 4) odpowiadające molekułom typu $X_n Y_n$, gdzie najbliżsi sąsiedzi są związani poprzez całkę wymiany ε , zaś całki α, β określają oddziaływania pomiędzy drugimi sąsiadami, odpowiednio o indeksach parzystych i nieparzystych. Co więcej, w tym przypadku liczby spinowe s i s' dla obydwu typów oddziaływań mogą być różne.

Do każdego z analizowanych modeli autorka wykorzystwała inne techniki obliczeniowe. W przypadku modelu Isinga analizowana była funkcja energii zależna od konfiguracji, w przypadku kwantowego modelu Heisenberga rozwiązywano zagadnienie na wartości własne – podstawowym narzędziem był program CLIQUE stworzony głównie przez dra Michała Antkowiaka – zaś model klasyczny był analizowany z wykorzystaniem metody różnicowości Lagrange'a, a także metody iteracyjnej minimalizacji.

W **rozdziale 3** uzyskano diagramy fazowe dla modelu Isinga, gdzie dla obydwu typów sieci występują cztery podstawowe obszary oznaczone jako F:F, AF:F, F:AF oraz AF:AF, gdzie pierwsza/druga pozycja oznacza typ uporządkowania dla podsieci opisanej oddziaływaniami z całką wymiany α/β . Warto dodać, że pierwszy obszar obejmuje przypadki, kiedy występują oddziaływania konkurencyjne, a więc mamy do czynienia z III typem frustracji. Charakterystyczne jest, że istotny wzrost stopnia degeneracji zachodzi na liniach rozdziału faz diagramu, a w szczególności w punktach zbiegu trzech linii rozdziału faz. Na pozostałych częściach diagramu - dla parametrów α i β powyżej wartości krytycznej - stopień degeneracji jest mniejszy, a obszar spełnia standardową relację łączącą frustrację z degeneracją stanu podstawowego.

Autorka przypuszcza, że wartości krytyczne parametru α otrzymane wcześniej dla układów

jednoparametrowych stanowią w modelu Isinga górne ograniczenie dla pierwszych wartości krytycznych, zarówno w układach kwantowych, jak i klasycznych. *Proszę, aby podczas obrony pracy doktorskiej autorka rozwinęła ten wątek.*

Rozdział 4 poświęcony jest diagramom fazowym otrzymanym dla kwantowego modelu Heisenberga, których struktura jest nieporównywalnie bogatsza od diagramów otrzymanych dla modelu Isinga. Dla sieci będących centrowanymi wielokątami przy braku oddziaływań konkurencyjnych (ujemne α i β) spiny wierzchołkowe są uporządkowane ferromagnetycznie, spin wypadkowy jest maksymalny, a stan podstawowy jest całkowicie symetryczny. Kiedy rośnie jeden z parametrów α i β bądź rosną obydwa, wartość spinu wypadkowego maleje w odpowiedniej sekwencji (uniwersalnej dla danej topologii układu), co obrazują zaprezentowane diagramy dla czworokąta, sześciokąta oraz ośmiokąta. Dla każdego przypadku mamy do czynienia z zakresami parametrów, gdzie mimo obecności oddziaływań konkurencyjnych brak jest degeneracji stanu podstawowego. Autorka na tych przykładach omawia charakterystyczne elementy diagramów, podkreślając ich uniwersalne aspekty.

W przypadku sieci zawierającej dwa naprzemienne typy oddziaływań drugiego sąsiedztwa stopień złożoności rachunkowych okazał się znacznie wyższy. Dlatego autorka, jako kluczowy przykład, prezentuje molekułę X_4Y_4 stanowiącą dwa połączone czworokąty ($s=1$, $s'=3/2$), których diagram fazowy – omawiany szczegółowo – jest bardzo złożony. Dla otrzymanego diagramu zwraca uwagę bardzo nieintuicyjne zachowanie fazy w pełni AF o spinie $S=0$, która zazwyczaj była realizowana jedynie dla dodatnich α i β . W tym przypadku pojawia się ona także dla dodatnich α (β) i zarazem niewielkich ujemnych wartości β (α). Co więcej, otrzymany diagram wskazuje na znaczną niestabilność stanu podstawowego w pobliżu linii $\alpha=0$ oraz $\beta=0$, gdzie bardzo małe zmiany parametrów mogą prowadzić do zmiany stanu podstawowego. Brak świadomości tego może prowadzić do niewłaściwej interpretacji danych doświadczalnych dla realnych molekuł o strukturze X_4Y_4 , kiedy przy dominacji wartości jednego z parametrów nadal należy uwzględniać niezerową wartość drugiego parametru, a nie dla prostoty przyjmować, że wynosi zero.

Generalnie diagram na rys.4.6 w pracy doktorskiej posiada skomplikowaną strukturę obszarów fazowych, którą trudno podporządkować działaniu kilku prostych zasad. W tym miejscu nasuwa się pytanie: czy może to wynikać z faktu, że spin jednego z podukładów jest „połówkowy”? Skonfrontowanie otrzymanego diagramu z diagramem otrzymanym dla przypadku z dwoma całkowitymi spinami dla każdej podsieci wydaje się godne uwagi. *Proszę, aby podczas obrony autorka ustosunkowała się do tej sugestii.*

Rozdział 5 dyskutuje granicę klasyczną, która w przypadku skończonych układów spinowych także jest warta zbadania. Z drugiej strony w wielu przypadkach wymiar odpowiedniego problemu własnego dla danego kwantowego układu spinowego okazuje się zbyt duży, aby

zastosować metody diagonalizacji (nawet przy wykorzystaniu wszystkich symetrii). W takiej sytuacji klasyczne podejście daje pierwsze przybliżenie dla układu kwantowego z dużą liczbą spinową. Autorka analizowała układy klasyczne z wektorami unormowanymi, więc dla porównania z wynikami dla modelu kwantowego (czy modelu Isinga) konieczne byłoby uwzględnić odpowiednie długości wektorów. Obydwie stosowane przez autorkę metody obliczeniowe, rozmaitości Lagrange'a oraz iteracyjnej minimalizacji, wykorzystywały warunek na minimalizację lokalnej energii danego spinu przy ustalonej konfiguracji pozostałych spinów.

Generalnie wyniki uzyskane dla centrowanych wielokątów foremnych stanowią bezpośrednie uogólnienie wyników uzyskanych wcześniej dla układów jednoparametrycznych, gdzie $\alpha = \beta$. Wartości krytyczne parametrów są w tym przypadku dwa razy mniejsze niż dla modelu Isinga. Kiedy wartości parametrów rosną, kąty pomiędzy wektorami spinowymi zmieniają się w sposób ciągły, dążąc do w pełni antyferromagnetycznego ustawienia w granicy $\alpha, \beta \rightarrow \infty$. Zwraca przy tym uwagę, że w pewnym zakresie parametrów α i β przejście do kolejnego w sekwencji stanu podstawowego wymaga jednoczesnego zwiększenia wartości obydwu parametrów. Zwiększenie tylko jednego z nich okazuje się niewystarczające.

Z kolei dla układów typu $X_n Y_n$ z alternatywnymi wartościami sprzężeń z drugimi sąsiadami diagram fazowy okazuje się nietypowy dla dodatnich wartości α i β . W pierwszej kolejności zwraca uwagę skokowa zmiana konfiguracji zachodząca na liniach oraz w punktach krytycznych, a także ulokowanie fazy AF:AF dla tych wartości parametrów α i β , które na diagramie fazowym leżą powyżej ściśle określonej hiperboli. Co więcej, w przeciwieństwie do modelu Isinga oraz kwantowego modelu Heisenberga nie ma możliwości bezpośredniego przejścia ze współliniowej F konfiguracji do współliniowej AF konfiguracji.

Struktura rozprawy jest odpowiednia, całość wzbogacają przejrzyste ilustracje, literatura została właściwie wybrana i przedstawiona, a jedynym, co istotnie utrudnia zapoznanie się z treścią rozprawy, to kolosalna liczba literówek.

Wyniki wchodzące w skład niniejszej pracy doktorskiej zostały opublikowane w dwóch artykułach w *Acta Physica Polonica A* oraz zamieszczone w artykule, który czeka na akceptację w *Journal of Physics: Condensed Matter A*. W tym miejscu zasadne będzie wspomnieć, że pani Katarzyna Jaśniewicz-Pacer jest współautorem trzech innych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

Przechodząc do podsumowania, należy zwrócić uwagę, że aktualne badania magnetycznych struktur molekularnych mają głównie charakter badań podstawowych (przykładowo służą weryfikacji hipotez teorii kwantowych). Można jednak oczekiwać, że z czasem będzie rosła ich rola aplikacyjna, przykładowo przy tworzeniu pamięci komputerowych czy procesorów kwantowych. Kluczem jest to, że własności molekuł magnetycznych wynikają nie ze struktury krystalicznej, a z

właściwości pojedynczych cząsteczek, a więc zależą od rodzaju jonów i od ich wzajemnego rozmieszczenia. To zaś wiąże się bezpośrednio z widmem poziomów energetycznych, a w szczególności poziomem podstawowym. Wnioski płynące z tych badań mogą stanowić wskazówkę podczas syntezy nowych molekuł magnetycznych, m.in. wykluczając możliwość syntezy niektórych z nich, a także przewidzieć, w jaki sposób stan podstawowy może być zmieniany zewnętrznym polem magnetycznym.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego stanowiąc potwierdzenie tego, że autorka potrafi samodzielnie prowadzić prace naukowe. Postawiony cel został zrealizowany, chociaż należy wspomnieć, że wykonane badania nie dały wyczerpującej odpowiedzi na stawiane pytania – w szczególności dotyczących przypadku kwantowego dla molekuł typu X_nY_n .

Reasumując, stwierdzam, że rozprawa spełnia warunki zgodne z art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) i wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Jaśniewicz-Pacer do dalszych etapów postępowania.

Andrzej Dzwini