

mp

prof. dr hab. Piotr Bogusławski

Recenzja dorobku habilitacyjnego dr Mariany Derzsi pt. "Struktura elektronowa, magnetyczna i krystaliczna oraz dynamika sieci wybranych związków późnych metali przejściowych"

Pani Mariana Derzsi otrzymała tytuł magistra na Uniwersytecie w Bratysławie w roku 2002, po czym podjęła pracę w Instytucie Chemii Nieorganicznej Słowackiej Akademii Nauk, gdzie obroniła pracę doktorską w roku 2007. W roku 2008 odbyła roczny staż naukowy w IFJ im. H. Niewodniczańskiego, w latach 2009-11 w Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego. W latach 2009-12 pracuje też w Centrum Nowych Technologii UW, gdzie obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta.

Na rozprawę habilitacyjną składa się cykl 17 prac. Pani Derzsi jest pierwszym autorem jedynie 6 z nich. Liczba prac wchodzących w skład cyklu jest bardzo wysoka (z moich doświadczeń typowo cykl zawiera 6-10 prac). Jak się domyślam, powodem jest tu fakt, że wszystkie publikacje są wieloautorskie, a w części z nich wkład pani Derzsi jest niewielki. Oczywistym powodem tego stanu rzeczy jest to, iż publikacje zawierają na ogół także wyniki prowadzonych równolegle badań doświadczalnych i technologicznych, w których pani Derzsi nie uczestniczyła. Takie kompleksowe podejście w dziedzinie badań materiałowych uważam za bardzo cenne, i z tego powodu duża liczba prac wydaje mi się w pełni uzasadniona. Nie ma też wątpliwości, że wkład pani Derzsi w część teoretyczną publikacji jest wiodący. W tym względzie załączone oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na istotną rolę dr Derzsi w publikacjach stanowiącej rozprawę.

Tematyka pracy doktorskiej pani Derzsi objęła obliczenia własności molekuł organicznych prowadzonych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). Po doktoracie prowadziła ona badania kryształów molekularnych w Bratysławie. Badania będące podstawą habilitacji rozpoczyna ona rok później, w IFJ, gdzie odbywa staż w grupie prof. K. Parlińskiego, wybitnego specjalisty w dziedzinie obliczeń widm fononowych z pierwszych zasad. Początkowo praca dotyczy Fe_2SiO_4 , materiału wchodzącego w skład górnego płaszczka Ziemi. Obliczenia GGA+U objęły własności krystaliczne i magnetyczne tego minerału, i zostały następnie rozszerzone na Mg_2SiO_4 , oraz ich stopy. Wyniki pokazują w elegancki sposób rolę orbitali d atomów Fe w tworzeniu struktury pasmowej stopu, a także rolę poprawki +U w tworzeniu struktury magnetycznej tak Fe_2SiO_4 jak i stopów z Mg. Zostały one opublikowane w **pracach A1-A3** wchodzących w skład rozprawy. Bardzo interesującym aspektem jest tu interpretacja wyników w języku rachunków modelowych, prowadzonych przez prof. A. M. Olesia i jego współpracowników. Pokazuje ona, iż Fe_2SiO_4 posiada charakter antyferromagnetycznego izolatora Motta dla U około 4 eV, a charakter stopu $(\text{Fe}_x\text{SiO}_4)(\text{Mg}_{(2-x)}\text{SiO}_4)$ zmienia się z izolatora Motta na izolator pasmowy.

Rozpoczęcie pracy w ICM wiąże się ze zmianą materiałów, lecz podstawowa metoda badawcza, czyli obliczenia na bazie DFT, nie zmienia się. Pani Derzsi prowadzi więc obliczenia struktury elektronowej związków srebra i miedzi, takich jak K_2AgF_4 i pozostałych trójskładnikowych fluorków metali

alkalicznych. Zbadany został wpływ ciśnienia na strukturę i przejścia fazowe, i strukturę magnetyczną. Wyjaśnienie szeregu własności tej rodziny odnoszące się do rozmiarów kationów jest eleganckie, choć sam pomysł jest bardzo klasyczny. Związki charakteryzujące się dużym niedopasowaniem atomowym składników mogą wykazywać niestabilności strukturalne (o czym pisze dr Derzsi), w niektórych przypadkach jednak posiadają one atrakcyjne własności elektronowe. Wyniki opublikowane są w **pracy A4**.

Siarczan srebra AgSO_4 został przedmiotem badań prowadzonych przez trzy lata, i opublikowanych w sześciu pracach, **A5-A10**. Pokazują one, tak jak pozostałe publikacje, pozytywy płynące ze ścisłej współpracy teorii z doświadczeniem. Początkowe badania teoretyczne struktury krystalicznej siarczanu srebra polegały na ustaleniu prostych potencjalnych struktur. Np. **praca A5** przedstawia wyczerpujące badania polimorfizmu AgSO_4 . I w tej, i w następnych publikacjach, pani Derzsi wykazuje się inwencją i systematycznością w rozpatrywaniu możliwych konfiguracji atomowych. Wyniki zostały następnie zweryfikowane po zsyntetyzowaniu siarczanu srebra (dobrze cytowana **praca A6**) który, jak się okazało, wykazywał szereg nietypowych własności, w tym stabilny antyferromagnetyzm. Badania rentgenowskie prowadzone w funkcji ciśnienia wykazały istotne różnice między mierzoną a przewidzianą początkowo strukturą trójskośną, a przeprowadzone obliczenia pozwoliły na zrozumienie struktury równowagowej. I tutaj, jak wykazały obliczenia, ważną rolę odgrywają poprawki +U, modyfikujące pasma i własności magnetyczne. Drobną uwagę: nie jest jasne, dlaczego na rys. 5 w pracy A6 struktura pasmowa AgSO_4 ma przerwę poniżej pierwszego pasma walencyjnego, której nie ma w DOSie. Poważniejszym problemem jest jednak brak uzasadnienia, dlaczego do opisu magnetyzmu można stosować model jednowymiarowy z jednym rodzajem spinów i oddziaływaniem z najbliższymi sąsiadami, gdyż wykres gęstości spinowej pokazuje niezerowy moment magnetyczny tak na atomach Ag jak i na O, a oddziaływań magnetycznych nie da się zapewne uprościć do jednej stałej sprzężenia J w prostym modelu Heisenberga.

Rozszerzając badania siarczanu srebra pani Derzsi zajęła się fluosiaraczanami i triflanami srebra, które także zostały zsyntetyzowane w grupie prof. Grochali. Struktura tych związków jest nieco bogatsza niż AgSO_4 . Jak poprzednio, zadaniem teorii było nie tylko zrozumienie struktury, lecz także własności magnetycznych, pasm energetycznych oraz widm fononowych, a odpowiednie wyniki przedstawiono w publikacjach **A11-13**. W **A11** przeprowadzono syntezę $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$, oraz zbadano strukturę elektronową i widma fononowe. W pracy **A12** zbadany został związek o mieszanej walencyjności, $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$, zawierających srebro $\text{Ag}(2+)$ i $\text{Ag}(1+)$. Obliczenia objęły strukturę i własności magnetyczne. Badania fluosiarczanu były następnie kontynuowane w pracach **A15 i A16**, obejmując obliczenia ważnych z punktu widzenia eksperymentu widm w zakresie podczerwieni i widm ramanowskich. Wreszcie ostatnia praca cyklu, **A17**, dotyczy molekularnego kompleksu tetrafluoroboranu niklu.

Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że porównanie wyników obliczeń przeprowadzonych przez panią Derzsi z doświadczeniem napotyka na szereg trudności. W szczególności, w pracach wchodzących w skład cyklu nie zostały przeprowadzone badania optyczne w absorpcji czy odbiciu, które mogłyby dostarczyć informacji o widmie energetycznym, w tym o przerwie wzbronionej. Dalej, nie przeprowadzono też pomiarów przewodnictwa elektrycznego, które pozwala na wyznaczenie nie tylko przerwy, lecz i masy efektywnej nośników określonej przez dyspersję pasm. Z tego powodu zastosowanie poprawek +U w obliczeniach (które z reguły poprawiają zgodność z doświadczeniem) w

przypadku rozpatrywanego cyklu prac jest w pewnym sensie "sztuką dla sztuki", i prowadzi do wniosków o charakterze jakościowym.

Podobna uwaga dotyczy własności magnetycznych i nadprzewodnictwa. Jak pokazuje doświadczenie, własności magnetyczne zależą od jakości krystalicznej związku. W wielu materiałach odstępstwa od stechiometrii na poziomie 1 % powodują silne zmiany, np. zmianę typu uporządkowania magnetycznego. Podobnie wrażliwe na stechiometrię związku bywa nadprzewodnictwo. Jak się domyślam, synteza badanych związków była dalece nieoczywista. Z tego powodu nie należy oczekiwać wysokiej jakości krystalicznej, co z kolei może mieć wpływ na wymienione własności fizyczne. Wyniki pani Derzsi mogą więc stanowić dokładniejszy opis idealnych kryształów badanych związków niż wyniki doświadczalne. Z drugiej strony należy podkreślić, iż uwagi te nie dotyczą np. widm ramanowskich, które są określone przez lokalne koordynacje atomów. W tym przypadku obecność nawet 1% defektów strukturalnych nie ma większego wpływu na lokalną geometrię większości atomów sieci i widmo fononowe, co tłumaczy bardzo dobrą zgodność teorii z doświadczeniem (praca A7 i następne).

Wspólnym mianownikiem przedstawionego cyklu prac są nie tylko jony żelaza, srebra i niklu, lecz warsztat naukowy, czyli obliczenia "z pierwszych zasad" bazujące na przybliżeniu lokalnej gęstości, i poprawkach +U. Podejście to pozwala na obliczenie energii stanu podstawowego układu, co w następnym kroku otwiera bogate możliwości wyznaczenia struktury elektronowej, krystalicznej, widm fononowych, struktury magnetycznej, czy dynamiki molekularnej. Pani Derzsi wykorzystwała większość owych możliwości, prowadząc kompleksowe badania rozpatrywanych związków, znajdując relacje między własnościami atomów tworzących związek a strukturą krystaliczną (określoną przez typ wiązań) i magnetyczną. Tak więc w swej pracy pani Derzsi nie poszerzała możliwości warsztatowych, czyli nie opracowała nowych kodów, lecz korzystała z istniejących pakietów obliczeniowych. Tu należy podkreślić, że czyni tak obecnie wiele osób, lecz w dużej części prac metody stosowane są bez zrozumienia, a otrzymane wyniki nie są poprawnie interpretowane. Nie jest to przypadek pani Derzsi.

Początkowo pani Derzsi stosowała poprawki +U jedynie do orbitali d atomów metali przejściowych. Podejście to nie jest usprawiedliwione, gdyż źródłem poprawek nie jest lokalizacja elektronów d, lecz przybliżony charakter LDA czy GGA, które nie opisują prawidłowo energii całkowitej układu dla ułamkowych obsadzeń. Z tego powodu w ostatnim czasie stosuje się człon +U do wszystkich atomów kryształu, co czyni też pani Derzsi w ostatnich publikacjach. (W metodzie funkcyjałów hybrydowych wyjście poza LDA stosuje się automatycznie do wszystkich elektronów układu.) Przeprowadza ona także testy różnych funkcyjałów, i porównuje wyniki obliczeń LDA, LDA+U, GGA, GGA+U oraz funkcyjałów hybrydowych. Podobnie jak to ma miejsce w układach metalicznych czy półprzewodnikowych, przybliżenie LDA często okazuje się lepsze. Metody obliczeniowe nie zostały jednak w autoreferacie omówione bardziej szczegółowo i krytycznie. Brak mi więc refleksji nad np. dokładnością DFT w kontekście badanych problemów, omówienia powodów wyjścia poza przybliżenie GGA, czy też zbiorczego porównania dokładności LDA z GGA.

Autoreferat dr Mariany Derzsi liczy 47 stron. Przedstawia on w klarowny sposób całość jej działalności naukowej, omawiając także publikacje które nie weszły w rozprawę. Tematyka badań, czyli dobór materiałów, została w znacznej mierze określona przez kierowników zespołów badawczych w których pani Derzsi pracowała. Odniosłem jednak wrażenie, że zespole pana prof. Grochali istnieje cenne

sprężenie zwrotne między teorią, technologią i doświadczeniem, więc dokładność i możliwość przewidywania własności nowych układów przez obliczenia pani Derzsi jest w pełni wykorzystana. Kompleksowe podejście w badaniach nowych związków jest w moim przekonaniu bardzo cenna, i charakteryzuje wiodące zespoły badawcze w tej dziedzinie.

Szersze spojrzenie na osiągnięte wyniki przedstawione jest w III części Dokumentacji, będącej de facto autoreferatem. Znajduje się tu parę nie całkiem zrozumiałych dla mnie stwierdzeń, takich jak "cykl poświęcony jest kryształom z silnymi oddziaływaniami elektronowymi", nie wydaje mi się bowiem, by rozpatrywane związki charakteryzowały się oddziaływaniami ponadprzeciętnie silnymi. Autorka nie wyjaśnia też na czym polega "funkcjonalność" rozpatrywanych związków srebra i niklu, które nie są szczególnie stabilne, a perspektywa ich zastosowań jest mało realistyczna. Na ogół jednak omówienie prac wychodzi poza proste streszczenie wyników, i podaje także uzasadnienie i motywację podjętych badań. Autoreferat jest więc dodatkowym świadectwem dojrzałości naukowej.

Wśród załączników dołączonych do autoreferatu znajdują się "notki prasowe", czyli na ogół krótkie informacje z biuletynu UW, dotyczące przedstawionych prac. Przyjmuję je z mieszanymi uczuciami: miarą jakości pracy naukowej jest raczej ilość cytowań.

Dorobek pani Mariany Derzsi, uzyskany w ciągu 6 lat po doktoracie, jest bogaty. Pani Derzsi jest współautorką 27 publikacji, cytowanych w sumie ponad 150 razy, z czego 22 publikacje po uzyskaniu stopnia doktora, czyli w okresie 6 lat. Jej indeks Hirscha wynosi 7. Prace te są opublikowane w czasopiśmie o wysokim Impact Factorze. Liczba cytowań wynika po części z faktu, iż są to publikacje z ostatnich 2-3 lat. Dorobek publikacyjny uważam więc za w pełni zadowalający.

Poza publikacjami dorobek pani Derzsi zawiera 20 referatów i 4 postery na konferencjach, oraz jeden wykład zaproszony na Szkole Rozpraszania Neutronów na Słowacji. Brała ona lub bierze udział w realizacji 6 projektów badawczych jako wykonawca.

Działalność dydaktyczna pani Derzsi obejmuje opiekę promotorską nad jedną pracą inżynierską i jedną magisterską, wykład prowadzony na UW, a także dwa wykłady na szkołach letnich, oraz działalność popularyzatorską.

Podsumowując, uważam że dorobek dr Marian Derzsi spełnia ustawowe kryteria stawiane rozprawom habilitacyjnym. Popieram więc wniosek o nadanie pani dr Marianie Derzsi stopnia naukowego doktora habilitowanego.



prof. dr hab. Piotr Bogusławski

Warszawa, 4.04.2014 r.