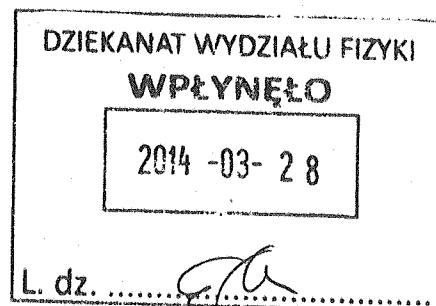


prof. dr hab. Renata Świrkowicz,
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

Warszawa, 26.03.2014



Recenzja dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej dr Mariany Derzsi pt. „Struktura elektronowa, magnetyczna i krystaliczna oraz dynamika sieci wybranych związków późnych metali przejściowych”

Dr Mariana Derzsi jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Komeńskiego w Bratysławie. Pracę magisterską zatytułowaną „Fluorescencja indukowana laserem oraz optyczna tomografia koherencyjna jako narzędzie dla skanowania zewnętrznych warstw skóry” wykonała i obroniła w roku 2002 w Międzynarodowym Centrum Laserowym SK. Studia doktoranckie odbyła w Instytucie Chemii Nieorganicznej Słowackiej Akademii Nauk w latach 2002-2006. W trakcie studiów zdobyła znaczne doświadczenie w zakresie neutronowych technik badawczych biorąc udział w eksperymentach prowadzonych w Studsviku w Szwecji, Berlinie i Monachium. Wiedzę i doświadczenie pogłębiała następnie na kursach w Berlinie i Oksfordzie, a umiejętności z zakresu metod obliczeniowych materii skondensowanej opartych na formalizmie funkcjonałów gęstości (DFT) doskonaliła uczestnicząc w międzynarodowych warsztatach w Grenoble, Krakowie i Wiedniu. Pracę doktorską pt „Structure and dynamics of selected hydrogen bonded molecules: inelastic neutron scattering, neutron diffraction and DFT study” obroniła w 2007 roku na Uniwersytecie Komeńskiego, a rezultaty badań zostały opublikowane w sześciu artykułach w czasopiśmie z listy JCR (B-01 – B-06), były też prezentowane na konferencjach i seminariach.

Doświadczenie zdobyte w okresie studiów doktoranckich, a zwłaszcza umiejętności z zakresu modelowania struktur krystalicznych i metod obliczeniowych

opartych na DFT okazały się bardzo przydatne w dalszej pracy badawczej. Habilitantka, konsekwentnie rozwijając i doskonaląc swoje umiejętności, w ciągu kilku lat została wysokiej klasy specjalistą w dziedzinie teoretycznych badań materii skondensowanej. Prowadziła obliczenia dla złożonych układów o silnie skorelowanych elektronach opisując z pierwszych zasad ich właściwości. Po doktoracie Mariana Derzsi pracowała w Instytucie Chemii Nieorganicznej SAN prowadząc badania dynamiki protonu w międzymolekularnych wiązaniach wodorowych dla kryształów molekularnych (praca B-07). W ramach programu Marie Curie Research Training Network odbyła staż podoktorski w Zakładzie Komputerowych Badań Materiałów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, gdzie pracując pod kierunkiem prof. Parlińskiego zdobyła dalsze doświadczenie w dziedzinie teoretycznych badań materii skondensowanej, zwłaszcza z zakresu dynamiki sieci, oddziaływań pomiędzy elektronami i fononami i przejść fazowych. Uczestnicząc w europejskim projekcie geofizycznym c2c – „Crust to Core: the fate of subducted material” Habilitantka prowadziła teoretyczne badania minerałów, w tym wiązań wodorowych w molekularnym kryształce znanym jako kanemit (praca B-08) oraz krzemianu żelaza (Fe_2SiO_4). Krzemian żelaza jest magnetykiem, w którym istotną rolę odgrywają silne korelacje elektronowe. Teoretyczne badania dotyczące tego materiału zostały zaprezentowane w pracach A-01 – A-03, które wchodziły do cyklu publikacji będących podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Od roku 2009 dr M. Derzsi pracuje, początkowo jako stypendystka programu TEAM, a następnie adiunkt, pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Grochali w Laboratorium Technologii i Nowych Materiałów Funkcjonalnych, wchodzącego obecnie do Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. W Laboratorium prowadzone były badania pod kątem syntezy nowego nadprzewodnika wysokotemperaturowego na bazie związków dwuwartościowego srebra oraz nowych materiałów do magazynowania wodoru. Miało to istotny wpływ na tematykę i zakres badań prowadzonych przez dr M. Derzsi, oraz dobór materiałów, którymi najczęściej były nowe związki syntetyzowane w Laboratorium.

dr Mariana Derzsi jest współautorką 28 artykułów w czasopismach z listy JCR, w większości o wysokich impact factorach, a także 30 doniesień konferencyjnych. Na uwagę zasługuje duża liczba referatów (20) prezentowanych na konferencjach, w tym prestiżowych konferencjach międzynarodowych. Jest to dorobek dość znaczny, zwłaszcza, gdy uwzględnimy stosunkowo krótki okres działalności naukowej Habilitantki (pierwsza praca została opublikowana w roku 2005). Ze względu na specyfikę tematyki i kompleksowy charakter badań wszystkie publikacje są wieloautorskie. Prace cytowane

były około 100 razy. Publikacja B-10, dotycząca badań właściwości związku z grupy aminoboranów, wykazującego szczególne zdolności do magazynowania wodoru, osiągnęła wysoką cytawalność (około 30 cytowań). Habilitantka, w ramach DFT zbadała strukturę krystaliczną, elektronową oraz dynamikę sieci dla tego związku otrzymując wyniki zgodne z danymi eksperymentalnymi.. Obliczenia wykazały ponadto, iż jest on izolatorem typu charge transfer.

Prace będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego to zbiór 17 publikacji A-01 – A-17, w których Autorka wyznaczyła „Strukturę elektronową, magnetyczną i krystaliczną oraz dynamikę sieci wybranych związków późnych metali przejściowych”. Artykuły te zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach, a sumaryczny impact factor jest szczególnie wysoki i wynosi 69.11. Habilitantka jest pierwszym autorem 6 publikacji, a współautorzy podkreślają jej istotny wkład do publikacji, dużą samodzielność i kreatywność. Badania prowadzone przez dr M. Derzsi mają charakter interdyscyplinarny, są to badania z pogranicza fizyki i chemii. Obliczenia z zasad pierwszych miały na celu opisanie i zrozumienie właściwości nowych materiałów, zbadanie charakteru oddziaływań magnetycznych, polimorfizmu, przejść fazowych, a także wpływu wysokich ciśnień na te właściwości. Badane materiały to najczęściej złożone układy, wykazujące frustrację i silne korelacje elektronowe typu Hubbarda, prowadzące do złożonej struktury magnetycznej w postaci np. sprzężonych antyferromagnetycznych łańcuchów. Badania Habilitantki pozwoliły na opisanie mechanizmów prowadzących do pojawiania się uporządkowania magnetycznego danego typu, wyznaczenie stałej nadwymiany, której wartość porównano następnie z wielkością wyznaczoną eksperymentalnie dla danego materiału. W obliczeniach wykorzystano zaawansowane metody kwantowo-mechanicznego opisu bazujące na DFT/DFT+U adekwatne do opisu silnie skorelowanych układów. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż badania prowadzono kompleksowo i w wielu aspektach. W pracach wyraźnie widoczne są interakcje pomiędzy eksperymentem i teorią. Obliczenia były stymulowane badaniami eksperymentalnymi, a wyniki otrzymane teoretycznie weryfikowano z wykorzystaniem szerokiej gamy technik eksperymentalnych. Habilitantka będąc specjalistką w zakresie metod teoretycznego badania materii skondensowanej równocześnie wykazuje umiejętności w zakresie interpretacji wyników doświadczalnych otrzymanych różnymi technikami, w tym dyfrakcji promieni rentgenowskich i neutronów, badań ramanowskich i w dalekiej podczerwieni. Połączenie rozległej wiedzy z dziedziny chemii i fizyki, jak również umiejętności z zakresu zaawansowanych metod teoretycznych i

eksperymentalnych należy obecnie do rzadko spotykanych i dlatego zasługuje na szczególne podkreślenie.

Dr Derzsi prowadziła badania ab initio dla szeregu związków żelaza, srebra i niklu. Bardzo ciekawym materiałem okazał się krzemian żelaza Fe_2SiO_4 o strukturze spinelu, który jak wskazują obliczenia, należy do izolatorów Motta-Hubbarda. Istotną rolę odgrywają silne lokalne oddziaływania kulombowskie typu Hubbarda pomiędzy elektronami 3d stabilizujące uporządkowanie antyferromagnetyczne i prowadzące do pojawienia się przerwy energetycznej. Uporządkowanie antyferromagnetyczne wymusza tetragonalną deformację sieci, modyfikując widmo fononowe. Habilitantka wykazała ponadto, iż frustracja geometryczna momentów magnetycznych lokalizowanych na atomach Fe prowadzi do niskiej temperatury Neela obserwowanej dla tego materiału (praca A-01). Interesujące studium ewolucji struktury elektronowej od typowej dla niemagnetycznego izolatora pasmowego w Mg_2SiO_4 do struktury charakterystycznej dla izolatora Motta w sfrustrowanym antyferromagnetyku Fe_2SiO_4 zaprezentowano w pracy A-03 prowadząc badania ab initio dla stałego roztworu $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ w funkcji zawartości Fe. Dla małych koncentracji Fe, w pobliżu poziomu Fermiego w przerwie izolatora pasmowego typu p pojawiają się lokalizowane stany 3d, które następnie ewoluują w pasmo, a silne korelacje elektronowe otwierają przerwę typu Motta-Hubbarda. Wspomniane tutaj prace zaliczyłabym do szczególnie ciekawych ze względu na ich bogatą treść fizyczną, opisanie mechanizmów sprzężenia antyferromagnetycznego i dużą wartość poznawczą.

Drugą grupę materiałów stanowią związki srebra. Szczególną uwagę poświęcono nowym związkom zawierającym dwuwartościowe srebro oraz układom o mieszanej walencyjności $\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}^{2+}$. Dla układów tych przeprowadzono kompleksowe badania teoretyczne oparte na DFT oraz eksperymentalne z wykorzystaniem szeregu komplementarnych technik pomiarowych. Obliczenia prowadzone przez Habilitantkę, głównie te, które dotyczyły polimorfizmu, stabilności struktur krystalograficznych, dynamiki sieci, konstruowania i weryfikowania modeli sieciowych były pomocne przy syntezie i badaniach nowego materiału AgSO_4 zawierającego dwuwartościowe srebro (prace A-05 – A-10). Habilitantka zaproponowała stosunkowo prosty model komórki elementarnej nowego materiału (praca A-06), który okazał się pomocny w badaniach struktury elektronowej, magnetycznej oraz widm fononowych, dając wyniki zgodne z eksperymentem w zakresie niskich ciśnień. Badania AgSO_4 pod wysokim ciśnieniem (do 30 GPa) wskazały na konieczność zmodyfikowania i rozszerzenia tego modelu. Przykład

ten wskazuje na ścisłą korelację pomiędzy badaniami eksperymentalnymi i teoretycznymi, prowadzonymi kompleksowo i wielopłaszczyznowo, ewolucję modelu w miarę poszerzania się bazy danych doświadczalnych. Zaawansowane obliczenia dr M. Derzsi, jej umiejętności i bardzo dobra znajomość chemii ciała stałego i krystalografii w znacznym stopniu przyczyniły się do poznania tego nowego materiału, jego struktury krystalicznej, elektronowej, magnetycznej, fononowej. Obliczenia Habilitantki wykazały ponadto, iż AgSO_4 i pochodne zawierające dwuwartościowe srebro są izolatorami o charakterze pośrednim pomiędzy izolatorem Motta a typem charge transfer, o silnie skorelowanych elektronach, złożonej strukturze krystalicznej i magnetycznej. Opisano mechanizmy prowadzące do sprzężenia momentów magnetycznych i wskazano, że hybrydyzacja d-p gra kluczową rolę prowadząc do nadwymiany. Obliczono stałą sprzężenia J , otrzymując dobrą zgodność z eksperymentem dla kilku badanych układów. Ciekawe wyniki otrzymano też dla kompleksu z pirazyną, który wykazuje warstwowy antyferromagnetyzm, raczej nietypowy dla dwuwartościowego srebra. Charakter oddziaływań magnetycznych zbadano w pracy A-14 wskazując, iż nadwymiana realizowana jest za pomocą atomów węgla i azotu.

W przypadku związków jednowartościowego srebra skoncentrowano się na badaniach strukturalnych i dynamiki sieci. Na podstawie obliczeń dla $\text{Ag}_2^{1+}\text{S}_2\text{O}_7$ przewidziano możliwe stabilne struktury krystalograficzne, które następnie zaobserwowano eksperymentalnie. Obliczenia polimorfizmu przeprowadzone dla $\text{Ag}^{1+}\text{SO}_3\text{F}$ wskazują z kolei, iż forma z nieporządkiem strukturalnym jest metastabilna i przewidziano nową warstwową strukturę o niższej energii.

Bardzo ciekawym związkiem o dużym potencjale aplikacyjnym okazał się kompleks molekularny zawierający Ni^{2+} , który jak wskazują badania eksperymentalne, potwierdzone przez obliczenia Habilitantki, posiada własność odwracalnego wbudowywania cząsteczek wody do swojej struktury krystalicznej, co prowadzi do istotnych zmian jego właściwości fizykochemicznych, w tym optycznych i magnetycznych. Badania dr Derzsi pozwoliły na opisanie mechanizmów tych zmian, które powiązano z przejściem typu high spin-low spin (praca A-17).

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, iż prace będące podstawą ubiegania się dr Derzsi o stopień doktora habilitowanego, w których zawarto dogłębną analizę właściwości wybranych związków metali przejściowych, znacznie wzbogaciły rodziny tych związków, a uzyskane wyniki są cenne z poznawczego punktu widzenia. Kompleksowe badania teoretyczne i eksperymentalne pozwoliły na zrozumienie ich

właściwości i opisanie mechanizmów sprzężenia magnetycznego w tych złożonych układach. Niektóre ze związków, AgSO_4 , Fe_2SiO_4 , badane były po raz pierwszy, a więc prace mają charakter pionierski. Szeroki jest zakres podjętej problematyki badań, obejmujących zarówno strukturę krystaliczną, elektronową, fononową, magnetyczną w układach silnie skorelowanych elektronów, opisanie przejść typu izolator pasmowy – izolator Motta, czy przejść high spin – low spin. Uważam to za istotną wartość przedstawionych do recenzji prac.

Wachlarz zainteresowań dr Derzsi jest szeroki, a bardzo dobre przygotowanie do prowadzenia samodzielnych badań pozwoliło na zaobserwowanie i wyjaśnienie wielu ważnych zjawisk w badanych materiałach. Niestety, prezentacja wyników, którą zawarto w przewodniku jest schematyczna i mało interesująca. Autorka ograniczyła się do zrelacjonowania otrzymanych rezultatów, przedstawia je w formie krótkiego streszczenia prac stosując metodę, można by rzec, „copy+paste”.

Dr Mariana Derzsi uczestniczyła w realizacji kilku znaczących projektów badawczych finansowanych przez NCN i Slovak Grant Agency, jak również w projekcie Marie Curie oraz w projekcie TEAM. Habilitantka ma też pewne, godne uwagi, doświadczenie w pracy dydaktycznej oraz popularyzacji nauki. Jako współ-promotor kierowała pracą inżynierską i magisterską. Prowadziła szkolenia z zakresu kwantowo-mechanicznych metod fizyki ciała stałego oraz wykłady dla studentów i doktorantów w trakcie Szkół Letnich. Na szczególną uwagę zasługuje nowatorski wykład z fizyki ciała stałego prowadzony dla studentów UW. Dr Derzsi brała czynny udział w Festiwalu Nauki, wygłaszała referaty na spotkaniach Koła Naukowego, jest też autorką artykułów popularno-naukowych. Ma również pewien udział w organizacji konferencji.

Reasumując stwierdzam, iż wybrane prace i dorobek naukowy dr Mariany Derzsi obejmują cały szereg ciekawych i aktualnych tematów badawczych, wskazują też na jej dojrzałość naukową i samodzielność w prowadzeniu badań, a otrzymane rezultaty są cenne z poznawczego punktu widzenia. Moim zdaniem spełnione są wymagania określone przez ustawę o stopniach i tytule naukowym, jak również zwyczajowe wymagania stawiane pracom habilitacyjnym i wnioskuję o pozytywną weryfikację dr Mariany Derzsi w zakresie nadania jej stopnia naukowego doktora habilitowanego.

