



Kraków, 20 kwietnia 2023 r.

dr hab. Robert Pełka, prof. IFJ PAN
Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
Radzikowskiego 152
31-342 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Magdaleny Foltyn
„Magnetic properties of one-dimensional coordination polymers
based on transition metal thiocyanates”**

Rozprawa doktorska „Magnetic properties of one-dimensional coordination polymers based on transition metal thiocyanates” autorstwa pani mgr Magdaleny Foltyn została wykonana w ramach Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem dr. hab. Michała Ramsa, prof. UJ. Recenzowana praca poświęcona jest badaniom własności magnetycznych jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych opartych na tiocyjankach metali przejściowych.

Zagadnienia podjęte przez Doktorantkę w ramach pracy doktorskiej wpisują się w dynamicznie rozwijającą się dziedzinę magnetyzmu molekularnego, która jest obiecującym źródłem materiałów alternatywnych w stosunku do konwencjonalnych materiałów magnetycznych. Zakres zastosowań tych substancji rozciąga się od pamięci magnetycznych o wysokiej gęstości poprzez układy transportujące i dostarczające leki aż po kwantowe komputery, w których operacje obliczeniowe mogą być przeprowadzane na izolowanych podukładach spinowych. Z punktu widzenia zastosowań układów molekularnych w konstrukcji urządzeń do przechowywania danych o dużej gęstości kluczowe znaczenie ma stabilność stanów kwantowych służących jako nośniki informacji. Stąd wywodzi się wielkie zainteresowanie własnościami relaksacyjnymi tych układów z naciskiem na te z nich, dla których przejścia pomiędzy indywidualnymi stanami są wystarczająco powolne. Takie powolne relaksacje zostały zaobserwowane przede wszystkim dla izolowanych molekuł magnetycznych, tzw. *Single Molecule Magnets*, opartych na metalach grupy przejściowej bądź metalach ziem rzadkich. Alternatywnymi układami wykazującymi spowolnioną dynamikę są łańcuchy spinowe, tj. jednowymiarowe układy spinowe, które stanowią materiał badawczy recenzowanej pracy. Takie układy wymagają dobrze przemyślanej strategii syntetycznej a ich własności magnetyczne są niejednokrotnie złożone i trudne do interpretacji. W związku z powyższym, tematyka rozprawy doktorskiej pani Magdaleny Foltyn jest niezwykle istotna i dotyczy aktualnych i bardzo ważnych badań statycznych i dynamicznych własności magnetycznych nowych łańcuchów molekularnych. Praca ma charakter eksperymentalny i powstała w oparciu o dobrze ugruntowane techniki analityczne i numeryczne.



Oceniana praca zawiera 150 stron tekstu, wraz z określeniem celu pracy doktorskiej oraz spisem literatury, podzielonego na 6 rozdziałów. Całość pracy została zilustrowana 137 rysunkami, 32 fotografiami oraz 18 tabelami. Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie do rozprawy, gdzie omówione zostały podstawy teoretyczne układów magnetycznych z naciskiem na układy jednowymiarowe zlokalizowanych spinów oraz zaprezentowana została rodzina badanych związków o ogólnym wzorze $M^{II}(NCS)_2(\text{ligand})_2$. W rozdziale drugim Autorka przedstawia metody badawcze dotyczące chemicznej syntezy, techniki otrzymywania monokryształów o odpowiedniej wielkości, chemicznej charakterystyki materiału, magnetometrii, kalorymetrii oraz zastosowanych algorytmów obliczeniowych z pakietu ALPS (*Algorithms and Libraries for Physical Simulations*).

Rozdział trzeci zawiera wyniki i interpretację badań strukturalnych i magnetycznych pierwszego reprezentanta rodziny łańcuchów molekularnych w postaci polikrystalicznej z manganem w roli metalu przejściowego i 3-bromopirydyną w roli ligandu. Koordynacja jonu manganu(II) typu *trans-trans-trans* implikuje prostoliniową geometrię łańcucha. Nie stwierdzono występowania powolnych relaksacji dla tego związku aż do temperatury 1.8 K. Jest to prawdopodobnie związane z brakiem istotnej anizotropii magnetycznej jonu o konfiguracji elektronowej $3d^5$ wykluczającej wkład zerowego rzędu orbitalnego momentu magnetycznego. Nie stwierdzono również magnetycznego porządkowania się układu powyżej minimalnej temperatury eksperymentalnej (1.8 K). Z jednej strony wynika to z braku wiązań wodorowych w strukturze związku a z drugiej z obniżonej efektywności oddziaływań dipolowych wobec antyferromagnetycznego charakteru sprzężenia spinów manganu wzdłuż łańcucha, stwierdzonego zgodnie na podstawie dopasowania klasycznego modelu Fishera oraz rachunków w ramach pakietu ALPS. Ponadto oszacowano niewielką (na poziomie 0.58%) domieszkę izolowanych jonów manganu. Brak porównania namagnesowania zmierzonego w 1.8 K z możliwymi do przeprowadzenia obliczeniami w ramach pakietu ALPS budzi tylko niewielki niedosyt.

W rozdziale czwartym przedstawione są wyniki i interpretacja badań magnetycznych drugiego reprezentanta rodziny łańcuchów molekularnych, w którym nikiel pełni rolę metalu przejściowego, natomiast 3-ethylpyridina - rolę ligandu. Tutaj rozważono dwie próbki polikrystaliczne odpowiadające tej samej formule chemicznej, jednakże wykazujące dwie różne struktury krystaliczne. Pierwsza próbka oznaczana jako Ni-1-p zawiera prostoliniowe łańcuchy jednego typu jonów niklu mostkowanych grupami tiocyjanowymi, podczas gdy struktura drugiej próbki oznaczonej jako Ni-2-p zawiera łańcuchy dwóch typów, tj. zarówno prostoliniowe jak i pofałdowane. Przebieg podatności magnetycznej badanych próbek wskazuje na ferromagnetyczny charakter sprzężenia wymiennego wzdłuż łańcuchów, przy czym w przypadku próbki Ni-2-p sprzężenie to jest stosunkowo słabsze. Dopasowanie podatności magnetycznej próbki Ni-1-p do przygotowanego w oparciu o symulacje kwantowe zmodyfikowanego aproksymantu Padé pozwoliło oszacować wartość całki wymiany pomiędzy jonami niklu, która plasuje się wśród rekordowo wysokich wartości dla tego typu związków łańcuchowych. Pomiar ciepła właściwego związków niklowych od temperatury 0.4 K, osiągniętej dzięki opcji wykorzystującej gazowy He-3, pozwoliły na stwierdzenie magnetycznego porządkowania się badanych związków poniżej temperatury około 1.3 K, co jest związane z istnieniem sieci wiązań wodorowych,



będących naturalnymi kandydatami na ścieżki międzyłańcuchowych oddziaływań wymiennych. Badania metodą magnetometrii zmiennoprądowej w zerowym polu zewnętrznym stwierdziły brak powolnych relaksacji dla obu próbek powyżej 1.8 K. Nie jest to zaskakujące wobec stwierdzonej w obliczeniach *ab initio* anizotropii jonów niklu typu łatwej płaszczyzny, która implikuje istnienie niezdegenerowanego stanu podstawowego. Nie dziwi podobnie fakt zaniechania szukania powolnych relaksacji indukowanych zewnętrznym polem magnetycznym.

Rozdział piąty został podzielony na trzy podrozdziały dedykowane łańcuchom spinowym, w których rolę metalu przejściowego pełni kobalt natomiast rolę ligandu pełnią w kolejności 4-(3-phenylpropyl)pyridine, 4-methoxypyridine oraz aniline. Związki te zostały oznaczone kolejno symbolami Co-1, Co-2 oraz Co-3. Każdy z podrozdziałów posiada podobną strukturę, a mianowicie, kolejne sekcje zawierają dyskusję syntezy, struktury krystalicznej, ciepła właściwego, krzywych namagnesowania, wyznaczenia eksperymentalnego magnetycznej osi łatwej, podatności magnetycznej oraz relaksacji magnetycznych. Najcenniejszą cechą wspólną tych badań jest otrzymanie (w tym w dwu przypadkach przez Doktorantkę) próbek monokrystalicznych o rozmiarach odpowiednio dużych, takich że można było przeprowadzić pomiary własności magnetycznych w trzech ortogonalnych kierunkach. Stałym elementem struktury tych związków są łańcuchy jonów kobaltu mostkowane grupami tiocyjanowymi z koordynacją atomów azotu i siarki typu *trans-trans-trans*, wobec czego wszystkie podukłady łańcuchowe wykazują geometrię prostoliniową. Pomiary pojemności cieplnej we wszystkich trzech przypadkach wykazały w niskich temperaturach (< 7 K) przejście do fazy z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, przy czym pokazano, że charakter tego uporządkowania jest ferromagnetyczny dla Co-1 i antyferromagnetyczny dla Co-2 oraz Co-3. O ile, w przypadku związków Co-2 oraz Co-3 struktura zawiera rozbudowaną sieć wiązań wodorowych dostarczającą ścieżek oddziaływania międzymolekularnego, o tyle wobec braku wiązań wodorowych w próbce Co-1 źródłem porządkującego sprzężenia jest oddziaływanie dipolowe skorelowanych części łańcuchów spinowych. Do punktów eksperymentalnych powyżej przejścia dla związków Co-1 oraz Co-2 dopasowano kombinację liniową modelu Einsteina, Debye'a oraz jednowymiarowego modelu Isinga otrzymując oszacowanie całki sprzężenia wymiennego. W przypadku próbki Co-3, ze względu na stosunkowo silne sprzężenie pomiędzy łańcuchami w płaszczyźnie krystalograficznej *bc*, w analogicznym dopasowaniu zastosowano rozwiązanie Onsagera dla dwuwymiarowego modelu Isinga. Otrzymane w ten sposób oszacowanie całek oddziaływania wymiennego, jednej wzdłuż łańcucha spinowego i drugiej pomiędzy łańcuchami, okazało się porównywalne z wartościami wyznaczonymi dla Co-1 i Co-2 oraz zgodne z szacunkami opartymi na wartości krytycznej pola dla przejścia metamagnetycznego zarejestrowanego dla tej próbki w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (100). Dla próbek Co-2 oraz Co-3 z antyferromagnetycznym uporządkowaniem dalekiego zasięgu przeprowadzono dodatkowe pomiary ciepła właściwego jak również symulacje w ramach pakietu ALPS (dla próbki Co-3) w niezerowym zewnętrznym polu magnetycznym. To pozwoliło wyznaczyć diagram fazowy tych związków na płaszczyźnie (T, H) . Kolejnym bardzo ważnym wynikiem pracy jest, w oparciu o pomiary namagnesowania w trzech ortogonalnych kierunkach, wyznaczenie kandydatów na kierunki magnetycznych osi łatwych dla badanych próbek. W ten sposób możliwe



było eksperymentalne potwierdzenie wyników otrzymanych wcześniej w ramach obliczeń *ab initio*. Opracowana procedura ma charakter uniwersalny i może być zastosowana, po odpowiedniej modyfikacji, do analogicznych magnetycznych układów molekularnych. Kolejne wyniki dotyczą stałoprądowej podatności magnetycznej badanych próbek. Poprawiona ze względu na zjawisko demagnetyzacji oraz uśredniona po kierunkach podatność stałoprądowa próbki Co-1 została w wysokich temperaturach dopasowana do przewidywań jednowymiarowego kwantowego modelu Isinga z oddziaływaniem międzymolekularnym uwzględnionym w przybliżeniu średniego pola dając oszacowanie całki oddziaływania wymiennego zgodne z wynikiem uzyskanym w oparciu o analizę ciepła właściwego. Uzyskana całka oddziaływania międzymolekularnego potwierdziła ferromagnetyczny charakter uporządkowania dalekozasięgowego. W przypadku próbki Co-2 Doktorantka wykonała jednoczesne dopasowanie podatności magnetycznych zmierzonych w trzech ortogonalnych kierunkach. Otrzymane wartości parametrów są fizycznie sensowne. Dla próbki Co-3, dla której stwierdzono istotne oddziaływania międzyłańcuchowe w jednej płaszczyźnie, w analizie podatności stałoprądowej powinno zastosować się dwuwymiarowy kwantowy model Isinga. Jednakże, analityczna formuła będąca rozwiązaniem takiego modelu nie została do tej pory wyznaczona, wobec czego przeprowadzono tylko próbne dopasowanie sygnału proszkowego do jednowymiarowego kwantowego modelu Isinga. Dopasowanie to szybko (poniżej 10 K) odbiega od punktów eksperymentalnych, ale daje sensowne oszacowanie całki oddziaływania wymiennego wzdłuż łańcucha oraz wartości czynnika spektroskopowego w kierunku osi łatwej.

Relaksacje magnetyczne są zagadnieniem najobszerniej zreferowanym dla wszystkich trzech próbek. Dla próbki Co-1 zaobserwowano powolne relaksacje w zerowym polu magnetycznym. Wykres Argand'a podatności zmiennoprądowej zmierzonej poniżej temperatury przejścia wykazał istnienie dwóch procesów relaksacji oznaczonych odpowiednio przez A-Co-1 oraz B-Co-1. Dopasowanie danych eksperymentalnych do dwumodowego modelu Cole-Cole pozwoliło na wyznaczenie zależności temperaturowej czasu relaksacji obu procesów od temperatury. Proces A-Co-1 okazuje się wolniejszy niż proces B-Co-1. Ponadto, dla procesu A-Co-1 można wyróżnić dwa liniowe reżimy, co wskazuje na istnienie obszaru przejściowego typu *crossover* charakterystycznego dla procesu relaksacji pojedynczego łańcucha. Po wnikliwej analizie procesu A-Co-1 przeprowadzono dodatkowe pomiary rozcieńczonej próbki proszkowej tego związku, w której zawartość jonów kobaltu była na poziomie 1 %. Dzięki tym pomiarom wykazano, że proces Orbacha nie jest obecny w relaksacji pojedynczych spinów, co umożliwiło modyfikację konwencjonalnego modelu relaksacji spinowych w układach łańcuchowych, w której proces Orbacha został zastąpiony sumą procesu Ramana oraz QTM (*Quantum Tunneling of Magnetization*). Modyfikacja ta umożliwiła dopasowanie zależności temperaturowej czasu relaksacji dla procesu A-Co-1 w pełnym zakresie temperatur, odtwarzając obserwowane zjawisko *crossover* oddzielające reżim łańcuchów o rozmiarze skończonym od reżimu łańcuchów o rozmiarze nieskończonym oraz dając poprawne oszacowanie energii ścianki domenowej zgodne z niezależnie otrzymaną wartością całki sprzężenia wewnątrzłańcuchowego. Ciekawym wnioskiem tych rozważań jest oszacowanie długości typowego łańcucha, które wyniosło 450 jednostek, co przekłada się na



długość około 250 nm. Proces B-Co-1 charakteryzuje się pojedynczym reżimem liniowym i jest interpretowany jako wzbudzenie fal spinowych, po uprzednim wyeliminowaniu procesu Orbacha zachodzącego w krótkich fragmentach łańcucha ze względu na niezgodność bariery energetycznej otrzymanej z prawa Arrheniusa oraz z rachunków *ab initio*.

Dla związku Co-2 nie zaobserwowano powolnych relaksacji w zerowym polu. Podjęto decyzję o pomiarze relaksacji w polach o wartościach w okolicy pól krytycznych dla przejścia metamagnetycznego, spodziewając się słusznego maksymalnego sygnału podatności. Analiza podatności zmiennoprądowej, zmierzonej w zakresie temperatur 1.8 - 4.5 K, za pomocą jedno- i dwumodowego modelu Cole-Cole ujawniła dwa procesy relaksacyjne, oznaczone przez A-Co-2 oraz B-Co-2. Proces B-Co-2 najwyraźniej uwidocznił się powyżej temperatury przejścia do fazy z uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Proces ten okazał się niezależny od temperatury, pola i orientacji monokryształu. Doktorantka sugeruje, że źródłem tego procesu może być albo relaksacja krótkich fragmentów łańcucha w analogii do SMM (*Single Molecule Magnet*) albo koherentna rotacja jednowymiarowych domen, dla których bariera energetyczna jest bardzo niska, jednak zaznacza, że nie da się tej alternatywy zweryfikować eksperymentalnie. Proces A-Co-2 pojawia się tylko poniżej temperatury przejścia, jest niezależny od kierunku krystalicznego oraz nie wykazuje przejścia typu *crossover*. Autorka stawia hipotezę, że ze względu na stosunkowo słabsze oddziaływania międzymolekularne w związku Co-1 odpowiadająca im długość korelacji jest znacznie krótsza niż w związku Co-2 i cały temperaturowy zakres eksperymentalny wypada w reżimie łańcuchów o rozmiarze skończonym, w którym czas relaksacji zależy istotnie od długości łańcucha. Potwierdzeniem poprawności tej hipotezy są dodatkowe pomiary na dwóch próbkach proszkowych o różnym stopniu rozdrobnienia. Czasy relaksacji wyznaczone dla tych próbek okazują się faktycznie tym krótsze im bardziej rozdrobniona jest próbka, a tym samym im krótsze łańcuchy w niej występują.

Dla trzeciego związku Co-3 również nie zaobserwowano relaksacji w zerowym polu. Dlatego przeprowadzono pomiary podatności zmiennoprądowej w zewnętrznym polu o wartości około 6 kOe, która odpowiada krytycznej wartości pola dla przejścia metamagnetycznego zarejestrowanego w dwóch niezależnych kierunkach krystalograficznych. Analiza Cole-Cole otrzymanych przebiegów ujawniła ponownie dwa typy procesów relaksacji, oznaczonych przez A-Co-3 oraz B-Co-3. Pierwszy proces relaksacji pojawia się powyżej temperatury przejścia i wykazuje zależność od wartości pola magnetycznego. Ponadto przebiegi zależności czasu relaksacji od temperatury na wykresie Arrheniusa odbiegają od liniowości, wykazując dwa odseparowane obszary o różnym nachyleniu, co mogłoby sugerować występowanie przejścia typu *crossover*. Jednakże, wstępna analiza tych przebiegów w oparciu o zmodyfikowany model relaksacji pojedynczego łańcucha nie przyniosła satysfakcjonujących wyników. Dlatego, Doktorantka zasugerowała, że w badanym zakresie temperatur, podobnie jak to miało miejsce dla związku Co-2, mamy do czynienia z jednym reżimem odpowiadającym łańcuchom o skończonym rozmiarze, natomiast zarejestrowana nieliniowość może być efektem znacznej wartości wykładnika w prawie opisującym temperaturową zależność czasu relaksacji lokalnego procesu Ramana. Ta interpretacja jest zgodna z jeszcze wyższą wartością



całki oddziaływania międzyłańcuchowego obserwowanego w płaszczyźnie bc , a co za tym idzie z jeszcze większą długością korelacji magnetycznych w układzie. Potwierdzeniem poprawności takiej interpretacji jest uzyskanie dobrej jakości, jednoczesnego dopasowania przebiegów temperaturowych czasów relaksacji do zmodyfikowanego modelu, przy dodatkowym założeniu, że długości łańcuchów mogą zależeć od wartości pola magnetycznego. Dodatkowego potwierdzenia poprawności tej hipotezy dostarczyły pomiary relaksacji wykonane dla dwóch próbek proszkowych charakteryzujących się różnym stopniem rozdrobnienia, analogicznie jak dla związku Co-2. Proces B-Co-3 występuje w okolicach temperatury przejścia i jest niezależny od temperatury, ale nie jest niezależny od pola. Podobnie jak dla próbki Co-2, proces ten zinterpretowano albo jako wynik relaksacji typu QTM krótkich fragmentów łańcucha albo jako wynik koherentnego obrotu jednowymiarowych domen w łańcuchu ferromagnetycznym. W ostatnim szóstym rozdziale Doktorantka rekapituje najważniejsze osiągnięcia pracy, stwierdzając pełną realizację jej założonych celów.

Rozprawa została napisana w przeważającym stopniu poprawnym językiem, a przyjęta forma prezentacji zagadnień jest jasna i zrozumiała. Do stosowanej terminologii oraz poprawności językowej nie mam zastrzeżeń. W pracy znajdują się jednak następujące usterki i niedociągnięcia:

1. Na stronie 18, w paragrafie poświęconym ciepłu właściwemu, jego niskotemperaturowe zachowanie się dla izolatorów jest niepoprawne. Powinno być $C \sim T^3$.
2. Piąty składnik pod pierwiastkiem we wzorze (2.4.11) na wielkość β ma niewłaściwy wymiar.
3. Na rysunku 5.2.6 niektóre linie obrazujące wiązania wodorowe łączą bezpośrednio atomy tlenu z atomami węgla.
4. Odnośnik w podpisie rysunku 5.3.30 powinien być do wzoru (5.3.8).
5. W nawiasie w pierwszym zdaniu głównego tekstu na stronie 138 oznaczenie osi Y powinno być zastąpione osią Z .

Komentarze i uwagi krytyczne

Ogólnie pracę oceniam bardzo wysoko. Zasadnicza część pracy, obejmująca dyskusję własności magnetycznych pięciu reprezentantów rodziny związków łańcuchowych mostkowanych grupą tycyanową została przeprowadzona na bardzo dobrym a miejscami wybitnym poziomie. Przedłożona praca może w mojej opinii stanowić wzór dla prac o charakterze eksperymentalnym, ponieważ obok rzetelnie zreferowanych wyników pomiarów znajdziemy zawsze obszerną i dogłębną interpretację zaobserwowanych procesów. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

1. otrzymanie próbek monokrystalicznych oraz ich odpowiednia indeksacja umożliwiające pomiary magnetyczne w trzech ortogonalnych kierunkach. Pomiary te dostarczyły unikalnego wglądu w naturę procesów relaksacyjnych układów zawierających łańcuchy spinowe.
2. opracowanie procedury eksperymentalnego wyznaczenia kierunku osi łatwej namagnesowania. Procedura ta ma charakter uniwersalny i po odpowiedniej



- modyfikacji może być z powodzeniem zastosowana w analizie analogicznych układów magnetycznych.
3. jednoczesne dopasowanie stałoprądowej podatności magnetycznej dla trzech ortogonalnych kierunków do modelu sprzężonych kwantowych łańcuchów Isinga. Wymagało to wykonania zgodnej ze strukturą badanego związku transformacji z układu laboratoryjnego do układu osi głównych tensora podatności.
 4. odejście od paradygmatu opisującego relaksację łańcuchów spinowych poprzez odpowiednią modyfikację prawa opisującego lokalne relaksacje spinowe. Po wnikliwej analizie danych eksperymentalnych, proces Orbacha został zastąpiony sumą procesów Ramana oraz QTM. Pozwoliło to na odtworzenie przejścia typu *crossover* interpolującego pomiędzy reżimem relaksacji łańcuchów o skończonym rozmiarze a reżimem relaksacji łańcuchów o rozmiarze nieskończonym. Wynik ten uważam za najciekawszy w przedłożonej rozprawie.
 5. realizacja dodatkowych pomiarów na próbkach proszkowych związków zawierających kobalt w celu potwierdzenia stawianych hipotez dotyczących charakteru obserwowanych procesów relaksacji. To dowodzi niezwyklej dojrzałości naukowej Doktorantki.

Korzystając, jednakże, z przywilejów recenzenta, jak i z jego obowiązku, chciałbym podnieść następujące kwestie wynikające z recenzowanej rozprawy:

1. Do modelowania części sieciowej sygnału ciepła właściwego Autorka zastosowała kombinację liniową modelu Einsteina i Debye'a ze współczynnikami a_E oraz a_D . Czy współczynniki te skrywają jakąś fizyczną interpretację?
2. Na stronie 22 Autorka stwierdza, że dla wszystkich diskutowanych w pracy związków opartych na kobaltie, parametr D rozszczepienia w polu zerowym (ZFS) jest dodatni. Z jednej strony, dodatnia wartość tego parametru oznacza anizotropię magnetyczną typu łatwej płaszczyzny, z drugiej strony, w przypadku wszystkich trzech związków wyznacza się kierunek osi łatwej namagnesowania. Czy te dwa stwierdzenia nie są ze sobą sprzeczne?
3. W przypadku związków kobaltowych odczuwam pewien niedosyt dotyczący założenia anizotropii oddziaływania wymiennego typu Isinga. W sekcji 5.3.3 Doktorantka cytuje pracę, w której taka anizotropia została wykazana w oparciu o obliczenia *ab initio* dla związku Co-3. Czy podobne wyniki istnieją dla pozostałych dwóch związków kobaltowych? Czy, wobec istnienia łatwego kierunku namagnesowania, można byłoby zgodzić się ze stwierdzeniem, że anizotropia typu Isinga jest dynamicznie indukowana przez lokalną anizotropię magnetyczną jonu kobaltu, która efektywnie blokuje pozostałe ścieżki wymiany?

W spisie literatury znajduję znaczącą liczbę 91 pozycji, pośrednio świadczącą o dużej erudycji Autorki. Pani Magdalena Foltyn jest pierwszym autorem czterech publikacji oraz współautorem piętnastu kolejnych. Wśród czasopism znajdziemy takie, które wyróżniają się wysokim czynnikiem wpływu, np. *Chemical Science* (9.969), *Inorganic Chemistry* (5.436), *Chemistry-a European Journal* (5.020), *Dalton Transactions* (4.569), *Physical Chemistry Chemical Physics* (3.945). Pięć publikacji



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

(w tym jedna będąca w trakcie opracowywania) zawierają istotną część wyników opisanych w przedłożonej pracy. Doktorantka była kierownikiem projektu NCN Preludium 19 pt. *Experimental investigations of single crystals of spin chains: in search of new relaxation processes*, oraz wykonawcą projektu Opus 13, w którym kierownikiem był dr hab. Michał Rams. Ponadto, zdobyła finansowanie trzech kolejnych wewnętrznych projektów uniwersyteckich. Autorka nie podała żadnych informacji dotyczących swojej aktywności konferencyjnej, jednakże opublikowane prace obszernie, ciekawie i bardzo dobrze prezentują dorobek naukowy pani mgr Magdaleny Foltyn. Wymienione wcześniej drobne usterki nie mają zasadniczego znaczenia i nie zmieniają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej. Przy jej ocenie należy podkreślić, że przynosi ona nowe i wartościowe wyniki w zakresie dynamiki jednowymiarowych układów spinowych.

Uważam, że Doktorantka wyśmienicie opanowała zarówno warsztat eksperymentalny jak i teoretyczny związany z badanymi układami. Ponadto, wykazała głęboką znajomość i zrozumienie literatury przedmiotu. Wobec tego, mogę z całą pewnością stwierdzić, że Doktorantka jest w pełni dojrzałym kandydatem do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W ramach rozprawy zdefiniowała kilka ciekawych problemów fizyki współczesnej i przedstawiła ich mistrzowsko wsparte eksperymentem i oryginalne rozwiązania. W związku z powyższym stwierdzam, że w myśl Ustawy z dnia 20 stycznia 2020 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm.) recenzowana praca doktorska z nawiązką spełnia wymagania stawiane dysertacjom na stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych oraz dyscyplinie nauk fizycznych i dlatego wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Magdaleny Foltyn do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Magdaleny Foltyn. Doktorantka posiada bowiem znaczący dorobek publikacyjny dotyczący tematyki rozprawy. Nie bez znaczenia jest tutaj również uzyskanie finansowania projektu Narodowego Centrum Nauki dedykowanego dla młodych naukowców. Wyniki wypracowane przez Doktorantkę mają charakter interdyscyplinarny, w których nie tylko odkrywa nowe prawa związane z dynamiką jednowymiarowych układów spinowych, ale także rozwija niezbędny *know-how* umożliwiający syntezę próbek monokrystalicznych o odpowiednio dużym rozmiarze, tak aby można było przeprowadzić kluczowe pomiary magnetyczne. Ten aspekt pracy podnosi w znaczący sposób jej naukową rangę. Doktorantka wykazała ponadprzeciętne umiejętności eksperymentalne, swobodnie i racjonalnie planując kolejne pomiary w oparciu o standardowe instrumentarium, dostarczając w ten sposób rozstrzygających konkluzji w rozważanej problematyce. Zaprezentowana rozprawa stanowi bez wątpienia wybitny przyczynek do rozwoju studiowanej dziedziny.