

**Opinia dotycząca dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej dr Marii Pugaczowej-Michalskiej p.t. „Własności stanu podstawowego wybranych stopów Heuslera i związków międzymetalicznych z Ce na podstawie badań metodami z pierwszych zasad”**

Na podstawie otrzymanych dokumentów stwierdzam, że dr Maria Pugaczowa-Michalska uzyskała tytuł magistra fizyki na Wydziale Fizyki Uniwersytetu A.Mickiewicza w Poznaniu w 1992 roku, obroniła pracę magisterską p.t. „Badanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na granicę faz w metamagnetyku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ ”, wykonaną pod kierunkiem prof. dra hab. Z.Jacyny-Onyszkiewicza. W 1997 roku uzyskała stopień doktora nauk fizycznych za rozprawę p.t. „Wpływ uporządkowania chemicznego na strukturę elektronową i własności magnetyczne stopów Heuslera”, której promotorem był prof. dr hab. Andrzej Jeziński. Tematyka prac stanowiących rozprawę habilitacyjną jest bardzo ściśle powiązana z pracami przed doktoratem, dotyczy ona, bowiem badań struktury elektronowej wybranych układów międzymetalicznych, w ramach formalizmu DFT i interpretacji ich własności fizycznych uwarunkowanych naturą stanu podstawowego. Habilitantka w tych badaniach teoretycznych opiera się na zasadach, które w mechanice kwantowej mają charakter zasad podstawowych. Dr M. Pugaczowa-Michalska opublikowała 47 prac, większość w renomowanych czasopismach międzynarodowych, spośród których 41 prac zostało opublikowanych po doktoracie, co świadczy o bardzo intensywnej pracy naukowej habilitantki, zwłaszcza, że niektóre z tych prac powstawały we współpracy z zespołami eksperymentalnymi. O randze tych prac i ich wartości świadczy fakt, że są one cytowane dość intensywnie co zostało bardzo starannie udokumentowane szczegółowym wykazem w autoreferacie. Wśród cytujących są nazwiska znanych w świecie fizyków, zajmujących się podobnymi badaniami, jak np. P.H.Dederichs z Jülich, czy P.Błaha z Wiednia. Dr M.Pugaczowa-Michalska obok intensywnej działalności publikacyjnej, uczestniczyła aktywnie w wielu konferencjach naukowych, szkołach i warsztatach szkoleniowych, co zostało udokumentowane w 27 pozycjach. Dwukrotnie, w roku 2000 i 2001 była uczestniczką Międzynarodowej Szkoły ICTP (Trieste, Italy). Uczestniczyła czynnie przy organizowaniu 2 konferencji międzynarodowych „Physics of Magnetism” w Poznaniu, oraz szkoły w Będlewie. Ponadto napisała 10 recenzji do renomowanych czasopism fizycznych. Habilitantka ma także doświadczenie dydaktyczne, prowadziła bowiem zajęcia na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej ze studentami 3 roku, była też opiekunką 2 prac magisterskich. W latach 2002-2003 była konsultantką z zakresu obliczeń struktury elektronowej dr Anny Go. Uczestniczyła także, jako wykonawca, w trzech projektach badawczych.

W następnej części tej opinii przedstawię ocenę samej rozprawy habilitacyjnej. Rozprawę stanowi przewodnik zajmujący 33 strony, oraz 10 publikacji naukowych, wybranych przez habilitantkę z dorobku po doktoracie i opatrzonych omówieniem i komentarzami, z bibliografią liczącą 84 pozycje. Tematyka rozprawy ma charakter teoretyczny, ale jest bardzo mocno powiązana ze współczesnymi wynikami badań doświadczalnych, które są inspirowane postępem w nowoczesnych technologiach i inżynierii telekomunikacyjnej. W rozprawie przedmiotem badań są dwie grupy związków międzymetalicznych. Pierwsza z nich to stopy Heuslera na bazie niklu i manganu ( $\text{Ni}_2\text{MnX}$ ,  $X=\text{B, Ge, In, Sn}$  i  $\text{Sb}$ ), oraz 4-składnikowy stop  $\text{Cu}_{2-x}\text{Pd}_x\text{MnAl}$ , zaś drugą grupę stanowią związki o strukturze heksagonalnej typu  $\text{CaCu}_5$ , zawierające atom ziemi rzadkiej Ce, oraz Ni ( $\text{CeNi}_4\text{Z}$ ,  $Z=\text{Al, Si, Ge}$  i  $\text{Cu}$ ). Dr M. Pugaczowa-Michalska obliczenia numeryczne wykonała w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT), którego zakres stosowalności do związków i stopów metali przejściowych jest w literaturze fizycznej bardzo dobrze udokumentowany. Obliczenia takie realizowane są w modelu 1-cząstkowym, w którym stany elektronowe układają się w pasma energetyczne, bardzo pomocne w zrozumieniu zachowania się wielu własności fizycznych i prognozowaniu parametrów technicznych tych materiałów pod kątem ich zastosowań. Do konkretnych obliczeń, habilitantka używała kodów komputerowych TB-LMTO z grupy prof. O.K. Andersena, oraz kodów FPLO z grupy IFW Dresden. Aczkolwiek są to kody powszechnie znane, w praktycznych zastosowaniach wymagają od użytkownika głębokiej wiedzy z numerycznych technik obliczeniowych, oraz dużego doświadczenia i staranności przy weryfikacji dokładności otrzymanych wartości liczbowych. Szeroka gama dostępnych opcji na potencjał wymiennie-korelacyjny w takim oprogramowaniu, może budzić zastrzeżenia co do zasadności nazywania tych badań z pierwszych zasad. W odniesieniu do wymienionych dwóch grup materiałów, ta kwestia nie budzi moich zastrzeżeń jeśli chodzi o pierwszą klasę wymienionych materiałów. Jeśli chodzi o drugą klasę materiałów, w których mamy do czynienia z mocno zlokalizowanymi orbitalami f, mogą się rodzić wątpliwości, które w odnośnych publikacjach autorka podnosiła w mniejszym lub większym stopniu. Na uwagę zasługuje także fakt, że obliczenia z wykorzystaniem kodu FPLO dają możliwość pełnych obliczeń relatywistycznych (efekt spin-orbita, orbitalny moment magnetyczny), których uwzględnienie niewątpliwie podnosi wartość takich badań.

W grupie prac poświęconych stopom Heuslera, należy odnotować fakt, że dla związków  $\text{Ni}_2\text{MnB}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGe}$  struktura elektronowa została obliczona po raz pierwszy. Wyniki tych badań opublikowane w 2007 roku (PM.4), dotyczące struktury elektronowej i martenzytycznego przejścia w  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  spotkały się z wyraźnym zainteresowaniem innych grup badawczych, co znalazło odbicie w dołączonym wykazie cytowań. Również publikacje PM.5 i PM.7 opublikowane w 2007 i 2008 roku zostały zauważone i nie przeszły bez echa. Obok standar-

dowych wyników uzyskanych z obliczeń pasmowych, habilitantka oszacowała moduł ściśliwości i jego zmiany, wskazując na układ  $\text{Ni}_2\text{MnB}$  jako wyróżniający się najmniejszą ściśliwością. Dla układu  $\text{NiMnSb}$  pokazała na związki między zachowaniem się momentu magnetycznego na atomach Mn i Ni ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego, a zmianami w elektronowej strukturze pasmowej. Przewidziała, że dla ciśnienia 12 GPa spodziewana jest w  $\text{NiMnSb}$  największa polaryzacja spinowa. W tym układzie także stwierdzona została dobra zgodność obliczonej temperatury Debye'a z wartością eksperymentalną, podobną zgodność stwierdzono także dla rozszerzalności termicznej, co w zasadzie przesądza za poprawnością opisu w niskich temperaturach przy pomocy modelu Debye'a-Grüneisena. Szeroką gamę wyników habilitantka zaprezentowała także dla 4-składnikowego stopu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Pd}_x\text{MnAl}$ . W pracy PM.1, za pomocą metody TB-LMTO, z zastosowaniem modelu superkomórki, wykonała szereg obliczeń, które pozwoliły na wgląd w strukturę elektronową w pełnym zakresie koncentracji od  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  począwszy, aż do  $\text{Pd}_2\text{MnAl}$ . Potwierdzone zostało, że ma miejsce przejście ze struktury  $L2_1$  do struktury B2, czemu towarzyszy zmiana uporządkowania magnetycznego z FM do AFM. Ponadto, przy wzroście zawartości Pd stwierdzony został wzrost wartości momentu magnetycznego na atomach Mn. Prace PM.8, PM.9 i PM.10 włączone do rozprawy, poświęcone układom  $\text{CeNi}_4\text{Z}$  (gdzie,  $Z=\text{Al, Si, Ge i Cu}$ ), stanowią atrakcyjną grupę związków, ze względu na obecność ceru Ce, z niestabilną powłoką elektronową, której zachowanie uwarunkowane jest obecnością orbitali 4f w pobliżu poziomu Fermiego. Bardzo cenną zaletą tych prac włączonych do rozprawy jest to, że wyniki badań teoretycznych były jednocześnie weryfikowane także licznymi pomiarami, w tym także za pomocą techniki fotoemisyjnej. Z obliczeń energii całkowitej stwierdzono, że w stanie podstawowym związki  $\text{CeNi}_4\text{Z}$  pozostają paramagnetyczne. Z położenia pasm elektronowych, stwierdzono stopień hybrydyzacji między orbitalami 3d Ni i 4f Ce, oraz opisano zachowanie stanów w pobliżu poziomu Fermiego, przy podstawianiu w położeniu Z atomami Al, Si, Ge i Cu. Pokazana w tych pracach dobra zgodność pasm walencyjnych otrzymanych z eksperymentalnych widm XPS, z położeniami pasm obliczonych, uzasadniałaby stosowalność 1-elektronowego modelu z potencjałem efektywnym w przybliżeniu DFT, do układów z Ce. Ze względu na silny stopień lokalizacji i prawdopodobne silne korelacje wielocząstkowe, można podejrzewać, że stan podstawowy w innych przypadkach może nie być w tych kategoriach tak dokładnie opisywalny. Także zgodność w obszarze elektronowego ciepła właściwego wyników teoretycznych z eksperymentalnymi wskazywałaby, że w tej grupie związków stosowany model obliczeniowy jest wystarczająco dokładny. Przy okazji tego stwierdzenia, nie sposób wyrazić jednakże wątpliwości, jak daleko 1-cząstkowy model może opisać strukturę kwantową takich układów, w których obserwujemy zmiany oporu elektrycznego charakterystyczne dla mechanizmu domieszkowego Kondo, oraz zachowania świadczące o występowaniu mieszanej walencyjności.

Także w tych związkach spodziewane są znaczące efekty relatywistyczne, rzutujące na wielkość orbitalnego momentu magnetycznego, które mogłyby być prawdopodobnie uchwycone przy użyciu kodu FPLO, mającego takie możliwości. W zakończeniu tej części opinii, dotyczącej dorobku naukowego, nie sposób pominąć cyklu publikacji nie włączonych do rozprawy, a dotyczących stopów Heuslera na bazie związków  $\text{Fe}_3\text{Si}$  i  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . We współpracy z grupą prof. L. Dobrzyńskiego, habilitantka uzyskała w nich wiele cennych wyników tłumaczących wpływ najbliższego otoczenia na momenty magnetyczne atomów i wielkości pól nadsubtelnych. Również te prace zostały zauważone i docenione przez inne zespoły badawcze, co zostało udokumentowane odnośnymi cytowaniami.

We wstępie do rozprawy habilitacyjnej dr Maria Pugaczowa-Michalska podsumowała w bardzo przejrzystej formie, wyniki swoich prac, zasadność czasochłonnych obliczeń struktury elektronowej, i potrzebę posiadania wiedzy o pasmach walencyjnych, którą zrodziły badania eksperymentalne, podjęte również w IFM PAN. Przeglądając wyniki opublikowane samodzielnie przez habilitantkę, ale także wspólnie z autorami, którzy wykonali odpowiednie doświadczenia, nie mam wątpliwości, że są to wyniki znaczące dla postępu w tej dziedzinie fizyki. Użyty w tytule rozprawy zwrot „z pierwszych zasad”, każe mi przypuszczać, że w obliczeniach nie było „wolnych parametrów”, które byłyby arbitralnie dobierane, by wymusić zgodność z doświadczeniem. W praktyce, stosując ten czy inny potencjał efektywny, istnieje szeroka gama możliwych do wyboru aproksymacji, w gąszczu których, stosując rozbudowane kody komputerowe, można łatwo zgubić kontrolę nad mechanizmami fizycznymi, istotnymi dla wytłumaczenia obserwowanych przebiegów fizycznych w badanych układach. Analizując pod tym kątem wyniki opublikowane przez dr Marię Pugaczową-Michalską, nie mam wątpliwości, że habilitantka uporała się z tymi zagrożeniami znakomicie, prezentując przekonująco uzyskane wyniki w samodzielnych pracach, oraz wielu wspólnych publikacjach, w których jej udział jest wyraźnie widoczny, podnosząc znacząco ich wartość poznawczą. Dlatego wnoszę o dopuszczenie dr Marii Pugaczowej-Michalskiej do kolokwium habilitacyjnego i dalsze postępowanie zgodne z wymogami formalnymi.

S. Kaprzyk

Prof.dr hab. Stanisław Kaprzyk