

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Iwony Rogalskiej pt. „Spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego domieszek pierwiastków z grupy żelaza w proszkach Al_2O_3 , ZrO_2 oraz w nanocząstkach PbI_2 ”

Recenzja opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego
Uniwersytetu Rzeszowskiego Prof. dr hab. Ołeha Łopuszańskiego

1. Tematyka i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska dotyczy badań struktury jodku ołowiu domieszkowanego manganem ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$) w postaci próbek krystalicznych i nanokrystalicznych oraz ceramicznych proszków glinu i cyrkonu (Al_2O_3 i ZrO_2) zawierających niekontrolowane domieszki związków chromu i żelaza. Badania przeprowadzono głównie na bazie metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) w zakresie dwóch częstotliwości odpowiadających pasmom X i Q, w połączeniu z teoretycznymi obliczeniami parametrów widm EPR w oparciu o procedurę hamiltonianu spinowego. Wspomniane wyżej materiały mają już stosunkowo długą historię badań, ale potencjalne możliwości ich zastosowań w spintronice (PbI_2) oraz w doskonaleniu technologii odlewniczej (Al_2O_3 i ZrO_2), m.in. dla przemysłu lotniczego, czynią tematykę pracy doktorskiej Pani mgr Iwony Rogalskiej aktualną i interesującą. Głównym celem pracy, sformułowanim przez Autorkę, jest zbadanie wpływu koncentracji domieszek na strukturę elektronową i temperaturę Curie domieszkowanego manganem jodku ołowiu w postaci kryształów i w próbkach nanokrystalicznych osadzonych w matrycy polialkoholu winylu (PVA), a ponadto zbadanie zanieczyszczeń jonami chromu i żelaza proszków Al_2O_3 i ZrO_2 . Sformułowanie tematu pracy doktorskiej wydaje mi się niezbyt trafne w odniesieniu do tematyki wyników badań prezentowanych w pracy. Sformułowanie zawarte w tytule „...domieszek pierwiastków z grupy żelaza...” nie jest do końca precyzyjne, ponieważ pierwiastki manganu i chromu nie należą do żelazowców (nie leżą w 8 grupie układu okresowego). Bardziej trafne, moim zdaniem, mogłoby być sformułowanie np. „...domieszek pierwiastków metali przejściowych...”. Autorka używa terminu elektronowy rezonans magnetyczny (EMR), podczas gdy w pracach opublikowanych dotychczas z tej tematyki, również ze współautorstwem Autorki dysertacji, używany jest termin EPR. Czym podyktowana była ta zmiana?

2. Ogólna charakterystyka pracy

Łączna objętość recenzowanej pracy wynosi 171 stron, w tym jest 100 rysunków i wykresów, fotografia spektrometru EPR, 21 tabel, 124 pozycje bibliograficzne cytowane w pracy oraz, w końcowej części, spis tabel, rysunków i fotografii. Praca zawiera spis treści, po którym następują streszczenia w języku polskim i angielskim. W części zasadniczej praca podzielona jest na 5 rozdziałów, w tym jako oddzielny rozdział wyodrębniono opis problemu badawczego. Wnioski końcowe i bibliografia zawarte są zwyczajowo w części końcowej pracy.

W rozdziale pierwszym, który pełni jednocześnie rolę wstępu, dosyć szczegółowo przedstawiono fizyczne podstawy EPR, co świadczy o szerokiej wiedzy Doktorantki, dotyczącej teoretycznych aspektów tej metody badań. Omówiono formalizm hamiltonianu spinowego oraz podstawowe parametry charakterystyki spektroskopowej. Odnośnie kształtu linii rezonansowej ograniczono się do linii Lorentza i Gaussa, co ze względu na postać widm opisywanych w części badawczej wydaje się być uzasadnione. W końcowej części tego rozdziału przedstawiono, w sposób stosunkowo pobieżny, przegląd literatury dotyczący badań EPR struktur zawierających domieszki magnetyczne. W mojej opinii, część rozdziału dotycząca fizycznych podstaw EPR jest zbyt mocno rozbudowana (22 strony) w porównaniu z jednym paragrafem odnoszącym się do przeglądu literatury (3 strony).

W krótkim, bo zaledwie dwustronicowym rozdziale drugim Autorka prezentuje problem badawczy, formułuje cel i uzasadnia motywy podjęcia badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej. W pierwszym zdaniu Doktorantka podaje, że „Celem niniejszej pracy są badania naukowe oparte na spektroskopii rezonansu magnetycznego domieszek pierwiastków z grupy żelaza...”. Sformułowanie to wydaje mi się trochę niezręczne, ponieważ badania naukowe są raczej środkiem do osiągnięcia celu, a nie samym celem, którym może być np. wyjaśnienie struktury albo właściwości badanych obiektów lub jakichś zjawisk fizycznych. W dalszej części Autorka doprecyzowuje jednak cel badań.

W rozdziale trzecim, zatytułowanym „Metodyka pomiarów” Autorka opisuje dosyć szczegółowo zasadnicze elementy spektrometru EPR, sposób dostrajania rezonatora, dokładność pomiarów, co potwierdza Jej nie tylko teoretyczną wiedzę dotyczącą tej metody, ale również praktyczne opanowanie metodyki posługiwania się stosunkowo skomplikowanym urządzeniem, jakim jest spektrometr EPR. Opisano również strukturę krystaliczną i elektronową PbI_2 oraz tlenków Al_2O_3 i ZrO_2 . Przedstawiono i scharakteryzowano obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) próbki nanokrystalicznej ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$) dla $x=0,08$, oraz obrazy powierzchni tej próbki otrzymane z mikroskopu sił atomowych (AFM). Wielkość ziaren widoczna na obrazie SEM (Rys. III.11) mieści się w granicach od około 180 nm do około 300 nm. Nasuwa się więc pytanie, czy to jest jeszcze struktura nanometryczna czy już mikrometryczna. Nie ma dotychczas wyraźnie określonej granicy rozdzielającej te struktury, chociaż niektórzy autorzy przyjmują 100 nm (np. G.L. Hornyak et al., *Fundamentals of Nanotechnology*, 2009), jednak jest to umowna kwestia i w mojej opinii strukturę przedstawioną na Rys. III.11 można jeszcze uznać za nanomateriał. W Tabelach III.2 i III.3 przedstawiono skład chemiczny próbek tlenków Al_2O_3 i ZrO_2 określony za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Należy zauważyć, że w przypadku próbek tlenku

cyrkonu nie wykryto zawartości innych pierwiastków oprócz cyrkonu i tlenu. Próbkę do badań w przypadku jodku ołowiu zostały pozyskane w wyniku współpracy z prof. Andrejem Savchukiem z Narodowego Uniwersytetu w Czernowcach, natomiast tlenki Al_2O_3 i ZrO_2 z Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej oraz z Instytutu Energetyki – Oddziału Ceramiki CEREL w Boguchwale. Współpraca Doktorantki z innymi ośrodkami naukowymi, w mojej opinii, podnosi znaczenie wyników badań prezentowanych w recenzowanej pracy doktorskiej.

W rozdziale czwartym, jednym z dwóch zasadniczych rozdziałów, przedstawiono wyniki badań EPR jodku ołowiu domieszkowanego manganem dla dwóch próbek krystalicznych o zawartości manganu 1 i 3% oraz dla 4 próbek nanokrystalicznych w matrycy PVA o zawartości domieszek 1, 3, 8 i 15%. Numery próbek oznaczone w pracy jako 5 i 6 odpowiadają zawartości domieszki odpowiednio 15 i 8%. Niejasne jest dla mnie, dlaczego dla tych dwóch próbek odstępiono od zasady: wyższy numer próbki odpowiada większej zawartości domieszki manganu. Pomiary EPR przeprowadzono pod kątem dwóch zależności: 1) wartości składowych głównych i kosinusów kierunkowych tensora rozszczepienia spektroskopowego $\hat{g}$ i składowych głównych tensora struktury nadsubtelnej $\hat{A}$ od orientacji próbki względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, czyli badano anizotropię tych parametrów; 2) zależność amplitudy (rozumianej jako odległość pomiędzy maksimum i minimum pierwszej pochodnej linii absorpcyjnej) od temperatury. Do analizy anizotropii czynnika $\hat{g}$ i tensora $\hat{A}$ wykorzystano znany w spektroskopii rezonansów magnetycznych komputerowy program EPR-NMR, opracowany pod kierunkiem prof. Johna Weil'a. Analizę przeprowadzono na bazie hamiltonianu spinowego dla jonów o konfiguracji elektronów walencyjnych $3d^5$. Weryfikację obliczeń przeprowadzono w oparciu o strukturę nadsubtelną jonu Mn^{2+} w próbce zawierającej 15% domieszkę manganu. Uzyskano dobrą zgodność widma teoretycznego z eksperymentalnym, zarejestrowanym w paśmie Q. Anizotropię parametrów w nanokrystalicznych ziarnach lub ich aglomeratach osadzonych w matrycy PVA Autorka tłumaczy oddziaływaniem wymiennym pomiędzy ukierunkowanymi nanocząsteczkami (str. 70, 111 i 112). Powstaje pytanie, jakie czynniki spowodowały ukierunkowanie nanocząstek osadzonych w matrycy polimerowej. Wyniki badań dotyczące zależności amplitudy i szerokości połówkowej linii widmowych od temperatury są analizowane w kolejnym paragrafie rozdziału czwartego. Należy tu wspomnieć, że Doktorantka używa zamiennie pojęć amplitudy i intensywności, przy czym częściej używa pojęcia intensywność linii. Pod pojęciem intensywności linii widmowej w spektroskopii zwykle rozumie się pole powierzchni pod linią absorpcyjną, co w przypadku widm EPR, rejestrowanych w postaci pierwszych pochodnych linii absorpcyjnej, sprowadza się do podwójnego całkowania. W literaturze anglojęzycznej, dla odróżnienia intensywności od amplitudy, w rozumieniu wspomnianym wyżej, stosuje się często termin *peak-to-peak intensity* (np. w pracy T.H. Yeom, S.H. Lee; J. Magnetism, 18, 221(2013)). Jeśli widmo zarejestrowane jest w postaci cyfrowej i składa się z jednej linii lub linii całkowicie rozdzielonych, to stosując metody całkowania numerycznego nie ma większego problemu z obliczeniem intensywności sygnału EPR. Jednak jeśli poszczególne linie widma nakładają się częściowo, jak to ma miejsce w recenzowanej pracy doktorskiej, powstaje problem z określeniem granic całkowania i przypuszczam, że to spowodowało, iż Doktorantka wykorzystuje w rzeczywistości amplitudę, a nie intensywność linii widmowych, analizując

zależność od temperatury. Obliczenie stałych Curie i wyznaczenie temperatur Curie z prostoliniowych części zależności odwrotności amplitudy linii widmowej od temperatury, wydaje się być w tym przypadku problemem dyskusyjnym. Autorka z góry zakłada, nie powołując się na źródła literaturowe ani badania innymi metodami, że pomiędzy jonami Mn^{2+} występuje oddziaływanie wymienne. Byłoby to uzasadnione, gdyby próbka była związkami manganu, np. uwodnionym octanem manganu $[Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$, w którym obserwowane jest oddziaływanie antyferromagnetyczne pomiędzy jonami manganu (R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag 1986). Jednak w przypadku, kiedy mangan stanowi domieszkę, tak być może, ale nie musi. Odstępstwa od liniowej zależności odwrotności podatności magnetycznej od temperatury w związkach paramagnetycznych mogą być spowodowane nie tylko oddziaływaniami wymiennymi, ale również stanem wzbudzonym położonym na skali energii w pobliżu stanu podstawowego, oddziaływaniami dipol-dipol, czy też zmianą z temperaturą stanu spinowego jonu paramagnetycznego. Poza tym, wydzielenie części prostoliniowej na przedstawionych charakterystykach (Rys. IV.31 – IV.34) nasuwa wątpliwości, czy to są rzeczywiście zakresy zmienności liniowej. Na Rys. IV. 30 można wyróżnić 3 zakresy temperatury, w których przebieg odwrotności amplitudy można uznać za liniowy. Charakter zmian temperaturowych odchylen od prawa Curie nie wyklucza oddziaływań wymiennych, jednak aby je potwierdzić lub wykluczyć wskazane byłyby badania magnetyczne przeprowadzone z użyciem magnetometru SQUID. Zakres zmian temperatur w prezentowanych w pracy widmach EPR mieści się w przedziale 100-350 K, co w świetle przyjętej przez Autorkę interpretacji wyników wydaje się uzasadnione. Chciałbym się jednak upewnić, czy w niższych temperaturach (4 – 100 K) kształt krzywych zależności odwrotności amplitudy od temperatury nie ulega zmianie. Zmianę szerokości linii rezonansowych z temperaturą Autorka, moim zdaniem słusznie, powiązała z relaksacją magnetyczną. Rozdział czwarty kończy podsumowanie, w którym zebrano najważniejsze, zdaniem Doktorantki, wyniki badań.

W rozdziale piątym Autorka przedstawiła dosyć szczegółowo strukturę i scharakteryzowała odmiany polimorficzne tlenków Al_2O_3 i ZrO_2 , stosowanych w technologii wytwarzania form odlewniczych, a także widma EPR i ich analizę w odniesieniu do próbek proszkowych o różnym uziarnieniu. Autorka podaje, że badała próbki o uziarnieniu 0 – 30 μm , 44 i 74 μm - w przypadku tlenku Al_2O_3 oraz 44 i 149 μm w przypadku tlenku ZrO_2 . W jaki sposób otrzymano wymienione powyżej 4 próbki o tak jednolitym uziarnieniu? W moim przekonaniu, mogłyby być interesujące w tym przypadku wyniki badań próbek o uziarnieniu w skali nanometrycznej. Wykorzystując wysoką czułość metody EPR Doktorantka wykryła domieszki tlenków chromu i żelaza, których obecność w tych próbkach nie była stwierdzona w wyniku analizy rentgenostrukturalnej, w szczególności w odniesieniu do próbki ZrO_2 , dla której badania rentgenowskie nie wykazały obecności jakichkolwiek domieszek. Stwierdziła również, że badane tlenki nie są jednorodne pod względem zawartości niepożądanych domieszek, co może być jedną z przyczyn powstawania pęknięć w formach odlewniczych. Zmiany szerokości linii widmowych EPR obserwowane w badaniach temperaturowych Autorka wyjaśnia procesami relaksacji spin-sieć i spin-spin. Funkcje zmian czasów relaksacji z temperaturą mają różnorodny przebieg dla poszczególnych próbek, co tłumaczone jest różnorodnością składu tych próbek. Nie rozumiem, dlaczego rejestrację widm wykonano oddzielnie w zakresie temperatur azotowych i oddzielnie w zakresie temperatur helowych,

skoro aparatura, którą dysponowała Doktorantka pozwala na wykonanie badania tej samej próbki, bez wyjmowania jej z wnęki rezonansowej, w zakresie temperatur 4 – 300 K. Rozdział ten, podobnie jak poprzedni, kończy podsumowanie.

W rozdziale szóstym dokonano podsumowania uzyskanych w pracy ważniejszych wyników. Rozdział ten został opracowany na podstawie wniosków przedstawionych w końcowych częściach rozdziałów IV i V.

W wykazie cytowanej literatury (rozdział VII), w zdecydowanej większości anglojęzycznej (tylko 20 pozycji w języku polskim), podane są dane odnoszące się do tytułów monografii i artykułów w czasopismach, autorów, nazw czasopism, roku wydania, tomów i stron, co pozwala na jednoznaczną identyfikację poszczególnych pozycji literaturowych. Literatura jest właściwie dobrana do tematyki badań, a cytowane pozycje, zarówno starsze jak i z ostatnich lat, świadczą o dobrym rozeznaniu Doktorantki w tematyce, którą realizowała w pracy doktorskiej.

Pracę kończy rozdział VII, który zawiera spis tabel, rysunków i fotografii, podając numer rysunku lub tabeli, podpis i stronę, na której się znajduje. Ułatwia to czytelnikowi szybkie odnalezienie w tekście konkretnego rysunku lub tabeli.

3. Ważniejsze osiągnięcia zawarte w recenzowanej pracy

Na początku chciałbym zauważyć, że analiza tak złożonych widm EPR, jakie występują w danej pracy jest jednym z najtrudniejszych do rozwiązania problemów z jakimi można się zetknąć nie tylko w przypadku metody EPR, ale w spektroskopii w ogóle. Autorka skutecznie poradziła sobie z tym problemem, co może świadczyć o posiadanej szerokiej wiedzy nie tylko z fizyki ciała stałego, ale również o Jej praktycznych umiejętnościach posługiwania się najnowszą techniką badawczą i znajomością numerycznej analizy widm spektroskopowych. Udział Doktorantki w badaniach realizowanych w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka i zdobyte w realizacji tego programu doświadczenie, z pewnością będzie pozytywnie procentować w Jej dalszej pracy naukowej.

Do istotnych osiągnięć Doktorantki zawartych w recenzowanej pracy zaliczam następujące zagadnienia:

- wyjaśnienie pochodzenia oraz podanie charakterystyki spektralnej trzech linii rezonansowych występujących w widmach EPR jodku ołowiu domieszkowanego manganem;
- wyznaczenie, w oparciu o program EPR-NMR wartości parametrów hamiltonianu spinowego jonu manganu Mn^{2+} , których poprawność została potwierdzona dobrą zgodnością pomiędzy teoretycznym i eksperymentalnym widmem struktury nadsubtelnej dla próbki $Pb_{1-x}Mn_xI_2$, gdzie $x=0,15$;
- wykrycie niepożądanych domieszek w próbkach tlenków Al_2O_3 i ZrO_2 , stosowanych w technologii wytwarzania form odlewniczych, których nie wykazują wyniki badań rentgenostrukturalnych oraz wskazanie na niejednorodną zawartość tych domieszek nawet w próbkach z tej samej partii surowców wyjściowych, co może być istotnym czynnikiem powodującym pękanie form w procesie odlewania, m. in. elementów urządzeń dla przemysłu lotniczego. Wyniki w zakresie badań podstawowych,

prezentowane w pracy, mogą stanowić podstawę do wyznaczenia kierunku dalszych badań technologicznych w przemyśle odlewniczym.

- zebranie bogatej literatury dotyczącej badań jodku ołowiu w kontekście możliwości zastosowań w spintronice oraz tlenków aluminium Al_2O_3 i cyrkonu ZrO_2 pod kątem zastosowań w przemyśle odlewniczym.

4. Uwagi i wątpliwości

Na wstępie tej części recenzji pragnę podkreślić, że moja ogólna ocena opiniowanej pracy doktorskiej mgr Iwony Rogalskiej jest pozytywna. Jednakże, jak to zwykle bywa w tego typu obszernych opracowaniach, Autorka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć, niejasności czy niedomówień, stąd moje uwagi, z których część ma charakter dyskusyjny.

- na str. 16 jest napisane: „W prostym przypadku symetria osiowa opisywana jest przez dwie wartości g , czyli g_1 i $g_{\perp}$, przy czym muszą być spełnione warunki, że $g_1 = g_z$ oraz $g_{\perp} = g_x = g_y$.” Otóż tak jest najczęściej, ale są wyjątki, np. w przypadku Fe-porfiryn w stanie spinowym $S = \frac{1}{2}$ są inne warunki: $g_1 = g_x$ oraz $g_{\perp} = g_z = g_y$;
- na str. 35 jest „W przypadku materiałów do form odlewniczych jest to precyzyjna metoda kontroli składu chemicznego i struktury...” – moim zdaniem Autorka przypisuje metodzie EPR przesadnie wysokie możliwości;
- na str. 37 podano: „Metoda EMR umożliwia badanie próbek w każdym stanie skupienia”. Jest to nieprecyzyjna informacja, ponieważ byłyby trudności w badaniach próbek w postaci plazmy, a kondensaty fermionowy i bozonowy w ogóle są niemożliwe do badania tą metodą. Poprawniej byłoby napisać: „Metoda EMR umożliwia badanie próbek w każdym z trzech podstawowych stanów skupienia”;
- na str. 49 podano, że promień jonowy Mn^{2+} jest równy $0.91 \text{ \AA}$ a Pb^{2+} jest równy $1.26 \text{ \AA}$. Mam wątpliwości co do wartości promienia jonowego Mn^{2+} - wydaje się być zbyt duży w stosunku do promienia Pb^{2+} ;
- na str. 99 jest: „Ferromagnetyk to substancja posiadająca spontaniczny, czyli występujący nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego moment magnetyczny” – należałoby uzupełnić, że tak jest w przypadku gdy substancja ta uprzednio była w polu magnetycznym i nie została rozmagnesowana;
- na str. 110 Autorka podaje: „W stanie podstawowym swobodny jon Mn^{2+} posiada konfigurację $3d^5 4s^2$ ” – taka konfiguracja elektronów walencyjnych odpowiada neutralnemu atomowi manganu, jon Mn^{2+} posiada konfigurację $3d^5$.

W trakcie czytania pracy zauważyłem kilka błędów typu edytorskiego:

- na str. 92 zamiast „Na Rys. IV.21 widać...”, powinno być „Na Rys. IV.20 widać...”;
- na str. 57 niewłaściwy jest podpis Tabeli III.2. Ponadto w opisie kolumny pierwszej tej tabeli podane jest: „Rodzaj badania” i „Strata prażenia w temperaturze $1025 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ”, co nie znajduje potwierdzenia w danych podanych w tej kolumnie;
- na str. 57 w Tabeli III.3 w opisie kolumn jest zawartość pierwiastków w procentach, a podano w liczbach ułamkowych;
- w przypadku niektórych wzorów lub innych danych literaturowych brak jest odnośników w tekście do odpowiednich pozycji literaturowych np. w § I.7.1 „Funkcja Lorentza” - na 8 przytoczonych wzorów jest tylko 1 odnośnik dotyczący ostatniego

prezentowane w pracy, mogą stanowić podstawę do wyznaczenia kierunku dalszych badań technologicznych w przemyśle odlewniczym.

- zebranie bogatej literatury dotyczącej badań jodku ołowiu w kontekście możliwości zastosowań w spintronice oraz tlenków aluminium Al_2O_3 i cyrkonu ZrO_2 pod kątem zastosowań w przemyśle odlewniczym.

4. Uwagi i wątpliwości

Na wstępie tej części recenzji pragnę podkreślić, że moja ogólna ocena opiniowanej pracy doktorskiej mgr Iwony Rogalskiej jest pozytywna. Jednakże, jak to zwykle bywa w tego typu obszernych opracowaniach, Autorka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć, niejasności czy niedomówień, stąd moje uwagi, z których część ma charakter dyskusyjny.

- na str. 16 jest napisane: „W prostym przypadku symetria osiowa opisywana jest przez dwie wartości g , czyli $g_{\parallel}$ i $g_{\perp}$, przy czym muszą być spełnione warunki, że $g_{\parallel} = g_z$ oraz $g_{\perp} = g_x = g_y$.” Otóż tak jest najczęściej, ale są wyjątki, np. w przypadku Fe-porfiryn w stanie spinowym $S = \frac{1}{2}$ są inne warunki: $g_{\parallel} = g_x$ oraz $g_{\perp} = g_z = g_y$;
- na str. 35 jest „W przypadku materiałów do form odlewniczych jest to precyzyjna metoda kontroli składu chemicznego i struktury...” – moim zdaniem Autorka przypisuje metodzie EPR przesadnie wysokie możliwości;
- na str. 37 podano: „Metoda EMR umożliwia badanie próbek w każdym stanie skupienia”. Jest to nieprecyzyjna informacja, ponieważ byłyby trudności w badaniach próbek w postaci plazmy, a kondensaty fermionowy i bozonowy w ogóle są niemożliwe do badania tą metodą. Poprawniej byłoby napisać: „Metoda EMR umożliwia badanie próbek w każdym z trzech podstawowych stanów skupienia”;
- na str. 49 podano, że promień jonowy Mn^{2+} jest równy $0.91 \text{ \AA}$ a Pb^{2+} jest równy $1.26 \text{ \AA}$. Mam wątpliwości co do wartości promienia jonowego Mn^{2+} - wydaje się być zbyt duży w stosunku do promienia Pb^{2+} ;
- na str. 99 jest: „Ferromagnetyk to substancja posiadająca spontaniczny, czyli występujący nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego moment magnetyczny” – należałoby uzupełnić, że tak jest w przypadku gdy substancja ta uprzednio była w polu magnetycznym i nie została rozmagnesowana;
- na str. 110 Autorka podaje: „W stanie podstawowym swobodny jon Mn^{2+} posiada konfigurację $3d^5 4s^2$ ” – taka konfiguracja elektronów walencyjnych odpowiada neutralnemu atomowi manganu, jon Mn^{2+} posiada konfigurację $3d^5$.

W trakcie czytania pracy zauważyłem kilka błędów typu edytorskiego:

- na str. 92 zamiast „Na Rys. IV.21 widać...”, powinno być „Na Rys. IV.20 widać...”;
- na str. 57 niewłaściwy jest podpis Tabeli III.2. Ponadto w opisie kolumny pierwszej tej tabeli podane jest: „Rodzaj badania” i „Strata prażenia w temperaturze $1025 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ”, co nie znajduje potwierdzenia w danych podanych w tej kolumnie;
- na str. 57 w Tabeli III.3 w opisie kolumn jest zawartość pierwiastków w procentach, a podano w liczbach ułamkowych;
- w przypadku niektórych wzorów lub innych danych literaturowych brak jest odnośników w tekście do odpowiednich pozycji literaturowych np. w § I.7.1 „Funkcja Lorentza” - na 8 przytoczonych wzorów jest tylko 1 odnośnik dotyczący ostatniego

wzoru. Z tekstu nie wynika, że pozostałe wzory zostały również zaczerpnięte z tego samego źródła;

- w przypadku rysunków III.1, III.5, III.19 nie ma odnośników w tekście, chociaż z kontekstu można domyślać się o jaki rysunek chodzi;
- ze względu na zbyt dużą ilość widm na jednym rysunku, w niektórych przypadkach rysunki stały się mało czytelne np. Rys. IV.7, IV.8, IV.17, IV.19, V.7, V.9, V.14, V.16.

Praca jest napisana poprawnym, naukowym językiem. Nieliczne usterki językowe dotyczą głównie tzw. literówek i znaków interpunkcyjnych. Powyższe uwagi nie zmieniają w sposób istotny wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr Iwony Rogalskiej.

5. Wnioski końcowe

Recenzowaną pracę doktorską mgr Iwony Rogalskiej oceniam pozytywnie ze względu na aktualność i potencjalne perspektywy aplikacyjne w zakresie podjętej tematyki badawczej, poprawną interpretację i opracowanie wyników badań eksperymentalnych i teoretycznych jodku ołowiu domieszkowanego manganem ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$) oraz tlenków glinu (Al_2O_3) i cyrkonu (ZrO_2), osiągnięcie wytyczonych w recenzowanej pracy celów. Doktorantka przedstawiła oryginalne opracowanie problemu dotyczącego struktury wymienionych wyżej materiałów w oparciu o analizę skomplikowanych widm EPR próbek krystalicznych i proszkowych o uziarnieniu w skali nanometrycznej i mikrometrycznej, wykazała szeroką wiedzę z zakresu fizyki ciała stałego oraz posługiwania się nowoczesną aparaturą badawczą. Stwierdzam więc, że opiniowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 18 marca 2011 roku *o zmianie ustawy — Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw* (Dz.U nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Iwony Rogalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego..