



Posudek na habilitační práci RNDr. Vojtěcha Chlana, Ph.D.

„Nuclear magnetic resonance and density functional theory in solid state physics“

Habilitační práce je souborem prací, do nichž autor významně přispěl teoretickými výpočty z prvních principů s cílem porozumět a vysvětlit experimentální spektra jaderné magnetické rezonance (NMR) resp. Mösbauerovy spektroskopie získaná pro různé magnetické i nemagnetické systémy. Soubor obsahuje 16 prací v renomovaných zahraničních odborných časopisech (např. 4x Phys. Rev. B, 4x J. Phys. Condens. Matter, J. Magn. Reson.) vzniklých v letech 2010-2019 po autorově obhájení doktorské disertace (Ph.D.). Zařazena je i jedna starší autorova práce z roku 2006. U šesti prací je Vojtěch Chlan uveden jako první autor, u převážné většiny prací je řada spoluautorů a to jak experimentátorů, tak spolupracovníků provádějících převážně teoretické simulace. Některé práce (např. s Martinem Řezníčkem) byly součástí doktorských disertací pod jeho odborným vedením.

Významná část předkládaných prací je věnována studiu lokálních magnetických a elektrických polí vznikajících při interakci atomových jader se systémem elektronů v hexaferitech. V těchto magnetických materiálech vykazují jádra výrazné magnetické dipólové a elektrické kvadrupólové momenty. Tato hyperjemná pole se projevují ve spektrech jaderné magnetické rezonance a ve spektrech Mösbauerovy spektroskopie. Teoretické výpočty hyperjemných polí z prvních principů ukazují, že jednoelektronový popis, standardně používaný pro ab initio výpočty reálných systémů, doplněný o semiempirické zahrnutí korelačních jevů (efektivní parametr U) je schopný úspěšně analyzovat elektronovou strukturu systému a simulovat spektra NMR a Mössbauerova spektra v těchto materiálech.

Pěkným příkladem detailní analýzy složitěho systému jsou práce věnované nízkoteplotní fázi magnetitu (VC9, VC10, VC11). Spočtené prostorové rozložení hustoty náboje prokazuje redistribuci v souladu s dříve navrženým modelem trimeronů. Pro všechny pozice železných atomů (ionty Fe^{3+} se nachází v tetraedrálně symetrických polohách, ionty vykazujících smíšenou valenci v oktaedrálně symetrických polohách) byly určeny parametry charakterizující anizotropii hyperjemného pole. Detailní analýza rozložení valenčních elektronů pro jednotlivé ionty železa v oktaedrálních polohách ukázala, že ionty uprostřed trojice mají valenční charakter Fe^{2+} , zatímco na obou koncích je trimeron zakončen ionty charakteru Fe^{3+} .

Vypočtené tenzory EFG, nábojová hustota a parametry hyperjemného pole umožnily simulaci Mössbauerových spekter a pochopení změn vyvolaných přítomností defektů

v magnetitu. Defekty silně ovlivňují iontovou valenci železných iontů v oktaedrálních polohách, což se projevuje v posuvech frekvencí odpovídajících rezonančních signálů. Systematická analýza spekter NMR materiálů s různými typy defektů na základě realistických výpočtů je stále pro teoretické simulace velkou výzvou.

Výpočty z prvních principů, tj. bez semiempirických parametrů, jen na základě známých fyzikálních zákonů umožňují pochopit na mikroskopické úrovni podmínky ustavení rovnováhy systému (základní stav) a predikci chování systémů za různých podmínek. V předkládaném souboru prací se realistický popis dnes ještě neobejde bez přidání dalších aproximací (LDA+U) a k interpretaci je třeba často přesto přidat pár semiempirických dodatečných parametrů (parametrizace kontaktního pole parametry získanými z experimentu). Práce autora dokumentují současný stav výpočtů elektronových vlastností metodou FP LAPW souborem programů WIEN2k, která patří k jednomu z nejrozšířenějších metod pracujících s úplným potenciálem. Tato velmi přesná ab initio metoda nicméně využívá jednoelektronového popisu studovaných systémů a selhává při popisu systémů se silnými elektron-elektronovými korelacemi. Ty lze do jisté míry simulovat zavedením dalších parametrů do popisu (U, J). Je ale jenom otázkou času, kdy mnohačasticový charakter elektronových korelací bude numericky modelován realisticky tak, že těchto zásahů nebude třeba a již dnes existující programy bude možno provozovat i na běžné výkonné výpočetní infrastruktuře. Předkládaný soubor prací ukazuje možnosti a limity jednočasticového popisu je jedním z důležitých kroků na této cestě.

Mechanická kontrola originality práce dle systému Turnitin uvádí shodu 20 %. Z detailní analýzy výpisu nicméně vyplývá, že shoda byla nalezena výhradně u definic pojmů, s formulacemi v člancích, jichž je uchazeč spoluautorem, a u referencí citovaných prací

Předkládaný soubor prací je vysoce kvalitní a originální výsledek systematické práce autora a jeho spolupracovníků a dle mého názoru vyhovuje všem zákonem stanoveným požadavkům. Habilitační práce prokazuje schopnosti autora řešit komplikované problémy při analýze složitých fyzikálních systémů a je důkazem jeho schopnosti týmové spolupráce při hledání jejich řešení. Doporučuji proto výše uvedenou habilitační práci RNDr. Vojtěcha Chlana, Ph.D. k projednání v komisi pro obhajobu a po úspěšném průběhu obhajoby pak udělení titulu docent.

Problémy k diskusi:

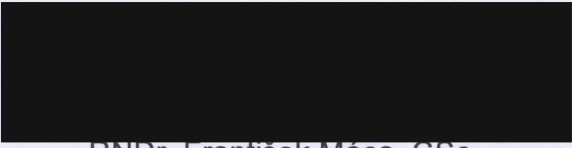
Otázka 1: V práci VC1 věnované ab initio výpočtům kontaktního hyperjemného pole pro jádra Fe v různých železných sloučeninách je navrženo semiempirické schéma přibližující vypočtené hodnoty izomerické části hyperjemného pole experimentálně naměřeným hodnotám zavedením dvou parametrů lineárně vztahujících hodnoty pole k magnetickému spinovému momentu iontu Fe 3d- a 4s- elektronů. To umožňuje predikovat s poměrně dobrou přesností velikosti kontaktního hyperjemného pole řady ferimagnetických železných

sloučenin. Do jaké míry lze tento postup přenést na jiná jádra tranzitivních kovů (např Mn nebo Cr)?

Otázka 2: Ve výpočtech pro hexaferity či oxidy železa je v předkládaných pracích (viz např VC4) používána pro výměně-korelační část potenciálu aproximace GGA+U. K dosažení realistického popisu studovaných systémů je dále třeba odstartovat selfkonsistentní cyklus s vhodným počátečním obsazením elektronových atomových hladin. Jen tak lze docílit řešení s elektronovým gapem známým z experimentů. U složitějších systémů s mnoha atomy existuje ale obvykle více řešení, některá mohou mít i pak kovový charakter. Totální energie systému přidáním U vzroste, nelze tedy při hledání základního stavu porovnávat totální energie pro různé hodnoty parametru U. Základní stav modelu závisí na řadě technických parametrů (strukturní parametry, U, poloměry atomů, startovní konfigurace selfkonsistentního cyklu). Jaké mají za této situace ab initio výpočty prediktivní schopnost?

Otázka 3: V práci VC11 je diskutován vliv různých substitučních příměsí (Ga, Zn, Ti, Al) na magnetickou anizotropii magnetitu (rozdíl totální energie systému při změně směru magnetické orientace). Experimenty indikují, že Ga^{3+} a Zn^{2+} ionty substituují Fe v tetragonální poloze a Ti^{4+} a Al^{3+} železné atomy v oktaedrické poloze. Jak to, že např nahrazení třímocným iontem má srovnatelný vliv na rozložení náboje jako substituce iontem dvojmocným (viz tabulky 3 a 4)? Jistě by bylo možné porovnat totální energie systému s defektem v jedné a v druhé poloze k teoretickému posouzení pravděpodobnosti takovéto situace. Není situace komplikovanější, tj. že část příměsí obsadí i druhou nepreferenční polohu?

V Praze 25. března 2021



RNDr. František Máca, CSc.
Oddělení teorie kondenzovaných látek
Fyzikální ústav AV ČR
Na Slovance 1999/2, Praha 8