

CeNT UW, Warszawa, 3 sierpnia 2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Marka Eggena

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Eggena, zatytułowana „*Lanthanide-based Single Ion Magnets: the ab-initio study of the spectroscopic and magnetic properties of the Ho(III) and Dy(III) properties*”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Marka Krośnickiego, prof. UG, zawiera opis badań teoretycznych dla dwóch kompleksów lantanowców zawierających ligandy O- i N-terminalne typu EDTA, H₂O czy CO₃²⁻ a także kationy guadyninowe czy Na⁺. Praca napisana została w języku angielskim.

Lantanowce przez długi czas były niekochanymi dziećmi chemii. Ze względu na wielkie podobieństwo ich właściwości, trudno było rozdzielić ich rudy („mishmetal”). Do znudzenia nadawano kilku z nich podobnie do siebie brzmiące nazwy pochodzące od jednej skandynawskiej wioski (iterb, erb, terb, a także spowinowacony z lantanowcami itr) co do dziś odbija się czkawką w dydaktyce chemii (niedawno wskutek ogłoszenia konkursu w warszawskim oddziale PTChem zaproponowano regułki mnemotechniczne pozwalające łatwiej zapamiętać ich kolejność i nazwy, zob. Wirtualny Orbital No.4, **2023**). Przez wiele lat były kłopoty z ustaleniem ich położenia w Układzie Okresowym pierwiastków chemicznych i dopiero studia Moseleya umożliwiły jednoznaczne przyporządkowanie im właściwych miejsc. Nie zachęcała do badań ich zbliżona reaktywność chemiczna, co skutkowało nudnym obrazem ich „trójwalentnej” chemii. Jednakże II połowa XX w. przyniosła rewolucję w zainteresowaniu lantanowcami; zaczęły być używane jako składniki silnych trwałych magnesów (także w energetyce wiatrowej), kluczowe komponenty bardzo ważnych emiterów światła w tym diod luminescencyjnych, ważne składowe elektrochemicznych magazynów wodoru (np. LaNi₅), a

także w medycynie. Współcześnie intensywnie badane są magnesy molekularne oparte o lantanowce, w tym typu Single Ion Magnets.

Lantanowce to bodaj najtrudniejsze do opisu teoretycznego pierwiastki chemiczne. Po pierwsze, elektrony *f*, decydujące o wielu ich właściwościach chemicznych, mają nietypowy charakter ni to elektronów zrębu atomowego, ni to elektronów walencyjnych. Ze względu na ich charakter „semi-core” pole ligandów, nawet najsilniej się z ich kationami wiążących, jest zazwyczaj *per saldo* słabe. Po drugie, w przeciwieństwie do metali zewnątrz-przejściowych, wewnątrz-przejściowe lantanowce preferują zazwyczaj dość wysokie liczby koordynacyjne, np. 9, co przy bardziej złożonej budowie ligandów może prowadzić do pola ligandów o bardzo niskiej symetrii lokalnej. Po trzecie, nie sposób zrozumieć lantanowców nie uwzględniając elektronów walencyjnych *s*, *d* i *p*, które bardzo komplikują obraz najstabilniejszych konfiguracji (np. $4f^05d^16s^2$ dla La, $4f^15d^16s^2$ dla Ce, $4f^35d^06s^2$ dla Pr, lub np. $4f^75d^06s^2$ dla Eu, ale $4f^75d^16s^2$ dla Gd i $4f^95d^06s^2$ dla Tb). Odbija się to m.in. na bardzo niskich energiach najniższych wzburzeń elektronowych (odpowiadają one absorpcji w podczerwieni) i przekłada się na nietrywialny obraz ich zachowania (w tym własności magnetycznych) w funkcji temperatury. Po czwarte, zaznacza się wpływ efektów relatywistycznych na cechy tych pierwiastków Okresu VI-ego (ich liczby atomowe przewyższają 56). Sprzężenie spin-orbita zazwyczaj jest bardzo silne. Wszystkie te cechy naraz wzięte prowadzi do nietrywialnego obrazu, który bardzo trudno poprawnie oddać w obliczeniach kwantowomechanicznych. W cieple stałym w przypadku nie-kwazimolekularnych polimerów koordynacyjnych, obraz ten komplikuje się jeszcze bardziej. Typowo używane metody DFT zazwyczaj zupełnie nie radzą sobie z opisem jakichkolwiek ciekawych cech związków lantanowców, o czym sam się boleśnie przekonałem (EUR J INORG CHEM 2019(13): 1776–1783 **2019**). Przykładowo, metaliczny Eu wykazuje silną preferencję dla drugiego stopnia utlenienia i krystalizuje w strukturze bcc zamiast (jak sąsiadujące z nim lantanowce) hcp czy trygonalnej. Zachowaniem swym przypomina bar a nie lantanowce..! Ulega niebanalnemu elektronowo-strukturalnemu przejściu fazowemu (połączonemu ze spadkiem objętości) pod stosunkowo niewysokim

ciśnieniem zewnętrznym i wykazuje anomalnie wysoką ściśliwość w zakresie ciśnień do 20 GPa. Pod jeszcze wyższym ciśnieniem wykazuje on przedziwną doprawdy fazę Eu-IV o modulacji niewspółmiernej (ang. incommensurately-modulated). Ten sam pierwiastek i z podobnego powodu jest źródłem tzw. anomalii europej w geochemii i mineralogii. Terb wykazuje znaczne podobieństwa do ceru, a zatem dość łatwo przyjmuje czwarty stopień utlenienia, co owocuje izoelektronowym szeregiem: Eu^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{4+} . Z kolei Pr można zmusić do przyjęcia jeszcze wyższego nietypowego stopnia utlenienia 5+, o pozornie „nudnej” bo formalnie zamkniętopowłokowej konfiguracji elektronowej $4f^05d^06s^0$, co w jakiejś mierze zbliża wczesne lantanowce do metali przejściowych (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}).

Przykłady te – wybrane spośród wielu – pokazują, że lantanowce – choć trudne w opisie – mogą być doprawdy fascynujące. Badania mgr. inż. Eggena nad teoretycznym opisem kompleksów Ho(III) i Dy(III) wpisują się w bardzo modny obecnie i niewątpliwie ważny trend współczesnej nauki. Jedną z ciekawszych cech tych kationów jest ich znaczny moment magnetyczny, rekordowo duży wśród lantanowców (zwykle 10.2–10.6 μ_B) i silna anizotropia.

Pan mgr. inż. Eggen podszedł do problemu naukowego bardzo systematycznie, stosując metody multireferencyjne z olbrzymią przestrzenią aktywną i następczym rachunkiem zaburzeń i szerokie *spectrum* różnorodnych parametrów. Testował On także różne modele molekularne, od prostszych, zawierających tylko wybrane ligandy w pierwszej sferze koordynacyjnej, po dużo bardziej złożone, w których mogą pojawiać się kontr-jony stabilizujące ładunek (Na^+ etc.). Metody wieloreferencyjne są niezwykle kosztowne obliczeniowo, ale trudno od nich w tym przypadku uciec. Z powodu ich kosztocłonności właśnie nie są one jednak często stosowane – można doliczyć się dosłownie kilku tuzinów takich prac dla związków lantanowców w literaturze przedmiotu, i to wykonywanych głównie w czasie ostatnich 15 lat (na tym tle praca Sekiya et al. z 2001 r. w PHYS REV A wydaje się być jedną z pierwszych nieśmiałych prób). W tym świetle uwaga mgr. inż. Eggena ze str. 6 dysertacji, iż obliczenia są „względnie tanie” w porównaniu z eksperymentem do tych typów obliczeń raczej nie oddaje stanu faktycznego.

Kosztocłonność energetyczna maszyn obliczeniowych to dziś poważny – i szybko narastający – problem. Doktorant zredukował nieco problem numeryczny przeprowadzając wstępne badania przesiewowe (metodologiczne) dla izolowanych kationów Ho(III) i Dy(III) a następnie zawęził się do najsukuteczniejszych metod. Ostatecznie, dla obu badanych kompleksów, p. mgr. inż. Eggen wyliczył: średnie energie najniższych energetycznie multipletów oraz parametr rozszczepienia pola krystalicznego, iloczyn podatności magnetycznej i temperatury, T , w funkcji T , krzywe nasycenia w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego, oraz energie aktywacji i prawdopodobieństwa relaksacji magnetycznej tak poprzez tunelowanie kwantowe, jak i poprzez procesy aktywowane termalnie, wartość efektywnej bariery, składowe tensora g , etc. Co istotne, w niektórych przypadkach autor dysponował danymi eksperymentalnymi, co pozwalało na krytyczną weryfikację wyników obliczeń (bez niej cała praca byłaby w zasadzie pozbawiona solidnego oparcia).

W mojej opinii, najciekawsze z uzyskanych przez p. mgr. inż. Eggena wyników to:

- I. Przeprowadzenie krytycznych testów różnych podejść obliczeniowych i uzyskanie satysfakcjonującego opisu teoretycznego dla bardzo wymagających układów co pozwala na racjonalne i szybsze postępowanie w przyszłości w opisie innych kompleksów tych dwóch lantanowców;
- II. Zreprodukowanie w obliczeniach dobrze znanego faktu, iż jony nie-kramerowskie (z parzystą liczbą elektronów walencyjnych, jak np. Ho(III)) mają większą szansę wykazywać zachowanie typu Single Ion Magnet niż kramerowskie;
- III. Zauważenie, że obecność kationów gadolinowych w modelu zawsze prowadzi do obniżenia bariery efektywnej dla *flipu* momentu magnetycznego – nie jest to wniosek oczywisty, lecz ma wartościowe przełożenie na projektowanie nowych materiałów;
- IV. Poczynienie obserwacji (s.89), iż kształty diagramów ścieżek relaksacji magnetycznej wykazują charakterystyczne odstępstwo od U-kształtności dla kompleksu Dy(III), związane z pojawieniem się anomalnie małego momentu magnetycznego, zazwyczaj

przy takiej energii, jaka odpowiada efektywnej barierze, a także powiązanie tego faktu z zachodzeniem przejścia fazowego.

Niedociągnięcia, jakie dostrzegłem w pracy są drobne i dotyczą głównie niezbyt może fortunnych lub niejasnych zwrotów w języku angielskim np. „...and it is something have not observed...” (str. 62). Poważnych błędów jednak nie dostrzegam. Jedyny rażący chemika to użycie na str. 55 (i dalej) wzoru $[C(NH_2)_4]$ zamiast poprawnego $[C(NH_2)_3]$ na określenie kationu guanidynowego. $C(NH_2)_4$ nigdy, jak mi się wydaje, nie został zsyntezowany (choć znane są jego alkilowane pochodne) i byłby dość niestabilny; nadto, byłby obojętną elektrycznie cząsteczką, a nie kationem.

Nieco dziwi mnie także przypuszczenie autora ze str.39, że wektor magnetyzacji obserwowany w eksperymencie będzie właśnie taki, jak to wynika z modelu **HoId** (owocującego całkiem inną orientacją momentu magnetycznego niż pozostałe trzy modele) – nie nazwałbym tego wniosku mocnym a już na pewno starałbym się go dużo lepiej uzasadnić.

Mam również wątpliwości czy strukturalne przejście fazowe dla kompleksu Gd (powiązane zapewne ze wzrostem symetrii przestrzennej, czego jednak nie można jasno wywnioskować studiując rozprawę, gdy brak tam podstawowych danych krystalograficznych takich choćby jak zbiór tekstowy .cif) można powiązać w jakiś sposób z własnościami magnetycznymi izolowanego centrum Gd, a nie np. z oddziaływaniami Gd...Gd, czy może całkiem innym czynnikiem. W pracy w ogóle brak mi zawieszenia dyskusji o strukturę poprzez bardziej ilościowy opis sfery koordynacyjnej lantanowca, upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej, sieci słabszych oddziaływań (np. wodorowych) etc. – taki sposób dyskusji jest z pewnością bardziej naturalny dla chemika, ale nie dysponując tymi informacjami trudno sobie wyrobić intuicyjną opinię o danym układzie.

Wreszcie, przypuszczenie wyrażone w podsumowaniu wyników (str. 94), iż być może podwyższone ciśnienie zewnętrzne (ciśnienie ludzkiej krwi, czyli ok. 1,2 atm) wpłynie w jakiś istotny sposób na właściwości sond magnetycznych w organizmie, wydaje mi się śmieszne i wynika zapewne z małego doświadczenia doktoranta w dziedzinie wysokich ciśnień. Ciśnienie tego rzędu nie jest w stanie wpłynąć na oddziaływania van der Waalsa, nawet najsłabsze (t.j. nie pomaga wykrystalizować cieczy kwantowej, helu), a co dopiero mówić o wpływie na cechy kationu metalu formalnie wewnątrz-przejściowego (zob. np. ANGEW CHEM INT ED ENGL 46(20): 3620-3642 **2007**). Oczywiście, jeśli jakiś kompleks wykazuje przejście fazowe w temperaturze, powiedzmy, 300 K, to można się spodziewać zajścia podobnego przejścia w odpowiednio wysokim ciśnieniu, ale raczej rzędu co najmniej 1 GPa a nie 1 atm. Już dużo większego wpływu oczekiwałbym ze strony związków chemicznych obecnych we krwi, mogących oddziaływać z lantanowcem.

Mam również garść drobnych sugestii:

- (i) autor wspomina o klasycznym kompleksie Mn₁₂, ale zapomina dodać, iż strukturę krystaliczną tego unikatowego i ważnego dla historii badań nad magnetyzmem indywiduum rozwiązał p. prof. Lis (ACTA CRYST B, 36, 2042-2046 **1980**);
- (ii) mimo, iż podejścia półempiryczne mogą razić rasowych teoretyków, może warto byłoby do analizy magnetyzmu zastosować program CONDON (ISR J CHEM **2011**) i sprawdzić, czy uzyskuje się kompatybilny opis;
- (iii) Uwaga ze str. 37 o polach magnetycznych rzędu 200 T będących rzekomo poza zasięgiem eksperymentu nie oddaje stanu faktycznego; pola rzędu 100 T generowane są od lat rutynowo technikami implozyjnymi; zaś pięć lat temu pokazano, że można wytworzyć dynamiczne pole o maksimum nawet 1200 T (Nakamura et al., REV SCI INSTR **2018**);
- (iv) być może warto, dysponując już metodologią sensownie opisującą skomplikowany magnetyzm lantanowców, pokusić się o syntezę i opis teoretyczny układu zawierającego w sferze koordynacyjnej Ln³⁺ wolny rodnik czy to organiczny czy pseudo-rodnik wygenerowany za pomocą bardzo silnego polaryzatora spinowego, Ag²⁺? (vide: J PHYS CHEM A 126(51):

9618-9626 2022) Zabieg taki powinien dać nieporównywalnie duży z innymi wpływ na cechy magnetyczne zrębu Ln^{3+} .

W konkluzji chciałbym podkreślić, iż rozprawa doktorska pana mgr inż. Marka Eggena – poza dostarczeniem wartościowych wyników badawczych – otwiera kilka ciekawych kwestii i pozwala postawić nowe wartościowe pytania. Wyniki badań opisane zostały w postaci jednej publikacji naukowej (odnotowałem pracę w czasopiśmie *Polyhedron* z opisem związku Ho(III)). Parafrazując Márqueza, była to „*Nauka w czasach zarazy*”... Wielka szkoda, iż pandemia znacząco wstrzymała prace eksperymentalne we współpracującym laboratorium, co nie pozwoliło autorowi przeprowadzić pogłębionych studiów dla większej liczby struktur.

Mimo to sadzę, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Eggena, mimo mało obfitego dorobku publikacyjnego, spełnia formalne i merytoryczne wymogi stawiane przez Ustawę rozprawom doktorskim.



Prof. Wojciech Grochala