

Recenzja

pracy doktorskiej mgra Marka Eggena

pt. „Lanthanide-based Single Ion Magnets: the *ab-initio* study of the spectroscopic and magnetic properties of the Ho(III) and Dy(III) complexes”

przygotowanej pod kierunkiem dra m.in. Marka Krośnickiego, m.in. UG

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgra Marka Eggena przedstawia rezultaty obliczeń *ab initio* dwóch związków kompleksowych [Ho(edta)(H₂O)₃]⁻ o liczbie koordynacyjnej 9 i [Dy(edta)(CO₃)]³⁻ o L.K. =8. Autor porównuje wyniki tych obliczeń z danymi eksperymentalnymi (dostarczonymi przez dr. hab. Rafała Janickiego - struktura i spektroskopia - i prof. Marię Korabik - pomiary magnetyczne).

1. Strona formalna.

Praca jest napisana w języku angielskim i liczy:

- 117 stron;
- 7 rozdziałów
- 44 rysunki w tekście głównym i 5 rysunków w załącznikach;
- 46 tabel w tekście głównym i 2 tabele w załącznikach;
- 123 pozycje literaturowe.

Jeśli chodzi o ostatni punkt, to należy zauważyć, że Autor zastosował niestandardową numerację. Pierwszy odnośnik ma numer 23, po którym następują odnośniki 113 i 114, a następnie 72 i 120...

2. Zakres i struktura pracy.

W pierwszym rozdziale przedstawiono w sposób bardzo zwięzły zjawisko magnetyzmu w aspekcie historycznym. W rozdziale drugim Autor nieco szerzej opisuje magnesy molekularne i oparte na pojedynczych jonach (o akronimach odpowiednio SMM i SIM), a następnie wprowadza podstawowe pojęcia, takie jak efektywna bariera relaksacji magnetyzacji, wzgl. temperatura blokująca, poniżej której termiczna zmiana magnetyzacji jest zahamowana. Pod koniec tego rozdziału mgr Eggen nakreśla niejako tło swojej pracy, a mianowicie postulat, że poszukiwanie magnesów molekularnych wspomagane obliczeniami teoretycznym może być szybsze i skuteczniejsze, niż metoda prób i błędów. Rozdział trzeci to przedstawienie podstaw teoretycznych obliczeń, problemów związanych z olbrzymią liczbą konfiguracji jonów Ho³⁺ i Dy³⁺ i zastosowanych w związku z tym koniecznych ograniczeń przestrzeni aktywnej. W tym rozdziale przedstawione zostały warianty budowy struktur, które były przedmiotem obliczeń. Tutaj mam wątpliwości co do modeli kompleksu holmu, w których usunięto wodę z pierwszej sfery koordynacyjnej. Autor uzasadnia to w sposób następujący: „It also allows us to determine how a specific solvent influences the properties of a given material,

because the only difference between these models is the presence (or absence) of water." W mojej opinii takie obliczenia nie dają obrazu wpływu cząsteczek wody, ale raczej pokazują różnice między (niefizycznymi) układami z częściowo opróżnioną, a układami z pełną sferą koordynacyjną. Obliczenia, o których mowa, należy zatem traktować jedynie jako próby, mające na celu przetestowanie różnych technicznych kwestii numerycznych. W dalszym ciągu przedstawiono podstawy teoretyczne obliczeń właściwości magnetycznych i szlaków demagnetyzacji.

W rozdziale czwartym Autor przedstawia wyniki obliczeń dla swobodnych jonów Ho^{3+} i Dy^{3+} . Obliczenia te miały na celu przetestowanie różnych parametrów obliczeń (baza funkcyjna, kryterium dokładności w rozkładzie macierzy całek dwuelektronowych metodą Choleskiego, rozmiar przestrzeni aktywnej), aby wybrać najlepszy wariant do obliczeń właściwości kompleksów. Zaprezentowane wyniki obejmują m.in. wartości rozszczepienia pola krystalicznego. W tabelach 4.3, 4.4, 4.7 i 4.9-4.11 wielkości te są niezerowe. Wielkości te powinny być skomentowane, gdyż u swobodnych jonów rozszczepienie takie nie występuje.

Treścią rozdziału piątego jest przedstawienie rezultatów obliczeń dla kompleksu Ho-edta. Jak już wyżej wskazałem, usunięcie wody z pierwszej sfery koordynacyjnej lantanowca (modele HoIa i HoIb) budzi poważne wątpliwości. Z chemicznego punktu widzenia najbardziej interesujący jest model HoIc i, w pewnym stopniu, HoId, chociaż ten ostatni model zawiera jednostki formalne octanu sodu (jeżeli dobrze odczytałem rys. 5.1), w tym niektóre dość odległe od jonu centralnego. Uzasadnienie takiego wyboru i bardziej szczegółowy opis konstrukcji tego klasteru byłyby pożądane. Obliczone energie poziomów wzbudzonych różnią się od eksperymentalnych w zakresie od ok. 260 cm^{-1} (poziom $^5\text{I}_6$) do niecałych 2900 cm^{-1} ($^3\text{F}_3$). Wpływ zewnętrznego otoczenia kompleksu (HoId-HoIc) okazał się mały. Biorąc pod uwagę trudności i złożony charakter obliczeń funkcji falowych układów zawierających lantanowce – funkcji, które by były na tyle dokładne, aby odzwierciedlały strukturę poziomów konfiguracji $4f^n$ – można te wyniki uznać za dobre. Teoretyczne rozszczepienia poziomów różnią się od eksperymentalnych o nie więcej, niż 210 cm^{-1} , co również można uznać za dobry rezultat. W dalszym ciągu przedstawione zostały obliczone właściwości magnetyczne, tj. krzywe $\chi T(T)$ i krzywe magnetyzacji dla różnych temperatur. Pierwsze z tych krzywych są podobne do krzywej doświadczalnej, natomiast krzywa magnetyzacji dla modelu HoId wykazuje zachowanie najbardziej podobne do wyników eksperymentalnych (brak saturacji). Biorąc pod uwagę obliczone orientacje wektora głównej osi magnetycznej stanu podstawowego dla modelu HoIc i HoId widać, że drobne zaburzenia (w postaci dodania zewnętrznego otoczenia) znacząco zmieniają kierunek tego wektora. Autor obliczył i zaprezentował także możliwe szlaki demagnetyzacji. Konkluzją tego rozdziału jest to, że kompleks Ho-edta nie jest magnesem molekularnym.

Rozdział szósty przedstawia wyniki dla kompleksu Dy-edta. Autor przebadał tu różne warianty pełnego 8-koordynacyjnego kompleksu $[\text{Dy}(\text{edta})(\text{CO}_3)]^{3-}$. Podobnie, jak w przypadku modelu HoId, uzasadnienia i opisu wymaga konstrukcja klasteru Dy270b.

Wszystkie zastosowane modele wykazały dobrą, a nawet bardzo dobrą zgodność średnich energii poziomów z danymi doświadczalnymi. Dobra zgodność wystąpiła także przy porównaniu obliczonych rozszczepień pola krystalicznego dla pierwszego obserwowanego poziomu wzbudzonego $^6\text{H}_{11/2}$; w miarę wzrostu energii ta zgodność

była mniejsza. Pewną komplikacją przy analizie tego układu był fakt, że omawiany związek dysprozu w temperaturze 115 K miał przejście fazowe. Analiza właściwości magnetycznych przebiega podobnym torem, jak w przypadku związku kompleksowego holmu. Teoretyczne krzywe $\chi T(T)$ wykazują pewien nadmiar w stosunku do krzywych eksperymentalnych w wyższych temperaturach, natomiast doświadczalne krzywe magnetyzacji są łagodniejsze; nie są to jednak różnice duże. Najpoważniejszym problemem, na który Autor się natknął, była drastyczna różnica wartości obliczonych bariery energetycznej U_{eff} a wyznaczoną wartością doświadczalną. Rozbieżności takie były już wcześniej opisywane w literaturze. Paradoksalnie, nieuwzględnienie oddziaływania spin-orbita prowadzi do zdecydowanie większej zgodności tych dwóch wielkości. Kwestia ta wymaga dalszych badań. Ciekawą obserwacją jest orientacja wektora głównej osi magnetycznej dla stanu podstawowego. Nie ulega ona, w przeciwieństwie do związku kompleksowego holmu, większym zmianom przy przejściu od jednego modelu do drugiego. Autor przedstawił również dość złożone szlaki relaksacji magnetycznej. Rozdział ten kończą rozważania efektywnych dróg relaksacji magnetycznej i ich ewentualnego związku z przejściem fazowym. W mojej opinii ta ostatnia sugestia jest przedwczesna – nie wydaje się, żeby zjawiska magnetyczne mogły leżeć u podstaw obserwowanego przejścia fazowego.

W rozdziale siódmym Doktorant podsumowuje otrzymane wyniki. Stwierdza, że bardzo ważnym jest przetestowanie różnych modeli i różnej parametryzacji prowadzonych obliczeń, co jest szczególnie istotne w przypadku obliczeń właściwości magnetycznych. Następnie zauważa, że układy z jonami kramersowskimi chętniej wykazują charakter magnesów molekularnych, co potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe. Autor następnie postuluje, że obecność wody w otoczeniu koordynacyjnym jonu lantanowca w anionie kompleksowym holmu „was lowering its magnetic performance”. Nie przywiązywałbym się do tego wniosku z powodów wskazanych wyżej. Jeśli chodzi o związek dysprozu, Doktorant konkluduje, że obecność kationów guanidynowych prowadzi do obniżenia energii efektywnej bariery relaksacji. Rozdział ten kończy się rozważaniami, jakie czynniki należy uwzględnić w badaniach potencjalnych magnesów molekularnych w kontekście biochemicznym i medycznym, i w ten sposób nakreśla niejako kierunki przyszłych badań.

3. Uwagi krytyczne:

- str. 2: „The contrast agents in gaseous phase” – prawdopodobnie chodzi o środki kontrastowe podawane w spreju;
- str. 4, wzór 2.2: K jest gęstością energii, nie energią. Poza tym niezbyt jasno jest określona objętość V ;
- str. 35, tabela 5.2: Nie jest jasne, jaka jest różnica między modelami HoIa i HoIa4.
- str. 58, tabela 6.1, pozycja Dy270b, kolumna „Fragments of neighbour clusters”, wartość “yes”: Początkowa niepewność co do charakteru dołączonych do tego modelu fragmentów została rozwiana przez rys. 6.4 (str.60), ale wątpliwość recenzenta budzi ich budowa, mianowicie kation sodowy z niepełnym otoczeniem koordynacyjnym składającym się anionu glutaranowego?, dwóch anionów octanowych?. Jakie były powody takiego podejścia?
- str. 67, tabela 6.7: W tej tabeli dobrze byłoby podać *expressis verbis sive formulis*, o jakie układy chodzi.

4. Konkluzja

Obliczenia dotyczące układów z jonami 4f-elektronowymi są bardzo pracochłonne i trudne; w żadnym przypadku nie można ich traktować jako rutynowych. Mgr Eggen przeprowadził je dla związków kompleksowych Ho(III) i Dy(III), i uzyskał bardzo ciekawe i ważne wyniki. Podkreślić należy dobrą, a miejscami nawet bardzo dobrą zgodność uzyskanych wyników teoretycznych z wielkościami otrzymanymi z eksperymentu. Z tych względów, pomimo krytycznych uwag wyrażonych powyżej, uważam, że praca i wyniki mgra Eggena spełniają kryteria określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.), jak i zwyczajowe. W związku z tym wnioskuję o dopuszczenia Pana mgra Marka Eggena do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przemysław Starynowicz