



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. MARKA EGGENA
p.t. „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 naukowym Promotora, Pana dr. hab. Marka Krośnickiego, prof. UG

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. Marka Eggena jest pismo Pana dr. hab. Marka Józefowicza, prof. UG, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Uniwersytetu Gdańskiego z dnia 6 lipca 2023 roku

Praca doktorska Pana mgr. Marka Eggena stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne. Wpisuje się ona doskonale w trendy jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – fizyki teoretycznej i magnetyzmu molekularnego. Pracę wykonano w grupie badawczej uznanego specjalisty Pana Profesora Marka Krośnickiego.

Pracę doktorską Pana mgr. Marka Eggena rozpoczynają podziękowania, a po spisie treści, jest jednostronicowy Wstęp, a następnie pięć rozdziałów, Podsumowanie, siedem Załączników i Bibliografia.

We Wstępie Autor przedstawił króciutką historię zjawiska magnetyzmu od starożytności po narodziny magnetyzmu molekularnego w latach 90. XX wieku wspominając odkrycia Sessoli (*Single Molecular Magnet*) i z XXI wieku Ishikawy (*Single Ion Magnet*). Doktorant zauważył, że unikatowe właściwości kompleksów/klastrów wykazujących właściwości magnetyczne pozwalają na zrozumienie i zaprojektowanie nowych związków, ale nade wszystko ważnych i skądinąd odważnych ich modyfikacji posiadających spory wachlarz ich możliwości aplikacyjnych w naukach komputerowych czy w medycynie.

W rozdziale 2 Kandydat do stopnia naukowego doktora opisał magnesy cząsteczkowe (SMMs) i magnesy pojedynczych jonów (SIMs). W podrozdziale 2.1. Pan mgr Marek Eggen objaśnił, co to jest bariera energetyczna przeorientowania spinu U_{eff} i czas relaksacji τ . Na koniec tego rozdziału Autor zwraca uwagę na aspekt ekonomiczny, wskazując, że istnieje



narzędzie, które pozwoli syntetykom zaoszczędzić czas i pieniądze, i są to metody obliczeniowe *ab initio*, podając jako przykład obliczenia w programie MOLCAS.

W rozdziale 3 Doktorant opisuje obliczenia *ab-initio* i ich znaczenie nie tylko w fizyce, ale też w chemii czy biotechnologii. W podrozdziale 3.1. Doktorant zauważa, że odpowiednio dobrany zestaw parametrów do obliczeń może skutkować bardzo dokładnymi danymi uzyskanymi w rozsądnym terminie. Uwzględnienie w obliczeniach całej struktury $[C(NH_2)_4]_3[Ho(EDTA)(CO_3)]$ nie jest wykonalne obliczeniowo, dlatego konieczne jest przygotowanie odpowiednich modeli, które są mniejsze, ale odpowiednio reprezentatywne. Autor wskazuje, że przygotował kilkadziesiąt modeli strukturalnych wolnych jonów i kompleksów. Każdy model był inny, a kombinacja danych uzyskanych dla każdego z nich umożliwiła scharakteryzowanie i opisanie różnych właściwości badanych materiałów. Podczas przygotowywania modeli strukturalnych uwzględniono oddziaływanie elektrostatyczne krótkiego i dalekiego zasięgu. Wszystkie obrazy modeli konstrukcyjnych w pracy zostały przygotowane w programie VESTA. Ponadto Pan mgr Marek Eggen zaznacza istotne znaczenie w modelach, jakie odgrywa cząsteczka wody lub innego rozpuszczalnika bądź jej/jego brak czy obecność atomów sąsiadujących klastrów. W pozostałych podrozdziałach Doktorant opisuje wszystkie zastosowane metody obliczeniowe zaznaczając, że największe układy modelowe (Dy1'-3' w kompleksie Dy(III)-EDTA) składają się aż ze 183 atomów.

W rozdziale 4 Doktorant przedstawił wszystkie obliczenia testowe dla wolnych jonów Ho(III) i Dy(III) o różnych zestawach parametrów i ich wpływ na wyniki obliczeń, stany elektronowe czy podatność magnetyczną. W ten sposób ustalono wytyczne do obliczeń dla kompleksów tych jonów z EDTA.

Wysoką jakość zadań badawczych prezentują wyniki badań opisane w rozdziale 5, które opublikowano w czasopiśmie specjalistycznym *Polyhedron*, w którym ich ważność i oryginalność jest skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i edytora. W artykule omówiono wyniki obliczeń *ab initio* struktury elektronowej oraz dane eksperymentalne właściwości magnetycznych dla kompleksu Ho-EDTA. W obliczeniach zastosowane różne modele klastra do badania wpływu różnych czynników środowiska



kompleksu Ho(III)-EDTA na jego właściwości. W szczególności obliczenia potwierdzają, że obecność cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej jonu metalu ma znaczący wpływ na siłę oscylatora przejść elektronowych i podatność magnetyczną badanego materiału. Ponadto rozważano wpływ korelacji elektronów na podatnością magnetyczną kompleksu. Wynik obliczeń *ab initio* wskazuje, że kompleks nie wykazuje właściwości charakterystycznych dla magnesów pojedynczych jonów, co oznacza, że trzeba by rozważyć inne ligandy dla jonu Ho(III), aby ewentualnie zaobserwować powolną relaksację namagnesowania. Na widmach absorpcyjnych zaobserwowano, że intensywność wszystkich przejść wzrasta po dołączeniu cząsteczek wody do sfery koordynacyjnej z wyjątkiem przejść nadwrażliwych $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$. Wyniki badań eksperymentalnych potwierdziły zgodność z obliczeniami teoretycznymi.

Rozdział 6 zawiera opis analogicznych badania do tych zawartych w rozdziale 5 dotyczące kompleksu Dy(III) z EDTA i stanowi materiał na kolejną publikację. Występujące w klastrze Dy(III)-EDTA kationy guanidynowe (wybrano 14 kationów guanidynowych), a klaster mógłby być odpowiednio naładowany ujemnie (z 0–2 kationami), obojętny (z dokładnie 3 kationami) lub naładowany dodatnio (w tym co najmniej 4 kationy). Doktorant postawił główny nacisk na badanie własności magnetycznych kompleksu w szczególności intensywnie przebadał schematy relaksacji magnetycznej.

Następny rozdział dysertacji stanowi Podsumowanie, w którym Autor przedstawił streszczenie swojej dysertacji. Zauważył, że wybór dużej liczby modeli jest konieczny, aby zrozumieć i dokładnie przewidzieć żądane właściwości. Ponadto, wskazał na istotne znaczenie przygotowania modeli o różnym zestawie parametrów obliczenia, aby sprawdzić, jak wpływają one na wyniki, zwłaszcza dla najniższych stanów elektronowe, bo to one są najważniejsze dla określenia właściwości magnetycznych. Pan mgr Marek Eggen opisuje też napotkane trudności obiektywne w czasie realizacji pracy doktorskiej. Podsumowanie Autor kończy planami na przyszłe badania i ich znaczenie w medycynie.

Pracę doktorską kończy bibliografia składającą się z 123 pozycji w kolejności alfabetycznej według nazwisk autorów (pierwsza i druga pozycja tylko nie spełniają tego kryterium). Przyznaję, że nigdy nie spotkałam się z tak ułożoną literaturą w pracy doktorskiej (a byłam recenzentem ponad 30 prac doktorskich).



Stwierdzam, że cel postawiony przez Pana mgr. Marka Eggena został w pełni osiągnięty, a sukces ten bazuje na Jego ciężkiej pracy. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości w obliczeniach numerycznych i znajomości nowoczesnej fizyki teoretycznej.

Chciałabym się dowiedzieć, jakie jest dla Doktoranta największe osiągnięcie/a dysertacji?

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pana mgr. Marka Eggena jest kontynuacją i rozszerzeniem problematyki badawczej, rozwijanej intensywnie i efektywnie przez zespół badawczy Pana Profesora Marka Krośnickiego. Wzbogaca ona w znaczny sposób wiedzę z fizyki kwantowej, zwłaszcza w metodach obliczeniowych, a jej zakres, poziom i znaczenie spełniają wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 ze zm., wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.