

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Alekseia Koshevarnikova
pt. „Hybrid systems of magnetic molecules and two-dimensional layered materials -
theoretical and computational studies of stability, electronic, and magnetic properties”

Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Teoretycznej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Jacka A. Majewskiego. Napisana w języku angielskim rozprawa liczy 88 stron i jest podzielona na osiem rozdziałów. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Jej zasadniczą część stanowią rozdziały 4–7, w których są przedstawione otrzymane wyniki ich analiza i dyskusja. Praca zawiera 43 ilustracje i wykresy, 22 tabele, obszerny spis literatury liczący 124 pozycje. Uzupełniają ją streszczenia w języku polskim i angielskim, spis rysunków i tabel oraz lista używanych skrótów i akronimów.

Praca jest poświęcona badaniom teoretycznym i obliczeniowym stabilności oraz właściwości elektronowych i magnetycznych układów hybrydowych zbudowanych z molekuł magnetycznych i podłoża z materiału dwuwymiarowego. Jak pokazano w literaturze, w magnetycznych cząsteczkach ftalocyjaniny z aktywnym atomem metalu przejściowego w centrum można indukować dwa stabilne stany magnetyczne, kontrolowane czynnikiem zewnętrznym. Z tego powodu takie układy hybrydowe są intensywnie badane jako obiecujące, wysoce skalowalne układy spintroniczne. W pracy rozważano dwa prototypowe układy hybrydowe: molekułę ftalocyjaniny z centralnym atomem żelaza (FePc) na podłożu niemagnetycznym grafenu oraz molekułę FePc na podłożu magnetycznym z trójwarstwowego karbidka tytanu (Ti_2C), typowego przedstawiciela materiałów z rodziny MXenes. Przedstawione wyniki można podzielić na dwie zasadnicze części. W części pierwszej (rozdziały 5. i 6.) rozważano adsorpcję molekuły FePc na grafenie idealnym i grafenie z typowymi defektami i badano wpływ defektów w grafenie na geometrię, energetykę i magnetyzm układu. W części drugiej (rozdział 7.) przedstawiono wyniki badań oddziaływania magnetycznego pomiędzy cząsteczką ftalocyjaniny z atomem żelaza (FePc) i warstwą karbidka tytanu (Ti_2C).

Rozdział 1. przedstawia wprowadzenie do rozprawy. Zawiera przegląd podstawowych informacji o badanych układach, ich strukturze i metodach wytwarzania: ftalocyjaninach metali przejściowych, materiałach dwuwymiarowych (grafen, materiały z rodziny MXenes), stan wiedzy o ftalocyjaninach metali przejściowych i metalach zaadsorbowanych na materiałach dwuwymiarowych i metalach na powierzchni krysztalów. Nakreślona została tematyka i pomysł badawczy oraz cel i plan rozprawy. Celem opisywanych badań było poznanie i zrozumienie własności elektronowych, energetyki i magnetyzmu oraz mechanizmów fizycznych determinujących stabilność takich układów hybrydowych oraz dostarczenie

informacji ilościowych o parametrach/wielkościach fizycznych, pomocnych w projektowaniu urządzeń na ich bazie. Szczególna uwaga jest zwrócona na wpływ podłoża na stany magnetyczne żelaza i całego układu. Okazuje się, że dla prawidłowego przewidzenia magnetyzmu tych układów konieczne są obliczenia wychodzące poza standardową teorię funkcjonału gęstości (ang. DFT) i opracowanie odpowiedniej metodologii wielokonfiguracyjnej wymaganej generalnie dla wyznaczenia zdegenerowanego stanu podstawowego układu. Wybór atomu Fe jako metalu przejściowego w cząsteczce ftalocyjaniny jest związany z tym, że ftalocyjanina z atomem Fe charakteryzuje się najwyższą energią wymiany spośród ftalocyjanin z metalem przejściowym.

Rozdział 2. przedstawia przegląd metod teoretycznych, które są wdrożone w pakietach programowych Quantum Espresso i ORCA wykorzystywanych w opisywanych badaniach. Przedstawiono ogólny hamiltonian i odpowiednie równanie Schrödingera dla układu oddziałujących wielu elektronów, przybliżenie Borna-Oppenheimera, konstrukcję wieloelektronowej funkcji falowej z jednoelektronowych funkcji falowych i układy funkcji bazowych, metodę Hartree’ego-Focka i jej rozszerzenia w metodach wieloreferencyjnych poprzez wyjście poza pojedynczy wyznacznik Slatera dla funkcji falowej w celu opisu stanów wzbudzonych. Omówiono podstawy DFT: twierdzenie Hohenberga-Kohna, metodę Kohna-Shama wyznaczania energii stanu podstawowego i samouzgodnionego obliczania gęstości elektronowej stanu podstawowego oraz stosowane przybliżenia postaci funkcjonału energii wymiany i korelacji. Opisano sposoby uwzględnienia poprawki na samooddziaływanie elektronu oraz poprawki na oddziaływanie dyspersyjne van der Waalsa. Omówiona została metoda pseudopotencjału. Przedstawiony opis jest napisany zwięźle i jasno. Doktorant podał w nim wszystkie informacje niezbędne do dyskusji wyników przedstawionych w dalszych rozdziałach. Przekonuje on czytelnika, że Doktorant bardzo dobrze poznał podstawy teoretyczne i fizyczne metod obliczeniowych stosowanych do wyznaczania właściwości badanych układów.

Rozdział 3. przedstawia szczegóły i parametry obliczeń oraz definiuje niektóre z obliczanych wielkości. Obliczenia dla periodycznych układów hybrydowych – ftalocyjanina z atomem żelaza na grafenie oraz FePc na warstwie Ti_2C Mxene – zostały przeprowadzone w ramach DFT z poprawką Hubbarda U (DFT+U) na samooddziaływanie elektronu, z zastosowaniem pakietu Quantum Espresso, w którym jako funkcje bazowe wykorzystywane są fale płaskie. Opisano wybór rozmiarów komórki obliczeniowej, postać użytego przybliżenia dla funkcjonału energii wymiany i korelacji, energię odcięcia dla bazy fal płaskich, stosowane siatki punktów k i przyjęte kryteria zbieżności samouzgodnionych obliczeń. Obliczenia dla układów klastrowych, FePc na klastrze grafenu, oraz obliczenia wieloreferencyjne przeprowadzono stosując pakiet ORCA. Obliczenia wieloreferencyjne wykorzystywały zbiory funkcji bazowych, reprezentowanych przez orbitale numeryczne, różne dla atomów różnego typu: inne dla wodoru i węgla, inne dla atomów domieszek azotu, boru i siarki, jeszcze inne dla żelaza. Z uznaniem stwierdzam, że Doktorant umiejętnie dokonał takich wyborów, podyktowanych kompromisem pomiędzy zapotrzebowaniem na

pamięć RAM i dokładnością obliczeń potrzebną do osiągnięcia satysfakcjonującego opisu gęstości elektronowej wokół atomu. Podane zostały wzory wykorzystywane do obliczeń energii adsorpcji oraz energii kohezji zdefektowanych klastrów grafenu. Na podstawie przedstawionych informacji należy z uznaniem stwierdzić, że dobór parametrów oraz obliczenia zostały przeprowadzone bardzo starannie i zgodnie z wymogami sztuki.

W rozdziale 4. Doktorant przedstawił wyniki obliczeń struktury geometrycznej, elektronowej i magnetycznej swobodnej cząsteczki ftalocyjaniny z centralnym atomem żelaza (FePc), wykorzystywane w obydwu częściach pracy. Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu kilku różnych metod chemii kwantowej. Przedyskutowane zostały różnice w geometrii kompleksu i energiach trypletowego stanu podstawowego oraz kwintetowo-singletowych stanów wzbudzonych. Przedyskutowano różnice w obliczonej gęstości stanów elektronowych rzutowanych na *d*-powłokę w atomie Fe, dla FePc umieszczonej w kubicznej lub heksagonalnej komórce obliczeniowej.

Rozdział 5. przedstawia wyniki obliczeń DFT dla układu hybrydowego ftalocyjanina z atomem żelaza (FePc) na grafenie. Rozważana była adsorpcja molekuly FePc na grafenie idealnym i grafenie z typowymi defektami. Warstwa grafenu była rozpatrywana albo jako materiał o strukturze periodycznej i geometrii supersieci z periodycznymi warunkami brzegowymi, albo jako materiał o geometrii klastra, z zerwanymi wiązaniami w węglach na brzegu klastra wysyconymi atomami wodoru. Omówiono sposób wyboru komórki obliczeniowej grafenu i klastra oraz energetykę stanów elektronowych uzyskaną w ramach tych dwóch podejść do struktury kompleksu. W przypadku obliczeń w geometrii supersieci zastosowano pakiet obliczeniowy Quantum Espresso, a w przypadku obliczeń klastrowych pakiet ORCA. Zdaniem recenzenta był to bardzo dobry wybór, ponieważ zarówno oprogramowanie Quantum Espresso jak i ORCA umożliwiają uzyskanie bardzo dużej dokładności obliczeń, przy zachowaniu bardzo dobrej stabilności rozwiązań. Oprócz ftalocyjaniny z atomem żelaza na czystym grafenie zbadano również kompleksy FePc na grafenie zdefektowanym. Zbadano FePc na grafenie z defektami Stone'a–Walesa oraz na grafenie domieszkowanym podstawieniowo atomami boru, azotu i siarki, a także na grafenie z defektami złożonymi z defektu Stone'a–Walesa i domieszki z atomu B, N, lub S, podstawionego w rdzeniu defektu, w miejsce atomu węgla. Przeanalizowano stabilność defektów w grafenie oraz układów hybrydowych z grafenem czystym i zdefektowanym. Doktorant omówił energetykę stanów elektronowych uzyskaną w ramach tych dwóch podejść do struktury kompleksu oraz dla kompleksu FePc na pireninie i sprawdził jak silnie adsorpcja FePc w pobliżu defektu w grafenie wpływa na własności elektronowe i magnetyczne układów hybrydowych. Przeanalizował gęstości stanów elektronowych dla układów periodycznych i rozkład spinów w klastrach. Wyniki pokazują, że geometrie układów hybrydowych obliczone dla obydwu typów warunków brzegowych, jak również dla kompleksu FePc na pireninie, są w dobrej zgodności ze sobą. Umożliwiło to Doktorantowi wykorzystanie wyników uzyskanych dla warunków brzegowych typu klaster, jako punktu wyjścia do badań stanów wzbudzonych metodami wieloreferencyjnymi, co, jak pokazał, jest warunkiem prawidłowego opisu stanów magne-

tycznych układu hybrydowego FePc/grafen. Zbadał także możliwość redukcji klastra grafenu do prostej molekuly pirenu i użycia układu FePc na pireninie do kosztownych obliczeń wieloreferencyjnych, szczególnie wtedy, gdy interesuje nas tylko atom Fe i jego najbliższe otoczenie.

Rozdział 6. przedstawia analizę wyników obliczeń wieloreferencyjnych dla układów hybrydowych, w których podłoże grafenowe było reprezentowane przez molekulę pirenu lub zdefektowaną molekulę pirenu. Dzięki zastosowaniu takiego uproszczonego modelu podłoża Doktorant po raz pierwszy wykonał numerycznie kosztowne obliczenia wielokonfiguracyjne dla hybrydowego układu FePc na grafenie wychodząc poza przybliżenie stanu wieloelektronowego jednym wyznacznikiem Slatera. Jest to szczególnie ważne osiągnięcie, gdyż w układach hybrydowych zawierających domieszki B i N, tylko obliczenia wieloreferencyjne prowadzą do poprawnych wyników. Nacisk został położony na zbadanie przejść elektronowych wewnątrz *d*-powłoki żelaza i ich oddziaływanie z defektami pirenu. Przeprowadzono badania stanów wzbudzonych w tych układach.

W rozdziale 7. Doktorant przedstawił wyniki spinowo spolaryzowanych obliczeń dla układu hybrydowego cząsteczka ftalocyjaniny z atomem żelaza na trójwarstwie karbidka tytanu Ti_2C . Zbadano własności geometryczne i charakterystyki energetyczne układów. Główny nacisk został położony na zbadanie właściwości magnetycznych utworzonych układów oraz oddziaływania magnetycznych atomów Ti z podłoża z atomem Fe ftalocyjaniny, które odgrywa ważną rolę w reorientacji momentu magnetycznego atomu żelaza. Zamodelowano różne konfiguracje momentów magnetycznych i przedstawiono analizę możliwych orientacji lokalnej polaryzacji spinowej, gęstości stanów elektronowych i transferu ładunku. W celu zrozumienia roli ligandu ftalocyjaniny rozważono adsorpcję pojedynczego atomu Fe oraz niemagnetycznej cząsteczki H_2Pc na podłożu Ti_2C . Przeprowadzone obliczenia wskazały na dominującą rolę ftalocyjaniny w stabilizacji FePc na tym podłożu.

Analizując na str. 63. możliwe orientacje polaryzacji spinowych swobodnej warstwy Ti_2C , Doktorant napisał: „... *the cases with an antiferromagnetic orientation of the titanium layers are energetically more favourable. For the free standing Ti_2C , the energy difference between the ferromagnetic and antiferromagnetic states is 1.67 eV...*”, podczas gdy wcześniej, na str. 4. napisał: „*The energy of the antiferromagnetic configuration is predicted to be lower just by 10 meV...*”. Recenzent prosi o wyjaśnienie skąd się wzięła tak duża różnica w ocenie tych różnic energii.

W rozdziale 8. zostały podsumowane wyniki i wnioski rozprawy oraz przedstawiono perspektywę przyszłych badań.

Wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej świadczą o bardzo dobrym opanowaniu przez doktoranta metod badawczych oraz technik obliczeniowych teorii funkcyjnego gęstości i chemii kwantowej i skutecznym ich wykorzystaniu do rozwiązywania konkretnych problemów fizyki. Rozprawa zawiera wiele wyników stanowiących duże

osiągnięcie badawcze na skalę światową i wnoszących istotny wkład w poznanie stabilności i właściwości elektronowych i magnetycznych układów hybrydowych złożonych z cząsteczek ftalocyjaniny na podłożu z materiału niskowymiarowego, pomocnych w projektowaniu urządzeń spintronicznych na ich bazie.

Rozprawa jest napisana jasno i poprawnym językiem i wymaga tylko niewielkiej korekty redakcyjnej w celu usunięcia nielicznych drobnych usterek, pomyłek językowych i literowych (por. np. str. v – „w układów”; str. 5. – „adsorped”; str. 9. – „experimental”; str. 32. – „Adsorbtion”; str. 37. – „adsorptio”). Ponadto, nie widzę potrzeby zamieszczania w pracy spisów ilustracji i tablic, których czytelnik nie czyta, bo wszystkie są umieszczone również w odpowiednim miejscu w tekście. Te drobne uchybienia redakcyjne nie umniejszają mojej wysokiej oceny wartości merytorycznej rozprawy.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa mgr. Alekseia Koshevarnikova spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Pan Aleksei Koshevarnikov zaprezentował w swojej pracy doktorskiej wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej w dyscyplinie Nauki Fizyczne, wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Alekseia Koshevarnikova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adam Kiejna