

Prof. dr hab. Mariusz Krawiec
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 18 października 2022 r.

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

Rozprawa doktorska pana mgr. Alekseia Koshevarnikova została wykonana w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem pana prof. dr. hab. Jacka Majewskiego.

Rozprawa została napisana w języku angielskim i dodatkowo, zgodnie z wymogami, opatrzona streszczeniem w języku polskim. Praca liczy 106 stron, podzielona została na osiem rozdziałów oraz spis literatury, który zawiera 121 pozycji. Głównie są to artykuły opublikowane w czasopismach naukowych w ostatnich latach. Wśród nich nie ma publikacji, których autorem lub współautorem byłby doktorant. W pracy umieszczono spis rysunków i tabel oraz listę wykorzystanych akronimów. Wyniki badań zaprezentowane zostały na 43 rysunkach oraz w 22 tabelach. Struktura pracy jest przejrzysta z logicznym podziałem na rozdziały i podrozdziały, co znacznie ułatwia lekturę dysertacji.

Nie mam poważnych uwag do strony redakcyjnej, jednak autor nie ustrzegł się pewnych uchybień językowych czy redakcyjnych. Dla przykładu wymienię kilka z nich: na stronie 17 powinno być „3N to 3” zamiast „3N to N”, w podpisie tabeli 7.2 powinno być „the next nearest” zamiast „the nearest”, na stronie 36 w zdaniu rozpoczynającym się od „The geometrically optimized structure ...” brakuje orzeczenia, czy na stronie 63 pojawił się problem z indeksami dolnymi w równaniu definiującym energię wymiany. Rysunki 5.1, 5.5 oraz 5.6, wizualizujące struktury atomowe, są nieczytelne z powodu użytej kolorystyki, natomiast w tabelach 7.2 i 7.4 zastosowano zbyt małą czcionkę. Jednak najwięcej niedociągnięć zawiera spis literatury. Na przykład pozycje spisu literatury [22,24,29,31,36,41,57,61,103] zawierają numery stron danego artykułu, które zaczynają się od cyfry 1, a nie numer artykułu. W pozycji [28] brak jest pełnych danych bibliograficznych. Podana jest tylko nazwa czasopisma i rok wydania. Za to w innych jest zbyt dużo szczegółów. Na przykład pozycje [63,65-68,70-73,75,77] opatrzone są informacją na temat daty publikacji, pozycje [66-72,113] dodatkowo numerem ISSN, w pozycji [116] jeszcze inne dane. W wielu miejscach, [9,10,11,15,17,18, 23,24,26,31,36,41,47,54,56,57,60,64,79,80,82,84-88,90,97,103,109,112], nazwy czasopism napisane zostały małymi literami. Jednym słowem, w spisie literatury panuje dość spory bałagan. Jest to o tyle dziwne, że właściwy tekst został napisany dość starannie. Oczywiście, powyższe uchybienia redakcyjne nie wpływają znacząco na wartość rozprawy i jej ocenę.

Problematyka pracy dotyczy układów hybrydowych molekuł magnetycznych i materiałów dwuwymiarowych (2D). Układy takie można też traktować jako materiały 2D funkcjonalizowane molekułami magnetycznymi. W ostatnich latach tego rodzaju układy hybrydowe znajdują się w kręgu zainteresowań badaczy z powodu ich potencjalnych zastosowań w urządzeniach nowej generacji służących do przechowywania i przetwarzania informacji. Wymagania dotyczące dużej gęstości zapisu informacji kładą nacisk na miniaturyzację urządzeń, co często wymaga wysiłku od strony koncepcyjnej. Ogólnie rzecz biorąc działanie takiego urządzenia może opierać się na dowolnym mechanizmie, który pozwala na przygotowanie dwóch stabilnych i kontrolowanych stanów. Jedną z obiecujących idei dotyczących realizacji urządzeń pamięciowych jest wykorzystanie stanów magnetycznych układów hybrydowych złożonych z molekuł magnetycznych i odpowiednich materiałów 2D. Pod tym względem problematyka rozprawy jest bardzo aktualna i doskonale wpisuje się w główny nurt badań intensywnie prowadzonych na całym świecie.

Przedmiotem badań są układy hybrydowe, w których skład wchodzi cząsteczki ftalocyjaniny funkcjonalizowane atomami żelaza (FePc) oraz przedstawiciele materiałów 2D: grafen i węglik tytanu Ti_2C . FePc jest reprezentantem ftalocyjanin metali przejściowych (TMPc), które należą do szerszej klasy tetrapirolowych związków organometalicznych. Molekuły TMPc to planarne struktury składające się z centralnego atomu metalu przejściowego, w tym przypadku Fe, otoczonego pierścieniami izoindolowymi połączonymi ze sobą atomami azotu. Od dłuższego czasu znajdują się one w kręgu zainteresowań aplikacyjnych na polu spintroniki oraz optoelektroniki. Natomiast przeżywające obecnie złoty wiek materiały 2D to obiekty o grubości pojedynczej lub kilku warstw atomowych. Prekursorem i chyba najbardziej znanym przykładem takich materiałów jest grafen, czyli pojedyncza warstwa atomów węgla ułożonych w strukturę typu plastra miodu. Z kolei węglik tytanu jest przedstawicielem klasy materiałów wielowarstwowych – MXenów, czyli węglików lub azotków metali przejściowych. W przypadku Ti_2C liczba warstw wynosi trzy. Ta klasa materiałów jest intensywnie eksplorowana w kontekście zastosowań głównie termoelektrycznych, katalitycznych i magnetycznych.

Rozprawa koncentruje się na właściwościach strukturalnych, elektronowych i magnetycznych układów hybrydowych FePc/2D obliczonych z pierwszych zasad. Większość obliczeń była prowadzona w standardowym podejściu bazującym na teorii funkcjonału gęstości (DFT), natomiast właściwości magnetyczne były dodatkowo traktowane metodami wielokonfiguracyjnymi. Pracę można podzielić na dwie części. Pierwsza część została poświęcona adsorpcji molekuł FePc na czystym grafenie oraz na grafenie z defektami. Rozważano defekty podstawieniowe (B, N lub S), Stone'a-Walesa (SW) oraz złożone. Analizowano zarówno stabilność samych defektów w grafenie jak i stabilność molekuł FePc na czystym i zdefektowanym grafenie. W obliczeniach stosowano dwa rodzaje warunków brzegowych dla struktur atomowych: periodyczne oraz otwarte. Te ostatnie pozwoliły na przeprowadzenie obliczeń wielokonfiguracyjnych dla układu hybrydowego Fe/grafen i wyjście poza przybliżenie średniego pola. Natomiast druga część pracy dotyczy głównie zagadnieniu oddziaływania molekuł FePc, a właściwie atomów Fe ftalocyjaniny z magnetycznymi atomami Ti z warstwy podłoża. W szczególności określono rolę tego oddziaływania w reorientacji momentu magnetycznego atomu żelaza.

Rozdział pierwszy stanowi zwięzłe wprowadzenie do tematyki pracy. Można w nim znaleźć zarówno bardzo krótką charakterystykę samych badanych podukładów, tzn. ftalocyjaniny metali przejściowych oraz materiałów 2D: grafenu i MXenów, jak i wybranych informacji literaturowych dotyczących adsorpcji TMPc na materiałach 2D, atomów metali na MXenach oraz atomów metali na innych powierzchniach kryształów. Większość tych informacji dotyczy zagadnień ściśle związanych z tematyką pracy, ale są także fragmenty tekstu, które można było pominąć bez straty dla wartości

naukowej pracy. Takim przykładem jest chociażby opis metod otrzymywania grafenu, który zajmuje prawie całą stronę, przy czym cały podrozdział dotyczący grafenu niewiele ponad jedną stronę. Zamiast tego fragmentu widziałbym tutaj bardziej szczegółowy opis właściwości strukturalnych, elektronowych i fizykochemicznych grafenu. Doskonale rozumiem, że grafen jest chyba najbardziej znanym materiałem i nie wymaga jakiegoś specjalnego przedstawiania, ale w moim odczuciu takie podejście byłoby bardziej systematyczne i konsystentne. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono koncepcję podjętych badań oraz ich cele, do których można zaliczyć: (i) określenie wpływu defektów w grafenie na właściwości geometryczne, energetyczne i magnetyczne układów FePc/grafen oraz (ii) zrozumienie oddziaływania magnetycznego pomiędzy molekułami FePc i warstwami Ti_2C . Cele badań zostały sformułowane jasno, chociaż, moim zdaniem, niezbyt szczegółowo. Natomiast ich uzasadnienie w kolejnych dwóch podrozdziałach jest raczej solidne.

W rozdziale drugim przedstawiono metody teoretyczne wykorzystane w badaniach. Omówiono podstawowe założenia przybliżenia średniego pola Hartree'go-Focka oraz wyjście poza nie w ramach wielokonfiguracyjnej metody pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej (CASSCF) i metody perturbacyjnej (NEVPT). W dalszej części skupiono się na teorii funkcjonału gęstości i wprowadzono twierdzenie Hohenberga-Kohna, równania Kohna-Shama, ideę pseudopotencjału oraz pojęcie funkcjonału korelacyjno-wymennego wraz z najczęściej stosowanymi przybliżeniami, włączając w to poprawki dyspersyjne van der Waalsa oraz oddziaływanie elektron-elektron typu U Hubbarda. Dość jasny i klarowny sposób prezentacji powyższych zagadnień bez wątpienia świadczy o doskonałym opanowaniu warsztatu teoretycznego przez doktoranta.

Szczegóły techniczne prowadzonych obliczeń zostały przedyskutowane w rozdziale trzecim. Do badań układów periodycznych wykorzystano program DFT Quantum Espresso i zastosowano uogólnione przybliżenie gradientowe (GGA) na poziomie PBE do funkcjonału korelacyjno-wymennego z uwzględnieniem oddziaływania van der Waalsa w ujęciu DFT-D3 Grimme'go. Właściwości struktur o skończonych rozmiarach były liczone za pomocą pakietu ORCA na podobnym poziomie przybliżeń jak w przypadku struktur periodycznych. Ponieważ używano bazy funkcji własnych w postaci orbitali atomowych w rozważaniach dotyczących energetyki układów zastosowano poprawki związane z superpozycją bazy funkcji własnych (BSSE). Pakiet ORCA został także wykorzystany w obliczeniach wielokonfiguracyjnych. Rozdział ten zawiera informacje o obliczeniach od strony technicznej, w tym użytych najważniejszych parametrach, co w zasadzie pozwala na odtworzenie obliczeń. Być może przydałyby się jeszcze szczegółowe informacje dotyczące geometrii badanych struktur, np. w postaci dodatku zawierającego współrzędne atomów, co chyba jest obecnie coraz częściej spotykane w różnego rodzaju publikacjach.

W rozdziale czwartym zaprezentowano i krótko omówiono właściwości strukturalne, elektronowe i magnetyczne izolowanych molekuł FePc otrzymane z pierwszych zasad. Porównano charakterystyczne cechy widma energetycznego molekuły FePc w różnych podejściach *ab-initio*. Okazuje się, że metoda perturbacyjna NEVPT2 daje zwykle niższe wartości energii przejść pomiędzy najniższymi stanami wzbudzonymi, a stanem podstawowym, niż standardowe obliczenia DFT. W tym miejscu widziałbym krótką dyskusję na temat potencjalnych źródeł tych różnic, a są one dość znaczące, nawet w ramach jednej metody teoretycznej. Ważnym wynikiem jest wyjaśnienie rozbieżności dotyczących stanu podstawowego molekuły FePc spotykanych w literaturze. Chociaż zwykle przyjmuje się, że stanem podstawowym FePc jest stan E_g , to są także doniesienia sugerujące, że stanem podstawowym może być stan A_{2g} . Rozwiązaniem tego problemu jest kształt komórki elementarnej wziętej do obliczeń. Obliczenia w komórce kubicznej prostej prowadzą do stanu E_g , a w komórce heksagonalnej do A_{2g} . Związane jest to z obniżeniem symetrii układu i ewentualną lekką deformacją geometrii cząsteczki.

Rozdział piąty to pierwsza zasadnicza część pracy dotycząca adsorpcji molekuł FePc na czystym i zdeformowanym grafenie. Przedyskutowano w nim wyniki standardowych obliczeń DFT dla układu hybrydowego FePc/grafen. Rozważano przypadki, kiedy podłoże grafenowe było traktowane jako materiał periodyczny oraz jako klaster 2D z uwodornionymi brzegowymi atomami węgla. Do obliczeń z nieskończoną warstwą grafenu wybrano komórkę elementarną o rozmiarach 9×9 . Takie rozmiary komórki pozwalają z dobrym przybliżeniem przyjąć, że sąsiadujące ze sobą molekuly wzajemnie nie oddziałują. Oczywiście są to ważne informacje, ale w kontekście rozważań z poprzedniego rozdziału, naturalnie nasuwa się tutaj dodatkowe pytanie o kształt komórki elementarnej. Zakładam, że w obecnej sytuacji geometria adsorpcyjna molekuly będzie również zdeformowana. Zatem co ze stanem podstawowym? Czy może sama obecność podłoża przesunie tę kwestię na drugi plan? Dla układów o skończonych rozmiarach przeprowadzono obliczenia dla klastrów o rozmiarach od 5×5 do 2×2 . W miarę zmniejszania rozmiaru klastrów wyniki odbiegają od wartości otrzymanych dla układu periodycznego. Szczególnie jasno uwidacznia się to w energiach wiązania, które maleją nawet trzykrotnie. Autor przypisuje to oddziaływaniu van der Waalsa pomiędzy pierścieniami węglowymi w molekule i podłożu. Chociaż wydaje się to rozsądne, to nie jest poparte jakąś głębszą analizą i przyznam, że może to nie być proste. Chciałbym zwrócić tutaj uwagę na dwie sprawy, ponieważ powiązane ze sobą. Pierwsza dotyczy ponownie kształtu komórki, a właściwie kształtu klastra. Wybranie struktur grafenowych w postaci równoległoboku powoduje, że różne pierścienie FePc w różnym stopniu będą się przekrywały z podłożem. W tym miejscu przydałaby się dyskusja na temat miejsc adsorpcyjnych, ale nawet z rysunku 5.1 widać ten efekt w postaci asymetrycznej adsorpcji FePc. Należałoby więc zastanowić się, czy taki kształt klastrów to najlepszy wybór. Druga uwaga dotyczy ewentualnych konfiguracji atomowych FePc obróconych względem sieci podłoża, co niewątpliwie również wpłynie na zachowanie molekuly. Niestety, nie mogłem znaleźć informacji, czy konfiguracje atomowe tego typu były brane pod uwagę w procesie optymalizacji geometrii.

W dalszej części rozdziału badano wpływ defektów SW, podstawieniowych (B, N i S) oraz złożonych, rozumianych tutaj jako defekty SW domieszkowane atomami B, N oraz S, na stabilność struktur hybrydowych FePc/grafen. W pierwszej kolejności przeprowadzono obliczenia stabilności oraz właściwości geometrycznych samych defektów w strukturach zarówno periodycznych, jak i klasterowych. O ile rozmiar klastra oraz to, czy układ jest periodyczny, czy otwarty praktycznie nie ma wpływu na geometrię układu, to przejawia się w jej energetyce. W dalszej części przeprowadzono badania dotyczące adsorpcji FePc. W przypadku defektów SW centralny atom molekuly chętnie adsorbuje na wiązaniu C-C tworzącym defekt. Podobnie defekty podstawieniowe działają jak centra adsorpcyjne, a w przypadku atomów S tworzą wiązania S-Fe, co ma istotny wpływ zarówno na energię adsorpcji, jak i na samą geometrię układu. Analizowano także właściwości elektronowe badanych struktur. Okazuje się, że obecność molekuly w zasadzie nie zmienia wartości przerwy energetycznej grafenu. Jednakże badane defekty prowadzą do redystrybucji orbitali *d* atomów Fe, ale nie wpływają na całkowity moment magnetyczny. Wyjątkiem jest tutaj siarka, która pewnie wymaga jeszcze dodatkowych badań.

Jednym z wniosków, które można wyciągnąć z badań omówionych w rozdziale piątym jest możliwość zredukowania klastrów grafenowych do molekuly pyrenu, czyli klastra 2×2 . Jest to bardzo istotne w kontekście dalszych obliczeń z wykorzystaniem metod wielokonfiguracyjnych, których wyniki zostały zaprezentowane w rozdziale 6. Skupiono się tutaj na układzie hybrydowym FePc/pyren, a w szczególności na widmie energetycznym stanów wzbudzonych w obrębie powłoki *d* żelaza. Ogólnie rzecz biorąc obecność pyrenu nie wpływa znacząco na właściwości elektronowe FePc. Podobnie jest w przypadku defektu typu SW. Konfiguracja elektronowa stanu podstawowego

oraz pięciu najniższych stanów wzbudzonych FePc nie zmienia się pod wpływem adsorpcji na cząsteczce pyrenu. Jedyna różnica dotyczy wartości przejść pomiędzy stanami wzbudzonymi a stanem podstawowym. Większy wpływ mają defekty podstawieniowe oraz złożone. Zgodnie z oczekiwaniami, największe modyfikacje właściwości elektronowych powodują atomy S. Zmienia się konfiguracja elektronowa orbitali *d* żelaza, a stan podstawowy staje się stanem niemagnetycznym. Jedynie defekty podstawieniowe są w stanie zmodyfikować stan spinowy układu. Stanem podstawowym FePc jest tryplet, a obecność atomów B i N powoduje tworzenie się stanu dubletowego, natomiast atomów S – stanu singletowego. Warto w tym miejscu podkreślić, że obliczenia stanowiące podstawę tej części dysertacji nie były standardowe i niewątpliwie wymagały od doktoranta sporego wyczucia i doświadczenia.

Rozdział siódmy to druga zasadnicza część pracy, która dotyczy właściwości magnetycznych molekuł FePc na powierzchni Ti_2C . Rozpoczyna się on od omówienia trochę niestandardowej, kilkuetapowej procedury optymalizacji geometrii. Jest to zrozumiałe, ponieważ układ jest dość złożony, o wielu stopniach swobody, a więc i wymagający pod względem zasobów obliczeniowych. O ile sama procedura optymalizacji geometrii jest logiczna i zrozumiała, to nie jest jasne, czy na końcowym jej etapie uwzględniona została polaryzacja spinowa. Wydaje się, że może to mieć dość istotny wpływ na prowadzone rozważania, gdyż energia związana z pojawieniem się porządku magnetycznego jest w tym przypadku porównywalna, a nawet może być dużo większa, niż różnica energii dla poszczególnych miejsc adsorpcyjnych. W dalszej kolejności badane były różne konfiguracje magnetyczne odpowiadające różnym orientacjom polaryzacji spinowej w poszczególnych warstwach struktury FePc/ Ti_2C . W przypadku izolowanej warstwy Ti_2C najbardziej korzystna energetycznie jest konfiguracja antyferromagnetyczna (AFM). W tym miejscu należałoby jednak postawić pytanie o rozbieżność wartości tej energii dla izolowanej warstwy Ti_2C w stanie ferromagnetycznym (FM) i w stanie antyferromagnetycznym. W rozdziale 1.1.2 podana została wartość 10 meV na komórkę elementarną 1×1 , a w rozdziale 7.2 – 1.67 eV. Zakładam, że jest to wartość na komórkę 7×7 , ale i tak ponad 3 razy wyższa. Obecność molekuly FePc o połowę zmniejsza różnicę energii pomiędzy rozwiązaniami magnetycznymi z uporządkowaniem FM i AFM. Atomy Ti znajdujące się najbliżej atomu Fe stają się praktycznie niemagnetyczne, chociaż w przypadku konfiguracji „AFUp”, czy nawet „FDown” chyba nie do końca jest to prawda. Niemniej jednak obecne są także modyfikacje wartości polaryzacji spinowej u dalszych sąsiadów. Często w układach 2D z zaadsorbowanymi adatomami pojawia się lokalny porządek magnetyczny, zwykle AFM. Czy w obecnym przypadku obserwuje się podobne zachowanie? W dalszej części rozdziału rozważano również molekułę w stanie wzbudzonym na warstwie Ti_2C w konfiguracji AFM. Inaczej niż poprzednio, w przypadku konfiguracji „AFDown” atomy Ti w najbliższym otoczeniu Fe posiadają niezerową polaryzację spinową, co wytłumaczone zostało poprzez różnice w geometrii samej FePc (atom Fe powyżej vs. poniżej płaszczyzny molekuly). Nie do końca jest pewne na ile są to wnioski poparte odpowiednimi obliczeniami, a na ile spekulacje doktoranta. Niemniej jednak wyjaśnienie wydaje się być logiczne i pewnie częściowo poparte wynikami obliczeń adsorpcji pojedynczych atomów Fe na powierzchni Ti_2C . Analizowano także strukturę elektronową FePc/ Ti_2C . Okazało się, że jakościowo zgadza się z wynikami dla izolowanej molekuly FePc. Jednak występuje dość znaczny transfer ładunku z podłoża do molekuly FePc, ale głównie do atomów C. W końcowej części rozdziału omówiono jeszcze właściwości strukturalne i energetyczne pojedynczych atomów Fe i molekuly H_2Pc na Ti_2C , które rzuciły dodatkowe światło na wyniki dotyczące FePc. Badania te można podsumować w ten sposób, że za właściwości magnetyczne układu FePc/ Ti_2C w głównej mierze odpowiadają atomy Fe, a za strukturę atomową – ligandy ftalocyjanowe.

Dysertację kończy dość zgrabne podsumowanie zawierające szczegółowe wnioski płynące z przeprowadzonych obliczeń, a także perspektywy ewentualnych kierunków dalszych badań

dotyczących układów hybrydowych zawierających molekuly magnetyczne i materiały dwuwymiarowe.

Podsumowując należy stwierdzić, że tematyka podjęta w rozprawie pana magistra Alekseia Koshevarnikova jest ważna i aktualna, a uzyskane rezultaty stanowią cenne uzupełnienie wiedzy o zachowaniu molekuł magnetycznych na powierzchniach materiałów dwuwymiarowych. Za osiągnięcie doktoranta należy uznać przeprowadzenie szczegółowej analizy właściwości strukturalnych, elektronowych i magnetycznych badanych układów. Możliwe to było dzięki opanowaniu zaawansowanych metod obliczeniowych oraz nabyciu sporego doświadczenia w prowadzeniu obliczeń z pierwszych zasad. W związku z tym stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Jednocześnie wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Mariusz Krawiec