



Dr hab. inż. Paweł Scharoch

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Wrocław 14.10.2022

**Recenzja pracy doktorskiej pana Aleksieja Koshevarnikova pt.:
„Hybrid systems of magnetic molecules and two-dimensional
layered materials - theoretical and computational studies of
stability, electronic, and magnetic properties”**

Praca doktorska mgr Aleksieja Koshevarnikova poświęcona jest badaniom obliczeniowym układów, które mogą być wykorzystane jako pamięci o dużej gęstości do urządzeń elektronicznych, gdzie zapis informacji zero-jedynkowej odbywa się poprzez indukowanie czynnikiem zewnętrznym stanu magnetycznego pojedynczego centrum o rozmiarach atomowych, posiadającego dwa odwrotne stabilne stany magnetyczne. Zapis informacji wchodzi więc na poziom pojedynczego atomu, swobodnego lub wbudowanego w molekułę, co jak się wydaje jest barierą nieprzekraczalną. Choć idea jest prosta i atrakcyjna, to jej praktyczna realizacja wymaga pokonania wielu trudnych problemów, od dogłębnego poznania właściwości i parametrów fizycznych wytypowanych układów aż do technologii ich wykonania i opracowania metod zapisu informacji. Jak pokazuje analiza stanu badań w tym kierunku zawarta w pracy, jesteśmy na ich wczesnym etapie, na którym metody obliczeniowe z zasad pierwszych, ze względu na ich predyktywny charakter, odgrywają nieocenioną rolę. Umożliwiają one bowiem, po wytypowaniu układów obiecujących z punktu widzenia oczekiwanych zastosowań, głęboko wniknąć w ich naturę fizyczną, poprzez określanie właściwości często niedostępnych doświadczalnie, które jednak determinują ich potencjalną przydatność. Na tym właśnie koncentruje się praca doktorska mgr Aleksieja Koshevarnikova, a sposób jej realizacji, a także późniejszej dokumentacji, robi duże wrażenie, i w moim przekonaniu mogą być uznane za wzorcowe.

Wybrano układy referencyjne, które pozwoliły na wypracowanie i przetestowanie metodyki badań obliczeniowych, a także wskazanie na istotne dla zastosowań właściwości układów z uwzględnieniem wpływu podłoża, którego obecności nie można uniknąć jeśli obiektem aktywnym ma być atom, wolny czy też uwięziony w molekułę. Oczywistym wyborem dla nośnika informacji magnetycznej jest atom metalu przejściowego z otwartymi powłokami d lub f. Wybrano atom żelaza uwięziony w molekułę ftalocyjaniny (fytalocyjanina żelaza, FePc), a także dla celów porównania wolny atom żelaza na podłożu. Jako podłoża wzięto pod uwagę czysty grafen, grafen z defektami typu Stona-Walesa (SW), oraz grafen z defektami i

jednocześnie atomami domieszki azotu boru i siarki, B-SW, N-SW i S-SW. W celu zbadania sytuacji, gdzie podłoże również posiada charakter magnetyczny, i gdzie nieuchronne jest jego magnetyczne oddziaływanie z centrum aktywnym, wzięto pod uwagę podłoże 3-warstwowego MXenu Ti_2S , w którym dwie płaszczyzny tytanowe rozdzielone płaszczyzną zbudowaną z atomów siarki, posiadają uporządkowane wertykalne momenty magnetyczne w dwóch możliwych konfiguracjach: ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej. Zbadany został wpływ takiego podłoża przy obu możliwych konfiguracjach. W pracy wykonano także obliczenia wolno stojącej molekuly ftalocyjaniny żelaza, układu abstrakcyjnego, jednak umożliwiającego określenie wpływu podłoża.

W badaniach obliczeniowych z zasad pierwszych pojawiają się zawsze dwie kwestie, do których trzeba się odnieść. W języku angielskim nazywane są one 'precision' i 'accuracy', czyli „precyzja” i „dokładność”. Pierwsza odnosi się do oczekiwanej zgodności wyników obliczeń uzyskanych przy różnych podejściach obliczeniowych, nieco różnych podstawach teoretycznych, stosowanych przybliżeniach, i wreszcie różnych kodach. Oczekuje się, że te wyniki powinny być przynajmniej zbliżone do siebie i zbliżone do wartości doświadczalnych, czyli powinny spełnić drugie wymaganie, 'precision'. Omawiana praca doskonale odnosi się do tych kwestii. Na przykład w przypadku podłoża grafenowego, obliczenia wykonane zostały w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT), w konfiguracji periodycznego układu nieskończonego, czyli poprzez samouzgodnione rozwiązywanie równań Kohna-Shama w reprezentacji fal płaskich, ale także w konfiguracji układu zlokalizowanego, gdzie podłoże grafenowe reprezentowane jest albo przez fragment sieci grafenu z wiązaniami granicznymi wysyconymi atomami wodoru albo przez cząstkę pyrenu, najmniejszą stabilną cząstkę grafenu. Badania obliczeniowe w konfiguracji klastra przeprowadzone były metodami chemii kwantowej, z użyciem przybliżenia Hartree-Focka. Miały one też inny cel, a mianowicie pozwoliły zbadać jak daleko można zejść z rozmiarami układu, tak aby można było zastosować kosztowne obliczenia wieloreferencyjne, czyli obliczenia samouzgodnione, w których za punkt wyjścia przyjmuje się kombinację liniową wyznaczników Slatera, zbudowanych z uwzględnieniem stanów wzbudzonych (tak zwana zupełna przestrzeń aktywna, CAS – 'Complete Active Space'). W takim podejściu możliwe jest zbadanie stanów wzbudzonych, a także uwzględnienie oddziaływań korelacyjnych między elektronami, przynajmniej częściowo. Obliczenia metodami chemii kwantowej umożliwiły lepszy (w porównaniu do DFT) wgląd w konfigurację elektronową powłok otwartych, co jest właściwością kluczową z punktu widzenia planowanych zastosowań. W pracy pokazano, że zastosowanie cząsteczki pyrenu jest wystarczające do przeprowadzenia badań obliczeniowych metodą wieloreferencyjną.

Układ pracy jest przejrzysty i właściwy dla przekazywanej treści. Rozpoczyna się spisem rysunków, tabel oraz stosowanych w pracy skrótów. W **Rozdziale 1.**, w pierwszej części, autor przedstawia grupy materiałów i układów, przewidywanych do rozważanych w pracy zastosowań. Są to: ftalocyjaniny metali przejściowych, jako centra aktywne oraz materiały dwuwymiarowe, jak grafen, rodzina MXenów, jako podłoża. Autor dokonuje także przeglądu podstawowej wiedzy o tych materiałach, technologii wytwarzania, a także stanu wiedzy o strukturach hybrydowych czyli centrów aktywnych (molekuł bądź atomów) na rozważanych podłożach, a także powierzchni metali. Część ta zawiera liczne referencje do literatury, i w szczególności pokazuje, że dotychczasowe badania były bardziej zorientowane na właściwości katalityczne omawianych układów niż na magnetyczne, zwłaszcza o charakterze

zlokalizowanym. W drugiej części Rozdziału 1 autor przedstawia koncepcję badań i dokonuje wyboru układów referencyjnych, którymi są ftalocyjanina żelaza na grafenie oraz ftalocyjanina żelaza na węglu tytanu Ti_2C . Ostatnia część Rozdziału 1 prezentuje układ pracy.

W **Rozdziale 2.** autor przedstawia podstawy teoretyczne obliczeń. Rozpoczynając od wielociałowego hamiltonianu układu atomów, poprzez przybliżenie Born-Oppenheimera, przechodzi do hamiltonianu niejednorodnego gazu elektronowego. Tutaj następuje prezentacja dwóch podejść stosowanych w pracy. Pierwsze to stosowana głównie w chemii kwantowej metoda Hartree-Focka wraz z podejściem oddziaływania konfiguracyjnego (CI – ‘configurational interaction’) oraz koncepcją zupełnej przestrzeni aktywnej (CAS - ‘complete active space’). Drugie to stosowana głównie w fizyce układów periodycznych (kryształy, warstwy, powierzchnia) teoria funkcyjności gęstości (DFT – ‘density functional theory’). Przedstawienie podstaw teoretycznych jest ze zrozumiałych powodów skrócone i raczej nie nadaje się jako materiał dydaktyczny, jednak pokazuje, że autor jest zorientowany na jakich podstawach teoretycznych opierają się programy, którymi się posługiwał (*Quantum Espresso* i *ORCA*), w stopniu umożliwiającym świadome ich stosowanie.

W **Rozdziale 3.** autor omawia szczegóły obliczeń. Na przykład dla układów periodycznych w ramach DFT są to parametry obliczeniowe, jak energie odcięcia, siatki punktów k Monkhorsta-Packa, rozmiary superkomórek konieczne do uniknięcia oddziaływań między molekułami. Wykonano przy tym odpowiednie testy zbieżności. Użyte parametry mieszczą się w ogólnie przyjętych standardach. Omówiono w tym rozdziale również sposób obliczania energii kohezji i adsorpcji, sposób obliczania transferu ładunku między podłożem a zaadsorbowaną molekułą, oparty na analizie Badera. Wymieniono użyte funkcyjności korelacyjno-wymienne w ramach DFT, poprawki van der Waalsa oraz opisano funkcje bazowe użyte w podejściu wieloreferencyjnym. Podsumowując, rozdział ten zawiera komplet informacji potrzebnych do ewentualnego powtórzenia obliczeń i odtworzenia wyników, co jest jednym z podstawowych wymogów raportowania pracy badawczej.

Rozdział 4. jest w całości poświęcony obliczeniom dla wolno stojącej molekuly ftalocyjaniny żelaza (FePc), jej strukturze geometrycznej i elektronowej. Choć jest to układ abstrakcyjny, to poznanie jego właściwości posłużyło lepszemu zrozumieniu analizowanych później układów hybrydowych, które mogą być realizowane praktycznie. W tej części pracy wyznaczono geometrię molekuly stan podstawowy, i stany wzbudzone. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch różnych symetrii molekuly: heksagonalnej i kubicznej. Pokazano, że kontrowersje dotyczące konfiguracji elektronowej na powłokach d żelaza mają swoje źródło w przyjętej symetrii. Wyznaczono także energie stanów wzbudzonych, trypletowego i kwintetowego. Uderza tu duża różnica w rozkładzie gęstości stanów rzutowanych na orbitale d żelaza dla różnych symetrii, o ile położenie stanów $d(xy)$ leżących w płaszczyźnie XY niewiele się zmienia, to zmiana położenia stanów $d(z^2)$ oraz $d(xz)$ jest tak duża, że ma ona już charakter jakościowy. Jest to ważna informacja ponieważ okazuje się, że w rzeczywistych układach hybrydowych, w których otoczenie centrum aktywnego narzuca symetrię, już sama symetria może mieć silny wpływ na konfigurację elektronową powłok otwartych atomu metalu przejściowego.

Rozdziały 5. 6. i 7. stanowią główną część pracy, w której zebrano niezwykłą kolekcję wyników w ramach obliczeń stanu podstawowego, bardzo bogato ilustrowaną rysunkami, tabelami i opatrzoną komentarzami. Znajdziemy tu geometryczne konfiguracje równowagowe układów poparte studiami zbieżności ze względu na rozmiar superkomórki, oraz mapami powierzchni energii potencjalnej, energie kohezji w układach z domieszkami, energie adsorpcji na podłożach czystych idealnych, czystych zdefektowanych, i zdefektowanych z domieszkami, gęstości elektronowe i gęstości spinowe, wykresy gęstości stanów pozwalające zidentyfikować układy z otwartą przerwą energetyczną, wykresy gęstości stanów rzutowanych na otwarte orbitale d żelaza, oraz konfiguracje elektronowe tychże orbitali. Osobną część zasługującą na szczególną uwagę stanowią obliczenia w ramach teorii zupełnej przestrzeni aktywnej (CASSCF – ‘complete active space self consistent field’), która pozwala wyjść poza stan podstawowy i analizować także, z dużym poziomem zaufania, stany wzbudzone. Jest to metoda wieloreferencyjna, w której dokonuje się wyboru stanów aktywnych: podstawowych i wbudzonych, buduje z nich macierze Slatera i następnie optymalizuje je w procedurze samouzgodnionej. Jest to metoda kosztowna obliczeniowo, ponieważ już z rozważań czysto kombinatorycznych wynika, że liczebność bazy w postaci wyznaczników Slatera bardzo szybko rośnie z liczbą wybranych do zupełnej przestrzeni aktywnej funkcji elementarnych. Z tego powodu badany układ musi być możliwie mały. W pracy pokazano, że zastosowanie cząstki pyrenu jako podłoża w niewielkim stopniu wpływa na właściwości samej molekuły FePc, dzięki czemu można było wykonać badania na układzie hybrydowym FePc/pyren. Testowano także wpływ liczby elektronów i orbitali, w tym orbitali ligandów, uwzględnianych w zupełnej przestrzeni aktywnej, w celu uwiarygodnienia uzyskanych wyników. W części tej uzyskano energie oraz konfiguracje elektronowe i wynikające z nich momenty magnetyczne przejść elektronowych dla różnych układów hybrydowych FePc/z cząstką pyrenu, także zawierającą defekt SW oraz domieszki B, N i S. Wyniki zebrano w obszernych tabelach.

W **Rozdziale 7.** Przystudiowano interesujący z punktu widzenia właściwości fizycznych układ molekuły FePc na podłożu warstwy MXenu Ti_2C . Warstwa podłoża to dwie płaszczyzny tytanu rozdzielone warstwą atomów węgla i posiadająca symetrię heksagonalną. Warstwy tytanu wykazują wertykalną polaryzację magnetyczną i mogą przyjmować konfigurację ferro- lub antyferromagnetyczną. W takim układzie oddziaływanie magnetyczne między centrum aktywnym (jonem metalu przejściowego) a podłożem jest nieuniknione. Ten właśnie aspekt był przedmiotem badań opisanych w rozdziale 7. Badania przeprowadzono w ramach DFT, rozpoczynając od geometrii i energetyki. Znalezione optymalne położenia molekuły na podłożu. Zauważono m.in., że energie adsorpcji są tu kilkakrotnie większe niż na innych podłożach, co oznacza, że wiązanie wykracza poza słabe oddziaływania van der Waalsa występujące w układzie FePc/grafen. W kolejnych etapach badano momenty magnetyczne indukowane na atomach podłoża i na żelazie w różnych konfiguracjach magnetycznych oraz w stanach podstawowych i wzbudzonych. Przeprowadzono analizę gęstości stanów oraz analizę gęstości stanów rzutowaną na orbitale d atomu żelaza. Przeprowadzono analizę transferu ładunku pomiędzy podłożem a molekułą. W końcu, dla celów referencyjnych, wykonano obliczenia dla swobodnego atomu żelaza na podłożu Ti_2C . Uzyskano w ten sposób wiele charakterystyk pozwalających na wnikliwą analizę właściwości fizycznych układów.

Pracę kończy **Rozdział 8.** Zawierający podsumowanie, najważniejsze konkluzje, oraz perspektywy badań. Konkluzje dotyczą zarówno stosowanej metodyki badań jak i właściwości

fizycznych. Okazuje się na przykład, że w obu podejściach: periodycznym i klasterowym wyniki są bardzo podobne, że obecność podłoża grafenowego w niewielkim stopniu zmienia charakterystyki fizyczne FePc, że obecność defektów w grafenie, które w rzeczywistych układach są nieuniknione, w niewielkim stopniu wpływa na właściwości centrum aktywnego, i wiele innych. Pisząc o perspektywach, autor podkreśla duże znaczenie opisanych w pracy badań, oraz wskazuje w jakich konkretnie kierunkach powinny one być kontynuowane i rozszerzane (np. uwzględnianie różnych podłoży, czy innych metali przejściowych jako centrów aktywnych).

Trudno jest o uwagi krytyczne wobec pracy, która jest tak dobrze wykonana i opisana, zawiera wielką liczbę wartościowych wyników uzyskanych zgodnie z zasadami sztuki, w tym z użyciem innowacyjnych metod obliczeniowych. W moim odczuciu zabrakło może jedynie odniesienia, nawet tylko jakościowego, do kontekstu aplikacyjnego, który był inspiracją projektu. Chodziłoby na przykład o wskazanie, które z licznych uzyskanych charakterystyk są szczególnie istotne z punktu widzenia zastosowań, zarówno z punktu widzenia zapisu informacji jak i potencjalnych zagrożeń dla jej trwałości (wpływ temperatury, czy promieniowania elektromagnetycznego). Rozumiem jednak, że może to stać się przedmiotem oddzielnej pracy, bazującej na zaprezentowanej tutaj analizie. Język angielski, jakim posługuje się autor jest w moim odczuciu bardzo dobry, zauważyłem jedynie bardzo nieliczne błędy typograficzne i literówki, których tutaj nie wymienię, jednak na życzenie mogę wskazać autorowi. Przy opisie teorii funkcjonatu gęstości, charakteryzując przybliżenie LDA autor pisze: "It is assumed that the density of non-homogeneous system at point r , $\rho(r)$, is equal "locally" to the density of homogeneous electron gas is the same at any point in the system", co nie do końca oddaje istotę tego przybliżenia, w którym przyjmuje się, że gęstość energii w danym punkcie w gazie niejednorodnym jest równa gęstości energii gazu jednorodnego o gęstości równej lokalnej gęstości w tym punkcie.

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską mgr Aleksieja Koshevarnikova, i uważam, że spełnia ona wymogi związane z uzyskanie stopnia doktora, zgodnie z artykułem 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dziennik Ustaw z 2021 roku, poz. 478). Wniosuję w związku tym do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne UW o dopuszczenie mgr Aleksieja Koshevarnikova do dalszego postępowania, w celu nadania stopnia doktora w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, dyscyplina Nauki Fizyczne.

Wniosuję także o wyróżnienie pracy doktorskiej pana Aleksieja Koshevarnikova z następujących powodów: jest to praca o charakterze pionierskim, wypracowano kilka innowacyjnych podejść obliczeniowych (np. częściowe uwzględnienie funkcji falowych ligandów w bazie CAS), uzyskano bardzo wiele oryginalnych i znaczących wyników naukowych zarówno w obszarze metodyki badań obliczeniowych jak i właściwości fizycznych układów. Wszystko to zostało wykonane przy bardzo dużym nakładzie pracy oraz opisane w sposób przejrzysty, kompletny, dobrym językiem angielskim. Spodziewam się, że wyniki zawarte w pracy zostaną opisane w serii wartościowych publikacji.

Dr hab. inż. Paweł Scharoch