

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Magdaleny Foltyn
zatytułowanej „Magnetic properties of one-dimensional coordination polymers
based on transition metal thiocyanates”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest mgr Magdalena Foltyn została zrealizowana w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod opieką dr hab. Michała Ramsa, profesora UJ. Napisana jest w języku angielskim, a jej przedmiotem są badania właściwości magnetycznych tiosiocyankowych związków kobaltu, niklu i manganu oraz procesów relaksacji magnetycznej, w relacji do struktury krystalicznej związków i struktury elektronowej jonów pierwiastków przejściowych. Jest to bardzo aktualna i ważna tematyka z zakresu magnetyzmu układów niskowymiarowych, nanomagnetyzmu i magnetyzmu molekularnego. Badania zostały przeprowadzone w laboratoriach Uniwersytetu Jagiellońskiego, we współpracy z Christian Albrechts Universität zu Kiel i Friedrich Schiller Universität Jena, w Niemczech. Ich wyniki zostały opublikowane w czterech następujących pracach:

1. Wellm C., Neumann T., Ceglarska M., Gallo G., Rams M., Dinnebier R.E., Näther C., *New isomeric Ni(NCS)₂ coordination compounds: crystal structures, magnetic properties as well as ex situ and in situ investigations on their synthesis and transition behaviour*. Crystengcomm, 2020. **22**(13): str. 2350.

2. Ceglarska M., Böhme M., Neumann T., Plass W., Näther C., Rams M., *Magnetic investigations of monocrystalline [Co(NCS)₂(L)₂]_n: new insights into single-chain relaxations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021. **23**(17): str. 10281.

3. Krebs C., Jess I., Ceglarska M., Rams M., Näther C., *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of coordination compounds of Mn(NCS)₂ with the 3-bromopyridine ligand*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2022. **77**(6): str. 445.

4. Foltyn M., Pinkowicz D., Näther C., Rams M., *Relaxation processes in a single crystal of Co(NCS)₂(4-methoxypyridine)₂ spin chain*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022. **24**(39): str. 24439.

Kolejna praca, zawierająca część wyników rozprawy - Foltyn M., Pinkowicz D., Rams M., *Co(NCS)₂(aniline)₂ as a 2D Ising system*, jest, jak podaje Autorka, przygotowywana do publikacji.

Rozprawa składa się z sześciu numerowanych części poprzedzonych spisem publikacji Doktorantki, streszczeniami w języku angielskim i polskim oraz sformułowaniem celów pracy. Pierwsza część zawiera krótkie wprowadzenie do magnetyzmu, magnetyków molekularnych i relaksacji oraz opis badanych

materiałów i przedstawienie modeli łańcuchów w strukturze, z rozdzieleniem na trzy grupy związków. Druga zawiera opis procedur ich syntezy, charakteryzacji oraz przedstawienie wykorzystywanych w pracy metod eksperymentalnych: magnetometrii SQUID i kalorymetrii, a także opis metody i narzędzi używanych do symulacji fizycznych ALPS. Części 3, 4 i 5 przedstawiają uzyskane wyniki, ich analizę i dyskusję dla poszczególnych grup badanych związków. Całość kończy podsumowanie dotyczące celów pracy i konkluzje odnośnie ich osiągnięcia oraz spis literatury zawierający 91 pozycji. Rozprawa liczy 150 stron, jest zilustrowana stu trzydziestoma siedmioma wykresami i rysunkami, a dane liczbowe są zamieszczone w czternastu tabelach.

Jako główne cele rozprawy Autorka wymienia:

- rozwój metod syntezy dużych monokryształów $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{ligand})_2$ do badań magnetycznych,
- określenie wpływu struktury krystalicznej związków i struktury elektronowej jonów metali przejściowych na zachowanie magnetyczne łańcuchów spinowych $\text{M}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{ligand})_2$ oraz
- zbadanie mechanizmów relaksacji w łańcuchach $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{ligand})_2$.

Badania przeprowadzone zostały dla następujących materiałów: $\text{Mn}(\text{NCS})_2(3\text{-bromopirydyna})_2$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(3\text{-etylopirydyna})_2]_n$ oraz $\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-}(3\text{-fenylopropylo})\text{pirydyna})_2$, $\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-metoksypirydyna})_2$ i $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{anilina})_2$. Przygotowane zostało siedem rodzajów związków – jeden zawierający mangan, dwa z niklem i cztery z kobaltem, łącznie 18 próbek. W przypadku niklu był to związek z łańcuchami prostymi i związek z łańcuchami pofalowanymi, a w przypadku kobaltu otrzymany został dodatkowy związek, w którym kobalt został silnie „rozcieńczony” kadmem. Autorka uczestniczyła w preparatyce próbek, dopracowując między innymi metodę otrzymywania monokryształów $\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-metoksypirydyna})_2$ i $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{anilina})_2$. Dla nich oraz dla innych badanych materiałów przeprowadziła charakteryzację i badania właściwości, a także analizy teoretyczno - symulacyjne. Kompleksowe pomiary magnetyczne stało- i zmiennoprądowe oraz kalorymetryczne pozwoliły określić rodzaj uporządkowania magnetycznego (lub jego brak do najniższych badanych temperatur – przypadek związku z manganem) i jego zależność od charakterystycznych cech struktury – przestrzennej orientacji ligandów, obecności wiązań wodorowych lub jej braku. Zostały wyznaczone całki oddziaływania wewnątrz-łańcuchowego i między-łańcuchowego w modelu Isinga dla związków kobaltowych. Z pomiarów magnetycznych dla monokryształu $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{anilina})_2$ wyznaczono magnetyczny diagram fazowy dla różnych kierunków krystalograficznych i porównano z otrzymanym z pomiarów kalorymetrycznych. Ten związek, z uwagi na znaczącą wartość całki oddziaływania między-łańcuchowego w płaszczyznach krystalograficznych, był analizowany dwuwymiarowym modelem Isinga. Dla związków z manganem i niklem stwierdzono stosowalność modelu Heisenberga i w tym modelu zostały one opisane.

Badania procesów relaksacyjnych zostały przeprowadzone dla monokryształów trzech związków kobaltowych z różnymi ligandami i odniesione do wcześniejszych wyników dla próbek proszkowych. Zaobserwowano dwa procesy relaksacyjne,

z których główny został przypisany relaksacji pojedynczych łańcuchów. Dla $\text{Co}(\text{NCS})_2(4-(3\text{-fenylopropylo})\text{pirydyna})_2$ stwierdzono, że przejścia poszczególnych spinów nie zachodzą zgodnie z procesem Orbacha i należy uwzględnić wkłady procesów Ramana, bezpośredniego oraz tunelowania kwantowego. W przypadku $\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-metoksypirydyna})_2$ i $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{anilina})_2$ relaksacja pojedynczego łańcucha zachodzi w reżimie łańcuchów skończonych, co wynika z dużej długości korelacji w monokryształe. Porównanie z wynikami dla próbek drobno- i grubo zmielonego monokryształu oraz wcześniej otrzymanej próbki proszkowej pokazało, że rozmiar kryształitów wpływa znacząco na relaksację. Dla związków z niklem i manganem relaksacji pojedynczych łańcuchów nie zaobserwowano.

Stwierdzam, że Doktorantka osiągnęła założone cele rozprawy, uzyskując bardzo wartościowe wyniki i duże doświadczenie w prowadzeniu badań, obejmujące preparatykę próbek, w tym, co jest szczególnie cenne - monokryształów, wielostronną ich charakteryzację oraz kompleksowe badania magnetyczne i kalorymetryczne, a także zaawansowaną analizę teoretyczno-symulacyjną. Zdobyła również doświadczenie w prezentowaniu rezultatów swoich prac i przygotowywaniu publikacji.

Oprócz czterech opublikowanych prac, których wyniki zostały przedstawione w rozprawie, pani mgr Magdalena Foltyn jest współautorką osiemnastu innych publikacji, co daje łączną liczbę dwudziestu dwóch prac (w-g bazy Scopus). Czasopisma, w których zostały opublikowane zaliczane są do następujących „Web of Science Categories”: Chemistry Inorganic Nuclear - 9 prac, Chemistry Multidisciplinary – 6 prac, Crystallography – 6 prac, Materials Science Multidisciplinary – 3 prace, Chemistry Physical - 2 prace, Chemistry Organic, Metallurgy Metallurgical Engineering, Physics Atomic Molecular Chemical oraz Physics Applied – po 1 pracy. W punktacji ministerialnej najwyżej lokują się: praca w Chemical Science – 200 pkt, a także 3 prace w *Dalton Transactions*, 2 prace w *Inorganic Chemistry* oraz po jednej - w *Chemistry - a European Journal* i w *Coordination Polymers* - wszystkie po 140 punktów. Publikacje te uzyskały już znaczną łączną liczbę cytowań, 188 (157 bez cytowań własnych), a indeks Hirscha wynosi 7. W czasopismach z niżej wymienionych Web of Science Categories, mają następującą liczbę cytowań: Chemistry Inorganic Nuclear – 50, Crystallography – 37, Chemistry Multidisciplinary – 23, Materials Science Multidisciplinary – 17, Chemistry Physical – 12, Physics Applied – 6, Chemistry Organic – 5, Physics Condensed Matter – 4, Nanoscience Nanotechnology -3, Biochemistry Molecular Biology, Metallurgy Metallurgical Engineering i Physics Atomic Molecular Chemical – po 2 oraz Materials Science Coatings Films, Materials Science Composites, Polymer Science i Multidisciplinary Sciences – po jednym cytowaniu

Na finansowanie swoich badań Doktorantka pozyskała grant NCN Preludium - *Experimental investigations of single crystals of spin chains: in search of new relaxation processes*, którego była kierownikiem. Uczestniczyła także w projekcie Opus "*Relaxations of spin chains in molecular magnets: experimental investigation of the role of anisotropy*" kierowanym przez Promotora. Pozyskała również trzy granty Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ.

Rozprawa zredagowana jest w sposób przejrzysty, z odpowiednim odniesieniem do źródeł literaturowych. Autorka nie ustrzegła się jednak przed popełnieniem kilku błędów, które z obowiązku recenzenta wymieniam:

- sformułowanie "The Ni-based and Mn-based chains were investigated in a powder form" – str. 6 jest nieściśle, podobnie, jak jego odpowiednik w Streszczeniu – „łańcuchy oparte na jonach Ni i jonach Mn były badane w formie proszkowej”, a zamiast „pojedynczych kryształów” powinno być „monokryształów”,
- wyrażenie na ciepło właściwe w tekście na str. 18 (l. 20) nie jest poprawne,
- na str. 24 zamiast „The relaxation time is” powinno być „The relaxation rate is”,
- w opisie aparatury określenie „small wires” – str. 42 nie jest precyzyjne,
- w podpisie wykresu 3.3.1 w tabeli 5.2.2 i kilku innych wykresach i tabelach w dalszych częściach pracy jest „dependence of magnetization”, a jednostka na osi pionowej, to magneton Bohra i nie jest podane do jakiej ilości substancji się odnosi,
- w podpisie wykresu 4.3.5 i kilku innych rysunków w dalszych częściach pracy jest „temperature dependence of the specific heat”, a jest przedstawione C/T,
- czy „mol” na rysunkach 5.1.6 i 5.1.7, to ta sama jednostka?

Te drobne usterki nie wpływają w istotny sposób na moją ocenę rozprawy, którą oceniam pod względem merytorycznym jako bardzo wartościową. Przedstawione w niej wyniki są znaczące dla zrozumienia zjawisk zachodzących w magnetykach molekularnych, dla opisu zależności pomiędzy ich strukturą (w tym rzeczywistą – rozmiarami kryształitów i zdefektowaniem), strukturą elektronową pierwiastków przejściowych w ich składzie, a strukturą magnetyczną i mechanizmami zachodzących w niej procesów relaksacyjnych.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie pani mgr Magdaleny Foltyn do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc dodatkowo pod uwagę kompleksowość, dogłębność i kompletność przeprowadzonych badań oraz ich analizy, ich duże znaczenie dla fizyki magnetyków molekularnych, a także imponujący dorobek publikacyjny Doktorantki, zawarty w dwudziestu dwóch publikacjach w czasopismach z listy Journal Citation Reports, rozciągający się na dziesięć naukowych kategorii tematycznych i licznie cytowany w czasopismach naukowych z szesnastu kategorii, stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy.

