

CeNT UW, Warszawa, 9 sierpnia 2022

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Michała Magotta

Rozprawa doktorska Pana mgr. Michała Magotta, zatytułowana „*Synteza i charakterystyka porowatych układów fotomagnetycznych*”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Dawida Pinkowicza, prof. UJ, zawiera opis badań eksperymentalnych dla polimerów koordynacyjnych zawierających wybrane metale przejściowe, w szczególności 3d (Fe, Mn), 4d (Nb, Mo) i 6d (Pt, W). Szczególny nacisk w badaniach położono na studia fotomagnetyzmu i porowatości, np. modyfikacji cech (foto)magnetycznych indukowanych odwodnieniem materiału nano-gąbczastego. Jest to wyraźnie zaakcentowane w celach pracy. Na pierwszy rzut oka łączenie takich funkcjonalności nie jest czym bardzo potrzebnym. Jednak lektura części literaturowej rozprawy pozwala znaleźć uzasadnienie dla takiego wyboru celu – usunięcie cząsteczek gościa może prowadzić do pojawienia się nowej topologii wiązań chemicznych przez co powinny zmienić się cechy (foto)magnetyczne. Tak rozumiana porowatość jest zatem cechą niekoniecznie istotną *per se* np. dla sorpcji gazów, lecz ważną z punktu widzenia syntetycznego, gdzie dostępność produktu, na którym nam zależy, wynika z desolvatacji gąbki, którą po prostu łatwiej jest uzyskać. Drugi argument za zasadnością łączenia takich z pozoru słabo powiązanych cech to możliwość otrzymania różnego typu przełączników czy wskaźników chemo-magnetycznych (w tym przypadku niezbędna jest synergia wynikająca z połączenia cech (foto)magnetycznych oraz gąbczastości). Tak więc badania p. mgr. Magotta mogą być postrzegane jako drobny wycinek szerszych badań nad zjawiskami chemo-termo-magneto-opto-piezo-elektrycznymi; od czasów genialnego samouka, Faradaya, wiemy, że zjawiska krzyżowe na styku dowolnych dwóch komponentów z tego zbioru są ciekawe a niektóre owocują wartościowymi zastosowaniami (dodajmy do tego własności na

skrzyżowaniu trzech cech naraz, czterech, etc.). Zapewne w takim duchu badania te czyniono, skoro we wstępie literaturowym rozprawy autor właśnie do Faradaya się odwołuje.

Jeżeli chodzi o skład chemiczny badanych materiałów, to odzwierciedla on bardzo dobrze zainteresowania zespołu badawczego, w którym pracuje doktorant; w szczególności odznacza się użycie oktacyjano- i heptacyjanometallanów jako bloków budulcowych. Jest to oczywiste *spécialité de la maison* zespołu krakowskiego i piękna spuścizna pani prof. Barbary Siekluckiej i całego prężnego doskonałego zespołu, jaki przez lata zbudowała. Badania mgr. Magotta są też w znacznej mierze ekstrapolacją wcześniejszych studiów promotora Jego pracy, dr hab. Dawida Pinkiewicza, czego można podać liczne przykłady.

W syntezie próbek doktorant wykorzystywał głównie metody mokre, które mają jedną niezaprzeczną zaletę nad pozostałymi: dają możliwość łączenia ze sobą mnóstwa elementów budulcowych, przez co liczba możliwych kombinacji staje się praktycznie nieograniczona. W rezultacie, płodność syntetyczna, że tak się wyrażę, może być olbrzymia a nawet przewyższać tą typową dla chemii organicznej (*vide*: Miguel Julve...). Jeśli chodzi o analizę próbek to doktorant wykorzystywał w badaniach rozliczne metody eksperymentalne, które wchodziły w skład zwyczajowego zestawu narzędzi współczesnego chemika, wchodzący w skład *curriculum* studentów chemii na uniwersytetach świata. Nie będę ich wszystkich wymieniał; na uwagę zasługują szczególnie pomiary fotomagnetyczne, które nie są robione rutynowo, a które były przecież *clue* tej rozprawy. Moja uwagę zwraca brak wsparcia obliczeniowego (teoretycznego), które może być bardzo wartościowym elementem takich badań; po inspekcji struktur krystalicznych (olbrzymie komórki elementarne, złożona podsieć ścieżek nadwymiany magnetycznej) przyznaję, że nie byłyby one proste i szybkie. Doktorant bardzo jasno pisze, za które składowe syntez i analiz instrumentalnych czy opracowania wyników jest sam odpowiedzialny. Także oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości w wiodący wkład doktoranta w uzyskane wyniki. Lektura rozprawy i zwartych w niej oryginalnych publikacji naukowych sugeruje, iż doktorant dysponuje dobrą wiedzą teoretyczną oraz zdobył

umiejętności praktyczne niezbędne do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i opisywania ich w publikacjach naukowych. Znajduje to potwierdzenie w publikacjach, które zaczyna On ostatnio publikować bez udziału tzw. *senior authors*.

Praca doktorska mgr. Michała Magotta stanowi zbiór wielu ważnych oryginalnych wyników. W mojej opinii, najciekawsze z nich to:

- I. Otrzymanie materiału, który wykazuje fotomagnetyzm połączony z dalekozasięgowym porządkiem magnetycznym w  $T < 93$  K (praca 3);
- II. Otrzymanie materiału solwatowanego, który wbrew oczekiwaniom i zawieraniu odpowiedniego bloku budulcowego, nie wykazywał w ogóle fotomagnetyzmu (praca 3);
- III. Otrzymanie materiału, dla którego desorpcja wody z sieci krystalicznej nie prowadzi do dramatycznych zmian struktury podsieci magnetycznej, lecz mimo to owocuje dramatyczną różnicą w zachowaniu fonomagnetycznym fazy solwatowanej i niesolwatowanej (publikacja 5).

Ponieważ rozprawa ma bardzo wysoki poziom merytoryczny i dobrze się ją czyta, będę bardziej krytyczny niż zwykle w swej analizie i ocenie pracy (przyczyną nie jest zgryźliwość właściwą starszkom, lecz zamiłowanie do szlifowania diamentów w brylanty).

Znaczenie wyniku I wynika z możliwości uzyskania niezaniikającej magnetyzacji w temperaturze wyższej, niż było to poprzednio możliwe, t.j. powyżej psychologicznej bariery 77 K. Jest to przy tym wzrost skokowy, ok. dwukrotny, w stosunku do najlepszego materiału referencyjnego z literatury. Z kolei wynik III jest całkiem nieoczywisty i na tym polega jego dla nauki waga, gdyż obnaża nasz brak zrozumienia tego, co faktycznie może decydować o wzmocnieniu fotomagnetyzacji poprzez desolvatację. Dzięki temu stawia pod znakiem zapytania czy faktycznie dobrze zrozumiano przyczyny uzyskania wyniku I i pozostałych opisanych w pracach 1-5. Ten sam argument może zostać użyty przy skonstruowaniu wyników I i II, gdzie w obu materiałach obecne są te same bloki budulcowe mające decydować o

właściwościach fotomagnetycznych. Jak na dłoni widać z tych porównań konwulsje intelektualne towarzyszące faktycznemu posuwaniu frontu nauki naprzód... A do takich badań zaliczam te opisane w rozprawie doktorskiej.

Wyniki uzyskane przez doktoranta wymuszają próbę poczynienia pewnych uogólnień. Po pierwsze, desolwatacja, a zatem i dehydratacja, najczęściej prowadzi do wzrostu wymiarowości strukturalnej związku chemicznego (kolaps struktury, gąbki I-ej generacji). Przykładowo,  $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  można uważać za układ zero-wymiarowy. Z kolei  $\text{CuSO}_4$  za trójwymiarowy, jednak o silnej anizotropii, quasi-jednowymiarowy (dzięki bezpośrednim łącznikom Cu-O-Cu). Odbija się to na magnetyzmie; pentahydrat jest paramagnetykiem do dość niskiej temperatury, zaś związek bezwodny jest antyferromagnetykiem. Tym samym, naturalnym jest oczekiwanie wzmocnienia oddziaływań magnetycznych i łatwości trójwymiarowego porządkowania magnetycznego w fazach desolwatowanych. Oczywiście, dla diabeł tkwi w szczegółach, tzn. w geometrii i „chemii” ścieżek nadwymiany dla konkretnego związku. Niemniej, powyżej wyrażone stwierdzenie jest prostą regułą kciuka. Jeżeli sytuację nieco wzbogacimy poprzez dołożenie podjednostki strukturalnej mogącej wykazywać fotomagnetyzm (np. poprzez *spin crossover* czy przejście MMCT), to ogólna zasada nie powinna zostać naruszona. Warto z tego punktu widzenia przyrzeć się uzyskanym przez p. Magotta wynikom.

I tak, nie powinno być zaskoczeniem, że dla związków opisanych w publikacji 2 obserwowano wyłącznie fotoindukowany paramagnetyzm. Użycie długiego linkera nie zapewniającego silnej nadwymiany musi prowadzić do bardzo niskiej temperatury porządkowania niezależnie czy mówimy o stanie podstawowym czy jakimś dowolnym nisko-wbudzonym stanie elektronowo/magnetycznym. Ponieważ było to od dawna wiadome, więc stwierdzenie ze str.48 („...potwierdzone zostało przypuszczenie...”) jest prawdziwe, lecz trywialne. Z kolei analiza ścieżek nadwymiany dla związków opisanych w pracy 3 prowadzi do następujących wniosków (o ile prawda jest to, co piszą autorzy, że najsilniejsza jest nadwymiana Mn...Mn przez mostek oktacyjanowolframianowy):



- (i) dla fazy uwodnionej sieć takich oddziaływań występuje w kierunkach krystalograficznych  $b$  i  $c$ , ale nie  $a$ , gdzie dominują zapewne oddziaływania Mn...W przez mostek cyjankowy;
- (ii) dla fazy bezwodnej linkery Mn...Mn przez mostek oktacyjanowolframianowy występują we wszystkich trzech kierunkach.

To, dlaczego obie fazy są paramagnetyczne, powinno zostać zrozumiane dzięki bardziej szczegółowej analizie geometrii ścieżek nadwymiany. Jednak już sama podstawowa różnica strukturalna („tylko” quasi-dwuwymiarowość oddziaływań Mn...Mn w fazie uwodnionej i quasi-trójwymiarowość w fazie bezwodnej) może zapewne wytłumaczyć jakościowo fakt, iż faza bezwodna może wykazywać porządkowanie trójwymiarowe po fotowzbudzeniu, a faza uwodniona nie. W tym przypadku wychodzi największa słabość tych badań tzn. brak wsparcia teoretycznego, które pozwala na silne powiązanie struktury z własnościami i wykrycie np. frustracji nadwymiany, roli słabszych oddziaływań, etc. Nawet bardzo skomplikowane układy można zredukować w modelu do niewielu elementów krytycznie ważnych; rozum powinien mieć przystęp do złożonych zagadnień, a owocuje to wyrobieniem sobie intuicji.

Nawet jednak posługując się tak uproszczonym rozumowaniem, muszę przyznać, że przypadek opisany w pracy 5 (lub rezultat wymieniony w niniejszej recenzji jako III) jest najtrudniejszy w analizie. Na pierwszy rzut oka desorpcja wody nie powinna mieć żadnego wpływu na cechy magnetyczne tego materiału („idealna” gąbka). Ścieżki nadwymiany obejmują to m.in. pierścienie  $Mn_6W_6$  które spotykają się w zwornikowym atomie W jak w węglowodorach typu spiro. Najbardziej rzucającą się w oczy różnicą strukturalną jest fakt, iż każda odległość Mn-W dla fazy uwodnionej jest o ok. 0.03-0.13 Å dłuższa niż analogiczna odległość dla fazy uwodnionej. Można oczekiwać tego wyniku jakościowo; desorpcja wody, angażującej uprzednio drugorzędowymi oddziaływaniami (wiązaniami wodorowymi) aniony cyjankowe powoduje silniejsze ich wiązanie z centrami metalicznymi (analogia efektu trans w chemii). W przypadku odległości 5.485 Å vs. 5.354 Å jest to efekt znaczny, które może prowadzić do znacznego osłabienia nadwymiany dla fazy uwodnionej. Być może można mówić wręcz

(jakościowo, jak wyżej) o przzerwaniu sieci oddziaływań nadwymiernych i redukcji wymiarowości magnetycznej układu. Znowu, odpowiedz na to pytanie i bardziej ilościowy obraz powinny dać obliczenia teoretyczne.

Z innych kwestii bardziej może związanych z moimi osobistymi zapatrywaniami, wymienić muszę następujące:

1. Nie mogę podzielić optymizmu doktoranta co do świetlanej przyszłości różnego typu przełączników, w szczególności chemo-magneto-optycznych, w technologii. Różnego typu maszynki molekularne badano od lat '60 ubiegłego wieku, ale mimo gigantycznego rozwoju nie stosuje się ich choćby w jednym znanym mi urządzeniu. Są po temu rozliczne powody. W konkretnym przypadku chemo-fotomagnetyzmu jest nim niepraktyczność „sterowania” za pomocą desolwatacji, niemożność przeskalowania indywidualnego przestrajania pojedynczych cząsteczek do skali liczby Avogadro, itp. Dlatego sformułowanie „kontrola fotoaktywności” użyte na str.59 uważam za pewne nadużycie; jest one jednak właściwe naszym czasom. Gdzież zresztą prostym zabawkom takim jak nano-shuttle i nano-rotory do złożoności kanału jonowego w błonie komórkowej...
2. Również do tego samego rodzaju niepraktycznych a nawet apokaliptycznych wizji zaliczam marzenie, by związek zawierający mangan, molibden, jony cyjankowe (sic!) i imidazol stosować do zbierania wody atmosferycznej na pustyni. Czy doktorant pisał te słowa na poważnie? Ponieważ jednak przywołał On w swej pracy miłego mojemu sercu aforystę, Emila Ciorana, odpowiem stwierdzeniem tego samego autora: *Aby przejść od jaskiń do salonów, potrzeba nam było dużo czasu; czy potrzeba go będzie równie wiele, by przebyć drogę w odwrotnym kierunku?* Szczerze doktorantowi życzę, by nie powtórzył błędów ludzkości, m.in. Thomasa Midgleya.

Wierzę, że wytworzenie autokrytycyzmu w młodym człowieku, a szczególnie w naukowcu, jest wyłącznie dla dobra jego i bliskich i w takim duchu zostaną odebrane moje uwagi.

W przypadku rozprawy tak dobrej, jak ta, nie zamierzam pastwić się nad doktorantem wymieniając (nieliczne zresztą) uchybienia merytoryczne, składniowe, stylistyczne i niepotrzebne kalki z języka angielskiego. Pozwolę sobie jednak na poczynienie jednej sugestii i zadanie pytania:

- a) Procesy u-/odwodnienia mogą i bywają stopniowe. Etapowość procesu daje nieco większą nad nim kontrolę. Być może, prowadzenie eksperymentów desorpcyjnych TGA-DSC przy bardzo wolnych zmianach temperatury np. 0.02°/min (vide: DALTON TRANS 41(17): 5172-5176 **2012**) pozwoliłoby dostrzec wieloetapowość procesów niewidoczną przy szybszym *scanningu*?
- b) Na str. 24 i 25 w tym na Rys.5 opisywane są ograniczenia efektu LIESST. Może coś umyka mojemu zrozumieniu, ale czy by je przekroczyć nie wystarczy zainteresować się układami, dla których temperatura indukowanego termicznie przejścia typu spin-crossover jest jeszcze wyższa? Czy nie przełoży się to na wyższą trwałość termiczną porządkowania magnetycznego po fotowzbudzeniu (tyle, że w nadfiolecie, a nie zakresie widzialnym)? A może alternatywnym rozwiązaniem byłoby umieszczenie układu wykazującego spin crossover w matrycy, która wywrze nań lokalne ciśnienie, ustabilizuje stan niskospinowy i podniesie temperaturę przejścia?

W konkluzji chciałbym podkreślić, iż rozprawa doktorska pana mgr. Magotta – poza dostarczeniem wielu cennych danych liczbowych i istotnych jakościowo wyników – pozwala na postawienie nowych niebanalnych pytań (a to przecież jest sednem rozwoju nauki). Wyniki badań opisane zostały w postaci pięciu publikacji naukowych, które ukazały się w bardzo porządnym czasopiśmie z dziedziny chemii nieorganicznej a także w interdyscyplinarnych czasopiśmie o znacznym prestiżu. Niektóre z nich zostały już teraz docenione przez środowisko, o czym świadczą np. dobre cytowania obce pracy z 2018 r. Umiejętność prezentacji i upowszechniania wyciągniętych w toku badań wniosków doktorant udowodnił poprzez wystąpienia na kilku konferencjach międzynarodowych (w tym w postaci trzech

wykładów), oraz przygotowując bardzo dojrzałą – w mojej opinii – rozprawę doktorską. Rozprawa, to jest komentarz do publikacji, napisana jest cywilizowanym językiem, a wywody są niezwykle klarowne co ułatwia czytelnikowi życie. Można by rzec, iż ma się wrażenie, że doktorant biegnie do celu posługując się bezwzględnie logiką i eliminując *a posteriori* ścieżki mało obiecujące – i to to właśnie chodzi w dobrej nauce.

Sadzę, iż rozprawa doktorska mgr. Michała Magotta spełnia wszystkie formalne i merytoryczne wymogi stawiane przez Ustawę rozprawom doktorskim. Moja opinia o rozprawie jest bardzo wysoka i w osobnym dokumencie będę wnioskował o jej wyróżnienie. Nie mam cienia wątpliwości, że doktorat nań zasługuje.



Prof. Wojciech Grochala





CeNT UW, Warszawa, 9 sierpnia 2022

**WNIOSEK O WYROZNIENIE**  
rozprawy doktorskiej Pana mgr. Michała Magotta

Rozprawa doktorska Pana mgr. Michała Magotta, zatytułowana „*Synteza i charakterystyka porowatych układów fotomagnetycznych*”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Dawida Pinkowicza, prof. UJ, zawiera opis badań eksperymentalnych dla polimerów koordynacyjnych zawierających wybrane metale przejściowe, w szczególności 3d (Fe, Mn), 4d (Nb, Mo) i 6d (Pt, W). Najważniejszym rezultatem naukowym, w mojej opinii, jest otrzymanie materiału, który wykazuje fotomagnetyzm połączony z dalekozasięgowym porządkowaniem magnetycznym w  $T < 93$  K (praca 3). Znaczenie tego wyniku wynika z możliwości uzyskania niezaniakającej magnetyzacji w temperaturze wyższej, niż było to poprzednio możliwe, t.j. powyżej psychologicznej bariery 77 K. Jest to przy tym wzrost skokowy, ok. dwukrotny, w stosunku do najlepszego materiału referencyjnego z literatury. Jest to ważne osiągnięcie badawcze w skali światowej, otwierające nowe perspektywy poznawcze.

Mogę się tylko domyślać, iż mgr. Michał Magott spełnia pozostałe formalne i merytoryczne wymogi wyróżnienia prac w dyscyplinie nauk chemicznych obowiązujące na UJ. Co do względów naukowych, nie mam cienia wątpliwości, że doktorat zasługuje na wyróżnienie, o co niniejszym wnoszę.



Prof. Wojciech Grochala

