

Recenzja rozprawy doktorskiej „Analiza stanu nadprzewodzącego poza standardowym schematem Eliashberga” autorstwa mgr Kamili Agnieszki Krok

Rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Agnieszki Krok poświęcona jest analizie teoretycznej układów nadprzewodzących. W szczególności, Autorka starała się opisać zachowanie takich układów wychodząc poza standardowe i maksymalnie uproszczone podejście stosowane w ramach teorii Migdała-Eliashberga. Konkretnie, w złożonej dysertacji Pani mgr Krok zastosowała samouczgodnioną analizę omawianych przez nią układów z uwzględnieniem elektronowego i fononowego wektora falowego. W swoich rozważaniach brała też pod uwagę nieadiabatywne efekty związane z poprawkami wierzchołkowymi oddziaływania elektron-fonon. Można zatem stwierdzić, że tytuł rozprawy jest zgodny z jej treścią.

Przedstawiona, licząca około stu stron dysertacja składa się z czterech zasadniczych rozdziałów, dwujęzycznego streszczenia, wstępu, podsumowania oraz bardzo obszernej, liczącej 228 pozycji bibliografii. Jeśli idzie o tę ostatnią, to można tam znaleźć przede wszystkim odnośniki do oryginalnych artykułów związanych z tematyką rozprawy, w większości opublikowanych w wiodących czasopismach fizycznych. Należy podkreślić, że pojawiają się tu nie tylko najnowsze pozycje literatury światowej, ale też klasyczne już i fundamentalne prace dotyczące omawianej w rozprawie tematyki. Co jest oczywiste, w spisie literatury znalazło się też 6 pozycji, których współautorką jest Doktorantka. W pracach tych zaprezentowano wyniki Autorki, które są dyskutowane w niniejszej dysertacji. Można stwierdzić, że uwzględnione w spisie literatury pozycje pokazują, że tematyka przedłożonej rozprawy jest ulokowana w głównym nurcie światowych badań w dotyczących materiałów nadprzewodzących. Na początku rozprawy umieszczono też spis dotychczasowych publikacji Doktorantki, w tym innych prac niebędących bezpośrednio związanych z tematyką dysertacji. W spisie tym jako cyt. „dorobek poboczny” sześć artykułów naukowych oraz trzy rozdziały w krajowych monografiach (te ostatnie Autorka powinna raczej nazwać opublikowanymi materiałami pokonferencyjnymi). Jeśli idzie o wymienione artykuły, których współautorką jest Doktorantka, to wszystkie zostały opublikowane w znanych czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*. Chciałbym jednak w tym miejscu podkreślić, że niniejsza recenzja dotyczy dysertacji oraz prac bezpośrednio z nią związanych. Ponadto, tekst rozprawy uzupełniają spisy rysunków i tablic umieszczonych w pracy.

Rozdział pierwszy dysertacji ma charakter dydaktyczny wprowadzając czytelników w zagadnienia związane z formalizmem Eliashberga. Startując z hamiltonianu Fröhlicha, Kandydatka pokazuje w jaki sposób można wyprowadzić równania Eliashberga stosując macierzowe funkcje Greena oraz równanie Dysona. Omawia też metodę samouzgodnioną stosowaną w prezentowanym formalizmie. Następnie w rozdziale tym zaprezentowano tzw. izotropowy formalizm Eliashberga pokazując przykładowe wyniki dotyczące parametrów termodynamicznych, w tym parametrów porządku, dla takich związków jak BaGe_3 , Cr_3RhN , HfH_2 , koncentrując się szczególnie na tym ostatnim. Doktorantka wykazała, że temperatury krytyczne dla obu struktur tego związku przyjmują niezbyt duże wartości (ok. $\sim 10\text{K}$), łącząc ten fakt z niskimi wartościami stałej sprzężenia elektron-fonon. W podsumowaniu, stwierdziła ona, że struktura $P2_1/m$ wykazuje lepsze właściwości nadprzewodzące w porównaniu ze strukturą $Cmma$.

W rozdziale drugim Doktorantka przechodzi do opisu sytuacji, gdy mamy do czynienia z bardziej skomplikowaną sytuacją niż ta, która była omawiana w rozdziale pierwszym. Kandydatka do opisu i badania stanów nadprzewodzących stosuje tu tzw. pędowe równania Eliashberga, w których zakłada się zależność funkcji sprzężenia od wektora falowego. Gdy zakładamy taką zależność zarówno dla elektronowego jak i fononowego wektora falowego mamy do czynienia ze zbyt skomplikowaną sytuacją obliczeniową. Dlatego wprowadzono tu pewne założenia upraszczające – głównie chodzi tu o założenie do połowy wypełnionego pasma elektronowego. Prowadząc rozważania dla modelowej kwadratowej sieci atomów, Doktorantka wyprowadziła odpowiednie pędowe równania Eliashberga i ich rozwiązania numeryczne. W efekcie wykazała ona, że liniowe oddziaływanie elektron-fonon o stałej wartości funkcji sprzężenia nie jest w stanie wyindukować stanu nadprzewodzącego w przypadku założenia sieci kwadratowej. Tłumaczy to faktem, zbyt dużej wartości masy efektywnej elektronu. Stwierdza też, że nie oznacza to iż oddziaływania elektron-fonon można tu pominąć. Analizując je wraz z innymi typami oddziaływań, można pokazać, że w badanym układzie może się w efekcie indukować niezbalansowany stan nadprzewodzący, którego własności będą też zależęły od sprzężenia typu elektron-fonon. Ponadto, Pani mgr Krok wykazała w tym rozdziale, że jawna zależność parametru niezbalansowania od dotowania może prowadzić do pojawiania się nieklasycznego diagramu fazowego $\Delta - \langle n \rangle$, prowadząc do nieklasycznego zachowania termodynamiki układu. Kandydatka pokazała też, że funkcje Δ_k, Z_k, χ_k mogą wykazywać istotną niejednorodność w przestrzeni pędów, co często jest pomijane w literaturze przedmiotu. Wskazuje, że takie niejednorodności mogą być istotne gdy poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon przyjmują duże wartości. Ciekawy wynik pojawia się pod koniec tego rozdziału. Otóż Autorka pokazuje, że zależność parametru porządku od temperatury dla badanego tam stanu niezbalansowanego może istotnie odbiegać od przewidywań teorii BCS.

W rozdziale trzecim Pani mgr Agnieszka Krok dalej koncentruje się na modelach opisanych za pomocą sieci kwadratowej. Stosując przybliżenie izotropowe, Doktorantka wyznacza w sposób analityczny parametry określające własności termodynamiczne fazy nadprzewodzącej, dyskutując też niezbalansowany stan nadprzewodzący. Co istotne, prezentuje ona tu rozwiązania pełnych równań Eliashberga. Prezentując uzyskane wyniki, Kandydatka pokazała, że w przypadku modelowania układu za pomocą sieci kwadratowej, przy przyjętych założeniach co do funkcji sprzężenia elektron-fonon, poprawek wierzchołkowych oraz anharmoniczności, w układzie nie może pojawić się zbalansowany fononowo-indukowany stan nadprzewodzący. Można jednak uzyskać odpowiedź i stan niezbalansowany. Dzieje się tak gdy parametr niezbalansowania osiąga wartość 0,42 (wartość ta jest zdecydowanie niższa niż $\gamma_C = 0,93$ uzyskane w ramach teorii statystycznej). Wskazuje to na fakt, że efekty dynamiczne, które są modelowane przy założeniu jawnej zależności parametrów czynnika renormalizującego i parametru porządku od częstości Matsubary, stają się niezwykle istotne. Autorka sugeruje, że możliwość pojawiania się na sieci kwadratowej stanu nadprzewodzącego najprawdopodobniej bardzo silnie zależy od postaci elektronowej (fononowej) relacji dyspersji, funkcji sprzężenia elektron-fonon oraz od przyjętych w rozważaniach przybliżeń. Podobnie jak w rozdziale poprzednim, Doktorantka wykazała, że badany przez nią niezbalansowany stan nadprzewodzący opisywany jest parametrami termodynamicznymi, o wartościach znacząco odbiegających od tych, które były wyznaczone za pomocą teorii BCS. Na koniec rozdziału pojawia się istotna dyskusja wskazująca na możliwość wykorzystania przedstawionych tam wyników i rozważań przy analizie mechanizmów parowania w miedzianach szeroko dyskutowanych w cytowanej w pracy pozycjach literatury. Dyskusja ta pokazuje na duże możliwości zastosowania prezentowanych przez Panią mgr Agnieszkę Krok wyników w przyszłych badaniach. Dlatego też właśnie te rezultaty prezentowane w dysertacji uważam za szczególnie cenne.

Ostatni rozdział przedłożonej rozprawy związany jest z efektami nieadiabaticznymi. Efekty te Autorka modelowała za pomocą poprawek wierzchołkowych w oddziaływaniach elektron-fonon. W rozdziale tym Doktorantka wyszła poza model bazujący na sieci kwadratowej opisując badane układy za pomocą dwuwarstwowej sieci heksagonalnej atomów azotu i boru (oznaczonej symbolicznie jako hBN) w której nastąpiła interkalacja atomami litu (Li-hBN). Co istotne, opis takiego typu sieci może zostać zaadaptowany dla sieci grafenu interkalowanej wapniem. Właśnie dla takiej sieci (Li-hBN) korzystając z izotropowych równań Eliashberga, w których uwzględniono wspomniane w poprzednim rozdziale poprawki wierzchołkowe, Autorka wyznaczyła parametr porządku Δ w funkcji temperatury T , wartości temperatur krytycznych T_C , znormalizowaną gęstość stanów oraz stosunek masy efektywnej elektronu do jego masy pasmowej. Autorka wykazała, że stan nadprzewodzący pojawiający się w sieci Li-hBN jest generowany przez oddziaływanie elektron-fonon scharakteryzowane przez wyjątkowo dużą wartość stosunku $\lambda\omega_D/\epsilon_F = 0,46$.

Prowadzi to do konkluzji, że własności fazy nadprzewodzącej powinny być określane za pomocą formalizmu uwzględniającego poprawki wierzchołkowe. Udział tych poprawek prowadzi do obniżenia wyznaczonych wartości temperatur krytycznych poniżej 20K. Co istotne, podczas dyskusji przedstawionych w tej części dysertacji wyników, Autorka wskazuje, że pomimo wcześniejszych sugestii, uzyskane rezultaty wskazują na istnienie możliwości nowych dróg prowadzących do uzyskania materiałów o wyższej wartości T_c . Wspomniana wyżej wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\epsilon_F$ porównywalna do odpowiednich wartości dla układów fullerenowych, ukazuje nowe perspektywy dla badań podstawowych dotyczących fononowo-indukowanych stanów nadprzewodzących. Doktorantka wskazuje, że stosowane w rozprawie modele mogłyby zostać wykorzystane do testowania przyszłych teorii uwzględniających oddziaływanie wierzchołkowe.

Mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że przedstawione w dysertacji wyniki są bardzo ciekawe. Są one interesujące z różnych względów i mogą zainteresować czytelników zajmującymi się nie tylko różnymi aspektami problemów z dziedziny czystej fizyki, ale też nauki o materiałach. Właśnie ten fakt stanowi o wartości uzyskanych przez Doktorantkę rezultatów. Uzyskując zaprezentowane w rozprawie wyniki mgr Agnieszka Krok pokazała, że potrafi zastosować do rozwiązywania postawionych przed nią problemów skomplikowany aparat matematyczny i obliczeniowy. Potrafi też, umiejętnie wykorzystać różne koncepcje i modele fizyczne. Czyni to z dużą biegłością i wyczuciem stosowanych metod. Doktorantka w swojej pracy wykazała się dużą intuicją fizyczną, co szczególnie widać w przedstawionych w dysertacji dyskusjach i interpretacji uzyskanych wyników.

Z obowiązku recenzenta muszę jednak wspomnieć o pewnych niedociągnięciach jakie znalazłem w przedstawionej rozprawie. Dotyczą one szczególnie pierwszego rozdziału dysertacji. Ponieważ ma on w dużej części charakter wprowadzający, Doktorantka powinna zwrócić większą uwagę na walory dydaktyczne. Brakuje tam pewnych wyjaśnień i doprecyzowań. Przykładowo, na stronie 21 Autorka powinna umieścić dokładniejsze informacje dotyczące stosowanego oprogramowania do obliczeń numerycznych, stosowanych tam bibliotek i metod (można byłoby umieścić taki opis na przykład w dołączonym do pracy dodatku). Podanie przez Doktorantkę odnośnika do jednej z prac prof. Szczęśniaka uważam za niewystarczające. Na stronie 22 Autorka wspomina, że „Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego są analizowane wykorzystując następujące równania Eliashbega określone na osi urojonej:”. Moim zdaniem takie stwierdzenie nie wyjaśnia zbyt wiele. Może właściwsze byłoby na przykład umieszczenie tam rysunku przedstawiającego odpowiednią płaszczyznę zespoloną, punkty residuów itp, z odpowiednią dyskusją. Na tej samej stronie pojawia się termin „deparujące korelacje elektronowe”. Uważam, że z przyczyn dydaktycznych, termin ten powinien zostać wyjaśniony oraz należałoby dokładnie opisać o jakie korelacje tu chodzi. Dalej, na str. 25 brak jest nawet krótkiego wyjaśnienia znaczenia symboli $P6_3/mmc$, $Amm2$ oraz $I4/mmm$ określających strukturę

krystaliczną. Moim zdaniem, Doktorantka powinna uzupełnić pracę o dodatek wyjaśniający znaczenie tych symboli. Na tej samej stronie pojawia się informacja na temat programów VASP oraz ABINIT. Również i tutaj jest brak bliższych informacji na ich temat – podanie tylko odnośników do prac uważam za niewystarczające. W ostatnim akapicie na stronie 70 Doktorantka stwierdza: „Dobrą miarą tego efektu jest wartość stosunku R_{Δ} ”. Również i w tym. Miejscu powinno znaleźć się wyjaśnienie/przypomnienie dotyczące parametru R_{Δ} . Ponadto, podczas dyskusji prowadzonej na str. 73 pojawia się termin osobliwość van Hove’a. Dostępność dla czytelników rozprawy przedstawionych tam rozważań zwiększyłoby wyjaśnienie, np. w odpowiednim przypisie, czym jest ta osobliwość. Wymienione tu uwagi mają tylko charakter techniczny i w niczym jednak nie umniejszają wartości merytorycznej przedłożonej dysertacji. Jeśli idzie o moje pozostałe uwagi, a raczej zapytania, to chciałbym je przedstawić i przedyskutować z Doktorantką podczas obrony.

Podsumowując, mogę z przyjemnością stwierdzić, że recenzowana rozprawa autorstwa Pani mgr Kamili Agnieszki Krok spełnia z nawiązką wszystkie ustawowe oraz zwyczajowe wymagania stawiane takim dysertacjom. Omawiane w niej wyniki są oryginalne, interesujące i wartościowe z punktu widzenia przyszłych badań. Również sposób prezentacji i dyskusji uzyskanych przez Doktorantkę rezultatów jest jasny i czytelny. Tym samym pokazała ona, że potrafi skutecznie stosować opanowany przez siebie warsztat badawczy a także jasno i poprawnie zaprezentować oraz zinterpretować otrzymane wyniki. W tym miejscu należy podkreślić, że przedstawione w dysertacji rezultaty zostały już opublikowane w sześciu artykułach naukowych. Ukazały się one drukiem w recenzowanych czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*. Pojawia się w związku z tym pytanie o sensowność przygotowania przeze mnie tej recenzji. Jest to jednak pytanie skierowane raczej do Ustawodawcy niż do uczestników procedury doktorskiej Pani mgr Krok. Należy tu dodać, że Pani mgr Krok jest współautorką sześciu innych artykułów zawierających wyniki nie uwzględnione w dysertacji, opublikowanych w takich czasopismach jak *Journal of Physics: Condensed Matter*, *Physica B*, *Modern Physics Letters* czy też *Scientific Reports*.

Na koniec z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o wyróżnienie złożonej przez nią rozprawy.



Wiesław Leoński