



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

KATEDRA FIZYKI MATERII SKONDENSOWANEJ

Nancy, dn. 29.06.2023

dr hab. inż. Bartłomiej Wiendlocha, prof. AGH
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. "Analiza struktury elektronowo-fononowej oraz własności termodynamicznych wybranych nadprzewodników dwuwymiarowych" autorstwa Pana magistra inżyniera Kamila Mirosława Skoczylasa.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. "Analiza struktury elektronowo-fononowej oraz własności termodynamicznych wybranych nadprzewodników dwuwymiarowych" autorstwa Pana mgr inż. Kamila Skoczylasa została wykonana pod kierunkiem Dr hab. inż. Artura Durajskiego, prof. PCz. na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym im. Jana Długosza w Częstochowie. Praca napisana jest w języku polskim i w całości liczy 101 stron. Tematem przewodnim pracy jest analiza oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w domieszkowanych pojedynczych warstwach grafenu XC6 i XC8 (X = K, Ca, Rb lub Sr), podwójnej, interkalowanej warstwy grafenowej C6XC6 oraz interkalowanej dwuwarstwy niebieskiego fosforenu P8CaP8. Tematyka badań jest bardzo aktualna i ciekawa. Praca ma charakter teoretyczny i opiera się na obliczeniach numerycznych, przeprowadzonych przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (*density functional theory*, DFT), z których uzyskano informacje na temat struktury elektronowej, fononowej i oddziaływań elektron-fonon, oraz na analizie własności stanu nadprzewodzącego na podstawie rozwiązań izotropowych równań Eliashberga oraz formuły Allena-Dynesa na temperaturę krytyczną T_c . Celem pracy jest zbadanie możliwości powstania stanu nadprzewodzącego w w/w układach oraz zbadanie własności tego stanu, w szczególności możliwych efektów indukowanych silnym sprzężeniem elektron-fonon.

Rozprawa jest zredagowana w sposób bardzo przejrzysty, zawiera czytelne rysunki i tabele. Ma tradycyjny układ monografii, podzielonej na 7 rozdziałów z czego właściwe wyniki przeprowadzonych obliczeń są opisane w rozdziałach V i VI oraz podsumowane w rozdziale VII.

Rozdział I przedstawia krótkie wprowadzenie, motywację i podaje, wspomniany powyżej, cel pracy.

Rozdział II wprowadza w tematykę metod obliczeniowych, stosowanych w rozprawie, i ogólniej, w fizyce ciała stałego. Autor wymienia tutaj metody bazujące na obliczeniach funkcji falowej (typu Hartree-Focka), półempiryczne, oraz krótko omawia teorię funkcjonału gęstości (DFT). Przy czym z jakichś powodów tej ostatniej nie zalicza do grona metod "ab initio" (z pierwszych zasad), mimo że powszechnie za taką jest uznawana. Zaprezentowane tutaj wprowadzenie jest wystarczające, Autor omawia wszystkie kluczowe

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 29 53, fax +48 12 634 00 10
e-mail: sekretariat@fis.agh.edu.pl, www.fis.agh.edu.pl/



UNIWERSYTET
JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE
RADA DS. NADAWANIA STOPNI NAUKOWYCH
I STOPNI W ZAKRESIE SZTUKI
ul. Waszyngtona 4/8, 42-217 Częstochowa

Wpłynęło 29.06.2023 S

zagadnienia, których można oczekiwać we wstępie do rozprawy. Mam tutaj kilka uwag krytycznych, zacznę od uwag językowych. W tym rozdziale, oraz później w kolejnych, Autor używa określenia "kalkulacje" mówiąc o obliczeniach, co w języku polskim brzmi dość dziwnie (np. "jeszcze przed samą kalkulacją", "zaletą takich kalkulacji jest", "można przejść do kalkulacji struktury elektronowej"). Podobnie, mamy tu "wzburzenie" funkcji falowej orbitalu czy stan "niewzburzony" (str. 20), zamiast powszechnie używanego "zaburzenia". "Funkcjonał korelacyjno-wymienny" funkcjonuje w literaturze polskiej i zagranicznej raczej jako "funkcjonał wymienny-korelacyjny". Tłumaczenie nazwy "Projector Augmented Wave" jako "potencjały fal płaskich o wzmocnionych projektorach" jest niezbyt udane, metoda APW (Augmented Plane Wave), od której wywodzą się pseudopotencjały PAW, tłumaczona jest raczej jako metoda "dołączonych fal płaskich".

Poza niedociągnięciami językowymi, w niektórych miejscach w równaniach (w tym i kolejnych rozdziałach) pojawiają się nowe wielkości, które są definiowane dopiero w późniejszych fragmentach rozprawy, a powinny być zdefiniowane bezpośrednio przed lub po danym równaniu, np. Exc w (II.33). We wzorze (II.18) brakuje czynnika $1/r_{12}$. Przy opisie pseudopotencjałów, pojawia się zdanie "Po pierwsze, w niemal każdym układzie można określić zbiór elektronów rdzeniowych, których energie niewiele się różnią pomiędzy sobą". Nie jest to prawda, energie elektronów rdzeniowych są w przedziale od kilku Ry do kilku tysięcy Ry .

W rozdziale III Autor wprowadza w tematykę nadprzewodnictwa, podając podstawowe równania teorii Londonów, Ginzburga-Landaua, BCS oraz Migdala-Eliashberga. Omówienie teorii Eliashberga jest dodatkowo uzupełnione w rozdziale IV. To wprowadzenie również uważam za wystarczające. Swoje uwagi zacznę od pewnych potknięć językowych. Autor pisze, że "Stan nadprzewodzący jest bardzo nietypowym zjawiskiem" - stan nie jest zjawiskiem. "Nadprzewodniki wysokotemperaturowe (...) obok wyższej temperatury krytycznej objawiają one zdecydowanie lepsze, inne własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego" - nadprzewodniki mogą wykazywać czy posiadać własności, ale nie "objawiać". Definiując temperaturę krytyczną Autor używa określenia "zerwanie stanu nadprzewodzącego", i powiela je w innych miejscach pracy. Stanu nadprzewodzącego nie można zerwać, stan nadprzewodzący może zaniknąć, może zostać zniszczony, ale raczej nie "zerwany", co najwyżej można by mówić o rozerwaniu pary Coopera.

Przejdźmy do pozajęzykowych aspektów. Autor dokonuje podziału nadprzewodników na "klasyczne (BCS) oraz nieklasyczne (niekonwencjonalne)" - tutaj można toczyć dyskusje o tym, co uważamy za niekonwencjonalne. W mojej opinii niekonwencjonalne nadprzewodnictwo pojawia się tam, gdzie mechanizm parowania jest niekonwencjonalny, zatem inny niż elektronowo-fononowy. Natomiast nadprzewodniki, które wykazują odstępstwa od przewidywań modelu BCS w granicy słabego sprzężenia, z którymi mamy częściowo do czynienia w tej rozprawie, są w dalszym ciągu konwencjonalne w aspekcie mechanizmu parowania. Co nie wyklucza, że nie będą wykazywać nietypowych własności powodowanych np. anizotropią oddziaływań, silnym sprzężeniem elektron-fonon, czy efektami wielopasmowymi. Tym bardziej, że dalej Autor pisze "Niestety do tej pory nie powstał żaden ogólnie akceptowany formalizm wyjaśniający nadprzewodnictwo niekonwencjonalne", zatem tutaj sugeruje, że niekonwencjonalnym nadprzewodnictwem określa to nie indukowane oddziaływaniami elektron-fonon (np. nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe w miedzianach).

Na stronie 34 znajdujemy pomyłkę "Symbole: c_{σ}^{\dagger} i c_{σ} są operatorami odpowiednio: anihilacji i kreacji elektronu o spinie σ ", a jest na odwrót. Podobnie na stronie 37 pomyłone są operatory kreacji i anihilacji dla fononów. Na str. 34 nie wyjaśniono znaczenia parametru " μ " (potencjał chemiczny) po równaniu (III.10), pojawia się to dopiero w kolejnym rozdziale na str. 50. Podobnie, na str. 36 nie zdefiniowane są wielkości występujące w równaniach (III.19)-(III.21). Autor tu i w innych miejscach pracy wielokrotnie wspomina o efektach retardacyjnych nie komentując ani razu co one fizycznie oznaczają i skąd się biorą.

Na str. 38 znajdujemy stwierdzenie "Struktura fononowa, w przypadku większości znanych materiałów w temperaturze pokojowej, jest w konfiguracji niewzbudzonej (stan podstawowy układu)" - co Autor rozumie pod pojęciem "niewzbudzonej konfiguracji struktury fononowej"? Dalej Autor pisze "Wpływ samej temperatury na dyspersję fononów w układzie jest zauważalny zazwyczaj znacznie powyżej 300 K", co sugeruje, że chodzić mogło o efekty anharmoniczne typu rozszerzalność termiczna, które będą wpływały na sam kształt relacji dyspersji, ale nie wiem jak to się ma wiązać z "konfiguracją niewzbudzoną".

Na str. 40 znajdujemy zdanie "operator Hamiltona z równania Migdala (III.28) znacząco upraszcza relacje dyspersji fononów poprzez elektrony", co jest dla mnie stwierdzeniem niezrozumiałym.

W rozdziale IV Autor omawia historię badań oraz budowę grafenu i fosforenu, a w dalszej części przedstawia stosowany schemat obliczeniowy i dodaje wcześniej wspomniane uzupełnienie na temat rozwiązywania równań Eliashberga. Również w tym rozdziale znajdujemy trochę potknięć językowych lub nieprecyzyjnych stwierdzeń, których fizyk powinien unikać. Na str. 48 mamy błędne stwierdzenie, dotyczące elektronowych obliczeń samouzgodnionych i gęstości stanów elektronowych (DOS) "wynikiem obliczeń jest przebieg funkcji DOS, ukazującej ilość dostępnych stanów elektronowych na jednostkę energii w przestrzeni pędów, którą normalizuje się względem energii Fermiego". Funkcja gęstości stanów, którą się zwykle wyznacza i którą Autor rysuje w kolejnych rozdziałach, jest w przestrzeni rzeczywistej (na komórkę elementarną) i podaje liczbę dostępnych stanów w funkcji energii. Nie wiem co Autor ma na myśli mówiąc o "normalizowaniu względem energii Fermiego", może chodzi o przyjęcie E_f jako zero energii? To jest przesunięcie funkcji na osi energii, a nie jej normalizacja.

Dalej, przy opisie metody DFPT znajdziemy stwierdzenie: "której metoda polega na określeniu macierzy dynamicznej (ang. dynamical matrix) wzburzeń w sąsiedztwie każdego wektora q ". Macierze dynamicznie nie są wyznaczone "w sąsiedztwie" wektora q , ale dla danego wektora q . Przy równaniu definiującym szerokość linii fononowych nie jest zdefiniowany element macierzowy g oraz nie jest wyjaśnione jak się go oblicza. Generalnie część wprowadzenia dotycząca obliczeń elektronowo-fononowych jest w mojej opinii zbyt krótka. Funkcja Eliashberga, która jest ich wynikiem, jest centralną wielkością, na bazie której wyznaczone są wszystkie parametry nadprzewodzące w tej rozprawie, zatem można było poświęcić więcej miejsca na objaśnienie jak jest wyliczana.

W równaniu (IV.3) delta Diraca znalazła się omyłkowo w mianowniku.

W równaniu (IV.24) nie jest podane znaczenie parametru μ^* (pseudopotencjał kulombowski).

W tym rozdziale i również w dalszej części pracy Autor nadmiernie gorliwie piętnuje formułę Allena-Dynesa na temperaturę krytyczną T_c , starając się wykazać wyższość rozwiązań równań Eliashberga nad wyznaczeniem T_c ze wzoru A-D. Autor pisze: "Jest ona rozwinięciem aproksymacji zaproponowanej przez Williama McMillana [125], która z założenia powinna dobrze przybliżać temperaturę krytyczną układów silnosprężeniowych. Aczkolwiek wiele wyników teoretycznych i eksperymentalnych podważa słuszność jej wykorzystywania dla takich struktur. Pomimo tego, wiele grup badawczych nadal stosuje formułę Allena-Dynesa do określania temperatury przejścia, nawet w układach, które wykazują bardzo wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon." Przy tak zdecydowanej opinii nie pojawiają się jednak żadne przykłady "wyników teoretycznych i eksperymentalnych podważających słuszność jej wykorzystywania". Oczywiście, rozwiązanie równań Eliashberga daje dużo więcej informacji na temat nadprzewodnictwa w badanym związku, ponieważ pozwala zbadać termodynamikę fazy nadprzewodzącej (zwykle w funkcji T/T_c). Natomiast w kontekście samego wyznaczenia T_c w obu podejściach stosuje się zwykle arbitralną wartość pseudopotencjału kulombowskiego μ^* , więc równania Eliashberga nie oferują tu większej dokładności wyznaczenia T_c , która jest limitowana nieznaną wartością μ^* . Formuła A-D w wersji z poprawkami na silne sprzężenie daje dobre wyniki T_c nawet dla układów z $\lambda \sim 2$, a jej większa lub mniejsza dokładność (zakładając, że znamy parametr μ^*) nie tyle wynika z siły sprzężenia elektron-fonon, ile z poziomu skomplikowania widma fononowego w funkcji częstotliwości.

Rozdział V przedstawia wyniki wykonanych w rozprawie obliczeń dla układów na bazie grafenu. Dla podwójnej warstwy grafenu (C6XC6) najważniejszymi z uzyskanych tu wyników są:

- wykazanie niestabilności konfiguracji "AB" i stabilności konfiguracji "AA" wraz z parametrami geometrycznymi dla 4 badanych domieszek: K, Ca, Rb oraz Sr;
- uzyskanie stabilnych widm fononowych i funkcji spektralnych oddziaływania elektron-fonon oraz stałych sprzężenia elektron-fonon λ w zakresie od 0.85 (X=Ca) do 1.18 (X=Ca);
- prognoza występowania nadprzewodnictwa z T_c w przedziale od ok. 5.5 K do 14.5 K;
- wyznaczenie termodynamicznych parametrów fazy nadprzewodzącej;
- wykazanie niewielkiego wpływu poprawek wierzchołkowych na wartość T_c .

Dla pojedynczej warstwy grafenu (XC6 oraz XC8) najważniejszymi rezultatami są:

- określenie stabilnych konfiguracji układów;
- uzyskanie stabilnych widm fononowych i funkcji Eliashberga;
- wyznaczenie stałych sprzężenia elektron-fonon λ ;
- prognoza wystąpienia nadprzewodnictwa dla układów zawierających wapń.

Przedstawione w rozdziale wyniki stanowiły przedmiot 4 publikacji: jedna ukazała się w Superconductor Science and Technology, jedna w Physical Chemistry Chemical Physics i dwie krótsze w Acta Physica Polonica A. Autor rozprawy jest drugim autorem w publikacjach z SST i PCCP oraz pierwszym w pracach z APP. Pokazuje to, że wyniki zostały uznane za ważne i ciekawe w środowisku naukowym, zajmującym się badaniami nadprzewodnictwa.

Przedstawiając moje uwagi krytyczne do tego rozdziału zacznę od tego, że ani tutaj, ani w późniejszym rozdziale, Autor nie podał jakich konkretnie pseudopotencjałów użył w obliczeniach (zgodnie z rekomendacjami autorów Quantum ESPRESSO powinny zostać podane nazwy pseudopotencjałów z danymi bazy, z której pochodzą, danymi ich autorów i ewentualnie publikacji w których zostały opisane). Jest to wymagane dla potencjalnej reprodukcji rezultatów.

Na str. 60 zamieszczono rysunek badanych warstw w konfiguracji "AA", brakuje rysunku dla konfiguracji "AB". Brakuje informacji co konkretnie było relaksowane we wstępnych obliczeniach dla C6XC6 oraz XC6 i XC8: czy wszystkie parametry położeń atomów i objętość komórki elementarnej, czy np. geometria 'plastra miodu' warstwy grafenowej była "zamrożona", czy prowadzono tylko obliczenia energii całkowitej w funkcji odległości atomów domieszek od warstwy (analogiczne pytanie mam do układu fosforenowego, omawianego w kolejnym rozdziale). Brakuje rysunków komórek elementarnych oraz informacji na temat grupy przestrzennej, pozycji atomowych i informacji czy badane struktury były centrosymetryczne.

Część wykresów w rozdziale jest identyczna z tymi, użytymi w publikacjach z PCCP i SST, łącznie z angielskim opisem osi. Skoro rozprawa jest w języku polskim to nie powinno to mieć miejsca.

Przy rys. V.3 gęstości stanów elektronowych jest opis "*Przerwaną linią zaznaczona jest suma przebiegu wartości gęstości stanów elektronowych (Integrated DOS) w zależności od energii*", co jest dość nieprecyzyjnym tłumaczeniem pojęcia całki z gęstości stanów. Ponadto, wydaje mi się że wystąpił jakiś problem z dokładnością wartości wycałkowanej gęstości stanów i proszę o wyjaśnienie. Autor podaje, że komórka elementarna w obliczeniach zawierała 13 atomów, 12 bez domieszki. Poziom Fermiego dla układów niedomieszkowanych (12 atomów C) wypada w okolicach wartości 40 dla wycałkowanego DOS (na rysunku wydaje się, że waha się w tej okolicy, różnie dla różnych układów, a powinno być jednakowo), co daje 3.33 elektronu na atom. Spodziewałbym się wartości 4.

Dlaczego nie pokazano elektronowych i fononowych relacji dyspersji dla C6XC6? Fononowe relacje dyspersji z zaznaczonymi poszerzeniami linii fononowych umożliwiają przeprowadzenie pełniejszej analizy oddziaływania elektron-fonon w materiale. Można identyfikować najsilniej sprzężone mody drgań i zwizualizować je w przestrzeni prostej, co pozwoliłoby na bardziej intuicyjną analizę sprzężenia. Można by ocenić anizotropię oddziaływania. Na wykresach V.4 moje zaniepokojenie budzi gwałtowny wzrost stałej sprzężenia $\lambda(\omega)$ i prezentowanych tam funkcji $F(\omega)$ i $\alpha^2F(\omega)$ w okolicy zera, analiza relacji dyspersji i poszerzeń linii pozwoliłaby lepiej ocenić dokładność obliczeń w rejonie niskich częstości i proszę o ich zaprezentowanie podczas obrony.

Do wyznaczenia T_c z równań Eliashberga Autor przyjął $\mu^* = 0.15$, czy taka sama wartość została użyta w równaniu Allena-Dynesa? Jaka była wartość częstości odcięcia ω_{cutoff} użyta w rozwiązaniach równań Eliashberga? Jest to o tyle istotne w kontekście porównania temperatury krytycznej z obu podejść (Autor krytykuje formułę A-D za nieznaczne w mojej opinii, zaniżanie wartości T_c) że aby je bezpośrednio porównać należałoby przeskalać parametr μ^* z równań Eliashberga jeśli chceć go użyć w równaniu A-D, zgodnie z procedurą podaną przez Allena i Dynesa w ich oryginalnej pracy. Efektywnie, w równaniach Eliashberga μ^* dającą tę samą wartość T_c rośnie ze wzrostem ω_{cutoff} nie jest zatem dokładnie tym samym μ^* , które należałoby użyć do formuły A-D. To może zarówno zwiększyć, jak i zniwelować różnice w T_c przewidywane w obu podejściach i proszę Autora o przeliczenie T_c wg przeskalaowanej wartości μ^* dla formuły A-D.

W Tabeli V.2 podano wartości częstości logarytmicznej ω_{ln} , skąd tak duże różnice pomiędzy układami? Rysunki V.4 pokazują w zasadzie dość zbliżone spektra fononowe, w podobnym zakresie częstości, wartości stałej sprzężenia są podobne, a ω_{ln} różnią się dwunastokrotnie pomiędzy układem z Ca i Rb. Może być to wspomniany powyżej problem wartości funkcji sprzężenia w okolicy zerowej częstości. Jakie są średnie częstości drgań (zwyčajna średnia dla całego widma na podstawie gęstości stanów fononowych)?

Na str. 69 przy opisie wyników termodynamicznego pola krytycznego Autor pisze "dzięki domieszkowaniu podwójnej warstwy wapniem, stan nadprzewodzący może utrzymać pole magnetyczne o nawet trzykrotnie większym potencjale niż odpowiednik domieszkowany rubidem". Czy faktycznie Autor miał na myśli potencjał (wektorowy?) pola magnetycznego, czy raczej natężenie pola?

Na str. 70 "Przyjmuje się, że szczególnie silne efekty parujące występują w układzie o wartości parametru T_c/ω_{ln} większej niż 0,25; mamy wtedy do czynienia z niekonwencjonalnym mechanizmem parowania [145]." J.P Carbotte w pracy [145] wspomina o "conventional strong coupling regime" poniżej wartości 0.25 oraz "very strong coupling regime", nie znalazłem tam stwierdzenia, że przekroczenie wartości 0.25 wynika z niekonwencjonalnego mechanizmu parowania.

Dane w Tabeli V.4 dla T_c/ω_{ln} nie są spójne z danymi z Tabeli V.2.

W podrozdziale dotyczącym warstw XC6 i XC8, pokazano pasma elektronowe, brakuje rysunku strefy Brillouina. Powinny też zostać zamieszczone wyniki referencyjne dla układów niedomieszkowanych (przynajmniej dla struktury elektronowej).

Na str. 74 znajdujemy stwierdzenie "układy stały się przewodnikami z niezerową gęstością stanów elektronowych na powierzchni Fermiego". Nie ma układów z zerową gęstością stanów na powierzchni Fermiego, istnienie powierzchni Fermiego automatycznie implikuje stan metaliczny i niezerową wartość $\text{DOS}(E_F)$. Ponadto, jak już powierzchnia Fermiego została wspomniana, to szkoda że Autor nie prezentuje jej rysunków dla tego i pozostałych układów.

Dalej, Autor wykazuje pewną niekonsekwencję w prezentowanych opiniach. Pisze, że "W całej grupie struktur XC8 obserwowalny jest przebieg pasm elektronowych przybierający kształt stożka Diraca w punkcie K poniżej energii Fermiego. Oznacza to, że pomimo zmiany struktury elektronowej, własności elektronowe charakterystyczne dla grafenu, powinny zostać w znacznym stopniu zachowane w tych układach." Przecięcie pasm typu stożka Diraca zachodzi w punkcie w K -1 do -2 eV poniżej E_F w XC8 oraz około -6 eV w XC6. Jakie własności

elektronowe Autor ma na myśli, że tak głębokie stany pasmowe mają mieć na nie wpływ? Stronę dalej znajdujemy dość odmienne stwierdzenie: "Oznacza to, że zarówno własności metaliczne, jak i przewidywane własności stanu nadprzewodzącego są w głównej mierze powiązane z występującymi atomami domieszki." Z tym stwierdzeniem się zgadzam, w przeciwieństwie do poprzedniego.

Zupełnie nie rozumiem, dlaczego zaprezentowane są wykresy funkcji spektralnych jedynie dla CaC6 i CaC8, a nie ma ich dla X=K, Rb i Sr. Musiały zostać wyznaczone dla wszystkich układów, ponieważ w Tabeli V.6 podano wartości stałej sprzężenia λ i średniej częstości ω_{in} . Tłumaczenie Autora do mnie nie przemawia: "Jest to podyktowane faktem niemal całkowitego braku różnic w obrazie oddziaływania elektron-fonon we wszystkich analizowanych strukturach badanych w tej części rozprawy i najbardziej ciekawym przebiegiem funkcji PhDOS otrzymanych dla domieszki wapniem." Przebiegi gęstości stanów fononowych (rys. V.15) są różne dla różnych układów, więc funkcje Eliashberga też będą różne, zaprezentowanie wszystkich funkcji spektralnych jedynie wzbogaciłoby pracę.

Pytanie odnośnie wartości z Tabeli V.6: z czego wynikają ogromne różnice w wartościach ω_{in} pomiędzy układami? Jakie różnice pomiędzy układami wykazują zwykłe średnie częstości drgań?

Rozdział VI omawia uzyskane wyniki obliczeń dla dwuwarstwy fosforenu P8CaP8. Za najważniejsze wynik tego rozdziału uznać należy:

- przeanalizowanie stabilności strukturalnej 4 konfiguracji układu (AA, AA', AB i AB') i uzyskanie najkorzystniejszych energetycznie struktur z różnymi odległościami międzypłaszczyznowymi;
- uzyskanie stabilnych widm fononowych dla konfiguracji AA oraz AA' oraz obliczenie funkcji Eliashberga i stałych sprzężenia elektron-fonon $\lambda \sim 0.8$;
- prognoza wystąpienia nadprzewodnictwa w stabilnych układach, z temperaturami krytycznymi rzędu 11 K;
- określenie parametrów termodynamicznych fazy nadprzewodzącej.

Wyniki tego rozdziału stanowią przedmiot publikacji, która ukazała się w Physical Chemistry Chemical Physics, co, podobnie jak dla wyników grafenowych, potwierdza aktualność tematyki i wysoką jakość uzyskanych wyników. Autor rozprawy był drugim autorem tej publikacji.

Uwagi krytyczne zacznę od przytoczenia łamańca językowego "Optymalna kinetyczna energia odcięcia funkcji falowej wyniosła 60 Ry z czterokrotnie większą wartością dla energii kinetycznej potencjału gęstości ładunku." Czym jest potencjał gęstości ładunku, skąd ma energię kinetyczną? Można prościej i precyzyjnie powiedzieć o energii odcięcia w rozwinięciu gęstości ładunku w bazie fale płaskich.

Na początku rozdziału Autor powinien zamieścić wyniki dla niedomieszkowanego układu wyjściowego. Dlaczego pasma elektronowe na rys. VI.4 pokazano tylko w jednym kierunku?

Podobnie jak w poprzednim rozdziale, przy analizie oddziaływań elektron-fonon brakuje mi rysunków pasm fononowych z naniesionymi szerokościami linii, co pozwoliłoby wzbogacić analizę uzyskanych wyników o potencjalną identyfikację silniej sprzężonych modów oraz ocenę anizotropii oddziaływania.

Dwie z badanych konfiguracji (AB, AB') okazały się być niestabilnymi. Autor pisze "Układy te cechują silnie zdeformowane krzywe dyspersyjne w regionie częstości poniżej zera. Oznacza to, że program obliczeniowy nie mógł doprowadzić ich częstości do wartości rzeczywistych, powodując występowanie niefizycznych wyników pomimo ustalonej wysokiej precyzji obliczeń." W przypisie dodaje "Obliczenia dokonywane są na płaszczyźnie zespolonej. Gdy część urojona nie zostanie zredukowana w procesie obliczeniowym, doprowadzi to do negatywnych wartości częstości pasm dyspersji fononów". Jest to stwierdzenie nieprawdziwe. Zaczniemy od tego, że ujemne częstości są oznaczane jako ujemne dla wygody ich prezentacji graficznej, ponieważ w rzeczywistości są urojone. W obliczeniach fononowych w metodzie

DFPT wyznaczana jest macierz dynamiczna w przestrzeni odwrotnej, która może być czysto rzeczywista lub mieć zespolone wartości, co nie ma wpływu na jej fizyczność bądź niefizyczność. Częstości drgań są wyznaczone po zakończeniu cyklu obliczeń samouzgodnionych, w których wyznaczona jest macierz dynamiczna. Jej diagonalizacja daje kwadraty częstości drgań. Rozwiązania urojone pojawiają się, gdy $\omega^2 < 0$. Macierz dynamiczna jest hermitowska, zatem jej wartości własne (kwadraty częstości) są zawsze rzeczywiste, ale mogą być ujemne, co może świadczyć o niestabilności dynamicznej. Nie jest prowadzony żaden cykl "doprowadza częstości do wartości rzeczywistych".

W Tabeli VI.1 podane są wartości współczynnika R_c oraz $\Delta C/C^N$, czyli również R_c . W publikacji zawierającej przedstawiane tu wyniki wartości 0.74 i 0.87 podane są jako wartości skoku ciepła ΔC w J/(mol K) więc domyślam się, że Autor błędnie podpisał 6 kolumnę w tabeli.

Przy porównaniu wyników na T_c uzyskanych z równań Eliashberga i Allena-Dynesa pojawia się wspomniany przeze mnie wcześniej problem użycia tych samych wartości μ^* bez korekty na częstość odcięcia, należałoby je porównać we właściwy sposób.

Przy dyskusji dlaczego przewidywane są relatywnie wysokie wartości T_c (str. 86) Autor zapomina o jednostkach gęstości stanów elektronowych. Pisze również, że "ponadto całka z funkcji spektralnej (funkcja $A(\omega)$), odzwierciedlająca ilość oddziaływań elektron-fonon w układzie, sięga stosunkowo wysokich wartości ($A = 11,217$ dla AA oraz $11,224$ dla AA')." Co Autor rozumie poprzez "ilość oddziaływań elektron-fonon w układzie"?

Pracę kończy podsumowanie, spis rysunków oraz bibliografia, zawierająca 168 pozycji adekwatnie dobranej literatury.

Na koniec dodam, że rozdziały V i VI, które stanowią najważniejszą część tej rozprawy, liczą łącznie jedynie 29 stron. Oczywiście nie objętość pracy jest najważniejsza. Przeanalizowano w sumie kilka rodzin materiałów warstwowych, dla których prowadzenie obliczeń jest bardzo czasochłonne i może być problematyczne od strony stabilności, więc doceniam ich otrzymanie. Uzyskane wyniki są ważne i ciekawe i nie mam wątpliwości, że kwalifikują Autora do ubiegania się o nadanie stopnia doktora nauk fizycznych. Niemniej Autor miał sporo miejsca aby rozszerzyć analizę wyników w oparciu o już wykonane obliczenia, np. o przedstawienie rozkładów gęstości ładunków, analizę sprzężenia elektron-fonon dla poszczególnych modów fononowych, analizę drgań w przestrzeni prostej, analizę powierzchni Fermiego. To bardzo wzbogaciłoby rozprawę.

Oceniając dorobek naukowy kandydata, poza 5 publikacjami ściśle związanymi z recenzowaną rozprawą, Pan Kamil Skoczylas jest współautorem jeszcze 7 innych publikacji w tematyce badań nadprzewodnictwa. Jest to bez wątpienia wyróżniający dorobek jak na ten etap kariery naukowej doktoranta. W rozprawie nie zawarto niestety informacji na temat prezentacji konferencyjnych.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Kamila Mirosława Skoczylasa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie nauk fizycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i rekomenduję dopuszczenie kandydata do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Bukendlochne