

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kostrzewy zatytułowanej

*Analiza stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach o stechiometrii
 H_2S , LaH_{10} oraz w wodorze*

Rozprawa doktorska pani Małgorzaty Kostrzewy dotyczy związków, których własności nadprzewodzące są w istotny sposób determinowane przez znaczną zawartość wodoru i wpisuje się w szereg badań ukierunkowanych na poszukiwania wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w temperaturach pokojowych. Rozprawa jest podzielona tematycznie na dwie części, z których pierwsza dotyczy możliwego nadprzewodnictwa metalicznego wodoru (Rozdz. 2 i 3), a druga (Rozdz. 5-7) przedstawia badania Doktorantki dotyczące nadprzewodnictwa w związkach, których własności są w istotny sposób determinowane dużą zawartością atomowego wodoru. W pierwszej części rozprawy Autorka stawia tezę dotyczącą znaczenia korelacji elektronowych w indukowaniu stanu nadprzewodzącego metalicznego wodoru, którą konsekwentnie weryfikuje w ramach rozszerzonego formalizmu Eliashberga uwzględniającego korelacje hubbardowskie. I chociaż odpowiedź na postawione pytanie jest twierdząca i wskazuje na konieczność rozszerzenia formalizmu Eliashberga o parametry uwzględniające hubbardowskie korelacje nawęzłowe i międzywęzłowe, to odpowiedź na pytanie o możliwość nadprzewodnictwa metalicznego wodoru w temperaturach pokojowych jest negatywna. Druga część rozprawy rozpoczyna się ciekawym pod względem naukowym, ale pełniącym w rozprawie rolę merytorycznego wstępu do dalszej dyskusji rozdziałem czwartym i przedstawia osiągnięcia Doktorantki w badaniach wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w prostych związkach wodoru. Należy podkreślić, że ta część rozprawy zawiera wyniki istotne dla zrozumienia nadprzewodnictwa pod wysokim ciśnieniem układów siarkowo-wodorowych, związków wodoru z lantanem oraz układów węgiel-siarka-wodór. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. Radosław Szczęśniak, prof. UJD, a promotorem pomocniczym jest dr Joanna Kalaga. Przedłożona rozprawa składa się ze wstępu, siedmiu rozdziałów, w tym pięciu (Rozdz. 3-7) zawierających oryginalne wyniki badań Doktorantki, podsumowania, spisu literatury i spisu

rysunków, a także spisu prac będących dorobkiem naukowym mgr Małgorzaty Kostrzewy. Ogółem rozprawa liczy 115 stron oraz zawiera 169 pozycji bibliograficznych. Zasadnicze rezultaty rozprawy zostały zawarte w czterech publikacjach, których Doktorantka jest współautorką: Scientific Reports z 2018 i 2020 roku, Physica B: Condensed Matter z 2018 roku, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism z 2020 roku oraz manuskrypcie z 2021 roku dostępnym w bazie arXiv/Los Alamos. Wymienione prace powstały przy udziale promotorów dr. hab. Radosława Szczęśniaka i dr Joanny Kalagi oraz współautorów z grupy badawczej prof. Szczęśniaka.

Wstęp i dwa pierwsze rozdziały rozprawy są wprowadzeniem do fizyki stanu nadprzewodzącego wodoru oraz związków bogatych w wodór i nie zawierają oryginalnych wyników Autorki. W tym szerokim wstępie do zasadniczej części rozprawy szczególną uwagę zwraca rozdział pierwszy, który jest bardzo dobrze napisanym przeglądem stanu badań dotyczących wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa pod wysokim ciśnieniem uwarunkowanego własnościami fizycznymi wodoru. Jest to rozdział, do którego wielokrotnie wracałem czytając kolejne fragmenty rozprawy. Rozdział drugi zawiera szczegółową analizę hamiltonianu Hubbarda układu dwucząstkowego poddanego działaniu zewnętrznej siły. Została w nim przedstawiona metoda wyznaczania parametrów hamiltonianu molekuly wodoru, a także określone zostały związane z nimi funkcje sprzężenia elektron-fonon. Rozdział ten jest wprowadzeniem metody zastosowanej w rozdziale trzecim w dyskusji nadprzewodnictwa warstw metalicznego wodoru.

W rozdziale trzecim przedstawiono ilościową analizę własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukowanego w dwupłaszczyznowym układzie metalicznego wodoru biorąc pod uwagę pomijane w większości teoretycznych studiów poprawki wynikające z dwucząstkowych oddziaływań elektronowych. Obliczenia przeprowadzono w ramach rozszerzonego formalizmu Eliashberga, w którym w dyspersji elektronowej oraz w funkcji sprzężenia elektron-fonon zostały uwzględnione nawęzłowe i międzywęzłowe korelacje hubbardowskie, a dyspersję fononową wyznaczono w przybliżeniach harmonicznym i anharmonicznym. Przyjęty formalizm jest odpowiednim podejściem do ilościowej analizy stanu nadprzewodzącego wywołanego oddziaływaniami fononowymi i wysokim ciśnieniem. Otrzymane, odpowiednio w przybliżeniu harmonicznym i anharmonicznym, maksymalne temperatury krytyczne $T_C \sim 200$ K i $T_C \sim 80$ K, odpowiadają wcześniejszym wynikom teoretycznym, a także są zgodne z wynikami eksperymentalnymi otrzymanymi w związkach H_3S i LaH_{10} pod wysokim ciśnieniem. Istotnym wynikiem uzyskanym przez Doktorantkę jest wykazanie, że nieuwzględnienie korelacji elektronowych wynikających z oddziaływań nawęzłowych i międzywęzłowych w modelu

Hubbarda prowadzi do przeszacowania wartości stałej sprzężenia elektron-fonon i tym samym przeszacowania oczekiwanej temperatury krytycznej metalicznego wodoru. Ciekawe, że przeprowadzenie obliczeń w ramach kompletnego izotropowego formalizmu Eliashberga prowadzi do na tyle niskich wartości parametru sprzężenia elektron-fonon, $\lambda \sim 0.3-1.2$, że otrzymane wartości bezwymiarowych ilorazów wielkości termodynamicznych R_H , R_C i R_A wykazują niewielkie odstępstwa od wartości charakterystycznych dla teorii BCS. Po przeczytaniu tego rozdziału nasuwa się pytanie o konsekwencje zastosowania izotropowego formalizmu Eliashberga. Czy anizotropia diagonalnej lub niediagonalnej składowych energii własnej może mieć wpływ na temperaturę krytyczną metalicznego wodoru porównywalny do wpływu uwzględnionych korelacji elektronowych? Wyniki przedstawione w tym rozdziale rozprawy zostały zawarte w publikacji w czasopiśmie *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pozycja literaturowa [92], której Doktorantka jest pierwszym autorem.

Rozdział czwarty odbiega od zasadniczego tematu rozprawy ze względu na wybrany do analizy związek YB_6 , czyli związek niezawierający wodoru, jednak wpisuje się w całość rozprawy jako rozdział wprowadzający metodę opisu w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga, który jest stosowany w dalszej części rozprawy. Pomimo uzupełniającej roli tego rozdziału warto zwrócić uwagę na przedstawione w nim oryginalne wyniki Doktorantki dotyczące nadprzewodnika charakteryzującego się silnym sprzężeniem elektron-fonon. Przeprowadzona wspólnie z promotorem i jego współpracownikami analiza wskazuje na wyraźne odstępstwa parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego YB_6 od przewidywań teorii BCS opartych na przybliżeniu średniego pola i jest wartościowym ilościowym opisem tego nadprzewodnika. Wyniki opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w czasopiśmie *Physica B*, pozycja literaturowa [115].

Rozdział piąty rozprawy dotyczy bardzo aktualnego zagadnienia nadprzewodnictwa utworzonych w poddanej wysokiemu ciśnieniu mieszaninie wodoru i siarki związków H_2S i H_3S , które pod ciśnieniem 150 GPa wykazują temperaturę krytyczną T_c sięgającą 200 K. Wysoka temperatura krytyczna uzyskana przy ciśnieniu trzykrotnie niższym od ciśnienia metalizacji wodoru wskazuje na badania nadprzewodnictwa związków H_2S i H_3S jako na oczywisty etap poszukiwań materiałów nadprzewodzących w temperaturach pokojowych. W rozdziale trochę przewrotnie zatytułowanym „Stan nadprzewodzący w związku H_2S , poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu” Autorka przedstawia krytyczną analizę możliwego nadprzewodnictwa w związku H_5S_2 , który powstaje w syntezie H_2S i H_3S w dość wąskim zakresie ciśnień od 110 GPa do 123 GPa.

Przedstawione wyniki są głosem Doktorantki i grupy prof. Szczęśniaka w dyskusji dotyczącej niskotemperaturowej ($T_c \sim 30$ K) fazy nadprzewodzącej w mieszaninie siarki i wodoru poddanej wysokiemu ciśnieniu i zostały opublikowane w czasopiśmie Scientific Reports, pozycja literaturowa [139]. Przedstawiona analiza w ramach klasycznego, czyli bez modyfikacji wielociałowych, formalizmu Eliashberga prowadzi dla ciśnienia 112 GPa do anomalnie wysokiej wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^* odpowiadającej doświadczalnie wyznaczonej temperaturze krytycznej $T_c = 36$ K. Wyjątkowo wysoka wartość $\mu^* \sim 0.5$, czyli około trzykrotnie wyższa od oczekiwanej i przewidywanej przez inne teoretyczne szacowania (Ref. 67) została otrzymana w podejściu uwzględniającym poprawki wierzchołkowe w oddziaływaniu elektron-fonon jak i przez rozwiązanie klasycznych izotropowych równań Eliashberga. W przedstawionej wnikliwej analizie fizycznych podstaw tak wysokiej wartości pseudopotencjału Doktorantka dochodzi do wniosku, że nie można jej wiązać z deparującym działaniem korelacji kulombowskich i najbardziej prawdopodobna wydaje się czysto fenomenologiczna interpretacja uznająca w przypadku rozważanego związku pseudopotencjał kulombowski za zewnętrzny parametr pozwalający otrzymać mierzalną temperaturę przejścia fazowego. Wynik ten poddaje w wątpliwość utożsamienie obserwowanego niskotemperaturowego nadprzewodnictwa wysokociśnieniowego układu siarka-wodór z nadprzewodnictwem związku H_2S_2 , które było sugerowanego w Ref. 67, i w połączeniu z obliczeniami Durajskiego, Szczęśniaka i Li (Ref. 59) wskazuje stan nadprzewodzący związku H_2S jako prawdopodobną niskotemperaturową fazę nadprzewodzącej mieszaniny siarki i wodoru pod wysokim ciśnieniem. Moje krytyczne uwagi dotyczące tego rozdziału rozprawy odnoszą się do rysunku 5.1 i związanej z nim dyskusji zależności temperatury krytycznej od ciśnienia. Jest ona mało czytelna, nie mogłem znaleźć informacji dotyczącej krzywych otrzymanych w teorii Eliashberga dla H_2S , nie wiem czy zostały otrzymane przez Autorkę, czy pochodzą z innego źródła.

Rozdział szósty jest analizą własności termodynamicznych stanów nadprzewodzących w związku LaH_{10} i związkach typu $La_8X_{1-8}H_{10}$, gdzie X jest nieokreślonym pierwiastkiem użytym w celu podniesienia temperatury krytycznej stanu nadprzewodzącego. Związek LaH_{10} pod ciśnieniem 150-200 GPa wykazuje wyjątkowo wysokie wartości temperatury krytycznej rzędu 250 K i pomysł wzbogacenia go dodatkowym pierwiastkiem umożliwiającym podniesienie temperatury krytycznej do wartości pokojowych jest kolejną realizacją fundamentalnego założenia rozprawy, czyli poszukiwania nadprzewodnictwa wodoru i jego związków w temperaturach pokojowych. Ze względu na ograniczenia numeryczne w obliczeniach zastosowano uproszczoną metodę pomijającą



jawną postać funkcji Eliashberga i wartości stałej sprzężenia elektron-fonon wyznaczono fenomenologicznie na podstawie danych doświadczalnych. Otrzymane wartości $\lambda \sim 2$ identyfikują związek LaH_{10} pod wysokim ciśnieniem jako nadprzewodnik silnego wiązania (strong coupling) o własnościach termodynamicznych odbiegających od przewidywań teorii BCS, co zostało potwierdzone w rozprawie przez oszacowanie bezwymiarowych wielkości związanych ze skokiem ciepła właściwego i termodynamicznym polem krytycznym. Obliczenia przeprowadzono w ramach klasycznej metody Eliashberga a także z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych, które w przypadku tego układu nie okazały się istotne. Przedstawione w drugiej części rozdziału czysto teoretyczne rozważania nadprzewodnictwa układu $\text{La}_8\text{X}_{1-\delta}\text{H}_{10}$ z fenomenologiczną, aczkolwiek dobrze uzasadnioną, funkcją Eliashberga pozwoliły uzależnić temperaturę krytyczną układu od wartości stałej sprzężenia elektron-fonon związanej z podstawionym pierwiastkiem X. W dyskusji wyników wskazano na znaczny w odniesieniu do LaH_{10} wzrost potencjalnych temperatur krytycznych $\text{La}_8\text{X}_{1-\delta}\text{H}_{10}$, który dla podstawień itrem i skandem osiągnął wartości rzędu 30-50 K. Pomimo typowo modelowego znaczenia, przedstawiona w tej części rozprawy teoretyczna dyskusja własności termodynamicznych związków $\text{La}_8\text{X}_{1-\delta}\text{H}_{10}$ może być sugestią kierunku poszukiwań coraz wyższych temperatur krytycznych w układach opartych na pierwiastkach wodoru i lantanu. Wyniki przedstawione w tym rozdziale rozprawy zostały opublikowane wspólnie przez panią Małgorzatę Kostrzewę, promotora prof. Szczeniaka i jego współpracowników w czasopiśmie Scientific Reports, pozycja literaturowa [114], Doktorantka jest pierwszym autorem publikacji.

Rozdział siódmy poświęcony nadprzewodnictwu ciśnieniowemu w układach węgiel-siarka-wodór jest ostatnim i zarazem najkrótszym rozdziałem rozprawy. Nasuwa się nieodparte wrażenie, że pisząc o swoich badaniach dotyczących związku charakteryzującego się rekordowo wysoką temperaturą krytyczną, $T_c \sim 288\text{K}$, Doktorantka chciała już jak najszybciej zakończyć rozprawę. Brakuje między innymi eksperymentalnego wykresu temperatury krytycznej od ciśnienia, choć w rozważaniach pełni on istotną rolę. Gdy czytałem o charakterystycznym przegięciu występującym w tej zależności dla ciśnienia 225 GPa oraz o bardzo szybkim wzroście temperatury krytycznej powyżej tego ciśnienia oczekiwałem, że na kolejnych stronach znajdę odpowiedni rysunek, którego próżno szukać w całej rozprawie. Bez wizualizacji danych doświadczalnych trudno jest mi także odnieść się do podkreślanego i dyskutowanego w tym rozdziale faktu gwałtownego spadku oporu układu C-S-H w temperaturze krytycznej, który i tak powinien wystąpić przy przejściu fazowym do stanu nadprzewodzącego. W obliczeniach przeprowadzonych w ramach formalizmu Eliashberga zastosowano przybliżenia pośredniego ($\lambda = 0.75$) i silnego ($\lambda \sim 3$) sprzężenia elektron-fonon, z

których to drugie okazało się właściwe w interpretacji własności termodynamicznych układu węgla-siarka-wodór pod ciśnieniem rzędu 260 GPa. Otrzymane wyniki pozwoliły na zaliczenie nadprzewodnika C-S-H do grupy nadprzewodników o silnym wiązaniu elektron-fonon i umożliwiły określenie wartości parametru Ginzburga-Landaua na poziomie niskich wartości, $\kappa=1.73$. Uzyskanie niskiej wartości parametru Ginzburga-Landaua pozwala na powiązanie obserwowanego doświadczalnie gwałtownego spadku oporu elektrycznego materiału C-S-H z przejściem fazowym do stanu nadprzewodzącego. Jest to wynik sprzeczny z interpretacją zawartą w Ref. 164 i 166, w których stosując przybliżenie słabego sprzężenia elektron-fonon dokonano klasyfikacji stanu nadprzewodzącego jako nadprzewodnictwa typu II o bardzo wysokiej wartości parametru Ginzburga-Landaua, $\kappa\sim 50$, a obserwowany w temperaturze krytycznej gwałtowny spadek rezystancji przypisano zjawiskom różnym od zjawiska przejścia fazowego do stanu nadprzewodnictwa. Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały zawarte w manuskrypcie w bazie arXiv/Los Alamos, pozycja literaturowa [154].

Dokonując oceny przedłożonej rozprawy chciałbym przede wszystkim zwrócić uwagę na bardzo aktualny temat przedstawionych w niej badań dotyczący materiałów, których własności nadprzewodzące są w znacznej mierze uwarunkowane zawartością wodoru i, co najważniejsze, które charakteryzują się bardzo wysokimi temperaturami krytycznymi. O aktualności badań świadczy to, że nadprzewodnictwo rozważanych w rozprawie związków zostało doświadczalnie potwierdzone w latach 2014-2020, a zjawisko nadprzewodnictwa w metalicznym wodorze pozostaje od lat 60. ubiegłego wieku jednym z ważniejszych zagadnień fizyki fazy skondensowanej. Przedstawione w ramach formalizmu Eliashberga obliczenia mają charakter ilościowy i wpisują się w podstawowy dla teorii nadprzewodnictwa ciąg badań dotyczących możliwości podniesienia wartości temperatury krytycznej i w konsekwencji możliwości uzyskania nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej. Postawiony w rozprawie doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kostrzewy cel został w znacznym stopniu osiągnięty, a otrzymane rezultaty uzasadniają trafność przyjętych metod badawczych. Jakkolwiek większość uzyskanych wyników wyklucza możliwość osiągnięcia temperatur krytycznych rzędu temperatury pokojowej, to wskazany jest także kierunek poszukiwań możliwego wysokiego jej wzrostu, nawet do temperatur pokojowych, w domieszkowanych związkach wodoru z lantanem. Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska stanowi szeroką i wnikliwą dyskusję własności stanów nadprzewodzących w układach bogatych w wodór, których zrozumienie jest ważne zarówno ze względów poznawczych, jak i ze względu na ich potencjalne zastosowania. Wybraną tematykę, rozwinięty formalizm,



przeprowadzone obliczenia numeryczne oraz uzyskane rezultaty oceniam wysoko, jako wnoszące znaczący wkład do rozwoju badań nad naturą nadprzewodnictwa fononowego. Do wysokiej oceny treści badawczej rozprawy należy dołączyć ocenę jej strony redakcyjnej. Rozprawa została bardzo starannie zredagowana i napisana poprawnym językiem. Zamieszczone wykresy są czytelne, mają odpowiednią wielkość i zostały jasno opisane. Do plusów redakcyjnych należy zaliczyć pomocne dla czytelnika, w tym szczególnie recenzenta, znajdujące się na końcu rozprawy krótkie podsumowanie jej oryginalnych wyników. Redakcja rozprawy jest tak dobra, że czytając ją natrafiłem na zaledwie kilka miejsc wymagających korekty. Zauważone przeze mnie niedociągnięcia redakcyjne to: różne oznaczenia tych samych parametrów w hamiltonianie (3.31) i Tab. 3.2., określenie „goły propagator” na str. 35, czy „nadprzewodnik silnie typu II” na str. 90 oraz błąd w danej bibliograficznej nr 3 w dorobku naukowym, na którym opiera się rozprawa.

Podsumowując pragnę jeszcze raz podkreślić bardzo wysoką ocenę przedstawionej rozprawy, postawionych w niej problemów, sposobu ich rozwiązania, otrzymanych wyników i ich interpretacji. Rozprawa spełnia ustawowe warunki stawiane rozprawom doktorskim w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. (art. 13) *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz w rozporządzeniach Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie pani mgr inż. Małgorzaty Kostrzewy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bogaty dorobek naukowy Doktorantki i wysoką wartość naukową prac będących podstawą rozprawy, zwracam się do Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kostrzewy.


Dr hab. inż. Grzegorz Harań