

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**„Analiza stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach**  
**o stechiometrii  $H_2S$ ,  $LaH_{10}$  oraz w wodorze”**  
**autorstwa mgr Małgorzaty Kostrzewy**

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Kostrzewy poświęcona jest analizie teoretycznej układów nadprzewodzących. W szczególności, Autorka skoncentrowała się na układach wodoru, związków  $YB_6$ ,  $H_2S$ ,  $H_5S_2$ ,  $H_4S_3$  oraz grupy związków typu  $LaXH$  (w szczególności  $LaH_{10}$ ). Dla takich układów, wychodząc poza standardowe i maksymalnie uproszczone podejście stosowane w ramach teorii Migdała-Eliashberga. Doktorantka znalazła wartości różnych parametrów termodynamicznych, w tym temperatury krytycznej  $T_C$ . Konkretnie, w złożonej dysertacji Pani mgr Kostrzewa zastosowała samouzgodnioną analizę omawianych przez nią układów z uwzględnieniem elektronowego i fononowego wektora falowego. W swoich rozważaniach brała też pod uwagę nieadiabaticzne efekty związane z poprawkami wierzchołkowymi oddziaływania elektron-fonon. Można zatem stwierdzić, że tytuł rozprawy jest zgodny z jej treścią.

Przedstawiona, licząca 116 stron dysertacja składa się z siedmiu zasadniczych rozdziałów, dwujęzycznego streszczenia, wstępu, podsumowania oraz obszernej, liczącej 169 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 oraz w archiwum *archive*. Co istotne, w bibliografii pojawiają się nie tylko najnowsze pozycje literatury światowej, ale też klasyczne i fundamentalne prace dotyczące omawianej w rozprawie tematyki. W spisie literatury znalazło się też, co jest oczywiste, pięć pozycji, których współautorką jest Doktorantka. W tym miejscu należy podkreślić, że prace te nie są jedynymi, których Pani mgr Kostrzewą jest współautorką. Należy do nich 6 innych artykułów oraz dwa komunikaty w wydawnictwie pokonferencyjnym (niesłusznie moim zdaniem nazwanym przez Kandydatkę monografiami). Wszystkie prace opublikowane przy współautorstwie Doktorantki ukazały się w czasopismach indeksowanych w bazie *Web of Science*. Ponadto, Pani mgr Kostrzewa jest współautorką 10-u komunikatów konferencyjnych.

Rozdział pierwszy dysertacji ma charakter dydaktyczny i wprowadza czytelników do tematyki związanej z nadprzewodnictwem, ze szczególnym uwzględnieniem efektów pojawiających się w wodorze. Kandydatka pokazuje tu, co jest rzadkością w tego typu opracowaniach, wiele aspektów historycznych związanych z odkryciami w omawianej dziedzinie. W sposób bardzo jasny przedstawia rozwój badań w zakresie tematyki nadprzewodnictwa w wodorze i jego związków. W tym kontekście tytuł pierwszego rozdziału może wydawać się mylący i powinien zostać sformułowany w inny sposób. Wszak nie przedstawia on charakterystyki stanu nadprzewodzącego, a raczej historię i szczegóły badań dotychczas prowadzonych. Nie zmienia to jednak mojej pozytywnej oceny umieszczenia w tym miejscu informacji historycznych, w zaprezentowanej przez Autorkę formie.

W rozdziale drugim Doktorantka przechodzi do opisu formalizmu służącego do określenia własności fizycznych molekuly wodoru, na którą działa siła zewnętrzna. Startując od określenia entalpii układu Autorka pokazuje jak można wyznaczyć np. wartości energii poszczególnych poziomów rozważanej molekuly czy też wartości odległości równowagowej. W swoich rozważaniach uwzględnia ona stany oscylacyjne molekuly oraz oddziaływanie elektron-fonon. W tym miejscu chciałbym zadać pytanie czy sensowne byłoby tu też uwzględnienie stanów rotacyjnych molekuly, czy w literaturze przedmiotu takie oddziaływania brano pod uwagę i czy ich ewentualne uwzględnienie wpłynęłoby na wynik obliczeń?

W rozdziale trzecim Pani mgr Małgorzata Kostrzewa pokazuje jak bazując na modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych można wyznaczyć własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego wodoru metalicznego. Czyni to stosując przybliżenie dimerowe i wykorzystując równania typu Eliashberga. Doktorantka przedstawia tu znalezione przez nią wartości temperatury krytycznej zarówno dla przybliżenia harmonicznego jak i anharmonicznego. W swoich obliczeniach uwzględnia też nieklasyczne oddziaływanie typu elektron-fonon oraz omawia wpływ nawęzłowych i międzywęzłowych korelacji elektronowych. Wykazała, że (w podejściu harmonicznym) nieuwzględnienie takich sprzężeń elektron-fonon może prowadzić do zaniżenia wartości temperatury krytycznej, natomiast nieuwzględnienie roli korelacji elektronowych prowadzi do przeszacowania wartości tej temperatury. Pokazała też, że pojawienie się stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze o temperaturze krytycznej bliskiej temperatury pokojowej, nie jest możliwe.

Na początku tego rozdziału Doktorantka pisze o hamiltonianie układu. Pojawia się tu pytanie o użycie tego terminu w kontekście dyskusji umieszczonej na początku poprzedniego rozdziału dotyczącej energii swobodnej i entalpii. Mam nadzieję, że Kandydatka ustosunkuje się do tego pytania podczas obrony.

Kolejna, czwarta część dysertacji poświęcona jest analizie stanu nadprzewodzącego heksaborku itru  $YB_6$ , z użyciem klasycznych równań Eliashberga. Metoda ta jest również

stosowana przez Doktorantkę przy analizie innych związków bogatych w wodór i omawianych w dalszych rozdziałach rozprawy. W tej części pracy, pani mgr Kostrzewa wykazała, że parametry termodynamiczne związku odbiegają od przewidywań teorii BCS, pomimo iż jego temperatura krytyczna przyjmuje niskie wartości. Wynik ten wiąże z faktem istnienia silnego sprzężenia elektron-fonon oraz efektami retardacyjnymi.

W rozdziale piątym Doktorantka koncentruje się na badaniu własności związków:  $H_2S$ ,  $H_4S_3$  oraz  $H_5S_2$ , analizując różnice parametrów opisujących ich stany nadprzewodzące. Stosując zaproponowane przez Freericksa rozszerzenie klasycznego schematu Eliashberga, wyznaczyła parametry termodynamiczne omawianych układów. W obliczeniach sprawdzała też wpływ poprawek wierzchołkowego oddziaływania elektron-fonon na otrzymane wyniki. Analizując uzyskane rezultaty obliczeń, Doktorantka wykazała, że w przypadku wysokociśnieniowego  $H_5S_2$  jest mało prawdopodobne by pojawiał się tam niskotemperaturowy stan nadprzewodzący. Uzyskane przez Kandydatkę wyniki pozwalają na zinterpretowanie rezultatów uzyskanych doświadczalnie, omawianych w pracach [58] i [70] oraz na zidentyfikowanie rodzaju pojawiającego się tam stanu nadprzewodzącego. Właśnie z tego względu uważam wyniki prezentowane w tym rozdziale za szczególnie znaczące, a ich interpretację za bardzo dojrzałą. Ponadto, Pani mgr Kostrzewa przeprowadziła w tej części dysertacji analizę wyników uzyskanych w ramach schematów VCEE oraz CEE dla badanych związków siarki i wodoru.

Szósty rozdział dysertacji poświęcony jest analizie parametrów termodynamicznych nadprzewodników  $LaH_{10}$  oraz układów typu  $LaXH$ . Stosując obliczenia w zakresie schematów CEE oraz VCEE, Doktorantka wykazała, że stan nadprzewodzący indukujący się w  $LaH_{10}$  nie jest stanem typu BCS. Staje się to jeszcze bardziej widoczne po uwzględnieniu poprawek wierzchołkowych dla oddziaływań elektron-fonon. Swoje rozważania Następnie, Doktorantka rozszerzyła na grupę typu  $LaXH$ , i analizowała jak masa atomowa znajdującego się w takiej molekułe pierwiastka X wpływa na wartość temperatury krytycznej. To co stanowi *crème de la crème* wyników zaprezentowanych w tym rozdziale, jest wyprowadzony przez Panią mgr Kostrzewę wzór pozwalający określić jaki pierwiastek powinien znajdować się w układzie, by uzyskać porządną przez nas wartość temperatury krytycznej. Uważam, że wynik ten może mieć duże znaczenie z eksperymentalnego i technologicznego punktu widzenia.

Ostatni rozdział dysertacji został poświęcony wysokociśnieniowemu układowi węgiel-siarka-wodór (C-S-H). W tym miejscu chciałbym pozwolić sobie na uwagę odnośnie terminologii. Otóż oznaczone C-S-H Doktorantka łączy z terminem anglojęzycznym. Zdając sobie sprawę, że obecnie znacząca część literatury w zakresie fizyki jest publikowana w języku angielskim, łączyłbym to oznaczenie jednak z terminologią chemiczną związaną z łacińskimi nazwami pierwiastków.

W rozdziale tym Kandydatka koncentruje się na układzie, dla którego można uzyskać rekordowo wysokie wartości temperatury krytycznej. ( $\sim 288\text{K}$  przy  $p \sim 267\text{ GPa}$ ). Prowadząc rozważania w ramach schematów CEE oraz VCEE formalizmu Eliashberga, Pani mgr Kostrzewa pokazała, że możliwe jest odtworzenie wartości  $T_C$  dla przypadku silnego sprzężenia elektron- fonon. Zaprezentowane w tym rozdziale wyniki pokazują, że wnioski przedstawione przez Hirscha i Marsiglio w pracach [164] oraz [166] nie są poprawne. Autorzy ci dyskutowali model słabego sprzężenia, w którym, jak wykazała Doktorantka, nie jest możliwe odtworzenie poprawnych wartości  $T_C$  i innych parametrów termodynamicznych badanego związku. Co istotne, rezultaty otrzymane przez Panią mgr Kostrzewę dla silnego sprzężenia bardzo dobrze zgadzają się ze znanymi z literatury danymi eksperymentalnymi.

Podsumowując, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że przedstawione w dysertacji wyniki są bardzo ciekawe. Są one interesujące z różnych względów gdyż mogą zainteresować czytelników zajmującymi się nie tylko zagadnieniami teoretycznymi związanymi z nadprzewodnictwem, ale też specjalistów związanych eksperymentami w tej tematyce. Właśnie to stanowi o wartości uzyskanych przez Kandydatkę rezultatów. Uzyskując a co najważniejsze, dojrzałe interpretując zaprezentowane w swojej dysertacji wyniki, Pani mgr Małgorzata Kostrzewa pokazała, że potrafi zastosować do rozwiązywania postawionych przed nią problemów skomplikowany aparat obliczeniowy oraz potrafi umiejętnie wykazać się znaczną intuicją fizyczną. Potrafi też wykorzystać różne koncepcje i modele fizyczne, czyniąc to z dużą biegłością i wyczuciem stosowanych metod.

Do obowiązków recenzenta należy też wspomnieć o niedociągnięciach znalezionych dysertacji. Dotyczą one szczególnie pierwszego rozdziału dysertacji. W tym miejscu chciałbym wyrazić pewien niedosyt związany ze zbyt skromnym (lub zupełnie pominiętym) opisem metod i bibliotek numerycznych stosowanych przy przez Kandydatkę obliczeń. Pewne inne wątpliwości, czy też niedopowiedzenia, pojawiające się w pracy zostały już w tej recenzji wymienione wcześniej i mam nadzieję, że Pani mgr Kostrzewą wyjaśni je podczas obrony. Wszystkie te uwagi w niczym jednak nie umniejszają wartości merytorycznej przedłożonej dysertacji. Jeśli idzie o moje pozostałe zapytania, to chciałbym je przedstawić i przedyskutować z Doktorantką podczas obrony.

Podsumowując, mogę z przyjemnością stwierdzić, że recenzowana rozprawa autorstwa Pani mgr Małgorzaty Kostrzewy 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 nad nadprzewodnictwem w układach związanych z wodorem. Ilość i jakość zaprezentowanych wyników w zupełności wystarczyłyby do przygotowania nie jednej, a dwóch dysertacji. Sposób prezentacji i dyskusji uzyskanych przez Doktorantkę rezultatów jest jasny i czytelny. Kandydatka składając przedłożoną dysertację pokazała, że potrafi skutecznie stosować zaawansowany warsztat badawczy fizyka teoretyka, wiążąc go z wynikami

eksperymentów. W tym miejscu należy podkreślić, że przedstawione w dysertacji rezultaty zostały przedstawione w pięciu artykułach naukowych. Cztery z nich ukazały się drukiem w recenzowanych czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*, w tym dwa w czasopiśmie z grupy Nature – Scientific Reports. Ponadto, jedna z wymienionych prac, wg danych umieszczonych w rozprawie została wysłana do druku.

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



Wiesław Leoński