

20/02/2022, Warszawa

Prof. dr hab. Krzysztof Byczuk

Instytut Fizyki Teoretycznej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

Pasteura 5

02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Izabelli Wrony

Rozprawa doktorska pani mgr Izabelli Wrony pod tytułem „Opis teoretyczny kondensatu nadprzewodzącego o niestandardowych właściwościach termodynamicznych” powstała na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym w Częstochowie, na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych. Promotorem pracy jest dr hab. Radosław Szczęśniak i promotorem pomocniczym dr inż. Ewa Drzazga-Szczęśniak. Rozprawa napisana jest w języku polskim, zawiera 108 stron podzielonych na cztery rozdziały, wstęp, podsumowanie i bibliografię. Tekst rozprawy opiera się na czterech opublikowanych pracach naukowych, w których pani mgr Wrona jest współautorką. Nie jest jednak pierwszym autorem w żadnej z tych prac. Pani Wrona ma też spory dorobek poboczny i udział w wielu krajowych monografiach i konferencjach naukowych, co warto jest odnotowania.

We Wstępie autorka przedstawia w sposób ogólny zagadnienia i motywacje stanowiące temat jej rozprawy doktorskiej. Opisuje też strukturę swojej dysertacji.

W rozdziale pierwszym, zatytułowanym „ Stan nadprzewodzący w wybranych układach fizycznych” pani Wrona omawia wysokociśnieniowe układy nadprzewodzące, koncentrując się na tych z dodatkiem wodoru i mających wysokie temperatury przejścia. Nakreśla rolę oddziaływanie elektron-fonon w osiąganiu tak wysokich temperatur i zarazem podkreśla konieczność odejścia od sformułowania BCS stanu nadprzewodzącego, gdzie to oddziaływanie jest z założenia małe. Do analizy tych układów autorka będzie stosować przybliżenie Eliashberga, zwane przybliżeniem silnego sprzężenia. Opisuje też klasy układów, w których mamy do czynienia z silnym sprzężeniem spin-orbita. W takich materiałach zastosowanie teorii Eliashberga nie jest bezpośrednio możliwe. Wymaga ona modyfikacji, co będzie stanowiło temat dalszego rozdziału pracy.

Do wstępu i rozdziału pierwszego miałbym dwie drobne uwagi. Wartość parametru sprzężenia elektron-fonon rozdzielająca silne od słabego sprzężenia i wynosząca 0,3 jest szacunkowa i dlatego należałoby podawać nierówności w tekście w formie przybliżonej. Poza tym, odkrycie nadprzewodnictwa w temperaturach pokojowych w 2020 roku, praca [42], budzi wiele kontrowersji i jest obecnie silnie krytykowane. Przydałaby się jakaś uwaga na ten temat w tekście pracy.

Rozdział drugi zatytułowany jest „Formalizm Eliashberga” i w pierwszej części autorka przedstawia zastosowanie tego przybliżenia do przypadku izotropowego w selenie i tellurze. Formalizm równań

Eliashberga przedstawiony jest w częstościach Matsubarowskich. Szkoda, że prezentacja tej teorii jest pobieżna i skrótowa. Szkic wyprowadzenia tych równań byłby istotnym uzupełnieniem w pracy i stanowiłby wartość edukacyjną dla czytelników. Pokazywałoby to też opanowanie analitycznego warsztatu teoretycznego przez autorkę. W szczególności, pojawiają się wielkości jak pseudopotencjał kulombowski czy częstość odcięcia, zupełnie ad hoc. Bez wcześniejszej znajomości literatury przedmiotu tekst traci w tym momencie na przejrzystości. Pojawia się też pytanie do jakiego stopnia teoria Eliashberga jest teorią dającą rzeczywiste przewidywania, skoro, jak sama autorka pisze, wartość pseudopotencjału kulombowskiego dobiera się dopasowując wyniki do eksperymentu. Co w takim razie z wynikami przewidującymi wartości temperatur krytycznych dla jeszcze nieodkrytych doświadczanie materiałów? Na stronie 17 dowiadujemy się o, na pozór arbitralnym wyborze stałej odcięcia, równej dziesiąciu częstości Debye'a, i wartości pseudopotencjału 0,1. Stronę później wyniki autorki są porównywane z wynikami z pracy [103] gdzie pseudopotencjał wynosił 0,12. Szkoda, że nie pojawia się tutaj jakaś pogłębiona analiza tych rozbieżności i skąd fizycznie one pochodzą. I czy przybliżenie izotropowe, w tytule, oznacza model jednopasmowy?

Kolejnym pytaniem, nasuwającym się przy czytaniu tego rozdziału jest sposób wyznaczania temperatury krytycznej. Użyto w tym celu składową z $n=1$ parametru porządku Delta. Dlaczego składowa $n=1$, a nie $n=5$, na przykład? Rozumiem, że jest to oszacowanie, gdyż znikanie nadprzewodnictwa można utożsamiać ze znikaniem przerwy energetycznej, a ta wiąże się poprzez przedłużenie analityczne z funkcjami danymi w równaniach 2.2 i 2.3 i definicją $\Delta=\phi/Z$. I dalej, na str. 20 i 21 autorka wspomina o przedłużeniu analitycznym, z którego korzysta na rys. 2.4, ale brakuje tutaj minimalnego wyjaśnienia metody. Chodzi o procedurę Pade, jak rozumiem. I skąd pochodzi Γ i przytoczona wartość 0,15meV? Wreszcie odstępstwo parametru R na str. 22 od wartości BCS jest raczej niewielkie. Są układy z anizotropowym parametrem porządku (zależnym od k) gdzie ta wartość jest rzędu 6, a teoria BCS nadal dobrze opisuje ich własności. We wzorze na str. 22 koło referencji [94] brakuje m_e .

W dalszej części opisane są własności termodynamiczne selenu i telluru, wyznaczono pole krytyczne i ciepło właściwe. Pokazano, że stałe uniwersalne BCS są różne, ale znowu wydaje mi się, że te różnice są niewielkie, na poziomie 0,2.

Druga część tego rozdziału poświęcona jest prezentacji wyników dotyczących interkalowanego wapniem grafitu. Autorka uzasadnia konieczność użycia podejścia Eliashberga dla modelu zawierającego sześć pasm, co ma stanowić obecnie najdokładniejszy sposób opisu teoretycznego tych materiałów. Przedstawiona jest szczegółowo powierzchnia Fermiego w modelu 6 pasmowym i porównana z modelem trój pasmowym. Pokazano też w jakich obszarach strefy BZ parowanie elektron-fonon jest słabe i w jakich jest ono silne. Następnie, zostały przedstawione wyniki otrzymane dla fazy nadprzewodzącej. Dla równań Eliashberga przyjęto parametryzacje macierzy sprzężenia elektron-fonon i macierzy pseudopotencjału z literatury. Wyznaczono wartość temperatury krytycznej 11,6K, a także energię swobodną i pole krytyczne. Wyniki porównywano z tymi, otrzymanymi w modelu trój pasmowym. Wyniki są rzetelne i jasno przedstawione. Brakuje mi jednak szerszego porównania z wynikami eksperymentalnymi, praca [117]. Jest też kilka niedociągnięć językowych. Np., co to znaczy powierzchnia „Fermiego nie jest jednorodna”? Jednorodność bądź jej brak dotyczy przestrzennego zachowania się wielkości fizycznej w funkcji r. Tutaj chodzi raczej o anizotropię powierzchni Fermiego w przestrzeni k. Inna uwaga dotyczy użycia słowa oddziaływanie. Mamy oddziaływanie elektron-elektron, elektron-fonon, a w tym rozdziale

także między płaszczyznami. Te ostatnie są opisywane jednocząstkowym hamiltonianem. Warto byłoby o pewną precyzję sformułowań. Ostatnia uwaga związana jest ze wzorem (2.19), który pojawia się ad hoc, bez odniesienia do jakiejś referencji, i dla czytelnika zupełnie nie musi być jasne dlaczego właśnie tak należy zdefiniować jądro parujące. Oczywiście jest to konsekwencja samego wyprowadzenia równań Eliashberga, którego w pracy nie ma.

Rozdział trzeci, zatytułowany „Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący w związkach bogatych w wodór” przedstawia autorskie wyniki dotyczące dwóch rodzin materiałów toru i lantanu wzbogaconych wodorem. W pierwszej części autorka koncentruje się na związku Th_xH_y i przedstawia analizę stabilności tego materiału w zależności od stechiometrii oraz zewnętrznego ciśnienia. Korzystając z dostępnych programów obliczeniowych, autorka znalazła 8 związków, nieznanych wcześniej i wykazujących stabilność w wysokich ciśnieniach. Trzy z nich to półprzewodniki, a pięć to metale. W pracy przedstawiono charakterystykę odkrytych struktur, zakres ich stabilności, struktury pasmowe i funkcje spektralne dla fononów, oraz przestrzenne rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej, dla wybranych stabilnych związków. Szczegółowe tabele i diagramy podsumowują zebrane wyniki obliczeń numerycznych.

Następnie, dla metalicznych układów wyznaczono, w ramach teorii Eliashberga, jak rozumiem w przybliżeniu jednopasmowym, podstawowe charakterystyki stanu nadprzewodzącego i sprzężenia elektron-fonon. Okazuje się, że najwyższą, przewidywaną temperaturę krytyczną ma ThH_{10} i jemu poświęcona jest dalsza część tego podrozdziału. Wyznaczona temperatura krytyczna mieści się w przedziale 220-241K. Obliczono zachowanie się parametru porządku w funkcji temperatury. Zależność numeryczna została dopasowana do analitycznego wyrażenia z wykładnikiem $\kappa=3,33$. Zastanawia mnie jaki jest więc wykładnik krytyczny beta w punkcie T_c ? Wyznaczono też zachowanie się czynnika renormalizującego masę efektywną Z . Pokazano też kształty fononowych funkcji spektralnych, odgrywających istotne znaczenie w interpretacji częstościowej zależności parametru porządku i czynnika renormalizującego. Na koniec autorka przedstawia wyniki dla własności termodynamicznych układu zbierając wszystko w formie tabeli. Wyniki w tym podrozdziale uważam za ciekawe, rzetelne i pogłębiające naszą teoretyczną wiedzę o tej grupie materiałów. Z uwag jakie mi się nasuwają w czasie lektury wymienię następujące. Warto byłoby wyjaśnić czytelnikowi na czym polega algorytm ewolucyjny i przydałoby się kilka zdań więcej o użytych pakietach. Analytical continuation powinno się tłumaczyć w języku polskim na przedłużenie analityczne. W tekście na str. 43 powinno być, że wyniki przedstawiają energie swobodną na gęstość stanów. Inaczej użyte jednostki są niepoprawne.

Druga część tego rozdziału poświęcona jest analogicznej analizie związków lantanowo-wodorowych pod wysokimi ciśnieniami, 50-3—GPa. Zbadano stabilność różnych związków znajdując stabilność dla LaH_{10} w dwóch różnych strukturach krystalicznych. Różnią się one stałymi sprzężenia elektron-fonon i temperaturami krytycznymi przejścia w stan nadprzewodzący. Wyznaczono, że temperatura przejścia dla tego związku, w jednej ze stabilnych struktur, jest wyjątkowo wysoka 271K. Odkryto też, że materiał LaH_{16} może stanowić dobrą kandydaturę na nadprzewodnik w wysokich temperaturach pod ciśnieniem 156K.

Rozdział czwarty poświęcony jest badaniu niskowymiarowych układów nadprzewodzących, w których oddziaływanie spin-orbita jest ważne. Autorka zauważa, że dotychczasowe analizy teoretyczne tego tematu są niepełne. W pierwszej części pojawia się uzasadnienie konieczności podjęcia tematu roli

sprężenia spin-orbita na nadprzewodnictwo w zakresie silnego sprężenia. Sformułowanie spójnej teorii uwzględniającej oddziaływania elektron-fonon, elektron-elektron i sprężenie spin-orbita jest ważnym wyzwaniem. W tej części pojawia się jako ilustracja relacja dyspersji na rys. 4.1, ale z tekstu nie wynika o jaki dokładnie model chodzi. Przydałoby się też choć kilku zdaniowe wyjaśnienie dlaczego symetria inwersji jest istotna dla tego problemu.

W podrozdziale 4.2 w telegraficznym skrócie przedstawiono dwuwymiarowe modele analizowane w tej pracy, gdzie włączono sprężenie spin-orbita. Wymienione wzory pojawiają się bez próby jakiegokolwiek uzasadnienia. Na przykład, oczekiwałbym wyjaśnienia postaci funkcji sprężenia elektron-fonon dla sieci kwadratowej i trójkątnej czy oddziaływania Rashby spin-orbita i dlaczego właśnie tylko takie oddziaływanie jest uwzględniane tutaj. W kolejnym podrozdziale autorka opisuje równania Eliashberga i analityczne podejście do problemu z obecnością sprężenia spin-orbita. Przed wzorem 4.7 rozumiem, że chodzi o hamiltonian układu, a nie operator statystyczny? Brakuje mi tutaj szkicu wyprowadzenia używanych wzorów, czytelnik musi przyjąć je na wiarę. Obliczenia numeryczne przedstawiają relacje dyspersji dla elektronów i dla fononów, a także gęstości stanów i funkcje Eliashberga dla sieci kwadratowej i trójkątnej. Okazuje się, że oddziaływanie spin-orbita może wzmacniać gęstość stanów na poziomie Fermiego czy funkcję Eliashberga, w efekcie dając wyższe temperatury nadprzewodzące, ale zachowanie to jest niemonotoniczne. Silne sprężenie spin-orbita będzie prowadziło do odwrotnego efektu. Nie mogłem się doczytać jaka jest wartość całki przeskoku t' w omawianych przykładach. W kolejnych podrozdziałach wykorzystano przybliżone podejścia analityczne do opisanego stanu nadprzewodzącego w obecności oddziaływania spin-orbita. Wyznaczono dla sieci kwadratowej i trójkątnej podstawowe charakterystyki nadprzewodzące. W funkcji sprężenia spin-orbita temperatura krytyczna zachowuje się niemonotonicznie, odzwierciedlając zachowania gęstości stanów i funkcji Eliashberga. Dalej przedstawiono parametr porządku i stałą renormalizacji w zależności od sprężenia spin-orbita. Nie wyjaśniono dlaczego ilość użytych częstości Matsubarowskich się zmienia i czy to ma wpływ na końcowe wyniki. Dla porządku powinna pojawić się uwaga o tw. Hohenberga-Mermin-Wagnera w kontekście istnienia nadprzewodnictwa w układach dwuwymiarowych oraz, że teoria Eliashberga jest nadal teorią średniego pola.

Ostatnią część tego rozdziału stanowi analityczne wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga w obecności sprężenia spin-orbita. Autorka wprowadziła 16 komponentową funkcję Greena, zapewniającą, że otrzymany układ równań będzie zamknięty. Autorka osiągnęła to poprzez wprowadzenie uogólnionego spinora Nambu, zawierającego cztery składowe. Poza wyrazami anomalnymi w kanale singletowym mamy też anomalne elementy w kanale trypletowym. Czy można wnioskować, że oddziaływanie spin-orbita indukuje parowanie trypletowe? Otrzymane równania stanowią punkt wyjścia do dalszej analizy tego problemu i wymagają numerycznego rozwiązania. Temat ten jednak nie stanowi już część tego doktoratu. Samo wyprowadzenie równań wydaje mi się być ważnym wynikiem prezentowanym w tej pracy.

Ostatni rozdział zawiera podsumowanie najważniejszych wyników prezentowanych w tej pracy doktorskiej. Po nim następuje obszerny spis literatury, 155 pozycji oraz spis rysunków w pracy.

Praca doktorska zaprezentowana przez panią mgr Izabelę Wronę robi dobre wrażenie. Autorka przedstawiła szereg ciekawych wyników, rozpoczynając od najprostszych układów i kończąc na układach złożonych i zawierających dodatkowe oddziaływania. Wyniki numeryczne wydają się

rzetelne i stanowiły przedmiot czterech publikacji naukowych. Wyniki z ostatniego rozdziału, jak rozumiem, nie były jeszcze publikowane, choć na pewno są tego warte. Mankamentem tej prezentacji jest duża skrótowość w prezentacji podstaw teoretycznych, wyprowadzeń i uzasadnień wykorzystanych wzorów. Sama praca nie jest objętościowo duża i szereg dodatkowych szczegółów nadałoby jej więcej walorów dydaktycznych oraz pełniej zaprezentowałoby opanowanie warsztatu badawczego autorki. Uwagi te należy traktować odnośnie prezentacji, a nie meritum wyników naukowych.

Podsumowując, uważam, że wyniki przedstawione w tej rozprawie są oryginalne i interesujące i spełniają formalne i zwyczajowe kryteria aby ich autorka mogła otrzymać tytuł doktora nauk ścisłych w dyscyplinie nauki fizyczne. Dlatego wnoszę o dopuszczenie pani mgr Izabeli Wróny do dalszych etapów i publicznej obrony pracy doktorskiej.



Krzysztof Byczuk

