

Kraków, 16.12.2021



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Anny Wrony zatytułowanej: "Opis teoretyczny kondensatu nadprzewodzącego o niestandardowych właściwościach termodynamicznych" Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.**

Promotor rozprawy: Prof. dr hab. Radosław Szczęśniak  
Promotor pomocniczy: dr inż. Drzazga-Szczęśniak

Instytut Fizyki Teoretycznej

Zakład Teorii Materii

Skondensowanej i Nanofizyki

Przedstawiono mi do oceny rozprawa zawiera szereg oryginalnych wyników otrzymanych we współpracy z zespołem Radosława Szczęśniaka. Omówię wyniki wchodzące w skład rozprawy rozdziałami, a w oddzielnych miejscach zaznaczę pytania, które nasunęły mi się przy czytaniu tej rozprawy.

Prof. dr hab. Józef Spalek

e-mail:

jozef.spalek@uj.edu.pl

tel.: 12 664-46-85

**W rozdziale 1** doktorantka najpierw wymienia krótko interesujące układy nadprzewodzące pod dużym ciśnieniem hydrostatycznym, a następnie charakteryzuje te, dla których ważne jest sprzężenie spin-orbita.

**W rozdziale 2** omówiony jest standardowy (nieklasyczny) formalizm Eliashberga określający przede wszystkim wielkość przerwy nadprzewodzącej i jej temperaturową zależność. Nie podano szczegółów wyprowadzenia równań Eliashberga, tutaj w stosunkowo prostym przypadku. Zamiast tego zastosowano tę metodę do opisu nadprzewodnictwa dla selenu i telluru pod znacznym ciśnieniem. Wykreślono zależność maksymalnej przerwy od temperatury (rys. 2.2) oraz czynnika renormalizacji funkcji falowej (rys 2.3). Mam tutaj proste pytania:

1. Na ile zależność  $\Delta(T)$  różni się od tej z odpowiedniej wersji przybliżenia BCS? Żeby na to pytanie odpowiedzieć lepiej, czy niewskazane byłoby wykreślić w tych dwóch przypadkach zredukowanej funkcji  $\Delta(T)/\Delta(0)$  od  $T/T_C$ ?

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

*Przyjęto 21.12.2021*

2. Jakie były założone relacje dyspersji dla elektronów i kształt funkcji sprzężenia elektron-fonon? To udokładnienie nie było jednak konieczne, skoro rozdział zawiera dwie publikacje z udziałem doktorantki.

W drugiej części rozdziału 2 doktorantka analizuje model wielopasmowy i stosuje go do układu  $\text{CaC}_6$ . Model ten wydaje się być rozszerzającym pierwotne podejście Carlandry i Mauriego (PRL 95 237002 (2005)). Nie bardzo tutaj rozumiem różnicę z tym oryginalnym podejściem z 2005 r., gdyż tamto zawierało także podejście wielopasmowe w ramach DFT, a używana tam formuła McMillana na temperaturę krytyczną prowadzi do podobnych wniosków co podejście Eliashberga. Proszę o porównanie tego podejścia z tym w rozprawie, a w szczególności o uwypuklenie różnic i ich porównanie z danymi eksperymentalnymi.

O ile wyniki uzyskane w rozdziale 2 można uznać za stanowiące test metody podejścia w rozprawie, to **rozdział 3** to pierwszy z dwóch rozdziałów będących zasadniczą częścią rozprawy. Dotyczy on analizy stanu nadprzewodzącego w układach bogatych w wodór przy wysokich ciśnieniach. Jest to tematyka bardzo aktualna i przełomowa, pomimo poważnych wątpliwości czy opublikowane wyniki dotyczące występowania tego stanu w układach CSH w temperaturze przypokojowej ( $-17^\circ\text{C}$ ). Zespół Pana Prof. Radosława Szczeniaka, promotora tej rozprawy, ma wieloletnie doświadczenie w tej tematyce (patrz np. rozprawy A. Durajskiego oraz M. Jarosika). O ile wcześniejsze prace zespołu dotyczyły związków z wapniem i lantanem niniejsza rozprawa koncentruje się na wodorach toru oraz ponownie lantanu. Na początku tego rozdziału autorka rozprawy zajmuje się wyznaczeniem stabilnych termodynamicznie struktur  $\text{ThH}_x$  korzystając z pakietu kodów obliczeniowych USPEX + QUANTUM ESPRESSO. Ciekawe jest to, że w związkach  $\text{Th}_x\text{H}_y$  częstości fononów, pochodzących głównie od drgań Th, są dobrze odseparowane energetycznie od układu wodoru; wynika to z dużej różnicy mas tych atomów.

Z przeprowadzonej analizy stanów elektronowych wynika, że np. dla  $\text{ThH}_{10}$  poziomy Fermiego przecinają dość proste pasma typu elektronowego (3,

w punktach  $\Gamma$  i L) oraz pasma dziurowe (4, w punktach X oraz  $\Gamma$ ). Rodzi się zatem proste pytanie: czy nie dałoby się dobrze opisać nadprzewodnictwa w prostym modelu dwupasmowym elektronowo-dziurowym z prostymi relacjami dyspersji kwadratową i liniową, scentrowanymi w punkcie  $\Gamma$ ? Pytam o to, ponieważ w nadprzewodnictwie odgrywają rolę elektrony w pobliżu energii Fermiego ( $T_C \lesssim 20$  meV), a największy wkład w gęstości stanów dają te gałęzie wokół punktu  $\Gamma$ . Czy tak jest? Oczywiście autorka nie wyszczególnia wkładów do całkowitej gęstości stanów pochodzących od poszczególnych pasm, ale uproszczenie modelu do dwupasmowego z prostymi relacjami dyspersji i odpowiednią parametryzacją tych pasm ( $m^*, \epsilon_0$ ) może pozwoliłoby na lepsze spojrzenie analityczne dotyczące tych wyników. Czy to możliwe? Te uwagi rodzą się także z tego powodu, że na końcu autorka i tak dobiera w sposób dość dowolny wartości  $\mu^*$ , żeby otrzymać poprawną wartość temperatury krytycznej. W jakim stopniu wyniki są określone przez  $\mu^*$ ? Jaką wartość tej temperatury otrzymaliby się z formuły BCS? Czy ta ostatnia była wyznaczona dla porównania? Oczywiście, to ostatnie pytanie nie dotyczy układów z wysokim  $T_C$ , tj. ThH<sub>7</sub> oraz ThH<sub>10</sub>. W końcu, Th nominalnie nie zawiera elektronów 5f i w związku z tym metoda obliczeń DFT wydaje się być realistyczna.

**Uwagi techniczne:** rozumiem, że ostatnia kolumna w tabeli 3.2 to dane eksperymentalne (odpowiednia wielkość jest niezdefiniowana w tekście). Także, podane wielkości w tabeli 3.3 nie są zdefiniowane, np. wielkość  $\Delta F$  jest energią swobodną, czy jest to entalpia, jak powinno być dla układów pod ciśnieniem? W końcu, skok ciepła właściwego w punkcie  $T_C$  wydaje mi się niefizycznie duży; dlaczego nie przedstawiono go w jednostkach bezwymiarowych, jak to jest w zwyczaju, żeby na przykład zobaczyć, jak duże jest odstępstwo od teorii BCS? Zauważyłem także brak jednostek na osiach rzędnych na rys. 3.11 oraz 3.12.

**Druga część rozdziału 3** (sekcja 3.2) dotyczy analizy związków La<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, czyli intensywnie badanych układów z temperaturą krytyczną przekraczającą barierę 200 K, a więc większą niż te, które obserwuje się nadprzewodzących miedziach. Tutaj autorka w jakimś stopniu postępuje metodologicznie za pracami H. Liu et al., (PNAS **114**, 6992 (2017)) oraz F. Peng et al., (PRL **119**, 107001 (2017)).

Z niezrozumiałych dla mnie powodów jest stosunkowo mało odniesień do wcześniejszych prac zespołu rodzimego w zasadniczych miejscach dyskusji rozprawy. Nie będę nas nie będą nas szanowali, jeśli się sami nie będziemy wzajemnie szanowali. Rozumiem, że nie jest to celowe.

Wracając do meritum rozprawy, rozdział 3.2 zawiera oryginalne wyniki dotyczące stabilności struktury krystalicznej pod ciśnieniem, nieco inne od tych otrzymanych w cytowanej pracy H. Liu et al. Dlaczego tak jest, skoro wygląda na to, że metodologia obu prac jest podobna? Bardzo interesujące natomiast są wyniki zaprezentowane na rys. 3.16 podsumowujące wyniki dla termodynamicznego pola krytycznego. Oprócz tego, pozostała część tego rozdziału zawiera bardzo solidną analizę własności strukturalnych  $\text{LaH}_{10}$  oraz  $\text{LaH}_{16}$ .

W ostatnim rozdziale merytorycznym (4) autorka zajęła się wpływem oddziaływania spin-orbita dla sieci (nie na sieci!) kwadratowej i trójkątnej na własności nadprzewodzące. Taki wybór sieci był podyktowany możliwością opisu związków  $\text{MgB}_2$  oraz  $\text{LiC}_6$ . Rozumiem, że **rozdział 4** zawiera drugą, niezależną część wyników doktorantki. W pierwszej części tego rozdziału autorka zajęła się relacją dyspersji oraz elektronowej stałej sprzężenia elektron-sieć poprzez wyznaczenie funkcji spektralnej  $\alpha^2F(\omega)$ . Wyniki otrzymane są przy założeniu standardowego sprzężenia elektron-fonon, uzupełnionego przez antysymetryczne sprzężenie typu Rashby. Należy zaznaczyć, że formalizm Eliashberga jest otrzymany w części analizy tego przypadku jako wynik analityczny (por. tabela 4.1).

W drugiej części tego rozdziału przeprowadzona jest analiza pełnego równania Eliashberga dla skończonej szerokości pasma i z uwzględnieniem w sposób samouzgodniony potencjału chemicznego dla zadanej liczby cząstek w układzie. W analizie rozwiązań brakuje mi dyskusji wpływu sprzężenia spin-orbita na fakt mieszania się stanów spinowych. W efekcie, powinno to prowadzić do, być może małego, ale niezerowego wkładu amplitudy parowania trypletowego do parowania singlowego. Czy tak jest w rzeczywistości? W ostatnim podrozdziale 4.5 autorka formułuje ogólny formalizm równań Eliashberga w tym przy-

padku przechodząc do formalizmu czterowymiarowego jako uogólnienia sformułowania Nambu-Bogoliubova. Ze względu na możliwość domieszki parowania trypletowego być może trzeba nawet przejść do formalizmu  $8 \times 8$ , ale należałoby to zbadać. Piszący te słowa sformułował (patrz PRB **63** 104513 (2001)) 4-wymiarowy formalizm Nambu parowania trypletowego, stąd byłoby może ciekawym połączyć te dwa formalizmy. Na samym końcu wyszczególnione są poszczególne elementy macierzowe sprzężenia elektron-sieć, a właściwie zależność pomiędzy różnymi jego elementami. Wyniki te są interesujące, ale wymagają dopracowania numerycznego oraz dyskusji od strony fizycznej. Z pewnością jest to dobry punkt do startu na przyszłość.

Podsumowując, niniejsza rozprawa zawiera wyniki oryginalne, które mogą być podstawą do nadania stopnia naukowego doktora nauk fizycznych. W szczególności przedyskutowano teoretycznie własności strukturalne i elektronowe nadprzewodników niekonwencjonalnych, a otrzymane wyniki zastosowano do związków  $\text{CaC}_6$  oraz  $\text{ThH}_x \text{LaH}_x$ . Po drugie, sformułowano teorię nadprzewodnictwa w ujęciu Eliashberga z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita w przypadku dwuwymiarowym dla sieci kwadratowej i trójkątnej. Obliczono konkretne wielkości termodynamiczne w funkcji ciśnienia i temperatury, a analiza szczegółowa jest w miarę kompletna w przypadku bez pola magnetycznego. Dodatkowo, uwzględniono wielopasmową strukturę tych materiałów.

Niniejsza rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Wrony spełnia wymogi formalne i merytoryczne zawarte w odpowiedniej ustawie o stopniach i tytule naukowym. W związku z tym stawiam wniosek o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej do dalszych etapów procedury, włącznie z nadaniem Pani mgr inż. Annie Wronie stopnia naukowego doktora nauk fizycznych.



Józef Spątek

Profesor zwyczajny nauk fizycznych

