

Kraków, 03.11.2011 r.

Prof. dr hab. Stanisław Kaprzyk  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Mirosława Werwińskiego pt.  
"Obliczenia z pierwszych zasad własności elektronowych i  
magnetycznych wybranych związków międzymetalicznych  
zawierających cer, samar i uran"

Praca doktorska mgr inż. Mirosława Werwińskiego składa się z 8 rozdziałów i bibliografii liczącej 202 pozycje. Ma charakter teoretyczny, ale jest też mocno powiązana z wynikami doświadczalnymi. Wiele publikacji autor ma wspólnie wydanych ze znakomitymi fizykami ze znanych ośrodków naukowych. Uwzględnienie w obliczeniach aspektów relatywistycznych, które wymagają rozwiązywania równania Diraca z pełnym potencjałem, jest bardzo ambitnym zadaniem, w sposób znaczący podnoszący wartość rozprawy doktorskiej.

W pierwszym rozdziale pracy autor przekonywująco uzasadnia, że warto było podjąć ten temat, jakim jest badanie własności fizycznych wybranych związków f-elektronowych, z grupy lantanowców i aktynowców. W związkach tych obserwuje się niezwykle bogactwo zjawisk, takich jak: mieszana walencyjność, efekty ciężko-fermionowe, efekt Kondo, czy też współistnienie magnetyzmu i nadprzewodnictwa. Na wartość pracy mgr inż. M. Werwińskiego niewątpliwie ma też wpływ to, że wykonując obliczenia obraca się pośród układów będących przedmiotem zainteresowania wiodących grup badawczych takich jak grupa prof. Kaczorowskiego, czy też grupa prof. Ślebarskiego. Odkryto w tej klasie związków wiele nowych własności fizycznych, rodzących pilną potrzebę wytłumaczenia mechanizmów fizycznych, leżących u podstaw takiego zachowania, niedostępnych w popularnych obliczeniach nierelatywistycznych. Szczególnie dotyczy to rodziny związków UTAs<sub>2</sub>, w których jednoznaczna interpretacja wyników doświadczalnych napotkała na szereg trudności.

Rozdział drugi i trzeci pracy autor poświęca wprowadzeniu w tematykę rozprawy, oraz metodologii obliczeń, które oparte są o teorię DFT i mają w zamiarze autora być wolne od swobodnych parametrów dobieranych czasami dość arbitralnie, nadając obliczeniom charakter *ab initio*. Same obliczenia autor pracy wykonał korzystając z kodów komputerowych Wien2k, oraz kodu FPLO, autorstwa dobrze znanych grup badawczych w świecie. O ile kod komputerowy Wien2k wymaga specjalnych modułów, by uwzględnić dostatecznie dokładnie oddziaływanie spin-orbita i inne

efekty relatywistyczne, o tyle kod FPLO jest relatywistycznie spójnym, rozwiązującym równanie Diraca. Szkoda, że tę kwestię odwołującą się do pełnego równania Diraca autor pominął milczeniem, a bez której rozdział trzeci jest dość typowym streszczeniem metodologii stosowanej w obliczeniach nierelatywistycznych od szeregu lat.

Rozdział czwarty autor rozprawy poświęca rodzinie związków  $UTAs_2$ , gdzie w miejsce T występuje Cu, Co, Ni, lub Pd. W związkach tych, ze względu na silnie skorelowany charakter elektronów w powłokach 5f(U) i powłokach 3d(T), uzyskanie wiarygodnych wyników wymaga od obliczeń uwzględnienia oddziaływań kulombowskich, oraz wymiany, wychodzących znacznie poza zakres stosowalności tylko teorii DFT w jej jednocząstkowym wydaniu. Aby uzyskać prawidłowy opis struktury magnetycznej, autor wykonał szereg obliczeń dla różnych wyborów nierównoważnych położeń atomów, dobierając odpowiednie superkomórki. Z porównania energii całkowitych otrzymanych z obliczeń samozgodnych dla różnych konfiguracji magnetycznych, autor wnioskował o zgodności wyników teoretycznych z eksperymentalnymi. Ten sposób postępowania niewątpliwie wpisuje się w scenariusz *ab initio*. Wśród porównywanych wielkości, kluczową rolę odgrywa tutaj moment magnetyczny atomów, a szczególnie moment na atomach U.

Rozdział czwarty to najobszerniejsza część rozprawy. Zamieszcza w niej autor, na niemalże stu stronach, historyczną wiedzę na temat badanych związków, wyniki doświadczalne dotyczące struktury krystalicznej i magnetycznej; główne źródła tych danych to prace Kaczorowskiego, Ślebarskiego i współpracowników. W pierwszej części rozdziału czwartego autor prezentuje szczegółowo wyniki obliczeń dla związku  $UCuAs_2$ . Obliczenia zostały wykonane kodem Wien2k, z potencjałem efektywnym w przybliżeniu PBE, a także PBE+U i PBE+OP. Znamionym dla tych związków jest duży moment orbitalny, kompensujący przeciwnie skierowany moment spinowy. Temu atrakcyjnemu faktowi autor jednakże nie poświęca specjalnej uwagi, czego można by oczekiwać po tym, że oddziaływanie spin-orbita odgrywać musi tutaj kluczową rolę. Mimo tej uwagi o krytycznym zabarwieniu, oceniam ten rozdział rozprawy bardzo wysoko. Wyniki obliczeń struktury elektronowej dla tego związku są w zestawieniu z wcześniejszymi publikacjami dużo pełniejsze, bo pozbawione wielu przybliżeń wymuszonych w przeszłości możliwościami technicznymi, a dotyczącymi kształtu potencjału i ograniczeń samej metody LMTO. Uzyskana dobra zgodność momentów magnetycznych na uranie z wartościami doświadczalnymi, przy odpowiednio dobranych poprawkach na wielocząstkowe oddziaływania kulombowskie i wymiany, uważam za wynik wartościowy, ustanawiający pewien standard przy konstruowaniu potencjału efektywnego, adekwatnie opisującego złożone zachowanie się

elektronów w tej klasie związków. Można mieć w tym miejscu pewne zastrzeżenia, co do określania dalej tej metodologii, jako *ab initio*. Tym niemniej, wobec faktu, że posługując się tak uwiarygodnionym potencjałem autor uzyskał szczegółowy przebieg pasm energetycznych, widma gęstości stanów, ukształtowanie płatów powierzchni Fermiego oraz przestrzenne rozkłady gęstości ładunku i spinowych, znaczenie tych wyników ma ze wszech miar znaczenie fundamentalne i charakter jak najbardziej bliski badaniom z pierwszych zasad. Z tych wyników można jednoznacznie wyciągać wnioski o stopniu hybrydyzacji wiązań, a także o elektronowych własnościach transportowych i optycznych. Podobne obliczenia jak dla  $\text{UCuAs}_2$  autor wykonał także dla  $\text{UCoAs}_2$ . Dodatkowo obliczenia autor wykonał także kodem FPLO dla antyrównoległej konfiguracji początkowej, poświęcając specjalną uwagę wartościom momentu magnetycznego na kobalcie. Takie zestawienie wyników jak na rys.4.41, gdzie widzimy wykresy gęstości stanów uzyskane dwiema różnymi drogami, jedną metodą PBE+OP+is (Wien2k) a drugą metodą PW92+OP (FPLO), są bardzo cenne, bo pozwalają na szybkie rozeznanie, co do dokładności uzyskanych wyników i jakości użytych kodów obliczeniowych.

Rozdział piąty poświęcony został układowi  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$ . Obliczenia wykonane zostały kodami Wien2k, FPLO i LmtART. Z tych obliczeń wynika dość dobra zgodność ze zmierzonymi widmami XPS, także dość dobra zgodność obliczonych momentów magnetycznych z momentami doświadczalnymi. Tę zgodność osiągnięto ustalając odpowiednio w potencjałach LDSA/GGA wielkości całek kulombowskich i wymiennych, oraz dobierając odpowiednią poprawkę na polaryzację orbitalną OP. Wyniki dla momentów spinowych i orbitalnych uzyskane różnymi metodami przy zastosowaniu różnych przybliżeń, przedstawione na rys.5.4, z zaznaczonymi wartościami eksperymentalnymi, dają rozeznanie, w jaki sposób konstruować najlepszy potencjał efektywny dla tej klasy związków. Jest to ważny wynik, pozwala on bowiem na krytyczną ocenę i ukierunkowanie badań teoretycznych we właściwym kierunku.

W kolejnych rozdziałach pracy, autor prezentuje wyniki obliczeń dla układów  $\text{CeRhSi}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}_5$  i  $\text{CeRh}_3\text{Si}_2$ . W tych związkach obok zachowania ciężko-fermionowego, obserwuje się nadprzewodnictwo, które pojawia się przy zwiększonych ciśnieniach, konkurując z porządkiem magnetycznym. Spośród bogactwa wyników w tym rozdziale zasługujących na wyróżnienie, są widma XPS przedstawione na rys 6.14, na których porównano widma zmierzone, z widmami obliczonymi, a w których to obliczeniach potencjał efektywny był modelowany w postaci  $\text{WC}+\text{U}$ . W podsumowaniu tego rozdziału, niestety nie doszukałem się odpowiedzi na pytanie, które się nasuwa się natychmiast przy takiej

okazji; a mianowicie, co stoi za tym, że potencjał WC+U jest tutaj lepszy od potencjału PBE+OP. Obserwowane kompensowanie się orbitalnego momentu magnetycznego i spinowego na atomach Ce, oraz znaczący wpływ na ten fakt oddziaływania spin-orbita w obecności silnych efektów skorelowanych, są bardzo atrakcyjnym aspektem w badaniach prezentowanych w tym rozdziale, zasługującym na wyróżnienie. Podobne obliczenia autor rozprawy wykonał także dla związku  $\text{Ce}_2\text{PdIn}_8$ . Ustalił najlepszy potencjał efektywny, który daje najlepszą zgodność widm XPS, oraz odtwarza niemagnetyczny stan podstawowy. Ostatni rozdział pracy autor poświęcił wynikom obliczeń dla układu  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ . Znajdziemy tutaj wartości momentów magnetycznych (rys.8.2), także na poszczególnych atomach z informacją jak bardzo są one czułe na różne wartości całek J i U, niezbędnych do uzyskania zgodności z doświadczalnymi wynikami, nieosiągalnej w ramach tylko „czystej” teorii DFT. W podsumowaniu tego rozdziału, autor powinien był odnieść się bardziej krytycznie do tych obliczeń i ustosunkować do tego, w jakim stopniu przybliżenie DMFT+U, a w jakim modelowanie za pomocą superkomórki rzeczywistej struktury i inne czynniki natury geometrycznej miały wpływ na ostateczne wyniki uzyskiwane w procedurze samozgodnej.

Pod względem redakcyjnym, jak na tak obszerną pracę, z tak dużą ilością wyników własnych i zaczerpniętych z literatury, jest zredagowana solidnie i stosunkowo łatwa do czytania, bo napisana z konsekwentnym zachowaniem porządku w każdym z rozdziałów. Ułatwia to znakomicie śledzenie toku rozumowania autora i ocenę wartości formułowanych wniosków końcowych. Mogą razić w kilku miejscach używane przez autora zwroty językowe i niefortunne sformułowania takie jak np.: „największa zgodność z doświadczalnymi momentami ..” (str.92), czy inny „... z pełną relatywistką” (str.140). Również przy prezentacji graficznej pasm energetycznych elektronów, wyeksponowanie kilku tylko pasm w pobliżu poziomu Fermiego byłoby niezwykle cenne. Rozumiem intencję autora, które skłoniły go do prezentacji pasm, jak to ma miejsce na rys.8.8, ale z tego gąszczu krzywych trudno sobie wyobrazić, jak autor wyłuskał dane niezbędne do konstrukcji płatów powierzchni Fermiego widocznych na rys.8.7.

W zakończeniu recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że mgr inż. Mirosław Werwiński wykazał się dobrą znajomością tematyki dotyczącej elektronowej struktury elektronowej materiałów wymienionych w tytule, w których obecność ciężkich pierwiastków sprawia, że na ich własności mają istotny wpływ efekty relatywistyczne. Opanował także posługiwanie się odpowiednimi metodami obliczeniowymi, bez których to umiejętności uzyskanie wiarygodnych wyników, nawet przy wykorzystaniu dobrze znanych kodów komputerowych jest niemożliwe.

Z rozprawy doktorskiej przebija też wyraziście dobrze wykształcona intuicja fizyczna autora, tak niezwykle cenna w pracy badawczej na styku teorii z doświadczeniem. Dlatego wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Mirosława Werwińskiego do publicznej obrony doktorskiej i o dalsze postępowanie zgodne z wymogami formalnymi.

*S. Kaprzyk*

Prof. dr hab. Stanisław Kaprzyk