

Poznań, 2 października 2011

dr hab. Tomasz Kostyrko
Wydział Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
ul. Umultowska 85
61-614 Poznań

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Mirosława Werwińskiego
zatytułowanej:

Obliczenia z pierwszych zasad własności elektronowych i magnetycznych wybranych związków międzymetalicznych zawierających cer, samar i uran.

Praca doktorska mgr inż. Mirosława Werwińskiego dotyczy struktury elektronowej i magnetycznej szeregu trójskładnikowych związków międzymetalicznych zawierających uran, cer i samar, a więc atomy wprowadzające do układu niezapełnione powłoki f -elektronowe. Skład wszystkich badanych w pracy substancji można zapisać w uproszczeniu (pomijając proporcje ilościowe pierwiastków składowych) za pomocą wzoru: F-T-X, gdzie: F- atom f -elektronowy (U, Ce, Sm), T- metal przejściowy (Cu, Co, Ni, Pd, Rh), X- atom pierwiastka p -elektronowego (As, Si, In, B). Wybór poszczególnych związków stanowiących przedmiot analizy w rozprawie uzasadnia Autor głównie niedostatkiem teoretycznych lub eksperymentalnych danych na ich temat, lub też ich niejednoznacznością.

Fizyka układów f -elektronowych jest bogata w zjawiska kooperatywne (magnetyzm, nadprzewodnictwo, efekt Kondo) i jednocześnie bardzo trudna, ze względu na znaczną rolę jaką pełnią w tych układach korelacje elektronowe. Dopiero dość niedawno powstały wiarygodne metody obliczeniowe pozwalające w sposób ilościowy "z pierwszych zasad" (*ab initio*) badać ich strukturę elektronową i uporządkowania magnetyczne. Ich istota polega na uzupełnieniu podstawowego narzędzia analizy struktury elektronowej, jakimi są lokalne przybliżenia teorii funkcjonału gęstości (DFT), czyli LDA oraz GGA o poprawki uwzględniające kulombowskie korelacje między elektronami na tym samym atomie. Metody te znane są powszechnie pod skrótowymi określeniami LDA+U, GGA+U, czy (prawdopodobnie nieco mniej) pod hasłem poprawek polaryzacyjnych do odpowiednich lokalnych przybliżeń DFT: GGA+OP. Ponadto, do analizy układów f -elektronowych konieczne jest uwzględnienie efektów relatywistycznych. Takie właśnie metody badawcze stosuje kandydat w swojej rozprawie doktorskiej i ten wybór uważam za dobrze uzasadniony.

Praca składa się z trzech części. Pierwsza z nich to przedstawienie celów postawionych w rozprawie i zwięźle wprowadzenie do metod w niej używanych, druga stanowi zasadniczą część rozprawy i podzielona jest na rozdziały odpowiadające poszczególnym badany związkom, ostatnia część zawiera podsumowanie i wnioski. Praca zredagowana jest starannie, choć zawiera pewną (raczej niewielką, biorąc pod uwagę rozmiary rozprawy) ilość błędów językowych i omyłek. Listę ważniejszych zauważonych przeze mnie usterek załączam jako dodatek do tej recenzji, gdyż może ona być przydatna dla Autora w tworzeniu przyszłych tekstów lub dla sporządzenia erraty rozprawy.

Schemat głównej części rozprawy jest wyraźny i logiczny. Autor zaczyna od układów o najmniej złożonej budowie krystalicznej i małej ilości atomów w komórce elementarnej, jak kryształy UTAs₂ (gdzie T= Cu, Co, Ni, Pd), analizując kolejno substancje coraz

bardziej złożone i kończąc na związku $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. Pozwala to czytelnikowi na wczesne i dość szczegółowe zorientowanie się w stosowanym w pracy warsztacie obliczeniowym, bez obciążeń spowodowanych komplikacją struktury rozpatrywanych kryształów. W większości przypadków do obliczeń Autor używa kilku podejść: standardowego przybliżenia lokalnego, następnie GGA+U oraz GGA+OP. Obliczenia wykonywane są przy pomocy komercyjnych pakietów Wien lub FPLO. Zestawiając otrzymane wyniki Autor koncentruje się na wartości momentu magnetycznego. Porównując obliczone wartości z wartościami uzyskanymi z doświadczenia (lub z oszacowań dokonanych na bazie doświadczeń w pokrewnych układach) Autor ocenia wiarygodność stosowanych metod. [Zaznaczyć wypada, że metoda GGA+U nie jest ściśle rzecz biorąc metodą *ab initio*, gdyż wartości U, a także całki wymiany J, musi określić jej użytkownik. Wymaga to powtarzania obliczeń dla szeregu parametrów w celu optymalnego doboru U, J przez porównanie wyników z doświadczeniem.] Na koniec dyskutowane są (obliczone - w przypadku metody GGA+U - przy użyciu parametrów zoptymalizowanych ze względu na wartość momentu magnetycznego) charakterystyki struktury elektronowej: gęstości stanów całkowite i rozdzielone na atomy, spiny oraz orbitale, mapy gęstości ładunkowych i spinowych, wreszcie krzywe dyspersji widma elektronowego a w kilku przypadkach symulowane wyniki spektroskopii fotoemisyjnej. We wszystkich przypadkach podane są obliczone (z wartości całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego) wartości liniowego współczynnika temperaturowej zależności pojemności cieplnej i tam gdzie to możliwe konfrontowane z wartościami z doświadczenia. Na uwagę zasługuje także wyznaczenie kształtów powierzchni Fermiego dla wszystkich badanych układów, co może być pomocne n.p. dla interpretacji rezonansu dHvA w badanych układach. Ponadto w układach magnetycznych oszacowane zostały energie wymiany na podstawie porównania rozwiązania ferro- i antyferromagnetycznego.

Jak widać z powyższego podsumowania, praca zawiera znaczną liczbę danych numerycznych przedstawionych w wielu tabelach i wykresach. Dane te mogą być przydatne w przyszłych badaniach doświadczalnych nie zbadanych dotąd substancji, lub jako punkt odniesienia dla przyszłych analiz obliczeniowych wykonanych innymi metodami. Trzeba podkreślić, że w odniesieniu do części rozpatrywanych układów, wyniki uzyskane przez kandydata są pierwszymi ich analizami "z pierwszych zasad" jakie dotąd ukazały się w literaturze światowej.

W dalszym ciągu nie będę się szczegółowo odnosił do konkretnych rezultatów otrzymanych przez Autora dla poszczególnych analizowanych substancji, nie tylko ze względu na konieczność rozsądnego ograniczenia objętości recenzji, ale też dlatego, że trudno mi wyróżnić jakiś wynik jako nieoczekiwany czy zaskakujący. Na przykład, badając układy UTAs_2 , których analiza zawiera (po odliczeniu wprowadzenia i podsumowania) ponad połowę rozprawy, Autor stwierdza, że dla $\text{T}=\text{Cu}$ atom miedzi jest niemagnetyczny w tym ferromagnetycznym związku, co jest raczej oczekiwane ze względu na zamkniętą powłokę 3d Cu. Podobnie, dla $\text{T}=\text{Co}$, niemagnetyczność kobaltu (mimo jego otwartej powłoki 3d) wynika z położenia pomiędzy atomami U o przeciwnych spinach, gdyż UCoAs_2 jest antyferromagnetykiem. Magnetyczność Ni oraz Pd w odpowiednich związkach można łatwo zrozumieć w podobny sposób. Powyższych uwag nie należy traktować jako zarzutów wobec wartości rozprawy, gdyż jak wyżej ogólnie zaznaczyłem, wyznaczenie wartości liczbowych momentów magnetycznych atomów przejściowych, często nie danych jednoznacznie w eksperymencie, jest istotnym osiągnięciem Autora.

Praca nie stanowi osiągnięcia z punktu widzenia metodologii obliczeń *ab initio*, a

przede wszystkim potwierdza - zapewne w zgodzie z pierwotnym założeniem Autora - użyteczność poprawionych metod lokalnych DFT do opisu układów f -elektronowych. Tym niemniej otrzymane wyniki sugerują kilka ogólnych wniosków co do wiarygodności i użyteczności konkretnych podejść. W szczególności okazało się, że dla uzyskania zgodnej z eksperymentem wartości momentu magnetycznego bardzo istotne jest włączenie poprawki z całą wymiany. Wyniki wydają się potwierdzać przydatność metody z poprawkami na polaryzację orbitalną, której rezultaty były zwykle nie gorsze niż uzyskane w ramach przybliżenia lokalnego DFT z poprawką na oddziaływanie, a ich otrzymanie nie wymagało wychodzenia poza ramy teorii "z pierwszych zasad" - w sensie doboru optymalnych wartości U.J.

Choć moja ogólna ocena rozprawy jest pozytywna, muszę zwrócić uwagę na pewne jej aspekty, które oceniam krytycznie. Przede wszystkim razi mnie brak widocznej skłonności Autora do wyjścia w analizie własności fizycznych układów F-T-X poza zakres metod "z pierwszych zasad". Nie widzę w niej poważniejszych odniesień do osiągnięć podejścia modelowego ani prób zaproponowania opartego o wyniki zastosowania metod *ab initio* modelu teoretycznego, który można by dalej badać którąś z analitycznych metod wielociałowych. Nie mam też pewności, czy Autor pracując nad tematyką rozprawy uzyskał praktyczną znajomość podstaw metod wielu ciał, które uważam za nieodzowne dla pełnego zrozumienia fizyki układów f -elektronowych. Tę wątpliwość pogłębia bardzo skrótowe potraktowanie przez Autora problemu niezgodności wyznaczonego w jego obliczeniach współczynnika liniowości γ dla pojemności cieplnej, dla niemagnetycznych kryształów CeRhSi_2 oraz $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}_5$. Autor nie wyjaśnia, jakie właściwie korelacje są pominięte w jego obliczeniach (sprowadzając je do współczynnika λ , który nie jest w rozprawie objaśniony ani nie ma do niego odniesień literaturowych) i co powoduje, że wyznaczona przez niego gęstość stanów jest tak znacznie zaniżona, a ponadto dlaczego właściwie stosowane w pracy poprawianie lokalnych metod DFT w niektórych przypadkach pogarsza znacznie zgodność wartości obliczonej γ z eksperymentalną. Mam też wątpliwości co do sensu porównywania jego obliczeń DOS z współczynnikiem liniowości wyznaczonym doświadczalnie w niskich temperaturach. Przydałoby się więcej krytycyzmu wobec bezpośrednich rezultatów obliczeń *ab initio*, bo w opisanym kontekście mówienie o "bardzo dobrym" opisie własności układów f -elektronowych jest ignorowaniem ważnego problemu interpretacji tych wyników. Nie dowiadujemy się też, czy wyniki Autora mogą być pomocne dla wyjaśnienia zachowania podatności magnetycznej czy temperatury krytycznej znikania dalekiego porządku magnetycznego. Krótko mówiąc, teoria badanych układów traktowana jest w rozprawie moim zdaniem zbyt wąsko, wyłącznie przez pryzmat metod *ab initio*.

Inna moja obiekcja dotyczy nieco powierzchownej interpretacji niektórych otrzymanych w rozprawie wyników. Prezentując krzywe dyspersji energii elektronowych Autor wielokrotnie ogranicza się do stwierdzenia, że "krzywe te jednoznacznie odpowiadają opisanym powyżej gęstościom stanów oraz powierzchni Fermiego" (n.p. str. 56). Trudno to oczywiście zobaczyć gołym okiem, tym bardziej, że krzywe dyspersji wykreślone są tylko wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, a na DOS składa się cała strefa Brillouina. Poza tym, jeśli jakieś wyniki potwierdzają tylko poprzednie, to czy prezentacja ich w tak szerokim zakresie ma w ogóle sens? Podobny zarzut mam w odniesieniu do prezentowania cząstkowych DOS dla orbitali, dla których nie uwzględniono poprawek korelacyjnych: czytelnik nie jest w stanie zauważyć w wielu przypadkach na wykresach najmniejszych różnic między wynikami metody GGA, GGA+U, GGA+OP dla tych orbitali, więc czemu służyło

prezentowanie prawie identycznych krzywych? Jeśli jednak chodzi o krzywe dyspersji to uważam, że mając je do dyspozycji Autor mógł zrobić nieco więcej, niż ograniczyć się do powyżej cytowanego stwierdzenia.

Oczekiwałamby nieco więcej również po omówieniu samych krzywych DOS. W kilku przypadkach zestawiając te wyniki Autor zastanawia się, które wykresy otrzymane różnymi metodami są do siebie mniej lub bardziej "podobne", nie przedstawiając jednak żadnej ilościowej miary tego podobieństwa. W rezultacie jego ocena podobieństwa nosi element subiektywny. Nie mam katagorycznej recepty, jak to można by naprawić, a jedynie sugestię, że można było spróbować wyznaczyć kilka pierwszych momentów DOS dla obiektywnego porównania takiego podobieństwa.

Mam także pewne zastrzeżenia natury "technicznej", odnoszące się do sposobu stosowania metody obliczeniowej, ponieważ uważam je za mniej istotne wymienię je skrótowo:

- porównywanie wyników pakietów FPLO i Wien dla różnych modeli DFT (LDA vs. GGA): czemu Autor nie użył tego samego modelu dla obu pakietów?
- nie podano, według jakich kryteriów przyjmowano promienie sfer atomowych (Wien)
- nie wyjaśniono kryteriów pominięcia poprawek U dla metali przejściowych (nie dotyczy przypadku, gdzie ich uwzględnienie okazało się konieczne)

Wymienione wyżej mankamenty pracy nie unieważniają jednak wcześniej jej wymienionych zalet, które uważam za bardziej istotne dla całościowej jej oceny i oceny osiągnięć kandydata. Dla powyższego wniosku ma duże znaczenie fakt, że pan mgr inż. Werwiński jest współautorem dość znacznej, jak na kandydata na stopień naukowy doktora, liczby publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. Wśród nich należy zauważyć zwłaszcza prace w wysoko punktowanych przez Ministerstwo czasopismach: *Physical Review B*, *Journal of Physics: Condensed Matter* oraz *Journal of Alloys and Compounds*. Należy tu docenić rolę promotora kandydata, prof. Andrzeja Szajka, który bardzo wcześnie zaczął wykorzystywać swojego doktoranta do rozwiązywania konkretnych problemów badawczych, także we współpracy z eksperymentatorami.

Choć w spisie publikacji kandydata nie znalazłem pracy samodzielnej, w części publikacji, które ukazały się głównie w piśmie *Acta Physica Polonica*, kandydat jest pierwszym autorem. Sugeruje to, że w tych publikacjach odgrywał główną rolę w formułowaniu problemu badawczego, jego rozwiązywaniu i redakcji pracy, co ma podstawowe znaczenie w dalszym przebiegu jego kariery naukowej.

Podsumowując, chcę stwierdzić, że przedstawione przez Autora rozprawy rezultaty uważam za nowe oraz istotne dla fizyki układów f -elektronowych. Praca została napisana w sposób jasny i poprawny językowo, a mimo wymienionych powyżej jej niedostatków zasługuje na pozytywną ocenę. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Mirosława Werwińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Tomasz Kostyrko



Ważniejsze usterki zauważone w rozprawie

1. str.10: zdanie: "(...), który jako pierwszy zsyntetyzowany $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$." jest niegrammatyczne i niejasne.
2. str.25: "semiempirycznymi", powinno być: półempirycznymi.
3. str.26.27: "formuły interpolacyjne", "formuły półempiryczne", powinno być: wzory interpolacyjne, wzory półempiryczne.
4. str.29: w tabelicy 3.2 niepotrzebnie powtórzony wiersz 7.
5. str.31. (także: str.55.106): "quasidwuwymiarowe", powinno być: kwazidwuwymiarowe.
6. str.39: "semimetaliczne", powinno być: półmetaliczne.
7. str.40: "jest ewidencją zachowania typu Kondo", powinno być. n.p.: jest świadectwem/oznaką zachowania typu Kondo: "semimetal" - j.w.
8. str.116: "W pierwszej niezależne były wszystkie czterech atomy uranu", powinno być: cztery. N.b. omyłek tego rodzaju (niewłaściwie użyty przypadek) jest w pracy więcej, powyższa podaje jako przykład.
9. str.143: "trójskładnikowych związkach T_2Al_3 ", brakuje trzeciego składnika.
10. str.157: "płaszczyzna YZ jest odwrotna wobec osi x ", pojęcie odwrotności płaszczyzny jest niejasne.
11. str.183 (podobnie: str.185): "pozostawał paramagnetyczny w dół do temperatury 0.35 K", powinno być. n.p.: pozostawał paramagnetyczny powyżej temperatury 0.35 K.
12. str.184: "Parametr U dodawanego do orbitali $4f$ na cerze.", powinno być: dodawano.
13. str.189: "olbrzymie podobieństwo", przesada stylistyczna.