

Recenzja

rozprawy doktorskiej magister Doroty Grzybowskiej zatytułowanej:
„*Nadprzewodnictwo w układach ze złamaną symetrią inwersji*”.

Rozprawa doktorska przygotowana została w Katedrze Technologii Kwantowych Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem

dr. hab. inż. Grzegorza Harania. Przewód doktorski prowadzony jest na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej.

Recenzowana praca obejmuje 147 stron maszynopisu, zawiera spis 100 publikacji. Składa się ze streszczenia pracy, sześciu rozdziałów, zakończenia (również w formie rozdziału) i dwóch dodatków A i B. Na stronie 141 zamieszczone są informacje odnoszące się do sylwetki naukowej doktorantki.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w dwóch artykułach z listy A:

1. D. Grzybowska, G. Harań,
Superconducting instability temperature of a non-centrosymmetric system, Acta Physica Polonica A **130**, 604 (2016).

2. D. Grzybowska, G. Harań,
Superconducting instability of a non-centrosymmetric system, European Physical Journal B **90**, 47 (2017) .

Dorobek doktorantki obejmują również publikacje wyszczególnione poniżej:

1. D. Rudzińska (obecnie Grzybowska), P. Pisarski, G. Harań,
S-wave order parameter in the presence of a momentum-dependent impurity scattering potential, Acta Physica Polonica A **114**, 149 (2008).

2. D. Rudzińska,
Superconducting state in a presence of a momentum dependent impurity scattering potential, AIP Conference Proceedings **1297**, 428 (2010).

Dodatkowo Pani magister Grzybowska uczestniczyła w kilku konferencjach, seminariach i szkołach naukowych. Na trzech z nich prezentowała uzyskane przez siebie wyniki.

W ramach rozprawy doktorskiej Pani magister Dorota Grzybowska analizowała właściwości nadprzewodnictwa singletowego o symetrii parametru porządku (Δ) typu s oraz nadprzewodnictwa trypletowego o symetrii parametru porządku typu p w niecentrosymetrycznych układach fizycznych z antysymetrycznym sprzężeniem spin-orbita. Brane były pod uwagę wybrane wartości stałej sprzężenia spin-orbita (η), zeemanowskiego składnika pola magnetycznego (H), potencjałów parujących V_s i V_t , temperatury oraz średniej liczby cząstek przypadającej na węzeł (n).

Rozdział pierwszy wprowadza czytelnika w zagadnienia analizowane w pracy doktorskiej. Został podzielony na siedem podrozdziałów dotyczących takich kwestii jak: motywacja i sformułowanie zagadnienia, klasyfikacja par Coopera, omówienie kluczowych symetrii hamiltonianu, wyjaśnienie pochodzenia sprzężenia spin-orbita, omówienie hamiltonianu pasmowego uzupełnionego członem Zeemana oraz członem odpowiedzialnym za parowanie. W końcowej części rozdziału doktorantka dużo uwagi poświęciła na prezentację podstawowych właściwości fazy nadprzewodzącej w układach niecentrosymetrycznych. W szczególności zwróciła uwagę na helikalną strukturę spinową na powierzchni Fermiego, zagadnienie mieszania stanów singletowych i trypletowych, parowanie wewnątrz i międzypasmowe oraz paramagnetyczne pole graniczne. Rozdział kończy uwagi, w ramach których autorka jasno sformułowała zagadnienia badawcze rozprawy.

Rozdział napisany jest w sposób przemyślany i przejrzysty. Pozwala czytelnikowi zorientować się w tematyce badawczej dysertacji. Szczególnie cenne jest dokładne omówienie sposobu diagonalizacji hamiltonianu pasmowego uzupełnionego oddziaływaniem spin-orbita typu Rashby. Na tej podstawie można się w jawny sposób przekonać o zniesieniu degeneracji spinowej i rozszczepieniu powierzchni Fermiego, przy czym, co ciekawe, różnica energii znosząca degenerację zależy silnie od wektora łamiącego symetrię inwersji. Biorąc pod uwagę zaprezentowaną przez doktorantkę analizę, w naturalny sposób przechodzi się do zapisu hamiltonianu z członem parującym przy pomocy operatorów kreacji i anihilacji elektronu w stanie helikalnym. Doktorantka pokazała, że efektywnie uzyskuje się hamiltonian dwupasmowy z członami oddziaływania wewnątrzpasowego i międzypasowego. Całość rozważań uzupełniona jest starannym omówieniem związku pomiędzy parowaniem singletowym i trypletowym oraz parowaniem wewnątrz i międzypasmowym.

Jestem zdania, że za mało miejsca Pani magister Dorota Grzybowska poświęciła na prezentację wyników zawartych w literaturze przedmiotu. W szczególności chodzi mi o staranne omówienie właściwości związków chemicznych, które przechodzą w stan nadprzewodzący w obecności sprzężenia spin-orbita. W całym rozdziale poświęcono tej kwestii zaledwie jedną stronę. Jakkolwiek podkreślić należy, że autorka pracy podała odnośniki do najbardziej istotnych prac naukowych. Pani magister Dorota Grzybowska powinna również, prowadząc ogólny przegląd układów nadprzewodzących, wspomnieć o najnowszych wynikach dotyczących wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w związkach wodorowanych znajdujących się pod wysokim ciśnieniem (np. H_3S , gdzie $T_c=203$ K).

W rozdziale znalazłem liczne niedociągnięcia językowe lub niezręczności związane ze składem tekstu, które jednak nie utrudniają zbytnio czytania pracy. Między innymi razi mnie często używane sformułowanie "siła sprzężenia spin-orbita" (np. str. 18). Lepiej napisać "wartość stałej sprzężenia spin-orbita". W tekście brakuje akapitów

przynajmniej na początku każdego podrozdziału, na str. 10 jest napisane "para tworzą" a powinno być "parę tworzą", na str. 14 brak odstępu pomiędzy nawiasem a wyrazem "spinowej", na str. 29 jest niepotrzebny odstęp pomiędzy wyrazem "nadprzewodzące" i kropką, po wzorze (1.17) brak jest przecinka (wymieniłem tylko niektóre niedociągnięcia, a jest ich znacznie więcej).

Mam również pytania zasadniczej natury do zagadnień zawartych w rozdziale pierwszym. Doktorantka na stronie 11 napisała, że konwencjonalnym nadprzewodnictwem (indukowanym przez oddziaływanie elektron-fonon) jest nadprzewodnictwo o symetrii typu s , a wszystkie inne typy symetrii reprezentują nadprzewodnictwo niekonwencjonalne (rozumiem, że nadprzewodniki o innej symetrii niż s). Moje pytanie brzmi, dlaczego tak jest i czy można ten fakt uzasadnić? Następne pytanie dotyczy problemu, czy można policzyć wartości potencjałów parujących w singletowym i trypletowym kanale parowania (V_s i V_t) dla konkretnych związków chemicznych? Jakie metody należałoby zastosować?

W rozdziale drugim Pani magister Dorota Grzybowska wyprowadziła równania Gorkowa dla normalnej i anomalnej termodynamicznej funkcji Greena. W szczególności skupia swoją uwagę na singletowym i trypletowym kanale parowania, przy czym wzięła dodatkowo pod uwagę przypadek niezerowego pola magnetycznego (stan singletowy). Rachunki prowadzone są bardzo przejrzysto, uzupełnione są starannym komentarzem, co świadczy o bardzo dobrym opanowaniu przez doktorantkę formalizmu termodynamicznych funkcji Greena i jej znacznej wiedzy matematycznej. W rozdziale znalazłem również bardzo ciekawą dyskusję struktury anomalnej funkcji Greena. W szczególności doktorantka wykazała, że anomalna funkcja Greena składa się z części singletowej oraz trypletowej przy założeniu tylko singletowego kanału parowania. Oznacza to, że część trypletowa funkcji Greena jest indukowana przez człony w hamiltonianie znoszące degenerację spinową (człon spin-orbita i zeemanowski). Dodatkowo amplituda trypletowa określona jest przez singletową wartość parametru porządku. Moim zdaniem jest to bardzo ciekawy wynik, gdyż może on oznaczać możliwość indukcji trypletowego stanu nadprzewodzącego przez klasyczne oddziaływanie elektron-fonon w obecności oddziaływania spin-orbita, co nie jest zagadnieniem trywialnym.

Mam jedno pytanie dotyczące rozdziału drugiego. Rachunki bazują na hamiltonianie średniopoloowym (wzór (2.1)). Czy zdaniem doktorantki można wyjść poza to przybliżenie i ewentualnie w jaki sposób? Jakie dodatkowe efekty można by było wtedy analizować?

W rozdziale trzecim doktorantka koncentruje swoją uwagę na wyznaczeniu elektronowej gęstości stanów (DOS) dla układu fizycznego modelowanego hamiltonianem pasmowym uzupełnionym oddziaływaniem spin-orbita. Autorka wzięła pod uwagę elektronową relację dyspersyjną dla sieci kwadratowej. Należy podkreślić, że przy współczesnym rozwoju technik komputerowych można by było ograniczyć rozważania analityczne tylko do wzoru (3.4), który definiuje elektronową gęstość stanów, a resztę wyników uzyskać numerycznie. Autorka pracy wybrała jednak drogę trudniejszą i bardziej ambitną. Prezentowana w rozprawie analiza problemu bazuje w dużej części na rezultatach analitycznych, które jest stosunkowo trudno uzyskać, ze względu na

występowanie bardzo skomplikowanych cętek. Osobiście popieram taki sposób postępowania, gdyż pozwala on czytelnikowi lepiej zrozumieć prezentowane rezultaty.

W rozdziale omówione zostały ogólne właściwości elektronowej gęstości stanów, symetrii rozpatrywanej funkcji oraz wpływ sprzężenia spin-orbita na wartości DOS. Najistotniejszy wynik, jaki uzyskano, związany jest z obniżeniem wartości funkcji elektronowej gęstości stanów w pobliżu powierzchni Fermiego w przypadku wzrostu stałej sprzężenia spin-orbita. Odnosząc się do klasycznego schematu teorii BCS, dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego, można oczekiwać znacznego obniżenia wartości temperatury krytycznej, przez co oddziaływanie spin-orbita należy utożsamić z procesem deparującym.

W tekście rozdziału zauważyłem kilka niedociągnięć. Temat podrozdziału 3.3 kończy się kropką (podobnie jest dla podrozdziału 3.4), rysunki są czarno-białe – nie rozumiem, dlaczego autorka pracy nie korzysta z kolorów, które by bardzo uatrakcyjniły wygląd pracy (np. rysunek 3.9), dodatkowo wartości na rysunkach są zapisywane z kropką a nie z przecinkiem (podobnie jest w tekście). Razi mnie również brak jednostek na rysunkach, choć są one obecne w opisach pod rysunkami.

Mam pytanie merytoryczne. Na stronie 56 doktorantka napisała, że wartość elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego jest nieskończona ze względu na osobliwość van Hove'a ($\eta=0$). Moje pytanie brzmi, nieskończona czy nieokreślona?

Rozdział czwarty stanowi jedną z centralnych części pracy doktorskiej. Opisano w nim termodynamikę niecentrosymetrycznego nadprzewodnika singletowego o parametrze typu s w zerowym polu magnetycznym. Należy podkreślić, że uporządkowanie singletowe związane jest wyłącznie z parowaniem wewnątrzpasowym. W pierwszym kroku autorka wyprowadziła samouzgodnione równanie na parametr porządku, które zgodnie z oczekiwaniem ma formę podobną do równania teorii BCS. Równanie na parametr porządku zostało uzupełnione równaniem, przy pomocy którego można obliczyć wartość potencjału chemicznego dla zadanego wypełnienia. Dodatkowo podejście analityczne wykorzystano do wyprowadzenia wzoru na temperaturę krytyczną, który przypomina wzór teorii BCS. Autorka rozprawy zwróciła uwagę, że formułę na T_c można z powodzeniem stosować jedynie w przypadku małych wartości potencjału parującego przy parowaniu zachodzącym w pobliżu powierzchni Fermiego. Przeprowadzone przez doktorantkę obliczenia numeryczne pozwoliły wyznaczyć wpływ sprzężenia spin-orbita na temperaturową zależność parametru porządku oraz temperaturę krytyczną przy wybranych wartościach n . Generalnie Pani magister Dorota Grzybowska udowodniła, że silne sprzężenie spin-orbita obniża wartości parametru porządku i temperatury krytycznej ze względu na obniżenie wartości funkcji elektronowej gęstości stanów. Jakkolwiek możliwy jest wzrost Δ i T_c w pewnych przedziałach wartości parametrów η oraz n spowodowany specyficzną strukturą elektronowej gęstości stanów. W szczególności istotne znaczenie mają osobliwości van Hove'a indukowane przez sprzężenie spin-orbita. Doktorantka pokazała, że efekt względnego wzrostu wartości T_c jest szczególnie silny dla słabego parowania a bezwzględnego wzrostu wartości T_c dla średnich oddziaływań.

Rozdział napisany jest w przemyślany sposób i czytelnie. Autorka prezentuje i omawia kluczowe zagadnienia niecentrosymetrycznego singletowego stanu nadprzewodzącego. Niemniej jednak mam kilka uwag krytycznych: brak użycia kolorów na rysunkach znacznie zamazuje czytelność prezentowanych wyników, o czym już

wspominałem. Lepiej by było również używać jednostek, opisując osie rysunków, ponadto liczby podawane są raz z kropką raz z przecinkiem (np. rysunek 4.4).

Mam pytania merytoryczne związane z wynikami prezentowanymi w ramach rozdziału. Pani magister rozróżnia dwa reżimy parowania, w ramach których prowadzi obliczenia (słabe sprzężenie $V_0/t < 1$ oraz pośrednie sprzężenie $1 < V_0/t < 4$). O ile analiza wykonana w granicy słabego sprzężenia nie budzi żadnych zastrzeżeń, to stosowanie równań średniopolowych w reżimie pośredniego sprzężenia jest nieuzasadnione. W związku z powyższym, czy autorka pracy umie uzasadnić to podejście lub przynajmniej wskazać, jakie efekty zostały pominięte (np. w odniesieniu do formalizmu równań Eliashberga)? Drugie pytanie. Na rysunku 4.9 Pani Dorota pokazała, że sprzężenie spin-orbita może spowodować studwudziestokrotny wzrost wartości temperatury krytycznej w stosunku do wartości T_{c0} . Rozumiem, że tak znaczny wzrost temperatury krytycznej wcale nie oznacza, że maksymalna wartość T_c jest wysoka, jeśli wyrazimy ją w Kelvinach?

W rozdziale piątym dysertacji autorka analizowała wpływ niecentrosymetrycznego sprzężenia spin-orbita na wartość temperatury krytycznej trypletowego stanu nadprzewodzącego ($H=0$). Punktem wyjścia było zlinearyzowane równanie na parametr porządku z separowalnym potencjałem parującym proporcjonalnym do parametru porządku. Tak jak to wykonano dla stanu singletowego, równanie na temperaturę krytyczną zostało uzupełnione równaniem na potencjał chemiczny. W rozdziale zwrócono uwagę, że potencjał parujący jest jawnie zależny od wektora falowego, przez co posługiwanie się klasyczną elektronową gęstością stanów przy badaniu właściwości fazy nadprzewodzącej jest mało przydatne. W związku z powyższym uogólniono funkcję elektronowej gęstości stanów, definiując splot lokalnej gęstości stanów z lokalną wartością potencjału parującego. Jak pokazano zrozumienie ewolucji splotu wywołanej oddziaływaniem spin-orbita bardzo ułatwia zrozumienie wpływu oddziaływania spin-orbita na właściwości trypletowego stanu nadprzewodzącego. Szczegółowe rachunki przeprowadzono dla uporządkowań trypletowych typu p . W szczególności wzięto pod uwagę stany trypletowe o symetrii tetragonalnej zdefiniowanej grupą punktową C_{4v} . W związku z powyższym nieprzywiedlne reprezentacje grupy C_{4v} określają możliwe stany nadprzewodzące, a odpowiadające im funkcje bazowe definiują wektorowe parametry porządku. Doktorantka uzyskała cztery parametry porządku typu A_1 , A_2 , B_1 oraz B_2 . Stan A_1 charakteryzuje się wyłącznie parowaniem międzypasmowym, stan A_2 to parowanie wyłącznie wewnątrzpasmowe, stany B_1 oraz B_2 związane są z parowaniem między i wewnątrzpasmowym. Przeprowadzona analiza numeryczna dla każdego z kanałów wykazała, że asymetryczne oddziaływanie spin-orbita przeważnie jest deparujące, przy czym zaobserwowano następujące rosnące uporządkowanie wartości temperatury krytycznej A_1 , B_2 , B_1 i A_2 . Oczywiście możliwy jest również wzrost T_c np. dla stanu A_2 dla wypełnień różnych od półpełnego lub wypełnienia półpełnego wywołany wzrostem wartości splotu. Co ciekawe zmiana temperatury krytycznej stanu A_2 może być zaniedbana, gdy wielkość oddziaływania spin-orbita jest ograniczona przez wartość zależną od wielkości potencjału parującego. Zwraca również uwagę duży wpływ wypełnienia pasma, amplitudy potencjału parującego oraz wartości stałej sprzężenia spin-orbita na udział parowania między i wewnątrzpasmowego w stanach B_1 oraz B_2 .

Rozdział napisany jest w sposób jasny i zrozumiały. Rzeczowo prezentuje skomplikowaną analizę właściwości trypletowego stanu nadprzewodzącego. Niemniej

jednak znalazłem kilka uchybień formalnych: na str. 80 napisano "Tabela 5.1", na str. 81 wspomniano o "sile oddziaływania", na str. 83 brak kropki w opisie rysunku 5.2, opis tabeli (5.1) jest skrajnie zwięzły, na str. 95 użyto słowa Figure oraz skrótu et al., rysunek 5.13 jest skopiowany z pracy 39 - można by go było dostosować do formatu innych rysunków w rozprawie i pozbyć się angielskiego opisu.

W stosunku do wyników zawartych w rozdziale mam następujące pytanie. Czy uogólnienie równania (5.1) na przypadek temperatur skończonych różnych od T_c jest trudne? Stanowi to istotne zagadnienie, gdyż można by wtedy badać w sposób pełny termodynamikę trypletowego stanu nadprzewodzącego (przynajmniej w zakresie przybliżenia średniego pola). Pytanie drugie. Dlaczego trypletowy potencjał parujący ma taką postać, jak przyjęto w pracy?

Rozdział szósty rozprawy doktorskiej jest bardzo interesujący gdyż, przedstawia wpływ prostopadłego pola magnetycznego na niecentrosymetryczny singletowy stan nadprzewodzący. Uzyskane równania na parametr porządku i potencjał chemiczny są skomplikowane i zostały uzupełnione wyrażeniem na różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym. Pani magister Dorota Grzybowska wykazała, że dla układu bez sprzężenia spin-orbita indukowane przez pole magnetyczne przejście nadprzewodnik - stan normalny w wyższych temperaturach jest ciągłe a w niższych nieciągłe. W przypadku nieciągłego przejścia fazowego uzyskana przez doktorantkę krzywa parametru porządku od temperatury pozwoliła dodatkowo określić zasięg metastabilnej fazy nadprzewodzącej i normalnej. Co ciekawe możliwe są również przejścia nieciągłe pomiędzy dwoma stanami nadprzewodzącymi (tzw. wysokim i niskim). W dalszej części rozdziału autorka pracy skupiła swoją uwagę na wpływie oddziaływania spin-orbita na właściwości stanu nadprzewodzącego w obecności niezerowego pola magnetycznego. Zaobserwowała ciekawy efekt braku istnienia paramagnetycznego pola granicznego w temperaturze zerowej oraz określiła kształty krzywych $\Delta(T)$. Następnie wykazała, że stała sprzężenia spin-orbita może być parametrem kontrolnym decydującym o tym, czy mamy do czynienia z ciągłym czy nieciągłym przejściem fazowym. Rozdział kończy dyskusja dotycząca parowania trypletowego w nieparzystych częstościach, w ramach której wykazano, że sprzężenie spin-orbita niszczy te korelacje podobnie jak korelacje singletowe w parzystych częstościach.

Rozdział czyta się z przyjemnością, układ treści jest jasny. Autorka pracy doktorskiej w przemyślany sposób prowadzi czytelnika przez trudne zagadnienie wpływu sprzężenia spin-orbita na singletowy stan nadprzewodzący w obecności pola magnetycznego. W rozdziale znalazłem kilka niedociągnięć: na str. 109 wyrazy "otrzymujemy" i "bieguny" uległy sklejeniu, pomylono kolejność rysunków (6.1).

Mam pytanie do rozdziału szóstego. Dlaczego nie badano wpływu sprzężenia spin-orbita w obecności pola magnetycznego na stan nadprzewodzący o symetrii parametru porządku innej niż s (np. trypletowego stanu p)? Oraz drugie pytanie. Czym różnią się od siebie niski i wysoki stan nadprzewodzący?

Podsumowując, Pani magister Dorota Grzybowska przedstawiła do oceny pracę doktorską dotyczącą bardzo aktualnej kwestii wpływu asymetrycznego sprzężenia spin-orbita na stan nadprzewodzący. Zaprezentowana w dysertacji analiza problemu dotyczyła singletowej i trypletowej fazy nadprzewodzącej bez i w obecności pola

magnetycznego. Od strony matematycznej rachunki opierały się na bardzo zaawansowanym formalizmie równań Gorkova. Uważam, że Pani magister Dorota Grzybowska w zupełności poradziła sobie z wyzwaniem naukowym postawionym w pracy doktorskiej. Z dużym wyczuciem fizycznym prowadziła czytelnika przez trudne zagadnienia omawiane w dysertacji. Pracę doktorską czyta się z dużą przyjemnością, jakkolwiek autorka nie ustrzegła się dużej liczby błędów redakcyjnych. Nie wpływają one jednak znacząco na odbiór prezentowanych wyników. W związku z powyższym nie oczekuję od Pani magister odniesienia się do tych zagadnień w trakcie publicznej obrony. Proszę skupić swoją uwagę tylko na pytaniach merytorycznych.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska oraz dotychczasowy dorobek autorki świadczą o jej dużej dojrzałości naukowej. Moim zdaniem recenzowana praca doktorska porusza z dużym wyczuciem niezmiernie interesujące zagadnienia leżące u podstaw teorii stanu nadprzewodzącego w obecności asymetrycznego sprzężenia spin-orbita. Stwierdzam, że praca doktorska kandydatki spełnia ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie magister Doroty Grzybowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

Radosław
Szczepaniak