

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Mane Sahakyan zatytułowanej

Electronic structure studies of non-centrosymmetric Th-based superconductors

Odkrycie w 2004 r. nadprzewodnictwa w związkach ze złamaną symetrią inwersji stało się momentem rozpoczęcia intensywnych badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych dotyczących niecentrosymetrycznych nadprzewodników, których stan podstawowy nie jest stanem własnym operatora parzystości. Brak symetrii inwersji oznacza zaburzenie jednej z dwóch podstawowych symetrii stanu nadprzewodzącego i powinien prowadzić do niekonwencjonalnych, a wręcz egzotycznych właściwości, z których podstawową jest współistnienie parzystego i nieparzystego stanu nadprzewodzącego, czyli sprzężenie nadprzewodnictwa singletowego i nadprzewodnictwa trypletowego. Praktycznie wszystkie teoretyczne badania właściwości elektronowych rozpoczynają się od określenia relacji dyspersji i tego zadania dotyczy rozprawa doktorska mgr Mane Sahakyan, w której stosując metodę funkcjonału gęstości Doktorantka wyznacza struktury elektronowe wybranych nadprzewodzących związków toru i analizuje istotność jaką w ich wyznaczeniu spełnia indukowane brakiem środka inwersji anizotropowe sprzężenie spin-orbita. Motywacją tych badań były pomiary wykonane w grupie prof. Trana w zakresie nadprzewodnictwa niecentrosymetrycznych związków Th_7T_3 ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$).

Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. Vinh Hung Tran. Przedłożona rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów, z których cztery pierwsze są wprowadzeniem do rozprawy i zawierają oprócz właściwego wstępu (Rozdział 1: General description) opis metod numerycznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (Rozdział 2: Density functional theory), bardzo krótki zarys teorii BCS (Rozdział 3: Introduction to superconductivity), oraz przegląd właściwości niecentrosymetrycznych nadprzewodników (Rozdział 4: The superconductivity in the noncentrosymmetric systems). Rozdziały piąty i szósty zawierają oryginalne wyniki badań Doktorantki dotyczące struktury elektronowej związków opartych na Th, a rozdział siódmy stanowi podsumowanie. Rozprawę uzupełnia pięć dodatków i spis literatury. Ogółem rozprawa liczy 188 stron oraz zawiera 131 pozycji bibliograficznych.

Zasadnicze rezultaty rozprawy zostały zawarte w sześciu publikacjach, których Doktorantka jest współautorką: 1 – Scientific Reports z 2017 roku, 1 – Philosophical Magazine z 2017 roku, 1 – Journal of Physics: Condensed Matter z 2016 roku, 2 – Acta Physica Polonica A z 2015 i 2018 roku, 1 – Journal of Alloys and Compounds z 2018 roku. Wszystkie wymienione prace powstały przy udziale promotora prof. dr. hab. Vinh Hung Trana, a współautorem pracy w Journal of Alloys and Compounds jest także dr R. Idczak. Praca doktorska została napisana w języku angielskim. Zwykle informację dotyczącą redakcji pracy zamknąłbym tym zdaniem, a o niedociągnięciach i błędach redakcyjnych, które są nieuniknione, napisałbym w końcowej części recenzji. Jednak styl w jakim są napisane rozdziały 1–3 a także Streszczenie (Abstract) zmuszają mnie do dodatkowego komentarza już na początku recenzji. Wymienione rozdziały są napisane wyjątkowo niepoprawnym angielskim, który trochę się poprawia w rozdziałach 4-7. Poniżej podaję tylko kilka przykładów, pokreślenia pochodzą ode mnie:

Abstract: „The results of the density of states (DOS) calculations are shown that Th-6d and Th-d valence electrons contribute mainly to $N(E_F)$ and thus are responsible for the superconducting properties.” Drugie podkreślenie wskazuje na zmieniony sens zdania przez złe umieszczenie słowa „mainly”.

Rozdz. 1.2, str. 3: „Therefore, it seems to be important how to influence of ASOC effect is related with the superconducting properties of Th_7T_3 superconductors and how to is related to the noncentrosymmetric nature of these compounds.”,

Rozdz. 1.3, str. 4: „In the papers [29], [30] and [31], it has been presented detailed results of measurements of magnetic properties, specific heat, electrical resistivity, magnetoresistance, and Hall effect of a good-quality Th_7Co_3 , Th_7Fe_3 and Th_7Ni_3 samples.”,

Rozdz. 1.4, str. 4: „Since the Th_7T_3 ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$) compounds are noncentrosymmetric superconductors, therefore, it is necessary to introduce the reader not only some basics of the theory of superconductivity, but also to explore the role of symmetry on the superconducting properties and, in particular, how does SO coupling impact on the noncentrosymmetric superconductors and on the superconductors with inversion symmetry.”,

Rozdz. 1.4, str. 5: „The comprehension about the spin-orbit interaction is included, as the relativistic improvement in the studied materials [35].”

Rozdz. 2.4, str. 11: „Nevertheless, for the atomic systems, the supposition of the non-interacting and homogeneous electron gas resulted the effect that the kinetic term was weakly presented and, in a consequence, the total energy was given with the errors 15-20%. This means that the calculations

have generated the coupling between the atoms, which do not exists.”

Rozdz. 7.2, str. 136: „ In this chapter we summary the results from the DFT calculations for Th_7T_3 ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$) superconductors with the help of ELK computational code.”

Podkreślam, że są to tylko wyjątki i takich niepoprawnych zdań jest dużo, nie będę ich dalej cytować, ani wymieniać w liście nieścisłości redakcyjnych zamieszczonej na końcu recenzji.

Przechodząc do merytorycznej recenzji rozprawy rozpoczynam od rozdziału 1 pełniącego rolę wprowadzenia, w którym w zwarty i jasny sposób przedstawiono cel i znaczenie przeprowadzonych badań, a także przedstawiono formę redakcyjną rozprawy z jej podziałem na rozdziały. Rozdział 2 dotyczy teorii funkcjonału gęstości, która jest podstawą metod FP-LMTO i FP-LAPW zastosowanych przez Doktorantkę w obliczeniach struktur elektronowych wybranych związków toru (Th). W tym samym rozdziale znajduje się także wyprowadzenie i omówienie właściwości sprzężenia spin-orbita i antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita. Przedstawiony zarys teorii funkcjonału gęstości pozostawia wiele do życzenia, niepoprawnie zostały napisane pierwsze równania: (2.1), (2.4), (2.5), (2.6), (2.7). Równania (2.4)-(2.6) powinny definiować operatory, a wielkości występujące po prawej stronie tych równań operatorami nie są, dodatkowo część z nich to operatory wielociałowe więc co ma oznaczać występująca w równaniach zmienna r ? - no dwójka z mechaniki kwantowej! Zamieszczony opis metody funkcjonału gęstości jest do przebrnięcia tylko dla osób znających tę metodę, nikt inny (np. doktorant) niczego się z niego nie nauczy, wystarczy spojrzeć na równanie (2.17), w którym występują trzy niezdefiniowane składowe: J , V_m i V_{ne} . W rozdziale 3 przedstawiono krótki opis zjawiska nadprzewodnictwa i teorii BCS. Choć ogólnie wprowadzenie to jest poprawne, to mam zastrzeżenia dotyczące podrozdziałów 3.3 i 3.4. Pierwsza uwaga odnosi się do źle zapisanego potencjału oddziaływania między dwiema kwazicząstkami (elektronami) – wzór (3.11) – który zakłada, że takie oddziaływanie jest możliwe jedynie dla kwazicząstek o energii większej od energii Fermiego. Jednocześnie, w sprzeczności z napisanym potencjałem parującym (3.11) Doktorantka stwierdza, że oddziaływanie parujące jest możliwe jedynie dla cząstek znajdujących się poniżej poziomu Fermiego. Tego stwierdzenia dotyczy moje drugie zastrzeżenie. Zwracam uwagę, że w oryginalnym problemie Coopera rozważane są dwie cząstki oddziałujące powyżej morza Fermiego nieoddziałujących elektronów. Moja trzecia uwaga jest związana z ostatnim stwierdzeniem podrozdziału 3.3: „The principal characteristic of the p-type of pairing is the fact that it is independent of the applied magnetic field or the magnetic ordering because the spin directions of the Cooper pairs are parallel.” Jest to zdanie nieprawdziwe, wystarczy zajrzeć do monografii habilitacyjnej Lucjana Jacaka (Monografie PWR,

1987) dotyczącej nadciekłości ^3He , czyli najwcześniej poznanego układu o nadciekłości trypletowej typu p. W końcu niezrozumiała dla mnie jest analiza symetrii stanu nadprzewodzącego zawarta w podrozdziale 3.4. Użyto w niej niezdefiniowanej funkcji jednocząstkowej $E(k, \sigma)$, prawdopodobnie energii kwazicząstek, która nie może służyć do opisu symetrii par cząstek czyli par Coopera. Symetria stanu nadprzewodzącego jest określona przez dwucząstkową funkcję korelacji cząstka-cząstka, która generalnie jest funkcją o innej symetrii parzystości lub odbicia czasu dla stanu singletowego i stanu trypletowego. Jest to wyjaśnione choćby w pracy Andersona tzn. referencji [5] ze spisu literatury dysertacji. Ta nieadekwatna analiza prowadzi na końcu podrozdziału do niepoprawnego wniosku, który dla współistnienia nadprzewodzących stanów singletowego i trypletowego wymaga degeneracji spinowej pasma energetycznego. Ten wniosek jest choćby sprzeczny z podstawowymi właściwościami układów bez środka inwersji będących tematem rozprawy, w których zniesiona degeneracja spinowa stanów jednocząstkowych prowadzi do potencjalnego współistnienia tych obu spinowych konfiguracji stanu nadprzewodzącego. Najlepiej, gdyby tego podrozdziału w ogóle nie było. Ogólną wstępną część rozprawy kończy rozdział 4, w którym po krótkim przeglądzie właściwości reprezentatywnych związków niecentrosymetrycznych Doktorantka przechodzi w podrozdziale 4.3 do opisu związków zawierających Th badanych w grupie prof. Trana, są to Th_7Co_3 i Th_7Fe_3 . Choć ten rozdział nie zawiera materiału dotyczącego badań struktury elektronowej to jednak znajdują się w nim rezultaty otrzymane przez Doktorantkę i opublikowane w bardzo dobrych czasopismach – Journal of Physics i Scientific Reports. Przedstawione wyniki pomiarów ciepła właściwego stanowią niezwykle cenną informację dotyczącą nadprzewodnictwa tych związków. Moje wątpliwości budzi jednak interpretacja teoretyczna polegająca na założeniu dwóch fenomenologicznych modeli nadprzewodnictwa: anizotropowego nadprzewodnictwa typu s (w dyskusji Doktorantka podała niepoprawny parametr dopasowania $\alpha=6.5$ zamiast $\alpha=-6.5$) oraz izotropowego dwuszczelinowego nadprzewodnictwa typu s. Wydaje mi się, że najpierw trzeba się zastanowić nad poprawnością analizy wyników w ramach klasycznej teorii BCS, nad ograniczeniami tej metody w przypadku interpretacji nadprzewodnictwa w układach niecentrosymetrycznych i dopiero po wyeliminowaniu wszelkich wątpliwości zasugerować nowy niekonwencjonalny model parametru porządku, szczególnie że brak dla niego mikroskopowego uzasadnienia. Kilka narzucających się od razu wątpliwości zebrałem w punktach poniżej. Podkreślam, że nie jest to krytyka głównych osiągnięć rozprawy doktorskiej, ale interpretacji w niej zawartych, do których Doktorantka powraca w rozdziałach 5 i 6 oraz w

podsumowaniu wyników.

1. Trudno otrzymać zgodność z zależnościami wynikającymi z teorii BCS, której podstawowym założeniem jest słabe wiązanie par (tzw. weak-coupling) twierdząc jednocześnie (str. 46), że sprzężenie elektron-fonon, które określa wartość oddziaływania parującego wskazuje na to, że dyskutowane związki Th_7Co_3 i Th_7Fe_3 są nadprzewodnikami o pośredniej wielkości wiązania (tzw. intermediate coupling). W nadprzewodnikach typu intermediate coupling nie możemy przyjąć, że całe zjawisko nadprzewodnictwa odbywa się na powierzchni Fermiego i wielkości termodynamiczne są określone przez gęstość stanów na poziomie Fermiego – pozostaje ona dalej najistotniejsza, ale do parowania dochodzi w całej strefie Brillouina i zauważalny jest także wpływ obszarów spoza bliskiego otoczenia powierzchni Fermiego. Dla tego typu nadprzewodnictwa zależności określające wartość parametru porządku przedstawione w rozprawie jako równania (3.6) i (3.7), a także wyrażenie na temperaturę krytyczną (3.9) nie są poprawne, co jednocześnie prowadzi do bardziej skomplikowanej zależności między temperaturą krytyczną i wartością parametru porządku w zerze temperatury i z czego w ogólności wynika niezachowanie relacji typu BCS między tymi dwiema wielkościami zapisanej w równaniu (3.10) oraz zmienionej relacji (3.4).
2. Powyższy argument staje się nieistotny jeśli prawdziwe jest stwierdzenie ze str. 58 o słabym wiązaniu w obu nadprzewodnikach. Stwierdzenie to jest oparte na tej samej wartości sprzężenia elektron-fonon, której użyto przy wcześniejszym określeniu tych materiałów jako nadprzewodników o pośredniej wielkości wiązania. Z reguły przyjmuje się, że przejście z nadprzewodnictwa typu „weak-coupling” do nadprzewodnictwa typu „intermediate-coupling” następuje dla wielkości oddziaływania parującego rzędu $1/8$ szerokości pasma, potwierdzają to też moje obliczenia dla sieci kwadratowej (Eur. Phys. J. B. 90, 47 (2017)). Proszę Doktorantkę o jednoznaczną interpretację tego wyniku.
3. Model nadprzewodnictwa z dwiema szczelinami wyrażony równaniem (4.4) jest bardzo uproszczony, brak w nim między innymi sprzężenia między dwoma parametrami porządku, czego oczekiwałbym w układzie z pośrednią, czyli nie słabą, wartością sprzężenia elektron-fonon. Samo równanie (4.4) ma aż 4 swobodne parametry co daje duże możliwości dopasowania wyników doświadczalnych, np. pomimo że Autorzy stwierdzają nadprzewodnictwo opisane anizotropowym parametrem porządku (4.2) w Th_7Co_3 to jednocześnie pokazują na Rys. 4.15, że te same wyniki mogą być interpretowane modelem

nadprzewodnictwa z dwoma parametrami porządku.

4. Jeśli utrzymujemy, że analizowane związki Th_7Co_3 i Th_7Fe_3 są nadprzewodnikami niecentrosymetrycznymi i to o dużej wartości spinowego rozszczepienia pasm energetycznych, co jest tezą rozprawy, to klasyczne zależności BCS nie są poprawne ponieważ zostały one otrzymane przy założeniu degeneracji spinowej jednocząstkowych stanów energetycznych. Ta degeneracja zostaje zniesiona przez antysymetryczne sprzężenie spin-orbita i zmianie ulega stan podstawowy takiego nadprzewodnika, to już nie jest stan podstawowy znany z teorii BCS. Jest to inny typ nadprzewodnictwa, do którego opisu wymagane są inne lub zmodyfikowane równania. W przypadku słabego sprzężenia spin-orbita można tłumaczyć, że jedyną różnicą będzie zmiana gęstości stanów na poziomie Fermiego, ale jest to tylko przybliżenie dla związków z małym spinowym rozszczepieniem pasm i także słabym sprzężeniem elektron-fonon. Choć zagadnienie wymaga dokładnej analizy to można przypuszczać, że wykładnicza zależność elektronowego ciepła właściwego „przetrwa”, ale w zmodyfikowanej wersji, jednak o wzorach (4.5) i (4.7) można od razu zapomnieć.
5. Skok ciepła właściwego jest obniżany i rozmywany przez wszelkiego rodzaju domieszki i defekty sieci krystalicznej, które rozrywają pary Coopera (tzw. pair-breaking effect). Zmianom ulega także samo ciepło właściwe. Efekty wynikające z tego typu nieporządku w układzie nie zostały uwzględnione w przedstawionej dyskusji.

Zdecydowałem się na powyższe uwagi ponieważ dotyczą one interpretacji, do której Doktorantka odwołuje się kilkukrotnie w całej rozprawie. Jednak tezy o wieloszczelinowym i anizotropowym nadprzewodnictwie nie znajdują się wśród głównych tez pracy doktorskiej dlatego nie wymagam od Doktorantki odniesienia się do przedstawionych powyżej wątpliwości (z wyjątkiem punktu 2) w trakcie obrony rozprawy doktorskiej. Można powiedzieć, że wymienienie tych zastrzeżeń było czymś w rodzaju głośnego myślenia.

Oryginalne rezultaty Doktorantki w zakresie określonym tytułem rozprawy są przedstawione w rozdziałach 5 i 6, a ich podsumowanie jest zawarte w Rozdz. 7. Przedstawione badania polegają na wyznaczeniu struktury elektronowej związków Th_7T_3 metodami FP-LMTO ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ru}$) i FP-LAPW ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Ru}$), większość tych związków przechodzi w stan nadprzewodzący w temperaturze rzędu 1K. Otrzymane wyniki mają bardzo duże znaczenie poznawcze, gdyż dostarczają bezpośredniej ilościowej informacji o strukturze pasmowej, gęstości stanów i przede wszystkim o anizotropii sprzężenia spin-orbita, co pozwala umieścić badane

związki wśród materiałów niecentrosymetrycznych, a większość z nich zaliczyć do niecentrosymetrycznych nadprzewodników. Przedstawione zostały bardzo szczegółowe wyniki dotyczące wpływu antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita na strukturę pasmową, powierzchnie Fermiego i gęstości stanów. Bezpośredni wpływ sprzężenia spin-orbita otrzymano przez porównanie przybliżeń: relatywistycznego pełnego i skalarnego. W obu zastosowanych metodach obliczeniowych (FP-LMTO i FP-LAPW) otrzymano znaczne rozszczepienie pasm energetycznych sięgające nawet wartości rzędu 10^2 meV., które także ulegają dużym zmianom w obrębie strefy Brillouina, czyli wykazują silną anizotropię. Kierunki w strefie Brillouina odpowiadające silnemu, słabemu lub wręcz zaniedbywalnemu zniesieniu degeneracji spinowej pasm są właściwe dla każdego badanego związku, można powiedzieć, że charakteryzują związek. Wyniki otrzymane obiema metodami funkcjonału gęstości wykazują pewne różnice, z tego względu konieczne było zawarcie ich w dwóch podrozdziałach poświęconych osobno metodzie FP-LMTO oraz metodzie FP-LAPW. Można jednak, jak to wskazuje Doktorantka w Podsumowaniu wyprowadzić wiele wniosków wspólnych dla obu metod, co świadczy o poprawności zastosowania każdej z nich. Najciekawsze rezultaty dotyczą związków nadprzewodzących Th_7Co_3 i Th_7Fe_3 , w których używając obu metod obliczeniowych stwierdzono silne spinowe rozszczepienie pasm energetycznych sięgające wartości rzędu 10 - 10^2 meV. Najsłabsze, prawie zaniedbywalne sprzężenie spin-orbita otrzymano dla Th_7Ni_3 , a pośrednie odpowiadające maksymalnej wartości spinowego rozszczepienia pasm energetycznych rzędu 10 meV dla Th_7Rh_3 . Nie biorę tu pod uwagę związków, które nie są nadprzewodnikami oraz związków, dla których nie udało się uzyskać zbieżności przy obliczaniu energii całkowitej. Obliczenia gęstości stanów - całkowitej, cząstkowej związanej z wybranymi atomami jak i cząstkowej odpowiadającej wybranym orbitalom – pozwoliły na identyfikację elektronów walencyjnych z orbitali d jako nośników ładunku odpowiedzialnych za właściwości elektronowe dyskutowanych materiałów. Podsumowując, określenie dyspersji cząstek (struktura elektronowa, powierzchnie Fermiego), zbadanie roli antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita, identyfikacja głównych źródeł nośników (gęstości stanów) to bardzo cenne informacje, które z pewnością (mam nadzieję) przyczynią się do satysfakcjonującego opisu niecentrosymetrycznego nadprzewodnictwa w związkach zawierających tor. Moje wątpliwości budzi jednak powtarzana w Podsumowaniu interpretacja nadprzewodnictwa oparta na założeniu jego wieloszczelinowości. Oparta jest ona na współistnieniu stanów elektronowych i dziurowych. Uważam, że występowanie w związkach Th_7Co_3 i Th_7Fe_3 , a także w Th_7Os_3 oraz Th_7Rh_3 w pobliżu energii Fermiego pasm energetycznych, które mają lokalnie charakter dziurowy bądź elektronowy, a więc występowanie

zarówno elektronowych jak i dziurowych powierzchni Fermiego nie musi świadczyć o wieloszczelinowym nadprzewodnictwie w tych materiałach, a na pewno nie upoważnia do stwierdzeń typu „In Th_7Co_3 the bands crossing the Fermi level are of the electron-type, hole-type and mixed electron-hole type, and therefore, we can respect (raczej powinno być expect lub consider) that this is closely related to the multi-gapped nature of the compound Th_7Co_3 .” (na dole str. 136). Na zakończenie recenzji chciałbym dodać, że fizyczny opis zjawisk wynika z niewielkiej liczby praw fizyki oraz związanych z nimi równań i dlatego to co zasadnicze w zjawiskach zawsze da się wyjaśnić krótko i dość ściśle. Z tego względu cennym dla teoretyka jest Rys. 7.1 zamieszczony na przedostatniej stronie Podsumowania, który przedstawia położenia istotnych maksimów gęstości stanów dyskutowanych związków, a którego jasność przekazu wręcz cieszy teoretyka.

Dokonując oceny przedłożonej rozprawy należy przede wszystkim podkreślić jej bardzo wysoki poziom merytoryczny, wynikający z zastosowania zaawansowanych metod numerycznych. Przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Mane Sahakyan zagadnienia są konsekwentnie rozwiązywane w ramach tego podejścia, a słuszność stosowania wybranej metody jest uzasadniana przez nawiązanie do wyników doświadczalnych. Przeprowadzone badania miały na celu analizę struktury elektronowej niecentrosymetrycznych nadprzewodników o wzorze Th_7T_3 metodami FP-LMTO ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ru}$) i FP-LAPW ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Ru}$), a jednocześnie zbadanie istotności braku środka inwersji w tych układach i jego wpływu na wielkość antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita. Postawiony cel rozprawy doktorskiej mgr Mane Sahakyan został w znacznym stopniu osiągnięty, a otrzymane rezultaty uzasadniają trafność przyjętych metod badawczych. Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska stanowi bardzo bogatą i wnikliwą dyskusję właściwości struktury elektronowej badanych związków. Wybraną tematykę, przeprowadzone obliczenia numeryczne oraz uzyskane rezultaty oceniam bardzo wysoko, jako wnoszące znaczący wkład do zrozumienia właściwości układów niecentrosymetrycznych.

Do oceny treści badawczej rozprawy pozostaje mi dołączyć ocenę jej strony redakcyjnej. Rozprawa została starannie zredagowana, a o poprawności języka już wcześniej napisałem. Zamieszczone wykresy są czytelne, mają odpowiednią wielkość i zostały jasno opisane. Tym niemniej stwierdzam, że przy pisaniu rozprawy nie udało się uniknąć pewnych błędów redakcyjnych, które wskazuję poniżej. Zanim przejdę do listy błędów chciałbym zwrócić uwagę, że Doktorantka powinna zdawać sobie sprawę z tego, że ze względu na zależne od pędu sprzężenie spin-orbita rzut spinu na jedną wybraną oś nie jest określony i nie można mówić o stanach „spin-

up” i „spin-down” ponieważ takich stanów nie ma; szczegółowe wskazania dotyczące tego niepoprawnego opisu zamieszczam w poniższej liście błędów redakcyjnych.

Lista zauważonych nieścisłości i błędów redakcyjnych:

- Niepoprawnie napisane nazwiska: Schrodinger (str. 10), Kramer (Abstract, Streszczenie, str. 59, 3 wiersz tekstu), Planck (str. 25).
- Niekonsekwentny zapis kluczowego dla rozprawy terminu: „non-centrosymmetric” w tytule, „noncentrosymmetric” w spisie treści i tekście.
- W opisie większości kolorowych (!) rysunków znajduje się komentarz „color online”.
- Str. 19: brak laplasjanu we wzorze (2.42).
- Str. 29, 9 wiersz tekstu oraz str. 31, 7 wiersz tekstu: powinno być „momentum” zamiast „impulsion”.
- Str. 31, wiersz pod wzorem (3.11): napisano „see” zamiast „sea”.
- Str. 33, 4 wiersz tekstu, str. 8, 4 wiersz podrozdziału 2.2, str. 137, 13 wiersz tekstu: użyto słowa „degenerated” zamiast „degenerate”: „degenerated energy states”, „nondegenerated ground state” zamiast „degenerate energy states” i „nondegenerate ground state”.
- Str. 33, po wzorze (3.15): użyto kolokwialnego skrótu „doesn't”.
- Str. 48, 6 wiersz tekstu od dołu i w opisie Rys. 4.17: napisano „power low” zamiast „power law”.
- Str. 71, 4 wiersz tekstu od dołu: użyto kolokwialnego skrótu „don't”.
- Rys. 5.3, 5.7, 5.18, 5.24, 6.41: na rysunkach lub w ich opisie użyto określeń „spin-up” i „spin-down” przy oznaczeniu pasm energetycznych lub powierzchni Fermiego. Te same określenia pasm energetycznych są często używane w rozdziałach 5 i 6.
- Rys. 6.15, 6.38, 6.39: w opisie rysunków napisano „density of state” zamiast „density of states”.
- Str. 133, 6 wiersz tekstu od dołu: napisano „straightness” zamiast „strength”.
- Str. 135, ostatni wiersz tekstu: napisano „localisation” zamiast „localization”.
- Str. 139, 4 wiersz tekstu: zamiast „there” jest „ther”.
- Lista skrótów: dwukrotnie umieszczono DFT, a także błędy w „Fermi Surfase” i „Nuclear Magnetic Resonanse”.

Podsumowując pragnę jeszcze raz podkreślić bardzo wysoką ocenę przedstawionej rozprawy, postawionych w niej problemów, sposobu ich rozwiązania, otrzymanych wyników i ich interpretacji. Rozprawa spełnia ustawowe warunki stawiane rozprawom doktorskim w ustawie z

dnia 14 marca 2003 r. (art. 13) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz w rozporządzeniach Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie pani mgr Mane Sahakyan do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Gdyby ocena dotyczyła jedynie dorobku naukowego pani Sahakyan to wnioskowałbym o wyróżnienie, jednak ocenie podlega rozprawa doktorska, co do której wyraziłem sporo krytycznych uwag. Z tego względu nie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani Sahakyan.

A handwritten signature in blue ink, reading 'Grzegorz Harań'.

dr hab. inż. Grzegorz Harań