

dr hab. Jerzy Goraus, prof. UŚ  
Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski  
75 Pułku Piechoty 1a  
41-500 Chorzów  
Email: jerzy.goraus@us.edu.pl

Chorzów, 28 listopada 2024

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Thi Thu Ha Ngueyen  
pt. „Ab-initio study of the magnetic and optical properties of the  
double perovskite  $A_2M'M''O_6$  compounds,  
where A=an alkaline earth metal, and  $M'$ ,  $M''$  = transition metals”**

Praca doktorska mgr Thi Thu Ha Ngueyen pt. Ab-initio study of the magnetic and optical properties of the double perovskite  $A_2M'M''O_6$  compounds, where A=an alkaline earth metal, and  $M'$ ,  $M''$  = transition metals” powstała w szkole doktorskiej w dyscyplinie nauki fizyczne na Uniwersytecie Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie a promotorem jest prof. dr hab. Vinh Hung Tran.

Praca została napisana w języku angielskim i ma dość nietypową formę – nie jest to ani jednolita praca doktorska ani autoreferat. Zaczynają ją podziękowania, abstract, streszczenie, lista rysunków, lista skrótów i opis jednostek. Następnie mamy właściwą część pracy, która według spisu treści ma 81 stron. Pierwszy rozdział – wstęp poświęcony jest badanym materiałom, czyli podwójnym perowskitom, omawiana jest ich struktura, aktualny stan wiedzy a także zdefiniowane zostały cele pracy. Badane w pracy materiały to dwa związki:  $Ba_2MnWO_6$  i  $Ba_2TiMnO_6$ , a praca ma charakter czysto teoretyczny i dotyczy modelowania ich właściwości przy pomocy metod opartych o teorię funkcjonału gęstości DFT (ang. Density Functional Theory). Do optymalizacji geometrii została użyta metoda pseudopotencjałowa oparta o fale płaskie PP-PAW (Pseudo-Potential Projector Augmented Wave, zaimplementowana w kodzie VASP), a następnie zoptymalizowana geometria komórki elementarnej była użyta w dalszych obliczeniach metodą FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Waves) przy użyciu kodu Elk-LAPW. Takie podejście wydaje się zasadne. Recenzent nie jest zwolennikiem używania metod opartych o pseudopotencjały i fale płaskie (np. w formie kodu VASP) do generacji właściwych obliczeń stanu podstawowego tam gdzie nie jest to wymagane przez redukcję czasu obliczeń dla złożonej komórki elementarnej. Metody oparte o pseudopotencjały dodają kolejne elementy przybliżenia, a sama konstrukcja pseudopotencjałów (użytkownicy często używają bezrefleksyjnie gotowych) ma wpływ na wyniki w przypadku materiałów z istotnym transferem

ładunku. Należy więc podejście zastosowane w tej pracy ocenić pozytywnie. Drugi rozdział to wstęp teoretyczny w którym omawiane są podstawy teorii DFT (m. in. twierdzenia Hohenberga-Kohna i równania Kohna-Shama), kwestie związane z potencjałami wymiennie-korelacyjnymi, obliczaniem widm optycznych, a także dodatkowymi korelacjami Coulombowskimi w podejściu DFT+ $U$  które niezbędne są w modelowaniu tego typu materiałów.

Trzeci rozdział zawiera omówienie metody LAPW oraz metody PP-PAW. Tutaj we wstępie zabrakło mi omówienia różnic między metodą APW+ $l_0$  i metodą LAPW oraz kwestii związanych z lokalnymi orbitalami. Współczesne kody do obliczeń struktury elektronowej takie jak użyty przez autorkę ELK raczej nie używają czystej metody LAPW i na pewno używają lokalnych orbitali.

Czwarty rozdział pt. "Results and discussions" który zaczyna się na stronie 29 zawiera właściwe wyniki rozprawy doktorskiej. Tutaj zaczyna się nietypowo – autorka napisała krótkie podsumowanie (ok. 1,5 strony) a następnie „wkleiła” pierwszą ze swoich dwóch opublikowanych publikacji na stronie 31. Autorka napisała tutaj też, że wykonała obliczenia, przeanalizowała i zwizualizowała wyniki oraz napisała oryginalny manuskrypt, brała udział w procesie wysyłki artykułu i odpowiadała na recenzje. Doktorantka jest pierwszym autorem pracy na temat związku  $Ba_2MnWO_6$ , drugim jest Pani dr Mane Sahakyan a trzecim promotor: prof. dr hab. Vinh Hung Tran. Jednak korespondencyjnym autorem tej pracy nie jest ani doktorantka, czyli Pani Thi Thu Ha Nguyen ani jej promotor, tylko druga autorka, Pani dr Mane Sahakyan. Na stronie 40 ponownie napisano krótki 1,5 stronicowy wstęp i od strony 42 wklejono drugą opublikowaną pracę dotyczącą związku  $Ba_2TiMnO_6$ . Tutaj doktorantka już jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Na stronie 46 ponownie napisano krótki 1,5 stronicowy wstęp i wklejono trzecią pracę, która jeszcze nie została opublikowana (za to wysłana do czasopisma Computational Material Science). Praca doktorska jest kontynuowana rozdziałem piątym – "Summary and conclusions" na stronie 69.

Rozdział szósty zawiera naukowe osiągnięcia doktorantki – w tym trzecią opublikowaną przez nią pracę dotyczącą innych materiałów, w której doktorantka nie jest pierwszym ani korespondencyjnym autorem. Wymienione są konferencje na których była (około 15) a także staże i udział w różnych wydarzeniach (9).

Pracę doktorską kończy literatura oraz dodatki - około 40 stron bardzo różnych materiałów – plakatów reklamowych konferencji, plakatów wystąpień, dyplomów itp.

Muszę powiedzieć, że chociaż sama praca, wstęp i opis jest napisany dość starannie to jej układ zdecydowanie odbiega od standardów. Nie jest to praca zwarta. Rozważania na temat wyników to te trzy krótkie 1.5 stronicowe wstępy przed wklejonymi artykułami. Nie jest to też autoreferat w którym doktorantka precyzyjnie a nie ogólnikowo opisałaby co w danych artykułach konkretnie zrobiła, jakie były problemy i ich rozwiązania. Bardzo trudno jest na podstawie takiego materiału określić udział doktorantki w powstałych pracach naukowych. Proszę, aby to było głównym punktem prezentacji w czasie obrony pracy doktorskiej, tzn. aby nacisk był położony na to co doktorantka sama zrobiła w wymienionych badaniach. Same prace naukowe (artykuły) zostały opublikowane w czasopismach: Low Temperature Physics (wydawnictwo AIP, IF=0.6, 40 punktów) oraz Journal of Magnetism and Magnetic Materials (wydawnictwo Elsevier, IF=2.5, 100 punktów). Ilość opublikowanych prac jest niewielka, na szczęście doktorantka jest pierwszym autorem w dwóch artykułach i korespondencyjnym w jednym.

Według umowy recenzja powinna zawierać przedstawienie podstawowych informacji o kandydacie:

- Data uzyskania tytułu magistra i nazwa jednostki organizacyjnej w której tytuł został nadany. Są to odpowiednio 14 sierpnia 2019 roku i Wydział Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego.

- Informacja czy kandydat ubiegał się uprzednio o tytuł doktora. Z oświadczenia wynika, że nie.
- Zajmowane stanowiska naukowo-zawodowe. Brak takiej informacji.

Jeśli chodzi o udział doktorantki w publikacjach, to jej współautorzy określili, że mieli częściowy udział w każdym z istotnych aspektów powstania tych prac, nie określili jednak tego procentowo. Jak już wspomniałem – podczas obrony doktorskiej na ten aspekt powinien być położony szczególny nacisk, ponieważ z przedłożonej dokumentacji trudno to ustalić.

Na sam koniec recenzji odniosę się do naukowych aspektów przedłożonej rozprawy. Jeśli chodzi o artykuł opublikowany w *Low Temperature Physics* to mam następujące uwagi i pytania:

- Dlaczego użyto tak małej ilości punktów  $k$  (szacuję, że w zredukowanej strefie Brillouina było ich 29 o ile siatka nie była przesunięta) i tak wysokiego parametru  $R_G k_{max}$ ? Prosiłbym o pokazanie w czasie obrony zależności energii całkowitej od ilości punktów  $k$  w siatce i oszacowanie dokładności określenia energii całkowitej. Przypuszczam, że tak wielki parametr  $R_G k_{max}$  był konieczny ze względu na nieodpowiedni wybór sfer  $R_{MT}$ . Kody do obliczeń struktury elektronowej często wiele parametrów wybierają automatycznie za użytkownika, ale te wybory nie zawsze są dobre. O ile komercyjny kod Wien2K używający tej samej metody LAPW ma te domyślne parametry ustawione często rozsądnie, to wiele parametrów w kodzie Elk wymaga zmiany przez doświadczonego użytkownika. Ogólnie w metodzie LAPW promienie sfer  $R_{MT}$  nie powinny się drastycznie różnić i nie ma też powodu aby miały mieć np. związek z rozmiarami promieni jonowych. Oczywiście promień sfery MT dla tlenu powinien być mniejszy niż dla baru czy wolframu, ale nie aż o tyle ile użyła doktorantka (nie zmieniając wartości domyślnych podsuniętych jej przez program). Recenzent spróbował uruchomić takie obliczenia z parametrami podanymi w pracy i przebiegały one bardzo powoli a także miały problemy ze zbieżnością. Zmniejszenie promienia baru i wolframu do np. 2.4 a.u. w pliku species od razu poprawiło sytuację i samouzgodnione wyniki obliczeń, które prezentowane są w tej pracy można było uzyskać w kilkaście minut na przeciętnym komputerze (podkreślam: używając poprawnego doboru sfer  $R_{MT}$ ). Nie zmienia to faktu, że recenzent w publikowanych wynikach użyłby większej ilości punktów  $k$  (mimo, że materiał jest izolatorem) i opcji *highq* w pakiecie Elk. To faktycznie wydłużyłoby obliczenia. Jednak parametr  $R_G k_{max}$  równy 11.2 wydłuża również absurdalnie czas obliczeń (bo od niego zależy on w 9 potęgę!), i według mnie nie jest konieczny przy poprawnych promieniach sfer  $R_{MT}$ . Ta większa ilość punktów  $k$  uzasadniona jest tym, że istotnym elementem tej pracy są rozważania na temat widm optycznych badanych materiałów.
- Czy były zmieniane energie linearyzacji? Jaka ilość wolnych stanów przewidziano (parametr *nempty*)? To jest istotne przy układach magnetycznych i stanach wzbudzonych.
- Czy DFT+ $U$  użyto dla Mn i W, czy tylko dla Mn? Dlaczego użyto do materiału tlenkowego podejścia AMF (używanego zwykle w silnie skorelowanych związkach metali ziem rzadkich o charakterze materiału metalicznego) a nie podejścia FLL bardziej odpowiedniego dla materiałów tlenkowych?

Odnośnie artykułu opublikowanego w *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* mam następujące uwagi i pytania:

- jaki rodzaj podejścia był tutaj użyty – AMF czy FLL?

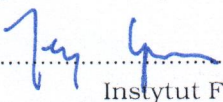
- dlaczego tutaj użyto gęściejszej siatki  $k$  niż w poprzedniej pracy, czyżby wcześniej faktycznie była za mała?
- czy referencja 9 jest poprawnie podana?
- czy były prowadzone obliczenia dla struktury heksagonalnej i przez porównanie energii tworzenia okazało się że faktycznie struktura regularna ma mniejszą energię tworzenia?
- rysunek 1 zdaje się być zrobiony programem Vesta, ale program nie jest zacytowany mimo prośb autorów tego programu na jego stronie o cytowanie.
- gdzie leży zero, czyli poziom Fermiego w izolatorze?

Jeśli chodzi o rezultaty zawarte w krótkich podsumowaniach, mam następujące uwagi i pytania:

- W punkcie 4.1.1 - dlaczego moment magnetyczny maleje po zastosowaniu DFT+ $U$ ?
- Jakie są ograniczenia zastosowanego przez autorkę podejścia do symulacji widm optycznych i jak można było to inaczej zrobić, również w ramach kodu Elk-LAPW ale innej metody?
- Czy obliczenia były w pełni relatywistyczne?
- Przy niekolinearnych obliczeniach, różnice energii są bardzo małe dla różnych ustawień spinu. Czy parametry numeryczne (np. siatka punktów  $k$  były tu wystarczające)?
- Jak symulowane widma optyczne zależą od wartości parametru  $U$  i podejścia FLL lub AMF?

W podsumowaniu, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Thi Thu Ha Ngueyen pt. „Ab-initio study of the magnetic and optical properties of the double perovskite  $A_2M'M''O_6$  compounds spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim ponieważ ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dz. U. z 2018 r. pozycja 1668 ze zmianami) w artykule 186 podpunkt *a* wymaga posiadania jednego artykułu naukowego opublikowanego w czasopiśmie naukowym, a doktorantka ma dwa; ponadto zgodnie artykułem 187 podpunkt 2 praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w wyniku własnych badań. Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr Thi Thu Ha Ngueyen do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. prof. UŚ Jerzy Goraus



Instytut Fizyki

Augusta Chelkowskiego

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Uniwersytet Śląski