

Warszawa, 15 marca 2026 r.

Prof. dr hab. Piotr Bogusławski

Ocena rozprawy doktorskiej pana Miłosza Rybaka pt.

"Modeling magnetic van der Waals crystals using ab initio methods"

Rozprawa doktorska pana Miłosza Rybaka napisana została na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod wspólną opieką promotorów pani dr hab. Magdalena Birowskiej z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i pana dr hab. Pawła Scharocha z Politechniki Wrocławskiej.

Na rozprawę doktorską pana Miłosza Rybaka składa się 6 publikacji z lat 2023-25. Są one poprzedzone obszernym 60-stronnicowym Wstępem. W pierwszej części autor przedstawia poszczególne elementy metod teoretycznych zastosowanych w publikacjach. Zawiera on omówienie podstawowych elementów teorii funkcyjności gęstości (DFT), przybliżeń umożliwiających zastosowanie teorii w praktyce, szczegóły techniczne podejścia typu LDA czy funkcyjności hybrydowych, modelowe podejścia Hubbarda, Andersona, i w końcu odniesienie do spektroskopii fotoemisyjnej i optycznej, czyli doświadczalnych metod użytych do badania struktur pasmowych badanych materiałów, a także związek wykonanych obliczeń struktury pasmowej z metodami doświadczalnymi, do których odnoszą się obliczenia. Rozprawa napisana jest w języku angielskim, a kończy ją 10cio stronnicowe podsumowanie wyników i przedstawienie perspektywy dalszych badań.

Wstęp rozpoczyna podsumowanie szerokiej obecnie gałęzi badań prowadzonych od początku XXI w. i dotyczących materiałów dwuwymiarowych. Rozpoczyna ją spektakularne otrzymanie grafenu, i badanie jego egzotycznych własności fizycznych, zwieńczone nagrodą Nobla. Badania szybko obejmują inne materiały monowarstwowe, a następnie zostają rozszerzone na materiały "warstwowe", składające się ze słabo związanych siłami Van der Waalsa warstw liczących od jednej do kilku monowarstw atomowych. Rodzina ta jest bardzo liczna ze względu na mnogość struktur krystalicznych i składów chemicznych. Należą do niej badane w rozprawie związki MPS₃ i MPSe₃, gdzie M oznacza jon metalu przejściowego 3d (TM), czyli Mn, Fe, Co i Ni. Jest to grupa materiałów intensywnie badana w ostatnim okresie, co widać tak po liczbie publikacji jak i prestiżowych czasopismach publikujących wyniki. Ta część rozprawy pokazuje, że autor potrafi umiejscowić swoje wyniki w szerokim międzynarodowym kontekście.

Wstęp napisany jest kompetentnie, i wskazuje na zrozumienie przez autora istotnych elementów teorii i metodologii obliczeń. Same obliczenia wykonane są przy użyciu komercyjnego i popularnego pakietu VASP, który nie wymaga interwencji użytkownika na poziomie programowania. Dostarcza on wielu informacji niezbędnych do głębszej interpretacji wyników numerycznych, czyli zrozumienia fizyki badanych materiałów.

Obliczenia DFT/LDA są samouzgodnione, czyli w praktyce należy wykonać szereg iteracji by osiągnąć zbieżność wyników. Rysunek 1.1 przedstawia schemat obliczeń używany w latach 80. XX wieku, w którym używa się wyników jedynie z poprzedniej pętli cyklu. Współczesne algorytmy są bardziej efektywne, gdyż używają gęstości elektronowej z wielu poprzednich iteracji. Wstęp przedstawia także model Hubbarda, traktowany jako "zaplecze pojęciowe" wg. słów autora. W moim przekonaniu podstawowym zapleczem pojęciowym jest DFT, a poprawki typu +U należy rozumieć zgodnie z pracą Cococcioni i de Gironcoli (Ref. 28 w pracy [3]). Praca ta koncepcyjnie leży w ramach DFT, i pozwala na głębsze zrozumienia słabości przybliżeń typu LDA analizowanych przez Perdew i współpracowników niż model Hubbarda. Dalej, umożliwia ona wprowadzenie poprawek do użytych przybliżeń, czyli uwzględnienie nieuwzględnionej części oddziaływań elektron-elektron. O ile jednak we wstępie autor nie powołuje się na pracę, czyni to w publikacjach [3, 5].

Prace wchodzące w skład cyklu charakteryzuje pieczołowite zbadanie zasadności stosowanych przybliżeń i wyboru parametrów dopasowania, takich jak stała +U, czy parametru mieszania w metodzie funkcjonałów hybrydowych. Kryterium wyboru wartości parametrów jest zgodność z doświadczeniem. W strukturze pasmowej serii MPS3 kluczową rolę odgrywają orbitale d(TM), gdyż i górne pasma walencyjne i najniższe pasma przewodnictwa zbudowane są w znacznej mierze ze stanów d(TM), i dlatego do nich stosuje się poprawkę +U. Końcowe wyniki stosowanych metod są zbliżone, więc i trudno jednoznacznie zdecydować które z przybliżeń ma walor uniwersalności.

Przechodzę teraz do omówienia poszczególnych publikacji zachowując ich numerację z rozprawy. Publikacje [2] i [6], są dostępne na arXiv w formie preprintu, natomiast prace [1, 2, 3, 5] zostały opublikowane kolejno w NANO letters, npj 2D materials, ACS Nano i Phys. Rev. B. Są to czasopisma o uznanym poziomie naukowym i wysokim Impact Factor. Prace analizują strukturę pasmową związków MPS3 oraz MPSe3, stosując zarówno optyczne metody doświadczalne, przede wszystkim ARPES (Angle Resolved Photo Spectroscopy), jak i obliczenia teoretyczne. Zgodnie z oświadczeniami pana Rybaka, jego wkład do części teoretycznej wszystkich prac jest zasadniczy. Co więcej, pan Rybak uczestniczył w spisaniu prac, i przygotował odpowiednie rysunki do publikacji – co jest czasem niedocenianą stroną przedstawienia wyników obliczeń, decydującą o przystępności i popularności publikacji.

Praca [1] bada zmiany struktury pasmowej przy przejściu AFM-PM w MnPS3. Dobrą zgodność z doświadczeniem uzyskuje się przyjmując +U=1.6 eV w metodzie DFT+U. Strukturę pasmową

charakteryzuje wielkie rozszczepienie spinowe, ok. 6 eV. Stan $d_{z^2}(\text{Mn})$ odgrywa ważną rolę, gdyż pasmo $eg(\text{Mn})$ jest najwyższym zapełnionym pasmem związanym z powłoką $d(\text{TM})$.

Poczynię tu uwagę ogólną, dotyczącą struktury pasm energetycznych związanych z elektronami $3d(\text{TM})$, i dotyczącą rys. 4 w pracy [1], rys. 5 z pracy [2], itd. Jon TM w MPS3 znajduje się w otoczeniu 6 atomów S. W pierwszym przybliżeniu jest to otoczenie oktaedryczne. W takim przypadku powłoka $3d$ rozszczepia się na tryplet i wyżej położony dublet, $d \rightarrow t_2 + eg$, zgodnie np. z rys. 4 z [1]. Z kolei jednoskośne zaburzenie struktury powoduje rozszczepienie $t_2 \rightarrow a_1 + eg(t_2)$. W pracach cyklu nie znajdujemy jednak rozróżnienia między pasmami eg i $eg(t_2)$. Co więcej, pasmo związane z singletem a_1 nie zostało zidentyfikowane, lecz to zapewne związane jest z faktem, że zaburzenie jednoskośne jest niewielkie.

Doktorant analizuje pasma energetyczne poprzez rzutowanie stanów pasmowych na orbitale atomów tworzących kryształ, stosując przy tym (jak mi nie mam) ortogonalny układ współrzędnych, z osią z prostopadłą do płaszczyzny warstwy. W rezultacie, wkłady poszczególnych orbitali $d(\text{TM})$ do kolejnych pasm są niezrozumiałe, czyli niezgodne z teorią grup. Sytuację taką obserwujemy również dla związków analizowanych w pozostałych pracach, a wynika one być może z faktu, iż koordynacja atomu TM narzuca układ odniesienia, w którym oś z' leży wzdłuż kierunku, który jest obrocony względem kierunku $[001]$ użytego w obliczeniach.

Rysunek 4 wskazuje na istnienie dwu pasm o symetrii eg . Obecność tych pasm, z których jedno jest zdegenerowane z wierzchołkiem pasma walencyjnego, a drugie leży 4-5 eV poniżej, charakteryzuje wszystkie badane związki. Fakt ten autorzy przypisują utworzeniu kombinacji wiążącej i antywiążącej orbitali $eg(\text{TM})$ z ligandami sąsiednich jonów S. Interpretacja ta jest rozwinięta i omówiona szerzej w Appendixie A pracy [4], rys. 4 i zwłaszcza 11. Autorzy piszą, że orbitale $eg(\text{Ni})$ hybrydują z $p(\text{S})$ silniej niż $t_2(\text{Ni})$, a pasma indukowane $t_2(\text{Ni})$ są węższe niż $eg(\text{Ni})$. ("... the t_{2g} manifold remains comparatively narrow and more weakly hybridized.") Z drugiej strony, wyniki przedstawione na rys. 11 pokazują, iż zachodzi sytuacja odwrotna: szerokość pasm związanych z t_2 , ok. 3.5 eV, jest dwukrotnie większa od pasm eg , ok. 1.5 eV. Ma to miejsce dla wszystkich MPS3, i wskazuje że hybrydyzacja $p(\text{S})$ - $t_2(\text{TM})$ jest zapewne silniejsza niż $p(\text{S})$ - $eg(\text{TM})$.

Dalej czytamy, iż zwiększenie Hubbardowskiego U efektywnie przesuwa energię $d(\text{Ni})$ w górę, zwiększając odległość między $p(\text{S})$ i $d(\text{Ni})$ (praca [4], str. 18). Także i w tym przypadku wyniki rys. 9 pokazują odwrotny efekt, mianowicie wraz ze wzrostem U od 0 do 7 eV, energia pasma eg obniża się z -4 eV do -7 eV. W komentarzu do rys. 4 ([4], str. 6) autorzy przypisują rozszczepienie spinowe stanu $eg(\text{Ni})$ niezerowej wielkości hubbardowskiego $+U$. Wydaje się to niewłaściwe, gdyż rozszczepienie spinowe występuje już dla $U=0$, rys. 4, i jest wynikiem oddziaływania wymiennego. Recenzent odnosi wrażenie, że autor utożsamia stałą $+U$ modelu Hubbarda, z poprawką typu $+U$ występującą w podejściu DFT+ U . Ze względów historycznych obie poprawki oznaczane są tą samą literą U , lecz fizyka stojąca za tymi modelami jest inna. Szczegóły wyjaśnione są w pracy Cococcioniego.

Ponieważ podobny efekt szybkiego "przelania się" gęstości stanów związanych z orbitalami $d(TM)$ w innych związkach, np. ZnO i $ZnO:TM$, propozycja wyjaśnienia tego efektu na gruncie prostego schematu jest ważna i właściwa. W moim odczuciu warto też bezpośrednio potwierdzić antywiązący charakter wyższego podpasma eg.

W końcu obliczenia zaniedbujące polaryzację spinową Mn (rys. 4b i 4d w [1]) nie mogą prowadzić, i nie prowadzą, do sensownego opisu struktury pasmowej, gdyż faza PM nie odpowiada takiemu podejściu.

Praca [2] poświęcona jest doświadczalnej i teoretycznej analizie offsetów pasma walencyjnego dla $MPS3$, $M=Mn, Fe, Co$ i Ni . Wyniki pracy pozwoliły na wyznaczenie potencjałów jonizacyjnych i nieciągłości pasm, a wartości otrzymane z doświadczenia i teorii zgadzają się z dobrą dokładnością. Praca jest przykładem obliczeń struktury pasmowej ważnych dla zastosowań np. w katalizie, i stanowiących cenną wskazówkę dla technologii.

W pracy [3] zbadany został wpływ magnetycznego przejścia fazowego AFM-PM na strukturę pasmową $NiPS3$. Zgodnie z oczekiwaniem, różnice między strukturami badanymi przy użyciu ARPESu w obu fazach są znikome doświadczalnie, gdyż w obu fazach namagnesowanie średnio znika. Potwierdzają to wyniki obliczeń przedstawione na rys. S11, a wysokotemperaturowa faza PM charakteryzuje się większym rozmyciem (doświadczalnie: rozmyciem termicznym).

Interesujące jest porównanie pasm $MnPS3$ i $NiPS3$, rys. 5, wskazuje ono bowiem na to, że Mn jest w stanie wysokospinowym (czyli rozszczepienie spinowe jest większe od rozszczepienia powłoki d przez pole krystaliczne), natomiast dla Ni zachodzi sytuacja odwrotna. Rysunek S17 przedstawia różnice pomiędzy wynikami w ramach DFT, funkcjonałów hybrydowych i GW. Różnice nie są jednak zasadnicze. Schemat DFT+U pozwala na dokładne dopasowanie wartości przerwy wzbronionej, podczas gdy metody G0W0 i EVGW0 zawyżają przerwę. Ważnym wnioskiem z obliczeń jest, iż obserwowane pasmo energetyczne powyżej wierzchołka pasma walencyjnego $NiPS3$ nie jest opisane przy użyciu metod DFT. Problem ten rozpatrzony został w kolejnej pracy [4].

Praca [4] bada stany wielocząstkowe w $NiPS3$ przy użyciu ARPESu. Istnienie dodatkowego pasma leżącego ok. 1 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego $NiPS3$ jest widoczne zwłaszcza w porównaniu wyników ARPES dla wszystkich badanych związków $MPS3$, przedstawionym na rys. 1. Autorzy sugerują, że pasmo to jest wynikiem silnych korelacji w materiale, znacznie silniejszych niż w innych kryształach z tej rodziny.

W pracy [4] istotnym wkładem w interpretację wyników ARPES jest podejście umożliwiające bardziej szczegółowe uwzględnienie korelacji elektronowych. Konkretnie obliczenia prowadzone są dla klastra złożonego z atomu Ni i 6 atomów S jako najbliższych sąsiadów. Wyniki wskazują na możliwość poprawnej interpretacji danych, jednak zagadnienie obecności i własności dodatkowego pasma w $NiPS3$ wymaga dalszych badań. (Zauważmy, że badania takie są prowadzone, a szereg publikacji w ostatnich paru latach wskazuje, iż problem cieszy się dużym zainteresowaniem.).

Recenzent nie rozumie jednak, dlaczego efekt ten nie został zaobserwowany w np. CoPS3, oraz czym jest wspomniana parokrotnie "Ni-S covalency".

W pracy [5] zbadane zostały anizotropie magneto optyczne związków MPX3. Obliczenia teoretyczne wykonano dla $M = \text{Mn}$, Fe i Ni, i objęły one nie tylko siarczki, lecz i selenki. Dostarczyły one informacji o wpływie porządku magnetycznego, czyli orientacji spinów w fazie AFM, na własności optyczne, dielektryczne i ekscytyny. Wyniki pokazują w szczególności, że uwzględnienie poprawki $+U$ zmienia energie i skład orbitalny wierzchołka pasma walencyjnego, rys. S2, a w konsekwencji zmienia też energie przejść optycznych i masy efektywnych nośników.

Praca [6] bada efekty łamania symetrii w heterostrukturach MnPS3/TMDC (Transition Metal Dichalcogenides, MoS2, WS2, MoSe2, WSe2). Autorami pracy jest 3 teoretyków, i jest ona zapewne ważną częścią składową pracy magisterskiej pierwszego autora odpowiedzialnego za wykonanie obliczeń. Pan Rybak zainspirował pracę koncepcyjnie i przyczynił się do interpretacji wyników. W heterostrukturach typu MnPS3/MoS2 uwzględniono wpływy geometrii ułożenia obu warstw (wzajemnego skręcenia) określających hybrydyzację między warstwami, istnienia naprężeń wynikających z niedopasowania sieciowego, oraz uporządkowania magnetycznego na strukturę elektronową. Wykazano, iż wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w warstwach TMDC. Szczególną uwagę poświęcono efektom łamania symetrii przestrzennych i inwersji czasu, na przykład rozszczepieniu spinowemu pasm w nieobecności oddziaływania spin-orbita, czy wpływowi porządku magnetycznego na wielodolinową strukturę pasm przewodnictwa. Efekty te są rzędu meV, czyli niezbyt duże, i mogą być trudne do zaobserwowania. Przeprowadzona analiza dobrze dokumentuje opanowanie warsztatu fizyka teoretyka przez pana Rybaka.

Poza publikacjami wchodzącymi w skład rozprawy, pan Rybak jest współautorem 12 opublikowanych prac i 6 prac konferencyjnych. Pan Rybak uczestniczył w pięciu konferencjach międzynarodowych, w tym w 3 zagranicznych.

Podsumowując, uważam iż rozprawa doktorska pana Rybaka stanowi ważki wkład do badań fizyki materiałów Van der Waalsa, czyli rodziny materiałów o złożonej fizyce i dużym potencjale aplikacyjnym. Wnoszę więc do Rady Naukowej Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie pana Rybaka do obrony pracy doktorskiej i dalszych etapów postępowania. Biorąc pod uwagę jego samodzielność, dbałość o warsztat, precyzję analizy, owocną współpracę z doświadczeniem, i wysoki poziom naukowy publikacji wnoszę też o przyznanie wyróżnienia rozprawie doktorskiej.

Prof. dr hab. Piotr Bogusławski