



Prof. dr hab. Jacek Komasa
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
E-mail: komasa@man.poznan.pl; Tel. 618 291 645; Fax 618 291 555

Poznań, dnia 15 października 2014 r.

**Ocena pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Wołczyr
pt. „Teoretyczne badania stanów związanych pozytonu
i asymetrycznych izotopomerów jonu H_2^+ , w formalizmie
zmodyfikowanego przybliżenia adiabatycznego”**

Tematyka pracy

Praca doktorska pani mgr Małgorzaty Wołczyr jest pracą teoretyczno-obliczeniową wykonaną z zastosowaniem metod mechaniki kwantowej. Obiektem tych badań były dwa rodzaje układów wymienionych w tytule pracy. Pierwszy, to wybrane atomy i cząsteczki pozytonowe a drugi – heterojądrowe odmiany izotopowe kationu wodoru molekularnego. Spoiwem łączącym tematycznie oba nurty badań jest nowy formalizm przybliżenia adiabatycznego, a dokładniej – próba częściowego uwzględnienia efektów nieadiabatycznych poprzez modyfikację tegoż przybliżenia.

Charakterystyka formalna pracy

Rozprawa podzielona została na osiem części. Po krótkim Wprowadzeniu do tematyki badań następują dwa rozdziały poświęcone opisowi aktualnego stanu wiedzy na temat obiektów badań. Pierwszy z nich to niemal trzydziestostronicowy przegląd literatury dotyczącej układów pozytonowych oraz pojęć i metod stosowanych w ich badaniu. Drugi, znacznie krótszy, omawia stan badań odnoszących się do kationu wodoru cząsteczkowego H_2^+ i jego odmian izotopowych zawierających deuter i tryt. W następnym rozdziale

Doktorantka opisała metodologię swoich badań. Ten krótki, bo zaledwie siedmiostronicowy rozdział, można uznać za kluczowy dla całej rozprawy. Tu zdefiniowane zostały wszystkie najważniejsze pojęcia, symbole oraz wzory wykorzystywane w badaniach własnych. Wyniki swoich obliczeń, ich dyskusję oraz wnioski Doktorantka zawarła w kolejnych trzech rozdziałach zatytułowanych „Atomy pozytonowe”, „Cząsteczki pozytonowe” i „Izotopomery jonu molekularnego wodoru”. Rozprawę kończy Podsumowanie, Dodatek obejmujący stosowane nazewnictwo i jednostki, Spisy rysunków i tabel oraz Bibliografia zawierająca niemal 250 pozycji literaturowych. Całość zamyka się w 109 stronach.

Praca napisana jest językiem poprawnym i precyzyjnym, a treść skomponowana przejrzysto z wyraźnie sformułowanym celem naukowym. Na uznanie zasługuje też jakość edytorska ocenianej pracy. Liczba zauważonych przeze mnie błędów „drukarskich” jest bardzo mała jak na opracowanie tych rozmiarów. Pozwalam sobie wymienić je poniżej:

1. str. 39, wiersz 2: „jądrami” zamiast „jądrem”
2. str. 40, wzór (3.35): przecinek zamiast prim
3. str. 41, wzór (3.45): N_e zamiast N
4. str. 43, wiersz -12: „pogarsza” zamiast „pogorsza”
5. str. 58, wiersz -4: „poszczególnych funkcji” zamiast „poszczególnym funkcjom”
6. str. 69, wiersz -8: „nie koniecznie są optymalne” zamiast „nie są koniecznie optymalne”
7. str. 69, wiersz -5: wartości liczbowe nie pasują do siebie
8. str. 71, wiersz 9: „samej” zamiast „same”
9. str. 71, wiersz 10: „fluorowodoru” zamiast „fluoru”; brak „++” w symbolu bazy
10. str. 84, tytuł podrozdziału: DT^+ zamiast $DT+$

Ocena części teoretycznej pracy

Część teoretyczno-literaturowa rozprawy rozpoczyna się wspomnianym już, obszernym rozdziałem zawierającym przegląd zarówno historycznych jak i współczesnych wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych przeprowadzonych dla układów oddziaływujących z jednym lub większą liczbą pozytonów. Znajdziemy tu informacje o układach, dla których potwierdzono eksperymentalnie bądź teoretycznie ich stabilność energetyczną. Są tu również dane dotyczące układów, dla których wykluczono możliwość wiązania pozytonu. Najciekawsze są jednak układy o niepewnych lub brakujących danych o stabilności, gdyż tu uwypukla się rola przewidywań teoretycznych. Rozdział ten zawiera też wiele interesujących informacji o szybkości anihilacji w układach pozytonowych oraz ich parametrach „geometrycznych”.

Dokonany przez autorkę obszerny przegląd literatury sprawia, że rozdział ten jest cenny sam w sobie. Zebrane w jednym miejscu informacje oraz odnośniki do niemal 190 artykułów pozwalają na syntetyczne spojrzenie na aktualny stan wiedzy tych egzotycznych układów. Warto by zastanowić się nad opublikowaniem tego materiału w formie pracy przeglądowej. Zarzut jaki mógłbym postawić do tej części rozprawy to drobne luki w przeglądzie literatury: brak odniesienia do tekstu Mitroya o zastosowaniu funkcji ECG w obliczeniach pozytonowych [J. Mitroy et al. *Rev. Mod. Phys.* 85, 693 (2013)]; a także do najdokładniejszych obecnie wyników dla Ps^- i Ps_2 otrzymanych w grupie Czarneckiego w latach 2007-2008 [*Phys. Rev. Lett.* 99, 203401 (2007); *Phys. Rev. Lett.* 101, 183001 (2008)]; warto byłoby również wspomnieć pracę grupy Fleischera z roku 2011, w której podany jest zaktualizowany pomiar czasu życia Ps^- [*Phys. Rev. A* 84, 062508 (2011)] oraz pierwszy eksperymentalny pomiar spektroskopowy wykonany dwa lata temu przez Cassidy’ego i współpracowników [*Phys. Rev. Lett.* 108, 133402 (2012)]. Przy okazji, część poświęconą izotopomerom H_2^+ warto uzupełnić o prace zawierające wyniki bardzo dokładnych obliczeń Korobova [np. V. I. Korobov, *Phys. Rev. A* 74, 052506 (2006); V. Korobov *Phys. Rev. A* 73, 204502 (2006)] oraz „ciepłą” jeszcze publikację Yana z najdokładniejszym wynikiem wariacyjnym dla H_2^+ [*Phys. Rev. A* 90, 032516 (2014)].

Rozdział 3, poświęcony metodologii badań, stanowi oś rozprawy. Tu

Doktorantka opisuje klasyczne przybliżenie adiabatyczne, w którym funkcja falowa układu przedstawiona jest w formie iloczynu funkcji jądrowej i elektronowej, a hamiltonian podzielony jest w sposób tradycyjny na część jądrową i elektronową. Jak słusznie Doktorantka pisze, przybliżenie to ma swoje uzasadnienie w istotnej różnicy masy jąder i elektronów, co pozwala w pierwszym przybliżeniu rozseparować ich ruch. Następnie opisuje modyfikację tego podejścia polegającą na przeniesieniu części oddziaływania elektron-jądro z hamiltonianu elektronowego do jądrowego. Parametrem decydującym o podziale tego oddziaływania pomiędzy oba hamiltoniany jest efektywny ładunek jądra ($\mu_A Z$). Zabieg ten ma na celu półempiryczne uwzględnienie efektów nieadiabatycznych.

W dalszej części tego rozdziału metodę tę Doktorantka próbuje dostosować do układów atomowych lub cząsteczkowych zawierających pozyton. Dokładniej mówiąc, wprowadza „drugi poziom” przybliżenia adiabatycznego w odniesieniu do leptonowych stopni swobody, traktując pozostałą część układu w sposób tradycyjny. Dokonuje tego poprzez założenie leptonowej funkcji falowej w postaci iloczynu funkcji zależnej jedynie od współrzędnych pozytonu oraz funkcji zmiennych elektronowych, w której współrzędne pozytonowe pełnią rolę parametrów. Forma taka jest analogiczna do wspomnianej przed chwilą formy iloczynowej z tradycyjnego przybliżenia adiabatycznego. O ile jednak, przypadek tradycyjny posiada dobre fizyczne uzasadnienie jakim jest mała wartość stosunku masy elektronu i jądra, o tyle dla „drugiego poziomu” przybliżenia adiabatycznego uzasadnienia takiego brakuje. Nie można tu zastosować na przykład tezy, iż pozyton porusza się w uśrednionym potencjale elektronowym, gdyż skale czasowe ruchu pozytonu i elektronów są podobne. Należy więc traktować to przybliżenie jedynie jako zabieg matematyczny, którego skuteczność poddawana jest testowaniu a więc niekoniecznie będzie prowadzi do wyników o dobrej zgodności z eksperymentem. Zanim omówię wyniki tych testów chciałbym jeszcze poczynić kilka uwag krytycznych do tego fragmentu pracy. Otóż, muszę wskazać na pewne niedociągnięcia w jego opracowaniu. Zauważyłem, że Doktorantka nie poświęciła należytej uwagi jednostkom w jakich zapisane są wielkości używane w tym rozdziale czego efektem są równania, jak np. (3.4) i (3.6), zapisane ni to w jednostkach atomowych, ni to w jednostkach SI. Zauważyłem też niezdefiniowane wcze-

śniej symbole (np. \hat{T}_e , \hat{V}_n) oraz błąd w znaku wyrażenia (3.21). Ponadto, wyprowadzenie niektórych równań, np. (3.19) i (3.26), wymaga przyjęcia normalizacji odpowiednich funkcji falowych – wypadałoby więc o tym wspomnieć. Zagadnienie normalizacji funkcji falowej zasługuje na choćby krótki komentarz, szczególnie w kontekście stosowanej tu metody Borna-Handy’ego i rezygnacji z eliminacji ruchu środka masy.

Podsumowując tę część pracy mogę powiedzieć, że nie znalazłem w niej błędów merytorycznych, a Doktorantka wykazała, że swobodnie porusza się po materiale z omawianego zakresu. Lektura części teoretycznej rozprawy stanowi wyczerpujące podłoże dla omówienia wyników obliczeń umieszczonych w następnych rozdziałach.

Ocena metodologii obliczeń i wyników

Przechodząc do oceny wyników rozprawy przypomnę, że zostały one zaprezentowane w odniesieniu do trzech grup układów kwantowych: atomów pozytonowych, cząsteczek pozytonowych i izotopomerów H_2^+ .

Jako reprezentantów atomów pozytonowych Doktorantka wybrała cztery układy różniące się mechanizmem i energią wiązania pozytonu. Są to: pozytonowy beryl (e^+Be) ze słabo związanym pozytonem; pozytonowy magnez (e^+Mg), jako reprezentant układów silnie wiążących pozyton; pozytonek litu ($LiPs$), traktowany jako związek dwóch atomów litu i pozytonium; oraz woderek pozytonium, którego zaletą jest to, iż zawiera jedynie dwa elektrony, co umożliwia wykonanie obliczeń o wyraźnie wyższej dokładności niż w poprzednich przypadkach. Dla wszystkich wyżej wymienionych układów istnieją literaturowe wyniki referencyjne, pozwalające ocenić jakość rezultatów uzyskanych z zastosowaniem testowanej odmiany przybliżenia adiabatycznego.

Z puli cząsteczek pozytonowych do badań wybrane zostały trzy: pozytonowy woderek litu (e^+LiH), który dzięki stosunkowo dużemu momentowi dipolowemu łatwo wiąże pozyton; pozytonowy fluorowodór (e^+HF), o niezwyfikowanej dotąd zdolności wiązania pozytonu; oraz trójatomowy pozytonowy cyjanowodór (e^+HCN).

Doktorantka obliczenia wykonała metodą oddziaływania konfiguracji z

pojedynczymi i podwójnymi wzbudzeniami z wyłączeniem wzbudzeń z atomowych orbitali rdzeniowych. Stosowała przy tym dość rozbudowane bazy jednoelektronowe a uzyskane energie korygowała poprzez eliminację błędu superpozycji bazy.

Niestety, jak wskazują uzyskane przez Doktorantkę wyniki liczbowe, nowe podejście do przybliżenia adiabatycznego nie sprawdziło się w przypadku układów pozytonowych. Najlepsze z uzyskanych rezultatów znacznie odbiegają od wartości referencyjnych i Doktorantka słusznie ocenia niską jakość tych wyników, szczególnie widoczną w przypadku wiązania pozytonu w formie atomu pozytonowego. Próba skorygowania nowej metody poprzez wprowadzenie półempirycznego parametru nazwanego masą efektywną nieco polepsza sytuację, ale nie na tyle by uznać ją za zadowalającą. Na tym etapie tworzenia wersji półempirycznej metody można uznać jej przydatność jedynie do wstępnego szacowania szybkości anihilacji dla układów o znanej z innego źródła wartości energii wiązania. Tę możliwość Doktorantka w pełni wykorzystała, choć dopiero weryfikacja tych wyników niezależnymi metodami pozwoli ocenić jakość uzyskanych tym sposobem rezultatów. Należy z uznaniem podkreślić fakt, iż Doktorantka prawidłowo – w sposób krytyczny – podsumowuje ten fragment swoich badań.

Zmodyfikowane przybliżenie adiabatyczne spisuje się znacznie lepiej w przypadku trzeciej grupy badanych układów – izotopomerów H_2^+ a dokładniej, dla HD^+ w najniższym elektronowym stanie wzbudzonym, oraz dla HT^+ i DT^+ zarówno w stanie podstawowym jak i wzbudzonym. Warto tu zaznaczyć, że w przypadku tych ostatnich jonów wyniki obliczeń dla elektronowych stanów wzbudzonych są publikowane po raz pierwszy, natomiast w pozostałych wypadkach istniejące wyniki literaturowe pozwalają na ocenę działania metody. Zmodyfikowane przybliżenie adiabatyczne zostało zastosowane tu w swojej wersji podstawowej, czyli bez empirycznego parametru masowego, z podziałem hamiltonianu determinowanym przez atomową masę zredukowaną cięższego jądra.

Rozwiązanie jądrowego równania Schrödingera prowadzi do dużej liczby wartości własnych, w przypadku elektronowych stanów podstawowych liczonej w setkach. Ponadto, dla każdego poziomu energetycznego Doktorantka obliczała wartości średnie odległości międzycząstkowych. W sumie daje to

bardzo dużą liczbę pojedynczych wyników, których pełna prezentacja byłaby bardzo kłopotliwa. Nie dziwi więc to, że Doktorantka zdecydowała się na zamieszczenie w rozprawie jedynie reprezentatywnego wyciągu z pełnego zestawu wyników. Pozwala on w zupełności na wyciągnięcie wniosków co do jakości uzyskanych rezultatów. Wyniki otrzymane przez Doktorantkę wypadają w porównaniu z precyzyjnymi wynikami nieadiabaticznymi całkiem dobrze. Otrzymane energie poszczególnych poziomów rowibracyjnych różnią się od dokładnych na poziomie kilku mikrohartree. Co prawda, ich energie dysocjacji, szczególnie dla poziomów leżących tuż pod progiem dysocjacji, obciążone są już znaczącym błędem, to jednak można uznać, że jak na tak uproszczone podejście wyniki te są niezłym osiągnięciem.

Wartościowym wynikiem, podkreślającym zaletę zmodyfikowanego przybliżenia adiabaticznego, jest poprawne odtworzenie wartości oczekiwanych odległości międzycząstkowych, a co za tym idzie, asymetrii rozkładu ładunku – efektu niedostępnego dla standardowego przybliżenia adiabaticznego.

Wśród niedociągnięć w redagowaniu tego rozdziału wymieniłbym brak informacji o sposobie „sklejenia” potencjału asymptotycznego z równania (6.2) z główną częścią potencjału; brak definicji symbolu μ we wzorze (6.4); oraz podwójne oznaczenie dla odległości proton-inna cząstka: raz na oznaczenie protonu użyta jest litera h a innym razem p (str. 77 i 84). Niepoprawne jest zdanie ze str. 78 mówiące, że tryt ma nieznacznie większą masę jądra niż wodór. W analizie wyników zabrakło mi też ilościowego określenia jaka część efektów nieadiabaticznych jest odzyskiwana poprzez zastosowanie nowego przybliżenia. Konieczne byłoby wtedy odniesienie się do wyników energii otrzymanych tradycyjną metodą adiabaticzną. Sądzę też, że wyniki zaprezentowane w tej części pracy zasłużyły na nieco obszerniejsze podsumowanie niż te cztery zdania umieszczone w podrozdziale Wnioski.

Do listy niedociągnięć ocenianej pracy doktorskiej wspomnianych przy okazji omawiania poszczególnych jej części, dodałbym brak szczegółów technicznych obliczeń, np. dyskusji dokładności uzyskanych wyników w oparciu o zbieżność z rozmiarem bazy czy krokiem różniczkowania bądź całkowania. Praca doktorska jest dobrym miejscem na zdeponowanie ważnych informacji, których nie zamieszcza się w publikacjach.

Podsumowanie

W podsumowaniu chciałbym zaakcentować, że rozprawa pani mgr Wołczyrz zawiera kilka wspomnianych wcześniej elementów nowości naukowej w zakresie badań nad rozwojem nowych metodologii kwantowochemicznych a część otrzymanych wyników to rezultaty pionierskie. Przeprowadzenie tych badań wymagało nie tylko umiejętności sprawnego posługiwania się istniejącym oprogramowaniem kwantowochemicznym, ale także zmodyfikowania go w celu dostosowania do swoich potrzeb. Analizując uzyskane wyniki, Doktorantka potrafiła w sposób krytyczny ocenić przydatność testowanego podejścia do różnorodnych układów kwantowych, uwypuklając zarówno jego zalety jak i wady.

Reasumując. Praca wnosi szereg nowych i dobrze udokumentowanych wyników do teorii przybliżenia adiabatycznego. Przedstawione w pracy wyniki świadczą o opanowaniu przez doktorantkę nie tylko niezbędnej wiedzy teoretycznej, ale również o sprawności w stosowaniu technik numerycznych. Część wyników zawartych w pracy doktorskiej pani mgr Wołczyrz została już rozpowszechniona w formie publikacji w międzynarodowych czasopismach z listy filadelfijskiej. **W mojej ocenie praca doktorska mgr inż. Małgorzaty Wołczyrz spełnia, zarówno pod względem merytorycznym jak i formalnym, wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym i rekomenduję przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

J. Komasa