Prof.dr hab.Lucjan Piela
em.profesor zw.
Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, dn.1.X.2014 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej p.mgr inż.Małgorzaty Wołcyrz p.t. „Teoretyczne badania stanów związanych pozytonu i asymetrycznych izotopomerów jonu H_2^+, w formalizmie zmodyfikowanego przybliżenia adiabatycznego"

Praca doktorska jest wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, instytucji renomowanej w polskiej nauce. Praca powstała pod kierunkiem p.dra hab.inż.Krzysztofa Strasburgera, uczonego o dorobku cenionym w nauce międzynarodowej. Prezentowana do oceny rozprawa doktorska ma zwartą postać (105 stron), co doświadczonemu recenzentowi wróży prezentację konkretnego osiągnięcia.

Pozyton jest składnikiem antymaterii. Istnienie tej niezwykłej cząstki zostało przewidziane przez Diraca, który rozważył pewne nietypowe rozwiązania swojego równania. Równanie Diraca nie było ścisłe, jego interpretacja była, powiedziałbym, „naciągana i ryzykancka", ale mimo to jednym z jej tryumfów było właśnie przewidzenie istnienia pozytonu czyli „dodatniego elektronu". Uznanym odkrywcą pozytonu jest Carl Anderson, ale, wydaje się, że kilku badaczy obserwowało tę cząstkę wcześniej. Sam pozyton jest trwały, ale kontakt z elektronem powoduje anihilację i wypromieniowanie dwóch kwantów gamma. To powoduje, że w molekule może on przeżyć czas rzędu małego ułamka sekundy. To bardzo długi czas dla współczesnego obserwatora.

Niemniej, atomy i molekuły zawierające pozytony to zapewne najbardziej egzotyczna kraina, bardzo odległa tematycznie od zwykłych atomów i molekuł, a jednocześnie ogromnie trudny poligon, na którym tracą swoją siłę zarówno teorie korelacji elektronowej jak i podstawa naszych praktycznych działań: przybliżenie Borna-Oppenheimera.

Przed anihilacją los pozytonu może być dwojaki: albo polaryzuje on zamkniętopowłokową molekułę czy atom i tworzy „kompleks", albo wyrywa jeden elektron (zostaje jon dodatni, a powstaje pozytonium, Ps) z powłoki walencyjnej i tworzy stabilny układ kation-pozytonium.

W pierwszym rozdziale Autorka daje szczegółowy opis dotychczasowych obliczeń dla układów molekularnych z pozytonem. To bardzo wartościowe, szczegółowe kompendium, wraz z omówieniem głównych wyników, zapewne unikatowe i bardzo potrzebne dla badaczy

tej prawdziwie egzotycznej dziedziny. Rozdział 2 jest także równie cennym przeglądem, ale nie dotyczy układów pozytonowych, tylko zajmuje się izotopomerami jonu molekularnego H_2^+, czyli zagadnieniem wpływu asymetrii masy na strukturę elektronową.

Rozdział 3 zatytułowany „Metodologia" jest główną częścią rozprawy. To tam Autorka wprowadza najważniejszy swój pomysł: zmodyfikowane przybliżenie adiabatyczne. Zaczyna się standardowo (równ.3.1), ale, niestety, z niezrozumiałą modyfikacją – przecież trzeba jakoś odróżnić zależność parametryczną od zwykłej zależności funkcyjnej. Później jest opisany atom wodoru w przybliżeniu adiabatycznym i bez tego przybliżenia. Opis jest fachowy i jasny, prócz kilku drobnych nieścisłości. Jedną z nich jest zdanie po równ.3.6. Tam istotnie odseparowano ruch środka masy, ale współrzędne w tym równaniu dotyczące równ.3.6 nie są liczone od środka masy tylko od pozycji jądra[1].

Później jest kluczowa obserwacja Doktorantki (dla atomu wodoru), że ścisłą nieadiabatyczną energię całkowitą dla atomu wodoru można otrzymać bez eliminacji ruchu środka masy, ale za to pisząc hamiltonian elektronowy (z elektronowym tylko operatorem energii kinetycznej) z modyfikacją energii potencjalnej zmieniając nieco ładunek jądra: z Z do $\mu_A Z$, gdzie μ_A jest masą zredukowaną elektronu i jądra (nieco mniejszą więc od 1 j.at., właściwej dla masy elektronu). Wypisanie hamiltonianu całkowitego wymaga wtedy dodania do powyższego hamiltonianu elektronowego dwóch członów: operatora energii kinetycznej jądra i małej poprawki „resztkowej" w oddziaływaniu coulombowskim. Ta obserwacja stała się kanwą do podobnego podziału całkowitego hamiltonianu dla molekuły. W hamiltonianie elektronowym symulujemy efekt nieadiabatyczny przez oddziaływanie każdego elektronu z jądrami o nieco zmniejszonych, zmodyfikowanych ładunkach (modyfikacja uwzględnia tylko to jądro i jeden elektron). Aby dostać poprawny całkowity hamiltonian musimy do tego dodać hamiltonian „jądrowy": energia kinetyczna jąder, oddziaływanie jąder ze sobą i mały +zredukowany" człon elektrostatyczny elektrony-jądra.

Powyższy podział całkowitego hamiltonianu mógłby zostać tylko ciekawostką. Jednak, jeśli założyć przybliżoną postać funkcji falowej (adiabatyczną) i dokonać tradycyjnego uśrednienia po ruchach elektronów, to otrzymuje się równanie na ruch jąder, które jest inne niż tradycyjne, a to już jest interesujące i to tym bardziej, że uchwycona jest jakaś część efektu nieadiabatycznego. Tu w równaniach Doktorantki wkrada się niezrozumiały nieporządek. Np. w równ.3.19 nie tylko brakuje nawiasów przy $E_e(\mathbf{R})$, ale nie zadbano o to, aby napisać, co to jest to $E_e(\mathbf{R})$. Muszę się domyślić, że jest to średnia wartość hamiltonianu elektronowego

[1] Dalej jest kilka drobnych błędów. I tak, w równ.3.12 symbol E to co innego niż ten sam symbol w równ.3.14. W równ.3.16 przy Z brak indeksu „A".

(w nowej jego wersji) z funkcją elektronową, człon najważniejszy w energii potencjalnej dla ruchu jąder. Rezultat jest więc taki: jądra poruszają się w potencjale, który jest sumą energii elektronowej (*ale z symulowaniem skończonej masy jąder*), diagonalnej poprawki adiabatycznej (*ale uzyskanej z symulującą efekt nieadiabatyczny funkcją elektronową*) i nowością: uśrednionym po ruchach elektronów członem redukującym elektrostatykę (*również uzyskanym z symulującą efekt nieadiabatyczny funkcją elektronową*). Jest to inna koncepcja niż tradycyjne przybliżenie adiabatyczne. Jej zaletą jest to, iż efekt nieadiabatyczny jest w jakiś sposób włączony, choć nie jest to teoria nieadiabatyczna (pełna), bo funkcja falowa całkowita ma formę iloczynu – jak dawniej.

W tę nową filozofię wpisuje się teraz pozyton. Jeśli ktoś ma opisaną wyżej technikę (przybliżonego) uwzględniania efektów nieadiabatycznych, to może się odważyć na traktowanie pozytonu jako superlekkiego jądra. Autorka wprowadziła rzecz dwuetapowo. W pierwszym etapie korzystamy tradycyjnie z przybliżenia adiabatycznego dla leptonów i jąder. Kończy się to równaniem dla funkcji leptonowej przy ustalonych położeniach jąder. W drugim etapie, funkcja leptonowa jest iloczynem funkcji pozytonu i funkcji elektronowej (parametrycznie zależnej od położenia pozytonu – tak jakby to było superlekkie jądro). To jest nowe przybliżenie, z gatunku adiabatycznych, moim zdaniem tu może tkwić największy problem. Hamiltonian leptonowy jest sumą hamiltonianu elektronowego (ale z oddziaływaniem z pozytonem o ładunku q_p – w duchu omówionej filozofii uwzględniania nieadiabatyczności) oraz hamiltonianu pozytonowego z odpowiednią redukcją elektrostatyki, pozyton ma tutaj sztuczny ładunek 1- q_p. Otrzymujemy w końcu coś w rodzaju równania Schrödingera dla „zredukowanego elektrostatycznie" pozytonu, a potencjałem dla jego ruchu jest energia elektronów, energia elektrostatyczna oddziaływania tego zredukowanego elektrostatycznie pozytonu z jądrami oraz z elektronami (to ostatnie po uśrednieniu) oraz poprawka diagonalna na ruch pozytonu – wszystkie te człony zależą od położenia pozytonu. Jest więc tak, że za pomocą normalnego przybliżenia adiabatycznego wyodrębniono ruch leptonów, a potem zastosowano drugi – nietypowy stopień przybliżenia adiabatycznego pozyton/elektrony z opisaną wcześniej redukcją ładunku pozytonu, tym razem poważną, rzędu ½, aby uwzględnić nieadiabatyczny efekt masy zredukowanej.

Prawdopodobieństwo koalescencji, a więc i anihilacji elekton-pozyton, jest, obok energii wiązania pozytonu, jedną z najciekawszych wielkości do obliczenia. Również sama funkcja falowa dla pozytonu jest czymś, co może być bardzo ciekawe. Chciałoby się zapewne, aby mieć do czynienia z trwałym układem materii i antymaterii. Obliczenia prawdopodobieństwa koalescencji (i związanego z nim czasu życia pozytonu) nie dają, jak na razie, takich nadziei.

Główne wyniki numeryczne rozprawy p.Wołcyrz zebrane są w następnych rozdziałach. Bardzo pomyślną wiadomością jest to, że proponowana teoria nie prowadzi do nowych typów całek i może być zastosowana z użyciem niektórych ze standardowych programów komputerowych chemii kwantowej (z nieznacznymi zmianami kodu). Niemniej trzeba od razu powiedzieć, że obliczane energie są tak subtelne, że Doktorantka musiała tu wykazać maestrię w technice obliczeniowej. Pomijam tutaj poważne problemy bazy funkcyjnej, z którymi Doktorantka się zetnęła i które musiała zadowalająco rozwiązać. Autorka z wzbudzającą mój podziw pokorą przyznaje, że jej obliczenia dla atomów pozytonowych (e^+ Be, e^+ Mg, LiPs,) nie dają jakichś szczególnie dobrych wyników („metoda adiabatyczna wypada słabo na tle innych obliczeń").

W Rozdziale 5 omówione są cząsteczki pozytonowe, w tym przypadku molekuły zamkniętopowłokowe z dołączonym pozytonem. Molekuły te są zawsze wybrane jako dipolowe (LiH, HF, HCN, a to silne dipole), bo należy się spodziewać, że pozyton może się trzymać ujemnego końca dipola. Mechanizm mógłby być podobny do znanych układów dipol-elektron, w których elektron jest daleko od dipola (nawet 50 Å!). Dipol punktowy jest w stanie związać elektron, gdy długość dipola przekracza pewną liczbę ustaloną przez Crawforda. Nie ulega więc wątpliwości, że związanie pozytonu będzie, choć analogia do elektronu jest jednak daleka. O ile w przypadku elektronu działa elektrostatyka (przyciąganie) oraz zakaz Pauliego (odpychanie), to w przypadku molekuł pozytonowych tego drugiego w ogóle nie ma, a potrzebne odpychanie może wynikać tylko z odpychania się z jądrami. Także i dla cząsteczek pozytonowych zmodyfikowane podejście adiabatyczne, jak mówi Autorka, „poważnie niedoszacowuje energie wiązania pozytonu", choć jego wielką zaletą jest łatwa ocena szybkości anihilacji, wielkości praktycznie niedostępnej w metodyce obliczeń innych autorów. To jest już niewątpliwy sukces Autorki.

Recenzent, podobnie chyba jak Doktorantka, chciałby, żeby molekuła pozytonowa żyła długo (pozyton późno ulegał anihilacji), podobnie do układu dipol-elektron. Jak wspomniałem wyżej, szansa jest mała wskutek braku zakazu Pauliego dla pozytonu i chmury elektronowej, w tym przypadku nie chroniącej pozytonu przed penetracją chmury, a więc i przed anihilacją. Moim zdaniem można by zastąpić zakaz Pauliego bariera rotacyjną. Gdyby rozpatrywać nie duży dipol, tylko dipol mały, w pobliżu granicy Crawforda, to odległość pozytonu od molekuły dipolowej mogłaby być znacznie większa. W dodatku, gdyby ten dipol wzbudzić rotacyjnie, to siła odśrodkowa byłaby duża i mogłaby wystarczyć do utrzymania pozytonu (który „śledziłby" ujemny koniec dipola w jego ruchu) *z dala od elektronów*.

Mogłyby się pojawić stany rotacyjne o długim czasie życia pozytonu. Niektóre z nich mogłyby być nawet metastabilne (zanurzone w widmie ciągłym), ale długożyjące. Wydaje mi się, że można byłoby to sprawdzić w obliczeniach teoretycznych, wymagających tylko niezbyt dużej adaptacji zaproponowanej przez Autorkę metodyki.

Rozdział 6 dotyczy izotopomerów jonu molekularnego H_2^+. Jest to analiza wpływu mas izotopomerów (asymetrycznych) na rozkład elektronu – zagadnienie zdecydowanie nieadiabatyczne. Autorka obliczała przy tym setki wzbudzonych stanów oscylacyjno-rotacyjnych odpowiednich molekuł. Używając swej nowej metodyki Autorka z łatwością otrzymuje widmo rowibracyjne dla różnych stanów elektronowych. Dla pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego HT^+ i DT^+ są to pierwsze publikowane w literaturze wyniki,

Rozprawę doktorską p. mgr inż. Małgorzaty Wołcyrz podsumowałbym w następujący sposób. Praca dotyczy niestandardowych, nawet egzotycznych (dla „praktykujących chemików"), zagadnień o dużym znaczeniu dla teoretyków (efekty nieadiabatyczne). Autorka zaproponowała nową drogę przybliżonego uwzględniania efektów nieadiabatycznych. Świeżość pomysłu robi na mnie wrażenie. Zastosowała zaproponowaną metodę niemal do najcięższych do wyobrażenia przypadków nieadiabatyczności (pozyton jako superlekkie pseudojądro). Powstały dwie współautorskie publikacje w czasopismach międzynarodowych. Wyniki energii wiązania okazały się dość słabej jakości. To są jednak tylko pierwsze próby. Godne podkreślenia jest jednak, że tylko ta nowa metoda, spośród wszystkich znanych metod, pozwala na łatwą ocenę szybkości anihilacji pozytonu i elektronu.

W tekście mojej recenzji jest kilka uwag krytycznych (o charakterze redakcyjnym). Nie mają one wpływu na moją ocenę. Bardzo wysoko cenię nie tylko świeży pomysł, nieprostą realizację, ale także odpowiedzialny merytorycznie opis trudnych zagadnień. Doświadczony recenzent wyczuwa to panowanie nad materiałem „przez skórę". Reasumując, uważam, że p.mgr inż.Małgorzata Wałcerz napisała bardzo dobrą, nawet wyróżniającą się, rozprawę doktorską. Spełnione zostały warunki art.13 ustawy z dn.14.03.2003, wnoszę więc o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lucjan Piela