



Zakład Chemii Kwantowej
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
prof. dr hab. Maria Barysz

Wpłynęło dnia 07.07.2017r.

L. dz. 59/NFT/MS/S.NI/2017r.

Załącznik
4 lipca 2017 roku

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgra Grzegorza Łukasika pt. Elektryczne i magnetyczne statyczne podatności multipolowe jednoelektronowego atomu Diraca w stanie podstawowym

Przedłożona do mojej oceny rozprawa doktorska mgra Grzegorza Łukasika "Elektryczne i magnetyczne statyczne podatności multipolowe jednoelektronowego atomu Diraca w stanie podstawowym" promowana przez prof. dr hab. Radosława Szmytkowskiego jest teoretycznym opisem oddziaływania atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym z zewnętrznym statycznym multipolowym polem elektrycznym i magnetycznym.

Oddziaływanie atomów i molekuł z polem elektromagnetycznym jest jednym z najczęściej opisywanych fizycznych procesów i to zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie. Układ, którego gęstość rozkładu ładunku i gęstość prądu, nie są zaburzone na skutek oddziaływania z innym układem lub zewnętrznym polem elektromagnetycznym można scharakteryzować poprzez trwałe momenty multipolowe (monopol, dipol, kwadrupol, oktupol itd.). W przypadku umieszczenia układu w zewnętrznym polu elektrycznym lub/i magnetycznym dochodzi do wyindukowania odpowiednich momentów multipolowych z którymi związane są odpowiednie polaryzowalności, hiperpolaryzowalności, magnetyzowalności, stałe ekranowania itd. Wielkości te można często powiązać z konkretnymi własnościami fizykochemicznymi atomów i molekuł.

Prezentowana rozprawa doktorska dotyczy badań nad atomem wodoru i jonami wodoropodobnymi. Wymienione układy to takie dla których można dokładnie rozwiązywać równania nierelatywistycznej i relatywistycznej mechaniki kwantowej. Rozwiązania te są nietrywialne a często bardzo trudne, tak jak na przykład wtedy gdy podejmuje się próbę kompleksowego badania odpowiedzi atomu czy jonu jednoelektronowego na elektryczne i magnetyczne pola.

Tematyka i metodyka rozprawy jest częścią większego projektu badawczego, którego celem jest teoretyczne badanie oddziaływania pola elektrycznego i magnetycznego z jonami wodoropodobnymi w stanie podstawowym a ostatnio również w stanach wzbudzonych. Projekt ten rozwijany jest od prawie 20 lat przez promotora pracy prof. dr hab. Radosława Szmytkowskiego (tematyka pracy habilitacyjnej i profesury) oraz jego współpracowników (dr Patrycja Stefańska), studentów i doktorantów.

Celem prezentowanej rozprawy mgra Łukasika była próba znalezienia szczegółowego opisu oddziaływania atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym z zewnętrznym statycznym polem elektrycznym i magnetycznym. Praca, jak pisze autor, umotywowana była chęcią uporządkowania dotychczasowej wiedzy dostępnej w literaturze i połączeniem różnych podejść teoretycznych w jeden komplementarny, uniwersalny opis. Szybko okazało się, że taki jednolity opis daje nowe możliwości poznawcze badanych zjawisk.

Mgr Łukasik, dzieli oddziaływania z zewnętrznym polem elektrycznym i magnetycznym na oddziaływania w obszarze pól dalekich (w dużej odległości od jądra, $r \rightarrow \infty$) i w obszarze pól

bliskich (czyli w bezpośrednim otoczeniu jądra $r \rightarrow 0$). Gdy jon wodoropodobny znajdzie się w statycznym multipolowym polu elektrycznym, w obszarach pól dalekich i bliskich od jądra pojawiają się uogólnione indukowane multipolowe momenty elektryczne, z którymi związane są multipolowe polaryzowalności. Oddziaływanie jonu z polem elektrycznym indukuje pole magnetyczne a w konsekwencji magnetyczne momenty multipolowe, a w obszarze pól dalekich dodatkowo, co zauważane jest stosunkowo rzadko, indukują się magnetyczne momenty toroidalne (pojawiające się w rozwinięciu multipolowym dla pola magnetycznego).

Do wyprowadzenia wyrażeń analitycznych na odpowiednie wielkości autor wykorzystuje relatywistyczną mechanikę kwantową i niezależny od czasu rachunek zaburzeń oraz zaproponowane wiele lat temu przez prof. dr hab. Radosława Szmytkowskiego, rewelacyjne dla tego typu badań teoretycznych, rozwinięcie sturmowskie funkcji Greena-Diraca-Coulomba.

Rozprawa składa się ze wstępu, z czterech części (I-IV), podsumowania i uzupełnienia. W części I rozprawy, opisany jest atom/ion jednoelektronowy izolowany od zewnętrznego pola. W rozdziale I.2 podane są podstawowe definicje. Odpowiednie pola i ich potencjały wyrażone są poprzez momenty multipolowe zależne od rozkładu ładunku i prądu elektrycznego w atomie. Wprowadzono parametr rozróżniający obszary pól dalekich i bliskich. Podano wzory na uogólnione multipolowe momenty elektryczne, magnetyczne i toroidalne. Wyprowadzenia równań na odpowiednie wielkości zaczyna autor od wyprowadzenia wzorów na trwałe uogólnione multipolowe momenty elektryczne i magnetyczne jonu wodoropodobnego. Pokazano, że atom wodoropodobny w niezaburzonym stanie podstawowym posiada tylko uogólniony elektryczny moment monopolowy i dipolowy moment magnetyczny a nie posiada trwałych momentów toroidalnych (zarówno dla pól dalekich jak i bliskich).

W części II rozprawy mgr Łukasik bada odpowiedź jednoelektronowego atomu/ionu na słabe statyczne multipolowe pole elektryczne. Warunek słabego zewnętrznego pola pozwala na zastosowanie niezależnego od czasu, rachunku zaburzeń. Działające na układ pole elektryczne powoduje deformację gęstości elektronowej w procesie polaryzacji elektrycznej, co skutkuje powstaniem w układzie, indukowanych elektrycznych momentów multipolowych. Autor wyprowadza wzory na indukowane multipolowe momenty elektryczne i związane z nimi polaryzowalności. Wyprowadzenia pokazują, że jedynym elektrycznym momentem multipolowym, który wyindukuje się w atomie/ionie jednoelektronowym na skutek zaburzenia pochodzącego od zewnętrznego pola elektrycznego, będzie ten, którego rząd multipola pokrywa się z multipolowością pola L . Uogólniona multipolowa polaryzowalność atomu w stanie podstawowym $\alpha_{EL \rightarrow EL}^p$ jest zdefiniowana jako czynnik proporcjonalności pomiędzy indukowanym uogólnionym elektrycznym momentem multipolowym $Q_L^{p(1)}$ a tensorem C_L^1 , określającym wielkość pola zaburzającego. W przypadku gdy parametr p , definiujący rząd multipola polaryzowalności, wynosi L (czyli dla pól dalekich) wyprowadzony wzór opisuje standardową statyczną multipolową polaryzowalność elektryczną atomu/ionu jednoelektronowego, gdy $L=1$ otrzymujemy dokładny wzór analityczny na polaryzowalność dipolową, dla $L=2$ kwadrupolową, dla $L=3$ oktapolową a dla $L=4$ heksadekapolową.

Wyprowadzone przez mgra Łukasika wzory analityczne na elektryczne polaryzowalności multipolowe dla pól dalekich $\alpha_{EL \rightarrow EL}^p$, pozwalają na wykonanie obliczeń numerycznych praktycznie z dowolną dokładnością. Na rysunkach 1-4 pokazano krzywe zależności obliczonych multipolowych polaryzowalności dla $L=1, \dots, 4$, w zależności od liczby atomowej Z jonu wodoropodobnego. Obliczone krzywe porównywane są z ich odpowiednikami nierelatywistycznymi oraz kwazi-relatywistycznymi (przybliżonymi, relatywistycznymi).

Obliczone polaryzowalności zależą od wartości użytej stałej struktury subtelnej α , a te są często różne w różnych pracach teoretycznych. Autor wykonał obliczenia dla dwóch różnych wartości stałej struktury subtelnej, po to, by możliwe było porównanie otrzymanych wyników z wynikami otrzymanymi przez innych autorów (Tango i Filipina). Wyniki obliczeń numerycznych pokazano w tabelach 1-5, a uzyskana zgodność jest bardzo dobra.

Mgr Łukasik kontynuował badania wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na multipolowe polaryzowalności dla przypadku pól bliskich gdy $p = -L - 1$. Wyprowadził odpowiednie wzory na multipolową polaryzowalność α^{-L-1}_{EL-EL} , która nazywana jest w tym przypadku, multipolową stałą ekranowania elektrycznego. Wielkość ta określa przesłanianie jądra przez chmurę elektronową i mówi o tym jak duże pole elektryczne wyindukuje się w pobliżu jądra atomu na skutek zewnętrznego pola elektrycznego.

Na rysunkach 5-7 przedstawiono krzywe zależności obliczonej relatywistycznej statycznej stałej ekranowania (kwadrupolowej, oktapolowej i heksadekapolowej) w zależności od liczby atomowej Z i porównano je z ich odpowiednikami nierelatywistycznymi i kwazi-relatywistycznymi. Z przedstawionych wykresów widać, że relatywistyczne stałe ekranowania elektrycznego zmieniają znak z dodatniego na ujemny dla odpowiednio dużej liczby atomowej Z , co jest widoczne na wykresach w postaci zmiany monotoniczności funkcji. Efektu tego nie obserwujemy dla krzywych opisujących zachowanie się stałych nierelatywistycznych i kwazi-relatywistycznych.

Atom wodoropodobny posiada trwały dipolowy moment magnetyczny. W kolejnej części rozprawy mgr Łukasik wyznaczył uogólnione magnetyczne momenty multipolowe indukujące się w jonie wodoropodobnym na skutek zaburzenia rozważanym polem elektrycznym.

Autor wykazał, że multipolowe pole elektryczne rzędu L wyindukuje, w stanie podstawowym jonu wodoropodobnego, magnetyczne momenty multipolowe rzędu $L-1$ i $L+1$. Wyjątek pojawia się dla pola dipolowego $L=1$ kiedy to wyindukuje się tylko moment kwadrupolowy. Uogólnione magnetyczne momenty multipolowe zależą od uogólnionej multipolowej podatności krzyżowej $\alpha^{p_{EL}} \rightarrow_{M\lambda}$ elektryczno-magnetycznej. Dla przypadku z $p=\lambda$ otrzymujemy wzór na podatności krzyżowe pól dalekich a dla $p=-\lambda-1$ dla pól bliskich. Parametr L definiuje multipol zaburzenia pola elektrycznego ($L=1$ dipol, rozpatrywany osobno, $L=2$ kwadrupol itd.) a parametr λ ($\lambda = L \mp 1$) definiuje multipolowość wyindukowanych momentów magnetycznych. Przedstawione w tej części rozprawy wyniki są szczególnie interesujące i ważne, gdyż niektóre z nich otrzymano po raz pierwszy.

Autor pokazał, że niezależnie od wartości L podatność krzyżowa $\alpha^{\lambda}_{EL \rightarrow M\lambda}$ i indukujący się moment magnetyczny $M^{\lambda(1)\lambda}$ znikają w granicy nierelatywistycznej dla $\lambda = L-1$, podczas gdy dla wartości $\lambda = L+1$ pozostają skończone.

Na rysunkach 8-11 przedstawiono multipolowe podatności krzyżowe $\alpha^{L-1}_{EL \rightarrow M(L-1)}$ dla $2 \leq L \leq 5$, a na rysunkach 12-15 podatności krzyżowe $\alpha^{L+1}_{EL \rightarrow M(L+1)}$ dla $2 \leq L \leq 4$, w zależności od liczby atomowej Z i porównano je z podatnościami krzyżowymi kwazi-relatywistycznymi i nierelatywistycznymi, jeżeli są one różne od zera. Obliczone wartości numeryczne, wyznaczone dla wybranych wartości liczby atomowej Z przedstawiono w tabelach 6 i 7. Dodatkowym interesującym wynikiem rozprawy było pokazanie (rozdział 11), że dla obszarów pól dalekich podatności krzyżowe elektryczno-magnetyczne $\alpha^{\lambda}_{EL \rightarrow M\lambda}$, dla $\lambda = L \mp 1$ tożsame są z magnetyczno-elektrycznymi podatnościami krzyżowymi związanymi z sytuacją odwrotną do badanej tzn. takiej gdy multipolowe pole magnetyczne indukuje uogólnione momenty elektryczne.

Mgr Łukasik kontynuuje analizę wzorów na multipolowe momenty magnetyczne indukowane pod wpływem multipolowego pola elektrycznego dla pól bliskich $p = -\lambda - 1$. Odpowiednie krzywe zależności elektryczno-magnetycznych podatności krzyżowych od liczby atomowej Z przedstawiono na rysunkach 16-23.

W rozdziale II.7 rozprawy autor wyprowadza wzory na uogólnione multipolowe magnetyczne momenty toroidalne i związane z nimi podatności krzyżowe, które również pojawiają się w odpowiedzi na zewnętrzne pole elektryczne. Badania te prowadzone są w podobny sposób jak dla wcześniej opisanych wielkości.

W ostatnim krótkim rozdziale 8, części II giej rozprawy autor wyprowadza wzory na drugą poprawkę do energii oraz charakterystyki wyindukowanego pola magnetycznego: potencjał i indukcję magnetyczną.

W części III rozprawy mgr Łukasik powtarza ideologię wcześniejszych badań do przypadku jonu wodoropodobnego w multipolowym polu magnetycznym. Podobnie do części II rozprawy zastosowano rachunek zaburzeń oraz metodę funkcji Greena-Diraca-Coulomba do wyprowadzania wzorów na energie i indukowane multipolowe momenty magnetyczne oraz związane z nimi magnetyzowalności. Autor dowodzi, że w atomie wyindukują się tylko momenty magnetyczne o multipletowości zewnętrznego pola magnetycznego. Wyprowadzony wzór na uogólnioną multipletową magnetyzowalność $\chi_{ML \rightarrow ML}^p$ magnetyczno-magnetyczną analizowany jest dla pól dalekich $p=L$ i wtedy autor uzyskuje wzór na znaną z literatury multipolową magnetyzowalność atomu $\chi_{ML \rightarrow ML}^L \equiv \chi_L$ oraz dla pól bliskich $p = -L-1$ i wówczas mamy do czynienia z multipolowymi magnetyzowalnościami pól bliskich $\chi_{ML \rightarrow ML}^{-L-1}$, które w literaturze noszą nazwę multipolowych stałych ekranowania magnetycznego. Wielkości te określają jak duże jest przesłanianie jądra przez chmurę elektronową i mówią o tym, jakie pole magnetyczne wyindukuje się w pobliżu jądra atomu/jonu.

Wyprowadzone ogólne wzory na statyczne multipolowe magnetyzowalności i stałe ekranowania pozwoliły autorowi na graficzne przedstawienie zależności magnetyzowalności i statycznej stałej ekranowania magnetycznego (odpowiednio dipolowej, kwadrupolowej, oktopolowej i heksadekapolowej), od liczby atomowej Z (rysunki 32-35) i (36-39).

W rozdziale 11 rozprawy wyprowadzane są wzory na indukowane multipolowe momenty elektryczne, powstające pod wpływem pola magnetycznego i na związane z nimi podatności krzyżowe magnetyczno- elektryczne, pól dalekich i bliskich. Odpowiednie krzywe zależności magnetyczno-elektrycznych podatności krzyżowych od Z przedstawiono na rysunkach 40-47. Dla pól bliskich wyprowadzone wzory na podatności krzyżowe elektryczno-magnetyczne nie są równoważne z podatnościami magnetyczno-elektrycznymi indukowanymi przez pole magnetyczne.

W rozdziale 12 rozprawy autor udowadnia , że multipolowe pole magnetyczne nie wyindukuje w jednoelektronowym atomie Diraca uogólnionych magnetycznych momentów toroidalnych, zarówno w obszarze pól dalekich, jak i bliskich.

Rozprawę kończy podsumowanie i uzupełnienie z dodatkowymi wyprowadzeniami wzorów.

Podsumowując:

Pan mgr Grzegorz Łukasik przedstawił bardzo interesującą i dobrą rozprawę i wyniki badań dotyczące elektrycznych i magnetycznych podatności multipolowych dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych w stanie podstawowym wyprowadzonych w oparciu o równanie Diraca. Taka szczegółowa analiza pozwala zrozumieć zjawiska zachodzące w jonach jednoelektronowych pod wpływem zewnętrznego pola. Oczywiście jest, że problem teoretycznego obliczania indukowanych własności znacznie się skomplikuje dla przypadku atomów wieloelektronowych czy cząsteczek. Praca ta jednak oprócz ogromnych walorów poznawczych może w przyszłości stanowić pewnego rodzaju odnośnik dla nowych formułowanych teorii wieloelektronowych do obliczania rozważanych w rozprawie wielkości. To czego brakuje mi w rozprawie to dyskusji i połączenia obliczanych wielkości z eksperymentem, chociaż może on nie dotyczyć

jednoelektronowych jonów. Jedyny podany przykład dotyczył stałej ekranowania i spektroskopii NMR. Rozprawa jest napisana przejrzysto i bardzo dobrze. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały częściowo opublikowane w dwóch czasopismach naukowych. Rozprawę uważam za wyróżniającą, mimo, że nie czytałam i nie recenzowałam do tej pory pracy doktorskiej składającej się praktycznie z samych wyprowadzeń równań i wzorów. Czytanie i ocena rozprawy było sporym wyzwaniem. Mam nadzieję, że przygotowana przeze mnie dosyć szczegółowa recenzja pozwoli na docenienie osiągnięć mgra Grzegorza Łukasika.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż prezentowana rozprawa spełnia wszelkie wymagania ustawowe i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgra Grzegorza Łukasika do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony. Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Maria Barysz'.

Maria Barysz

