

Doc. dr hab. Małgorzata Głódź
Instytut Fizyki PAN

Recenzja pracy doktorskiej

Autor rozprawy: **Mgr Piotr KORTYKA**

Tytuł: "**BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ CZĄSTECZKI NaRb**"

Promotor: **Prof. dr hab. Włodzimierz Jastrzębski**

Praca wykonana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie

W rozprawie Pan mgr Piotr Kortyka omawia swoje badania eksperymentalne dotyczące czterech wzbudzonych stanów elektronowych ($B^1\Pi$, $C(3)^1+$, 6^1+ , $4^1\Pi$) cząsteczki NaRb. Jest to cząsteczka stosunkowo mało scharakteryzowana w literaturze, zwłaszcza metodami doświadczalnymi. Doktorant zastosował metodę polaryzacyjnego znakowania poziomów (PLS, od ang. *Polarization Labeling Spectroscopy*). W wyniku tych starannie i pomysłowo wykonanych pomiarów oraz wnikliwej, złożonej analizy danych zostały wyznaczone charakterystyki tych stanów, zwłaszcza krzywe energii potencjalnej otrzymane w pełni kwantową metodą IPA (od ang. *Inverted Perturbation Approach*). Warto zaznaczyć, że w przypadku badanych stanów elektronowych występują znaczne zaburzenia lokalne i/lub globalne. Stanowiło to interesujące wyzwanie, którego trudności były w pracy pokonywane drogą wieloetapowych eksperymentów i wieloetapowych interpretacji.

Badania dimerów metali alkalicznych, a w szczególności cząsteczek NaRb, pozostają w ścisłym związku z najciekawszym, moim zdaniem, światowym nurtem prac optycznych, jakim są obecnie techniki wytwarzania ultrazimnych gazów i badanie ich właściwości. Cząsteczki NaRb są z różnych względów rozważane jako dobre kandydatki do uzyskania molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina. Wyniki badań struktury elektronowej cząsteczki NaRb relacjonowane w rozprawie powinny się przyczynić do oceny szans uzyskania takiego kondensatu.

Ogólnie pracę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Wyniki są interesujące i wykonane profesjonalnie. Sama rozprawa jest dobrze napisana i czyta się ją z przyjemnością. Ładnie opracowana jest również jej szata graficzna. Pewne dostrzeżone niedociągnięcia i moje wątpliwości, które mogłyby być tematem dyskusji w czasie obrony, opiszę w dalszym bardziej szczegółowym opisie pracy, lub wyliczę na końcu recenzji.

KONSTRUKCJA I TREŚĆ ROZPRAWY

Rozprawa jest skonstruowana prawidłowo. W pierwszej części autor wprowadza zarys teorii i inne informacje przydatne w lekturze drugiej, zasadniczej części, która jest właściwym opisem pracy doktorskiej. Sądzę, że odrębność tych dwóch części można było zaznaczyć w spisie

treści. Umieszczenie rozdziału na temat stanu wiedzy o strukturze elektronowej cząsteczki NaRb tuż przed opisem badań własnych uważam za trafny wybór. Podoba mi się też pomysł dołączenia na końcu rozprawy trzech artykułów, w których zostały już opublikowane wyniki trzech z czterech omawianych doświadczeń.

Praca, po stronie tytułowej i podziękowaniach, rozpoczyna się krótkim przedwstępnym streszczeniem o nieszczęsnym tytule "Abstrakt" (*abstrakt* oznacza po polsku *pojęcie oderwane!*). Samo streszczenie jest natomiast zdecydowanie na miejscu i przydatne czytelnikowi. Szkoda tylko, że nigdzie w pracy nie znalazło się podobne streszczenie po angielsku, z nagłówkiem, na przykład... "Abstract".

Po streszczeniu następuje "Spis treści" i nienumerowany krótki rozdział "Wstęp". Autor zwraca w nim uwagę, między innymi, na aktualność badań nad atomami i cząsteczkami metali alkalicznych. Omawia wspomniany kontekst chłodzenia i pułapkowania, oraz informatyki kwantowej. "Wstęp" zawiera również listę sześciu artykułów z udziałem autora, ze wskazaniem tych trzech, które dotyczą większości wyników pracy doktorskiej.

Poniżej opiszę i skomentuję zawartość kolejnych rozdziałów, skupiając uwagę na tych, które należą do części, którą nazwałam zasadniczą.

Wprowadzenie do rozprawy stanowią jej trzy pierwsze rozdziały.

Ad "Rozdział 1. Teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych"

Rozdział ten zawiera kompendium wiedzy teoretycznej o cząsteczkach dwuatomowych z wyraźnym ukierunkowaniem na wiedzę potrzebną w pracy doktorskiej. Autor nawiązuje explicite do zagadnień, które towarzyszyły jego badaniom. I tak np. na Rys. 1.1, ilustrującym zależność kształtu krzywej energii potencjalnej od rotacyjnej liczby kwantowej J , lub przy opisie zagadnienia zaburzeń (por. Rys. 1.4) daje przykłady wzięte ze swoich badań cząsteczki NaRb. Autor przedstawia techniki opisu stanów elektronowych, które stosował w pracy doktorskiej uwzględniając specyfiki stanów, a także specyfiki materiału doświadczalnego. W szczególności opisuje metodę IPA (od *Inverted Perturbation Approach*) wyznaczania krzywych energii potencjalnej elektronowych stanów cząsteczek dwuatomowych wprost z danych doświadczalnych, w wersji opracowanej w grupie prof. Włodzimierza Jastrzębskiego we współpracy z prof. Pawłem Kowalczykiem z Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Dobrze oceniam dobór tematów tego rozdziału i sposób ich opisu. Nie komentuję takich skrótów myślowych, jak brak pośrednich ogniw w przejściu od równania (1.65) do równania (1.66) definiującego czynnik Francka-Condon, gdyż, z oczywistych względów, tego rodzaju rozdział nie jest podręcznikiem.

Ad "Rozdział 2. Wybrane metody doświadczalne stosowane do badania struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych"

"Celem tego rozdziału - jak stwierdza na wstępie autor - jest przedstawienie metod doświadczalnych, które były stosowane do badań struktury elektronowej cząsteczki NaRb."

Podstawą wyników pracy doktorskiej są oryginalne dane doświadczalne otrzymane metodą PLS, i tej metodzie jest oczywiście poświęcony najbardziej obszerny opis. W dwóch przypadkach doktorant uzupełniał swoje pomiary danymi otrzymanymi innymi metodami w innych ośrodkach naukowych. Dobrze, że opis każdej metody, innej niż PLS, kończy się wyliczeniem jej zastosowań w badaniach cząsteczki NaRb, a także wskazaniem, które z metod posłużyły do otrzymania wspomnianych pomocniczych danych, i przy charakteryzowaniu których stanów autor te dane wykorzystał.

Drobna uwaga kompozycyjna: podrozdział 2.2 "*Spektroskopia w wiązkach molekularnych*" podłączyłabym raczej do podrozdziału 2.1 "*Obserwacja widm fluorescencji wzbudzonej światłem laserowym*", poświęconego, w obecnej postaci, ogólnie spektroskopii fluorescencyjnej LIF (Laser Induced Fluorescence), a także (w domyśle, gdyż w tym rozdziale nie zostało to zwerbalizowane) spektroskopii LIF w komórce spektralnej.

Ad "Rozdział 3. Stan wiedzy o strukturze elektronowej NaRb"

Rozdział ten jest dobrym wprowadzeniem do zasadniczej części rozprawy poświęconej badaniom przeprowadzonym przez autora. Doktorant pokazuje ich tło historyczne, poczynając od pionierskich badań nad NaRb sięgających końca lat dwudziestych ubiegłego wieku i połowy lat trzydziestych. Po długiej przerwie tematyka została podjęta na początku lat osiemdziesiątych. Autor omawia tę jej bardziej współczesną historię, zwłaszcza w aspekcie badań eksperymentalnych.

Na końcu rozdziału, na stronach 66 i 67, autor umieszcza dwa bardzo ładnie wykonane wykresy tych krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych cząsteczki NaRb, które były znane na etapie poprzedzającym badania pracy doktorskiej. Są to głównie potencjały teoretyczne, ale także fragmenty potencjałów, które zostały wyznaczone w doświadczeniach. Niestety nigdzie, ani na tych wykresach, ani na innych wykresach potencjałów, nie są zaznaczane asymptoty atomowe stanów. W tekście autor wspomina o asymptotach też nader rzadko.

Szkoda, że odwołanie do tych dwóch wykresów pojawia się dopiero po przeglądzie literaturowym. Gdyby autor zwrócił na nie uwagę znacznie wcześniej w tym rozdziale, wówczas w czasie jego lektury czytelnik dysponowałby już obrazowym przedstawieniem omawianych stanów.

Rozdział kończy się podrozdziałem 3.2 *Metody porównywania wyników teoretycznych i doświadczalnych*.

W tym podrozdziale są opisane dwa, fenomenologiczne przepisy, według których modyfikuje się potencjały teoretyczne. Procedury te są stosowane z powodzeniem przez środowisko naukowe. W pracy doktorskiej posługiwano się nimi najpierw przy tworzeniu potencjału startowego w metodzie IPA, a potem porównując wyznaczony potencjał z potencjałem teoretycznym (zmodyfikowanym). Pierwsza procedura polega na przesuwaniu w skali energii (korygowaniu) całej teoretycznie obliczonej krzywej potencjału o różnicę między doświadczalną energią asymptoty atomowej, a wartością energii asymptoty otrzymaną na wstępie tych obliczeń. W drugiej procedurze do skorygowania przebiegu teoretycznego potencjału używa się tak zwanego potencjału różnicowego. Jest nim różnica między krzywymi energii potencjalnej, doświadczalnej i teoretycznej, takiego stanu dla którego oba te przebiegi są najlepiej wyznaczone dla danej cząsteczki. Nie uważam, żeby doktorant musiał w rozprawie bliżej uzasadniać te procedury, ale dobrze byłoby, gdyby się odwołał do jakiejś pracy (lub prac), w której takie uzasadnienia są podane.

Uwaga kompozycyjna: miejsce podrozdziału 3.2 widziałabym raczej na końcu pierwszego rozdziału.

Po rozdziale trzecim następuje zasadnicza część rozprawy doktorskiej.

Ad "Rozdział 4. Układ eksperymentalny"

W rozdziale tym został opisany układ spektroskopii polaryzacyjnej metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych (PLS) i pewne szczegóły różnych procedur doświadczalnych, w tym procesu automatycznej rejestracji widm i procedury kalibracji częstości lasera pompującego.

Jako laser pompujący w metodzie PLS służył przestrajany w czasie doświadczenia komercyjny impulsowy laser barwnikowy pompowany laserem ekscimerowym. Laser próbkujący w PLS, o częstości dostrojonej do wybranego przejścia znakującego (lub kilku przejść na raz) był dobierany w zależności od doświadczenia i przejść, które chciano wzbudzić. Zazwyczaj w pomiarach dla jednego badanego stanu stosowano kolejno więcej niż jeden laser. Najczęściej był stosowany laser argonowy (Ar^+), w generacji wielomodowej lub jednomodowej, kolejno na któreś z zielonych i niebieskich linii. Stosowano również dodatkowy impulsowy laser barwnikowy pompowany fragmentem wiązki tego samego lasera ekscimerowego, który zasiliał laser pompujący. Dodatkowy laser barwnikowy został specjalnie skonstruowany w laboratorium do potrzeb doświadczeń. Próbowano także stosować laser helowo-neonowy (na czerwonej linii) i pierścieniowy laser barwnikowy pompowany laserem Ar^+ .

Para cząsteczek NaRb była wytwarzana w komórce typu *heat-pipe*. Temperaturę i przejścia znakujące dobierano tak, aby w zarejestrowanych przebiegach widmowych dominowały widma pochodzące od cząsteczek NaRb , nad widmami Na_2 i Rb_2 , lub aby widma NaRb były przynajmniej dostatecznie rozróżnialne od pozostałych.

Ad "Rozdział 5. Stan $B^1\Pi$ "

$B^1\Pi$ jest najniższym ze stanów badanych w pracy doktorskiej. Należy on do tzw. czerwonego pasma. Jest to stan regularny. Struktura jego poziomów oscylacyjno-rotacyjnych podlega jednak silnym zaburzeniom lokalnym wywołanym przez oddziaływania z sąsiednimi stanami. Mimo że historia prób zbadania stanu $B^1\Pi$ trwa już prawie 90 lat, to z powodu tych zaburzeń dotychczas nie podano ani jego globalnego opisu za pomocą współczynników Dunhama, ani nie wyznaczono krzywej energii potencjalnej z danych doświadczalnych (teoretyczny potencjał był znany z literatury). W literaturze podano współczynniki Dunhama tylko dla ośmiu pierwszych poziomów oscylacyjnych. Właśnie powyżej tych poziomów występują zaburzenia lokalne.

W pracy doktorskiej podjęto się scharakteryzowania stanu $B^1\Pi$ w znacznie szerszym zakresie. Zidentyfikowano 310 linii stanu $B^1\Pi$ w zakresie $\nu'=1\div 49$, $J'=8\div 45$. Zaobserwowano, w zgodzie z informacjami z literatury, dużą liczbę linii zaburzonych. Poszerzenia linii zinterpretowano jako wynik predysocjacji. Powyżej $\nu'=35$ zaburzenia lokalne już nie występowały. Mimo stosunkowo małej liczby zidentyfikowanych poziomów wysokich, brak zaburzeń pozwolił autorowi na scharakteryzowanie tego niezbadanego fragmentu stanu $B^1\Pi$. Najwyższy z zaobserwowanych poziomów $(\nu', J')=(49, 10)$ leży tylko 1.52 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji. Przejścia do tak wysokich poziomów oscylacyjno-rotacyjnych udało się

zaobserwować, gdyż właśnie w przypadku stanu B¹Π czynniki Francka-Condon dla tych przejść są stosunkowo duże dzięki korzystnej (dość dużej) różnicy w położeniach równowagi stanów B¹Π i stanu podstawowego X¹ + (a poziomy tego ostatniego są, warto przypomnieć, obsadzone termicznie).

Innym, poza zaburzeniami lokalnymi, utrudnieniem przy badaniu stanu B¹Π były silne widma pochodzące od cząsteczki Na₂, nakładające się na widma badane. Autor musiał to także brać pod uwagę. Na przykład przy pomiarach dobierał odpowiednio temperaturę pieca.

Trafnym pomysłem przy opracowaniu danych doświadczalnych w celu wyznaczenia krzywej energii potencjalnej stanu B¹Π było uzupełnienie własnych danych pomiarowych o dane uzyskane w wiarygodnych pomiarach wykonanych wcześniej w innych ośrodkach. Po pierwsze dołączono energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych pochodzące bezpośrednio z innego doświadczenia. Dołączono również "poziomy", których położenia obliczono na podstawie dostępnych w literaturze stałych cząsteczkowych. Zawierają one także "niezaburzone położenia" poziomów gdyż wykorzystano również stałe będące wynikiem procedury deperturbacyjnej.

Dysponując teraz prawie dwukrotnie zwiększonym i bardziej "równomiernym" zestawem poziomów autor wyznaczył potencjał dla całego stanu B¹Π iteracyjną metodą IPA w trzech etapach: najpierw dla obszaru najniższych, mało zaburzonych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, potem najwyższych, a w końcu w pośrednim energetycznie obszarze największych zaburzeń i całą krzywą. W dużym uproszczeniu procedura przebiegała w następujący sposób. W pierwszym etapie krzywą startową była krzywa teoretyczna zmodyfikowana potencjałem różnicowym. W drugim etapie jako krzywą startową użyto wynik pierwszego etapu, dobrze opisaną krzywą w części średniozasięgowej. Nie była ona jednak modyfikowana w dopasowaniu, a modyfikowano tylko obszar długozasięgowy (i odpowiednią część wewnętrzną potencjału). Trzeba zaznaczyć, że dla poziomów, których zewnętrzne klasyczne punkty zwrotne leżą poza promieniem Le Roy'a posługiwano się metodą IPA zmodyfikowaną o część analityczną. W trzecim etapie krzywą startową był potencjał drugiego etapu, a modyfikowano tylko część pośrednich energii i długozasięgową.

W efekcie otrzymano dla stanu B¹Π punktową krzywą energii potencjalnej, oraz w części długozasięgowej krzywą analityczną scharakteryzowaną współczynnikami rozwinięcia multipolowego C₆, C₈ i C₁₀. Jest to najpełniejsza charakterystyka tego stanu, jaką dotychczas uzyskano, obejmująca przeszło 99% energii studni potencjału. Autor dyskutuje dokładność wyników, np. problem skorelowania otrzymanych stałych C₆ i C₈ i postuluje, jakimi metodami możnaby uzyskać uzupełniające dane pomiarowe, które pozwoliłyby na jeszcze pełniejsze scharakteryzowanie tego stanu. Stwierdza, że w obszarze występowania perturbacji musiałaby to być jedna z metod (np. bezdopplerowskich) umożliwiających wykonanie analizy deperturbacyjnej, a w obszarze długozasięgowym autor proponuje metodę fotoasocjacyjną.

Muszę podkreślić, że moja opinia na temat wykonania tego doświadczenia i opracowania wyników jest bardzo pozytywna. Nasuwa mi się tylko pewna uwaga na temat prezentacji danych dotyczących długozasięgowej części potencjału. W tabelach 5.2 i 5.3 podane są np. skorelowane ze sobą współczynniki C₆ i C₈, każdy z bardzo dużą liczbą cyfr znaczących. Z zamieszczonego na końcu rozprawy artykułu dotyczącego tego doświadczenia wynika, że niepewność wyznaczenia każdego z nich może być raczej co najmniej kilkudziesiąt procent, a nie 0.01%. Skądinąd podobno taka duża liczba cyfr znaczących jest potrzebna do odtworzenia doświadczalnych poziomów. Jeśli więc dopasowywane stałe nie są w tym przypadku wyznaczone jednoznacznie (bez skutku na kształt potencjału w odtworzonym zakresie), to może te parametry dopasowania

nie powinny być nazywane "współczynnikami C_n ", skoro nie można im przypisać określonego sensu fizycznego współczynników C_n z dokładnością podaną w tabeli (współczynniki C_n opisują odpowiednie multipolowe oddziaływania elektrostatyczne atomów). Ale jest to może "kwestia smaku", czyli panujących zwyczajów.

Ad "Rozdział 6. Stan $C(3)^{1+}$ "

Stan $C(3)^{1+}$ jest kolejnym w skali energii zbadanym stanem w pracy doktorskiej. Należy do stanów tzw. zielonego pasma, badanego po raz pierwszy, jak pasmo czerwone, też prawie 90 lat temu. Dotychczas nie dokonano jednak pełnej charakterystyki tego pasma.

Jest to stan o nieregularnej krzywej energii potencjalnej. W wyniku podwójnego antyprzecięcia z innym stanem, studnia potencjału stanu $C(3)^{1+}$, regularna dla mniejszych wartości międzyjądrowych, przechodzi w stronę dużych odległości międzyjądrowych w tzw. szelf o małym nachyleniu zewnętrznej ściany potencjału. Jedną z przyczyn zainteresowania tym stanem jest ewentualna możliwość wykorzystania obszarze szelfowego do generacji koherentnych paczek falowych lub dla doświadczeń fotoasocjacyjnych.

Ze względu na położenie tego stanu wystąpienie zaburzeń lokalnych jest znacznie mniej prawdopodobne niż dla stanu $B^1\Pi$.

Stan $C(3)^{1+}$ był badany dwiema metodami: LIF (od ang. Laser-Induced Fluorescence) oraz PLS, przy współpracy z Instytutem Optyki Kwantowej w Hanowerze. Oba zestawy poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, zidentyfikowanych jeden w Hanowerze, a drugi w Warszawie, były zbiorczo użyte do scharakteryzowania stanu. Doświadczenie LIF było wykonywane w Hanowerze (bez udziału doktoranta) przy zastosowaniu spektrometru fourierowskiego i dostarczyło 203 zidentyfikowane poziomy oscylacyjno-rotacyjne.

Znaczna większość poziomów, tj. 957, została jednak zidentyfikowana w doświadczeniu PLS w Instytucie Fizyki PAN, o którym to doświadczeniu doktorant skromnie mówi jako o uzupełniającym. Wśród nich były te najciekawsze poziomy, leżące w obszarze szelfu. Do znakowania użyto kolejno kilku linii lasera Ar^+ w generacji wielomodowej. Ponieważ obserwowano dodatkowe linie utrudniające właściwy proces identyfikacji (pochodzące od stanu $D^1\Pi$ i od cząsteczki Na_2), pomocniczo wymuszono w laserze Ar^+ generację jednomodową, aby uprościć widmo przez ograniczenie liczby znakowanych poziomów. Celem wymuszenia generacji jednomodowej było również zwiększenie spektralnej gęstości mocy. Dzięki temu udało się zidentyfikować słabe przejścia do obszaru szelfu, których nie można było zaobserwować przy laserze wielomodowym.

Opracowywany zestaw danych zawierał, obok poziomów cząsteczki $^{23}Na^{85}Rb$ również, w mniejszej liczbie, poziomy izotopomera $^{23}Na^{87}Rb$ identyfikowane w obu doświadczeniach.

Opracowanie wyników odbyło się dwuetapowo. W pierwszym etapie opracowano dane dotyczące części średniozasięgowej potencjału. Ponieważ w tym obszarze potencjał jest regularny, wyznaczono dla niego współczynniki Dunhama. Następny etap objął także wyższe poziomy z nieregularnej części potencjału i wykorzystano metodę IPA. Jako potencjał startowy służył potencjał złożony. W części średniozasięgowej użyto potencjału RKR zbudowanego korzystając z wyznaczonych współczynników Dunhama, a w części długozasięgowej posłużono się zmodyfikowaną (dokonano przesunięcia i "poprawienia" za pomocą potencjału różnicowego) krzywą teoretyczną. Uwzględniono pełen zakres danych i dopasowywano całą krzywą potencjału. Otrzymana krzywa opisuje 1161 poziomów. W części długozasięgowej jest ona analityczna, opisywana współczynnikami C_n . Ponieważ brak było danych doświadczalnych sięgających poza

promień Le Roy'a, zdecydowano się na założenie teoretycznych wartości dla C_6 i C_8 , a dopasowaną wartość C_{10} oraz punkt sklejenia uznano za parametry numeryczne. Niemniej zakres stosowalności otrzymanej krzywej sięga 77% głębokości studni potencjału i obejmuje znaczną część szelfu, co jest niewątpliwym osiągnięciem pracy.

Warto też podkreślić, że badania były ciekawie zaplanowane z wykorzystaniem możliwości badawczych dwóch współpracujących laboratoriów europejskich.

Ostatnie dwa rozdziały omawiają doświadczenia i ich wyniki dla dwóch najwyższych z badanych w pracy doktorskiej stanów. Oba te stany nigdy przedtem nie były badane eksperymentalnie.

Ad "Rozdział 7. Stan $6^1 +$ "

$6^1 +$ jest interesującym przypadkiem stanu o dwóch minimach rozdzielonych barierą potencjału, z których zewnętrzne jest płytsze i znacznie rozleglejsze. Nieregularność stanów w tym obszarze jest skutkiem antyprzecięć trzech stanów diabatycznych, z których jeden jest prawdopodobnie stanem jonowym. Zaburzenia globalne utrudniają interpretację linii widmowych. Natomiast dwa inne możliwe utrudnienia: obecność linii od cząsteczki $6^1 +$ i liczne zaburzenia lokalne są mało groźne w obszarze energetycznym, w którym był badany stan $6^1 +$.

W pomiarach używano wielomodowego, a także jednomodowego lasera Ar^+ . Zgromadzone dane zawierają 941 zidentyfikowanych poziomów. Wśród nich są również poziomy izotopomera $^{23}Na^{87}Rb$, dzięki czemu można było jednoznacznie przypisać poziomom numerację oscylacyjną. W wyniku analizy niewielką liczbę poziomów odrzucono, gdyż zostały uznane za zaburzone. Wszystkie zaobserwowane poziomy przypisano wewnętrznej studni potencjału. Mimo wysiłków z zastosowaniem lasera jednomodowego (selektywne znakowanie) lub lasera wielomodowego Ar^+ o znacznie większej mocy i szerszej linii niż zazwyczaj stosowany (oznakowanie większej liczby wzbudzeń) nie udało się zidentyfikować poziomów powyżej bariery.

Ze względu na złożoność problemu opracowanie wyników przebiegało wieloetapowo. Dla obszaru poziomów odpowiednio głęboko w wewnętrznej studni potencjału (obszar *a*), gdzie efekt tunelowania do studni zewnętrznej był znikomy, zostały dopasowane współczynniki Dunhama (w zakresie $\nu' = 0 \div 23$). Powyżej tego obszaru, gdzie efekt tunelowania nadal nie jest znaczący, ale potencjał już odbiega od krzywej Morse'a podano stałe rotacyjne oddzielnie dla każdego z szeregu stanów oscylacyjnych (obszar *b*). Dla poziomów dostatecznie blisko wewnętrznej bariery potencjału (obszar *c*) już taki opis nie był możliwy. Odtąd analiza przebiegała metodą IPA. Procedura rozpoczęła się od zapostulowania pierwszej krzywej startowej (jednodółkowej) zbudowanej z potencjału RKR i jego gładkiego przedłużenia. Zbiór danych w procedurze IPA zawierał poziomy z $\nu' = 0 \div 28$. Z pewnym przybliżeniem uzyskano jednolity opis obszarów *a* i *b*. W następnym kroku zbudowano dwudółkową krzywą startową z tej otrzymanej krzywej energii potencjalnej i części potencjału z pracy teoretycznej, łącząc oba fragmenty gładką krzywą. Procedura IPA, w której do zbioru danych dołączono wszystkie poziomy, dostarczyła (w punktach) krzywą energii potencjalnej opisującą 839 zaobserwowanych poziomów. Jest ona wiarygodna w obszarach, dla których są dane pomiarowe, czyli dla wewnętrznego minimum i wewnętrznego zbocza bariery, a także w pewnym stopniu w zakresie tego długozasięgowego fragmentu potencjału, który ma wpływ na położenie poziomów tunelujących. Najwyższy obserwowany poziom leży około 10 cm^{-1} poniżej bariery wewnętrznej.

Doktorant dyskutuje ważny problem wprowadzenia wspólnej dla obu minimów numeracji poziomów oscylacyjnych i analizuje także inne szczegółowe problemy, między innymi przedstawia jak kształt krzywej potencjału zależy od liczby rotacyjnej (zazwyczaj podaje się krzywą bezrotacyjną) i co z tego wynika dla położenia poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Zastanawia się też, jak zwykle, nad możliwością dalszego doskonalenia eksperymentu, na przykład proponuje dwufotonowe wzbudzenie poziomów zewnętrznego minimum, na wzór znanych z literatury doświadczeń dotyczących Na_2 .

Chociaż wszystkie cztery rozdziały 5-8 jasno i ciekawie opisują wykonywane wysiłki eksperymentalne i interpretacyjne oraz wyniki, to w tym rozdziale narracja jest, moim zdaniem, szczególnie dobrze skomponowana i, można rzec, dydaktyczna. Do takiej opinii przyczyniają się także bardzo obrazowe i bardzo ładnie wykonane rysunki, zwłaszcza Rys 7.7 i Rys. 7.8, które ilustrują stopień zlokalizowania funkcji falowej (wielkość amplitudy w obszarze jednej i drugiej studni) w zależności od odległości energetycznej poziomu od wierzchołka bariery potencjału oddzielającej obie studnie. Rysunki te ilustrują także inne problemy (na przykład numeracji oscylacyjnej) dla krzywej o dwóch minimach.

Ad "Rozdział 8. Stan $4^1\Pi$ "

Stan $4^1\Pi$ jest najwyższy w skali energii z kiedykolwiek badanych stanów elektronowych NaRb . Jest to stan regularny. Jednak, w jego przypadku poważnym problemem doświadczalnym są liczne zaburzenia lokalne. Oczekiwano tego już przed przystąpieniem do badań, na podstawie analizy położenia sąsiednich stanów przewidywanych w obliczeniach teoretycznych dostępnych w literaturze. Stan ten został więc przebadany wyjątkowo szczegółowo, z zastosowaniem kilku laserów.

Pierwszy obszerny materiał doświadczalny, otrzymany przy znakowaniu liniami (i) wielomodowego lasera Ar^+ zawierał 1085 linii zidentyfikowanych równoległe z widmem wzbudzenia stanu 6^1+ . Dzięki obecności w widmie linii pochodzących od izotopomera $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$ było możliwe jednoznaczne przypisanie oscylacyjnych liczb kwantowych. Potwierdziły się jednak obawy, co do występowania licznych zaburzeń lokalnych. Ze względu na związane z tym trudności interpretacyjne autor podjął dalsze szczegółowe pomiary przy pomocy znakowania kolejno kilkoma dodatkowymi laserami. Wykorzystano w tym celu, (ii) jednomodowy laser Ar^+ , (iii) dodatkowy impulsowy laser barwnikowy pompowany tym samym laserem ekscimerowym, co automatycznie przestrajany barwnikowy laser pompujący w metodzie PLS, (iv) pierścieniowy laser barwnikowy pompowany laserem Ar^+ . W efekcie zidentyfikowano 303 nowe linie, w tym cenne dla analizy dodatkowe linie pochodzące od izotopomera $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$. Zatem dysponowano do analizy zbiorem 1388 zidentyfikowanych linii odpowiadających przejściom do 1293 poziomów stanu $4^1\Pi$.

Autor opisuje i ilustruje różne przejawy obserwowanych zaburzeń lokalnych, a także próbę określenia niezaburzonego położenia linii.

Opracowanie danych było procesem wieloetapowym, W pierwszym etapie próbowano dopasować współczynniki szeregu Dunhama w całym obszarze danych, eliminując z procedury dopasowania drogą różnych kolejnych podejść, jako zaburzone, te poziomy, których położenia odbiegały od położenia przypisywanych im w wyniku dopasowania. Przy zadowalającym parametrze dopasowania otrzymano parametry Dunhama dla 811 linii, przy dużej liczbie (577)

linii odrzuconych. Następnie próbowano uwzględnić w dopasowaniu tylko linie Q, które dla stanu o symetrii Π powinny być niezaburzone, ale parametr dopasowania niewiele się zmienił.

Zauważono, że w przypadku obu wykonanych dopasowań większość danych, które nie dają się dopasować do szeregu Dunhama, znajduje się w zakresie liczb oscylacyjnych $\nu' < 10$. Uznano, że być może świadczy to o zniekształceniu potencjału w części dolnej. Aby odtworzyć kształt krzywej energii potencjalnej stanu $4^1\Pi$ zastosowano procedurę IPA. Najpierw dopasowano współczynniki Dunhama oddzielnie dla dolnej (dla $\nu' < 10$) i górnej (dla $\nu' > 10$) części stanu $4^1\Pi$ i oddzielnie wyznaczono krzywą RKR dla każdego z tych obszarów. Z tych dwóch krzywych, połączonych gładko w sposób sztuczny, zbudowano potencjał startowy dla procedury IPA. Za pomocą numerycznej krzywej potencjalnej udało się opisać 890 z 1293 zaobserwowanych poziomów. Duża liczba poziomów, których nie można było objąć tym opisem wskazuje na wyjątkowo liczne zaburzenia lokalne w porównaniu z innymi badanymi w pracy stanami.

Aby dalej udoskonalać analizę tego stanu doktorant sugeruje podjęcie dalszych wysiłków w celu znacznego powiększenia i tak już dużego zbioru danych, gdyż tylko przy odpowiednio dużej liczbie danych możnaby spróbować dokonać analizy deperturbacyjnej. Autor widzi jednak trudności, być może niepokonalne przy ograniczonej zdolności rozdzielczej stosowanej metody.

Dla każdego ze stanów elektronowych, które były przedmiotem pracy, autor porównuje literaturowe potencjały teoretyczne z potencjałami wyznaczonymi w pracy metodą IPA na podstawie danych doświadczalnych, pokazując też odpowiednie wykresy. Obliczenia teoretyczne dobrze przewidują kształty potencjałów, ale położenia krzywych teoretycznych różnią się od doświadczalnych znacznie bardziej niż pozwala na to dokładność doświadczeń.

Praca kończy się podsumowaniem i bibliografią.

Ad "Podsumowanie"

W tym krótkim rozdziale doktorant zwięźle podsumowuje swoje osiągnięcia. Może szkoda, że na końcu rozprawy nie znalazły się podobne wykresy krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych cząsteczki NaRb, jak te na stronach 66 i 67, ale z dodatkowo naniesionymi wynikami pracy doktorskiej. Zbiorcze wykresy wszystkich potencjałów, własnych i literaturowych, przejrzyste ilustrowałyby znaczny postęp nad badaniami cząsteczki NaRb, który dokonał się w wyniku tej pracy doktorskiej.

Ad "Bibliografia"

Bibliografia jest obszerna (obejmuje 101 pozycji) i, na ogół, wyczerpująca. Dużo odnośników odwołuje się do prac grupy prof. Jastrzębskiego. Jest to w pełni uzasadnione, bo relacjonowane badania stanowią kolejne ogniwo tematyki prężnie rozwijanej w tej grupie o światowej renomie i autor rozprawy czerpie z metod tam wypracowanych. Jest też bardzo dużo odnośników do współczesnych prac prowadzonych w zbliżonej dziedzinie w innych grupach badawczych na świecie. Liczne i trafne cytowanie tych prac świadczy to o tym, że autor dobrze opanował literaturę przedmiotu.

Zauważyłam jeden błąd numeru odnośnika w tekście: książka Demtrödera jest cytowana na str. 44 jako [59], zamiast [60].

Usterki

Autor nie ustrzegł się pewnych "potknięć", które jednak nie pomniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny pracy doktorskiej. Poza wspomnianymi w powyższym szczegółowym opisie, wymienię także inne ich przykłady.

Przykłady zauważonych nieścisłości

Jak już podkreśliłam, pracę czyta się bardzo dobrze. W kilku miejscach natrafiłam jednak na stwierdzenia niejasne, lub nieprecyzyjne.

- Przykładem jest niezrozumiała, moim zdaniem, argumentacja za tym, że obniżanie temperatury, stosowane w obszarach spektralnych, gdzie występują silne widma cząsteczki Na_2 nakładające się na badane widma NaRb , jest zabiegiem poprawiającym (zwiększającym) stosunek natężenia linii NaRb do natężenia linii Na_2 . W rozumowaniu brakuje informacji dlaczego pomijana jest w nim zmienność gęstości atomów Rb od temperatury (podrozdział 4.2, str 71).
- Inny przykład z tego samego podrozdziału (strony 70, 71). Autor pisze, że z tablic [86] wynika, że w temperaturze 600 K "koncentracje atomowe i cząsteczkowe" odpowiednio wynoszą i tu podaje wartości dla Na, Rb, Na_2 i Rb_2 . Ściślej każda z tych wartości koncentracji, jeśli źródłem jest praca Nesmeyanova [86], odnosi się do koncentracji nasyconej pary atomów (cząsteczek) nad kroplą danego metalu w tradycyjnej komórce próżniowej. Autor nie dyskutuje na ile podane przez niego wartości koncentracji mają odniesienie do warunków panujących w stosowanej przez niego komórce *heat-pipe*. Rozumiem jednak, że dokładna analiza tych warunków wymagałaby żmudnych dodatkowych badań, zważywszy także na dynamiczne zmiany warunków w czasie pomiarów (autor opisuje konieczność przeprowadzania regeneracji pieca co kilkakilkanaście godzin, w związku z "uciekaniem" rubidu z obszaru badawczego wskutek postępującej kondensacji tego metalu w rejonach chłodnic).
- W podrozdziale 7.2, str. 108, autor pisze o "tunelling splitting": "Jest to efekt związany z degeneracją energetyczną pomiędzy dwoma poziomami przypisywanymi wewnętrznej i zewnętrznej studni potencjału...". Tymczasem, *splitting*, czyli rozszczepienie poziomów wiąże się raczej nie z degeneracją, a z jej "usunięciem".
- Porównywanie mocy lasera pracy ciągłej ze średnią, jak wnioskuję, mocą lasera impulsowego nie wydaje mi się być informacją przydatną w rozumowaniu przeprowadzanym w podrozdziale 8.1 na str. 121.
- Nie zauważyłam, żeby autor podał gdziekolwiek explicite czas trwania impulsów laserów barwnikowych pompowanych laserem ekscimerowym. Na usprawiedliwienie autora, o tym czasie można oczywiście wnioskować pośrednio, na podstawie podanej informacji o typie lasera pompującego.
- W rozdziale 8 niektóre "liczby linii przejść optycznych" są podawane także w innych miejscach jako "liczby poziomów" (por. np. liczbę 1388 na str.121 i w podpisie Rys. 8.3 na str. 122, oraz liczbę 811 na str. 132 i na str. 126), choć skądinąd z tekstu wynika, że poziomów było zidentyfikowanych mniej (ogólnie 1293 według informacji na str. 132) niż przejść.

Przykładowe drobne potknięcia redakcyjne

- Liczby falowe czterech najmniej energetycznych przejść, które wzbudzał laser barwnikowy w schemacie Littmana wg tabeli 4.3 na str. 75 wypadają poniżej dolnej granicy przestrajania tego lasera, podanej na str 73.
- Podpisy pod Rys. 7.1 i Rys. 7.2 (strony 110 i 111) zostały wzajemnie zamienione.
- W podpisie rysunku 8.3 na str. 122 znajdujemy: "przy użyciu wielodomowego [zamiast: wielomodowego] lasera...". Nie bardzo jednak obwiniam doktoranta, bo pisząc recenzję kilkakrotnie popełniałam ten sam błąd!
- Rys. 8.8 (str. 131) z dziwnym, moim zdaniem, brakiem danych dla $\nu' = 2$ i 3, nie został nigdzie w tekście skomentowany.

UWAGI KOŃCOWE RECENZENTA

Rozprawa opisuje doświadczenia bardzo solidnie wykonane i opracowane, co starałam się wydobyć omawiając dość szczegółowo różne niuanse problemów eksperymentalnych i interpretacyjnych, z jakimi się spotkał doktorant wykonując pracę doktorską. Stany miały nieregularne potencjały, w tym potencjał szelfowy i dwudołkowy, i/lub liczne zaburzenia lokalne. W omówieniu podkreślałam różne interesujące podejścia, które zostały zastosowane w celu pokonania trudności.

W pracy zostały w znacznym stopniu scharakteryzowane cztery stany elektronowe cząsteczki NaRb. Przede wszystkim dla każdego ze stanów została wyznaczona krzywa energii potencjalnej. W miarę możliwości analiza uwzględniała także długozasięgową część potencjału. W przypadku dwóch najwyższych stanów zbadanych w pracy nikt wcześniej nawet nie podejmował prób ich charakteryzacji.

Praca należy do nurtu aktualnych badań struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. Ich obecny rozwój ma związek z zapotrzebowaniem na dokładne charakterystyki stanów tych cząsteczek ze strony innych kierunków badawczych (wśród tych kierunków podkreślam zwłaszcza tematykę ultrazimnych gazów). Otrzymane wyniki wychodzą naprzeciw tym zapotrzebowaniom.

Należy zwrócić pozytywnie uwagę na fakt, że mgr Piotr Kortyka jest autorem aż sześciu publikacji dotyczących charakteryzowania stanów dimerów metali alkalicznych opublikowanych w zagranicznych czasopismach naukowych o wysokiej renomie (*Journal of Molecular Spectroscopy*, *Molecular Physics*, *Chemical Physics Letters*, *European Journal of Physics*, *Journal of Chemical Physics*). Trzy z tych publikacji dotyczą badań pracy doktorskiej nad cząsteczką NaRb.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr. Piotra Kortyki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Głódź

Warszawa 19 kwietnia 2007 r.