

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Kortyki zatytułowanej "Badania struktury elektronowej cząsteczki NaRb"

Rozprawa doktorska Pana mgr. Piotra Kortyki "Badania struktury elektronowej cząsteczki NaRb" została wykonana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Włodzimierza Jastrzębskiego i dotyczy badania wzbudzonych stanów elektronowych jednej ze słabiej poznanych heteroatomowych cząsteczek metali alkalicznych - NaRb. Zastosowana metoda badawcza to polaryzacyjne znakowanie poziomów cząsteczkowych.

Rozprawa liczy 142 strony i podzielona jest na wstęp, cztery części: pierwszą (rozdział 1), zawierającą teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych, drugą (rozdział 2) - przegląd wybranych metod doświadczalnych stosowanych w badaniach cząsteczki NaRb, trzecią (rozdział 3) - opisującą literaturowy stan wiedzy na temat cząsteczki NaRb, czwartą (rozdziały od 5 do 8) - wyniki oryginalnych badań doświadczalnych wzbudzonych singletowych stanów elektronowych $B^1\Pi$, $C(3)^1\Sigma^+$, $6^1\Sigma^+$ i $4^1\Pi$ cząsteczki NaRb, podsumowanie oraz bibliografię liczącą 101 pozycji. Zrównoważenie części teoretyczno-opisowej do części doświadczalnej jest w mojej opinii właściwe. Do rozprawy dołączone są trzy artykuły współautorstwa mgr. Piotra Kortyki tematycznie związane z wynikami przedstawianymi w rozprawie. W jednej z nich Piotr Kortyka figuruje jako pierwszy autor, ze złamaniem porządku alfabetycznego. Rozprawa oparta jest na wynikach opublikowanych w trzech wyżej wspomnianych artykułach (charakterystyka stanów $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$ oraz $6^1\Sigma^+$) oraz na nie opublikowanych wynikach badań stanu $4^1\Pi$.

We wstępie (strony od 7 do 10) Autor wprowadza czytelnika w tematykę badań dimerów metali alkalicznych, zarówno od strony teoretycznej (obliczenia struktur elektronowych i prawdopodobieństw przejść dla obiektów dwuatomowych składających się z atomów wodoropodobnych), jaki i doświadczalnej (współczesne metody spektroskopowe pozwalające na wyznaczanie parametrów opisujących dimery) weryfikującej poprawność obliczeń teoretycznych. Taką sytuację Autor określa jako "bardzo stymulującą", stawiającą wyzwania przed każdą ze stron. Ponadto Autor umieszcza tematykę badań dimerów metali alkalicznych w kontekście problemów pułapkowania i chłodzenia atomów i cząsteczek, cząsteczkowego kondensatu Bosego-Einsteina, procesu fotoasocjacji i otrzymywania ultrazimnych cząsteczek dwuatomowych, informacji kwantowej i kwantowego przetwarzania danych, wykazując przydatność podjętych przez siebie zadań badawczych w tych aktualnych działach fizyki zimnej materii i optyki kwantowej. Prace badawcze, w których Autor uczestniczył prowadzone są od przeszło 10 lat we współpracy grup Instytutu Fizyki PAN w Warszawie i Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rozdział 1: "Teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych" (strony od 11 do 43) jest poświęcony sposobowi opisu struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych oraz najważniejszych przybliżeń i rozwiązań, do których prowadzą. Autor prezentuje standardowe przybliżenia (adiabatyczne i Borna-Oppenheimera) przyjmowane przy rozwiązywaniu równania Schrödingera dla cząsteczki dwuatomowej z pominięciem części spinowych. W prosty i zrozumiały dla czytelnika sposób wprowadza pojęcie krzywej energii potencjalnej i analizuje radialne równanie Schrödingera opisujące oscylacje i rotacje jąder w cząsteczce. Omawia wzory na energię oscylacyjną i rotacyjną oraz funkcję Morse'a używaną do reprezentacji krzywej energii potencjalnej. W tym miejscu rozprawy Autor wprowadza liczby kwantowe oscylacyjną i rotacyjną. Razi, w mojej opinii, symbol użyty dla tej pierwszej (ν) zarezerwowany dla opisu częstości (jak we wzorze $E=h\nu$). Widziałbym tu raczej symbol ν ogólnie stosowany w literaturze. Brak jest również zdefiniowania stałej anharmoniczności drugiego

rzędu $\omega_e \nu_e$, po użyciu jej w definicji energii oscylacyjnej (wzór (1.32)). We wzorach na sumę energii rotacyjnej i oscylacyjnej (tj. wzory (1.40) i (1.44)) potęga członu $(v+1/2)$ przy współczynniku $\omega_e \nu_e$ powinna być 3, a nie 2, jak podaje Autor. Następnie wprowadzone są współczynniki Dunhama, które posłużą później do charakterystyki potencjałów badanych stanów elektronowych w pewnych zakresach odległości międzyjądrowych. Autor klasyfikuje stany elektronowe dimerów ze względu na symetrię i numerację. Na uwagę zasługuje fakt podania, obok tradycyjnej, również obecnie stosowaną (szczególnie przez teoretyków) numerację stanów elektronowych w cząsteczce dwuatomowej. Jest to szczególnie przydatne. Wszystkim pracującym w dziedzinie spektroskopii cząsteczek znany jest fakt pewnej niekonsystencji w tej materii i potrzeby uporządkowania numeracji stanów elektronowych. Autor omawia dwa przypadki Hunda, (a) i (c), sprzężeń momentów pędu w cząsteczce, reguły wyboru dla przejść dipolowych oraz wzory dla efektu izotopowego. Dla ustalenia uwagi, w przedstawieniu przypadku Hunda (a) na Rys. 1.2 wskazane byłoby oznaczenie rzutów Λ i Σ wektorów \mathbf{L} i \mathbf{S} , i podkreślenie ogólnie znanego konfliktu oznaczenia tym samym symbolem (tj. Σ) również stanów elektronowych, dla których $\Lambda=0$. Następnie szczegółowo omówione są - przydatne w późniejszej prezentacji wyników i dyskusji - lokalne i globalne zaburzenia struktury elektronowej, potencjały diabetyczne i adiabatyczne oraz sposoby opisu długozasięgowej części potencjału elektronowego. Stosowane przez Autora metody opisu stanów elektronowych: RKR (Rydberga-Kleina-Reesa) i IPA (ang. inverted perturbation approach) kończą rozdział 1. Opis prowadzony przez Autora w tym rozdziale jest logiczny i przejrzysty, wystarczający dla potrzeb rozprawy. W tego typu wprowadzeniach istnieje zawsze niebezpieczeństwo zarówno zbyt pobieżnego, jak i zbyt długiego i szczegółowego opisu. W mojej opinii Autor uniknął obu ewentualności i bardzo umiejętnie wprowadził czytelnika w tematykę swojej rozprawy. Dociekliwi są kierowani przez Autora do wyczerpujących opisów szeroko prezentowanych w cytowanej literaturze.

W rozdziale 2: "Wybrane metody doświadczalne stosowane do badania struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych" (strony od 44 do 57) szczegółowo i poglądowo omówiona jest metoda polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych jako podstawowa metoda badawcza stosowana w rozprawie (od nazwy angielskiej "polarization labeling spectroscopy" w rozprawie Autor stosuje skrót PLS). Jako, że część przedstawionych wyników dotyczy również pomiarów wykonanych w Instytucie Optyki Kwantowej w Hanowerze metodą LIF (ang. laser induced spectroscopy), metoda ta również została przedstawiona, obok trzech innych - bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej, spektroskopii w wiązkach cząsteczkowych oraz metody podwójnego rezonansu optyczno-radiowego. W tym miejscu chciałby wyrazić uznanie dla Autora za proste i ilustratywne przedstawienie stosowanej przez siebie metody. Metoda polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych oparta jest na użyciu dwóch wiązek laserowych oraz obserwacji zmian polaryzacji wiązki próbkującej (znakującej) przechodzącej przez badany ośrodek, w którym wiązka pompująca wytworzyła anizotropię optyczną. Autor, z korzyścią dla późniejszej dyskusji wyników, analizuje rodzaje widm polaryzacyjnych w zależności od polaryzacji wiązek pompującej i próbkującej oraz symetrii stanów zaangażowanych w badane optyczne przejścia cząsteczkowe. Analiza ta zdecydowanie pomaga w zrozumieniu wyników przedstawionych w dalszej części rozprawy. W tym miejscu chciałbym odnieść się do opisu obserwacji widm fluorescencji (podrozdział 2.1) przytoczonego przez Autora w kontekście badania dolnych stanów elektronowych. Czy analiza zarejestrowanych, w tych przypadkach, widm fluorescencji pozwala tylko na wyznaczenie części związanej stanu dolnego? W jakich warunkach analiza może być szersza?

W rozdziale 3: "Stan wiedzy o strukturze elektronowej NaRb" (strony od 58 do 69) Autor w obszerny sposób analizuje wyniki dotychczasowych badań teoretycznych i doświadczalnych struktury elektronowej NaRb. Autor cofa się do pierwszych badań tej cząsteczki opublikowanych w latach 30. XX wieku, następnie analizuje doświadczalne badania grup japońskiej i tajwańskiej oraz ostatnie badania grup łotewskiej, amerykańskiej i niemieckiej. Wszystkie te studia koncentrowały się przede wszystkim na charakterystyce stanu podstawowego oraz singletowych stanów wzbudzonych $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$ (najbogatsza charakterystyka), $C^1\Sigma^+$ i $D^1\Pi$, a także stanów trypletowych $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$ i $2^3\Sigma^+$. Badania teoretyczne (obliczenia *ab initio* dla stanu podstawowego i wzbudzonych) prowadzone były przez Igel-Manna i innych, Korkea i innych, do wyników której Autor porównuje potem własne, oraz Bussery i innych. W tym miejscu Autor wyraźnie precyzuje obiekty badań prezentowane w swojej

rozprawie: stany już badane doświadczalnie ($B^1\Pi$ i $C^1\Sigma^+$) oraz te, dla których istnieją jedynie obliczenia teoretyczne ($6^1\Sigma^+$ i $4^1\Pi$). Na szczególną uwagę zasługują tu rysunki krzywych energii potencjalnej NaRb (Rys. 3.2 oraz 3.3), niezbędne i niezwykle pomocne dla właściwego odbioru wyników zawartych w rozprawie. Na rysunkach tych, niestety, brakuje oznaczenia asymptot atomowych, do których korelują przedstawione potencjały cząsteczkowe, utrudniając ich interpretację i odniesienie podczas dyskusji w dalszej części rozprawy. Omawiając metody porównywania wyników teoretycznych i doświadczalnych Autor wprowadza potencjał różnicowy zależny od odległości międzyjądrowej, określony w rozprawie dla stanu podstawowego NaRb, który służy w dalszej części rozprawy do korekty krzywych *ab initio* dla stanów wzbudzonych i efektywniejszego porównywania ich z wynikami doświadczalnymi.

Rozdział 4: "Układ eksperymentalny" (strony od 70 do 76) poświęcony jest w całości szczegółom doświadczenia z zastosowaniem metody polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych. Autor omawia tu komórkę heat-pipe do wytwarzania cząsteczek NaRb (interesującym, z punktu widzenia przebiegu doświadczenia, jest opisany proces regeneracji komórki), szczegóły układu pomiarowego (w tym lasery użyte w doświadczeniu i przejścia optyczne użyte do znakowań) oraz sposób akwizycji danych i kalibracji widm. Osobiście zastanowiła mnie procedura kompensacji resztkowej dwójłomności okienek poprzez zmianę ich docisku. Według mnie brakuje szczegółów tej procedury, ważnej z perspektywy stosowanej metody pomiarowej. Zastanawia także, czy stosowano stabilizację częstości lasera próbującego dostrojonego do określonego przejścia cząsteczkowego wybranego do znakowania polaryzacyjnego. Ponadto pojawia się pytanie, czy, ze względu na stosowany gaz buforowy, oprócz obecności - obok NaRb - cząsteczek Na_2 i Rb_2 , wzięto również pod uwagę ewentualność obecności cząsteczek NaAr i RbAr? Jeśli nie, to dlaczego?

Rozdziały od 5 do 8 (strony od 77 do 132) omawiają kolejno wyniki doświadczeń dla czterech wzbudzonych stanów elektronowych NaRb: regularnego $B^1\Pi$, nieregularnego ("szelfowego") $C^1\Sigma^+$, nieregularnego (z podwójnym minimum) $6^1\Sigma^+$ i regularnego $4^1\Pi$. Jest to zasadnicza część rozprawy, której prezentacja jest logicznie i przejrzysto zorganizowana, aczkolwiek czasami ma się wrażenie, że Autor powtarza stwierdzenia wypowiedziane już w rozdziale 3, gdzie analizował stan wiedzy o strukturze elektronowej NaRb (np. fragmenty na str. 77 i 89). Każdy rozdział rozpoczyna się od analizy możliwych zaburzeń badanego stanu ze strony sąsiadujących z nim innych stanów elektronowych. Następnie prezentowany jest zakres zidentyfikowanych i przebadanych przejść oscylacyjno-rotacyjnych poparty przykładowym fragmentem widma, po czym prezentowany jest proces opracowania otrzymanych wyników podzielony na różne, w zależności od skomplikowania procesu, etapy. Analizę zawsze kończy dyskusja wyników i porównanie otrzymanej krzywej energii potencjalnej z wynikiem obliczeń *ab initio* Korke i innych. Zestawione są również parametry charakteryzujące potencjały w różnych zakresach odległości międzyjądrowych, w tym współczynniki Dunhama, czy współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} .

Pierwszy z przebadanych stanów elektronowych, $B^1\Pi$ (należący do tzw. pasma czerwonego) został scharakteryzowany w szerokim zakresie odległości międzyjądrowych (szerszym niż charakterystyki dokonane wcześniej przez innych autorów), w 99% głębokości studni potencjału przy pomocy metody IPA, a najwyższe poziomy oscylacyjne opisano przy pomocy współczynników C_n wyznaczających długozasięgową część potencjału. Autor zaobserwował lokalne zaburzenia poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, które były wyeliminowane z analizy. W trakcie dyskusji na temat szczegółów doświadczenia Autor sygnalizuje obecność w rejestrowanym widmie linii pochodzących ze wzbudzenia cząsteczki Na_2 (do stanu $A^1\Sigma_u^+$). W celu pełnego zilustrowania problemu można było umieścić ten stan na Rys. 5.1 zaznaczając zakres wzbudzanych poziomów oscylacyjnych. Opisując proces dopasowania krzywej energii potencjalnej dla najwyższej leżących zaobserwowanych poziomów oscylacyjnych, dysponując dobrze opisaną krzywą w części średniozasięgowej i traktując ją jako startową w procedurze IPA, nie była ona dalej modyfikowana, a trzymana jako ustalona. Brakuje mi tu głębszej motywacji dla takiego posunięcia i krótkiej dyskusji wyniku w sytuacji gdyby średniozasięgową część krzywej nie była ustalona. Ponadto, teoretyczna wartość stałej C_8 umieszczona w Tabeli 5.3 ($C_8=2.203 \times 10^8 \text{ \AA}^8/\text{cm}$) różni się od wartości stałej C_8 opublikowanej w Tabeli I w załączonym do rozprawy artykule Pashov i inni, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 204308

($C_8=4.507 \times 10^8 \text{ \AA}^8/\text{cm}$). Wartości te powinny być identyczne, jako że są wzięte z tego samego źródła (Marinescu i Sadeghpour, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 390). Cała późniejsza dyskusja przeprowadzona przez Autora w rozprawie na temat 100% rozbieżności otrzymanego przez siebie wyniku z wynikiem teoretycznym jest zatem bezzasadna. W rozprawie Autor nie porównuje swojego wyniku dla C_6 i C_8 z teoretycznymi wartościami Bussery i innych.

Nieregularny stan elektronowy $C^1\Sigma^+$ (należący do tzw. pasma zielonego) został przez mgr. Piotra Kortykę scharakteryzowany po raz pierwszy - jak dotąd w literaturze nie był znany jego opis. Badania tego stanu prowadzone były we współpracy z grupą Tiemanna z Uniwersytetu w Hannoverze. W wyznaczonej krzywej energii potencjalnej potwierdzono istnienie obszaru tzw. "szelfu", a część regularną potencjału opisano za pomocą współczynników Dunhama. Autor przeanalizował również możliwość wykorzystania stanu $C^1\Sigma^+$ (ze względu właśnie na istnienie obszaru "szelfu") w doświadczeniach fotoasocjacji cząsteczki NaRb ze schłodzonych termicznie atomów Na i Rb. W tekście na stronie 94 i na Rys. 6.8 Autor analizuje zachowanie się poziomów oscylacyjnych w obszarze "szelfu". Wykreśla zależność zmiany odległości między poziomami oscylacyjnymi w funkcji liczby ν' nazywając je zmianami stałej oscylacyjnej ω_e' , która jest stałą dla danego stanu elektronowego w określonym obszarze odległości międzyjadrowych i nie może zmieniać się z ν' .

Stan elektronowy z podwójnym minimum, $6^1\Sigma^+$, scharakteryzowany został przez Autora w obszarze wewnętrznej studni potencjału, jednak opis ten musiał uwzględniać istnienie zewnętrznej studni i procesów tunelowania przez barierę potencjału. Uważam tę część rozprawy za najbardziej interesującą właśnie ze względu na poglądowe (patrz Rys. 7.7 i 7.8) przedstawienie procesów wzajemnego wpływu poziomów oscylacyjnych z różnych obszarów studni - leżących: głęboko, w obszarze pośrednim, tuż poniżej i wreszcie powyżej bariery potencjału. Ze względu na to kryterium Autor przeprowadza analizę wyników i wyznacza potencjał stanu $6^1\Sigma^+$ w czterech etapach odpowiednio za pomocą współczynników Dunhama, stałych oscylacyjnych osobno dla każdego poziomu oraz metody IPA z uwzględnieniem efektu tunelowania do zewnętrznej studni potencjału. Intensywne próby, jak to określa Autor, obserwacji poziomów ponad barierą potencjału nie powiodły się. Niestety, rzuca się w oczy błędne rozmieszczenie podpisów pod Rys. 7.1 i 7.2, które zostały zamienione miejscami. Zastanawia również wyraźna różnica między Rys. 7.9 w rozprawie a Rys. 2 w dołączonym do rozprawy artykule (Kortyka i inni, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 323), która wymaga komentarza.

Dla ostatniego regularnego stanu elektronowego, $4^1\Pi$, zaobserwowano i zidentyfikowano największą liczbę przejść. Niestety, ze względu na liczne zaburzenia lokalne ze strony blisko leżących stanów trypletowych, zaobserwowane przejścia w części były niemożliwe do uwzględnienia w analizie. Stwierdzono deformację krzywej w pobliżu minimum, a charakterystyka stanu $4^1\Pi$ polegała na podaniu dwóch zestawów współczynników Dunhama. Ładna jest ilustracja zaburzeń lokalnych prezentowana na Rys. 8.4 i 8.5 oraz opis ich oszacowania. Natomiast intencja ilustracji zaburzenia lokalnego zawarta w Tabeli 8.1 moim zdaniem lepiej zostałaaby zrealizowana przy pomocy wykresu: różnica w funkcji ν' . W tej części wykonanego doświadczenia wykorzystano lasery impulsowe zarówno do znakowania (laser próbujący), jak i pompowania. Autor pisze, że długości dróg optycznych dla obu impulsów dobrano tak, aby spotykały się w komórce z ośrodkiem z dokładnością do 1 ns. Jak Autor weryfikował to względne opóźnienie impulsów? Co to jest precyzja doświadczenia określona jako 0.1 cm^{-1} (str. 132) i jak ma się do parametrów widmowych użytych laserów?

Na zakończenie chciałbym odnieść się do pewnych nieścisłości i drobnych błędów dostrzeżonych w trakcie lektury rozprawy Pana mgr. Piotra Kortyki:

- Autor wymiennie stosuje określenia „eksperyment – doświadczenie” oraz „molekuła – cząsteczka”; ujednolicenie byłoby korzystne dla rozprawy;
- Autor często zaniedbuje interpunkcję po wzorach w tekście;
- na stronie 38 pozycja [52] bibliografii jest błędnie przypisana grupie Stwalleya;
- na stronach 44, 48, 49 i 50 pozycja [59] jest mylona z pozycją [60];

- na stronach 61, 62 oraz 63 pojawiają się nie wyjaśnione skróty OODRPS, CI-PSI (tłumaczone dopiero na stronie 64) oraz DF-OODR;
- na stronie 61 symbole ν oraz J powinny być zastąpione symbolami ν'' oraz J''
- Autor niejednolicie stosuje oznaczenie głębokości studni potencjału (D_e^0 we wzorze (1.33) na stronie 18 i D^0 na stronie 59), ponadto w Tabelach 5.2 i 6.3 prawdopodobnie na oznaczenie głębokości studni potencjału użyte są odpowiednio symbole D i D_e ; jest to mylące i czytelnik do końca nie jest pewny, czy chodzi o tę samą wielkość, czy też może w pierwszym przypadku chodzi jednak o energię dysocjacji zwykle oznaczaną jako D_0 ;
- razi określenie "požadany" używane przez Autora w rozprawie; wydaje się, że właściwszym byłoby określenie "żądany";
- określenia "laser został zmonomodyzowany" (strona 93), czy "zreprodukować... poziomy" (strona 130) wydają się być określeniami żargonowymi;
- określenie "współczynniki rozwinięcia... nieźle odtwarzają dane doświadczalne" (strona 109) jest nieścisłe;
- na stronie 116 Tabela 7.4 jest mylnie nazwana Tabelą 7.5.

Pomimo tych kilku powyższych niedociągnięć uważam, że rozprawa napisana jest jasnym i zrozumiałym językiem, czyta się ją bez wysiłku, a liczba błędów literowych jest do pominięcia.

Podsumowując, chciałbym podkreślić, iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Piotra Kortyki prezentuje **bardzo wysoki poziom merytoryczny**. Przedstawione powyżej uwagi krytyczne przytoczone z obowiązku recenzenckiego nie umniejszają tej **wysokiej oceny**.

Rozprawa mgr. Piotra Kortyki w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.