

Warszawa, 28 lipca 2017

Prof. dr hab. Włodzimierz Jastrzębski
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

Wpłynęło dnia 03.08.2017

L. dz. 63/HFT/MS/SN/2017

Zal. —

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra inż. Marcina Wiatra pt. „Teoretyczne badanie struktury oscylacyjno- elektronowej cząsteczki NaRb z uwzględnieniem efektów relatywistycznych”

Recenzowana praca doktorska powstała w Katedrze Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej pod kierunkiem prof. dra hab. Józefa Sienkiewicza oraz promotora pomocniczego dra inż. Patryka Jasika. Jest ona wynikiem wykonanych przez doktoranta prac teoretyczno-obliczeniowych, których celem było numeryczne wyznaczenie struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek NaRb i wyliczenie krzywych energii potencjalnej dla różnych stanów elektronowych tych cząsteczek. Mając te krzywe można już stosunkowo prosto wyliczyć energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, stałe cząsteczkowe m.in. stałą oscylacyjną, rotacyjną, położenie równowagowe jąder atomowych, a więc te parametry spektroskopowe, które są wyznaczone w mniej lub bardziej bezpośredni sposób w eksperymentach. Krzywe energii potencjalnej pozwalają wyznaczyć przez rozwiązanie radialnego równania Schrödingera funkcje falowe odpowiadające różnym poziomom oscylacyjno-rotacyjnym, co z kolei daje możliwość wyznaczenia współczynników Francka-Conдона wpływających na prawdopodobieństwa przejść optycznych. Ponadto znajomość całej rodziny krzywych odpowiadających stanom o tej samej symetrii pozwala na wyznaczenie obszarów, gdzie krzywe te stają się nieregularne w wyniku antyprzecięć będących następstwem zasady von Neumanna-Wignera (1929).

Na początku recenzji chciałbym podkreślić znaczenie tej tematyki i jej aktualność. Dla czytelnika spoza dziedziny może wydać się zaskakujące, że cząsteczka NaRb, której widma po raz pierwszy zaobserwowano i opisano ponad 90 lat temu, nadal jest aktualnym przedmiotem badań. Jest kilka przyczyn takiej sytuacji. W dziedzinie doświadczalnej udoskonalono i rozwinięto szereg technik eksperymentalnych, które dostarczają olbrzymiej liczby nowych danych dotyczących energii poziomów cząsteczkowych (często tysiące dla stanu elektronowego) z bardzo dużą dokładnością ($0.05-0.005\text{cm}^{-1}$). Rozwinięto, w obecnym wieku, takie metody analizy danych doświadczalnych, które nie tylko pozwalają wyznaczyć stałe cząsteczkowe, ale również krzywe energii potencjalnej (tzw. odwrotne zagadnienie spektroskopowe). Z drugiej strony do ilościowego, teoretycznego opisu struktury elektronowej dimerów alkalicznych rozwijane są nowe metody numeryczne, uwzględniające też poprawki relatywistyczne. Te doświadczalne i teoretyczne prace są dodatkowo stymulowane rozwojem technik chłodzenia do ultrazimnych temperatur i badaniami atomowych i cząsteczkowych gazów w saniu degeneracji kwantowej. Dla przewidzenia niektórych własności takich gazów – możliwości fotoasocjacji, występowania rezonansów Feshbacha, kontroli przekrojów czynnych na zderzenia – kluczowa jest znajomość krzywych energii potencjalnej, również w obszarach trudnych do osiągnięcia w doświadczeniach. Tu krzywe otrzymywane przez teoretyków są często niezastąpione, jeśli tylko ich dokładność jest zweryfikowana w doświadczeniach w obszarach dostępnych zarówno dla eksperymentatorów, jak i teoretyków.

W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska mgra Wiatra. Otrzymane przez niego wyniki teoretyczne zostały porównane z wynikami doświadczalnymi z przeprowadzonych ostatnio kilkunastu eksperymentów w Hanowerze (w grupie prof. Tiemanna), w Rydze (w grupie prof. Ferbera), jak również w Warszawie (w moim laboratorium w IF PAN).

Praca doktorska mgra Wiatra liczy 127 stron, przy czym strony 85-127 stanowią załącznik w postaci tabel zawierających wyniki obliczeń numerycznych. Taka struktura pracy jest uzasadniona i charakterystyczna dla dziedziny, a załączniki stanowią bardzo ważną część pracy, aczkolwiek nie są one przedmiotem lektury ale są wykorzystywane do dalszych obliczeń, porównań przez środowisko spektroskopowe.

Rozdział 2 Autor poświęcił wprowadzeniu teoretycznych podstaw opisu struktury elektronowej dimerów oraz metod obliczeniowych zastosowanych do jej wyznaczenie, zarówno w przypadku nierelatywistycznym jak i z uwzględnieniem w hamiltonianie Breit-Pauliego wyrazów relatywistycznych, w tym oddziaływania spin-orbita. Opis metod poprzedzony jest krótkim, wprowadzającym przedstawieniem informacji dotyczących symetrii stanów cząsteczkowych, przybliżenia adiabatycznego i Borna-Oppenheimera będących podstawą dalszych rozważań. Trzy podrozdziały (2.3, 2.4, 2.5) poświęcił Autor wprowadzeniu definicji współczynników Franck-Condon, reguł wyboru dla przejść optycznych w przypadku Hunda (a) i (c) oraz opisu stałych cząsteczkowych, co jest ważne ponieważ często to właśnie te stałe są przedmiotem porównań obliczeń i wyników doświadczalnych.

Uważam, że omówione powyżej zagadnienia stanowią dobry i przemyślany wstęp, mający wprawdzie charakter wiedzy podręcznikowej, ale z pewnością użyteczny dla przyszłych studentów/doktorantów. Mam niestety do tej części szereg krytycznych uwag językowych, które załączę do recenzji.

Mgr Wiatr skonstruował hamiltonian walencyjny dla cząsteczki NaRb, w którym dwa elektrony walencyjne znajdują się w polu dwóch pseudopotencjałów związanych z rdzeniami Na^+ i Rb^+ . Opisał postać bezspinowego potencjału, a następnie dołączył poprawki związane z polaryzowalnością rdzeni atomowego oraz część zależną od spinu. Parametry tych pseudopotencjałów i poprawek do nich zaczerpnął z literatury, również z wcześniej opublikowanej (2013) pracy Promotora i Promotora Pomocniczego. Parametry bezspinowego, uśrednionego pseudopotencjału oraz polaryzowalność rdzenia atomowego przyjął bez modyfikacji, natomiast parametry pseudopotencjału odpowiadające oddziaływaniu spin-orbita zostały przez Autora zmodyfikowane dla Rb w stosunku do literaturowych. Modyfikacja miała na celu uzgodnienie odpowiednich atomowych rozszczepień spinowo-orbitalnych z faktycznymi. Pozytywny wynik tej modyfikacji widać w tabeli zamieszczonej w następnym rozdziale (str. 49).

Prezentację podstaw obliczeniowych Autor kończy omówieniem wyboru bazowych funkcji gaussowskich, ich wykładników oraz metod obliczeniowych w pakiecie MOLPRO – trafność tych wyborów recenzent-doświadczalnik może ocenić jedynie po wynikach końcowych.

Wynikiem badań Autora przedstawionych w Rozdziale 3. jest m.in. wyznaczenie 32 krzywych energii potencjalnej bez oddziaływania spin-orbita (nierelatywistycznych) związanych z kolejnymi 8 asymptotami atomowymi. Mgr Wiatr dokonał szczegółowego porównania swoich wyników z obliczeniami innych autorów oraz otrzymanymi z eksperymentów – dla stanów, dla których były one dostępne. Generalnie mgr Wiatr dzięki rozszerzeniu bazy funkcji gaussowskich

(str. 26) osiągnął znacznie lepsze odtworzenie energii asymptot atomowych. Rozbieżności są nadal dużo powyżej dokładności eksperymentalnej, ale w stosunku do prac teoretycznych znanych z literatury są znacznie mniejsze, co widać zwłaszcza w porównaniu z obliczeniami Koreka i in. (2000). Trudniejsze natomiast jest porównanie kształtów potencjałów. Jedną z metod wizualizacji jest przedstawienie potencjałów na wykresach (np. na rys. 3.8, 3.9). Tu trzeba jednak koniecznie pamiętać o skalach, żeby nie ulec złudzeniom. Jeśli skala energii to $4000-10000\text{cm}^{-1}$, to ciężko jest dostrzec różnice pomiędzy krzywymi na poziomie cm^{-1} , który interesuje nas w takich porównaniach. Dlatego namawiam Autora do zamieszczania równoległe wykresu różnic między potencjałami w odpowiednio powiększonej („zoomowanej”) skali energii. Inną metodą porównania zastosowaną przez Autora jest wyznaczenie z krzywych energii potencjalnej stałych cząsteczkowych (ogólnie: współczynników Dunhama) w danym stanie elektronowym i zestawienie ich z literaturowymi. W tej metodzie głównym przedmiotem porównań są wiodące stałe cząsteczkowe takie jak T_e , ω_e , D_e , B_e (R_e). I tutaj chciałbym zwrócić uwagę Autorowi, że te wielkości są zależne od modelu potencjału użytego do ich wyznaczenia (np. liczby współczynników Dunhama). Na przykład wartość stałej oscylacyjnej ω_e zależy od tego, jakiego rodzaju anharmoniczność założyliśmy, podobnie wartość stałej rotacyjnej B_e , czy energia termu elektronowego T_e , która jest wynikiem zależnej od modelu interpolacji krzywej pomiędzy punktami zwrotnymi dla poziomu oscylacyjnego $v=0$ i nie jest wielkością mierzoną w doświadczeniu. Zależne od modelu różnice nie są zazwyczaj duże, ale warto o nich pamiętać – zwłaszcza w perspektywie coraz dokładniejszych metod numerycznych. A mam wrażenie, że Autor trochę nie wnikając w te szczegóły użył programów LeRoya do wyznaczenia tych stałych.

Z porównań stałych cząsteczkowych (parametrów spektroskopowych) widać, że obliczenia mgra Wiatra nieźle (w wielu przypadkach znacznie lepiej niż innych autorów) oddają faktyczne, wyznaczone z doświadczeń wartości. Generalnie można stwierdzić, że obliczenia znacznie lepiej oddają kształt potencjałów, niż ich położenie w skali energii. Na przykład błąd D_e w stanie podstawowym wynosi 110cm^{-1} (przy dokładności eksperymentalnej $\sim 0.1\text{cm}^{-1}$!), błąd T_e w stanie $3^1\Sigma^+$ wynosi 73cm^{-1} , a w stanie $6^1\Sigma^+$ 40cm^{-1} , co jest dużym odchyleniem. Ale np. w przypadku stanu $6^1\Sigma^+$, charakteryzującego się bardzo złożonym, nieregularnym kształtem potencjału, udało się mgr. Wiatrowi stosunkowo wiernie odtworzyć ten kształt, w szczególności położenie wewnętrznej bariery potencjału (rys. 3.9). Podobnie w przypadku stanu $3^1\Sigma^+$ (rys.3.8).

Mgr Wiatr wykonał również obliczenia w reprezentacji Hunda (c) dla stanów elektronowych NaRb skorelowanych z 14 asymptotami atomowymi uwzględniającymi strukturę subtelną. Ponieważ nie ma danych eksperymentalnych w tej reprezentacji, jedyny materiał porównawczy stanowią obliczenia Koreka i Fawwaza z 2009 r. Różnice w przypadku niektórych stanów są znaczące (tab. 3.9-3.12). Ocenilibym jednak obliczenia Autora jako najprawdopodobniej dokładniejsze, ponieważ znacznie lepiej odtwarzają one energie asymptotyczne. I to jest w tej chwili jedyny punkt odniesienia dla oceny wiarygodności wykonanych obliczeń. Natomiast Autor przedstawił w swojej pracy bardzo ciekawy pomysł, który z jednej strony pomógłby zweryfikować obliczenia relatywistyczne, a z drugiej mógłby się stać metodą ułatwiającą analizę widm doświadczalnych zaburzonych przez oddziaływanie spin-orbita (oddziaływanie pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi). Autor proponuje, aby zamiast procedury deperturbacyjnej od razu podjąć próbę interpretacji tych widm w reprezentacji relatywistycznej (uwzględniającej oddziaływanie spin-

orbita). Pomysł został przekonująco zilustrowany na rys. 3.20 i 3.21 dla wymieszanych (zaburzonych w reprezentacji nierelatywistycznej) stanów $2^1\Sigma^+$ i $1^3\Pi$ i odpowiadających im stanom $(2)0^+$, $(3)0^+$ i $(2)1$ w reprezentacji relatywistycznej. Inspiracją dla Autora były widma doświadczalne z 2007 r. otrzymane przez zespół łotewsko-niemiecko-bułgarsko-rosyjski i zinterpretowane przez autorów poprzez analizę deperturbacyjną. Niewątpliwie bardzo ciekawy byłby wynik dopasowania wprost potencjałów relatywistycznych do niedepertubowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych np. za pomocą metody IPA. Bardzo zachęcam Autora do podjęcia takiej próby we współpracy z autorami pracy dotyczącej tych stanów.

Podsumowując, wysoko oceniam przedstawione przez mgra Wiatra wyniki, na które składa się m.in. obliczony przez niego dla dimerów NaRb wyczerpujący zestaw krzywych energii potencjalnej zarówno w przybliżeniu nierelatywistycznym, jak i relatywistycznym z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita. Chciałbym podkreślić bardzo staranne i rzetelne porównanie otrzymanych wyników z dostępnymi w literaturze. W większości wyniki Autora wykazują niezłą zgodność z doświadczeniem, znacznie lepszą w wielu przypadkach niż wcześniejsze prace teoretyczne innych autorów. Bardzo mi się podoba pomysł interpretacji widm kompleksu $2^1\Sigma^+ / 1^3\Pi$ poprzez relatywistyczne krzywe potencjału. Gdyby to się udało, byłoby bardzo elegancką alternatywą dla skomplikowanych rozwiązań poprzez deperturbację. Mam nadzieję, że ten pomysł zostanie przez Autora wypróbowany.

Wyniki prac mgra Wiatra są już obecnie przedmiotem publikacji w *Physica Scripta* oraz pracy wysłanej do druku w PRL i dostępnej w arXiv.

Oceniając pracę pod względem edytorskim muszę stwierdzić, że rozprawa jest niezbyt starannie opracowana pod względem językowym. Nie przeszkadza to w jej zrozumieniu, ale powoduje pewien dyskomfort u czytelnika. Kilka zauważonych usterek i nieporadności językowych przekazuję w załączeniu.

Natomiast z uznaniem odnotowuję fakt, że wyniki, w szczególności stabilizowane krzywe energii potencjalnej w badanych stanach są udostępnione przez Autora na stronie internetowej Katedry. To jest bardzo ważny element pracy naukowej mgra Wiatra, gdyż udostępnione w ten sposób dane mają pełną wartość dla zainteresowanych fizyków, mogą być przedmiotem dalszych analiz m.in. służących interpretacji widm doświadczalnych.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Marcina Wiatra do dalszych etapów przewodu doktorskiego



Niektóre błędy i przykładowe usterek językowe:

Str. 10 „napromieniowanie liniami lasera”

Str. 11 „potencjał energetyczny”

Str. 11 „metoda typu V oparta na podwójnym rezonansie polaryzacji znakowania”

Str.12 „szereg Dunhama odnoszący się do rozwarstwienia struktur energetycznych”

Str. 13 „ruch jąder w obecności energii potencjalnej”

Str. 17 „jeśli uznamy moment dipolowy jako operator”

Str. 19 „energia przejścia wertykalnego”

Str. 19 „oscylacja wiązania”

Błąd str. 45, rys. 3.11 – to nie jest stan podstawowy

Błąd str.39, rys 3.7 jest nieczytelny, nie widać potencjału stanu $X^1\Sigma^+$