

prof. dr hab. Paweł Kowalczyk
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Dziekanat Wydziału Fizyki UW
Seksja ds. pracowniczych
Wpłynęło dn. 20.10.2014
podpis

Recenzja pracy doktorskiej mgra Tomasza Kardasia

"Time-resolved studies of vibronic and vibrational transitions in complex media"

Światło laserów emitujących impulsy femtosekundowe posiada niezwykle własności, które otwierają szereg możliwości badawczych. Z jednej strony impulsy te są tak krótkie, że pozwalają na przykład śledzić krok po kroku przebieg procesów tworzenia i zrywania wiązań chemicznych. Jednocześnie krótkie impulsy odpowiadają dużej szerokości widmowej, umożliwiają więc wzbudzenie spójnej superpozycji wielu poziomów molekularnych, to jest paczki falowej, dzięki czemu obiekty kwantowe zachowują się w sposób kwaziklasyczny. Z drugiej strony femtosekundowe impulsy laserowe pozwalają uzyskać bardzo duże moce szczytowe przy niewielkiej mocy średniej. Natężenie pola elektrycznego fali świetlnej może być wówczas porównywalne albo wręcz większe niż pole kulombowskie pochodzące od jąder atomowych, co czyni oddziaływanie światła z ośrodkiem procesem bardzo nieliniowym. Przejawem takiej nieliniowości jest np. generacja tak zwanego superkontinuum w przezroczystych ośrodkach ciekłych lub stałych, to jest znaczne poszerzenie widma światła laserowego przy przejściu przez taki ośrodek. To skomplikowane zjawisko, na które składają się między innymi procesy samomodulacji fazy światła, samoogniskowania i fotojonizacji prowadzącej do oddziaływania światła ze swobodnymi nośnikami ładunku, nie doczekało się dotąd jednolitego i spójnego opisu.

Magister Tomasz Kardaś koncentruje się w swojej pracy na innym procesie nieliniowym, obecnym przy oddziaływaniu ultrakrótkich impulsów z ośrodkami materialnymi, mianowicie na wymuszonym rozproszeniu Ramana. W takim procesie światło o widmie zawierającym częstotliwości, których różnica pokrywa się z częstotliwością drgań oscylacyjnych ośrodka, wpływa na te drgania, co połączone jest ze zmianą widma światła. Rozprawa mgra Kardasia dotyczy dwóch odrębnych zagadnień – w pierwszej części Autor bada znaczenie wymuszonego rozproszenia Ramana przy generacji superkontinuum w kryształach diamentu oświetlonym femtosekundowymi impulsami laserowymi. W drugiej części wykorzystuje to zjawisko do zbadania dynamiki zaniku wzbudzenia cząsteczki organicznej z grupy karotenoidów, oświetlonej rozdzielonymi w czasie ultrakrótkimi impulsami światła o różnym składzie spektralnym. Rozprawa oparta jest na doświadczeniach wykonanych w

trakcie ponad ośmiomiesięcznego pobytu mgra Kardasia w Europejskim Laboratorium Spektroskopii Nieliniowej LENS we Florencji, które zostały poparte rozbudowanymi symulacjami numerycznymi obserwowanych procesów.

Recenzowana praca doktorska liczy 212 stron (z czego 21 stron zajmuje bibliografia obejmująca 198 pozycji) i jest napisana w języku angielskim. Rozpoczyna ją dość obszerny wstęp przedstawiający motywację prac podjętych przez Autora oraz omówienie klasycznej teorii wzajemnego oddziaływania krótkich impulsów światła z drganiami cząsteczek lub też drganiami sieci krystalicznej, teorii zastosowanej tutaj do modelowania propagacji impulsów światła w ośrodku zaburzonym przez te same impulsy. Dalej następują dwa rozdziały prezentujące główne wyniki pracy. Pierwsze doświadczenie przeprowadzone przez mgra Kardasia nie było skomplikowane. Kryształ diamentu dwumilimetrowej długości oświetlano impulsami laserowymi o czasie trwania ok. 40 femtosekund i zmiennej energii, a następnie za pomocą spektrometru rejestrowano szerokie widmo promieniowania generowanego w kryształach. Stwierdzono, że przy odpowiednio dużych energiach impulsów na tle szerokiego pasma superkontinuum pojawia się słaba linia w położeniu sugerującym, że jest to linia antystokesowska powstała w wyniku wymuszonego rozproszenia ramanowskiego światła na drganiach sieci krystalicznej diamentu (niestety nie udało się zaobserwować odpowiedniej linii stokesowskiej, która znajdowałaby się poza zakresem widmowym spektrometru). Obserwacje doświadczenia zostały poparte modelowaniem numerycznym procesów zachodzących w kryształach, które pozwoliło dość wiernie zreprodukować rejestrowane widma superkontinuum. Przeprowadzona przez mgra Kardasia wnikliwa dyskusja udziału poszczególnych procesów pokazuje jednak, że wpływ wymuszonego rozpraszania ramanowskiego na generację superkontinuum jest mały nawet dla diamentu, w którym rozpraszanie Ramana jest wyjątkowo silne. Oznacza to, że powszechne pomijanie udziału tego rozpraszania w procesie generacji superkontinuum jest dobrze umotywowane.

Drugie zagadnienie podjęte przez mgra Kardasia to badanie procesów relaksacji w cząsteczce trans- β -apo-8'-karotenalu, jednej z cząsteczek należących do grupy tzw. karotenoidów. O ile nie trzeba uzasadniać ważnej roli karotenoidów, obecnych w marchewce, w innych roślinach, a także w ciele ludzkim, roli w procesach fotosyntezy, jako prekursorów witaminy A czy jako przeciwutleniaczy, to jednak zabrakło mi uzasadnienia wyboru tej właśnie cząsteczki. Jest prawdopodobne, że przyczyną była istniejąca od początku naszego wieku kontrowersja dotycząca położenia i udziału w procesach relaksacji wewnątrzcząsteczkowej "ciemnego" czyli niemożliwego do wzbudzenia optycznego stanu

elektronowego $1B_u^-$ w karotenoidach. W wybranej przez Autora cząsteczce stan $1B_u^-$ powinien znajdować się poniżej wzbudzanego w doświadczeniu stanu S_2 i mógłby wobec tego ujawnić się jako pośrednik w trakcie relaksacji wibracyjnej. Badania cząsteczki trans- β -apo-8'-karotenalu wymagały użycia złożonego układu doświadczalnego, który, według uzyskanych przeze mnie informacji, został zbudowany przez mgra Kardasia w laboratorium we Florencji od podstaw. W doświadczeniu używano 4 wiązek laserowych, zawierających ultrakrótkie impulsy światła o różnych widmach, czasach trwania i różnej synchronizacji czasowej. Wiązka aktywująca o długości fali ok. 400 nm wzbudzała badane cząsteczki ze stanu podstawowego S_0 do drugiego singletowego stanu wzbudzonego S_2 , z którego następowała relaksacja do niższych stanów S_1 i S_0 (właśnie to, czy między stanami S_2 i S_1 znajduje się dodatkowy stan $1B_u^-$ i czy uczestniczy on w procesach relaksacji, stanowiło istotę kontrowersji). Obsadzenia stanów S_2 , S_1 i S_0 badano przez obserwację ewolucji czasowej wymuszonego rozpraszania Ramana światła laserowego przez cząsteczki znajdujące się w tych stanach (częstości drgań cząsteczek w trzech omawianych stanach są na tyle różne, że odpowiednie linie ramanowskie łatwo rozseparować w widmach). Do tego celu użyto dwóch kolejnych wiązek laserowych o centralnej długości fali około 800 nm, zawierających impulsy o różnych charakterystykach – zawężone spektralnie, a przez to stosunkowo długie impulsy pompy ramanowskiej, oraz krótkie i szerokie widmowo impulsy próbkujące, które wymuszały rozproszenie światła. Dodatkowa wiązka referencyjna pozwalała wyeliminować wpływ fluktuacji parametrów wiązki próbkującej na uzyskiwane wyniki. Obserwowane zjawiska zostały następnie poddane modelowaniu numerycznemu. Autor sformułował układ równań różniczkowych opisujących obsadzenia i spójności poziomów energetycznych uwzględnionych w badanych cząsteczkach: dwóch poziomów oscylacyjnych w stanie S_0 , dwóch w stanie S_2 oraz czterech (nierównoodległych ze względu na anharmoniczność drgań) w stanie S_1 . Doprowadziło to do 13 równań różniczkowych, które należało rozwiązać dla około 8000 chwil czasu, odpowiadających różnym opóźnieniom impulsów ramanowskich w porównaniu z aktywacyjnym, po czym scałkować otrzymane rozwiązania dla około 200 częstości światła reprezentujących obwiednię impulsu próbkującego. Równania zawierały parametry związane z tempem zaniku obsadzeń poziomów, czasami dekoherencji i prawdopodobieństwami przejść ramanowskich. Te parametry należało dopasować iteracyjnie przez porównanie obliczanych przebiegów czasowych sygnałów ramanowskich z obserwowanymi doświadczalnie. Pokazuje to stopień komplikacji problemów numerycznych i uzasadnia poszukiwanie przybliżeń, które pozwoliły w końcu ograniczyć liczbę

wyjściowych równań różniczkowych do sześciu. Przyjęta następnie strategia zakładała dopasowanie uproszczonego modelu do danych eksperymentalnych, wyznaczenie parametrów występujących w tym modelu, a następnie, po ustaleniu ich wartości, dopasowanie modelu pełnego. Okazało się przy tym, że pełny model nie poprawia w sposób istotny zgodności symulacji z doświadczeniem i zawarte w nim dodatkowe parametry przyjmują wartości uzasadniające stosowanie modelu przybliżonego. Poprawność końcowego dopasowania pokazała, że w modelu nie było potrzeby uwzględnienia stanu $1B_u$ jako stanu pośredniego w procesie relaksacji cząsteczki wzbudzonej do stanu elektronowego S_2 , należy więc uznać, że nie uczestniczy on w tym procesie. Rozprawę uzupełnia zwięzłe podsumowanie i dwa uzupełnienia prezentujące szczegóły pewnych wyprowadzeń teoretycznych oraz zastosowanych metod numerycznych.

Wyniki opisane w rozprawie opublikowano w 2 artykułach w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: Optics Express (praca dotycząca roli wymuszonego rozproszenia Ramana w generacji superkontinuum w diamencie) i Journal of Chemical Physics (praca o rozdzielonym w czasie widmie rozproszenia ramanowskiego na cząsteczkach trans- β -apo-8'-karotenalu). Już to oznacza, że badania mgra Kardasia zostały poddane pozytywnej weryfikacji przez kompetentne środowisko naukowe. Za szczególnie wartościową uważam drugą część rozprawy, trudną zarówno od strony eksperymentalnej, jak i od strony analizy wyników. Autor wykazał się tu zwłaszcza biegłością przy rozwiązywaniu nietrywialnego problemu numerycznego. Jego praca pokazuje, że wymuszone rozproszenie ramanowskie ultrakrótkich impulsów światła na badanych cząsteczkach pozwala na równoczesną obserwację zmian obsadzeń kilku poziomów cząsteczkowych, co jest elegancką metodą wglądu w dynamikę procesu zaniku wzbudzenia i umożliwia wyznaczenie czasów relaksacji dla stanów elektronowych, a nawet pojedynczych poziomów oscylacyjnych zaangażowanych w ten proces. Moje uwagi merytoryczne są marginalne. Autor moim zdaniem nie uwypuklił wystarczająco, że prowadził badania cząsteczek trans- β -apo-8'-karotenalu rozpuszczonych w cykloheksanie i że w przyszłości należałoby zbadać wpływ innych rozpuszczalników na przebieg procesów relaksacji. Nie dowiadujemy się też, jak wobec złożoności procedury dopasowania przedstawia się jednoznaczność otrzymanych "najlepszych" wartości parametrów fitu i w jakim stopniu są one ze sobą skorelowane.

Rozprawa mgra Kardasia napisana jest językiem angielskim w zasadzie poprawnym pod względem gramatycznym, z konsekwentnym przestrzeganiem amerykańskich zasad pisowni tam gdzie różni się ona od pisowni brytyjskiej. Niestety tekst nie został poddany

wystarczającej korekcie, w związku z czym pełen jest błędów głównie o charakterze ortograficznym, których przykłady podaję poniżej:

str. 12 "latices" → powinno być "lattices"

str. 15 "the presence of two ... states ... were discovered" → "was discovered"

str. 17 "experiment results" → "experimental results"

str. 22 "the Heviside function" → "the Heaviside function"

str. 28, a także 111, 158, 159 i 160 "dependance" → "dependence"

str. 30 "a frequency components" → "frequency components"

str. 33 "the spectrum ... will be to narrow" → "too narrow"

str. 35 "experiments in gasses" → "in gases" (błąd pojawia się trzykrotnie na tej stronie)

str. 36 "processes ... has been shown" → "have been shown"

str. 42 "Shrödinger" → "Schrödinger" (także na str. 43)

str. 46 "elctric field" → "electric"

str. 50 "the term ... are reduced" → "the terms"

str. 52 "Raman responce" → "response"

str. 62 "in-spite" → "in spite"

str. 64 " J_v is the Bessel functions" → "the Bessel function"

str. 66 "The other on" → "The other one"

str. 69 "were shown to poses" → "to possess"

str. 72 "524288 points all together" → "altogether"

str. 76 "vaccume" → "vacuum"

str. 83 "it's change" → "its change"

str. 85 "This fact ... do not exclude" → "does not"

str. 86 "chlorofill" → "chlorophyll" (albo "chlorophyl")

str. 88 "is believed to by" → "to be"

str. 89 "the features should be assignment to ..." → "assigned to"

str. 91 "measurement of Raman gain do not require" → "does not require"

str. 93 "multiple Raman line" → "lines"

str. 99 "estimated be no longer" → "to be no longer"

str. 100 "pronominal fit" → zapewne "polynomial"; wersja zamieszczona w pracy oznacza fit zaimkowy

str. 104 "measurements where performed" → "were performed"