



Toruń, 28.09.2023

dr hab. Paweł Tecmer, Prof. UMK
Institute of Physics,
Nicolaus Copernicus University
ul. Grudziądzka 5/7
87-100 Toruń, Poland
email: ptecmer@fizyka.umk.pl

Recenzja

**Rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Zaremby-Kopczyk
pt. "Towards Ultracold Molecules Containing Transition-Metal and Lanthanide Atoms:
Interatomic
Interactions and Ultracold Collisions"**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr Klaudii Zaremby-Kopczyk została wykonana w Instytucie Fizyki Teoretycznej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest dr hab. Michał Tomza, prof. UW. Celem rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Zaremby-Kopczyk są badania teoretyczne oddziaływań międzyatomowych i ultrazimnych zderzeń w mieszaninach zawierających atomy metali przejściowych i lantanowców.

Rozprawa doktorska złożona jest z czterech głównych rozdziałów, w skład których wchodzi: 1 Wprowadzenie, 2 Metodologia, 3 Główne wyniki badań, oraz 4 Podsumowanie i wnioski. Nie brakuje w niej również obszernego zbioru literatury.

W rozdziale 1, znajduje się wprowadzenie do ultrazimnej materii, ultrazimnych molekuł i doświadczalnych sposobów ich wytwarzania, m.in. fotoasocjacja i magnetoasocjacja. Przedstawione są dziedziny zastosowań ultrazimnych molekuł, a także opis mieszanin kwantowych zawierających atomy o silnym polu magnetycznym.

W rozdziale 2, opisane są podstawy teoretyczne badania struktury elektronowej i rowibracyjnej cząsteczek dwuatomowych. Znajduje się w nim dosyć obszerny opis metod chemii kwantowej służących do badania struktury elektronowej molekuł, takich jak metoda Hartree-Focka, oddziaływania (mieszania) konfiguracji, czy sprzężonych klasterów. Scharakteryzowane są również bazy atomowe Dunninga i efekty relatywistyczne. W kolejnych częściach tego rozdziału wytłumaczone są podstawy teoretyczne ultrazimnych zderzeń oraz oddziaływań dalekiego zasięgu pomiędzy ultrazimnymi atomami.

Rozdział 3 jest sednem całej rozprawy doktorskiej i stanowi zbiór czterech spójnych tematycznie powiązanych i oryginalnych prac. Dwie z nich są opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym [Phys. Rev. A 98, 032704 (2018) oraz Phys. Rev. A 104, 042816 (2021)], dwie pozostałe pozostają w recenzji, dostępne są jako preprint. We

wszystkich pracach Pani mgr Klaudia Zaremba-Kopczyk jest pierwszym autorem, co wskazuje na wiodący udział doktorantki w ich powstanie.

Publikacja 1 [Phys. Rev. A 98, 032704 (2018)]: w pracy zbadano przestrzajalne magnetycznie rezonanse Feshbacha między ultrazimnymi atomami europu oraz między atomami europu i metali alkalicznych, korzystając z obliczeń wielokanałowego rozpraszania kwantowego. W szczególności skupiono się na kontroli właściwości rozpraszania, obserwacji chaotycznego zachowania kwantowego i magnetoasocjacji w ww. ultrazimnych cząsteczkach polarnych i paramagnetycznych. Z przedstawionych danych numerycznych nad homo jądrowymi układami atomów europu $^{153}\text{Eu} + ^{153}\text{Eu}$, jak i hetero jądrowymi $^{151}\text{Eu} + ^{153}\text{Eu}$ oraz $^{153}\text{Eu} + ^{87}\text{Rb}$ i $^{153}\text{Eu} + ^7\text{Li}$ wynika, że należy spodziewać się korzystnych rezonansów przy eksperymentalnie możliwych natężeniach pola magnetycznego poniżej 1000 G dla wszystkich badanych kombinacji atomów. Ponadto, stwierdzono, że gęstość rezonansów zależy silnie od stopnia polaryzacji. Wykazano również, że oddziaływanie dipol-dipol pomiędzy atomami europu i metali alkalicznych jest słabsze niż oddziaływanie wymiany spinowej, a oddziaływanie dipol-dipol między atomami europu jest porównywalne ze stosunkowo słabym oddziaływaniem wymiany spinowej krótkiego zasięgu, ale wystarczająco silne, aby wywołać korzystne rezonanse.

Publikacja 2 [Phys. Rev. A 104, 042816 (2021)]: w niniejszej pracy obliczono krzywe energii potencjalnej, momenty dipolowe i stałe spektroskopowe dla cząsteczek składających się z atomów Zn lub Cd oddziałujących z metalami alkalicznymi (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) lub metalami ziem alkalicznych (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Do tego celu użyto metody sprzężonych klasterów w połączeniu z dużymi bazami atomowymi i relatywistycznymi pseudopotencjałami o małych rdzeniach. Na podstawie obliczeń chemii kwantowej pokazano, że cząsteczki w podstawowym stanie elektronowym są chemicznie reaktywnymi, słabo związanymi kompleksami van der Waalsa z małymi trwałymi elektrycznymi momentami dipolowymi. Ponadto, wydedukowano, że badane związki są reaktywne chemicznie i nadają się do zastosowań innych niż badania ultrazimnych reakcji chemicznych.

Publikacja 3: [preprint]: w pracy obliczono krzywe energii potencjalnej, stałe spektroskopowe i momenty przejść dla stanów elektronowych kwartetu, sektetu i oktetu cząsteczki LiCr. Przebadane krzywe skorelowane były z czterema najniższymi granicami dysocjacji atomowej. Dodatkowo przeanalizowano reaktywność chemiczną molekuly LiCr w stanach $X\ ^6\Sigma^+$ oraz $a\ ^8\Sigma^+$, a także możliwości precyzyjnych pomiarów zmienności masy protonu do masy elektronu przy użyciu ultrazimnych cząsteczek LiCr. Wyznaczono również długości rozpraszania dla ultrazimnych zderzeń pomiędzy różnymi izotopami atomów Cr i Li w funkcji zredukowanej masy układu. Ponadto obliczono przestrzajalne magnetycznie rezonanse Feshbacha dla ultrazimnych zderzeń $^{52}\text{Cr}+^6\text{Li}$ i $^{53}\text{Cr}+^6\text{Li}$, aby ocenić perspektywę magnetoasocjacji w polarnych i wysoce magnetycznych cząsteczkach LiCr. Jest to w mojej ocenie najbardziej wartościowa część pracy doktorskiej.

Publikacja 4: [preprint]: w niniejszej pracy wyznaczono wiodące współczynniki van der Waalsa (C_6), dla atomów Dy i Er w ich dwóch najniższych stanach elektronowych oddziałujących z metalami alkalicznymi w stanie podstawowym (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) i atomy metali ziem alkalicznych (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Godnym uwagi są wyprowadzone wzory analityczne na elementy macierzy hamiltonianu opisujące oddziaływania van der Waalsa w układzie złożonym z dwóch neutralnych atomów, wykorzystując przy tym algebrę momentu pędu. Najpierw wyprowadzenie przeprowadzono dla przypadku ogólnego, a

następnie dla przypadku szczególnego, w którym jeden z atomów ma zarówno niezerowy spin elektronu, jak i niezerowy orbitalny moment pędu, natomiast drugi atom znajduje się w stanie S i może mieć tylko niezerowy spin elektronu.

Rozdział 4 krótko podsumowuje wszystkie aspekty pracy, w tym teorię, metodologię, wyniki obliczeniowe i przedstawia perspektywy przyszłych badań.

Ogólnie praca doktorska Pani Klaudii Zaremby-Kopczyk jest bardzo dobrze napisana, język jest jasny i zrozumiały. Zdania są spójne i zwarte. Istnieje kilka drobnych błędów edytorskich, nie utrudniają one jednak zrozumienia pracy doktorskiej. Co najważniejsze, terminy naukowe są używane prawidłowo, a lista referencji jest obszerna i dobrze dopasowana. W pracy zawarto wszystkie niezbędne wykresy, obrazki i tabele, a dane liczbowe właściwie wspierają dyskusję. Wprowadzenie i metodologia są rzetelnie i logicznie opisane, tworzą spójną całość, co sprawia, że pracę tę można czytać jak podręcznik. Widać, że doktorantka włożyła wiele wysiłku w jego napisanie. W mojej opinii jest to ogromna zaleta prezentowanej pracy. Z punktu widzenia badań naukowych publikacja 3 zatytułowana „Ultracold mixtures of Cr and Li atoms: theoretical prospects for controlled atomic collisions, LiCr molecule formation, and molecular precision measurements” jest najbardziej ciekawa i odkrywcza. Podejmowane w niej są bardzo nietrywialne zagadnienia z pogranicza kilku dyscyplin, a zaprezentowane wyniki są ogromnie ważne z punktu rozwoju ultrazimnej materii.

Pomimo wspomnianych wcześniej pozytywnych aspektów tej pracy, mam kilka ogólnych uwag do jej słabszych stron i kwestii, które nie zostały poruszone:

- 1) W kilku miejscach w pracy brakuje doprecyzowania rzędu transformacji hamiltonianu DKH. Można domniemać, że mamy do czynienia z DKH2 (bo użyte były bazy atomowe zoptymalizowane pod DKH2), ale lepiej, żeby było to napisane explicite i nie budziło żadnych wątpliwości.
- 2) Podczas wyliczania właściwości w oparciu o hamiltoniany relatywistyczne (DKH/X2C) nie pojawiła się informacja o zmianie obrazu (ang. picture change error). Czy została ona uwzględniona, a jeśli tak, to do wyliczania jakich właściwości?
- 3) Podczas dyskusji nad stanami elektronowymi molekuł zawierających ciężkie atomy nie pojawia się informacja o tym, że spin nie jest już dobrą liczbą kwantową, a przybliżenia Russela-Sundersa może już nie działać. Jak to jest w przypadku badanych związków zawierających atomy lantanowców? Czy nie potrzebujemy w tym przypadku cztero/dwu-komponentowych metod chemii kwantowej?
- 4) Brakuje uzasadnienia dla użycia metody DLPNO-CCSD do modelowania krzywych potencjałów dla CrLi. Dlaczego nie użyto zwyczajnie CCSD we wszystkich przypadkach?
- 5) Do pełnego przeglądu metod umieszczonych w Tabeli V dla CrLi brakuje jeszcze CASPT2, w którym można w perturbacyjny sposób dołożyć jeszcze sprzężenie spin-orbita (SOC-CASPT2). Jest to powszechnie używana metoda do modelowania układów wielo-referencyjnych zawierających metale ciężkie, w tym lantanowce i aktynowce.
- 6) Nie jest jasne, jaki model jądra atomowego był używany do obliczeń. Model punktowy, czy Gaussa? Rodzaj użytego jądra ma bezpośredni wpływ na wyliczanie stałych struktury nadsubtelnej.

- 7) Podczas wyliczania nadsubtelnych stałych sprzężenia pomięto analizę efektu bazy atomowej. W przeciwieństwie do obliczeń krzywych oddziaływań ważny jest w tym przypadku dokładny opis funkcji kora. Często dokłada się w tym miejscu dodatkowe funkcje bazowe i sprawdza efekt ich działania. Alternatywnym podejściem jest użycie funkcji Slatera, które mają tutaj ogromną przewagę nad funkcjami Gaussa.
- 8) Brakuje w pracy również nieco szerszego spojrzenia na modelowanie kwantowo-chemiczne bardziej skomplikowanych układów i wyjścia poza standardowe metody obliczeniowe. Czy udałoby się pominąć, chociaż część problemów obliczeniowych bądź uprościć je używając, na przykład, algorytmu DMRG do obliczeń krzywych potencjałów?

Byłoby mile widziane, aby doktoranta udzieliła odpowiedzi/komentarzy na ww. uwagi podczas obrony pracy doktorskiej. Pragnę jednak podkreślić, że przedstawione uwagi w żadnym stopniu nie wpływają na wartość merytoryczną pracy.

Poniżej znajdują się jeszcze drobne sugestie edytorskie:

- “After inserting $\chi_k(R)$ (2.14) into the nuclear motion equation defined in Eq. (2.13)...”;
Odnosnik powinien być do równania 2.10, a nie 2.13.
- strona 23, bazy cc-pVDX są najpierw wprowadzone, a skrót jest objaśniony dopiero dwa akapity później.
- strona 27, “The first term of of Eq. (2.74)” => „The first term of Eq. ..”
- strona 28, „The total scattering wave function and Hamiltonian can be constructed in a in a fully ...” => „The total scattering wave function and Hamiltonian can be constructed in a fully ..”
- publikacja 3, strona 6, „comclude” => „conclude”
- „coupled-clusters method “ => „coupled-cluster method”
- Sprzężenie spin-orbita zwykle skraca się jako SOC (ang. Spin-Orbit Coupling), a nie jako SO.

Podsumowując, recenzowana praca doktorska, moim zdaniem, stanowi oryginalny i trwały wkład do nauki w zakresie ultrazimnych molekuł i w pełni spełnia wymagania stawiane dysertacjom na stopień doktora nauk fizycznych. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Klaudii Zaremby-Kopczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Paweł Tecmer, prof. UMK

Paweł Tecmer