

prof. dr hab. Mariusz Makowski  
Katedra Chemii Bionieorganicznej  
Kierownik

Gdańsk, 11.09.2021 r.

Pan  
Prof. dr hab. Paweł Kulesza  
Przewodniczący Rady Naukowej  
Dyscypliny Nauki Chemiczne  
Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
ul. Ludwika Pasteura 1  
02-093 Warszawa

*Szanowny Panie Profesorze,*

przesyłam moją recenzję rozprawy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej, pt. „*Teoretyczny opis ultrazimnych cząsteczek strontu w sieci optycznej: kontrola fotodysocjacji i interpretacja eksperymentów z zegarem molekularnym*”.

Dodatkowo, jako oddzielny dokument, przesyłam wniosek wraz z uzasadnieniem o wyróżnienie recenzowanej dysertacji.

*z poważaniem,*

**KIEROWNIK**  
Katedra Chemii Bionieorganicznej  
  
prof. dr hab. Mariusz Makowski

prof. dr hab. Mariusz Makowski  
Katedra Chemii Bionieorganicznej  
Kierownik

Gdańsk, 11.09.2021 r.

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej, zatytułowanej *“Teoretyczny opis ultrazimnych cząsteczek strontu w sieci optycznej: kontrola fotodysocjacji i interpretacja eksperymentów z zegarem molekularnym”*.

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Iwony Majewskiej została wykonana w Laboratorium Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Robert Moszyński. Na wstępie chciałbym zaznaczyć, iż przedstawione w pracy wyniki stanowią oryginalne i nowatorskie podejście do zrozumienia i rozwiązania problemów związanych z kontrolą reakcji chemicznych w temperaturach niższych niż 1 mK oraz zwiększeniem precyzji zegara molekularnego. Doktorantka wykonywała swoje badania pod czujnym okiem promotora oraz przy współpracy z prof. Tanyą Zelevinsky z Uniwersytetu Columbia w Nowym Jorku (USA). Owocem tej współpracy, oprócz pracy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej, jest też pięć bardzo ważnych dla tego typu badań publikacji w periodykach o ponadprzeciętnych, jak na standardy krajowe i nie tylko, współczynnikach wpływu. Doktorantka zdecydowała się na przedstawienie wyników swoich badań w sposób tradycyjny. Aczkolwiek, przy tak bardzo dobrym dorobku naukowym, można było pokusić się o napisanie jej w formie tzw. *spinki*, gdyż najważniejsze wyniki przeprowadzonych badań teoretycznych zostały już zrecenzowane przez grono wybitnych ekspertów i opublikowane. Wartym zauważenia jest też fakt, iż pomimo bardzo zaawansowanego aparatu obliczeniowego, stosowanego przez mgr I. Majewską w pracy, wyniki pozostają w bardzo dobrej zgodności

(komplementarności) z pomiarami fizycznymi. Tytuł pracy jednoznacznie wskazuje na to co jest przedmiotem rozprawy.

Dysertacja autorstwa mgr Iwony Majewskiej została napisana w języku angielskim. Posiada wymagane odpowiednimi przepisami ustawy elementy, w tym streszczenia w językach angielskim i polskim. Została ona napisana niezwykle starannym językiem. Konstrukcja rozprawy jest bardzo logiczna i czyta się ją z zainteresowaniem. Wydaje się, iż doktorantka posiada umiejętność przekazywania bardzo trudnej, zrozumiałej dla bardzo wąskiego grona badaczy wiedzy, w sposób bardzo przystępny. Każde modele, stosowane formuły, przybliżenia, itp. mają swoje uzasadnienie. Podobnie zresztą z interpretacją wyników obliczeń *ab initio* zestawionych z pomiarami eksperymentalnymi.

Zaproponowane przez mgr Iwonę Majewską badania, 20-30 lat temu można byłoby uznać za fantazję naukową. Niewielu naukowców na świecie przewidywało wówczas, że teoretyczne prace nad materiałami pozwalającymi na osiągnięcie ultrazimnych zakresów temperatury będą miały tak ogromne znaczenie dla nauki i znajdą praktyczne zastosowania. Wiadomo, że wyniki tych badań przyczyniają się do prowadzenia pomiarów spektroskopowych o zdecydowanie zwiększonej rozdzielczości, kontrolowania reakcji chemicznych i będą miały zastosowanie w budowanych komputerach kwantowych. Prowadzone badania teoretyczne nad cząsteczką  $Sr_2$  mają charakter modelowy, a obserwacje i wnioski mogą zostać rozszerzone na inne grupy cząsteczek. Osiągnięcie ultraniskich temperatur podczas prowadzenia procesu fotodysocjacji z zastosowaniem zewnętrznych pól magnetycznego i elektrycznego pozwalają na kontrolowanie przejść pomiędzy poszczególnymi stanami molekularnymi badanych indywidualów, w rezultacie umożliwiając zrozumienie eksperymentu. W drugiej części rozprawy pojawia się opis teoretyczny zegara molekularnego, zaprojektowanego po raz pierwszy na świecie przez grupę prof. T. Zelevinsky. Opis ten oparty jest na obliczeniu czasów życia poszczególnych stanów molekularnych, polaryzowalności, współczynników rozpraszania i wpływie promieniowania ciała doskonale czarnego na częstotliwość zegara. W konsekwencji zaproponowane przez doktorantkę rozwiązanie, tj. *magiczne pułapkowanie* częstości lasera

w pobliżu rezonansu pomiędzy niższym stanem zegarowym i wybranym stanem wzbudzonym, usprawnia eksperyment poprzez wydłużenie czasu koherencji całego układu zegara.

Praca doktorska mgr Iwony Majewskiej składa się z sześciu rozdziałów: *Wstęp, Motywacja i przedmiot badań, Przejście między reżimami kwantowymi i kwaziklasycznymi podczas procesu fotodysocjacji, Fotodysocjacja w polu magnetycznym, Optyczny zegar molekularni oraz Podsumowanie i wnioski*. W czterech ostatnich rozdziałach zostały zaprezentowane, omówione i podsumowane wraz z wnioskami wyniki teoretycznych badań własnych przeprowadzonych przez doktorantkę w toku realizacji założeń pracy. *Bibliografia* składa się z 371 pozycji, zacytowanych w dysertacji. Dodatkowo zostało dołączonych pięć publikacji, stanowiących rdzeń rozprawy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej.

Mgr Iwona Majewska zdefiniowała trzy główne cele badawcze w przedstawionej rozprawie doktorskiej:

- określenie reżimów energetycznych w fotodysocjacji;
- analiza wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na proces fotodysocjacji;
- teoretyczne opisanie i zoptymalizowanie optycznego zegara molekularnego opartego na cząsteczce Sr<sub>2</sub>.

Każdy z tych celów został przez doktorantkę osiągnięty i poparty szczegółowym materiałem wynikowym. W pracach I i II opisano i wprowadzono kwantowy model procesu fotodysocjacji. Dodatkowo przeanalizowano różne podejścia kwaziklasyczne opisu fotodysocjacji, w tym także zakładające pominięcie rotacji molekularnej. Za szczególnie ważne należy uznać opracowanie i zdefiniowanie hierarchii przybliżeń od najbardziej do najmniej dokładnej teorii opisującej proces fotodysocjacji. I tak w podejściu czysto kwantowym rozkłady kątowe są przedstawiane odpowiednimi równaniami. Przybliżenia Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) i półklasyczne opierają się na odpowiednim zdefiniowaniu postaci granicznej odrzutu osiowego, gdzie alternatywnie kąt odrzutu może występować jako kwaziklasyczna wartość parametru anizotropii. Czwartym elementem proponowanej hierarchii jest propozycja poprawionego przybliżenia kwaziklasycznego uwzględniająca bozoniczny lub fermionowy charakter

fotofragmentów. Ich wprowadzenie zostało podyktowane faktem dodatkowych zasad selekcji w oparciu o statystykę spinu jądrowego.

Kolejny rozdział pracy doktorskiej został poświęcony opracowaniu teoretycznego modelu procesu fotodysocjacji i jego zastosowaniu do dimeru  $\text{Sr}_2$ . Uzyskane teoretyczne wyniki badań zostały porównane z eksperymentem przeprowadzonym przez grupę prof. T. Zelevinsky i opublikowane w pracy III rdzenia rozprawy. Kwantowe badania procesu fotodysocjacji w zewnętrznym polu magnetycznym uwzględniały m.in. zabronione przejścia o  $\Delta J > 1$  oraz rozdzielanie magnetycznych podpoziomów atomowych, wprowadzenie hamiltonianu continuum z uwzględnieniem sprzężeń Zeemana, analizę przekrojów poprzecznych fotodysocjacji do ilościowego określenia wpływu zabronionych kanałów rotacyjnych, zbadanie zmian rozkładów kątowych ze wzrostem pola magnetycznego i częstotliwości lasera. Zaobserwowano, że najlepszą zgodność z eksperymentem osiąga się dla przypadku, gdy uwzględnia się rotacyjne liczby kwantowe do  $J_{\text{max}} = 5$ . Wyższe wartości nie zmieniają wyniku.

Ostatnia część pracy doktorantki została poświęcona teoretycznemu opisowi i optymalizacji optycznego zegara molekularnego opartego na  $\text{Sr}_2$ . Poświęcone zostały temu zadaniu dwie publikacje IV i V współautorstwa doktorantki. Zaproponowany po raz pierwszy w pracy IV zegar molekularny powstaje (w uproszczeniu) w wyniku fotoasocjacji schłodzonym laserem atomów strontu w odpowiedniej kombinacji poziomów energetycznych i wzbudzonego rozpadu molekuly. W rozdziale tym przeprowadzono teoretyczny opis efektów, niezbędnych do zdefiniowania zegara molekularnego i poprawieniu jego działania przez odpowiedni dobór stanów molekularnych oraz parametrów lasera. W tej części rozprawy zostały zawarte nieopublikowane jeszcze wyniki badań obliczeń strat dwufotonowych, polaryzacji rzeczywistych i urojonych oraz nowa propozycja uzyskania niewrażliwego na pozarezonansowy stan światła lasera pułapkującego.

Podsumowanie stanowi przedstawienie w punktach najważniejszych wyników uzyskanych w toku realizacji pracy doktorskiej. Dysertacja, co już wcześniej wspomniano, została napisana niezwykle starannie a wyniki, zawierające bardzo złożony aparat

matematyczny opisano klarownie. W pracy znaleźć można niewielką, praktycznie niezauważalną, liczbę niedociągnięć edytorskich. Na przykład tabela 5.1 na stronie 67 zawiera eksperymentalne i teoretyczne wartości energii. W tabeli ani w jej opisie nie zaprezentowano jednostek energii. Patrząc na te wartości założyć można, iż są one takie same w obu przypadkach. Na stronie 25 zaprezentowano równanie fotodysocjacji  $\text{Sr}_2$ . Strzałka w tym równaniu sugeruje, że proces jest nieodwracalny. Z drugiej jednak strony na 58 stronie (11 linia od góry) jest napisane „(...)is prepared by photoassociation of laser-cooled strontium atoms (...)”. Sugeruje to, że proces fotodysocjacji może zostać odwrócony. Równanie 5.30 jest analitycznym przybliżeniem potencjału Morse’a. Parametry dopasowania zostały przedstawione w tabeli SIV (suplement do publikacji V). Jakim błędem są obarczone wyznaczone parametry? Czy sprawdzano poprawność przebiegu funkcji poza badanym obszarem dopasowania? Powyższe uwagi nie mają wpływu na moją całkowitą i bardzo wysoką ocenę pracy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej.

Przedłożona mi do oceny rozprawa stanowi oryginalne rozwiązane postawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668). W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Iwony Majewskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie jej stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia. Jednocześnie, ze względu na wysoki poziom naukowy prezentowanych wyników, zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o **wyróżnienie** rozprawy. Uzasadnienie wniosku stanowi odrębny dokument.

KIEROWNIK  
Katedra Chemii Bionieorganicznej



prof. dr hab. Mariusz Makowski

prof. dr hab. Mariusz Makowski  
Katedra Chemii Bionieorganicznej  
Kierownik

Gdańsk, 11.09.2021 r.

**Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Chemiczne  
Uniwersytet Warszawski**

***Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej,  
pt. „Teoretyczny opis ultrazimnych cząsteczek strontu w sieci optycznej: kontrola  
fotodysocjacji i interpretacja eksperymentów z zegarem molekularnym”.***

Składam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Iwony Majewskiej, pt. „*Teoretyczny opis ultrazimnych cząsteczek strontu w sieci optycznej: kontrola fotodysocjacji i interpretacja eksperymentów z zegarem molekularnym*”. Rozprawa doktorska mgr Iwony Majewskiej została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Moszyńskiego w Laboratorium Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego.

Zawarte w pracy wyniki stanowią oryginalne i nowatorskie podejście do zrozumienia i rozwiązania problemów związanych z kontrolą i przewidywaniem procesów fizyko-chemicznych w ultraniskich temperaturach. Badania zostały przeprowadzone na bardzo wysokim poziomie merytorycznym, rzadko spotykanym na tym etapie rozwoju naukowego kandydata do wyróżnienia, przy współpracy z grupą prof. Tanyi Zelevinsky z Uniwersytetu Columbia w Nowym Jorku (USA). Uzyskane wyniki posiadają duży potencjał aplikacyjny, m.in.

w projektowaniu i budowie komputerów kwantowych oraz przy zwiększeniu dokładności zegara molekularnego. Pani mgr Iwona Majewska jest współautorką pięciu publikacji w bardzo prestiżowych periodykach o znaczących współczynnikach wpływu: *Phys. Rev. A*, *Phys. Rev. Lett.* i *Nat. Phys.*.

Proszę o pozytywne rozpatrzenie mojego wniosku.

**KIEROWNIK**  
Katedra Chemii Bionieorganicznej  
  
prof. dr hab. Mariusz Makowski