

dr hab. Rafał Podeszwa, prof. UŚ
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, 19 stycznia 2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Grabowskiej
z tytułu „Precyzyjne obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych
dla różnych izotopologów kompleksu H₂-CO.**

Rozprawa doktorska mgr Eweliny Grabowskiej obejmuje teoretyczne modelowanie widma kompleksu różnych izotopów wodoru i tlenku węgla. Wynikiem tej pracy są nie tylko numeryczne wyniki dla tego istotnego z punktu widzenia astrofizyki kompleksu, ale także istotne praktyczne wskazówki odnośnie modelowania widm dla innych układów. Wynikiem numerycznym jest zarówno możliwość interpretacji już otrzymanych widm, jak i w przypadku *para*-D₂-CO teoretyczna symulacja dotychczas niezobserwowanego widma, a w przypadku HD-CO, znaczne rozszerzenie zakresu opisanych przejść spektroskopowych. Kompleks ten mimo, że jeszcze stosunkowo mały, stanowi całkiem spore wyzwanie zarówno dla eksperymentu, jak i dla opisu teoretycznego. Ze względu na niemożność otrzymania czystej postaci odmiany *orto*-H₂ oraz *para*-D₂ są one znacznie trudniejsze do zbadania od ich odpowiedników o przeciwnej symetrii spinowej. Przedstawione w rozprawie wyniki dla kompletu izotopologów wypełniają lukę w opisie tych kompleksów van der Waalsa.

Stoczerdziesięciopięcioletnia rozprawa podzielona jest na 13 rozdziałów i zawiera dodatkowo spis literatury. Pierwsze dwa rozdziały zawierają wstęp, przedstawiają motywację, podstawowe pojęcia oraz geometrię kompleksu. Następny rozdział opisuje wykorzystywane potencjały energii oddziaływania oraz opis, istotnej później, procedury uśredniania potencjału w celu wyeliminowania wewnątrzmonomerycznych stopni swobody. Rozdział IV przedstawia szczegóły procedury obliczania widm oscylacyjno-rotacyjnych zarówno dla stanów związanych, jak i do trudniejszych do modelowania stanów rezonansowych. Rozdział ten zawiera również szczegóły sposobu otrzymania intensywności pasm oraz symulowania ich kształtu. Kolejny krótki rozdział stanowi wprowadzenie do izotopologów wodoru. Rozdziały VI-X zawierają szczegółowy opis i wyniki dla wszystkich możliwych izotopologów i spinowych odmian wodoru, a rozdział XI stanowi podsumowanie wszystkich wyników numerycznych. Rozdział XII omawia zależność dokładności symulowanych widm od dokładności użytych potencjałów. Ostatni z rozdziałów zawiera podsumowanie całej pracy. Rozprawa jest napisana w języku polskim, jest poprawna

stylistycznie i tekst jest przyjemny w czytaniu. Znalazłem bardzo nieliczne niedociągnięcia, kilka okazjonalnych literówek, zgubione referencje do odpowiednich rozdziałów na stronie 74, a na stronie 75 brak podanej szacowanej dokładności. Tego typu drobne usterki, nieuniknione w tak długim tekście, nie wpływają negatywnie na ogólną czytelność pracy. Nie mam też specjalnych zastrzeżeń do strony edycyjnej rozprawy, jest ona przyzwoicie poskładana systemem $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$, chociaż odnośniki do numerów rysunków w nawiasach (np. na stronie 56) kolidują z numerami równań w nawiasach. Trochę niezrozumiała jest też dla mnie decyzja wydrukowania papierowej wersji rozprawy w formacie jednostronnym, co niepotrzebnie zwiększa jej wielkość. Z drobnych jeszcze uwag, przydałoby się wyjaśnienie lub referencja do pojęcia „profil Voigta”.

Część materiału rozprawy została wykorzystana w dwóch publikacjach, w których mgr Ewelina Grabowska jest współautorem. Pierwszą jest referencja 53 w prestiżowym *Science Advances*, opisująca reinterpretację widma *ortho*- H_2 -CO przy wykorzystaniu teoretycznych wyników, które były częścią obecnej rozprawy, a drugą (choć pierwszą chronologicznie) referencja 65 w *Molecular Physics*, przedstawiająca materiał z rozdziału XII. Spis referencji obejmuje jeszcze jedną pracę w przygotowaniu, a tekst zawiera również potencjalne plany na teoretyczno-eksperymentalną pracę dotyczącą widma *para*- D_2 -CO. Mimo że nie jest to wspomniane *explicite*, wyniki dla HD-CO, które znacznie rozszerzają wiedzę na temat tego kompleksu, również z pewnością mogą zostać opublikowane.

Oprócz samych cennych wyników numerycznych, wypełniających liczne tabele i rysunki, najważniejszym wynikiem rozprawy jest zbadanie optymalnego sposobu na zamrożenie wewnątrzmonomerowych stopni swobody. Mimo że ten temat był testowany już w literaturze, obecna rozprawa atakuje ten problem kompleksowo i pokazuje jednoznacznie, że najmniej efektywnym sposobem zamrożenia jest wykorzystanie geometrii równowagowych kompleksu monomeru. Dokładniejszym jest wykorzystanie uśrednionego wibracyjnie monomeru, a najlepszym jest uśrednienie geometrii monomeru po całym kompleksie. Ten ostatni sposób co prawda wymaga pełnowymiarowego potencjału międzycząsteczkowego, którego otrzymanie jest kosztowne numerycznie, ale za to oszczędza bardzo na kosztach obliczeń widma. Jednocześnie, jak pokazano w rozprawie, wpływ tego zamrożenia na dokładność widma jest minimalny, i taka strategia obliczeniowa wydaje się optymalna. Bardzo ciekawym jest również rozdział XII omawiający wpływ poprawek wychodzących poza standardowo wykorzystywaną metodę CCSD(T) na dokładność otrzymanych widm. Zarówno wyliczenie wpływu poprawek T(Q), jak i oszacowanie efektów relatywistycznych i nieadiabatycznych dla tego układu stanowią cenne wskazówki zarówno dla innych podobnych układów, jak i przy próbach udokładniania obliczeń dla H_2 -CO.

Nie mam uwag krytycznych odnośnie merytorycznej warstwy rozprawy, natomiast mam kilka sugestii technicznych, które mogą przydać się przy składaniu

materiału do przyszłych publikacji wykorzystujących wyniki rozprawy. W tabelach w których jest komplet wyników oraz wartości referencyjne, warto podać tylko te wartości oraz błędy względem referencji. Podawanie, jak np. w tabeli IV, zarówno wartości E_{av} , jak i otrzymanych z nich $\Delta_{av,expt}$, niepotrzebnie zwiększa jej rozmiar i zmniejsza czytelność. Na rysunkach z widmami (np. rysunek 4) bardzo słabo widoczny jest kolor linii granatowej i może warto podzielić rysunki na podryski, oznaczyć je „(a)” oraz „(b)” i napisać, że „w części (a) przedstawiono widmo eksperymentalne, a w części (b) teoretyczne”. Wydaje mi się również, że logiczniej jest przedstawić najpierw tabelę V, a potem tabelę IV (czyli zamienić ich kolejność), bo tabela IV korzysta z wybranych wartości podanych w tabeli V.

Jako materiał do dyskusji w czasie obrony, chciałbym poruszyć kilka kwestii:

1. Czy praca eksperymentalna dla $paraD_2-CO$ została zainicjowana? Plany podjęcia takiej pracy przez zespół eksperymentalistów zostały poruszony w rozprawie. Czy od jej napisania pojawiły się próby pomiarów? Jeśli tak, to czy natrafiono na jakieś trudności, w których materiał rozprawy mógłby pomóc?
2. Co z dokładnością samego fitu H_2-CO ? Rozdział XII przedstawia analizę wpływu różnych wkładów potencjału na dokładność widma, ale czy próbowano oszacować wpływ dokładności dopasowania analitycznego fitu do wartości numerycznych?
3. Jak bardzo zaobserwowane zależności (dokładności widm z zamrożonymi monomerami w porównaniu z obliczeniami pełnowymiarowymi oraz wpływu ważności efektów $T(Q)$ potencjału w porównaniu z efektami nieadiabaticznymi i relatywistycznymi na widmo) będą, zdaniem autorki, spełnione dla innych układów. Dla których klas kompleksów konkluzje będą bardzo zbliżone, a dla których bezpieczniej będzie dokonać ponownie takiej samej analizy, jak wykonana w rozprawie?

Reasumując, rozprawa mgr Eweliny Grabowskiej zawiera obszerny materiał obejmujący trudne, ważne i ciekawe zagadnienia chemii teoretycznej i wnosi istotny wkład w rozwój metod służących do teoretycznego modelowania widm, w zrozumienie widm oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu H_2-CO oraz znaczną pomoc w interpretacji obecnych i potencjalnych wyników eksperymentalnych dla tego kompleksu. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Eweliny Grabowskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr Grabowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rafał Padoszwa