



UNIwersYTET
WARszAWSKI

Wydział Chemii



30.01.2025 Warszawa

dr hab. Tatiana Korona, prof. ucz.
Pracownia Chemii Kwantowej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ MGR EWELINY GRABOWSKIEJ
PT. „PRECYZYJNE OBLICZENIA WIDM OSCYLACYJNO-ROTACYJNYCH DLA
RÓŻNYCH IZOTOPOLOGÓW KOMPLEKSU H₂-CO”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani Eweliny Grabowskiej powstała w Katedrze Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej UMK w Toruniu pod kierunkiem dra hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje teoretyczne badania nad nowoczesnymi metodami bardzo dokładnej symulacji widm oscylacyjno-rotacyjnych oraz zastosowanie tych metod do kompleksu molekularnego, składającego się z cząsteczki wodoru oraz tlenu węgla. Jako że uzyskanie dokładnych widm dla kompleksów kilkuatomowych ciągle wymyka się standaryzacji i wymaga osobnego podejścia do każdego przypadku, wybrany temat wpisuje się w rozwój ważnego działu chemii kwantowej i obliczeniowej, dotyczącego precyzyjnych obliczeń kwantowochemicznych, dzięki którym dla niewielkich układów możliwe jest otrzymanie wyników, rywalizujących z wynikami doświadczalnymi.

Rozprawa pani Grabowskiej składa się z 140 stron manuskryptu, napisanego w języku polskim. Praca zawiera 13 rozdziałów oraz z dołączonego spisu cytowanej literatury (w sumie 79 pozycji).

Układ pracy jest przejrzysty i umożliwia łatwą nawigację między rozdziałami. W trakcie badań nad różnymi zagadnieniami w ramach pracy doktorskiej autorka współpracowała z innymi



UNIwersYTET
WARSAWski

Wydział Chemii



badaczami oraz wykorzystywała wyniki już opublikowane lub udostępnione do realizacji celów pracy. Należy tu podkreślić, że pani Grabowska dokładnie opisuje, która część badań jest jej udziałem w przypadku badań wieloautorskich.

W krótkim rozdziale wstępnym pani Ewelina Grabowska przedstawia swoją motywację zajęcia się tematem widm układu H_2-CO , wprowadzając czytelnika w świat astrochemii, w której dużą rolę odgrywają wymienione w tytule cząsteczki. Wspomina przy tym, że w przypadku badań odległych układów gwiazdnych właściwie jedyną dostępną metodą badawczą jest spektroskopia, w tym spektroskopia rotacyjna. Po uzasadnieniu w ten sposób wagi wybranego do zbadania kompleksu pani Grabowska przystępuje do omówienia celów pracy. Jako główny cel wymienia ona utworzenie bazy widm pięciu odmian badanego kompleksu, różniących się podstawieniem izotopowym w cząsteczce wodoru oraz jej spinem jądrowym. Kolejnym ważnym celem, który postawiła przed sobą autorka pracy, było sprawdzenie dokładności odtwarzania widm przy zastosowaniu wybranych metod przybliżonych.

W kolejnym rozdziale, zatytułowanym „Informacje wstępne”, pani Grabowska porządkuje stosowane przez siebie skróty, a także objaśnia umiejscowienie dużych kilkunastu tabel oraz rysunków. Kolejny podrozdział zawiera omówienie odmian spinowych różnych izotopologów H_2 oraz ograniczenia na liczby kwantowe j stąd wynikające, a także informacje na temat występowania tych odmian i możliwości ich otrzymania w postaci wyizolowanej. W ostatnim podrozdziale opisane są szczegółowo współrzędne wykorzystywane dla powierzchni 6D kompleksu H_2-CO .

Dwa kolejne rozdziały opisują metodykę wykorzystywaną w pracy. Na początku pani Grabowska przedstawia szczegółowo, jakie są dostępne opcje opisu hiperpowierzchni dla podobnych układów, a następnie podaje, w jaki sposób otrzymała pełnowymiarową powierzchnię 6D dla obecnego przypadku. Podkreśla również, że mając taką powierzchnię można ją dodatkowo wykorzystać do wygenerowania dowolnych powierzchni przybliżonych, umożliwiając tym samym przetestowanie wpływu efektu tych przybliżeń na dokładność widm. W ten sposób można uzyskać wskazówki dla kolejnych badaczy, którzy ze względów oszczędnościowych chcieliby uniknąć konieczności generowania powierzchni pełnowymiarowej. Następnie doktorantka omawia różnorodne powierzchnie o zredukowanym wymiarze (4D), takie jak potencjał uśredniony po drganiach monomerów, w



UNIwersytet
WARszawski

Wydział Chemii



tym przybliżona jego postać otrzymana w wykorzystaniu rozwinięcia Taylora, a także przybliżenia sztywnych monomerów z różnym wyborem długości wiązań H_2 i CO . W następnym rozdziale pani Grabowska opisuje sposoby otrzymywania widm oscylacyjno-rotacyjnych dla badanego kompleksu, skupiając się na przybliżeniu sztywnych rotatorów. W tym kontekście przeprowadza ona analizę dokładnych i przybliżonych liczb kwantowych dla oscylacji i rotacji kompleksu, a także sposobów na ustalenie dominujących wkładów funkcji bazowych. Podaje też metody znajdowania stanów rezonansowych, w tym wykorzystywaną przez siebie metodę stabilizacji, oraz opisuje, w jaki sposób przebiegała współpraca z innymi badaczami w celu znalezienia jak największej liczby rezonansów, w tym również z wykorzystaniem jeszcze jednej metody (rozproszeniowej). W kolejnym podrozdziale autorka przeprowadza rozważania na temat dokładności obliczeń, która jest niewątpliwie imponująca - autorka dąży do precyzji rzędu 10^{-4} cm^{-1} , a następnie opisuje sposób wyznaczenia intensywności przejść oraz symulacji kształtu linii widmowych.

W krótkim rozdziale piątym autorka opisuje motywację, stojącą za wyborem konkretnych izotopologów, badanych w pracy. W kolejnych rozdziałach (od szóstego do dziesiątego) pani Grabowska ze szwajcarską precyzją opisuje uzyskane widma dla pięciu wybranych kompleksów, przy czym dla przypadku *para* H_2 - CO i *orto* H_2 - CO analizę tę przeprowadza dla trzech różnych powierzchni 4D. O niezwykle stopniu skomplikowania tych obliczeń niech świadczy fakt, że same tabele z energiami przejść ciągną się nieraz przez kilka stron, podobnie jak rysunki z widmami. W przypadkach, gdy jest to możliwe, rezultaty teoretyczne są uzupełnione o porównanie z wynikami doświadczalnymi, a bardzo dobra zgodność tych widm świadczy o wyjątkowym charakterze obliczeń, zaprezentowanych przez doktorantkę. Ta część pracy jest zakończona podsumowaniem w rozdziale XI.

Ciekawym uzupełnieniem badań, przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach, jest analiza dokładności powierzchni energii oddziaływania oraz wpływu, jaki ma dodanie bądź pominięcie różnych drobnych wkładów, na kształt otrzymywanych widm. Taka analiza jest interesująca sama w sobie, natomiast autorka zauważa dodatkowo, że w przypadku *para* D_2 - CO widmo oscylacyjno-rotacyjne jest na tyle skomplikowane, że pomoc teorii może się okazać nieodzowna do interpretacji linii doświadczalnych, więc zbadanie pozostałych jeszcze niedoskonałości powierzchni może stanowić wskazówkę interpretacyjną w przypadku potencjalnych niezgodności doświadczenia z teorią. W celu zbadania tych wpływów przeprowadzone zostały obliczenia widm z różnymi wersjami energii oddziaływania, tzn. z pominięciem efektu nieiteracyjnych wzbudzeń poczwórnych, z dodaniem poprawki relatywistycznej lub poprawki adiabatycznej. Na podstawie analizy



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



otrzymanych wyników autorka wysnuwa wniosek, że najbardziej prawdopodobnym dominującym pozostałym błędem jest ten wynikający z konieczności obliczenia wkładu od nieiteracyjnych wzbudzeń poczwórnych w małej bazie, natomiast pozostałe dwa efekty zdają się odgrywać mniejszą rolę. Tym niemniej pani Grabowska proponuje ich uwzględnienie w kolejnej generacji powierzchni dla kompleksu H_2-CO .

Jako recenzentka nie mam właściwie żadnych uwag merytorycznych do przedstawionej mi pracy, natomiast interesują mnie dwa zagadnienia, o których autorka wspomina w rozprawie:

1) Pani Grabowska pisze na str. 102, że „dysponując danymi teoretycznymi obliczonymi na potrzeby tej pracy można też wykonać symulację widma dla innych warunków eksperymentalnych” (chodzi o widmo HD-CO w $T=49K$). Jak bardzo obciążające obliczeniowo byłoby wygenerowanie takiego widma dla innych warunków doświadczalnych, zakładając, że dysponujemy odpowiednią powierzchnią 6D lub 4D?

2) W przypadku rozszerzenia badań na inne izotopologi CO, które z nich byłyby najważniejsze dla eksperymentu w pierwszej kolejności?

O ile pod względem merytorycznym rozprawa jest wyjątkowo interesująca i - jak już wspomniałam - nie mam do niej żadnych uwag, to pod względem redakcyjnym charakteryzuje się ona niestety licznymi literówkami, które wynikły zapewne w pośpiechu w pisaniu pracy i braku czasu na ostatnią korektę. Dodatkowo w kilku miejscach można znaleźć oczywiste błędy językowe itp., takie jak np. „Tamte wyniki teoretyczne dość znacznie odbiegają jednak od teoretycznych” (str. 52) - prawdopodobnie w jednym z tych miejsc należy zamienić „teoretyczne” na „doświadczalne”. Na tej samej stronie autorka pisze też, że „Wartości energii (...) zostały obliczone przez kolegę z grupy badawczej [54]” - tu wypadło by podać explicite nazwisko kolegi, chociażby z tego względu, że odnośnik 54 zawiera kilka nazwisk. Kilka stron dalej (str. 56) ewidentnie brakuje słowa „braku” między „z powodu” a „danych doświadczalnych”. Na stronie 74 widać znaki zapytania zamiast prawidłowych numerów rozdziałów, do których odnosi się autorka, a na kolejnej stronie zamiast spodziewanej dokładności przejść dla $paraD_2-CO$ czytelnik widzi trzy kropki. Na stronie 98 zdanie, zaczynające się od „Wynika to z tego, że”, a kończące się „nad granicą dysocjacji” jest źle sformułowane: nie wiadomo, czy „przyczynki” (liczba mnoga), odnoszą się do „jest dużo większy” (liczba pojedyncza). Na stronie 112 zamiast „podołać takiemu działaniu” powinno być raczej „podołać takiemu zadaniu”. Dodatkowo na stronie 127 autorka nieprawidłowo odmienia „poprawkę Borna-Oppenheimera” (w oryginale bez „a” w



UNIwersYTET
WARszAWSKI

Wydział Chemii



pierwszym członie) i podobnie „hamiltonianem (...) Douglasa-Krolla-Hessa (w oryginale bez litery „a” na końcu pierwszego członu).

Pomimo tych drobnych uwag stwierdzam, że rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem ważnego problemu naukowego i moja ocena dysertacji jest jak najbardziej pozytywna. Głównymi osiągnięciami pokazanymi w recenzowanej pracy jest zaprezentowanie bardzo dokładnych wyników teoretycznych dla widm oscylacyjno-rotacyjnych różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu H_2-CO oraz pokazanie, że tak dokładne wyniki można uzyskać bez konieczności wykorzystania pełnej powierzchni 6D, o ile zamiast niej użyje się przybliżenia sztywnych rotatorów oraz powierzchni, otrzymanej z uśrednienia po drganiach monomerów. Badania te zostały opublikowane w dwóch pracach w dobrych czasopismach naukowych, w których pani Ewelina Grabowska jest drugą autorką, a kolejna praca jest przygotowywana do druku.

Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa spełnia warunki określone w art. 190 ust. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.). Wnioskuje zatem o dopuszczenie pani mgr Eweliny Grabowskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Jatiana Kolon