



9 luty 2025 r.

prof. dr hab. Mariusz Puchalski  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8  
61-714 Poznań

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Grabowskiej zatytułowanej**

**„Precyzyjne obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych  
dla różnych izotopologów kompleksu  $H_2-CO$ ”**

Rozprawa doktorska mgr Eweliny Grabowskiej została wykonana w Katedrze Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem promotora dra hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK. Celem rozprawy było dokładne zbadanie za pomocą metod teoretyczno-obliczeniowych kompleksu  $H_2-CO$  z uwzględnieniem jego różnych odmian izotopowych i spinowych ze względu na cząsteczkę wodoru. Polegało to na modelowaniu przy pomocy oprogramowania do obliczeń kwantowo-chemicznych oddziaływania międzycząsteczkowego, które jest istotne przy wyznaczaniu struktury i dynamiki układu oraz analizie różnych procesów fizykochemicznych, istotnych np. w reakcjach chemicznych, spektroskopii rotacyjnej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, fizyce niskich temperatur, czy też w astrofizyce, które są czasami trudne do zbadania w warunkach laboratoryjnych. Głębsze zrozumienie takich oddziaływań jest istotne z punktu widzenia rozważań nad różnymi zagadnieniami aplikacyjnymi, jak magazynowanie paliwa wodorowego, wychwytywanie dwutlenku węgla, optymalizacja reakcji katalitycznych, etc.. Ponadto kompleks  $H_2-CO$  jest traktowany jako układ referencyjny przy testowaniu wydajności i dokładności zaawansowanych metod teoretycznych i obliczeniowych.

Rozprawa została podzielona na trzynaście rozdziałów, które logicznie przeprowadzają czytelnika przez wykonane badania naukowe. Tak duża liczba rozdziałów przy pracy liczącej w sumie 140 stron jest dość nietypowa. Można to było bez większego wysiłku pogrupować w rozdziały i podrozdziały otrzymując bardziej zwartą strukturę, ale ostatecznie zaproponowany podział nie wpływa istotnie na jakość prezentacji. Rozprawa ma charakter monografii naukowej przygotowanej w języku polskim. W części wstępnej zostały zwięźle ukazane tło historyczne i motywacje, a także ogólnie omówiono cele badawcze. W kolejnych rozdziałach II-V przedstawiono podstawy teoretyczne oraz metody obliczania powierzchni energii oddziaływania uzupełnione o szereg zagadnień towarzyszących wyznaczaniu widm oscylacyjno-rotacyjnych z uwzględnieniem podstawień izotopowych i statystyki spinów. W rozdziałach VI-X zostały opisane przeprowadzone badania dla poszczególnych kompleksów  $H_2-CO$  z podziałem na różne izotopologi i odmiany spinowe. Każdy taki rozdział zawiera tło historyczne uwzględniające stan badań w literaturze,



specyfikę danego układu na gruncie teorii oraz przy implementacji metod obliczeniowych. Opracowane zostały obszerne tabele zawierające wyznaczone zestawy poziomów energii, energie przejść oscylacyjno-rotacyjnych, wykresy widm teoretycznych zestawione z danymi eksperymentalnymi oraz szczegółowe omówienie wyników. Przedstawione dane to bardzo bogaty zbiór aktualnych danych referencyjnych dla poszczególnych układów. Syntetycznie spojrzenie na różne przypadki kompleksów zostało przestawione w rozdziale XI, natomiast analiza dokładności otrzymanych przewidywań teoretycznych jest zawarta w rozdziale XII. Całość rozprawy dopełnia rozdział XIII podsumowujący wykonane badania. Bibliografia obejmuje 79 pozycji, wśród których wymieniono dwie publikacje Doktorantki, które ukazały się w czasopismach naukowych (pozycje [53], [65]), a jedna ma zostać opublikowana (pozycja [54]). Praca napisana jest językiem poprawnym i precyzyjnym, a treść skomponowana przejrzysto z wyraźnie sformułowanym i dobrze uzasadnionym celem naukowym podjętych badań. Na uznanie zasługuje też wysoka jakość edytorska ocenianej pracy z nielicznymi drobnymi usterkami.

Głównym wynikiem rozprawy jest wyznaczenie i opracowanie referencyjnych widm oscylacyjno-rotacyjnych dla homojądrowych układów  $paraH_2-CO$ ,  $ortoH_2-CO$ ,  $paraD_2-CO$ ,  $ortoD_2-CO$  oraz heterojądrowego  $HD-CO$ . Punktem wyjścia do badań były obliczenia pełnej sześciowymiarowej powierzchni zależnej od zarówno współrzędnych wewnątrzcząsteczkowych jak i międzymolekularne, które zostały otrzymane we współautorskiej pracy [53]. Pełne obliczenia, jak to zostało trafnie stwierdzone przez Doktorantkę są bardzo kosztowne obliczeniowo. Dało to jej motywację do poszukiwania metod przybliżonych, które w sposób istotny mogą zredukować koszt obliczeń przy możliwie małej utracie dokładności. Właśnie w tym kierunku zostały przeprowadzone główne poszukiwania będące podstawą niniejszej rozprawy. Kluczowa jest tu obserwacja, że drgania samych cząsteczek charakteryzują się znacznie większymi energiami niż drgania międzymolekularne. Przybliżenie może polegać na potraktowaniu wewnątrzcząsteczkowych stopni swobody w sposób uproszczony i otrzymaniu powierzchni energii oddziaływania zależnej tylko od współrzędnych międzymolekularnych. Mając na uwadze dotychczasowy zróżnicowany stan badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych dla poszczególnych odmian kompleksu w literaturze, na potrzeby rozprawy zrealizowany został oryginalny scenariusz badań naukowych zawierający elementy nowatorskie. Standardowo wykorzystywane jako referencyjne są dwie odmiany spinowe  $paraH_2-CO$ ,  $ortoH_2-CO$ . Mając wyznaczoną powierzchnię pełnowymiarową Doktorantka przeprowadziła dla tych dwóch przypadków złożoną walidację wiarygodności obliczania widm oscylacyjno-rotacyjnych trzema podejściami przybliżonymi z powierzchniami energii oddziaływania o zredukowanej liczbie współrzędnych. Dwie z nich to dość dobrze znane podejścia polegające na zamrożeniu geometrii cząsteczek z wartościami odpowiadającymi równowagowym albo uśrednionym po drganiach cząsteczek. Trzecią nietrywialną powierzchnią otrzymano przez uśrednienie potencjału oddziaływania po drganiach cząsteczek. We wszystkich przypadkach przeprowadzono obliczenia dynamiczne, a otrzymane poziomy energetyczne zostały porównane z ich odpowiednikami opartymi na pełnej powierzchni. Pozwoliło to na wyciągnięcie szeregu trafnych i wartościowych wniosków odnośnie jakości poszczególnych przybliżonych widm teoretycznych, w szczególności co do możliwości ich wykorzystania w interpretowaniu widm doświadczalnych. W rozprawie wykazano, że dokładność poziomów



energii otrzymanych z obliczeń dla powierzchni uśrednionej po oscylacjach jest zbliżona do referencyjnych wyników pełnowymiarowych. Należy podkreślić, że tego typu testy metod przybliżonych nie były publikowane wcześniej w literaturze dla kompleksów składających się z cząsteczek dwuatomowych. Następnie na bazie zdobytych doświadczeń wykonano obliczenia dla kompleksów *para* i *orto* zawierających  $D_2$  oraz kompleksu z heterojądrowym HD, które ze względu na statystykę spinową mają istotnie zmienioną charakterystykę obsadzeń w zależności od temperatury w porównaniu do kompleksów typu  $H_2-CO$ , a co szczególnie zostało przeanalizowane i omówione w rozprawie. Co jest istotne, te dodatkowe kompleksy mają nieliczne, albo w ogóle nie są znane dla nich wyniki eksperymentalne i teoretyczne. Tym samym badania przeprowadzone przez Doktorantkę na potrzeby rozprawy wypełniają tę lukę w zakresie wyników teoretycznych w literaturze, co niewątpliwie jest cenne mając na uwadze planowanie i ocenę możliwości wykonania pomiarów. W tym też celu Doktorantka wygenerowała pełne widma w podczerwieni zawierające liczne energie przejść wraz z ich intensywnościami. Uwzględnione zostały tu również niskoenergetyczne stany rezonansowe. Otrzymane widma teoretyczne są bardzo zbliżone do widm eksperymentalnych w przypadku dostępnych danych, dając też szansę na pogłębioną analizę i znalezienie dodatkowych przejść. Dokładność otrzymanych wyników została przeanalizowana pod kątem poprawek odpowiadających efektom korelacji elektronowej w bazach funkcyjnych, co okazało się kluczowe dla otrzymania zgodności widm teoretycznych z eksperymentalnymi. Także zostały przeanalizowane w rozprawie małe poprawki jak relatywistyczna i adiabatyczna, które ostatecznie okazały się nie mieć kluczowego znaczenia przy osiągniętym poziomie dokładności. Wskazuje to jednak na staranną realizację projektu obliczeniowego. Rozprawa jest merytorycznie poprawna i świadczy o opanowaniu przez Doktorantkę podstaw teoretycznych niezbędnych do realizacji złożonych projektów badawczych z wykorzystaniem kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych. W przedstawionych w pracy badaniach mgr Ewelina Grabowska niewątpliwie wykonała zaawansowane obliczenia wykazując dużą wytrwałość, pracowitość oraz wysokie umiejętności warsztatowe. Co warto podkreślić, Doktorantka potrafiła metodycznie opracować oraz w przejrzysty sposób zaprezentować swoje wyniki. Umiejętność krytycznego spojrzenia na uzyskane wyniki poprzez wskazanie ograniczeń dokładności wynikających z nieuwzględnienia w opisie teoretycznym szeregu efektów fizycznych zasługuje także na podkreślenie.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa jednoznacznie wskazuje, że mgr Ewelina Grabowska posiada szeroką wiedzę i doświadczenie w obszarze wyznaczania oddziaływań międzycząsteczkowych metodami chemii kwantowej i obliczeniowej oraz trafnie dostrzega ich znaczenie dla różnych obszarów chemii i fizyki. Praca naukowa pod kierunkiem naukowca o światowej renomie - promotora dra hab. Piotra Jankowskiego pozwoliła jej na rozwinięcie zaawansowanego warsztatu badawczego i osiągnięcie sukcesu w postaci przeprowadzenia oryginalnych badań naukowych zawierających szereg elementów nowatorskich. Przedstawiona do oceny dysertacja spełnia ustawowe jak i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuje do wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.