

Recenzja

rozprawy doktorskiej magistra Oresta Dorosha

"Szerokopasmowa spektroskopia rotacyjna cząsteczek zawierających płaszczyznę symetrii"

W swojej rozprawie doktorskiej pan magister Orest Dorosh opisuje badania, które wykonywał w pracowni Zespołu Spektroskopii Milimetrowej i Submilimetrowej w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Pracownia ta, kierowana przez profesora Zbigniewa Kisiela, jest bardzo dobrze przygotowana do badań prowadzonych z zastosowaniem spektroskopii rotacyjnej. Można w niej prowadzić pomiary widm rotacyjnych dla próbki gazowej wypełniającej komorę absorpcyjną, lub też wykonywać pomiary widm rotacyjnych próbek w wiązce naddźwiękowej. W pierwszym przypadku używany jest spektrometr z lampą z falą wsteczną, zaś w drugim spektrometr wykorzystujący transformację Fouriera. Oprócz tych dwóch spektrometrów, niezwykle ważnym czynnikiem, warunkującym jakość badań wykonywanych w tej pracowni, są zasoby wiedzy o widmach rotacyjnych. Wiedza ta (skumulowana w czasie dziesięcioleci) została przekuta w postać oprogramowania pozwalającego na interpretację i analizę złożonych układów linii w widmach. Można się było zatem spodziewać, że takie warunki sprzyjać będą wykonywaniu badań na bardzo wysokim poziomie. Prace opisane rozprawie doktorskiej pana Dorosha spełniają te oczekiwania. Są to badania wykonane bardzo solidnie, a znaczna ich część reprezentuje poziom najwyższy.

Imponujący przykład analizy skomplikowanego widma rotacyjnego opisany został w rozdziale 5 rozprawy doktorskiej magistra Dorosha. Analizie poddane zostało widmo cząsteczki dicyjanku siarki  $S(CN)_2$ , zarejestrowane w Ohio State University (Columbus, Ohio, USA) za pomocą szybko-skannującego spektrometru szerokopasmowego. W widmie, zarejestrowanym w szerokim zakresie częstości 110 - 374 GHz, znaleziono ponad 100 000 linii absorpcyjnych. Takie bogactwo danych eksperymentalnych dawało szansę na wyznaczenie z wielką dokładnością wielu stałych charakteryzujących badaną cząsteczkę. Jednocześnie jednak analiza układu tak wielu linii spektralnych stanowiła bardzo poważne wyzwanie. Z zadaniem tym poradziło sobie w Zespole Spektroskopii Milimetrowej i Submilimetrowej Instytutu Fizyki PAN. Widmo eksperymentalne zostało starannie przygotowane do analizy. Skalę częstości skorygowano używając jako wzorca widma ditlenku siarki. Znormalizowano również intensywności linii absorpcyjnych. Analizę widma prowadzono przy pomocy rozwinięcia hamiltonianu rotacyjnego do ósmego rzędu względem operatora momentu pędu. Istotną komplikacją widma dicyjanku siarki wynika stąd, że cząsteczka ta wykonuje szereg drgań o niskich energiach. Stąd w temperaturze pokojowej obsadzany jest nie tylko podstawowy stan oscylacyjny, lecz również stany wyższe. W zarejestrowanym widmie występują zatem również linie odpowiadające absorpcji z tych stanów oscylacyjnych. Dokonano analizy widm

rotacyjnych dla 12 różnych stanów oscylacyjnych wyższych niż stan podstawowy. Analizę tę komplikowała dodatkowo obecność triady stanów prawie izoenergetycznych (około  $370\text{ cm}^{-1}$ ) oraz tetrady stanów prawie izoenergetycznych (około  $490\text{ cm}^{-1}$ ). W analizowanym widmie zidentyfikowano również linie pochodzące od izotopologów cząsteczki  $\text{S}(\text{CN})_2$ , w których (ze względu na naturalne występowanie rzadkich izotopów w przyrodzie) jeden z atomów zastąpiony jest przez  $^{34}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}$  lub  $^{15}\text{N}$ . Dane te, wraz z danymi pochodzącymi z innego badania, przeprowadzonego dla cząsteczek  $\text{S}(\text{CN})_2$  o zawartości izotopów  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  wzbogaconej na drodze syntezy chemicznej, pozwoliły na wyznaczenie parametrów strukturalnych określających geometrię badanej cząsteczki. Udane przeprowadzenie analizy widma dycyjanu siarki, w której użyto częstości 22 000 zidentyfikowanych linii absorpcyjnych, wyznacza nowe granice możliwości analizy złożonych widm rotacyjnych. Nie ulega wątpliwości, że jest to wyczyn godny wielkiego uznania.

W rozdziale 6 rozprawy opisane zostało wyznaczenie parametrów geometrycznych określających strukturę cząsteczki aldehydu salicylowego. Parametry te wyznaczono z dużą dokładnością na podstawie widm rotacyjnych zarejestrowanych w różnych obszarach spektralnych (i co za tym idzie w szerokim zakresie zmienności liczb kwantowych J i K, charakteryzujących linie obserwowane w widmie). Pomiarów widm dokonano również dla szeregu izotopologów kwasu salicylowego z atomami wodoru wymienionymi na atomy deuteru. Dla cząsteczek z podstawieniem deuterem (oraz dla cząsteczek bez tego podstawienia) obserwowano także linie spektralne pochodzące od izotopologów z  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  występujących w zawartości naturalnej. W sumie zbadano widma 26 izotopologów, a geometrię cząsteczki otrzymano na podstawie bardzo bogatego zestawu danych eksperymentalnych (78 momentów bezwładności, wobec 27 parametrów strukturalnych do wyznaczenia). Wykonano również pomiary starkowskich przesunięć linii w widmach rotacyjnych i w ten sposób wyznaczono składowe momentu dipolowego aldehydu salicylowego. W końcu dokonano pomiaru rozszczepienia linii spektralnych, związanego ze sprzężeniem momentu pędu cząsteczki z momentem kwadrupolowym deuteronu w grupie hydroksylowej. Na tej podstawie, korzystając z dostępnych w literaturze wzorów, przeprowadzono dyskusję na temat parametrów geometrycznych i energii wiązania wodorowego w aldehydzie salicylowym.

Rozdział 7 poświęcony jest opisowi pomiarów widm rotacyjnych cząsteczek chloro-, bromo- i jodobenzenu. Pomiary wykonane przez Autora przy pomocy spektrometru z transformacją Fouriera rozszerzają zakres częstości, przy których widma rotacyjne tych cząsteczek były mierzone. Z połączenia tych nowych danych spektroskopowych z danymi uzyskanymi przez innych badaczy powstał obszerny zbiór obejmujący przejścia w szerokim zakresie częstości i w szerokim zakresie zmienności liczb kwantowych J i K. Analiza tego zbioru danych pozwoliła na wyznaczenie stałych spektroskopowych (stałych rotacyjnych, stałych odkształcenia siłą odśrodkową oraz stałych rozszczepienia kwadrupolowego) z dokładnością znacznie przewyższającą poprzednie oszacowania. Dokonano też pomiarów przesunięć linii absorpcyjnych cząsteczek chloro-, bromo- i jodobenzenu w zewnętrznym polu elektrycznym. Na podstawie przesunięć starkowskich wyznaczono elektryczne

momenty dipolowe tych cząsteczek. Wysoka zdolność rozdzielcza spektrometru z transformacją Fouriera umożliwiła obserwację struktury nadsubtelnej linii w widmie cząsteczek chlorobenzenu i bromobenzenu w wiązce naddźwiękowej. Pozwoliło to na precyzyjne wyznaczenie stałych struktury nadsubtelnej dla izotopologów chlorobenzenu z  $^{35}\text{Cl}$  i  $^{37}\text{Cl}$  oraz dla izotopologów bromobenzenu z  $^{79}\text{Br}$  i  $^{81}\text{Br}$ .

Ostatnim z zagadnień opisywanych w rozprawie doktorskiej Oresta Dorosha jest precyzyjne wyznaczenie wartości elektrycznego momentu dipolowego dla cząsteczek acetonu i kwasu octowego. Dla tych dwóch, dobrze znanych cząsteczek przeprowadzono badania widm rotacyjnych i przesunięć starkowskich linii w tych widmach, używając do tego celu spektrometru z transformacją Fouriera. Źródłem istotnej komplikacji widm rotacyjnych acetonu i kwasu octowego są wchodzące w skład tych cząsteczek grupy metylowe wykonujące rotację wokół osi wiązań C-C. W celu dokonania analizy widm takich cząsteczek niezbędne jest na ogół zastosowanie skomplikowanego hamiltonianu, w którym te wewnętrzne rotacje są uwzględnione. W badaniach, opisanych w rozdziale 8 rozprawy pana Dorosha, zaproponowano zręczny sposób ominięcia tych trudności. Zasadniczym elementem tego podejścia było ograniczenie analizy do przejść dotyczących najniższego podpoziomu stanu podstawowego tych cząsteczek. Pokazano, że analizy tych przejść można dokonać wykorzystując standardowy hamiltonian stosowany do opisu rotacji cząsteczek typu bąka asymetrycznego. Drugim istotnym elementem zastosowanej procedury było użycie do wyznaczenia momentów dipolowych bezpośrednio wartości przesunięć starkowskich zamiast bezwzględnych częstości obserwowanych linii spektralnych. W efekcie otrzymano wartości składowych momentów dipolowych acetonu i kwasu octowego z dokładnością znacznie przekraczającą poprzednie oszacowania.

Podsumowując wyniki pomiarów i analizy widm rotacyjnych (opisanych w rozdziałach 5, 6, 7 i 8 rozprawy magistra Dorosha) można stwierdzić, że choć dicyjanek siarki, aldehyd salicylowy, halogenobenzeny, aceton i kwas octowy były uprzednio badane metodami spektroskopii rotacyjnej, to w każdym przypadku badania obecne doprowadziły do rozszerzenia zestawu stałych charakteryzujących daną cząsteczkę oraz do znacznej poprawy dokładności wyznaczenia tych stałych. Udało się tego dokonać dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod pomiaru i dzięki bardzo starannej analizie przeprowadzonej z użyciem znakomitych (należących do najlepszych w świecie) programów komputerowych.

Oprócz wartości merytorycznej wyników uzyskanych w pracy doktorskiej pana magistra Dorosha ocenić należy formę ich prezentacji w przedstawionej rozprawie. Rozprawa ta składa się z trzech głównych części. Pierwszą z nich stanowią rozdziały 1, 2, 3 i 4, w których przedstawione są podstawy teoretyczne analizy widm rotacyjnych, oprogramowanie służące do prowadzenia tej analizy oraz metody eksperymentalne spektroskopii rotacyjnej. Rozdziały te są bardzo obszerne (łącznie 63 strony), ale choćby pobieżne przedstawienie omówionych w nich zagadnień wymaga opisu tego rozmiaru. Uważam, że Autor zachował właściwą równowagę między podawaniem zbyt obszernego wstępu a koniecznością zaprezentowania najbardziej istotnych informacji dotyczących stosowanych w

jego pracy metod teoretycznych i eksperymentalnych. Drugą część rozprawy stanowią (skomentowane powyżej) rozdziały 5, 6, 7 i 8, w których Autor opisuje uzyskane wyniki. Rozdziały te są również napisane z należyтым zachowaniem proporcji. Trzecią część rozprawy stanowią dodatki, w których znajdują się tabele zawierające widma aldehydu salicylowego oraz chloro-, bromo- i jodobenzenu przedstawione wraz z ich interpretacją. W sumie uznać należy, że układ rozprawy doktorskiej pana Dorosha jest właściwy.

Przyjemność lektury rozprawy zakłócona jest nieco przez drobne, ale niestety dość liczne usterki dotyczące: zwykłych omyłek, niewłaściwego stosowania niektórych terminów naukowych, stosowania wyrażeń żargonowych i często niepoprawnego posługiwania się językiem polskim. Z recenzenckiego obowiązku muszę się odnieść do tych niedoskonałości poprzez wymienienie przykładów usterek każdego rodzaju.

Omyłki:

strona 9, myślę, że wyrażenia (2.28 i 2.29) na stałe A, B i C nie powinny być identyczne.

strona 12, "przejdźcie do przypadku kwantowego polega na zamianie momentów pędu na operatory pędu", chyba powinno być "...na operatory momentu pędu"

strona 29, "a stosunek liczby tych funkcji dla symetrycznej i asymetrycznej całkowitej funkcji falowej" powinno być chyba "...dla symetrycznej i antysymetrycznej..."

Kłopoty ze stosowaniem właściwych terminów:

strona 17, "...., jeżeli iloczyn nieprzywiedlnych reprezentacji tych drgań..."

odpowiednim terminem jest "iloczyn prosty reprezentacji nieprzywiedlnych"

strona 69, "przy użyciu linii dwutlenku siarki". Jeśli Autor używa, zgodnie z nową nomenklaturą, nazwy "dicyjanek siarki", to powinien również użyć nazwy "ditlenek siarki".

strona 101, "dewiacja" chyba powinno być "odchylenie"

strona 141, "Przesunięcia starkowskie .... zależą od napięcia pola",  
nie "napięcia...", ale "natężenia pola"

strona 156, Autor używa w całej pracy słowa "częstości", ale na stronie 156 mamy "częstotliwości". Lepiej używać tylko jednego wariantu, szczególnie gdy we wszystkich przypadkach jest mowa o tym samym.

Kłopoty z polszczyzną:

O ile wiem, polski nie jest pierwszym językiem Autora. Mimo to rozprawa napisana jest dość poprawną polszczyzną. Nie udało się jednak uniknąć różnego rodzaju potknięć. Na przykład:

strona 5, "...szereg cech charakterystycznych ułatwiających jego analizę"

strona 11, "...po wszystkich drganiach normalnym cząsteczki"

strona 75, "Początkowo do dyspozycji miałyśmy..." a nie chodzi tu o same kobiety

strona 10, " Wzory dla obliczenia energii poziomów rotacyjnych energetycznych "

strona 11, "(różnice pomiędzy współrzędnymi równowagowymi położeniami i wychylenie)"

strona 12, "...pokazał, że różnych jest tylko 21 współczynników  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , ale wiele z nich jest identycznych..."

strona 14, "Cząsteczka typu bąka asymetrycznego może posiadać niezerowe składowe elektrycznego momentu dipolowego...", użycie czasownika "posiadać" w stosunku do podmiotu nieżywotnego jest niewłaściwe.

strona 24, "jądra te mają symetrię kulistą i nie posiadają niezerowego elektrycznego momentu kwadrupolowego", tu jest problem zarówno z "posiadać", jak i z całym wyrażeniem.

Stosowanie żargonu:

Oddziaływać mogą ze sobą ciała materialne i pola, lecz nie stany kwantowe lub poziomy energetyczne. Tymczasem w rozprawie czytać można:

strony 81, 82, 84 "Triada oddziałujących stanów...", " Schemat oddziaływania stanów...", "Tetrada oddziałujących stanów..." i podobne wyrażenia w wielu miejscach czasem z użyciem niepoprawnej formy czasownika "oddziaływać":

strona 134, "poziomy silnie oddziaływują"

Mimo że żargonowe wyrażenie "oddziałujące stany" jest rozpowszechnione, to lepiej go nie używać.

Wymienione powyżej drobne niedoskonałości, aczkolwiek rozpraszające nieco uwagę czytelnika, nie mogą mieć istotnego wpływu na ocenę rozprawy doktorskiej pana magistra Dorosha. Badania opisane w tej rozprawie są przykładem bardzo udanego połączenia pracy doświadczałnej i analizy opartej na modelu teoretycznym. Zarówno pomiary widm jak i ich analiza wykonane zostały w sposób bardzo staranny. Rozwiązania zastosowane w wielu przypadkach (szczególnie w dziedzinie analizy widm) należą do najlepszych w świecie. Mimo drobnych usterek, przeprowadzone badania są opisane w rozprawie w sposób przejrzysty. Uważam zatem, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wszystkie formalne i zwyczajowe wymagania stawiane przed rozprawami doktorskimi. Wnoszę o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Instytutu Fizyki PAN i o dopuszczenie pana magistra Oresta Dorosha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Leszek Łapiński*  
dr hab. Leszek Łapiński