

Recenzja
rozprawy doktorskiej Mgr Oresta Dorosha
pt. „Szerokopasmowa spektroskopia rotacyjna cząsteczek
zawierających płaszczyznę symetrii”

Przedstawiona mojej ocenie rozprawa doktorska reprezentuje jeden z kolejnych etapów konsekwentnej realizacji badań struktury i właściwości molekuł prowadzonych od szeregu lat pod kierunkiem prof. Dr hab. Zbigniewa Kisiela przy pomocy spektroskopii molekularnej w obszarze mikrofalowym. Autor rozprawy w pełni korzysta z dotychczasowych osiągnięć Zespołu, a przedstawione w rozprawie badania własne rozwija przed wszystkim w kierunku poznania możliwości metod spektroskopii mikrofalowej w przypadku badania molekuł opisywanych modelem bąka asymetrycznego, co jest niewątpliwie dużym wyzwaniem dla Autora.

Spektroskopia rotacyjna jest, z jednej strony, metodą badania oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z molekułami w swojej najczystszej formie, czyli ze swobodnymi molekułami (tak możemy założyć), kiedy nie ma konieczności uwzględnienia różnych typów oddziaływań obecnych w fazach skondensowanych. Z drugiej jednakże strony, najwyraźniej właśnie w tej dziedzinie spektroskopii widać, jak w ogromnym stopniu w interpretacji danych doświadczalnych istotny i kluczowy jest wybór odpowiedniego modelu kwantowego. Jeśli w wyniku wykonanych pomiarów otrzymuje się odpowiednie parametry molekularne, to fakt ten oznacza, że interpretacja zarejestrowanych danych w postaci energii przejść rotacyjnych została zamieniona na informacje o strukturze molekuł. A to oznacza, że skonstruowanie tej relacji widmo-struktura było możliwe dzięki przyjęciu odpowiedniego modelu teoretycznego. Chyba właśnie w tej spektroskopii najwyraźniej widać, że za liczbami podawanymi z niebywałą dokładnością stoi wiele, dobrze określonych założeń i przybliżeń; zatem to co potocznie nazywamy wielkościami „doświadczalnymi” zawiera w sobie treści przyjętych modeli. Nakłada to na autorów prace z tej dziedziny konieczność dobrej znajomości treści teoretycznych.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi udaną próbę zastosowania spektroskopii mikrofalowej do wyznaczenia struktury geometrycznej molekuł typu bąka asymetrycznego. To zadanie niezwykle trudne. Pewnym ułatwieniem był fakt, iż badane molekuły charakteryzowały się istnieniem płaszczyzny symetrii, co niewątpliwie oznaczało pewne uproszczenie widma rotacyjnego i jego interpretacji. Przedmiotem badania były cztery grupy molekuł: dicyjanek siarki $S(CN)_2$, aldehyd salicylowy, grupa 1-halogenobenzenów oraz grupa acetonu i kwasu octowego.

Co łączy te cztery grupy molekuł? Jak już wspomniałam, obecność płaszczyzny symetrii pozwoliła na uproszczenie interpretacji danych doświadczalnych. Poza tym wspólnym celem poznawczym było: wyznaczenie parametrów geometrycznych badanych molekuł oraz wartości momentów dipolowych z efektu Starka. Obie te grupy danych dostarczają bardzo ważnych dla przyrodników informacji na temat wymienionych molekuł,

bowiem każda z tych molekuł jest ważna bądź w astrochemii jak dicyjanek siarki i halogenobenzeny, bądź w praktyce chemicznej, jak aldehyd salicylowy, aceton i kwas octowy. Poza celem poznawczym trzeba także podkreślić ważny cel metodyczny, którym było podjęcie próby analizy widma rotacyjnego molekuł modelowanych przy pomocy modelu rotatora asymetrycznego, co ciągle jeszcze jest wezwaniem dla spektroskopistów. Oceniam zatem pozytywnie podstawową ideę rozprawy doktorskiej, czyli badanie i interpretację widm rotacyjnych wspomnianych układów .

Zanim przejdę do omawiania merytorycznego poszczególnych części rozprawy, z kronikarskiej porządności wspomnę, iż rozprawa napisana jest bardzo dobrze, na 185 stronach, z czego 63 strony zajmuje omówienie wszystkich stosowanych technik badawczych, a 80 stron zajmują obszernie omówienie wyników własnych; spis literatury zawiera 170 pozycji. Jak z tego widać, objętość rozprawy niemal idealna. Czyta się ją z wielką przyjemnością. Rozprawa napisana jest zwięźle. Istotną zaletą tekstu pracy, a zarazem zasługą Autora, jest umiejętne i wyraźne rozdzielanie własnego dorobku od materiału teoretycznego, opisu metod pomiaru i opracowywania widm. Materiał przedstawiony w dysertacji jest opublikowany w postaci 3 publikacji i przedstawiany był na 6 konferencjach międzynarodowych.

Część pierwsza rozprawy poświęcona jest badaniu struktury dicyjanki siarki przy pomocy szerokopasmowego widma rotacyjnego tej molekuły. To nie były pierwsze badania tej molekuły. W tym jednak przypadku zarejestrowane zostało widmo w bardzo szerokim zakresie 107-376 GHz , co pozwoliło na zbadanie również stanów wzbudzonych oscylacyjnych o energii do 500 cm^{-1} . Kiedy ogląda się to widmo, jedyną refleksją jest pytanie, jak można w ogóle je zanalizować, mając w widmie tysiące (22 000) linii i tylko jeden hamiltonian zawierający oddziaływania Coriolisa i Fermiego? No i oczywiście widmo z odmianami izotopowymi atomów siarki, węgla i azotu. Stany oscylacyjne zostały zidentyfikowane na podstawie względnej intensywności i wag statystycznych – to rozumiem. Autor wspomina, że w tym przypadku został po raz pierwszy w rozważaniach uwzględniony efekt nazwany defektem planarnym. Nazwa jest prosta, liczby w Tabelicy 5.12 sugerują, że są to odstępstwa od parametrów geometrycznych, ale z opisu nie rozumiem, jak zostały one otrzymane. Zastanawiam się także, czy dla tej molekuły nie należałoby rozpatrywać stanów oscylacyjnych jako stanów wynikających z drgań o dużej amplitudzie???

W drugiej części rozprawy Autor wyznaczył strukturę, moment dipolowy i stałą sprzężenia kwadrupolowego dla deuterowanego aldehydu salicylowego. W interpretacji widma pomocne były standardowe obliczenia kwantowe wykonane dwoma metodami w paru bazach funkcyjnych. Analiza tego widma - to była praca benedyktyńska, Autor bowiem zarejestrował widma 26 odmian izotopowych w celu znalezienia dokładnych parametrów geometrycznych. Pojawia się jednak tu pytanie, czy i jak Autor sprawdzał, w którym miejscu podstawioną deuterem molekułę rejestruje? To, że są pewne, niewielkie rozbieżności pomiędzy parametrami geometrycznymi obliczonymi na podstawie pomiarów a obliczonymi metodami chemii kwantowej nie dziwi. Obliczone wartości dotyczą bowiem minimum na powierzchni energii potencjalnej, zaś znalezione z doświadczenia odpowiadają strukturom r_m . Porównanie z parametrami geometrycznymi podobnych molekuł prowadzi Autora do wniosku o obecności wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w aldehydzie salicylowym, którego energię oszacowano z pomocą empirycznych relacji w przedziale od 26 do 50 kJ/mol.

Część trzecia rozprawy poświęcona 1-halogenobenzenom zawiera, jako najważniejszy wkład wyznaczenie momentów dipolowych różnych pochodnych halogenowych benzenu.

Moment dipolowy acetonu i kwasu octowego Autor wyznaczył i opisał te badania w rozdziale 8. Wyniki te, w porównaniu z poprzednimi wartościami, charakteryzują się znacznie większą dokładnością, co jest niewątpliwie dużym osiągnięciem Autora. Rozprawę doktorską pana Dorosha kończy zwięzłe podsumowanie.

Strona edytorska rozprawy jest poprawna, widać bardzo dużą dbałość o jasność wywodów, ich precyzję, materiał zebrany jest w wielu tabelach, informacje dodatkowe zostały przeniesione do uzupełnień. Mam wrażenie, że wiele z wyników uzyskanych w tej rozprawie będzie stanowiło przez następne lata zbiór najdokładniejszych danych molekularnych na temat badanych układów.

Przedstawioną przez mgr Dorosha rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Praca ta jest dobrym przykładem połączenia zaawansowanych badań doświadczalnych i kwantowo-chemicznych obliczeń. Autor nie tylko wykonał niezbędne pomiary, lecz też wykazał się praktycznym opanowaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej.

Otrzymana do recenzji rozprawa doktorska spełnia moim zdaniem warunki ustawowe i świadczy o dobrym opanowaniu trudnych metod doświadczalnych spektroskopii mikrofalowej. Świadczy ona również o samodzielności Autora w stawianiu i rozwiązywaniu problemów badawczych. Wnoszę przeto o dopuszczenie pana Dorosha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNICA
Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych
Joanna Sadlej
prof. dr hab. Joanna Sadlej