

Prof. dr hab. Włodzimierz Jastrzębski
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Adama Kraśnickiego p.t. "Rotational spectroscopy of selected molecules of astrophysical importance "

W recenzowanej pracy doktorskiej mgr Adam Kraśnicki przedstawił wyniki swoich badań przeprowadzonych w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. Zbigniewa Kisiela, które dotyczyły struktury rotacyjnej sześciu (*średniej wielkości*) cząsteczek: cyjanamidu (*cyanamide*), cyjanku winylu (*acrylonitrile*), cyjanku acetylu (*pyruvonitrile*), fenoloacetyleny (*phenylacetylene*), uretanu (*urethane*) i propionotrylu (*propionitrile*). Badania eksperymentalne mgr Kraśnicki przeprowadził za pomocą dwóch wybudowanych w Instytucie i unikatowych w Polsce spektrometrów: mikrofalowego spektrometru fourierowskiego (w zakresie 2-20 GHz) oraz szerokopasmowego spektrometru absorpcyjnego (w zakresie 120-550 GHz). Dodatkowo wykorzystał dane uzyskane z innych laboratoriów np. dla cyjanamidu. Zgromadzone dane eksperymentalne, w sumie kilkadziesiąt tysięcy linii spektralnych, zostały poddane analizie teoretycznej, która pozwoliła na interpretację otrzymanych widm rotacyjnych i wyznaczenie podstawowych stałych cząsteczkowych m.in. określających geometrię cząsteczek oraz zbadanie oddziaływań, które należy uwzględnić, aby otrzymać zgodny z doświadczeniem opis teoretyczny. Dodatkowo w wyniku przeprowadzonych badań rozszczepień Starkowskich mgr Kraśnicki wyznaczył momenty dipolowe dla cząsteczek cyjanku winylu, cyjanku acetylu, uretanu i propanonitrylu.

Nakreślony powyżej schemat badań to najbardziej pożądana procedura badawcza w dziedzinie chemii kwantowej – z jednej strony dostarcza bardzo dokładnych danych dotyczących budowy konkretnych cząsteczek i oddziaływań w nich, z drugiej stymuluje rozwój metod teoretycznej chemii kwantowej i modeli teoretycznych tak, aby możliwie najdokładniej opisywały rzeczywiste obiekty, dając tym samym też możliwość wiarygodnego przewidywania własności również tych, niezbadanych doświadczalnie. Ale o wadze podjętych przez mgra Kraśnickiego badań decyduje też dobór obiektów, które badał – są to cząsteczki, których widma były lub mają szansę być zaobserwowane przez astrofizyków w promieniowaniu rejestrowanym przez radioteleskopy. Najprawdopodobniej już wykonane obserwacje astrofizyczne zawierają linie spektralne, których interpretacja będzie możliwa dzięki wynikom badań przeprowadzonych przez mgra Kraśnickiego w „ziemskim” laboratorium.

Zakres prac przedstawionych w liczącej 155 strony rozprawie jest bardzo szeroki, liczba otrzymanych danych doświadczalnych i stopień zaawansowania wykonanych analiz teoretycznych są imponujące. Wykonanie obliczeń i analiz na poziomie dokładności uzyskanych danych eksperymentalnych (np. 2 kHz w pomiarach w wiązce naddźwiękowej) nie byłoby możliwe gdyby nie od lat systematycznie rozwijane i testowane w zespole prof. Zbigniewa Kisiela metody numeryczne. Dlatego też bardzo wysoko oceniam fakt, że mgr Kraśnicki podjął trud przedstawienia w liczącym 39 stron Rozdziale 2 (Theoretical Background) zarówno podstaw teoretycznych zastosowanych w analizie metod jak i wykorzystywanych programów komputerowych. Różnorodność tych, rozwijanych przez lata, metod powoduje, że to nie było proste zadanie – świadczy o tym ponad 100 odnośników literaturowych do tego rozdziału. Rozdział ten zawiera syntetyczne, ale jednocześnie niestroniące od ważnych szczegółów przedstawienie tych elementów opisu teoretycznego cząsteczek, z których później Autor korzystał w interpretacji wyników doświadczalnych. Znalazły się w nim m.in. podstawy klasycznego i kwantowego opisu rotacji cząsteczek uwzględniające symetrie molekuł oraz poprawki wynikające z działania siły

odśrodkowej, które w przypadku badanych cząsteczek musiały być uwzględnione aż do 6 rzędu rozwinięcia względem momentu pędu (np. dla cząsteczek fenoloacetyleny). Autor przedyskutował metody redukcji liczby parametrów tego rozwinięcia i opis za pomocą zredukowanego hamiltonianu Watsona. W rozdziale 2.3 przedstawił opis struktury nadsubtelnej w widmach cząsteczek z atomami o spinie jądrowym większym od $\frac{1}{2}$, które obserwował w cząsteczkach cyjanku acetylu i propionitrylu. W przypadku obserwacji widm pochodzących również ze wzbudzonych stanów oscylacyjnych (np. w badanym cyjanku winylu) uwzględnił zależności efektywnej stałej rotacyjnej od oscylacyjnych liczb kwantowych, jak i zaburzenia pomiędzy poziomami rotacyjnymi z różnych stanów oscylacyjnych. Z kolei w opisie widm cząsteczek cyjanamidu, w których zachodzą przejścia pomiędzy dwoma równoważnymi energetycznie konfiguracjami (inwersja grupy aminowej $-NH_2$) niezbędne jest uwzględnienie zjawiska tunelowania przez barierę rozdzielającą minima, które znosi degenerację poziomów zlokalizowanych w poszczególnych minimach potencjału i prowadzi do rozszczepienia poziomów. Autor przedstawił też opis wewnętrznej rotacji grupy metylowej ($-CH_3$) i jej wpływ na obserwowane widma w cząsteczkach cyjanku acetylu (CH_3COOCN).

Ponieważ spektroskopia rotacyjna pozwala wyznaczyć z największą dokładnością strukturę geometryczną cząsteczek w Rozdziale 2.8 Autor omówił różne metody wyznaczenia położenia atomów z wykorzystaniem danych otrzymywanych dla szeregu odmian izotopowych cząsteczek, jak również na podstawie obliczeń ab initio (tzw. geometria równowagowa).

Podsumowując, dobór zagadnień omówionych przez Autora w tym rozdziale jest moim zdaniem bardzo trafny, stanowi przemyślane i wyczerpujące wprowadzenie do dalszej części pracy i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym mgra Kraśnickiego oraz opanowaniu bardzo rozbudowanego warsztatu teoretycznego – co więcej pisząc rozprawę Autor zachował dużą samodyscyplinę, która pozwoliła mu przedstawić te zagadnienia w tak skondensowanej postaci.

Rozdział 3 poświęcony jest opisowi układu doświadczalnego w IF PAN i zastosowanych metod pomiarowych. Chciałbym podkreślić, że doświadczenie wykonywane było w pracowni, w której istniało już wcześniej stanowisko przystosowane do badań, jednak wykonanie pomiarów wymagało doskonałego opanowania skomplikowanego warsztatu eksperymentalnego i dużego nakładu pracy. Opis układu doświadczalnego zawiera informacje o budowie i parametrach dwóch spektrometrów: spektrometru fourierowskiego z impulsową, naddźwiękową wiązką molekularną (pomiarzy w zakresie 2-20 GHz) oraz spektrometru absorpcyjnego (pomiarzy w zakresie 120-550 GHz). W pierwszym z nich efektywna temperatura cząsteczek w wiązce naddźwiękowej jest poniżej 10K, podczas gdy w pomiarach z wykorzystaniem spektrometru absorpcyjnego cząsteczki znajdują się w temperaturze pokojowej. Warunki wiązki naddźwiękowej pozwoliły na pomiar nieprzesuniętych dopplerowsko linii widmowych – wprawdzie dla stożkowo ekspandującej wiązki występuje efekt aparaturowy polegający na obserwacji symetrycznie podwojonych linii, ale Autor wyznacza położenie nieprzesuniętej linii jako obliczone centrum dubletu. Nie wynika jasno z opisu, czy poprawność takiej procedury była zweryfikowana doświadczalnie, w szczególności czy Autor przetestował (oszacował) wpływ ewentualnej niesymetrii wiązki np. z powodu niedoskonałości dyszy. Rodzi się też pytanie, czy pole elektryczne stosowane w pomiarach Starkowskich nie wpływało na kształt wiązki, a co za tym idzie na położenie linii wolnych od przesunięcia dopplerowskiego.

W kolejnych czterech rozdziałach (4, 5, 6, 7) mgr Kraśnicki przedstawił wyniki przeprowadzonych doświadczeń i wykonanych analiz kolejno dla cząsteczek cyjanamidu, cyjanku winylu, cyjanku acetylu i fenoloacetyleny. Każdy z poświęconych poszczególnym cząsteczkom rozdziałów poprzedzony został wstępem, w którym Autor w sposób bardzo rzetelny i wyczerpujący

przedstawił istniejący stan wiedzy o strukturze rotacyjnej każdej z molekuł oraz informacje o obserwacjach astrofizycznych, w których zaobserwowane były linie spektralne przypisane tym cząsteczkom. To jest moim zdaniem bardzo ważny element rozprawy, ponieważ wszystkie z badanych przez Autora cząsteczek były już uprzednio badane w innych laboratoriach metodami spektroskopowymi. To też pozwala ocenić i docenić jak dużym postępowaniem w badaniach tych cząsteczek są prace mgra Kraśnickiego, zarówno ze względu na nowe dane eksperymentalne, znaczne poszerzenie zakresu obserwowanych poziomów (i odpowiadającym im liczb kwantowych), jak i bardzo zaawansowane metody analizy zastosowane zarówno do nowo otrzymanych danych jak i tych znanych z innych laboratoriów na świecie.

W widmach rotacyjnych cyjanamidu (H_2NCN) analizowanych w rozprawie a zarejestrowanych z wykorzystaniem spektrometrów w laboratoriach w Chemnitz i w Giessen udało się Autorowi zidentyfikować linie odpowiadające 13 izotopologom, w tym 6 odmian izotopowych zostało zidentyfikowanych przez mgra Kraśnickiego po raz pierwszy. Było to podstawą do wyznaczenia dokładnych stałych spektroskopowych oraz dokładnej geometrii tej molekuly - liczba izotopologów poddanych analizie ma decydujące znaczenie dla wyznaczenia momentów bezwładności cząsteczek i ich geometrii. Co więcej, w przypadku cząsteczek cyjanamidu charakterystyczny potencjał z dwoma minimami (związanymi z inwersją grupy H_2N) jest niezmienniczy izotopowo podczas gdy struktura oscylacyjno-rotacyjna zależy od składu izotopowego – to dostarczyło Autorowi wystarczającej liczby powiązanych danych aby przeanalizować rozszczepienie poziomów w wyniku tunelowania przez wewnętrzną barierę potencjału, zinterpretować linie pochodzące również z pierwszego oscylacyjnie wzbudzonego stanu i zaobserwować zaburzenia w strukturze rotacyjnej. Ponieważ cząsteczka cyjanamidu jest modelową cząsteczką o symetrii wydłużonego bąka asymetrycznego, w której zachodzi inwersja, z całą pewnością wyniki badań mgra Kraśnickiego na trwałe wpiszą się do literatury przedmiotu. Otrzymane przez niego dokładne stałe spektroskopowe pozwolą też na systematyczne przejście widm rejestrowanych przez radioteleskopy pod kątem występowania cyjanamidu w materii międzygwiazdnej – na podstawie dotychczasowej wiedzy zidentyfikowano jedynie 29 linii koincydujących z widmem tej cząsteczki.

Badania cząsteczek cyjanku winylu ($\text{HC}=\text{CHCN}$) przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej, co pozwoliło zaobserwować widma również we wzbudzonych stanach oscylacyjnych. To komplikuje obserwowane widma, ale gdy, jak to się udało Autorowi, zinterpretować je dostarcza to cennych dodatkowych informacji. Są one w przypadku tej cząsteczki tym bardziej istotne, że obserwowane w astrofizyce widma cyjanku winylu pochodzą m.in. z obszarów powstawania gwiazd charakteryzujących się stosunkowo wysokimi temperaturami i wyznaczone oscylacyjno-rotacyjne stałe cząsteczkowe pozwolą wiarygodnie zinterpretować te widma. Bardzo ważnym wynikiem badań tych cząsteczek jest znacznie dokładniejsze w stosunku do literaturowych wyznaczenie ich geometrii dzięki uwzględnieniu wkładu anharmonicznego i blisko dwukrotnemu zwiększeniu liczby wyznaczonych stałych rotacyjnych.

Z kolei w badaniach cyjanku acetylu (CH_3COCN) niezbędne było uwzględnienie wewnętrznej rotacji grupy metylowej. Szczególnie cenne w pracy Autora jest porównanie wyników analiz otrzymanych z wykorzystaniem trzech alternatywnych hamiltonianów opisujących tę rotację.

W interpretacji widm cząsteczek fenyloacetyleny ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}$) o stopniu dokładności wykonanych analiz świadczy konieczności uwzględnienia w hamiltonianie aż 6 rzędu rozwinięcia względem momentu pędu.

Do tej olbrzymiej kolekcji oryginalnych wyników Autor dołączył wyniki przeprowadzonych pomiarów momentów dipolowych dla cząsteczek cyjanku acetylu, uretanu, propanonitrylu i akrylonitrylu. Od strony doświadczalnej wiązało się to z modyfikacją układu spektrometru fourierowskiego poprzez wprowadzenie elektrod i obserwację przesunięć i rozszczepień starkowskich. Analiza tych danych

przyniosła wyznaczenie dokładnych momentów dipolowych, co jest ważnym elementem charakterystyki tych cząsteczek odzwierciedlając rozkład elektronów w stanie podstawowym. Jak podkreśla Autor dokładne wyznaczenie ich wartości będzie bardzo pomocne w przyszłych analizach widm tych cząsteczek, gdyż jest podstawą wyznaczenia (przewidzenia) natężeń rejestrowanych linii.

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam zarówno wykonane przez mgra Kraśnickiego eksperymenty, bardzo wnikliwą i pracochłonną analizę otrzymanych z nich danych, jak i ważne dla dziedziny rezultaty, którymi te prace zaowocowały. Tak określone cele i metodologia stanowią „klasyczną spektroskopię” – uzyskane, rzetelnie udokumentowane wyniki wchodzą do banku danych spektroskopowych, są dalej wykorzystywane i można je uznać za trwałe wkład do wiedzy o przedmiocie. Moim zdaniem wyniki przedstawione w recenzowanej pracy należą właśnie do tej kategorii. Były już przedmiotem 4 współautorskich publikacji mgra Kraśnickiego w wysoko notowanych w dziedzinie czasopiśmiech oraz były prezentowane na największych konferencjach dotyczących wysokorozdzielczej spektroskopii molekularnej – tu warto wyróżnić ustne prezentacje mgra Kraśnickiego na konferencji w Ohio State University w Columbus (2010, 2011). „*Czas życia*” w obiegu naukowym tak precyzyjnych i dobrze udokumentowanych wyników spektroskopowych jest bardzo długi.

Chciałbym też zwrócić uwagę, że mgr Kraśnicki jest współautorem 3 innych publikacji spektroskopowych dotyczących cząsteczek tetrafluorobenzenu, uretanu i bromoformu, które nie weszły w zakres rozprawy.

Tekst napisanej w języku angielskim rozprawy jest jasny i przejrzysty, jest ona też bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim. Nie dostrzegam słabych elementów rozprawy, które wymagałyby odnotowania w recenzji.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra Adama Kraśnickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uważam, że rozprawa doktorska mgra Adama Kraśnickiego zasługuje na wyróżnienie.



Uzasadnienie wyróżnienia rozprawy.

Rozprawa doktorska mgra Adama Kraśnickiego zasługuje na wyróżnienie ze względu na walory, które przedstawiłem w recenzji, a tutaj jedynie je wypunktuję:

- szeroki zakres badań - otrzymanie i analiza imponującej liczby oryginalnych danych,
- zastosowanie bardzo zaawansowanych teoretycznych metod analizy wyników,
- wyniki, które moim zdaniem, na trwałe wejdą do literatury przedmiotu. Będą też wykorzystane w interpretacji widm astrofizycznych,
- dojrzały sposób przedstawienia w rozprawie zarówno podstaw teoretycznych jak i wnikliwa dyskusja wyników, porównanie z bogatym materiałem z literatury (230 cytowanych artykułów). To pozwala stwierdzić, że mgr Kraśnicki doskonale opanował bardzo złożony warsztat badawczy,
- przedstawienie wyników rozprawy w 4 publikacjach w wiodących w dziedzinie czasopiśmiech,
- ponadprzeciętna aktywność naukowa mgra Kraśnickiego jako doktoranta – m.in. współpraca w badaniach innych cząsteczek, które nie weszły w zakres rozprawy, a których wyniki są podstawą 3 współautorskich publikacji.