



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zespół Astrochemii
Dr hab. Robert Koles, prof. nadzw. IChF PAN

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 18
Fax +(48 22) 343 33 33
E-mail: rkolos@ichf.edu.pl

Warszawa, 25 października 2011 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Adama Kraśnickiego „Rotational Spectroscopy of Selected Molecules of Astrophysical Importance”

Rozprawa przedstawiona do recenzji wpisuje się w główny nurt badań poświęconych spektroskopii rotacyjnej, często w aspekcie astrofizycznym, prowadzonych w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. dra hab. Zbigniewa Kisiela.

Koncepcja doktoratu mgra Kraśnickiego zakładała znaczące rozszerzenie wiedzy o spektroskopii i strukturze kilku prostych cząsteczek astrochemicznych poprzez wykorzystanie następujących kluczowych elementów: (i) pomiarów widm rotacyjnych realizowanych samodzielnie przez Doktoranta; (ii) dostępu do widm zarejestrowanych uprzednio zarówno we współpracujących ośrodkach zagranicznych jak i w macierzystym laboratorium; (iii) wykonanych przez Doktoranta obliczeń kwantowochemicznych i wreszcie (iv) doświadczenia w analizie oraz interpretacji widm rotacyjnych zgromadzonego w Zespole Spektroskopii Milimetrowej i Submilimetrowej IF PAN. Elementy te, w zestawieniu ze zdolnościami (i, jak mogę sądzić, dużą pracowitością) mgra Kraśnickiego oraz dobrze dobranymi obiektami badań, zaowocowały bardzo ciekawą dysertacją.

Po zwięzłym rozdziale wstępnym Doktorant przedstawia dość obszerne, 40-stronicowe wprowadzenie do teorii spektroskopii rotacyjnej (*Theoretical Background*) koncentrując się wokół zagadnień istotnych w dalszych częściach pracy (np. opis rotacji bąka asymetrycznego, redukcji hamiltonianu rotatora elastycznego, jądrowego sprzężenia kwadrupolowego, efektu Starka lub wpływu wzbudzonych stanów oscylacyjnych); w rozdziale tym omawia również problem wyznaczania geometrii cząsteczki oraz (bardzo skrótowo) metodykę wykonywanych przez siebie obliczeń kwantowochemicznych. Kolejny rozdział Rozprawy (*Experimental Details*) poświęcony jest głównie opisowi dwóch instrumentów pracujących w IF PAN: fourierowskiego spektrometru mikrofalowego oraz szerokopasmowego spektrometru milimetrowego. Sądzę, że ułatwieniem dla czytelnika byłaby

tutaj obecność reprodukcji Rysunku 4 z cytowanej publikacji [110], a także podanie informacji o pozostałych przyrządach (zainstalowanych w Giessen, Kolonii oraz w Jet Propulsion Laboratory), z których pochodziły analizowane widma rotacyjne (informacje te trafiły do rozdziałów przedstawiających wyniki). W *Experimental Details* znalazł się również przegląd programów komputerowych, które Autor wykorzystywał do analizy danych spektroskopowych. Warto zauważyć, że specjalistyczne oprogramowanie, rozwijane od dziesięcioleci m.in. przez prof. Kisiela, stanowiło w recenzowanej pracy nie mniej istotne narzędzie badawcze niż aparatura spektroskopowa.

Kolejne rozdziały, składające się na główną część Rozprawy, poświęcone są wynikom uzyskanym przez Doktoranta dla czterech cząsteczek o już rozpoznanym bądź potencjalnym znaczeniu astrofizycznym (cyjanamid, akrylonitryl, cyjanek acetylu, fenyloacetylen), a także oddzielnie opisanym pomiarom elektrycznego momentu dipolowego dla nieco zmodyfikowanego zestawu cząsteczek: cyjanku acetylu, propionitrylu, akrylonitrylu oraz uretanu.

W tekście poszczególnych podrozdziałów znalazły się dokładne informacje o pochodzeniu danych doświadczalnych; Doktorant rzetelnie zaznacza źródło, gdy nie on był autorem pomiarów. Zarazem opis samodzielnie wykonanych eksperymentów spektroskopowych wskazuje na jego wiedzę o działaniu i obsłudze skomplikowanej aparatury.

W rozdziale dotyczącym cyjanamidu Doktorant zawarł wyczerpujące studium spektroskopii rotacyjnej związku deuterowanego, a także analizę widm sześciu wcześniej nie badanych izotopowych modyfikacji cząsteczki i rozszerzenie analizy dla jej kolejnych kilku izotopomerów. Sukcesem było dopasowanie z dokładnością eksperymentalną, we wszystkich 13 izotopomerach, rozszczepienia linii wynikającego z bariery energetycznej na inwersję cząsteczki wokół atomu azotu. Pomiaru dla nowych izotopomerów oznaczały podwojenie zbioru dostępnych stałych rotacyjnych. Liczby te posłużyły, wraz z wynikami anharmonicznych obliczeń efektów sprzężeń oscylacyjno-rotacyjnych (metodą sprzężonych klasterów, z dużą bazą funkcyjną) do precyzyjnego ustalenia równowagowej struktury cząsteczki (geometria „pół-eksperymentalna”).

Analiza widm szeregu izotopomerów pozwoliła także na podobnie dokładne uściślenie geometrii innej międzygwiazdowej cząsteczki – akrylonitrylu. Interesującym wynikiem, wspólnym dla akrylonitrylu i cyjanamidu, jest potwierdzenie przypuszczenia, że grupa nitylowa CN nie wyznacza dokładnie linii prostej wraz z sąsiadującym atomem węgla lub azotu (odchylenie od liniowości nie przekracza 2 stopni). Elektryczny moment dipolowy akrylonitrylu Doktorant wyznaczył na podstawie pomiaru efektu Starka w naddźwiękowej wiązce molekularnej. Uzyskana wartość składowej μ_b okazuje się być o ponad 20% mniejsza niż dotychczas sądzono, co ma istotne konsekwencje wobec kwadratowej zależności intensywności przejść rotacyjnych od momentu dipolowego.

Dla cyjanku acetylu – związku, który dotychczas nie został wykryty w ośrodku międzygwiazdowym, lecz potencjalnie jest tam obecny, Doktorant bardzo poważnie rozszerzył zakres znanej spektroskopii rotacyjnej analizując widma sięgające liczb $J=65$ i $K_a=38$. Ponadto, wykonane

przez niego pomiary w naddźwiękowych wiązkach molekularnych pozwoliły na precyzyjne wyznaczenie elektrycznego momentu dipolowego oraz stałych jądrowego sprzężenia kwadrupolowego. Na uwagę zasługuje tu między innymi znaleziona wartość parametru asymetrii η – wskazująca, że rozkład ładunku w grupie nitrylowej, w pobliżu atomu azotu, wyraźnie odbiega od cylindrycznego.

Inną cząsteczką potencjalnie międzygwiazdową jest fenyloacetylen, interesujący dla astrochemików ze względu na swoje pokrewieństwo z dwiema ważnymi rodzinami związków już wykrytych w Kosmosie: węglowodorami aromatycznymi i łańcuchowymi poliynami. Pomiary wykonane i zinterpretowane przez Doktoranta dostarczyły danych niezbędnych do radioastronomicznej detekcji tej substancji. Uzyskany zbiór stałych spektroskopowych umożliwia wystarczająco dokładne odtworzenie widma rotacyjnego aż do zakresu submilimetrowego.

Pomiary w wiązkach molekularnych – wykorzystujące spektrometr fourierowski, skierowane głównie na wyznaczenie wartości elektrycznego momentu dipolowego – Doktorant wykonał nie tylko dla wyżej wspomnianych akrylonitrylu i cyjanku acetylu, lecz również dla propionitrylu i uretanu. Ważnym wynikiem uzyskanym dla tej ostatniej cząsteczki było określenie, dzięki efektywnemu wychłodzeniu w strumieniu argonu, któremu konformerowi odpowiada globalne minimum energii potencjalnej.

Z zadowoleniem odnotowuję, że ta obszerna dysertacja sporządzona jest w języku angielskim – po pierwsze dlatego, że jej treść zasługuje na rozpowszechnienie również poza środowiskiem polskich specjalistów, po drugie zaś doceniając fakt, że Doktorant udowodnił swoją biegłość w pisaniu naukowych tekstów z dziedziny, w której angielski jest językiem ogólnie stosowanym. Pracę czyta się z prawdziwą przyjemnością, zarówno z uwagi na jasność wywodu, jak i na dbałość Autora o staranne zredagowanie tekstu. Podobną staranność widać w przygotowaniu rysunków i tabel. Skrupulatnie sporządzona bibliografia (230 pozycji) odzwierciedla zaznajomienie się Doktoranta z literaturą przedmiotu.

Ponizej wymieniam, z recenzenckiego obowiązku, kilka dostrzeżonych usterek, które mają charakter marginalny; żadna z nich nie dotyka meritum Rozprawy.

1) Str. 9: stwierdzenie „...*spherical tops are not of direct interest to rotational spectroscopy, since these molecules do not have a permanent dipole moment and do not give rise to rotational spectra.*” jest zaniedbaniem faktu, że widma rotacyjne cząsteczek niepolarnych są dostępne poprzez rozproszenie ramanowskie.

2) Str. 15, wzór 2.34: najmniejsza wartość całkowitego momentu pędu to moduł $(J-I)$ – a nie moduł $(J-1)$.

3) Str. 35: oznaczenie $r_m^{(L)}$ pojawia się (dół strony), zanim jego sens zostanie wytłumaczony 3 strony dalej.

4) Str. 57: fraza „*The formation of cyanamide in the interstellar medium (ISM) is postulated to be possible under »primitive Earth« conditions*” wynika z nieporozumienia, czym innym jest bowiem stwierdzona obecność tej molekuly w gazie ośrodka międzygwiazdowego, a czym innym jej postulowana synteza w wodnych roztworach na powierzchni pierwotnej Ziemi.

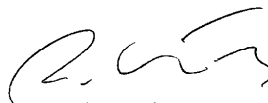
5) Str. 96-97, Rys. 6.1, 6.2: pominięcie jednego z atomów wodoru grupy metylowej, podyktowane przypuszczalnie chęcią uproszczenia ilustracji, wprowadza czytelnika w błąd.

6) W całym tekście nie dostrzegłem znaczących usterek językowych; sporadycznie pojawiają się „literówki” oraz przypadki braku lub nieprawidłowego, w mojej ocenie, użycia przedimków.

Uważam, że mgr Kraśnicki znakomicie wykorzystał szansę wykonywania doktoratu w laboratorium cieszącym się światową renomą. Opisane w Rozprawie wyniki – częściowo już opublikowane w czasopismach z Listy Filadelfijskiej oraz prezentowane na konferencjach międzynarodowych (Doktorant jest współautorem ogółem 7 artykułów i 9 komunikatów konferencyjnych) – mają dużą wartość naukową, liczne z nich powinny długo uchodzić za najdokładniejsze obecne w literaturze, umożliwiając m.in. prawidłową interpretację danych radioastronomicznych.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgra Adama Kraśnickiego *Rotational Spectroscopy of Selected Molecules of Astrophysical Importance* spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Zarazem wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej mgra Adama Kraśnickiego z uwagi na doniosłość i bardzo dobre przedstawienie szeregu wyników naukowych, których przykładem jest precyzyjne ustalenie równowagowej struktury cząsteczek cyjanamidu i akrylonitrylu na drodze „pół-eksperymentalnej”, tj. poprzez analizę widm rotacyjnych wspomaganą obliczeniami kwantowochemicznymi. O randze uzyskanych rezultatów świadczy fakt opublikowania części z nich już podczas wykonywania doktoratu – w postaci serii artykułów w wiodących czasopismach fizykochemicznych.



Robert Kołos