

---

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Bartosza Chmury  
zatytułowanej**

**„Dynamika wzbudzenia elektronowego  
w dimerze wody  $O_2H_4$  i rodniku  $O_2H_3^*$ ”**

Rozprawa doktorska magistra Bartosza Chmury jest pracą teoretyczną mającą na celu zbadanie mechanizmów odpowiedzialnych za odporność wody na promieniowanie ultrafioletowe. Tematyka rozprawy jest bardzo ciekawa i aktualna. Woda jest jedną z najważniejszych substancji będących podstawą życia. Pomimo wielu badań nie udało się w pełni wyjaśnić szeregu niezwykłych właściwości wody. Badania Chmury dotyczą jednego z takich niewyjaśnionych problemów.

W rozprawie doktorskiej mgr Bartosz Chmura, badał dynamikę wzbudzenia elektronowego w dimerze wody oraz w kompleksie cząsteczki wody i rodnika hydroksylowego:  $H_2O \cdot OH^*$ . Wzbudzenie to było indukowane przez absorpcję promieniowania ultrafioletowego.

We wstępie do rozprawy Bartosz Chmura przedstawił szeroki przegląd badań teoretycznych i doświadczalnych dotyczących wody zarówno w fazie skondensowanej jak i jej klasterów, oraz pojedynczych molekuł. Pozwoliło mu to na ukazanie własnych badań w perspektywie dotychczasowych osiągnięć.

W rozdziale drugim Bartosz Chmura omówił metody obliczeniowe użyte w rozprawie. Ten rozdział stanowi dosyć obszerny przegląd standardowych technik chemii kwantowej służących do konstrukcji adiabatycznych powierzchni energii potencjalnej, w szczególności powierzchni elektronowego stanu podstawowego i najniższych stanów wzbudzonych. Autor omówił również transformację otrzymanych powierzchni adiabatycznych do bazy adiabatycznej oraz stosowane przez siebie metody ewolucji czasowej równania Schrödingera.

Główne wyniki rozprawy opisane są w rozdziale trzecim i czwartym. Oba te rozdziały mają bliźniaczą strukturę. W obu autor przedstawia wyniki dotyczące dynamiki procesu elektronowo indukowanego przeniesienia protonu: w układzie dimeru wody (rozdział trzeci) i w kompleksie cząsteczka wody – rodnik:  $H_2O \cdot OH^*$  (rozdział czwarty). Magister Chmura najpierw przedstawił strukturę geometryczną badanych układów w stanie podstawowym. Następnie wyznaczył powierzchnie energii potencjalnej dla podstawowego stanu elektronowego oraz dla stanu wzbudzonego. W obu przypadkach powierzchnie ekwipotencjalne wykazywały stożkowe przecięcie. Zakładając wertykalne wzbudzenie elektronowe mgr Chmura badał dynamikę tego wzbudzenia rozwiązując zależne od czasu równanie Schrödingera. W każdym z badanych przypadków autor rozważył sytuację odpowiadającą swobodnym układom oraz układom uwięzionym, czyli takim, kiedy możliwość dysocjacji została zablokowana przez wprowadzenie modelowych „funkcji zamykających”. Ten model z zamkniętymi kanałami dysocjacji ma na celu w najprostszy sposób symulować wpływ sąsiadujących cząsteczek z otoczenia wodnego.

Ze względu na złożoność obliczeniową autor zidentyfikował, a następnie ograniczył swe obliczenia do, jego zdaniem, najistotniejszych z punktu widzenia badanego procesu współrzędnych. Głównymi jądrowymi stopniami swobody, które są odpowiedzialne za przejście układu z obszaru Franka-Condon do obszaru przecięcia stożkowego są: odległość między atomami tlenu oraz położenie odpowiedzialnego za wiązanie atomu wodoru. W przypadku dimeru wody autor rozważył niezależnie dwa mody sprzęgające współrzędne reakcyjne. Są to: wewnątrz-cząsteczkowa rotacja protonu  $H_2$  oraz antysymetryczne rozciąganie wiązań  $O_aH_3$  i  $O_dH_4$ . Tylko pierwszy ze sprzęgających modów został użyty w przypadku kompleksu cząsteczka wody – rodnik hydroksylowy.

Wybranie współrzędnych do opisu fotofizyki badanych układów oraz wyznaczenie elektronowych powierzchni potencjalnych jest kluczowym elementem rozprawy. Dynamika pakietów, badana w dalszej części, jest zdeterminowana przez kształtu potencjału zależnego od wybranych zmiennych. Autor nie dyskutuje szerzej dokonanego wyboru współrzędnych. Głównym argumentem uzasadniającym wybór to stwierdzenie, że jest to minimalna liczba współrzędnych potrzebna do opisu przecięcia stożkowego. Niestety autor nie dyskutuje jaki wpływ na dynamikę badanych procesów mogą mieć inne zmienne, nieuwzględnione w opisie.

Odczuwam również pewien niedostatek jeśli chodzi o porównanie modelowanych przez mgra Bartosza Chmurę powierzchni potencjalnych z danymi doświadczalnymi lub innymi pracami teoretycznymi. W szczególności nie dopatryłem się komentarza porównującego wyznaczoną przez autora wartość energii wertykalnego wzbudzenia elektronowego z danymi eksperymentalnymi. Analizując oscylacyjne energie stanów własnych elektronowego stanu podstawowego przedstawione w tabeli 3.5, mgr Chmura stwierdza, że są one zgodne

z wynikami przedstawionymi w innych pracach. Szkoda, że jawnie nie przytoczył wyników tych prac, co pozwoliłoby ocenić bezpośrednio jakość owej zgodności.

W przypadku kompleksu cząsteczka wody – hydroksyl, autor poczynił wiele upraszczających założeń wybierając istotne powierzchnie energii potencjalnej. W tym układzie istnieje kilka konkurencyjnych przejść elektronowych o zbliżonych siłach oscylatorowych. Liczne nieróżniczkowalne punkty różnych adiabatycznych powierzchni potencjalnych mogą sugerować bardzo bogatą dynamikę wzbudzeń w różnych obszarach. Bartosz Chmura zdecydował się na wybór jednej powierzchni energii potencjalnej elektronowego stanu wzbudzonego, co ogranicza dynamikę do tylko jednego przecięcia stożkowego. Obecność kilku przecinających się w różnych obszarach powierzchni może istotnie wpłynąć na samo wzbudzenie oraz jego dalszą dynamikę. Mgr Chmura tłumaczy, że przyjęte przybliżenia wynikają z wielkich obciążeń obliczeniowych. Jest to niewątpliwie ważny argument, ale nie przekonuje on, że uzyskane rezultaty oddają najistotniejsze cechy badanego procesu.

Autor zbadał przejście  $D_0 \rightarrow D_3$  mimo, że przejście  $D_1 \rightarrow D_2$  jest kilkakrotnie silniejsze. Argument przytaczany przez Bartosza Chmurę, że stany  $D_0$  i  $D_1$  są bardzo bliskie energetycznie, a w niektórych obszarach są nawet zdegenerowane, nie jest spójny ze stwierdzeniem, że obsadzenie stanu  $D_1$  jest znikomo małe. Szkoda, że mgr Chmura nie podał oszacowania obsadzenia stanu  $D_1$  w temperaturze pokojowej.

Mimo tego, że podstawową częścią pracy mgra Chmury są obliczenia *ab initio*, to jednak badania stabilności wody, ze względu na szereg ograniczających założeń, mają charakter modelowy. Głową tezą rozprawy jest wykazanie, że mechanizmem odpowiedzialnym za odporność wody na promieniowanie UV jest ultraszybka dynamika, związana z balistycznym ruchem protonu wewnątrz wiązania wodorowego. To szybkie przeniesienie protonu wprowadza układ w obszar przecięcia stożkowego powierzchni energii potencjalnej, co powoduje szybki, rzędu setek femtosekund, powrót wzbudzonej optycznie wody do elektronowego stanu podstawowego. Autor zakłada tę tezę już na samym początku rozprawy, a następnie stosuje takie przybliżenia, aby uwzględnić założony scenariusz. Mimo tego uzyskane wyniki w dość umiarkowany sposób potwierdzają przyjętą tezę. W przypadku swobodnego dimeru wody najszybsza jest dynamika związana z dysocjacją dimeru. Zaledwie 6% początkowej populacji jest przenoszona do stanu podstawowego. W przypadku całkowitego wyłączenia tej najszybszej dynamiki przez zamknięcie kanałów dysocjacyjnych, transfer rośnie zaledwie do 10% co, w mojej ocenie, nie jest znacząco różne od wcześniejszych 6%. Bartosz Chmura nie podaje nigdzie oszacowań „wiarygodności modelu”. Mam więc sporą wątpliwość czy model mgra Chmury pozwala wyciągać wnioski zgodne z rzeczywistym procesem na poziomie kilku procent. W szczególności autor nie pisze jak wyniki zależą od przyjętego kształtu funkcji zamykających oraz od postaci maski tłumiącej. Mam nadzieję, że niewiele.

Przyjęta przez autora teza wydaje się być bardziej zasadna w przypadku kompleksu cząsteczka wody – rodnik hydroksylowy. Badanie tego układu jest uzasadnione obserwacją, że dysocjacja „luźnych” atomów wodoru w małych klasterach lub warstwach powierzchniowych wody lub lodu prowadzi do powstania rodnika hydroksylowego. W modelu swobodnym dynamika wewnętrznej konwersji uległa nasyceniu po ok. 50fs a prawdopodobieństwo przejścia bezpromienistego do stanu podstawowego wyniosło tylko 10%. Natomiast w przypadku zamkniętych kanałów dysocjacyjnych transfer do stanu podstawowego wynosił około 28% po 400fs propagacji. Autor nie wyjaśnił dlaczego maksymalny możliwy transfer dla tej sytuacji to 50%.

Redakcja pracy jest bardzo staranna. Specyfika pracy wymaga wprowadzenia wielu skrótów, których słownik mgr Chmura przedstawił na początku pracy. Jestem wdzięczny autorowi, że liczbę stosowanych skrótów ograniczył do 34. Wprowadzenie dodatkowych, np. WD na „water dimer” utrudniłoby zrozumienie tez pracy. Mimo wielkiej staranności w redakcji pracy, wnikliwy czytelnik może dopatrzeć się nielicznych błędów. Przykładowo na stronie 77 w podpisie tabeli 4.1 jest mylne dwukrotne odwołanie do lewej strony tabeli, na tej samej stronie jest też błąd ortograficzny w pisowni wyrazu „co najmniej”.

Podsumowując, w rozprawie doktorskiej autor stawia tezę, że odporność wody na promieniowanie ultrafioletowe jest wynikiem przecięcia stożkowego rozważanych powierzchni energetycznych. Ze względu na złożoność problemu autor zmuszony był do zastosowania wielu przybliżeń, w szczególności do redukcji liczby zmiennych dynamicznych. W moim odczuciu rozprawa doktorska mgra Bartosza Chmury stanowi, biorąc pod uwagę ograniczenia obliczeniowe, w miarę bogatą analizę dynamiki wzbudzenia elektronowego wody. Jednak osiągnięte rezultaty nie pozwalają na postawienie przysłowiowej „kropki nad i” i definitywne zidentyfikowanie mechanizmów odpowiedzialnych za odporność wody na promieniowanie ultrafioletowe. Praca mgra Chmury jest pierwszym, koniecznym krokiem w kierunku zrozumienia tych mechanizmów. Wyniki rozprawy, w mojej opinii, tylko częściowo potwierdzają tezę mgra Chmury. Autor zamraża znaczną część stopni swobody opisujących układ. Mam więc odczucie, że prawdziwa dynamika jest znacznie bogatsza. Jakościowa dyskusja innych możliwych mechanizmów fotostabilności byłaby na miejscu. Niestety autor nie wspomniał nic o możliwości istnienia innych potencjalnych mechanizmów odpowiedzialnych za fotostabilność wody. Czytelnik odnosi wrażenie, że jedynie przecięcia stożkowe mogą wyjaśnić ten efekt. Nie wiem czy tak jest naprawdę. Tym niemniej rozprawa Bartosz Chmury jest bardzo inspirująca i skłania do postawienia szeregu pytań i dalszych poszukiwań.

Moje uwagi, w znakomitej większości, nie stanowią krytyki pracy lecz mają charakter dyskusji z autorem. Nieliczne słowa krytyki wynikają z ciekawości, która

czasem nie została w pełni zaspokojona przez komentarz autora. W żadnym stopniu nie umniejsza to wartości rozprawy. Mgr Chmura wykazał się wielką znajomością technik chemii kwantowej związanych z obliczeniami *ab initio* oraz umiejętnością przeprowadzenia bardzo złożonych i zaawansowanych obliczeń numerycznych. Pokazał też swoją dużą dojrzałość naukową i umiejętność stawiania tez i ich dowodzenia. Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska mgra Bartosza Chmury spełnia z nawiązką wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra Bartosza Chmury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Mariusz Gajda

