



Dr hab. Rafał Hakalla, prof. UR

Rzeszów, 16.11.2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Sobczuk na temat:
"Spektroskopia wzbudzenia i emisji stanów rydbergowskich dwuatomowych
molekuł van der Waalsa zawierających metale 12. grupy układu okresowego"**

Rozprawa doktorska pani mgr Joanny Sobczuk dotyczy wieloaspektowego podejścia do problematyki niskich stanów rydbergowskich dwuatomowych molekuł van der Waalsa zawierających metale 12. grupy układu okresowego. Badania przeprowadzone w ramach Dysertacji miały charakter zarówno eksperymentalny jak i teoretyczny, ze zwróceniem szczególnej uwagi na ich krytyczne udoskonalenie, co przyniosło wymierny sukces w osiągnięciu zamierzonych celów. Praca koncentruje się głównie na wyznaczaniu kształtu krzywych potencjalnych stanów rydbergowskich na podstawie wyników eksperymentalnych we wspomnianych molekułach. Niektóre z rezultatów otrzymanych na drodze teoretycznej przyczyniły się do zakończonych sukcesem, niezwykle wartościowych eksperymentów.

Zasadniczy trzon badań przedstawionych w Rozprawie został opublikowany w sześciu wieloautorskich pracach, które ukazały się w renomowanych czasopismach z listy JCR o zasięgu globalnym. W czterech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, a w dwóch pozostałych drugim. Prace te oznaczono w Dysertacji literami [A] – [F]. Ich wykaz znajduje się przed rozdziałem pierwszym, natomiast przedruki tych publikacji zamieszczono jako rozdział piąty.

Przedstawiona rozprawa składa się zasadniczo z czterech części oraz rozdziału zawierającego przedruki publikacji Doktorantki. W części pierwszej przedstawiono ogólne właściwości dwuatomowych molekuł van der Waalsa oraz ich stanów rydbergowskich, a także zestawienie badań eksperymentalnych nad niektórymi z nich tj. ZnAr, CdNe, CdAr, CdKr, Cd₂, HgNe oraz HgAr, ze szczególnym uwzględnieniem dokonań Doktorantki w tej dziedzinie oraz jej motywacji do otrzymywania i analizowania tego niełatwego zagadnienia. Napotkane trudności dotyczyły głównie różnic między modelami teoretycznymi, a wynikami doświadczalnymi kształtów krzywych potencjału oddziaływań międzyatomowych w tego typu molekułach, które to różnice znacząco pogłębiają się dla stanów rydbergowskich. Problem ten wynika zarówno z większej ilości poprawek, które należy brać pod uwagę przy modelach *ab initio*, jak i większej złożoności eksperymentu wynikającego z konieczności obsadzenia wysokich stanów energetycznych molekuł. Rozdział drugi, a także trzeci i czwarty stanowią krytyczne podsumowanie badań wykonanych w ramach Rozprawy. Rozdziały te rozpoczynają się opisem wkładu Doktorantki w publikacje [A] – [F]. W rozdziale drugim przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące zagadnienia spektroskopii wzbudzenia molekuł CdAr, CdKr

oraz CdNe za pomocą selektywnego wzbudzenia izotopologów w metodzie podwójnego wzbudzenia optyczno - optycznego (ang. *Optical-Optical Double Resonance*, OODR). Powyższe zagadnienie stanowi główną oś Rozprawy, a jego wyniki zostały opublikowane w pracach [A], [E] i [F]. Trzeci rozdział poświęcony jest spektroskopii emisyjnej molekuł Cd₂, CdAr, ZnAr i Zn₂ wraz z prognozami dalszego rozwoju badań eksperymentalnych. Zaprezentowany został także model teoretyczny umożliwiający przewidywanie czy widma emisji z nowo eksplorowanych stanów rydbergowskich mogą zostać zarejestrowane. Wyniki zostały opublikowane w pracach [C] oraz [D]. W czwartym rozdziale przedstawiono zarys badań stanów rydbergowskich molekuł Zn₂ i ZnRg oraz autorskiego udoskonalenia aparatury, a konkretnie projektu i wykonania nowego modułu źródła widm. Rezultaty podjętych działań zmierzają w kierunku wyznaczenia kształtu potencjałów wymienionych powyżej struktur na bazie wyników eksperymentalnych. Opis udoskonalonego urządzenia, wraz ze wstępnymi wynikami opisano w publikacji [B].

Praca doktorska pani mgr Joanny Sobczuk jest niezwykle starannie zredagowana, napisana poprawnym językiem, z wysokiej jakości rysunkami i tabelami oraz krytycznie dobraną bibliografią zawierającą najważniejsze dane literaturowe dotyczące badanych systemów. Metody eksperymentalne i teoretyczne, wykorzystywane w badaniach oraz udoskonalane na potrzeby osiągnięcia zamierzonych w Rozprawie celów, są przedstawione bardzo przejrzysto i zrozumiale. Jawnie podany wkład Doktorantki w każdą z opublikowanych prac [A] – [F] powoduje łatwość w ocenie jej autorskiego dorobku. Wszystkie te zalety, a przede wszystkim wysoka jakość merytoryczna przedstawionej do oceny dysertacji sprawiają, iż czyta się ją z ogromną przyjemnością.

W recenzowanej rozprawie Doktorantka w znacznym stopniu wzbogaca naszą wiedzę nie tylko o krzywych potencjalnych stanów elektronowych molekuł CdAr, CdKr oraz CdNe, ale także o stałych molekularnych m.in.: stałych oscylacyjnych stanu elektronowego $E^1\Sigma_1^+$ dla studni wewnętrznej w CdAr i CdKr (praca [A]), stałych oscylacyjnych oraz o międzyjądrowej odległości równowagowej dla studni zewnętrznej tego stanu w CdAr (publikacja [F]), a także stałych rotacyjnych tego stanu w molekułce CdNe [E]. Pani mgr Joanna Sobczuk wzbogaciła również metodologię badań eksperymentalnych nad nisko położonymi stanami rydbergowskimi poprzez wykazanie możliwości selekcji izotopologów (praca [A]) oraz poziomów rotacyjnych (publikacja [E]) metodą OODR. Doktorantka udowodniła również, że detekcja widm absorpcyjnych typu „free-bound” może być bardzo użyteczna w wyznaczeniu przebiegu bariery potencjału (praca [F]). Kandydatka przeprowadziła także symulację widm wielokanałowej emisji z nisko położonych stanów Rydberga w CdAr i ZnAr (publikacja [C]) z uwzględnieniem czynników Francka – Condon i momentów dipolowych przejścia (publikacja [C]) oraz oszacowała liczby emitowanych fotonów rejestrowanych przez detektor (praca [D]). Symulacje te pozwoliły przewidzieć możliwość zbadania niższych stanów energetycznych w wymienionych molekułach, a także, co warto podkreślić, stanowią one fundament eksperymentu rejestracji widm emisyjnych z użyciem spektrometru z kamerą CCD, który jest obecnie budowany w macierzystym laboratorium Doktorantki, przy jej istotnym współudziale.

Moim zdaniem, za najważniejsze jednak osiągnięcie Rozprawy należy uznać wyznaczony eksperymentalnie i opublikowany w pracy [F], kompletny kształt krzywej potencjalnej z uwzględnieniem bariery potencjału oraz z dwoma minimami stanu elektronowego $E^1\Sigma_1^+$ w CdAr. Dodatkowo, bardzo ważnym osiągnięciem Doktorantki jest zbudowanie i przetestowanie nowatorskiego, autorskiego układu eksperymentalnego ze źródłem wiązki naddźwiękowej umożliwiającego eksplorację stanów rydbergowskich molekuł Zn₂ oraz cząsteczek zawierających cynk i wybrany gaz szlachetny (publikacja [B]).

W redagowaniu Dysertacji, Kandydatka nie uniknęła niestety błędów. Znaczna większość z nich jest, jak się wydaje, wynikiem nieprzemyślanego, zbyt pochopnego tłumaczenia na język polski specjalistycznego języka angielskiego właściwego dla spektroskopii oscylacyjnej oraz wysokich rozdzielczości. Niedociągnięcia te wymieniam poniżej w kolejności ważności, począwszy od najistotniejszych:

- 1) W rozdziale 2.2, w którym Autorka przechodzi do opisu swojej analizy widm wysokorozdzielczych, brakuje według mnie przedyskutowania jakości i dokładności stosowania zgrubnej metody różnic kombinacyjnych do wyznaczania stałych struktury rotacyjnej o dość dużej precyzji.
- 2) Definicja przesunięcia izotopowego przedstawionego na stronie 15. niniejszej rozprawy jest dość enigmatyczna: „Efekt ten jest możliwy dzięki zjawisku przesunięcia izotopowego, czyli różnicy energii przejścia oscylacyjnego dla poszczególnych izotopologów $\Delta\nu_{ij}$ [6].” Dużo bardziej precyzyjnie brzmiałaby ona w następującej postaci: „Efekt ten jest możliwy dzięki zjawisku przesunięcia izotopowego, czyli różnicy $\Delta\nu_{ij}$ pomiędzy energiami danego przejścia oscylacyjnego dla poszczególnych izotopologów [6].”
- 3) W tabeli 4 (str. 35) podano m.in. wartości równowagowych stałych oscylacyjnych jednego z rozważanych stanów elektronowych. Nie jest do końca jasne jaki rodzaj niepewności tych stałych został podany w tej tabeli, ponieważ brakuje tam jakiegokolwiek wyjaśnienia. Podana notacja z użyciem symbolu „ \pm ” sugeruje jednoznacznie (zgodnie z obowiązującą notacją IUPAC; E. Hirota i in. *Symbols for fine and hyperfine-structure parameters*. Pure Appl Chem 1994;66:571–6. doi: 10.1351/pac199466030571), iż jest to niepewność rozszerzona. W kluczowych publikacjach, na które powołuje się Autorka, także nie znalazłem niestety wyjaśnienia na ten temat.
- 4) Na str. 8 znajdujemy zdanie: „Przed wszystkim, PEC tych stanów często wykazują wielodołkową strukturę, która zazwyczaj wynika z kształtu modułu kwadratu funkcji falowej stanu rydbergowskiego atomu metalu [13]”. Sformułowanie „moduł kwadratu funkcji falowej” jest, jak się wydaje, zwykłym „przejęzyczeniem”, gdyż Autorce z pewnością chodziło o „kwadrat modułu funkcji falowej” związanym z wielomianami Hermite’a.
- 5) W kilku miejscach Rozprawy Autorka używa zbyt ogólnego sformułowania: „stałe spektroskopowe”. W miejscach tych należałoby użyć raczej zawężonej definicji, czyli: „stałe molekularne” jako zwrotu oddającego cechy fizyko-chemiczne rowibronicznej struktury molekuł.
- 6) W podsumowaniu Dysertacji (akapit 2) znów znajdujemy zbyt daleko idący skrót myślowy Doktorantki, kryjący się w zdaniu: „Ponadto, została wzbogacona metodologia badań eksperymentalnych nad niskimi stanami rydbergowskimi”. Stany elektronowe mogą być „nisko położone” lub „płytkie”, ale nie „niskie”.
- 7) Tłumaczenie dwuczłonowego słowa „double-well” w zwrotach typu „double-well potential energy curve (PEC)” jako „dwudołkowy” trąci kolokwializmem. Należałoby raczej użyć starannego zwrotu „krzywa energii potencjalnej (PEC) z dwoma minimami”. Podobnie unikałbym zwrotu „wielodołkowa struktura PEC” jak to się zdarza np. na str. 8 Rozprawy. Użyłbym raczej sformułowania „struktura PEC w wieloma minimami”. Zwrot „dwudołkowy” jest dopuszczalny w swobodnej konwersacji, ale raczej nie w piśmie – a jeśli już, to powinien być podany w cudzysłowie.
- 8) W ostatnim akapicie na str. 16 zapisano dość niefortunnie sformułowane zdanie: „Wybrana linia oscylacyjna ma kształt odzwierciedlający strukturę izotopową, której poszczególne

przyczynki pochodzące od izotopologów o największej abundancji zostały przedstawione na rys. 4c.” Zamiast zwrotu „*linia oscylacyjna*” powinno się użyć powszechnie używanego w spektroskopii oscylacyjnej sformułowania: „*kontur oscylacyjny*”. Słowo „*linia*” w sensie spektroskopowym jest zarezerwowane raczej dla wysokich rozdzielczości związanych z przejściami rotacyjnymi. Jeśli z kolei rozpatrujemy kontur spektralny, to składa się on ze „*składowych*”, a nie z „*przyczynków*”.

- 9) W ostatnim akapicie streszczenia pracy dotyczącym w zasadzie nakreślenia przyszłych planów badawczych stwierdzono, iż „*Poczyniono kroki w kierunku eksperymentalnego wyznaczenia kształtu ich potencjałów.*” Myślę, że doszło w tym miejscu ponownie do zbyt daleko idącego skrótu myślowego. Kształtu potencjału nie da się bowiem wyznaczyć eksperymentalnie, co najwyżej „*na podstawie*” wyników/rezultatów/danych eksperymentalnych.
- 10) W pierwszym akapicie rozdziału 3.1, Autorka zapisała: „*Kształt tego fragmentu potencjału determinuje przebieg wielu ważnych procesów fizycznych, przede wszystkim procesu rozpraszania [62]*”. To nie kształt (lokalny lub globalny) potencjału determinuje przebieg procesów fizycznych, ale kryjące się za tym pojęciem właściwości kwantowo-mechaniczne stanów elektronowych i oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych.
- 11) Pionowy odcinek występujący pomiędzy wartościami 30557 cm^{-1} , a 30558 cm^{-1} osi liczb falowych na rysunku 4 (str. 16) nie jest opisany ani pod rysunkiem, ani w tekście pracy. Co reprezentuje ten odcinek?
- 12) Podpunkt (b) pod rysunkiem 4 informuje: „*Symulacja widma eksperymentalnego przy użyciu programów LEVEL [46] i PGOPHER [47].*” Dwa programy użyte do symulacji widm są wymienione łącznie. Dobrze byłoby jednak podać do wiadomości czytelnika jaka była kolejność ich użycia i za jakie etapy przygotowania symulacji odpowiadał każdy z nich.
- 13) W wielu miejscach pracy Autorka pisze o sobie w trzeciej osobie, co nie jest powszechną praktyką konstruowania prac dyplomowych. Pozwolę sobie przytoczyć jeden przykład, w którym pani mgr Joanna Sobczuk pisze sama o sobie: „*W pracy poświęconej selekcji izotopologów molekuł CdAr i CdKr [A] doktorantka uczestniczyła w pomiarach widm wzbudzenia w molekuł CdKr, (...) Doktorantka wykonała również część grafik wchodzących do publikacji oraz brała udział w (...). Doktorantka jest autorką tekstu publikacji [F] dotyczącego wyników, dyskusji i podsumowania, a także większości rysunków.*” (str. 15). Taka osobliwa narracja powoduje wrażenie, iż Autorka opisuje pracę kogoś innego.

Powyższe uwagi w żaden sposób nie wpływają jednak na moją bardzo wysoką ocenę niniejszej rozprawy doktorskiej.

Jestem pod dużym, pozytywnym wrażeniem przedstawionych przez Doktorantkę wyników. Niniejsza rozprawa, dokumentująca oryginalne rozwiązania zastosowane przez panią mgr Joannę Sobczuk do złożonych problemów naukowych, przekonuje mnie, przekonuje mnie, iż dysponuje ona rzetelną wiedzą ogólną w dyscyplinie fizyki i chemii, a szczególnie w dziedzinie fizyki atomowej i molekularnej, wysokiej klasy umiejętności eksperymentatorskie oraz możliwości samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, w tym posługiwania się nowoczesnymi metodami obliczeniowymi. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo staranne zbadanie niezwykle słabych i skomplikowanych widm z udziałem stanów Rydberga w dwuatomowych cząsteczkach van der Waalsa. Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie również ze spektroskopową analizą otrzymanych wyników i podaniem do wiadomości czytelnika krytycznych wniosków.

Reasumując, uważam, iż przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymogi Ustawy - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora. Niniejszą dysertację uznaję za wybitną z punktu widzenia znaczenia dla spektroskopii molekuł dwuatomowych fazy gazowej. Ze względu na duże i globalne znaczenie przedstawionych wyników, opublikowanych dodatkowo w sześciu wieloautorskich pracach zamieszczonych w renomowanych czasopismach naukowych z listy JCR, oraz istotny wkład Doktorantki w ich powstanie **wniosuję o dopuszczenie pani mgr Joanny Sobczuk do dalszych etapów procedury doktorskiej oraz o wyróżnienie przedstawionej przez nią dysertacji.**

Referat Hakalla

