

Warszawa, 16.11.2022

dr hab. Anna Grochola
Instytut Fizyki
Polska Akademia Nauk

Recenzja
pracy doktorskiej mgr Joanny Sobczuk

**pt.: „Spektroskopia wzbudzenia i emisji stanów rydbergowskich dwuatomowych
molekuł van der Waalsa zawierających metale 12 grupy układu okresowego”
przygotowanej pod kierunkiem promotorów:
prof. dr hab. Jarosława Koperskiego oraz dr Tomasza Urbańczyka**

PRZEDSTAWIENIE I OCENA OGÓLNA PRACY

Celem pracy naukowej mgr Joanny Sobczuk było włączenie się w prowadzone na świecie badania nad zrozumieniem natury oddziaływań van der Waalsa. Oddziaływania te badała na przykładzie wybranej grupy molekuł dwuatomowych, zawierających atom metalu 12 grupy układu okresowego i atom gazu szlachetnego. W swojej pracy Doktorantka używała spektroskopii absorpcyjnej dla zbadania stanów rydbergowskich kilku różnych cząsteczek tego typu, w szczególności cząsteczki CdAr i wyznaczenia kształtu krzywej energii potencjalnej dla jednego z jej wzbudzonych stanów elektronowych. Uczestniczyła również w budowie nowego układu doświadczalnego, mającego posłużyć do wykonania dalszych badań metodą spektroskopii emisyjnej. W tym celu wykonała zarówno konkretne testy układu doświadczalnego, jak i przeprowadziła teoretyczne symulacje, umożliwiające właściwe zaplanowanie przyszłych pomiarów.

Rozprawa doktorska ma, zgodnie z Ustawą, formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, których Doktorantka jest współautorką,

opatrzone komentarzem. Praca bazuje na sześciu publikacjach naukowych, opublikowanych w wysoko notowanych w dziedzinie czasopismach (Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Revision of Scientific Instruments, Journal of Molecular Structure, Molecular Physics i Spectrochimica Acta A), a mgr Joanna Sobczuk jest pierwszą autorką w przypadku czterech z nich.

Podjęty temat jest ważny, a przeprowadzone badania, zarówno teoretyczne, jak i eksperymentalne, uzasadnione merytorycznie i dobrze osadzone w szerszym kontekście badań z dziedziny spektroskopii molekularnej, a w szczególności fizyki oddziaływań van der Waalsa. Stąd też moja ogólna ocena wyboru tematu pracy doktorskiej przedstawionej przez mgr Joannę Sobczuk, jak i jego realizacji, jest zdecydowanie pozytywna.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Znaczenie problematyki podjętej w pracy doktorskiej

W swojej pracy mgr Joanna Sobczuk koncentruje się na problemie zbadania struktury energetycznej dwuatomowych molekuł van der Waalsa, w szczególności ich stanów rydbergowskich, włączając się w ten sposób w prowadzone na świecie badania nad kompleksami van der Waalsa. Jako uzasadnienie wskazuje na znaczenie takich badań dla lepszego zrozumienia słabych oddziaływań dalekozasięgowych, podając dobrze dobrane przykłady ich powszechnego występowania w przyrodzie i wykorzystanie w opisie różnych zjawisk zarówno w fizyce, jak i chemii, a także astronomii.

Autorka wskazuje również na potrzebę prowadzenia takich badań eksperymentalnych jako pożądanej weryfikacji prac teoretycznych, w tym obliczeń *ab initio*, których dokładność jest jeszcze daleka od osiągniętej w eksperymentach. Takie porównania teorii i eksperymentu są niezbędne do prawidłowego doboru lub korekty dotychczas stosowanych modeli teoretycznych. Przedstawiona motywacja jest poparta odpowiednimi cytowaniami opublikowanych prac naukowych prowadzonych w różnych grupach badawczych. Znaczenie podjętych badań dla dziedziny jest przedstawione dobrze, jasno i w sposób przekonujący. Pokazuje to zrozumienie przez mgr Joannę Sobczuk szerszego kontekstu wykonanej przez nią pracy naukowej.

Struktura rozprawy i ocena dorobku naukowego przedstawionego w poszczególnych jej częściach

Rozprawa doktorska składa się z wprowadzenia w tematykę badań, będącego jednocześnie komentarzem do załączonych publikacji naukowych, oraz treści sześciu publikacji, których mgr Joanna Sobczuk jest współautorką. Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów, z których pierwszy jest wprowadzeniem w tematykę i, częściowo, metodologię badań, trzy kolejne dotyczą głównie opisu wkładu własnego Doktorantki w osiągnięte i opublikowane wyniki naukowe, a piąty zawiera przedruk publikacji.

Rozdział 1, zatytułowany „Molekuły van der Waalsa” opisuje rodzaj oddziaływań i właściwości wymienionych w tytule molekuł, a w szczególności ich stanów rydbergowskich. Zawiera również tabelę przedstawiającą otrzymane przez Doktorantkę wyniki na tle dotychczasowych osiągnięć z podziałem na poszczególne cząsteczki, których struktura była przedmiotem przeprowadzonych bądź planowanych badań. W dalszej części przedstawiona została skrótowo metodologia badań i schematy układów doświadczalnych, a rozdział kończy uzasadnienie merytoryczne przeprowadzonych badań.

Samo omówienie osiągniętych wyników naukowych zostało podzielone przez Autorkę na trzy części i przedstawione w rozdziałach 2, 3 i 4. Rozdział drugi zawiera opis badań nad strukturą cząsteczek zawierających atom kadmu oraz atom argonu, kryptonu i neonu, wykonanych przy użyciu spektroskopii absorpcji, a dokładnie podwójnego wzbudzenia optycznego. Doktorantka uczestniczyła tu początkowo w części eksperymentalnej, podczas pomiarów, ucząc się działania i obsługi istniejącego układu pomiarowego i włączając się w opracowanie osiągniętych danych w celu ich opublikowania. Zaowocowało to współautorstwem w przypadku dwóch publikacji, oznaczonych literami A i E, z których pierwsza dotyczyła opracowania metody selektywnego wzbudzenia izotopologów cząsteczek van der Waalsa na przykładzie wybranego przejścia w molekułach CdAr i CdKr, a druga rozdzielenia i opisu struktury rotacyjnej stanu $E^3\Sigma^+_1(6^3S_1)$ cząsteczki CdNe.

Wykorzystując zdobyte doświadczenie mgr Joanna Sobczuk samodzielnie wykonała eksperyment i wyznaczyła kształt krzywej energii potencjalnej dla stanu $E^3\Sigma^+_1$ w cząsteczce CdAr, opisując oba minima i barierę potencjału. Wynikiem pracy były poprawione wartości położenia i wysokości bariery, jak również poprawione wartości stałych spektroskopowych

dla badanego stanu, opisane w publikacji oznaczonej literą F, której mgr Joanna Sobczuk jest pierwszą autorką. Opisywanie kształtu krzywej energii potencjalnej i wyznaczanie stałych spektroskopowych dla stanów o nietypowych kształtach potencjału, na przykład z podwójnym minimum, stanowi szczególne wyzwanie, zarówno pod względem eksperymentalnym, jak i prawidłowej interpretacji zmierzonych w doświadczeniu wartości energii przejść pomiędzy poziomami energetycznymi cząsteczki, dlatego otrzymanie takich wyników uznaję za duże osiągnięcie Doktorantki.

Rozdział trzeci rozprawy opisuje przygotowania do planowanego eksperymentu wykonanego metodą spektroskopii emisyjnej, pozwalającego badać widma emisji ze stanów rydbergowskich cząsteczek CdAr i ZnAr. W tym celu mgr Joanna Sobczuk wykonała symulacje pozwalające na wybranie optymalnych warunków eksperymentalnych pod kątem doboru właściwych stanów elektronowych i poziomów oscylacyjnych, aby otrzymać możliwie najsilniejszy sygnał dzięki wysokim wartościom prawdopodobieństwa przejść. Doktorantka wykonała symulacje samodzielnie, nie tylko korzystając z istniejących komercyjnie programów, ale również uzupełniając jeden z nich o napisany przez siebie program umożliwiający sumowanie widm emisji pochodzących od różnych stanów, w tym połączenia widm emisji typu bound-bound i bound-free. Wyniki te zostały opublikowane w pracy oznaczonej literą C.

Kontynuując przeprowadzanie symulacji na potrzeby planowanych eksperymentów mgr Joanna Sobczuk stworzyła również model pozwalający na oszacowanie liczby fotonów, które powinien zarejestrować detektor w wyniku emisji z wybranych uprzednio stanów wzbudzonych, co zostało opublikowane w pracy oznaczonej literą D. Otrzymane wyniki pozwalają na wiarygodne przewidywania odnośnie możliwości detekcji, w tym potrzebnych czułości detektorów, które musiałyby być użyte w budowanym układzie doświadczalnym przy założeniu konkretnej geometrii układu oraz wyliczonej wcześniej liczby emitowanych fotonów po wzbudzeniu do wybranego poziomu oscylacyjnego w cząsteczce ZnAr i CdAr.

Rozdział trzeci kończy krótki opis pierwszych pomiarów widm emisji, wykonanych dla cząsteczki jodu, które stanowiły jednocześnie test możliwości użycia konkretnego spektrometru w układzie detekcji. Test ten, jak rozumiem, zakończył się wynikiem negatywnym, mimo zarejestrowania widma cząsteczki I₂, ze względu na napotkane trudności techniczne ze sprzęgnięciem sygnału emisji do światłowodu.

Temat budowy układu pomiarowego, służącego do przeprowadzenia eksperymentów metodą spektroskopii emisyjnej w celu zbadania stanów, dla których niemożliwe jest obserwowanie widm wzbudzenia ze stanu podstawowego, jest kontynuowany w ostatnim, czwartym rozdziale rozprawy. Mgr Joanna Sobczuk opisuje w nim pracę nad nowym modulem źródła wiązki naddźwiękowej dla cząsteczki cynku (Zn_2) oraz cząsteczek zawierających atom cynku i atom gazu szlachetnego. Jakkolwiek moduł powstał we współpracy z zewnętrzną firmą, praca nad nim wymagała wykonania szeregu testów w celu optymalizacji jego pracy, które zostały przeprowadzone, przynajmniej w części samodzielnie, przez Doktorantkę. Skuteczność pracy modułu została potwierdzona rejestracją konkretnych przejść między stanem podstawowym, a stanem $b^3O^+_u$ cząsteczki Zn_2 , co zostało opublikowane w pracy oznaczonej literą B, której mgr Joanna Dudek jest również pierwszą autorką. Test układu pozwolił nie tylko sprawdzić działanie nowego źródła cząsteczek, ale też oszacować na nowo niektóre stałe spektroskopowe stanu wzbudzonego.

Język i formalna strona rozprawy

Od strony formalnej praca spełnia ustawowe wymogi i zawiera wszystkie niezbędne informacje, potrzebne do wszczęcia dalszej procedury. Język pracy jest poprawny, choć niekiedy Autorka posługuje się pewnymi pojęciami bez ich wcześniejszego wprowadzenia, czy uzasadnienia, co zostało bardziej szczegółowo przedstawione w punkcie 5 przedstawionych poniżej zarzutów do rozprawy.

Praca została przygotowana bardzo starannie pod względem graficznym, zarówno układ tekstu jak i rysunki. Dużą zaletą przedstawionej rozprawy jest niewątpliwie bardzo jasna prezentacja wyników osiągniętych przez Doktorantkę na tle dotychczasowej wiedzy, zaprezentowana w Tabeli 1 oraz opisana na początku rozdziałów 2, 3 i 4, co pozwoliło na łatwe zrozumienie jaki był rzeczywisty wkład własny mgr Joanny Sobczuk w prowadzone przez całą grupę badania.

Mgr Joanna Sobczuk uzasadnia swoje wprowadzenie w temat fizyki molekuł van der Waalsa oraz kolejne etapy prowadzonych badań opierając się na cytowanych 75 pozycjach literaturowych. Cytowania są poprawnie dobrane, potwierdzają znajomość szerszego kontekstu prowadzonych przez Doktorantkę badań i znajomość dotychczasowych osiągnięć z dziedziny.

Zarzuty do przedstawionej pracy doktorskiej

Główną wadą przedstawionej rozprawy doktorskiej jest dość chaotycznie i miejscami zbyt skrótowo napisany tekst wprowadzający w osiągnięte wyniki naukowe. Utrudniało to nawet niekiedy zrozumienie, jakie były podstawowe założenia lub sposób realizacji niektórych prac eksperymentalnych czy symulacji. Niektórych rzeczy można się domyślić, ale umieszczenie pewnych informacji we wstępie do zamieszczonych w dalszej części publikacji naukowych byłoby znacznie lepszym rozwiązaniem. Przechodząc do konkretów:

1. W podrozdziale 1.4 zostały zaprezentowane rysunki dwóch układów doświadczalnych, jednego używanego do spektroskopii wzbudzenia i drugiego, opisanego jako umożliwiający rejestrację widm emisji. Cały komentarz odnośnie przedstawionych na rysunkach układów sprowadza się do kilku linijek tekstu. Brakuje wprowadzenia bardziej szczegółowego, dotyczącego zasady działania poszczególnych części układu, a tego typu komentarz, czy też wstęp do publikacji, wydaje się być właściwym miejscem, by czytelnika wprowadzić w detale, których z racji ograniczonego miejsca nie opisuje się w publikacji naukowej. Przykładowo na rysunku 2b znajdują się dwa identyczne fotopowielacze, o których podpis pod rysunkiem informuje, że jeden rejestruje fluorescencję z przejścia pompującego, a drugi – próbującego. Ani podpis pod rysunkiem, ani komentarz w tekście nie informują za to, jak te fotopowielacze rozróżniają między rodzajem fotonów, których obecność powinny zarejestrować, a tym, który powinny zignorować.
2. Z tekstu nie wynika również, że drugi z układów w gruncie rzeczy nigdy nie był użyty do badania struktury energetycznej cząsteczek van der Waalsa, a jest jedynie na etapie projektu i testów. W moim pojęciu jest to właściwe miejsce do takiego komentarza, zwłaszcza jeśli tytuł podrozdziału wprost mówi o metodach eksperymentalnych do badań nad stanami rydbergowskimi takich cząsteczek. O faktycznym stopniu zaawansowania w budowie tego układu dowiadujemy się nieco więcej dopiero pod koniec rozdziału 3 oraz w rozdziale 4.
3. Brak jest dłuższego opisu, dostarczającego informacji o budowie i testach nowego układu doświadczalnego, przeznaczonego w zamierzeniu do przeprowadzenia badań z

użyciem spektroskopii emisji. Pod koniec rozdziału 3 Doktorantka wspomina o pierwszych pomiarach wykonanych w nowym układzie dla cząsteczki jodu przy użyciu spektrometru Mechelle 5000, dodając zaraz potem krótki komentarz, że zrezygnowano z zastosowania tego typu spektrometru ze względu na duże trudności ze sprzęgnięciem sygnału emisji do światłowodu. Brzmi to dość tajemniczo w sytuacji, gdy dla cząsteczki jodu ten spektrometr został jednak chyba skutecznie użyty. Nie wiadomo, jakie szczególne trudności wystąpiły w przypadku innych cząsteczek, dla których ten układ docelowo ma być zaprojektowany. Domyślam się, że za tymi paroma enigmatycznymi zdaniami kryje się ogrom pracy Doktorantki, jakiego niewątpliwie wymaga przygotowanie nowego układu doświadczalnego, który jednak nie został w rozprawie przedstawiony. Rozprawa doktorska jest w moim pojęciu właściwym miejscem do bardziej szczegółowego przedstawienia myśli i wysiłków doktorantów, nawet jeśli działania zakończyły się na razie niepowodzeniem, bądź są niewystarczająco zaawansowane, by zostały opublikowane. Dostarcza to konkretnej wiedzy na temat wypróbowanych już, a nieskutecznych sposobów działania, interesujących dla osób planujących podobne eksperymenty. I to wiedzy, której nie sposób znaleźć w publikacjach. A przy tym pokazuje konkretne działania i inwencję twórczą osób ubiegających się o stopień naukowy.

4. Nie jest dla mnie jasna myśl stojąca za podziałem pracy na poszczególne rozdziały. Rozdział 3 i 4 dotyczy pracy wykonanej przez Doktorantkę, związanej z przygotowaniem nowego układu doświadczalnego do spektroskopii emisyjnej. Rozdział 3, zatytułowany „Dyspersyjna spektroskopia emisyjna” zawiera zarówno opis wykonanych symulacji, jak i części pracy nad budową i testami układu doświadczalnego (testowej rejestracji widm cząsteczek jodu w nowym układzie), a rozdział 4, zatytułowany „Nowy układ doświadczalny”, kontynuuje treści podrozdziału 3.3, poszerzając go o opis budowy nowego źródła cząsteczek. Podział na część dotyczącą symulacji oraz część dotyczącą budowy i testów nowego układu doświadczalnego w laboratorium wydaje się być bardziej logiczny.
5. W przypadku symulacji opisanych w podrozdziale 3.1 Doktorantka pisze między innymi o analizie przejść w cząsteczce CdAr ze stanu $E^3\Sigma^+_1(6^3S_1)$ do stanu $b^3\Delta^-(5^3P_2)$ lub $a^3\Delta^-(5^3P_0)$. Doktorantka stosuje tu dwie różne notacje, za którymi kryje się głębsza idea i sens fizyczny, nie wspominając ani słowem o różnicy między nimi, o tym, z

czym taka zmiana notacji się wiąże w kontekście własności cząsteczek, a także jakie jest uzasadnienie stosowania jednej lub drugiej. Mowa jest jedynie o końcowych wynikach obliczeń.

6. We wprowadzeniu brak jest również opisu założeń zastosowanego modelu, opisanego w rozdziale 3.1, oraz jego ewentualnych ograniczeń. Jedynie na początku rozdziału jeden raz pojawiają się pojęcia czynników Francka-Condon i dipolowych momentów przejścia. Stąd nie jest jasne, skąd pochodzą dane użyte potem w obliczeniach i w jaki sposób Doktorantka opisuje takie przejścia m.in. właśnie między stanem $E^3\Sigma^+_1(6^3S_1)$ a stanem $b^32(5^3P_2)$, o których wspomniałam powyżej. Pewne informacje można znaleźć w treści załączonej publikacji, ale wydaje mi się, że głębsze omówienie we wstępie założeń fizycznych i granic stosowalności stworzonego modelu jest ważniejsze, niż podanie otrzymanych na końcu wartości liczbowych.
7. Uzasadnienie podjętych badań naukowych stanowi bardzo istotną część pracy doktorskiej, można by nawet rzec, że kluczową, bo nadaje sens wszystkim podjętym wysiłkom. W związku z tym oczekiwałabym raczej umieszczenia takich informacji na początku pracy, w osobnym rozdziale, a nie w formie końcowego podrozdziału rozdziału 1, pomiędzy informacjami o fizycznych własnościach i sposobie opisu pewnej grupy cząsteczek, czy wybranych sposobach pomiaru tych własności.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Podsumowując mogę stwierdzić, że przedstawioną pracę doktorską mgr Joanny Sobczuk oceniam bardzo pozytywnie, jako najważniejsze zalety uznając:

1. podjęcie ważnego i trudnego od strony metodologicznej tematu badań;
2. właściwy dobór metod badawczych;
3. wykonanie samodzielne prac zarówno przy użyciu istniejącego układu doświadczalnego (pomiaru oraz analiza danych), jak i prac na potrzeby przyszłych pomiarów, w nowym układzie (w tym projektowanie elementów układu, testy, wykonanie symulacji umożliwiających właściwe zaplanowanie przyszłych pomiarów);

4. skuteczną realizację postawionych celów badawczych, a zwłaszcza samodzielne przeprowadzenie pomiarów i opis krzywej energii potencjalnej o podwójnym minimum stanu $E^3\Sigma^+_1$ w cząsteczce CdAr, a także budowę nowego źródła cząsteczek na potrzeby spektroskopii emisyjnej i stworzenie teoretycznych modeli, pozwalających na optymalizację parametrów pracy nowego układu doświadczalnego;
5. rzetelny opis wyników badań w uznanych czasopismach naukowych;
6. umiejętność formułowania wniosków służących dalszym etapom badań.

Przedstawiona praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie dobrze zdefiniowanych problemów naukowych postawionych przez mgr Joannę Sobczuk, wykazuje ogólną wiedzę Doktorantki w dziedzinie fizyki molekularnej i zrozumienie szerszego kontekstu prowadzonych badań naukowych.

Wymienione powyżej w recenzji zarzuty nie wpływają na fakt, że rozprawa doktorska mgr Joanny Sobczuk, przygotowana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Jarosława Koperskiego oraz dr Tomasza Urbańczyka, spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim, w związku z czym wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Joanny Sobczuk i dopuszczenie do publicznej obrony.

Anna Grochola

