



Wrocław, 29 stycznia 2026 roku

Dr hab. inż. Robert W. Góra, prof. uczelni
Instytut Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
e-mail: robert.gora@pwr.edu.pl
tel. +48 71 320 4472

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. Marcina Stachowiaka
pt. *Wybrane aspekty teoretycznego przewidywania widm kompleksów van der*
Waalsa ze spektroskopową dokładnością
wykonanej pod kierunkiem dr. hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK
oraz dr. hab. inż. Mariusza Pawlaka, prof. UMK
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska stanowi bardzo kompetentne, dojrzałe i merytorycznie spójne opracowanie poświęcone zagadnieniom teoretycznego opisu widm kompleksów molekularnych z dokładnością umożliwiającą ich bezpośrednią interpretację spektroskopową. Tematyka pracy lokuje się w nurcie nowoczesnej chemii teoretycznej i fizyki molekularnej, mając jednocześnie istotne znaczenie praktyczne, w szczególności dla astrochemii i spektroskopii wysokiej rozdzielczości.

Zagadnienia podjęte w rozprawie mgr Marcina Stachowiaka mają istotne znaczenie w kontekście modelowania chłodnych ośrodków międzygwiazdowych, takich jak gęste chmury molekularne oraz obszary formowania gwiazd. Cząsteczka wodoru jest najpowszechniej występującym składnikiem materii barionowej we Wszechświecie, natomiast cząsteczka CO jest rutynowo wykorzystywana do pośredniego wyznaczania gęstości i masy chmur molekularnych. Jednym z ważniejszych, a często pomijanych aspektów są niskoenergetyczne rezonanse zderzeniowe, występujące dokładnie w zakresie energii charakterystycznym dla zimnych chmur molekularnych (od kilku do kilkudziesięciu cm^{-1}). Analiza tych rezonansów dla różnych izotopologów i odmian spinowych stanowi główny cel rozprawy doktorskiej.

Autor podejmuje problemy trudne zarówno od strony formalnej, jak i obliczeniowej, wykazując się bardzo dobrą orientacją w aktualnym stanie wiedzy oraz umiejętnością krytycznego doboru, a także rozwoju metod badawczych. Warto podkreślić, że rozprawa zawiera nie tylko oryginalne i interesujące wyniki dla badanych kompleksów, lecz także że ich

uzyskanie wymagało zaproponowania nowych protokołów obliczeniowych oraz algorytmu przypisania poziomów energetycznych.

Rozprawa została przygotowana w sposób logiczny i przejrzysty. Składa się z dziewięciu rozdziałów, z których pierwsze dwa mają charakter wprowadzenia oraz przeglądu literatury przedmiotu, a także omówienia stosowanego w tym kontekście formalizmu i metodologii badań. Kolejne rozdziały zawierają część metodologiczną oraz prezentację oryginalnych wyników badań własnych. Rozprawa kończy się krótkim podsumowaniem wymieniającym najważniejsze wyniki rozprawy.

W mojej ocenie na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo staranne wprowadzenie teoretyczne, obejmujące m.in. omówienie odmian spinowych cząsteczek wodoru oraz formalizmu opisu geometrii kompleksów, jak również szczegółowa i poprawna prezentacja metod obliczeniowych, w tym technik rozproszeniowych, metod wyznaczania rezonansów niskoenergetycznych oraz zaproponowanych przybliżeń. W szczególności rozdział III, opisujący wręcz podręcznikowym językiem formalizm niskoenergetycznych rezonansów w zderzeniach H_2 i CO, oraz rozdział VIII, wprowadzający adiabatyczną metodę uwzględniania niesztymności cząsteczek, zasługują na wyróżnienie jako najlepiej zredagowane części rozprawy.

Znacznie trudniejsza jest natomiast lektura rozdziałów V–VII. Nie mam zasadniczych uwag co do języka ani stylu, jednak odnoszę wrażenie, że kompozycja tych rozdziałów nieco utrudnia odbiór prezentowanych treści. Oczywiście po części jest to wymuszone specyfiką badanych zagadnień, niemniej jednak sądzę, że przeniesienie części rysunków i tabel na koniec rozdziałów, przy jednoczesnym pozostawieniu zwartej dyskusji z syntetycznym zestawieniem wyników w formie rysunków lub tabel zbiorczych, ułatwiłoby lekturę tekstu. Z drugiej strony struktura pracy sprzyja śledzeniu toku rozumowania Autora, a liczne tabele i rysunki mimo dużej objętości (niektóre zajmują nawet siedem stron) są dobrze opisane i funkcjonalnie powiązane z tekstem.

Rozprawa rozpoczyna się wstępem, w którym Autor precyzyjnie lokuje swoje badania w kontekście współczesnej chemii teoretycznej, spektroskopii molekularnej oraz astrochemii. Przedstawiono znaczenie oddziaływań van der Waalsa w opisie materii skondensowanej i ośrodków międzygwiazdowych oraz wskazano, że obecnie dostępne metody obliczeniowe osiągnęły poziom umożliwiający ilościową interpretację danych eksperymentalnych.

Kolejny rozdział pełni rolę fundamentu formalnego całej rozprawy. Jego objętość i szczegółowość wyraźnie przekraczają standardowe wprowadzenie, co świadczy o ambicji Autora, by praca była kompletna i spójna pod względem metodologicznym. Autor zwraca również uwagę na błędny opis w literaturze jednej ze stosowanych transformacji zmiennych. Ponieważ istotną część rozprawy poświęcono obliczeniom dynamiki kompleksów na powierzchniach energii potencjalnej o zredukowanym wymiarze, Autor szczegółowo omawia stosowane przybliżenia, choć w przypadku rozwinięcia potencjału w szereg Taylora nie wyjaśnia jednoznacznie, dlaczego stosuje takie, a nie inne obcięcie szeregu ani jaki krok przyjmuje w numerycznych obliczeniach pochodnych. Oczywiście zgodność z wynikami symulacji pełnowymiarowych wydaje się dostatecznym uzasadnieniem, niemniej jednak brak tych informacji utrudnia odtworzenie uzyskanych rezultatów.

W rozdziale tym Autor wprowadza również formalizm rozproszeniowy do analizy rezonansów niskoenergetycznych w kompleksach van der Waalsa, co stanowi punkt wyjścia dla wszystkich dalszych analiz widmowych.

Rozdział IV ma charakter systematycznego studium porównawczego rezonansów dla różnych izotopologów i odmian spinowych. Rozpoczyna się on obszernym wstępem

dotyczącym znaczenia stanów rezonansowych w interpretacji widm oraz symetrii kanałów zderzeniowych, co w istotny sposób ułatwia analizę prezentowanych dalej wyników badań własnych. Pewną wątpliwość budzi arbitralne przyjęcie progu $0,01\text{ cm}^{-1}$ jako kryterium tzw. rezonansów wąskich. Oczywiście zrozumiała jest konieczność przyjęcia jakiegoś kryterium, jednak w tabeli IV znajduje się kilka stanów nieznacznie tylko przekraczających tę granicę, a jedynie w przypadku stanów o wyraźnie większej szerokości nie było możliwe ich wyznaczenie. Na końcu rozdziału przedstawiono syntetyczne podsumowanie wyników uzyskanych dla różnych kanałów. Warto podkreślić, że w dyskusji rezultatów Autor nie ogranicza się do opisu danych zawartych w tabelach i rysunkach, lecz wykazuje się dużą dociekliwością w ich interpretacji, analizując m.in. obserwowane regularności oraz strukturę funkcji falowych badanych stanów.

W rozdziale V przedstawiono wyniki obliczeń widm teoretycznych. Szczególnie w tym rozdziale widoczna jest pewna dysproporcja pomiędzy objętością dyskusji rezultatów a objętością materiału ilustracyjnego. Zastanawia mnie również, na ile w kontekście rozprawy formalne zastosowanie ważenia Boltzmanna w równaniu (50) jest w pełni uzasadnione. Zakłada ono bowiem równowagę termodynamiczną oraz wystarczająco częste zderzenia, podczas gdy w zimnych chmurach molekularnych gęstości są bardzo niskie, a czasy relaksacji zderzeniowej długie. Należy jednak zaznaczyć, że kwestia ta nie dotyczy bezpośrednio interpretacji widm eksperymentalnych, która stanowi zasadniczy przedmiot rozprawy.

Kolejne dwa rozdziały opisują subtelności związane z identyfikacją przejść w widmach eksperymentalnych oraz odtworzeniem widma na podstawie wyników teoretycznych na przykładzie dwóch kompleksów. Jest to zadanie trudne, a szczególnie cenny wydaje się zaproponowany przez Autora protokół dedukcji poziomów energetycznych. Polega on na: (i) przypisaniu lub weryfikacji przejść eksperymentalnych w oparciu o wygenerowane widmo teoretyczne, (ii) wyznaczeniu poziomów energetycznych na podstawie serii widmowych (klastrow) oraz (iii) symulacji widma na podstawie przypisań z wykorzystaniem teoretycznych intensywności i przyjętych funkcji kształtu pasma. Warto podkreślić, że proponowana procedura stanowi nie tylko cenne narzędzie analizy i interpretacji widm eksperymentalnych, lecz pozwoliła również na wygenerowanie udoskonalonych widm eksperymentalnych.

Rozdział VIII ma charakter metodologiczny. Punktem wyjścia jest obserwowana duża zgodność obliczeń pełnowymiarowych z wynikami uzyskanymi w przybliżeniu oddziałujących sztywnych rotatorów na powierzchni energii potencjalnej uśrednionej po drganiach cząsteczek. Autor trafnie tłumaczy ją znaczną dysproporcją pomiędzy energiami wiązań wewnątrzcząsteczkowych a energią słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, która jest co najmniej kilkaset razy mniejsza. Autor postanowił następnie sprawdzić, czy przybliżenie to pozostaje równie skuteczne w przypadku znacznie silniej związanych kompleksów; jako układ testowy wybrano dimer fluorowodoru, w którym energia oddziaływania jest jedynie około trzydziestokrotnie mniejsza od energii wiązania. Jednocześnie zaproponowano nową metodę uśredniania potencjału.

W dotychczasowych podejściach stosowano uśrednianie energii oddziaływania przy założeniu funkcji falowych nieoddziałujących cząsteczek. W zaproponowanej metodzie potencjał uśredniany jest po drganiach obu cząsteczek, w sposób analogiczny do przybliżenia adiabatycznego, co rodzi dodatkowe problemy formalne, wymagające wprowadzenia efektywnych stałych rotacyjnych dla zaburzonych podukładów oraz zastosowania procedury iteracyjnej. Pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania zależy od współrzędnych międzymolekularnych oraz wewnątrzcząsteczkowych. Kluczowym założeniem jest adiabatyczne rozdzielenie stopni swobody, bez jawnego sprzęgania drgań z ruchem międzymolekularnym i wyznaczenie efektywnego potencjału przez uśrednienie po stanach oscylacyjnych obu cząsteczek. Autor proponuje również wariant oparty na rozwinięciu

powierzchni energii oddziaływania w szereg Taylora względem współrzędnych wewnątrzcząsteczkowych, co potencjalnie umożliwia zastosowanie tej metodologii bez konieczności konstrukcji pełnowymiarowej powierzchni energii potencjalnej. Dysponując dokładną powierzchnią oraz wynikami pełnowymiarowej dynamiki dla wybranego układu modelowego, Autor przeprowadził szereg testów numerycznych trzech racjonalnie dobranych wariantów uśredniania powierzchni energii potencjalnej, z których wariant uśredniania adiabatycznego wykorzystujący efektywne stałe rotacyjne wykazał najlepszą zgodność z obliczeniami referencyjnymi. Ten ostatni wariant wymaga wyboru podzbioru geometrii odpowiadających energii poniżej przyjętej wartości progowej. Nieco zaskakujący wydaje się fakt, że najlepszą zgodność uzyskano dla wartości progowej zbliżonej do energii najniższego stanu. Chociaż zaproponowana metoda wymaga dalszych testów w innych kompleksach należy pokreślić, że zaproponowane podejście mogłoby w zasadzie stanowić tematykę osobnej rozprawy.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr Marcina Stachowiaka stanowi pracę o bardzo wysokim poziomie merytorycznym, prezentującą dojrzałe i konsekwentnie zrealizowane podejście do trudnych zagadnień teoretycznego opisu widm kompleksów van der Waalsa. Autor wykazał się zarówno doskonałym przygotowaniem teoretycznym, jak i umiejętnością twórczego rozwijania oraz krytycznej oceny stosowanych metod obliczeniowych. Oryginalność zaproponowanych rozwiązań, ich skuteczność w interpretacji danych spektroskopowych oraz potencjał aplikacyjny, w szczególności w kontekście astrochemii i spektroskopii molekularnej, świadczą o bardzo wysokich kompetencjach badawczych Autora. Nieliczne uwagi krytyczne mają charakter konstruktywny i nie wpływają na ogólną, jednoznacznie pozytywną ocenę rozprawy, która w mojej opinii **spełnia z nadmiarem wymagania zwyczajowe i ustawowe** stawiane pracom doktorskim w dyscyplinie nauk chemicznych. O wysokim poziomie naukowym świadczy również fakt, że część uzyskanych rezultatów ukazała się już w artykule opublikowanym w prestiżowym czasopiśmie *Science Advances*, którego mgr Marcin Stachowiak jest pierwszym współautorem.

Mając na uwadze powyższe **wnioskuję o dopuszczenie rozprawy do dalszych etapów postępowania**. Uważam także, że znaczenie prowadzonych badań, opracowane nowe metody badawcze oraz uzyskane oryginalne wyniki uzasadniają w pełni **wniosek o wyróżnienie rozprawy**.