



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 10 grudnia 2025

dr hab. Michał Lesiuk, prof. ucz.

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

ul. Pasteura 1

02-093 Warszawa

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Marcina Stachowiaka

Dnia 29 października 2025 roku została mi przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Marcina Stachowiaka zatytułowana *“Wybrane aspekty teoretycznego przewidywania widma kompleksów van der Waalsa ze spektroskopową dokładnością”*. Została ona wykonana pod kierunkiem dr hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK, jako promotora i dr hab. inż. Mariusza Pawlaka, prof. UMK, jako promotora pomocniczego, w Katedrze Chemii Kwantowej i Spektroskopii Molekularnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Tematyka pracy dotyczy teoretycznego modelowania widm kompleksów *ortho*H<sub>2</sub>-CO i *para*H<sub>2</sub>-CO, a także ich izotopologów zawierających deuter. Wyniki teoretyczne zostały następnie użyte w interpretacji widma doświadczalnego i jednoznacznej identyfikacji występujących w nim pasm. Jest to tematyka niezwykle ważna z punktu widzenia zastosowań w różnych dziedzinach nauki, a być może najciekawszym tego przykładem jest astrofizyka i astrochemia. Wiadomo, że cząsteczka H<sub>2</sub> jest najbardziej rozpowszechnioną cząsteczką chemiczną we wszechświecie. Niestety, w temperaturach jakie panują w przestrzeni międzygwiazdnej, cząsteczka H<sub>2</sub> jest bardzo trudna do bezpośredniej obserwacji, co uniemożliwia np. pomiar gęstości, masy i składu obłoków molekularnych. Znacznie łatwiejsze jest natomiast zaobserwowanie kompleksu van der Waalsa H<sub>2</sub> z inną często występującą w obłokach molekularnych cząsteczką jaką jest CO. Nie może być wobec tego zaskakujące, że badania układów *ortho*H<sub>2</sub>-CO i *para*H<sub>2</sub>-CO zajmowały naukowców od dekad, a ostatnie pomiary spektroskopowe osiągają dokładność rzędu 50 kHz ( $\approx 10^{-11}$  eV!) dla wielu zmierzonych przejść. Warto w tym momencie zadać pytanie: co wobec dostępności tak ultradokładnych pomiarów można uzyskać za po-

mocą obliczeń i analizy teoretycznej? Ostatecznie, obliczenia *ab initio* o dokładności 50 kHz są możliwe jedynie dla najmniejszych układów molekularnych, zawierających zaledwie kilka elektronów. Dla układów wieloelektronowych takich jak H<sub>2</sub>-CO, obliczenia kwantowo-chemiczne nie są w stanie konkurować z dokładnością doświadczalną i zapewne nie będą w stanie tego zrobić w obecnym stuleciu, jeśli w ogóle. Obliczenia teoretyczne dostarczają natomiast innych cennych informacji: pozwalają zidentyfikować zaobserwowane przejścia, przyporządkować je do konkretnych poziomów energetycznych układu, a także powiązać je z parametrami strukturalnymi. Dopiero takie “rozszyfrowanie” widma eksperymentalnego dostarcza pełnej informacji na temat badanego układu. W związku z tym rozwój metod teoretycznych służących do tego celu jest niezwykle aktywnym obszarem badań, a omawiana praca doktorska doskonale się wpisuje w ten trend.

Rozprawa doktorska mgra Stachowiaka liczy 196 stron, składa się z dziewięciu rozdziałów i ma “tradycyjną” formę nieopartą bezpośrednio na zbiorze publikacji doktoranta. Pierwsze dwa rozdziały zawierają krótki przegląd literatury, motywację stojącą za postawionymi celami pracy, a także wyjaśniają podstawowy formalizm i narzędzia teoretyczne jakie będą użyte w dalszych częściach. Rozdziały III-VIII zawierają wyczerpujący opis wyników własnych uzyskanych przez doktoranta. Rozdział IX poświęcony jest syntetycznemu podsumowaniu pracy i końcowym wnioskom z niej płynących, a także zasygnalizowaniu dalszych możliwych kierunków prac. Rozprawa kończy się spisem cytowanej literatury, liczącej 95 pozycji. Praca doktorska napisana jest po polsku; zachowuje jasny i profesjonalny poziom języka. Nieliczne błędy edytorskie i literówki, nieuniknione przy rozprawie o tej objętości, nie wpływają negatywnie na odbiór i zrozumienie jej treści po stronie czytelnika. Zresztą, uchybień takich naliczyłem zaledwie kilkanaście na całych niemal 200 stronach rozprawy i są one tak drobne, że nie warto ich tutaj nawet przytaczać. Warto dodać, że chociaż rozprawa doktorska nie opiera się bezpośrednio na publikacjach doktoranta, to znaczna część wyników została już opublikowana lub jest w trakcie recenzji (pozycje 19 i 23 w spisie literatury).

W dalszej części recenzji będę poruszał się po rozprawie rozdział po rozdziale i omawiał każdy z nich przedstawiając jednocześnie swoje uwagi.

Rozdział pierwszy i drugi wprowadzają czytelnika w tematykę rozprawy i nakreślają jej kontekst. Doktorant jednocześnie pokusił się tutaj na dość odważne stwierdzenie, że *“(...) będziemy uważać, że widmo teoretyczne ma spektroskopową dokładność jeśli może być efektywnie wykorzystane do interpretacji widma doświadczalnego.”* Z jednej strony stoi za tym bardzo trafna obserwacja, że obliczenia teoretyczne nie muszą być równie dokładne co pomiar, by być użyteczne do jego interpretacji. Z drugiej strony w tej definicji ztraca się sens słowa “dokładność”, bowiem użyteczne spektroskopowo mogą być też wyniki mające charakter czysto jakościowy. Być może pożyteczne byłoby rozróż-

nienie na “spektroskopową dokładność” i “spektroskopową użyteczność” potencjału. W rozdziale drugim, podrozdział B poświęcony jest opisowi teoretycznemu odmian spinowych cząsteczki wodoru. Opis ten jest niezwykle wyczerpujący i bardzo pożyteczny pedagogicznie, bowiem wyjaśnia ten problem ze znacznie większą ilością kroków pośrednich i głębszym uzasadnieniem niż inne znane mi źródła. Zastanawia mnie w tym rozdziale jedynie dlaczego Autor nie używa tradycyjnych określeń stanów spinowych: singletowego i trypletowego, aczkolwiek nie jest to w żadnym wypadku błędem. Dalsza część rozdziału drugiego poświęcona jest parametryzacji geometrii kompleksu  $H_2-CO$  za pomocą współrzędnych Jacobiego (“wewnętrznych”), a także transformacji pomiędzy współrzędnymi Jacobiego dla kompleksów  $H_2-CO$  i  $HD-CO$ . To drugie zadanie wydaje się to sprawą nieco techniczną, jednak jest istotne ze względu na błędy znalezione w literaturze w opisie tej procedury. Ostatni podrozdział tej części rozprawy poświęcony jest powierzchni oddziaływania kompleksu  $H_2-CO$  o zredukowanym wymiarze. W tym rozdziale zabrakło szerszego wyjaśnienia dlaczego uwzględnione są jedynie stany wibracyjne  $\nu_1 = 0$  i  $\nu_2 = 0, 1$ . Tym nie mniej, staje się to jasne w ciągu lektury dalszych rozdziałów, kiedy zestawia się energie przejść wibracyjnych w izolowanych cząsteczkach z zakresem częstości wykonywanych pomiarów, do których odnosi się praca.

Rozdział III zawiera opis niskoenergetycznych zderzeń  $H_2$  z  $CO$ : wprowadzony jest Hamiltonian opisujący takie zderzenia, omówione jest zachowanie asymptotyczne rozwiązań, zdefiniowana jest tzw. macierz  $S$  i odpowiadające jej przekroje czynne. Następnie Autor opisuje w jaki sposób wykorzystuje programy MOLSCAT i BOUND do znajdowania stanów rezonansowych. Chciałem podkreślić, że ta procedura jest skomplikowana i wymaga niezwyklej uwagi, precyzji i nakładu pracy, a także świetnej znajomości oprogramowania i szczegółów technicznych. Fakt, że doktorantowi mimo tych trudności udało się znaleźć tak wiele nowych stanów rezonansowych, które zostały przegapione w poprzednich pracach o tych układach, zasługuje na podkreślenie i świadczy o dużym nakładzie włożonej w ten projekt pracy i zaangażowania.

Rozdział IV poświęcony jest rezonansom w zderzeniach kompleksów  $H_2-CO$ . Zaczyna się on bardzo pedagogicznym i wyczerpującym wyjaśnieniem dlaczego tak ważne jest uwzględnienie przejść *bound-resonance* i *resonance-resonance* w tym układzie. Następnie omówiona jest symetria kanałów zderzeniowych wraz z wynikłymi z niej regułami wyboru, co prowadzi również do identyfikacji liczb kwantowych, które będą dalej stosowane do “numerowania” kanałów i przejść. Idąc dalej, Autor przechodzi do omówienia rezonansów w układzie *para* $H_2-CO$ . Opisuje metodę opartą na pracy innych autorów (pozycja 48 w spisie literatury), gdzie za pomocą wyboru trzech punktów na wykresie przekroju czynnego w funkcji energii. Ponieważ metoda ta została opublikowana relatywnie niedawno (rok 2020), szkoda że Autor nie pokusił się o szerszy jej opis, a także próbę jej uogólnienia i rozwinięcia. Byłoby to szczególnie pożyteczne biorąc pod uwagę

pewne problemy w wyznaczaniu parametrów rezonansu w ten sposób, co jest sygnalizowane w innym podrozdziale pracy. W dalszej części, przy omówieniu parametrów rezonansu, pożyteczne byłoby powiązanie szerokości rezonansu z jego czasem życia. Być może pomogłoby to w uzasadnieniu dlaczego niektóre przejścia, gdzie uczestniczą bardzo wąskie, i.e. długożyjące, rezonanse wyglądają w widmie eksperymentalnym jakby były to stany związane? Wymagałoby to zapewne porównania ze skalą czasową opisanych pomiarów. W tym rozdziale pojawia się również wątpliwość dotycząca wyznaczenia szerokości niektórych rezonansów. Otrzymano w kilku przypadkach wartości rzędu  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$ , a nawet  $10^{-12}$ . Czy Autor ma zaufanie do tak małych wartości, zakładając że wykonuje obliczenia w podwójnej precyzji i taka jest też maksymalna dokładność danych wejściowych? W dalszej części Rozdziału IV przedstawione są podsumowania otrzymanych wyników i ich krótka dyskusja. Na uwagę zasługuje tutaj jeden aspekt pracy, który będzie dotyczył zresztą w nie mniejszym stopniu jej dalszych części. W rozprawie Doktorant stanął przed trudnym problemem prezentowania wyników zależnych od dużej ilości parametrów, np. liczb kwantowych, albo mających wielowymiarowy charakter. Autor wykazał się dużą kreatywnością w prezentacji tych danych w sposób graficzny i/lub symboliczny tak, by była zrozumiała dla czytelnika bez znużającego przedzierania się przez góry danych w tabelach. Zasługuje to na podkreślenie, szczególnie że uwaga ta dotyczy praktycznie całej rozprawy, a Rys. 23 zawarty w Rozdziale IV jest tutaj świetnym przykładem.

Rozdział V przedstawia wyniki obliczeń widm teoretycznych dla kompleksu *ortho*H<sub>2</sub>-CO. Przedstawione są pokrótce dostępne hiperpowierzchnie energii oddziaływania, a także dyskutowane jest ich użycie w obliczeniach poziomów energii kompleksu. W tym rozdziale pojawia się wątpliwość dotycząca wzoru (55) w zastosowaniu do obliczania intensywności przejść. Czy jeśli stany *i* i *f* mają jednocześnie charakter rezonansowy, to czy zdefiniowana całka nie jest rozbieżna? Pożyteczne byłoby podanie większej ilości szczegółów obliczania tej wielkości.

Rozdział VI jest jedną z najważniejszych części rozprawy. Koncentruje się na przyporządkowaniu zaobserwowanych w eksperymencie w układzie *ortho*H<sub>2</sub>-CO przejściom odpowiednich stanów energetycznych kompleksu między którymi zachodzą. Pieczołowicie opisany jest sposób identyfikacji przejść i stanów oparty na metodzie kombinacji różnic. Mówiąc skrótowo, opiera się ona na identyfikacji tzw. klastrów to znaczy grupy przejść mających jednakowy stan końcowy, ale inny początkowy. Pozwala to znaleźć energie względne dla poziomów wchodzących w skład klastrera, a następnie przyjmując jeden z poziomów za umowne zero energii “rozwikłać” stopniowo całe widmo. Oczywiście ten problem staje się wykładniczo coraz bardziej skomplikowany w sytuacji, kiedy liczba zidentyfikowanych klastrów rośnie. Dlatego na potrzeby rozprawy Doktorant stworzył oprogramowanie, które wykorzystując zestaw algorytmów asystuje w prawidłowym przypisaniu poziomów w klastrach. Ciekawą innowacją wprowadzoną w tej

procedurze jest użycie intensywności przejść obliczonych teoretycznie w celu zwiększenia prawdopodobieństwa identyfikacji danego pasma. Opisany jest również sposób modelowania kształtu linii teoretycznych. Warto zapytać, dlaczego do tego celu został użyty rozkład Voigta? Czy wynika to z lepszego dopasowania w porównaniu z innymi rozkładami, które również były testowane, czy jest to kwestia pewnej konwencji przyjętej w literaturze? Rozdział VI rozprawy kończy się pełnym sukcesem: znalezione zostało 84% możliwych poziomów energetycznych, a w przypadku pozostałych 16% pokazano, że takie przypisanie nie jest możliwe w oparciu o dostępny zestaw danych.

W Rozdziale VII skupiono się na układzie *ortho*D<sub>2</sub>-CO, aby przeprowadzić na nim podobną analizę jak dla *ortho*H<sub>2</sub>-CO rozważanego w rozdziale poprzednim. Układ *ortho*D<sub>2</sub>-CO jest w pewnym sensie mniej skomplikowany z tych dwóch i pierwszego przypisania poziomów energetycznych dokonał McKellar w roku 2000. Jednak dzięki zastosowaniu metodyki rozwiniętej przez Doktoranta, możliwe było osiągnięcie dwóch celów. Po pierwsze, dokonano niezależnego potwierdzenia poprawności identyfikacji poziomów z roku 2000, poprawiając jednocześnie drobne błędy jakie wtedy popełniono. Po drugie, możliwe było zidentyfikowanie dodatkowych przejść i wyznaczenie nieznanych wcześniej poziomów energetycznych.

W tym miejscu mam pytanie techniczne, które nasuwa się naturalnie podczas lektury. Czy nie jest możliwe zastosowanie reguły sum (dla intensywności lub sił oscylatora) do dodatkowego potwierdzenia, że poziomy zostały prawidłowo przyporządkowane? Być może rozbieżność od ścisłego wyniku pochodzącego z reguły sum pozwoliłyby rozstrzygnąć pomiędzy dwoma możliwymi dopasowaniami widma, których nie da się rozstrzygnąć opisanymi przez Autora metodami.

Ostatni Rozdział VIII opisuje “adiabatyczną” metodę uwzględnienia nieszywności cząsteczek. Rozdział ten wykracza poza główny nurt rozprawy i ma zastosowanie również do innych układów niż H<sub>2</sub>-CO na jakim skupiona jest reszta pracy. Mówiąc zgrubnie, pomysł metody adiabatycznej opiera się na uśrednianiu potencjału pełnowymiarowego korzystając nie z wibracyjnych funkcji falowych izolowanych cząsteczek, ale uwzględniając fakt, że oddziaływanie zaburza wibracyjne funkcje falowe również w wewnętrznych stopniach swobody. Poprzez połączenie tej metody z rozwinięciem Taylora potencjału oddziaływania uwzględniającego wyrazy rzędu drugiego, jest możliwe opracowanie praktycznej metody, która uwzględnia nieszywność molekuł w wiodącym rzędzie. Metoda została przetestowana dla układu HF-HF jako przypadku, gdzie zwykły sposób uśredniania nie daje satysfakcjonujących wyników. Nasuwa się tutaj jednak kilka pytań. Po pierwsze, czym można wytłumaczyć tak dużą zależność poprawy wyników  $V_{ad}$  w zestawieniu z  $V_{av}$  od symetrii stanu? Po drugie, czy istnieje jakiś teoretyczny argument uzasadniający, że trzeci opisany sposób wyboru stałej rotacji powinien dawać najmniejszy błąd, czy jest to raczej przypadek wynikający z idiosynkrazji układu HF-

HF?

Przechodząc do podsumowania, główne osiągnięcia pracy doktorskiej to: (i) odszukanie i scharakteryzowanie stanów rezonansowych kilku izotopologów kompleksu  $H_2-CO$  mających znaczenie w rozważanym zakresie energii, (ii) stworzenie na podstawie obliczeń widma teoretycznego kompleksu *ortho* $H_2-CO$  wraz z względnymi intensywnościami przejść, (iii) uzyskanie pełnej interpretacji widma eksperymentalnego *ortho* $H_2-CO$  i jednoznaczna identyfikacja wszystkich przejść dla jakich jest to możliwe na podstawie dostępnych danych, (iv) potwierdzenie poprawności identyfikacji przejść dla układu *ortho* $D_2-CO$  i poprawienie pewnych błędów w analizie dostępnej w literaturze, a także wyznaczenie dodatkowych energii stanów, (v) zaproponowanie nowej metody “adiabaticznej” uśredniania pełnowymiarowego potencjału oddziaływania. Osiągnięcia te wypełniają z naddatkiem wymagania stawiane pracom doktorskim w dziedzinie chemii teoretycznej. Warto również dodać, że mimo że rozprawa doktorska nie opiera się bezpośrednio na publikacjach doktoranta, to znaczna część wyników została już opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Science Advances* lub jest w trakcie recenzji (pozycje 19 i 23 w spisie literatury). Dodatkowo, w mojej opinii materiał zawarty w Rozdziale VIII dotyka bardzo ważnego zagadnienia i mógłby stanowić (być może po pewnych uzupełnieniach) podstawę osobnej publikacji naukowej.

Mimo drobnych uwag przedstawionych powyżej, rozprawę doktorską mgra Marcina Stachowiaka oceniam wysoko. Podejmuje ona ważną tematykę badawczą i stanowi rozwiązanie problemu naukowego z obszaru nauk chemicznych. Jest napisana bardzo dobrym naukowym językiem, analiza wyników i ich jakość nie budzą zastrzeżeń, a sposób wizualizacji otrzymanych danych i ich prezentacja zasługują na wyróżnienie. Rozprawa dowodzi, że doktorant potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe z wykorzystaniem nowoczesnych technik teoretycznych i numerycznych. W związku z tym, rozprawa bez wątpliwości spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.), jak również zwyczajowe standardy stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie nauki chemiczne. Dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgra Marcina Stachowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Lesiuk