

Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, ul. Szkolna 9, tel. 32 359 15 45

e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 30 listopada 2025

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Marcina Stachowiaka zatytułowanej "Wybrane aspekty teoretycznego przewidywania widm kompleksów van der Waalsa ze spektroskopową dokładnością"

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgra Marcina Stachowiaka została zrealizowana w Katedrze Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Promotorem rozprawy jest dr hab. Piotr Jankowski, prof. UMK, natomiast promotorem pomocniczym jest dr hab. inż. Mariusz Pawlak, prof. UMK.

Celem pracy jest precyzyjna interpretacja widm oscylacyjno-rotacyjnych kompleksów molekularnych utworzonych przez cząsteczkę CO oraz cząsteczkę H₂ i jej izotopologię deuterowe (D₂ oraz HD). W przypadku dimerów homojądrowych, H₂ i D₂, uwzględniono też fakt, że występują one w dwóch odmianach spinowych: orto i para. Tematyka pracy skoncentrowana jest więc na interpretacji widm oscylacyjno-rotacyjnych pięciu struktur: *orto*H₂-CO, *orto*D₂-CO, *para*H₂-CO, *para*D₂-CO oraz HD-CO. Dla uproszczenia notacji w dalszej części recenzji zapis H₂-CO będzie oznaczać także izotopologię wodoru (D₂ i HD), natomiast kompleks zawierający konkretny izotop będzie poprzedzony przedrostkiem *orto* lub *para*.

Rozprawa, przygotowana w języku polskim, liczy 196 stron. Składa się na nią dziewięć rozdziałów oraz spis cytowanej literatury (95 pozycji). Pierwsze dwa rozdziały, zatytułowane *Wstęp* i *Informacje wstępne*, wprowadzają czytelnika w problematykę widm oscylacyjno-rotacyjnych kompleksów H₂-CO,

począwszy od populacji stanów spinowych, geometrii kompleksu, współrzędnych wewnętrznych stosowanych do jej opisu, a także charakterystyki powierzchni energii potencjalnej oddziaływania międzymolekularnego. Interesujące są też informacje o potencjalnym wykorzystaniu obliczeń odnoszących się do kompleksu H_2 -CO w astrofizyce, jako że obydwie molekuly tworzące kompleks stanowią podstawowy składnik obłoków molekularnych w przestrzeni kosmicznej. Stąd też precyzyjna znajomość widm kompleksu okazuje się przydatna przy badaniu składu oraz mechanizmów schładzania oberwanych chmur molekularnych.

W kolejnych rozdziałach Autor przechodzi do opisu przeprowadzonych obliczeń i wynikających z nich wniosków.

Warte podkreślenia są trzy wątki badawcze wchodzące w zakres recenzowanej pracy. Pierwszy z nich dotyczy zagadnienia związanego z redukcją wymiarów powierzchni energii oddziaływania. Pełnowymiarowa powierzchnia jest funkcją sześciu współrzędnych wewnętrznych (6D), dwie z nich odnoszą się do współrzędnych rozciągających wewnątrz monomerów tworzących kompleks, a pozostałe cztery możemy określić jako współrzędne międzymolekularne. Korzystniejsza, z punktu widzenia wydajności obliczeń dynamicznych, byłaby sytuacja, w której powierzchnia energii jest funkcją tylko współrzędnych międzymolekularnych (4D), przy zamrożonej strukturze monomerów. Autor dysponował pełnowymiarową powierzchnią energii oddziaływania, wziętą z literatury, [poz. 23 w spisie] i wykorzystywał ją w większości obliczeń. Powierzchnię o niższym wymiarze (4D) zastosował przy wyznaczaniu stanów rezonansowych, rozdziały III i IV, oraz w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto* D_2 -CO, opisanych w rozdziale VII.

Problemowi redukcji powierzchni pełnowymiarowej do, korzystniejszej w obliczeniach dynamicznych, powierzchni 4D poświęcono ważną część pracy. Oprócz standardowych metod uśredniania po drganiach monomerów Doktorant wprowadza także nowe podejścia. W rozdziale II.E omawia uśrednianie oparte na rozwinięciu energii oddziaływania w szereg Taylora i podaje stosowne wyrażenia do drugiego rzędu włącznie.

Jeszcze inną metodę redukcji wymiarów rozważa Autor w rozdziale VIII. Opiera się ona na obserwacji, że drgania wewnątrz monomerów są znacząco szybsze od oscylacji międzymolekularnych, w związku z czym te dwie formy drgań mogą być rozseparowane. Podejście to przypomina separację ruchu elektronów i jąder atomowych stosowane w chemii kwantowej (przybliżenie Borna-Oppenheimera oraz przybliżenie adiabatyczne) stąd proponowana nazwa: uśrednianie adiabatyczne. Autor przeprowadził testy skuteczności tego

uśredniania dla przypadku kompleksu HF-HF. Wyniki przedstawione w tabelach XIX - XXII wskazują, że zastosowanie przybliżenia adiabatycznego znacząco poprawia zgodność obliczonych poziomów energetycznych z pełnowymiarowym wzorcem.

Przy okazji omawiania hiperpowierzchni energii potencjalnej mam jedną uwagę dotyczącą informacji o metodzie obliczeniowej zastosowanej do jej wyznaczenia. Autor wspomina, że jest to najdokładniejsza pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania dla układu H₂-CO, natomiast pomija wszelkie dane zarówno o zastosowanej metodzie obliczeniowej chemii kwantowej, poziomie uwzględnionej korelacji elektronowej oraz użytej bazie funkcyjnej. Jest rzeczą oczywistą, że dokładność z jaką hiperpowierzchnia została wyznaczona ma istotny wpływ na obliczenia oscylacyjno-rotacyjne, dlatego ta informacja jest kluczowa w kontekście omawianych w pracy doktorskiej badań.

Drugim ważnym wątkiem badawczym, który w pracy został starannie przeanalizowany, jest wyznaczenie przejść rezonansowych. Znaczenie stanów rezonansowych dla poprawnej interpretacji widma kompleksów H₂-CO zostało dostrzeżone w literaturze, m.in. także w pracy, której współautorem jest Doktorant (poz. 23 w spisie literatury). W recenzowanej pracy poświęcono temu zagadnieniu dwa obszernie rozdziały (III i IV) i wskazano na istotną rolę przejść rezonansowych dla poprawnej interpretacji widm doświadczalnych. M.in., rys. 5 porównuje widmo doświadczalne z widmem teoretycznym uwzględniającym tylko przejścia między stanami związanymi oraz z widmem zawierającym wszystkie przejścia, także te angażujące stany rezonansowe. Tylko w tym drugim przypadku widmo teoretyczne w pełni koresponduje z widmem doświadczalnym. Zatem wyznaczenie położenia i szerokości stanów rezonansowych stanowi istotny element w precyzyjnym obliczaniu widm oscylacyjno-rotacyjnych badanych kompleksów. Autor zaproponował skuteczny sposób wyszukiwania rezonansów, łącząc dwie metody obliczeniowe: metodę stabilizacji i metodę rozproszeniową. O ile pierwsza z nich sprawdza się w wyszukiwaniu wąskich rezonansów to zawodzi w przypadku rezonansów szerokich. W takich sytuacjach Autor zastosował metodę rozproszeniową i dokonał szczegółowej analizy stanów rezonansowych dla każdego z pięciu badanych kompleksów.

Trzecim istotnym elementem, który pozytywnie wpływa na moją ocenę poziomu naukowego pracy, jest wątek związany z reinterpretacją widma doświadczalnego, opisaną szczegółowo w rozdziale VI. Umożliwiło to wnikliwą analizę widma kompleksu *orto*H₂-CO, któremu poświęcono dwa rozdziały

pracy, V i wspomniany wyżej rozdział VI. Precyzyjna interpretacja widma tego związku stanowi ważne osiągnięcie badawcze, jako że jest to jego pierwszy pełny i kompletny opis.

Praca od strony redakcyjnej jest przygotowana z należytą starannością, znalazłam tylko kilka literówek, co dla tekstu liczącego niemal 200 stron jest dobrym wynikiem. Nie zgłaszam zatem żadnych istotnych uwag odnośnie recenzowanej pracy i, ogólnie biorąc, oceniam ją wysoko. Mam wszakże jedną uwagę, ale odnoszącą się nie do wyników i poziomu zrealizowanych badań, ale do tytułu pracy. Jest on, moim zdaniem, mało precyzyjny. Zwykle tytuł informuje o tezach jakie stawia sobie Doktorant, które się dyskutuje w ramach doktoratu, albo przynajmniej wskazuje ogólny cel badań. Natomiast sformułowanie "Wybrane aspekty..." jest zbyt ogólne, bardziej by mi odpowiadał tytuł, w którym jest konkretnie mowa o widmach oscylacyjno-rotacyjnych kompleksów H₂-CO.

Podsumowując: uważam, iż mgr Marcin Stachowiak wykonał wartościowe badania umożliwiające precyzyjny opis stanów oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu H₂-CO (H ≡ ¹H, ²H). Świetnie poradził sobie ze skomplikowanymi bez wątpienia obliczeniami oscylacyjno-rotacyjnymi, uzupełnionymi o analizę stanów rezonansowych oraz reinterpretację niektórych widm eksperymentalnych, co umożliwiło pełną realizację wymienionych we wstępie celów, ważnych także pod kątem ich wykorzystania w astrofizyce i astrochemii.

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Marcina Stachowiaka spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim określone w art. 190 ust. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny *Nauki Chemiczne* Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie magistra Marcina Stachowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Mumiał