



dr hab. Wojciech Szajna, prof. UR
Uniwersytet Rzeszowski
Instytut Nauk Fizycznych
Zakład Badań Materiałowych i Spektroskopowych
ul. Pigionia 1, 35-310 Rzeszów
e-mail: wszajna@ur.edu.pl

Rzeszów, 25.01.2026 r.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DOŁĄCZENIA NAUKOWEJ
NAUKI SCISŁE

Wpłynęło dnia 30.01.2026
L.dz. 9.1.2026
Podpis UM

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Kordiana Jurkowskiego pt. „Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad sześcioczłonowych cząsteczek heterocyklicznych”

Przedstawiona do recenzji dysertacja autorstwa mgr. inż. Michała Jurkowskiego została przygotowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, pod naukowym kierunkiem promotora dr. hab. Tomasza Wąsowicza, prof. PG.

Praca ma charakter doświadczalny, a jej przedmiotem jest badanie zjawisk jonizacji i fragmentacji trzech wybranych sześcioczłonowych cząsteczek heterocyklicznych tj. pirydyny, tetrahydro-2H-piranu (THP) oraz 3,4-dihydro-2H-piranu (DHP) z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas z jonizacją elektronową (EI-MS, *Electron Impact Mass Spectrometry*). Do analizy wyników eksperymentu, pod kątem wyznaczania energii progowych (EA, *Appearance Energy*) powstawania fragmentów jonowych w drodze zderzeń z elektronami zaimplementowany został autorski program Doktoranta, ThreSpect©, którego zakres zastosowania oraz wkład w interpretację otrzymanych wyników zostaną omówione w dalszej części niniejszej recenzji. Doświadczalna część dysertacji została wzbogacona o istotny element teoretyczny, powstały w wyniku współpracy ze środowiskiem teoretyków. Symulacji widm masowych molekuł dokonano z wykorzystaniem programu QCxMS (*Quantum Chemical Mass Spectrometry*), zaś do oszacowania wartości całkowitych przekrojów czynnych na jonizację zastosowano algorytm uczenia maszynowego (ML).

Związki heterocykliczne należą do jednych z najważniejszych klas związków chemicznych o znaczeniu biologicznym i użytkowym. Ich obecność w strukturach kluczowych biomolekuł, takich jak kwasy nukleinowe, białka, enzymy, witaminy czy hormony, czyni je nieodzownym elementem procesów zachodzących w organizmach żywych. Jednocześnie szerokie wykorzystanie cząsteczek heterocyklicznych w farmacji, medycynie oraz przemyśle chemicznym sprawia, że są one przedmiotem intensywnych badań podstawowych i aplikacyjnych. Powszechne występowanie tych związków w różnych środowiskach powoduje ich ekspozycję na oddziaływanie promieniowania, co dodatkowo uzasadnia potrzebę poznania mechanizmów ich stabilności i przemian. W tym kontekście istotne są również badania astrochemiczne, które wskazują, że aromatyczne cząsteczki heterocykliczne, w tym pirydyna, mogą powstawać w przestrzeni kosmicznej zarówno w gorących obszarach wokół gwiazd, jak i w zimnych obłokach molekularnych [<https://doi.org/10.1039/c5cp02960k>]. Ich wykrycie jest jednak utrudnione przez szybkie reakcje z rodnikami, prowadzące do powstawania pochodnych cyjanopirydyny, co wpływa na obserwowalność poszczególnych molekuł heterocyklicznych [<https://doi.org/10.3389/fspas.2022.1020635>]. Takie obserwacje podkreślają znaczenie badań teoretycznych i eksperymentalnych w poznawaniu stabilności i reaktywności heterocykli w różnorodnych warunkach środowiskowych, zarówno ziemskich, jak i międzygwiazdowych.

Od strony formalnej rozprawa została przygotowana bardzo dobrze, zgodnie z powszechnie przyjętymi standardami dla dysertacji doktorskich. Siedem rozdziałów merytorycznych uzupełniono streszczeniami w języku polskim i angielskim, wykazami skrótów, tabel i rysunków oraz bibliografią. Całość pracy została spójnie zintegrowana dzięki wstępowi i obszernemu podsumowaniu. Nieco ponad jedną czwartą objętości pracy zajmują załączniki do pracy (str. 169 - 229). Piśmiennictwo zawarte w dysertacji obejmuje 187 pozycji,

wśród których doliczyłem się 19 odniesień do różnorodnych stron internetowych, min. fizycznych i chemicznych baz danych czy stron producenta odczynników chemicznych. Liczna oraz zróżnicowana bibliografia źródeł zwartych wskazuje na starannie przeprowadzoną i wszechstronną kwerendę literaturową Autora. Trzy spośród wymienionych pozycji bibliograficznych stanowią prace własne Doktoranta (poz. [102], [146] i [155]). Umieszczenie współautorskich artykułów w ogólnym zestawieniu bibliografii składa na barki, a raczej oczy, recenzenta obowiązek weryfikacji spełnienia przez Doktoranta warunku posiadania, przez kandydata do stopnia doktora, co najmniej jednego artykułu naukowego opublikowanego w czasopiśmie naukowym (Art. 186 ust. 1 pkt 3a ustawy*).

Ponieważ tekst pracy jest ogólnie dostępny, w recenzji zostanie pominięte szczegółowe omówienie zawartych w dysertacji treści teoretycznych oraz szczegółów doświadczalnych. Jakakolwiek próba ich komentowania w krótkiej ze swej natury recenzji sprowadzałaby się w istocie do zsyntetyzowanego powielania opisu zaprezentowanego już przez samego Doktoranta. W mojej ocenie opis ten, zawarty w Rozdziałach 1-6, jest kompletny, przejrzysty i w pełni uzasadniony. W dalszej recenzji odniosę się jedynie do wybranych aspektów badawczych oraz wyników naukowo istotnych i wartościowych, a także kilku uchybień czy niejasności, jakich dopuścił się Autor rozprawy.

Zgodnie z wymogiem ustawowym rozprawa doktorska powinna stanowić „... oryginalne rozwiązanie problemu naukowego ...” (Art. 187 ust. 2 ustawy). Wymaga to od Doktoranta sformułowania jasnych hipotez badawczych a następnie świadomego określenia celów badań, których realizacja dawałaby jednoznaczne odpowiedzi na postawione hipotezy. Ogólne hipotezy badawcze zostały sformułowane przez Autora na str. 13 w punktach a)-e), a następnie rozwinięte aż do 11 szczegółowych pytań badawczych na str. 42 rozprawy. Uważam to za świadectwo dojrzałości naukowej Doktoranta oraz wysokiej świadomości metodologicznej realizowanej pracy badawczej, prowadzonej pod opieką promotora.

W dalszej części recenzji skoncentruję się na omówieniu wybranych kluczowych osiągnięć oraz najcenniejszych rezultatów przedstawionych w dysertacji, które w największym stopniu świadczą o wartości pracy Doktoranta.

W ogólności na pierwszy plan wysuwa się realizacja interesującego eksperymentu naukowego, który dostarczył cennych danych doświadczalnych w postaci widm masowych cząsteczek będących przedmiotem dysertacji. Widma masowe przy różnych energiach jonizacji (10-100 eV) zarejestrowano z typową dla klasycznych spektrometrów quadrupolowych rozdzielczością 0.1 u, co umożliwiło pełną identyfikację produktów fragmentacji. Przeprowadzono pełną analizę i szczegółowy opis kanałów fragmentacji, co pozwoliło na dokładne zrozumienie mechanizmów powstawania poszczególnych jonów i ich wzajemnych zależności. Dalsze rejestracje wydajności tworzenia jonów pozwoliły na oszacowanie przekrojów czynnych dla poszczególnych kationów, jonu macierzystego oraz całkowitego przekroju czynnego, a także na wyznaczenie energii progowych powstawania produktów fragmentacji. Wybrane szczegółowe oryginalne osiągnięcia Autora, omówione w rozprawie w Rozdziale 7 to:

- odkrycie siedemnastu nowych fragmentów jonowych w widmie masowym pirydyny, dla których wyznaczono wartości energii progowych (EA), a ponadto dla wybranych produktów fragmentacji, min. o m/z 63-60, zaproponowano nowy mechanizm wstrząsanej dehydrogenacji pierścienia typu „shake - off”;
- wyznaczenie po raz pierwszy wartości energii progowych dla trzydziestu sześciu kationów zidentyfikowanych w widmie 3,4-dihydro-2H-piranu oraz pierwsze porównania doświadczalnych wartości całkowitego przekroju czynnego cząsteczki DHP z wartościami otrzymanymi z zastosowaniem algorytmu uczenia maszynowego;
- uzyskanie i opracowanie dla cząsteczki tetrahydropiranu w zwartej formie tabularycznej nowych danych dotyczących obszernej identyfikacji obserwowanych kationów (Tabela 7.3.1), przekrojów

* Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami).

czynnych (Tabela 7.3.2), całkowitego przekroju czynnego (Tabela 7.3.3) oraz energii progowych (Tabela 7.3.4).

Na podkreślenie zasługuje podjęcie przez Doktoranta współpracy z zespołem teoretyków, ukierunkowanej na opracowanie oraz analizę doświadczalnego widma masowego dihydropiranu. Współpraca zaowocowała opracowaniem pełniejszej interpretacji danych oraz publikacją rezultatów w prestiżowym czasopiśmie *The Journal of Chemical Physics* [155]. Ten przykład kooperacji interdyscyplinarnej podkreśla znaczenie integracji podejścia eksperymentalnego i teoretycznego dla osiągnięcia istotnych wyników naukowych. Zakres analogicznej współpracy przy cząsteczce tetrahydropiranu nie został w rozprawie szczegółowo opisany, chociaż wyniki teoretyczne dla cząsteczki THP zostały zaprezentowane w Rozdziale 7.3. Nie doszukałem się też informacji dotyczących ewentualnego opublikowania tych wyników lub rychłych planów ich publikacji.

Na osobne omówienie zasługuje autorskie oprogramowanie, pod nazwą ThreSpect©, opracowane przez Doktoranta w celu zautomatyzowanego wyznaczania wartości energii fragmentacji. Program ten, przygotowany w języku Python, pozwala na w pełni analityczne wyznaczenie wartości energii EA z wykorzystaniem splotu funkcji Wanniera, funkcji Gaussa (w celu uwzględnienia wpływu rozmycia energetycznego wiązki elektronów) oraz funkcji liniowej, opisującej obecność tła. Uważam, że każdy program wspomagający automatyczną analizę wyników doświadczalnych stanowi niezwykle cenne narzędzie badawcze, gdyż pozwala nie tylko na znaczące przyspieszenie procesu opracowania danych, lecz również na zwiększenie jego obiektywności, powtarzalności oraz dokładności. Opracowanie oprogramowania świadczy o wysokich kompetencjach metodycznych Autora oraz o dojrzałym podejściu do prowadzenia badań eksperymentalnych.

Na końcowe szczególne podkreślenie zasługują: zamieszczony w rozprawie klarowny i przejrzysty opis procedury kalibracyjnej spektrometru, który z punktu widzenia praktyki spektrometrycznej stanowi istotny walor pracy, a także dbałość Autora o stronę wizualną rozprawy, zwłaszcza w kontekście licznie zamieszczonych rysunków, których jakość i czytelność nie budzą najmniejszych zastrzeżeń.

Wobec przedstawionych powyżej ewidentnych zalet rozprawy nasuwają mi się dwa wnioski, które mogą być przedmiotem komentarza ze strony Doktoranta.

- W rozprawie nie został zawarty bardziej obszerny opis walidacji programu ThreSpect©. Lakoniczna wzmianka na str. 143 i 144, w połączeniu z odesłaniem czytelnika do autorskiego artykułu [146], rodzi pytania dotyczące potrzeby nieco pełniejszego komentarza odnoszącego się do deklarowanej zgodności uzyskanych wyników, na przykład dla jonu O_2^+ , z innymi danymi eksperymentalnymi (spektroskopowymi).
- Dla cząsteczek DHP i THP zabrakło nieco szerszego omówienia przyczyn rozbieżności pomiędzy wartościami oraz przebiegiem całkowitego przekroju czynnego uzyskanymi doświadczalnie a wynikami otrzymanymi z symulacji ML. Przytoczenie jedynie ogólnych stwierdzeń, wynikających z lektury artykułu [163], może pozostawiać u czytelnika pewien niedosyt. Zdaję sobie jednocześnie sprawę, że zagadnienie to nie stanowiło dominującego elementu rozprawy, jednak skoro zostało ono ujęte w dwóch pytaniach badawczych (10 i 11), to zasługiwałoby na bardziej pogłębiony komentarz.

Tę część recenzji pozwolę sobie zakończyć słowami uznania dla Autora, odnoszącymi się do skomentowania, w obszernym, dziewięciostronicowym Podsumowaniu (s. 140–148), wszystkich postawionych hipotez oraz pytań badawczych w odniesieniu do przeprowadzonych pomiarów i uzyskanych wyników. Jestem po dużym wrażeniu sumienności Doktoranta w tym zakresie. W tym kontekście zasadne jest odniesienie się do konkluzji dotyczących dwóch pierwszych pytań badawczych (1 i 2) oraz hipotez a) i b), które bezpośrednio korespondują z tematem rozprawy, dotyczącym wpływu układu wiązań chemicznych na proces fragmentacji badanych molekuł. Doktorant potwierdził, że zarówno lokalizacja jonizacji, jak i stopień nasycenia oraz aromatyczność pierścienia istotnie wpływają na mechanizm fragmentacji oraz

preferowane ścieżki rozpadu. Szczegółowy opis kanałów fragmentacji został zawarty w Rozdziałach 7.1.3, 7.2.5 oraz 7.3.4.

Kompletując ocenę rozprawy pozwolę sobie zwrócić uwagę Autorowi na kilka uchybień, których się nie ustrzegł. Wymieniam je poniżej w subiektywnej kolejności, poczynawszy od najistotniejszych:

- Str. 29. W legendzie do równania (3.1) pojawił się, niefortunnie, aczkolwiek miły uchu, zapis h – stała Plancka. Podobnie jako edytorski błąd oceniam obecność znaku „+” w samym wzorze (3.1). Nie sposób jednak w ten sam sposób traktować zapisu m – masa fotonu lub elektronu [kg]. W mojej ocenie próba połączenia na jednym Rysunku 3.1. „klasycznej wizualizacji” rozpraszania fotonu na elektronie (efekt Comptona) oraz rozpraszania elektronów na molekułach nie powiodła się. O ile opisy tekstowe na schemacie dotyczą oddziaływania zarówno fotonu i elektronu, to wzory podane zostały jedynie dla fotonu. Trudno też nie pytać o „wielkość”, a tym samym zasadność mówienia o efekcie Comptona przy rozproszeniu fotonu na molekułę.
- Str. 42. Autor stwierdza, że „Dodatkowo, aromatyczny charakter pirydyny może wpływać na stabilność powstających fragmentów, co odróżnia ją od mniej nasyconych pierścieni, takich jak THP i DHP.” Odnoszę jednak wrażenie, że zastosowane kryterium porównawcze jest nieprecyzyjne i może wprowadzać w błąd.
- Str. 26. Podano dwie wartości energii jonizacji cząsteczki DHP, o tym że są to wartości uzyskane technikami fotojonizacji oraz VUV-MATI dowiadujemy się dopiero z Tabeli 7.2.4. (str. 90).
- Str. 34. Raczej „Wiązka cząstek a (N_a) poruszających się z prędkością v_a ...” niż „Wiązka cząstek a (N_a) poruszająca się z prędkością v_a ...” oraz „... liczba cząstek b ...” zamiast „... ilość cząstek b ...”
- Str. 53. „... precyzyjnego wyznaczenia energii progowych ...” raczej „... dokładnego wyznaczenia energii progowych ...”.
- Brak w mojej ocenie konsekwencji w podziale treści rozdziału 2. Autor zaniechał rozdzielenia podrozdziału 2.3 na część charakteryzująca pirydynę oraz aktualny stan badań nad tą cząsteczką, zgodnie z konwencją przyjętą w punktach poprzednich. Ostatni paragraf Autor poświęcił, krótkiej charakterystyce własnych metod badawczych i zwięzłemu opisowi uzyskanych rezultatów.

Przedstawione powyżej uwagi, dotyczące głównie strony redakcyjnej rozprawy, nie umniejszają bardzo pozytywnego odbioru i pozytywnej oceny recenzowanej dysertacji. Doktorant zrealizował oryginalny eksperymentalny projekt badawczy wypełniając założone cele prac podejmowanych w ramach dysertacji. Wyniki swoich badań skonfrontował z rezultatami aktualnych prac teoretycznych i modelowań ML.

Konkluzja pozytywna

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr. inż. Michała Kordiana Jurkowskiego pt. „Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad sześciocłonowych cząsteczek heterocyklicznych” jednoznacznie spełnia wymogi określone w Art. 187 ust. 1 i 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami). Wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony oraz o dopuszczenie Doktoranta mgr. inż. Michała Kordiana Jurkowskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Wojciech Gajna