

Warszawa, 2 marca 2026

dr hab. Zbigniew Idziaszek
Instytut Fizyki Teoretycznej
Wydział Fizyki UW
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: ideziaszek@fuw.edu.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA BIURO RADY DZIEDZINY NAUKOWEJ NAUKI SCISLE	
Wpłynęło dnia	05.03.2026
L.dz.	10/2026
Podpis	

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Michała Kordiana Jurkowskiego
zatytułowanej „Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad
sześciocząłonowych cząsteczek heterocyklicznych”**

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgra Michała Kordiana Jurkowskiego są eksperymentalne badania fragmentacji wybranych cząsteczek heterocyklicznych w procesie jonizacji dysocjacyjnej indukowanej rozpraszaniem elektronów oraz porównanie tych wyników z przewidywaniami teoretycznymi opartymi o symulacje dynamiki molekularnej i algorytmy uczenia maszynowego. W ramach badań przeprowadzono pomiary z użyciem spektrometru masowego dla cząsteczek pirydyny, 3,4-dihydro-2H-piranu (DHP) oraz tetrahydro-2H-piranu (THP) mierząc intensywność występowania poszczególnych fragmentów. Badane związki różnią się zarówno heteroatomem w pierścieniu: tlen dla DHP i THP oraz azot dla pirydyny, jak i stopniem nasycenia pierścienia. W ramach badań sprawdzono jak mechanizm fragmentacji cząsteczek zależy od miejsca lokalizacji początkowej jonizacji oraz od stopnia nasycenia pierścienia heterocyklicznego, wykazując istotną zależność przebiegu procesu fragmentacji od tych czynników. W celu dokładnego wyznaczenia energii progowych dla poszczególnych fragmentów Kandydat opracował autorski program oparty na dopasowaniu do prawa progowego Wanniera, uwzględniając rozmycie energetyczne wiązki oraz wykorzystując metody iteracyjne optymalizacji nieliniowej. Opracowany program dostępny jest do pobrania ze stron Politechniki Gdańskiej i może być stosowany do wyznaczania energii progowych także w innych procesach. Półklasyczne symulacje dynamiki molekularnej oraz przewidywania bazujące na algorytmach uczenia maszynowego wykonane zostały we współpracy z teoretykami z Uniwersytetu Stanowego z Illinois oraz z Instytutu z Zagrzebia.

Praca doktorska została przygotowana w Zakładzie Spektroskopii Układów Złożonych na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dra hab. Tomasza Wąsowicza, prof. PG. Związki heterocykliczne mają fundamentalne znaczenie w biologii oraz w wielu gałęziach przemysłu, a sama jonizacja elektronowa jest jedną z kluczowych metod jonizacji w spektrometrii masowej służącą do ich identyfikacji. Badania fragmentacji tych związków oraz pomiary wielkości progowych dla poszczególnych



ścieżek rozpadu pomagają zrozumieć dynamikę procesów rozpadu oraz ich stabilność w zależności od rodzaju heteroatomu i stopnia wysycenia wiązań węglowych.

Praca zawiera nowe, oryginalne wyniki, które zostały opublikowane przez autora i współpracowników w *The Journal of Chemical Physics* oraz w *Romanian Journal of Physics* (dwa artykuły). Autorski program Kandydata do stopnia doktora został opublikowany w repozytorium „MOST WIEDZY” Politechniki Gdańskiej w ramach materiałów dydaktycznych wspierających proces uczenia. Na rozprawę składa się siedem rozdziałów, spis tabel i rysunków, obszerna bibliografia oraz pięć rozdziałów załączników

We wstępie Autor zawarł krótkie wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej. W rozdziale tym przedstawione zostały główne hipotezy badawcze oraz zastosowane techniki służące do ich weryfikacji. Rozdział 1 zawiera charakterystykę wiązań chemicznych istotnych dla badanych w pracy związków chemicznych. W rozdziale 2 znajduje się szczegółowy opis własności strukturalnych pirydyny, DHP i THP oraz aktualny stan badań na nimi, który można znaleźć w literaturze. Rozdział 3 stanowi wstęp teoretyczny do zderzeń elektronów z cząsteczkami: zawarty jest opis podstawowych procesów sprężystych i niesprężystych, wyprowadzony zostaje wzór łączący przekrój czynny z wielkościami mierzonymi w eksperymencie, a następnie sklasyfikowane zostały różne ścieżki fragmentacji dla związków heterocyklicznych. Podczas lektury tego rozdziału zauważalne są pojedyncze błędy np.:

- we wzorze (3.1) znak mnożenia zamiast +
- w opisie wzoru (3.1) m – masa molekuły nie fotonu

W rozdziale 4 Kandydat stawia pytania, na które będzie starał się odpowiedzieć w swoich badaniach, będące rozwinięciem hipotez postawionych we wstępie.

Rozdział 5 poświęcony jest opisowi aparatury badawczej oraz doświadczenia. Przybliżona zostaje zasada działania spektrometru masowego opartego o kwadrupolowy selektor mas. Opis matematyczno-fizyczny ruchu naładowanej cząstki w zmiennym w czasie polu elektrycznym o geometrii kwadrupolowej został zawarty w załączniku A na końcu rozprawy. Szkoda, że Autor ograniczył się tylko do sprowadzenia równań ruchu do postaci równania Mathieu, a nie pokazał w jakich reżimach parametrów ruch jest stabilny a gdzie nie jest, co jest podstawą działania kwadrupolowego selektora mas. Po tym następuje szczegółowy opis aparatury badawczej oraz samej procedury pomiarowej. Do wyznaczenia energii progowych Kandydat wykorzystywał napisany przez siebie program ThreSpect oparty na dopasowaniu danych doświadczalnych do prawa progowego Wanniera uwzględniając rozmycie wiązki elektronów. Autor przedstawia zasadę działania algorytmu oraz szczegółowo opisuje, jak wprowadzać dane wejściowe przy pomocy interfejsu użytkownika. Sam kod programu umieszczony został w załączniku B.

Rozdział 6 zawiera opis metod użytych do teoretycznego wyznaczenia widm masowych oraz przekrojów czynnych. Widma masowe zostały wygenerowane przy pomocy programu

QCxMS opartego na półklasycznej symulacji dynamiki molekularnej. Początkowe położenia i prędkości jąder atomowych są próbkowane z rozkładu mikrokanonicznego dla zjonizowanej cząsteczki. Parametrami wejściowymi dla tego modelu są temperatura próbki, energia padającej wiązki elektronów oraz nadmiarowa energia zderzenia na atom, które były dobierane tak by najlepiej odtwarzać mierzone widma. Do oszacowania całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii zastosowano techniki oparte o uczenia maszynowe. Danymi wejściowymi do uczenia sieci neuronowej były eksperymentalnie przekroje czynne z niezależnych pomiarów dla 25 cząsteczek. Dokładniejszy opis działania algorytmu opisany został w ref. [163], gdzie można znaleźć informację, że dany związek chemiczny charakteryzowany był tylko poprzez liczbę atomów: C, H, N i O, natomiast w danych wejściowych brakowało informacji o strukturze przestrzennej danego związku, która jest istotna do prawidłowego oszacowania przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów.

Oryginalne wyniki badawcze Kandydata zawierające pomiary rozpraszania elektronów na trzech badanych związkach przedstawione zostały w rozdziale 7. Najpierw przeprowadzone zostały badania fragmentacji dla pirydyny. Ze względu na szeroką dostępność danych literaturowych pomiary te miały na celu zweryfikowanie poprawności procedury pomiarowej i interpretacji danych doświadczalnych. Dla energii wiązki elektronów 70 eV otrzymano bardzo dobrą zgodność z referencyjnymi danymi z bazy NIST. Dla energii wiązki 100 eV odkryto grupę fragmentów o stosunku m/z 60-64, oraz zmierzono całkowity przekrój czynny. Porównanie energii pojawiania się fragmentów z danymi literaturowymi dało dość dobrą zgodność poza jodem o m/z równym 37. Dobrze by było zrozumieć przyczynę tej niezgodności. Natomiast, dla siedemnastu fragmentów takie dane nie były znane do tej pory w literaturze. Następnie dokładnie przeanalizowano kanały rozpadu pirydyny dla poszczególnych grup pików w widmie masowym. Dla fragmentów o m/z z zakresu 74-78 Kandydat wraz ze współpracownikowi zaproponował nowy mechanizm powstawania tych kationów poprzez sekwencyjne odrywanie atomów wodoru od jonu macierzystego, nazwany przez nich mechanizmem „shake-off”. Elektron zderzający się z cząsteczką heterocykliczną powoduje wybicie jednego z elektronów π zlokalizowanych na pierścieniu, następnie jej wzbudzenie i wprowadzenie w ruch wewnętrzny co ostatecznie skutkuje odrywaniem atomów wodoru od pierścienia.

Następnym badanym związkiem był 3,4-dihydro-2H-piran (DHP). Porównanie widma masowego zmierzonego dla 70 eV z danymi referencyjnymi z bazy NIST oraz z pomiarami z Ref. [72] dało dobrą zgodność. Następnie wykonano pomiary widma masowego dla innych energii z zakresu od 12,5 do 100 eV i porównano je z przewidywaniami symulacji dynamiki molekularnej na bazie kodu QCxMS. Pozwoliło to na identyfikację kationów widocznych w widmie oraz określenie ich procentowego wkładu do danego pików w przypadku kationów izobarycznych o identycznym stosunku m/z . Dla energii 100 eV widmo teoretyczne dobrze odwzorowuje intensywności poszczególnych grup pików, jednak w ramach poszczególnych grup obserwowane są różnice. W celu najlepszego dopasowania wyników teoretycznych do

eksperymentu dobierane były odpowiednio wartości początkowe w symulacjach dynamiki molekularnej, jednak, zgodnie z informacjami zawartymi w rozprawie, zgodność poprawiła się dopiero po wyłączeniu w symulacji procesów wtórnej fragmentacji. Zawarte w pracy wyjaśnienie tego narzuconego z góry założenia niestety pozostawia pewien niedosyt, gdyż w warunkach eksperymentalnych w procesie zderzeń taka wtórna fragmentacja może potencjalnie zachodzić.

Wartości bezwzględne przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną zostały wyznaczone poprzez porównanie z pomiarami intensywności dla jonu Ar^+ . W tym celu wyznaczono współczynniki nachylenia zależności intensywności jonu macierzystego DHP i jonu Ar^+ od ciśnienia w komorze zderzeń a następnie przeskalowano literaturową wartość dla Ar^+ (ref. [176]) i uzyskano wartość bezwzględną przekroju czynnego dla jonu macierzystego DHP oraz całkowitego przekroju czynnego. W celu wyznaczenia wartości progowych na tworzenie się poszczególnych kationów obserwowanych w widmie masowym zmierzono intensywności w funkcji energii elektronów a następnie wykorzystano program ThreSpect. W końcowej części podrozdziału zostały omówione poszczególne grupy kationów obserwowanych w widmie masowym oraz prawdopodobne ścieżki rozpadu prowadzące do ich powstania. Podczas lektury wyników dla DHP nasunęły mi się następujące pytania:

- 1) Wykres 7.2.10 przedstawiający zależności liniowe zawiera niepewności pomiaru intensywności dla obu badanych kationów, jednak nie doszukałem się w rozprawie informacji jak dokładnie było mierzone ciśnienie w komorze zderzeń.
- 2) Nie do końca jest wyjaśnione w rozprawie czy pomiar dla argonu został wykonany tylko dla podstawowego kationu Ar^+ czy też obejmował Ar^{2+} i Ar^{3+} tak jakby to sugerował wzór (7.2.1), gdyż dla energii 100eV w widmie masowym powinny pojawić się te 3 kationy [176].
- 3) Czy w procesie zderzeń elektronów z DHP nie pojawiają się także podwójnie czy potrójnie zjonizowane jony macierzyste, od których wkłady powinny się pojawić w widmie masowym dla m/z 42 i 28. Z czego wynika pominięcie tych procesów?
- 4) Zgodnie z informacją na str. 85 oraz rysunkiem 7.2.9 w zmierzonym widmie dla DHP pojawiają się sygnały dla dwóch jonów macierzystych, jeden pochodzi od cząsteczki z izotopem ^{13}C . Jeżeli taki związek znajdował się w badanej próbce i zarejestrowany został sygnał pochodzący od jonu macierzystego to, dlaczego widma masowe nie zawierają wkładów od dalszych procesów fragmentacji tego jonu?
- 5) Dopasowania przedstawione na rys. 7.2.14 i 7.2.15 dość dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi. Na ich podstawie zostały wyznaczone wartości progowe dla pojawiania się poszczególnych kationów. Czy otrzymany w wyniku dopasowania wykładnik n_w (wzór 5.3) zgadzał się z teoretyczną wartością 1,127 z pracy Wanniera [137]? W podsumowaniu rozprawy znajduje się informacja, że np. w dopasowaniu dla jonizacji O_2 wykładnik ten był zgodny z przewidywaniami teoretycznymi.

W dalszej części rozdziału przedstawione zostały wyniki dla tetrahydro-2H-piranu (THP). Podobnie jak dla DHP najpierw porównano zmierzone widmo masowe dla energii 70 eV z wartością referencyjną z bazy NIST oraz z wynikami pracy [72] otrzymując dobrą zgodność położenia fragmentów jonowych. Następnie przedstawione zostały pomiary widma masowego dla innych energii z zakresu od 12 do 100 eV, a dla energii 100 eV porównano je z wynikami symulacji dynamiki molekularnej. O ile intensywności poszczególnych grup fragmentów są dobrze odwzorowane przez symulacje, to jednak występują znaczne różnice pomiędzy intensywnościami pików w ramach poszczególnych grup. W dodatku model teoretyczny nie przewiduje wielu fragmentów o niskiej intensywności sygnału, które zostały zmierzone w eksperymencie. Do wyznaczenia przekroju czynnego zastosowano tą samą procedurę co dla DHP, wyliczając go z odpowiedniej proporcji względem pomiarów dla Ar^+ (tu nasuwają się te same pytania co w przypadku DHP, dotyczące dokładności pomiarów ciśnienia i obecności w widmie masowym kationów podwójnie i potrójnie zjonizowanych). Obserwacja dwóch progów w zależności przekrojów czynnych od energii (wykresy Z.E.14 – Z.E.16) może dodatkowo świadczyć o występowaniu procesów podwójnej jonizacji, chociaż jak pisze sam Autor mogą za to odpowiadać także stany wzbudzone cząsteczki.

Następnie przystąpiono do analizy energii progowych. Dla sześciu fragmentów o $m/z = 28, 41, 45, 55, 56$ i 71 porównano wyniki przy pomocy programu ThreSpect z danymi literaturowymi otrzymując dobrą zgodność. Dla pozostałych fragmentów nie było odpowiednich danych w literaturze. W końcowej części rozdziału, analogicznie jak dla DHP, przeanalizowano poszczególne grupy kationów obserwowane w widmie oraz przypisano im prawdopodobne scenariusze przebiegu procesów fragmentacji. Mam następujące pytania do analizy THP:

- 1) Przedstawione na wykresie 7.3.13 oraz w tabeli 7.3.3 wartości teoretyczne całkowitego przekroju czynnego obliczone przy pomocy algorytmów uczenia maszynowego (ML) znacznie odbiegają od wartości eksperymentalnych (różnice pomiędzy 100% a 200%). Jest to znacznie więcej niż deklarowana przez autorów pracy [163] dokładność w granicach 30%. Czy zdaniem Autora istnieje możliwość wytrenowania sieci neuronowej by jej przewidywania były celniejsze dla grupy badanych związków takich jak THP i DHP?
- 2) Dla kationów, dla których występuje drugi próg Kandydat wykonał odpowiednie dopasowania, które przedstawione zostały w tabeli 7.3.4. Jaki wzór został zastosowany do dopasowania danych do tego drugiego progu, jeżeli standardowe dopasowanie (wzór (5.5)) zawiera tylko liniowe tło, oraz wkład potęgowy od progu, natomiast nie specyfikuje, jaki wkład powinien być uwzględniony od niższego progu?

W ostatnim rozdziale Autor zawarł podsumowanie prac badawczych oraz przedstawił odpowiedzi na pytania postawione w Rozdziale 4, będące rozwinięciem hipotez sformułowanych we wstępie do rozprawy. W przypadku dwóch pierwszych hipotez: istnienia zależności mechanizmu fragmentacji cząsteczki od lokalizacji początkowej jonizacji oraz

stabilności cząsteczek na fragmentację w zależności od struktury i stopnia nasycenia pierścienia, odpowiedź jest twierdząca. Trzecia hipoteza odnosząca się do poprawienia dokładności wyznaczanie energii progowych przy pomocy algorytmu zawartego w programie ThreSpect także została zweryfikowana pozytywnie. Dwie ostatnie hipotezy dotyczyły możliwości zastosowania modeli teoretycznych: symulacji dynamiki molekularnej w oparciu o kod QCxMS oraz algorytmów uczenia maszynowego do wyjaśnienia danych eksperymentalnych. Symulacje dynamiki molekularnej dobrze odwzorowywały widma, ale tylko w zakresie rozkładu i intensywności pomiędzy poszczególnymi grupami sygnałów. Odtworzenie widma doświadczalnego, wymagało jednak odpowiedniego dostrojenia parametrów użytych w symulacji – ich szczególny wybór jednak nie został dobrze umotywowany i wyjaśniony w rozprawie. Użyty w pracy model oparty na algorytmach uczenia maszynowego okazał się nieskuteczny, ze względu, jak pisze sam Autor, na ograniczone dane wejściowe użyte do jej wytrenowania, nie uwzględniające np. struktury przestrzennej czy też miejsca początkowej jonizacji cząsteczek.

Praca jest dość obszerna jak na rozprawę doktorską, gdyż liczy łącznie 229 stron, jednak część rozprawy zajmuje kod źródłowy programu ThreSpect, wykaz tabel i rysunków oraz pokaźnej długości bibliografia licząca 187 pozycji. Rozprawa jest bogato ilustrowana wykresami oraz zawiera sporo tabel z danymi. Przygotowanie rozprawy na pewno wymagało od Kandydata dużo pracy. Rozprawa zawiera szereg oryginalnych wyników takich jak widma masowe dla pirydyny, DHP i THP dla różnych energii padających elektronów, przekroje czynne w funkcji energii oraz energie progowe dla wszystkich obserwowanych fragmentów. Większość z tych danych nie była do tej pory znana w literaturze. Wyniki badań zostały opublikowane w trzech artykułach, dwa z nich są pierwszo-autorskie. Autor przygotowując rozprawę wykazał się bardzo dobrym zrozumieniem opisywanych zjawisk oraz dyscypliny naukowej, a także dociekliwością badawczą w wyjaśnianiu przebiegu procesów fragmentacji. Nie mam żadnych poważnych zastrzeżeń co do merytorycznej strony prezentowanych wyników i oceniam je wysoko.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa Pana mgr Michała Kordiana Jurkowskiego spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim z dziedziny fizyki i wnoszę o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Zbigniew Idziaszek