



Politechnika Łódzka

Instytut Fizyki

prof. dr hab. Katarzyna Pernal

Łódź, Październik 2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Tańskiej zatytułowanej:
„Oddziaływania elektronów z cząsteczkami o znaczeniu astrochemicznym”

Rozprawa doktorska mgr Natalii Tańskiej, przygotowana pod kierunkiem dr hab. Pawła Możejko, prof. PG, poświęcona jest badaniom rozpraszania elektronów na małych cząsteczkach organicznych, istotnych w kontekście astrochemicznym. Wybór cząsteczek takich jak mrówczan metylu, aldehyd propionowy czy kwas octowy jest motywowany ich występowaniem w przestrzeni kosmicznej oraz znaczeniem dla zrozumienia procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w molekularnej materii międzygwiazdowej. Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, łącząc badania eksperymentalne, w tym pomiar całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów, z obliczeniami teoretycznymi przekrojów czynnych metodą R-macierzy w szerokim zakresie energii.

Badania podejmowane przez Autorkę mają znaczenie zarówno fundamentalne, w kontekście poznania mechanizmów oddziaływań elektron-cząsteczka, jak i praktyczne, w analizie procesów fizycznych i chemicznych w przestrzeni kosmicznej. Mimo że, nie na wszystkie postawione pytania znaleziono jednoznaczne odpowiedzi, ze względu na złożoność problemu i ograniczenia metod obliczeniowych, uzyskane wyniki są bez wątpienia niezwykle wartościowe. Część wyników eksperymentalnych uzyskano po raz pierwszy, a obliczenia umożliwiły identyfikację i charakterystykę głównych stanów rezonansowych w badanych układach.

Rozprawa, napisana w języku polskim, składa się z ośmiu rozdziałów. Rozdziały 1-4 mają charakter wprowadzający i przybliżają zarówno metodologię obliczeniową, w tym podejście oparte na teorii R-macierzy, jak i eksperymentalną, prezentując opis układu

ul. Wólczańska 217/221, 93-005 Łódź, budynek B15
tel. +48 42 631-36-41, w7i71@adm.p.lodz.pl
Adres do korespondencji:
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



pomiarowego. W rozdziale 5 przedstawiono wyniki rozpraszania elektronów na cząsteczce TiCl_4 , która pełni rolę prototypu pozwalającego na walidację zastosowanych metod. Główne wyniki rozprawy zostały zaprezentowane w rozdziałach 6 i 7. W mojej ocenie, najważniejszymi osiągnięciami rozprawy są: pierwsze pomiary całkowitych przekrojów czynnych liniową metodą transmisyjną dla mrówczanu metylu, aldehydu propionowego i kwasu octowego, oraz oryginalne zastosowanie metody R-macierz do identyfikacji i analizy rezonansów typu π^* i σ^* dla związków z grupą karbonylową CO.

Praca jest starannie przygotowana pod względem językowym i edytorskim, choć w kilku miejscach pojawiają się drobne uchybienia. Przykładowo, w tytule rozdziału 6.1 występuje literówka („mtlu” zamiast „metylu”), na stronie 26 błędnie przywołano równanie 3.1.7 zamiast 3.1.6, a w równaniu 2.2.7 po prawej stronie brakuje elektronu. Na stronie 66 znajduje się tytuł nienumerowanej sekcji, zapowiadający omówienie wyników dla średnich i wysokich energii elektronów, podczas gdy w rzeczywistości przedstawiono tam przekroje czynne w całym badanym zakresie, w tym również dla niskich energii. W zapisie hamiltonianu (równanie 3.2.17 i kolejne) pojawia się kilka nieścisłości: symbol „k” w członach energii potencjalnej nie został zdefiniowany, liczba jąder atomowych oznaczona jest symbolem „M” w przedostatnim członie (gdzie ponadto brakuje znaku „–”), a w ostatnim członie użyto symbolu „n”, co może prowadzić do niejednoznaczności.

Odnosniki do literatury wydają mi się odpowiednie i kompletne, z drobnymi wyjątkami dotyczącymi omawianych metod kwantowochemicznych w rozdziale 3.3. Brakuje tam odnośników do źródeł, w których omawiane są metody wielokonfiguracyjne MCSCF, CASSCF, czy w ogólności metody oddziaływanie konfiguracji CI (odnośnik do pracy Head-Gordon et al. jest dość przypadkowy, praca ta dotyczy jednego z wariantów CI z poprawką D).

Powyższe uwagi mają charakter drobny i nie wpływają na ogólne zrozumienie treści rozprawy ani na interpretację wyników. Poważniejsze zastrzeżenia dotyczą natomiast opisu sposobu przeprowadzania obliczeń z wykorzystaniem pakietu UKRMol. Niedostatki w tym zakresie, wymienione poniżej, utrudniają pełną ocenę i interpretację uzyskanych rezultatów.

Na Rysunku 3.4.1 przedstawiono schemat obliczeń, jednak ze względu na brak szczegółowego opisu nie jest on w pełni zrozumiały. Warto byłoby doprecyzować, które parametry są definiowane przez użytkownika programu. W Tabeli 6.1.1 podano

„parametry cząsteczki” i „parametry modelu”, jednak nie wyjaśniono, w jaki sposób ustalana jest liczba n_{vo} i jak silnie wpływa ona na wyniki obliczeń. Nie jest również jasne, czy moment dipolowy stanowi element modelu - w tabeli podano zarówno wartości obliczone metodą HF, jak i eksperymentalne, co wymaga komentarza.

Wartości promieni R-macierzy (a) i propagacji (a_g) przyjęto identyczne dla wszystkich badanych układów, mimo że rozmiary cząsteczek-tarcz są różne. Zasadne byłoby uzasadnienie wyboru tych wartości i omówienie, jak ich zmiana mogłaby wpłynąć na wyniki.

Pomocne byłoby krótkie omówienie możliwości programu UKRMol w zakresie konstrukcji funkcji bazy (równanie 3.2.22), w szczególności funkcji cząsteczki-tarczy oraz funkcji skorelowanej χ . W rozdziale 3.3 Autorka omawia modele SE, SEP i CC. Dwa pierwsze wydają się dość uproszczone, a przewidywane przez nie energie rezonansów mogą być obciążone znacznym błędem ze względu na bardzo ograniczone uwzględnienie korelacji elektronowej w stanach rezonansowych. Model CC powinien dostarczać bardziej wiarygodnych wyników, jednak nie został zastosowany. Czy decyzja ta wynikała wyłącznie z wysokich kosztów obliczeń? Dla stosunkowo małych cząsteczek analizowanych w rozprawie obliczenia typu CASSCF czy MRCI są wykonalne w standardowych pakietach kwantowochemicznych - dlaczego ich realizacja w ramach UKRMol byłaby nieopłacalna obliczeniowo?

Analiza wyników obliczeń przedstawionych w rozdziałach 6 i 7 obejmuje ważny aspekt identyfikacji rezonansów widocznych na wykresach przekrojów czynnych. Nie jest jasne jak wybierano bieguny R-macierzy do analizy. Czy kierowano się wyłącznie kryterium energetycznym? Jak odróżnić bieguny R-macierzy będące "fałszywymi rezonansami", będącymi konsekwencją przyjęcia ograniczonej postaci funkcji bazy (3.2.22) od fizycznych rezonansów?

Analiza charakteru stanów rezonansowych zilustrowana jest rysunkami orbitali i diagramami takimi jak na przykład te w Tabeli 6.3.13. Nie są one jednak odpowiednio objaśnione. Można się domyślać, że parametry " c " to współczynniki rozwinięć w funkcji χ (3.2.22) o największej wartości, zaś pokazane orbitale odpowiadają orbitalom pojedynczo obsadzonym w danej konfiguracji. Nie jest jednak jasne, czym są i czemu służą rysunki z diagramami energetycznymi.

W rozdziale 3.3, jak i we wcześniejszych częściach pracy, zabrakło krótkiej, lecz istotnej dyskusji dotyczącej ograniczeń zastosowanych modeli w kontekście możliwości przewidywania różnych typów rezonansów. Warto byłoby wskazać, jakie przybliżenia mogą wpływać na brak lub zniekształcenie określonych typów stanów rezonansowych. Na przykład, zastosowane przybliżenie nieruchomych jąder atomowych (fixed nuclei approximation) uniemożliwia opis oscylacyjnych rezonansów Feshbacha, które są ściśle związane ze sprzężeniem ruchu elektronowego i wibracyjnego. Z kolei poprawne przewidywanie rezonansów typu core-excited (CE) wymagałoby uwzględnienia odpowiednich stanów wzbudzonych w modelu obliczeniowym, co powinno znaleźć odzwierciedlenie w konstrukcji funkcji bazowych (równanie 3.2.22). Krótkie omówienie tych ograniczeń zwiększyłoby przejrzystość metodyczną pracy i pomogłoby lepiej ocenić wiarygodność otrzymanych wyników numerycznych.

Jak można przeczytać w rozdziałach 6 i 7, dla niektórych układów badanych w pracy, metoda R-macierz była już wcześniej zastosowana do obliczeń przekrojów czynnych i wyniki dostępne są w literaturze. Dla kwasu mrówkowego i acetaldehydu na rysunku 6.2.6 pokazany jest wykres z metody CC R-macierz, która z definicji powinna być dokładniejsza niż SEP. Autorka nie komentuje jednak czy faktycznie należy przypuszczać, że rezonans widoczny na krzywej CC R-macierz jest bardziej wiarygodny niż przewidziany przez SEP i skąd biorą się rozbieżności między metodami. Czy dla pirydyny (rozdział 7) otrzymane wyniki są zgodne (a może lepsze) z wynikami z pracy Sieradzka et al.?

Jednym z celów pracy było zbadanie wiarygodności metody R-macierz, poprzez porównanie obliczonych przekrojów czynnych z wynikami eksperymentalnymi. Autorka ocenia uzyskaną zgodność jako "zadowalającą", co jednak wydaje się nieco zbyt optymistyczne, zwłaszcza w świetle danych przedstawionych na Rysunku 6.2.6. Wynika z niego, że błędy metody R-macierzy są na tyle duże, iż przekraczają różnice w przekrojach czynnych na rozpraszanie dla cząsteczek acetaldehydu i kwasu mrówkowego. Prosiłabym zatem o komentarz, jakie są, zdaniem Autorki, realistyczne oczekiwania wobec metody obliczeniowej przekrojów czynnych, które pozwalają uznać ją za wiarygodną, a także które przybliżenia zastosowane w metodzie R-macierzy Autorka uznaje, na podstawie własnych doświadczeń, za najbardziej ograniczające pod względem dokładności obliczeń.

Choć w recenzji wymieniałam liczne uwagi, mogące sprawiać wrażenie krytycznych, należy podkreślić, że rolą recenzenta jest wskazanie zarówno mocnych stron, jak i możliwych niedociągnięć. W rzeczywistości większość z tych uwag ma charakter spostrzeżeń lub pytań do dyskusji, a nie zasadniczej krytyki. Ogólnie, wysoko oceniam poziom naukowy i oryginalność przedstawionych badań. Zarówno pomiary przekrojów czynnych, jak i przeprowadzone obliczenia nie należą do zadań trywialnych i wymagają dużego doświadczenia oraz rozległej wiedzy. Obliczenia wykonane przez Doktorantkę miały charakter złożony, wymagały znajomości fizyki procesów rozpraszania oraz metod fizyki i chemii kwantowej, a część z nich miała wymiar pionierski, co naturalnie może rodzić więcej pytań niż jednoznacznych odpowiedzi. O wysokiej jakości prowadzonych badań świadczy fakt, że ich wyniki zostały opublikowane w uznanych czasopismach fizykochemicznych o dużym współczynniku wpływu, takich jak Journal of Chemical Physics, Journal of Physical Chemistry A czy European Physical Journal D. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo dobry dorobek naukowy Pani Natalii Tańskiej, zarówno pod względem liczby publikacji i rangi czasopism, jak i jej wiodącej roli autorskiej - w tym publikacji jednoautorskiej w European Physical Journal D, co w przypadku doktorantów stanowi rzadkość i świadczy o samodzielności oraz dojrzałości naukowej Doktorantki.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Natalii Tańskiej do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.