



UNIwersYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej



Instytut Fizyki UMK

Piotr Żuchowski, Prof. UMK
(pzuch@fizyka.umk.pl)
piotr.zuchowski@gmail.com
tel +48 784647638
room number 470)

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DZIEDZINY NAUKOWEJ	
NAUKI ŚCIŚLE	
Wpłynęło dnia	18.10.2025
L.dz.	30/2025
Podpis	

15/10/2025

Recenzja rozprawy doktorskiej
“Oddziaływania elektronów z molekułami o znaczeniu astrochemicznym”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani Natalii Tańskiej, przygotowana pod kierunkiem prof. Pawła Możejko, dotyczy rozpraszania elektronów na molekułach. Autorka koncentruje się na istotnym fragmencie tej rozległej problematyki, tj. na elastycznych zderzeniach elektronów z niewielkimi (w niektórych ujęciach: średnimi) molekułami organicznymi. Jest to zagadnienie wymagające równoczesnego opanowania trudnych aspektów eksperymentu, teorii struktury elektronowej oraz teorii rozpraszania kwantowego. Pani Tańska stanęła zatem przed ambitnym zadaniem połączenia kompetencji doświadczalnych, obliczeniowych i ściśle teoretycznych.

Od strony formalnej rozprawa ma nietypową formę. Z jednej strony tworzy spójną całość, z drugiej – towarzyszą jej publikacje, w tym pierwszoautorskie oraz jedna jednoautorska. Nie jest to jednak klasyczna „zsywka” artykułów: praca stanowi autonomiczny tekst, choć obficie i konsekwentnie odwołuje się do opublikowanych wyników. W kilku miejscach bardziej rozbudowane elementy wywodu znane z publikacji mogłyby w mojej ocenie wzmocnić narrację rozprawy. Zauważę też, że do niektórych sformułowań w pracach artykułowych miałbym drobne uwagi, lecz nie z formalnego punktu widzenia nie znajdują się w samej rozprawie, więc nie wiem czy powinienem.

Rozprawa została napisana w języku polskim i ma klarowną, logiczną strukturę. Jakość redakcyjna stoi na wysokim poziomie: tekst jest przejrzysto podzielony na rozdziały, poprawnie korzysta z literatury przedmiotu, a towarzyszące mu wykresy i tabele są czytelne i starannie opracowane.

Praca zawiera 7 rozdziałów. Dwa z nich są wstępne teoretycznym-metodologicznym (rozdziały “Wprowadzenie do Teorii Rozpraszania” oraz “Teoria R-

macierzy”). Rozdział 4 zawiera opis układu doświadczalnego rozwijanego w grupie w której pracowała doktorantka pracującego w oparciu o elektrostatyczny spektrometr elektronów oraz liniową metodę transmisyjną. W zasadzie więc rozdział ten też należy traktować jako wstęp, lub opis eksperymentalnej metodologii. Małe zastrzeżenia mam do jest rysunku 2.2.2, jest on trochę niezrozumiały bo rodzi pytania interpretacyjne. Oczywiście jest to, że stan wzbudzony elektronowy (E_n) może prowadzić do zarówno CEI jak i CEII. Ale co ze stanem wibracyjnym? **Czy istnieją rezonanse kształtu dla wibracyjnie wzbudzonych stanów molekuł prócz rezonansów Feshbacha?** Jeśli nie, to dlaczego. Oczywiście jest to tylko ilustracja problemu dobrze zrozumiałego nawet dla studentów fizyki kwantowej, i nie obniża bardzo dobrej ogólnie oceny pracy. Inna - również drobna - uwaga terminologiczna: rezonanse typu *shape* mają polską nazwę, powszechnie używaną - rezonanse kształtu.

Rozdział czwarty zawiera bardzo dobry opis układu do spektrometrii elektronów. Opis jest bardzo zrozumiały dla osoby nigdy nie zajmującej się podobnym zagadnieniem, co należy docenić. Autorka z pewnością nie ogranicza się do traktowania tego układu jak "czarnej skrzynki" ale poświęca miejsce i wykonuje ładne ilustracje działania układu eksperymentalnego pokazując jak prosta fizyka w gruncie rzeczy za tym stoi. Jedyne zastrzeżenie ode mnie w tym rozdziale jest takie, że nie bardzo rozróżniam temperatury T_g i T_k tj gdzie one są mierzone / próbkowane. Być może to nieistotny detal, ale **prosiłbym o dopowiedzenie gdzie się różnicuje ten parametr i czy można to kontrolować oddzielnie?** Ostatecznie obie wielkości wchodzi do wzoru na przekrój czynny i – co autorka omawia – ich niepewności wpływają na wartość wyznaczanego σ .

Rozdział piąty, “Weryfikacja metodologii na przykładzie TiCl_4 ” jak sama nazwa wskazuje to dalsza walidacja układu eksperymentalnego i stosowanej teorii na dobrze poznanym układzie. Układ wydaje się dość egzotyczny, o ile dobrze zrozumiałem jest “dobrze poznanym punktem odniesienia” z racji poprzednich badań. TiO_2 jest istotnym związkiem w astrochemii więc być może TiCl_4 również w przyszłości okaże się być, kto wie. **Jak duże znaczenie miał dla Pani fakt że centralnym obiektem molekuly jest metal przejściowy?** W dalszej pracy nie badała Pani takich układów wcale, ograniczając się jedynie do węglowodorów, więc chciałem zapytać czy fakt ciężkiego atomu w środku ze złożoną strukturą powłok jako układ testowy miałby przewagę nad innymi molekułami, bardziej przypominającymi badane układy. I odwrotnie, czy weryfikacja na ciężkim metalu zamiast dobrze poznanej molekuly organicznej nie zaniedbuje/zniekształca obrazu.

Dalsza treść rozdziału o TiCl_4 dotyczy teorii i eksperymentu i odnosi się do publikacji Tańska i inni 2022, która jest owocem pracy doktorantki. W mojej opinii w tym rozdziale przydałoby się więcej szczegółów bezpośrednio z pracy a nie odwołań do publikacji. Przykładowo rysunek 5.02 zawiera odniesienie do stanów spektroskopowych podgrupy grupy Td które bez kontekstu wyglądają niezrozumiale. Ale podkreślam, to tylko kwestia wygody czytelnika i koniec końców, najważniejsza jest publikacja. Przedstawione przez doktorantkę wyniki w tym rozdziale bronią się same, rozbieżności z eksperymentem są przedyskutowane i zaproponowano zostało rozwiązanie polepszenia jakości obliczeń ab initio. Wyniki teoretyczne pomogły zinterpretować całkowite przekroje czynne zmierzone we współpracy z brazylijską grupą badawczą.

Rozdział szósty w mojej opinii zawiera samą esencję pracy, ma najwyższą wartość naukową, tj nowe wyniki eksperymentalne wsparte obliczeniami teoretycznymi. Z punktu widzenia budowania modeli astrochemicznych dostarcza on bardzo wielu istotnych danych, które pozwolić mogą na wyjaśnienie obfitości badanych molekuł w przestrzeni międzygwiazdowej wraz z mechanizmami ich destrukcji/kreacji. W tym rozdziale przedstawiono σ_T dla szeregu związków - krótkich łańcuchów alkilowych z grupami karbonyłowymi i karboksylowymi wraz z teoretycznymi badaniami. Wiele z tych wyników jest nowych, pozyskano je dla molekuł wcześniej nie zbadanych. Pytania do tego rozdziału są następujące: 1) dlaczego słupki błędów w TCS pokazane są tylko przy niektórych energiach, (np rysunek 6.1.3-4) 2) W jakich sytuacjach spodziewa się Pani, że „reguła dodawania” może zawodzić? Czy – z punktu widzenia praktycznych potrzeb astrofizyków przy wypełnianiu tabel danymi wejściowymi do modeli – taka reguła jest wystarczająca, czy wymaga ograniczeń/warunków stosowalności? 3) W opisie rysunków (np 6.2.6) pojawia się pojęcie pseudorezonansów, do odnalezienia opisu którego doktorantka kieruje czytelnika do rozdziału 3.3. Tam opis jest bardzo zdawkowy. Czy można przybliżyć ideę pseudorezonansu?

Rozdział 7 jest to rozdział czystko teoretyczny i dotyczy zderzeń z wybranymi molekułami (hetero)aromatycznymi; i tu mam zastrzeżenie do metodologii. Orbitale wirtualne są artefaktami w metodach SCF. Niekiedy przypominają oczywiście stany wzbudzone, ale nie zawsze. W sytuacji bazy nieskończonej orbitale wirtualne stanowią również continuum i im większa baza tym gorzej zidentyfikować stan podejrzany o bycie stanem fizycznym. W przypadku DFT niepoprawionego asymptotycznie interpretacja orbitali wirtualnych, szczególnie LUMO + N gdzie N jest czymś więcej niż 1 lub 2 może być wątpliwa. DFT cierpi na problem zbyt rozmytych orbitali, chyba że jest poprawione asymptotycznie, lub

wykorzystane są metody “range-separation”. Skąd ma Pani pewność, że przy zmianie funkcjonału na inny rysunki 7.2.18-20 nie zmienia się? Co się stanie przy zmianie bazy na jeszcze bardziej rozmytą (a te bazy zostały wprowadzone by lepiej opisywać aniony) np. doubly augmented-pVXZ ($X=T,Q$)? Są z kolei inne narzędzia w teorii struktury elektronowej które są pewniejsze, na przykład orbitale Dysona. Czy takie orbitale były w dziedzinie zderzeń elektron-molekuła wykorzystywane? Może warto na to zwrócić uwagę? podobnie sprawa ma się z z Natural Transition Orbitals, albo z wykorzystaniem choćby najprostszych amplitud wzbudzeń w ramach metod TDDFT, TDSCF, CIS, CIS(D), czy te metody nie lepiej niż zwykłe orbitale opisywałyby rezonanse?

Podsumowując tą część należy jednak podkreślić że rozdział zawiera bardzo wartościowe porównanie względnych przekrojów czynnych dla szeregu podstawników co może pozwoli tworzyć jakieś proste reguły kombinacyjne do przekrojów czynnych złożonych związków.

Podsumowanie

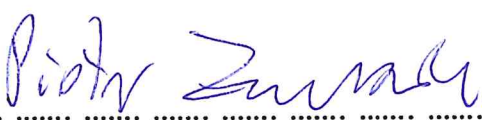
Przedstawiona praca doktorska pani mgr Tańskiej stanowi oryginalne rozwiązanie bardzo istotnego problemu naukowego. W pracy wyznaczono przy użyciu mieszanych technik eksperymentalno-teoretycznych przekroje czynne na zderzenia elektronów z wybranymi molekułami organicznymi o dużym znaczeniu astrochemicznym. W dużym zakresie energii kinetycznych wyznaczono eksperymentalnie lub teoretycznie przekroje czynne na zderzenia elastyczne elektron-molekuła dla owych kilku istotnych układów. Uzyskane wyniki poddano analizie teoretycznej, próbując wyjaśnić pochodzenie rezonansów w tych układach, interpretacja przedstawiona przez kandydatkę na stopień doktora wygląda bardzo logicznie i spójnie.

Doktorantka ewidentnie opanowała zarówno dobrze eksperymentalną stronę tego problemu, na co wskazuje bardzo dobry opis układu doświadczalnego w rozdziale 4, jak i warsztat teoretyczny, który jest trudny i wymaga dobrej znajomości zarówno teorii kwantowego rozpraszania jak i teorii struktury elektronowej. Co jest warte podkreślenia: prawie nigdy te dwie dziedziny: badanie elektronów i rozpraszanie kwantowe nie idą w parze. Doktorantce udało się połączyć opis tych dziedzin w bardzo dobry sposób a ewentualne nieduże potknięcia metodologiczne nie obniżają wartości pracy. Być może nawet trzeba docenić to że fizyk chce mieć przed oczami jak najprostszy opis, nawet jeśli liczby są mało dokładne, albo obarczone przypadkowym kasowaniem, jak to ma miejsce w teorii funkcjonału gęstości. Na

pochwałę zasługuje niewątpliwie fakt że pani Tańska pracę teoretyczną wykonała samodzielnie i nawet sama opublikowała jedną pracę w czasopiśmie European Physics Journal D. Bez wątpienia więc mamy do czynienia z dojrzałą i nie bojącą się wyzwań naukowczynią która jest gotowa do dalszej pracy naukowej i jest w stanie rozwiązywać problemy wieloaspektowe.

Konkludując, wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Ponadto skłonny jestem wyróżnić pracę, zważywszy na samodzielność, bardzo szerokie spektrum zagadnień jakim zajęła się doktorantka, oraz istotność wyników naukowych - pod warunkiem udzielenia odpowiedzi na pytania recenzentów w trakcie obrony publicznej.

dr hab. Piotr Żuchowski, prof. UMK


.....

