



RPW/39918/2025 N
Data: 2025-10-02

Warszawa, 29 września 2025

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

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DZIEDZINY NAUKOWEJ
NAUKI ŚCISŁE

Wpłynęło dnia 03.10.2025
L.dz. 15/2025
Podpis [signature]

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

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Tańskiej są teoretyczne i eksperymentalne badania rozpraszania elektronów na wybranych cząsteczkach istotnych w astrochemii i astrobiologii w zakresie energii do 300eV. Obliczenia teoretyczne wykonane zostały przy pomocy metody R-macierzy zaimplementowanej w pakiecie UKRMol+, natomiast pomiary doświadczalne wykonane zostały przy użyciu elektrostatycznego spektrometru elektronów metodą transmisji liniowej. Eksperymentalnie zmierzone całkowite przekroje czynne zostały porównane z przewidywaniami teoretycznymi dla zderzeń elastycznych oraz wykonana została szczegółowa analiza stanów rezonansowych.

Praca doktorska została przygotowana w Zakładzie Fizyki Zderzeń Elektronowych na Politechnice Gdańskiej pod kierunkiem prof. dra hab. Pawła Możejko, prof. Politechniki Gdańskiej. Procesy zderzeniowe pomiędzy cząsteczkami organicznymi a elektronami odgrywają ważną rolę w syntezie i rozpadzie cząsteczek organicznych w atmosferach planetarnych oraz w przestrzeni międzygwiazdowej. Wyznaczone przekroje czynne i zakresy energetyczne procesów rozproszonych mogą pomóc w dokładnej interpretacji danych dotyczących częstości występowania związków organicznych w kosmosie oraz przewidywania ich trwałości. Dodatkowo, zrozumienie niskoenergetycznych zderzeń elektronów z cząsteczkami organicznymi jest istotne z biologicznego punktu widzenia, gdyż elektrony powstałe na skutek promieniowania jonizującego mogą powodować degradację cząsteczek organicznych, w tym przerwanie łańcucha DNA w rezonansowym procesie wychwytu dysocjacyjnego. Badania laboratoryjne procesów rozpraszania elektronów są zatem kluczowe dla zrozumienia podstawowych procesów astrochemicznych i biologicznych.

Praca zawiera nowe, oryginalne wyniki, które zostały opublikowane przez autorkę i współpracowników w uznanych czasopismach naukowych w dziedzinie chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Zaprezentowany w pracy dorobek jest treścią czterech artykułów opublikowanych w: *The European Physical Journal D*, *The Journal of Chemical Physics* oraz dwóch w *The Journal of Physical Chemistry A*. Warto nadmienić, że wszystkie prace wchodzące w skład dysertacji są pierwszoautorskie, a w jednej z nich mgr inż. Tańska jest jedyną autorką.

Kandydatka do stopnia doktora opublikowała także jedną pracę w czasopiśmie *Molecular Physics* na temat rozpraszania elektronów na cząsteczce pirydyny, która nie weszła jednak do rozprawy doktorskiej oraz dwie prace w materiałach pokonferencyjnych. Kandydatka prezentowała wyniki swoich badań na sześciu konferencjach naukowych w tym dwa razy w postaci krótkiego wystąpienia.

Na rozprawę składa się osiem rozdziałów, spis tabel i rysunków oraz obszerna bibliografia. Pierwszy rozdział stanowi krótkie wprowadzenie do tematyki zderzeń elektronów z cząsteczkami w kontekście zastosowań w astrochemii i astrobiologii. W rozdziale tym przedstawione zostały też szczegółowe cele prowadzonych badań z podziałem na grupy analizowanych związków chemicznych.

W drugim rozdziale Autorka przedstawiła podstawowe pojęcia przydatne do opisu rozpraszania elektronów na cząsteczkach: przekroje czynne, rezonanse Feshbacha i rezonanse kształtu oraz omówione zostały różne typy zjawisk rozproszeniowych dla zderzeń elektron-cząsteczka. Na końcu rozdziału znalazł się przegląd metod obliczeniowych dla rozpraszania elektronów na cząsteczkach.

Rozdział trzeci stanowi wprowadzenie do metody R-macierzy, która była głównym narzędziem obliczeniowym w badaniach teoretycznych. W rozdziale tym znalazł się krótki wstęp do teorii rozpraszania z wprowadzeniem fal parcjalnych i przekrojów czynnych (moim zdaniem pasowałyby lepiej do poprzedniego rozdziału) a następnie wprowadzona została metoda R-macierzy, najpierw w przypadku jednokanałowym a następnie w formalizmie wielokanałowym w kontekście rozpraszania elektronów na cząsteczkach. W dalszej części rozdziału omówione zostały trzy podstawowe modele uwzględniających różne konfiguracje elektronowe stosowane do obliczenia macierzy R: SE (static exchange), SEP (static exchange plus polarization) oraz CAS-SCF (Complete Active Space Self-Consistent Field), oraz omówiony został pokrótce program UKRmol+ który bazował na tych trzech modelach. Na końcu Autorka przedstawiła metodę służącą do analizy rezonansów opartą na koncepcji macierzy opóźnień. W treści rozdziału zauważalne są pojedyncze błędy np:

- równanie (3.2.4): w operatorze Blocha L nie powinien występować czynnik $\frac{1}{2}$ ze względu na przyjętą postać Hamiltonianu H (3.2.2) i założenie, że operator L zapewnia hermitowskość H na odcinku $[0, d]$
- równanie (3.2.11): zamiast a powinno być d
- równanie (3.2.12): brakuje d jeżeli przyjąć definicje jak w [Burke 2011] i zgodne z równaniami (3.2.13) i (3.2.14)

Celem rozdziału czwartego było przedstawienie aparatury badawczej oraz procedury pomiarowej zastosowanej do wyznaczania całkowitych przekrojów czynnych (TCS). W pomiarach zastosowano metodę liniowej transmisji elektronów, w której mierzy się osłabienie intensywności wiązki elektronowej przechodzącej przez gazową próbkę, a TCS wyznacza się z

wzoru Bougera-Lamberta-Beera. Aparatura badawcza bazowała w głównej mierze na cylindrycznym monochromatorze, którego zasada działania została szczegółowo wyjaśniona, a selektywność energii po rozproszeniu zapewniał analizator RFF wytwarzający pole hamujące. Energia wiązki została skalibrowana przy użyciu znanego rezonansu w cząsteczce N_2 ($^2\Pi_g$ przy 2,3 eV). Na końcu czwartego rozdziału przedstawiona została szczegółowa analiza niepewności statystycznych i systematycznych dla różnych zakresów energii rozpraszanych elektronów.

Oryginalne wyniki Autorki rozprawy zaprezentowane zostały w rozdziałach od piątego do siódmego. Pierwszym tematem badawczym było rozpraszanie elektronów na cząsteczce czterochlorku tytanu ($TiCl_4$). Cząsteczka ta została wybrana gdyż istniały już dane eksperymentalne TCS, które można było porównać z obliczeniami w oparciu o metodę R-macierzy i sprawdzić czy metoda ta daje spójne i wiarygodne wyniki. Choć $TiCl_4$ nie ma znaczenia astrochemicznego, posiada jednak metal przejściowy jako atom centralny oraz dużą liczbę elektronów. Wyniki porównano dodatkowo z niezależnymi obliczeniami grupy prof. Bettegi (wielokanałowa metoda Schwingera - SMC) opublikowanymi we wspólnym artykule [Tańska et al. 2022]. Obliczone elastyczne przekroje czynne (ECS) jak i zmierzone TCS wykazały wyraźne minimum Ramsauera-Townsenda przy ok. 1 eV. Zaobserwowano także struktury rezonansowe w zakresie energii 2–12 eV: mały pik przy $\sim 2,5$ eV oraz szerokie maksimum między 3–12 eV. Obliczone ECS były ogólnie niższe od TCS, co wytłumaczone zostało wkładem procesów niesprężystych (wzbudzeń wibracyjnych i wyżej położonych wzbudzeń elektronowych), nieuwzględnionych w modelu. Metoda zastosowana w obliczeniach numerycznych zakładała ustaloną pozycję jąder atomów w cząsteczce, przez co automatycznie pominięty został wkład od wzbudzeń wibracyjnych. Porównanie z wynikami eksperymentalnymi i niezależnymi obliczeniami SMC potwierdziło wiarygodność metody R-macierzy w analizie rozpraszania elektronów na cząsteczkach złożonych.

W rozdziale szóstym badane było rozpraszanie elektronów na alifatycznych cząsteczkach z grupą karbonylową, mających znaczenie astrochemiczne: mrówczanie metylu ($HCOOCH_3$), kwasie octowym (CH_3COOH) oraz aldehydzie propionowym (C_2H_5CHO). Pomiary eksperymentalne w zakresie od około 0,5 eV do 300 eV zostały porównane z obliczeniami teoretycznymi (metoda R-macierzy, program UKRmol+) w zakresie niskich <15 eV, a także z dostępnymi danymi z literatury. Dodatkowo do porównania dodano wyniki teoretyczne rozpraszania na kwasie mrówkowym ($HCOOH$) i acetaldehydzie (CH_3CHO). Dla wszystkich trzech badanych związków pomiary TCS są pierwszymi takimi wynikami dostępnymi w literaturze. Podobnie jak dla $TiCl_4$ obliczone ECS były niższe od TCS na skutek wkładu od procesów niesprężystych. Porównanie danych numerycznych otrzymanych metodą R-macierzy z wynikami metody SMC otrzymanymi w zespole prof. Bettegi [Tańska et al. 2023, Tańska et al. 2025] oraz przez inne zespoły dało dobrą zgodność. Szczegółowa analiza położenia biegunów R-macierzy oraz macierzy opóźnień wykazała obecność rezonansów: π^* przy 1–2 eV (zlokalizowany na wiązaniu $C=O$), oraz σ^* przy ok. 7–9 eV (zlokalizowany na

wiązaniach C–H). Sprawdzona została reguła addytywności dla TCS w zakresie wyższych energii poprzez porównanie z wynikami rozpraszania na prostszych związkach bez grupy metylowej i dodanie oddzielnego wkładu od tej grupy.

Ze względu na ograniczoną liczbę fal parcjalnych założoną w modelu teoretycznym ($l \leq 5$), wkład od wyższych fal parcjalnych został oddzielnie uwzględniony w postaci poprawki w przybliżeniu Borna od rozpraszania na wirującym dipolu. Uwzględnienie tej poprawki doprowadziło jednak do większej rozbieżności i dopiero dodanie do danych doświadczalnych wkładu od zderzeń elastycznych do przodu, oszacowanego na podstawie różniczkowego przekroju czynnego, poprawiło zgodność [Tańska et al. 2025]. Podobne pogorszenie zgodności zaobserwowane zostało po uwzględnieniu poprawki Borna dla rozpraszania na acetaldehydzie (Rys. 6.2.6). Autorka w swoich badaniach uwzględniała poprawkę Borna poprzez dodanie wkładu od niej do całkowitego przekroju czynnego, inaczej niż się to typowo robi uwzględniając ją w amplitudzie rozpraszania, macierzy T lub macierzy K. Dla porównania, w modelu SMC w tej samej pracy [Tańska et al. 2025] dodano ją do amplitudy rozpraszania. Dobrze by było zrozumieć i wyjaśnić, dlaczego Autorka wybrała taki sposób uwzględnienia tej poprawki i czy na pewno prowadzi do poprawienia wyników.

Następnym tematem badawczym były rozpraszanie elektronów na związkach aromatycznych o znaczeniu astrochemicznym: pirydynie i jej pochodnych halogenowych (chloro- i bromopirydyny, 2-, 3-, 4-) oraz związkach z grupą nitrylową: benzonitrylu i cyjanopirydynie (2-, 3-, 4-). Dla wymienionych związków Kandydatka wyliczyła przekroje czynne ECS metodą R-macierzy w modelach SE i SEP. W przypadku pirydyny przekroje te zostały zestawione z danymi doświadczalnymi pochodzącymi odpowiednio, z grupy doświadczalnej Kandydatki oraz z grupy badawczej na Uniwersytecie w Madrycie. Obliczone ECS są niższe od doświadczalnych TCS w całym badanym przedziale, jednak dobrze zgadzają się z przewidywaniami innych grup teoretycznych. Podobne zestawienie zostało wykonane dla benozintrylu, tym razem bazowano na danych doświadczalnych z Uniwersytetu Stanowego w Kalifornii. Obliczone ECS wykazywały szereg rezonansów, które zostały bardzo szczegółowo przebadane przez Kandydatkę i sklasyfikowane, a gdzie to było możliwe położenia rezonansów zostały porównane z danymi literaturowymi, uzyskując na ogół dobrą zgodność. Wszystkie obliczenia dla pirydyny i jej pochodnych halogenowych zostały wykonane dla $n_{VO} = 35$ orbitali wirtualnych oraz dla promienia sfery R-macierzy $a = 18a_0$. Zastanawiający jest fakt, że założona liczba orbitali wirtualnych jest mniejsza niż np. w obliczeniach dla kwasu octowego (liczba orbitali $n_{VO} = 42$) który to związek jest geometrycznie mniejszy i ma mniej elektronów. Niestety w pracy nie została zamieszczona informacja czy obliczone wyniki są zbieżne i nie będą się zmieniać przy zwiększeniu liczby orbitali wirtualnych oraz promienia R-macierzy.

W ostatnim rozdziale Autorka zawarła podsumowanie rozprawy oraz perspektywy dalszych prac badawczych. Zmieszczona na końcu rozprawy imponującej długości bibliografia licząca około 300 pozycji świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury w dziedzinie badawczej

Kandydatki. Ogólne wrażenie po przeczytaniu dysertacji jest bardzo dobre. Praca jest bogato ilustrowana wykresami, rysunkami przedstawiającymi orbitale molekularne i konfiguracje elektronowe oraz tabelami co znacznie ułatwia przyswojenie materiału zamieszczonego w dysertacji. Praca zawiera szereg oryginalnych wyników takich jak doświadczalne TCS dla mrówczanu metylu, kwasu octowego oraz aldehydu prioponowego oraz numerycznie wyznaczone ECS dla cyjanopirydyn i halogenopirydyn, dotąd nie znane w literaturze. Opublikowanie własnego artykułu przez Kandydatkę oraz umieszczenie jej na pierwszym miejscu w trzech pozostałych artykułach świadczy o decydującym wkładzie Kandydatki do prowadzonych badań. Autorka przygotowując tę rozprawę wykazała się bardzo dobrym zrozumieniem opisywanych zjawisk oraz dyscypliny naukowej, a także dociekliwością naukową, w szczególności w analizie zaobserwowanych struktur rezonansowych. Nie mam żadnych zastrzeżeń co do merytorycznej strony prezentowanych wyników i oceniam je wysoko.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa Pani mgr inż. Natalii Tańskiej spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Zbigniew Idziaszek

