



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Fotochemii i Spektroskopii
Prof. dr hab. Robert Kołos

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 18
Fax +(48 22) 343 33 33
E-mail: rkolos@ichf.edu.pl

Warszawa, 27 sierpnia 2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Luchowskiej (z d. Halasa) „Procesy fotoizomeryzacji indukowane w cząsteczkach izolowanych przez wzbudzenie monochromatycznym światłem laserowym”

Złożona do recenzji rozprawa, przygotowana pod kierunkiem dra hab. Leszka Łapińskiego, prof. IF PAN, wpisuje się w jeden z głównych nurtów prac prowadzonych w Zespole spektroskopii oscylacyjnej i rotacyjnej (Oddział Fizyki Promieniowania i Spektroskopii) Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Są to badania polegające na wykorzystaniu promieniowania podczerwonego do wzbudzania wybranych modów oscylacyjnych cząsteczki i stymulowania w ten sposób określonych zmian geometrii. Fotochemia (lub raczej fotofizyka) kriogenicznie izolowanych molekuł naświetlanych podczerwienią, dziedzina o dużym potencjale poznawczym, jest stosunkowo mało eksploatowana, choć korzeniami sięga pionierskiego okresu spektroskopii w matrycach z zestalonych gazów szlachetnych. Już w 1963 r. Hall i Pimentel zademonstrowali szerokopasmowe wzbudzenie drgania O-H wywołujące zmianę konformacji matrycowo izolowanego kwasu azotowego (III). Warunkiem prawdziwej atrakcyjności podobnych doświadczeń jest jednak użycie przestrajalnego, wąskopasmowego źródła promieniowania IR, dającego możliwość precyzyjnego przekazania energii do określonego modu oscylacyjnego. Kluczowy dla wielu dalszych badań okazał się eksperyment wykonany 21 lat temu w grupie Räsänen: selektywne wzbudzenie pierwszego nadtonu drgania O-H najprostszego kwasu karboksylowego było wystarczające, aby uzyskać mniej trwałe konformer prekursora pokonując odpowiednią barierę energetyczną.

Rozprawa mgr A. Luchowskiej została zredagowana z zachowaniem tradycyjnego układu. Pierwszy rozdział jest zwięzłym, literaturowym wstępem do techniki izolacji matrycowej, spektroskopii IR oraz ogólnych zagadnień izomerii konformacyjnej. Sprecyzowane w kolejnym rozdziale cele pracy to, z jednej strony, wskazanie termodynamicznie najtrwalszych struktur dla wybranych sześciu obiektów podlegających izomerii konformacyjnej, z drugiej zaś strony, opis fotorotamerii stymulowanej wzbudzeniem nadtonów konkretnych drgań tych cząsteczek. Jako

oddzielne zadanie Doktorantka wymieniła (trochę mnie dziwi, że na pierwszym miejscu „sprawdzenie przydatności przestrajalnego lasera diodowego do selektywnego indukowania przemian konformacyjnych”. Zastosowany układ doświadczalny oraz procedura pomiarowa zostały następnie przedstawione w rozdziale *Metody eksperymentalne*. Sercem rozprawy jest oczywiście rozdział opisujący *Wyniki badań własnych*, a najważniejsze wyniki pracy znalazły zwięzłe podsumowanie w rozdziale *Konkluzje*. Bibliografia (ok. dwustu pozycji) odzwierciedla rzetelny przegląd literatury.

Objektami przeprowadzonych eksperymentów były 2-tiocytozyna oraz kwasy: oksamowy, 2-furanokarboksylowy, 2-tiazolokarboksylowy, glikolowy i kojowy. Doktorantka wykorzystwała również metody chemii kwantowej do wiarygodnego przewidywania termodynamicznej trwałości oraz spektroskopii IR struktur konformacyjnych odpowiadających zahamowaniu rotacji atomów lub grup atomów wokół kierunków wyznaczonych przez pojedyncze wiązania (w badanych przypadkach należało rozważać 1, 2 lub nawet 3 konformacyjne stopnie swobody). Dzięki temu teoretycznemu wsparciu mogła identyfikować konkretne rotamery w rejestrowanych widmach matrycowych. Dla kwasów oksamowego, furanokarboksylowego oraz tiazolokarboksylowego przeprowadziła także analizę rozkładu energii potencjalnej drgań normalnych (na uwagę zasługuje tu reinterpretacja opisanego wcześniej w literaturze widma kwasu oksamowego, w zakresie drgań rozciągających N-H i O-H). Ustalanie kolejności energetycznej konformerów było w kilku przypadkach wspomagane obserwacjami temperaturowej ewolucji widm.

Uzyskana wiedza o spektroskopii badanych związków izolowanych w matrycach kriogenicznych dała mgr Luchowskiej możliwość śledzenia i szczegółowego opisu przemian konformacyjnych indukowanych podczerwienią, polegających najczęściej na przemieszczeniu atomu wodoru grupy hydroksylowej lub tiolowej. W typowym doświadczeniu, termodynamicznie najtrwalszy rotamer badanej cząsteczki był naświetlany promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni dostrojonym do częstotliwości pierwszego nadtonu wybranego drgania rozciągającego grup -OH, -SH lub -NH₂, co prowadziło do określonej przemiany konformacyjnej (z reguły w pełni odwracalnej, po przestrojeniu lasera na częstotliwość odpowiedniego drgania produktu). Po naświetlaniu podczerwienią, zazwyczaj (tj. dla kwasów oksamowego, furanokarboksylowego, glikolowego i tiazolokarboksylowego) obserwowany był bardzo powolny samorzutny powrót do dominującej konformacji, zapewne przy udziale tunelowania (w przypadku tiocytozyny zjawisko nie zachodziło; brak odnośnych wyników dotyczących kwasu kojowego).

Za szczególnie cenne wyniki recenzowanego doktoratu uważam:

1. Odkrycie możliwości dalekozasięgowego, wewnątrzcząsteczkowego przepływu energii od pierwotnie wzbudzonej oscylacji, skutkującego zmianą konformacji oddalonej grupy funkcyjnej; pierwszym literaturowym doniesieniem była tu praca Halasa et al. JPC A (2015) 119, 9262 opisująca rotamerię grupy tiolowej po wzbudzeniu nadtonu drgania rozciągającego grupy NH₂ w cząsteczce matrycowo izolowanej 2-tiocytozyny. Rozprawa podaje również inny, nawet bardziej spektakularny przykład takiego zjawiska, dotyczący kwasu kojowego;

Doktorantka zaobserwowała tam przeniesienie energii poprzez 6 wiązań chemicznych.

2. Zidentyfikowanie sekwencji przemian fotorotamerycznych kwasu glikolowego izolowanego w zestalonym argonie, angażujących w sumie 3 konformery; wskazanie na odmienną matrycę azotową – utrudniającą, jak można sądzić, obrót dużej grupy funkcyjnej (-COOH), a zarazem umożliwiającą przekazywanie wzbudzenia oscylacyjnego pomiędzy dwoma oddalonymi fragmentami hydroksylowymi.

Całość rozprawy oceniam bardzo wysoko. Wybrana została interesująca, aktualna tematyka. Mgr Luchowska przeprowadziła liczne udane eksperymenty, wnikliwie zinterpretowała i przedyskutowała wyniki – dokonując tym samym oryginalnego rozwiązania postawionych problemów naukowych i wykazując się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej. Wyniki zostały opublikowane w latach 2014-2016 jako 6 artykułów w *Journal of Physical Chemistry A*; Doktorantka jest ich pierwszym autorem. Do Jej dorobku publikacyjnego należy ponadto inny artykuł opisujący podobne zjawiska (poświęcony fotofizyce kwasu kwadratowego; rok 2013), wykraczający poza materiał zawarty w Rozprawie.

W recenzowanej pracy nie znalazłem usterek, poza tymi o charakterze redakcyjnym, o niewielkim znaczeniu. Wymieniam je poniżej. Niedostatkim edytorskim jest dla mnie przede wszystkim mało przejrzysty układ treści. W szczególności:

- Rozdział *Metody eksperymentalne*, pomieścił nie tylko spodziewany opis układu doświadczalnego oraz procedury pomiarowej, lecz również informację o wykorzystanych metodach teoretycznych.

- Pierwszy podrozdział *Wyników*, dotyczący sprawdzenia przydatności przestrajalnego lasera diodowego, zawiera wyłącznie opis eksperymentów z kwasem oksamowym. Przypuszczalnie bardziej spektakularne było wykorzystanie lasera diodowego w doświadczeniach z innymi cząsteczkami, np. kwasu glikolowego lub tiocytozyny, wymagających bardzo dobrej selektywności wzbudzenia (choć niekoniecznie aż takiej, jaką oferuje to źródło). Rozprawa zawiera informację, iż kwas glikolowy naświetlany był zarówno OPO jak i laserem diodowym, szkoda więc, że Doktorantka nie podała przykładów wzajemnie porównujących te dwa źródła wzbudzenia, ilustrujących stwierdzenie zawarte w końcowych *Konkluzjach* (str. 142): „... pokazano, że ze względu na znacznie mniejszą szerokość spektralną emitowanej wiązki światła, laser diodowy jest lepszym źródłem światła w przypadkach, gdy selektywnie musi być wzbudzona jedna z dwóch form, których pasma absorpcyjne w zakresie near-IR są położone przy bardzo bliskich sobie długościach fali”. Inne stwierdzenie, również zawarte w *Konkluzjach*: „... fotoindukowane przemiany konformacyjne zachodzą tak samo, niezależnie od tego, czy do generowania światła near-IR o danej długości fali użyty był laser z OPO, czy laser diodowy” budzi niedosyt, wygląda bowiem na nieco sprzeczne z poprzednio przeze mnie cytowanym, a Doktorantka nie dyskutuje różnic między tymi źródłami promieniowania (innych niż szerokość spektralna), które, *a priori*, mogłyby skutkować zróżnicowaniem indukowanych przez nie efektów

fotofizycznych.

- Podrozdział *Manipulowanie strukturą cząsteczki przy użyciu monochromatycznego światła z zakresu bliskiej podczerwieni* opisuje wyłącznie doświadczenia z kwasem glikolowym, choć jego tytuł znakomicie odpowiada wszystkim sześciu rozważanym przypadkom fotorotamerii – i mógłby posłużyć za tytuł całej pracy doktorskiej. Z kolei obecny tytuł Rozprawy, nadmiernie ogólny, może sugerować treść poświęconą dowolnym przemianom fotochemicznym zachowującym stechiometrię cząsteczki, realizowanym np. promieniowaniem UV. Wolałbym tytuł precyzyjny, że praca odnosi się do przemian konformacyjnych i to takich, które indukowane są podczerwienią.

Kolejne uwagi wyliczam w kolejności zgodnej z układem tekstu Rozprawy.

1. Rys. 1.2.1, podpis: „Matryca utworzona z cząsteczek 2-tiocytozyny, izolowanych w środowisku zestalonego gazu szlachetnego...” nie oddaje istoty rzeczy (podobne zdanie można również znaleźć na str. 5). Cząsteczki 2-tiocytozyny nie *tworzą* matrycy, lecz *są izolowane* w matrycy, tj. w strukturze zestalonego gazu szlachetnego.
2. Str. 13: fraza „... tunelowanie cząstek cięższych niż dwa atomy wodoru [92] lub atom deuteru jest zjawiskiem, które zaobserwowano dotychczas zaledwie dla kilku cząsteczek...” jest gramatycznie i merytorycznie niejednoznaczna (odnośnik [92] dotyczy synchronicznego przeniesienia dwóch protonów).
3. Str. 32: żargon laboratoryjny: „porty na okienka w obudowie kriostatu”.
4. Str. 33: niezręczne sformułowanie: „... niepożądane oddziaływania cząsteczek, znajdujących się na granicy faz matryca-próżnia...”. Chodzi tu raczej o granicę między fazami stałą i gazową.
5. Str. 36 i nast.: nie znalazłem tu informacji o wysokości bariery energetycznej oddzielającej zidentyfikowane konformery kwasu oksamowego.
6. Str. 39 i nast.: Doktorantka powinna zinterpretować fakt, że częstotliwość promieniowania dokonującego przemianę konformacyjną kwasu oksamowego (dopasowanego do pasma absorpcyjnego wykrytego w obszarze NIR) znacznie przekracza podwojoną częstotliwość tonu podstawowego drgania rozciągającego OH.
7. Rys. 5.1.6.: brak widma (a) w lewym górnym panelu.
8. Rys. 5.1.10.: niewyjaśnione znaczenie symbolu „~”.
9. Str. 57.: powinno być „dostępna” zamiast „potrzebna” w zdaniu „Mimo, że bariera energetyczna na rotację $F_{A2} \rightarrow F_{A3}$ wynosi ok. 32 kJ mol^{-1} , a energia potrzebna do wzbudzenia znacznie ją przekracza ($83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)...”
10. Schemat 6.1.2.: brak wskazania liczby falowej 6725 cm^{-1} pod strzałką symbolizującą przemianę G_{A3} w G_{A2} .
11. Na str. 119 Doktorantka opisuje poszukiwania wpływu szerokopasmowego promieniowania z

zakresu średniej podczerwieni na fotorotamerię kwasu kojowego. Chodzi tu o ewentualną obecność słabego efektu; wartość Rys. B5, który to ilustruje (str. 174), byłaby więc większa gdyby precyzyjnie przedstawiał on różnicę widm oznaczonych (c) i (b).

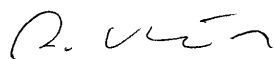
12. Rys. B4, opis: brak wyjaśnienia, że symbole „x” oraz „+” oznaczają punkty siodłowe PES. Celowe byłoby podanie liczbowych wartości względnej energii odpowiadających tym punktom.
13. W całej pracy *promieniowanie* IR często (ok. 20 razy) nazywane jest żargonowo *światłem* IR (przeważa jednak termin poprawny).

Dostrzeżone literówki itp.:

- str. 14: „podczerwoni” zamiast „podczerwieni”
- str. 15, wiersz 3: „1960” zamiast „1963”
- str. 24: jest „... atomem wodoru H...” zamiast „... atomem wodoru...”
- str. 24: skróty FA oraz TA pojawiają się zanim zostaną rozszyfrowane
- str. 33: jest „zewnętrzna rurka” zamiast „zewnętrzną rurką”
- str. 35: jest „aug-ccpvDz” zamiast „aug-cc-pVDZ”
- Rys. 5.2.7., góra: jest „TAI” zamiast „TAI”
- str. 69: powinno być „minimów na PES” lub „minimów PES” zamiast „minimów na powierzchni PES”
- Rys. 6.1.7., opis: jest „7126 i 7174 cm⁻¹” zamiast „7126 lub 7174 cm⁻¹”
- str. 81, dół: jest „tą samą przemianę” zamiast „tę samą przemianę”
- str. 84, dół: jest „premianny” zamiast „przemiany”
- str. 97, środek: jest „tą relację” zamiast „tę relację”
- opis rysunku 7.2.11, góra: jest „promieniowania” zamiast „promieniowaniem”
- str. 134, przedostatni akapit: jest „zaledwie 10 kJ/mol⁻¹” zamiast „zaledwie 9.4 kJ/mol⁻¹”
- str. 138, dół: jest „tą interpretację” zamiast „tę interpretację”

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr Anny Luchowskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2003 Nr 65 poz. 595 oraz Dz. U. z 2017 r. poz. 1789). Wnoszę o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Zarazem wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Anny Luchowskiej wobec wagi uzyskanych wyników naukowych, które opublikowano jako 6 artykułów w jednym z wiodących czasopism fizykochemicznych. Wśród tych wyników zwracam szczególną uwagę na odkrycie spektakularnych przejawów dalekozasięgowego wewnątrzcząsteczkowego transferu wzbudzenia oscylacyjnego.



Prof. dr hab. Robert Kołos