

Warszawa, 22 czerwca 2009

dr hab. Irena Deperasińska  
Instytut Fizyki PAN

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dariusza Wiącka

p.t. *Pojedyncza cząsteczka terylenu jako sonda jej nanootoczenia*

Rozprawa doktorska mgr Dariusza Wiącka została wykonana w Instytucie Fizyki PAN pod kierownictwem prof. dr hab. Bolesława Kozankiewicza, kierującego grupą, która od kilku lat prowadzi badania fluorescencji pojedynczych cząsteczek. Są to pasjonujące eksperymenty, pozwalające uzyskać dane o własnościach poszczególnych cząsteczek, bez uśrednienia po zespole. Spektroskopia pojedynczych cząsteczek jest techniką, która rozwinęła się stosunkowo niedawno, ale jest na tyle atrakcyjna, że już wykorzystywana w praktyce, na przykład w biologii molekularnej, do badania ruchliwości, reakcji i procesów przekazywania energii między cząsteczkami. Tym nie mniej do wyjaśnienia pozostało jeszcze wiele pytań, między innymi o możliwości zastosowania spektroskopii pojedynczych cząsteczek w badaniach strukturalnych. Tego typu zagadnieniom poświęcona jest rozprawa doktorska pana D. Wiącka.

W swoich eksperymentach Autor wybrał jako fluoryzującą sondę terylen, jedną z kilkunastu cząsteczek, uznawanych obecnie jako najlepiej nadające się do odegrania takiej roli. Środowiskami, w których umieszczano terylen były kryształy *para*-terfenylu, naftalenu, 2,3-dimetylnaftalenu, a także matryce Szpolskiego. O ile pierwsze dwa kryształy są znane z tego, że są stosunkowo dobrze uporządkowanymi „gospodarzami”, to kryształ 2,3-dimetylnaftalenu został wybrany jako układ charakteryzujący się pewnym nieporządkiem orientacyjnym, zaś matryce Szpolskiego jako środowisko o własnościach pośrednich między polikryształem i polimerem.

Wśród problemów do wyjaśnienia, które Autor rozprawy „oddziedziczył” po poprzednikach było sprawdzenie czy fluorescencja pojedynczych cząsteczek terylenu, umieszczonych w kryształach *para*-terfenylu może być wskaźnikiem przejścia fazowego w tym kryształach. Na pogłębione badania i wyjaśnienie oczekiwały też zaobserwowane poprzednio procesy tzw. foto-wybielania, jakim ulegają pojedyncze cząsteczki terylenu w kryształach 2,3-dimetylnaftalenu, a także w matrycach Szpolskiego. Jeszcze inne pytania dotyczyły różnic

w strukturze oscylacyjnej widm pojedynczych cząsteczek w zależności od rodzaju kryształu w którym znajdowały się oraz efekty związane ze wzbudzeniem takich cząsteczek z nadmiarem energii wzbudzenia.

Rozwiązanie części wymienionych zagadnień wymagało przeprowadzenia pomiarów emisji w szerokim zakresie temperatur. Tymczasem, ze względów aparaturowych, dotychczasowe badania emisji pojedynczych cząsteczek wykonywano w ustalonej i niezmiennej temperaturze w dwu granicznych przypadkach, w niskich temperaturach lub w temperaturze pokojowej. Tak więc realizacja temperaturowych pomiarów wiązała się z poważnym wyzwaniem eksperymentalnym, wymagała bowiem zbudowania specjalnego, nowego układu pomiarowego.

Podjęcie tych wszystkich zagadnień i trudów budowy nowego układu uważam za uzasadnione perspektywą głębszego wniknięcia w fizykę pojedynczych cząsteczek i uzyskania lepszego zrozumienia jakim narzędziem badawczym, o jakich możliwościach i ograniczeniach, jest spektroskopia pojedynczych cząsteczek.

Rozprawa doktorska mgr D.Wiącka składa się z ośmiu rozdziałów oraz spisu literatury (115 pozycji) i dodatku (zawierającego program napisany i wykorzystany przez autora pracy w trakcie analizy wyników pomiarów). Zawartość pracy znajduje się w sześciu opublikowanych już artykułach, których współautorem jest pan D.Wiącek.

Konstrukcja rozprawy jest prosta i przejrzysta. Natomiast zastrzeżenia budzi jej język i edycja.

Pracę rozpoczyna wstęp (rozdział 1), będący pobieżnym wprowadzeniem do spektroskopii pojedynczych cząsteczek, a zakończony przedstawieniem najważniejszych danych literaturowych o własnościach cząsteczki terylenu. W rozdziale 2, w powiązaniu ze stanem wiedzy w momencie rozpoczynania pracy sformułowano cele pracy. Rozdział 3 został w całości poświęcony aparaturze pomiarowej. Prezentuje się tam przede wszystkim mikroskop konfokalny, powstały w Zespole Fotofizyki Molekularnej w IF PAN i opisuje testy, jakim został on poddany. Jest to jedno z nielicznych na świecie urządzeń, pozwalające badać emisję pojedynczych cząsteczek w szerokim zakresie temperatur. W tym samym rozdziale omówiono też budowę układu zbudowanego do hodowli kryształów przez sublimację. Szczególną cechą tego układu jest możliwość kontrolowania stężenia domieszki. Ponadto w rozdziale 3 przedstawiono schemat spektrofotometru używanego do badania widm zbioru cząsteczek.

W następnych rozdziałach (od 4 do 7) Autor rozprawy przedstawia szczegółowo wyniki uzyskane kolejno: w temperaturowych badaniach fluorescencji pojedynczych cząsteczek terylenu w kryształach *para*-terfenylu, widma wzbudzenia pojedynczych cząsteczek terylenu

zmierzone w kryształach *para*-terfenylu i naftalenu wraz z ich analizą i wnioskami o symetrii terylenu wbudowanego w te kryształy i wreszcie w ostatnich rozdziałach badania widm fluorescencji pojedynczych cząsteczek terylenu w kryształach 2,3-dimetylnaftalenu i w matrycach Szpolskiego, prowadzone pod kątem zbierania informacji o procesach foto-wybielania terylenu. Końcowy rozdział 8 zawiera podsumowanie rezultatów uzyskanych w pracy.

W pracy otrzymano wiele nowych, ciekawych i wartościowych wyników. Za najciekawszy fragment pracy uważam rozdział 6, poświęcony pojedynczym cząsteczkom terylenu w kryształach 2,3-dimetylnaftalenu, który w gruncie rzeczy jest raportem ze żmudnego naukowego „śledztwa”, przeprowadzonego „w sprawie” foto-wybielania terylenu, a zakończonego hipotezą o okluzji argonu w strukturze kryształu.

Równie interesujące są analizy wyników otrzymanych z badania terylenu w matrycach Szpolskiego, a mianowicie w ich ramach skojarzono zaobserwowany fakt skracania się czasu foto-wybielania w miarę wzrostu temperatury z jednoczesnym przesuwaniem się linii przejścia (0,0) w kierunku większych energii. Wielkość tego przesunięcia posłużyła Autorowi pracy do oszacowania jak wraz z temperaturą wzrasta objętość wnęki, w której znajduje się cząsteczka. Powiększanie się wnęki stwarza korzystniejsze warunki dla wnikania tlenu i reakcji z nim, co uważane jest za przyczynę foto-wybielania.

Dużo miejsca w pracy poświęcono dyskusji symetrii (i ewentualnych odkształceń od płaskości) cząsteczki terylenu wbudowanego w badane kryształy, odzwierciedlanych przez strukturę oscylacyjną w widmach wzbudzenia fluorescencji.

Najważniejszym i najtrudniejszym punktem pracy były temperaturowe badania fluorescencji pojedynczych cząsteczek terylenu w kryształach *para*-terfenylu, zakończone wnioskiem o zwiększaniu się wraz ze wzrostem temperatury wartości stałych szybkości obsadzania i opróżniania stanu tripletowego, przy czym wzrost stałej szybkości obsadzania tripletu okazał się większy niż stałej opróżniania tripletu. Ważnym wynikiem była obserwacja, że temperaturowe zmiany obydwu stałych szybkości mają charakter ciągły w całym zakresie temperatur, także w temperaturze przejścia fazowego w kryształach *para*-terfenylu. Oznaczało to odrzucenie wcześniej sformułowanej hipotezy o skokowej zmianie wielkości stałych szybkości przy przejściu fazowym.

Te ważne wyniki zostały przedstawione w pracy w bardzo nieporządnym sposobie, pozostawiając wiele niejasności. Podstawowy wzór na stałą zaniku (wzór 4.3) zapisany jest z błędem. Nieznane są oszacowania błędów z analizy funkcji korelacji natężenia fluorescencji pojedynczych cząsteczek. Nie wiadomo jaką metodą posłużono się w dopasowaniu danych

doświadczalnych do zależności opisanej wzorem 4.6. i wreszcie skąd wynikają granice błędu, z jakimi podano w Tabeli 4.1 wartości stałych szybkości obsadzania tripletu. A w szczególności jaki wpływ na wartości wyznaczonych stałych szybkości i relacje między nimi miało przyjęcie założenia o liniowym związku między stałą szybkości opróżniania stanu tripletowego i natężeniem światła wzbudzającego. W świetle danych pokazanych na rysunku 4.2, stanowiących podstawę do przyjęcia takiego założenia, zależność liniowa nie jest dobrze spełniana w całym zakresie natężeń.

Brak uporządkowania myśli zaznacza się także w podsumowaniu, w którym co prawda streszczone są wyniki otrzymane w pracy, ale nie próbuje się już ułożyć tej składanki, choćby w kontekście tytułu pracy. Jaka sonda, o jakiej jakości jest pojedyncza cząsteczka terylenu? Jakiego rodzaju nanootoczenia mogą być sondowane przez nią?

Jak już wspomniałam najłabszą stroną rozprawy jest jej język i edycja. Potknięć jest tak dużo, że trudno je wszystkie przytaczać. Pojawiają się tam różne błędy. Niektóre wyniknęły z zawierzenia przez Autora rozprawy automatycznej korekcie, dokonywanej przez komputer. Spowodowało to na przykład pojawienie się w pracy pojęcia „lasera jednodomowego” (str.57).

Sam Autor potrafił także tworzyć zadziwiające zdania, jak „...cząsteczki Tr spełniają wysokie wymagania pozwalające używać je do badań jako pojedyncze.” (str.45) albo „Obserwację skoków natężenia fluorescencji cząsteczek obserwowaną w niskich temperaturach można wytłumaczyć...” (str.75) „Matryce Szpolskiego dostarczają środowiska...” (str.87).

Oprócz tych zabawnych dziwołogów w rozprawie pojawia się też wiele wyrażen żargonowych bądź nieprecyzyjnie użytych, jak „wzbudzenie poprzez stan wibronowy” (str. 57) (wzbudzenie do stanu), „Linia zero-fononowa czystego przejścia elektronowego...” (str.57) (przejście czysto elektronowe), „drganie wibronowe” (str.64), albo „...obniżanie się wartości stałej szybkości, co tłumaczono zmniejszeniem się obsadzenia najniższego stanu.” (str.97) (nb. poza tym, że stała szybkości nie zależy od obsadzenia, w tym miejscu autor zaprzeczył wynikom, które wcześniej przedstawił).

Jednak niezależnie od tych uwag krytycznych uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr D.Wiącka spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim, świadczy o dużym wkładzie pracy Autora przy wykonywaniu eksperymentów i opanowaniu przez niego skomplikowanych metod stosowanych obecnie w spektroskopii. Wniosuję o dopuszczenie mgr D.Wiącka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

J. Depaewicz