

Prof. dr hab. Jacek Waluk  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 11.05.09

*Recenzja pracy doktorskiej Pana Dariusza Wiącka*

*Pojedyncza cząsteczka terylenu jako sonda jej nanootoczenia*

Rozwijane od niespełna dwudziestu lat techniki związane ze spektroskopią pojedynczych cząsteczek wzbudzają ogromne zainteresowanie ze względu na ich atrakcyjność zarówno dla badań podstawowych, jak i dla praktycznych zastosowań, np. w analizie chemicznej, biologii, medycynie, czy też inżynierii materiałowej. Początkowe eksperymenty prowadzono głównie na izolowanych cząsteczkach w niskich temperaturach; po kilku latach nastąpił rozwój metod pozwalających na obserwację pojedynczych chromoforów w temperaturze pokojowej. Każda z tych technik ma swoją specyfikę: w pomiarach niskotemperaturowych stosuje się selekcję spektralną, natomiast badania w temperaturze pokojowej wymagają selekcji przestrzennej. Praca Pana Wiącka, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bolesława Kozankiewicza w Instytucie Fizyki PAN, to udany i, co warto podkreślić, bardzo rzadki przykład połączenia tych dwóch metodologii. Skonstruowano bowiem przyrząd, oparty o mikroskop współogniskowy, umożliwiający rejestrację widm fluorescencji pojedynczych cząsteczek w zakresie temperatur od 1.7 K do 300 K.

Licząca 111 stron rozprawa Pana Wiącka składa się z ośmiu rozdziałów, dodatku prezentującego kod programu napisanego w celu obliczania funkcji autokorelacji natężenia fluorescencji, oraz zawierającego 115 pozycji wykazu literatury. We wstępie autor przedstawia

wymagania jakie muszą być spełnione aby planować udane eksperymenty na pojedynczych cząsteczkach, dotyczące zarówno specyfiki badanych chromoforów, jak i technik pomiarowych. Na końcu rozdziału krótko omówiono dotychczasowe badania terylenu, jednej z najpopularniejszych molekuł używanych w niskotemperaturowej spektroskopii pojedynczych cząsteczek. Właśnie perylen stał się obiektem zainteresowania Pana Wiącka. Jednakże, zanim doszło do realizacji przedstawionych w rozdziale 2 zamierzeń badawczych - pomiarów tej cząsteczki umieszczonej w kryształach i matrycach Szpolskiego - zrealizowany być musiał podstawowy cel pracy, zbudowanie stanowiska do pomiarów w funkcji temperatury. Autor szczegółowo omawia ten przyrząd w rozdziale 3, przedstawiając następnie testy rejestracji widm pojedynczych cząsteczek. Pokazano także układ do hodowli kryształów oraz system rejestracji emisji ze zbioru cząsteczek.

Rozdział 4 poświęcony jest badaniom terylenu izolowanego w kryształach *p*-terfenylu. Autorowi udało się wyznaczyć stałe szybkości obsadzania i depopulacji stanu trypletowego w szerokim zakresie temperatur, od 5 do 300 K. Ciekawe, że o ile stała depopulacji zmienia się w tym zakresie temperatur dwukrotnie, to stała szybkości obsadzania stanu trypletowego rośnie o dwa rzędy wielkości. Ze zmianą temperatury zmienia się charakter zaniku funkcji autokorelacji natężenia fluorescencji, z dwueksponencjalnego w 5 K do monoeksponencjalnego w 50 K. Zbadano również zachowanie pojedynczych cząsteczek w temperaturach nieco poniżej i nieco powyżej przejścia fazowego w kryształach *p*-terfenylu, celem zweryfikowania hipotezy, że wartości stałych obsadzania i opróżniania stanu trypletowego mogą zmieniać się skokowo; wyniki nie potwierdziły tego przypuszczenia.

Następny rozdział (5) przedstawia widma wzbudzenia pojedynczych cząsteczek terylenu w kryształach *p*-terfenylu i naftalenu. Rejestrowano zarówno przejścia (0-0), jak i wzbudzenie poziomu wibronowego odległego o około  $250\text{ cm}^{-1}$ , w funkcji natężenia światła wzbudzającego.

Ciekawym rezultatem było zaobserwowanie w kryształach naftalenu rozszczepienia linii wibronowej, która w kryształach *p*-terfenylu jest pojedyncza. Świadczy to o płaskości chromoforu w stanie  $S_1$  w matrycy z *p*-terfenylu, natomiast w naftalenu terylen jest niepłaski. Inny ciekawy wynik to obserwacja, przy wyższych natężeniach promieniowania wzbudzającego, przejść, które, być może, odpowiadają drganiom niesymetrycznym.

W rozdziale 6 omówiono wyniki otrzymane dla terylenu izolowanego w kryształach 2,3-dimetylnaftalenu. Ze względu na nieporządek orientacyjny tego ostatniego, poszczególne cząsteczki gościa mogą mieć bardzo różne mikrootoczenia. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy położeniem pasma (0-0) a częstością linii wibronowej  $250\text{ cm}^{-1}$ . Bardzo istotnym wynikiem było wykrycie, że fotostabilność zależy od sposobu przygotowania kryształu. W szczególności, okluzja atomów argonu w kryształach uniemożliwia wnikanie doń tlenu, co znakomicie zwiększa fotostabilność.

Rozdział 7 przedstawia rezultaty badania fotowysielania pojedynczych molekuł terylenu w dwóch matrycach Szpolskiego: *n*-heksadekanie i *n*-dodekanie. Autor wykazał, że proces ten wiąże się z obecnością tlenu w matrycach. Nie potwierdziły się przypuszczenia, że lepsze upakowanie w matrycy z *n*-dodekanu może obniżyć efektywność fotowysielania.

Rozprawę zamyka podsumowanie, w którym autor wspomina również o problemach, jak dotąd, nierozwiązanych oraz o planach na przyszłość. Bardzo ciekawa wydała mi się informacja o zaobserwowaniu „punktowych” skupisk cząsteczek gościa w kryształach *p*-terfenylu.

Uważam doktorat Pana Wiącka za ciekawy i udany. Do najważniejszych osiągnięć zaliczam (i) skonstruowanie unikatowej, w skali światowej, aparatury umożliwiającej pomiary pojedynczych cząsteczek w bardzo szerokim zakresie temperatur. Stwarza to znakomity punkt wyjścia do przyszłych badań; (ii) dobitne zademonstrowanie okluzji argonu w kryształach, a

tym samym, sposobu zwiększania fotostabilności pojedynczych cząsteczek. Sądzę, że wynik ten znajdzie zastosowanie w przyszłych eksperymentach; (iii) wykazanie różnic w symetrii tej samej cząsteczki w różnych mikrootoczeniach.

Moje uwagi krytyczne dotyczą dość lakonicznego potraktowania pewnych wyników, które, moim zdaniem, zasługują na szerszą dyskusję. Należą do nich następujące obserwacje:

1. Duża zależność temperaturowa stałej szybkości  $k_{23}$  wskazuje na aktywację termiczną przejścia międzysystemowego. Skwitowane to zostało jednym zdaniem w podsumowaniu. Czy możnaby oszacować energię aktywacji, a na jej podstawie pokusić się o interpretację?
2. Opisane w rozdziale 4 badania terylenu jako potencjalnego znacznika przejścia fazowego nie wykazały skokowej zmiany stałych szybkości. Autor nie wspomina, czy próbował wykryć zmiany innych parametrów, np. pozycji spektralnej, czy czasu zaniku fluorescencji?
3. Dostyc zdawkowo potraktowano w Rozdziale 6 przesunięcie pasm w stronę wyższych energii ze wzrostem temperatury; dyskusję tego tematu znajdujemy w następnym rozdziale, ale nie wiadomo, czy dotyczy ona również wyników otrzymanych dla 2,3-DMN jako gospodarza.
4. Na komentarz zasługuje obserwacja w Rozdziale 6, że fotowysielanie jest intensywniejsze przy wyższych natężeniach światła wzbudzającego.
5. Autor dwukrotnie (str. 83 i 93) wspomina o wnikanii atomów tlenu do kryształu – wydaje się, że chodzi o cząsteczkę?

Najsłabszą częścią rozprawy jest jej strona redakcyjna. Błędy pojawiają się wielokrotnie przy nazwiskach uczonych tak znanych, jak van der Waals (str. 18), Boltzmann (str. 51), Rayleigh (str.14), Basche (wielokrotnie); London (str. 109); nie oszczędzono nawet promotora pracy (w podziękowaniach). Niektóre sformułowania nie są precyzyjne: „cząsteczka ...w stanie  $T_1$  ...nie może absorbować, a tym samym i emitować fotonów”(str. 23). Nazwy związków są często polsko-angielskimi hybrydami („*p*-terphenylu” (str. 9), ) „polivinylobutyral, n-hexadecan, n-dodecan, xenon” (str.25)). Tłumaczenie niektórych terminów angielskich nie wydaje się najtrafniejsze („markery”(str. 17), „kąt akceptacji” (str.19), „anty-paczkowanie” (str. 23), „otoczenia” (str. 26, powinno być: mikrootoczenia”), „multiskaler”, galvoskaner” (str. 35). Zupełnie tragicznie wygląda część literaturowa: na pięciu stronach znalazłem 68 błędów. Niektóre pozycje podawane są dwukrotnie (71=81, 57=105, 88=112).

#### Inne dostrzeżone błędy

- str. 16:” zmian confirmacyjnych”,
- str. 17: „dwoma cząsteczkami”, „dłuższej długości” (także 35)
- str. 19-20: „pinhol”, „piniole”; „na obserwacji”; „w porównaniu do tego”
- str. 22: „jak i dynamiką”
- str. 23: „przedzielonych przez okresy”
- str. 30: „występować dwa drgania”
- str. 35: „płytkę tą”
- str. 37: „ścieżki o szerokość”, „dwu-wymiarowy”
- str. 38: „oby składników”
- str. 45: „pierwszych badań”

- str. 61: z porównania rys. 5.2. i 5.3 nie wynika, że natężenie fluorescencji przy pełnym nasyceniu dla przejścia (0-0) jest o połowę mniejsze niż dla przejścia wibronowego
- str. 65: „dochodzi do deformacje”, „w przypadku układy”
- str. 68: „drganoim wibronowym”
- str 82: 66 to nie jest 66% od 110, a 33, to 44%, a nie 46% od 75
- str. 87: „tą technika”, „nie badanym”
- str. 90: „czas fotowysielana”
- str. 91: „heksadeknie”
- str. 98: „w obu kryształów”
- str. 103: „łączanie”,
- str. 104: „odstepu”, „wyjściowego”
- na str. 10, 14,15,47 zauważyłem nadużycie przecinków; z kolei na str. 10,25,35,40,45,73 i 90 jest ich za mało.

Powyższe zastrzeżenia dotyczą strony formalnej i nie zmieniają mojej pozytywnej oceny części merytorycznej. Warto zaznaczyć, że Pan Wiącek ma już spory dorobek publikacyjny: w wykazie odnośników literaturowych figuruje siedem prac z jego udziałem. Uważam, że rozprawa doktorska Pana Wiącka spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r.o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz.U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365)). Stawiam wniosek o dopuszczenie Pana Wiącka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Waluk

