

Jacek Waluk

IChF PAN

Warszawa, 18.10.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdy Białkowskiej:

Fluoryzujący barwnik organiczny w środowisku monokryształu molekularnego. Badania na poziomie pojedynczej cząsteczki

Rozwój spektroskopowych i mikroskopowych technik umożliwiających śledzenie pojedynczych cząsteczek to niewątpliwa podstawa ogromnego postępu w chemii, fizyce, biologii, czy medycynie. Świadczą o tym chociażby niedawna nagroda Nobla z chemii dla Betziga, Hella i Moerera, czy też wcześniejsza o trzy dekady nagroda Nobla z fizyki dla Binniga i Rohrera. W chwili obecnej metody detekcji pojedynczych molekuł stosowane są w wielu laboratoriach na całym świecie, a jedną z najczęściej używanych technik jest mikroskopia fluorescencyjna. Próbki badane są zazwyczaj w temperaturze pokojowej. Natomiast bardzo niewiele laboratoriów posiada aparaturę umożliwiającą badania w temperaturach niskich. Takim właśnie sprzętem dysponuje kierowany przez prof. dr hab. Bolesława Kozankiewicza Zespół Fotofizyki Molekularnej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawa doktorska Pani mgr Białkowskiej wykonana została w tym zespole. Promotorem był prof. Kozankiewicz, a cele pracy związane były ściśle z uprawianą przez niego tematyką – zrozumieniem zachowania organicznych chromoforów umieszczonych w kryształach gospodarza. Badanym w pracy chromoforem był terylen, a jako gospodarza zastosowano *p*-terfenyl oraz 2,3-dichloro- i 2,3-dibromonaftalen. Cele pracy obejmowały (i) ustalenie mechanizmów sprzężenia spin-sieć; (ii) wyjaśnienie zaobserwowanego wcześniej efektu tworzenia się jasnych plamek na mapie obrazującej natężenie fluorescencji; (iii) rozszerzenie badań pojedynczych cząsteczek na nowe środowiska.

Rozprawa doktorska Pani mgr Białkowskiej ma tradycyjną formę. We wstępie Autorka przedstawia historię rozwoju badań pojedynczych cząsteczek, a następnie omawia spektroskopowe metody ich detekcji, skupiając się na matrycach stałych. Osobny podrozdział

poświęcono specyficznym wymogom tej techniki. Następuje po nim część istotna dla badań własnych, poświęcona związkom pomiędzy funkcją korelacji natężenia fluorescencji a parametrami najniższego wzbudzonego stanu trypletowego. Rozdział zamyka omówienie wyników dotychczasowych badań terylenu w kryształach *p*-terfenylu.

W Rozdziale 2 autorka przedstawia cele pracy, a w rozdziale następnym omawia użytą do badań aparaturę oraz sposób przygotowywania próbek. Następne trzy rozdziały (4-6) zawierają przedstawienie uzyskanych wyników i ich dyskusję; każdy z nich poświęcony jest realizacji osobnego zamierzenia badawczego spośród wymienionych powyżej. Rozprawę zamyka podsumowanie oraz liczący 128 pozycji spis odnośników literaturowych.

Pierwszy obszar badań opisany przez doktorantkę to procesy relaksacji spin-sieć w stanie trypletowym pojedynczej cząsteczki. Autorka obserwowała przepływ energii pomiędzy podpoziomami spinowymi stanu T_1 poprzez rejestrację funkcji korelacji natężenia fluorescencji w różnych temperaturach. Jest to zadanie trudne i żmudne; praca, którą wykonała doktorantka, jest jedynym, jak dotąd tego rodzaju badaniem na poziomie pojedynczych cząsteczek. Warto też dodać, że obiektem badań jest cząsteczka o niezwykle małej wydajności przejścia do stanu trypletowego.

Analiza funkcji korelacji wykazała ich dwuwykładniczy zanik w niskich temperaturach. Podwyższenie temperatury skutkowało zmianą w kierunku zaniku monoeksponencjalnego. Zmianę tę, zachodzącą w wąskim zakresie temperatur (poniżej dwóch stopni) zinterpretowano jako wynik wyrównania obsadzeń podpoziomów spinowych dzięki aktywacji relaksacji spin sieć. W dwóch spośród piętnastu zbadanych molekuł zaobserwowano nieco inną zależność temperaturową, a także duży udział składowej długożyciowej. Przypisano to nietypowej ścieżce obsadzenia stanu T_1 , poprzez wyższy stan trypletowy. Przyczyną takiego zachowania może być odkształcenie cząsteczki od płaskiej symetrii. Alternatywne wyjaśnienie to obecność izotopów w cząsteczce terylenu. Trochę szkoda, że autorka nie poświęciła więcej miejsca na dyskusję, który z powyższych modeli jest bardziej prawdopodobny.

Podstawowe pytanie – o mechanizm relaksacji spin sieć – nie zostało niestety rozstrzygnięte. Zależności temperaturowe, zanalizowane dla dwóch „nietypowych” cząsteczek pasują dobrze zarówno do modelu Orbacha (eksponencjalna zależność stałej szybkości od temperatury), jak i Ramana (zależność potęgowa). Autorka kończy rozdział konkluzją: „Konieczne byłyby dokładniejsze badania.”, nie precyzując jednakże co przez to

rozumie: większą statystykę, szerszy zakres temperatur (jaki?), czy może porównanie zachowania terylenu w różnych matrycach.

Druga część pracy dotyczy wyjaśnienia nietypowego zachowania próbek o wyższym niż zwykle stosowane (ale wciąż bardzo małym) stężeniu chromoforu. Badania te zakończyły się sukcesem. Analiza widm wzbudzenia fluorescencji i eksperymentów, w których zmieniano polaryzację światła wzbudzającego pozwoliła wykryć nietypowe pułapkowanie cząsteczek terylenu w matrycy. Cząsteczki nietypowo wbudowane w matrycę znajdują się pomiędzy warstwami kryształu, co prowadzi do zasadniczo różnej orientacji niż dla cząsteczek „typowych”. Ta nietypowa orientacja jest bardzo korzystna dla efektywnego wzbudzenia, i dlatego też można rejestrować widma emisji z takich molekuł, pomimo, że ich stężenie oszacowano jako trzy rzędy wielkości niższe niż dla „typowych” cząsteczek wbudowanych w substytucyjne mikrootoczenia.

Czytając Rozdział 5 napotkałem na dwa stwierdzenia wymagające dyskusji. Pierwsze z nich (str. 58) dotyczy wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, przewidujących, że siła oscylatora dla potencjalnych dimerów (zarówno typu J, jak i H) jest niższa niż dla monomerów. Chciałbym zrozumieć przyczynę takiego zachowania.

Drugi fragment (str. 59) to stwierdzenie: „W takim przypadku siła oscylatora dla przejścia S_0-S_1 jest bliska sile oscylatora dla cząsteczki Tr znajdującej się w jednym z głównych mikro-otoczeń” (pisownia oryginalna). Nie rozumiem, chyba chodzi o prawdopodobieństwo absorpcji, ale nie o siłę oscylatora, która jest właściwością cząsteczki a nie jej otoczenia?

Trzecia, najobszerniejsza część rozprawy, poświęcona jest charakterystyce spektralnej i fotofizycznej pojedynczych cząsteczek terylenu umieszczonych w nowego typu otoczeniach: kryształach 2,3-dichloronaftalenu i 2,3-dibromonaftalenu. Wybór tych matryc podyktowany został wcześniejszymi wynikami otrzymanymi przy użyciu 2,3-dimetylnaftalenu jako gospodarza. Struktura takiego kryształu (cienkie blaszki) jest korzystna dla badań pojedynczych cząsteczek.

Użycie matryc zawierających ciężkie atomy natychmiast powoduje pytania o ich wpływ na fotofizykę badanego chromoforu, w szczególności na wartości stałych szybkości przejść międzysystemowych. W przypadku terylenu jest to szczególnie ciekawe, ponieważ mamy do czynienia z cząsteczką o niezwykle małej wartości wydajności tworzenia stanu

trypletowego, a więc niewielkiej stałej szybkości przejścia $S_1 - T_1$. Możliwość „wyłuskania” małej wartości tej stałej w warunkach, kiedy zanik populacji jest zdominowany przez inny proces (fluorescencja), i to na poziomie pojedynczej cząsteczki, to duże wyzwanie eksperymentalne. Autorce udało się go zrealizować metodami analizy zależności natężenia fluorescencji od natężenia światła wzbudzającego i analizy funkcji korelacji natężenia fluorescencji. Rezultat ten uważam za największe osiągnięcie rozprawy, chociaż interpretacja wyników wydaje mi się niekiedy dyskusyjna. Zacznę od porównania czasów zaniku fluorescencji w matrycach pozbawionych ciężkich atomów i matrycach je zawierających (str. 64 oraz 81). Wynoszą one odpowiednio: około 4.5 ns oraz 3.5 ns. Autorka zakłada, korzystając z literatury, że wydajność kwantowa przejścia do trypletu wynosi 10^{-5} . Na tej podstawie stwierdza, że „obecność atomów chloru w kryształach prowadzi do wzrostu stałej szybkości przejścia międzysystemowego o co najwyżej 3 rzędy wielkości.” Nie rozumiem, jak otrzymano taką wartość – moje szacowanie (oparte na założeniu niezmięnionej wartości stałej promienistej) daje wynik wielokrotnie większy.

Na stronie 81 znajdujemy stwierdzenie: „...obecność w matrycy atomów bromu, podobnie jak obecność chloru, nie ma znaczącego wpływu na wzrost prawdopodobieństwa przejścia cząsteczki Tr ze stanu S_1 do stanu trypletowego T_1 ”. Jak pogodzić to zdanie ze stwierdzeniem, powyżej na tej samej stronie, że stała szybkości k_{23} jest w matrycy zawierającej chlor wyższa o co najmniej rząd wielkości od wartości otrzymanej dla matrycy p-terfenylu? Podobnie, na str. 85 Autorka pisze, że wartość k_T dla terylenu w dibromonaftalenie jest o rząd wielkości wyższa niż dla matrycy zawierającej chlor, ale pozostawia ten wynik bez komentarza.

Uwagi powyższe są o tyle istotne, że w podsumowaniu rozprawy autorka konkluduje: „efekt zewnętrznego ciężkiego atomu w niewielkim tylko stopniu wpływa na przejście międzysystemowe w tych cząsteczkach.”

Konfuzję podczas czytania Rozdziału 3 dopełnia fakt niejednoznacznego użycia symboli. Stała k_{31} na rysunku 49 nie odpowiada definicji w równaniu (19), w którym rolę k_{31} przejmuje k_T .

Ciekawym wynikiem otrzymanym dla matryc zawierających chlor i brom jest obserwacja dodatkowej linii w widmach wzbudzenia fluorescencji (choć nie zgadzam się ze stwierdzeniem na str. 86, że jest to „najciekawszy wynik przeprowadzonych badań”). Wyjaśniono to zjawisko postulując obniżenie symetrii do C_{2h} . Brakuje mi komentarza,

dla czego wyeliminowano inne możliwości (C_{2v} i D_2), skoro symulowane dla nich widma (rys. 58) są praktycznie takie same, jak dla C_{2h} .

Oprócz powyższych komentarzy, mam jeszcze kilka uwag mniejszego kalibru:

1. Str. 7: „...rozróżnić można obiekty znajdujące się od siebie w odległości mniejszej niż...”: powinno być: większej.
2. Str. 22: brakuje omówienia, czym jest kontrast. Definicja pojawia się później (Rozdział 6), gdzie dotyczy specyficznego przypadku.
3. Str. 25: co oznacza, że mikrootoczenia są niestabilne?
4. Str. 36: autorka pisze, że pomiar czasu zaniku odbywał się w trybie odwróconym, podczas gdy z dalszej części opisu wynika, że był to tryb normalny.
5. Str.40: dla równania (11) brak wyjaśnienia, skąd biorą się dwie możliwe wartości n .
6. Str. 42 i dalsze: na krzywych zaniku brakuje residuów, które pokazałyby jakość dopasowania do założonej postaci funkcji. Poza tym, na części krzywych widać wyraźne oscylacje (np. na rys. 42, zanik w 12.5 K). Nie zostało to skomentowane.
7. Str. 61: „Zarówno 2,3-DCN, jak i 2,3-DBN nie były dostępne komercyjnie”. Dziwne, znalazłem w sieci listę siedmiu firm oferujących 2,3-dichloronaftalen.
8. Str. 68-69: Rysunek 44 jest, według informacji w tekście, sporządzony na podstawie Tabeli 2. Ale w tejże Tabeli brakuje drgań przedstawionych na tym rysunku, np. drganie w okolicy 210 cm^{-1} . Z kolei obecność drgań o bardzo niskiej częstotliwości dla dwóch cząsteczek powinna zostać opatrzona komentarzem.
9. Rys. 44: „ilość wystąpień” nie jest terminem poprawnym. Powinno być: „liczba” (jak na poprzednim rysunku 43).
10. Str. 84 i dalsze: termin „drganie wibronowe” jest bardzo niezręczny.

Strona redakcyjna rozprawy pozostawia wiele do życzenia. Obok sporej liczby zwykłych literówek znajdujemy wielokrotnie niepoprawne użycie myślnika („foto-fizyczne”, „dwu-fononową”, „krótco-czasową”, „foto-stabilnym”, „auto-korelacji”). Na stronie 21 terminy „off” and „on” występujące obok siebie w tym samym zdaniu, zostały ujęte w zupełnie różne symbole cudzysłowu. Na rys.19 brakuje symboli stanów umieszczonych w podpisie, brakuje też czegoś w prawym górnym rogu na rys. 22.

Najgorsze wrażenie zrobił na mnie spis literatury, przygotowany wyjątkowo niechlujnie. Autorka niemiłosiernie kaleczy wiele nazwisk, albo je przekręcając (Briks), albo pozbawiając znaków diakrytycznych (Basché, Bräuchle, Gütter, Sepioł, Kołos). Nie oszczędza przy tym nawet samej siebie (pozycja 128).

Pomimo sporej liczby uwag o charakterze merytorycznym i formalnym, moje ogólne wrażenie po przeczytaniu rozprawy jest pozytywne. Autorka wykonała dużą pracę, wykonując cały szereg trudnych, żmudnych i długotrwałych doświadczeń, a uzyskane wyniki uważam za ciekawe i wartościowe. Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Magdy Białkowskiej: *Fluoryzujący barwnik organiczny w środowisku monokryształu molekularnego. Badania na poziomie pojedynczej cząsteczki* spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz.U. 2011 nr 84 poz. 455)). Stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr Białkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Waluk

