

Prof. dr hab. Roman Świetlik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Magdy Białkowskiej pt.:

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

Rozprawa doktorska mgr Magdy Białkowskiej została wykonana w Zespole Fotofizyki Molekularnej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie, pod kierunkiem prof. dra hab. Bolesława Kozankiewicza.

Pierwsze prace na temat spektroskopii pojedynczych cząsteczek pojawiły się około 30 lat temu i od tego czasu w tej dziedzinie nastąpił imponujący postęp. Atrakcyjność tej tematyki wynika z tego, że pojedyncza cząsteczka jest czułą sondą pozwalającą na uzyskanie informacji o lokalnym mikrootoczeniu, dlatego w ostatnich latach obserwuje się rosnące zastosowanie tej metody do badań materiałów biologicznych. W laboratorium prof. Bolesława Kozankiewicza znajduje się unikalna aparatura, pozwalająca na pomiary widm wzbudzenia fluorescencji pojedynczych cząsteczek i wykonanych zostało wiele wartościowych prac na ten temat. Podkreślić należy, że jest to jedyne w Polsce i jedno z niewielu laboratoriów na świecie, gdzie prowadzi się badania pojedynczych cząsteczek w niskich temperaturach. Recenzowana rozprawa doktorska jest kontynuacją ciekawych prac w tej dziedzinie.

Rozprawa zawiera 96 stron i została podzielona na 7 rozdziałów. Rozdział 1. zawiera wprowadzenie w tematykę rozprawy, opisuje najważniejsze wyniki dotychczasowych badań terylenu (Tr) rozproszonego w matrycy *p*-terfenylu (*p*-T) oraz metody stosowane do badań pojedynczych cząsteczek. W rozdziale 2. opisany został cel pracy, a w 3. aparatura pomiarowa i metody otrzymywania próbek. Rozdziały 4-6 przedstawiają wyniki przeprowadzonych badań spektroskopowych, które następnie zostały zwięźle podsumowane w rozdziale 7., a na końcu znajdujemy spis cytowanej literatury obejmujący 128 pozycji.

W Rozdz. 1 najpierw przedstawiona została historia badań spektroskopowych pojedynczych cząsteczek. Punkt 1.1 czyta się z zaciekawieniem i stanowi dobre wprowadzenie, opisujące rozwój badań w tej dziedzinie. Następne punkty pracy zostały poświęcone kolejno: technikom eksperymentalnym, fizycznym podstawom i zasadzie prowadzenia pomiarów spektroskopowych pojedynczych cząsteczek, a także wymaganiom jakie muszą spełniać badane obiekty. Następnie, w punkcie 1.4 opisana została funkcja korelacji, za pomocą której można badać dynamikę stanu trypletowego cząsteczki. Wydaje mi się, że fizyczne podstawy badań pojedynczych cząsteczek zostały opisane zbyt skrótowo. Na przykład, zabrakło mi bardziej szczegółowej i systematycznej dyskusji funkcji korelacji, natężenia fluorescencji, szybkości obsadzania i opróżniania stanu trypletowego i mechanizmów relaksacji spin-sieć. Wprawdzie zagadnienia te są dalej rozwijane w Rozdz. 5 (dyskusja relaksacji spin-sieć) oraz Rozdz. 6 (interpretacja wyników badań Tr w kryształach 2,3-DCN), ale chyba lepiej byłoby,

gdyby bardziej szczegółowy i usystematyzowany opis znalazł się już na wstępie pracy. W następnym punkcie 1.5 przedstawione zostały obiekty badań, opisane wyniki dotychczasowych badań cząsteczek Tr w kryształach *p*-T oraz metody otrzymywania próbek.

W Rozdz. 2 zostały jasno sformułowane trzy cele rozprawy. Pierwsze dwa zadania dotyczą cząsteczek Tr w kryształach *p*-T, a mianowicie: określenia mechanizmów relaksacji spin-sieć w szerokim zakresie temperatur oraz wyjaśnienia nietypowego obrazu natężenia fluorescencji próbek o dużym stężeniu cząsteczek Tr. Zaznaczyć należy, że jak dotychczas nie podejmowano tego rodzaju badań dla pojedynczych cząsteczek. Trzeci z celów rozprawy dotyczy pojedynczych cząsteczek Tr rozproszonych w nowych matrycach krystalicznych, którymi są dwa specjalnie zsyntezowane na potrzeby pracy związki: 2,3-dichloronaftalen (2,3-DCN) oraz 2,3-dibromonaftalen (2,3-DBN). Spodziewano się, że użycie takich matryc pozwoli na określenie wpływu ciężkich atomów (czyli Cl i Br) na wygaszanie fluorescencji cząsteczek Tr. Niewątpliwie postawione zadania są ciekawe i ambitne, i można się było spodziewać, że ich rozwiązanie będzie wymagać sporego wysiłku.

W Rozdz. 3 został dokładnie opisany układ do pomiarów widm wzbudzenia fluorescencji pojedynczych cząsteczek oraz fluorometr do pomiarów widm fluorescencji i widm wzbudzenia fluorescencji dla zbiorów cząsteczek. W opisie trochę zabrakło informacji o długościach (lub zakresach długości) fal świetlnych emitowanych przez lasery. Opisane aparaty były wykorzystywane do pomiaru krzywych zaniku fluorescencji oraz funkcji korelacji natężenia fluorescencji, przy zastosowaniu laserów impulsowych. Niestety, nie znajdujemy dokładniejszego opisu metody pomiarów impulsowych, ani informacji o impulsach laserowych i odstępach czasowych między tymi impulsami. Nasuwa się także uwaga, czy nie lepiej byłoby w tym rozdziale zamieścić opis zasady pomiarów w układzie współniskowym (podpunkt 1.2.2)? W następnym punkcie 3.2 znajduje się opis układu do przygotowywania próbek i sposobu ich przygotowania. Mimo drobnych krytycznych uwag, uważam, że rozdział ten jest bardzo dobrym opisem aparatury i metody otrzymywania próbek do badań.

Wyniki badań relaksacji spin-sieć dla pojedynczych cząsteczek Tr w kryształach *p*-T przedstawione zostały w Rozdz. 4. Docenić należy, że są to unikalne wyniki, jak dotąd po raz pierwszy uzyskane dla pojedynczych cząsteczek, co na pewno było trudnym, wymagającym dużego zaangażowania zadaniem. Funkcje korelacji zostały wyznaczone dla kilku temperatur i dopasowane odpowiednimi wzorami z zanikami jedno- lub dwueksponencjalnymi. Zarejestrowano dwa rodzaje zaniku funkcji korelacji: typowy obserwowany dla 13. cząsteczek oraz nietypowy obserwowany jedynie dla 2. cząsteczek, który przypisany został zdeformowanemu cząsteczkom Tr. Wyniki dla cząsteczek zdeformowanych nadawały się do analizy mechanizmu odpowiedzialnego za relaksację spin-sieć. Wysoko oceniam zarówno uzyskane wyniki jak i ich dyskusję, ale niestety mam uwagi krytyczne dotyczące sposobu przedstawienia. Do opisu zakradł się utrudniający czytanie nieporządek pojęciowy, który jest w części konsekwencją zbyt pobieżnego omówienia zagadnienia relaksacji spin-sieć w Rozdz. 1. Na przykład, na str. 22 określony został czas zaniku t_n , a potem w Rozdz. 4 oprócz tego czasu pojawia się również „stała szybkości zaniku funkcji korelacji”, bez informacji co to jest za stała. We wzorach 9-10 podano „stałą szybkości przejścia pomiędzy podpoziomami spinowymi stanu trypletowego”, a następnie na str. 46 oraz str. 47 przy dyskusji mechanizmu relaksacji Orbacha

i Ramana pojawia się określenie „stała szybkości sprzężenia spinowo-orbitalnego”. Nawiasem mówiąc, w tym miejscu po raz pierwszy wspomniano o sprzężeniu spin-orbita, które odgrywa tak istotną rolę w przejściach singlet-tryplet i powinno być omówione już w części wstępnej. Następnie na str. 46 pojawia się niedostatecznie określona stała szybkości $W_{zi}(T)$. Wprawdzie nieco dalej znajdujemy objaśnienie, że jest to „różnica odwrotności czasu zaniku w temperaturze T i stałej zaniku k_z ”, ale uważam, że nie zostało to jasno przedstawione.

W następnym Rozdz. 5 omówione zostały wyniki badań widm wzbudzenia fluorescencji dla próbek o dużym stężeniu cząsteczek Tr w matrycy p-T. W dwuwymiarowym obrazie natężenia fluorescencji takich próbek widoczne są jasne plamki na stosunkowo jasnym tle. Widma wzbudzenia fluorescencji dla obszarów pomiędzy jasnymi plamkami przypominają widma pojedynczych cząsteczek Tr, natomiast w widmach plamek pojawiają się dodatkowe pasma. W celu wyjaśnienia natury dodatkowych linii przeprowadzone zostały pomiary dla różnych polaryzacji wzbudzającego światła, pomiary zmian natężenia fluorescencji w zależności od czasu oraz pomiary próbek, w których dokonano selektywnego wypalania cząsteczek. Dyskusja wyników doświadczalnych wraz z wynikami obliczeń teoretycznych (wykonanych przez dr hab. Irenę Deparasińską) doprowadziła do ciekawego i dobrze uzasadnionego wniosku, że dodatkowe pasma odpowiadają cząsteczkom Tr znajdującym się w anomalnych mikrootoczeniach między warstwami kryształu. W literaturze przedmiotu jest to pierwsza obserwacja tego typu. Nasuwają się następujące pytania:

– Na widmach zaprezentowanych na Rys. 30, 31a i 33 około 17585 cm^{-1} widać silną linię wibronową oznaczoną cyfrą 2, której zachowanie jest dziwne i zarazem interesujące. Czy można to jakoś wyjaśnić? Chciałbym także zauważyć, że na Rys. 31b pasmo wibronowe oznaczone jako 1 jest prawdopodobnie pasmem 2.

– Dlaczego dla cząsteczek w mikrootoczeniach A nie widać migotania (Rys. 32)?

– Dlaczego do wypalania cząsteczek D zastosowano światło o liczbie falowej 17277 cm^{-1} , odpowiadające pozycji linii D na widmie wzbudzenia fluorescencji, natomiast do wypalania cząsteczek A zastosowano światło o liczbie falowej 17491 cm^{-1} , odpowiadające nie linii A lecz pasmu wibronowemu 2 (Rys. 33)?

– Czy słabsze pasma o liczb falowych około 17260 , 17280 oraz 17230 cm^{-1} , obserwowane na widmie zarejestrowanym dla miejsc między jasnymi plamkami (Rys. 29), można przypisać cząsteczkom Tr w anomalnych mikrootoczeniach, odpowiednio: C, D, E? Czy pasma te były obserwowane również dla innych próbek? Przy czym zdaję sobie sprawę, że są to słabe pasma nie spełniające warunku 20 % natężenia linii X_2 .

W Rozdz. 6 opisane zostały wyniki badań pojedynczych cząsteczek Tr w dwóch nowych matrycach, utworzonych z 2,3-dichloronaftalenu (2,3-DCN) oraz 2,3-dibromonaftalenu (2,3-DBN). Oba związki zostały zsyntezowane specjalnie dla potrzeb pracy w Instytucie Chemii Organicznej PAN, gdzie również wyznaczono struktury ich kryształów. Dla zbiorów Tr w obu matrycach zmierzone zostały w widma fluorescencji, a także krzywe zaniku fluorescencji. W przypadku matrycy 2,3-DCN krzywa zaniku została wyznaczona tylko dla jednej liczby falowej, natomiast dla matrycy 2,3-DBN dla kilku liczb falowych. Zbliżone czasy zaniku fluorescencji cząsteczki Tr w obu matrycach nie odbiegają od czasów obserwowanych w innych matrycach. Wynik ten jest dowodem na to, że ciężkie atomy Cl i Br nie mają silnego wpływu na proces przejścia do stanu trypletowego cząsteczki Tr. Uważam, że jest to ważny

wniosek. Dla 30. pojedynczych cząsteczek Tr w matrycy 2,3-DCN przeprowadzone zostały pomiary widm wzbudzenia fluorescencji w temperaturze $T=5$ K. Na tej podstawie powstały histogramy, pokazujące jak często występowały cząsteczki o poszczególnych, zależnych od mikrootoczenia energiach przejść (0,0) i energiach przejść wibronowych. Analogiczne pomiary zostały wykonane dla pojedynczych cząsteczek Tr w matrycy 2,3-DBN, ale w tym przypadku ze względu na mniejszą fotostabilność udało się dobrze zmierzyć jedynie 13 cząsteczek. Za najbardziej wartościowe uważam wyniki pomiarów funkcji korelacji natężenia fluorescencji dla pojedynczych cząsteczek Tr w matrycy 2,3-DCN, przy różnych natężeniach wzbudzającego światła i dla różnych temperatur. Analiza otrzymanych funkcji korelacji pozwoliła wyznaczyć cenne parametry opisujące przejście do stanu trypletowego ($S_1 \rightarrow T_1$) i opróżnianie stanu trypletowego ($T_1 \rightarrow S_0$), jak również parametr opisujący dodatkowy kanał opróżniania tego stanu ($T_1 \rightarrow T_n \rightarrow S_1$). Podjęte zostały analogiczne badania dla pojedynczych cząsteczek Tr w matrycy 2,3-DBN, ale nie były one tak dokładne, ze względu na mniejszą stabilność cząsteczek Tr w tej matrycy. Rozdz. 6 kończy się dyskusją pochodzenia dodatkowej linii wibronowej o liczbie falowej około 180 cm^{-1} w widmach wzbudzenia fluorescencji Tr, której dotychczas nie obserwowano w innych matrycach. W oparciu o wyniki obliczeń teoretycznych wykonanych przez dr hab. Irenę Deparasińską linia 180 cm^{-1} została przypisana zdeformowanym cząsteczkom Tr. Zgadza się, że jest to ciekawy wynik. Przy czytaniu Rozdz. 6 nasunęły mi się następujące uwagi:

- W Tabeli 3 podano bardzo dokładnie wartości parametrów (3-4 cyfry znaczące) wraz z dokładnymi błędami (2-4 cyfry znaczące). Chciałbym zauważyć, że nie ma sensu podawać takich dokładnych wartości parametrów w przypadku tak dużych błędów; podobnie bezcelowe jest podawanie błędów z tak dużą dokładnością.
- W jaki sposób oszacowano, że „...obecność atomów chloru w kryształach prowadzi do wzrostu stałej szybkości przejścia międzysystemowego co najwyżej o 3 rzędy wielkości” (str. 64).
- Na Rys. 55 podano pozycje obserwowanych pasm (0,0) oraz pasm wibronowych, których nie odnajdujemy w Tabeli 4.

Wyniki pracy zostały podsumowane w Rozdz. 7. Rozdział ten został bardzo dobrze napisany, w sposób jasny i precyzyjny przedstawione zostały najważniejsze osiągnięcia.

Praca została napisana dobrym językiem, aczkolwiek znalazło się w niej trochę niefortunnych sformułowań. Drobne pomyłki i nieścisłości, które dostrzegłem i o których ze względu na obowiązki recenzenta powinienem wspomnieć, są następujące:

- Dziwne wyrażenie: „...pokazuje na znaczącą niejednorodność między indywiduami z tego samego zbioru” (str. 2).
- Na Rys. 2 widać wstawkę, której nie opisano (str. 3).
- Na Rys. 11 nie ma opisów osi (str. 26).
- Na Rys. 40 nie ma opisu osi rzędnych (str. 64).
- Na Rys. 54 znajduje się opis po angielsku, mimo że nie jest to rysunek z literatury (str. 82).
- W ostatniej linii napisane jest: rys. 14b, rozdz. 1.4, a powinno być: rys. 12, rozdz. 1.5 (str. 85).

Poza tym w tekście znalazłem trochę błędów interpunkcyjnych i literowych, ale przy pracy o tak dużej objętości jest to nieuniknione.

Reasumując, Pani mgr Magda Białkowska wykonała szereg badań spektroskopowych pojedynczych cząsteczek Tr w różnych matrycach, które dały bardzo wartościowe wyniki i doprowadziły do ważnych wniosków. Po raz pierwszy przeprowadzone zostały badania relaksacji spin-sieć dla pojedynczych cząsteczek – podkreślić należy, że jak dotychczas tego typu badania były wykonywane jedynie dla zbiorów cząsteczek. Wyznaczone zostały czasy życia podpoziomów trypletowych w przedziale temperatur 5 – 30 K oraz stała relaksacji spin-sieć. Badania próbek silnie domieszkowanych cząsteczkami Tr doprowadziły do odkrycia cząsteczek w nowych, dotychczas nie obserwowanych mikrootoczeniach między warstwami kryształu. Wreszcie, zbadane zostały widma wzbudzenia fluorescencji cząsteczek Tr w nowych, specjalnie przygotowanych do tego celu matrycach, zawierających ciężkie atomy Cl i Br. Pokazano przydatność tych matryc do pomiarów w szerokim zakresie temperatur, a także to, że ciężkie atomy nie wpływają silnie na przejście ze stanu singletowego do trypletowego w cząsteczce Tr. Ciekawym wynikiem jest również obserwacja zdeformowanych cząsteczek Tr w tych matrycach. Postawione na początku cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Uwagi krytyczne, o których z obowiązku musiałem wspomnieć, dotyczą głównie sposobu przedstawienia i dyskusji wyników, i nie mają istotnego wpływu na wysoką ocenę recenzowanej rozprawy. Wyniki zostały przedstawione w czterech publikacjach i – ze względu na ich wagę – można się spodziewać, że zostaną zauważone i docenione przez środowisko naukowców, zajmujących się spektroskopią pojedynczych cząsteczek.

W podsumowaniu chciałbym z przekonaniem stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane pracom doktorskim, dlatego wnoszę od dopuszczenie Pani mgr Magdy Białkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Roman Świątlik

Poznań, 10. listopada 2017 r.