

Warszawa, 20.08.2018

dr hab. Piotr Fita
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Anny Luchowskiej
Procesy fotoizomeryzacji indukowane w cząsteczkach izolowanych przez wzbudzenie monochromatycznym światłem laserowym

Rozprawa doktorska pani mgr Anny Luchowskiej pt. ***Procesy fotoizomeryzacji indukowane w cząsteczkach izolowanych przez wzbudzenie monochromatycznym światłem laserowym*** została przygotowana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie pod opieką dr. hab. Leszka Łapińskiego, prof. IF PAN. Część badań została przeprowadzona na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Coimbrze (Portugalia).

Praca składa się z ośmiu głównych rozdziałów, z których trzy pierwsze wprowadzają w tematykę opisywanych badań, przedstawiają ich cele i zastosowane metody, a pięć kolejnych przedstawia uzyskane wyniki. Główna część pracy liczy blisko 140 stron i jest podsumowana kilkustronicowymi konkluzjami. Ponadto praca zawiera streszczenia w językach polskim i angielskim, spis publikacji Autorki oraz obszernie materiały uzupełniające, zebrane w dwóch aneksach, w których zgromadzone są stabelaryzowane dane liczbowe (16 tabel na 25 stronach) i dodatkowe wykresy i rysunki. Rozprawa zakończona jest obszernym, liczącym 193 pozycje, spisem literatury. Struktura recenzowanej rozprawy jest przejrzysta i sprzyja właściwej prezentacji tematyki badań i uzyskanych wyników.

Rozprawa poświęcona jest badaniom przemian konformacyjnych kilku niewielkich cząsteczek organicznych za pomocą spektroskopii oscylacyjnej w matrycach zimnych gazów. Stosowana przez Autorkę technika izolacji matrycowej, w której badane cząsteczki są kondensowane wraz z gazem tworzącym matrycę na zimnym, przezroczystym podłożu, pozwala na prowadzenie badań w warunkach, w których procesy fizykochemiczne ulegają znacznemu zahamowaniu, a oddziaływania cząsteczek z otoczeniem są relatywnie słabe. Dzięki temu możliwa jest obserwacja nietrwałych form badanych cząsteczek i przemian, którym one ulegają.

Przemiany konformacyjne badane w recenzowanej pracy indukowane były poprzez wzbudzenie nadtonów (przejść $v=0 \rightarrow v=2$) drgań rozciągających grup OH i NH₂ lub kombinacji drgania symetrycznego i antysymetrycznego w grupie NH₂. Energia takich przejść, odpowiadająca zakresowi bliskiej podczerwieni, jest większa niż wysokość bariery energetycznej rozdzielającej konformery, pomiędzy którymi zachodzi przemiana. Ważnym i nowatorskim aspektem pracy jest zastosowanie lasera półprzewodnikowego do inicjowania przemian (w IF PAN). Niewielka szerokość widma tego lasera, poniżej 1 MHz, pozwoliła na selektywne wzbudzenie różnych konformerów, nawet gdy energie wykorzystywanych przejść były w nich bardzo bliskie, a także wzbudzenie cząsteczek ułożonych w różnych mikrootoczeniach w matrycy.

Do detekcji i identyfikacji znajdujących się w matrycy konformerów Autorka wykorzystuje spektroskopię oscylacyjną w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Interpretacji zarejestrowanych widm Autorka dokonuje na podstawie ich porównania z danymi literaturowymi oraz przeprowadzonych przez siebie obliczeń kwantowo-chemicznych. Opis zastosowanej metodologii, a w szczególności przebiegu typowego eksperymentu, jest jasny i precyzyjny.

Prezentację wyników własnych badań Autorka rozpoczyna od pozytywnej weryfikacji przydatności lasera półprzewodnikowego do indukowania przemian konformacyjnych na przykładzie kwasu oksamowego w matrycach Ar i Ne. W tym przypadku wzbudzenie nadtonu drgania grupy OH indukuje obrót tej grupy o 180° wokół wiązania C-O. Autorka pokazuje, że poprzez wzbudzenie jednego z dwóch wykrytych konformerów możliwe jest przesuwanie populacji cząsteczek w kierunku drugiego z nich w sposób w pełni odwracalny.

W kolejnym rozdziale Autorka skupia się na dwóch cząsteczkach zawierających pierścień heterocykliczny oraz grupę karboksylową: kwasie 2-furanokarboksylowym i kwasie 2-tiazolokarboksylowym. W ich przypadku Autorka analizuje teoretycznie możliwe konformacje, wykrywa formy obecne w matrycy i identyfikuje struktury o najniższej energii. Następnie analizuje obserwowane zmiany konformacyjne zachodzące pod wpływem wzbudzenia nadtonu drgania O-H i dyskutuje wpływ wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych na stabilność określonych konformacji.

Następnie Autorka przechodzi do bardziej skomplikowanego przypadku, kwasu glikolowego, który zawiera dwie nierównoważne grupy OH, jedną we fragmencie karboksylowym, a drugą we fragmencie alkoholowym. W przypadku tej cząsteczki zaobserwowano, że charakter fotoindukowanej zmiany konformacji zależy od rodzaju matrycy. W matrycach Ar i Ne pierwszym etapem przemiany jest rotacja dwóch fragmentów cząsteczki względem siebie, a produkt tej reakcji może ulec w wyniku wzbudzenia kolejnej reakcji, w której zachodzi jednoczesny obrót obu grup OH wokół wiązań C-O. Z kolei w matrycy N_2 obserwowano tylko obrót grupy OH we fragmencie karboksylowym, prowadzący do wytworzenia nieobserwowanej wcześniej formy cząsteczki. Autorka tłumaczy tę obserwację relatywnie silnym oddziaływaniem cząsteczki z matrycą azotową, co uniemożliwia obrót jej dużych fragmentów i jednocześnie stabilizuje produkt reakcji o relatywnie wysokiej energii w izolowanych cząsteczkach.

Na podkreślenie zasługuje obserwacja, że w przypadku kwasu glikolowego wzbudzenie zarówno nadtonu drgania grupy OH we fragmencie alkoholowym jak i kwasowym skutkuje obrotem tej drugiej. Jest to pierwszy z omawianych w rozprawie przypadków przeniesienia energii z drgania wzbudzonego przez absorpcję fotonu do ulegającego obrotowi fragmentu oddalonego o kilka wiązań chemicznych. W kolejnym rozdziale Autorka skupia się na badaniu tego zjawiska, wykorzystując jako objekty badań kwas kojowy i 2-tiocytozynę. W przypadku 2-tiocytozyny zaobserwowano, że wzbudzenie nadtonu lub drgania kombinacyjnego grupy NH_2 skutkuje obrotem grupy SH wokół wiązania C-S, a przeniesienie energii zachodzi poprzez pierścień heteroaromatyczny, do którego dołączone są obie grupy. Inną interesującą obserwacją dotyczącą tej cząsteczki jest wykrycie jej lokalizacji w matrycy Ar w dwóch różnych mikrootoczeniach. W wyniku wzbudzenia optycznego cząsteczki w tych mikrootoczeniach mogą ulegać analogicznym odwracalnym przemianom, nie zmienia się jednak rodzaj mikrootoczenia, w którym się znajdują.

Także w przypadku kwasu kojowego stwierdzono, że obrót grupy OH wokół wiązania C-O może zachodzić zarówno po wzbudzeniu nadtonu drgania rozciągającego tej grupy, jak i grupy w odległym fragmencie cząsteczki. Autorka podkreśla, że wykonane przez nią doświadczenia były pierwszymi, w których zaobserwowano przeniesienie energii wzbudzenia przez wiele wiązań chemicznych.

W ostatnim rozdziale pracy Autorka dyskutuje zjawisko tunelowania prowadzące do samorzutnego powrotu cząsteczek do najkorzystniejszych energetycznie form, nawet jeśli pozostają one w niskiej temperaturze i całkowitej ciemności. Zgodnie z oczekiwaniami taki powrót jest możliwy, jeśli wymaga zmiany położenia pojedynczego atomu wodoru, nie zachodzi zaś, gdy proces wymaga obrotu większego fragmentu cząsteczki.

Rozważania dotyczące przemian każdej z omawianych w rozprawie cząsteczek poprzedzone są analizą jej możliwych konformacji, opartą o obliczenia kwantowo-chemiczne i widma oscylacyjne. Na tej podstawie Autorka ustala strukturę o najniższej energii oraz identyfikuje struktury, które mogą

wystąpić w warunkach przeprowadzanych przez nią eksperymentów. W niektórych przypadkach analiza ta pozwoliła po raz pierwszy ustalić najtrwalszą konformację cząsteczki.

Rozprawa przygotowana jest bardzo starannie, a szczegółowy opis przeprowadzonych doświadczeń i ich wyników nie pozostawia wątpliwości odnośnie ich rzetelności. Analiza i interpretacja wyników jest bardzo wnikliwa, Autorka wyciąga właściwe wnioski, opierając się zarówno na wynikach obserwacji jak i obliczeń. Zakres opisanych doświadczeń świadczy o dużym nakładzie pracy koniecznym do ich przeprowadzenia i zanalizowania. Na szczególne uznanie zasługują:

- pierwsze obserwacje przeniesienia energii wzbudzenia przez wiele wiązań chemicznych, co prowadzi do obrotu fragmentów cząsteczki odległych od fragmentów wzbudzonych przez absorpcję fotonu,
- zastosowanie lasera półprzewodnikowego o wąskim widmie do wzbudzania badanych cząsteczek, co pozwoliło na selektywne wzbudzanie konformerów o bardzo podobnych widmach oscylacyjnych, a także cząsteczek w różnych mikrootoczeniach, dzięki czemu możliwe była np. obserwacja, że szybkość zachodzącego wskutek tunelowania zaniku populacji konformeru o wyższej energii jest różna w różnych mikrootoczeniach,
- dobra zgodność obliczeń kwantowo-chemicznych z wynikami doświadczalnymi, widoczna np. na rys. 5.1.10 i wielu innych.

Nieliczne uwagi, jakie mam do treści do rozprawy to:

1. W pracy brak informacji o rozdzielczości wykorzystywanych spektrometrów w konfiguracji używanej podczas pomiarów i jej relacji do szerokości linii absorpcyjnych w matrycach, naturalnej i poszerzonej wskutek procesów fizycznych. Rozdzielczość ta ma duże znaczenie, gdyż w kilku miejscach Autorka rozważa efekty wynikające z nakładania się na siebie linii różnych konformerów (str. 94, 119) i nie da się stwierdzić, czy linie te rzeczywiście nakładają się, czy też jest to efekt aparaturowy wynikający ze zbyt małej rozdzielczości spektrometru. W pierwszym wypadku selektywne wzbudzenie tylko jednego konformeru może być niemożliwe, podczas gdy w drugim nie powinno stanowić problemu. Autorka wspomina również o braku obserwacji wypalania dziur, nie zastanawiając się jednak, czy rozdzielczość spektrometru pozwoliłaby je zaobserwować (str. 45).
2. Pisząc o niewielkiej wydajności przemian konformacyjnych kwasu oksamowego w matrycy N_2 Autorka ogranicza się do krótkiego stwierdzenia faktu, nie podejmując nawet próby wskazania możliwych przyczyn, dla których tylko niewielka część cząsteczek uległa przemianie, jednak nie wszystkie lub żadne (strona 44).
3. Autorka zademonstrowała, że w cząsteczkach kwasu glikolowego i kwasu kojowego, zawierających dwie grupy OH, jedna z nich ulega obrotowi zarówno po wzbudzeniu nadtonu jej drgania rozciągającego jak i analogicznego drgania w odległej grupie OH. Nie przedstawia jednak porównania prawdopodobieństw czy wydajności kwantowych tego procesu zachodzącego w wyniku wzbudzenia drgania jednej lub drugiej grupy, a byłoby ono interesujące.
4. Autorka zademonstrowała, że czas zaniku populacji konformeru kwasu oksamowego o wyższej energii zachodzącego wskutek tunelowania atomu wodoru w matrycy Ar zależy od mikrootoczenia, nie podjęła jednak próby wyjaśnienia tego efektu.

Praca napisana jest poprawnym językiem polskim, w dobrym stylu naukowym. Zredagowana jest bardzo starannie i zawiera jedynie bardzo nieliczne uchybienia redakcyjne:

1. Dość niejasny opis zagadnień związanych z dochodzeniem do równowagi termodynamicznej (lub jej brakiem) cząsteczek w trakcie ich osadzania w matrycach (strony 9-10).
2. Brak wyjaśnienia akronimów DTGS, MCT odnoszących się do typów wykorzystywanych detektorów podczerwieni (str. 30).
3. Widmo b na rys. 4.1.8 jest zapewne przesunięte w stronę mniejszych liczb falowych wskutek jakiejś omyłki podczas przygotowywania rysunku (str. 43).

4. Na rys. 5.1.6 w górnym lewym panelu brak widma zarejestrowanego bezpośrednio po napyleniu matrycy (a) (str. 51).

Wymienione powyżej niedociągnięcia nie obniżają wysokiej wartości naukowej pracy. Rozprawa spełnia wszelkie ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie pani mgr Anny Luchowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie za uznaniem rozprawy za wyróżniającą przemawia kilka faktów. Jednym z nich jest bardzo obszerny zakres badań przedstawionych w rozprawie, które stały się podstawą 7 artykułów naukowych opublikowanych w *Journal of Physical Chemistry A* w latach 2013-2016 (doktorantka jest pierwszą autorką 6 z nich). Publikacja 7 artykułów w dobrym piśmie w trakcie pracy nad rozprawą doktorską jest ponadprzeciętnym wynikiem w zakresie spektroskopii, której dotyczy rozprawa. Ponadto rozprawa zawiera ważne elementy nowatorskie: w zakresie metodologii należy tu wskazać wykorzystanie lasera półprzewodnikowego o wąskim widmie do inicjowania przemian konformacyjnych, a w zakresie uzyskanych wyników – obserwację transferu energii wzbudzenia na dużą odległość w cząsteczce. Na uznanie zasługuje także sprawność Autorki zarówno w wykonywaniu doświadczeń jak i w posługiwaniu się obliczeniami kwantowo-chemicznymi w celu interpretacji zarejestrowanych widm. Wymienione czynniki uważam za wystarczające by wyróżnić rozprawę doktorską pani mgr Anny Luchowskiej.

Piotr Fite