



Dr hab. Gotard Burdziński, prof. UAM

Zakład Elektroniki Kwantowej

Wydział Fizyki

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Poznań, 16 lutego 2017 r.

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI
WPŁYNĘŁO

2017 -02- 21 MBiath.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Ciąčki
pt. Ultrafast dynamics of intramolecular proton transfer**

Rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Ciąčki poświęcona jest badaniom wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w porfircynach z wykorzystaniem anizotropii absorpcji przejściowej z rozdzielczością czasową 50 femtosekund. Praca doktorska została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorami rozprawy są prof. Czesław Radzewicz i dr hab. Piotr Fity.

Grupa prof. Radzewicza już od kilku lat bada anizotropię absorpcji przejściowej w porfircynach, a pierwszą pozycją literaturową w tym zakresie był artykuł w *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4851, autorstwa P. Fity, N. Urbańskiej, C. Radzewicza i J. Waluka. Recenzowana praca doktorska Piotra Ciąčki to ważna kontynuacja tych badań, w sposób znaczący poszerzająca stan wiedzy na temat tautomeryzacji porfircyn w elektronowym stanie podstawowym S_0 i w stanie wzbudzonym S_1 . Choć prezentowane wyniki w pracy doktorskiej mają charakter badań podstawowych, warto dodać, że porfircyny potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w terapii fotodynamicznej, organicznych bateriach słonecznych i pamięciach optycznych.

Do moich rąk trafiła rozprawa doktorska w postaci książki. Tytuł pracy doktorskiej „Ultrafast dynamics of intramolecular proton transfer” początkowo wydawał mi się zbyt ogólny, ale teraz muszę przyznać, że świetnie oddaje treść rozprawy. Praca ta została napisana w sposób zwięzły w języku angielskim, który w przyszłości ułatwi szerszy jej odbiór w środowisku naukowym. Rozprawa doktorska liczy 104 strony, opiera się na bibliografii zawierającej 117

pozycji. Liczne wykresy, rysunki i tabele zostały starannie wykonane i zwiększają wartość naukową rozprawy doktorskiej. Praca ta składa się z 6 rozdziałów.

W pierwszym rozdziale wyjaśnione jest znaczenie procesu przeniesienia protonu w układach molekularnych ważnych dla chemii, biologii i fizyki. Następnie jako modelowy układ dla badań przeniesienia protonu została przedstawiona porficyna, dla której proces ten polega na wewnątrzcząsteczkowym, jednoczesnym przeniesieniu dwóch protonów wzdłuż linii wiązań wodorowych $N-H\cdots N$, co prowadzi do tautomerizacji *trans-trans*. Autor przedstawia też strukturę pracy doktorskiej definiując cele naukowe kolejnych rozdziałów.

W drugim rozdziale Autor w jasny sposób wprowadza czytelnika w technikę pomiaru absorpcji przejściowej. Przedstawia dokładny opis zoptymalizowanego układu eksperymentalnego do wyznaczania kinetyk anizotropii absorpcji przejściowej. Ważną zmianą w układzie pomiarowym okazało się wykorzystanie dwóch optycznych wzmacniaczy parametrycznych typu NOPA. Miała ona na celu umożliwienie niezależnego strojenia centralnej długości fali (zarówno impulsów wzbudzających jak i sondujących). Autor przedstawia wyniki pomiarów sygnału absorpcji przejściowej dla roztworu porficyny w funkcji energii impulsu wzbudzającego. Przy energiach impulsu o wartości ok. $2\text{ }\mu\text{J}$ stwierdzono odchylenie od liniowej zależności. Słusznie przyjęto, że kinetyki anizotropii będą rejestrowane przy mniejszej energii impulsu wzbudzającego (na poziomie $0.8\text{ }\mu\text{J}$). Doktorant na podstawie kinetyki narastania sygnału absorpcji przejściowej oszacował również rozdzielczość czasową aparatury na $52 \pm 2\text{ fs}$. Ponadto wyznaczył szerokość czasową impulsów laserowych ($38.8 \pm 0.5\text{ fs}$) korzystając z danych uzyskanych z autokorelatora. Autor przeprowadził również analizę szumów w pomiarach absorpcji przejściowej i anizotropii. Pozwoliło to dobrać optymalne warunki eksperymentalne (m.in. stosowny sposób uśredniania sygnału dla danej wartości opóźnienia pompa-sonda). Uzyskane wnioski mgr inż. Ciąčki zgadzają się z praktyką stosowaną przy tego typu pomiarach. Poziom czułości zbudowanej aparatury dorównuje wynikom uzyskiwanym w innych bardzo dobrych ośrodkach naukowych na świecie.

W trzecim rozdziale zostały przedstawione wyniki badań stałych szybkości przeniesienia protonu w elektronowym stanie wzbudzonym S_1 i podstawowym S_0 dla dziewiętnastu pochodnych porficyny. Wszystkie wyniki zarejestrowano na nowym układzie pomiarowym. Mgr inż. P. Ciąčka przeprowadził badania kinetyk anizotropii absorpcji przejściowej dla dwunastu pochodnych porficyny. Do przygotowania roztworów porficyny zastosowano mieszaninę toluenu z olejem parafinowym. Został zbadany wpływ doboru podstawników i ich położenia w pierścieniu porficyny na stałą szybkości przeniesienia protonu (zmieniającą się w skrajnych przypadkach o trzy rzędy wielkości), i to zarówno dla porficyny w elektronowym stanie wzbudzonym S_1 , jak i w stanie podstawowym S_0 . Ważnym czynnikiem okazała się siła wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $N-H\cdots N$, na co wskazuje odległość pomiędzy atomami azotu wyznaczona na drodze obliczeń teoretycznych. Dyskutowana jest także korelacja z innymi parametrami: (1) przesunięciem chemicznym wyznaczonym na podstawie badań 1H NMR i (2) częstością drgania rozciągającego $N-H$. Dla wszystkich badanych porficyn stwierdzono znacząco mniejsze stałe szybkości przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym S_1 w porównaniu do stanu S_0 , co tłumaczone jest wzrostem odległości pomiędzy atomami azotu w porficynie na skutek przejścia elektronowego ze stanu S_0 do stanu S_1 . W przypadku niektórych pochodnych porficyny stwierdzono wysokie (0.20–0.25) asymptotyczne wartości kinetyk anizotropii, co świadczy o dodatkowym udziale formy *cis* w procesie przeniesienia protonu.

Czwarty rozdział dotyczy wpływu temperatury na kinetyki przeniesienia protonu w dwóch cząsteczkach: modelowej porficynie i jej rozbudowanej pochodnej z czterema *tert*-butylowymi podstawnikami. Badania przeprowadzono również dla ich deuterowanych pochodnych, gdzie atomy wodoru w centralnej części cząsteczki zostały zastąpione deuterem. Celem badawczym było wyjaśnienie mechanizmów przeniesienia protonu w porficynach. Zrealizowano eksperymenty anizotropii absorpcji przejściowej w szerokim zakresie temperatur 30–393 K. Szczegółowo opisane są warunki przeprowadzania eksperymentów, m.in. maksymalna temperatura 120°C w celu minimalizacji wpływu termicznej degradacji porficyn. Dla pomyślnej realizacji pomiarów w niskich temperaturach okazało się konieczne stosowanie

rozcieńczonych roztworów i kuwet o długiej drodze optycznej (10 mm). Zrealizowano eksperymenty kontrolne polegające na sprawdzeniu zgodności kinetyk anizotropii absorpcji przejściowej dla porficyń w różnych rozpuszczalnikach (toluen : olej parafinowy vs. etanol : metanol dla niedeuterowanych porficyń, etanol- d_1 : glikol etylenowy- d_2 vs. etanol- d_1 : metanol- d_1 dla deuterowanych porficyń). Otrzymane stałe szybkości tautomerizacji porficyń w elektronowym stanie podstawowym S_0 i stanie wzbudzonym S_1 zostały przedstawione na wykresach Arrheniusa w funkcji odwrotności temperatury. Autor zaproponował trzy kanały przeniesienia protonu w przypadku niedeuterowanych porficyń. Pierwszy kanał to tunelowanie protonu w stanie oscylacyjnym podstawowym (przejawiające się jako plateau na wykresach Arrheniusa). Pozostałe dwa kanały są aktywowane termicznie. Wyznaczono energie aktywacji E_1 i E_2 . Wartość $E_1 \approx 0.5$ kcal/mol okazała się wspólna dla stanów S_0 i S_1 porficyń, co zgadza się z energią charakterystycznego drgania dla porficyny o częstości 180 cm^{-1} . Częstość ta dotyczy drgania całego szkieletu porficyny w płaszczyźnie i skutkuje zmianą odległości pomiędzy atomami azotu biorącymi udział w wiązaniu wodorowym $N-H\cdots N$, i tym samym wspomaga przeniesienie protonu. Wzbudzenie tego drgania powoduje istotne zwiększenie stałej szybkości przeniesienia protonu w porównaniu do cząsteczki w oscylacyjnym stanie podstawowym. Autor wyznaczył wpływ temperatury na względne udziały trzech ścieżek reakcji przeniesienia protonu w porficynie: (a) tunelowanie protonu w oscylacyjnym stanie podstawowym (b) tunelowanie protonu w oscylacyjnym stanie wzbudzonym (c) przejście protonu nad barierą (uproszczając). Dla porficyny w stanie S_0 , w zakresie od niskich temperatur aż do temperatury pokojowej, suma udziałów ścieżek a i b dominuje nad ścieżką c. W przypadku pochodnej *tert*-butylowej sytuacja ta zachodzi aż do temperatury 370 K. W przypadku deuterowanych porficyń obserwowany jest pojedynczy kanał aktywowany termicznie (o wysokiej energii aktywacji o wartości ok. 2 kcal/mol). Podsumowując, rozdział ten przedstawia cenne wyniki badań naukowych, obrazujące istotne znaczenie tunelowania protonu w procesie tautomerizacji porficyń.

Piąty rozdział został poświęcony kontroli koherentnej, która polegała na realizacji eksperymentów dla roztworów porficyń przy pomocy odpowiednio ukształtowanych impulsów laserowych. Autor opisuje techniki kształtowania impulsów światła, w szczególności moduł akusto-optyczny AOPDF. Zastosowanie modułu akusto-optycznego na drodze wiązki wzbudzającej pozwoliło uzyskać impulsy światła z dodatnim lub ujemnym liniowym świergotem. W warunkach mocno skupionych impulsów wzbudzających (o energii powyżej $0.5 \mu\text{J}$) w próbce istnieje możliwość, że dana cząsteczka może oddziaływać z więcej niż jednym fotonem. W przypadku impulsów wzbudzających z zadaniem ujemnym świergotem, cząsteczka porficyny może oddziaływać z dwoma fotonami impulsu wzbudzającego w sposób następujący. Pierwszy akt to absorpcja fotonu przez cząsteczkę porficyny, powodująca wzbudzenie jej do stanu S_1 . Następnie oddziaływanie z drugim fotonem wywołuje w porficynie proces emisji wymuszonej $S_1 \rightarrow S_0$. Ten drugi etap jest aktywny w przypadku impulsów wzbudzających z ujemnym świergotem (nieaktywny dla impulsów z dodatnim świergotem). Wynikiem eksperymentu przeprowadzonego przez mgra inż. Ciąckę jest obserwacja dwukrotnego wzrostu amplitudy sygnału absorpcji przejściowej na skutek zmiany świergotu impulsu wzbudzającego z wartości -1600 fs^2 na $+1200 \text{ fs}^2$. Pomiarzy te dotyczyły pojedynczego opóźnienia pompa-sonda wynoszącego ok. 7 ps i centralnej długości fali $\lambda = 630 \text{ nm}$ zarówno dla impulsów sondujących, jak i wzbudzających. Uzyskane wyniki jasno pokazują, że kształtowanie impulsów wzbudzających, poprzez zastosowanie liniowego świergotu, znacząco wpływa na populację porficyń w stanie wzbudzonym S_1 .

W dalszej części rozdziału Autor opisuje próby kontroli szybkości przeniesienia protonu w porficynach. Wykorzystano moduł akusto-optyczny AOPDF do generacji impulsu wzbudzającego w postaci kilku subimpulsów zgrupowanych w serię, gdzie sąsiednie subimpulsy oddalone były o ok. 185 fs. Odpowiada to częstości 180 cm^{-1} , a więc drganiu ważnym dla procesu tunelowania protonu w porficynie. Wieloimpulsowy charakter wzbudzenia próbki skutkuje schodkowym narastaniem sygnału absorpcji przejściowej. W dalszej skali czasu (do ok. 5 ps) widoczny jest koherentny efekt w postaci oscylacji kinetyk absorpcji przejściowej.

Wyznaczone częstotliwości oscylacji 180, 340 i 370 cm^{-1} zostały przypisane do drgań porficyny. Niestety, oscylacje te nie uległy wzmocnieniu w porównaniu do wzbudzenia próbki pojedynczym impulsem fourierowsko ograniczonym. Ponadto, wyznaczone stałe czasowe zaniku anizotropii absorpcji przejściowej są podobne w obu eksperymentach. Na wyniki nie wpływa również silne ogniskowanie impulsu wzbudzającego. Mimo, że dotychczasowe próby kontroli szybkości przeniesienia protonu w porficynach nie powiodły się, Autor proponuje nowe pomiary anizotropii absorpcji przejściowej, w których para impulsów pompa-sonda poprzedzona jest ukształtowanym impulsem NIR w postaci serii subimpulsów, których zadaniem jest koherentne wzbudzenie oscylacyjnej paczki falowej w elektronowym stanie podstawowym S_0 porficyny.

Ostatni rozdział to podsumowanie rozprawy doktorskiej, w którym Autor uznaje za swoje największe osiągnięcie opis procesu tunelowania protonu w porficynach i jako recenzent zgadzam się z tym stwierdzeniem.

Mam niewiele zastrzeżeń do przedstawionej rozprawy doktorskiej. Uważam, że w rozdziale trzecim, przy kinetykach anizotropii przejściowej, powinny być podane wartości centralnej długości fali impulsu wzbudzającego i impulsu sondującego. Brakuje też informacji o stężeniach roztworów porficyny stosowanych w badaniach, znajdujemy jedynie dane o średniej wartości absorbancji badanych roztworów przy długości fali wzbudzenia. W rozdziale piątym powinny znaleźć się informacje o rozpuszczalnikach użytych do przygotowania próbek. Wykresy 4.12 i 4.13 przedstawiają udziały ścieżek reakcji przeniesienia protonu, jednak nie jest dla mnie jasne, w jaki sposób te udziały zostały wyznaczone.

Domyślam się, że wszystkie eksperymenty przeprowadzono w nieruchomych kuwetach z roztworem, bez przepływu i bez mieszadła. Porficyny charakteryzuje wysoka trwałość fotochemiczna. Dezaktywacja modelowej porficyny w stanie S_1 na drodze fluorescencji przebiega jedynie z wydajnością kwantową ok. $\Phi_f = 0.4$ (*Photochem. Photobiol. Sci.* 2 (2003) 267). Zastanawiam się, czy temperatura fotowzbudzonego roztworu nie była lokalnie podwyższona, szczególnie w warunkach mocnego skupienia wiązki wzbudzającej w próbce?

Rozprawa doktorska mgr inż. Ciąćki dotyczy procesu przeniesienia protonu w stanach S_1 i S_0 porficyń. Warto zauważyć, że porficyny tworzą stan trypletowy T_1 na drodze przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$, ze znaczną wydajnością kwantową ok. 0.4. Zastanawiam się, czy istnieją możliwości wyznaczenia stałych szybkości przeniesienia protonu dla porficyny w stanie wzbudzonym T_1 ? Czy zasadne byłoby zastosowanie ultraszybkiej techniki trój-impulsowej? Może synteza nowej pochodnej porficyny z uaktywnionym bardzo szybkim kanałem przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$ pozwoliłaby opisać proces przeniesienia protonu w stanie T_1 ?

Wraz z obniżaniem temperatury oprócz lepkości wzrasta gęstość rozpuszczalnika. Czy zmiana gęstości nie wpływa na proces przeniesienia protonu w porficynach?

Mgr inż. Ciąćka słusznie opisuje zalety wyznaczania kinetyk anizotropii z zastosowaniem absorpcji przejściowej. Warto jednak zauważyć, że dla kilku pochodnych porficyń przebieg kinetyk anizotropii absorpcji przejściowej okazał się trudny w interpretacji, np. ze względu na współobecność form *trans* i *cis*. Dlatego uważam, że kinetyki anizotropii wyznaczone techniką pomiaru fluorescencji z femtosekundową rozdzielczością czasową (ang. fluorescence up-conversion) mogą pozwolić wyznaczyć stałe szybkości przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym S_1 porficyń.

Trochę szkoda, że Autor nie przytoczył wyników badań fotofizycznych dla wybranej pochodnej porficyny, dla której zaniki anizotropii absorpcji przejściowej są trudne do interpretacji. Interesujący byłby wówczas obraz jej podstawowych właściwości fotofizycznych (stacjonarne widmo absorpcji UV-vis, widmo fluorescencji, kinetyki absorpcji przejściowej w kącie magicznym, równoległym i prostopadłym). Z drugiej strony prezentowana rozprawa doktorska już w obecnej formie jest obszernym opracowaniem.

Stwierdzam niewielką ilość drobnych błędów w rozprawie doktorskiej, świadczy to o jej starannym przygotowaniu. Na stronie 17 czytamy, że dla porficyny przy długości fali 560 nm dominuje sygnał wybielania $S_1 \leftarrow S_0$, lecz to mylące stwierdzenie. Wprawdzie jest to sygnał wybielania stanu S_0 , ale na amplitudę sygnału ma wpływ molowy współczynnik absorpcji dotyczący przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_2$. Na rysunku 3.3a są dane oznaczone pomyłkowo

kropeczkami. W tabeli 3.1 dla pochodnej o numerze 2 stała szybkości przeniesienia protonu w stanie S_1 powinna wynosić $1.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ a nie $14 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. W tabeli 4.2 przedostania kolumna dotyczy energii aktywacji E_2 , a nie E_1 . W bibliografii zastosowano niejednorodny styl dla tytułów artykułów, brak litery w nazwie czasopisma w pozycji [99].

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. P. Ciącki przedstawia wiele nowych i oryginalnych wyników badań eksperymentalnych. Analiza i interpretacja uzyskanych wyników jest staranna i cieszy fakt, że są to wyniki w dużej części już opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych takich, jak *The Journal of Physical Chemistry Letters* (IF=8.5), *The Journal of Physical Chemistry B* (IF=3.2) oraz *Photonics Letters of Poland*. W artykułach tych mgr inż. Piotr Ciącka jest pierwszym autorem i jego znaczący udział w badaniach nie budzi wątpliwości. Piotr Ciącka prezentował też wyniki swoich badań naukowych na międzynarodowych i krajowych konferencjach. Z zainteresowaniem wysłuchałem jego wystąpienia na Polish Photoscience Seminars 2016.

Moja ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Ciącki jest bardzo pozytywna, poziom naukowy i metodyczny spełnia ustawowe wymogi dla tego typu prac określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* (tekst jednolity: Dz.U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi zmianami). Rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań przeniesienia protonu w porficynach zarejestrowane na zoptymalizowanej aparaturze do badań anizotropii absorpcji przejściowej. Uzyskanie bardzo dobrej jakości danych eksperymentalnych pozwoliło dowieść, że w procesie przeniesienia protonu w porficynach udział tunelowania protonu jest znaczący. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Piotra Ciącki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Budzi uznanie szeroki zakres zagadnień naukowych podejmowanych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Piotra Ciącki. Uzyskane wyniki przedstawiają bardzo wysoki poziom naukowy, w sposób znaczący poszerzają wiedzę o mechanizmie przeniesienia protonu w porficynach. Wnioskuje o wyróżnienie przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Gotard Burduliniski