

Jacek Waluk
Instytut Chemii Fizycznej PAN
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 28.8.2021

Recenzja pracy doktorskiej mgr Karoliny Rachuty

Praca doktorska Pani mgr Karoliny Rachuty, zatytułowana *Wpływ obecności atomu krzemu na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne wybranych związków krzemooorganicznych* wykonana została w Pracowni Fizyki Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem był prof. dr hab. Bronisław Marciniak, a promotorem pomocniczym dr Małgorzata Bayda-Smykaj.

Tytuł rozprawy dokładnie określa jej cel. Aby go zrealizować, autorka zbadła kilkanaście związków, wśród których znalazły się zarówno cząsteczki krzemooorganiczne, jak i ich prekursory oraz węglowe analogi. Głównymi technikami badawczymi były spektrofotometria UV-VIS oraz spektrofluorymetria, obie w wersjach stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych. Przy analizie wyników wykorzystano także wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych (wykonanych przez prof. dr hab. Jacka Koputa). Warto podkreślić, że choć praca należy do obszaru badań podstawowych, jej rezultaty mogą okazać się ważne dla praktyki – na przykład przy projektowaniu nowych, wydajnych fluoroforów oraz organicznych diod luminescencyjnych.

Rozprawa doktorska Pani mgr Rachuty ma charakter tradycyjny. Napisana jest po polsku, liczy w sumie 202 strony, zawiera 115 rysunków, 47 tabel i 102 pozycje literaturowe. Dołączono także listę czterech publikacji zawierających elementy rozprawy; w trzech z nich doktorantka jest pierwszą autorką.

Pracę otwiera jednostronicowy wstęp, uzasadniający wybór tematyki. Motywację do badań zrealizowanych w rozprawie stanowi poszukiwanie nowych organicznych fluoroforów, zwłaszcza w kontekście ich wykorzystania do produkcji wysokowydajnych i energooszczędnych materiałów oświetleniowych. Następnie, w części literaturowej, autorka omawia aktualny stan wiedzy w dziedzinie spektroskopii i fotofizyki związków krzemoorganicznych. Opisuje także podstawy dwóch podstawowych zjawisk ważnych dla zrozumienia fotofizyki badanych przez nią chromoforów: przenoszenia energii oraz przenoszenia elektronu. Rozdział 3 szczegółowo przedstawia cel pracy oraz sposoby jego realizacji. Rozdział 4 poświęcony jest metodyce badań, a ich wyniki oraz interpretacja zawarte są w Rozdziale 5. Podsumowanie i wnioski przedstawiono w Rozdziale 6, po którym następują jeszcze streszczenia rozprawy (po polsku i angielsku) oraz bibliografia.

Po lekturze rozprawy mam dość mieszane wrażenia. Wynika to z dużej rozpiętości pomiędzy wartością merytoryczną pracy a jakością strony redakcyjnej. Tę ostatnią oceniam w dalszej części recenzji, natomiast chciałbym zacząć od wyrażenia opinii na temat osiągnięć naukowych doktorantki. Już samo otrzymanie dokładnych spektroskopowych i fotofizycznych charakterystyk serii związków krzemoorganicznych i ich porównanie z analogami węglowymi jest wartościowym wynikiem, zwłaszcza, że wykonane zostało w funkcji polarności rozpuszczalnika, a w kilku przypadkach również w funkcji temperatury. Natomiast szereg wyników - jak sądzę, niekoniecznie oczekiwanych - zasługuje, moim zdaniem, na wyróżnienie.

1. Chyba najciekawszym rezultatem pracy jest opis zachowania związku 9, zbudowanego z dwóch różnych chromoforów połączonych mostkiem krzemowym. Cząsteczka ta wykazuje rzadko spotykane właściwości fotofizyczne, emitując z trzech różnych stanów wzbudzonych. Oprócz fluorescencji ze stanu lokalnie wzbudzonego, obserwuje się też

emisje z dwóch stanów z przeniesieniem ładunku. Względne intensywności zależą od polarności rozpuszczalnika. W polarnym acetonitrylu związek emituje białą emisję. Ten nieczęsto obserwowany efekt zawsze wzbudza duże zainteresowanie z uwagi na możliwość zastosowań. Mam nadzieję, że badania związku 9 będą kontynuowane z użyciem metod o lepszej rozdzielczości czasowej, co powinno doprowadzić do scharakteryzowania i możliwości kontroli kinetyki najszybszych procesów zachodzących po wzbudzeniu – zarówno przenoszenia energii, jak i elektronu.

2. Interesującym wynikiem jest zaobserwowanie znacznego wzrostu stałej promienistej w krzemowej pochodnej bifenyłu, zawierającej grupy dimetylosililowinyłowe w pozycjach 4 i 4'. Interpretacja tego wyniku postuluje „pożyczanie intensywności” poprzez mieszanie się stanów wzbudzonych. Jest ono silniejsze w związku zawierającym krzem, co sugerują także obliczenia. Jestem ciekaw, czy efekt wzmocnienia stałej promienistej w pochodnej krzemowej byłby możliwy do przewidzenia, choćby jakościowego, poprzez analizę orbitali molekularnych bifenyłu i wpływu krzemu na ich energię. Doktorantka dosyć oszczędnie omawia przyczyny efektu wzmocnienia na stronie 150, odsyłając zainteresowanego czytelnika – dwukrotnie! – do publikacji (odnośnik 96), w której jest pierwszym autorem.
3. Jeszcze inny zasługujący na wyróżnienie rezultat to wykrycie inwersji najniższych singletowych stanów wzbudzonych w krzemowej pochodnej styrylokarbazolu z grupą sililową w pozycji para (przy braku tego efektu dla meta-pochodnej). Proces ten zachodzi jedynie w rozpuszczalnikach polarnych, co natychmiast sugeruje możliwość użycia związku jako sondy lokalnej polarności. Chętnie dowiedziałbym się podczas obrony czy wiadomo coś o wpływie lepkości otoczenia na kinetykę inwersji.

Przedstawione w rozprawie wyniki oparto na rzetelnych badaniach; wnioski są dobrze umotywowane i nie mam co do nich zasadniczych zastrzeżeń. Nasuwają mi się jednak pewne uwagi mniejszego kalibru, dotyczące metodologii pomiarów, ich interpretacji i sposobu przedstawienia wyników.

1. Przybliżanie energii przejścia 0-0 (autorka posługuje się terminem „energia stanu wzbudzonego S_1 ”) ma sens, kiedy struktury stanu podstawowego i wzbudzonego są podobne. Dlatego dość wątpliwe wydaje mi się stosowanie tej metodologii w przypadku związku wykazującego inwersję stanów. Innym problemem jest rozkład eksperymentalnego widma na składowe o założonym profilu (gaussowskim, lorentzowskim, czy też będącym ich mieszaniną). Wyniki w ten sposób uzyskane mogą zawierać artefakty. Podejrzewam, że taka sytuacja zachodzi w przypadku widma przedstawionego na rysunku 50: pasmo oznaczone ciemnoniebieskim kolorem ma szerokość półkową rzędu 10000 cm^{-1} , co wydaje się mało prawdopodobne.

2. Sporym mankamentem rozprawy jest brak informacji o błędach, z jakimi wyznaczane były parametry spektroskopowe i fotofizyczne. Dotyczy to zarówno wydajności kwantowych, jak i czasów zaniku fluorescencji, ale także chociażby wartości momentu dipolowego w stanie wzbudzonym. Poza tym, wartości niektórych parametrów w funkcji rozpuszczalnika podawane są z różną liczbą cyfr znaczących. Przykładem jest Tabela 37. Podane w niej czasy zaniku fluorescencji związku 7-Si wynoszą: 202 ns dla heksanu i acetonitrylu, 92.8 ns dla dichlorometanu, oraz 47.41 ns dla tetrahydrofuranu. Wartości te nie są dobrze skorelowane z przedstawionymi w tej samej tabeli wartościami wydajności kwantowych. A w dodatku

autorka kwituje te dane stwierdzeniem (str. 154), że „polarność rozpuszczalnika nie ma istotnego wpływu na właściwości absorpcyjne i emisyjne związku 7-Si”.

3. Porównanie widm absorpcji różnych związków powinno zawierać widma przedstawiające wartości molowych współczynników absorpcji. Jest tak dla większości związków, ale nie dla 7 i 7-Si (rysunek 89).

4. Wzór na wydajność kwantową ((8), str.84) to postać przybliżona, ponieważ absorbancja nie jest liniową funkcją liczby absorbowanych fotonów. Poza tym, pomiar wydajności kwantowej przy użyciu różnych długości fal dla wzorca i próbki jest często obarczony błędem.

5. Str. 85: „Stała nieradiacyjna została wyznaczona jako...”: stosowany wzór odnosi się do sumy wszystkich stałych opisujących procesy bezpromienne.

6. Str. 51: Do wyznaczenia prawdopodobieństwa zajścia procesu przenoszenia elektronu nie wystarcza równanie Rehma-Wellera (czy też Marcusa). Potrzebne są wartości stałych szybkości wszystkich innych konkurujących procesów.

7. Str. 44, tabela 3: byłbym ciekaw, w jaki sposób szacowano przerwę energetyczną LUMO-HOMO (nie HOMO-LUMO, jak podano w tabeli) oraz w jaki sposób zrobiono to z tak wspaniałą dokładnością (tysięczne części elektronowolta).

8. Stwierdzenie zawarte we wstępie (str. 27), że dopiero w 2014 r naukowcom udało się otrzymać niebieską diodę LED, jest nieprawdziwe. W 2014 r. przyznano za ten wynalazek nagrodę Nobla, ale skonstruowano niebieskie diody dwadzieścia lat wcześniej.

9. Termin „grupa krzemowa” zastosowany w tytule rozdziału 2.1.3 jest nieprecyzyjny. Nie jestem również zwolennikiem stosowania terminów „przeniesienie ładunku” i „przeniesienie elektronu” jako dwóch odrębnych pojęć. Terminem najbardziej ogólnym jest „przeniesienie ładunku” (*charge transfer*). W przypadku elektronu przeniesienie może być częściowe lub pełne (*partial/full electron transfer*). Warto zauważyć, że konsekwencją przyjęcia proponowanej przez autorkę terminologii byłaby konieczność zrezygnowania z popularnego terminu: TICT (*twisted intramolecular charge transfer*). Model TICT zakłada bowiem pełne przeniesienie elektronu.

Nie bardzo też rozumiem, na czym polega rozróżnienie pomiędzy symbolami produktów przeniesienia ładunku (D^+-A^-) i elektronu ($D^+-A^{\cdot-}$) (str. 53). W obu przypadkach nastąpiło, jak rozumiem pełne przeniesienie elektronu?

10. Mam spore kłopoty ze zrozumieniem korelacji między eksperymentalnymi i policzonymi energiami przejść elektronowych w związkach 1, 2-m i 2-p. Widma absorpcji 1 i 2-m w heksanie (Rys. 54) i w acetonitrylu (Rys. 56) pokazują słabe przejście S_0-S_1 w obszarze 330-350 nm i silne przejście S_0-S_2 około 280 nm. Dla 2-p stany S_1 i S_2 zbliżają się do siebie, ale kolejność: słabe – silne przejście zostaje zachowana. Obliczone wartości sił oscylatora (str. 104) zgadzają się dobrze z eksperymentem dla 2-p, ale nie dla 1 i 2-m. Brakuje jakiegokolwiek komentarza na ten temat. Podobna sytuacja występuje w przypadku związków 2-m i 3-mSi. Widma absorpcji są bardzo podobne (Rys. 59 i 61): słabe pasmo odpowiadające najniższemu przejściu i znacznie silniejsze przejście w okolicach 280 nm. Obliczenia (str. 110) dają taki obraz dla związku 3-mSi, ale przewidywana sekwencja intensywności dla związku 2-m kompletnie nie zgadza się z doświadczeniem.

11. Str. 112: wartości χ^2 to nie są współczynniki korelacji.
12. Str. 117: „Znając wartość momentu dipolowego oraz odległość pomiędzy biegunami dipola można wyznaczyć wartość przesuniętego ładunku elektrycznego”. Zgoda, ale brakuje informacji, w jaki sposób określono odległość pomiędzy biegunami dipola.
13. Str. 122: Widma fosforescencji związków 2-p i 3-pSi mają podobne maksima, ale zupełnie różne szerokości połówkowe. Nie zostało to skomentowane.
14. Str. 143: Ciekawym wynikiem jest zaobserwowanie w pochodnej krzemowej 6-Si kanału dezaktywacji stanu S_1 poprzez konwersję wewnętrzną do stanu podstawowego. Czy można to jakoś wytłumaczyć?
15. Na niektórych diagramach energetycznych (np. Rys. 99) zaznaczono pionową strzałką absorpcję do stanu z przeniesieniem ładunku (CT1). Strzałka ta jest krótsza niż druga strzałka, opisująca absorpcję do stanu lokalnie wzbudzonego. Jest to mylące, ponieważ sugeruje, że absorpcja do stanu z przeniesieniem ładunku powinna być obserwowana jako najniższe przejście elektronowe.

Przechodzę teraz do omówienia strony redakcyjnej rozprawy. Jej poziom jest bardzo słaby, zdecydowanie niższy niż strony merytorycznej. Autorka często posługuje się żargonem, w dużej mierze opartym na anglicyzmach, od biedy znośnym w rozmowach w laboratorium, ale niedopuszczalnym w piśmie. Szczególnym upodobaniem darzy „stany charge-transferowe”, ale spotykamy także wyrażenia typu „w Handbooku (4x)”, „kalkulacje”, „intramolekularnego”, „negatywne” i „pozytywne” wartości. Nazwiska obcokrajowców

pojawiają się w niepoprawnej formie z użyciem apostrofów, a niekiedy bez nich, ale tu z kolei, z niewiadomych przyczyn nie są odmieniane („wzór Mataga-Lippert”). Autorka konsekwentnie unika spacji przed używanym często myślnikiem, choć po myślniku poprawnie ją stosuje. Niektóre zdania, zwłaszcza zawierające imię, są gramatycznie niepoprawne („Patrząc na widma..pasma...wyglądają podobnie”). Do tego dochodzi spora liczba literówek.

Wykaz dostrzeżonych błędów przytaczam poniżej. Sądzę, że wskazane byłoby dołączenie erraty do istniejących kopii rozprawy.

- str. 14: elektroluminescencyjne
- str. 27: Zaletami...jest elastyczność
- str. 27: procesy, tj. przeniesienia energii.. (styl)
- str. 37: t-Bu (brak kursywy)
- str. 39: ilości grup >> liczby
- str. 41: fenentren, feneantren
- str. 44: Förster'a
- str. 46: Forster'a, Dextera inaczej (brak przecinka)
- str. 47: Tien- Yau Luh'a
- str. 49: proces ten można przestawić
- str. 50, 54: równania Lippert-Mataga, Planck'a, Onsager'a, brak spacji przy myślnikach
- str. 53: krótki stąd (brak przecinka)

- str. 57: trziny (2x)
- str. 58: Kang'a
- str. 60: lepsze przetwórstwo – co to znaczy? Także na str.63, 67), Luh'a
- str.62: Wykorzystując... istnieje bardzo duże ryzyko; zapobiegając... przed powrotem
- str. 63: wpływa na zmianę energii pomiędzy HOMO i LUMO >> na różnicę
- str. 63: vaccum
- str. 66: W badaniach Hung
- str. 73: czasowo rozdzielcze, chromofory połączonych ze sobą
- str. 81: fazą mobilną był, spektrofлуориметр
- str. 82: w kwarcowym Dewarze
- str. 83: odtlenionych przy pomocy spektrometru >> brak przecinka zmienia sens
- str. 85: brak spacji przed myślnikami, za pomocą funkcji Gaussian
- str. 86: Energia CT, funkcji Gaussian
- str. 87: energii-, wygaszacza-, Gdzie, ϵ_D , triplet-tryplet, Q^- , ϵ_{Q^-} , A_D^-
- str. 88: A_{Q^-} , P_u^- , k_{q^-} , $[Q^-]$, gdzie, X, brak także spacji przed myślnikiem w definicjach trzech wielkości na dole strony
- str. 89: złe użycie myślnika (4x), triplet-tryplet (2x), and (?), Lippert-Mataga, Onsager'a (2x), Planck'a, brak spacji w równaniu n

- str. 95: pierścieni podobnie (brak przecinka)
- str. 98: strukturę oscylacyjną
- str. 99: Stokes'a, Berlman'a, funkcji Gaussian
- str. 101 *n*-heksanie-, mają niższą energię niż...równe
- str. 111: Stokes'a, za pomocą Gaussiana, 326 nm dla 2-p i 327
- str. 116: wraz ze zamianą, Lippert-Mataga
- str. 119: Ten wniosek potwierdza, więc fakt absorpcji
- str. 120: local excited, obliczone położenia orbitali – chodzi chyba o ich kształty?
- str. 121: Lippert-Mataga
- str. 124: fluorescencji
- str. 134: Stokes'a (3x)
- str. 135: Patrząc na widma..pasma...wyglądają podobnie
- str. 136: -Stokes'a
- str. 138: świadczącym >> całe zdanie należy przerobić
- str. 142: narost pasma 360 >> narastanie, brak jednostek, przeniesieniu energii na T₁
- str. 145, 146: Strickler'a-Berg'a
- str. 147: reprezentacje grupy symetrii D₂ powinny mieć dolny indeks
- str. 148: eksperymentalnymi, kiedy w obu przypadkach – chodzi chyba o „ponieważ”?

- str. 155: charge-transferowego
- str. 162: ta sama CT emisja
- str. 164: Rehm'a
- str. 165: intramolekularnego, charge-transferowego, parametrem, jest zatem (niepotrzebny przecinek), negatywna (zamiast poprawnie: ujemna), w Handbooku (4x)
- str. 166: stanu intramolekularnego, Negatywna wartość, stan charge-transferowy
- str. 169: związku 9, jest identyczne
- str. 174: Za pomocą, których, zostały monitorowane, negatywną wartość, narost stanu CT2, brak transferu elektronu CT2 na piren
- str. 175, Rys. 114: brak wyjaśnienia symbolu HT, emisja charge-transferowa
- str. 175, Rys. 114: brak gwiazdki przy strukturze emitującej fluorescencję CT2
- str. 176: w obrębie, emisyjne dzięki czemu
- str. 181: porównanie... przedstawiło, efektu pomimo
- str. 182: wprowadzając grupę...skutkowało
- str. 189: tych materiałów znalazły także
- str. 190: Lippert-Mataga
- str. 191: Interpretacja... była poparta...obliczeniom
- str.192: interpunkcja przy „i.e.” oraz „e.g.”

- str. 201: błędy w odnośnikach 67, 68, 80.

Pomimo powyższych zastrzeżeń dotyczących redakcji rozprawy, moja ocena części merytorycznej jest zdecydowanie pozytywna. Uważam, że doktorantka zrealizowała z powodzeniem zamierzone cele, a wyniki jej badań w istotny sposób poszerzają wiedzę na temat spektroskopii i fotofizyki związków krzemooorganicznych.

Podsumowując: uważam, że rozprawa doktorska mgr Karoliny Rachuty 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)). Wnoszę o dopuszczenie mgr Karoliny Rachuty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Waluk

