

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

Warszawa, 6.7.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sabiny Brazevič

Rozprawa doktorska Pani mgr Sabiny Brazevič, zatytułowana *Fotochromizm 3H-naftopiranów badany czasowo-rozdzielczą spektroskopią oscylacyjną i elektronową* wykonana została w Zakładzie Elektroniki Kwantowej Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem był prof. dr hab. Gotard Burdziński.

Fotochromizm, estetycznie fascynujące zjawisko zmiany koloru substancji pod wpływem naświetlania jest od lat przedmiotem intensywnych badań. Stymulują je możliwości różnorodnych zastosowań – od znanych wszystkim szkieł fotochromowych, używanych w okularach i szybach okiennych, do tak oryginalnych pomysłów jak tworzenie lalek opalających się na słońcu (o czym dowiedziałem się z lektury rozprawy). Ale jeszcze większym wyzwaniem jest zrozumienie i dokładny opis sekwencji procesów fotochromowych oraz charakterystyka biorących w nich udział indywiduów. Bardzo często są to niezwykle krótko żyjące produkty przejściowe o małym stężeniu, niezwykle trudne do eksperymentalnej obserwacji. Przemiana fotochromowa angażować może różne stany elektronowe, a także przebiegać wzdłuż kilku różnych ścieżek, nie zawsze prowadzących do tego samego fotoproduktu. Dodatkowych komplikacji dostarcza odwracalność procesu, zarówno termiczna, jak i fotoindukowana. Na dodatek, kinetyka procesów fotochromowych może obejmować wiele rzędów przedziałów czasowych – od femtosekund do lat!

Wymienione powyżej trudności sprawiają, że nawet znane od dawna i używane w praktyce związki fotochromowe nie zostały jak dotąd kompletnie scharakteryzowane. Ich badania wymagają zastosowania technik, które z jednej strony zapewniają jak najlepszą rozdzielczość czasową, a z drugiej, umożliwiają identyfikację obserwowanych indywidualów. Praca doktorska mgr Sabiny Brazevič spełnia oba te kryteria. Autorka zastosowała do badań związków fotochromowych z grupy 3H-naftopiranów nowoczesne techniki absorpcji przejściowej, zarówno w świetle widzialnym i UV, jak i w podczerwieni. Uzyskano w ten sposób możliwość śledzenia kinetyki z subpikosekundową rozdzielczością. Co najważniejsze, przy użyciu nieco innych technik zbadano także procesy zachodzące w znacznie dłuższych skalach czasu. Tego rodzaju podejście – moim zdaniem najbardziej poprawne – jest rzadko stosowane, ze względu na ograniczenia natury technicznej. Warto też podkreślić, że analiza wyników eksperymentalnych została wsparta współpracą z teoretykiem, dr hab. Michałem Rode, który wykonał obliczenia kwantowo-chemiczne dla badanych przez doktorantkę układów.

Rozprawa doktorska mgr Sabiny Brazevič ma charakter tradycyjny. Liczy 139 stron, składa się z pięciu rozdziałów. Poprzedzają je (i) streszczenie, (ii) sformułowanie celu pracy, (iii) opis nowatorstwa i wartości podjętych badań naukowych, (iv) przedstawienie struktury pracy, oraz (v) lista skrótów i akronimów. Rozprawę zamykają wnioski, licząca 168 pozycji bibliografia oraz opis dorobku naukowego doktorantki.

W rozdziale 1 omówiono zjawisko fotochromizmu, ze szczególnym uwzględnieniem związków z grupy naftopiranów. Rozdział 2 przedstawia stosowane przez autorkę stacjonarne i czasowo-rozdzielcze techniki. Warto podkreślić, że niektóre z przeprowadzonych przez doktorantkę eksperymentów wymagały pomysłowej modyfikacji posiadanej aparatury. Rozdział 2 zamyka informacja o metodach obliczeń struktury i widm badanych związków.

Wyniki badań własnych omówiono w Rozdziałach 3-5, poświęconych odpowiednio: modelowemu związkowi – 3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piranowi, jego pochodnej z grupą metoksyłową w pozycji C10, oraz z podstawnikiem arylowym w pozycji C2.

Cel pracy sformułowany został dosyć ogólnie: „rozszerzenie stanu wiedzy w zakresie mechanizmu i dynamiki reakcji fotochromowej w 3*H*-naftopiranach z wykorzystaniem technik absorpcji przejściowej”. Nieczęsto zdarza się, aby w tytule pracy oraz przy określeniu jej celu wymieniono *explicite* używane narzędzia badawcze. W przypadku rozprawy mgr Brazevič jest to całkowicie usprawiedliwione, ponieważ otrzymane przez nią wyniki, jak również wnioski z ich analizy byłyby trudne, jeśli nie niemożliwe do uzyskania bez nowatorskiego użycia technik absorpcji przejściowej.

Za największe osiągnięcie pracy uważam gruntowny i rzetelny opis spektroskopii i fotofizyki dwóch izomerów naftopiranów – form **TC** i **TT** oraz prześledzenie dynamiki ich tworzenia i zaniku w rozmaitych otoczeniach. Szczegółowa charakterystyka widm obu form, zarówno w widmach elektronowych, jak i oscylacyjnych stwarza solidną podstawę do dalszych badań. A jest tu jeszcze wiele do zrobienia – co nie jest zarzutem pod adresem doktorantki, a raczej pochwałą za wybranie ciekawego, acz trudnego przedmiotu badań. Dawno nie zdarzyło mi się czytać równie ciekawej rozprawy, a wynika to nie tylko z tematyki, ale sposobu jej przedstawienia: opis eksperymentu generuje istotne pytania odnośnie mechanizmu badanego procesu, po czym następuje jego wyjaśnienie, bądź przynajmniej próba wyjaśnienia. Niezwykle skomplikowana fotofizyka naftopiranów powoduje, że pytań odnośnie mechanizmów procesów fotochromowych nasuwa się sporo. Poniżej podaję kilka zagadnień, z których kilka, moim zdaniem, zasługuje na szerszą dyskusję podczas obrony.

1. Dużo uwagi poświęcono w pracy wpływowi parametrów otoczenia (lepkość, polarność, protyczość) na kinetykę procesów fotochromowych. Spowolnioną dynamikę procesu w polimerze w naturalny sposób tłumaczy sztywność matrycy polimerowej (str. 85). Natomiast dość zaskakujący wniosek to stwierdzenie braku wpływu lepkości rozpuszczalnika na kinetykę (str. 82). Wysznuo go na podstawie porównania czasów zaniku w cykloheksanie i *n*-heksanie. Pamiętam, że w pracach Wolfganga Rettiga poświęconym fotoindukowanemu przenoszeniu elektronu połączonego ze skręceniem cząsteczki te dwa rozpuszczalniki dawały różne wyniki. Tłumaczono to różnymi polaryzowalnościami, które nie pozwalały traktować obu rozpuszczalników jako równie niepolarnych. Mam pytanie nieco bardziej ogólne. Czy możliwe jest stwierdzenie, w którym z badanych układów różnice lepkości, polarności, polaryzowalności i (ewentualnie) protyczości wpływają w tym samym kierunku na kinetykę, a w którym mogą się równoważyć?
2. Moim zdaniem na bardziej szczegółową dyskusję zasługuje rola stanu trypletowego w fotochromizmie. Wydaje mi się, że można ją oszacować porównując wyniki otrzymane dla różnych mocy i czasów naświetlania. Podobnie wygląda możliwa rola fototautomeru – ze względu na dłuższy czas życia jest pułapką, której stężenie może być kontrolowane poprzez warunki naświetlania.
3. Mam pewne wątpliwości odnośnie wnioskowania o mechanizmie procesu na podstawie analizy obliczeń minimów energii potencjalnej. Taka analiza ma sens, jeśli relaksacja wzdłuż ścieżki reakcji jest wolniejsza niż dla pozostałych stopni swobody. W przypadku naftopiranów jest raczej odwrotnie, czego dowodzą czasy chłodzenia oscylacyjnego, dłuższe niż czas fotoindukowanej izomeryzacji. Inna uwaga odnośnie

interpretacji wyników obliczeń dotyczy wniosku o „wiodącym” procesie „bicycle pedal” ze względu na energię niższą o 0.005 eV w stosunku do konkurencyjnego procesu. 0.005 eV to zaledwie 40 cm^{-1} , a więc znacznie mniej niż energia większości drgań.

4. Str. 60: Zmiany stałych czasowych o prawie lub ponad 100% przy przejściu od acetonitrylu- d_3 do cykloheksanu nazwane są „nieznacznymi”. Czy słusznie?
5. Str. 61: dwie składowe: 0.2 ps oraz 2 ps „można przyporządkować do zaniku populacji formy zamkniętej CF w stanie S_1 . Przydałby się komentarz odnośnie interpretacji każdej z tych składowych.
6. Str. 72: stan stacjonarny ...(Rysunek 3.9C): trudno określić z rysunku, jakiej wartości czasu odpowiada.
7. Rysunek 3.21. Jak tłumaczyć bardzo duże przesunięcie Stokesa fluorescencji z formy TC?
8. Rys. 3.22B: nie doszukałem się tam struktury formy enolowej, opisanej na str. 80.
9. Tabela 3.7: nie podano definicji parametru π^* .

Od strony redakcyjnej praca prezentuje się bardzo dobrze, mam tylko kilka drobnych uwag:

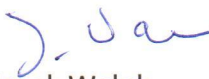
- autorka często używa pojęć „światło UV”, co nie jest poprawne; chodzi o promieniowanie
- w przypadku próbek nierozpraszających promieniowania, termin „współczynnik absorpcji” wydaje się poprawniejszy niż „współczynnik ekstynkcji”
- „całka pasmowa”: chyba raczej całka po paśmie
- „pozytywny” solwatochromizm: raczej „dodatni”

- naczynie dewara: Dewara (str. 40)

- *Instrument Reference Function* to nie rozdzielczość czasowa aparatury

- literówki/niezręczności: „kieruję dr. Kopyciukowi”; PES – powierzchnie (powinna być „powierzchnia” (str.7); „obserwacja...pozwoliło (str. 55);

Podsumowując: w trakcie realizacji pracy doktorskiej mgr Sabina Brazevič uzyskała, stosując nowatorskie i dobrze przemyślane techniki pomiarowe, szereg wyników, które w istotny sposób poszerzają wiedzę o procesach fotochromowych. Na uwagę zasługuje fakt, że rezultaty badań zostały już opublikowane w sześciu artykułach (w pięciu z nich doktorantka jest pierwszym autorem). Swego rodzaju „wisienką na torcie” jest zgłoszenie patentowe (wspólnie z dr hab. Krzysztofem Dobkiem), w którym użyto naftopiranu do konstrukcji zmiennoogniskowej soczewki cieplnej. Nie mam najmniejszej wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr Sabiny Brazevič 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) oraz ustawa z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz 1669)). Wnoszę o dopuszczenie mgr Sabiny Brazevič do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, z uwagi na istotny wkład wyników doktorantki, zawartych w rozprawie oraz sześciu publikacjach, do zrozumienia mechanizmów procesów fotochromowych, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.


Jacek Waluk