

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy

- | | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> posudek vedoucího | <input type="checkbox"/> posudek oponenta |
| <input type="checkbox"/> bakalářské práce | <input checked="" type="checkbox"/> diplomové práce |

Autorka: Kateřina Charvátová

Název práce: Excited state dynamics in fluorescence-detected transient absorption

Studijní program a obor: Biofyzika a Chemická Fyzika

Rok odevzdání: 2024

Jméno a tituly vedoucího: RNDr. Pavel Malý, Ph.D.

Pracoviště: Fyzikální Ústav UK, MFF UK

Kontaktní e-mail: pavel.maly@matfyz.cuni.cz

Odborná úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Věcné chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu přiměřený počet méně podstatné četné závažné

Výsledky:

- originální původní i převzaté netriviální kompilace citované z literatury opsané

Rozsah práce:

- veliký standardní dostatečný nedostatečný

Grafická, jazyková a formální úroveň:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Tiskové chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu a tématu přiměřený počet četné

Celková úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Slovní vyjádření, komentáře a připomínky vedoucího/oponenta:

Předložená práce Kateřiny Charvátové zkoumá teoreticky přítomnost dynamiky excitovaného stavu ve spektrech fluorescenčně detekované transientní absorpce (F-TA). Tato spektroskopická metoda a její dvoudimenzionální varianta (F-2DES) v současné době nabývají na popularitě, zejména díky jejich možné kombinaci s fluorescenční mikroskopií. S rostoucím využitím se však také objevují problémy neznámé ze standardní koherentně detekované spektroskopie. Je tedy třeba porozumět vlastnostem F-TA, interpretaci jejich signálů, a zejména projevům dynamiky excitovaného stavu. V tomto směru činí diplomová Kateřiny Charvátové zásadní kroky.

Práce začíná úvodem, který přehledně představuje fluorescenčně detekovanou nelineární spektroskopii z teoretické perspektivy. Úvod je dostatečný pro porozumění zbytku práce, nicméně pro větší čtenáře by snesl i krátkou rešerši dosavadních experimentů.

Hlavní náplní práce je výpočet spekter F-TA neporuchovým způsobem přímého řešení mistrovské rovnice pro matici hustoty a interpretace výsledků pomocí poruchového popisu sledujícím dráhu systému v Liouvillově prostoru pomocí odezvových funkcí. Tato metodologie je značně netriviální a vyžaduje hluboké pochopení poruchového počtu, nelineární spektroskopie i otevřených kvantových systémů. Cílem práce bylo zkoumat aktuální otevřené problémy: relativní přítomnost signálu excitovaného stavu, vztah signálu pro pozitivní a negativní zpoždění T mezi excitačním a sondovacími pulzy, možnost rekonstrukce standardní TA z F-TA, chování v oblasti překryvu pulzů $T=0$ a vliv časového chirpu pulzů.

Autorce práce se podařilo na konkrétním příkladu slabě vázaného heterodimeru prozkoumat v zásadě všechny tyto položené otázky a získat tak velmi cenné výsledky. Pozorovaná dynamika pro negativní časy vyvrací domněnku z našeho původního článku (Angewandte Chemie Intl. Ed., 60, 18867 (2021)) o jednoduchém odečtení příspěvku základního stavu, a zároveň otevírá možnost zvýraznění dynamiky v pozitivních časech (viz otázky níže). Objasnění původu signálu okolo $T=0$ je důležité v připravované publikaci o F-2DES na fotosyntetické anténě LH2 se skupinou Jennifer Ogilvie v Michiganu, publikace je před odesláním a Kateřina je spoluautorkou. Vliv chirpu pulzů pak objasňuje nedávná pozorování v naší laboratoři na MFF UK.

Kateřina prokázala během řešení práce samostatnost, silnou motivaci, dobré znalosti časově závislé poruchové teorie, a zájem jak o interpretaci spekter tak o vliv experimentálních parametrů. Její implementace výpočtu F-TA a F-2DES spekter v balíku QuantaRhei bude využita pro modelování spekter větších systémů s mnoha molekulami. Výsledky práce a jejich důsledky se pak objeví jistě v jedné a pravděpodobně jedné další publikaci. Jedná se tedy o vynikající práci, kterou s radostí doporučuji uznat jako diplomovou a ocenit stupněm výborně.

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuze:

Jedním z cílů práce bylo prozkoumat možné využití signálu v negativních časech pro zvýraznění dynamiky excitovaného stavu pro kladná zpoždění, která je relativně slabší než ve standardní TA. Práce ukazuje, že data z negativních časů také obsahují dynamiku excitace a nelze jich obecně využít k získání standardního TA signálu z F-TA spekter. Lze však i přesto signály odečíst? Dle diagramů v Obr. A1,A2 a A6,A7 by se měl GSB odečíst a zbyl rozdíl SE drah. Je možné, že tento rozdíl je citlivý na excitační dynamiku? Lze tento postup rozšířit na větší systémy, než je dimer?

Práce zkoumala dynamiku před a po čase $T=0$, a vliv chirpu pulzů na transientní spektra. Je zřejmé, jak definovat čas $T=0$ pro pulzy s chirpem? Je v tomto případě čas $T=0$ jiný pro každou vlnovou délku?

V numerickém výpočtu byl použit phase cycling pro izolaci nelineárního F-TA signálu, předpokládá se fázově stabilní excitační a sondovací pulzy. V experimentu může být phase cycling obtížné realizovat a fázová stabilita mezi excitací a sondováním může být jen částečná. Za jakých podmínek je phase cycling nutný? Lze ve změřených spektrech identifikovat nepatřičný koherentní příspěvek?

Práci

doporučuji

nedoporučuji

uznat jako diplomovou/bakalářskou.

Navrhuji hodnocení stupněm:

výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis vedoucího: Praha, 31.5.2024