



## Politechnika Łódzka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej  
Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej

Prof. dr hab. Halina Abramczyk

### **Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr Piotra Piotrowskiego pt. „Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)-Based Detection of Ions”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Piotrowskiego należy do prac z zakresu spektroskopii molekularnej i chemii analitycznej. Autor podjął się w niej tematyki opracowania czujników optycznych wykrywających jony, ze szczególnym uwzględnieniem czujników wykorzystujących nanostruktury metaliczne. Biorąc pod uwagę fakt, że badane materiały mają potencjalne zastosowanie m.in. w diagnostyce biomedycznej, kontroli jakości produktów spożywczych, monitoringu odpadów przemysłowych, zagadnienia poruszane przez Autora mają z pewnością istotne znaczenie praktyczne.

Problematyka pracy jest również interesująca z poznawczego punktu widzenia, bowiem celem eksperymentów optycznych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana i spektroskopii podczerwieni jest szczegółowe poznanie rozkład stężeń jonów wewnątrz komórki, mechanizmy transportu, oraz akumulacji w organellach. Wiarygodność analizy tego typu materiałów jakie badał Autor zależy zarówno od doboru i optymalizacji warunków procesu wytwarzania nanostruktur, doboru reporterów Ramana, doboru warunków eksperymentalnych dla obiektów poddanych analizie, jak i od właściwie wybranych i zastosowanych technik eksperymentalnych.

Autor zastosował metodę SERS (ang. Surface-enhanced Raman scattering) oraz absorpcyjnej spektroskopii zewnętrznego odbicia w podczerwieni z modulacją polaryzacji (ang. Polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy). Analiza danych dla czujnika na kationy opierała się o widmo SERS anionu 2-merkaptoetanosulfonowego (MES) zaabsorbowanego na nanocząsteczkach srebra (Ag-MES), gdzie rolę markera Ramana pełnią pasma drgań grup sulfonowych MES. Przeprowadzono test cytotoksyczności dla czujnika Ag-MES na dwóch liniach komórkowych HeLa oraz CHO.K1, który wykazał, że dla stężeń poniżej 10 µg/ml nie wykazuje on właściwości toksycznych. W pracy podjęto również modyfikację nanoczuJNIKA Ag-MES poprzez pokrycie go otoczką z krzemionki. Ponadto, podjęto

próby zwiększenia wydajności badanych nanoczuJNIKÓW poprzez wytworzenie wysokowydajnych biokompatybilnych nanopodłoży SERS- nanogwiazdek złota pokrytych srebrem w otocze z mezoporowatej krzemionki oraz magnetycznych nanocząsteczek Janusowych: nanogwiazdka Au-nanocząsteczka  $Fe_3O_4$ -Ag. Oprócz nanoczuJNIKÓW kationu podjęto próbę opracowania sensora anionów wykorzystując metody spektroskopii oscylacyjnej, gdzie jako receptor anionów zastosowano pochodne 1,8-diamido-3,6-dichlorokarbazolu.

Opanowanie wszystkich tych problemów wymaga od badacza wiedzy z zakresu fizyki molekularnej, spektroskopii, nanotechnologii oraz umiejętności analitycznej interpretacji. Tę trudną i interesującą tematykę badawczą Autor podjął w zespole naukowym kierowanym przez Pani Profesor Jolanty-Boruckiej-Bukowskiej, od lat zaangażowanej z dużymi sukcesami w rozwój metod spektroskopii Ramana, w szczególności SERS w naszym kraju.

Rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Piotrowskiego składa się z 2 publikacji opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR o wysokim wskaźniku prestiżu i oddziaływania na środowisko naukowe- Sensors and Actuators B oraz Journal of Physical Chemistry C , a także rozdziału w książce Optical Spectroscopy and Computational Methods in Biology and Medicine, wyd. Springer Netherlands. Pan mgr Piotr Piotrowski jest współautorem 5 prac z listy JCR w tym 3 jako pierwszy autor.

Praca doktorska liczy 132 strony i jest podzielony na: streszczenie, abstrakt, wstęp, część teoretyczną , prezentację i dyskusję wyników, wnioski, listę publikacji oraz odnośniki bibliograficzne. W części teoretycznej autor omawia techniki SERS, absorpcyjnej spektroskopii zewnętrznego odbicia w podczerwieni z modulacją polaryzacji oraz przegląd stanu wiedzy dotyczącej czujników optycznych dla jonów. W drugiej części rozprawy Autor przedstawił swój dorobek naukowy w formie rozprawy naukowej, gdzie opisano szczegółowo osiągnięte wyniki dla badanych sensorów kationu Ag-MES, Ag-MES z otoczką krzemionkową, nowych nanostruktur (złote gwiazdki, nanocząsteczki typu Janus) do badania procesów wewnątrzkomórkowych a także nanoczuJNIKÓW anionu, gdzie jako receptor anionów zastosowano pochodne 1,8-diamido-3,6-dichlorokarbazolu.

Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Rozprawa rozpoczyna się krótkim wstępem, w którym Autor uzasadnił istotę i znaczenie podjętych badań oraz przedstawił ogólne założenia pracy. W dalszej części zwięźle scharakteryzował zjawisko rozpraszania Ramana, SERS, oraz absorpcyjną spektroskopię zewnętrznego odbicia w podczerwieni z modulacją polaryzacji. Nawiązanie do nagrody Nobla dla programu LIGO na str 18 i przeprowadzenie paraleli do odkrycia Ramana wskazuje na duży talent publicystyczny.

Zakres i układ tej części pracy doktorskiej nie budzą zastrzeżeń, a poruszane zagadnienia opisane są jasno i rzeczowo. Rozprawa sprawia bardzo korzystne wrażenie, stanowiąc świadectwo bardzo dobrego opanowania materiału teoretycznego przez Autora i odpowiedniego jej przygotowania do badań za pomocą eksperymentów z zakresu spektroskopii oscylacyjnej i nanotechnologii.

Dyskusja otrzymanych wyników jest przekonująca i wyczerpująca, a wyciągnięte wnioski - właściwe i trafne. Dowodzi to umiejętności prawidłowego łączenia przez Autora teoretycznych i praktycznych aspektów z zakresu fizyki molekularnej i spektroskopii.

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant osiągnął zasadniczy cel swoich badań opracowując wyniki dla czterech rodzajów nanocząsteczek dedykowanych poznaniu lokalizacji nanocząsteczek w strukturach komórkowych. Biorąc pod uwagę, że w literaturze brak jest doniesień o systematycznym opracowaniu metod dotyczących równoczesnego oznaczania tak szerokiego spektrum badanych nanocząstek, uzyskane przez mgr Piotra Piotrowskiego wyniki należy uznać za znaczącą nowość naukową i niewątpliwie jego duże osiągnięcie badawcze.

Rozprawa jest zredagowana starannie, choć zauważono pewne uchybienia w tym zakresie, np. „Optyczna droga przekazywania informacji decyduje o ich znikomej inwazyjności”, str 11 nie jest określeniem precyzyjnym.

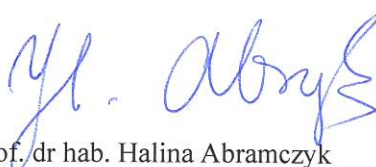
Zastrzeżeń merytorycznych nie mam zbyt wiele. Może jedynie pewnej dyskusji wymagają następujące kwestie: Mapowanie SERS, str 70, jakże istotne narzędzie badania procesów komórkowych, jest dość pobieżnie i niejasno opisane. Ponadto, na rys. 16 str. 55 nie podano błędu pomiaru stosunku pasma 1 i pasma 2 dla drgań grupy sulfonowej, a jest to szczególnie ważne, aby poprawnie ocenić rozróżnialność metody dla różnych jonów. Ponadto, nie podano mocy lasera 633 nm użytego w eksperymencie, str 112 oraz rozdzielczości konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego, str 70.

Wymienione uwagi krytyczne nie umniejszają wysokiej oceny, jaką stawiam rozprawie p. mgr Piotra Piotrowskiego. Praca charakteryzuje się wartością naukową, a także potencjalną wartością aplikacyjną opracowanych metod i procedur. Świadczy to o samodzielności naukowej i badawczej Autora, swobodzie poruszania się w zagadnieniach fizyki molekularnej i spektroskopii, umiejętności rozwiązywania przez niego problemów metodologicznych.

W świetle wszystkich powyższych argumentów stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Piotrowskiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r., Dz. Ustaw Nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Wydziału oraz dopuszczenie mgr Piotra Piotrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wyróżnienia pracy doktorskiej.

Łódź, 02 grudnia 2017 r.

Wydział Chemii Politechniki Łódzkiej

  
Prof. dr hab. Halina Abramczyk