



**Politechnika Łódzka**

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej  
Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej

Prof. dr hab. Halina Abramczyk

**Review of the doctoral dissertation of  
Mr. Heman Burhanalden Abdulrahman  
"Synthesis and characterization of selected nanoresonators for surface  
analysis using Raman spectroscopy"**

The doctoral dissertation of Mr. Heman Burhanalden Abdulrahman, presented to me for review, "Synthesis and characterization of selected nanoresonators for surface analysis using Raman spectroscopy" belongs to the work in the field of molecular spectroscopy and nanotechnology.

The author has taken up the subject of the development of optical nanoresonators to determine the composition and surface structure of various materials using the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) phenomenon.

The author focused on the SHINERS plasmonic effects (shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy). The aim of the work was to obtain SHINERS nanoresonators, which will be able to generate more effective SERS amplification and SHINERS nanoresonators for measurements in alkaline and strongly acidic environments.

Taking into account the fact that the modification of plasmonic materials has a potential application, among others in biomedical diagnostics, quality control of food products, monitoring of industrial waste, issues raised by the author are certainly of significant practical importance. The problem of work is also interesting for basic research, because the goal of optical experiments by using Raman spectroscopy was to synthesize and analyze a wide group of nanoparticles (Ag and Au nanoparticles with a hollow in the middle, coated with SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> and also Ag@ZrO<sub>2</sub> and Ag@MnO<sub>2</sub>).

It has been shown that Ag@ZrO<sub>2</sub> nanoparticles are more stable under strongly basic and acidic conditions, while Ag@MnO<sub>2</sub> nanoparticles are more stable in strongly basic solutions than standard Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. The credibility of the analysis of this type of materials that the author studied depends both on the selection and optimization of the conditions of the nanostructure process, the selection of experimental conditions for objects subjected to analysis, as well as properly selected and applied experimental techniques. The author used the SERS method to analyze the effect of surface modification on reducing the background in spectroscopic SERS measurements. The author also analyzed the possibility of diffusion of 2-mercaptoethanesulfonic anions through the ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> coating layers.

Mastering all these problems requires knowledge from the researcher in the field of the synthesis of nanoparticles, spectroscopy, nanotechnology and the skill of analytical interpretation. The author undertook this difficult and interesting research topic in a scientific team led by Professor Andrzej Kudelski, who has been involved with major successes in the development of



Raman spectroscopy methods, particle nanogeneration and SERS methods in our country for years.

Doctoral dissertation of Mr. Heman Burhanalden Abdulrahman consists of three publications published in journals from the JCR list with a high prestige and impact on the scientific community - J.Phys. Chem. C, Applied Surface Science. Mr. Heman Burhanalden Abdulrahmana is a co-author of 3 works from the JCR list, including 3 as the first author.

The PhD thesis consists of 106 pages and is divided into: abstract, introduction, theoretical part, presentation and discussion of results, conclusions and bibliographic references. In the theoretical part, the author discusses SERS, TERS (tip enhanced Raman scattering) techniques, shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, TEM, energy-dispersive X-ray microanalysis.

In the second part of the dissertation, the author presented his scientific achievements in the form of a dissertation, where he describes in detail the results achieved for the studied groups of nanoparticles (semi-spherical silver nanoparticles, semi-shapely hollow silver nanoparticles, cubic silver nanoparticles, semi-spherical gold nanoparticles, semi-spherical hollow gold nanoparticles) as well as various ways of depositing dielectric layers ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).

The layout of the work is logical and transparent. The dissertation begins with a short introduction, in which the author justified the essence and significance of the research undertaken and presented the general assumptions of the work. In the following, he briefly characterized the phenomenon of Raman scattering, SERS, SHINERS. The scope and layout of this part of the doctoral dissertation do not raise any objections, and the issues discussed are described clearly and objectively. The dissertation gives a favorable impression, being an appropriate preparation for the research using experiments in the field of Raman spectroscopy and the synthesis of nanoparticles. The discussion of the results obtained is convincing and the conclusions drawn - appropriate and accurate.

On the basis of the conducted research, the PhD student has achieved the main goal of his research by synthesis of five types of nanoparticles and five types of layers dedicated to applications to determine the composition and surface structure of various materials using the surface enhanced Raman spectroscopy. Considering that the systematic development of methods for the simultaneous synthesis of such a wide spectrum of studied nanoparticles, obtained by Mr. Heman Burhanalden Abdulrahman, result should be regarded as a significant scientific novelty and undoubtedly its great research achievement, in particular hollow-Ag@ZrO<sub>2</sub> synthesis.

The thesis is edited carefully, although some weaknesses have been noticed in this respect, for example too frequent reference to Wikipedia's sources and imprecise expressions, p. 97 "... hollow plasmonic nanostructures exhibit plasmonic." I do not have too many objections.

Perhaps the only thing that needs to be discussed is the following:

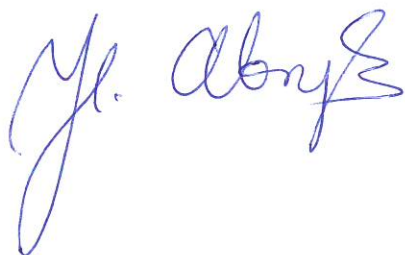
- a) The graphs on pages 66 and 72 contain diagrams of "SIR spectroscopy." It seems that the purpose of the research was to look for reproducibility, and the statistical error that should be determined and deviation from repeatability should be measured,
- b) The phrase included in the conclusions "SHINERS analysis" is imprecise,

c) evaluation of the newly produced SHINERS nanoparticles compared to standard nanoparticles (for example hollow vs solid, p 64) is not sufficiently precisely discussed.

The above-mentioned critical remarks do not diminish the high mark, I am giving the case to Mr Heman Burhanalden Abdulrahman. The work is characterized by scientific value as well as the potential application value of the developed methods and procedures. This shows the author's scientific and research independence, expertise in the field of molecular spectroscopy and nanotechnology, and the ability to solve methodological problems.

In the view of all the above arguments, I find that the doctoral dissertation presented to me by Mr. Heman Burhanalden Abdulrahman meets the requirements for doctoral theses (in accordance with the Act of 14 March 2003, Journal of Laws No. 65, item 595, as amended) and I am asking for the acceptance by the Faculty Council and the admission of Heman Burhanalden Abdulrahman to the next stages of the doctoral thesis.

Professor Dr. Halina Abramczyk



Łódź, 02 February 2018.  
Department of Chemistry  
Lodz University of Technology





**Politechnika Łódzka**

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej  
Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej

Prof. dr hab. Halina Abramczyk

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana  
pt. "Synteza i charakterystyka wybranych nanorezonatorów stosowanych do analizy  
powierzchni przy użyciu spektroskopii Ramana"**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana pt. "Synteza i charakterystyka wybranych nanorezonatorów stosowanych do analizy powierzchni za pomocą spektroskopii Ramana" należy do prac z zakresu spektroskopii molekularnej i nanotechnologii.

Autor podjął temat rozwoju nanorezonatorów optycznych, w celu określenia składu i struktury powierzchni różnych materiałów za pomocą zjawiska powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (*surface enhanced Raman spectroscopy*; SERS)

Autor skupił się na efektach plazmonowych techniki SHINERS (*shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*). Celem pracy było uzyskanie nanorezonatorów SHINERS, które będą w stanie wygenerować skuteczniejsze wzmocnienie SERS oraz nanorezonatorów SHINERS, które można wykorzystać do pomiarów w środowiskach alkalicznych i silnie kwasowych.

Biorąc pod uwagę fakt, że modyfikacja materiałów plazmonicznych może znaleźć potencjalne zastosowanie, między innymi w diagnostyce biomedycznej, kontroli jakości produktów spożywczych oraz monitorowaniu odpadów przemysłowych, zagadnienia poruszane przez Autora mają z pewnością istotne znaczenie praktyczne. Problematyka pracy jest również interesująca z punktu widzenia badań podstawowych, ponieważ celem eksperymentów optycznych przy użyciu spektroskopii Ramana była synteza i analiza szerokiego spektrum nanocząsteczek (pustych w środku nanocząsteczek Ag i Au, pokrytych SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> a także Ag@ZrO<sub>2</sub> i Ag@MnO<sub>2</sub>).

Wykazano, że nanocząsteczki Ag@ZrO<sub>2</sub> są bardziej stabilne w warunkach silnie zasadowych i kwasowych, podczas gdy nanocząsteczki Ag@MnO<sub>2</sub> są stabilniejsze w silnie zasadowych roztworach niż standardowe nanocząsteczki Ag@SiO<sub>2</sub>. Wiarygodność analiz tego rodzaju materiałów badanych przez Autora, zależy zarówno od wyboru i optymalizacji warunków procesu tworzenia nanostruktury, doboru warunków eksperymentalnych dla obiektów poddawanych analizie, jak i odpowiednio dobranych i zastosowanych technik eksperymentalnych. Autor wykorzystał metodę SERS do analizy wpływu



modyfikacji powierzchni na redukcję tła w spektroskopowych pomiarach SERS. Autor przeanalizował również możliwość dyfuzji anionów 2-merkaptoetanosulfonowych przez warstwy powłok  $ZrO_2$  i  $SiO_2$ .

Opanowanie wszystkich tych problemów wymaga od badacza wiedzy z dziedziny syntezy nanocząsteczek, spektroskopii, nanotechnologii, a także umiejętności interpretacji analitycznej. Tę trudną i interesującą tematykę badawczą Autor podjął w zespole naukowym kierowanym przez Profesora Andrzeja Kudelskiego, który od lat odnosi duże sukcesy w opracowywaniu nowych metod spektroskopii Ramana, nanogeneracji cząstek i metod SERS w naszym kraju.

Rozprawa doktorska Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana składa się z trzech prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR o wysokim prestiżu i wpływie na środowisko naukowe - J.Phys. Chem. C, Applied Surface Science. Pan Heman Burhanalden Abdulrahman jest współautorem 3 prac w czasopismach z listy JCR, w tym 3 jako pierwszy autor.

Rozprawa doktorska składa się ze 106 stron i jest podzielona na: abstrakt, wstęp, część teoretyczną, prezentację i omówienie wyników, wnioski i listę odnośników literaturowych. W części teoretycznej autor omawia techniki SERS, TERS (spektroskopia ramanowska wzmocniona na ostrzu sondy skanującej) (*tip enhanced Raman scattering*), SHINERS [spektroskopia ramanowska wzmocniona nanocząsteczkami pozbawionymi powłoki elektronowej (*shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*) – *przypr. tłum.*], TEM [transmisyjna mikroskopia elektronowa (*Transmission Electron Microscopy*) – *przypr. tłum.*], mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii (*energy-dispersive X-ray microanalysis*).

W drugiej części rozprawy, Autor przedstawił swoje osiągnięcia naukowe w formie dysertacji, w której szczegółowo opisuje wyniki uzyskane dla badanych grup nanocząstek (półkulistych nanocząsteczek srebra, półkształtnych pustych w środku nanocząsteczek srebra, sześciennych nanocząsteczek srebra, półkulistych nanocząsteczek złota, półkulistych pustych w środku nanocząsteczek złota) oraz różne sposoby osadzania warstw dielektrycznych ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $ZrO_2$ ).

Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Rozprawa rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, w którym autor uzasadnił istotę i znaczenie przeprowadzonych badań oraz przedstawił ogólne założenia pracy. W dalszej części krótko scharakteryzował zjawisko rozpraszania Ramana, SERS, SHINERS. Zakres i układ tej części rozprawy doktorskiej nie budzą zastrzeżeń, a omawiane kwestie są opisane klarownie i obiektywnie. Praca sprawia korzystne wrażenie, świadcząc o odpowiednim przygotowaniu do badań eksperymentalnych w dziedzinie spektroskopii Ramana i syntezy nanocząstek. Dyskusja uzyskanych wyników jest przekonująca, a wyciągnięte wnioski - właściwe i trafne.

Na podstawie przeprowadzonych badań, Doktorant osiągnął główny cel swoich badań syntetyzując pięć typów nanocząstek i pięć rodzajów warstw dedykowanych do stosowania w celu określania składu i struktury powierzchni różnych materiałów za pomocą powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. Biorąc pod uwagę systematyczne opracowywanie metod równoczesnej syntezy tak szerokiego spektrum badanych przez Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana nanocząstek, uzyskane przez niego





wyniki należy uznać za znaczącą nowość naukową i niewątpliwie jego wielkie osiągnięcie badawcze, szczególnie synteza pustych w środku nanocząsteczek Ag@ZrO<sub>2</sub>.

Praca jest zredagowana starannie, choć zauważono pewne uchybienia w tym zakresie, na przykład zbyt częste powoływanie się na źródło Wikipedia i nieprecyzyjne wyrażenia, s. 97 "... puste wewnątrz plazmoneczne nanostruktury wykazują plazmoneczny." Nie mam zbyt wielu zastrzeżeń.

Może jedynie pewnej dyskusji wymagają następujące kwestie:

- a) Wykresy na stronach 66 i 72 zawierają schematy "Spektroskopii SIR". Wydaje się, że celem badań było poszukiwanie powtarzalności, dlatego też należało określić błąd statystyczny i należało zmierzyć odchylenie od powtarzalności,
- b) Sformułowanie zawarte we wnioskach dotyczących "analizy SHINERS" jest nieprecyzyjne,
- c) Ocena nowo wytworzonych nanocząstek SHINERS w porównaniu ze standardowymi nanocząsteczkami (np. puste w środku w porównaniu z pełnymi, p 64) nie została wystarczająco dokładnie omówiona.

Powyższe uwagi krytyczne nie obniżają wysokiej oceny, jaką stawiam rozprawie Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana. Praca charakteryzuje się wartością naukową, a także potencjalną wartością aplikacyjną opracowanych metod i procedur. Świadczy to o samodzielności naukowej i badawczej Autora, doświadczeniu w dziedzinie spektroskopii molekularnej i nanotechnologii oraz umiejętności rozwiązywania problemów metodologicznych.

W świetle wszystkich powyższych argumentów stwierdzam, że przedstawiona mi rozprawa doktorska Pana Hemana Burhanaldena Abdulrahmana spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r., Dz.U. Nr 65, poz. 595, ze zmianami) i stawiam wniosek o przyjęcie jej przez Radę Wydziału i dopuszczenie Hemana Burhanaldena Abdulrahmana do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

*[nieczytelny podpis]*

Profesor Dr Halina Abramczyk

Łódź, 02.02.2018

Wydział Chemii

Politechniki Łódzkiej

*Niniejszym potwierdzam zgodność powyższego tłumaczenia z przedłożonym mi w dniu 14 lutego 2018 roku dokumentem w języku angielskim, w wersji elektronicznej.*

*Tłumacz przysięgły języka angielskiego*

*Mgr Maciej Kowasz*

*Nr uprawnień: TP/2604/05*

*Dnia: 14 lutego 2018 roku*

