



**Prof. dr hab.inż.
Marek SAMOĆ
KIEROWNIK
KATEDRY**
Marek.Samoc@pwr.edu.pl

Opinia o rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Nowe anizotropowe nanorezonatory elektromagnetyczne do przeprowadzania ramanowskiej analizy powierzchni – synteza i charakterystyka” przedstawionej przez mgr Karola Kołataja.

Pan Karol Kołataj wykonał pracę doktorską w Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr hab. Andrzeja Kudelskiego, profesora UW. Przedstawiona przez niego rozprawa liczy 117 stron i zawiera rozdział zatytułowany „Wstęp teoretyczny” (rozdział I), po którym następuje zdefiniowanie celu pracy (rozdział II), opis materiałów i metod (rozdział III) oraz przedstawienie otrzymanych wyników i ich dyskusja (rozdział IV). Podsumowanie pracy to rozdział V, zaś cytowana literatura (118 pozycji) stanowi rozdział VI.

Praca Pana Kołataja stanowi wkład do szeroko rozumianej nanotechnologii, a więc nauki i technologii wykorzystującej specyfikę efektów zachodzących w skali nano. Choć ta specyfika została rozpoznana i opisana teoretycznie stosunkowo niedawno (na dobrą sprawę rozkwit nanotechnologii czy też nauk „nano” to ostatnie trzydzieści lat), nanoukłady rozmaitych typów były znane już wcześniej. Pan Kołataj wspomina we wstępie do swojej pracy o koloidach złota i srebra, które były stosowane do barwienia szkła, czego przykładem jest słynny kielich Likurga. Stwierdza następnie, że są to przykłady „układów plazmonicznych”, które zawdzięczają swe właściwości istnieniu tzw. zlokalizowanych powierzchniowych rezonansów plazmonowych. O tym czym są zlokalizowane powierzchniowe rezonansy plazmonowe traktuje dość zwięzły podrozdział 1.1.1. Zabrakło mi w nim trochę obszerniejszego wyjaśnienia różnic między rezonansem plazmonowym zachodzącym na płaskiej powierzchni i rezonansem zachodzącym na silnie ustrukturuowanych powierzchniach materiałów w których istnieją zdelokalizowane elektrony, które mogą być traktowane jako plazma.

Adres pocztowy:
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Adres:
Wyb. Wyspiańskiego 29
50-370 Wrocław
budynek A-2/A-3

Sekretariat:
Tel: + (71) 320-43-19

<http://kimmz.pwr.edu.pl>

Autor pracy zawęża również opis układów plazmonicznych do struktur wykorzystujących metale z grupy „miedziowców”, co jest rzeczywiście uzasadnione przez ogromną przewagę prac wykorzystujących takie układy nad układami alternatywnymi (bardzo intensywnie ostatnio badanymi) wykorzystującymi inne metale bądź też układami gdzie rezonans plazmonowy ma miejsce w układach przewodzących, które nie są klasycznymi metalami (np. opartymi na siarczku miedzi).

W podrozdziałach I.1.2 i I.1.3 Pan Kołataj pisze o właściwościach antybakteryjnych i o właściwościach katalitycznych nanocząstek srebra i złota. Choć interesujące, te właściwości nie były przedmiotem badań Pana Kołataja, więc odpowiednie podrozdziały nie mają takiego znaczenia dla kompletności opisu stanu wiedzy o układach przez niego badanych jak inne podrozdziały stanowiące część literaturową.

W podrozdziale I.2 przedstawione są podstawy efektu Ramana. Warto tu może skomentować, że pisząc o publikacji Ramana i przyznając mu status odkrywcy efektu nazwanego jego nazwiskiem, nie sposób jednak pominąć równoczesnej publikacji Landsberga i Mandelstama. Pan Kołataj opisuje następnie zalety rezonansowego efektu Ramana i przechodzi do tematu najważniejszego z punktu widzenia jego rozprawy a więc do efektu SERS: Surface Enhanced Raman Scattering, który jest opisany w podrozdziale I.2.2. Pan Kołataj kontynuuje ten temat opisując również spektroskopię TERS (można tu dyskutować, czy TERS to bardziej metoda spektroskopowa czy metoda wysokorozdzielczej mikroskopii, metodę TERS można by też przedstawiać jako metodę typu SNOM czy też NSOM, a więc charakteryzującą się detekcją sygnału optycznego w bliskim polu i dzięki temu znacznie wykraczającą poza limit dyfrakcji) oraz SHINERS. Ten ostatni skrót nie był mi znany, więc z zaciekawieniem przeczytałem odpowiedni opis i dowiedziałem się, że istotą tej metody jest użycie do wzmacniania sygnału ramanowskiego nanocząstek plazmonicznych pokrytych cienką warstwą dielektryka takiego jak np. krzemionka. Natomiast rozdziały I.3 (spektroskopia UV-VIS), I.4 (TEM i SEM) i I.5 (EDS) uważam za zbędne dla przeciętnego czytelnika tej rozprawy.

W krótkim rozdziale II doktorant przedstawia cel pracy. Tak więc zamiarem było otrzymanie i scharakteryzowanie zoptymalizowanych dla zastosowań w spektroskopii SERS plazmonicznych nanorezonatorów: nanocząstek srebra i złota o specyficznych kształtach, pokrytych warstwą krzemionki a także nanokompozytów magnetyczno-plazmonicznych.

Rozdział III opisuje materiały i metody, przede wszystkim opisane są tu procedury syntezy poszczególnych typów nanocząstek. I tak, Pan Kołataj opisuje jak syntezował sferyczne nanocząstki srebra i złota, nanosześciany i dziesięciościany srebra, nanocząstki złota z wnęką w środku oraz bipiramidy Au. Ponadto opisane jest otrzymywanie nanocząstek Fe_2O_3 oraz użycie tych nanocząstek do tworzenia nanokompozytów magnetyczno-plazmonicznych, a

także procedura stosowana dla wytwarzania płaszcza krzemionkowego na powierzchni nanocząstek plazmowych. Muszę tu podkreślić wysoką jakość obrazów TEM pokazanych w tym rozdziale, które jednoznacznie potwierdzają sukcesy Pana Kołataja w otrzymaniu pożądaných nanostruktur.

Rozdział IV to Wyniki i Dyskusja, a więc najważniejsza część pracy. Pan Kołataj stwierdza na początku tego rozdziału, że do czasu rozpoczęcia przez niego badań, które są opisane w doktoracie, jedynymi niesferycznymi nanorezonatorami plazmowymi stosowanymi w pomiarach typu SHINERS były nanoprzyrządy oraz nanopłyty Au. Tak więc istotnym elementem nowości jego pracy były, w zamierzeniu, synteza i wykorzystanie w pomiarach tą metodą odpowiednio pokrytych warstwą SiO₂ dziesięciościanów Ag czy też bipiramid Au.

Bardzo istotnym elementem prac było uzyskanie bipiramid o odpowiedniej czystości, tzn. oddzielenie bipiramid otrzymanych w reakcji syntezy od powstających jednocześnie cząstek o innej geometrii. Separację prowadzono stosując metodę flokulacji w roztworze o wysokim stężeniu miceli (CTAB lub BDAC), w oparciu o pracę Li et al. Autor podał tu odpowiednie referencje, a procedura została opisana bardziej szczegółowo na str. 60 (jest tu pewna niekonsekwencja redakcyjna, bo wyniki oczyszczania, w postaci obrazów TEM są podane już w rozdziale III.2.6, a widma ekstynkcji dotyczące tego procesu dopiero w rozdziale IV.1.1.1).

W podrozdziale IV.1.1.2 Pan Kołataj porównał efektywność wzmocnienia sygnału ramanowskiego przez bipiramidy Au z podobnym wzmocnieniem wykazywanym przez cząstki sferyczne tego metalu, o podobnej wielkości, w postaci monowarstw na powierzchni platyny. Jak można było przypuszczać, bipiramidy okazały się lepszymi podłożami dla uzyskania efektu SERS niż nanocząstki sferyczne.

W następnym podrozdziale użyto bipiramid do pomiarów ramanowskich metodą SHINERS, a więc po pokryciu nanocząstek plazmowych warstwą krzemionki (o grubości 1.5 nm). Interesujący był tu obiekt badań: skórka pomidora pokryta cząsteczkami tiuramu. Badania potwierdziły wysoką skuteczność bipiramid Au w uzyskiwaniu sygnału SERS z tiuramu. Autor podaje, że limit detekcji tiuramu na powierzchni pomidora określono jako 0.9 ng/cm², zabrakło mi jednak porównania wartości tego limitu z innymi danymi, np. literaturowymi czy też limitem detekcji jaki można osiągnąć stosując inne rezonatory plazmowe.

Nanorezonatory wykonane ze srebra były badane w podobny sposób jak struktury złote, dziesięciościenne nanocząstki Ag zostały porównane z nanocząstkami sferycznymi wykonanymi z tego samego metalu. Podobnie jak w przypadku nanostruktur ze złota, nanocząstki o bardziej rozwiniętej powierzchni i ostrych krawędziach okazały się bardziej

efektywne we wzmacnianiu sygnału SERS. Przeprowadzono również pomiary typu SHINERS, przy czym użyte nanorezonatory srebrne były pokryte 4 nm warstwą krzemionki.

Z zainteresowaniem przeczytałem rozdział IV.2 dotyczący badań konglomeratów zawierających nanocząstki Fe_2O_3 i nanostruktury metali szlachetnych. Poprzez połączenie zalet obu tych typów nanocząstek możliwe było uzyskanie układów, dla których zademonstrowano korzystne właściwości w spektroskopii SERS. Mam tu jednak pewien niedosyt jeśli idzie o dyskusję wad i zalet użycia nanocząstek, których ekstynkcja jest dość silna w szerokim zakresie spektralnym, co powinno osłabiać sygnały ramanowskie, w porównaniu z sygnałami dostępnymi przy użyciu samych nanocząstek plazmonicznych.

Rozdział V to „Podsumowanie pracy”. Pan Kołątaj wymienia tu najważniejsze, jego zdaniem, osiągnięcia i elementy nowości swoich badań. Nie mam tu zastrzeżeń co do przedstawienia tych osiągnięć i odpowiedniego rozłożenia akcentów.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowiły również podstawę dwóch artykułów naukowych. Pierwszy z nich (K. Kołątaj et al., J.Phys. Chem. C 121,12383 (2017)) dotyczył spektroskopii SHINERS na nanocząstkach Ag, a drugi (K. Kołątaj et al., Appl. Surf. Sci., 456,932 (2018)) badań bipiramid Au pokrytych warstwą SiO_2 . Pan Kołątaj jest też współautorem 7 innych artykułów o zbliżonej tematyce, jednak materiał tam zawarty nie jest częścią jego rozprawy doktorskiej.

Oceniając rozprawę Pana Kołątaja chciałbym stwierdzić co następuje:

- tematyka pracy doktorskiej została wybrana bardzo dobrze, wpisuje się w bardzo aktywnie rozwijany nurt nanotechnologii i nanofotoniki jakim jest wykorzystanie zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych w rozmaitych aplikacjach.
- doktorant przeprowadził wiele syntez nanoukładów zawierających złoto i srebro: metale najczęściej używane do konstrukcji układów plazmonicznych. Podkreślić tu należy staranny dobór parametrów syntez i procesów oczyszczania tych nanoukładów.
- dla charakteryzacji otrzymanych nanoukładów użyto standardowych technik: TEM, EDS, DLS, spektroskopia UV-VIS. Badania te zostały przeprowadzone w sposób kompetentny.
- badania dotyczące zastosowania otrzymanych nanoukładów były skoncentrowane na wykorzystaniu ich w metodzie SERS i jej odmianie o akronimie SHINERS. Jest to dobry wybór celu pracy i otrzymane wyniki świadczą, że zamierzone cele osiągnięto.

Pewne kosmetyczne uwagi dotyczące konstrukcji rozprawy przedstawiłem już przy omawianiu poszczególnych rozdziałów. Ogólnie, rozprawa jest skonstruowana poprawnie. Pochwalić należy wysoki poziom edycji manuskryptu, nie znalazłem żadnych istotnych jego usterek. Liczne ilustracje (łącznie 58) są na ogół wysokiej jakości, tylko w kilku przypadkach mogłyby wymagać optymalizacji wielkości użytej czcionki. Cytowania literatury źródłowej

są poprawne, choć w dwóch historycznych pozycjach [4] i [51] brak szczegółów takich jak wolumin i strona, lub identyfikator *doi* (oba artykuły są łatwo dostępne przez Internet).

A więc oceniam pracę wysoko i uważam, że jest dobrą podstawą dla ubiegania się o stopień naukowy doktora. Oczywiście, przedstawione wyniki eksperymentalne powinny stać się podstawą dla dalszych badań i dyskusji, sugerowałbym tu, na przykład, oparcie się w większym stopniu przy optymalizacji konstrukcji nanorezonatorów na symulacjach numerycznych.

Podsumowując, uważam, że praca Karola Kołataja spełnia wszystkie warunki ustawowe oraz zwyczajowe dla tego typu prac i stawiam wniosek o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony.

M. Sawoz