

Dr hab. Jakub Rysz  
Wydział Fizyki Astronomii  
Informatyki Stosowanej  
Uniwersytet Jagielloński  
Ul. Łojasiewicza 11  
30-348 Kraków

Kraków, 20.04.2017 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Winkler

pt. *Gold nano- and microparticels: synthesis, deposition and their assembly into 2D structures*

Dysertacja przygotowana pod kierunkiem dr hab. Marcina Fijałkowskiego, prof. IChF PAN, dotyczy tworzenia i osadzania na powierzchni krzemu nano- i mikrocząstek złota. Tematyka pracy jest bardzo aktualna, a ze względu na unikatowe właściwości optyczne, elektryczne czy chemiczne nano- i mikrokryształów jej wyniki mogą mieć znaczenie dla wielu dziedzin nauki, przemysłu i medycyny. Narracja pracy prowadzona jest w taki sposób, by pokazać czytelnikowi oryginalne osiągnięcia Autorki na drodze od tworzenia i osadzania nanocząstek złota o średnicy rzędu kilku nanometrów do syntezy złotych mikroobiektów o rozbudowanej morfologii zwanych mikrokwiatami. Zwieńczeniem tych wysiłków było otrzymanie nowych podłoży, zwiększających czułość analizy metodą powierzchniowo wzmacnianej spektroskopii Ramana (SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy), które to podłoża mogą być wykorzystane do budowy nowych biosensorów.

Główne tezy rozprawy wymienione przez Autorkę dotyczyły:

- możliwości wykorzystania efektu ekranowania oddziaływań elektrostatycznych między nanocząstkami złota w roztworach soli nieorganicznych w celu uzyskania warstw o wysokim stopniu pokrycia;
- kontroli efektu deformacji nanocząstek złota osadzanych na powierzchni krzemu poprzez zmianę kompozycji warstw organicznych otaczających nanocząstkę;
- określenia mechanizmu łączenia się nanocząstek osadzonych na powierzchni krzemu pod wpływem plazmy tlenowej;
- syntezy i osadzania na powierzchni krzemu złotych mikrokwiatów, które mogą być wykorzystane jako podłoża biosensorów działających w oparciu o efekt SERS;
- kontroli morfologii mikrokwiatów poprzez kontrolę parametrów procesu syntezy;
- wpływu rozcieńczonych kwasów nieorganicznych na kształt mikrokwiatów.

Właściwą część pracy rozpoczyna bardzo obszerne wprowadzenie w szeroko rozumianą tematykę nanocząstek. Na początku omówione są unikatowe właściwości optyczne, elektryczne i chemiczne nanokryształów, w tym również nanokryształów metalicznych. W

kolejnym podrozdziale czytelnik znajdzie podsumowanie wiedzy na temat syntezy, funkcjonalizacji, samoorganizacji i właściwości nanocząstek złota. Szczególną uwagę Autorka poświęca wzmocnieniu efektu Ramana na powierzchni nanokryształów, ze względu na późniejsze ich zastosowanie w biosensorach.

Po krótkim rozdziale drugim pt. *Motivation* Autorka szczegółowo opisuje techniki eksperymentalne wykorzystane w pracy. Rozdział ten obejmuje opis skaningowej mikroskopii elektronowej, powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana, spektroskopii UV-VIS, wyznaczenia  $\zeta$ -potencjału, dyfrakcji oraz niskokątowego rozpraszania promieniowania X. Metody syntezy i funkcjonalizacji nanocząstek złota oraz ich osadzania na powierzchni krzemu omówione są w podrozdziale 3.3 pt. *Methods*.

Rezultaty uzyskane przez Doktorantkę przedstawione są w podzielonym na sześć podrozdziałów rozdziale 4. Każdy z tych podrozdziałów szczegółowo opisuje wyniki prezentowane w czterech artykułach opublikowanych w prestiżowych czasopismach o wysokich Impact Factor, w trzech z nich Pani mgr inż. Katarzyny Winkler jest pierwszym autorem.

Rozprawę kończy rozdział piąty podsumowujący rezultaty przeprowadzonych eksperymentów. Całość uzupełnia lista źródeł wykorzystanych we wstępie wykresów i schematów (Rozdział 6) oraz bardzo obszerna bibliografia (Rozdział 7). Cennym ułatwieniem dla czytelnika jest wykaz zastosowanych symboli oraz skrótów. Tekst napisany jest dobrym językiem angielskim, w sposób jasny i klarowny, uzupełniony jest on adekwatną liczbą rycin i tabel. Rozprawa przygotowana została bardzo starannie, wszystkie wykresy i schematy są przejrzyste, a zdjęcia prezentujące uzyskane struktury ostre i wyraźne, niedociągnięcia edycyjne są w zasadzie pomijalne.

Zanim przejdę do szczegółowego omówienia osiągnięć Autorki chciałbym pokreślić, że chociaż metody syntezy nanocząstek złota są znane już od wielu lat, a ich właściwości były przez ten okres intensywnie badane, to w naszej wiedzy z tej dziedziny kilka podstawowych pytań pozostawało otwartych. Odpowiedź na nie znaleźć można na kartach omawianej rozprawy. Druga uwaga natury ogólnej jaka nasuwa się po lekturze dysertacji jest taka, że najciekawsze są proste eksperymenty dostarczające odpowiedzi na podstawowe pytania i na takich właśnie eksperymentach bazuje recenzowana praca.

Pierwszym (według kolejności rozdziałów) osiągnięciem Autorki było pokazanie, że poprzez zmianę koncentracji soli w roztworze nanocząstek złota można kontrolować proces ich adsorpcji do powierzchni. Badania pokazały, że można wyróżnić cztery zakresy koncentracji soli, w których do głosu dochodzą różne mechanizmy decydujące o szybkości osadzania jak i gęstości warstwy nanocząstek na powierzchni. Dla niskich koncentracji soli proces adsorpcji przebiega szybko, ale otrzymywane warstwy cechuje niska gęstość nanocząstek. W momencie, gdy koncentracja soli przekroczy wartość 0,6M układ staje się niestabilny i zachodzi agregacja nanocząstek w roztworze, powstające warstwy mogą osiągać stopień pokrycia na poziomie 50%. Dalsze zwiększanie koncentracji soli (powyżej 2,0M) prowadzi do adsorpcji do powierzchni na skutek indukowanej powierzchniowo agregacji nanocząstek. Dla roztworów,

w których oddziaływania międzyjonowe stają się odpowiednio duże proces ten ulega zatrzymaniu, dla NaCl przy koncentracji powyżej 4,0M.

Szczegółowe badania pokazały, że kształt nanokryształów zaadsorbowanych do powierzchni może być różny od kształtu nanocząstek w roztworze. Dzieje się tak na skutek plastycznej deformacji spowodowanej oddziaływaniami elektrostatycznymi między ujemnie naładowanym podłożem, a nanokryształem. Zakres deformacji zależy od ładunku nanocząstki, który jest zdeterminowany przez rodzaj molekuł stabilizujących nanokryształy w roztworze. Najsilniej zdeformowane były dodatnio naładowane nanocząstki złota, najmniej ujemnie naładowane. Obserwacja ta ma znaczenie praktyczne ponieważ pokazuje, że wyniki pomiarów wielkości nanocząstek za pomocą mikroskopii elektronowej mogą wymagać dodatkowej interpretacji.

Trzecim wynikiem pracy jest pokazanie ewolucji nanocząstek złota zaadsorbowanych do powierzchni w trakcie oczyszczania ich za pomocą plazmy tlenowej. Wynik ten ma oczywiście istotne znaczenie praktyczne, z uwagi na wykorzystywanie metody czyszczenia plazmowego do usuwania molekuł organicznych otaczających nanocząstki. Podkreślić jednak chciałbym duże zaangażowanie Autorki w zrozumienie procesu łączenia się nanokryształów i dogłębną analizę tego zagadnienia, której wynikiem jest wykazanie, że wzrost nanocząstek na powierzchni jest zgodny z modelem zaproponowanym przez Mariana Smoluchowskiego.

Zaadsorbowane i oczyszczone plazmą tlenową nanocząstki złota wykorzystane zostały w kolejnym etapie prac do sprawdzenia ich autokatalitycznych właściwości. Zanurzone w roztworze kwasu chlorozłotowego i odpowiedniego reduktora stawały się zarodkami wzrostu nanokryształów. Zastosowanie roztworów zawierających różne czynniki redukujące modyfikowane dodatkowymi reagentami pozwoliło na uzyskanie cząstek o różnych kształtach w tym: sferycznych, elipsoidalnych, heksagonalnych, trójkątnych i podłużnych. Badania przeprowadzone dla trzech różnych czynników redukujących: chlorowodoru hydroksyloaminy, kwasu askorbinowego oraz MSA (2-mercaptosuccinid acid) pokazały, że zastosowanie tego pierwszego daje największą różnorodność otrzymywanych struktur i pozwala, w stosunkowo łatwy sposób, kontrolować ich kształt.

Kolejnym ważnym krokiem na drodze do stworzenia podłoży do analizy SERS było opracowanie metody syntezy tak zwanych złotych mikrokwiatów, czyli cząstek złota o wielkości mikrometrowej i bardzo rozbudowanej powierzchni przypominającej kwiaty. Szczegółowe badania powstawania i wzrostu takich mikroobiektów pokazały, że po zachodzącej dość szybko fazie tworzenia się mikrokwiatów z płatkami o ostrych krawędziach, następuje ich wyoblanie. Proces ten można wytłumaczyć odrywaniem się jonów złota od ostrych krawędzi płatków w kwaśnym środowisku powstającym w mieszaninie, jony te następnie wędrują w miejsca, które są faworyzowane z termodynamicznego punktu widzenia. Dodanie nawet w niewielkich ilościach soli srebra lub metali alkalicznych pozwoliło Autorce otrzymać nowe typy struktur.

Wiedza zdobyta we wcześniejszych etapach pozwoliła Pani mgr inż. Katarzyny Winkler na zaproponowanie i przeanalizowanie kilku reakcji syntezy prowadzących do powstawania podłoży dających duże wzmocnienie sygnału mierzonego techniką SERS. Z pośród

przebadanych rodzajów struktur złote mikrokwiaty okazały się być najbardziej obiecujące. Zastosowanie wafelków krzemowych pokrytych nanodrutami GaN jako podłoża, na których osadzone były złote mikrostruktury, pozwoliło otrzymać najlepsze podkłady do eksperymentów SERS. Ukoronowaniem wysiłków Autorki jest opracowanie prostej i powtarzalnej metody otrzymania stabilnych podłoży do badań tego typu.

Jak wspomniałem na wstępie, układ rozprawy pokazuje drogę od syntezy i osadzania nanokryształów złota do uzyskania stabilnych pokryw wykazujących duże wzmocnienie sygnału w eksperymentach wzmacnianej powierzchniowo spektroskopii Ramana. W przedstawionym materiale trudno doszukać się luk w toku rozumowania, nie mówiąc o błędach. Po lekturze pracy nasunęły mi się dwa zasadnicze pytania:

1. Czy możliwe byłoby uzyskanie mikrokwiatów złota na bazie nanokryształów osadzonych na powierzchni jak w rozdziale 4.4?
2. Czy właściwości takich struktur w kontekście wykorzystania ich w eksperymentach SERS byłyby wystarczające?

Wyniki badań Doktorantki zostały przedstawione w czterech artykułach opublikowanych w czasopiśmie o wysokich IF co świadczy o wysokim poziomie i znaczeniu dla rozwoju dziedziny. Ponadto Pani mgr inż. Katarzyna Winkler jest współautorką siedmiu zgłoszeń patentowych, co z kolei świadczy o wysokim potencjale aplikacyjnym tematyki pracy.

Dorobek naukowy Doktorantki obejmuje jeszcze trzy inne artykuły opublikowane w prestiżowych czasopiśmie: *Biosensors and Bioelectronics*, *ACS Nano* i *Journal of Medicinal Chemistry*, wszystkie o IF powyżej 5, oraz współautorstwo rozdziału *Miniaturowe układy typu Lab-on-a-chip w chemii, biologii i medycynie* w publikacji Wydawnictwa Naukowego UAM pt. *Na pograniczu chemii i biologii* tom XIX. Tematyka badawcza doceniona została również przez Narodowe Centrum Nauki, które przyznało środki na realizację projektu pt. *Samoorganizacja sfunkcjonalizowanych nanocząstek na granicy międzyfazowej dwóch płynów* (nr projektu 2011/01/N/ST5/02916).

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wszelkie wymogi zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim, a zaprezentowany w niej materiał stanowi nowość naukową. Spełnione są również w tym wypadku wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuk (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zatem wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Winkler do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką jakość merytoryczną przedłożonej rozprawy, ciekawe i istotne dla rozwoju nanotechnologii wyniki o dużym potencjale aplikacyjnym, w szczególności:

- i) wykazanie i wyjaśnienie wpływu koncentracji soli na proces osadzania nanocząstek złota z roztworu;
- ii) analizę procesu deformacji i łączenia się zaadsorbowanych nanokryształów Au pod wpływem oddziaływań elektrostatycznych i w atmosferze plazmy tlenowej;

- iii) wyjaśnienie mechanizmu wyoblania się struktury „płatków” mikrokwiatów złota;
- iv) opracowanie nowej metody tworzenia podłoży cząstek złota o rozbudowanej powierzchni;
- v) wykazanie ich przydatności jako platformy do budowy biosensorów działających w oparciu o efekt SERS.

składam również wniosek do Wysokiej Rady o jej wyróżnienie.

