

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Powierzchniowo-wzmocniona spektroskopia ramanowska pojedynczych  
cząsteczek porfircenu i jego pochodnych**

**Single molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of porphycene and  
its derivatives**

Maria Pszona

Supervisor: Prof. Jacek Waluk

Przedstawiona praca doktorska dotyczy badań pojedynczych cząsteczek porfircenu i jego pochodnych za pomocą powierzchniowo-wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (ang. *surface-enhanced Raman spectroscopy*, SERS). Mimo, iż niezwykle wysoka czułość metody SERS została pokazana już ponad 20 lat temu, do tej pory widma pojedynczych cząsteczek zarejestrowano dla zaledwie około 40 różnych chromoforów. Nam udało się do tej listy dodać kilka nowych cząsteczek: porfircen i niektóre jego pochodne. W niniejszej pracy zbadaliśmy zarówno właściwości spektroskopowe tych związków, jak również zjawiska związane z techniką SERS.

Badania na poziomie pojedynczych zostały poprzedzone szczegółową charakterystyką porfircenu zarówno za pomocą spektroskopii ramanowskiej, jak i techniki SERS używając różnych długości fali wzbudzenia. Osiągnięcie poziomu pojedynczych cząsteczek zostało potwierdzone przez liczne obserwacje, m.in. charakterystyczne ewolucje czasowe sygnału SERS ukazujące fluktuacje intensywności, migotanie oraz jednoetapowe wybielanie. Ponadto histogramy otrzymane dla metody bi-analitycznej zastosowanej do mieszaniny porfircenu i jego perdeuterowanego izotopologu świadczą o tym, że zmierzone widma pochodzą od pojedynczych cząsteczek. Została również przeprowadzona szczegółowa analiza wartości współczynnika wzmocnienia, z uwzględnieniem wkładów od poszczególnych efektów. Wzmocnienie związane z efektem rezonansowym zostało oszacowane na  $10^3$ , natomiast maksymalne wzmocnienie spowodowane mechanizmem elektromagnetycznym wynikającym z obecności plazmonicznych nanostruktur wynosi około  $10^{11}$ , co jest zgodne z literaturowymi wartościami.

Istotna część pracy została poświęcona analizie korelacji intensywności pasm ramanowskich, która może zostać przeprowadzona na dwa sposoby, co zostało zaprezentowane w pracy. Jednym z nich jest analiza ewolucji czasowej zarejestrowanej dla pojedynczej cząsteczki. Drugim podejściem natomiast bazuje na zbiorze widm pojedynczych cząsteczek zarejestrowanych w różnych hot spotach, czyli miejscach o bardzo wysokim współczynniku wzmocnienia sygnału.

Dodatkowo, zostały porównane możliwości detekcji różnych chromoforów za pomocą techniki SERS. Okazało się, że na czułość metody silnie wpływa zarówno elektronowa, jak i przestrzenna struktura cząsteczek. Zostało to zademonstrowane na grupie porficyanów podstawionych za pomocą *tert*-butylowych grup. Im większa zawada steryczna spowodowana zwiększeniem liczby tych podstawników, tym trudniej wykryć dany związek na poziomie pojedynczych cząsteczek. Ponadto, w przypadku tej grupy związków, niższej czułości towarzyszy wyższe tło fluorescencji. Uzyskane wyniki pokazują, że technika SERS ma poważne ograniczenia w analizie jakościowej, jak i ilościowej, w związku z czym nie można jej stosować bez odpowiedniej wcześniejszej analizy.

W pracy został również pokazany wpływ obniżenia temperatury na fotostabilność chromoforów oraz ich cechy spektralne. Okazało się, że poprzez obniżenie temperatury możemy zwiększyć fotostabilność oraz uzyskać wyższą czułość detekcji na poziomie pojedynczych cząsteczek.

Podsumowując, przedstawione w pracy teoretyczne oraz eksperymentalne wyniki pozwalają rozszerzyć naszą wiedzę dotyczącą zarówno badanych związków, jak i przyczyniają się do nieco lepszego zrozumienia zjawisk związanych z powierzchniowo wzmocnioną spektroskopią rozpraszania ramanowskiego. Ponadto pokazują, że badania na poziomie pojedynczych cząsteczek pozwalają nam uzyskać wiedzę, nieosiągalną przy pomocy pomiarów całej grupy cząsteczek. Przykładowo, udało się zaobserwować rzadkie zachowanie takie jak reakcja tautomeryzacji *trans-cis-trans*.