

Warszawa, 10 grudnia 2024

Autor rozprawy doktorskiej: **Abdolvahab Amirsalari**

Promotor: **prof. dr hab. Jacek Waluk**

Promotor pomocnicy: **dr. Sylwester Gawinkowski**

Temat rozprawy doktorskiej: **Skanowana długością fali powierzchniowo wzmocniona spektroskopia wzbudzenia ramanowskiego i obrazowanie – rozwój metody oraz jej zastosowanie**

Streszczenie

Powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie Ramana (SERS) oraz powierzchniowo wzmocnione rezonansowe rozpraszanie Ramana (SERRS) wyróżniły się jako potężne narzędzia w spektroskopii molekularnej, oferując niezrównaną czułość i specyficzność w wykrywaniu i charakteryzowaniu cząsteczek w nanoskali. Niniejsza praca doktorska przedstawia kompleksowe badanie profili wzbudzenia widm SERS i SERRS, mające na celu zrozumienie złożonych oddziaływań między cząsteczkami a powierzchniami, a także mechanizmów leżących u podstaw wzmocnienia sygnału. Poprzez systematyczne i rygorystyczne badania, praca ta analizuje zachowanie różnych cząsteczek, takich jak 2-naftalenotiol, *meso*-dicyklopentyl-porficen (CY5Pc), *meso*-dicykloheksyl-porficen (CY6Pc), porficen (Pc), 2,7,12,17-tetra-*tert*-butyloporficen (TTPc) oraz zieleń malachitowa (MG). Cząsteczki te są badane w różnych warunkach wzbudzenia — zarówno rezonansowych, jak i nierezonansowych — na podłożach SERS składających się z agregatów złotych nanoprętów, co pozwala zrozumieć złożone zjawiska fotofizyczne rządzące tymi układami.

Badania rozpoczynają się od szczegółowej analizy profili wzbudzenia SERS cząsteczek na agregatach złotych nanoprętów, ujawniając ich przesunięcie ku czerwieni w porównaniu do absorpcji w roztworze. To przesunięcie, różniące się w zależności od cząsteczek, jest przypisywane specyficznym oddziaływaniom między cząsteczkami a sondowanym podłożem. Analizując zachowanie kolektywne agregatów złotych nanocząstek, praca identyfikuje trzy odrębne zakresy spektralne charakteryzujące elektromagnetyczny (EM) profil wzmocnienia, dostarczając cennych informacji na temat mechanizmów wzmocnienia.

Kolejnym etapem jest analiza pojedynczych nanocząstek, ze szczególnym uwzględnieniem profili wzbudzenia SERRS dla Pc na indywidualnych nanostrukturach, takich jak pojedyncze nanopręty i tzw. „gorące punkty” (ang. hot spots). Dzięki starannemu badaniu widm rozpraszania i widm wzbudzenia SERRS, praca stara się wyjaśnić mechanizmy leżące u podstaw tych profili wzbudzenia, oferując głębsze zrozumienie właściwości stanów elektronowych cząsteczek na różnych nanocząstkach. Korelacja tych widm z zachowaniem elektromagnetycznym i absorpcją sondy pozwala na uchwycenie złożonych zależności między właściwościami cząsteczek, charakterystykami podłoża i wzmocnieniami EM w pomiarach SERS i SERRS.

Ponadto praca bada zdolności detekcyjne SERS na poziomie pojedynczej cząsteczki, podejmując praktyczne wyzwania związane z wykrywaniem niskich stężeń. Z uwagi na niskie przekroje Ramana dla cząsteczek organicznych, podkreślono znaczenie wzmocnienia sygnału poprzez efekty elektromagnetyczne i rezonansowe. Badania uwzględniają szczegółową analizę różnych cząsteczek, ukazując zależności między charakterystykami absorpcji cząsteczek a długościami fal wzbudzenia laserowego. Omawiane są również praktyczne wyzwania, takie jak równoważenie mocy lasera, gaszenie fluorescencji, stabilność cząsteczek oraz stosunek sygnału do szumu. Wyniki eksperymentalne podkreślają znaczenie optymalizacji parametrów eksperymentalnych dla maksymalizacji możliwości detekcyjnych. Praca ukazuje złożoność podejścia wymaganego do optymalizacji SERS w badaniach pojedynczych cząsteczek, uwzględniając zarówno teoretyczne wzmocnienia, jak i praktyczne ograniczenia.

Podsumowując, niniejsza praca doktorska stanowi istotny postęp w dziedzinach SERS i SERRS, poprawiając czułość i wydajność spektroskopii molekularnej. Poprzez zgłębianie złożoności profili wzbudzenia w różnych środowiskach i dla różnych cząsteczek, szczególnie na indywidualnych nanoantenach i w "gorących punktach", badania te zwiększają wykrywalność pojedynczych cząsteczek. Wyniki otwierają nowe możliwości dla zastosowań w chemii analitycznej i badaniach biomedycznych, oferując niespotykane wcześniej spojrzenie na oddziaływania międzycząsteczkowe w nanoskali. Wnioski te nie tylko przyczyniają się do fundamentalnego zrozumienia zjawisk SERS i SERRS, ale również torują drogę dla innowacyjnych zastosowań w nanotechnologii, analizie śladowej i charakteryzacji cząsteczek, z szerokimi implikacjami dla różnorodnych dyscyplin naukowych i postępu technologicznego.

Słowa kluczowe: SERS, SERRS, rezonans, profile wzbudzenia, wzmocnienie elektromagnetyczne, złoto, nanoprety, nanoanten, gorących punktach, czułość, detekcja pojedynczych cząsteczek, wykrywalność