



Wrocław, 18.07.2025 r.

Dr hab. inż. Joanna Olesiak-Bańska, prof. PWr
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
joanna.olesiak@pwr.edu.pl
+48 071 320 2436

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Ćwika zatytułowanej:
„INFLUENCE OF MORPHOLOGY ON THE PLASMONIC PROPERTIES OF
CHEMICALLY SYNTHESIZED SILVER NANOWIRES:
EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDIES”
przygotowanej pod opieką dr. hab. Joanny Niedziółki-Jönsson**

Rozprawa doktorska Pana Michała Ćwika dotyczy właściwości plazmonicznych nanodrutów srebra oraz wykorzystania ich do wzmocnienia fluorescencji kompleksów perydynina-chlorofil-białko, badanego z wykorzystaniem mikroskopii fluorescencyjnej oraz metod numerycznych do symulacji oddziaływań fal elektromagnetycznych z nanostrukturami. Rozprawa rozpoczyna się od wymaganych streszczeń w języku polskim i języku angielskim. Po nich następują trzy rozdziały: przegląd literaturowy (35 stron), rozdział o materiałach i metodach użytych w pracy badawczej (10 stron) oraz opis wyników badań i dyskusja (47 stron). Praca opatrzona jest podsumowaniem, dodatkowymi załącznikami oraz zwięzłym podsumowaniem dorobku naukowego doktoranta, na który składają się 4 publikacje naukowe i cztery wystąpienia konferencyjne.

Przegląd literaturowy w pracy mgr Ćwika to systematyczne wprowadzenie do tematyki syntezy nanocząstek, a w szczególności srebrnych nanodrutów. Autor przytacza najważniejsze pozycje literaturowe opisując najpierw dlaczego synteza metodami mokrej chemii jest obecnie optymalnym sposobem otrzymywania srebrnych nanodrutów, a następnie jakie czynniki mają kluczowy wpływ na morfologię nanodrutów. Rozdział ten dobrze wprowadza w tematykę nukleacji i wzrostu nanokryształów, podając podstawowe informacje na temat mechanizmu wzrostu nanocząstek. Dalej opisane są wnioski z prac eksperymentalnych, w których autorzy systematycznie modyfikowali parametry syntezy i stąd poszerzali zrozumienie jak otrzymać



nanodrutu z dobrą wydajnością. Dowiadujemy się też, że spośród różnych metod synteza hydrotermalna jest najmniej przebadaną i będzie ona eksplorowana przez mgr Ćwika. Przygotowane informacje stanowią dobre wprowadzenie do zagadnień rozwijanych w dalszych częściach pracy. W tej części zabrakło mi jednak wprowadzenia co jest celem optymalizacji protokołów syntezy – dobra wydajność jest oczywista, ale dlaczego pewne wielkości opisywane są jako pożądane lub nie, nie jest jasne dla czytelnika. Morfologia nanodrutów wpływa na właściwości optyczne takich struktur, w szczególności zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych (LSPR) oraz propagację polarytonów plazmonów powierzchniowych (SPP), ale te zagadnienia są opisywane dopiero w dalszej części wprowadzenia. Mgr Ćwik przytacza najważniejsze pojęcia z zakresu generacji LSPR i SPP oraz metody wzmacniania fluorescencji przez nanocząstki metali, w tym w szczególności przykłady z nanodrutami srebra. Ta część pracy daje dobry obraz obecnego stanu wiedzy w zakresie tematyki badań doktoranta. Zabrakło mi jednak jasnego wskazania dlaczego tego typu badania, a w szczególności badania oddziaływania kompleksów białek z nanodrutami srebra są atrakcyjne i jakie może być ich szersze znaczenie. W tekście pojawia się pojedyncze zdanie o potencjale zastosowania takich układów jako sensorów, ale ten temat zdecydowanie wymaga poszerzenia – liczę tu na informację w tym zakresie w czasie obrony pracy.

Kolejny rozdział pracy dotyczy opisu materiałów i metod eksperymentalnych i teoretycznych użytych w czasie realizacji doktoratu. Dowiadujemy się w nim o kompleksie białkowym PCP (Peridinin-Chlorophyll-Protein Complex), który jest jednym z modelowych układów do tworzenia hybrydowych struktur z nanomateriałami. Opisane są także wszystkie układy mikroskopowe, spektroskopowe wykorzystane w dalszych badaniach oraz parametry symulacji przeprowadzonych w programie COMSOL Multiphysics 5.5 w module RF. Autor dobrze zbalansował opis dlaczego dana aparatura jest potrzebna w jego badaniach z opisem technicznych szczegółów pomiarów i symulacji. W rozdziale stosowane są opisy w formie bezosobowej („were performed”, „was used”) i tylko w rozdziale o modelowaniu rozpraszania na nanodrutach pojawia się opis w pierwszej osobie, co utrudnia zdefiniowanie jaka część badań i które układy były bezpośrednio wykorzystywane przez doktoranta, a które pomiary zostały wykonane przez współpracowników. Warto dodać taką informację.



W kolejnym rozdziale pracy („Experimental”) mgr Ćwik definiuje cel pracy jako badanie zależności między wzmocnieniem fluorescencji, długością propagacji plazmonów powierzchniowych i wymiarami nanodrutów srebra. Doktorant podaje listę zadań, jakich wymaga taki zakres badań: synteza i charakterystyka nanodrutów srebra, badania wzmocnienia fluorescencji kompleksu PCP w różnych konfiguracjach połączenia z nanodrutami oraz wsparcie tych badań symulacjami. Zachęcam doktoranta, aby na bazie wcześniej opisanego stanu wiedzy w zakresie badanych układów pokusił się o dokładniejsze sprecyzowanie czego jeszcze nie wiadomo w temacie właściwości plazmonowych nanodrutów srebra, a to pozwoli nadać głębsze znaczenie eksperymentom opisywanym w pracy. Pośrednio takie bardziej szczegółowe definicje problemów badawczych, na jakie doktorant odpowiada w swojej pracy zostały zawarte w poszczególnych rozdziałach z wynikami, ale są one rozproszone w pracy.

Mgr Ćwik eksplorował w swej pracy trzy główne tematy, z których pierwszym był temat syntezy nanodrutów o różnej morfologii za pomocą metod hydrotermalnych, aby lepiej kontrolować powtarzalność procesu. W czterech badanych warunkach syntezy (z różnym czynnikiem redukującym) otrzymał on różne morfologie nanodrutów, co zostało potwierdzone w badaniach z użyciem mikroskopu elektronowego oraz obrazowania w ciemnym polu oraz w pomiarach ekstynkcji z roztworów nanodrutów. Zastanawiam się, czy różnice w widmach UV-Vis wynikają jedynie z rozmiarów (średnicy) nanodrutów, jak to jest opisane w pracy, czy znacząca ekstynkcja w zakresie > 450 nm dla syntez w obecności aniliny i aniliny i H_2O_2 nie jest też związana z ilością nanodrutów, która wyraźnie jest różna pomiędzy próbkami?

W dalszej części pracy mgr Ćwik przedstawia wyniki eksperymentów, w których nanodruty srebra pokryte zostały warstwą PVA z losowo zlokalizowanymi kompleksami PCP. Wyniki pomiarów intensywności fluorescencji obrazowanej w szerokim polu, z różną długością fali wzbudzenia, dostarczają ciekawych obserwacji na temat wzmocnienia fluorescencji: nanodruty z mniejszą średnicą dostarczają największego wzmocnienia, dla długości fali 480 nm, co przypada na zakres silnej ekstynkcji nanodrutów, jednak nie pokrywa się z maksimum widma. Autor tłumaczy tę rozbieżność przewidywanym przesunięciem maksimum ekstynkcji nanodrutów w stronę dłuższych długości fali wskutek zmiany współczynnika załamania otoczenia nanodrutów (przejście z roztworu wodnego do warstwy PVP). Czy można oszacować/zasymulować jakie przesunięcie położenia pasm rezonansu



plazmonowego wprowadzi taka zmiana? Wzbudzenie przy 480 nm pokrywa się dobrze z maksimum pasma wzbudzenia kompleksu PCP – czy może to sugerować najwydajniejsze wzmocnienie w zakresie bezpośredniego wzbudzenia kompleksów? W dalszej części opisane są symulacje rozpraszania światła o różnej długości fali (analogicznej do prac eksperymentalnych) na modelowych nanodrutach srebra o różnej średnicy. Otrzymane przez autora wyniki pokazują silną lokalizację pola elektrycznego we wnętrzu nanodrutów. Efekt ten w niewielkim stopniu zależy od długości fali, ale długość fali wpływa na to jak silne pole zgromadzone jest w nanodrucie i jakiego rzędu wzmocnienia wygenerowane są na rogach symulowanej struktury (najsilniejsze dla dług. fali 405 nm). Symulacje pozwalają także określić widma absorpcji i rozpraszania dla nanodrutów o różnej średnicy i otrzymane wyniki dobrze korespondują ze zmianami w widmach ekstynkcji zarejestrowanych eksperymentalnie dla czterech badanych rodzajów nanodrutów.

Dalsze eksperymenty dotyczą propagujących plazmonów (SPP) i ich zdolności do wzbudzenia kompleksów PCP w różnych częściach nanodrutów, kiedy wiązka lasera skierowana jest tylko na koniec nanodruta. Opisane przez mgr Ćwika eksperymenty potwierdzają taką możliwość i dostarczają ilościowych danych o długości propagacji SPP, gdzie najszersze nanodruły wykazywały najdłuższą drogę propagacji SPP. Te obserwacje podparte są symulacjami, w których analizowane są rozkłady pola elektrycznego dla poszczególnych nanodrutów i propagacja poszczególnych modów. Odnosząc wyniki symulacji do wcześniej opisanych eksperymentów, autor wnioskuje, że w przypadku jego badań wzbudzany jest tylko pierwszy z modów, którego długość propagacji będzie zmniejszać się wraz ze zmniejszaniem średnicy nanodruta. Warto podkreślić, że badania w tej części wykonane były na ciekawym układzie mikroskopowym wyposażonym w dwa obiektywy – z konfokalnym wzbudzeniem i detekcją w szerokim polu.

Kolejny paragraf dysertacji dotyczy dalszych eksperymentów ze wzmocnieniem fluorescencji kompleksu PCP, ale w układzie gdzie jest on związany z powierzchnią nanodrutów poprzez łącznik streptawidyna-biotyna. Taki układ prezentował dużą niejednorodność fluorescencji, co autor przypisał niespecyficznemu wiązaniu kompleksów PCP i tworzeniu agregatów. Taki układ wymagał nowej procedury wyznaczania wzmocnienia fluorescencji, którą autor zaproponował, uwzględniając szereg warunków, które mogły mieć



wpływ na wynik. Jakie eksperymenty należałoby wykonać, aby potwierdzić ułożenie kompleksów PCP na nanodrutach i ich potencjalną agregację? Analiza eksperymentów pozwoliła sformułować wnioski o małym wpływie średnicy nanodrutów na obserwowane wzmocnienia, natomiast największe intensywności fluorescencji obserwowane były dla dług. fali wzbudzenia 630 nm.

Ostatni paragraf opisuje interesujący eksperyment ze wzbudzeniem fluoroforów osadzonych na jednym końcu nanodruta przez wiązkę lasera padającą na drugi koniec nanodruta, dla makroskopowej odległości między końcami ($> 100 \mu\text{m}$). Potwierdza on wzbudzenie kompleksów PCP przed propagującą plazmony SPP. Jakie dalsze badania doktorant może przewidzieć dla tego układu? Czy w tym przypadku badane było jak długość fali wzbudzenia (generująca różną długość propagacji SPP) wpływa na wzbudzenie? Do jakich zastosowań może prowadzić taki układ?

Przedstawiona mi do recenzji praca zawiera dobrze skonstruowane opisy eksperymentów i analizę wyników. Przygotowana jest z dbałością o czytelność i przejrzystość tekstu, schematów i wykresów. W szczególności uzyskane obrazy z różnych typów mikroskopów, jak też wykresy, histogramy i wyniki symulacji przedstawione są w bardzo przystępny i klarowny sposób, co z pewnością wymagało czasochłonnej obróbki danych. Każdy eksperyment opatrzony jest schematami i zdjęciami układów, co sprzyja dobremu zrozumieniu prowadzonych przez doktoranta pomiarów, mimo znacznej złożoności technicznej układów jakie stosował. W pracy pojawiają się drobne literówki. Pisząc pracę w języku angielskim autor nie ustrzegł się jednak drobnych błędów takich jak niepoprawna kolejność wyrazów, czy użycie potocznych wyrażen np.: „every seed is trying to minimize its Gibbs free energy, „energy binding to different facets” (co w tłumaczeniu jest czym innym niż binding energy of different facets), czy zdań, które przez użyte skróty myślowe tracą na swojej klarowności np. „most common modification of protein is streptavidin”. Wszystkie te uchybienia są jednak sporadyczne i nie zmieniają dobrego odbioru tekstu rozprawy.

Podsumowując, moja ocena pracy doktorskiej mgr Ćwika jest jednoznacznie pozytywna. Rozprawa doktorska zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie zagadnień związanych z właściwościami plazmonowymi nanodrutów i ich wykorzystaniu we wzmocnieniu fluorescencji w hybrydowych strukturach z kompleksami białkowymi.



Szczególnie ciekawe są wyniki dotyczące propagacji SPP w takich układach i bardzo wartościowe jest powiązanie eksperymentu z symulacjami badanych efektów. Przejrzyste i zrozumiałe opisanie prowadzonych prac badawczych, wraz z analizą uzyskanych wyników i sformułowanymi wnioskami potwierdza umiejętności doktoranta w zakresie samodzielnego prowadzenia różnych etapów pracy naukowej. Stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów postępowania.

Joanna Olesiak-Bańska