



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



dr hab. Wiktor Lewandowski, prof. UW
Wydział Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: wlewandowski@chem.uw.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Michała Ćwika p.t. „Influence of morphology on the plasmonic properties of chemically synthesized silver nanowires: experimental and numerical studies”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Michała Ćwika została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem prof. dr hab. Joanny Niedziółki-Jönsson.

Ostatnie trzy dekady to szybki rozwój badań nad nanomateriałami plazmonicznymi, które dzięki precyzyjnie sterowanej morfologii i właściwościom optoelektronicznym mogą znajdować zastosowanie w fotonice, giętkiej elektronice czy biosensorach. Wśród tych materiałów wyróżniają się nanodrut srebrowy. Nie jest to zaskakujące, biorąc pod uwagę fakt, że są one stosowane w urządzeniach elektronicznych, a z perspektywy fotonicznej łączą one możliwość propagacji powierzchniowych polarytonów plazmonowych z możliwością lokalnego wzmocnienia emisji fluoroforów. Mimo intensywnych badań prowadzonych nad ich syntezą i wykorzystaniem, wciąż pozostaje wiele nierozwiązanych kwestii. Wyzwaniem jest na przykład opracowanie łatwej do przeprowadzenia i powtarzalnej syntezy nanodrutów o ściśle zdefiniowanych wymiarach, czy udokładnienie opisu ich oddziaływań z fluoroforami. W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska mgr inż. Michała Ćwika. Doktorant podejmuje zagadnienia związane z kontrolowaną syntezą hydrotermalną srebrnych nanodrutów o różnej morfologii oraz z eksperymentalnym i teoretycznym badaniem właściwości optycznych. Praca wpisuje się w kierunek badań nad syntezą i funkcjonalizacją nanodrutów srebra prowadzonych przez uznanych naukowców w zakresie plazmoniki, w tym promotorki pracy, prof. dr hab. Joanny Niedziółki-Jönsson.

Praca rozpoczyna się od wstępu literaturowego, który dotyczy dwóch obszarów zainteresowania Doktoranta. Jest to: (i) synteza nanocząstek, ze szczególnym uwzględnieniem nanodrutów srebra, oraz (ii) oddziaływanie światła z nanocząstkami i fluoroforami, ze szczególnym uwzględnieniem tematyki wzmocnienia fluorescencji przez metale. W części dotyczącej syntezy Doktorant przedstawia zarówno podstawowe zagadnienia, takie jak strategie syntetyczne *bottom-up* i *top-down*, jak i zaawansowany opis kontroli kinetycznej i termodynamicznej wzrostu nanokryształów. Przedstawia także stan wiedzy na temat wzrostu nanodrutów srebra analizując wpływ temperatury i czasu reakcji, masy molekularnej polimeru sortowanego jako reduktor/stabilizator powierzchni (poliwinylopirolidonu), stężenia wybranych jonów, a także krótko wspomina o metodzie hydrotermalnej. Omawia także metody funkcjonalizacji powierzchni nanokryształów srebra. Pewien niedosyt pozostawia brak szerszego omówienia wykorzystania metod hydrotermalnych do syntezy nanomateriałów, która stanowi przedmiot Jego zainteresowania, a także niepełna aktualność przeglądu (zacytowano jedynie 4 prace z



lat 2020-2025). W dalszej części wstępu teoretycznego Autor odnosi się do zjawiska zlokalizowanego plazmonu powierzchniowego nanocząstek, powierzchniowych polarytonów plazmonowych oraz wpływu nanostruktur metalicznych na emisję fluoroforów znajdujących się w ich pobliżu. W szczególności, odnosi się do wykorzystania nanodrutów srebra, czy analizuje wpływ odległości między metalem a emitery na intensywność emisji. Identyfikuje również podstawowy problem w dotychczasowych badaniach jakim jest ograniczona kontrola nad wspomnianą odległością. niepełna aktualność. Za pewne niedociągnięcie tej części dysertacji, uznaję brak identyfikacji problemu badawczego – przedstawione przez Doktoranta w rozdziale 3.1 wyzwanie nie wydaje się wynikać wprost z wstępu literaturowego. Warto jednak podkreślić, wstęp teoretyczny wprowadza najbardziej istotne zagadnienia dla zrozumienia dysertacji, oraz dowodzi swobodnego poruszania się mgr inż. Michała Ćwika w zagadnieniach związanych z chemią fizyczną, organiczną i bioorganiczną.

W kolejnej części pracy Doktorant omawia stosowane materiały i techniki. Opis jest wystarczający do zrozumienia dalszych części pracy i dowodzi dużej różnorodności stosowanych narzędzi badawczych.

W dalszej kolejności pojawia się już wspomniany w recenzji rozdział nakreślający cel pracy. Jest on zdefiniowany ambitnie i dość ogólnie. Warto podkreślić zróżnicowanie celów pośrednich, których osiągnięcie było niezbędne dla zbadania i zrozumienia emisji kompleksów białkowych znajdujących w pobliżu nanodrutów srebra. Cele te obejmowały syntezę nanodrutów, badania fizykochemiczne materiałów oraz modelowanie teoretyczne. Tego typu holistyczne podejście wymaga dobrego planowania oraz zdobycia szerokiego wachlarza umiejętności.

W dalszej części dysertacji Autor przechodzi do omawiania wyników. Pierwszym krokiem była synteza nanodrutów srebra. Doktorant opisuje metodę stosowaną w ramach pracy, która jest modyfikacją literaturowego przepisu. Wspomina, iż próbował także uzyskiwać nanodrutu srebra na drodze chemicznej jednak nie przedstawia wyników tych syntez. Szkoda, ponieważ negatywne wyniki również są cennym źródłem informacji i mogłoby pomóc podkreślić istotność badań nad usprawnionymi metodami syntezy. Sukcesem tej części pracy było opracowanie warunków syntezy (stosowanych dodatków), które pozwalały na kontrolę średniej grubości i długości uzyskiwanych nanodrutów. Bardzo ciekawym podejściem jest wykorzystanie utleniania jako sposobu na usunięcie zanieczyszczeń uzyskiwanych próbek nanodrutów przez mniejsze nanocząstki.

Moim zdaniem warto podkreślić, że mgr inż. Michał Ćwik wykazał się docieklivością naukową. Na przykład wykonał serię pomiarów kontrolnych aby wyjaśnić emisję z próbek nanodrutów uzyskiwanych bezpośrednio z syntezy (czyli bez celowo dodanego emitery). Dzięki przeprowadzonym eksperymentom potwierdził iż obserwowana emisja w takich próbkach to wynik obecności zmodyfikowanego materiału organicznego. Jednocześnie wykluczył wpływ tego materiału na efekty optyczne w interesującym Go zakresie spektralnym. Tak wnikliwe podejście dowodzi dojrzałości eksperymentalnej Doktoranta i jest kluczowe dla pracy z nanomateriałami kompozytowymi o skomplikowanej strukturze i składzie.

W dalszej części pracy Doktorant omawia przygotowanie i badania prowadzone na cienkich filmach uzyskanych poprzez powlekanie powierzchni za pomocą mieszaniny nanodrutów, emitery oraz alkoholu poliwinylowego. Pomimo braku indukcji chemicznych oddziaływań pomiędzy nanodrutami



a emitentem Doktorant uzyskał zauważalny poziom emisji fluoroforu jedynie w pobliżu nanodrutów. Emisji, która była zależna od długości fali wzbudzenia oraz metody przygotowania (a zatem wymiarów) nanodrutów. Te wyniki pozwoliły pozytywnie zweryfikować hipotezę o uzyskaniu plazmonicznego wzmocnienia emisji, oraz określić wpływ geometrii nanodrutów na ten proces. Następnie Doktorant przeprowadził szczegółową i przekonującą analizę emisji wzdłuż nanodrutów. Zarówno uzasadnienie postępowania podczas analizy, jak i przedstawienie wyników (np. obrazek 3.13) uznają za znakomite i niezwykle informatywne. Następnie Doktorant przeprowadził symulacje właściwości optycznych nanodrutów srebra w zależności od ich grubości. Nie zaobserwował korelacji dla wzmocnienia pola elektromagnetycznego, ale uzyskał ją dla rozpraszania. Zgodnie z intuicją, im większa średnica nanodrutu tym większe rozpraszanie.

W kolejnej części Doktorant omawia eksperymenty związane z wykorzystaniem nanodrutów jako falowodów. Badania te były prowadzone dla jednej długości fali (635 nm) co zostało uzasadnione. Z powodzeniem udało się wyznaczyć długość propagacji polarytonów powierzchniowych. Badania te Doktorant uzupełnił za pomocą symulacji numerycznych. Sukcesem było określenie, który z modów powierzchniowych polarytonów plazmonowych był najbardziej znaczący dla propagacji w badanym układzie eksperymentalnym.

Dalsza część pracy poświęcona jest opisowi eksperymentów o analogicznie zaplanowanej strukturze, przy czym dotyczy układu, w którym fluorofor nie jest rozłożony w próbce przypadkowo, a przyłączony do powierzchni w sposób zdeterminowany oddziaływaniem streptawidyna-biotyna. Doktorant wykorzystał do tego celu cysteaminę, którą przyłączył do nanodrutów, a następnie wytworzył wiązanie amidowe pomiędzy grupą karboksylową biotyny a grupą aminową cysteaminy. Analizując wyniki emisji, mgr inż. Ćwik zauważył zróżnicowanie poziomu emisji dla pojedynczych nanodrutów, co zinterpretował jako obecność agregatów białek. Tezę tę poparł analizą zarówno intensywności, jak i czasu życia emisji. Następnie Doktorant szczegółowo analizuje uzyskane wyniki. Warto na tym etapie, podkreślić, że nie wyciąga pochopnych wniosków, wykazując się powściągliwością i rozważnie wziął pod uwagę szereg czynników wpływających na uzyskane dane. Ostatecznie pozwala to uniknąć analizowania artefaktów. Ten brak chęci do nadinterpretowania wyników uznają za bardzo cenną cechę. Świadczy ona o wysokim poziomie zrozumienia przeprowadzonych badań, zarówno pod kątem materiału, jak i wykorzystywanego układu pomiarowego. Zwieńczeniem tych wysiłków jest wykres z rysunku 3.41, który dowodzi zróżnicowanego charakteru oddziaływań metal-fluorofor. Ostatecznie, Doktorant stwierdził, iż istnieje graniczna grubość nanodrutów, powyżej której w badanych układach zaczyna dominować wygaszenie emisji.

W ostatnim rozdziale poświęconej opisowi pracy eksperymentalnej Doktorant przedstawia wyniki prób zdalnego wzbudzenia emisji fluoroforów, poprzez lokalne oświetlanie nanodrutu i obserwację emisji fluoroforów naniesionych punktowo na jeden z jego końców. W tym celu Doktorant naniósł emisyjne białko metodą kroplową. Obserwacje emisji przy różnym ustawieniu lasera potwierdziły, że emisja spowodowana jest (przynajmniej częściowo) propagacją polarytonów powierzchniowych.

Pracę kończy bibliografia obejmująca 139 pozycji, prac naukowych z renomowanych czasopism naukowych o międzynarodowym zasięgu oraz aneks z dodatkowymi wynikami.



Lektura pracy nasunęła mi szereg komentarzy:

1. Prosiłbym o osadzenie rozwiniętej metody syntezy na tle najnowszych oraz klasycznych prac dotyczących rozwoju metod wytwarzania nanodrutów srebra (np. 10.1016/j.colcom.2022.100663; 10.1021/acs.inorgchem.5c01351; 10.3390/molecules29071558; 10.1039/D2NR06762E). W szczególności proszę wskazać, jaki problem badawczy w tym zakresie rozwiązuje opracowana metoda. Czy jest to możliwość uzyskania nanodrutów o danym zakresie średnic/długości, zmniejszanie polidispersji, powtarzalność, poprawa czystości?
2. Jednym z głównych problemów pracy z nanomateriałami jest powtarzalność procesów uzyskiwania, modyfikacji i wykorzystania nanomateriałów. W związku z tym:
 - proszę skomentować odtwarzalność syntez, np. ile serii syntez wykonano, czy stosowano kontrolę zmienności między partiami substratów, jakie były rozkłady średnicy i długości nanodrutów pomiędzy kolejnymi seriami syntez,
 - w kontekście modyfikacji metody literaturowej zastanawia mnie wybór i ewentualna potrzeba optymalizacji parametrów prowadzenia syntez (np. czas reakcji, profil grzania/chłodzenia, stężenia prekursorów) – proszę o komentarz,
 - zastanawia mnie czy powstawanie nanocząstek innych niż nanodruły był oceniane statystycznie, tak aby móc wnioskować o istotności wpływu H_2O_2 na wydajność syntezy i selektywność morfologiczną?
 - w części dotyczącej funkcjonalizacji proszę o komentarz czy przeprowadzono badania jakościowe i ilościowe przyłączania cysteaminy/biotyny/białka do powierzchni nanodrutów oraz krótko uzasadnić wybór chemii sprzęgania (czy stosowano NHS?).
3. Proszę o poszerzenie komentarzy odnośnie wpływu średniej grubości nanodrutów w symulacjach (40-200 nm z krokiem 20 nm, przywoływane są także 50, 100 i 150 nm) i tych uzyskiwanych eksperymentalnie (mieściły się w zakresach 70-80 oraz 130-150 nm). Na ile wyniki symulacji są wrażliwe na zmianę średnicy o 10-20 nm. Czy Doktorant rozważał badanie niejednorodności przekroju nanodrutów? Jak uzyskano rozdzielczość 0,2 nm w modelowaniu?
4. Proszę o doprecyzowanie stwierdzenia: „*As expected, the normalized fluorescence enhancement factors reproduce the scattering spectrum observed for each AgNWs sample*” w kontekście widm ekstynkcji uzyskanych z symulacji i eksperymentu.
5. Zastanawia mnie co jest fizyczną przyczyną iż odchylenia standardowe wzmocnienia fluorescencji są zależne od średnicy nanodrutu?
6. Czy badano wpływ wyboru szerokości paska do określenia intensywności emisji na wyniki analizy?
7. W pracy słusznie zauważono, że warstwa alkoholu poliwinylowego może wpływać na położenie spektralne maksimów ekstynkcji nanodrutów (np. „*That redshift is most likely caused by higher refractive indices of AgNWs in sample (glass and PVA) than in water, resulting in a redshift of the frequency of AgNWs LSPR.*”). Czy wykonano pomiar ekstynkcji cienkiego filmu?
8. Drobne komentarze redakcyjne: (i) w tekście pojawiają się niezgrabne sformułowania, np. „*As shown in Figure 1.1, a change in the morphology(...)*” przy czym obrazek 1.1 pokazuje wyłącznie



Au, bez zmiany składu; (ii) stwierdzenie „PVP is used more often because the resulting AgNWs have a better aspect ratio (length/diameter)” nie wydaje się uniwersalne dla wszystkich systemów; (iii) warto rozwinąć/uściślić zdania: „Silver surface chemistry is not rich in chemical reactions”, „Silver nanowires provide a high potential for sensing due to the high density of functional groups”, „The mixture was added dropwise to the mixture”; (iv) nie jest dla mnie zrozumiałe jakie ograniczenia determinują wybór 1h (dlaczego nie krócej/dłużej?): „The reactors were heated to 100°C (4°C/min) in an oven, kept at this temperature for 1 h due to the limitations of autoclave reactors”; (v) brak odniesienia do źródła obrazka (Figure 1.22); (vi) występuje szereg drobnych błędów gramatycznych, np. „the main product was silver nanorods”, „a technique utilized in a specimens” czy „various information can be extracted, notwithstanding the uppermost one is about the sample topography”, czasem słowa pisane wielką literą bez uzasadnienia gramatycznego; (vii) drobne niezgrabności: określenie, że SAV-PerCP będzie nazwane PCP, a następnie zdefiniowanie, że PCP to „light-harvesting protein produced by marine algae”, nazwanie H₂O₂ „reducing agent” w podpisie rysunku 3.1, na rysunku 3.46 strony prawa i lewa wydają się zamienione.

Powyżej zawarte komentarze i pytania mają być jedynie przyczynkiem do dyskusji i nie wpływają na moją pozytywną ocenę zaprezentowanej pracy.

Przedstawiony cykl prac dowodzi, że praca doktorska Pana mgr inż. Michała Ćwika została starannie zaplanowana. Zastosowane techniki badań były dobrze dobrane i umożliwiły dogłębną analizę uzyskiwanych struktur. Pomimo złożoności danych, prezentowane wyniki są klarownie przedstawione. Podsumowując, Doktorant wykazał się szeroką wiedzą w zakresie nanomateriałów, opanował szereg technik badawczych, które wykorzystał do szczegółowych analiz porównawczych, uzyskując wartościowe wyniki naukowe. Warto również podkreślić fakt, iż Doktorant jest pierwszym autorem dwóch prac naukowych, oraz współautorem kolejnych dwóch, a także zdobywał doświadczenie poprzez uczestnictwo w międzynarodowych konferencjach naukowych.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe, dlatego też wnoszę Radę Naukową Instytutu Chemii Fizycznej Państwowej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Michała Ćwika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

Wiktor Lewandowski