UNIWERSYTET WARSZAWSKI

Wydział Chemii

Warszawa, 18.05.2026

prof. dr hab. Andrzej Kudelski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
email: akudel@chem.uw.edu.pl
tel: 22 55 26 401

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Patryka Piotra Pyrcza pod tytułem: „*Towards stable single-molecule SERS measurements with high temporal resolution*"

Podstawą do opracowania recenzji pracy doktorskiej mgra inż. Patryka Piotra Pyrcza jest Uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk z dnia 13 kwietnia 2026 r.

Rozprawa doktorska mgra inż. Patryka Pyrcza została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Jacek Waluk a promotorem pomocniczym dr Sylwester Gawinkowski. Praca jest zawarta na 173 stronach i jest napisana po angielsku. Dysertacja jest podzielona na 7 rozdziałów poprzedzonych wykazem użytych skrótów oraz spisem treści; na końcu rozprawy doktorskiej umieszczono zaś *curriculum vitae* mgra inż. Patryka Pyrcza, wykaz publikacji naukowych, wystąpień konferencyjnych oraz projektów naukowych, w realizacji których mgr inż. Pyrcz uczestniczył. Spis cytowanej literatury liczy 188 pozycji. Struktura i forma rozprawy jest klasyczna.

Głównymi celami prac badawczych prowadzonych przez mgra inż. Patryka Pyrcza, które zostały opisane w jego rozprawie doktorskiej były:

1) Lepsze wyjaśnienie ewolucji czasowej fluktuujących widm powierzchniowo-wzmocnionego rozpraszania ramanowskiego (SERS) pojedynczych molekuł zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 83 K.

2) Uzyskanie pewnej kontroli nad fluktuacjami w widmach SERS pojedynczych molekuł poprzez ich enkapsulację w makrocyklicznym gospodarzu supramolekularnym.
3) Optymalizacja metodologii opartej na powierzchniowo-wzmocnionym rozpraszaniu Ramana stymulowanym femtosekundowo jako narzędziu pomiarowym do badania dynamiki procesów w ultrakrótkich skalach czasowych.

Pierwsze doniesienia dotyczące obserwacji widm SERS (SERS jest akronimem od angielskiej nazwy tej techniki: *surface-enhanced Raman scattering*) zdominowanych przez wkład od pojedynczych molekuł pojawiły się ponad ćwierć wieku temu. Jest to jednak ciągle bardzo aktualna tematyka badawcza ponieważ nie wszystkie elementy mechanizmu fluktuacji widm SERS pojedynczych molekuł są w pełni poznane. Warto także podkreślić, że pomiary widm ramanowskich zdominowanych przez wkład od pojedynczych molekuł mogą mieć w pewnych przypadkach zastosowanie praktyczne. Na przykład, obecnie trwają prace nad sekwencjonowaniem pojedynczych nici DNA/RNA za pomocą tak zwanej spektroskopii TERS (akronim od angielskiej nazwy metody: *tip-enhanced Raman scattering*). W metodzie tej skanuje się pojedynczą nić DNA/RNA przy pomocy nanorezonatora elektromagnetycznego (zazwyczaj w postacie cienkiej igły wykonanej z metalu plazmonicznego) i na podstawie widm ramanowskich uzyskanych z rożnych obszarów skanowanej nici DNA/RNA można uzyskać informację o jej sekwencji (niestety, w metodzie tej ciągle nie wyeliminowano problemu nieprawidłowej identyfikacji niektórych zasad azotowych). Reasumując, temat pracy doktorskiej mgra inż. Patryka Pyrcza uważam za aktualny i ciekawy.

Przedstawione w ocenianej dysertacji wyniki przeprowadzonych prac badawczych są niewątpliwie oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego. Na przykład:

1) Wykazano, że obniżenie temperatury układu, dla którego obserwowano silnie fluktuujące widma SERS pojedynczej molekuły porficyny, z 298 K do 83 K bardzo wydłuża (aż około piętnastokrotnie) średni czas, w którym silne fluktuacje spektralne można obserwować.

2) Wykazano, że enkapsulacja molekuły tioniny w makrocyklicznym gospodarzu supramolekularnym jakim jest molekuła kukurbiturylu zmniejsza fluktuacje amplitudy mierzonych widm SERS pojedynczej molekuły tioniny, jednocześnie zwiększając średnią efektywność generowania sygnału SERS. Zaproponowano mechanizm, który tłumaczy obserwowany efekt.
3) Stwierdzono, że nie ma istotnej korelacji między intensywnością powierzchniowo-wzmocnionego widma Ramana ze stymulacją femtosekundową oraz intensywnością mierzonego w tym eksperymencie tła spektralnego. Zaproponowano mechanizm powstawania wspomnianego tła spektralnego.

Nie mam istotnych uwag merytorycznych do badań opisanych w pracy doktorskiej mgra inż. Patryka Pyrcza. Warto podkreślić, że oceniana dysertacja w znacznej części opiera się o teksty dwóch publikacji naukowych, których mgr inż. Pyrcz jest pierwszym autorem. Obie prace opublikowano w prestiżowych czasopismach naukowych: *ACS Physical Chemistry Au* oraz *Nanophotonics*. Tak więc, znaczna część opisów eksperymentów prezentowanych w tej pracy doktorskiej została już poddana starannej recenzji przez specjalistów w dziedzinie.

Za wyjątkiem spisu cytowanej literatury, praca doktorska mgra inż. Patryka Pyrcza przygotowana jest bardzo starannie. Język pracy jest klarowny, rysunki są dobrze zaprojektowane i są bardzo dobrej jakości. Pracę czyta się z dużą przyjemnością. Oczywiście przy przygotowaniu tak obszernego opracowania naukowego ciężko uniknąć nieprecyzyjnych sformułowań (na przykład, układy blisko siebie położonych sferycznych nanocząstek Au nazwano: „*spherical Au nanoparticles, each containing multiple cores (e.g., dimer, trimer, tetramer)*"), błędów edytorskich takich jak literówki, zdublowanie fragmentu tekstu czy też nie podanie tytułu czasopisma, w którym ukazał się cytowany artykuł. O tych drobnych błędach nie warto się jednak dalej rozpisywać, bo w mojej ocenie nie zwiększy to szansy na ich wyeliminowanie w przyszłości. Na jeden błąd chciałbym jednak Autorowi zwrócić uwagę aby na przyszłość uczulić go na możliwość pojawienia się takiego błędu. W żadnym z około 180 cytowanych w ocenianej dysertacji artykułów naukowych nie podano numeru pierwszej strony cytowanego artykułu lub też numeru artykułu.

Podejrzewam, że spis cytowanych pozycji literaturowych został opracowany w pewnym sensie automatycznie przy wykorzystaniu specjalistycznego programowania. Na przyszłość warto więc zasugerować Autorowi aby z góry nie zakładał, że wszystko jest w porządku. Przed złożeniem pracy warto zawsze sprawdzić jak automatycznie wygenerowany spis cytowanej literatury wygląda.

Pomimo tego, że cała praca doktorska przygotowana jest w sposób bardzo klarowny byłbym wdzięczny gdyby w trakcie jej publicznej obrony mgr inż. Pyrcz przedyskutował dwa poniżej wymienione zagadnienia:

1) Jak istotny jest niepożądany proces zlepiania się nanocząstek w trakcie osadzania krzemionki na nanobipiramidach Au (z rysunku 6.2 trudno zorientować się, czy wspomniany proces jest istotny dla tego układu)? Czy Autor dysponuje obrazem SEM na którym widać większą liczbę niezlepionych ze sobą pokrytych krzemionką nanobipiramid Au?
2) Na stronie 135 mgr inż. Pyrcz przedstawia „*the maximum electron temperatures calculated for different Raman pump pulse excitations*" z dokładnością 5 cyfr znaczących. Czy rzeczywiście można te wartości obliczyć z tak dużą dokładnością?

Przedstawione powyżej drobne uwagi do pracy doktorskiej mgra inż. Patryka Pyrcza nie zmniejszają jednak mojej bardzo pozytywnej jej oceny. Warto także podkreślić, że mgr inż. Pyrcz jest pierwszym autorem dwóch publikacji naukowych na podstawie których w znacznym stopniu oparto ocenianą pracę doktorską. Obie publikacje ukazały się w prestiżowych czasopismach naukowych o obiegu światowym. Reasumując, nie mam wątpliwości, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata w zakresie chemii. Tak więc, przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024 poz. 1571 z późniejszymi zmianami) i w związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Patryka Pyrcza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Eksperymenty stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej mgra inż. Patryka Pyrcza są w wielu przypadkach eksperymentami pionierskimi, które mogą być

wykonywane w relatywnie niewielu laboratoriach na świecie. Może o tym świadczyć zastosowanie unikatowej aparatury badawczej wytworzonej w laboratorium, w którym praca doktorska została wykonana. Pomimo tego, że wykorzystana aparatura badawcza nie została skonstruowana przez mgr inż. Pyrcza, wykonał on przy jej użyciu kilka unikalnych i skomplikowanych eksperymentów, na przykład po raz pierwszy zarejestrował powierzchniowo-wzmocnione widma Ramana ze stymulacją femtosekundową w dziedzinie częstotliwości z częstotliwością powtarzania 1 kHz. Dlatego też, pomimo tego, że wyniki przedstawione w pracy doktorskiej mgra inż. Pyrcza nie zostały opublikowane w najbardziej prestiżowych czasopismach naukowych, to ze względu na pionierski charakter wielu przeprowadzonych eksperymentów i ich stopień złożoności proponuję wyróżnienie pracy doktorskiej mgra inż. Patryka Piotra Pyrcza.

prof. dr hab. Andrzej Kudelski