Politechnika Wrocławska

Wrocław, 26.06.2026 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 Patryka Pyrcza zatytułowanej: „ Towards Stable Single-Molecule SERS Measurements with High Temporal Resolution” przygotowanej pod opieką Prof. dr. hab. Jacka Waluka i i promotora pomocniczego dr. Sylwestra Gawinkowskiego

Praca doktorska pana Pyrcza jest dokumentem liczącym 173 strony, składającym się z siedmiu głównych sekcji pt: „Wstęp”, „Teoria”, „Cele badawcze”, następnie trzech rozdziałów opisujących badania w zakresie zastosowania Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) w detekcji pojedynczych molekuł i w końcu rozdziału z wnioskami i planami na przyszłość. Praca zawiera też bibliografię zawierającą 188 pozycji, opisu osiągnięć naukowych autora wraz z listą jego publikacji. Temat i zakres rozprawy doktorskiej (zwięźle podsumowane w streszczeniu) zostały klarownie sformułowane i są zgodne z wymogami stawianymi rozprawie doktorskiej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że struktura pracy, jak też kolejność i zakres opisywanych tematów pozwalają na bardzo przyjemną lekturę niełatwego tematu jakim zajmuje się mgr Pyrcz.

W pierwszej części pracy („Introduction”), dowiadujemy się jaka jest motywacja do podjęcia tematu SERS w szczególności do eksperymentów na pojedynczych cząsteczkach i wykonywania eksperymentów czasowo-rozdzielczych. Autor przedstawia też streszczenie zawartości części eksperymentalnej pracy: badania nad kontrolowaniem właściwości spektralnych pojedynczych cząsteczek za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Praca składa się z trzech głównych nurtów: (1) analizy fluktuacji i wpływu temperatury na widma Ramana, z pomiarami także w warunkach kriogenicznych, aby ograniczyć ruchliwość cząsteczek, poprawić fotostabilność i uzyskać wysoką rozdzielczość czasową do analiz korelacyjnych.

(2) wykorzystania kompleksów supramolekularnych we wnękach plazmonicznych do kontrolowania fluktuacji cząsteczek; (3) opracowania metody wykorzystującej koloidalne zawiesiny nanoanten w nieliniowym rozpraszaniu Ramana.

Kolejny rozdział („Theory”) stanowi przegląd zagadnień związanych z wnękami plazmonicznymi („nanocavities”), wychodząc od opisu optycznych właściwości złota, przez propagujące plazmony-polarytony i zlokalizowany rezonans plazmonowy, po podstawy spektroskopii rozpraszania Ramana. W końcu autor łączy te zagadnienia w opisie Surface-enhanced Raman scattering, czyli rozpraszania Ramana wzmacnianego na powierzchniach plazmonicznych oraz wprowadza technikę SRS, czyli Stimulated Raman Scattering – wymuszonego rozpraszania ramanowskiego. Rozdział ten jest bardzo dobrym wprowadzeniem podstawowych pojęć i zależności miedzy zjawiskami opisywanymi w dalszej części doktoratu. Bardziej szczegółowy opis obecnego stanu wiedzy w zakresie tematów poruszanych w pracy pojawia się jako „wstęp” przy każdym dalszym rozdziale (4, 5, 6), co też ułatwia czytanie pracy i odniesienie prezentowanych badań do literatury.

Rozdział nr 3 zawiera zwięzłą listę celów pracy („Research objectives”), które w przejrzysty sposób łączą się w ogólnym temacie poszerzenia kontroli nad pomiarami pojedynczych cząsteczek poprzez spektroskopię Ramana wzmacnianą na powierzchniach plazmonicznych.

W rozdziale nr 4 autor omówił wyniki badań nad fluktuacjami w widmach SERS pojedynczych cząsteczek porficenu (Pc) osadzonych na agregatach złotych nanopręt ów w temperaturze pokojowej oraz kriogenicznej. W niskiej temperaturze (83 K) czas życia pojedynczych cząsteczek był statystycznie 15 razy dłuższy niż w temperaturze pokojowej. Analiza współczynnika korelacji Spearmana ujawniła, że fluktuacje amplitudy pasm Ramanowskich są silniej skorelowane w czasie niż zmiany ich położeń, a skrócenie czasu akwizycji widma do 2 ms przesuwa te rozkłady w stronę słabszych korelacji. Ponadto, zaobserwowano zmiany intensywności między wybranymi modami drgań porficenu, co autor tłumaczy selektywnym wzmocnieniem tylko niektórych drgań przez atomy wnęki rezonansowej. W widmach pojawiały się też gwałtowne przesunięcia pasm ramanowskich, których prawdopodobnym wyjaśnieniem (na podstawie porównania wyników eksperymentu i obliczeń DFT) jest powstawanie wnęk o rozmiarach pm, w których cząsteczka porficenu

oddziałuje z adatomem złota na powierzchni nanocząstki. W rozdziale tym przedstawiono jak wyglądają pojedyncze nanopręty (na podstawie zdjęć SEM), natomiast nie znajduję informacji jak wyglądało podłoże na którym wykonywane były pomiary SERS. Jakie były odległości między nanoprętami? Na ile niejednorodność podłoża i powstałych spontanicznie tzw „hot spotów" może przyczyniać się do obserwowanych fluktuacji w widmach SERS?

W rozdziale 5 mgr Pyrcz opisuje badania mające na celu ograniczenie wahań intensywności rozpraszania Ramana występującego dla pojedynczych cząsteczek poprzez wykorzystanie oddziaływań typu gospodarz-gość (host–guest) w makrocyklicznych cząsteczkach kukurbit[7]urylu (CB[7]). Badaną w tym przypadku cząsteczką była tionina, unieruchomiona w CB[7], którą wprowadzono do wnęk plazmonicznych: agregatów sferycznych nanocząstek złota lub układów typu „nanoparticle-on-mirror" (NPoM), czyli nanocząstek złota osadzonych na płaskich warstwach złota. Autor opisuje syntezę sferycznych nanocząstek złota o średnicach 48 nm i 97 nm i charakteryzuje ich właściwości plazmonowe. Jednak w pomiarach SERS występują agregaty/oligomery nanocząstek, których rezonans plazmonowy będzie wykazywał przesunięcie ku dłuższym długościom fali. Autor słusznie zauważa to w sekcji 5.3.4, pisząc o dopasowaniu rezonansu wnęk do długości fali 633 i 785 nm, jednak nie ma danych pokazujących przewidywane położenie pasma rezonansu plazmonowego oligomerów dla dwóch badanych rozmiarów nanocząstek. Jak można uzyskać taką informację?

Sztywna budowa CB[7] oraz obecność grup karbonylowych pozwalają na tworzenie stabilnych połączeń z nanostrukturami złota, a precyzyjnie określony rozmiar wnęki poszczególnych cząsteczek kukurbit[*n*]urylu pozwala kontrolować pomiar pojedynczej cząsteczki lub dimeru, co czyni taki układ idealnym do pomiarów SERS. Autor analizuje zmiany w widmie Ramana tioniny (Th) w stanie wolnym i związanej z CB[7], zarówno w środowisku wodnym, jak też suchym. Następnie badana jest fotostabilność kompleksu gospodarz-gość pod wpływem wzbudzenia plazmonowego. Jednym z ciekawych wniosków w tej części pracy jest fakt, że widmo SERS kompleksu Th–CB[7] degraduje szybciej niż wolna tionina. Autor tłumaczy to wysokim lokalnym wzmocnieniem, co bezpośrednio przekłada się na drastyczne przyspieszenie fotodegradacji lub fotodesorpcji cząsteczki z powodu lokalnego przegrzania. Analizę wyników eksperymentów podparto symulacjami (metodą FDTD) i

określono wzmocnienia, jakie uzyskuje się we wnękach powstałych w agregatach nanocząstek i układach NPoM. Jaka temperatura może być uzyskiwana przy maksymalnym wzmocnieniu dla obydwu nanownęk, wzbudzanych w paśmie rezonansu i poza nim (czy można wyznaczyć ją na podstawie stosunku linii rozpraszania stokesowskiego do antystokesowskiego)?

W dalszej części rozdziału autor potwierdza ograniczenie makroskopowej ruchliwości cząsteczki (translacji i rotacji o duże kąty). Na podstawie analizy wykazującej silną korelację amplitudową i słabą korelację pozycji pasm SERS, autor wyciągnął wnioski o różnych mechanizmach stojących za tymi fluktuacjami. Są one determinowane przez ruch cząsteczki w miejscu lokalnego wzmocnienia pola elektromagnetycznego (w tzw „hot-spot"), natomiast przesunięcia spektralne mają podłoże chemiczne (np. poprzez lokalne oddziaływania z podłożem). Czy spadek sygnału w czasie wynika z rzeczywistej degradacji chemicznej tioniny, czy raczej z termicznej desorpcji z wnęki CB[7] lub odczepienia samego CB[7] od powierzchni złota? Czy sygnał powraca po wyłączeniu lasera?

W rozdziale 6 autor wprowadza powierzchniowo-wzmacnianą, femtosekundową spektroskopię wymuszonego rozpraszania Ramana. Autor wykorzystał dwa rodzaje platform: agregaty nanocząstek złota funkcjonalizowane BPE i opłaszczone krzemionką (BPE AuNPs) oraz złote bipiramidy pokryte krzemionką (AuBPs), aby zbadać jak energia wiązki wzbudzającej wpływa na otrzymane widma, a następnie jak przesunięcie czasowe między wiązką wzbudzającą i sondą i zmiana długości fali wiązki wzbudzającej modyfikują otrzymane widma. Interesującym dopełnieniem tych badań były pomiary na AuBPs zmierzające do wyjaśnienia pochodzenia spektralnie szerokiego sygnału tła widocznego w widmach SE-FSRS. Warto podkreślić tu wysoką jakość syntezowanych nanocząstek i ich wersji pokrytych krzemionką. Rozdział ten przynosi ważne wnioski: pozycje pasm ramanowskich są zgodne z klasycznym SERS, z tą różnicą, że pasma w SE-FSRS mają kształt dyspersyjny i są zniekształcone przez sygnał tła; optymalną energią pompy jest 8 nJ, po czym intensywność sygnału SE-FSRS zaczyna spadać, a linie widmowe ulegają poszerzeniu; zmiana opóźnienia wiązki sondującej modyfikuje kształt i amplitudę zarówno tła, jak i pasm ramanowskich, a szerokopasmowe tło osiąga maksimum ok. 400 fs później niż pasma ramanowskie BPE i zanika znacznie wolniej. Porównanie wyników dla niejednorodnej próbki BPE AuNPs i jednorodnych pod względem rozmiaru bipiramid prowadzi do wniosków: położenie sygnału tła jest

niezależne od długości fali wzbudzenia i ma swoje źródło w procesie relaksacji i termalizacji wzbudzonych plazmonów (rozpraszanie elektron-elektron i oddziaływanie elektron-fonon). Przedstawiony rozdział stanowi bardzo wartościowy element pracy, ponieważ w sposób systematyczny wyjaśnia zmiany w intensywności i szerokości pasm widm SE-FSRS oraz pochodzenie szerokopasmowego tła. W związku z zaprezentowanymi badaniami mam kilka pytań: czy po ekspozycji na impulsy laserowe generujące tak wysokie temperatury przeprowadzono ponowną charakteryzację SEM/TEM tych samych próbek, aby zweryfikować stabilność kształtu nanocząstek? Autor wskazuje na ograniczenia w wyznaczeniu wzrostu temperatury w związku ze wzbudzeniem w zakresie rezonansu plazmonowego z wykorzystaniem „two-temperature model". Czy w związku z tym dla badań z BPE można pokusić się o wyznaczenie lokalnej temperatury poprzez porównanie intensywności pasm stokesowskich i antystokesowskich? Jaki układ można zaproponować, aby eksperymentalnie wyznaczyć temperaturę w przypadku BPs? Jakie ograniczenia należałoby tutaj przezwyciężyć, aby wyniki dawały wiarygodną estymację wzrostu temperatury dla obydwu nanoplatform?

Ostatnim paragrafem rozprawy jest rozdział z wnioskami i sugestiami dalszych eksperymentów. Mgr Pyrcz precyzyjnie i przejrzyście podsumowuje główne wnioski płynące z jego badań. Co wymaga podkreślenia, wszystkie te wnioski opierają się na przedstawionych eksperymentach, bez nadinterpretacji i powierzchownych twierdzeń. Pomnaża to wysoką wartość pracy – głęboka i precyzyjna interpretacja wyników jest równie ważna jak rzetelne wykonanie eksperymentów. W końcu autor formułuje kierunki kontynuacji jego badań: zwiększenie rozdzielczości czasowej eksperymentów poprzez zastosowanie wzmacniacza fazoczułego (lock-in amplifier), włączenie materiałów dwuwymiarowych w eksperymentach typu NPoM, czy rozszerzenie spektroskopii SE-FSRS do mikroskopii, szczególnie interesujące jeśli zostanie połączone z nanownękami NPoM opisywanymi w rozprawie. Wszystkie te tematy mają nowatorski charakter i takie sformułowanie perspektywicznych badań bazujących na pracy doktorskiej świadczy o dużej dojrzałości naukowej autora.

Podsumowując, rozprawa stanowi oryginalny wkład w wiedzę na temat zachowania pojedynczych molekuł w nanownękach plazmonicznych dla powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. Przedstawione wyniki są wysokiej jakości i interesujące w kontekście projektowania wydajnych sensorów na bazie SM SERS. Większość wyników niniejszej pracy

została już opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych (ACS Physical Chemistry Au, Nanophotonics), gdzie pan Pyrcz jest pierwszym autorem. Pan Pyrcz jest też współautorem czterech innych publikacji, co wraz z prezentacjami konferencyjnymi, stanowi bardzo dobry dorobek naukowy kandydata do stopnia doktora i solidny punkt wyjścia do dalszej kariery naukowej.

Przedłożona rozprawa doktorska stanowi cenny wkład w dynamicznie rozwijający się obszar pomiarów SERS dla pojedynczych molekuł i technik czasowo-rozdzielczych. Pan Pyrcz wykazał się doskonałym warsztatem badawczym oraz umiejętnością analizy otrzymanych wyników i formułowania dojrzałych wniosków w odniesieniu do postawionych pytań naukowych. Uzyskane przez niego rezultaty mają istotne znaczenie zarówno dla zrozumienia fundamentalnych zjawisk fizykochemicznych, jak i dla rozwoju technologii spektroskopii SERS. W mojej ocenie praca Pana Pyrcza w pełni odpowiada kryteriom stawianym rozprawom doktorskim, dlatego z przekonaniem rekomenduję dopuszczenie jej do kolejnych etapów przewodu. Ponadto, mając na uwadze wysoką jakość przeprowadzonych badań – w tym rzetelne podejście do powtarzalności i statystyki obserwowanych zjawisk – wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.

Joanna Olesiak-Bańska