

Kraków, 16 czerwca 2026 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Patryka Pycza

Poniższa recenzja została napisana w związku z pismem Z-cy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN dr. hab. Jacka Gregorowicza, profesora instytutu z dn. 16.04.2026 powołującego mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr Patryka Pycza, zatytułowana „Towards stable single-molecule SERS measurements with high temporal resolution”, została wykonana pod kierunkiem Panów, prof. dr. hab. Jacka Waluka i dr. Sylwestra Gawinkowskiego, w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Biomedycznych w Instytucie PAN wskazanym powyżej.

Tematyka pracy wpisuje się w zagadnienia naukowe podejmowane w Zespołach Panów Promotorów w IChF PAN i obejmuje prace badawcze nad zastosowaniem i doskonaleniem wysokorozdzielczych technik i metod spektroskopowych i nanofotonicznych. Pan mgr Patryk Pycz podjął się znalezienia rozwiązań technicznych i metodologicznych opartych na rejestracji wzmocnionego rozpraszania ramanowskiego, które pozwolą określić zjawiska zachodzące w wyniku oddziaływania układów molekularnych z nanostrukturami złota na poziomie pojedynczej cząsteczki. Takie badania wymagają wysokorozdzielczej czasowej rejestracji widm ramanowskich i wokół tego problemu zorientowana jest praca doktorska. Odkrycie możliwości wzmocnienia słabego rozpraszania ramanowskiego w układach plazmonicznych (SERS, ang. surface-enhanced Raman spectroscopy) otworzyło nowe perspektywy zarówno w naukach podstawowych, jak i w technologii. Stymuluje ono zarówno prace eksperymentalne, jak i teoretyczne nad tym zjawiskiem oraz jego potencjalnym zastosowaniem. Spektroskopia SERS wywarła szczególnie duży wpływ na rozwój optyki kwantowej i plazmoniki. W ostatnich dekadach jej zalety przekształciły się z badań podstawowych w szerokie zastosowania, od określenia funkcji nanomateriałów, fotokatalizy, nanofotoniki po diagnostykę medyczną. Ogromny wysiłek badawczy włożony w syntezę nowych, efektywnych nanostruktur srebra i złota czy obserwację sygnału SERS w półprzewodnikach, hybrydowych układach czy nawet organicznych nie będzie skuteczny,

jeśli badacze nie pokonają barier technologicznych w rejestracji procesów fizycznych w krótkim czasie. A zatem rozprawa ta wpisuje się, w mojej opinii, w nurt szeroko zakrojonych badań w tej dziedzinie i stanowi oryginalny wkład w opis wpływu środowiska, technik i warunków pomiarowych na sygnał SERS pochodzący od jednej cząsteczki sondy molekularnej.

Ocena Formalna

Pan mgr Patryk Pyrcz przygotował pracę doktorską w języku angielskim w formie typowej dla rozpraw doktorskich. To jest, w pierwszym rozdziale Wstęp/Teoria, poprzedzonym wykazami ważniejszych oznaczeń oraz skrótów używanych w pracy, Autor zwięźle opisuje fundamenty fizyczne nanowłók plazmonicznych i generowania powierzchniowych plazmonów poprzez utworzenie tzw. *hot spots*, będących głównymi „aktorami” wzmocnienia powierzchniowego zjawisk optycznych. Następnie przedstawia proces nieelastycznego rozpraszania światła oraz wprowadza podstawowe mechanizmy jego wzmocnienia powierzchniowego. Wstęp został uzupełniony o omówienie nieliniowej techniki stymulowanego rozpraszania ramanowskiego (SRS, ang. Stimulated Raman Spectroscopy) oraz jej rozszerzenie do ultraszybkiej detekcji na poziomie femtosekundowym. W całości rozdział ten stanowi zgrabne wprowadzenie do uzyskanych wyników oraz uzasadnienie wniosków.

Zakres prac badawczych jest podsumowany w trzech celach ukierunkowanych na opis czasozależnej detekcji ramanowskiej pojedynczych sond molekularnych osadzonych na nanoantennach złota w zależności od temperatury, enkapsulacji sondy w układzie supramolekularnym oraz wywołania rozpraszania ramanowskiego ultrakrótkimi impulsami laserowymi.

Kluczowymi rozdziałami są te opisujące wyniki badań (Rozdziały 4 - 5), przedstawione w formie typowej dla publikacji naukowych. Wstępy szczegółowo przedstawiają problem badawczy oraz uzasadniają potrzebę jego badania metodą zaprojektowaną przez Pana mgr Pyrcza. Jest ona opisana szczegółowo nie pozostawiając wątpliwości co do jej wiarygodności oraz ukazując ogrom pracy, której podjął się Doktorant; od syntezy nanoanten i ich charakterystyki, po rejestrację wymagających danych spektroskopowych oraz ich analizę wspartą obliczeniami kwantowymi czy symulacją rozkładu pola elektromagnetycznego. Jawi się tutaj naukowiec posiadający szerokie spektrum kompetencji. Rozdział *Temporal Evolution of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectra at Room and Cryogenic Temperatures* przedstawia dane nieopublikowane, a dwa kolejne (*Stabilization of Single-Molecule SERS Signal via Supramolecular Encapsulation with Cucurbit[7]uril* i *Surface-Enhanced Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy – Optimization of a Novel Measurement Tool for Single-Molecule*) są treścią artykułów w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym; odpowiednio w ACS Physical Chemistry Au i Nanophotonics. Są to publikacje dwuautorские, a przedstawiony w nich wkład obu autorów jednoznacznie wskazuje na znaczący udział Pana mgr Pyrcza w ich powstaniu, od konceptualizacji po przygotowanie artykułu. Ostatnie rozdziały

formułują ogólne wnioski płynące z dysertacji oraz perspektywy dalszych badań nad detekcją pojedynczej cząsteczki z użyciem nanoanten plazmonicznych. W rozdziale Bibliografia, Autor dokonuje spisu cytowanej literatury w liczbie 188 odnośników. W odczuciu recenzenta, literaturowa część pracy uwzględnia najważniejsze, historyczne i najnowsze, osiągnięcia w dziedzinie. Uważam, że praca jest opracowana bardzo starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również pozytywnie. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone rzetelnie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie dotyczy wniosków. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że praca doktorska powstała w ramach dwóch projektów finansowanych ze źródeł zewnętrznych, tj. Diamentowego Grantu kierowanego przez Pana mgr. Pyrcza oraz Opus NCN kierowanego przez Pana dr. Gawinkowskiego. Doktorant również aktywnie uczestniczył w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, prezentując 10-krotnie wyniki swoich badań.

Ocena Merytoryczna

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem tej dysertacji jest systematyczne badanie precyzyjnie zdefiniowanych warunków wpływających na jakość widm SERS mierzonych w krótkich interwałach czasowych. Do szczególnie cennych i oryginalnych wyników tej pracy doktorskiej zaliczam.:

- Porównanie fluktuacji sygnału SERS w temperaturze ciekłego azotu i pokojowej z rozdzielczością czasową od 0,5 s do 2 ms. Wyniki, po pierwsze, podają sposób utrzymania wysokiego S/N, oraz wskazują na rodzaj zmienności w modelowej sondzie molekularnej. Po drugie, zaobserwowano zarówno zmianę wzajemnych intensywności pasm jak i ich przesunięcie, wskazujące na zmianę orientacji sondy w nanonauce lub symetrii sondy. Taka metodologia mogłaby zostać zastosowana do obserwacji reakcji chemicznych.
- Wykorzystanie supramolekularnego kompleksu gość-gospodarz (tionina spułapkowana w kukurbiturylu CB[7]) do zapewnienia fotostabilności sondy molekularnej w ewolucji czasowej w środowisku wodnym i suchym. Jak wykazano, umożliwia to obserwację pojedynczego układu kompleksu w konfiguracji pułapki optycznej pomiędzy nanocząstką metaliczną i płaską metaliczną powierzchnią (ang. Nanoparticle on Mirror). Układ ten zapewnił dłuższą, aczkolwiek dynamiczną w zmianach spektralnych, rejestrację sygnału SERS pojedynczej molekuly. Podobnie jak w powyższym przypadku, utworzenie nanownęki i kompleksu nadal ujawnia zmienność konfiguracji sondy względem punktu wzmocnienia pola elektromagnetycznego. Ten sposób detekcji mógłby w przyszłości posłużyć do konstrukcji ultraczułego czujnika do wykrywania niewielkich metabolitów lub zanieczyszczeń środowiska.
- Optymalizacja pomiarowa techniki powierzchniowo-wzmocnionej femtosekundowej stymulowanej spektroskopii ramanowskiej (SE-FSRS) była

niewątpliwie największym wyzwaniem, biorąc pod uwagę już wieloletnie wysiłki środowiska naukowego dla połączenia wzmocnienia powierzchniowego na nanoantenach i nieliniowych technik spektroskopii ramanowskiej. Zalety płynące z tej kombinacji skutkowałyby utworzeniem układu badawczego o ultrawysokiej czułości i szybkości. Do testowania przydatności układu wykorzystano dwa rodzaje nanoanten: nanosfery Au tworzące dimery, trimery i tetrametry i sfunkcjonalizowane reporterem ramanowskim (BPE) oraz nanocząstki Au o kształcie bipiramidy. Oba układy, aby zwiększyć ich fotostabilność, były opłaszczane krzemionką. Kolejnym nowatorskim elementem było zastosowanie krótkiej częstotliwości powtarzania impulsów (1 kHz) w pomiarach FSRS. Doktorant wykazał wpływ długości fali, energii pulsów oraz opóźnienia czasu próbkowania na postać widma SE-FSRS oraz na stosunek sygnału do szumu i tła. Całość przeprowadzonych doświadczeń i dokonanych wniosków nadal nie rozwiązuje problemu deformacji widma sondy w tej technice, ale niewątpliwie dostarcza cennych wskazówek do dalszych badań nad jej ulepszeniem.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag lub pytań odnośnie do dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy. Temat, którego podjął się Doktorant nie jest „zamkniętym rozdziałem” i nasuwa wiele pytań.

(1) W badaniach plazmonicznych nanowłók dąży się do skonstruowania i możliwości badania pojedynczych nanoanten „pułapkowanych” w określonej i powtarzalnej konfiguracji (np. jak w pracach Baumberga i współautorów, *Nature* 2016, *Advanced Science* 2023). W rozdziale 4, Autor użył nanodrutów złota, naniósł na szkiełko nakrywkowe metodą kropli i wysuszył na powietrzu i tę samą metodą nałożył analit. Ta metoda prowadzi do przypadkowego ułożenia nanocząstek i sondy molekularnej. Czy określono wkład agregacji i fizycznej adsorpcji nadmiaru molekuł porfircenu? Jak wyglądał układ nanoanteny – cząsteczki przygotowanej do pomiaru SERS? Czy nagły spadek sygnału SERS powyżej 1000 s (Rys. 4.5) wynikał z degradacji termicznej wybranej sondy i czy może być dłuższy w innych układach molekularnych? Interesującym zagadnieniem jest symulacja nanośrodowiska poprzez symulację widm ramanowskich sondy oddziałującej z 1, 2, 4 i 21 atomami złota. Praca doktorska wskazuje na najlepsze oddziaływanie z 1 atomem. Jakimi przesłankami kierowano się w tej konkluzji?

(2) Wyniki przedstawione w rozdziale 5 są oparte na widmach gościa – tioniny i jego kompleksu z CB[7], Rys. 5.7. Czy gospodarz – CB[7] był nieaktywny na skutek wzmocnienia powierzchniowego? Jaki jest powód znaczących różnic w widmie SERS tioniny zarejestrowanych w roztworze i po wysuszeniu na powietrzu (Rys. 5.7) oraz w porównaniu z widmami normalnego efektu ramanowskiego (Rys. 5.8)? Właściwości kwasowo-zasadowe i ich zmienność tioniny są doskonale znane; czy w trakcie badań kontrolowano pH i czy jej kapsułkowanie mogło wywołać zmianę jej formy jonowej? Czy obserwowana fluktuacja maksimum pasm może być zatem korelowana ze zmianą formy jonowej?

(3) Jednym z ograniczeń techniki SE-FSRS jest utrata specyficzności molekularnej, która jest fundamentem spektroskopii ramanowskiej (rys. 6.5). Doktorant wykazuje, że profil ramanowski zastosowanej sondy jest oddany w widmach SE-FSRS, jednakże poszerzenie pasm i konieczność ewentualnej ich korekty z użyciem narzędzi matematycznych jak rozkład pasma na składowej, rozdzielanie spektralne, itp. znacząco ograniczałoby wykorzystanie techniki do symulacji procesów optycznych w nanowęzce czy detekcji związków chemicznych. Czy wykorzystano inne sondy molekularne do pomiarów tych widm i jak specyficzny jest ich profil? Czy przeprowadzono pomiary w zależności od stężenia sondy? Proszę o porównanie zdolności detekcyjnych pomiędzy SE-FSRS i FSRS.

Pomimo moich powyższych pytań, które mają oczywiście charakter dyskusyjny i wynikają z ciekawości naukowej, chciałabym podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników oraz znaczący wkład w ich osiągnięcie przez Pana mgr. Patryka Pyrcza.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zatytułowana „Towards stable single-molecule SERS measurements with high temporal resolution” spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Patryka Pyrcza do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Podpisany elektronicznie przez
Kamilla Małek
16.06.2026
18:43:16 +02'00'