

Warszawa, 24.03.2026

Autor rozprawy doktorskiej: **mgr inż. Patryk Pyrcz**

Promotor: **Prof. Dr Hab. Jacek Waluk**

Promotor pomocniczy: **Dr Sylwester Gawinkowski**

Temat rozprawy doktorskiej: *W kierunku stabilnych pomiarów SERS pojedynczych cząsteczek o wysokiej rozdzielczości czasowej.*

Streszczenie

Powierzchniowo-wzmocnione techniki oparte na rozpraszaniu Ramana dostarczają unikalnych informacji o różnorodnych procesach z niespotykaną czułością osiągającą poziom pojedynczej cząsteczki. Osiągnięcie takiego poziomu detekcji jest możliwe dzięki użyciu tzw. nanowłók plazmonicznych, czyli miejsc, w których występują anomalne współczynniki wzmocnienia pola elektromagnetycznego, będące skutkiem wzbudzenia zlokalizowanych rezonansów plazmowych. Przedmiotem niniejszej rozprawy było zbadanie procesów chemicznych oraz fizycznych zachodzących z udziałem cząsteczek (w tym pojedynczych) we wnękach plazmonicznych z wykorzystaniem techniki powierzchniowo-wzmocnionego rozpraszania Ramana (SERS) oraz powierzchniowo-wzmocnionego femtosekundowego wymuszonego rozpraszania Ramana (SE-FSRS).

Pierwsza część rozprawy obejmuje wyjaśnienie ewolucji czasowej widm SERS pojedynczych cząsteczek (SM-SERS) z wykorzystaniem zagregowanych nanoprętów złota w roli substratu plazmonicznego oraz porfircenu (Pc) jako reportera sygnału Ramana. Ewolucja czasowa widm SM-SERS została scharakteryzowana w dwóch skrajnych temperaturach, tj. 298 K oraz 83 K. W pierwszej części zbadano wpływ temperatury na czasy życia pojedynczych cząsteczek Pc w warunkach SERS, wykazując, że w 83 K czas ten jest statystycznie 15 razy dłuższy w porównaniu do 298 K. W dalszej części przeanalizowano przebiegi czasowe widm SM-SERS Pc oraz dokonano analizy fluktuacji amplitudy oraz fluktuacji spektralnych pasm Ramana poprzez zbadanie relacji pomiędzy wybranymi pasmami Ramana Pc. Przeprowadzona analiza współczynnika korelacji Spearmana wykazała, że niezależnie od temperatury, fluktuacje amplitudy pasm Ramana charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami współczynników korelacji Spearmana w porównaniu do fluktuacji położenia. W miarę polepszenia rozdzielczości czasowej rejestracji pojedynczego widma, od 500 milisekund do pojedynczych milisekund, rozkłady wartości współczynnika korelacji Spearmana, zarówno w przypadku fluktuacji amplitudy oraz położenia pasma Ramana przesunęły się w kierunku słabszych korelacji. W przypadku fluktuacji amplitudy sygnału Ramana stopień przesunięcia był większy w porównaniu z fluktuacjami położenia pasm Ramana.

Analiza współczynnika korelacji Spearmana umożliwiła oddzielenie fluktuacji amplitudy oraz fluktuacji położenia pasm Ramana, wskazując na ich niezależność oraz prawdopodobieństwo dwóch różnych mechanizmów prowadzących do obu typów fluktuacji widm SM-SERS. W przypadku fluktuacji amplitudy widm SM-SERS Pc oraz obserwacji relatywnych zmian pasm Ramana odpowiadających modom oscylacyjnym $2A_g$ oraz $4A_g$ najbardziej prawdopodobnym mechanizmem jest ich selektywne wzmacnianie przez atomowo ograniczone wnęki bliskiego pola. W przypadku fluktuacji położenia, gdzie obserwowano nagłe i szybkie zmiany w położeniu pasm Ramana zasugerowano jako przyczynę formowanie się tzw. pikownęk. Pasma „pikownęgowe” powstają w wyniku spontanicznie tworzącej się interakcji pomiędzy pojedynczymi adatomami złota na powierzchni nanocząstki a cząsteczką Pc.

W dalszej części pracy skupiono się na ograniczeniu fluktuacji w widmach SM-SERS. Zastosowano podejście, które polegało na umieszczeniu badanej cząsteczki (tionina – Th) w kompleksie supramolekularnym – cucurbit[7]urilu (CB[7]). Zbadano wpływ enkapsulacji w CB[7] na: widmo SERS w środowisku wodnym oraz suchym (i), fotostabilność w warunkach plazmonicznych (ii), a także, detekcję oraz ewolucję czasową widm SM-SERS (iii). Przeprowadzone badania przy wsparciu obliczeń kwantowo-chemicznych (DFT) wykazały, że Th w CB[7] jest zorientowana prostopadle, co zapewnia korzystne ułożenie dipolowego momentu przejścia Th względem wektora pola elektromagnetycznego we wnęcie. W konsekwencji zarejestrowano bardziej dynamiczne zaniki sygnału SERS w przypadku kompleksów Th-CB[7] w porównaniu do Th swobodnie zorientowanej na powierzchni metalu. Przeprowadzone badania z udziałem pojedynczych cząsteczek wykazały zwiększone prawdopodobieństwo detekcji oraz zmniejszoną wartość współczynnika zmienności dla fluktuacji amplitudy widm SM-SERS w przypadku Th-CB[7]. Stabilniejszy profil fluktuacji zinterpretowano jako ograniczenie ruchliwości Th w CB[7] poprzez zablokowanie ruchów translacyjnych w nanownęcie po enkapsulacji w CB[7].

Ostania część rozprawy została poświęcona rozwinięciu metodologii opartej na SE-FSRS jako potencjalnego narzędzia do badania pojedynczych cząsteczek w ultraszybkich skalach czasowych. Przeprowadzono badania optymalizacyjne z wykorzystaniem sfunkcjonalizowanych *trans*-1,2-bis(4-pirydylo)etylenem i krzemionką sferycznych oligomerów złota, podczas których zbadano wpływ kluczowych czynników w trakcie rejestracji widm SE-FSRS przy częstotliwości repetycji 1 kHz, tj. energia oraz długość fali wzbudzenia impulsu Ramana, a także opóźnienie czasowe pomiędzy impulsami: ramanowskim i próbkującym. W dalszej części skupiono się na wyjaśnieniu pochodzenia szerokiego tła, które towarzyszy sygnałom SE-FSRS. Wykorzystując monodispersyjne koloidy powleczone krzemionką nanobipiramid zademonstrowano, że tło na widmie SE-FSRS jest silnie skorelowane z widmem rezonansu plazmonowego, a jego pozycja jest stała i niezależna od długości fali wzbudzenia impulsem Ramana. W oparciu o przeprowadzone pomiary oraz obliczenia zasugerowano, że pojawianie się tła jest związane z efektem fototermicznym, któremu towarzyszą lokalne zmiany temperatury w nanocząstkach plazmonicznych.