

Kraków, 13 maja 2018

## Recenzja pracy doktorskiej

*Uruchamiana przez rezonans plazmonowy synteza różnych nanostruktur ze srebra*

wykonanej przez Pana Jana Krajczewskiego pod kierunkiem  
Pana Dr hab. Andrzeja Kudelskiego, prof. UW  
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Recenzowana rozprawa dotyczy syntezy i oceny właściwości nanocząstek, i choć powstała w zespole zajmującym się spektroskopią oscylacyjną to nie skupia się tylko na ich potencjale do wzmocnienia intensywności widm ramanowskich, ale znacznie szerszym aspekcie. Nanocząstki bowiem mogą być katalizatorami różnych reakcji generując singletowy tlen, co daje im też potencjalne zastosowanie w terapii fotodynamicznej. Wybór tematu pracy i miejsca wykonania, pod kierunkiem Pana Profesora Andrzeja Kudelskiego, świetnie wpisuje się w najnowsze trendy badawcze nanocząstek.

## OGÓLNA OCENA ROZPRAWY

Recenzowana rozprawa napisana jest w języku polskim na 112 stronach maszynopisu, a jej układ jest dość klasyczny: 1. *Cel pracy* (po polsku i angielsku), 2. *Wstęp*, 3. *Opis materiałów i procedur eksperymentalnych*, 4. *Wyniki i analiza*, 5. *Podsumowanie* (po polsku i angielsku), 6. *Literatura*. Nietypowo, narracja prowadzona jest w pierwszej osobie, a nie jak zazwyczaj bezosobowo.

Praca skupia się na nanocząstkach złota i srebra, i problemach ich syntezy w sposób wydajny i powtarzalny. Głównym celem było udoskonalenie niektórych elementów fotochemicznej transformacji różnego rodzaju nanostruktur ze srebra oraz otrzymanie przy pomocy fotochemicznych procedur kilku rodzajów przydatnych praktycznie

srebrnych nanostruktur. Uzyskane nanostruktury były badane pod kątem ich fotostabilności oraz efektywności we wzmacnianiu sygnału SERS.

*Wstęp* to z jednej strony klarowna motywacja prowadzonych badań a z drugiej ich tło i opis stanu nauki, i najnowszej wiedzy. Doktorant porusza tu podstawowe zagadnienia jak opis oddziaływania promieniowania magnetycznego z nanocząstkami plazmonicznymi, metod syntezy nanocząstek, czy opis technik pomiarowych czyli fizykochemiczne podstawy spektroskopii UV-vis, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii ramanowskiej i zjawiska SERS. Można jednak też się dowiedzieć na temat wybranych zastosowań nanocząstek srebrnych w powiązaniu z ich właściwościami plazmonicznymi i tu Doktorant wychodzi poza powszechne ich wykorzystanie jako nanorezonatory optyczne, i opisuje różne efekty ich oddziaływania z promieniowaniem, które wzbudzają zainteresowanie potencjalnym zastosowaniem nanocząstek jako nowego typu fotouczulaczami do terapii fotodynamicznej czy w terapii fototermalnej. Stąd dalej opis wpływu kształtu nanocząstek metalicznych na procesy zachodzące na ich.

*Wyniki i analiza* pokazują jak zmienia się struktura zolu Ag w trakcie naświetlania i różne efekty tych fotochemicznych reakcji prowadzące m.in. do kontrolowanej agregacji czy otrzymywania nanocząstek z wnęką w środku. Te ostatnie uzyskiwano prowadząc reakcje w temperaturze wyższej niż dotychczas stosowane. Doktorant określił wpływ kształtu zarodków na geometrię nanocząstek otrzymanych w wyniku fotochemicznego wzrostu nanocząstek Ag. Dyskutuje fotochemiczne właściwości nanocząstek Au-Ag i fotochemiczne transformacje nanocząstek Au.

Ciekawą i nowatorską częścią pracy są badania nad wpływem tlenu na przebieg procesu fotochemicznego przekształcania się nanocząstek srebrnych. Doktorantowi udało się znaleźć związek, 1,4-benzochinon, który w badanej reakcji może pełnić analogiczną rolę jak rozpuszczony tlen prowadząc do anizotropowego wzrostu nanocząstek poprzez fotokatalityczną redukcję wolnych jonów  $Ag^+$  w specyficznych miejscach nanocząstek.

Doktorant potwierdził, że nanocząstki srebra ze złotym rdzeniem są znacząco lepsze w kontekście ich fotostabilności, a więc potencjalnego wykorzystania w terapii fotodynamicznej.

Ciekawym zakończeniem pracy jest też postawiona hipoteza badawcza, że anizotropowe nanocząstki są nie tylko lepszymi nanorezonatorami do wzmocnienia intensywności widma ramanowskich lub w innych technikach analitycznych, ale też mogą być zastosowane do bardziej efektywnego fotokatalitycznego generowania tlenu singletowego w terapii fotodynamicznej niż standardowe nanocząstki sferyczne.

Praca jest napisana poprawnym językiem (znalazłam tylko kilka literówek, ale któż ich nie robi!), rysunki wykonane są starannie. Czyta się ją z wielką przyjemnością i ciekawością, nie ma zbędnych opisów, od początku wiadomo jaki jest jej cel i jak został zrealizowany. Przedstawione wyniki są dobrze udokumentowane, a wnioski powściągliwe, oparte na dogłębnej analizie.

## UWAGI SZEGÓŁOWE

Kilka pytań i drobnych komentarzy nasunęły się podczas czytania rozprawy, oto niektóre z nich:

1/ Na str. 100 w *Podsumowaniu* Doktorant stwierdza, że nanocząstki z wnęką w środku wykazują liczne zalety w porównaniu z cząstkami litymi i podaje, że z tej samej ilości materiału  $\text{AgNO}_3$  można otrzymać większą liczbę nanocząstek z wnęką oraz, że opracowana metoda fotochemiczna pozwala uzyskiwać nanocząstki mniej zanieczyszczone innymi substancjami. Czy nanocząstki z wnęką w środku mają jeszcze inne zalety poza tymi dwoma wymienionymi?

2/ Jak słusznie zauważył Doktorant, zwyczajowo nazywane widma absorpcyjne UV-Vis to widma ekstynkcji UV-Vis. Zastanawia mnie czy nie powinno się konsekwentnie na osi Y podawać „Ekstynkcja” a nie „Absorpcja”.

3/ Na str. 54 Doktorant podsumowuje, że rozmiar nanocząstek srebra ma bardzo duży wpływ na ich foto-stabilność: im większe tym stabilniejsze. A jak z tym koreluje jeszcze ich efektywność we wzmacnianiu sygnału?

4/ Czy można powiedzieć, że większa anizotropia nanocząstek koreluje z większą ich efektywnością wzmacniania sygnału SERS (Rys. 27, str.60)? Doktorant w tym miejscu odnosi się do tworzenia aglomeratów nanocząstek srebra, ale czy nie należy powiązać to też z ich kształtem?

5/ Czy fotoprzeobrażeniu z wykorzystaniem chinonu poddano tylko małe nanocząstki (Tabela 2 na str. 73). Jeśli tak, to dlaczego nie prowadzono eksperymentów z wykorzystaniem większych nanocząstek?

6/ Wniosek sformułowany na stronie 78, dotyczący większej efektywności nanocząstek przekształconych w obecności benzochinonu w porównaniu z tymi uzyskiwanymi w obecności powietrza, wskazuje, że większa liczba małych nanocząstek pozwala na wytworzenie większej liczby wąskich szczelin między nanocząstkami. Co jest tu istotniejsze, wielkość czy liczba wytwarzanych nanocząstek?

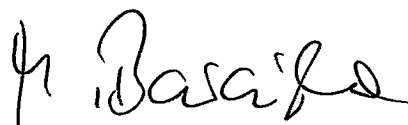
Wymienione tu komentarze i drobne uwagi proszę traktować jako pole do dyskusji podczas obrony, gdzie nie wątpię, Doktorant rozwieje moje wątpliwości i zaspokoi ciekawość.

## PODSUMOWANIE

Rozprawę oceniam bardzo wysoko i uważam, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim. Jest to świetne kompendium wiedzy na temat syntezy nanocząstek, osadzone na najnowszej literaturze, pokazujące współczesne trendy badań i oczekiwania, które mogą być stawiane w tej tematyce. M.in. możliwość wykorzystywania nanocząstek w terapii fotodynamicznej poprzez zdolność generowania tlenu singletowego. Doktorant uzyskał wyniki, które rozszerzają wiedzę na temat fotochemicznego przekształcania nanocząstek, tym samym jest to pierwsze doniesienie literaturowe o możliwości przeprowadzenia procesu fototransformacji w warunkach beztlenowych, po zastąpieniu tlenu innym środkiem utleniającym. Udało mu się też po raz pierwszy uzyskać metodą fotochemiczną nanocząstki srebra z wnęką w środku.

Dodatkowo należy podkreślić imponujący dorobek publikacyjny Doktoranta. Wg zamieszczonego zestawienia, z tematyki pracy opublikował 5 bardzo dobrych artykułów, w 4 z nich jest pierwszym autorem (*Colloids Surf. A 2x, Appl. Surf. Sci., Chem. Phys. Lett., RSC Adv.*). Ponadto jest współautorem 10 kolejnych prac (!), które też są bliskie tematyce pracy doktorskiej i pokazują jak aktywny naukowo jest Doktorant, oraz jak szerokie są jego zainteresowania i zdobyte doświadczenie naukowe. Końcowe zdanie *Podsumowania* wskazuje, że kariera naukowa Pana Krajczewskiego dobrze się rozwija na Uniwersytecie Oksfordzkim, gdzie prowadzi badania fotokatalitycznych właściwości nanocząstek.

Podsumowując, uważam, że złożona rozprawa spełnia w pełni wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* oraz w *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, wnoszę o wyróżnienie i wnioskuję o dopuszczenie Pana Jana Krajczewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego*. Formalnie wniosek o wyróżnienie formułuję jako osobny dokument.





Kraków, 13 maja 2018

### Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej

*Uruchamiana przez rezonans plazmonowy synteza różnych nanostruktur ze srebra*

wykonanej przez Pana Jana Krajczewskiego pod kierunkiem  
Pana Dr hab. Andrzeja Kudelskiego, prof. UW  
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Poziom naukowy rozprawy oceniam jako ponad przeciętny. Jest to świetne kompendium wiedzy na temat syntezy nanocząstek, osadzone na najnowszej literaturze, pokazujące najnowsze trendy badań i oczekiwania, które mogą być stawiane w tej tematyce.

Doktorant uzyskał wyniki, które rozszerzają wiedzę na temat fotochemicznego przekształcania nanocząstek. Jego prace można uznać jako pierwsze doniesienie literaturowe o możliwości przeprowadzenia procesu fototransformacji w warunkach beztlenowych, po zastąpieniu tlenu innym środkiem utleniającym. Znalazł związek, 1,4-benzochinon, który w badanej reakcji może pełnić analogiczną rolę jak rozpuszczony tlen prowadząc do anizotropowego wzrostu nanocząstek poprzez fotokatalityczną redukcję wolnych jonów  $Ag^+$  w specyficznych miejscach nanocząstek.

Ponadto, udało mu się po raz pierwszy uzyskać metodą fotochemiczną nanocząstki srebra z wnęką w środku.

Dodatkowo należy podkreślić imponujący dorobek publikacyjny Doktoranta. Wg zamieszczonego zestawienia, z tematyki pracy opublikował 5 bardzo dobrych artykułów, w 4 z nich jest pierwszym autorem (*Colloids Surf. A 2x, Appl. Surf. Sci., Chem. Phys. Lett., RSC Adv.*). Ponadto jest współautorem 10 kolejnych prac (!), które też są bliskie tematyce pracy doktorskiej i pokazują jak aktywny naukowo jest Doktorant, oraz jak szerokie są jego zainteresowania i zdobyte doświadczenie naukowe. **Podsumowując, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana Jana Krajczewskiego.**

*M. Barańska*