



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 29.04.2019

dr hab. Andrzej Kudelski, prof. ucz.

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

e-mail: akudel@chem.uw.edu.pl

tel: 22 55 26 401

FAX: 22 55 26 434

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz pod tytułem:  
„Chiral nanostructures - synthesis and investigation of their nonlinear optical  
properties” wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Marka Samocia  
i dr inż. Joanny Olesiak-Bańskiej**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Marka Samocia i dr inż. Joanny Olesiak-Bańskiej. Praca napisana jest w języku angielskim i liczy 167 stron. Liczba cytowanych odnośników literaturowych wynosi 322. Celem pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz była synteza wybranych klastrów złota, klastrów złota domieszkowanych srebrem, synteza większych nanoukładów złota, w tym nanocząstek pokrytych warstwą krzemionki, wyznaczenie ich wybranych liniowych i nieliniowych właściwości optycznych oraz określenie stabilności uzyskanych nanostruktur. Przedstawiona praca dotyczy więc intensywnie obecnie rozwijanych i bardzo konkurencyjnych badań nad nanomateriałami. Nanomateriały badane w ocenianej dysertacji są bardzo ciekawe ze względu na swoje liniowe i nieliniowe właściwości optyczne, które mogą zresztą być relatywnie łatwo zmieniane przez ich przekształcenie. Przedstawiona praca jest bardzo ciekawa zarówno ze względu na

opisane i przeprowadzone syntezy nanoukładów, jak też ze względu na przeprowadzone interesujące eksperymenty optyczne. Praca napisana jest ładnym językiem, tak więc, lektura rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz była dla mnie dużą przyjemnością.

W pierwszym rozdziale swojej pracy mgr inż. Waszkielewicz przedstawia cele podjętych badań oraz powody, dla których, według niej, warto było te badania przeprowadzić. Następnie, mgr inż. Waszkielewicz przedstawia metody syntezy klastrów złota, w tym metody pozwalające uzyskać klastry o danym rozmiarze. Opisano również metody rozdzielania stabilizowanych klastrów złota na różne frakcje. Autorka opisuje także wybrane właściwości optyczne różnego rodzaju klastrów Au oraz klastrów AgAu. Zwraca uwagę, że niektóre klastry są chiralne i posiadają silne właściwości chiralno-optyczne.

Rozdział drugi poświęcony jest opisowi wyników przeprowadzonych przez mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz eksperymentów. W pierwszej części tego rozdziału przedstawiono szczegóły przeprowadzonych syntez różnie stabilizowanych klastrów i większych nanocząstek oraz opisano pokrótce podstawowe aparaty wykorzystywane do prowadzenia pomiarów. W przypadku niektórych nanomateriałów został przeprowadzony rozdział otrzymanego produktu na poszczególne frakcje. Ta część dysertacji doktorskiej mgr inż. Waszkielewicz zawiera również wyniki wielu pomiarów spektroskopowych otrzymanych próbek, w tym wyniki pomiarów, które raczej nie są pomiarami standardowymi dla nanomateriałów – na przykład pomiarów widm dichroizmu kołowego. Jestem pod ogromnym wrażeniem jednorodności wielu próbek otrzymanych przez mgr inż. Waszkielewicz. Synteza wielu nanomateriałów, choć na pierwszy rzut oka wydaje się być relatywnie prosta, wymaga jednak doprecyzowania licznych parametrów eksperymentalnych. Na przykład, układy Au@SiO<sub>2</sub> otrzymane przez mgr inż. Waszkielewicz (patrz Tabela 6 na stronie 66 przedstawiająca odpowiednie obrazy TEM otrzymanych nanocząstek) charakteryzują się nie tylko znakomitą jednorodnością, ale również bardzo małym stopniem „zlepiania” przez warstwę krzemionki poszczególnych nanocząstek *core-shell*. Analogiczne układy były syntezowane także w moim laboratorium, więc miałem okazję przekonać się osobiście jak czuły nawet na drobne zmiany warunków prowadzenia reakcji potrafi być proces otrzymywania tego nanomateriału. Tym większe jest więc moje uznanie dla jakości nanomateriałów uzyskanych przez mgr inż. Waszkielewicz.

Do pierwszej części rozdziału drugiego mam tylko dwie niewielkie uwagi. Według mnie histogramy przedstawiające rozkład wielkości uzyskanych nanoukładów powinny prezentować wyniki trochę większej liczby pomiarów eksperymentalnych (na przykład, patrz rysunek 54 ze strony 68). Podpisy niektórych rysunków i tabel mogłyby zaś być trochę bardziej szczegółowe, tak, aby czytelnik mógł, bez szczegółowej lektury pracy, od razu wiedzieć co dana tabela czy rysunek przedstawia – na przykład w opisie Tabel 6 i 7 (patrz strona 66 i 69) można byłoby jasno napisać, że przedstawiono wyniki dla nanocząstek Au@SiO<sub>2</sub>.

Druga część rozdziału drugiego (rozdział 2.2.) dotyczy badania stabilności różnego rodzaju klastrów złota (i klastrów złoto-srebro) oraz określenia ich wybranych właściwości optycznych. W tej części pracy znajduje się opis najciekawszego dla mnie osiągnięcia doktorantki, czyli odkrycia nowej metody przekształcenia klastrów zawierających 25 atomów Au w klastry zawierające 23 atomów Au. Uzyskane klastry Au<sub>23</sub> okazały się być bardzo efektywne w generowaniu fluorescencji. Przekształcenie klastrów Au<sub>25</sub> w klastry Au<sub>23</sub> zostało zrealizowane przez obniżenie za pomocą kwasu solnego pH roztworu, w którym klastry były zawieszane. W mojej ocenie jest to bardzo ważna obserwacja. W tym podrozdziale przedstawiono również mechanizm transformacji klastrów oraz przeanalizowano wpływ na transformację jonów chlorkowych i azotanowych(V). Warto podkreślić, że ta część rozprawy doktorskiej mgr inż. Waszkielewicz została opublikowana w bardzo prestiżowym czasopiśmie *Nanoscale* o współczynniku oddziaływania równym 7,233. Mgr inż. Waszkielewicz jest pierwszą autorką tej publikacji. Tak więc, moja opinia, że jest to bardzo wartościowy wynik, musiała zostać również podzielona przez recenzentów tego bardzo prestiżowego czasopisma naukowego. Do tej części rozprawy doktorskiej mgr inż. Waszkielewicz mam pytanie dotyczące stwierdzenia ze stron 82/83: „*The Cl<sup>-</sup> ion, due to its higher electronegativity, acts as an acceptor of electrons and, when in contact with the Au surface, electronic charge transfer from gold ions to chloride ions occurs.*” Czy Autorka rzeczywiście uważa, że kolejny elektron będzie przenoszony na jon chlorkowy, czy też doszło tutaj do jakiegoś nieporozumienia – byłby bardzo wdzięczny za stosowny komentarz w trakcie obrony pracy doktorskiej.

Kolejny podrozdział (2.3) przedstawia opis systematycznych badań procesu agregacji klastrów złota i klastrów złota domieszkowanych srebrem (o stosunku atomowym srebra do złota w przedziale od 1:10 do 1:54). Określono morfologię

otrzymanych agregatów oraz wpływ agregacji na wybrane liniowe i nieliniowe właściwości optyczne klastrów. W podrozdziale tym opisano również ciekawy efekt tworzenia się dużych kulistych agregatów klastrów. Do przeprowadzonych badań i ich opisu nie mam żadnych istotnych uwag, szkoda tylko, że również histogram przedstawiający rozkład wielkości uzyskanych agregatów (rysunek 71b ze strony 94) przedstawia wyniki pomiaru wielkości łącznie tylko 19 agregatów. Nie jestem również pewny, czy prawidłowo opisano widmo nanocząstek AuAg + PAH w przypadku pomiaru przeprowadzonego w roztworze o pH 10 (patrz rysunek 76a ze strony 101). Mgr inż. Waszkielewicz napisała, że „*in pH=10 a proper absorption measurement was not possible because of very high scattering*” (patrz strona 101). Jednakże odpowiednia krzywa na rysunku 76a nie ma kształtu jakiego można byłoby się spodziewać w przypadku pomiaru ekstynkcji materiału zawierającego rozpraszające promieniowanie nanocząstki. Byłbym wdzięczny, gdyby Pani mgr inż. Waszkielewicz spróbowała skomentować kształt otrzymanej krzywej w trakcie obrony.

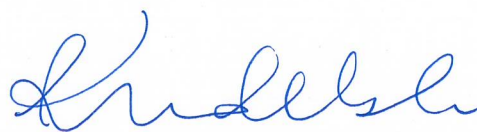
Czwarta część rozdziału drugiego (2.4.) przedstawia wyniki pomiarów nieliniowego współczynnika załamania światła i współczynnika absorpcji dwufotonowej dla klastrów złota. Pomiarów te wykonano z wykorzystaniem techniki Z-skan. Zostało również zaprezentowane widmo dichroizmu kołowego klastrów Au<sub>25</sub>. Do zaprezentowanych wyników nie mam żadnych istotnych uwag. Warto podkreślić, że ta część rozprawy doktorskiej mgr inż. Waszkielewicz została oparta na dwóch publikacjach w prestiżowych czasopismach naukowych (*RSC Advances* i *Physical Chemistry Chemical Physics*), tak więc, opisane wyniki zostały już wcześniej sprawdzone przez recenzentów tych dwóch prestiżowych czasopism naukowych. Jediną drobną uwagę jaką mam do tego podrozdziału, to w moim odczuciu lepiej byłoby używać termin „*normalized transmittance*” zamiast terminu „*transmittance*”.

Ostania, piąta część rozdziału, w którym mgr inż. Waszkielewicz przedstawia uzyskane przez siebie wyniki, dotyczy badania dwufotonowo wzbudzonej fotoluminescencji i ewentualnego zastosowania klastrów AuAg do obrazowania materiałów biologicznych, na przykład komórek HeLa.

Rozprawa doktorska mgr inż. Waszkielewicz kończy się rozdziałem, w którym podsumowano uzyskane wyniki, następnie umieszczono spis cytowanej literatury, spis tabel, spis rysunków, abstrakt w języku angielskim i w języku polskim oraz spis publikacji własnych mgr inż. Waszkielewicz.

Nie mam najmniejszych wątpliwości, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa, i że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poprzez opracowanie nowej metody przekształcenia klastrów zawierających 25 atomów Au w klastry zawierające 23 atomów Au mgr inż. Magdalena Waszkielewicz wniosła rzeczywisty i istotny wkład w rozwój metod syntezy klastrów złota, które są ważne zarówno z czysto poznawczego jak i z praktycznego punktu widzenia. Uzyskane przez mgr inż. Magdalenę Waszkielewicz wyniki zostały wykorzystane do przygotowania 6 publikacji naukowych opublikowanych w prestiżowych i bardzo prestiżowych czasopismach międzynarodowych, to jest: *RSC Advances* o współczynniku oddziaływania równym 2,936, *Inorganic Chemistry* o współczynniku oddziaływania równym 4,700, *Langmuir* o współczynniku oddziaływania równym 3,789, *Journal of Molecular Liquids* o współczynniku oddziaływania równym 4,513, *Nanoscale* o współczynniku oddziaływania równym 7,233 i *Physical Chemistry Chemical Physics* o współczynniku oddziaływania równym 3,906. Mgr inż. Magdalena Waszkielewicz jest pierwszym autorem pracy w czasopiśmie *Nanoscale*, w której to pracy została opisana metoda przekształcania klastrów złota. Suma współczynników oddziaływania tych sześciu prac wynosi ponad 27, co jest według mnie wyśmienitym wynikiem jak na ten etap kariery akademickiej. Biorąc pod uwagę opracowanie przez mgr inż. Magdalenę Waszkielewicz nowej metody przekształcania klastrów złota oraz jakoś Jej dorobku publikacyjnego, z pełnym przekonaniem występuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Waszkielewicz.



dr hab. Andrzej Kudelski, prof. ucz.