

Magdalena Waszkielewicz

## Chiral nanostructures – synthesis and investigation of their nonlinear optical properties

### Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia badania nad liniowymi i nieliniowymi właściwościami optycznymi nanomateriałów chiralnych, gdzie główny nacisk położony został na nanoklastry złota. Te stosunkowo niewielkie nanostruktury (o średnicach około 1- 2 nm) w ostatnich latach cieszą się rosnącą popularnością wśród naukowców między innymi ze względu na wykazywaną przez nie fotoluminescencję, chiralność (zależnie od klastra, pochodzącą z rdzenia lub indukowaną za pomocą ligandów), właściwości katalityczne czy niską toksyczność. Z punktu widzenia tej pracy najważniejsze są właściwości optyczne nanoklasterów.

Rozprawa podzielona została na dwie główne części: teoretyczną i eksperymentalną. Część pierwsza rozpoczyna się przedstawieniem motywacji badań oraz ich głównych celów, którymi są: 1) synteza chiralnych nanoklasterów złota, 2) charakteryzacja ich liniowych właściwości optycznych, 3) określenie stabilności struktur oraz 4) opisanie nieliniowych właściwości optycznych chiralnych nanoklasterów złota. W dalszej części rozdziału pierwszego na podstawie dostępnej literatury opisano zagadnienia dotyczące materiału stosowanego do badań, w tym metody syntezy nanoklasterów, ich liniowe właściwości optyczne (absorpcję, fotoluminescencję oraz chiralność), a także strukturę. Rozdział zakończono analizą nieliniowych właściwości optycznych nanoklasterów (także srebrnych), ze szczególnym uwzględnieniem absorpcji wielofotonowej.

Drugi rozdział przedstawia wyniki eksperymentalne uzyskane w trakcie doktoratu, które podzielone zostały na pięć części. Pierwsza z nich obejmuje metody syntezy materiałów wytworzonych w czasie doktoratu, w tym także metody oczyszczania czy rozdziału mieszanin nanoklasterów. Drugi podrozdział prezentuje nowatorską metodę przekształcenia nanoklasterów typu  $Au_{25}(SR)_{18}$  (gdzie SR – ligand tiolowy) w nanoklastry  $Au_{23}(SR)_{16}$  opartej na obniżeniu pH roztworu nanostruktur do wartości 2 za pomocą kwasu solnego. Opracowanie metody możliwe było dzięki przeprowadzonym badaniom stabilności nanoklasterów w szerokim zakresie

pH = 2 – 10. W tej części przedstawiono mechanizm transformacji rozmiaru nanocząstek oparty na badaniach kinetyki zmian, identyfikacji produktów, obliczeń teoretycznych oraz porównaniu wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V). W podrozdziale trzecim głównym tematem rozważań był wpływ domieszkowania nanoklastrów złota atomami srebra oraz agregacja nanoklastrów. Przedstawiono systematyczne rozważania wskazujące na zależność pomiędzy ilością srebra użytą do syntezy a liniowymi właściwościami optycznymi, z których największe zmiany wykazywała fotoluminescencja. Podczas prowadzenia badań zaobserwowano również spontaniczne tworzenie się kulistych agregatów nanoklastrów, których właściwości optyczne porównano następnie z agregatami stabilizowanymi za pomocą polielektrolitów. Udokumentowano wzrost fotoluminescencji o rząd wielkości w obecności poli(chlorowodoru alliloaminy). Agregaty (spontanicznie powstałe i stabilizowane polimerami) zostały dodatkowo poddane działaniu niskiego (pH = 2) oraz wysokiego (pH = 10) pH.

Kluczowym dla całej rozprawy jest podrozdział czwarty części eksperymentalnej, dotyczący bezpośrednio nieliniowych właściwości optycznych nanoklastrów złota. W podrozdziale poruszono dwa istotne zagadnienia – wyznaczenie nieliniowych parametrów optycznych w szerokim zakresie długości fal z wykorzystaniem standardowej techniki Z-skan oraz wyznaczenie tychże parametrów w zależności od polaryzacji wiązki wzbudzającej. Do badań zastosowano nanoklastry pokryte glutationem oraz kaptoprylem, z których  $Au_{25}(Capt)_{18}$  dawały najciekawsze wyniki. Badania nieliniowych parametrów optycznych światłem spolaryzowanym liniowo wykonano w zakresie 550 – 1100 nm i w dwóch trybach: z zamkniętą i otwartą przesłoną, dzięki czemu możliwe było wyznaczenie zarówno przekroju czynnego na absorpcję wielofotonową jak i nieliniowego współczynnika refrakcji. Zaobserwowano pasmo absorpcji dwufotonowej z maksimum przy 900 nm oraz gwałtowny wzrost wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową w zakresie 550 – 650 nm, który dla 550 nm osiągał wartości do 24 000 GM. W zakresie 650 – 750 nm zauważono ponadto występowanie nasycenia absorpcji. Nieliniowy współczynnik refrakcji w całym badanym zakresie przyjmował wartości ujemne. Dla długości fali 875 nm przeprowadzono dodatkowo pomiary zależne od polaryzacji wiązki laserowej i wyznaczono wartości dwufotonowego dichroizmu kołowego oraz dwufotonowego dichroizmu liniowo-kołowego.

Praca kończy się krótkim rozdziałem przedstawiającym dwufotonowo wzbudzaną fotoluminescencję nanoklastrów oraz możliwości zastosowania tych nanocząstek w jedno i dwufotonowym fluorescencyjnym obrazowaniu materiałów biologicznych na przykładach komórek neuronalnych, komórek HeLa oraz DNA.

Podsumowując, nanoklastry złota stanowią interesujący materiał ze względu na swoje jedno- i wielofotonowe właściwości optyczne. Właściwości te mogą być modyfikowane za pomocą zmian rozmiaru cząstki, ligandu czy też poprzez agregację nanoklastrów. W wielu przypadkach zmiany możliwe są do osiągnięcia dzięki prostym zmianom otoczenia nanocząstek (pH, rozpuszczalnik, dodatek polimeru). Na przykładzie nanoklastrów przedstawiono również użyteczność zmodyfikowanej metody Z-skan (z wykorzystaniem światła spolaryzowanego kołowo) w pomiarach dwufotonowego dichroizmu kołowego. Technika ta może posłużyć dla dokładniejszego opisanie nieliniowych właściwości optycznych związków, a w dalszej perspektywie także do zastosowań w badaniach materiałów biologicznych, np. w chiralnej mikroskopii wielofotonowej.