

PRACA DOKTORSKA

“Optical properties of chiral heterostructures with gold nanoparticles”

Autor: Maciej Lipok

Promotor: dr. hab. inż. Joanna Olesiak-Bańska, prof. PWr

Streszczenie po polsku

Pomimo ogromnego postępu nauki i medycyny w ciągu ostatniego stulecia, nadal brak skutecznych narzędzi do detekcji i obrazowania licznych biocząsteczek ważnych dla zdrowia człowieka. Ponieważ wiele z nich jest chiralnych, problem ten można rozwiązać, badając ich selektywne interakcje z materiałami łatwymi do detekcji, takimi jak nanocząstki złota. Te selektywne interakcje można często zaobserwować poprzez zmiany chiralnych właściwości optycznych takich struktur. Badanie tych właściwości może doprowadzić do wynalezienia nowych metod selektywnej detekcji chiralnych cząsteczek, takich jak białka lub ich agregaty, oraz do stworzenia nowych materiałów zaawansowanych wykazujących unikalne chiralne właściwości optyczne.

Celem tej rozprawy doktorskiej jest zbadanie, w jaki sposób oddziaływanie plazmonicznych nanocząstek złota lub nanoklastrów złota z różnymi chiralnymi cząsteczkami wpływa na ich właściwości optyczne i odkrycie nowych chiralnych właściwości optycznych pojawiających się w heterostrukturach. Praca rozpoczyna się od przeglądu literatury wprowadzającego temat chiralnych heterostruktur z plazmonicznymi nanocząstkami złota i nanoklastami złota, który pokazuje, że nadal istnieje wiele otwartych pytań dotyczących tworzenia takich heterostruktur i ich właściwości optycznych. Odpowiedzi na postawione w pracy pytania szukałem wykorzystując w badaniach liczne metody spektroskopowe i mikroskopowe. Pierwsza część przedstawionych badań koncentruje się na chiralnych właściwościach optycznych nanoklastrów złota opłaszczonych chiralnymi biocząsteczkami. W ramach tych badań, zbadałem widma dichroizmu kołowego i kołowo spolaryzowanej luminescencji chiralnych nanoklastrów złota stabilizowanych 6-aza-2-tiotymina (ATT) i ich dwóch enancjomerów sfunkcjonalizowanych L- i D-argininą. Mimo, że enancjomery charakteryzowały się lustrzanym odbiciem widm dichroizmu kołowego (CD), ich kołowo spolaryzowana luminescencja (CPL) była tego samego znaku. Dalsze badania wykazały, że jednym z możliwych wyjaśnień tego efektu jest relaksacja promienista z rdzenia nanoklastra, ponieważ nanoklastry nie sfunkcjonalizowane chiralnymi ligandami argininy wykazywały CPL tego samego znaku i rzędu wielkości co chiralne enancjomery. Ponadto przeanalizowałem dwufotonowo wzbudzoną CPL (2P CPL) tych nanostruktur przy użyciu systemu pomiarowego opracowanego samodzielnie podczas moich badań i również opisanego w pracy. Uzyskany sygnał 2P CPL był o dwa rzędy wielkości silniejszy niż jednofotonowo wzbudzone CPL, co zostało wyjaśnione różnymi ścieżkami relaksacji promienistej wzbudzonej jednofotonowo i dwufotonowo badanych nanoklastrów. Przedstawione wyniki nie tylko udowodniły złamanie symetrii pomiędzy chiralną absorpcją (CD) i chiralną emisją (CPL) nanoklastrów złota stabilizowanych ATT, ale także pokazały, że nieliniowe efekty chiralne mogą być silniejsze niż ich liniowe odpowiedniki.

Drugim zagadnieniem poruszonym w ramach tej pracy było zbadanie wciąż słabo poznanej metody helikalnego układania nanoklastrów złota wspomaganego matrycą. W ramach tych badań, sprawdziłem czy matryca ciekłokrystaliczna, tworząca w odpowiednich warunkach

helikalne nanofilamenty, może zostać zastosowana do heliakalnego ułożenia atomowo precyzyjnych achiralnych nanoklasterów złota $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$. Uzyskane obrazy mikroskopowe pokazały, że funkcjonalizacja powierzchni $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ dwoma ligandami, dodekanotiolem i ciekłokrystalicznym ligandem będącym pochodną matrycy, umożliwiła zmieszanie nanoklasterów z materiałem matrycy i w rezultacie helikalne ułożenie nanoklasterów. Co więcej, ułożenie to wpłynęło na ich właściwości optyczne. Nie tylko przesunęło długość fali luminescencji badanych nanoklasterów ku czerwieni, ale także wygenerowało nowe właściwości chiroptyczne. Używając skonstruowanego przeze mnie i opisanego w pracy mikroskopu CPL odkryłem, że nanoklasterzy złota, ułożone helikalnie dzięki matrycy, generują silną kołowo spolaryzowaną luminescencję o znaku zależnym od skrętu helikalnych nanofilamentów, na których się znajdują. Potwierdziło to, że achiralne nanoklasterzy złota mogą uzyskać chiralne właściwości optyczne po opłaszczeniu ciekłokrystalicznych helikalnych nanofilamentów.

Ostatnia część rozprawy doktorskiej skupiała się na znalezieniu źródła i zastosowania chiralnych właściwości optycznych pojawiających się po zmieszaniu plazmonicznych nanocząstek złota z chiralnymi biocząsteczkami. W tym celu zbadałem właściwości optyczne chiralnych heterostruktur stworzonych z achiralnych anizotropowych nanocząstek złota, takich jak nanobipiramidy i nanopręty, oraz chiralnych agregatów białkowych insuliny bydlęcej. W ramach tych badań odkryłem, że aby stworzyć taki rodzaj heterostruktur kluczowa jest kontrola parametrów, takich jak pH roztworu lub stężenie NaCl, oraz że po ich stworzeniu ukazuje się nowa właściwość chiroptyczna – indukowany dichroizm kołowy. Zaobserwowany sygnał nie wynikał z heliakalnego ułożenia nanocząstek złota ale, jak potwierdziła morfologia heterostruktur i ich właściwości optyczne, oddziaływania kulombowskiego między nanocząstkami złota a chiralnymi cząsteczkami białek. Zbadałem zatem, czy indukowany dichroizm kołowy może zostać wykorzystana do selektywnej detekcji agregatów insuliny. Badając właściwości optyczne różnych chiralnych heterostruktur utworzonych z agregatami białka insuliny charakteryzującymi się różnymi strukturami, zaobserwowałem, że lokalizacja i siła indukowanego dichroizmu kołowego jest związana z wewnętrzną strukturą białkowych agregatów i ekspozycją chiralnych reszt tyrozyny. Na koniec zbadałem chiralne heterostruktury wykonane z nanoprętów złota i fibryli amyloidowych insuliny. Eksperymenty wykazały, że w odpowiednich warunkach, możliwe jest indukowanie dichroizmu kołowego również w takich układach. Jednak, jak potwierdzono za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej pojedynczych cząsteczek, na poziomie pojedynczych cząsteczek, pojedyncze nanopręty złota związane z fibrylami insuliny nie wykazywały żadnej indukowanej chiralności.

Wyniki przedstawione w tej rozprawie doktorskiej udowodniły, że właściwości optyczne chiralnych heterostruktur z nanocząsteczkami złota mogą być wykorzystane do zrozumienia oddziaływań chiralnych cząsteczek organicznych z ich nieorganicznym otoczeniem oraz do selektywnego wykrywania niektórych z nich. Wyniki tych badań i odkryte zależności, mogą być w przyszłości wykorzystane do opracowania nowych metod selektywnego wykrywania i obrazowania chiralnych cząsteczek, takich jak białka lub DNA.