



UNIwersytet  
WARszawski

Wydział Chemii



Dr hab. Jan Krajczewski  
Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych i Spektroskopii  
Wydział Chemii,  
Uniwersytet Warszawski  
ul. Pasteura 1,  
02-093 Warszawa, Polska

Warszawa, 16.01.2024

Recenzja pracy doktorskiej  
*Application of nonlinear optics methods in sensing*  
(Zastosowanie metod optyki nieliniowej w sensoryce)

wykonanej przez Pana mgr inż. Krzysztofa Nadolskiego pod kierunkiem  
Prof. dr hab. inż. Katarzyna Matczyszyn  
Instytut Materiałów Zaawansowanych,  
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska  
oraz  
Prof. Pierre-François Brevet,  
Institut Lumière Matière,  
Université Claude Bernard Lyon 1

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim na 122 stronach. Praca podzielna jest na 7 głównych rozdziałów. Jej podstawę stanowi spójny tematycznie zbiór 3 publikacji indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR):

1. **K. Nadolski**, E. Benichou, N. Tarnowicz-Staniak, A. Żak, C. Jonin, K. Matczyszyn\*, P.-F. Brevet, Adverse Role of Shape and Size in Second-Harmonic Scattering from Gold Nanoprisms, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124, 27, 14797–14803
2. **K. Nadolski**, Ch. Jonin, E. Salmon, Z. Behel, K. Matczyszyn, P.-F. Brevet, Sensitivity of gold nanoparticles Second Harmonic scattering to surrounding medium change, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 388, 122704
3. **K. Nadolski**, F. Rondepierre, Ch. Jonin, T. M. Goszczyński, K. Matczyszyn, P.-F. Brevet, Sensing Copper(II) Ions with Hyper Rayleigh Scattering from Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127, 27, 13097–13104



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Chemii



Warto podkreślić, że Pan mgr inż. Nadolski jest w każdej z opublikowanych prac pierwszym autorem. Łączny IF opublikowanych prac wynosi 13.4, co jak na dorobek doktoranta jest bardzo dobrym wynikiem.

Praca skupia się na zastosowaniu centrosymetrycznych i niecentrosymetrycznych nanocząstek złota w zjawisku hiperrozpraszania Rayleigha (ang. hyper Rayleigh Scattering - HRS). Praca ta wpisuje się w bieżący trend badań naukowych polegający na dogłębnym zrozumieniu zjawisk optyki nieliniowej, a następnie ich wykorzystaniu do detekcji różnych indywidualności chemicznych nawet w zakresie ekstremalnie niskich stężeń.

Jak wspomniano wcześniej recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim na 122 stronach i składa się z 7 głównych rozdziałów. W pierwszym rozdziale autor rozwija stosowane w dalszej części tekstu skróty, następne dwa rozdziały to streszczenia, najpierw w języku angielskim, a następnie w polskim. Z kolei rozdział 4 to wstęp, autor opisuje tutaj chemiczne metody syntezy koloidalnych nanocząstek złota, a także opisuje stosowane w pracy metody charakteryzacji nanocząstek takie jak spektroskopia w zakresie UV-Vis, transmisyjną mikroskopię elektronową, pomiary potencjału zeta oraz dynamiczne rozpraszanie światła. Dalsze podrozdziały Wstępu opisują zagadnienia nanoplazmoniki i optyki nieliniowej z szczególnym uwzględnieniem hiperrozpraszania Rayleiowskiego oraz zastosowanie nanocząstek złota w tej dziedzinie. Ostatni podrozdział opisuje także inne metody sensingu (detekcji, analizy?) z wykorzystaniem nanocząstek złota metodami optyki nieliniowej. Następnie od rozdziału 5 praca zawiera publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej. Bardzo istotny podrozdział 5.1 opisuje wkład Pana mgr inż. Nadolskiego w powstałe publikacje. Jak wynika z opisu, Doktorant w każdym przypadku był odpowiedzialny (albo współodpowiedzialny) za pomiary i analizę (choć zawsze z pomocą innych badaczy) HRS, analizował także morfologię zastosowanych nanocząstek Au (na podstawie pomiarów SEM/TEM). W dwóch pierwszych publikacjach Pan mgr inż. Nadolski brał wiodący udział przy pisaniu tekstu publikacji (wraz z jednym ze swych promotorów) oraz w publikacji nr.2 był pomysłodawcą prowadzonych badań wraz ze swoimi promotorami. Ostatni 6, rozdział pracy to podsumowanie i wnioski.

str. 2



Prezentowane w ramach rozprawy doktorskiej publikacje stanowią, ciekawy i logiczny cykl publikacji.

W pierwszej publikacji (5.2) autor opisuje rolę niecentrosymetrycznych nanocząstek złota (nanotrójkątów) w zjawisku HRS. Do tej pory nie badano tego typu układów, więc zaprezentowane badania cechuje duża nowość naukowa. Co więcej, badane koloidy nanotrójkątów złota zawierały także frakcję sferycznych nanocząstek złota. Na podstawie przeprowadzonych badań autor dochodzi do wniosku, że niecentrosymetryczne nanocząstki Au, nie są optymalne do detekcji za pomocą metody HRS, ze względu na niską wartość pierwszej hiperpolaryzowalności, choć obecność ostrych wierzchołków może być ich zaletą. Nasuwa się pytanie, o zachowanie systemu złożonego jedynie z niecentrosymetrycznych nanocząstek Au.

Druga publikacji (5.3) porusza tematykę wpływu medium, a konkretnie współczynnika załamania światła, na proces HRS. Do badań wykorzystano komercyjnie dostępne nanocząstki Au o średnicy 40 i 100nm. Następnie do układu wprowadzano różne ilości glicerolu, co powodowało zmiany współczynnika załamania światła. Co ciekawe, dla obu rodzajów badanych nanocząstek największy spadek sygnału został zaobserwowany dla małych ilości glicerolu, zaś w przypadku większej ilości glicerolu zmiany sygnału były mniejsze. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń, autor przedstawia mechanizm obserwowanego zjawiska - wiąże zmiany odpowiedzi HRS układu z lepkością roztworu. Przy małych ilościach dodanego glicerolu pierwsza hiperpolaryzowalność zmienia się eksponentalnie, zaś dla dużych ilości dodanego glicerolu mamy do czynienia z agregacją nanocząstek.

Trzecia publikacja (5.4) opisuje metodę wykrywania jonów miedzi (II) metodą HRS z zastosowaniem 50nm nanocząstek Au. Jony miedzi (II) wprowadzano do roztworu w postaci bromku miedzi (II). Pan mgr inż. Nadolski stwierdza na podstawie przeprowadzonych badań, że zachowanie układu można podzielić na dwie części: poniżej i powyżej stężenia wynoszącego 1mM. Powyżej tej wartości agregacją nanocząstek i tworzenie dimerów oraz trimerów jest dominujące. Poniżej tej wartości zachowanie układu jest inne, autor wyciąga wnioski na podstawie posiadanych danych.



Obowiązkiem każdego recenzenta jest wskazanie drobnych uchybień, literówek, czy błędów językowych. Praca jest napisana starannie, poprawnym językiem - znalazłem tylko kilka literówek (Strona 10 - linia 31, strona 14 - linia 8). Powyższe drobne literówki i błędy językowe nie wpływają w żaden sposób na wysoki naukowy poziom recenzowanej pracy. Jednak w mojej opinii najsłabszym punktem recenzowanej pracy jest jej tytuł. W angielskiej wersji, tytuł jest bardzo ogólny i nie do końca wiadomo o czym będzie recenzowana praca, zabrakło informacji, że to głównie pomiary HRS, nie ma też żadnej wzmianki o wykorzystaniu nanocząstek złota. W Polskim tytule niefortunnie użyto słowa „sensoryce”, gdzie Słownik Języka Polskiego podpowiada, że sensoryka to dziedzina nauki, która bada, w jaki sposób ludzie i inne zwierzęta wchodzi w interakcje ze swoim środowiskiem, zaś przymiotnik sensoryczny stosuje się w kontekście odczuwania poprzez zmysły. Jest to zbyt duża kalka z języka angielskiego. Słowo te mogło by być zastąpione inną kalką, w *sensingu*, ale język Polski posiada inne zwroty, jak choćby w detekcji, czy w analizie. Tytuł każdej pracy czy naukowej czy nie, to oczywiście bardzo ważna sprawa, i należy dbać by tytuł przygotowywał czytelnika na poruszaną w pracy tematykę i by był on prawidłowy. Jednak, muszę wyraźnie podkreślić, że reszta pracy stoi na bardzo wysokim poziomie.

Po lekturze pracy nasunęły mi się pewne pytania o charakterze dyskusyjnym i prosiłbym doktoranta o odniesienie się do nich:

1. W publikacji 5.2 zastosowano mieszaninę nanocząstek Au o dwóch różnych kształtach. Z czego to wynikało? Czy autor mógłby rozważyć hipotetyczną sytuację, w której do eksperymentu zastosowałby jedynie nanotrójkąty Au? (nasuwa się od razu pytanie o metodę usunięcia sferycznych nanocząstek Au z mieszaniny).
2. Publikacja 5.4 opisuje metodę detekcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przy zastosowaniu sferycznych nanocząstek Au, przy czym wprowadzonym analitem był bromek miedzi (II). Czy badano wpływ różnych soli (w SI pokazano dane dla chlorku miedzi (II), ale soli miedzi jest dużo więcej)? Czy proces był selektywny tylko dla jonów miedzi (II), jakie inne kationy badano?



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



3. Na podstawie przeprowadzonych badań i posiadanej wiedzy czy autor mógłby przedstawić wszystkie czynniki pozytywnie wpływające na proces HRS mogące prowadzić do jego analitycznej użyteczności.

Rozprawę oceniam bardzo wysoko i jestem pewien, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim. Prowadzone badania mają charakter nowatorski, poruszają bardzo ciekawe zagadnienia, świetnie wpisujące się w obecne trendy naukowe. Wiele z przedstawionych badań było pionierskich dla omawianej dziedziny. Rozprawa jest spójna, doskonale zaplanowana doświadczalnie oraz zawiera bardzo ciekawą interpretację uzyskanych wyników. Podsumowując, uważam, że złożona rozprawa spełnia w pełni wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *art. 187 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.)* i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Krzysztofa Nadolskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krajuński Jan