



Dr hab. inż. Bartłomiej Cichy
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polska Akademia Nauk
b.cichy@intibs.pl
tel.: (+48-71) 395 41 88

Wrocław 22 maja 2025

Recenzja rozprawy doktorskiej

Doktorant: mgr inż. Maciej Lipok

Tytuł rozprawy: ***Optical properties of chiral heterostructures with gold nanoparticles***

Właściwości optyczne chiralnych heterostruktur z nanocząstkami złota

1. INFORMACJE OGÓLNE

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na Uchwałę Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej nr 125/07/RDND10/2024-2028 z dnia 19 marca 2025, w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne Panu Maciejowi Lipokowi.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Macieja Lipoka została przygotowana w postaci monografii naukowej napisanej w języku angielskim, co spełnia wymagania ustawowe odnośnie przewidzianych form dla rozpraw doktorskich. Wyniki przedstawione w pracy jak i sama rozprawa zostały przygotowane pod kierunkiem promotora, Pani dr hab. inż. Joanny Olesiak-Bańskiej, prof. PWR.

W ujęciu ogólnym, przedstawiona rozprawa doktorska podejmuje problematykę indukowania właściwości chirooptycznych w achiralnych, nanocząstkach oraz klastrach złota. Zadanie to realizowane jest na drodze syntezy nanocząstek kompozytowych (czy też cząstek kombinowanych), nazywanych w rozprawie nanocząstkami hybrydowymi. Badane materiały budowane są w oparciu o funkcjonalizację powierzchni nanocząstek metalicznych ligandem chiralnym, bądź też poprzez łączenie nanocząstek metalicznych z chiralnym szablonem obejmującym chiralne fazy ciekłokrystaliczne lub chiralne bio-polimery. Tak przygotowane układy analizowane są pod kątem możliwości indukowania właściwości chirooptycznych w wyniku aranżacji większej liczby cząstek metalicznych w submikrometryczne struktury chiralne.

Poruszana w rozprawie doktorskiej tematyka naukowa wpisuje się w realizowany obecnie nurt badań w obszarze nanotechnologii oraz prób kontroli oddziaływania światła z materią w skali nano. Warto podkreślić, że analiza tego typu oddziaływań nie jest zadaniem trywialnym, gdyż zjawiska chiralności w materiałach hybrydowych nie muszą podlegać prostej addycji, a wzajemne łączenie

achiralnych nanocząstek i chiralnych związków organicznych może doprowadzić do wygaszenia właściwości chiralnych. Ostateczny wynik może być zatem trudny do przewidzenia i zależny od wielu czynników, w szczególności typu, morfologii, stabilności strukturalnej, czy też obecności zbliźniaczeń w strukturze nanocząstek metalicznych. Z tego też powodu wyniki przedstawione w rozprawie oraz ich analiza wydają się bardzo interesujące i wartościowe pod względem naukowym.

2. CELE I DYSKUSJA NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW ROZPRAWY

Rozprawa doktorska posiada przejrzystą i logiczną strukturę z właściwą kolejnością prezentowanych treści. Rozprawa składa się z części wstępnej nakreślającej cele pracy, części teoretycznej wprowadzającej w problematykę, części eksperymentalnej oraz podsumowania, po którym zamieszczono informacje bibliograficzne.

Pierwsza część rozprawy zatytułowana „Dissertation objectives and motivation” zawiera opis głównego celu pracy oraz motywacji skłaniających autora do podjęcia tej tematyki badawczej.

Jako główny cel autor wskazał: **„zbadać, w jaki sposób łączenie plazmonicznych nanocząstek złota lub nano-klastrów złota w chiralną heterostrukturę wpływa na ich właściwości optyczne oraz odkrycie nowych właściwości chirooptycznych pojawiających się w wyniku ich organizacji.”** Nie bardzo jest jednak dla mnie zrozumiałe, jakie nowe właściwości chiralne nanocząstek, poza zdolnością do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego doktorant ma na myśli. Myślę, że warto rozwinąć tę myśl i w sposób jaśniejszy przedstawić przewidywania lub oczekiwania.

W przeciwieństwie do pojedynczej hipotezy badawczej oraz zestawu celów szczegółowych, doktorant sformułował ogólny cel pracy oraz pięć hipotez badawczych, niosących informacje o przewidywaniach, które zamierza zweryfikować empirycznie w dalszej części pracy.

Tłumaczenie zamieszczonych hipotez można przedstawić następująco (tłumaczenie recenzenta):

1. Achiralne nanocząstki plazmoniczne osadzone na chiralnym szablonie mogą wykazywać silny dichroizm kołowy bez helikalnego osadzenia na powierzchni nanocząstek.
2. Chiralne agregaty białkowe mogą być wykrywane poprzez ich oddziaływanie z pojedynczymi achiralnymi nanocząstkami plazmonicznymi, które można badać za pomocą dichroizmu kołowego.
3. Ten sam rodzaj funkcjonalizacji powierzchni i oddziaływania nanocząstek złota z szablonem można wykorzystać do helikalnej aranżacji nanocząstek plazmonicznych i nano-klastrów złota.
4. Spiralne zespoły nano-klastrów złota utworzone przy użyciu szablonów ciekłokrystalicznych mogą wykazywać kołowo spolaryzowaną luminescencję.
5. Nano-klastry złota pokryte arginina mogą emitować dwu-fotonowo wzbudzoną, kołowo spolaryzowaną luminescencję.

Wyniki eksperymentalne stanowiące weryfikację przedstawionych hipotez zostały zamieszczone w rozdziałach od VII – IX niniejszej dysertacji.

Część teoretyczną stanowi bardzo rozbudowane wprowadzenie w tematykę badawczą wraz z bogatym przeglądem literatury. Rozdział ten jest dość obszerny i stanowi ponad 40% rozprawy. Doktorant w sposób szczegółowy wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące chiralności materiałów oraz aktywności optycznej nano-cząstek chiralnych. Największą część wstępu poświęcono na przedstawienie stanu literaturowego dotyczącego zagadnień najistotniejszych pod kątem przygotowanej rozprawy, czyli nanocząstek posiadających natywne właściwości chiralne wynikające z ich geometrii oraz istniejących metod pozwalających na aktywację czynności optycznej w nanocząstkach plazmonicznych.

W przejrzysty i wyczerpujący sposób przedstawiono możliwości indukowania optycznych właściwości chiralnych w nanocząstkach oraz klastrach plazmonicznych, które w swojej podstawowej sferycznej formie są zwykle cząstkami achiralnymi. Autor rozprawy wskazał oczywiście również na pewne szczególne formy złotych nanocząstek plazmonicznych tj. helikoidy, chiralne nano-pręty, czy też nano spirale, w których właściwości chiralne są natywnym efektem wynikającym z ich szczególnej geometrii. W ogólności jednak, w znakomitej większości chiralność tego typu cząstek jest indukowana poprzez funkcjonalizację ich powierzchni z wykorzystaniem optycznie czynnych związków organicznych lub też ich szczególnej organizacji na większych cząstkach chiralnych, które pełnią rolę szablonu.

W aspekcie aranżacji nanocząstek plazmonicznych w większe struktury geometryczne o właściwościach chiralnych autor poświęca sporo uwagi metodom bazujących na wykorzystaniu chiralnego szablonu. Doktorant przedstawił wyczerpujący opis metody syntezy chiralnych heterostruktur w oparciu o osadzanie nanocząstek plazmonicznych na pojedynczych łańcuchach DNA, łańcuchach białkowych, ich kompozycje na powierzchni chiralnych mezofaz ciekłych kryształów, czy też na powierzchni nano-helis krzemionkowych.

Poza plazmonicznymi nanocząsteczkami złota, autor skupia również swoją uwagę na pewnej szczególnej grupie cząstek jaką są nano-klastry złota, które cechują się nieco odmiennymi właściwościami optycznymi i mogą stanowić interesującą alternatywę dla znacznie większych cząstek plazmonicznych. Ze względu na niską wymiarowość (kilkaset atomów) i silny efekt uwięzienia dla niektórych nano-klastrów złota może dochodzić do wyraźnej separacji energii między grupami orbitali, co w dalszej kolejności może prowadzić do obserwacji przejść radiacyjnych. W niektórych aspektach, efekt ten może być użyteczny, szczególnie jeśli energia emitowanych fotonów może być „przestrzajana” w pewnym ograniczonym zakresie. Istotną cechą nano-klastrów złota jest ich duża wrażliwość na czynniki zewnętrzne, w szczególności na funkcjonalizację ich powierzchni z wykorzystaniem ligandów chiralnych. Autor rozprawy uważa ten fakt za niezwykle cenny w przypadku zastosowania klastrów złota w roli nano-czujników. Podkreśla również ich niezwykle fotostabilność, która ma przewyższać stabilności innych znaczników fluorescencyjnych wykorzystywanych w technikach, bio-detekcji i bio-obrazowania.

Osobiście uważam jednak, że tego typu deklaracje mogą być dyskusyjne. Niemniej jednak optyczne właściwości chiralne nano-klastrów złota wydają się być bardzo interesujące. Dotyczy to w szczególności silnie ograniczonej wymiarowości, która otwiera możliwość indukowania chiralności stosownie do geometrii własnej klastra lub jego rdzenia. Wydaje się, że jest to chyba jedna z

ciekawszych i jednocześnie najtrudniejsza pod względem technicznym możliwość uzyskania chiralnych nano-klastrów złota.

Część eksperymentalna została podzielona na trzy rozdziały od VII do IX, w których omówiono wyniki eksperymentalne będące podstawą weryfikacji przewidywań zdefiniowanych w hipotezach badawczych nakreślonych w rozdziale „Dissertation objectives and motivation”.

Zastosowana przez doktoranta metodyka badań jest odpowiednia i zakłada charakteryzację właściwości chirooptycznych syntezowanych hetero-struktur w oparciu o pomiar dichroizmu kołowego (CD) oraz kołowo spolaryzowanej fotoluminescencji (CPL), w przypadku cząstek luminescencyjnych. W założeniu autora, pomiar CPL ma być realizowany w zakresie wzbudzeń jedno- oraz dwu-fotonowych, z wykorzystaniem układów pomiarowych zbudowanych przez doktoranta. Zaangażowanie tego typu nie jest powszechną aktywnością i zasługuje w mojej ocenie na podkreślenie. Doktorant zbudował dwa układy pomiarowe, osobno dla wzbudzeń w zakresie liniowym oraz nieliniowym. Schematy tych układów wraz z ich szczegółowym opisem zostały przedstawione na rys. 11 rozprawy doktorskiej. Układ pomiarowy pracujący w zakresie wzbudzeń dwufotonowych został również rozszerzony o możliwość pomiaru kinetyki relaksacji stanów wzbudzonych, co w sposób pośredni daje możliwość weryfikacji zmian jakie mogą zachodzić na skutek oddziaływania wiązki femto-sekundowej z badanymi nanocząstkami.

W pierwszym z rozdziałów (rozdział VII) należących do części eksperymentalnej rozprawy przedstawiono oraz omówiono wyniki uzyskane dla nano-klastrów złota funkcjonalizowanych ligandami chiralnymi. Rozdział poprzedzony jest hipotezą badawczą, która zdefiniowana jest jako **„Przeniesienie chiralności z chiralnych ligandów na achiralne nano-klastry złota może wpływać na ich właściwości absorpcyjne i indukować kołowo spolaryzowaną luminescencję”** (tłumaczenie recenzenta). Uwagę zwraca niespójność w zdefiniowaniu hipotezy między rozdziałem VII a rozdziałem „Dissertation objectives and motivation”.

W rozdziale tym przedstawiono oraz omówiono wyniki badań dotyczących chirooptycznych właściwości klastrów złota stabilizowanych tio-tyminą (ATT-AuNCs), które funkcjonalizowano z użyciem L- i D-argininy (Arg/ATT-AuNCs). Rozdział ten zawiera szczegółowe informacje odnośnie wykorzystanych metod syntezy oraz analizy wytworzonych nanocząstek, które były otrzymywane przez doktoranta w oparciu o protokoły dostępne w literaturze. W efekcie funkcjonalizacji uzyskanych klastrów złota z wykorzystaniem enancjomerów argininy, doktorant zaobserwował formowanie się dwóch frakcji cząstek, które oznaczono jako L1, D1 oraz L2, D2. Wyizolowane frakcje wykazywały wyraźne różnice w charakterze widm absorpcyjnych, co może wskazywać na niejednorodność otrzymanej próbki Arg/ATT-AuNCs. Zabrakło mi w tym rozdziale szerszej analizy odnośnie wielkości i domniemanej struktury rzeczywistej uzyskanych cząstek. Jest to o tyle istotne, iż obecność argininy w sposób istotny modyfikuje właściwości optyczne uzyskanych klastrów Arg/ATT-AuNCs.

Zgodnie z obserwacjami doktoranta, cechą znaną dla obu frakcji tj. D1, L1 oraz D2, L2 uwidaczniającą się w wyniku funkcjonalizacji cząstek argininą jest separacja podstawowego pasma

absorpcji klastrow ATT-AuNCs zlokalizowanego w pobliżu 480 nm na dwa podpasma o wyższej i niższej energii, które znajdują się w pobliżu 470 nm i 510 nm. Obserwowane zmiany były niezależne od użytego izomeru argininy i są wynikiem oddziaływania cząsteczek argininy z klastrem ATT-AuNCs. Przedstawione wyniki mogą wskazywać na dość silne zaburzenie w strukturze elektronowej, które pojawia się w wyniku oddziaływania klastrow z arginina. W mojej opinii, obserwowane zmiany wymagają nieco szerszego komentarza, tym bardziej że widma wzbudzenia przedstawione na rys. 17a wskazują na obecność więcej niż jednego pasma absorpcji w okolicy 480 nm dla klastrow niemodyfikowanych arginina. Czy może być to związane z niejednorodnością przygotowanej próbki? Rozumiem, że obrazowanie tak małych cząstek może być problematyczne. Może problem oddziaływania argininy z klastrami złota był już podjęty w literaturze od strony modelowania w ramach DFT?

Widma fotoluminescencji przedstawione na rys. 17b i c, wskazują na bardzo silny wzrost intensywności emisji dla cząstek modyfikowanych arginina. Podobne efekty obserwowano również w literaturze dla kropek kwantowych CdTe/MPA-CV, dla których intensywność fotoluminescencji silnie zależała od stężenia argininy. W sposób naturalny nasuwa się zatem pytanie o mechanizm odpowiedzialny za tak duży wzrost intensywności fotoluminescencji. Czy źródłem tej emisji są zatem klastry złota, czy też dominujący wkład ma już organika otaczająca klastery? Dlaczego, autor zdecydował się rejestrować widma fotoluminescencji dla wzbudzenia $\lambda = 412$ nm, skoro widma CPL (rys. 19) rejestrowano zgodnie z danymi z rys. 11 dla $\lambda = 532$ nm? Pytanie to dotyczy również widm CPL uzyskanych przy wzbudzeniu dwu-fotonowym dla $\lambda = 825$ nm. Zwykle unika się wzbudzeń z zakresu fioletu lub ultra-fioletu w celu ograniczenia fluorescencji pochodzącej od cząstek organicznych. Z widm wzbudzenia przedstawionych na rys. 17a wynika, że uzyskane klastry można z powodzeniem wzbudzać w okolicy 520 nm, co znacznie ograniczyłoby niepożądaną fluorescencję pochodzącą od organiki. Myślę, że warto byłoby porównać wyniki uzyskane przy wzbudzeniu na $\lambda = 532$ nm, aby lepiej ocenić wpływ obecności argininy na widma emisyjne badanych klastrow.

Rozdział VIII został poświęcony problematyce indukowania chiralności w nano-klastrach złota w wyniku odwzorowania helikalnego kształtu szablonu, na którym zostały osadzone. Hipoteza badawcza w tym rozdziale została zdefiniowana jako: **„Optycznie achiralne nano-klastry złota mogą uzyskać chiralne właściwości optyczne w wyniku wiązania z ciekłokrystalicznymi helikalnymi nano-filamentami”** (tłumaczenie recenzenta). Podobnie jak miało to miejsce w poprzednim rozdziale, również i w tym przypadku daje się zaobserwować pewne niespójności w sformułowaniu hipotezy w odniesieniu do informacji zamieszczonych w rozdziale Dissertation objectives and motivation”.

W rozdziale tym, doktorant stara się odpowiedzieć na pytanie dotyczące tego czy możliwe jest helikalne rozmieszczenie klastrow złota na powierzchni szablonu ciekło-krystalicznego oraz czy tego typu układy będą wykazywały interesujące właściwości chirooptyczne. Zadania jakich podjął się doktorant w celu weryfikacji przedstawionej hipotezy są bardzo ambitne. W pierwszej kolejności, doktorant podjął się syntezy klastrow złota o strukturze $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ zawierających tiol fenyloetanowy.

W opisie procedury syntezy zabrakło mi jednak odniesienia do protokołów źródłowych, z których korzystano lub informacji o tym, że opracowano własne protokoły syntezy tego typu klastrow. W przypadku opracowania oryginalnych protokołów syntezy przez doktoranta pojawia się pytanie odnośnie ewentualnych prób optymalizacji tego procesu.

Potwierdzeniem udanej syntezy klastrow $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ była weryfikacja pośrednia wykonana w oparciu o dane spektroskopowe, jak również analiza widm masowych, które zostały wykonane na Uniwersytecie w Genewie. Odnośnie widm optycznych, jakie uzyskano dla klastrow $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ na rys. 22, zabrakło widma emisyjnego. Widoczne jest jedynie widmo absorpcji oraz widmo wzbudzenia.

Jak słusznie wskazano w rozprawie, dobór odpowiedniego szablonu ciekłokrystalicznego ma istotne znaczenie dla utworzenia chiralnych heterostruktur z klastrami złota $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$. W rozprawie zdecydowano się na wykorzystanie matrycy OIM (1,3-phenylenebis[4-(4-oleyloxyphenyliminonetyl)benzoate]), której wykorzystanie do podobnych celów nie było publikowane do tej pory w literaturze, a sama matryca została specjalnie do tego celu otrzymana na Uniwersytecie Warszawskim.

Transformacja matrycy OIM do fazy helikalnej została potwierdzona z wykorzystaniem obrazowania TEM oraz AFM. Przed modyfikacją z użyciem klastrow złota matryca OIM w fazie helikalnej mająca postać nano-filamentów została scharakteryzowana pod względem absorpcyjno/emisyjnym oraz obecności właściwości chirooptycznych. Badania te wykonano w oparciu o wyniki kołowo spolaryzowanej luminescencji, uzyskane z użyciem układu pomiarowego zbudowanego przez doktoranta. Analizując współczynnik dysymetrii luminescencji wykazano, że uzyskane nano-filamenty OIM charakteryzują się stosunkowo silną chiralnością w zakresie emitowanego światła. Wydaje mi się jednak, że wyniki przedstawione na rys. 27b wymagają nieco szerszego komentarza.

Warto przedstawić również obraz preparatu uzyskany w świetle przechodzącym. W pierwszej kolejności nie jest jasne czy mamy do czynienia z pomiarem pewnej grupy pojedynczych, odseparowanych nano-filamentów OIM, czy też jest to obraz fluorescencji pochodzący z ich większego agregatu. Biorąc pod uwagę, że mikroskop, na którym prowadzono pomiary wyposażony był w obiektyw o stu krotnym powiększeniu, a pojedynczy filament posiada długość przekraczającą 200 nm można myśleć o próbie wykonania pomiaru z pojedynczej cząstki. Czy podejmowano próby wykonania tego typu pomiarów?

Uwagę recenzenta zwraca również niski stosunek sygnału do szumu w mapach CPL uzyskanych dla klastrow AuNC przedstawionych na rys. 31. Poziom sygnału pochodzący od badanych cząstek znajdujący się na poziomie 3500 zliczeń jest niewiele większy od poziomu tła, który znajduje się na poziomie bliskim 3000 zliczeń. Jaki jest powód rejestrowania tak wysokiego poziomu tła?

Ponadto, zastanawiający jest fakt silnej separacji przestrzennej dodatnich i ujemnych wartości współczynnika dysymetrii luminescencji, jakie obserwuje się dla próbki zawierającej ciekłe kryształy modyfikowane klastrami złota. W jaki sposób to wyjaśnić? Jaki może być powód segregacji cząstek pod względem typu chiralności? Czy efekt ten powtarza się dla innych punktów pomiarowych? Ciężko jest racjonalizować ten wynik w oparciu o pojedynczy pomiar.

Pewnym uchybieniem edytorskim, jakie można znaleźć w tym rozdziale jest błędne opisanie rysunku 33. Opis jaki można tam znaleźć przynależy do rys. 32.

Ostatni rozdział z części eksperymentalnej podejmuje problematykę właściwości chirooptycznych plazmonicznych nanocząstek złota organizowanych na szablonie z agregatów białkowych. Nakreślona hipoteza badawcza stanowi, iż „**Chiralność może zostać przeniesiona z chiralnej matrycy białkowej na pojedyncze achiralne nanocząstki złota po związaniu ich z matrycą**” (tłumaczenie recenzenta). Podobnie jak wcześniej również i w tym przypadku mamy do czynienia z pewnymi rozbieżnościami odnośnie sformułowania hipotezy badawczej a informacjami przedstawionymi w rozdziale Dissertation objectives and motivation.

W rozdziale tym, doktorant podejmuje próbę indukowania chiralności w układach nanocząstek złota związanych z matrycą białkową w postaci nano-włókien amyloidowych. W założeniu, obecność odpowiedzi chiralnej pochodzącej od nanocząstek plazmonicznych ma być konsekwencją helikalnej orientacji cząstek na powierzchni włókien amyloidowych. Doktorant wykorzystał do tego celu amyloidy insuliny bydłowej, które modyfikował poprzez przyłączenie nanocząstek plazmonicznych w postaci złotych bi-piramid oraz nano-prętów.

Realizacja tego typu eksperymentów wymagała od doktoranta dużego zaangażowania odnośnie opracowania protokołów syntezy nanocząstek plazmonicznych w postaci bi-piramid, jak również opracowania protokołów syntezy włókien amyloidowych uwzględniających optymalizację szeregu istotnych parametrów takich jak temperatura, pH czy też stężenie jonów Na^+ i Cl^- , mających istotne znaczenie dla procesu formowania włókien amyloidowych. Doktorant opracował, jak również i optymalizował procedurę osadzania nanocząstek złota na powierzchni wytworzonych amyloidów.

Metodą z wyboru odnośnie analizy właściwości chirooptycznych przygotowanych próbek był pomiar dichroizmu kołowego. Analizując widma dichroizmu kołowego, doktorant zaobserwował, iż silne stężenie chlorku sodu sprzyja osadzaniu bi-piramid złota na powierzchni amyloidów. Potwierdzeniem przyłączenia cząstek złota do powierzchni włókien oraz uzyskania właściwości chiralnych ma być obecność dodatkowego pasma na widmach dichroizmu kołowego lokalizującego się w zakresie długości fal charakterystycznych dla rezonansu plazmonowego przyłączonych nanocząstek. Interesujące jest również, czy wraz z pojawieniem się tego pasma daje się dodatkowo zaobserwować zmiany dla pasm charakterystycznych dla włókien amyloidowych. Czy raz uformowane włókna amyloidowe, formowane w obecności NaCl , będą wykazywać dalsze zmiany właściwości optycznych po dodaniu kolejnych porcji NaCl potrzebnych do osadzenia nanocząstek złota?

Analizując obrazy TEM przedstawione na rys. 40, pojawia się pytanie o źródło tego typu odpowiedzi. Obraz TEM na rys. 40c, pokazuje obecność stosunkowo dużych agregatów zbudowanych z włókien amyloidowych, które dekorowane są nanocząstkami złota. Nanocząstki złota nie osadzają się wzdłuż pojedynczych włókien amyloidowych a rozmieszczone są mniej więcej statystycznie w obszarze agregatu. Czy zatem ich chiralną odpowiedź można traktować jako wypadkową odpowiedź N cząstek rozmieszczonych chiralnie w ramach agregatu? Jako pewnego rodzaju

makro-geometrię o właściwościach chiralnych zamiast mikro aranżację definiowaną poprzez geometrię pojedynczego włókna amyloidowego?

Pytania te wydają się być jeszcze bardziej uzasadnione, gdy rozważane są wyniki uzyskane dla przypadku funkcjonalizowania pojedynczych włókien amyloidowych z wykorzystaniem nano-cząstek złota w postaci nano-prętów. Rozumiem, że przygotowanie próbki z mniejszą ilością odseparowanych włókien amyloidowych zostało wymuszone wymogami jakie stawia analizowana z wykorzystaniem mikroskopii pojedynczych cząstek. Wydaje mi się jednak, że podejście to jest bardziej uzasadnione. Jego podstawową zaletą jest praca z małą ilością włókien amyloidowych, które nie są zagregowane. Można przypuszczać, iż przyłączenie nanocząstek złota do włókien dobrze odseparowanych powinno w bardziej efektywny sposób doprowadzić do realizacji pierwotnych założeń tj. odwzorowania przez nanocząstki złota chiralności eksponowanej przez szablon. Uzyskane przez doktoranta wyniki pokazują jednak, że tego typu podejście jest znacznie trudniejsze do realizacji. Myślę, że warto skomentować ten stan rzeczy.

Szkoda, że w rozprawie zamieszczono wyłącznie zdjęcia AFM pojedynczych włókien amyloidowych, jednak nie zamieszczono obrazów włókien modyfikowanych nanocząstkami złota.

Zastanawiam się również nad uzasadnieniem wykorzystania nano-prętów złota do modyfikacji włókien amyloidowych. Czy nie łatwiej byłoby pracować z małymi sferycznymi nanocząstkami plazmonicznymi?

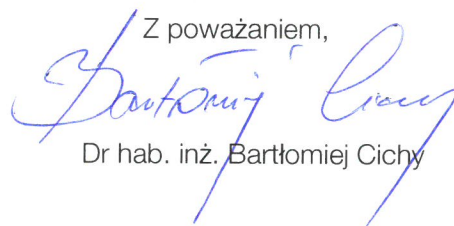
3. PODSUMOWANIE

W oparciu o treści przedstawione w rozprawie doktorskiej mogę potwierdzić, iż autor wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną w zakresie chemii zaawansowanych nano-materiałów oraz zaawansowanych technik spektroskopowych. Doktorant posiada bardzo dobre rozeznanie w literaturze związanej z nano-plazmoniką oraz indukowaniem właściwości chiralnych w nanocząstkach oraz klastrach plazmonicznych. W przygotowanej rozprawie doktorant pokazał, że potrafi umiejętnie korzystać z informacji zamieszczonych w literaturze oraz posiada umiejętność samodzielnego zaprojektowania eksperymentu naukowego. Potrafi również dobrać odpowiednie metody badawcze, w prawidłowy sposób przeprowadzić pomiar oraz opracować uzyskane dane pomiarowe. Doktorant przeprowadził wnikliwą analizę uzyskanych wyników i wyciągnął w zdecydowanej większości uzasadnione wnioski odwołując się jednocześnie do aktualnego stanu wiedzy. Bazując na powyższych spostrzeżeniach jestem przekonany co do wiodącej roli doktoranta w realizacji nakreślonej problematyki naukowej oraz jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowując, w recenzowanej rozprawie doktorskiej autor przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, które zostało również udokumentowane artykułami naukowymi opublikowanymi w bardzo dobrych czasopismach naukowych. W związku z powyższym, oceniam rozprawę doktorską pozytywnie. W mojej opinii rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz może być skierowana do dalszych etapów związanych z postępowaniem w



sprawie nadania stopnia doktora. Wnoszę, zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Macieja Lipoka do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Z poważaniem,

Dr hab. inż. Bartłomiej Cichy

