



Poznań, 22.05.2025

Dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć, prof. UAM
Zakład Chemii Fizycznej i Fotochemii
Wydział Chemii, UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
Poznań, 61-614
alewand@amu.edu.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Lipoka
pt. „Optical properties of chiral heterostructures with gold nanoparticles”
Promotor: dr hab. inż. Joanna Olesiak-Bańska, prof. PWr

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pana dr hab. inż. Roberta Góry, prof. PWr, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki Chemiczne” Politechniki Wrocławskiej nr 45/RDND10/2025 z dnia 24.03.2025 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

Przedstawiona do oceny praca doktorska poświęcona jest zbadaniu właściwości optycznych heterostruktur plazmonicznych nanocząstek i nanoklastrów złota w połączeniu z różnymi chiralnymi cząsteczkami. Kluczowym elementem pracy jest szczegółowa charakterystyka właściwości optycznych otrzymanych chiralnych heterostruktur przeprowadzona z wykorzystaniem szeregu zaawansowanych technik spektroskopowych — takich jak dichroizm kołowy (CD), kołowo spolaryzowana luminescencja (CPL), dwufotonowo wzbudzona CPL, a także jedno- i dwufotonowo wzbudzane pomiary czasowo skorelowanego zliczania pojedynczych fotonów — oraz technik mikroskopowych. Dzięki temu Autor mógł zaobserwować i opisać unikalne chiralne właściwości optyczne badanych układów.

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie chiralnymi nanomateriałami, wynikające z ich wyjątkowych właściwości optycznych oraz szerokiego potencjału aplikacyjnego w dziedzinach takich, jak fotonika, medycyna czy technologie informacyjne. Tematyka rozprawy doskonale wpisuje się w aktualne światowe trendy badawcze, koncentrujące się na zaawansowanych chiralnych materiałach oraz ich zastosowaniu w

selektywnym wykrywaniu i obrazowaniu cząsteczek biologicznych o chiralnym charakterze, takich jak białka czy DNA.

Powyższe krótkie wprowadzenie pokazuje jednoznacznie, że praca doktorska mgr. inż. Macieja Lipoka dotycząca właściwości optycznych chiralnych heterostruktur z nanocząsteczkami i nanoklastrami złota wpisuje się w ważny nurt badań naukowych, istotny zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Recenzowana rozprawa doktorska została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Instytucie Materiałów Zaawansowanych, pod kierunkiem dr hab. Joanny Olesiak-Bańskiej, prof. uczelni. Jednym z kluczowych czynników sukcesu na drodze do uzyskania stopnia doktora jest właściwy wybór zespołu badawczego. Niewątpliwie Doktorant dokonał niezwykle trafnego wyboru, podejmując współpracę z grupą kierowaną przez prof. Joannę Olesiak-Bańską, specjalizującą się w projektowaniu, syntezie i charakterystyce nanomateriałów metali szlachetnych, takich jak złoto i srebro, oraz ich zastosowaniach w bioobrazowaniu i biosensoryce.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Dysertacja, napisana w języku angielskim, przygotowana została w formie tradycyjnej. Dokument liczy 121 stron, które obejmują: stronę tytułową, podziękowania, krótkie streszczenie (w języku polskim i angielskim), cel pracy (1,5 strony), część literaturową odnoszącą się do istoty podjętego tematu badań (34 strony), opis metod badań (8 stron), wyniki badań i dyskusję (49 stron). Część zatytułowana „Wyniki badań i dyskusja” składa się z trzech podrozdziałów: pierwszy dotyczy właściwości optycznych chiralnych nanoklastrow złota, drugi – chiralnych heterostruktur z nanoklastrami złota, a trzeci – chiralnych heterostruktur z anizotropowymi plazmonicznymi nanocząstkami złota. Rozprawę kończy rozdział zatytułowany „Conclusions” (3 strony), bibliografia (13 stron) oraz aneks zawierający spis publikacji Autora (1 strona). Tekst zawiera 245 odsyłaczy literaturowych, 45 rysunków i 1 tabelę.

Zwracam uwagę, że tytuł rozprawy — *Optical properties of chiral heterostructures with gold nanoparticles* — nie odzwierciedla w pełni zakresu przeprowadzonych badań, ponieważ istotna część pracy poświęcona jest również chiralnym heterostrukturom zawierającym **nanoklastry złota**.

Bardzo doceniam jasne sformułowanie pięciu hipotez badawczych oraz konsekwentne odnoszenie się do nich w dyskusji wyników. Świadczy to o przemyślanym i dobrze zaplanowanym przebiegu badań.

Część literaturowa rozprawy stanowi spójną sekwencję rozdziałów, które wprowadzają czytelnika w tematykę pracy i przygotowują go do lektury jej zasadniczej części. Autor rozpoczyna od omówienia podstawowych informacji dotyczących chiralnych materiałów, a

następnie przechodzi do opisu chiralnych heterostruktur, koncentrując się na ich syntezie, właściwościach optycznych oraz potencjalnych zastosowaniach. W kolejnych dwóch rozdziałach przedstawiono stan wiedzy na temat plazmonicznych nanocząstek złota i nanoklastrów złota, ze szczególnym uwzględnieniem chiralnych układów. W zakończeniu tej części Kandydat podsumowuje aktualny stan badań dotyczących chiralnych heterostruktur z nanocząstkami złota.

Dobór treści w rozdziale wprowadzającym został przeprowadzony wyjątkowo zrećnie – w sposób umożliwiający czytelnikowi zapoznanie się z podstawowymi pojęciami, a jednocześnie zarysowujący horyzont tematyczny badań prowadzonych w danym obszarze. Przegląd literatury wykonano rzetelnie, z przywołaniem licznych przykładów wyników opublikowanych przez zespoły badawcze szczególnie aktywne w tej dziedzinie. Większość cytowanych prac to artykuły opublikowane w ciągu ostatnich kilku lub kilkunastu lat, co świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu Autora w literaturze przedmiotu i podkreśla aktualność podejmowanej tematyki.

Podsumowując, rozprawa została opracowana pod względem edytorskim w sposób zwięzły, spójny i przejrzysty. Autor logicznie uporządkował przedstawiony materiał, co ułatwia lekturę i zrozumienie treści. Jako sugestię ulepszenia wskazałabym jedynie możliwość dodania kilku schematów w części literaturowej, dotyczącej metod syntezy — ich obecność mogłaby dodatkowo ułatwić odbiór tej części pracy. Warto również podkreślić, że praca została przygotowana z najwyższą starannością językową i redakcyjną. Dostrzegłam jedynie drobne uchybienia redakcyjne, które wymieniono poniżej:

- w skrócie *et al.* w wielu miejscach pomijano kropkę końcową;
- na stronach 5 i 6 występuje błędna forma „heliakalnego” – poprawna wersja to „helikalnego”;
- na stronie 6 użyto formy „wykorzystana” zamiast poprawnej: „wykorzystany”;
- w wykazie literatury tytuły czasopism w większości przywołano w pełnym brzmieniu, jednak w kilku przypadkach zastosowano skróty (np. pozycje 55, 69, 115, 187, 191, 239, 244);
- rysunek 4 cechuje się niską rozdzielczością, co utrudnia jego czytelność;
- w podpisie rysunku 10 brakuje oznaczenia (b), a w części (a) nie podano opisu dolnej i górnej osi X;
- na rysunku 22 nie jest widoczna linia odpowiadająca emisji kompleksu $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$;
- w treści rozprawy nie podano rozwinięcia skrótu PET w oznaczeniu $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$;
- fragment tekstu na stronie 74 nie został wyjustowany i posiada odmienny odstęp między wierszami w porównaniu do reszty pracy.

Ocena merytoryczna pracy

Wyniki opisane w części zawierającej dyskusję zostały opublikowane w trzech artykułach w renomowanych czasopismach chemicznych: *Advanced Optical Materials* (1 artykuł) i *The*

Journal of Physical Chemistry Letters (2 artykuły). W dwóch pracach mgr inż. Lipok pełni rolę pierwszego współautora, co podkreśla Jego wiodącą rolę w realizacji badań. Opublikowanie wyników badań w renomowanych czasopismach naukowych, poddawanych rygorystycznej ocenie recenzentów, świadczy o wysokim poziomie merytorycznym recenzowanej rozprawy. Warto podkreślić, że mgr inż. Maciej Lipok we wszystkich trzech częściach swojej pracy doktorskiej był odpowiedzialny zarówno za syntezę omawianych układów, jak i charakterystykę ich właściwości optycznych. Ponadto, co warto podkreślić Autor pracy zaprojektował i zbudował nowe układy pomiarowe, co świadczy o jego wiedzy, umiejętnościach oraz zaangażowaniu w działalność całej grupy badawczej. Część zasadnicza rozprawy składa się z trzech podrozdziałów poświęconych układom opartym na plazmonicznych nanocząstkach złota lub nanoklastrach złota, w połączeniu z różnymi chiralnymi cząsteczkami. W pierwszej części pracy Autor badał widma dichroizmu kołowego i kołowo spolaryzowanej luminescencji chiralnych nanoklastrów złota stabilizowanych 6-aza-2-tiotymią i ich dwóch enancjomerów sfunkcjonalizowanych L- i D-argininą. W drugiej części pracy Autor zbadał możliwość helikalnego uporządkowania achiralnych nanoklastrów złota $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ z wykorzystaniem matrycy ciekłokrystalicznej tworzącej helikalne nanofilamenty. Dzięki funkcjonalizacji powierzchni nanoklastrów dwoma ligandami (dodekanotiolem i ciekłokrystalicznym ligandem) uzyskano zmieszanie nanoklastrów z materiałem matrycy i w konsekwencji helikalne ułożenie nanoklastrów. To helikalne ułożenie wpłynęło na właściwości optyczne nanoklastrów – zaobserwowano silną kołowo spolaryzowaną luminescencję (CPL), zależną od skrętu nanofilamentów, co dowodzi nabycia przez achiralne klastry chiralnych właściwości optycznych.

W trzeciej części rozprawy Doktorant zbadał pochodzenie i potencjalne zastosowania chiralnych właściwości optycznych pojawiających się w heterostrukturach tworzonych z plazmonicznych nanocząstek złota oraz chiralnych agregatów insuliny. Autor pracy wykazał, że indukowany dichroizm kołowy w tych układach nie wynika z helikalnego uporządkowania, lecz z oddziaływań kulombowskich między nanocząstkami a chiralnymi białkami. Zaobserwował także, że siła i położenie sygnału CD zależą od wewnętrznej struktury agregatów białkowych i ekspozycji reszt tyrozynowych. W ostatniej części swoich badań Doktorant zbadał możliwość indukcji dichroizmu kołowego w układach z nanoprętami złota i fibrylami amyloidowymi insuliny, jednak na poziomie pojedynczych cząsteczek nie zaobserwował chiralnej odpowiedzi.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki oraz towarzyszącą im dyskusję jako najcenniejsze elementy niniejszej pracy, chciałabym podkreślić następujące osiągnięcia:

- 1) Stworzenie zaplecza eksperymentalnego do badań optycznych poprzez konstrukcję układów pomiarowych (2P-CPL, 2P-TCSCP, mikroskop CPL). Włączenie tych

zaawansowanych technik do pracy doktorskiej znacząco podniosło jej wartość merytoryczną i świadczy o dużych umiejętnościach badawczych Autora.

- 2) Wykazanie, że dla układów Arg/ATT-AuNCs i ATT-AuNCs, sygnały dwufotonowego CPL i CD są silniejsze niż ich jednofotonowe odpowiedniki.
- 3) Zaobserwowanie efektu złamania symetrii pomiędzy chiralną emisją a chiralną absorpcją w układach L-Arg/ATT-AuNCs i D-Arg/ATT-AuNCs.
- 4) Udowodnienie, że matryca ciekłokrystaliczna może być wykorzystana do helikalnego układania atomowo precyzyjnie achiralnych nanoklastrów złota $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$.
- 5) Wykazanie za pomocą pomiarów CPL, że achiralne nanoklastry złota $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ mogą uzyskać chiralne właściwości optyczne po opłaszczaniu ciekłokrystalicznych helikalnych nanofilamentów.
- 6) Wyjaśnienie źródła właściwości optycznych dla układów powstałych przez zmieszanie plazmonicznych nanocząstek złota (nanobipiramid i nanoprętów) z chiralnymi agregatami białkowej insuliny bydlęcej. Autor pracy wykazał pojawienie się nowej właściwości chirooptycznej – indukowanego dichroizmu kołowego. Sygnał ten nie pochodził z helikalnego ułożenia nanocząstek złota, ale z oddziaływania kulombowskiego między nanocząstkami złota a chiralnymi cząsteczkami białek.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące pytania, do których proszę, aby Doktorant odniósł się podczas publicznej obrony pracy:

- 1) Proszę o wyjaśnienie co jest przyczyną różnic pomiędzy widmami absorpcji i widmami wzbudzenia dla badanych materiałów (np. rys. 16 i 17, rys. 29, rys. 33)
- 2) Czy dla analizowanych układów widma wzbudzenia fluorescencji i widma emisji różnią się w zależności od długości fali emisji i długości fali wzbudzenia?
- 3) Na stronie 57 Autor używa sformułowania „water buffer (pH 10, NaOH)”. Czy Doktorant mógłby doprecyzować, o jaki dokładnie roztwór buforowy chodzi?
- 4) Na str. 58 stwierdzono, że do funkcjonalizacji ATT-AuNCs użyto wody milioporowanej z 0,2 M NaOH o pH ~ 10. Czy 0,2 M roztwór NaOH rzeczywiście ma pH około 10?
- 5) Na str. 59 Autor stwierdza „*However, it strongly influenced the fluorescence intensity, since the PL emission intensity of ATTAuNCs was two orders of magnitude smaller than the fluorescence intensity of Arg-coated gold nanoclusters*”. Czy Autor wyznaczył wydajność kwantową fluorescencji? Czy pomiary prowadzono przy zachowaniu stałej absorbancji próbek dla długości fali wzbudzenia?
- 6) Na rysunku 16 przedstawione są widma absorpcji dla dwóch wyizolowanych frakcji zarówno dla L-Arg/ATT-AuNCs i dla D-Arg/ATT-AuNCs, które wykazują pewne różnice. W dalszej części pracy nie kontynuuje się jednak tego podziału. Czy prezentowane wyniki dotyczą wyłącznie jednej z frakcji, czy też mieszaniny?

- 7) Z czego wynika, że kinetyka zaniku fluorescencji przedstawiona na rysunku 21d nie została zarejestrowana dla 10 tysięcy zliczeń?
- 8) W oparciu o otrzymane wyniki jakie dalsze kierunki badań może zaproponować Doktorant?

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze w żaden sposób nie umniejszają osiągnięć Autora. Recenzent nie ma wątpliwości, że rozprawa została przygotowana przez osobę posiadającą dogłębną wiedzę w omawianym zakresie tematycznym. Jestem pod dużym wrażeniem znajomości przez Doktoranta różnorodnych zaawansowanych technik spektroskopowych, a także Jego zdolności do precyzyjnego formułowania hipotez i wyciągania wniosków. Dyskusja wyników została przeprowadzona w sposób dojrzały. Należy również podkreślić, że praca wyróżnia się nie tylko wysokim poziomem merytorycznym, ale także została przygotowana z dużą dbałością o poprawność językową i redakcyjną.

Konkluzja recenzji

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Lipoka przedstawia oryginalne wyniki dotyczące właściwości optycznych chiralnych heterostruktur opartych na nanocząstkach i nanoklastrach złota. Wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy wnoszą istotne elementy nowości, co potwierdzają opublikowane trzy artykuły w renomowanych czasopismach naukowych. Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie poznawcze oraz wykazują duży potencjał aplikacyjny. Pracę oceniam bardzo wysoko, zarówno pod względem zawartości merytorycznej, jak i staranności redakcyjnej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Lipoka pt. „**Optical properties of chiral heterostructures with gold nanoparticles**” w pełni spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) stawiam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Biorąc pod uwagę wartość merytoryczną pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Lipoka **wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie pracy**. Szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej (w tym konstrukcja układów pomiarowych), a także umiejętność interpretacji danych, uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik spektroskopowych i mikroskopowych zasługują na szczególne uznanie. Wskazują one na solidne kompetencje naukowe Pana mgr. inż. Macieja Lipoka, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego.

Anna Lewandowska-Andrałojć