Streszczenie w języku polskim

Niniejsza praca zatytułowana „Zastosowanie metod optyki nieliniowej w sensoryce" została przygotowana pod opieką prof. Katarzyny Matczyszyn z Instytutu Materiałów Zaawansowanych, Politechnika Wrocławska, Polska, oraz prof. Pierre'a-François Breveta z Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne/Lyon, Francja. Była częścią programu „BioTechNan – Program Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich KNOW z obszaru Biotechnologii i Nanotechnologii", współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Oryginalnym językiem pracy jest język angielski.

Praca została podzielona na 7 rozdziałów, z których pierwszy zawiera listę skrótów użytych w pracy. Następnie zaprezentowano streszczenie pracy w językach angielskim i polskim. Rozdział 4. zawiera teorię kluczową dla zrozumienia niniejszych badań. Zaczynawszy krótkim wstępem do metod otrzymywania nanocząstek złota, skupiając się na *metodzie Turkevicha*, autor przechodzi do metod charakteryzacji użytych w badaniach: spektroskopii UV-Vis, Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (ang. Transmission Electron Micoscopy), pomiarom Zeta potencjału oraz Dynamicznemu Rozpraszaniu Światła (ang. Dynamic Light Scattering). Rozdział 4.3 jest krótkim wstępem do nanoplazmoniki, wraz z teorią Maxwella-Garnetta, modelem Drude'a i Zlokalizowanym Powierzchniowym Rezonansem Plazmonowym (ang. Localised Surface Plasmon Resonance). Następnie wprowadzono najważniejsze pojęcia z zakresu optyki nieliniowej. Ogólny wstęp zawiera porównanie procesów optycznie liniowych i nieliniowych, wraz z teoretycznym wyjaśnieniem każdego z nich. Charakterystyka różnych procesów nieliniowych optycznie jest przytoczona wraz z ich diagramami Jabłońskiego. To prowadzi do znaczenia środka symetrii nanocząstek, jak opisano w sekcji 4.4.1, po której następuje sekcja 4.4.2 z opisem Hiperrozpraszania Rayleigha (ang. Hyper Rayleigh Scattering) i przedstawieniem typowego układu do pomiarów HRS. Podsekcja 4.4.2.1. dotyczy pomiarów analizy polaryzacyjnej. Przedyskutowano pochodzenie i znaczenie parametrów retardacji ζ^{V} i ζ^{H}, jak również współczynnika depolaryzacji D^{V}. Następnie można znaleźć krótki przegląd HRS metalicznych nanocząstek w 4.4.3. Czytelnik jest prowadzony przez badania HRS nanocząstek złota i srebra różnych rozmiarów i centrosymetrycznych kształtów. Ostatni podrozdział wstępu teoretycznego, to znaczy 4.5, skupia się na zastosowaniu nanocząstek złota: zaczynając od tych dawniejszych, po ówczesne doniesienia publikowane w literaturze naukowej. Ten podrozdział zawiera podsekcję 4.5.1, poświęconą detekcji, opisując istotne właściwości dobrego sensora.

Rozdział 5, nazwany *Wyniki i dyskusja* (ang. *Results and discussion*) jest podzielony na cztery części.

Detection of metal ions with use of Hyper Rayleigh Scattering from gold nanoparticles is considered in Chapter 5.4. 50 nm mean diameter nanospheres with copper (II) bromide concentration ranging from 0 to 25 mM were studied. First of all, Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta potential measurements were performed along with UV-Visible spectroscopy to understand the nature of phenomena. It was confirmed that in the case of small copper addition, namely below 1 mM concentration, rather weak ionic interactions between copper and citrate dominate, building corona-like structures, associated with a red-shift of the LSPR peak in the UV-Visible spectra. Above this limit, appearance of a new broad peak around 780 nm is observed, caused by aggregation of nanoparticles. In the meantime, the hydrodynamic diameter exhibits a significant increase over 1 mM $CuBr_2$, meanwhile the Zeta potential notes an abrupt change for low copper content, followed by a plateau. The HRS signal decreases by around 20% until 0.5 mM copper (II) bromide, where it starts to grow. Over 5 mM it reaches a plateau, affected by essential absorption at the incident wavelength 800 nm. The depolarization ratio grows until 5 mM copper ion concentration, and then reaches a value of 0.44. The ζ^{II} retardation parameter is vanishingly small for low copper addition and is not further discussed in frames of sensing purposes. ζ' exhibits a rapid growth, followed by a decrease and stabilization from around 1mM. Various possibilities of defining a Figure of Merit are discussed. The FoM of choice is based on the relative HRS signal change.

A summary of the studies conducted within this thesis can be found in Chapter 6. It is pointed out, that gold nanotriangles are a promising tool for sensing thanks to its low signal retardation. Moreover, gold nanospheres are an appropriate tool for detection of both surrounding medium refractive index changes and metal ion presence. Several significant issues are named, which should be further studied, such as the influence of sharp tips for metal ion detection along with the selectivity, or meaning of the nanoparticle shape in both sensing cases.

Chapter 7 includes literature references.

Rozdział 5.1. zawiera deklarację doktoranta o wkładzie do prezentowanych publikacji, podczas gdy rozdziały 5.2-5.4 zawierają podsumowanie danej publikacji i samą publikację.

Sekcja 5.2 dotyczy nanotrójkątów złota jako przykład niecentrosymetrycznych nanocząstek. Centrosymetryczne nanocząstki, takie jak nanokulki, nanopręty czy nanokostki, są dobrze opisane w literaturze. Ich zachowanie jest spowodowane przez procesy zależne od objętości. W tej pracy zsyntezowano i scharakteryzowano nanotrójkąty o średniej długości krawędzi w zakresie od 26 do 87 nm. Warto zauważyć, że próbki zawierały znaczne ilości nanokulek, to znaczy od 26 do 58%, więc jest to nowe podejście badania mieszaniny różnych kształtów. Pierwsza hiperpolaryzowalność jest zdecydowanie mniejsza w porównaniu do nanocząstek centrosymetrycznych, niemniej jednak niepewny pozostaje wpływ stabilizatora: w rzeczywistości wartości dla trójkątów i kulek z tej konkretnej syntezy są bliskie sobie. Ponadto, okazało się, że sygnał HRS jest procesem zależnym od powierzchni również w przypadku dużych nanocząstek, w przeciwieństwie do przypadku nanocząstek centrosymetrycznych, dla których przybliżenie dipolowe nie jest adekwatne powyżej 50 nm średnicy. Analiza polaryzacyjna sygnału dowiodła, że parametry retardacji, których zwiększanie się jest związane ze wzrostem rozmiaru w przypadku nanocząstek centrosymetrycznych, pozostają małe. Parametr depolaryzacji ma wartość około 0.45, co jest dalekie od 0.2, wartości oczekiwanej dla punktowej struktury o symetrii jednokrotnej. Odpowiedź HRS nanotrójkątów złota jest raczej zdominowana przez ich niecentrosymetryczny kształt, niż wzrost rozmiaru. Są one świetnym wyborem dla zastosowań, gdzie pożądany jest niski poziom retardacji sygnału.

Sekcja 5.3 opisuje wpływ ośrodka na odpowiedź HRS nanokulek złota. Współczynnik załamania światła był modyfikowany przez wprowadzenie różnych ilości gliceryny do zawiesin 40- i 100-nanometrowych nanokulek. Sygnał HRS wykazuje nagły spadek dla małych dodatków gliceryny, a następnie wzrost. Nie może to zostać uzasadnione poprzez przesunięcie spektralne LSPR, a raczej trzeba się pochylić nad procesami na powierzchni nanocząstek. Zmiana jest bardziej widoczna dla mniejszych nanocząstek, aczkolwiek zmiana długości fali wzbudzenia z 820 na 790 nm nie powoduje istotnych zmian w wyniku. Wszystkie parametry polaryzacyjne, tj. współczynnik depolaryzacji i współczynniki retardacji oscylują, za wyjątkiem najmniejszych zawartości gliceryny, co jest obszarem pożądanym w przypadku zastosowań do detekcji. Jako kryterium jakości (ang. *Figure of Merit*) zaproponowano względną zmianę sygnału HRS w przeliczeniu na jednostkę załamania światła (ang. *Refractive Index Unit, RIU)*, wynosi ona w tym przypadku około 4000. Z widm spektroskopii UV-Vis można zauważyć, że kolorymetria nie jest metodą odpowiednią do badania tak niskich stężeń.

Detekcja jonów metali przy użyciu HRS nanocząstek złota jest rozważana w rozdziale 5.4. W

badaniach wykorzystano nanokulki o średniej średnicy 50 nm ze stężeniem bromku miedzi (II) w zakresie od 0 do 25 mM. Po pierwsze, Dynamiczne Rozpraszanie Światła (*ang. Dynamic Light Scattering*) oraz Zeta potencjał zostały zmierzone wraz ze spektroskopią UV-Vis, żeby zrozumieć naturę zachodzących zjawisk. Stwierdzono, że w przypadku małych zawartości miedzi, czyli stężeniu poniżej 1 mM, dominują raczej słabe oddziaływania jonowe między miedzą i cytrynianem i powstają struktury koronowe, związane z przesunięciem ku czerwieni pasma LSPR w widmach UV-Vis. Powyżej tej granicy obserwuje się pojawienie się nowego szerokiego pasma z maksimum dla około 780 nm, spowodowane agregacją nanocząstek. Tymczasem średnica hydrodynamiczna wykazuje znaczny wzrost powyżej 1mM $CuBr_2$, a potencjał Zeta zmienia się nagle dla małej zawartości miedzi, a następnie jego wartość stabilizuje się. Sygnał HRS maleje o około 20% do 0.5 mM bromku miedzi (II), po czym zaczyna rosnąć. Powyżej 5 mM osiąga plateau, powiązane ze znaczną absorpcją długości fali 800 nm. Współczynnik depolaryzacji rośnie do stężenia jonów miedzi 5 mM, i osiąga wartość około 0.44. Parametr retardacji sygnału ζ^H jest zanikająco mały dla małych zawartości miedzi, w związku z tym został on wykluczony do zastosowań w detekcji jonów metali. ζ^V wykazuje nagły wzrost, a następnie maleje i stabilizuje się powyżej 1 mM. Różne możliwe definicje kryterium jakości zostały opisane. Zdecydowano się na kryterium oparte na względnej zmianie sygnału HRS.

W rozdziale 6. można znaleźć podsumowanie badań przeprowadzonych w trakcie studiów doktoranckich. Podkreślono, że nanotrójkąty złota są obiecującym narzędziem dla sensingu dzięki niewielkiej retardacji sygnału HRS. Co więcej, nanokulki złota są dobrym materiałem do detekcji zarówno zmian współczynnika załamania światła, jak i obecności jonów metali. Wspomniano o kilku istotnych kwestiach, które wymagają jeszcze lepszego zgłębienia, takich jak wpływ ostrych zakończeń do detekcji jonów metali oraz selektywność tej metody, czy też znaczenie kształtu nanocząstek w obu dyskutowanych przypadkach detekcji.

Rozdział 7. zawiera bibliografię.