

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedmiotem rozprawy jest analiza liniowych i nieliniowych właściwości optycznych nanoklasterów, jako fluorescencyjnych markerów. Te małe nanostruktury (o średnicach poniżej 2 nm) wzbudzają ostatnimi latami ogromne zainteresowanie badaczy ze względu na ich atrakcyjne właściwości optyczne: silną fotoluminescencję w zakresie spektralnym Vis-NIR, wzmocnioną fotostabilność, wyjątkową chiralność, a także inne unikalne właściwości, jak np. katalityczne lub magnetyczne. Niniejsza rozprawa skupia się na właściwościach optycznych nanoklasterów.

Rozprawa jest podzielona na dwie główne części: przegląd literaturowy i część eksperymentalną. We wstępie została ujęta motywacja badań i główne cele pracy, którymi są: synteza atomowo precyzyjnych nanoklasterów złota, charakterystyka ich liniowych właściwości optycznych: luminescencyjnych i chiralnych, a następnie nieliniowych właściwości optycznych (absorpcja, fluorescencja i chiralność), wyznaczonych z wykorzystaniem fluorescencji nanoklasterów. Każdy podrozdział przedstawia aktualny stan wiedzy i odwołuje się do najnowszych badań opublikowanych na przestrzeni ostatnich lat.

Druga część tej rozprawy składa się z trzech artykułów, uzupełnionych krótkim opisem badań, które samodzielnie wykonałem w ramach tych prac. W każdym podrozdziale zawarłem krótkie wprowadzenie, które podkreśla cel badania, porusza bieżące problemy badawcze i proponuje nowoczesne rozwiązania. Następnie zarysowałem metodologię, zastosowaną do proponowanego rozwiązania i przedstawiłem główne wyniki, które uzyskałem w wyniku badań. Następnie przeprowadziłem krótką polemikę nad uzyskanymi wynikami. Szczegółowy opis mojej pracy badawczej przedstawiłem w załączonych artykułach i materiałach uzupełniających.

Badania przedstawione w rozdziale 3 omawiają strategie wzmacniania jedno- i dwufotonowych właściwości nanoklasterów za pomocą technik luminescencyjnych: domieszkowania złotem nanoklasterów srebra, usztywnienia struktury nanoklasterów i wzmocnienia plazmonowego w pobliżu nanocząstek złota. Celem tej rozprawy jest opracowanie funkcjonalnych nanomateriałów o wyjątkowych, silnych właściwościach optycznych, które potencjalnie mogą być wykorzystane w obrazowaniu i wykrywaniu materiałów biologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań w mikroskopii wielofotonowej. W tym celu zaproponowano atomowo precyzyjne nanoklastery złota i srebra, prezentujące wysoką stabilność i wyjątkowe właściwości optyczne. Praca doktorska zawiera szczegółowy opis metod syntezy, w tym oczyszczania i rozdzielania mieszanin nanoklasterów. Ze względu na unikalne, fluorescencyjne i chiralne właściwości optyczne nanoklasterów, znacząca część badań pracy poświęcona jest szczegółowej analizie jedno- i dwufotonowej chiralnej odpowiedzi optycznej.

Artykuł 1 zawarty w rozdziale 3.1 przedstawia wzmocnioną plazmonowo luminescencję pojedynczych fluoroforów, atomowo precyzyjnych nanoklastrów złota Au_{18} , rejestrowanych w pobliżu nanoprętów złota. W pracy przedstawiono, że nanoklastry złota są wykrywalne na poziomie pojedynczych cząsteczek. W ramach powyższych badań zsyntetyzowałem nanoklastry i przeprowadziłem szczegółową charakterystykę nanoklastrów i nanoprętów złota: analizę rozmiaru nanoklastrów i właściwości optycznych obu nanomateriałów. Określiłam optymalne warunki detekcji pojedynczych nanoklastrów za pomocą plazmonicznych nanocząstek, m. in. procedurę separacji nanoprętów złota, wybór ośrodka detekcji, stężenia nanoklastrów i poszczególnych parametrów wzbudzenia. Zaobserwowałam 25-krotnie wzmocnioną emisję nanoklastrów złota w bliskiej podczerwieni.

Artykuł 2 przedstawiony w rozdziale 3.2 opisuje ścisłą zależność właściwości optycznych nanoklastrów złota od struktury atomowo precyzyjnych nanoklastrów. Systematyczne badania zmian właściwości optycznych nanoklastrów zostało zweryfikowane poprzez wymianę pojedynczych atomów na skutek: domieszkowania pojedynczym atomem złota struktury nanoklastrów Ag_{25} , uzyskując $\text{Ag}_{24}\text{Au}_1$, lub domieszkowania wieloma atomami złota, uzyskując $\text{Ag}_{25-x}\text{Au}_x$. Dokonałam analizy systematycznych zmian absorpcji i luminescencji, wydajności kwantowej i czasu życia luminescencji, a także nieliniowych właściwości optycznych nanoklastrów: absorpcji dwufotonowej i efektywnego przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. Zaobserwowałam, że wprowadzenie heteroatomu do nanoklastrów Ag_{25} stabilizuje strukturę i skutkuje silnie wzmocnioną wydajnością kwantową (10-krotnie), wydłużonym czasem życia luminescencji (od 1,1 do 1,8 μs) i zwiększonym efektywnym przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową (od 1,5 do 20 GM) w porównaniu z niedomieszkowanymi nanoklastrami. Dalsze domieszkowanie atomami złota zuboża właściwości optyczne ze względu na zmienioną geometrię i lokalizację ładunku elektronowego. Nieliniowe właściwości optyczne nanoklastrów zostały zbadane w szerokim zakresie długości fal, również poza rezonansowym obszarem wzbudzenia.

Artykuł 3 zawarty w rozdziale 3.3. porusza zagadnienie luminescencji jako narzędzia do wyznaczenia dwufotonowego dichroizmu kołowego nanoklastrów. W tej pracy zsyntetyzowałam stabilizowane arginina nanoklastry złota w dwóch formach enancjomerycznych i przeanalizowałam ich właściwości chiralno-optyczne w zakresie liniowego i nieliniowego wzbudzenia. Wyznaczyłam dwu-fotonowe właściwości optyczne na szerokim zakresie długości fal wzbudzenia, uzyskując wysokie wartości absorpcji dwufotonowej (1743 GM) i efektywnego przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (1102 GM). Ze względu na niezwykle właściwości fluorescencyjne i chiralne tych nanoklastrów uzyskałam silny, 245-krotnie wzmocniony dwufotonowy dichroizm kołowy w odniesieniu do jednofotonowego odpowiednika współczynnika dysymetrii. Ze względu na dwa rzędy wielkości silniejsze dwufotonowe właściwości chiralno-optyczne, porównywalne z wynikami dwufotonowego dichroizmu kołowego nanoklastrów, opublikowanymi w innych pracach, zasugerowałam możliwość obecności ogólnej zasady wzmacniania właściwości chiralno-optycznych przy dwu-fotonowym wzbudzeniu.

Podsumowując, niniejsza rozprawa przedstawia nanoklastry srebra i złota jako interesujące znaczniki ze względu na ich jedno- i dwufotonowe właściwości. Właściwości te można

dodatkowo wzmocnić, stosując szereg technik, które wpływają na strukturę nanoklastrów. Znacząca część badań pracy doktorskiej wskazuje na użyteczność fluorescencji jako narzędzia do określania innych właściwości nanoklastrów, takich jak przekroje czynne na absorpcję i chiralność w zakresie wzbudzenia jedno- i dwufotonowego. Zaproponowane techniki: dwufotonowo wzbudzona luminescencja i dwufotonowy fluorescencyjny dichroizm kołowy oferują szeroki zakres możliwości opisu nieliniowych właściwości optycznych: dwufotonowej absorpcji, dwufotonowego efektywnego przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową, dwufotonowego dichroizmu kołowego, jednocześnie otwierając zupełnie nowe możliwości zastosowań nanoklastrów w badaniach materiałów biologicznych, np. w chiralnej mikroskopii wielofotonowej.

