



Doc. RNDr. Marek Procházka Dr.
MFF Univerzity Karlovy v Praze
Fyzikální ústav
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

tel: 221 911 474

e-mail: prochaz@karlov.mff.cuni.cz

fax: 224 922 797

Posudek na dizertační práci RNDr. Magdaleny Michlové
„Vývoj a optimalizace systémů pro SERS na úrovni jedné molekuly“

Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS) a povrchem zesíleného rezonančního Ramanova rozptylu (SERRS) jsou velmi účinné a citlivé metody ke studiu látek za velmi nízkých koncentrací. Ve speciálních případech, kdy se měří látky adsorbované v extrémně zesilujících místech („hot spoty“) malých agregátů či dimerů stříbrných nanočástic, se podařilo dosáhnout dokonce detekci na úrovni jedné molekuly. Nejčastěji se jedná o fluorescenční barviva jako např. rhodamine, zatímco průkazná detekce biologicky významných látek na úrovni jedné molekuly je v literatuře spíše vzácností. Lokalizace studované molekuly v „hot spotu“ je klíčová pro její detekci na úrovni jedné molekuly a hledají se proto různé postupy, jak toho pro příslušnou molekulu dosáhnout a jak selektivně měřit SERS spektra právě z těchto míst.

Předkládaná dizertační práce se zabývá vývojem a optimalizací systémů pro SERS na úrovni jedné molekuly. Těmito systémy byly dimery a agregáty stříbrných nanočástic navázané na funkcionalizované sítě pro transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) nebo na skleněné podložky. Dimery a malé agregáty stříbrných nanočástic byly uspořádány s využitím vybraných molekulárních spojek. Jednoznačné korespondence mezi TEM snímkem daného dimeru (či malého agregátu) a změřeným SERS signálem bylo dosaženo použitím vyhledávacích TEM sítěk s vrstvou SiO₂, které pomocí polohových souřadnic umožnily nalezení téhož nanoobjektu jak v TEM, tak v Ramanově mikrospektrometru. Dimery nanočástic vázaných jedinou molekulou představují optimální systém pro studium dynamiky jednotlivých molekul sledováním časového vývoje SERS signálu dané molekulární spojky. Za významný výsledek práce považují také detekci protoporfyrinu IX na úrovni jedné molekuly v kompaktních agregátech. Protoporfyrin IX je přirozený produkt metabolismu užívaný v klinické diagnostice některých forem rakoviny a možnosti jeho detekce v extrémně nízkých koncentracích mohou najít uplatnění v medicíně.

Dizertační práce RNDr. Magdaleny Michlové představuje soubor 4 vědeckých publikací v mezinárodních impaktovaných časopisech spolu s doprovodným textem se strukturou odpovídající disertační práci, tj. stručným úvodem, vymezením cílů práce, experimentální částí, kapitolou výsledků a diskuse, jasně formulovaným závěrem a přehledem literatury. Příspěvek na prestižním diskusním mítinku Faraday Discussions v roce 2005 i citační ohlas na publikované články ukazují na aktuálnost

a originalitu výsledků. Z formálního hlediska je práce sepsána věcně a srozumitelně s výbornou grafickou úpravou. Recenzent neshledal žádné nedostatky po věcné ani formální stránce.

K práci mám následující připomínky:

1. V úvodu práce postrádám trochu novější a kritičtější pohled na SERS na úrovni jedné molekuly: například citace nových prací P. Etchegoina, které vyvracejí některé závěry týkající se Poissonovského šumu nebo SERS zesílení 10^{14} v experimentech K. Kneipp. Velmi pěkně je ale z tohoto pohledu zpracován úvod článku autorky v Chem. Phys. Lett.
2. Dimery nanočástic vázaných spojkou byly testovány měřením SERS spekter dané molekulární spojky a byla studována stabilita těchto spojek v silných optických polích. K jakým aplikacím by mohly být tyto systémy dále využity?
3. V případě SERSu na úrovni jedné molekuly měřenému pomocí Ramanova mikrospektrometru je velkým problémem kontaminace spektra signálem uhlíkatých sloučenin. Byly kromě známých širokých pásů grafitického uhlíku na 1385 a 1582 cm^{-1} pozorovány i jiné pásy odpovídající uhlíku? V práci lze najít příklady spekter, které zcela neodpovídají studované látce (např. spektrum TAPP na obr. 4.7) nebo signál není dobře reprodukovatelný (např. spektra molekulárních spojek v časových vývojiích), ale přesnější analýza toho, které pásy přísluší studované látce a které ne, chybí.
4. Je možné v experimentu s protoporphyrinem IX a kompaktními agregáty přesněji určit počet molekul, ze kterých je měřen SERS signál, př. jakou frakci monovstvy zaujímají? V práci se uvádí, že se jedná o několik molekul, což odpovídá i tomu, že ve spektrech se současně objevují pásy metalované a free-base formy. Jak lze potom interpretovat pozorovanou fluktuaci signálu?

Závěrem konstatuji, že výše uvedené připomínky nesnižují kvalitu předkládané práce, která podle mého názoru svou úrovní bohatě splňuje požadavky kladené na dizertační práci, a proto ji doporučuji přijmout k obhajobě a hodnotit stupněm výborně.

V Praze dne 3. 8. 2012

Doc. RNDr. Marek Procházka, Dr.