

Deák András (PhD)

"Felületmódosított arany nanorészecskék önszerveződése és optikai tulajdonságai"

című MTA doktori értekezés bírálata

Szerző klasszikus „gondolati háttérét elsősorban a nanoméretű rendszerek sokszor elfeledett kolloidkémiai aspektusa adja” miközben a modern nanotudományok plazmonikai jelenségekhez kapcsolódó eszköztárát uralja, sőt még egyedi arany nanorészecskék vizsgálatára mérőrendszereket is képes fejleszteni. A korszerű mérés- és számítástechnika alkalmazásával nyert, az értekezésben bemutatott eredményei összekapcsolják az egyedi és a klasszikus sokrészecskés megfigyeléseken nyugvó közelítéseket és közelebb visznek a kolloid részecskék közeltérségekben, a nanométeres-skálán lejátszódó folyamatok megértéséhez. A kolloid-kölcsönhatásokat modell számításokkal és a mért optikai tulajdonságokat végelem valamint határelemek módszerén alapuló szimulációkkal támasztotta alá. A nanorészecskék és nanoszerkezetek plazmonikai jelenségein alapuló egyedi részecske spektroszkópia mérés technikai fejlesztése kimagasló szellemi teljesítmény. Mikrospektroszkópiai mérőállomást épített, amellyel az egyedi nanorészecskék szórás spektrumának megváltozása révén a nanorészecske-önszerveződését és a ligandumcserét is tudta tanulmányozni. Szerző kitűnően szintetizálta a PhD tanulmánya és külföldi kutatói ösztöndíja alatt szerzett ismereteket és emelte magasabb szintre az önálló kutatási profillal rendelkező laboratóriumának kialakítása során. Napjainkban a plazmonikus rendszerek gyakorlati jelentőséggel és/vagy biológiai relevanciával bíró összetett anyagok, az ezekről a nano-skálán információt szolgáltatató módszerek fejlesztése területén végzett kutatások kiemelkedő fontosságúak, ma még beláthatatlan felfedezéseket eredményezhetnek.

Az értekezés terjedelme a Tézisekkel és a kapcsolódó irodalmakkal, valamint az irodalmi hivatkozásokkal együtt összesen 121 oldal. Három lényegi fejezetre (3. Kutatási terület háttér, 4. Módszerek. 5. Eredmények) tagolt, tartalomjegyzéket, bevezetést, célkitűzést, összefoglalást, a téziseket, a tézispontokhoz kapcsolódó 21 és további 6 az értekezéshez szorosan kapcsolódó saját közleményt és 126 irodalmi hivatkozást, valamint a rövidítések listáját is tartalmazó, arányosan felépített munka. Külalakja esztétikus, megfogalmazása sajátos, a szakmai szöveg megértése többnyire az anyagi rendszerek mélyebb ismeretét és módszertani jártasságot feltételez.

A 2. Célkitűzés nem igazán az amit elvárnánk, inkább az elvégzett munka rövid összefoglalója.

A 3. Kutatások háttérét - az Au részecskék optikai tulajdonságai, a mikrospektroszkópia, a részecske előállítás és hőstabilitás, valamint a kolloid kölcsönhatások és önszerveződés területeken, historikus elemeket is említve (Zsigmondy ultramikroszkóp, Lükurgosz-kupa) - 15 oldal terjedelemben tárgyalja.

A 4. Módszerek fejezetben módszereket (az arany nanorészecskék szintézise, felületmódosítása, aggregációs és mikrospektroszkópiai vizsgálatok, optikai szimulációk) összefogottan, 4 oldalon mutatja be.

Az 5. Eredmények pontot 5 alfejezetben mutatja be: 5.1 fejezet a nanorészecskék hővel való kölcsönhatása (Au nanorudak átjárható szilika fedés, 300-900 oC hőkezelés), 5.2 fejezetben a nanorészecskék közötti kolloid-kölcsönhatások in situ modulációja, és az ezáltal

megvalósított önszerveződési folyamatok, a kölcsönhatás tervezésével tömör szerkezetű klaszterek előállítására, 5.3 fejezetben az egyedi nanorészecskék optikai jellemzésére épített mikrospektroszkópai módszer és sajátépítésű berendezés, 5.4 fejezet nanorudak inhomogén felületmódosítása, „foltos” arany nanorudak előállítása és vizsgálata, 5.5 fejezet speciális optikai tulajdonságú határfelületi rendszerek: periodikusan nanostrukturált arany felületek (felületerősített Raman szórás), kapilláris litográfia arany nanorészecskékkel (monorészecskés arany gyűrű - nyaklánc).

A doktori munka legfőbb érdeme, kiemelendő erőssége az egyedi mérőrendszerek (mikrospektroszkópai mérőállomások) tervezése és megvalósítása, amellyel egyetlen nanorészecske optikai spektroszkópai jellemzése megvalósítható, a felületén és a környezetében végbemenő folyamatok (pl. ligandumcsere és aggregáció) a szórási spektrumának megváltozásán keresztül vizsgálhatók. A műszerépítés összetett munka, sokféle ismeretet/szakmai tudást, korszerű eszközök megvalósításánál még szoftverfejlesztést is igényel, a kémia tudomány területén kevesen vállalkoznak rá. Az igényesen tervezett és kivitelezett kísérletek és unikális mérések mellett kimagasló teljesítmény, hogy kolloid stabilitási modellszámításokkal, optikai tulajdonság szimulációkkal támasztotta alá eredményeit.

Megjegyzések és kérdések:

- Az értekezésben elég sok a gépelési hiba (pl. 26. o. „feltételtek”, 32. o. „felületi potenciáltó”, 43.o. „nanorészecskéknek”, 45. o. „oldatába kerületek”, 47. o. „A arany”, 49.o. „a mag mérte”, 50.o. „tengelyarán”, 72.o. „55. árba”, 75. o. „oldalén”, 76. o. „b oritottságú”, 87. o. „átrendeződhez”, 95. o. „aggráción”); néhány angol kifejezés is benne maradt (pl. 37. o. „spin-coaterrel történt”, 95. o. „random hot-spotok”, 105.o. „foltosság vagy „patchiness”), valamint angol feliratok a 25. ábra után csaknem minden ábrán.

Pórusos/kompakt szilika héjak arany magokon

- A kísérletek egy részében az arany nanorészecskéket szilika réteggel borítja, a mezopórusos réteget Stöber eljárással készíti és azt írja (28. o.), hogy „A kompakt szilika előállítása hasonlóan történik ... a PEG rétegbe történik a szilika kondenzáció.⁴⁸”. Ezzel *hogyan lesz kompakt az inheresen pórusos Stöber eljárással készített szilika szerkezet?*
- 45. o. „A SEM felvételek alapján megállapított részecske-geometria, valamint LB-filmszerkezet figyelembevételével megállapítható, hogy a mag/pórusos héj részecskéken a kompakt Stöber-szilika részecskékhez képest hozzávetőleg 2,6-szoros az R6G molekulák megkötődése” *Hogyan számolta?*
- 48. o. „kompakt szilika réteggel vontuk be (32. a ábra).” Stöber módszerrel (TEOS hidrolízis) pórusos szilika keletkezik (Ralph K. Iler: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1979.). Az ábra szerint így készítette *a plusz réteget. Hogyan lett kompakt?* Ez utóbbi szerkezet az ábrán nem látható. A „magrészecskék növekedése (32. a ábra).” *Hogyan valósul meg kompakt szilika burkolattal "védett" esetben?*
- 49.o. A „hőkezelést magasabb hőmérsékleten (400 °C) elvégezve a növesztési lépés sikertelen ...” A szilika szerkezet változása a kezelés (annealing) hőmérsékletével és időtartamával már ismert az irodalomból (lásd pl. DOI: 10.1039/c0cp00871k). A hőkezelés pontos körülményeit az értekezésben nem találtam. 400°C-n az adott idő alatt

már valószínűleg ki tud alakulni a kompakt szerkezet, ami ahogy írja már „gátolja a magrészecské növekedését.”

Fotoakusztikus mérések

Módszert fejlesztett, mérő berendezést épített (a sémája a 38. ábrán látható), ahol a fotoakusztikus forrást és a detektort is arany nanorészecskékből alakította ki. A demonstrált mérések nagy érzékenységet mutattak, a jövőben „lehetséges akár egyedi baktériumok aktivitásának vizsgálata is” amit írja (56. o.).

Tömbfázisú klaszterek

Az arany nanorészecskéket sztérikusan stabilizáló polimer réteg PEG molekuláinak hőmérséklet és só koncentráció függő konformáció változásával hangolta a szolok kolloid stabilitását, így szabályozva az aggregációt (56.o.), amit optikai spektrumok felvételével *in situ* jellemzett.

Mikrospektroszkópia

Az egyedi nanorészecskék spektroszkópiai mérésére berendezést tervezett és épített (64. o), kiváló igényes munkát végzett, még a nanorészecskék helyzetének igen pontos szoftveres pozicionálását is megoldotta „a kiváló reprodukálhatóság érdekében”, ahogy írja. Ez a mérőrendszer egy egyszerűbb mikrospektroszkóp tovább fejlesztése (67. o.).

Nanorudak, foltos nanorészecskék, heterodimer szerkezetek

Irányított önszerveződésére képes érdekes rendszereket állított elő kationos tenzid (CTAB) jelenlétében szintetizált nanorudak ciszteaminnal és 3-merkaptopropionsavval történő felületmódosításával.

- 62. o. Írja, hogy az „I. ábrán nyilakkal jelölt pozícióknál mutatják az extinkciós spektrumok időbeli változását két, az adott mérésnél jellemző hullámhossz értéknél.”, lemaradtak a nyilak az ábráról. Ezt a 46. ábra aláírásában is jelzi „Ugyanezen rendszerek időfüggő kioltási spektrumai egy adott hőmérsékleten (az I. panelon jelölt nyilak szerint) (II).” Amellett, hogy nem találtam a nyilakat az I panelen, a II. panelen nem a spektrumok, hanem a két jellegzetes hullámhossznál mért extinkció értékek időbeli változása látható.
- 51. ábra (68. o.) „Különböző CTAB háttérkoncentrációk mellett a ciszteaminkoncentráció függvényében tapasztalt kékeltolődás...”-t mutatja be a (b) panelen. A CTAB oldatok nagyon tömények a CTAB c.m.c.-jéhez és Kraft pontjához viszonyítva (CTAB: c.m.c.~1 mM és a Kraft pont ~25 °C körül van). *Milyen hőmérsékleten történtek a mérések? Micellák jelenléte az oldatban befolyásolja-e a felületi spektroszkópiát?*
- 71. o. „A tiol molekulák bekötődésének részletesebb vizsgálatához ... nem csak ciszteaminnal, de a vele közel azonos méretű 3-merkaptopropionsavval (MPA) is” történtek mérések. Ezen kismolekulák felületi megkötésénél valószínű nem a méret a döntő, hanem a felülethez nem kötő funkciók csoportjaik kémiaiája (a kötő csoportok azonosak a két kismolekulánál). A CTAB kettős réteggel burkolt pozitív töltést hordozó aranyrudak és a tiol csoport mellett -NH₂/-COOH csoporttal bíró kismolekulák helyett valószínű, hogy ionok (pH-függő speciáció) kölcsönhatása történik. Ciszteamin hozzáadás esetén kékeltolődés és az elektroforetikus mobilitás pozitív értékei kissé még pozitívabb lesznek. MPA-nál a vártakkal ellentétben vöröseltolődését tapasztaltak és „A negatívan töltött (pKa(MPA)=4,3) molekulák hatására a mobilitás pozitívabb értékeket vesz fel...”

„A növekvő MPA bekötés így nagyobb effektív törésmutatót (vöröseltolódás) és pozitívabb mobilitást eredményez.” Ráadásul igen nagy a növekmény, de csak a 10^{-3} mM MPA koncentrációnál nagyobb tartományban. Azt olvashatjuk, hogy „Ezek alapján joggal vetődik fel, hogy a ligandumcsere során a részecskék felületén, valamint a tömbfázisban is jelen lévő CTAB molekulák és a kisméretű tiolok közötti kölcsönhatás alapvetően befolyásolja a folyamatot.” Bírálóban meg felvetődik, hogy *mi is történik itt valójában?* Véleményem szerint az ionos kölcsönhatásokat kell figyelembe venni. Ha a felületre köt a MPA a tiol csoporttal, akkor a kifelé álló -COO- csoportok ionpárt képeznek a CTAB-bal, ezek alkil láncai pedig újabb CTAB-bal kerülnek hidrofób kölcsönhatásba (hemimicella szerű asszociátumok alakulnak ki).

- 54. ábrán 5 mM CTAB oldatokban végzett tömbfázisú mérések esetén a longitudinális LSPR csúcs eltolódást és az elektroforetikus mobilitás változást mutatja be a ciszteamin, ill. az MPA koncentráció függvényében a 10^{-3} – 10^1 , ill. 10^{-6} – 10^2 mM tartományokban. Valószínűleg a hozzáadott koncentrációkról van szó (ami persze ilyen „egy részecskés” esetben nem tér el az egyensúlytól). Ehhez képest az oldatban igen nagy CTAB felesleg van (a legnagyobb koncentrációjú néhány pont kivételével). *Miért nem foglalkozik az ionok közti kölcsönhatással, az ionpár képződéssel?* Az MPA esetén a várttal ellentétes változás a 10^{-3} mM feletti tartományban válik jelentőssé. A ciszteamin viszont nem volt vizsgálva a 10^{-3} mM-nál kisebb koncentrációjú rendszerekben. *Miért?*
- 72. o. 55. ábra „Ciszteamin és merkaptopropánsav megkötődésének in situ vizsgálata folyadékcellában egyedi nanorudakon (a).” „a rendszer extenzíven mosható, és a tömbfázisú CTAB koncentráció gyakorlatilag nullára...” csökken. *Kérdés, hogy mosással eltávolítható-e az Au felületről a CTAB. (Később kiderül, hogy marad CTAB a felületen.) Ez a felületi kötés minőségétől függ. Ismert ez az irodalomban?* A CTAB eltávolítása után elvégzett analóg optikai vizsgálatok „...pontosan ellentétesek a tömbfázisú mérések eredményével.” Így a CTAB felületi jelenlétének és oldatbeli koncentrációjának hatása jelentős.
- 75. o. „A bekötött MPA elősegíti a CTAB felületközei felhalmozódását,” ez összecseng az általam fentebb említett hemimicella-szerű asszociátum feltételezésével. A felületen valószínűsített szerkezeteket Szerző sematikusán az 58. ábrán ábrázolja. Egyetérték, hogy az oldatban CTAB-t nem tartalmazó esetben is marad a felületen CTAB, és lényegében a javasolt magyarázattal is.
- 76-92 o. A heterodimer képződés „a 'foltos', ciszteamin/PEG felületkezelt rudak...”-kal és más heterodimer szerkezetek (LB módszerrel ITO felületre vitt nagy szilika gömbökön összekötő és átfedő geometriával rendeződő Au nanorudak és az Au gömbök szilika sapkákkal (variált fedettségű és héjvastagságú gombák) készítése kiváló ötlet, érdekes szerkezeteket sikerült irányítottan előállítani, létezésüket kísérletekkel bizonyítani és számításokkal alátámasztani. A bonyolult, sokrétű kísérleti és elméleti munkát is tartalmazó fejezetet összefogottan ismerteti, eredményei figyelemre méltóak.

Határfelületi rendezett szerkezetek

- 93. o. Határfelületi rendezett szerkezetek: templátként szilika gömbök polimer rétegre vitt LB-monorétege szolgál, ami a hőkezelés során félig belesüllyed, majd Au bevonatot hoz létre a dómokon, ill. a szilika kioldása utáni mélyedésekben, így pozitív, ill. negatív

mintázatot állít elő. Az egyedi mélyedésekben vizsgálja a felületi erősítés hatását saját építésű Raman mikroszkóppal (82. ábra), ami ismét kiváló teljesítmény. Az erősítés mértéke kimagasló „25-ször jobb” (lásd a 84. ábrán). *Vajon felhasználható lesz a nyomelemzésben?* A kísérletekben etanolban oldott MBA molekulákkal kontrolláltan felületmódosított ~60 nm átmérőjű arany nanorészecskék előállítását (valószínűleg citráttal stabilizált Au részecskékből) optikai és felületi töltés állapot mérésekkel jellemzi. Vörös eltolódást, aggregációt és érdekes zéta potenciál változást tapasztal. Megállapítja, hogy az oldószerként használt etanol is hatással van a zéta potenciálra (96. o.), de kontrol méréseket nem végez, elmarad a hatás értelmezése is. Nem találtam az értekezésben utalást a jelenlévő elektrolit koncentrációjára/minőségére, noha közismert az ionerősség lényegi hatása a mért zéta potenciálra. Elemzi az MBA és citromsav disszociációjára jellemző pKa értékeket, azonban a pH-t nem ismerjük, pedig ez alapvető a disszociációs viszonyok megítéléséhez. Szabad kötőhelyek feltöltéséről beszél az Au felületen, azonban az Au szolok előállítása általában citrát feleslegben történik, így nem valószínű a szabad kötőhely, a ligandum csere viszont igen. A 3 –COOH csoportot tartalmazó citromsav cseréje az egy –COOH-t tartalmazó MBA-val viszont nem hoz létre több negatív töltésű felületi csoportot a felületen, így nem vezet a zéta potenciálok abszolút értékének növekedéséhez. „A nagy negatív ζ -potenciál mellett fellépő aggregáció az MBA molekulák jelenlétével összefüggő hidrogén kötések dominánssá válásával magyarázható.”¹¹⁹ írja az irodalomra hivatkozva. Ez nem meggyőző, nem ismerjük az alkohol hatását, noha az MBA hozzáadásával igencsak nő a dehidratáló hatású alkohol koncentrációja is. Tisztázni kellene továbbá a pH és az ionerősség nagyságát, ill. ezek változását is az MBA adagolással.

- 100. o. Végül kapilláris litográfias munkája során arany nanorészecskékből egyetlen részecskesorból álló gyűrűket hozott létre a templát szilika gömbök körül, amit kioldva maradt a monorészecskés „aranylánc”, ami szép és érdekes. Ma még nem tudjuk, hogy mire lesz jó, hogy lesz-e különleges hasznosítása a jövőben.

Összefoglalás

- 104. o. A 6. Összefoglalás pont elég általános és kitekintő jellegű lett.

Tézisek

Az Új tudományos eredményeket 14 tézispontban fogalmazza meg. A tézisek szövegezése világos, de esetenként túl általános, a konkrét körülményeket mellőző. A tézispontok állításai a disszertációs dolgozatban nagyrészt bizonyítottak. A tézispontok tartalmát elfogadom, a szövegezésükhöz néhány megjegyzést fűzök. Az 5. pontban a gépelési hiba („diszperzók”) mellett, a megfogalmazás kifogásolható „Az aggregáció mechanizmusát modellszámítások révén tanulmányoztuk”, jobb lett volna modellszámításokkal alátámasztani vagy esetleg bizonyítani. A 7. pontban gépelési hiba („heterodiemreken”). Végül többször szerepel a „rámutattunk”, „megmutattuk” állítmány, tézisekben elvárt a határozottabb állítások megfogalmazása. A 11. pont utolsó mondatának 2. része: „míg azonos koncentrációban alkalmazva az ellentétes töltéselőjelű 3-merkaptopropionsav stabilizálja a részecske felületén a CTAB réteget.”^{17T} lényegét elfedő megfogalmazás. Itt is egy gépelési hiba, de mellette az MPA megkötődés túl általánosan lett megfogalmazva; ami egy kissé ellentmondásos kísérleti

anyaggal van az értekezésben alátámasztva (egyszer kék, máskor vörös eltolódás jött létre, problémás az alkohol hatás, nincsenek tisztázva az ionos kölcsönhatások, a pH és az ionerősség szerepe).

Szerző tudományos munkája és az egyrészeszkés mikrospektroszkópai mérőállomás fejlesztése nemzetközi szinten elismert, az eredeti tudományos eredményei alapján javaslom a nyilvános vita kitűzését és a mű elfogadását, tekintettel a benne foglalt jelentős tudományos eredményekre, amelyekkel gyarapította a tudományozakat és hozzájárult annak továbbfejlődéséhez.

Szeged, 2022. április 7.



Tombácz Etelka
a MTA doktora (kémia tudomány)