

dr hab. Joanna Cybińska

Wrocław 21.09.2020

e-mail: joanna.cybinska@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

magister Dominki Przybylskiej

pt. „Up-konwersja w nanokrystalicznych fluorkach metali ziem alkalicznych i rzadkich, domieszkowanych jonami Yb^{3+} oraz Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} otrzymanych metodą hydrotermalną”.

Wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Promotor dr hab. Tomasz Grzyb, prof. UAM

Przedstawiona do recenzji dysertacja została przygotowana w formie zbioru czterech tematycznie spójnych artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, na co zezwala obowiązująca ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wszystkie publikacje zaliczone do jednotematycznego cyklu prac zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym i wysokiej renomie takich jak Journal of Materials Science, Scientific Reports, Journal of Alloys and Compounds, Inorganic Chemistry. Współczynnik oddziaływania wymienionych czasopism dla roku publikacji jest wysoki i wynosi 3.55-4.825. Rozprawa doktorska liczy 160 stron, które obejmują przedstawienie celu rozprawy doktorskiej, wstęp teoretyczny, omówienie wykorzystywanych metod syntezy oraz najważniejsze metody charakterystyki nanomateriałów, przedstawienie najważniejszych wyników otrzymanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej, a także kopie publikacji wraz z materiałami uzupełniającymi. Dodatkowo załączony jest także życiorys naukowy pani mgr Przybylskiej oraz kopie oświadczeń współautorów publikacji wchodzących w skład doktoratu.

W przygotowanej rozprawie układ kolejnych rozdziałów jest dość niefortunny. Całość rozpoczyna się nakreśleniem celu rozprawy, po którym następują polsko oraz anglojęzyczne streszczenia. Jednak kolejnymi wyszczególnionymi rozdziałami są życiorys naukowy oraz lista publikacji zarówno tych wchodzących, jak i niewchodzących w skład

rozprawy oraz spis prezentacji konferencyjnych. Dopiero po tych częściach pojawia się wstęp teoretyczny omawiający zagadnienia związane z dysertacją. W moim przekonaniu dla zachowania przejrzystości po nakreśleniu celu pracy powinna się pojawić część merytoryczna wraz z opisem najważniejszych osiągnięć i kopiami publikacji, natomiast życiorys i dorobek mogłyby znajdować się na końcu dokumentacji.

Tematyka rozprawy obejmuje optymalizację procedury syntezy nanorozmiarowych fluorków domieszkowanych jonami ziem rzadkich, w celu uzyskania materiałów o pożądanej morfologii wykazujących efektywną up-konwersję. Współcześnie rozwój nowych technologii powoduje, że wymagania stawiane substancjom do zastosowań luminescencyjnych obejmują nie tylko ich właściwości chemiczne, mechaniczne lub spektroskopowe, lecz zaczynają także dotyczyć wielkości ziaren lub morfologii projektowanego materiału. Tak więc, to właśnie synteza nanowymiarowych materiałów o zdefiniowanych funkcjonalnościach stanowi w ostatnim czasie jedno z najważniejszych wyzwań chemików, a jednocześnie oferuje możliwości szerszego modelowania właściwości finalnych produktów. Bardzo małe rozmiary ziaren powodują, że nanomateriały wykazują pewne właściwości fizyko-chemiczne, które w znaczący sposób odróżniają je od analogicznych materiałów makroskopowych lub kryształów. Doniesienia naukowe pokazują, że w materiałach nanowymiarowych szczególną rolę mogą odgrywać efekty kwantowe, współczynniki załamania światła przestają mieć wartości ich mikrorozmiarowych odpowiedników, zmianie ulegają też oddziaływania elektron-fonon, multifononowa relaksacja, pozycje krystalograficzne i symetrie lokalne jonu aktywnego czy procesy nieliniowe. Taka optymalizacja jest szczególnie istotna w przypadku materiałów domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców, które mogą wykazywać konwersję energii w górę. Ze względu na specyficzne właściwości takie jak wąskie pasma emisyjne, długie czasy życia poziomów wzbudzonych oraz stosunkowo wysoka stabilność fotochemiczna możliwe jest ich szerokie zastosowanie w medycynie, biologii, czy technologii. Jednakże, pomimo znacznego potencjału praktyczne wykorzystanie tego typu materiałów jest dotychczas ograniczone. Wzbroniony charakter przejść f-f jonów lantanowców powoduje, że układy te charakteryzują się niską wydajnością kwantową, ponadto stosunkowo niska wydajność kwantowa związana jest również z rozmiarem kryształitów. W skali nano stosunek powierzchni kryształitu do jego objętości znacznie wzrasta,



a bardzo rozwinięta powierzchnia prowadzi do pojawienia się bardzo dużej ilości słabo związanych atomów na powierzchni. Ponieważ duża część jonów aktywnych (lantanowców) znajduje się przy powierzchni, prowadzi to do bezpromienistego wygaszania energii przez fonony ligandów i rozpuszczalnika. Dla układów wykazujących up-konwersję, ta optymalizacja prowadząca do wzmocnienia luminescencji, poza projektowaniem morfologii materiału, może obejmować także dobór odpowiedniego sensybilizatora lub także modyfikację powierzchni ziaren poprzez ich pasywację lub funkcjonalizację.

Zatem podjęcie tej tematyki badawczej jest w pełni uzasadnione, gdyż zwłaszcza nanomateriały fluorkowe, stanowią grupę interesujących matryc dla jonów lantanowców ze względu na możliwość uzyskania ich charakterystycznej luminescencji.

Zgodnie z tematem dysertacji, celem prowadzonych w ramach pracy doktorskiej badań, nakreślonym na początku pracy było otrzymanie nanomateriałów domieszkowanych trójwartymi jonami lantanowców wykazujących intensywną up-konwersyjną luminescencję. Zamierzony cel został osiągnięty poprzez optymalizację procedury syntezy nanowymiarowych fluorków. W toku prac zmieniano między innymi stężenia domieszek, pH czy ilość jonów fluorkowych wprowadzanych w trakcie syntezy.

Jak wiadomo fluorki nieorganiczne stanowią bardzo bogatą rodzinę związków. W mojej ocenie we wprowadzeniu w tematykę pracy nieco zabrakło obszerniejszych informacji, dlatego do badań zostały wybrane właśnie układy MIF_2 ($M=Ca, Sr$) i $M_xRE_yF_z$ ($M=Ca, Sr, Ba$, $RE=Y, La, Gd, Lu$). Autorka wymienia zalety matryc fluorkowych, do których zalicza niską energię drgań sieci krystalicznej minimalizujące wygaszanie, stabilność chemiczną oraz fizyczną. Przy doborze matrycy istotną rolę odgrywa także układ krystalograficzny oraz promień jonowy kationów wchodzących w skład luminoforu. Dlatego w części omawiającej „budowę materiałów up-konwersyjnych” bardzo przydatne byłoby omówienie zagadnień strukturalnych wybranych matryc oraz położenia krystalograficznych, które mogą zajmować jony lantanowców. Niestety dla matryc MIF_2 ($M=Ca, Sr$) nie zostało we wprowadzeniu szczegółowiej omówione zagadnienie kompensacji ładunku związanego z podstawieniem w miejsce jonu dwuwartego trójwartego, mimo, iż jest ono poruszane w publikacjach wchodzących w cykl stanowiący rozprawę doktorską. Jest to bardzo istotny



czynnik, który jak wykazują doniesienia literaturowe może mieć znaczący wpływ na efektywność procesów luminescencyjnych.

W wyniku prowadzonych badań Dyplomantce udało się otrzymać zoptymalizowane nanomateriały fluorkowe o rozmiarach nie przekraczających 60 nm. Dla wszystkich materiałów przeprowadzono analizę struktury, morfologii oraz zbadano właściwości up-konwersyjne.

Chciałabym podkreślić rzetelność i dokładność w prowadzeniu badań mających na celu potwierdzenie dobrze zdefiniowanej hipotezy naukowej. Materiał zawarty w każdej z włączonych do cyklu publikacji jest bardzo obszerny (wiele koncentracji domieszek w szerokim zakresie stężeń, modyfikacje procedury syntezy). Równocześnie wyniki pomiarów zostały bardzo wnikliwie zanalizowane oraz zinterpretowane.

Każda publikacja wchodząca w skład cyklu zawiera dane zgromadzone dla bogatego zestawu próbek. Takie wnikliwe i konsekwentne badania pozwalają usystematyzować otrzymywane wyniki, a także wyciągnąć wnioski o charakterze bardziej ogólnym.

Dodatkowo za bardzo wartościową uważam pracę „Upconverting SrF₂ nanoparticles doped with Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ions – optimisation of synthesis method, structural, spectroscopic and cytotoxicity studies”, w której zostały przedstawione nie tylko wyniki prac nad optymalizacją syntezy i morfologii oraz pełną charakterystykę spektroskopową, lecz także wyniki badań wpływu otrzymanych nanocząstek na żywe komórki. Tego typu multidyscyplinarne studia są szczególnie cenne, gdyż otwierają nowe obszary potencjalnych zastosowań jako biomarkerów.

Z obowiązku recenzenta muszę zauważyć, że w tekście przewodnika odnaleźć można pewne niezręczności językowe, błędy interpunkcyjne oraz gramatyczne, które wynikają zapewne ze skrótów myślowych. W tekście Dyplomantka konsekwentnie używa terminu „jony fluoru zamiast jony fluorkowe”. W niektórych miejscach Autorka posługuje się żargonem naukowym na przykład „fluorki oparte o stechiometrię” lub „materiały... oparte o matryce fluorkowe”. Może to nieco razić osoby, które nie zajmują się tematyką up-konwersji oraz luminescencji ziem rzadkich. Ponadto Autorka sporą część dość lapidarnego referatu poświęca omówieniu i opisaniu metod charakterystyki nanomateriałów, które zostały wykorzystane w trakcie prowadzenia badań. Ponieważ są to typowe i standardowo stosowane



metody ten fragment mógłby zostać skrócony lub wręcz wyeliminowany z rozprawy doktorskiej na rzecz bardziej rozbudowanej części dotyczącej omówienia osiągniętych rezultatów.

Nie zmienia to jednak faktu, że jako całość pracy doktorskiej jest przygotowana starannie, a lektura pozostaje interesująca i zrozumiała w przekazie.

Chciałabym jedynie zachęcić Dyplomantkę do bardziej zdecydowanego prezentowania wniosków wynikających z prowadzonych badań, tym bardziej, że opublikowane bardzo wartościowe wyniki zdecydowanie na to pozwalają.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęło mi się kilka zagadnień, o których uszczegółowienie chciałabym prosić:

-w przewodniku Dyplomantka kilkakrotnie wspomina, że wszystkie otrzymane materiały mają charakter hydrofilowy ze względu na zastosowanie wody jako rozpuszczalnika w syntezie. Czy to oznacza, że wszystkie materiały otrzymywane tą metodą będą miały takie właściwości?

- kwestia, która nie jest bezpośrednio związana z tematyką rozprawy, ale została poruszona w części wstępnej na str. 19 - są tam wymienione materiały luminescencyjne, w tym kropki kwantowe oraz barwniki organiczne jako układy, w których zachodzi proces „*downconversion*”. Chciałabym prosić o przedstawienie mechanizmów tego zjawiska w wyżej wymienionych materiałach.

- w trakcie prowadzonych prac optymalizowanie syntezy wpływało na morfologię badanych materiałów. Biorąc pod uwagę potencjalne możliwości zastosowania nanowymiarowych fluorków domieszkowanych jonami lantanowców, chciałabym zapytać jaka zdaniem Dyplomantki byłaby idealna morfologia ziaren?

Oceniając całość dotychczasowych dokonań naukowych pragnę podkreślić, że całkowity dorobek naukowy pani mgr Dominiki Przybylskiej jest znaczący i obejmuje łącznie 8 oryginalnych prac, ogłoszonych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Doktorantka zgromadziła bogaty zarówno ilościowo i jakościowo dorobek naukowy,



a wszystkie jej dotychczasowe prace zostały opublikowane w prestiżowych, specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF). Dane bibliometryczne wskazują, że tematyka podjęta przez magister Przybylską cieszy się dużym zainteresowaniem, ponieważ publikacje, w których jest współautorką zostały już zacytowane szereg razy. Warto zauważyć, że w skład przedstawionego cyklu publikacji wchodzi 3 publikacje, których pani mgr Przybylska jest współautorem wraz z promotorem rozprawy, natomiast 4 jest wieloautorska. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami pani mgr Dominika Przybylska wykonała syntezę wszystkich materiałów, scharakteryzowała ich morfologię a także przeprowadziła pomiary i analizę strukturalną i spektroskopową. Ponadto, co jest warte szczególnego podkreślenia w 3 publikacjach wspólnie z promotorem określiła koncepcję pracy. To dowodzi dużej dojrzałości Dyplomantki, która aktywnie uczestniczyła w badaniach, a także w redagowaniu prac i przygotowywaniu odpowiedzi do recenzentów.

Wyniki otrzymane przez panią magister Przybylską były prezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie plakatów, a także wystąpień ustnych.

Dorobek naukowy Autorki wzbogaca kilkumiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Osnabruck zrealizowany w ramach projektu COST-STSM-CMI403 „The European upconversin network – from the design of photon-upconverting nanomaterials to biomedical applications”. W moim przekonaniu staż zagraniczny, szczególnie w trakcie wykonywania pracy doktorskiej bardzo wspomaga rozwój naukowy doktoranta, pozwalając mu poznać inne metody syntetyczne czy analityczne. Dodatkowo zmiana środowiska, metodyki, sposobu organizacji pracy naukowej, zapoznanie się ze zwyczajami panującymi w innym niż macierzysty ośrodku badawczym ma z pewnością korzystny wpływ na jego rozwój i samodzielność.

Doktorantka była lub jest wykonawcą w czterech grantach finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, Ministerstwo Nauki oraz Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Ponadto jest kierownikiem trwającego projektu Preludium, NCN. Zdobyć grantu na finansowanie badań już na tak wczesnym etapie kariery naukowym jest godne podkreślenia. Potwierdza, że Doktorantka podejmuje ważną i interesującą tematykę, potrafi nakreślić naukową hipotezę badawczą, a następnie przedstawia ją w sposób, który



przekonuje recenzentów. Jest to bez wątpienia bardzo dobry prognostyk na dalszy rozwój kariery pani mgr Dominiki Przybylskiej.

Podsumowując, po szczegółowej analizie przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej pani mgr Dominiki Przybylskiej stwierdzam, że w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” pragnę stwierdzić, że cykl czterech tematycznie spójnych artykułów składających się na pracę doktorską pani mgr Dominiki Przybylskiej pt. „Up-konwersja w nanokrystalicznych fluorkach metali ziem alkalicznych i rzadkich, domieszkowanych jonami Yb^{3+} oraz Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} otrzymanych metodą hydrotermalną.” spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność tematu i uzyskane rezultaty oraz imponujący dorobek naukowy Autorki powstały podczas prowadzenia badań wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.