



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

PROF.DR HAB.BARBARA SIEKLUCKA

Kierownik Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

Wydział Chemii UJ

Tel.+48(12) 686 2461

e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Szymona Goderskiego
p.t. „Wpływ efektów plazmonowych i magnetycznych na właściwości
fotofizyczne luminoforów zawierających jony lantanowców”
 (“Influence of plasmonic and magnetic effects on photophysical properties
of luminophores containing lanthanide ions”)
w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w
czasopismach naukowych**

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Szymona Goderskiego wykonana została w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Promotora prof.zw. dr hab. Stefana Lisa oraz Promotora pomocniczego dr Marcina Runowskiego. Praca ta jest mieści się w rozwijanej przez prof. zw. dr hab. Stefan Lisa tematyce badawczej związanej głównie z chemią nieorganiczną i koordynacyjną pierwiastków f-elektronowych, w tym syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nowych nanoluminoforów zawierających jony lantanowców, badań luminescencyjnych oraz nowych metod analitycznych w oparciu o metodę chemiluminescencyjną.

Doktorant podjął się interesujących badań nad syntezą nanomateriałów luminescencyjno-plazmonowych i luminescencyjno-magnetycznych oraz ich charakterystyki fizykochemicznej, w tym zbadania wpływu efektów magnetycznych i plazmonowych na efektywność emisji luminoforów. Badania przeprowadzone przez mgr Szymona Goderskiego bazują na bardzo dużym doświadczeniu prof. zw. dr hab. Stefana Lisa w tej dziedzinie i wpisują się w jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki nad projektowaniem i syntezą nowych nanomateriałów.

Badania te są bardzo aktualne i wartościowe z punktu widzenia badań podstawowych oraz potencjalnych zastosowań w optoelektronice, jako sensorów i środków biomedycznych w terapiach celowanych, dzięki kontrolowaniu właściwości luminescencyjnych przez bodźce zewnętrzne.

Cykl czterech publikacji stanowiący podstawę rozprawy doktorskiej poprzedziły streszczenia w języku polskim i angielskim. Następnie Doktorant przedstawił umotywowanie przedstawionych w pracy doktorskiej badań i skonkretyzowanie ich celów. Badania przeprowadzone przez mgr Szymona Goderskiego w ramach rozprawy doktorskiej miały przede wszystkim na celu rozszerzenie wiedzy na temat multifunkcyjnych nanomateriałów o strukturze typu rdzeń-powłoka oraz ich szczegółową charakterystykę

[ul. Gronostajowa 2](#)

[30-387 Kraków](#)

[tel. +48 12 686 26 00](#)

[fax +48 12 686 27 50](#)

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



fizykochemiczną. Doktorant otrzymał materiały luminescencyjno-plazmonowe oraz luminescencyjno-magnetyczne, w których jako fazę luminescencyjną zastosował luminofory oparte o jony lantanowców(III). Doktorant wyszczególnił kilka aspektów badawczych, a mianowicie: syntezę luminoforów zawierających jony Ln(III), otrzymywanie kompozytowych materiałów luminescencyjno-plazmonowych i luminescencyjno-magnetycznych oraz charakterystykę właściwości spektroskopowych otrzymanych materiałów.

Rozprawa doktorska mgr Szymona Goderskiego składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwszą część, literaturową, stanowi wprowadzenie do tematyki nanomateriałów, w tym nanomateriałów luminescencyjnych, plazmonowych i magnetycznych oraz przedstawienie podstawowych informacji o wielofunkcyjnych układach kompozytowych. Doktorant przedstawił zasadnicze informacje o nanomateriałach i ich specyficznych właściwościach. Omówił fizykochemiczne metody analizy nanomateriałów, w tym badania składu chemicznego, ich budowy i struktury. Przeanalizował podstawy właściwości powierzchniowych i spektroskopowych nanomateriałów. Wreszcie omówił nanomateriały luminescencyjne, wprowadzając zwięźle do tematyki luminescencji oraz przedstawił rodzaje materiałów luminescencyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości luminescencyjnych lantanowców. Kolejne fragmenty wstępu literaturowego doktorant poświęcił wybranym metodom otrzymywania luminoforów i nanoluminoforów z udziałem lantanowców oraz ich zastosowaniom. Następne rozdziały zostały poświęcone nanomateriałom plazmonowym, ich rodzajom i charakterystyce oraz wpływowi efektów plazmonowych na luminescencję. Doktorant zaprezentował wybrane metody otrzymywania nanostruktur metalicznych i ich związków charakterystykę. Ponadto przedstawił zastosowania nanocząstek metalicznych i efektów plazmonowych. Kolejnym rodzajem nanomateriałów, które pokrótce omówił Doktorant, są nanomateriały magnetyczne. Wprowadził skrótowo do rodzajów magnetyzmu ciała stałego, nanomagnetyzmu i metod otrzymywania nanomateriałów magnetycznych oraz ich zastosowań. Część literaturową zamykają rozdziały poświęcone krótkiemu omówieniu materiałów kompozytowych oraz wpływowi nanomateriałów na organizmy żywe i środowisko. Część literaturowa rozprawy doktorskiej, odzwierciedlająca zwięźle wszystkie zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej, została przedstawiona na 56 stronach, w oparciu o 150 publikacji.

Badawcza część rozprawy doktorskiej zawiera cykl 4 publikacji. Każda z nich poprzedzona jest omówieniem, zwracającym uwagę na najistotniejsze aspekty badawcze i przedstawiającym konkretne wnioski. Tak skonstruowane

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



omówienie rezultatów badawczych nie stanowi jednego, ciągłego opracowania, co niewątpliwie stanowiło by lepszą alternatywę spójnego tematycznie komentarza.

Doktorant przedstawił interesujące materiały luminescencyjno-plazmonowe typu rdzeń-powłoka, w którym luminescencyjny rdzeń, będący mieszaniną fluorków ziem rzadkich RE(III) został pokryty warstwą krzemionki a następnie nanocząstkami złota: $KY_3F_{10}:Tb/SiO_2-NH_2/Au$, $KY_3F_{10}:Eu/SiO_2-NH_2/Au$, i $CeF_3:Tb/SiO_2-NH_2/Au$. Doktorant przeprowadził ich syntezy, przeanalizował właściwości strukturalne i luminescencyjne oraz opracował dane eksperymentalne. Badania wykazały osłabienie luminescencji w porównaniu do luminescencji niezmodyfikowanych cząstek luminoforu. Wyniki badań opublikowane zostały w pracy „Preparation of Biocompatible, Luminescent-Plasmonic Core/Shell Nanomaterials Based on Lanthanide and Gold Nanoparticles Exhibiting SERS Effects” (J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 23788–23798).

Kolejne materiały luminescencyjno-plazmonowe, nad którymi pracował Doktorant, były oparte o luminescencyjne nanopręty $GdPO_4:Eu^{3+}$ zmodyfikowane nanocząstkami srebra. Celem prac eksperymentalnych było szczegółowe scharakteryzowanie wzajemnych oddziaływań pomiędzy wewnętrzną fazą luminescencyjną (nanopręty $GdPO_4$ domieszkowane jonami Eu^{3+}) i zewnętrzną plazmonową (nanocząstki srebra), rozdzielonymi od siebie warstwą amorficznej krzemionki. Doktorant przeprowadził ich syntezy, przeanalizował właściwości strukturalne i luminescencyjne oraz opracował dane eksperymentalne. Po naświetleniu światłem UV, materiały wykazywały jednocześnie czerwoną luminescencję pochodzącą od jonów Eu^{3+} i aktywność plazmonową pochodzącą od nanocząstek srebra. Doktorant wykazał, że również w tych materiałach następowało osłabienie luminescencji spowodowane ekranującym działaniem warstw krzemionki i nanocząstek srebra. Wyniki badań opublikowane zostały w pracy „Luminescent-plasmonic effects in $GdPO_4:Eu^{3+}$ nanorods covered with silver nanoparticles” (J. Lumin. 188 (2017) 24–30).

Dalsza część rozprawy poświęcona jest badaniom i wynikom nad materiałami luminescencyjno-magnetycznymi opartymi o magnetyt i łańcuchy helikalnych kompleksów jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} . Doktorant przeprowadził ich syntezy, przeanalizował właściwości strukturalne i luminescencyjne oraz opracował dane eksperymentalne. Doktorant wykazał, że pokrycie rdzenia magnetytowego pokrytego warstwą krzemionki a następnie łańcuchami helikalnych kompleksów Ln(III) nie powoduje zmian w ich właściwościach strukturalnych i luminescencyjnych. Ważnymi badaniami Doktoranta była dokładna charakterystyka ich właściwości fotofizycznych oraz określenie oddziaływań występujących pomiędzy fazą magnetyczną i luminescencyjną.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Doktorant wykazał, że badane nanomateriały wykazywały jednocześnie dobre właściwości luminescencyjne i supermagnetyczne, pochodzące od Fe_3O_4 . Pomiary luminescencji wykazały jej spadek, lecz w przypadku kompleksów Tb^{3+} umieszczonych na cząstkach magnetycznych w temperaturze pokojowej obniżała się ona w znacznie mniejszym stopniu niż dla analogicznych cząstek z kompleksami Eu^{3+} . Pomiary magnetyczne wykazały, że łańcuchy helikalnych kompleksów wykazują właściwości paramagnetyczne, podczas gdy rdzenie magnetytowe są superparamagnetykami. Efektem badań Autora jest również obserwacja, że pokrycie cząstek typu magnetyt/krzemionka łańcuchami kompleksów nie zwiększa średnicy pokrywanych cząstek. Doktorant wykazał w ten sposób, że można nadać cząstkom dobre właściwości luminescencyjne bez zwiększania rozmiaru warstw, co ma istotne znaczenie w przypadku zastosowań biomedycznych, wymagających silnej luminescencji i małego rozmiaru nanocząstek. Wyniki ukazały się w pracy „Lanthanide luminescence enhancement of core-shell magnetite-SiO₂ nanoparticles covered with chain-structured helical Eu/Tb complexes” (ACS Omega, doi:10.1021/acsomega.0c03746).

Bardzo interesującym osiągnięciem mgr Szymona Goderskiego było zbadanie wpływu wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia na właściwości luminescencyjne mikrocząstek $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}$, i Er^{3+} . Eksperymenty przeprowadzone w warunkach jednoczesnego wysokiego ciśnienia (do 8 GPa) i wysokiej temperatury (do 473 K) potwierdziły możliwość zastosowania tego materiału jako bezdotykowego optycznego czujnika do jednoczesnego pomiaru temperatury i ciśnienia. Wyniki badań opublikowano w pracy „Lanthanide Upconverted Luminescence for Simultaneous Contactless Optical Thermometry and Manometry Sensing under Extreme Conditions of Pressure and Temperature” (ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 40475–40485).

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska zawiera cenny materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Źródłem badań mgr Szymona Goderskiego były wielofunkcyjne cząstki luminescencyjno-plazmonowe oraz luminescencyjno-magnetyczne zawierające jony Ln^{3+} , charakteryzujące się przede wszystkim wąskimi pasmami emisyjnymi i długimi czasami życia widzialnej luminescencji (jony Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} i Gd^{3+}). Otrzymane materiały miały strukturę typu rdzeń-powłoka, w której luminescencyjny lub magnetyczny rdzeń został pokryty warstwą amorficznej krzemionki. W przypadku materiałów luminescencyjno-plazmonowych rdzeń luminescencyjny znajdował się wewnątrz cząstki rdzeń-powłoka, natomiast plazmonowe nanocząstki na zewnątrz tej struktury. Określono wpływ metalicznej nanofazy na właściwości luminescencyjne luminoforu i wykazano ich potencjalne możliwości aplikacyjne. W



przypadku układów luminescencyjno-magnetycznych do badań użyto nanocząstek typu magnetyt/krzemionka pokrytych łańcuchami helikalnych kompleksów Ln(III). Materiały wykazywały wystarczająco dobre właściwości luminescencyjne i magnetyczne a luminofory nie powodowały zauważalnego zwiększenia średnicy ziaren. Bardzo interesującym osiągnięciem mgr Szymona Goderskiego było zbadanie wpływu wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia na właściwości luminescencyjne mikrocząstek $YF_3: Yb^{3+}$, i Er^{3+} . Otrzymane wyniki posłużyły do opracowania nowego bezdotykowego czujnika do jednoczesnego pomiaru ciśnienia i temperatury.

Na podkreślenie zasługuje również fakt, iż mgr Szymon Goderski swobodnie posługiwał się w pracy eksperymentalnej trudnymi i złożonymi metodami otrzymywania kompozytowych materiałów luminescencyjno-plazmonowych i luminescencyjno-magnetycznych oraz szeregiem technik badawczych do charakterystyki właściwości spektroskopowych otrzymanych materiałów (TEM, XRD, spektrofluorymetria, absorpcja UV-Vis, DLS, zeta-potencjał, spektroskopia Ramana i FT-IR, pomiary cytotoxycznosci, mapowanie składu chemicznego EDX i pomiary magnetyczne). Przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do naszej wiedzy o nanomateriałach luminescencyjno-plazmonowych i luminescencyjno-magnetycznych oraz ich charakterystyki fizykochemicznej, w tym wpływu efektów magnetycznych i plazmonowych na efektywność emisyjną luminoforów.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 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 późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Szymona Goderskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam ponadto wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej ze względu na wysoką wartość otrzymanych rezultatów, co wyraziłam powyżej w uwagach końcowych. Znakomite wyniki mgr Szymona Goderskiego osiągnięte w pracy doktorskiej znajdują odzwierciedlenie w 4 publikacjach z listy JCR.

Kraków, 15 grudnia 2020

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl