

Katowice, 28.02.2024r.

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Sylwii Ryszczyńskiej
pt. "Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek
sensybilizowanych jonami Er³⁺ i Ho³⁺"

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej pod tytułem „Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami Er³⁺ i Ho³⁺” została zrealizowana i napisana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Tomasza Grzyba w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Została oparta na spójnym tematycznie cyklu artykułów naukowych.

Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej związana jest, w szerokim rozumieniu, ze zjawiskiem konwersji energii w górę (z ang. up-konwersji), zachodzącym w luminoforach domieszkowanych jonami lantanowców. Od wielu dekad zjawisko konwersji promieniowania podczerwonego IR o dużej gęstości mocy na światło widzialne jest obecne w światowej literaturze naukowej, związanej z materiałami zawierającymi jony metali ziem rzadkich. Dobrze znanymi dzisiaj materiałami konwertującymi promieniowanie są szkła lub kryształy aktywowane jonami ziem rzadkich, znajdujące zastosowania w szeroko rozumianej optoelektronice. Wykorzystanie znacznego postępu i osiągnięć naukowych z ostatnich lat, związanych z nanotechnologią i nanochemią, otworzyło przed nanomateriałami konwertującymi promieniowanie nowe, obiecujące możliwości zastosowania w dziedzinie medycyny. Zagadnienia podjęte w rozprawie wpisują się w tą ważną, szczególnie z punktu widzenia aplikacyjnego, problematykę naukową.

Praca doktorska obejmuje łącznie 90 stron. Została napisana w formie spójnego tematycznie cyklu 3 współautorskich artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o znacznych współczynnikach wpływu, jak *ACS Applied Nano Materials* (IF 6,14), *Methods and Applications in Fluorescence* (IF 3,849) i *Scientific Reports* (IF 4,997) w latach 2021-2023. We wszystkich wymienionych publikacjach mgr Sylwia Ryszczyńska jest pierwszym autorem, ale nie pełniła roli autora do korespondencji. Oświadczenia współautorów informują o wkładzie pracy Doktorantki obejmującym opracowanie koncepcji, syntezę nanocząstek fluorkowych, charakterystykę strukturalną i morfologiczną, wykonanie części pomiarów spektroskopowych, analizę otrzymanych wyników, a także udział w opracowaniu manuskryptów i wykonanie rysunków.

Praca doktorska została podzielona na kilka rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Artykuły naukowe wchodzące w skład rozprawy poprzedza komentarz obejmujący streszczenie w języku polskim i angielskim, spis publikacji wchodzących w skład rozprawy oraz nie związanych bezpośrednio z pracą doktorską, cel rozprawy, wprowadzenie teoretyczne, część eksperymentalną, omówienie metod syntezy i metod badawczych zastosowanych do scharakteryzowania otrzymanych nanocząstek, omówienie otrzymanych wyników, podsumowanie, wykaz cytowanej literatury (129 pozycji literaturowych), życiorys naukowy Doktorantki, kopie oświadczeń współautorów oraz w końcowej części kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy. W kilku początkowych rozdziałach wyjaśniono zjawisko procesu up-konwersji, główne mechanizmy, materiały wykazujące konwersję promieniowania w górę, charakterystykę lantanowców oraz różne zastosowania materiałów konwertujących. Po tym wprowadzeniu teoretycznym Autorka umieściła zasadniczą część eksperymentalną. Zostały w niej omówione metody syntezy oraz metody charakterystyki otrzymanych nanomateriałów zarówno strukturalne, morfologiczne, jak i spektroskopowe. Część eksperymentalną kończy omówienie wyników badań własnych oraz krótkie podsumowanie.

W początkowym rozdziale został przedstawiony cel rozprawy. Głównym jej celem było otrzymanie nanocząstek domieszkowanych trójwartościowymi jonami erbu i holmu oraz zbadanie zachodzącego w nich zjawiska up-konwersji. Dzięki odpowiedniemu doborowi parametrów technologicznych oraz optymalizacji procedur syntezy otrzymano nanocząstki o pożądanym właściwościach fizykochemicznych, jak jednofazowa struktura i niewielkie rozmiary, co jest obiecujące z punktu widzenia zastosowań, np. w medycynie; bioobrazowaniu, czy terapii fotodynamicznej.

Nanocząstki zsyntezowano z wykorzystaniem metody hydrotermalnej (P1, P2) oraz metody współstrącania w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych (P3). Szczegółowy zakres podjętych w ramach pracy badań obejmował: (1) syntezę nanocząstek, (2) zbadanie właściwości strukturalnych i morfologicznych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, (3) stabilności utworzonych koloidów z wykorzystaniem pomiarów dynamicznego rozpraszania światła i potencjału zeta oraz mechanizmu up-konwersji z wykorzystaniem spektroskopii optycznej.

Przedstawiony materiał eksperymentalny jest interesujący. Dobór metod badawczych wykorzystanych w pracy jest właściwy i adekwatny do postawionego celu.

Doktorantka dokonała właściwego doboru jonów optycznie aktywnych oraz matryc w postaci fluorków metali ziem alkalicznych i rzadkich (SrF_2 , $\beta\text{-NaYF}_4$), które dzięki niskiej energii fononowej ograniczają procesy relaksacji niepromienistej, konkurujące z procesem konwersji energii w górę. Układy domieszkowane jonami Er^{3+} i Ho^{3+} wykazują również korzystny układ poziomów energetycznych sprzyjający procesom up-konwersji. Otrzymane nanomateriały dają ponadto możliwość wzbudzenia, a także obserwowania emisji w zakresie tzw. okien biologicznych (drugiego i trzeciego), co jest szczególnie istotne w zastosowaniach medycznych. Uzyskanie nanocząstek o strukturze typu rdzeń@powłoka wpłynęło także na zwiększenie wydajności procesów up-konwersji. Projektowanie takich struktur pozwala bowiem na wzmocnienie procesów up-konwersji i ograniczenie konkurujących procesów dezaktywacji niepromienistej, będących wynikiem defektów powierzchniowych oraz wysokich energii fononowych otaczających ligandów, czy rozpuszczalnika. Układy takie mogą podlegać ponadto różnym modyfikacjom, prowadzącym do uzyskania biokompatybilności, czy nietoksyczności, co z punktu widzenia zastosowań medycznych jest szczególnie ważne. Zastosowana przez Doktorantkę strategia jest wobec tego właściwa i zasadna. Skuteczna była również przeprowadzona przez Autorkę optymalizacja procesu syntezy, poprzez analizę wpływu parametrów takich jak: ilość i wzajemny stosunek reagentów, temperatura, czas reakcji, czy sposób oczyszczania próbek. Niewielkie rozmiary, jednofazowa struktura i możliwość wzbudzenia otrzymanych nanomateriałów w zakresie drugiego okna biologicznego i detekcji emitowanego promieniowania w zakresie pierwszego okna sprawia, że są one obiecującymi układami do zastosowań medycznych. Założony cel naukowy rozprawy został zatem w pełni zrealizowany.

Strona formalna i edycyjna rozprawy nie budzi zastrzeżeń. W odniesieniu do merytorycznej strony rozprawy mam kilka pytań, które nasuwają się w trakcie czytania i które wymieniam poniżej:

1. W pracach P1 i P2 opisano procesy i mechanizmy konwersji energii w górę zachodzące w nanocząstkach SrF_2 zawierających jony Er^{3+} i Ho^{3+} . Czym kierowała się Doktorantka przy wyborze matrycy fluorku strontu spośród innych fluorków metali (CaF_2 , BaF_2) należących do tej samej niskofononowej rodziny nanocząstek typu MF_2 opisywanych w literaturze?
2. Autorka stwierdza, że w nanocząstkach fluorku strontu jony Sr^{2+} o większym promieniu jonowym są częściowo zastąpione jonami Er^{3+} lub Ho^{3+} o mniejszych promieniach jonowych. Należałoby również wspomnieć o braku kompensacji ładunku przy częściowym zastąpieniu dwuwartościowych jonów strontu przez trójwartościowe jony ziem rzadkich. Tego problemu nie ma w przypadku zastąpienia jonów Y^{3+} przez jony Ho^{3+} w nanocząstkach $\beta\text{-NaYF}_4$. Czy fakt ten ma istotny wpływ na otrzymane charakterystyki luminescencyjne, porównując wyniki badań otrzymanych dla jonów Ho^{3+} w nanocząstkach SrF_2 (praca P2) i $\beta\text{-NaYF}_4$ (praca P3) przy wzbudzeniu długością fali ~ 1150 nm?
3. W podsumowaniu na stronie 69 Autorka stwierdza, że wielkość nanocząstek SrF_2 zmienia się znacznie i krytycznie zależy od stężenia jonów Ho^{3+} w przeciwieństwie do jonów Er^{3+} . Dla układu z jonami erbu (praca P1) wielkość nanocząstek fluorkowych zmienia się od 19,3 nm ($\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$) do 12,7 nm ($\text{SrF}_2:29\%\text{Er}^{3+}$), natomiast dla układu z jonami holmu (praca P2) wielkość nanocząstek zmienia się od 127,8 nm ($\text{SrF}_2:4.9\%\text{Ho}^{3+}$) do 41,1 nm ($\text{SrF}_2:22.5\%\text{Ho}^{3+}$). Jak można wytłumaczyć ten fakt, skoro nanocząstki otrzymano tą samą metodą hydrotermalną oraz promienie jonowe Er^{3+} i Ho^{3+} są porównywalne?
4. W pracach P1 i P3 Autorka badała nanocząstki konwertujące promieniowanie podczerwone również pod kątem zastosowań w termometrii luminescencyjnej. Jak Doktorantka ocenia właściwości termometryczne badanych układów (w szczególności czułość i rozdzielczość termiczną) w porównaniu do podobnych nanokryształów fluorkowych znanych z literatury?

Rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej spełnia w mojej ocenie wymagania ustawowe (art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Piskorski