



Rzeszów 2020-08-19

Dr hab. Robert Pązik Prof. UR  
Katedra Biotechnologii

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Przybylskiej zatytułowanej:

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

Pani mgr Dominiki Przybylska swoje autorskie osiągnięcia naukowe wieńczące studia III stopnia stanowiące przedmiot ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki chemiczne przedstawiła do recenzji w postaci spójnego tematycznie cyklu artykułów naukowych. Stąd też praca ta ma charakter zwięzłego autoreferatu, w którym autorka zawarła najistotniejsze informacje pozwalające na zapoznanie się z istotą rozprawy doktorskiej. Autorka dokonała logicznego podziału pracy na najważniejsze rozdziały, w których w sposób jasny i logiczny przedstawiła cel pracy, życiorys, listę osiągnięć naukowych zarówno będących kanwą doktoratu jak również tych spoza głównego nurtu jej zainteresowań. W dalszej części Pani Dominika zapoznaje czytelnika z tematyką pracy odnosząc się do aktualnego stanu wiedzy, opisuje metodologię oraz najważniejsze wyniki badań. Rozprawa wraz z dołączonymi publikacjami i oświadczeniami współautorów liczy 160 stron z czego właściwa część autoreferatu stanowi 48 stron.

Praca doktorska została wykonana pod opieką Pana dr hab. Tomasza Grzyba Prof. UAM na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i dotyczy syntezy nanomateriałów funkcjonalnych z rodziny fluorków wykazujących zjawisko konwersji energii w górę realizowane za pomocą modyfikacji strukturalnej wybranych matryc trój-dodatnimi kationami lantanowców, wykorzystując jako sensybilizator  $Yb^{3+}$  bądź  $Nd^{3+}$  w parach  $Er^{3+}$  i  $Tm^{3+}$ . Tematyka badawcza bez wątpienia wpisuje się w światowe trendy dotyczące poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych o wysokiej wydajności kwantowej i intensywności emisji do zastosowań w szeroko pojętych aplikacjach biomedycznych takich jak bio-obrazowanie, transport leków, termometria emisyjna itp. w oparciu o zjawisko konwersji energii w górę, które pozwala na zastosowanie niskoenergetycznego wzbudzenia z zakresu optycznej bramki biologicznej w celu uzyskania wydajnej emisji w zakresie widzialnym. W pracy poruszono bardzo wiele wątków związanych zarówno z samym opracowaniem jak i optymalizacją metody otrzymywania nanomateriałów ( $SrF_2$ ,  $CaF_2$  oraz  $M_xRE_yF_z$ ), a także kontrolą właściwości optycznych pod kątem maksymalizacji intensywności emisji. Dołożono dodatkowych starań określając efekty cytotoksyczne uzyskanych zawiesin koloidalnych, co pozwala





na poznanie rzeczywistego potencjału otrzymanych związków w zastosowaniach bio-medycznych. Założone, bardzo ambitne cele pracy zostały wedle mojego przekonania osiągnięta z nawiązką i wymagały ogromnego zaangażowania doktorantki w realizację badań. Nie mam również wątpliwości, że sporą zasługę ma w tym również promotor, który jest uznanym specjalistą w zakresie projektowania materiałów wielofunkcyjnych i stworzył doskonałe warunki dla rozwoju naukowego Pani mgr Dominiki Przybylskiej.

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej autorka przedstawiła cztery artykuły naukowe prezentujące oryginalne wyniki badań, które zostały opublikowane w renomowanych i wysoce specjalistycznych czasopismach takich jak *Journal of Materials Science* (współczynnik oddziaływania 3,5), *Scientific Reports* (współczynnik oddziaływania 4,0), *Journal of Alloys and Compounds* (współczynnik oddziaływania 4,65) oraz *Inorganic Chemistry* (współczynnik oddziaływania 4,8). Na podkreślenie zasługuje fakt, że w trzech tych pracach Pani Dominika jest pierwszym autorem, a większość z nich jest dwu-autorska, co może świadczyć o wysokich kompetencjach doktorantki i opanowaniu wielu umiejętności związanych z prowadzonymi badaniami. Oprócz tego doktorantka może pochwalić się również czterema dodatkowymi pozycjami publikacyjnymi w świetnych periodykach takich jak *Nanoscale* (współczynnik oddziaływania 6,9) czy też *Journal Materials Chemistry C* (współczynnik oddziaływania 7,0). będącymi flagowymi czasopismami w uprawianej dziedzinie. Na uwagę zasługują również fakt, że Pani mgr Przybylska była kierownikiem grantu Preludium fundowanego przez Narodowe Centrum Nauki i wykonawcą szeregu projektów, odbyła kilku miesięczny staż w ramach akcji COST, Uniwersytet w Osnabrück w Niemczech oraz była aktywnym uczestnikiem wielu konferencji naukowych o zasięgu międzynarodowym (trzy wystąpienia ustne, 10 prezentacji w formie komunikatów plakatowych).

Chciałbym również podkreślić, że poziom badań zaprezentowanych we wszystkich publikacjach jest światowy i opiera się na aktualnej metodologii. Prace, te są wykonane z najwyższą starannością i są okraszone bogatym materiałem uzupełniającym. Za najważniejsze osiągnięcia Pani mgr Dominiki Przybylskiej uważam, wypracowanie know-how zakresie syntezy materiałów optycznych na bazie fluorków z wykorzystaniem metody hydrotermalnej w szczególności tych o strukturze rdzeń-otoczka, optymalizację techniki syntezy i składów pierwiastkowych gwarantujących uzyskanie materiałów o wysokiej intensywności emisji konwersji energii w górę oraz otrzymanie nanomateriałów fluorkowych typu  $M_xRE_yF_z$  modyfikowanych  $Yb^{3+}$  i  $Er^{3+}$ . Na pochwałę zasługuje również fakt identyfikacji mechanizmów transferu energii oraz wpływu różnych czynników na końcowe właściwości związków.





Jak to jednak się zdarza w trakcie pisania rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominice Przybylskiej nie udało się uniknąć kilku drobnych błędów, które prawdopodobnie wynikały ze stosowania skrótów myślowych wynikających ze specyfiki pracy laboratoryjnej bądź stanowiły element nie uwagi. Stąd też bardzo proszę o doprecyzowanie kilku zagadnień, które przedstawiłem poniżej.

- (1) W całej pracy przewija się nomenklatura anglojęzyczna związana z określeniem procesu konwersji energii w górę, w związku z tym czy naprawdę jako, że rozprawa pisana jest w języku polskim nie udało się uniknąć ciągłego nazywania zjawiska, dobrze przecież zdefiniowanego w polskiej nomenklaturze poprzez używanie określenie **up-konwersja**?
- (2) Na stronie 9 w streszczeniu napisane jest cytat „...**a luminofory na ich bazie charakteryzują się wysoką wydajnością kwantowej luminescencji**” w kontekście konwersji energii w górę? zatem jaka jest teoretyczna najwyższa wydajność kwantowa jaką można uzyskać w tym procesie, a jakie uzyskuje się aktualnie na bazie tych materiałów? Proszę odnieść się również do wartości wydajności prezentowanej w pracy P4 w *Inorganic Chemistry*.
- (3) Strona 22 cytata „**Procesem towarzyszącymi temu mechanizmowi może być przeniesienie energii z asystą fononu, umożliwiając zajście procesu pomimo różnicy energetycznej pomiędzy jonami**” o jakiej energii Pani tu wspomina, uważam, że jest to niefortunny skrót myślowy, proszę o doprecyzowanie.
- (4) Strona 29 cytata zdanie użyte w kontekście zwiększania wydajności bądź intensywności emisji „...**dodatek takich jonów jak... Fe<sup>3+</sup>...**”, w materiałach optycznych najczęściej dodatek Fe<sup>3+</sup> stanowi problem prowadzący do wygaszenia luminescencji, proszę o komentarz w jaki sposób mógłby on poprawić „jakość” emisji?
- (5) Ta sama strona proszę o krótki komentarz dotyczący sensu wykorzystania lasera o gęstości optycznej **5x10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>** w zastosowaniach biologicznych?
- (6) Ta sama strona cytata „...**wynikającego z wysokiej absorpcji promieniowania o długości fali 980 nm przez wodę.**”. Proszę o doprecyzowanie jak wysoka jest ta absorpcja w porównaniu do 808 nm, skoro 980 nm jest w zakresie I optycznej bramki biologicznej?
- (7) Strona 32 pojęcie **ligand attraction** przetłumaczono na absorpcję ligandu, czy jest ono tu właściwie użyte w kontekście tego co się ma faktycznie wydarzyć?
- (8) Strona 36 cytata „ **Analiza elementarna służąca do określenia zawartości jonów takich jak azot, węgiel, wodór i siarka w próbce. Analiza przeprowadzona poprzez pomiar powstających tlenków...**” nie mam pojęcia jaką analizę Pani tu wykonała, proszę o doprecyzowanie w jaki sposób to wykonano?





- (9) Strona 37 cytata w części dotyczącej pomiaru z wykorzystaniem dynamicznego rozpraszania światła „...**oraz ich ładunek powierzchniowy**” proszę o podanie definicji potencjału zeta i zweryfikowanie poprawności tego stwierdzenia.
- (10) Strona 38, ostatni akapit, proszę o komentarz co do metodyki pomiaru wydajności kwantowej szczególnie w ujęciu procesu konwersji energii w górę, problemy, stosowane techniki, nie do końca rozumiem sens tego zdania, czy to oznacza, że pozostałe pomiary spektroskopowe wykonane we wszystkich Pani pracach są pozbawione sensu, bo nie można ich porównać?

Podsumowując, pomimo kilku krytycznych uwag przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi zbiór bardzo interesujących i oryginalnych wyników badań i absolutnie nie ujmuje wartości merytorycznej tychże. W związku z tym uważam że praca doktorska Pani mgr Dominiki Przybylskiej spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w ustawie w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr Przybylskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. **W uznaniu wartości zaprezentowanego osiągnięcia składam również wniosek o wyróżnienie osiągnięcia Pani mgr Dominiki Przybylskiej.**