



Wrocław, 19.09.2016

dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7354
e-mail: paula.gawryszewska@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Prorok

Pani mgr Katarzyna Prorok przedstawiła do oceny rozprawę doktorską zatytułowaną „Wpływ domieszek jonów optycznie aktywnych oraz pasywacji powierzchni na właściwości spektroskopowe koloidalnych nanokrystalitów NaYF_4 ”, wykonaną w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz we Wrocławskim Centrum Badań EIT+ pod kierunkiem dr hab. Artura Bednarkiewicza, prof. INTiBS.

Rozprawa została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu trzech artykułów, opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej w latach 2013-2016, uzupełnionego o wyczerpujące omówienie w języku polskim. Taka forma rozprawy jest zgodna z wymogami formalnymi, określonymi w art. 13 pkt. 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki. Do rozprawy został dołączony również materiał nieopublikowany zawierający wyniki, które mają wejść w skład przygotowywanego artykułu. Materiał ten nie podlega ocenie z przyczyn formalnych, ale można go traktować jako użyteczny element w kontekście badań prowadzonych przez Doktorantkę.

Rozprawa zawiera:

wprowadzenie (5 stron), cele pracy (2 strony), wstęp teoretyczny (26 stron); omówienie metod syntezy i stosowanych metod badawczych (8 stron), syntetyczne przedstawienie wyników wraz z podaniem wkładu własnego do każdej publikacji (17 stron), publikacje, wnioski (3 strony), literaturę (109 pozycji), wykaz publikacji i

wystąpień konferencyjnych. Doktorantka jest współautorką 8 publikacji, jednego rozdziału w książce, wyniki prezentowała na 11 konferencjach oraz uczestniczyła w trzech projektach badawczych.

Zainteresowania Doktorantki obejmują nanokrystaliny, które składają się z nieorganicznej matrycy domieszkowanej optycznie aktywnymi jonami lantanowców i wykazują konwersję energii wzbudzenia w górę o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych.

We wprowadzeniu Doktorantka w sposób przekonujący uzasadnia wybór tematyki badawczej. Krótko zapoznaje z różnymi typami znaczników fluorescencyjnych używanych przy biodetekcji czy w bioobrazowaniu, jak również z problemami napotykanymi podczas ich stosowania takimi jak: autofluorescencja materiału badawczego, fotodegradacja znacznika, rozpraszanie promieniowania wzbudzającego przez niejednorodnie strukturalnie tkanki, niewielka głębokość penetracji w tkankach, uszkodzenia DNA. Wskazuje na potrzebę poszukiwania, nowych, fotostabilnych i wydajnych kwantowo znaczników luminescencyjnych działających w zakresie tzw. okna spektralnego materiału biologicznego (zakres od 650 do 1450 nm). Jednocześnie ukazuje możliwości rozwiązania wymienionych powyżej problemów poprzez wykorzystanie nanotechnologii w połączeniu ze zjawiskiem spektroskopowym - konwersji energii wzbudzenia w górę. Do badań wybiera nanokrystaliny, których matrycą jest fluorek itrowo-sodowy NaYF_4 - jedna z najbardziej optymalnych matryc dla zjawiska konwersji energii wzbudzenia w górę. Jako domieszki proponuje jony Yb^{3+} , Tb^{3+} ; Yb^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} ; Yb^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} ; oraz Yb^{3+} , Tb^{3+} i Mn^{2+} . Doktorantka jasno definiuje cel pracy, którym jest opracowanie procedur syntezy nanowymiarowych krystalitów aktywowanych wymienionymi powyżej jonami metali. Cel główny osiągnie poprzez zrealizowanie celów szczegółowych polegających na zoptymalizowaniu szeregu parametrów, które mają wpływ na intensywność emisji anty-Stokesowskiej. W zakresie zainteresowań Autorki jest też zaproponowanie mechanizmów konwersji energii wzbudzenia w górę. W pierwszym etapie Doktorantka planuje opracowanie procedur syntezy nanokrystalitów NaYF_4 o wąskim rozkładzie wielkości ziaren oraz nanokrystalitów typu rdzeń/otoczka, które składają się z rdzenia i wielu otoczek o jednakowym bądź różnym składzie. Następnie określenie wpływu koncentracji domieszek oraz zbadanie wpływu rodzaju otoczki, jej grubości i metody jej nakładania na właściwości fizykochemiczne nanokrystalitów. Na uwagę zasługuje fakt, że planowane wzmacnianie intensywności

emisji up-konwersyjnej realizowane jest nie tylko poprzez syntezę nanokrystalitów typu rdzeń/otoczka pasywna, ale poprzez syntezę nanokrystalitów typu rdzeń/otoczka aktywna zawierającą domieszkę aktywnych optycznie jonów Nd^{3+} .

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i wpisuje się w ogólnoświatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów – funkcjonalnych nanocząstek o wymiarach poniżej 50 nm, zawierających jony lantanowców i mających potencjalne możliwości aplikacyjne w biotechnologii i biologii. Biologiczne zastosowania nanomateriałów wymagają opracowania metod modyfikacji ich powierzchni, a funkcjonalizacja powierzchni nanoznaczników jest istotna dla uzyskania ich biospecyficzności. O aktualności tematyki badawczej podjętej w ramach przedstawionej rozprawy świadczy fakt, że cytowana literatura w większości dotyczy publikacji z kilku ostatnich lat jak też fakt, że ostatnia publikacja pani mgr Katarzyny Prorok z 2016 r. ma już kilka cytowań obcych.

We wstępie teoretycznym Doktorantka omawia właściwości spektroskopowe jonów lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska konwersji energii wzbudzenia w górę. Przy omawianiu właściwości spektroskopowych lantanowców dotyczących przejść w obrębie podpowłoki 4f zabrakło moim zdaniem krótkiej informacji dotyczącej przejść typu dipola elektrycznego i przejść typu dipola magnetycznego. Doktorantka używa ogólnego stwierdzenia „przejścia zabronione” jednak wydaje się, że dozwoloność przejść powinno dyskutować się w kontekście danego mechanizmu. Autorka szczegółowo omawia 6 mechanizmów konwersji energii wzbudzenia w górę (ESA – absorpcja ze stanu wzbudzonego, ETU – sumowanie się fotonów na drodze transferu energii, CS – kooperatywne uczulenie, CL – kooperatywna emisja, PA – proces lawinowej emisji fotonów, EMU – konwersja energii w górę za pośrednictwem migracji energii) w oparciu o liczne dane literaturowe, dokumentując je diagramami energetycznymi charakterystycznymi dla danego mechanizmu. Uważam, że omówienie byłoby pełniejsze, gdyby Doktorantka zawarła w nim krótką dyskusję kinetyki poszczególnych mechanizmów, która jest pomocna przy ich rozróżnianiu. W dalszej części wstępu teoretycznego omówiony jest wpływ matrycy krystalicznej i wielkości ziaren na właściwości luminescencyjne nanomateriałów oraz różne metody optymalizacji właściwości luminescencyjnych w tym poprzez pokrycie powierzchni krystalitów nieorganiczną krystaliczną otoczką i otrzymanie struktury typu rdzeń/otoczka (ang. core/shell). Wstęp teoretyczny zawiera również szeroko

omówione metody syntezy nanoluminoforów oraz krótkie przedstawienie zastosowań nanokrystalitów konwertujących energię wzbudzenia w górę.

Omówiona powyżej część rozprawy doktorskiej dostarcza wszystkich istotnych informacji uzasadniających ważność i aktualność podjętych badań, jak też umiejscawia je w kontekście prowadzonych badań międzynarodowych.

W kolejnej, czwartej części rozprawy Doktorantka omawia metody syntezy nanokrystalitów NaYF_3 o strukturze regularnej i strukturze heksagonalnej domieszkowanych jonami lantanowców oraz nanokrystalitów typu rdzeń/otoczka. Wszystkie nanoluminofory otrzymane były poprzez termiczną dekompozycję soli lantanowców w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych. Biorąc pod uwagę, że Doktorantka używała do syntezy, w większości przypadków, czterodziewiątkowych tlenków lantanowców, można zapytać czy możliwe jest występowanie, w niewielkich ilościach w zsyntetyzowanych nanokrystalitach, innych jonów lantanowców, a jeśli tak to w jaki sposób mogą one uczestniczyć w procesach transferu energii? Czy w nanoluminoforach zawierających Mn^{2+} jako współdomieszkę można wykluczyć występowanie tego pierwiastka na innych stopniach utlenienia? Do badania otrzymanych materiałów Doktorantka wykorzystywała metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), analizę EDS (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), molekularną spektroskopię luminescencyjną (widma emisji, widma wzbudzenia emisji, czasy zaniku luminescencji, badania intensywności emisji od mocy promieniowania wzbudzającego), molekularną spektroskopię absorpcyjną, atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). W rozdziale czwartym Doktorantka nie wspomina o stosowaniu dwóch ostatnich wymienionych metod jak też o wykorzystaniu widm wzbudzenia emisji podczas realizowania pracy. Widma wzbudzenia emisji i widma absorpcyjne ujęte są w załączniku do publikacji C, a metoda ICP-OES wykorzystywana jest do oznaczania zawartości Y^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} oraz Ca^{2+} w publikacji B.

W części piątej rozprawy Autorka w syntetyczny sposób omawia najważniejsze wyniki i wnioski opublikowane w każdej publikacji. Jednocześnie z podanych wkładów własnych wynika, że Doktorantka ma znaczący udział w planowaniu publikacji, wykonaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników oraz napisaniu manuskryptu. Należy podkreślić, że we wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem.

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Prorok zawiera wiele wartościowych i interesujących wyników badań oraz osiągnięć, które stanowią elementy nowości naukowej w zakresie syntezy oraz badania struktury, morfologii i właściwości fotofizycznych nanoluminoforów otrzymanych na bazie fluorku itrowo-sodowego NaYF_4 . Założony cel rozprawy został w pełni zrealizowany. Dla koloidalnych nanokrystalitów na bazie NaYF_4 z jonami Yb^{3+} jako uczulacz i jonami Tb^{3+} jako aktywator Autorka zaproponowała następujące metody optymalizacji procesu konwersji energii wzbudzenia w górę: zastosowanie jonów Tm^{3+} jako współdomieszki uczulacza w nanokrystalitach bez powłoki pasywującej; zastosowanie pasywacji powierzchni nanokrystalitów otoczkami homogeniczną (NaYF_4) i heterogeniczną (CaF_2), zastosowanie pasywacji powierzchni nanokrystalitów otoczką aktywną (NaYbF_4), zastosowanie jonów Nd^{3+} jako uczulacza umiejscowionego w otoczcze homogenicznej, zastosowanie jonów Nd^{3+} jako uczulacza w nanokrystalitach typu rdzeń/otoczek aktywna/otoczek aktywna, zastosowanie jonów Mn^{2+} jako współdomieszki uczulacza w nanokrystalitach bez powłoki pasywującej. Najbardziej obiecującą metodą wydaje się być tworzenie struktur typu rdzeń/otoczek nie tylko ze względu na zwiększenie efektywności konwersji energii wzbudzenia w górę, ale również ze względu na możliwości zwiększenia funkcjonalności materiału poprzez tworzenie struktur z kilkoma warstwami domieszkowanymi różnymi jonami lantanowców. Dla wszystkich wymienionych metod przeprowadzono badania wpływu koncentracji jonów uczulaczy jak też aktywatora w celu znalezienia ich optymalnych wartości.

Do najważniejszych osiągnięć uzyskanych podczas realizacji niniejszej rozprawy zaliczam:

1. Opracowanie metod syntezy nanokrystalicznych fluorków itrowo-sodowych (α i β) charakteryzujących się wąskim rozkładem wielkości ziaren, ich jednolitym kształtem oraz tworzących, dzięki obecności ligandów oleinowych, stabilne roztwory koloidalne w rozpuszczalnikach niepolarnych.
2. Zbadanie wpływu jonów Nd^{3+} jako uczulacza w procesie otrzymywania up-konwersyjnej emisji Tb^{3+} w koloidalnych nanocząstkach typu $\text{NaYbF}_4:60\%\text{Tb}^{3+}@\text{NaYbF}_4:x\%\text{Nd}^{3+}$ (rdzeń/otoczek aktywna).
3. Zbadanie wpływu jonów Nd^{3+} jako uczulacza w procesie otrzymywania up-konwersyjnej emisji Tb^{3+} w koloidalnych nanocząstkach typu

NaYbF₄:60%Tb³⁺@NaYbF₄@NaYbF₄:x%Nd³⁺ (rdzeń/otoczka aktywna/otoczka aktywna) oraz wykazanie możliwości kontroli spektroskopowych właściwości nanokrystalitów poprzez odpowiednią modyfikację ich budowy. Oddzielenie jonów Tb³⁺ i Nd³⁺ dodatkową warstwą NaYbF₄ pozwoliło ograniczyć powrotny transfer energii Tb→Nd i zwiększyć znacząco intensywność emisji.

4. Wykazanie komplementarnego charakteru luminoforów domieszkowanych jonami Tb³⁺ w stosunku do luminoforów domieszkowanych jonami Er³⁺ czy Tm³⁺ w kontekście testów biologicznych. Wykazanie możliwości jakościowego i ilościowego odseparowania spektralnego emisji jonu Tb³⁺ od emisji jonów Er³⁺ i Tm³⁺ w celu łatwo odróżnialnych kodów barwnych opierających się o wielokolorową emisję jonów lantanowców.
5. Zaproponowanie mechanizmów transferu energii zachodzących we wszystkich badanych układach, co z kolei ułatwi planowanie nanoluminoforów o konkretnych właściwościach emisyjnych.

Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na pewne nieliczne niedociągnięcia językowe występujące w przygotowanej rozprawie doktorskiej. Miejscami Doktorantka posługuje się sformułowaniami z zakresu języka slangowego: „drabinkowy charakter poziomów energetycznych”, „pasożytniczy transfer wsteczny”, „jony migrujące energię”, „parametry takie jak substraty, rozpuszczalniki” (parametrem może być stężenie substratu bądź czystość chemiczna rozpuszczalnika). Ponadto wydaje się, że sformułowanie „procesy tłumienia koncentracyjnego” można by zastąpić zwrotem procesy wygaszania stężeniowego, a występujące dosłowne tłumaczenia z języka angielskiego „architektura chemiczna” czy „konstrukcja nanokryształów” wyrażeniami np. struktura chemiczna czy budowa nanokryształów. Na str. 39 błędnie zatytułowany jest podrozdział 4.2 „Charakteryzacja fizykochemiczna otrzymanych materiałów”, a na str. 10 zamiast „($\lambda_{exc} < \lambda_{em}$)” powinno być ($\lambda_{exc} > \lambda_{em}$).

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Prorok. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) i w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z

dnia 15.01.2004r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15.12.2005r. (Dz. U. nr 252/05, poz. 2125) „W sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”) i wnoszę do Rady Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie mgr Katarzyny Prorok do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy tej rozprawy, o czym świadczy m.in. bardzo wysoki średni IF publikacji wynoszący 6.64, aktualność i liczne elementy nowości przeprowadzonych badań stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy nagrodą.

Pisawor.