

Warszawa, 20.09. 2022 r.

Prof. dr hab. inż. Janusz PARKA
Instytut Fizyki Technicznej
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2
e-mail: janusz.parka@wat.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Nawrot

“Synthesis, characterisation, and functionalisation of colloidal semiconductor nanoparticles displaying nonlinear optical activity”

(„Synteza, charakteryzacja i funkcjonalizacja nanocząstek półprzewodnikowych wykazujących aktywność nieliniowo optyczną ”)

1. Wprowadzenie i przedmiot recenzji

Recenzja niniejszej rozprawy doktorskiej została wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Nawrot jest dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. uczelni.

Praca dotyczy badania właściwości półprzewodnikowych nanocząstek koloidalnych i wpływu ich struktury na oddziaływania ze światłem o różnej intensywności, w szczególności na właściwości optyczne nieliniowe. W pracy przedstawione zostały możliwości intencjonalnej zmiany rozmiaru, w tym selektywnie dobieranych poszczególnych wymiarów nanocząstek, by w konsekwencji kontrolować spektrum absorbowanego oraz emitowanego przez nie światła. Są to bardzo interesujące zagadnienia badawcze. W szczególności możliwość zmian nieliniowych właściwości optycznych uważam za bardzo ciekawe z naukowego punktu widzenia i ewentualnych zastosowań. W literaturze światowej jest relatywnie niewiele prac opisujących te zagadnienia.

Interesujące są szczególnie kropki kwantowe, ze względu na niezwykle właściwości wynikające z rozmiarów nanometrowych. Kropki kwantowe pierwsze zastosowanie znalazły w biologii i medycynie (oprócz zastosowań czysto technicznych np. w ekranach LCD). Są one znacznie bardziej stabilnymi i precyzyjnymi znacznikami, niż stosowane dotychczas w diagnostyce medycznej barwniki organiczne. Testy biologiczne na obecność lub aktywność poszukiwanych substancji są znacznie szybsze, czulsze i elastyczniejsze, gdy jako znaczniki zastosujemy kropki kwantowe. Jak można wyczytać z ogólnie dostępnej literatury, wielu naukowców zgodnie podkreśla, że osiągnięte dotychczas wyniki to tylko „wierzchołek góry lodowej”, którą stanowią wszystkie możliwości metody oznaczania immunofluorescencyjnego z wykorzystaniem kropek kwantowych.

Istotne są też zastosowania kropek kwantowych w teranostyce jako połączeniu diagnostyki i terapii. Teranostyka staje się podstawą nowoczesnej, spersonalizowanej medycyny precyzyjnej,

zwanej medycyną "szytą na miarę". Teranostyka i terapie fotodynamiczne są także szansą dla chorych na nowotwory. Jest nadzieja, że za pomocą nanotechnologii uda się zatrzymać falę zachorowań na raka.

Właściwości optyczne nanocząstek półprzewodnikowych opisanych w pracy były modyfikowane poprzez odpowiednie techniki funkcjonalizacji, które pozwalały na zachowanie, wzmocnienie lub wprowadzenie pożądanych cech przy jednoczesnym zniwelowaniu właściwości biologicznie szkodliwych. Funkcjonalizacja w tym przypadku obejmowała ingerencję w strukturę nanocząstki poprzez wprowadzenie defektów lub zmianę charakteru zewnętrznego, co może oznaczało np. osadzenie na powierzchni nanocząstki innych struktur zapewniających powstanie nowych interakcji, manipulację ligandami otaczającymi koloidalne nanocząstki itp.. Doktorantka dobierała kierunek manipulacji właściwościami nanocząstek w zależności od potrzeb i pożądanych efektów, a więc możliwych zastosowań. Stosowane obecnie zaawansowane metody inżynierii materiałowej pozwalają na projektowanie i wytwarzanie koloidalnych nanostruktur ograniczonych kwantowo tylko w wybranych kierunkach, co w niniejszej pracy zostało wykorzystane przez Doktorantkę.

W pracy opisane zostały dwa rodzaje materiałów koloidalnych: nanocząstki zerowymiarowe z siarczku kadmu, zwane dalej kropkami kwantowymi CdS oraz kwazidwuwymiarowe nanocząstki z selenku kadmu, inaczej nanopłytki CdSe. Przedstawiono także syntezę hydrofilowych chiralnych kropek kwantowych CdS i wzmocnienie efektu separacji ładunku pod wpływem ekspozycji na światło występującego w półprzewodnikach poprzez osadzenie na ich powierzchni nanostruktur złota, które są odbiorcą wzbudzonych elektronów. Jak wynika z badań, nanostruktury złota odgrywają tu ważną rolę w fotokatalizie użytecznej terapeutycznie. Badania nad funkcjonalizacją nanomateriałów do zastosowań wymagających wysokiej wartości przekroju czynnego na dwufotonową absorpcję oraz intensywnej dwufotonowo wzbudzonej emisji były prowadzone z wykorzystaniem koloidalnych nanopłytek CdSe i hybrydy CdS- Au.

2. Zakres pracy i ocena merytoryczna

Celem pracy było zbadanie właściwości półprzewodnikowych nanocząstek koloidalnych i wpływu ich struktury na oddziaływania ze światłem o różnej intensywności, w szczególności na właściwości optyczne nieliniowe. Badania, które podjęła Doktorantka, mają walor poznawczy, zwłaszcza te, które dotyczą zachowania funkcjonalizacji nanocząstek pod określone zastosowania. Uzyskane w pracy rezultaty badań dają szansę na uzyskanie nowej klasy teranostycznych metod diagnostycznych poprzez np. możliwość wzbudzenia nanocząstek w zakresie fal podczerwonych w obszarze biologicznego okna transmisji, co znacznie redukuje absorpcję i rozpraszanie światła na tkankach, co umożliwia wyższy kontrast bioobrazowania, itp.

Brak jest w pracy jednoznacznie postawionej tezy badawczej, co jest niezbędnym elementem rozprawy doktorskiej (Ph. D. Thesis). Można by co prawda przyjąć, że ta teza jest tezą domyślną i jej udowodnienie może polegać na doborze właściwości nanocząstek i ich funkcjonalizacji, która może poprawić właściwości nieliniowe odpowiedzi optycznych układów np. w zastosowaniach medycznych lub polepszeniu fotodynamicznych metod diagnostycznych w medycynie.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 127 stron, zawiera 39 często wielopanelowych rysunków i zdjęć, 11 tabel i cytowanych jest 123 pozycji bibliograficznych. Rozprawa podzielona jest na 5 rozdziałów, ponadto zawiera spis treści oraz wykaz używanych w pracy symboli wraz z objaśnieniami.

W rozdziale pierwszym przedstawione zostały zagadnienia związane z zakresem badań podejmowanym w rozprawie. Autorka podaje podstawowe informacje literaturowe i umiejscowienie badań własnych na tle doniesień literaturowych. Literatura dotycząca tematu pracy, zdaniem recenzenta, dobrana jest poprawnie, a cytowania prac właściwe. Przedstawiona analiza zagadnień podejmowanych w pracy w oparciu o dane literaturowe świadczy o dobrym rozpoznaniu tematu i przygotowaniu tematyki Doktorantki do prowadzenia pracy naukowej oraz realizacji zamierzonych badań.

W rozdziale drugim przedstawiony został cel i zakres pracy, dodatkowo zobrazowany graficznie na rys. 1. Rozdział jest bardzo krótki, zawiera 1,5 strony. Recenzent nie znalazł w tym rozdziale wyraźnie wyodrębnionej tezy. Doktorantka postawiła sobie za cel syntezę, charakteryzację i funkcjonalizację dwóch rodzajów nanocząstek półprzewodnikowych CdS QDs i CdSe NPL optymalizując ich właściwości katalityczne i nieliniowe oraz zwracając uwagę na fotostabilność i biokompatybilność.

W rozdziale trzecim opisane zostały teoretycznie podstawowe procesy zachodzące w kropkach kwantowych i ich nieliniowe właściwości trzeciego rzędu oraz stosowane w pracy doktorskiej metody badawcze. Opisane zostały także podstawy teoretyczne stosowania metody Z-skan do eksperymentalnego wyznaczenia nieliniowego współczynnika załamania światła n_2 oraz wartości nieliniowego współczynnika absorpcji dwufotonowej.

W rozdziale 4 Doktorantka opisuje metodykę badań zastosowaną w pracy, syntezy wybranych nanomateriałów i ich charakteryzację oraz przeprowadzone badania eksperymentalne. Opisane zostały wyniki badań oraz wynikające z nich wnioski.

Zsyntezowane zostały dwa rodzaje materiałów tj. zerowymiarowe kropki kwantowe i dwuwymiarowe płytki CdSe. Nanocząstki były wzbogacane jonami srebra i miedzi o różnych stężeniach od 0.4% do 1.1 %. celem wzmocnienia ich wydajności kwantowej i dwufotonowej absorpcji. Zsyntezowane nanocząstki zamknięte zostały w otoczce polimerowej m.in. celem obniżenia ich toksyczności. Nanopłytki z CdSe o trzech różnych grubościach zostały scharakteryzowane metodami spektroskopii absorpcyjnej, a także fotoakustycznej. Pomiar fotoakustyczny pozwolił na wyznaczenie energetycznej przerwy wzbronionej dla nanocząstek o różnym kształcie. Cytotoksyczność badano metodą MTT. Mimo, że wyniki badań zostały omówione w treści pracy oraz zilustrowane na rys. 31, to sama metoda nie została w pracy dokładniej opisana. Uwaga wynika stąd, że być może dla Doktorantki metoda jest zbyt oczywista, ale dla recenzenta niekoniecznie. Właściwości nieliniowe badanych nanocząstek charakteryzowane były metodą Z-skan. Zdaniem recenzenta, dobór technik charakteryzacji badanych przez Doktorantkę nanomateriałów jest wszechstronny. Świadczy o dobrym przygotowaniu badawczym i umiejętności interpretacji wyników badań pochodzących z różnych technik badawczych.

Pracę kończy rozdział piąty zawierający podsumowanie uzyskanych rezultatów oraz wnioski. W podsumowaniu mgr inż. Katarzyna Nawrot stwierdza, że zmiana właściwości koloidalnych nanocząsteczek półprzewodnikowych wpływa na szerokość przerwy wzbronionej, a ich powierzchniowa funkcjonalizacja lub enkapsulacja na zmianę wybranych

parametrów użytkowych. Warto byłoby sprecyzować jakich parametrów i w jakim stopniu. Dane te co prawda zawarte są w treści pracy, ale pojawia się pytanie czy są one wystarczająco dobre patrząc z aplikacyjnego np. medycznego punktu widzenia, czy też warto by jeszcze poprawiać np. redukcję toksyczności, przekroje czynne na dwu i trójfotonową absorpcję, biokompatybilność itp.? Jednocześnie Doktorantka stwierdza, że istnieje różnorodność narzędzi jakimi można posłużyć się do doboru nanocząstek półprzewodnikowych o pożądanych parametrach do różnych zastosowań.

Uzyskane w pracy wyniki są interesujące i dobrze udokumentowane. Metody badawcze, ich opis, interpretacja wyników i wyciąganych na ich podstawie wniosków jest prawidłowa.

3. Uwagi ogólne i dyskusyjne

Praca napisana jest w języku angielskim. Język jest zrozumiały, techniczny, a redakcja pracy jest składowa i przejrzysta. W rozumieniu recenzenta tak dzisiaj powinny być pisane prace doktorskie, co się tyczy języka angielskiego, bo zwiększa to możliwość upowszechniania zawartych w nich wyników na światowym forum (mimo obowiązywania ustawy o języku polskim). W tekście rozprawy recenzent znalazł głównie błędy edytorskie, które z obowiązku przytaczam w dalszej części recenzji. Są to uchybienia Doktorantki w zakresie starannej i precyzyjnej redakcji tekstu rozprawy. W tym miejscu chciałbym przypomnieć, że rozprawa doktorska stanowi publikację naukową i jej redakcja jest również bardzo ważna jak same wyniki.

Recenzent ma obowiązek przedstawić również uwagi krytyczne, wskazujące choćby na to, że istotnie zapoznał się z przedstawianą pracą. Dlatego też poniżej przedstawiam spostrzeżenia, które nasunęły mi się podczas lektury niniejszej rozprawy. Chciałbym, aby Autorka rozprawy, przynajmniej do niektórych z nich ustosunkowała się w części obrony lub części poświęconej odpowiedziom recenzentów.

1. Pierwsza uwaga w tym kontekście nie jest krytyczna, a wręcz odwrotnie i odnosi się do właściwego cytowania własnych osiągnięć z publikacji w pracy doktorskiej. Rzadko się zdarza, że w pracy Doktorant powołuje się na swoje prace np. rysunki z ich cytowaniem, co w tym przypadku oceniam bardzo pozytywnie. Po prostu tak powinno być.
2. Nie wszystkie podrozdziały występujące w tekście rozprawy są ujęte w spisie treści, np. brak w spisie treści rozdz. 3.3.1.1.1. (str. 40), 3.3.2.2 (str.49), 3.3.2.3 (str. 51), 3.3.2.4 (str. 52) i inne.
3. W pracy zostały zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych, ale ich opis we wstępie ma podbudowę teoretyczną. Jednak w formułach omawiających podstawy teoretyczne na str. 35-38 panuje bałagan. Trudno się odnieść do przytoczonych tu wzorów, bo nie wiadomo skąd pochodzą przytoczone formuły, z jakich pozycji źródłowych. Dla czytelnika, ale też i dla recenzenta wymagało to wertowania literatury w celu oceny poprawności przytoczonych formuł matematycznych. Dobra praktyka nakazuje, aby zwłaszcza dla mniej znanych formuł podawać literaturę w źródłową ich pochodzenia w formie cytowania. Poza tym, nie wiadomo jaką przyjęto w pracy notację, tam gdzie jest „bold” to z reguły jest rozumiana jako wielkość wektorowa, chyba, że w opisie zaznaczono inaczej, np. strzałka nad oznaczeniem literowym

wielkości. Znak x jako znak mnożenia z reguły zarezerwowany jest dla iloczynu wektorowego. Dotyczy to formuł oznaczonych jako 9, 11, 12, 13, 14 i 17.

4. Na str. 10 w polskim streszczeniu pracy stwierdzono, że „nastąpiła duża poprawa efektów nieliniowych zwłaszcza tych pięciorzędowych”. Jak duża to była poprawa? Nasuwa się pytanie czy tę poprawę można wyrazić w jakichś proporcjach, procentach?
5. Jakie były metody badań klinicznych (o ile wiadomo recenzentowi) dość skomplikowanych? Czy znane są Autorce pracy jakieś konkretne badania z tych teranostycznych, czyli "szytych na miarę" dla konkretnego schorzenia z wykorzystaniem opracowanych i badanych w pracy funkcjonalizowanych nanocząstek oraz ich wyniki? Recenzent nie znalazł danych jakie były rezultaty tych badań i co one wносиły w stosunku do innych metod badawczych.
6. W jaki sposób oceniano brak toksyczności (str. 18). Czy była oceniana powtarzalność wyników, statystyka, itp.? To samo dotyczy biokompatybilności i stabilności funkcjonalizowanych nanocząstek.
7. Po raz pierwszy jako recenzent spotkałem się z sytuacją, że w tekście rozprawy pojawiają się nazwiska Osób z którymi Doktorantka współpracowała przy wykonywaniu różnych pomiarów. Czy one powinny wyrazić na to zgodę? RODO?

4. Uwagi szczegółowe

1. Doktorantka cytując daną pozycję literaturową z reguły w nawiasie kwadratowym dodaje ją na końcu zdania po kropce. Takie zapisy recenzent spotkał w wielu miejscach w pracy. Moim zdaniem nie jest to właściwe, ponieważ błędnie można by interpretować, że jest to rozpoczęcie nowego zdania.
2. Występują pomyłki w oznaczeniu rysunków np. 144 zamiast 14 (str. 66), 2020, 2121 zamiast 20, 21 (str. 76 i 77), zamiast 28, 288 (str. 88, 89) i jeszcze w kilku innych miejscach.
3. Dowolnie stosowane są bold i kursywa np. przy tytułach podrozdziałów 4.2.2 i 4.2.3 (str. 74).
4. Na rys 11. (str. 49) brak jest skali.
5. Rys. 12 w polskim streszczeniu (σ_2) i rys. 38 (σ_R) w angielskiej wersji pracy mają różne skale dlaczego? Mimo opisu pod rys. 12, to rys. 12 i 38 są dla recenzenta mało czytelne. Czyżby tylko niezrozumienie ze strony recenzenta?
6. Na rys. 15 (str. 67) brak jest w podpisie oznaczeń a) i b).
7. Rys.19 str. 73 - brak jednostek na osi pionowej.
8. Na str. 12, rys. 3 i na str. 89 na rys. 28a na osi pionowej występuje oznaczenie abs. u., które jak zrozumiałem oznacza absorpcję. Jak wiadomo „jednostką absorpcji” jest logarytm, czyli brak jednostki. Czy więc trzeba na rysunku umieszczać dodatkowe jednostki?
9. Rys. 30 na str. 91 jest dla recenzenta niejasny mimo, że cytowany z 114. Niezależnie w oznaczeniu osi pionowej występuje jednostka określona jako j.u. gdy pozostałe oznaczenia są w języku angielskim.

10. Na str. 95 w tabeli domieszkowanie wyrażone jest w %. Pytanie - wagowych czy molowych?
11. Wystąpiła pomyłka w numeracji tabel 9 i 10 na str. 105 i 107, 108.
12. Niejasne dla recenzenta oznaczenie osi pionowej na rys. 39 (str. 109).
13. W kilku miejscach pracy występują drobne pomyłki literowe i interpunkcyjne, np. wiersz 9 na str. 21, wiersz 2 str. 96, pomyłkowe oznaczenia tabeli 9 jako 99 (str. 106 i 107) i inne.

5. Podsumowanie

Na dorobek publikacyjny Doktorantki składa się 6 prac, przy czym związane z tematem pracy doktorskiej są 4 publikacje w czasopismach z listy JCR o dużym współczynniku wpływu. W trzech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednym drugim autorem. W wykazie osiągnięć Autorka wymienia również 9 wystąpień konferencyjnych, na których prezentowała w większości ustnie rezultaty swoich prac. Zgodnie z danymi zawartymi w pracy, mgr inż. Katarzyna Nawrot uczestniczyła w realizacji jednego projektu badawczego NCN. Dorobek naukowy, a szczególnie jego jakość zasługuje na uznanie.

Brak jest w podsumowaniu, zdaniem recenzenta, szerszego odniesienia uzyskanych rezultatów do wyników podobnych badań opisanych w literaturze, czyli tego co zrobili inni i jak się mają rezultaty badań Doktorantki do tych prezentowanych w literaturze.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają jednak mojej końcowej, pozytywnej oceny rozprawy. Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Nawrot zawiera duży ładunek udokumentowanych nowości naukowych z zakresu badań o znaczeniu poznawczym oraz niewykluczone, że może w przyszłości również aplikacyjnym.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Nawrot spełnia warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych. Wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Janusz Parka

