

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Nawrot pt. „Synteza, charakterystyka i funkcjonalizacja koloidalnych nanocząstek półprzewodnikowych wykazujących aktywność nieliniowo optyczną” wykonanej pod kierunkiem

dr Marcina Nyk, prof. Politechniki Wrocławskiej

Przedstawiona do recenzji praca porusza bardzo istotne zagadnienia badań zjawisk optycznych z udziałem koloidalnych nanocząstek półprzewodnikowych o różnych kształtach jak i rozmiarach. Jest zatem kombinacją badań z obszaru nanofotoniki (czyli badania oddziaływań nanomateriałów ze światłem) i kontrolowanej syntezy tychże nanomateriałów. Te poddawano funkcjonalizacji zmniejszając, na przykład, właściwości toksyczne. Tak więc badano nanocząstki o zróżnicowanej wymiarowości - zerowymiarowe kropki kwantowe CdS, oraz dwuwymiarowe nanopłytki CdSe. Na powierzchni niektórych nanomateriałów osadzano np. nanozłoto, które pełniło rolę biorcy wzbudzonych elektronów. Takiego typu zachowania pozwalają na przykład na świadome manipulowanie własnościami fotokatalitycznymi w reakcjach redox, przy zachowaniu możliwości wzbudzania dwufotonowego i emisji światła. Kombinacja tych właściwości może mieć potencjalne zastosowanie np. w teranostyce. Jeśli chodzi o nanopłytki CdSe, badano układy o trzech różnych grubościach. Po dokonaniu ich wnikliwej charakteryzacji za pomocą serii technik spektroskopowych, wybrane materiały enkapsulowano celem obniżenia toksyczności w polimerach, inne natomiast wzbogacano jonami srebra i miedzi, celem poprawy absorpcji i emisji. Rodzi to możliwości dalszych potencjalnych zastosowań tych układów do optycznego szyfrowania informacji, czy bioobrazowania.

Badania podjęte w rozprawie finansowane były z grantu NCN (UMO-2018/29/B/ST4/02172) Promotora, czego owocem (jeśli chodzi o prace z udziałem Doktorantki) są 4 publikacje w bardzo dobrych czasopismach (*ACS Photonics*, IF = 7.473 , Q1, *Int. J. Nanomed.* IF = 7.14 Q1, *Nanomaterials*, IF = 5.81, Q2, *J. Phys. Chem. Lett.*, IF = 7.3, Q2, Doktorantka jest też współautorką pracy w *J. Mat. Chem. C*, IF = 7.642, Q1), co znacznie ułatwia pracę recenzentowi ale, mówiąc szczerze, jednocześnie dziwi, że Doktorantka nie

opublikowała jeszcze dwóch publikacji i nie wybrała prostej formy napisania komentarza (choć opublikowane już prace cytuje w tekście w poszerzonej formie, czyli pełnych danych biograficznych wraz z tytułem).

Zanim przejdę do omawiania szczegółów wymienię kilka błędów na które się natknąłem (są to błędy przykładowe):

Str.7 „charakteryzują się silniejszą fotoluminescencją”,

Str. 22 „nanofononics” czy też „nanophotonics”?,

Równanie 1 - nie wyjaśniono symboli przenikalności elektrycznej próżni i podatności dielektrycznej,

Str.38 - „Figure 55”,

Str. 40 - „Figure 66”,

QRs - brak w wyjaśnieniach skrótu,

Str 42 - Brak prawego nawiasu,

Str. 43 – „Figure 77”,

Str 45 – „Figure 99”,

Str 47 – „Figure 111”,

Str 63 – „Figure 144”,

Rys 14 - w tekście Autorka pisze o Se podczas gdy chodzi o S.

Najpoważniejsze są wymienione powyżej błędy numeracyjne (w pracy jest ich znacznie więcej, być może powstały one podczas konwersji tekstu do pliku pdf), które prowadzą chwilami do zabawnych sytuacji, kiedy na przykład w dyskusji na stronach 105 i 106, czytelnik odsyłany jest kolejno do rysunków: 344, 355, 366, 388 i 399, podczas gdy w rozprawie ostatni rysunek ma numer 39.

Oczywiście błędy te nie zmieniają mojej wysokiej oceny wyników rozprawy, która ma charakter ekperymentalno - teoretyczny, czyli wykonana została synteza wymienionych

powyżej nanomateriałów, ich charakteryzacja, badanie właściwości i modyfikacje. Doktorantka przy tym nie wahała się nawiązać współpracy z ekspertami w swoich dziedzinach, (nawet z zagranicy) celem uzyskania jak najlepszych wyników.

Układ pracy jest bardzo przyjazny dla czytelnika, bowiem zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim oraz zasadniczą rozprawę, napisaną w drugim z tych języków. Warto też podkreślić, że wstęp do zasadniczej części rozprawy napisany jest bardzo dobrze, wykazując jednoznacznie, że Doktorantka doskonale orientuje się w przedmiocie. Czytelnik znajduje tutaj wprowadzenie do nanofotoniki, uzasadnienie dlaczego w nanoskali oczekuje się innych właściwości niż w skali makro, a także podkreślenie ważności tego typu badań. Autorka jasno precyzuje cele swoich badań, czyli mówiąc najprościej - uzyskanie zaplanowanych właściwości optycznych poprzez świadomą manipulację wybraną grupą nanomateriałów półprzewodnikowych. Bardzo podoba mi się Rysunek 1, grupujący właściwie wszystkie badane materiały, metody ich charakteryzacji i pożądane właściwości - determinujące ich potencjalne zastosowania. W części teoretycznej Doktorantka jasno i od podstaw wyklada teorię zjawisk liniowej i nieliniowej absorpcji światła wyjaśniając przy okazji specyfikę zachowań nanomateriałów, jak choćby wpływ przyłączonego metalu na zjawisko separacji ładunków przy wzbudzeniu światłem. Nie brakuje w tym rozdziale omówienia podstaw teoretycznych oddziaływań fal elektromagnetycznych z materią i metod optycznych stosowanych w Dysertacji. Po czym następuje część związana z zbadanymi nanomateriałami i specyfiką ich oddziaływania z fotonami, tak silnie zależną przecież od wymiarowości. Są też aspekty czysto materiałowe, mechanizmy syntezy, zastosowania, metody funkcjonalizacji i oczywiście opis całego eksperymentu. Warto zaznaczyć, że w części teoretycznej rozprawy nie ma rzeczy zbędnych, wszystko bowiem w sposób ścisły związane jest z uzyskanymi wynikami.

Obecnie przejdę do przedstawienia kilku zagadnień z części opisującej wyniki, które chciałbym żeby Doktorantka wyjaśniła podczas obrony.

Na stronie str. 63 Autorka bazując na analizie zdjęć TEM stwierdza, że otrzymane kropki mają zdyspergowane rozmiary (w zakresie od 5 do 7 nm). Czy Autorka podjęła próbę wyznaczenia krzywej dystrybucji? Czy podjęto próbę uzyskania bardziej homogenicznego pod względem rozmiaru układu? Istnieją przecież w miarę proste metody pozwalające to uczynić.

I drugie zagadnienie do dyskusji: zasadnicze badania Doktorantki, pokazujące aspekty aplikacyjne, mają miejsce w roztworach, zatem na ile otrzymane średnice odpowiadają rozmiarom hydrodynamicznym występującym w fazie ciekłej? Pytam bowiem w literaturze z tematyki kropek kwantowych często napotyka się porównanie wyników otrzymywanych technikami „na sucho” czyli z analizy mikroskopowej TEM, z tymi otrzymanymi „na mokro” (myślę tutaj o standardowej technice DLS). Jak Autorka widziałaby możliwości dokonania takiej analizy i jakich wyników oczekuje, jeśli chodzi o materiały badane w Rozprawie, zwłaszcza te silnie hydrofilowe? Moje pytanie staje się tym bardziej zasadne, że podczas analizy średnic nanocząstek CdSe (strona 74) Autorka podaje już znacznie precyzyjne oszacowanie, dodając błąd obliczeń i stwierdzając, że krzywa dystrybucji miała charakter krzywej Gaussa. Nadal jednak nie przedstawiono metodyki stosowanej do uzyskania takich wniosków, a chętnie bym ją poznał.

Podczas omawiania wyników testów fotokatalitycznych na stronie 68 Autorka stwierdza, że proces cechował się kinetyką reakcji pseudopierwszorzędowej i podaje stałą kinetyczną. Jakie były współczynniki dopasowania równania do danych doświadczalnych? Podobna uwaga odnośnie jakości fitu dotyczy wyników zamieszczonych na rysunku 35.

Ostatnie moje pytanie dotyczy możliwości zastosowania węglowych kropek kwantowych. Jak wiadomo nanomateriały te mają zastosowanie w czujnikach np. jonów metali ciężkich - gdzie wykorzystuje się quenching fluorescencji węglowych kropek kwantowych po adsorpcji jonów metali (np.: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128573>). Czy Autorka widziałaby możliwość zastosowania węglowych kropek kwantowych w swoich badaniach i jak widzi swoje dalsze badania, o ile myśli o związaniu się z uczelnią?

Reasumując stwierdzam, że Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Nawrot spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (t.j. Dz.U.z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom przeprowadzonych badań, wnikliwe i interesujące przedstawienie wyników, z wykazaniem pełni zrozumienia tematyki badań, jak i opublikowanie części wyników w wiodących czasopismach dziedziny, wnoszę do Rady Dyscypliny o wyróżnienie recenzowanej Rozprawy.

