

Beata Łuszczynska  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 25. 07. 2021

**Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Anny Lesiak pt:  
„MODYFIKACJA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK PÓŁPRZEWODNIKOWYCH  
DO ZASTOSOWAŃ W SENSORYCE”**

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Joanny Cabaj, profesora uczelni  
i prof. dr hab. inż. Artura Podhorodeckiego  
oraz dr inż. Mateusza Bańskiego, jako promotora pomocniczego,  
na Wydziale Chemicznym oraz Wydziale Podstawowych Problemów Techniki  
Politechniki Wrocławskiej

Tematyka badań opisanych w pracy doktorskiej dotyczy badań nad optymalizacją procesu modyfikacji powierzchni nanocząstek półprzewodnikowych, zawierających kadm, w celu ich zastosowania jako fluorescencyjny układ analityczny. Tego typu układy oparte na nanocząstkach, będące obiektem badań pani mgr inż. Anny Lesiak są obecnie intensywnie badane, ze względu na ich zastosowanie w analityce i mikrobiologii, do detekcji związków organicznych, niektórych jonów, a także wykrywania mikroorganizmów- wirusów i bakterii. Dodatkowo półprzewodnikowe nanocząstki o wysokiej wydajności emisji światła znajdują zastosowanie w elektronicznych urządzeniach półprzewodnikowych emitujących światło.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Anny Lesiak ma układ klasyczny. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury oraz spisem rysunków i tabel, 125 stron; tekst został podzielony na 4 główne rozdziały (nie uwzględniając bibliografii, spisów rysunków i tabel oraz streszczeń). W pierwszym rozdziale autorka zamieściła wprowadzenie oraz w jasny sposób przedstawiła cele badawcze i zakres swoich badań. Drugi rozdział, liczący 38 stron, poświęcony jest przeglądowi literatury. Trzeci rozdział pracy stanowi część eksperymentalna licząca

71 stron, która prezentuje wyniki badań własnych Autorki wraz z ich dyskusją. Rozprawę zamyka krótki rozdział czwarty z podsumowaniem i wnioskami, po czym następują: spis literatury, rysunków oraz tabel, prezentacja dorobku naukowego Doktorantki, jej udziału w projektach badawczych oraz wyróżnień i nagród. Na końcu rozprawy doktorskiej zostały zamieszczone streszczenia w języku polskim i angielskim. Ogólnie bardzo dobrze oceniam rozprawę od strony redakcyjnej; tekst jest napisany płynnym językiem, czyta się go z zainteresowaniem, a rysunki są opracowane w sposób staranny.

Dwa pierwsze podrozdziały przeglądu literaturowego mają w dużej mierze charakter podręcznikowy, tzn. zebrane są w nich podstawowe wiadomości dotyczące półprzewodnikowych nanocząstek, ze szczególnym uwzględnieniem modyfikacji ich powierzchni oraz właściwości optycznych tej grupy materiałów. Doktorantka przedyskutowała także problem związany z toksycznością nanocząstek w kontekście ich zastosowania w analityce, wskazując słusznie, że w przypadku prowadzenia badań pozaustrojowych problem toksyczności jest zminimalizowany. W tym miejscu, w przypadku badań Doktorantki, należałoby raczej przedyskutować problem utylizacji próbek zawierających nanocząstki po przeprowadzeniu analiz z użyciem tego typu materiałów.

Trzeci podrozdział jest poświęcony zastosowaniu nanocząstek w sensoryce, co stanowi wprowadzenie do podjętego przez Doktorantkę wyzwania opracowania koncepcji układu analitycznego z wykorzystaniem zsyntezowanych nanocząstek.

Ogólnie część literaturowa zasługuje na bardzo dobrą ocenę, gdyż autorka dokonała wyczerpującego przeglądu literaturowego, obejmującego dwieście trzydzieści cztery pozycje literaturowe i wykazała się szeroką wiedzą dotyczącą zarówno badanych materiałów, sposobu modyfikacji ich powierzchni jak i metod badania ich właściwości optycznych.

Rozdział trzeci zatytułowany „Część doświadczalna” zawiera opis syntezy badanych materiałów, metod badawczych oraz prezentuje wyniki własne Doktorantki. Zakres pracy doktorskiej pani mgr inż. Anny Lesiak stanowi logiczną i konsekwentną próbę wykazania w kolejnych etapach badań słuszność założeń i osiągnięcie celu, jakim była skuteczna modyfikacja powierzchni nanocząstek na bazie kadmu, służąca do przystosowania ich do detekcji substancji biologicznych.

W podrozdziale 3.2.3 Autorka przedstawiła wyniki z pomiarów absorpcji i fotoluminescencji dla nanocząstek przed wymianą ligandów oraz nanocząstek funkcjonalizowanych D-penicylaminą, po wymianie ligandów w różnych warunkach pH. Brak jest informacji dla jakich stężeń nanocząstek zostały zarejestrowane widma absorpcji oraz emisji zestawione na Rysunku 19. Natomiast Rysunki 20 i 22, na stronach nr 74 i 75, nie dostarczają informacji przy jakiej długości fali zostały zarejestrowane zestawione wartości absorpcji i fotoluminescencji i dlaczego dokonano takiego wyboru, długości fali, szczególnie przy porównywaniu wartości absorpcji. W przypadku nanocząstek funkcjonalizowanych kwasem 3-merkaptopropionowym, również nie podano jak kontrolowano stężenia nanocząstek przed procesem wymiany ligandów, które zostały użyte w tym procesie. Komentarz Doktorantki czy stężenie nanocząstek użytych w procesie wymiany ligandów wpływa na efektywność procesu wymiany ligandów, byłby ważnym uzupełnieniem opisu tego etapu badań.

Na uwagę zasługuje podrozdział 3.3.4.3, w którym Autorka zaproponowała mechanizm interakcji kropki kwantowe-ligand, wyjaśniający zależność procesu wymiany ligandów od pH na przykładzie liganda- kwasu 3-merkaptopropionowego, który posiada różne stany uprotonowania zależnie od wartości pH roztworu. Doktorantka zauważyła, że po procesie wymiany ligandów w różnych warunkach pH, ligandy oddziałują z powierzchnią kropek kwantowych w różny sposób. Kontynuacja tych badań dostarczyłaby istotnych informacji, cennych dla procesu optymalizacji przygotowania nanocząstek jako narzędzia analitycznego.

Ważnym osiągnięciem mgr inż. Anny Lesiak jest wykorzystanie modyfikacji powierzchni nanopłytek CdS w celu otrzymania niebieskich kropek kwantowych o wysokiej wydajności emisji, co jest przedmiotem zgłoszenia patentowego Doktorantki oraz publikacji, która na etapie składania pracy doktorskiej była w trakcie recenzji. Tego rodzaju wysokoemisyjne materiały półprzewodnikowe, emitujące światło niebieskie (o wyższej energii), które może być konwertowane do światła o barwie zielonej lub czerwonej (o niższej energii) mogłyby posłużyć do konstrukcji warstw emisyjnych stosowanych w diodach elektroluminescencyjnych. Kontynuując ten etap badań warto byłoby zbadać właściwości emisyjne cienkich warstw wytworzonych na bazie tego materiału.

W podrozdziale 3.5.4 Doktorantka przedstawiła koncepcję układu analitycznego wykorzystującego hydrofilowe kropki kadmowe CdSe/CdS do oznaczania poziomu kortyzolu. Zaprezentowane wyniki potwierdzają, że wraz ze wzrostem stężenia kortyzolu następuje wygaszanie emisji nanocząstek. Rysunek nr 52 pokazuje, że zaproponowany układ wykazuje zdolność detekcji tego hormonu w zakresie niskich stężeń, znacznie poniżej 10 mikromoli, co odpowiada poziomowi stężeń kortyzolu w płynach ustrojowych. Jednym z parametrów oceny układów sensorowych jest liniowość odpowiedzi sensora, szkoda, że Autorka nie przeprowadziła większej ilości badań spadku emisji nanocząstek w zależności od stężenia kortyzolu w zakresie niższych jego stężeń, co pozwoliłoby zweryfikować ten parametr i ocenić użyteczność zaproponowanego układu sensorowego.

Doktorantka podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej nie ustrzegła się drobnych błędów edytorskich czy kolokwializmów, jak np. na stronie nr 29: „współczynnik załamania materiału”.

W podsumowaniu recenzji chcę podkreślić ogólnie wysoki poziom badań przeprowadzonych przez panią Annę Lesiak oraz duży nakład prac analitycznych jaki wykonała Doktorantka w swojej pracy, prowadząc reakcje wymiany ligandów oraz przeprowadzając pełną charakterystykę uzyskanych materiałów, w tym potwierdzającą wysoki potencjał uzyskanych materiałów do zastosowań w analityce.

Chciałabym podkreślić, że nieliczne uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w niczym nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr inż. Anny Lesiak pt.: „Modyfikacja powierzchni nanocząstek półprzewodnikowych do zastosowań w sensoryce” spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim określonym w ustawie o tytule i stopniach naukowych i zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie pani mgr inż. Anny Lesiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Beata Łuszczynska*

*Dr hab. inż. Beata Łuszczynska, profesor uczelni*