

Wrocław, 12.03.2024

Prof. dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7474
e-mail: paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sylwii K. Ryszczyńskiej
pt. „Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek
sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} ”**

Pani mgr Sylwia Ryszczyńska przedstawiła do oceny rozprawę doktorską wykonaną w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Tomasza Grzyba.

Rozprawa została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu trzech artykułów, opublikowanych w latach 2021-2023, 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. Wyniki zostały opublikowane w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej o wysokiej renomie wśród czasopism w obszarach nanotechnologii i spektroskopii (współczynnik wpływu czasopisma w roku publikacji wynosi od 3.209 do 5.64).

Rozprawa doktorska zawiera 91 stron omówienia w języku polskim oraz 59 stron w języku angielskim (dołączone publikacje wraz z materiałami pomocniczymi). Podzielona została na 6 rozdziałów obejmujących: cel pracy, wstęp teoretyczny, część eksperymentalną, omówienie otrzymanych wyników, podsumowanie, bibliografię zawierającą 129 odnośników literaturowych oraz streszczenie, kopie oświadczeń współautorów, wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych. Doktorantka jest współautorką 4 publikacji (w tym trzech prac bezpośrednio związanych z pracą doktorską), wyniki prezentowała na 8 konferencjach oraz uczestniczyła w trzech

projektach badawczych. Według bazy naukowej *Web of Knowledge* prace były cytowane 37 razy (bez autocytowań), a *indeks Hirscha* mgr Ryszczyńskiej wynosi 2.

Zainteresowania Doktorantki obejmują nanokrystaliny, które składają się z nieorganicznej matrycy domieszkowanej jonami lantanowców i wykazują konwersję energii wzbudzenia w górę (tzw. up-konwersję –(UP)) o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych. Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i wpisuje się w ogólnoswiatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów – funkcjonalnych nanocząstek, zawierających jony lantanowców i mających potencjalne możliwości aplikacyjne w tym biomedyczne. O aktualności tematyki badawczej podjętej w ramach przedstawionej rozprawy świadczą: cytowana literatura, która w większości obejmuje doniesienia z kilku ostatnich lat jak również cytowalność publikacji mgr Ryszczyńskiej. Publikacja z 2021 r. ma już 25 cytowań niezależnych.

Dysertacja mgr Ryszczyńskiej dotyczy syntezy oraz charakterystyki strukturalnej, morfologicznej i optycznej nieorganicznych nanomatryc fluorkowych domieszkowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} . Materiały na bazie fluorków współdomieszkowane $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ czy $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ są od wielu lat intensywnie badane jako bardzo wydajne konwertery energii wzbudzenia w górę. Doktorantka natomiast przyjęła odmienną strategię otrzymania nanomateriałów wykazujących up-konwersję, mianowicie domieszkowała większość nanomatryc jednym rodzajem lantanowca. Przyjęta strategia umożliwiła: i) syntezę nanocząstek zdolnych do wzbudzenia promieniowaniem z zakresu drugiego i trzeciego okna biologicznego, o emisji promieniowania z zakresu pierwszego okna biologicznego; ii) poprawienie intensywności UP poprzez obecność procesu nieradiacyjnego wygaszania, który konkuruje z procesami autosensybilizacji; iii) wyeliminowanie niepożądanych efektów związanych z niejednorodnym rozmieszczeniem dwóch rodzajów jonów lantanowców pełniących rolę sensybilizatora i aktywatora; iv) otrzymanie nanomateriałów o właściwościach sensorów temperatury. Ze względu na odpowiednią energię fononów, przepuszczalność w szerokim zakresie spektralnym, dobrą stabilność i przewodność termiczną, Doktorantka wybrała fluorek strontu (SrF_2) (prace P-1 i P-2) i fluorek itrowo-sodowy NaYF_4 (praca P-3) jako nanomatryce oraz jony Er^{3+} i Ho^{3+} jako domieszki. Analiza krzywych narostu i zaniku emisji odpowiednich poziomów oraz zależności integralnej intensywności pasm luminescencyjnych odpowiadających wybranym przejściom od mocy i energii wzbudzającego promieniowania laserowego pozwoliła Doktorantce na zaproponowanie mechanizmów odpowiedzialnych za

obserwowaną emisję UC. Określony został również wpływ stężenia domieszki na właściwości luminescencyjne, w tym na zmianę rzędu procesu oraz parametry termometryczne takie jak stosunek intensywności luminescencji (LIR) i czułość względna na zmianę temperatury (S_R). Intersującym aspektem jest również możliwość kontroli koloru emisji poprzez stężenie domieszki jak również poprzez sposób pobudzania optycznego.

Publikacje wchodzące w skład dysertacji zostały omówione w rozdziale 4, w kolejnych podrozdziałach o tytułach odpowiadających tytułom artykułów. Doktorantka opisuje w nich najważniejsze wyniki i wnioski.

Podrozdział „Upconverting $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors” (wyniki artykułu P-1 opublikowanego w ACS Applied Nano Materials (<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01964>)) dotyczy serii nanocząstek SrF_2 domieszkowanych jonami Er^{3+} o różnym stężeniu, które charakteryzują się średnimi rozmiarami poniżej 18 nm oraz właściwościami emisyjnymi zależnymi od stężenia jonu lantanowca. Autorka wnioskuje, że autosensybilizacyjny charakter jonów Er^{3+} promuje złożone procesy wielofotonowe, z których proces krzyżowej relaksacji $\{^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow \{^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{F}_{9/2}\}$ jest odpowiedzialny za intensywną emisję UC w obszarze NIR. Na uwagę zasługuje intensywna emisja UC w zakresie NIR odpowiadająca obydwóm przejściom $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 1532 nm oraz wyznaczenie parametrów termometrycznych w oparciu o ratiometryczną zmianę intensywności pasm emisyjnych przy długościach fali 800 i 972 nm (emisja z niesprzężonych termicznie poziomów energetycznych). Należy podkreślić, że pomiary zależnej od temperatury luminescencji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni wzbudzonej promieniowaniem o długości fali 1532 nm w zakresie od 273 K do 373 K przeprowadzone zostały po raz pierwszy. *Nasuwa się pytanie dlaczego dla układów w publikacji P-1 jak również P-3 nie został określony parametr termometryczny – niepewność odczytu temperatury?*

W podrozdziale „NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ nanoparticles” (wyniki artykułu P-2 opublikowanego w Methods and Applications in Fluorescence (<https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac4999>)) Autorka przedstawiła wyniki badań dla serii nanocząstek SrF_2 domieszkowanych jonem Ho^{3+} o różnym stężeniu. Zarejestrowała luminescencję UC, w zakresie czerwonym i NIR, przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 1156 nm (zakres drugiego okna biologicznego). Co ciekawe, zaobserwowała malejącą zależność wartości stosunku

intensywności tych pasm emisyjnych wraz ze wzrostem zawartości domieszki jonów Ho^{3+} . Należy podkreślić, że nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ są jednymi z pierwszych nanomateriałów, dla których uzyskano luminescencję UC indukowaną wzbudzeniem o $\lambda = 1156 \text{ nm}$. *Zapoznając się z treścią podrozdziału, jak również z artykułem, zwróciły moją uwagę duże różnice wielkości nanocząstek, których rozmiary zmieniają się od 16 do 82 nm, w zależności od zawartości domieszki. Czy na obserwowane różnice właściwości luminescencyjnych nanocząstek o różnym stężeniu jonu Ho^{3+} może mieć również wpływ ich wielkość? Na zmiany jakich właściwości (nie tylko optycznych) ma wpływ wielkość nanocząstek? Oczywiście najlepszym rozwiązaniem byłoby przeprowadzenie badań w zależności od stężenia domieszki i wielkości nanocząstek, ale zdaję sobie sprawę z trudności realizacji takiego przedsięwzięcia.*

W podrozdziale „Near-infrared optical nanothermometry via upconversion of Ho^{3+} -sensitized nanoparticles”(wyniki artykułu P-3 opublikowanego w Scientific Reports <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42034-z>) Doktorantka omówiła wyniki dla dwóch rodzajów nanocząstek rdzeń@powłoka typu $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ i $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, domieszkowanych odpowiednio jonami Ho^{3+} oraz współdomieszkowanych Ho^{3+} i Er^{3+} . Na uwagę zasługuje luminescencja UP układu $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, która wykazywała nietypowe zachowanie objawiające się wzrostem intensywności wraz ze wzrostem temperatury. Właściwość tą przypisano specyficzności mechanizmu UC opartego na transferze energii od jonów Ho^{3+} do Er^{3+} . Wykazano, że $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs mają duży potencjał jako czujnik temperatury oparty na wzbudzeniu i emisji w zakresie okien biologicznych. Ten optyczny czujnik temperatury oparty na up-konwersyjnej emisji w zakresie NIR został opisany po raz pierwszy. Ponadto $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs wykazują dużą czułość nie tylko w zakresie NIR, co czyni je doskonałymi kandydatami do zastosowań jako czujniki temperatury w innych niż biologiczne zastosowaniach. *W przeciwieństwie do poprzednich artykułów, Doktorantka nie prowadziła badań dla nanomaterii NaYF_4 zawierającej różne stężenia domieszki. Do badań wybrano nanocząstki o zawartości 7.5% molowych jonu lantanowca. Na jakiej podstawie Doktorantka dokonała takiego wyboru? Czy były przeprowadzone wstępne syntezy i wstępna optymalizacja właściwości luminescencyjnych w kontekście zawartości domieszki?*

Dysertacja napisana jest poprawnym językiem, a w części teoretycznej zwraca uwagę wyczerpujące omówienie: zjawiska up-konwersji (podrozdział 2.1), materiałów

up-konwersyjnych i sposobów wzmacniania up-konwersji (podrozdziały 2.2.3, 2.2.4, 2.2.5) jak również zastosowania materiałów wykazujących zjawisko UP (podrozdział 2.3). W rozdziale 3 Doktorantka opisuje metody syntezy oraz fizykochemiczne i spektroskopowe metody wykorzystywane do charakterystyki otrzymanych nanomateriałów. Należy podkreślić, że otrzymanie finalnych nanomateriałów odpowiednich do badań wymagało przeprowadzenia wielu syntez, podczas których Doktorantka optymalizowała procedury syntetyczne. Przeanalizowała wpływ: ilości i stosunku poszczególnych reagentów, temperatury i czasu reakcji oraz sposobu oczyszczania próbek. Ponadto przeprowadziła wieloetapową syntezę układów typu rdzeń@powłoka, której każdy etap wymagał odgazowania mieszaniny reakcyjnej pod próżnią w celu usunięcia cząsteczek wody wpływającej niekorzystnie na proces formowania się nanocząstek.

Niedosyt pozostawia natomiast rozdział 1 zatytułowany „Cel rozprawy doktorskiej”. Cel dysertacji podała Doktorantka w pierwszym zdaniu, kolejne dotyczy już zsyntetyzowanych nanocząstek. Przy tak interesujących badaniach oczekiwałabym bardziej przekonującego uzasadnienia wyboru tematyki badawczej czy sformułowania hipotez, co oczywiście w pewien sposób wyłania się z dalszej części tekstu rozdziału 1, szczególnie ostatniego akapitu. Natomiast należy podkreślić, że rozprawa doktorska jako całość dostarcza wszystkich istotnych informacji uzasadniających ważność i aktualność podjętych badań, jak też umiejscawia je w kontekście prowadzonych badań międzynarodowych.

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, które częściowo wynikają z tłumaczenia wyrażen anglojęzycznych: „w wysokich stężeniach”, „niska zawartość”, „niskie wartości molowego współczynnika absorpcji”, „wysoki stosunek powierzchni do objętości”, „zależność spadku intensywności luminescencji”, „spadek wartości współczynnika”, „składają się z ostrych i wąskich pasm”, „mniejsza symetria pola krystalicznego” (str. 33), „Większość poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Ho^{3+} przypada na zakres widzialny..” (str.35). Dodatkowo mam wrażenie, że pierwsza część podrozdziału 2.2.2 dotycząca właściwości spektroskopowych lantanowców pisana była zbyt szybko. W punkcie 3 na str. 30 Doktorantka, opisując przejścia LMCT przeniesienia ładunku od liganda do jonu lantanowca, zamiast o transferze ładunku napisała o transferze fotonów. Wydaje się

również, że pisząc o przejściach $4f \rightarrow 4f$ dobrze byłoby wspomnieć, że są one dozwolone albo zabronione regułą Laporte'a w zależności od mechanizmu, który może być m.in. typu dipola magnetycznego czy dipola elektrycznego. Zdanie na str. 31, „Wiele stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} , dzięki niewielkiej wrażliwości na otoczenie, charakteryzuje się wystarczająco długimi czasami życia...” jest pewnym uproszczeniem, ponieważ można zrozumieć, że prawdopodobieństwo przejść jest uwarunkowane tylko jak pisze Autorka „wrażliwością na otoczenie”.

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej 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 - konwerterów energii wzbudzenia w górę, wykazujących właściwości optycznych czujników temperatury. Założony cel rozprawy został w pełni zrealizowany. Jednocześnie z podanych wkładów własnych i współautorów 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.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej. 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 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość otrzymanych wyników ich aktualność i liczne elementy nowości stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Wrocław, 22.03.2024

Prof. dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7474
e-mail: paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Sylwii K. Ryszczyńskiej
pt. „Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek
sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} ”**

Praca doktorska Pani mgr Sylwii K. Ryszczyńskiej dotyczy procesu konwersji energii wzbudzenia w górę (tzw. up-konwersji –(UP)) w nanokrystalitach fluorkowych domieszkowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} . Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i wpisuje się w ogólnościatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów – funkcjonalnych nanocząstek, zawierających jony lantanowców i mających potencjalne możliwości aplikacyjne w tym biomedyczne.

Rozprawa doktorska charakteryzuje się kompleksowym podejściem do badań, które obejmują zarówno metody syntezy nanomateriałów jak też ich pełną charakterystyką strukturalną, morfologiczną i spektroskopową dla różnych wartości stężenia jonów Ln^{3+} . Pozwoliło to na wyciągnięcie wniosków natury ogólnej, które stanowią wskazówki dla badaczy zajmujących się zjawiskiem up-konwersji. Dysertacja zawiera wiele interesujących wyników o dużym elemencie nowości naukowej.

Rezultatem przyjętej przez Doktorantkę strategii, domieszkowania odpowiedniej sieci macierzystej jednym rodzajem jonu lantanowca (Ln^{3+}), było otrzymanie nanomateriałów wzbudzanych promieniowaniem z zakresu trzeciego i drugiego „okna biologicznego”, o emisji promieniowania z zakresu drugiego i pierwszego „okna biologicznego”. Jest to niezwykle istotne w kontekście potencjalnego wykorzystania biomedycznego. Ponadto, w porównaniu do materiałów współdomieszkowanych dwoma jonami Ln^{3+} , nastąpiło poprawienie intensywności UP poprzez obecność

procesu nieradiacyjnego wygaszania konkurującego z procesami auto-sensybilizacji oraz wyeliminowanie niepożądanych efektów związanych z niejednorodnym rozmieszczeniem dwóch rodzajów jonów lantanowców pełniących rolę sensybilizatora i aktywatora. Przemysłany dobór matrycy i jonów Ln^{3+} pozwolił na otrzymanie nanomateriałów o właściwościach sensorów temperatury.

Elementy nowości naukowej obejmują:

- otrzymanie, dla układów $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$, intensywnej emisji UP odpowiadającej dwóm przejściom ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (odpowiednio, zakres pierwszego i drugiego „okna biologicznego”) przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 1532 nm (zakres trzeciego „okna biologiczne”) oraz wyznaczenie parametrów termometrycznych w oparciu o ratiometryczną zmianę intensywności pasm emisyjnych przy długościach fali 800 i 972 nm (emisja z niesprzężonych termicznie poziomów energetycznych). Należy podkreślić, że pomiary zależnej od temperatury luminescencji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni (NIR) wzbudzonej promieniowaniem o długości fali 1532 nm w zakresie od 273 K do 373 K przeprowadzone zostały po raz pierwszy.
- zaproponowanie mechanizmu UP dla $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$, który obejmuje proces krzyżowej relaksacji $\{{}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow \{{}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{F}_{9/2}\}$ odpowiedzialny za intensywną emisję UC w obszarze NIR.
- otrzymanie, dla układów $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$, intensywnej emisji UP w zakresie czerwonym i NIR, przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 1156 nm (zakres drugiego okna biologicznego). Określenie mechanizmu UP i wykazanie auto-sensybilizującego charakteru jonów Ho^{3+} . Należy podkreślić, że nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ są jednymi z pierwszych nanomateriałów, dla których uzyskano luminescencję UC indukowaną wzbudzeniem o $\lambda = 1156$ nm.
- synteza nanocząstek rdzeń@powłoka typu $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ i $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, domieszkowanych odpowiednio jonami Ho^{3+} oraz współdomieszkowanych Ho^{3+} i Er^{3+} . Na uwagę zasługuje luminescencja UP układu $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, która wykazywała nietypowe zachowanie objawiające się wzrostem intensywności wraz ze wzrostem temperatury. Właściwość tą przypisano specyficzności mechanizmu UC opartego na transferze energii od jonów Ho^{3+} do Er^{3+} .

Wykazano, że $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs mają duży potencjał jako czujnik temperatury oparty na wzbudzeniu i emisji w zakresie okien biologicznych. Ten optyczny czujnik temperatury oparty na up-konwersyjnej emisji w zakresie NIR został opisany po raz pierwszy. Ponadto $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs wykazują dużą czułość nie tylko w zakresie NIR, co czyni je doskonałymi kandydatami do zastosowań jako czujniki temperatury w innych niż biologiczne zastosowaniach.

Biorąc pod uwagę aktualność, kompleksowość, nowość naukową jak również wysoki poziom merytoryczny dysertacji wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ryszczyńskiej.

