



Wrocław, 25.04.2025

dr hab. inż. Anna Łukowiak, prof. INTiBS PAN
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
Oddział Spektroskopii Optycznej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Martyny Jankowskiej

pt. *Wpływ rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra oraz luminescencji kryształów up-konwertujących na proces przełączania molekuł fotochromowych*

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Sebastiana Maćkowskiego

na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Martyny Jankowskiej to praca w zakresie badań podstawowych poświęconych poznaniu oddziaływań wybranego związku fotochromowego (DTE-py2) z optycznie aktywnymi układami w postaci nanodrutów srebra (AgNWs) lub domieszkowanych nanokryształów fluorkowych ($\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). Autorka podjęła się opisanie wzajemnego oddziaływania nanostruktur z molekułami fotoprzełączalnymi w celu określenia ich wpływu na możliwości i parametry fotoaktywacji związku. Badała zasadniczo trzy efekty (i) wzmocnienia fluorescencji DTE-py2 pod wpływem rezonansu plazmonowego w nanodrutach, (ii) wykorzystania propagacji powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrutach do zdalnej aktywacji molekuł do stanu fluorescencyjnego oraz (iii) fotoaktywacji molekuł poprzez oddziaływanie z luminescencyjnymi nanokryształami. Wybrane zagadnienia nie są nowe, ale z uwagi na mnogość możliwych do testowania układów (tworzonych z jednej strony przez cząsteczki fotochromowe a z drugiej przez liczne optycznie czynne struktury nanowymiarowe), obszar ten nie jest dogłębnie poznany i zasadnym jest prowadzenie badań tego typu.

Rozprawa doktorska obejmuje takie części jak wstęp, wprowadzenie do poruszanej tematyki, opis materiałów i technik eksperymentalnych użytych w badaniach oraz przedstawienie wyników wraz z dyskusją zakończone podsumowaniem. Uzupełnieniem całości jest wykaz skrótów, spis cytowanej literatury a także wykaz najważniejszych osiągnięć Doktorantki.

Część teoretyczna daje czytelnikowi dość dobre rozeznanie w zagadnieniach dotyczących fotochromizmu, molekuł fotochromowych, wzbudzenia plazmonowego i bardzo podstawowe, ale myślę, że wystarczające, informacje w tematyce lantanowców i związanej z nimi konwersji energii. W tej części rozprawy (a może nawet bardziej w następnej, dotyczącej pomiarów własnych)

zabrakło większej liczby przykładów literaturowych pokazujących oddziaływania związków fotochromowych z nanoukładami (głównie luminoforami), które posłużyłyby do porównania uzyskanych wyników.

Rozdział 4 dotyczący materiałów ma pewne braki. Mam tu głównie na myśli mało szczegółowe dane niezbędne do powtórzenia eksperymentów lub pełnej interpretacji wyników. Nie wiadomo jakiego użyto rozpuszczalnika do pomiarów widm absorpcji i emisji DTE-py2 (str. 36 i Rys. 27). Nie ma podanych stężeń przygotowywanych roztworów lub zawiesin (DTE-py2 i fluorków w chloroformie, AgNWs w wodzie). Bardzo ubogie są informacje o nanokryształach fluorkowych. Znamy tylko ich podstawowy skład ($\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i rozmiar (20–50 nm) a nie wiemy jakie jest stężenie jonów lantanowców. Elektronowe obrazowanie mikroskopowe, którego zabrakło, potwierdziłoby rozmiary i pozwoliłoby pokazać czy nanocząstki te są odseparowane czy zagregowane.

Część eksperymentalna to w przystępny sposób przedstawiony opis wykonywanych doświadczeń wraz z ich wynikami. Wszystkie etapy prac są przedstawione na schematach i starannie opisane przez co nawet nieco skomplikowane procedury pomiarowe (jak ta w Rozdz. 9.2) są zrozumiałe. Dane oraz wyniki są zaprezentowane i opisane w usystematyzowany sposób pozwalający kolejno śledzić poszczególne fazy badań zaczynając od określenia fotochromizmu w obecności AgNWs zależnego od formy próbki (przygotowanej z wykorzystaniem polimeru lub bez niego), przez wpływ rezonansu plazmonowego srebra i długości fali światła aktywującego na fotochromizm, aktywację molekuł dzięki propagacji energii wzdłuż metalicznego nanodrutu, po zachowania próbki w obecności nanoluminoforów wzbudzanych w zakresie bliskiej podczerwieni. Dobrze dobrane techniki pomiarowe dostarczyły danych, które posłużyły Autorce do oceny fotooddziaływań DTE-py2 z nanoukładami.

W moim przekonaniu zabrakło tu jednak metod pozwalających na określenie zmian zachodzących w cząsteczkach DTE-py2 w trakcie naświetlania. W rozdziale 7.1 czytamy: „Zwiększanie czasu naświetlania do 15 s powoduje spadek poziomu natężenia fluorescencji DTE-py2.” i dalej: „Zwiększając czas naświetlania natężenie spada, co jest prawdopodobnie spowodowane powolną degradacją DTE-py2 w trakcie naświetlania”. Autorka wspomina o degradacji molekuł również w kolejnych rozdziałach 7.3 i 7.4 (str. 66, 67, 68, 69, 80) nie opisując jednak co dzieje się z tymi cząsteczkami. Poza krótką informacją z początkowych rozdziałów, że „reakcje zmiany stanu w związkach fotochromowych są zazwyczaj procesami nieniszczącymi, niemniej mogą występować reakcje uboczne (chemiczna degradacja materiału, utlenianie) powodujące utratę wydajności” nie znajduję wyjaśnienia co może być przyczyną degradacji. O taką informację prosiłabym Doktorantkę w trakcie obrony. Jak można byłoby poznać zachodzące zmiany? Jaka byłaby możliwość zwiększenia fotostabilności molekuł, aby wzmocnić potencjał aplikacyjny układów? Mimo że jak zaznaczono związki fotochromowe typu P, do których należy DTE-py2, mają dużą stabilność stanów fotochromowych, wydaje się, że dla badanych molekuł zmęczenie będzie występowało po niewielkiej liczbie cykli (czyli nastąpi znaczące obniżenie luminescencji podczas przełączania z aktywnej luminescencyjnie formy A do nieaktywnej formy B), co nie będzie korzystne dla układu.

Powyżej przedstawiona uwaga byłaby moim głównym zarzutem do recenzowanej pracy. Jednakże lista pytań jest dłuższa.

1. Dlaczego w eksperymentach z polimerem PMMA nie zdecydowano się na wydłużenie czasu naświetlania w zakresie UV dla możliwie lepszej konwersji układu do formy B?
2. W rozdziale 7.2 opisano wyznaczenie najefektywniejszego czasu dezaktywacji DTE-py2. Pomiary wykonano jedynie dla DTE-py2 na szkle a dlaczego nie powtórzono eksperymentu z udziałem AgNWs?
3. Dwa sformułowania na stronach 65 i 71 zawierają fragmenty: „Posiadając wiedzę na temat wpływu AgNWs na wzmocnienie fluorescencji DTE-py2 oraz na przyspieszenie reakcji fotoprzełączania (...)” oraz „Nanodrut srebro oprócz rezonansu plazmonowego, który wpływa na szybkość procesu przełączania i poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 (...)” wskazują na efekt przyspieszenia reakcji fotoprzełączania w obecności nanodrutów srebra. Tymczasem z dyskusji przeprowadzonej w rozprawie nie wynika jasno skąd pojawia się ten wniosek. Zbliżony aspekt rozważany był np. w pracy [84] i przedstawiony został jako przykład literaturowy na Rys. 16. Natomiast które konkretnie z uzyskanych tutaj wyników pozwalają na takie stwierdzenie?
4. Str. 66: „Natomiast pomiędzy stanami ON otrzymano różnice w poziomie natężenia fluorescencji DTE-py2. pomiędzy pierwszym i siódmym cyklem następuje wzrost natężenia fluorescencji, następnie do dwudziestego piątego cyklu natężenie fluorescencji molekuł znacznie spada.” – spadek tłumaczony jest degradacją związku, a dlaczego obserwujemy początkowy wzrost?
5. Str. 69 „Poziom natężenia fluorescencji dla stanu OFF jest zbliżony dla wszystkich cykli. Wyjątkiem jest natężenie DTE-py2 w stanie OFF dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm, gdyż po 10 cyklu ono wzrasta, co przypuszczalnie wskazuje na degradację DTE-py2 i uniemożliwienie przejścia do stanu ON.” (i podobne stwierdzenie na str. 80 „Zauważalną różnicą pomiędzy kolejnymi aktywacjami jest wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle, który mógł być spowodowany degradacją molekuł”) – niezrozumiałym jest jak wzrost natężenia luminescencji w stanie OFF powyżej 10 cyklu może być tłumaczony degradacją DTE-py2. Potrzebne byłoby zweryfikowanie tego wniosku lub wytłumaczenie zjawiska. Druga uwaga do tego samego fragmentu tekstu – podobne zmiany (tylko w mniejszym zakresie) obserwowane są również dla przypadków wykorzystujących do naświetlania inne długości fali (nie tylko 405 nm).
6. Eksperymenty opisane w Rozdz. 9 (oddziaływanie DTE-py2 z nanokryształami fluorkowymi) wymagały kilkukrotnego przenoszenia próbki między układami pomiarowymi. Czy możliwe byłoby przeprowadzenie tego eksperymentu w prostszy sposób, np. z wykorzystaniem innego sprzętu pomiarowego? Ograniczyłoby to potencjalny wpływ czynników zewnętrznych na wyniki pomiarowe.
7. Str. 76: „W celu aktywacji molekuł wybrany pojedynczy nanokryształ wzbudzany był światłem lasera ($\lambda_{wzb} = 980$ nm) o mocy 1 mW przez 12 min. Czas naświetlania oraz moc lasera zostały dobrane tak, aby efektywnie aktywować molekuły oddziaływujące z nanokryształem.” – czy wykonane zostały eksperymenty pozwalające na wybranie takiego właśnie czasu naświetlania? Dodatkowa uwaga: wykorzystanie nanodrutów srebra jako znaczników na szkiełku jest dość oryginalne – czy nie prościej byłoby nanieść markery na samo szkiełko np. w sposób mechaniczny (zarysowania)?
8. Uzyskane dane mogłyby wskazywać na szybszą degradację DTE-py2 w obecności AgNWs (np. na str. 68 „Wpływ nanodrutów srebra powoduje szybsze osiągnięcie maksimum natężenia

fluorescencji, a także szybszy i silniejszy spadek natężenia fluorescencji w funkcji liczby cykli.”). Jeśli tak jest, co mogłoby być przyczyną tego procesu?

Niektóre z przedstawionych wyników lub dyskusji wymagają także ode mnie słowa komentarza.

- Str. 61: „zmiany w poziomie natężenia fluorescencji DTE-py2 dla światła o długości fali naświetlania 530 nm oraz 480 nm występujące na AgNWs wynikają z oddziaływań nanodrutów srebra z DTE-py2” – nie jest określone jakich konkretnie oddziaływań.
- W przypadku danych zebranych w czasie eksperymentu zmęczeniowego (Rys. 61) wartości średniego natężenia w stanie OFF często zbliżone są do kilkudziesięciu zliczeń (i mimo wzrostu z liczbą cykli nie przekraczają wartości 400 zliczeń), natomiast w innych eksperymentach wynoszą one co najmniej 200 (np. Rys. 55). Być może dane zostały wstępnie przetworzone, ale nie ma o tym informacji.
- W Rozdziale 7.4 pomiary czasów życia DTE-py2 podsumowane są jednym tylko zdaniem: „Obie krzywe mają zbliżoną charakterystykę, zmiana w natężeniu fluorescencji molekuł świadczy o występowaniu głównie wzmocnienia absorpcji na skutek oddziaływania z LSPR.” Tymczasem spodziewałabym się nieco szerszego omówienia tego zagadnienia, gdzie czasy życia powinny być podstawową podaną informacją a wniosek o wzmocnieniu absorpcji jednym z głównych dotyczących oddziaływania AgNWs z DTE-py2.
- Nie dokonano analizy danych przedstawionych na Rys. 74 (czasy zaniku przykładowych pomiarów dla domieszkowanych NaYF₄). Analizie takiej poddano dopiero dane uśrednione (Rys. 76), dlatego Rys. 74 wraz z opisem mógłby zostać pominięty. Nie wnosi on wiele informacji a opis typu „zanik ten ponownie uległ skróceniu” bez przytoczenia danych (czyli wartości czasów życia) jest mało wiarygodny, zwłaszcza przy zbliżonych wynikach jakie pokazane są na tym rysunku.
- W Rozdziale 9.1 podano: „Stężenie nanokryształów było dobrane tak, aby na szkiełku utworzyła się warstwa odseparowanych od siebie nanokryształów” – nie można określić ani jakie było to stężenie ani co rozumiane jest jako odseparowane kryształy. Trudno się zgodzić, że pod mikroskopem optycznym można rozróżnić nanocząstki wielkości 20–50 nm i uznać, że są odseparowane. Brak obrazów z mikroskopów elektronowych nie pozwala też określić czy nanokryształy są odseparowane czy tworzą aglomeraty (co jest bardziej prawdopodobne w przypadku nanocząstek). Stąd też używanie w tej części sformułowań typu „wybrany pojedynczy nanokryształ”, „miejsce występowania pojedynczych nanokryształów”, „jednego losowego nanokryształu”, które pojawiają się kilkakrotnie w rozdziale 9, jest dużym nadużyciem.
- Dyskusja dotycząca obserwowanych zmian czasów zaniku luminescencji nanokryształów ogranicza się właściwie do ostatniego akapitu rozdziału 9.4 (str. 85) i krótkich informacji podanych w rozdziale 9.5. Spodziewałabym się natomiast chociażby przedstawienia na jednym wykresie widm absorpcji/emisji poszczególnych komponentów potwierdzających występowanie pasm w podobnych zakresach czy nawiązania do diagramu energetycznego opisywanego układu (diagram dla nanokryształów został wcześniej przedstawiony na Rys. 29).
- Porównanie czasów życia ułatwia przedstawienie ich z wykorzystaniem danych znormalizowanych jak zrobiono to na Rys. 76, ale nie na Rys. 74 i 75. Podobnie łatwiej byłoby porównać znormalizowane widma emisji (Rys. 80). Jak można zaobserwować na wykresie z rysunku 80a, intensywności emisji jednego układu mogą znacznie różnić się mimo tych

samych warunków pomiarowych (np. dla emisji przy 650 nm rozpiętość ilości zliczeń dla maksimum pasma to ok. 500–2300). Dlatego nie ma większego znaczenia porównywanie intensywności a raczej skupienie się na stosunku poszczególnych pasm emisyjnych i czasach zaniku (co zostało pokazane).

- Nie wiem czy potrzebne są histogramy średnich czasów zaniku luminescencji nanokryształów w różnych układach (Rys. 78), skoro podobne dane (lepiej przedstawione i przedyskutowane) zamieszczone są na Rys. 79.
- Rozdział 9.6 uważam za niepotrzebny, gdyż zasadniczo powiela on informacje podane w poprzednich rozdziałach (jeśli się mylę, to prosiłabym o wyjaśnienie, jakie dodatkowe informacje wnosi on do charakterystyki materiału).

Od strony redakcyjnej pracy podkreśliłabym staranność przygotowania rysunków. Są one czytelne i dobrze prezentują zadaną treść. Dla pełnej informacji w opisach niektórych z nich zabrakło szczegółów takich jak długości fali światła używanego do aktywacji molekuł lub wzbudzenia cząstek (np. Rys. 22 i 23 oraz tekst – brak λ_{wzb} (jedynie informacja o wzbudzaniu „laserem o niskiej (5 W/cm^2) i wysokiej (500 W/cm^2) mocy”); Rys. 69 i tekst – brak informacji o λ_{nas} ; Rys. 52, 53, 71, 74 – brak λ_{nas} ; Rys. 82 – brak λ_{wzb}). W badaniach własnych, dla zakresu UV zawsze używano 360 nm, ale z zakresu widzialnego wybierano jedną z 4 długości fal, dlatego informacja ta powinna się pojawić na rysunku lub w podpisie.

Stosunkowo niewiele jest w tekście błędów gramatycznych, językowych czy interpunkcyjnych (kilka przykładów: str. 79 „w stanie OFF natężenie fluorescencji na szkle wynosił”; str. 91 „nanokryształy iup-konwertujące”; podpis Rys. 12 „Przykłady geometrii nanocząsteczek wykonane techniką TEM.”; Rys. 74 „Przykładowe krzywe zaniku natężenia luminescencji nanokryształu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, pokrytych”; brak sformatowania dolnych lub górnych indeksów). Jednak czytanie utrudnia spora ilość pojawiających się nieścisłości i błędów takich jak:

- w pierwszym zdaniu rozdziału 1.1 o fotochromizmie zabrakło jednoznacznej informacji o tym, że ten związany jest ze zmianą struktury związku;
- Str. 12: „wykorzystano laser o długości fali 630 nm” – w podpisie Rys. 6 podano 650 nm;
- Str. 25: „Porównano względną zawartość formy zamkniętej w czasie dla dwóch próbek” – Rys. 17 przedstawia dane dla czterech próbek. Ponadto pojawiły się niespójne zapisy „Au-poly(St)₅₉-block-poly(2a)₂₅” lub „Au-poly(St)₅₉-block-poly(2a)”;
- podpis Rys. 23 „nanokryształy $\text{NaYF}_4:\text{TmYb}$ ” – powinno być jak w tekście „ $\text{NaYF}_4:\text{TmEr}$ ”;
- Str. 49: „Ze względu na to, że molekuły (CHCl_3) i polimer PMMA rozpuszczone są w chloroformie...” powinno najprawdopodobniej być „(DTE-py2)”;
- Str. 61 i 62: „Dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm oraz 405 nm maksimum natężenia fluorescencji molekuł na AgNWs osiągane jest dla 5 s, natomiast dla 530 nm jest to już 9 s. W przypadku naświetlania długością fali 480 nm maksimum występuje dla 19 s.” vs. „eksperyment umożliwił określenie najefektywniejszego czasu przełączania dla każdej użytej długości fali naświetlania (630 nm - 5 s, 530 nm - 5 s, 480 nm - 9 s, 405 nm – 17s)”;
- Str. 67: „Dla każdej długości fali średnie natężenie osiąga maksimum po 3-7 cyklach, po czym stopniowo maleje.” – nie jest to prawdą w przypadku naświetlania długością fali 405 nm, gdzie intensywność spada już od drugiego cyklu.

- Rys. 62: „wyznaczona średnia (czerwona linia)” powinno być „czarna linia” (nie wiadomo też czym jest $t = 30$ s podane na rysunku);
- w opisie eksperymentu z kroplą roztworu DTE-py2 naniesionego na końcu AgNW pojawia się informacja, że „Przełączenie molekuł do stanu OFF powoduje zanik natężenia fluorescencji DTE-py2.”, jednak emisja jest nadal widoczna choć w o znacznie mniejszej intensywności (Rys. 65 i 66);
- Str. 81: „odpowiednio na Rys. 74 oraz Rys. 74”;
- Rys. 9: „Absorpcja [jedn. um.]” powinno być „absorbancja”;
- Rys. 26: odwrotnie powinny być zaznaczone zakresy światła używanego do przełączania między formami A i B;
- Rys. 47f i h powinny informować o czasach naświetlania równych odpowiednio 1 i 7 s (wartości zamieniono);
- schemat przeprowadzonego eksperymentu włącz-wyłącz przedstawiony na Rys. 56 zawiera błąd powstały przez przestawienie prezentowanych etapów (etap naświetlania 630 nm powinien poprzedzać pomiar w stanie ON, po którym powinno nastąpić naświetlanie 360 nm);
- Str. 38: „Poziom $^2F_{5/2}$ jest dopasowany do poziomu $^4I_{11/2}$ w erbie, co umożliwia wydajny transfer energii, który polega na bezpromienistym powrocie elektronu w jonie erbu do stanu podstawowego” – powinno być „na bezpromienistym powrocie elektronu w jonie iterbu”;
- Str. 62: „Do dalszych badań przyjęto jeden czas naświetlania dla wszystkich długości fali, który wynosi 7s. Wartość ta pozwala na aktywację większości molekuł, wykluczając tym samym spadek natężenia fluorescencji powodowany degradacją DTE-py2.” – nie można mówić o „wykluczeniu” spadku natężenia fluorescencji, gdyż ta dla 405 nm obserwowana była już po 5 s (Rys. 50);
- Str. 63: „W pierwszym etapie w trybie transmisji wybrano konkretny obszar zawierający jednorodnie ułożone molekuły DTE-py2” (jak można było wyznaczyć jednorodność ułożenia molekuł?);
- Str. 79: „Miejsca, w których skupiono wiązkę lasera zostały zaznaczone czerwonym kółkiem na mapie transmisji na Rys. 71a.” prawdopodobnie powinno być raczej „zaznaczone czerwonym kółkiem na obrazie zarejestrowanym w trybie transmisji światła” ;
- wykorzystano nieprecyzyjne skróty myślowe typu „zanik uległ skróceniu”, „skrócenie zaniku luminescencji”, „otrzymanie najkrótszego zaniku”, „Obecność molekuł wpływa bezpośrednio na uzyskiwane krzywe zaniku luminescencji NaYF4:Er3+/Yb3+, co objawia się ich skróceniem” (str. 81, 82);
- wprowadzone w tekście skróty mają najczęściej anglojęzyczne pochodzenie, stąd podanie w tekście (nie tylko w spisie skrótów) angielskiej nazwy mogłoby ułatwić ich rozszyfrowanie w dalszych częściach rozprawy;
- uzupełnienia o pominięte dane bibliograficzne wymagałby spis cytowanej literatury.

Lektura samej treści rozprawy nie pozwala uzyskać wprost informacji, które z prezentowanych wyników są najistotniejsze lub jak cenny mają wkład w wiedzę dotyczącą poruszanych zagadnień. W moim odczuciu najciekawiej przedstawia się możliwość zdalnej optycznej aktywacji DTE-py2 z wykorzystaniem nanodrutów opisana w rozdziale 8. Interesująca jest też skuteczność aktywacji w zakresie bliskiej podczerwieni dzięki obecności domieszkowanych fluorków (Rozdz. 9).

Mgr inż. Martyna Jankowska wnosi o nadanie stopnia doktora w Dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie Nauki fizyczne. Niewątpliwie przedłożona rozprawa wpisuje się dobrze w tą dyscyplinę. Doktorantka posiadała ogólną wiedzę teoretyczną w tematyce rozprawy potrzebną do doboru odpowiednich technik eksperymentalnych oraz przeprowadzenia analizy wyników. Przedstawiona, oryginalna praca uzupełnia wiedzę w zakresie oddziaływania molekuł fotochromowych z wybranymi, fotoaktywnymi nanowymiarowymi układami, które wpływają na właściwości optyczne i zmiany strukturalne badanego związku (DTE-py2). Mimo niedociągnięć, rozprawa zawiera cenne informacje, które mogą zostać wykorzystane do dalszych badań opisywanych systemów.

W moim przekonaniu i zgodnie z przedstawioną w recenzji opinią rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Dlatego wnoszę o dopuszczenie przez Wysoką Radę Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pani mgr inż. Martyny Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Łukowiak