



Wrocław, 26.11.2022

prof. dr hab. eng. **Artur Bednarkiewicz**

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Anna Borodziuk, pt. "Właściwości up-
konwertujących nanocząstek i ich zastosowanie w terapii fotodynamicznej"**

Choć tytuł pracy sugeruje badania właściwości nanokryształów domieszkowanych jonami lantanowców i ich zastosowanie w terapii PDT, w pracy poruszono nieco szerszy zakres tematyczny, mianowicie zagadnienia syntezy, badania wpływu plazmonów, pola magnetycznego i obecności fotouczuwalacza na właściwości konwertujących w górę nanokryształów NaYF₄ domieszkowanych jonami Yb³⁺ i Er³⁺. Z mojego punktu widzenia, tematyka podjętych badań jest ciekawa, „na czasie” i jest zgodna z obecnymi trendami – tzn. z dość intensywnie prowadzonymi badaniami łączącymi właściwości materiałów upkonwertujących z ich możliwymi zastosowaniami. Tak więc zaproponowana tematyka badawcza, pomiary i badania mają szansę przyczynić się do pogłębienia wiedzy w dziedzinie.

Układ pracy jest logiczny i czytelny – zaczyna się od wprowadzenia (23 strony, 11 figur i schematów), w którym pobieżnie, ale wystarczająco, wyjaśniono podstawy teoretyczne badanych zjawisk i spodziewanych wyników. Następnie opisano stosowane metody eksperymentalne – od syntezy materiałów (NaYF₄, AgNW, AgNW-UCNP, UCNP@SiO₂, dołączenie RB), przez ich badania strukturalne (SEM, TEM, XRD, FTIR), spektroskopowe (absorpcja, luminescencja, UC, pomiary czasowo-rozdzielcze, badania różnych form próbek, koncentracji ¹O₂) i badania toksyczności na komórkach 4T1 (łączenie 20 stron – 6 figur i schematów). Rysunki są czytelne i od strony graficznej przygotowane bardzo starannie, choć należy przyznać, że w znacznym stopniu i w prawie niezmienionej formie / niezmienionym zakresie pochodzą z publikacji naukowych kandydatki. Strona eksperymentalna dysertacja składa się z 3 wątków, tj. badano wpływ struktur metalicznych (rozdział nr 5 – 24 strony, 14 figur, w tym 3.5 stronicowe wnioski i dyskusja), pola



magnetycznego (rozdział nr 4 - 9 stron, 5 figur, 1.5 stronicowa dyskusja i wnioski) oraz wpływ fotouczulacza (rozdział nr 6 - 21 stron, 21 figur, dyskusja w trakcie omawiania wyników) na właściwości spektroskopowe konwertujących w górę nanokryształów NaYF_4 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . Dysertacja kończy się krótkim 1 stronicowym podsumowaniem oraz przedstawieniem dorobku publikacyjnego pani Borodziuk. Na listę referencji dysertacji składa się 190, aktualnych i dobrze dobranych pozycji literaturowych.

Dorobek naukowy pani Borodziuk został przedstawiony w bardzo skrótovej formie – przede wszystkim brakuje informacji o samej kandydatce (CV, w tym m.in. edukacji, udziale w konferencjach naukowych, dziedzinie w której zamierza się bronić itp.). Dorobek autorki składa się z 2 opublikowanych prac związanych z dysertacją, w której występuje ona jako pierwsza autorka (łączne cytowania 15), oraz 3 prace uznane przez autorkę za niezwiązane z niniejszą pracą (łączne cytowania 41). Ze względu na datę publikacji (4.11.2022) w stosunku do daty złożenia dysertacji do oceny, autorka zapewne chciałaby uwzględnić w swoim dorobku trzecią opublikowaną pracę „*Interaction with Silver Nanowires Disrupts the Excitation Pathways in Upconverting Nanoparticles*” Anna Borodziuk, Karolina Sulowska, Łukasz Zinkiewicz, Małgorzata Szymura, Anna Reszka, Aleksander Bogucki, Bożena Sikora, Sebastian Maćkowski, and Łukasz Kłopotowski* J. Phys. Chem. C 2022, 126, 45, 19219–19228, której treść znalazła się w niniejszej dysertacji (rozdział 5). Dodam, że nie do końca rozumiem, dlaczego pozostałe prace pani Borodziuk, np. “The ROS-generating...” oraz „Mammalian cel...” nie zostały uwzględnione w dysertacji – skoro w pracy skupiającej się na UC-PDT znalazło się miejsce dla wpływu efektów plazmonowych, pola magnetycznego czy badań toksyczności NaYF_4 , to wspomniane prace mogły być również zawarte i opisane. Dlatego istnieje pewien dysonans między tytułem, materiałem badawczym zawartym w dysertacji o dostępnym w dorobku, oraz między formą monografii a przewodnikiem po publikacjach.

Moje uwagi i komentarze do dysertacji pani Anny Borodziuk:

1. „W wymienionych procesach (mowa o SHG, STPA, UC) antystokesowskich konieczna jest absorpcja co najmniej dwóch fotonów wzbudzających, w wyniku czego zostaje wyemitowany pojedynczy foton o energii większej niż energia pojedynczego fotonu wzbudzającego.”. W przypadku SHG, podstawy fizyczne tego zjawiska są zupełnie inne i w przypadku SHG nie jest prawdą twierdzenie o „absorpcji co najmniej dwóch



fotonów wzbudających”. Należałoby również, dla czystej systematyki, wspomnieć o mechanizmie TTA.

2. „Lawina fotonów zachodzi między dwoma jednakowymi jonami.” – nie zawsze, np. Kück, S. et al. *J. Alloys Compd* 300, 65–70 (2000)., Liang, Y. et al. *Nat. Nanotechnol.* <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01101-8> (2022).
3. Ponieważ konwersja energii w górę w matrycach współdomieszkowanych jonami Yb i Er jest dość skomplikowana (prace DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10163, [dx.doi.org/10.1021/jz402366r](https://doi.org/10.1021/jz402366r), DOI: 10.1038/s41467-018-07361-0 itp.) sugestią o 3 fotonowej emisji jonów Er³⁺ na 555 nm z poziomu ²H_{9/2} (a nie z ⁴S_{3/2}) należałoby poprzeć eksperymentalnie (np. mierząc kinetykę zaniku, zależność intensywności w funkcji mocy pobudzenia i/lub temperatury). Poza tym, emisja z ²H_{9/2} powinna być widoczna również przy dł.fali około 410 nm, jednak przedstawione widma tego nie pokazują. Te dodatkowe dowody są ważne, ponieważ spora część wnioskowania opiera się na założeniu o 3-fotonowym wzbudzeniu emisji na 555 nm.
4. We wstępie o zastosowaniu UCNP w PDT autorka omawia zalety stosowania UCNP jako medium do wzbudzania fotouczulaczy, natomiast nie wspomina nic o niewątpliwych problemach i wadach takiego rozwiązania, np.: potencjalna toksyczność i kumulacja UCNP w tkankach i organach, tworzeniu korony białkowej, które nie tylko mogą ograniczyć omawiane zalety, ale mogą przynieść niepożądane skutki uboczne. Moim zdaniem, nie można wybiórczo omawiać takich zagadnień. Poza tym, figura 11 powinna zawierać widma absorpcji i emisji donora i akceptora, a przegląd informacji o stanie wiedzy na temat UC-PDT powinien być zdecydowanie bardziej rozbudowany/dokładny. Ponadto autorka powinna policzyć efektywność transferu energii uwzględniając dystans Förstera, który jest dość mały w tym przypadku.
5. Brak deklaracji wkładu w przygotowanie wieloautorskich publikacji oraz brak CREDIT Declaration Statement (<https://www.elsevier.com/authors/policies-and-guidelines/credit-author-statement>) przy publikowanych artykułach rodzą pytania dotyczące bezpośredniego wkładu / udziału / roli autorki dysertacji w przedstawianych badaniach. W szczególności, **AgNWs** zostały przygotowane w UMK przez panią mgr inż. Karolinę Sulowską (strona 33), **SEM** mierzył dr Tomasz Wojciechowski, dr Małgorzata Szymura i mgr Anna Reszkę z IF PAN (strona 38),



zdjęcia **STEM** wykonał dr Kamil Sobczak z CNBC UW (strona 39), pomiary **XRD** wykonał dr Roman Minikayev z IF PAN (strona 39). Z kolei widma **FTIR** zostały zmierzone „we współpracy” z dr Dianą Kalinowską z IF PAN, pomiary widm wzbudzenia oraz luminescencji w wysokim polu magnetycznym „wykonano” lub „wykonano we współpracy” w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Tuluzie (strona 40) (strona 39), pomiary z wykorzystaniem mikroskopu fluorescencyjnego wykonano „we współpracy” z mgr inż. Karoliną Sulowską z UMK (strona 47), badania z wykorzystaniem komórek nowotworowych wykonano „we współpracy” z mgr inż. Przemysławem Kowalikiem z IF PAN (strona 48). Do tego, autorka wspomina, że część pomiarów luminescencji wykonano za pomocą układów optycznych „zbudowanych” (nie jest jasne przez kogo) na potrzeby wykonywanych eksperymentów (rysunek 2.3, 2.4, 2.5, 2.6). Symulacje **FDTD** przeprowadzone zostały przez dr Łukasza Zinkiewicza oraz mgr Aleksandra Boguskiego z WF UW (strona 96). Oczywiście jest, że badania interdyscyplinarne wymagają licznych współprac, a zaawansowana aparatura (typu STEM/TEM/XRD, FTIR) wymaga często wieloletniego doświadczenia w obsłudze, budowie dedykowanych układów pomiarowych i samych pomiarach. Jednak sformułowania takie jak pomiary/modelowanie „wykonane przez...”, „pomiary wykonane we współpracy” albo „zbudowano układ” nie mówią nic na temat faktycznej roli pani Anny Borodziuk w tych badaniach/pomiarach lub wskazują, że prezentuje ona wyniki (pomijam w rozważaniach pomiary TEM/FTIR/XRD) uzyskane przez kogoś innego. Jeśli dobrze zrozumiałem, doktorantka odpowiadała samodzielnie za syntezy NaYF_4 domieszkowane jonami Yb i Er (rozdział dotyczący UC i efektów plazmonicznych), pokrycie ich SiO_2 i eksperymenty PDT, oraz przygotowanie komórek do obserwacji za pomocą mikroskopu konfokalnego. Równocześnie, biorąc pod uwagę fakt, że w całej pracy wykorzystane ten sam związek 20%Yb 2%Er w NaYF_4 w 3 konfiguracjach: UCNP, UCNP-SiO₂, UCNP-NH₂-RB rodzi się również pytanie o zakres prac chemicznych i biochemicznych. Dlatego, bardzo proszę o precyzyjne określenie za jakie syntezy, za budowę jakich układów pomiarowych, oraz za które badania, pomiary, analizy i interpretacje odpowiadała doktorantka samodzielnie lub w roli wiodącej.

6. Po co opisywać i badać próbkę o mieszanym składzie kubicznym (alfa) i heksagonalnym (beta), skoro jej użycie rodzi wątpliwości interpretacyjne? Czy taka



nieczysta próbka była później używana w pomiarach? Moim zdaniem należałoby zoptymalizować syntezy tak, by uzyskać materiały czyste fazowo i tylko takie wykorzystywać do dalszych badań.

7. Pomiar w funkcji mocy (rysunek 3.4B) powinny być prezentowane w funkcji gęstości mocy i porównane do istniejącej literatury (np. publikacje grupy prof. Ute Resch Genger). Skąd pewność, że zarejestrowane dane dotyczą niskich wartości mocy – jak słusznie zauważa doktorantka, tylko wtedy zależność potęgowa znajduje zastosowanie, a powyżej następuje saturacja. W jaki sposób modyfikowano wartość gęstości mocy pobudzenia – przez zmianę prądu diody czy filtrami o zmiennej transmisji? Pytanie jest motywowane tym, że zmiana prądu diody zmienia równocześnie temperaturę złącza, a tym samym przestrajają również spektralnie emisję laserową.
8. O ile rozumiem istotę pomiarów widm wzbudzenia, o tyle nie rozumiem do końca celu stosowania tego pomiaru w przypadku jonów Yb^{3+} . Poza tym, dlaczego widma wzbudzenia nie przypominają (nie przedstawionych w pracy) widm absorpcji Yb^{3+} , które jest nieco szersze spektralnie i nieco bardziej złożone. Zastanawia mnie również jak wiarygodne są (nie wspomniano o tym we wprowadzeniu i opisie metod) pomiary wykorzystujące przestrajanie lasera Ti:szafir. Idea pomiaru jest prosta, ale czy przestrojenie lasera, poza zmianą mocy średniej, nie powoduje niewielkiego przesunięcia wiązki i zmianę geometrii pobudzenia oraz zbierania sygnału? Ponadto, badania mechanizmów wzbudzenia wymagałyby również pomiarów zależnych od temperatury oraz badań kinetyki zaniku luminescencji – brak tych danych, szczególnie kinetyki luminescencji, dość poważnie ogranicza możliwości interpretacji właściwości spektroskopowych w funkcji wpływu ligandów, medium, składu, struktury, stosunku objętości do powierzchni.
9. Dlaczego nie wykorzystano pomiarów kinetyki zaniku luminescencji (mimo, że takie pomiary wykonywano w innych rozdziałach pracy) w badaniach wpływu pola magnetycznego na właściwości spektroskopowe konwersji energii w górę? Ponownie, moim zdaniem brak tych kinetyk bardzo poważnie ogranicza możliwość interpretacji uzyskanych wyników i wyciągania wniosków o badanych materiałach. Pole magnetyczne powinno modyfikować rozszczepienie poziomów Starkowskich zarówno w jonach Yb jak i Er, dlatego nie rozumiem dlaczego wywnioskowano, że



wydajność UCL wynika „głównie ze zmiany wydajności wzbudzenia jonów Yb^{3+} ” na bazie widm wzbudzenia jonów Yb^{3+} przy obserwacji jonu Er^{3+} . Niezbędne byłyby moim zdaniem pomiary kinetyki luminescencji jonów Er^{3+} by eksperymentalnie dowieść, że pole magnetyczne „nie modyfikuje radiacyjnych i nieradiacyjnych procesów w jonach Er^{3+} ”. Z kolei pomiar kinetyki narostu luminescencji powinien umożliwić zweryfikowanie hipotezy o „braku wpływu pola magnetycznego na transfer energii między jonami Yb a Er”.

10. Eksperymenty badające wpływ plazmonów na proces konwersji energii w górę uważam za bardzo ciekawe, ale nie rozumiem, dlaczego zdecydowano się użyć do tego celu drutów AgNW zamiast np. nanokryształów lub nanoprętów, których widma absorpcji powinny wykazywać węższe i lepiej zdefiniowane pasma. Pozwoliłoby to wyciągnąć bardziej specyficzne wnioski dotyczące wpływu plazmonów na absorpcję (na 980nm) lub emisję (na 540 i 650nm). Jak rozumiem, widma absorpcji AgNW przedstawiają uśrednione widma wielu takich drutów, co jednak może być zbyt dużym uproszczeniem skoro badane AgNWs miały różne i niedoprecyzowane gabaryty (szerokość i długość 20.9 ± 1.7 nm), co w przypadku materiałów plazmonicznych dość istotnie powinno się przełożyć na położenie pasm absorpcji i całą późniejszą interpretację wyników. Czy na przykład druty z Fig.5.6A-B są tymi samymi obiektami co z map PL (Rysunek 5.6C,D). Jakiej wielkości plamki użyto do wzbudzenia materiału i czy badano pojedyncze UCNP czy też ich zlepki.
11. Jak autorka interpretuje pojawienie się słabego pasma emisji w okolicy 620 nm na rysunku 5.7 ? Czy z kolei pasma na 558 nm nie należałoby przypisać do przejścia ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (prace grupy prof. L.Carlosa) ?
12. Czy badano widma UC (rysunek 5.7) w funkcji mocy pobudzenia i temperatury? Pytanie wynika z faktu, że materiały plazmoniczne są znane z efektywnej konwersji światła na ciepło, więc znajomość widm emisji w funkcji temperatury i mocy pobudzenia pozwoliłyby bardziej precyzyjnie interpretować uzyskane wyniki.
13. Dlaczego (rysunek 5.10) skrócenie kinetyki zaniku na 650 nm jest bardziej wyraźne niż na 540 nm, mimo, że postulowano w pracy, że efekty plazmoniczne są lepiej widoczne przy krótszych długościach fali, przy których wsp.ekstynkcji drutów AgNW rośnie ? Czy stosowanie uśrednionego po objętości próbki AgNWs widma absorpcji ma w tym przypadku sens ? Dla próbki P2 (rysunek 5.11) obserwowane analogiczne



trendy zgadzają się z postulatem, jednak ta próbka jest złożona z mieszaniny form alfa i beta.

14. Autorka opracowała metodę pokrywania UCNP za pomocą krzemionkowej otoczki – czy nie byłoby wartościowe wykonanie materiałów o różnej grubości krzemionkowej otoczki by zbadać wpływ odległości między emiterym a drutem?
15. Jak autorka interpretuje węższy histogram dla próbki P2 na AgNW w stosunku do P2 poza AgNW? (Rysunek 5.14E)
16. Autorka słusznie zauważa, że efektywny transfer energii z UCNP wzbudzonej promieniowaniem podczerwonym 980nm do fotouczulacza RoseBengal będzie następował jedynie wówczas, gdy RB będzie się znajdował „w bezpośrednim sąsiedztwie nanocząski”. Jednak by zakotwiczyć fotouczulacz na powierzchni UCNP, autorka pozbyła się kwasu kapronowego (długość molekuly około 0.7 nm) i wykorzystala otoczkę krzemionkową SiO₂ (grubość około 3–4nm). Ponieważ dystans Förstera między jonami Er a RB wynosi 2 nm (Supporting Information do artykułu Kotulska i inni, <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00946-x>), należy się zastanowić na takim rozwiązaniu. W świetle powyższych informacji, jak tłumaczyć fakt, że wydajność FRET dla materiału bez zastosowania kwasu kapronowego (jak rozumiem chodzi wówczas o UCNP@SiO₂) wzrasta o 30% w porównaniu do materiału z tym kwasem. Czy mierzono Z-potencjał i DLS tak uzyskanych nanomateriałów? Czy występuje i zbadano zjawisko agregacji nanocząstek po modyfikacjach powierzchni / pokryciu za pomocą SiO₂?
17. Na Rysunku 6.6 pokazano zmiany widma absorpcji molekul RB oraz RB na powierzchni UCNP@SiO₂. Widma różnią się istotnie nie tylko pod względem intensywności, ale i szerokości połowkowej i położenia maksimum. Czy kalibracja koncentracji (Rysunek 6.7) wykonana na roztworze RB faktycznie pozwala wiarygodnie wyznaczyć ilość molekul RB na powierzchni UCNP@SiO₂?
18. Przy 17% efektywności transferu FRET z UCNP-@SiO₂ do RB powinno dać się zarejestrować świecenie RB (<https://doi.org/10.1038/s41377-022-00946-x>). Dlatego, czy nie należy interpretować widm (Rysunek 6.8) jako efektu 'filtra wewnętrznego', gdzie zielona emisja jonów Er jest tłumiona przez RB bez rezonansowego bezpromienistego transferu energii? Co prawda czasy zaniku luminescencji skracają się, jednak zastanawiają dwa elementy: (1) krzywe zaniku Donor-Akceptor są mono-



(a nie bi-) eksponencjalne, (2) krzywe zaniku UCNP@SiO₂ są tak różne w porównaniu do (tych samych UCNP przed pokryciem SiO₂ jeśli dobrze rozumiem) próbek użytych w eksperymentach plazmonowych (Rysunek 5.10 ewentualnie 5.11) ? Na przykład czasy zaniku luminescencji (rysunek 6.9) wynoszą 105us@520/540nm i 338us@650nm, podczas gdy dla próbki P1 wynoszą odpowiednio 185us@540nm i 290@650nm (mimo ochronnej roli SiO₂).

19. Na bazie przedstawionych obrazów (Rysunek 6.14), nie czuję się przekonany, że UCNP@SiO₂-RB znajdują wewnątrz komórek. Czy wykonano obrazowanie Z-stack by sprawdzić czy lokalizacja tych nanocząstek nie pokrywa się lepiej z błoną komórkową ? Jakie inne metody autorka mogłaby zaproponować by zweryfikować postawią tezę ?
20. Żeby dokonać rzetelnego rankingu i porównania tradycyjnej metody PDT z użyciem RB, danych literaturowych dotyczących UC-PDT oraz proponowanych w tej pracy materiałów UC-PDT, należy moim zdaniem rozważyć więcej danych np. koncentrację fotouczulacza (RB vs koncentracja UCNP@SiO₂-RB), dawkę i gęstość mocy pobudzenia niezbędną do efektywnej PDT, a także głębokość penetracji światła 540 (lub innej dopasowanej do PS) i 980 nm (proszę pamiętać, że na 980nm znajduje się lokalne maksimum absorpcji wody). Poza tym, jak autorka interpretuje wyższą efektywność działania oświetlenia przerywanego ?

Sprawy językowe:

Dość wyraźnie widać różnicę stylu i języka użytego do przygotowania wprowadzenia w porównaniu do pozostałej części pracy. O ile treść pracy jest czytelna i zrozumiała, we wstępie pojawia się dużo sformułowań potocznych, mało precyzyjnych i gramatycznie wątpliwych. Znajduje się tam również dużo powtórzeń i nienaturalnie brzmiącego pofragmentowania informacji. Przykładowo:

1. Łączenie angielskich i polskich słów- „up-konwersja” zamiast „konwersja energii w górę” lub skrótowo „UC (z j.ang. „up-conversion)”
2. „dane literaturowe dostarczały sprzecznych informacji..” a nie „dostarczały sprzeczne informacje...”
3. „Dzięki otrzymanym wynikom mogą otworzyć się nowe pola zastosowań...”



4. Powtórzenia : „Wydajność konwersji energii w górę w UCNPs jest zazwyczaj rzędu kilku procent. Większość zastosowań wymaga możliwie dużej wydajności procesu UC. Zatem częstym zagadnieniem badań nad UCNPs jest zwiększenie wydajności tego procesu.”
5. „Oddziaływanie z plazmonami może wpływać na zmianę wydajności UCL nanocząstek poprzez modyfikacje wydajności wzbudzenia, transferu energii czy rekombinacji promienistych i bezpromienistych” jest powtórzone / sparafrazowane dwukrotnie w jednym paragrafie.
6. Pojedynczych zgłosek nie zostawia się na końcu linii.
7. „...dlatego PDT jest skuteczna jedynie na niewielkich głębokościach tkanek.”
8. „W celu zwiększenia efektywności terapii fotodynamicznej prowadzone są badania, w których wykorzystywane są UCNPs. Dzięki ich wykorzystaniu możliwe jest zastosowanie wzbudzenia za pomocą...”
9. „...jest zastosowanie wzbudzenia za pomocą, wnikającego głębiej wewnątrz tkanek niż promieniowanie widzialne, promieniowania podczerwonego” -czytelniej byłoby może „...jest zastosowanie promieniowania podczerwonego, którego tłumienność wewnątrz heterogennych tkanek jest mniejsza w porównaniu do promieniowanie widzialnego.”
10. „metody charakteryzowania wytwarzanych nanostruktur”. Co prawda słowo „charakteryzowanie” może oznaczać zarówno (a) definiowanie charakterystycznych cech kogoś lub czegoś ale też (moim zdaniem częściej spotykane) (b) modyfikowanie czyjś wygląd zewnętrzny przy pomocy np. makijażu w celu upodobnienia kogoś do innej osoby. Dlatego by uniknąć nieporozumień lepiej jest moim zdaniem stosować jednoznaczne określenia, których w j.polskim nie brakuje – np.: „badania / pomiary właściwości”, „badania struktury i morfologii”, „weryfikacja czystości”, „określenie zalet” itp..
11. Zdania „Rozdział 5 poświęcono badaniom nad wpływem obecności nanodrutów srebra w sąsiedztwie nanocząstek NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Er³⁺. Wykonano nanostrukturę hybrydowa składająca się z nanocząstek NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Er³⁺ oraz nanodrutów srebra.” niepotrzebnie powtarzają informację o składzie (podkreślone fragmenty). Lepiej i prościej też brzmi „...badaniom wpływu obecności nanodrutów...” niż „...badaniom nad wpływem obecności nanodrutów...”



12. „Wyniki badan zaprezentowane w rozdziale pozwolily ustalic, jak obecność srebrnych nanodrutów wpływa na UCL nanocząstek.” - zdanie z podsumowania jest tak ogólne (nie wspominając faktu, że parafrazuje pierwsze zdanie paragrafu”), że zupełnie nic nie wnosi.
13. Słowo „własność” dotyczy posiadania czegoś, dlatego sformułowanie „dzięki tej własności elektrony znajdujące się...” powinno brzmieć „...dzięki tej właściwości, elektrony...”
14. Dziwnie brzmiące sformułowania „w celu obejrzenia powierzchni...”
15. Zamiast „całka luminescencji” moim zdaniem lepiej jest mówić o „intensywności integralnej pasm emisji”
16. Zamiast „materiał matrycowy” lepiej byłoby skorzystać z określeń typu „matryca”, „(nano)kryształ”. Poza tym, jony lantanowców nie dla wszystkich matryc zajmują pozycje krystalograficzne o liczbie koordynacyjnej 8.

Mimo pewnych wątpliwości dotyczących poszczególnych eksperymentów i interpretacji, zakresu badań w stosunku do tytułu, czy niedoprecyzowanego wkładu autorki w pomiarach i badaniach uważam, że doktorantka podjęła się ciekawej i dobrze rokującej tematyki badawczej, wykorzystując (we współpracy) wiele ciekawych narzędzi i metod pomiarowych. W szczególności, pani Borodziuk badała wpływ efektów plazmonowych, obecność fotouczulacza oraz pola magnetycznego na właściwości spektroskopowe konwertujących w górę nanokryształów fluorkowych współdomieszkowanych jonami Yb i Er. Podjęte badania dotyczą nie tylko aspektów fundamentalnych, ale również mają potencjalne znaczenie dla zastosowań – np. do konstrukcji czujników pola magnetycznego, wzmocnienia UC czy też bardziej efektywnej terapii fotodynamicznej.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Anny Borodziuk spełnia wymagania niezbędne dla uzyskania stopnia doktora (art.13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 30.01.2018 r.) i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Borodziuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Artur Bednarkiewicz