

Rzeszów 2025-12-15

Prof. Dr hab. Robert Pązik

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzióć:

Tuning the light with light: Controlling emission of up-converting nanoparticles

via co-excitation

Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzióć ma charakter monografii napisanej w języku angielskim, którą wspiera jedna publikacja naukowa w czasopiśmie głównego nurtu *ACS Nano* (American Chemical Society, IF 16) o uznanym prestiżu naukowym. Dodatkowo autorka prezentuje kolejne cztery prace w uznanych periodykach o zasięgu międzynarodowym (*Journal of Physical Chemistry Letters*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Ultrasonic Chemistry*). Postępowanie prowadzone jest w ramach dyscypliny nauki fizyczne, a praca została wykonana pod opieką naukową Pana dr hab. Piotra Fita Prof. UW na Wydziale Fizyki, Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie.

Na samym początku recenzji muszę docenić Panią Paulinę za styl pisanie dysertacji. Po pierwsze jest ona po angielsku, po drugie całość czyta się jak powieść naukową i po trzecie język jest bardzo bogaty i sprawny, a łatwość jego użycia godna podziwu. Bardzo rzadko recenzuje się prace, które wymykają się ustalonym kanonom i pewnym utartym schematom stosowanym szczególnie w naukach ścisłych i przyrodniczych nie tracąc jednocześnie na wartości merytorycznej. Odważna decyzja, bardzo ciekawy sposób prowadzenia narracji i co ważne opisywane, często, skomplikowane zjawiska fizyczne, wyjaśniane są w bardzo przystępny sposób.



Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć skupia się na charakterystyce właściwości optycznych nanomateriałów z rodziny fluorków, konkretnie NaYF_4 , czyli bardzo popularnej w literaturze matrycy krystalicznej stanowiącej idealną strukturę krystaliczną dla domieszkowania kationami lantanowców. W pracy jako domieszki luminescencyjne, a właściwie pary jonowe, wybrane zostały pary jonowe $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, których zachowanie we fluorkach itrowo-sodowych, ich strukturach typu *core-shell* i wielowarstwowych zostały bardzo dobrze opisane szczególnie w kontekście zjawiska konwersji energii w górę (ang. *up-conversion*), ale nie tylko. To, co bardzo mocno odróżnia dysertację od dotychczasowych osiągnięć naukowych, to wykorzystanie do wzbudzenia kationów lantanowców, w tej matrycy o niskiej energii drgań sieci, dwóch źródeł wzbudzenia jednocześnie. Mianowicie, jako wiązkę podstawową, użyto światła lasera o długości 975 nm, co zapewnia możliwość wystąpienia transferu energii z Yb^{3+} do Tm^{3+} i Er^{3+} na drodze mechanizmu konwersji energii w górę. Natomiast jako dodatkowe źródła światła wzbudzającego w przypadku Tm^{3+} wybrano dwie długości fali 1213 nm i 1732 nm, a dla Er^{3+} to 1139 nm oraz 1523 nm, które odpowiadają energii dobrze dobranej do drabinkowej struktury poziomów energetycznych wskazanych domieszek. Należy wspomnieć, że materiały wykorzystane do badań pozyskano w ramach współpracy z grupą Pana Prof. Dr hab. Artura Bednarkiewicza z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego, Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, a za preparatykę odpowiedzialna była Pani Dr Katarzyna Prorok. Tematyka pracy jest zdecydowanie aktualna, jakość wykonanych prac badawczych wysoka, a potencjał możliwości praktycznych zastosowań jest bardzo szeroki i przyszłościowy.

Cel pracy jest jasny i stanowi skuteczną próbę badania efektów fizycznych (konwersja w energii, wzmocnienie emisji, *energy looping*, lawina fotonów) związanych z wykorzystaniem dwóch źródeł wzbudzenia (współwzbudzenie, ko-wzbudzenie) w generowaniu emisji w parach jonowych $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ zamkniętych w klasycznej matrycy opartej o nanometryczny NaYF_4 . Jego osiągnięcie wymagało również zaprojektowania i wykonania oryginalnego stanowiska pomiarowego wykorzystującego zjawisko generowania częstotliwości różnicowej dla femtosekundowego przestrajalnego źródła światła, integracją z wiązką pierwotną (975 nm) o pracy ciągłej oraz spektrofлуorymetrem wraz z procedurą walidacji urządzenia.

Jak wspomniałem na początku mojej recenzji praca ma charakter monografii, obejmuje wraz z literaturą 167 stron. Struktura dysertacji jest klasyczna (*ale styl pisanja już nie*) i podzielona została wyraźnie na część teoretyczną (*Foundations*) oraz doświadczalną (*Tools of the Trade*). Pierwsza z nich w sposób wyjątkowo przejrzysty wprowadza czytelnika w zagadnienia teoretyczne, gdzie opisywane są mechanizmy i zjawiska o dużym znaczeniu dla samej pracy jak również informacje o potencjalnych możliwościach ich wykorzystania w praktyce.

Część doświadczalna rozprawy rozpoczyna się od opisu konstrukcji zestawu pomiarowego oferującego kluczową dla pracy możliwość jednoczesnego wykorzystania dwóch źródeł światła do wzbudzania materiałów. Pierwsze źródło przestrajalne (femtosekundowe) w szerokim zakresie spektralnym 1050-1875 nm skonstruowano w oparciu o zjawisko różnicowego generowania częstotliwości i zostało ono zwalidowane. Budowa finalnego stanowiska pomiarowego wymagała integracji przestrajalnego źródła światła i wiązki pierwotnej (975 nm o pracy ciągłej) w zestaw wyposażony w spektrofлуorymetr. Co ciekawe urządzenie pomiarowe



został sprytnie zaprojektowane oferując możliwość pracy w trybie jednoczesnego wzbudzenia dwoma długościami światła, jak również z użyciem pojedynczej wiązki oraz pozwala na kontrolę i regulację mocy obu źródeł światła monochromatycznego. Omówiony został również sposób przygotowania próbek do pomiarów. To co bardzo cieszy to, świadomość Pani Pauliny, że dostarczone do badań nanomateriały były pokryte ligandem oleinowym. Toteż, jak najbardziej słuszne było przeprowadzenie kąpeli w kwaśnym środowisku w celu jego całkowitego usunięcia z powierzchni nanomateriałów, szczególnie w kontekście wykorzystania światła o relatywnie wysokiej gęstości optycznej, co mogłoby skutkować niechcianą powierzchniową karbonizacją próbki. Tą część pracy (rozdział 2) kończy dokładne określenie wkładu intelektualnego związanego z projektowaniem i wykonaniem stanowiska pomiarowego.

Kolejne rozdziały, a więc od trzeciego do szóstego dotyczą już warstwy pomiarowej, skupiają się na analizie wyników pomiarów i opisie wniosków z przeprowadzonych badań na próbkach NaYF_4 domieszkowanych parami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (rozdział trzeci i czwarty) oraz $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (rozdział piąty i szósty). W przypadku pierwszego materiału Pani Paulina dysponowała jedną próbką badawczą, a dla NaYF_4 z iterbem i erbem zestaw został powiększony o materiały ze zmiennym stężeniem Er^{3+} i ten fakt został skrzętnie wykorzystany. Pani mgr Paulina Rajchel-Mieldzioc wskazała i wykonała również próby zastosowania wyników badań praktyce. W rozdziale czwartym poruszono możliwości obrazowania przestrzennego wiązki w podczerwieni w czasie rzeczywistym, a w szóstym wyraźnie otwiera się przestrzeń do wykorzystania zjawiska *energy looping* (GSA...-ESA-CR-ESA-CR...) w układach optycznych zawierających pary jonowe, który może prowadzić w konsekwencji do lawinowej emisji fotonów (*photon avalanche*), czy też drastycznego zwiększenia sygnału emisji (szczególnie

Tm³⁺). Tutaj jednak jako jeden z głównych mechanizmów obsadzenia potencjalnego poziomu wzbudzonego, z którego może zachodzić dalszy proces absorpcji (ESA) opiera się o transfer energii z sensybilizatora (Yb³⁺) chociaż nie jest to regułą. Wszystkie powyższe rozdziały zawsze kończy dokładne określenie wkładu intelektualnego, co pozwala na ocenę roli Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć w powstawaniu całości pracy.

Ostatnia część pracy zatytułowana *Summa Summarum*, to zwięzłe podsumowanie otrzymanych wyników, które zostało napisane w krytyczny sposób z wyraźną deklaracją konieczności kontynuacji tematyki wraz z jej poszerzeniem w przyszłości. Dysertacja, a właściwie powieść naukowa, kończy się zestawieniem ważnych z punktu widzenia Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć pozycji literaturowych wspierających pracę, a ich dobór jest właściwy i aktualny. Muszę podkreślić fakt, że praca jest przygotowana bardzo starannie, z dbałością o język jak również i stronę edycyjną. Cechują ją pewna ekstrawagancja w sposobie pisania, a jej zawartość merytoryczna nie gubi się, a wręcz przeciwnie nabiera dzięki temu jeszcze większego znaczenia.

Uważam, że dysertacja i zawarte w niej wyniki są bardzo cenne, niewątpliwie obszar tematyczny pracy jest ciekawy i wart dalszego zgłębiania. Za najcenniejsze osiągnięcia Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć uznaję przede wszystkim: (1) zbadanie procesu koekscytacji (współwzbudzenia) w układach opartych o pary jonowe Yb³⁺/Tm³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ zamknięte w matrycy nanofluorokowej (NaYF₄), (2) określenie wpływu wzbudzenia na drogi relaksacji promienistej i niepromienistej, (3) opracowanie relatywnie prostego modelu fizycznego opisującego badane zjawiska, (4) wykazanie wzmocnienia emisji z wykorzystaniem drugiego źródła wzbudzenia, (5) krytyczną dyskusję obserwowanych zjawisk szczególnie w kontekście różnych kationów lantanowców z uwzględnieniem zachodzących efektów,

(6) nakreślenie potencjalnych kierunków praktycznego zastosowania wyników oraz (7) skonstruowanie unikalnej aparatury do badania zjawisk opartych o użycie jednoczesnego wzbudzenia dwoma długościami fali.

Nie mam większych uwag ani zastrzeżeń do dysertacji, stoi ona na bardzo wysokim poziomie naukowym, aczkolwiek chciałbym poruszyć kilka kwestii związanych z pracą i poprosić Panią mgr Paulinę Rajchel-Mieldzioc o bezpośrednio ustosunkowanie się do nich.

(1) W ramach drugiej wiązki wzbudzającej wykorzystano przestrajalny laser femtosekundowy, a więc o pracy impulsowej, natomiast główna linia wzbudzenia 975 nm generowana jest przez źródło o pracy ciągłej. Bardzo proszę o dyskusję, w jaki sposób zamiana ko-wzbudzającego źródła światła impulsowego na tryb CW mogłaby potencjalnie wpłynąć na zachowanie materiału i obserwowano efekty.

(2) W przypadku wykorzystanych mocy lasera, zabrakło zestawienia w tabeli gęstości mocy optycznych. Myślę, że dla osób potencjalnie zainteresowanych implementacją wyników w zastosowaniach praktycznych (np. bioobrazowanie) mogłoby to pomóc w ocenie jak bardzo ta technika byłaby użyteczna i czy ma jakieś istotne ograniczenie, które być może w przyszłości da się rozwiązać.

(3) Arcyciekawa jest propozycja wykorzystania samego wzbudzenia ESA (1139 nm) z użyciem jonu Er^{3+} , aczkolwiek pierwsze zasadnicze pytanie jaka była gęstość optyczna źródła? i kolejne jako konsekwencja poprzedniego: jakie jest fizyczne źródło obsadzenia poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$ skoro linia 1139 nie wiąże się z absorpcją ze stanu podstawowego (GSA), aby mogło dojść do emisji z poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ w tym konkretnym przypadku?

(4) Jako nawiązanie do (3) czy zatem matryce o wysokiej energii fononów byłyby w tym przypadku intrygujące czy też nie?

(5) Czy dalsze zwiększanie stężenia jonów Er^{3+} mogłoby obniżyć próg mocy (gęstości optycznej) niezbędnej do zainstnienia procesu *energy looping*? Jakie istotne parametry należałoby wziąć pod uwagę, które w niekorzystny sposób mogłyby zaburzać ten proces?

(6) Ciekawy jest również kation Pr^{3+} , czy tu również widzi Pani pewne podobne możliwości jak w przypadku Tm^{3+} i Er^{3+} ? I ostatnia kwestia, czy postrzega Pani jakiś interesujący potencjał w układach trójdomieszkowanych?

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć stanowi zbiór interesujących i oryginalnych wyników własnych, które poszerzają wiedzę w zakresie badań nad właściwościami optycznymi układów bazujących na optycznie aktywnych kationach lantanowców i doskonale wpisują się w dyscyplinę nauki fizyczne.

Mocną stroną pracy doktorskiej i zarazem podstawą do **złożenia wniosku o wyróżnienie** jest, jak już wspomniałem wcześniej, zaprojektowanie stanowiska badawczego (od podstaw), zbadanie zjawiska wzmacniania emisji w materiałach zawierających pary jonowe $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ z użyciem współwzbudzenia, opis fizyczny zjawiska z wykorzystaniem względnie prostego modelu oraz próba jego implementacji w zastosowaniach praktycznych. Na podkreślenie i uznanie zasługuje styl pisanja rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć, który jest wyjątkowo jasny i jakże odmienny w stosunku do większości rozpraw doktorskich, należy docenić talent pisarski autorki.

Uważam, że rozprawa, że rozprawa doktorska Pana mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024.1571 tj. z dnia 2024.10.24) i wnioskuję o jego dopuszczenie do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Składam



jednocześnie wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie niniejszej rozprawy.

Z wyrazami szacunku

Prof. Dr hab. Robert Pązik