



UNIwersytet GDAŃSKI
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
 Instytut Fizyki Doświadczalnej

Prof. dr hab. Piotr Bojarski

Gdańsk, 15.12.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioc

„Tuning light with light: Controlling emission of upconverting nanoparticles via co-excitation”

Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo o sygnaturze BRN-XII/531/76/2025 nadessane przez Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne na Uniwersytecie Warszawskim, Pana dr hab. Jacka Szczytko, Prof. Uczelni.

Treść opinii

W ostatnich latach zaobserwować można silny trend badawczy ukierunkowany na projektowanie i otrzymywanie funkcjonalnych nanomateriałów optycznych o strukturze rdzeń - otoczka zawierających nieorganiczne lub organiczne luminofory. Takie nanocząstki pełnią istotne role w urządzeniach optoelektronicznych, źródłach wzmocnionego promieniowania luminescencyjnego, biosensorach, czy np. jako aktywne komponenty w badaniach nad diagnostyką i terapią fotodynamiczną by wymienić tylko kilka z nich. W ogromnej większości realizowalnych eksperymentalnie przypadków luminofory inkorporowane do różnych materiałów zachowują się zgodnie z regułą Stokesa, co oznacza, że długość fali światła przez nie emitowanego jest większa niż absorbowanego. Poprzez odpowiedni dobór dwóch lub większej liczby wiązek wzбудzającego światła laserowego, warunków eksperymentalnych oraz wybór

luminoforów o odpowiedniej strukturze poziomów energetycznych można jednak doprowadzić do sytuacji odwrotnej, przy której długość fali światła emitowanego z danego stanu elektronowego jest mniejsza niż długości fal wykorzystane do wzbudzenia tego stanu. Za to szczególne zjawisko zwane up - konwersją (czy też konwersją energii „w górę”) odpowiada absorpcja dwóch lub większej liczby fotonów niskoenergetycznych prowadząca do stanu elektronowego, z którego następuje potem emisja promieniowania o mniejszej długości fali niż poszczególne długości fal wykorzystane w procesie wzbudzenia. Należy podkreślić, że zjawisko konwersji energii w górę jest badane, realizowane i wykorzystywane w rozmaitych kontekstach naukowych i technologicznych od dłuższego już czasu przy czym ze względu na postęp technologiczny w zakresie fizyki laserów, mikroskopii wysokich rozdzielczości oraz rozwój nowoczesnych detektorów promieniowania nurt ten daleki jest od wyczerpania. Należy przy tym podkreślić, że perspektywy nowych zastosowań tego zjawiska są immanentnie związane zarówno ze zrozumieniem mechanizmów fizycznych, które do niego prowadzą jak i doświadczalnym badaniem nowych sposobów jego uzyskiwania oraz kontrolowania własności emisyjnych odpowiednich nanostruktur.

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć wpisuje się w opisany aktualny i ważny podstawowy nurt naukowy w zakresie nauk fizycznych, dotyczy bowiem sposobów uzyskiwania, kontrolowania i kształtowania własności emisji przez dobór odpowiednich wiązek laserowych przy wykorzystaniu nanocząstek konwertujących energię „w górę”.

Praca doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć ma formę rozprawy, niestety nie lecz coraz częściej zarzucanej przez doktorantów jako czasochłonnej i stawiającej wyższe wymagania koncepcyjne i redakcyjne autorom niż zszywka z przewodnikiem. Rozprawa została napisana w języku angielskim, zapewne w zamyśle szerszej dystrybucji dzieła w środowisku naukowym. Ponadto przedstawiona mi do oceny rozprawa zawiera dodatkowe istotne elementy m.in. w postaci streszczenia w języku polskim i angielskim, spis dorobku publikacyjnego oraz literaturę naukową.

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć została napisana w sposób wysoce nietypowy. Mam tu na myśli zarówno pewne elementy konstrukcji samej

pracy jak i dość szerokie oraz swobodne operowanie elementami języka literackiego oraz cytatai przywołującymi odniesienia kulturowe czy historyczne. W zakresie konstrukcji rozprawy zwróciły moją szczególną uwagę duże fragmenty tekstu pobocznego, spisanego drobniejszym drukiem. Ten tekst niejako „na marginesie” pracy pełni funkcje ilustracyjne, podkreślające wagę niektórych terminów czy konceptów, ale także czasem wyraża do nich osobisty stosunek Autorki. Rozprawa czasem przywodzi na myśl konstrukcje niektórych nowoczesnych podręczników, gdyż ten dodatkowy tekst pełni też rolę dydaktyczną i usprawniającą komunikację Autorki z czytelnikiem. Ten zaskakujący sposób wprowadzania czytelnika w problematykę pracy a potem przedstawiania i komentowania wyników własnych badań na tle stanu wiedzy sprawia, że lektura tej rozprawy nie jest łatwa, wymaga wyjątkowego skupienia i uważności, ale dostarczyła mi też sporo satysfakcji. Cała rozprawa napisana została bowiem niezwykle starannie, na wysokim poziomie merytorycznym, językowym i graficznym, z dbałością o niuanse i z odpowiednim rozkładem akcentów pomiędzy teoretyczną i doświadczalną wiedzę wprowadzającą a opisem przygotowania doświadczeń, ich przebiegu, analizą wyników, wnioskami, dalszymi perspektywami badawczymi czy zasobem literaturowym. Oczywiście i tu można znaleźć jak w każdym dziele drobne potknięcia czy nieścisłości, jednak w tej pracy jest ich niewiele i mogą one raczej wynikać z wykorzystania języka angielskiego jako języka obcego, nie prowadzą jednak one do nieporozumień i dlatego nie są tu warte przytaczania.

Dokładniejsze przyjrzenie się dorobkowi naukowemu Doktorantki pokazuje, że jest ona współautorką pięciu publikacji naukowych w bardzo dobrych czasopismach publikujących prace interdyscyplinarne o wysokich współczynnikach wpływu jak ACS Nano, J. Phys.Chem. Letters, J. Colloid Interface Science czy Ultrason. Sonochem. W doktoracie Autorka wykorzystała jednak materiał tylko z jednej z tych prac, pozostałe cztery stanowią niezależny od doktoratu dodatkowy dorobek naukowy. Większość opracowanego i przedstawionego materiału w rozprawie nie została jeszcze opublikowana. W pracy wykorzystanej w rozprawie z ACS Nano Doktorantka jest pierwszą autorką, w dwóch z pozostałych czterech prac doktorantka też jest pierwszą autorką, co oznacza, że jej wkład w te prace był bardzo istotny. Należy w tym miejscu podkreślić transparentność opisu własnego wkładu Autorki rozprawy w procesie projektowania

poszczególnych zadań badawczych oraz uzyskania i analizy przedstawionych w rozprawie wyników. Każdy rozdział rozprawy poświęcony określonej partii materiału badawczego został podsumowany ze względu na wkład poszczególnych osób zaangażowanych w proces naukowy. Z przedstawionych informacji w sposób jasny wynika, że wkład Autorki do procesu badawczego był we wszystkich przypadkach dominujący i wiązał się szczególnie mocno z pracą koncepcyjną nad eksperymentami, ich przeprowadzeniem i analizą oraz opisem uzyskanych wyników. W badaniach eksperymentalnych Autorka korzystała oczywiście m.in. z owoców pracy chemików syntezujących nanocząstki oraz konsultacji naukowych innych specjalistów i przede wszystkim z doświadczenia zawodowego swojego promotora. Bogaty zasób wiedzy i dojrzały sposób jej przedstawienia zarówno we wstępnej teoretycznej części rozprawy jak i w jej części eksperymentalnej w powiązaniu z dobrze określonym wkładem własnym do poszczególnych rozdziałów pracy przekonują, że doktorantka osiągnęła wysoki stopień samodzielności naukowej i kultury badawczej w zakresie tematyki rozprawy doktorskiej.

Mimo nietypowej konstrukcji rozprawy łatwo w niej odnaleźć można wyraźnie zaznaczone elementy kluczowe jak opis motywacji badawczej oraz cele i sposoby realizacji badań w oparciu o aparaturę zestawioną z głównym udziałem doktorantki.

Jako obiekty badań wybrano matryce oparte o heksagonalny fluorek sodowo-iterowy (β -NaYF₄) zawierające nanocząstki z odpowiednią kompozycją jonów **Yb³⁺** aktywowanych albo przez jony **Tm³⁺** albo **Er³⁺**. Wybór samej matrycy β -NaYF₄ został trafnie uzasadniony przez doktorantkę, jest to obecnie jedna z najlepszych pod kątem fizykochemicznym matryc wykorzystywanych do celów konwersji energii w górę. Jony Iterbu z kolei umożliwiają wzbudzanie nanocząstek długością fali około 975 nm dostępną w laboratorium, co odpowiada przejściu 2F_{7/2} → 2F_{5/2} w jonach Yb³⁺, skąd w wyniku aktów transferu energii wzbudzenie może być efektywnie przekazywane do jonów aktywatora i dalej możliwa jest obserwacja kaskady przejść emisyjnych. Preparatyka nanocząstek i całych próbek w formie matryc została w pracy dokładnie

omówiona i poprawność zastosowanych procedur nie budzi moich wątpliwości. Być może warto by w kilku słowach nieco wyraźniej rozjaśnić przyczynę braku bądź obecność ochronnej otoczki na nanocząstkach obu rodzajów.

Należy podkreślić, że wykorzystanie pojedynczej wiązki lasera CW emitującego odpowiednią długość fali np. $\lambda=975$ nm jest ugruntowanym sposobem uzyskiwania w tych czy pokrewnych materiałach up-konwersji. Jednakże, jak trafnie zauważyła doktorantka, złożona struktura poziomów energetycznych lantanowców z wieloma długożyjącymi stanami może poprzez odpowiednio zaprojektowane dodatkowe jednoczesne współosiowe wzbudzenie innymi długościami fal wraz z wiązką 975 nm otworzyć możliwości badania odrębnych ścieżek wzbudzania, wpływania na populację wzbudzanych w ten sposób stanów i uzyskania nowych wiązek emisyjnych oraz większej kontroli nad emitowanym natężeniem światła nawet dla nanocząstek zawierających jeden konkretny typ aktywatora (jak w tej pracy Tm albo Er). Poszukiwanie takich dodatkowych długości fali i ich zastosowanie w procesie współosiowego ko-wzbudzenia z wiązką 975 nm oraz analiza uzyskanych w następstwie tego emisji stanowi w zasadzie serce tej pracy. Zaproponowane podejście jest ciekawe i oryginalne, mało do tej pory zbadane, a jeśli już to w innych kontekstach i jak się wydaje także z punktu uzyskanych przez doktorantkę w pracy wyników jest to pomysł bardzo obiecujący.

Na wstępie swoich badań doktorantka zbadała własności spektroskopowe uzyskanych materiałów wykorzystując tylko wzbudzenie pojedynczą wiązką lasera CW o długości fali 975 nm rezonansową z przejściem w jonach iterbu, co stanowi z pewnością dobrą praktykę w sensie definiowania badanego układu i co można też traktować jako sposób uzyskania wyników referencyjnych do dalszych badań. Uzyskane wyniki potwierdziły w przypadku nanocząstek YbTm, że dominującym pasmem emisji jest to z maksimum głównym przy około 800 nm. Pomiary wykazały także obecność kilku pasm o mniejszej intensywności dla krótszych długości fali. Natomiast dla nanocząstek YbEr zarejestrowano dwa znaczące pasma: jedno w zakresie czerwonym widma z maxi-

mum przy około 657 nm i drugie nieco słabsze w zakresie zielonym z maksimum głównym przy około 543 nm. Dalej eksperymenty prowadzone z wiązką referencyjną dla obu typów nanocząstek służyły także porównaniu efektów emisyjnych związanych z up-konwersją przy wzbudzaniu dwiema wiązkami, przy czym tę drugą wiązkę tworzyły femtosekundowe impulsy z zakresu podczerwieni wyzwalane z częstotliwością repetycji 50kHz. Okazuje się, że tego typu współwzbudzanie z wykorzystaniem odpowiednich długości fali pozwala uzyskiwać ciekawe efekty w postaci czy to przestrajania barwy emitowanego światła, wzmacniania bądź osłabiania konkretnych pasm emisji a także obserwacji nowych emisji nierejestrowalnych przy wykorzystaniu tylko wzbudzeniem pojedynczą wiązką laserową. Wykonywanie i analiza tego typu wyrafinowanych eksperymentów wymagały pracochłonnych prac przygotowawczych i uzdolnień doświadczalnych choćby w formie zestawiania, testowania i uruchomienia układów laserowych jak i oczywiście bardzo dobrego rozpoznania literaturowego. Prace związane rozwojem bazy aparaturowej zostały szczegółowo i klarownie opisane przez doktorantkę. Na przygotowanym przez doktorantkę systemie laserowym uzyskano przestrajalną impulsową wiązkę w bardzo szerokim zakresie 1050-1875 nm, generowaną w procesie różnicowej generacji częstotliwości co umożliwia współosiowe kowzbudzanie z wiązką CW bardzo wielu stanów emisyjnych dla różnych aktywatorów. Zestawiony system laserowego wzbudzania został przetestowany pod kątem możliwości wyboru długości fali oraz stabilności działania. Całościowy opis metodologii pracy doświadczalnej i przygotowania badanych układów świadczy o bardzo zaawansowanym i w każdym aspekcie solidnym warsztacie laboratoryjnym oraz o bardzo dobrej organizacji pracy doktorantki.

Skutkiem tych prac będzie niewątpliwie pozostawienie po doktoracie trwałego śladu aparaturowego umożliwiającego dalsze interesujące badania w zakresie konwersji energii w górę. Przy tej okazji chciałbym poprosić o krótki komentarz związany z ewentualną możliwością i sensownością wykorzystania w przyszłości na zbudowanej aparaturze więcej niż dwóch różnych wzbudzających wiązek laserowych do kształtowania emisji w wyniku up-konwersji.

Autorka pokazała w swojej pracy, że w wyniku opracowanej i zastosowanej metodologii ko-wzbudzania dwiema wiązkami w tym jedną ciągłą a drugą impulsową o odpowiednich długościach fal, z których każda odpowiada wybranemu przejściu elektronowemu, możliwe jest uzyskanie bardzo ważnych elementów kontroli nad uzyskiwaną wiązką emisyjną. W przypadku matryc zawierających nanocząstki YbTm szczególnie interesujące efekty ko-wzbudzania z wiązką $\lambda=975$ nm uzyskano dla wiązek impulsowych generujących promieniowanie z maksimum natężenia przy $\lambda=1213$ nm oraz $\lambda=1732$ nm. Doktorantka zaobserwowała w tych przypadkach bardzo duże wzmocnienie emisji w stosunku do natężenia sygnału emisyjnego z pojedynczej impulsowej wiązki wzbudzającej (bez udziału wiązki CW) czy też z samej wiązki CW. Doktorantka przeprowadziła staranne badania tego nieliniowego efektu w funkcji mocy promieniowania wzbudzającego, wprowadziła do oceny ilościowej badanego efektu miarę „nadmiaru emisji” i zaproponowała skuteczny fenomenologiczny model opisujący tę zależność.

O ile sam efekt nadmiaru emisji jest istotnie interesujący, to dla mnie jako czytelnika i opiniodawcy jeszcze bardziej interesujące, bo na pierwszy rzut oka nieintuicyjne okazały się wyniki uzyskane przez Autorkę w zakresie niskich mocy wiązek wzbudzających. Autorka odkryła w tym zakresie nowy efekt nazwany w pracy emisją „de novo” co zwykle kojarzy się w nauce z jakimś nieznanym dotąd procesem pierwotnym, stwierdzanym po raz pierwszy. W tym przypadku chodzi o obserwację takiego rodzaju emisji, która powstaje jedynie w wyniku ko-wzbudzenia dwóch słabych wiązek a która to nie jest w ogóle widoczna gdy wykorzystać tylko jedną z wiązek czy to CW czy impulsową. Efekt ten jak zauważyła Autorka może mieć znaczenie w zakresie wykrywania i wizualizacji biegu wiązek laserowych z zakresu podczerwieni, w którym to detektory krzemowe przestają efektywnie rejestrować promieniowanie. Prosty i efektowny eksperyment przeprowadzony przez doktorantkę uwidaczniający bieg wiązki o długości fali 1732 nm z wykorzystaniem podkładów szklanych zawierających nanocząstki YbTm i detektora z aparatu fotograficznego wykazał możliwość istotnego

poszerzenia zakresu konwersji widmowej i pomysłowego zobrazowania tak niskoenergetycznej wiązki.

Nieco inaczej zachowywały się w tym procesie ko-wzbudzenia matryce zawierające nanocząstki YbEr, przy czym najciekawsze efekty odnotowano przy porównaniu wyników wzbudzenia wiązką impulsową 1139 nm skojarzoną z wiązką CW 975 nm w stosunku do sytuacji gdy wyłączono tę ostatnią wiązkę. Skojarzenie obu wiązek dawało efekt wzmocnionej emisji, przy braku emisji w absencji wiązki 975 nm. Istotny jest przy tym fakt, że długość fali 1139 nm pozwala wyłącznie na absorpcję ze stanów już wzbudzonych, zatem współwzbudzenie zgodnie z tezą Autorki dwiema wiązkami odbywa się tu bez absorpcji ze stanu podstawowego.

Dla matryc zawierających nanocząstki z jonami erbu Doktorantka podjęła również badania w zakresie wysokich mocy tych wiązek wzbudzających i zaobserwowała bardzo ciekawy lecz też i złożony charakter zmian natężenia emisji w procesie ko-wzbudzenia ze względu na stężenie jonów erbu. Wysoka dynamika i nieliniowy charakter zmian natężenia emisji dla wyższych stężeń jonów erbu i wysokich mocy wiązek wzbudzających może wskazywać na efekty sprzężenia zwrotnego i jak z pewną dozą ostrożności pisze Autorka „nawet na pętlę energetyczną”. Wstępna interpretacja tych zmian poczyniona przez Autorkę wydaje się rozsądna, choć wymaga dalszych badań i stanowi inny ciekawy otwarty obszar do prowadzenia dalszych doświadczeń.

Na koniec jeszcze dwie prośby o krótki komentarz:

- 1) Co Doktorantka sądzi o ewentualnych dalszych możliwościach wykorzystania odkrytego zjawiska emisji *de novo*?
- 2) Przedstawiony w pracy materiał badawczy ma wysoki i wciąż niewykorzystany potencjał publikacyjny. Mam wielką nadzieję, że Doktorantka planuje dalsze publikacje z tematyki doktoratu. Czy możemy już tu mówić o jakimś postępie?

Konkluzje

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć zawiera ważne i liczne naukowe elementy nowatorskie w zakresie optyki i spektroskopii, zatem wnosi bez wątpliwości wkład w rozwój nauk fizycznych.

Główne osiągnięcia i prowadzące do nich działania Doktorantki polegają w mojej ocenie na: a) opracowaniu i zestawieniu oryginalnego systemu laserowego do konwersji energii w górę umożliwiającego współliniowe wzbudzenie dwiema niezależnymi wiązkami, jednej o działaniu ciągłym oraz drugiej impulsowej i przestrajalnej w bardzo szerokim zakresie widmowym.

b) wykorzystaniu tego systemu i zbadaniu zjawiska konwersji energii w górę w dwóch typach matryc zawierających nanocząstki z pojedynczym aktywatorem YbTm czy też YbEr oraz odkryciu, zracjonalizowaniu i opisanu efektów emisyjnych wywołanych tym zjawiskiem. Na szczególne wyróżnienie zasługują tu moim zdaniem odkryte i opisane możliwości kontroli i sterowania własnościami emisji wywołanej współwzbudzeniem w zależności od 1) długości fali wykorzystanej wiązki impulsowej 2) mocy wiązek laserowych. Odkryte silne wzmocnienia sygnałów emisyjnych w zakresie wysokich mocy jak i odkrycie emisji *de novo* w zakresie małych, podprogowych mocy to zarówno ciekawe efekty fizyczne, które powinny zaowocować bardzo dobrymi publikacjami i dalszymi badaniami na wysokim poziomie naukowym jak i odkrycia o wysokim potencjale aplikacyjnym.

Zarówno wysoki poziom merytoryczny rozprawy w każdej jej części, wysoka wartość oraz oryginalność wyników naukowych jak i nietypowa konstrukcja pracy będąca wynikiem osobistych przemyśleń naukowych autorki nie pozostawiają wątpliwości, że recenzowana rozprawa spełnia z nadwyżką wszelkie ustawowe, szczegółowe i zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim.

Poczynione przeze mnie drobne komentarze i zapytania nie niosą żadnego negatywnego balastu, wprost przeciwnie są wyrazem mojej ciekawości jako recenzenta

i służyć mają wymianie myśli na obronie. Od strony dbałości o język, znajomości szerszej tematyki związanej z konwersją energii w górę oraz cytowanej i wykorzystanej literatury praca jest dopracowana w stopniu znacznie przekraczającym średni poziom prac doktorskich. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie oryginalność i wysoka wartość merytoryczna uzyskanych wyników, w szczególności odkrycie emisji *de novo* i wskazanie jej realnego zastosowania stanowią dla mnie silną motywację do złożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy. Ponadto wszechstronny warsztat naukowy Autorki, jej krytycyzm i dociekliwość naukowa wraz z realną perspektywą prowadzenia dalszych badań na wysokim poziomie w tematyce pracy są drugim powodem do złożenia wniosku o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.



Signed by /
Podpisano przez:

Piotr Bogdan Bojarski
Uniwersytet Gdański

Date / Data: 2025-
12-15 00:24