



prof. dr hab. Gotard Burdziński,
Zakład Elektroniki Kwantowej

Poznań, 17.12.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzióć

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzióć została napisana w j. angielskim pt. „Tuning light with light: Controlling emission of upconverting nanoparticles via co-excitation”. Pracę wykonano pod kierunkiem dra hab. Piotra Fity, prof. UW, w Zakładzie Optyki na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. W dniu 21 października 2025 r. otrzymałem drogą mailową powiadomienie o powołaniu mnie na recenzenta oraz elektroniczną wersję rozprawy.

Przedmiotem rozprawy jest badanie efektu konwersji energii fotonów „w górę” w nanocząstkach domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców. Nanocząstki otrzymano na bazie matrycy β -NaYF₄ z domieszkami jonów Yb³⁺ i Tm³⁺ (YbTm), lub Yb³⁺ i Er³⁺ (YbEr). Próbkę do badań przygotowano metodą kroplową poprzez nanoszenie zawiesiny na szkiełka mikroskopowe i jej osuszanie. Właściwości emisyjne tych nanocząstek zostały szczegółowo opisane w literaturze, jednak większość dotychczasowych badań prowadzono z wykorzystaniem pojedynczej wiązki promieniowania w podczerwieni, służącej do wzbudzenia próbki. W rozprawie skierowano uwagę na słabiej dotychczas zbadany obszar, polegający na użyciu nie jednej lecz dwóch wiązek promieniowania w bliskiej podczerwieni, z których każda została dostrojona do odpowiednich przejść elektronowych w jonach lantanowców. Postawiono kluczowe pytanie „Czy można użyć promieniowania w bliskiej podczerwieni nie tylko do wywołania emisji, lecz także do jej kształtowania?”. W tym celu Pani mgr Paulina Rajchel-Mieldzióć skonstruowała układ eksperymentalny oparty na: przestrajalnym źródle impulsów laserowych o czasie trwania ok. 180 fs z wyborem długości fali z zakresu 1050 - 1875 nm, laserze diodowym o pracy ciągłej przy długości fali 975 nm, oraz spektrofluorymetrze do pomiaru emisji próbek. W przypadku nanocząstek YbTm, wybór wiązki przy 975 nm umożliwiał selektywne wzbudzenie jonów Yb³⁺, i następujący transfer energii do sąsiadujących jonów Tm³⁺. Przestrajanie drugiej wiązki w zakresie bliskiej podczerwieni do długości fali 1213 nm lub 1732 nm pozwalało na dodatkowe



wzbudzenie jonów Tm^{3+} , co prowadziło do uzyskania wysokiego poziomu sygnału emisji przy długości fali 800 nm. Silne wzmocnienie emisji jonów Tm^{3+} następowało w warunkach ko-wzbudzenia próbki, wyłączenie którejkolwiek z wiązek prowadziło do drastycznego spadku emisji. To znaczne zwiększenie intensywności emisji nanocząstek w warunkach ko-wzbudzenia próbki stanowi jeden z najważniejszych wyników rozprawy doktorskiej. Na potrzeby opisu tego efektu doktorantka wprowadziła pojęcie *procentowego nadmiaru emisji*, zdefiniowanego jako stosunek emisji mierzonej przy obecności obu wiązek w podczerwieni, do sumy emisji generowanych przez każdą z wiązek osobno. Zjawisko wzmocnienia sygnału emisji zostało zbadane bardzo szczegółowo, w szerokim zakresie mocy obu wiązek w podczerwieni, a uzyskane wyniki nieliniowej odpowiedzi emisji analizowano z wykorzystaniem modeli fenomenologicznych.

Rozprawa doktorska przedstawia również praktyczne zastosowanie efektu konwersji energii fotonów „w górę”. Pani mgr Paulina Rajchel-Mieldzioć zarejestrowała profil wiązki 1732 nm dla szkiełka mikroskopowego pokrytego nanocząstkami YbTm. Pomiar ten wykonano w warunkach ko-wzbudzenia z użyciem wiązki 975 nm, rejestrując przestrzenny rozkład emisji przy 800 nm za pomocą standardowego aparatu fotograficznego. Jest to wartościowa metoda, ponieważ bezpośrednia rejestracja profilu wiązki 1732 nm wymagałaby zastosowania specjalistycznej, kosztownej kamery z matrycą InGaAs.

Rozprawa zawiera również wyniki badań nanocząstek domieszkowanymi jonami erbu(III). Dla nanocząstek YbEr wykazano wzmocnienie emisji przy 657 nm w warunkach ko-wzbudzenia, tzn. w obecności wiązki 975 nm oraz drugiej wiązki dostrojonej do długości fali 1139 nm lub 1523 nm. Stwierdzono, że optymalizacja efektu nadmiaru emisji zachodzi przy niskiej mocy wiązki 975 nm (rzędu kilku mW). W przypadku wiązki 1139 nm, wzrost mocy wiązki z 5 mW do 300 mW zwiększał procentowy nadmiar emisji. Natomiast przy użyciu wiązki 1523 nm, odpowiedź próbki na wzrost mocy wiązki 1523 nm była bardziej złożona: po przekroczeniu pewnego progu mocy (ok 40 mW) obserwowano obniżenie procentowego nadmiaru emisji, co przypisano zwiększeniu udziału kanału bezpośredniego



wzbudzenia jonów erbu Er^{3+} ze stanu podstawowego. Ogólnie efekty ko-wzbudzenia okazały się mniej wydajne i bardziej złożone dla nanocząstek YbEr niż dla nanocząstek YbTm. W rozprawie przedstawiono również wyniki badań dotyczących wpływu pojedynczej wiązki wzbudzającej w podczerwieni o długości fali 1139 nm na nanocząstki YbEr o różnej zawartości procentowej jonów erbu Er^{3+} : 2 %, 5% lub 10 %. Eksperyment przeprowadzono z użyciem soczewki o krótszej ogniskowej, co pozwoliło zwiększyć gęstość mocy wiązki skupionej w próbce. Stwierdzono, że wyższe stężenie jonów Er^{3+} sprzyja wzrostowi nieliniowości odpowiedzi emisji przy 657 nm na zwiększenie mocy wiązki w bliskiej podczerwieni. Efekt ten następuje na skutek silnego sprzężenia energetycznego między sąsiadującymi jonami erbu, które umożliwia przekaz energii i zwiększenie obsadzenia populacji poziomu wzbudzonego Er^{3+} odpowiedzialnego za emisję przy 657 nm.

Reasumując, szeroki zakres badań przeprowadzanych w rozprawie doktorskiej znacząco przyczynia się do pogłębienia i lepszego zrozumienia mechanizmów prowadzących do emisji w procesie konwersji energii fotonów „w górę”. Nanocząstki domieszkowane trójwartościowymi jonami lantanowców mają duży potencjał aplikacyjny, m. in. w mikroskopii, bioobrazowaniu i detekcji promieniowania. Wykorzystanie promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni sprzyja większej głębokości penetracji tkanek niż promieniowanie z zakresu UV-vis.

Rozprawę doktorską oceniam wysoko. Na szczególne uznanie zasługuje wysoka jakość uzyskanych danych eksperymentalnych, ich staranna prezentacja w postaci wykresów, rzetelna interpretacja danych oraz wnikliwa dyskusja. Praca, przygotowana w formie monografii naukowej liczącej 167 stron, obejmuje sześć rozdziałów i opiera się na bogatej bibliografii zawierającej 115 pozycji. Została także bardzo starannie przygotowana pod względem edycyjnym i językowym.

W trakcie analizy rozprawy nasunęły mi się jednak następujące uwagi krytyczne:

- (1) Brak wyników eksperymentalnych z wykorzystaniem obu wiązek w bliskiej podczerwieni działających w trybie ciągłym. To byłby kolejny krok w kierunku wykorzystania efektu wzmocnienia emisji pod kątem przyszłych zastosowań.

- (2) Brakuje wyników dotyczących czasu życia stanów wzbudzonych, z których zachodzi obserwowana emisja. Byłyby to informacje ważne dla opisu mechanizmu przebiegu procesów.
- (3) Niewystarczająco szczegółowy opis procedury pomiarowej w eksperymentach prowadzonych z wykorzystaniem spektrofluorymetru. Brakuje dokładniejszych informacji związanych z: optymalizacją sygnału emisji (w szczególności prowadzenie wiązek w podczerwieni niewidocznych dla ludzkiego oka), określeniem rozdzielczości spektralnej, poprawnością kalibracji czułości spektralnej, ustaleniem minimalnego i maksymalnego poziomu dla rejestrowanego sygnału emisji...
Przykładowo, widma emisji (rys. 1.8) charakteryzują się wysoką rozdzielczością spektralną, dlatego podanie bardziej szczegółowych warunków eksperymentalnych byłoby bardzo cenne. W przypadku zdjęć wykonanych standardowym aparatem fotograficznym zasadne jest również podanie informacji o parametrach (apertura, czas ekspozycji, wartość ISO).
- (4) Mimo, że rozprawa doktorska została napisana jest w sposób jasny i komunikatywny, marginesy zawierają liczne i często dość obszerne przypisy, których analiza jest czasochłonna i może utrudniać czytelnikowi płynny powrót do głównego toku narracji.
- (5) Niektóre wykresy opisane są w rozprawie jako log-log (wykres typu logarytmicznego na obu ośiach), podczas gdy mają charakter wykresów półlogarytmicznych, np. rys. 3.15b.
- (6) Na diagramach energetycznych (np. rys. 5.4) strzałki odpowiadające 1523 nm różnią się długością.

Analiza rozprawy doktorskiej wzbudziła moje zainteresowanie. Byłbym wdzięczny, jeśli doktorantka odniesie się podczas obrony do następujących pytań:

- (1) Dlaczego widma wzbudzenia emisji (rys. 3.1A) dla nanocząstek YbTm wykazują złożony, asymetryczny kształt?
- (2) W badaniach prowadzonych w warunkach ko-wzbudzania używano przestrajanych impulsów w bliskiej podczerwieni o pewnej szerokości spektralnej. Biorąc pod uwagę złożoność mechanizmu (sekwencyjna absorpcja fotonów przez jony Tm^{3+} lub Er^{3+}), czy zawężenie



- szerokości spektralnej impulsów zwiększyłoby, czy raczej zmniejszyło amplitudę sygnału emisji?
- (3) Czy próbki ulegały degradacji podczas ekspozycji na skupione wiązki w bliskiej podczerwieni?
 - (4) W przypadku ko-wzbudzania próbki dwie wiązki w podczerwieni były prowadzone współosiowo. Ich polaryzacje były wzajemnie prostopadłe, czy to wpływa w jakiś sposób na sygnał emisji rejestrowany w spektrofotometrze?
 - (5) Zakres prowadzonych badań można rozszerzyć o czasowo-rozdzielcze eksperymenty. Jak przeprowadzić taki eksperyment z ko-wzbudzeniem? Sygnałem rejestrowanym byłaby emisja?

Zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, opinia recenzenta powinna zawierać ocenę: (i) czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby w dyscyplinie, (ii) czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz (iii) czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Podsumowując, Pani Paulina Rajchel-Mieldzioć w swojej rozprawie doktorskiej opisuje efekt wzmocnienia emisji nanocząstek YbTm i YbEr w procesie konwersji energii fotonów „w górę” uzyskiwanej w warunkach jednoczesnej ekspozycji próbki na dwie wiązki laserowe w zakresie bliskiej podczerwieni. W warunkach optymalizacji procentowego nadmiaru emisji kluczowa okazuje się jednoczesna obecność obu wiązek, a wyłączenie jednej z nich prowadzi do drastycznego zaniku amplitudy sygnału. Na uznanie zasługują (1) konstrukcja układu pomiarowego z wykorzystaniem przestrajanych impulsów w zakresie bliskiej podczerwieni (2) przeprowadzenie licznych i czasochłonnych eksperymentów badających wpływ mocy wiązek w bliskiej podczerwieni na sygnał emisji, oraz analiza wyników z zastosowaniem modeli fenomenologicznych (3) wykazanie potencjalnych zastosowań badanych zjawisk w praktyce. W mojej ocenie zbudowanie układu pomiarowego, zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, interpretacja wyników oraz przygotowanie rozprawy **świadczą o samodzielności i szerokiej**



wiedzy Pani mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć w dziedzinie prowadzonych przez nią badań.

Pozytywnie należy ocenić też jej dorobek publikacyjny obejmujący współautorstwo pięciu publikacji w prestiżowych czasopismach (ACS Nano, J. Phys. Chem. Lett., J. Colloid Interface Sci., Ultrason. Sonochem.). Spośród tych artykułów, jeden z nich, opublikowany w bieżącym roku w prestiżowym czasopiśmie ACS Nano (IF=16), jest bezpośrednio związany z tematyką rozprawy doktorskiej i dotyczy wzmocnienia emisji nanocząstek YbTm. Fakt ten potwierdza zarówno wysoką rangę podjętej problematyki jak i wysoką jakość uzyskanych wyników. Przygotowana rozprawa doktorantki oparta na licznych odniesieniach do literatury, a także dorobek publikacyjny doktorantki świadczy o jej **dużej wiedzy teoretycznej** w dziedzinie prowadzonych przez nią badań. Cel rozprawy doktorskiej zdefiniowany w jej tytule „Tuning light with light: Controlling emission of upconverting nanoparticles via co-excitation” został w pełni osiągnięty. W mojej ocenie, przedłożona **rozprawa doktorska stanowi rozwiązanie oryginalnego problemu naukowego.**

Podsumowując moją recenzję, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Pauliny Rajchel-Mieldzioć, spełnia wszystkie ustawowe kryteria wymagane do nadania stopnia doktora, w związku z czym rekomenduję dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gotard Burdziński