

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Evaluating the impact of chemical composition and architecture of lanthanide doped colloidal core-shell NaYF₄ nanoparticles on their luminescence properties: from fundamental material science to bio-nano-technological applications” mgr Agaty Kotulskiej

Badania nanomateriałów domieszkowanych ziemiami rzadkimi jest bardzo istotnym kierunkiem bieżących badań w spektroskopii ciała stałego. Jest to związane z możliwymi aplikacjami, z których najważniejsze wydają się być zastosowania biologiczne, biofizyczne, i medyczne, jak i również w innych dziedzinach techniki, jak np. do ochrony przed fałszerstwami. Praca doktorska Pani mgr Agaty Kotulskiej, wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu pod kierunkiem profesora dr. hab. Artura Bednarkiewicza, wpisuje się w ten kierunek działalności naukowej.

Praca mgr Kotulskiej jest wykonana w formie serii 6 tematycznie spójnych publikacji (w tym pięciu w języku angielskim, oraz jednej po polsku). Publikacje te poprzedzone są opisami zakresu pracy i streszczeniami po polsku i angielsku, oraz wstępem, zawierającym podstawowe informacje nt. procesów fizycznych badanych w pracy, badanych materiałów i ich syntezy, układów eksperymentalnych użytych do badań, oraz metod badawczych, włączając w to stosowane modele i metody teoretyczne. Po tym następuje opis otrzymanych wyników eksperymentalnych i teoretycznych, wynikających z publikacji, na których jest oparty doktorat. Te część kończy obszerna lista referencji, zawierająca 111 pozycji. Następnie, w tzw. dodatku znajduje się lista osiągnięć doktorantki (projekty badawcze, w których uczestniczyła lub była ich kierownikiem, pełną listę publikacji, spis konferencji, w których brała udział, oraz ponownie spis publikacji, na podstawie których powstał doktorat). Po tym znajdują się kopie publikacji z doktoratu wraz z materiałami dodatkowymi.

Praca doktorska Pani Kotulskiej jest poświęcona procesom fizycznym związanymi z efektywną emisją światła poprzez jony domieszek ziem rzadkich, w wyniku procesów transferu energii wzbudzenia (tzw. Forsterowskiego Rezonansowego Transferu Energii – FRET), procesów lawinowej emisji fotonów, oraz wykorzystaniem tych procesów do nowo opracowanych biologicznych znaczników fluorescencyjnych, w których domieszkowanie

jonami ziem rzadkich oraz wykorzystanie powyżej wspomnianych procesów fizycznych pozwala na przekroczenie limitu dyfrakcyjnego dla zastosowań mikroskopowych.

We wstępie pracy doktorantka opisuje podstawy zjawiska luminescencji w oparciu o model Jabłońskiego, następnie przechodzi do bardzo syntetycznego opisu właściwości optycznych jonów lantanowców, oraz zjawiska rezonansowego transferu energii, oraz procesu lawiny fotonowej. Opis ten jest rzeczywiście dość skrótowy, zapewne ze względu na to, że szersze opisy tych efektów znajdują się w publikacjach zaliczonych do doktoratu. Jakkolwiek ta forma opisu jest bardzo syntetyczna, to pokazuje, że doktorantka ma dobrą i bardzo szeroka wiedzę na temat opisywanych zjawisk.

Do tej części opisu mam kilka uwag:

- nieprawdą jest, że procesy generacji drugiej harmonicznej mogą (efektywnie) zachodzić w materiałach centrosymetrycznych (str. 7 doktoratu), jest raczej przeciwnie. Dopasowanie fazy nie ma tutaj znaczenia, zaś wspomniane przez doktorantkę materiały jak niobian litu, KTP, czy KDP nie mają struktury krystalicznej ze środkiem inwersji. Jednak rzeczywiście, generacja trzeciej harmonicznej (i innych nieparzystych harmonicznych) w przybliżeniu dipolowym zachodzi w materiałach centrosymetrycznych czy też izotropowych.

- przy opisie FRET przydałoby się wspomnienie, że nie tylko procesy dipol-dipol są obserwowane w tym zjawisku. Jakkolwiek rzeczywiście najczęściej ten proces jest najbardziej efektywny, to jednak oczywiście wyższe multipole są czasami dominujące. Warto też wspomnieć, że w niektórych przypadkach oddziaływanie wymienne bywa najbardziej efektywnym, szczególnie w przypadku oddziaływań z centrami o dużych rozmiarach funkcji falowych.

- uważam, że warto byłoby w opisie wydajności procesów transferu energii (m.in. Rys. 6 na str. 11) podać definicję orientacji molekuł, dla lepszego zrozumienia tekstu. Definicji tej nie znalazłem też w publikacji IV, jakkolwiek można tam znaleźć troszkę więcej informacji nt. tego parametru.

Uwagi te nie mają wielkiego znaczenia dla dalszego opisu, jednak wymieniam je tutaj niejako z recenzenckiego obowiązku.

Bardzo za to podoba mi się opis metod mikroskopowych, w tym pozwalających na przekroczenie limitu dyfrakcyjnego, znajdujący się w kolejnej części Wstępu.

Doktorantka następnie opisuje badane materiały, którymi były fluorki itrowo-sodowe, w dwóch strukturach krystalograficznych: kubicznej i heksagonalnej. Opisana jest metoda syntezy nanokryształów tych materiałów, i ich domieszkowanie jonami ziem rzadkich oraz barwnikiem organicznym różem bengalskim. Opisana jest też wytwarzanie struktur typu

„core-shell”, a następnie ich charakteryzacja. Autorka opisuje także układy badawcze, używane w trakcie wykonywania doktoratu, które, jak rozumiem, częściowo konstruowała/modyfikowała dla wykonania planowanych badań. Po tej części następuje skrótowy opis kilku metod czy też modeli teoretycznych, używanych do modelowania i interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych, tj. dla uzyskania wyników fluorescencyjnych dla materiałów wykazujących zjawisko lawiny fotonowej, model wirtualnego kryształu dla analizy rozkładu jonów ziem rzadkich i wpływu na efekt przekazu energii, a także użytej metody Runge-Kutta dla rozwiązań numerycznych równań opisujących obsadzenie stanów.

Po tym autorka przystępuje do opisu prac, na podstawie których powstał niniejszy doktorat. Wszystkie prace poza jedną pracą przeglądową (praca IV, jedyna opublikowana po polsku w Postępkach Fizyki), są wieloautorskie i opublikowane w znakomitych czasopismach o bardzo wysokim prestiżu i znakomitych współczynnikach wpływu (Impact Factors). Tutaj szczególnie znakomitą jest publikacja w Nature dotycząca nanocząstek wykazujących zjawisko lawiny fotonowej, ale i pozostałe prace są opublikowane w czasopismach z tzw. najwyższej półki. W trzech publikacjach doktorantka jest pierwszą autorką (w przypadku publikacji IV – jedyną). W części tych publikacji doktorantka była także autorką korespondencyjną

Osobno do doktoratu dołączono oświadczenia współautorów prac oraz oświadczenie promotora dotyczące roli pełnionej przy powstaniu tych publikacji. Rolę pełnioną przez doktorantkę można znaleźć w deklaracjach udziału zamieszczonych przynajmniej w niektórych w tych publikacji. Nie mam wątpliwości, że była to rola istotna, zarówno przy wykonywaniu pomiarów, interpretacji wyników, obliczeniach teoretycznych, oraz przy redakcji publikacji. Myślę, że wato byłoby, aby w tekście wstępnym był także opis, co dokładnie było w nich wykonane przez doktorantkę/doktoranta, co podkreśliłoby jej znaczącą rolę przy powstaniu tych publikacji.

O istotności roli doktorantki w powstaniu w/w publikacji przekonuje mnie także wykonany bardzo dobrze i precyzyjnie opis badań we wstępie do doktoratu. Świadczy on o głębokim zrozumieniu zagadnień omawianych w publikacjach, a także opisywanych szczegółach dotyczących zarówno części eksperymentalnych, analizy wyników, oraz sformułowania wniosków wynikających z wykonanych badań.

Nie mam zastrzeżeń do prac, na podstawie których powstał doktorat. Przeszły one zresztą procedurę „peer review”, co w przypadku czasopism o tak wysokim IF jest zapewne bardzo dobrą rekomendacją ich jakości. Może jedynie pewne pytania zadałbym w przypadku

rozwiązań „rate Eqs” w pracy 6 (opisanych w dodatku do tej pracy). Jakkolwiek oczywistym jest, że otrzymane rozwiązania dobrze opisują wyniki eksperymentalne, to ogromna ilość parametrów stwarza pytanie, jaka jest dokładność ich wyznaczania i jak ich zmiany wpływają na uzyskiwane wyniki. Jestem ciekaw odpowiedzi doktorantki na to pytanie.

Jestem pełen uznania dla strony graficznej zarówno wszystkich omawianych publikacji jak i rysunków znajdujących się we wstępnym opisie doktoratu. Jak rozumiem, Pani mgr Kotulska wykonała przynajmniej część z tych rysunków. Są one bardzo dobrej jakości, wykonane w sposób, który określiłbym jako artystyczny, ale mają też znaczenie merytoryczne, ułatwiając zrozumienie rozważań w publikacjach. Jest to niezwykle istotne w obserwowanych obecnie trendach publikacyjnych, co zapewne będzie miało także duże znaczenie w ew. dalszej karierze naukowej doktorantki.


Wszystkie prace włączone do rozprawy doktorskiej są bardzo interesujące, dotyczą ważnych naukowo tematów, są bardzo dobrze napisane, zarówno od strony merytorycznej jak i edytorskiej. Ich koncepcja jest przemyślana, zaś dogłębność prowadzonych badań potwierdzają także załączone dodatki i uzupełnienia.

Pani Agata Kotulska jest także współautorką dwóch innych publikacji, nie włączonych do pracy doktorskiej. Otrzymała grant Preludium z NCN, który jest obecnie realizowany. Łącznie z pracami włączonymi do doktoratu, uznaję to za znakomity wynik prac badawczych przez nią prowadzonych, świadczący o wielkiej pracowitości i zaangażowaniu. Duże wrażenie na mnie robią jej umiejętności eksperymentalne, a także teoretyczne. Świadczy to też o jej dojrzałości badawczej.

Opis prac zamieszczony w rozprawie doktorskiej jest bardzo jasny, logicznie sformułowany i precyzyjny. Rozprawa doktorska mgr Agaty Kotulskiej jest bardzo wartościowa, jasno i precyzyjnie sformułowana, i przedstawia ważne wyniki badań w istotnej dziedzinie, zarówno ze względów poznawczych jak i dla zastosowań.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Agaty Kotulskiej spełnia w całości warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03. 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261) niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych o nadanie Jej tego stopnia.

Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy, z powodów które opisałem w poprzedzających paragrafach.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized initial 'W' followed by a series of connected loops and a long horizontal stroke extending to the right.