



Wrocław, 4.08.2022

Prof. dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7475
e-mail: paula.gawryszewska@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Ropuszyńskiej-Robak

Pani mgr Paulina Ropuszyńska-Robak przedstawiła do oceny rozprawę doktorską zatytułowaną „Synteza oraz właściwości strukturalne i optyczne nanokryształów podwójnych wolframianów alkalo-ityrowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich”, wykonaną w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz na Uniwersytecie Ekonomicznym we Wrocławiu pod kierunkiem dr hab. Lucyny Macalik.

Rozprawa została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu trzech artykułów, opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej w latach 2015-2020, uzupełnionego o wyczerpujące omówienie w języku polskim. Taka forma rozprawy jest zgodna z wymogami formalnymi, określonymi w art. 13 pkt. 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Rozprawa zawiera:

wprowadzenie (1 strona), cel pracy (1 strona), wstęp teoretyczny (25 stron), omówienie metod syntezy i stosowanych metod badawczych (13 stron), syntetyczne przedstawienie wyników wraz z publikacjami i wnioskami (57 stron), literaturę (52 pozycje), wykaz publikacji (10 publikacji, z czego 3 wchodzi w skład rozprawy doktorskiej) i prezentacji konferencyjnych (6 prezentacji), wykaz skrótów.

We wprowadzeniu Doktorantka w sposób przekonujący uzasadnia wybór tematyki badawczej. Autorka jasno definiuje cel pracy, którym było otrzymanie nowych nanomateriałów na bazie wolframianów metali alkalicznych,

domieszkowanych jonami ziem rzadkich ($\text{MY}(\text{WO}_4)_2$: Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Rb)) oraz analiza wpływu kationu litowca i metod syntezy na ich właściwości fizykochemiczne takie jak struktura krystaliczna, morfologia i rozkład wielkości kryształitów, właściwości fononowe, absorpcyjne i luminescencyjne. Do realizacji założeń rozprawy doktorskiej Autorka wykorzystwała metody: dyfrakcji rentgenowskiej, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii absorpcyjnej w zakresie IR, spektroskopii Ramana, absorpcyjnej spektroskopii elektronowej i spektroskopii luminescencyjnej. Syntezę nanomateriałów przeprowadziła w oparciu o metody hydrotermalną i Pechiniego, natomiast metoda mechanochemiczna została zaniechana ze względu na małą efektywność procesu mielenia.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i wpisuje się w ogólnoświatowe poszukiwania nowych, wydajnych nanoluminoforów. Istotnym elementem rozprawy doktorskiej jest element poznawczy dotyczący wpływu takich czynników jak temperatura, czas wygrzewania, rodzaj kationu litowca na właściwości luminescencyjne otrzymanych nanomateriałów.

We wstępie teoretycznym (III rozdział) Doktorantka omawia metody otrzymywania nanomateriałów oraz szeroko właściwości strukturalne i spektroskopowe molibdenianów i wolframianów w kontekście ich wykorzystania jako materiałów laserowych. Ta część rozprawy doktorskiej dostarcza wszystkich istotnych informacji uzasadniających ważność i aktualność podjętych badań, jak też umiejscawia je w kontekście prowadzonych badań międzynarodowych. Podrozdział 4 wstępu teoretycznego zawiera informacje dotyczące charakterystyki lantanowców, ich właściwości spektroskopowych oraz mechanizmów konwersji energii wzbudzenia w górę. W podrozdziale tym znajdują się pewne drobne nieścisłości oraz miejscami nie do końca jasne sformułowania. Grupa lantanowców składa się z 15, a nie jak napisała Autorka z 14 pierwiastków - lantan wg. IUPAC zaliczany jest do lantanowców. Nieścisłość ta jest wynikiem korzystania z podręcznika Brzyskiej „Lantanowce i aktynowce” (rok wydania 1996 r.). Pewna niejasność pojawia się w sformułowaniach dotyczących kontrakcji lantanowcowej. Autorka słusznie stwierdza, że „Jest to efekt wzrostu ładunku jądra i nieznacznej zmiany rozbudowującej się wewnętrznej powłoki f'' ”, natomiast nie jest jasna dalsza część zdania „co prowadzi do coraz większego oddziaływania jądra na tę powłokę”. Ponieważ elektrony 4f nie określają promienia jonowego czy też atomowego wydaje się, że bardziej odpowiednie byłoby stwierdzenie, że przyłączanie kolejnych elektronów 4f w serii lantanowców nie jest w

stanie zrównoważyć wpływu wzrastającego ładunku jądra na elektrony podpowłok zewnętrznych 5s i 5p (w przypadku jonów). Na rysunku 7 Doktorantka przedstawia schemat rozszczepienia poziomów energetycznych lantanowców z uwzględnieniem oddziaływań kulombowskich, sprzężenia spin-orbita i oddziaływania pola krystalicznego. Nie jest jasne zdanie ze str. 22 dotyczące opisu tego schematu, które brzmi „Pierwszy człon przedstawia wzbudzenie elektronowe, drugi człon energię rozproszenia rzędu 10^4 cm^{-1} ”. Pewien niedosyt budzi opis mechanizmów konwersji energii wzbudzenia w górę. Doktorantka wymienia 5 mechanizmów: ESA (*ang. excited state absorption*) – absorpcja ze stanu wzbudzonego, ETU (*ang. energy transfer upconversion*) – sumowanie się fotonów na drodze transferu energii, PA (*ang. photon avalanche*) – lawinowa emisja fotonów, CUC (*ang. cooperative upconversion*), który definiuje jako fotonowy efekt lawinowy oraz EMU, który opisany jest analogicznie jak ESA czyli z angielskiego jako excited state absorption. Nazwa mechanizm EMU jest nieprawidłowa, powinna brzmieć - mechanizm za pośrednictwem migracji energii (*ang. energy migration-mediated upconversion*). W podrozdziale brak jest opisu mechanizmu EMU. Na rysunku 10 przedstawiającym schematycznie wymienione mechanizmy konwersji energii, schemat dotyczący mechanizmu PA jest nie do końca prawidłowy. Cechą charakterystyczną tego mechanizmu jest brak absorpcji ze stanu podstawowego, wynikający z niedopasowania energetycznego z promieniowaniem pompującym. Ponadto, wydaje się, że opis byłby bardziej przejrzysty gdyby zamiast mechanizmu CUC przedstawić mechanizmy CS (*ang. cooperative sensitization*) – kooperatywnej sensybilizacji oraz CL (*ang. cooperative luminescence*) – kooperatywnej emisji. Należy jednak podkreślić, że zarówno podział jak i rysunek przedstawiający schematycznie wymienione mechanizmy konwersji energii w górę zaczerpnęła Doktorantka z referencji 45.

W kolejnej, czwartej części rozprawy Doktorantka omawia metody syntezy nanomateriałów oraz wykorzystane metody badawcze.

W części piątej rozprawy Autorka w syntetyczny sposób omawia najważniejsze wyniki i wnioski opublikowane w każdej publikacji. Niestety nie podaje wkładów własnych, w związku z tym nie jest wiadome czy Doktorantka ma znaczący udział w planowaniu publikacji, wykonaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników oraz napisaniu manuskryptu. Należy jednak podkreślić, że we wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem. Ze względu na fakt, że wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, a w procesie publikacyjnym

manuskrypty są recenzowane przez co najmniej dwóch recenzentów, do tej części rozprawy doktorskiej nie mam sugestii ani uwag.

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Ropuszyńskiej-Robak zawiera wiele wartościowych i interesujących wyników badań oraz osiągnięć, które stanowią elementy nowości naukowej w zakresie syntezy oraz badania struktury, morfologii i właściwości fotofizycznych nanoluminoforów otrzymanych na bazie wolframianów metali alkalicznych. Założony cel rozprawy został w pełni zrealizowany.

Do najważniejszych osiągnięć uzyskanych podczas realizacji niniejszej rozprawy zaliczam:

1. Opracowanie i optymalizację prostej, szybkiej i taniej metody syntezy nanokryształów podwójnych wolframianów metali alkalicznych i ziem rzadkich do produkcji na dużą skalę. Zaproponowane metody mogą być dość łatwo zaadoptowane do zastosowań technologicznych.
2. Zaproponowanie mechanizmu konwersji energii w górę dla wolframianów domieszkowanych Yb i Ho przy wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni.
3. Wykazanie, że sprzężenie elektron - fonon w nanoluminoforze $KY(WO_4)_2:Yb^{3+},Ho^{3+}$ jest słabsze niż w $NaY(WO_4)_2:Yb^{3+},Ho^{3+}$.
4. Wykazanie, że rodzaj kationu litowca ma znaczący wpływ na wartość temperatury wypalania, w której można uzyskać pożądaną fazę krystaliczną podwójnego wolframianu.
5. Wykazanie, że otrzymane wyniki przeprowadzonych badań właściwości luminescencyjnych układów wolframianowych z domieszkami jonów Er^{3+} i Tm^{3+} są bardzo interesujące z punktu widzenia telekomunikacji, ponieważ układy te charakteryzują się absorpcją korzystną dla diod laserowych AlGaAs i mogą zapewnić wzmocnienie optyczne w zakresie spektralnym około 2 μm . Ponadto, w przypadku potencjalnych wzmacniaczy optycznych efektywny transfer energii Er – Tm może wzmacniać emisję tułu w zakresie bliskiej podczerwieni

Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na pewne niedociągnięcia językowe występujące w przygotowanej rozprawie doktorskiej. Miejscami występują nieliczne błędy stylistyczne np.:

„...i wolframiany przyciągają wiele uwagi” str 1

„Na tej podstawie możliwe było uzyskanie dokładniejszego zaprojektowania materiałów luminescencyjnych...” str. 2

„Określenie struktury krystalicznej, kształtu oraz wielkości ziaren krystalitów, które zostały rozszyfrowane w oparciu o metodę rentgenowską (XRD) i mikroskopową (TEM)” str. 2

„Nanomateriały można przedstawić za pomocą trzech grup...” str. 3

„Ogólny widok struktur” str. 12

„...skomplikowane uporządkowanie...” str. 17

„Ponieważ w rezonansowej absorpcji energii, czas życia wzbudzenia jest dłuższy, a prawdopodobieństwo UC jest wyższe co czyni ten proces efektywniejszym.” str. 25

„Z drugiej strony dla wartości czasów życia dla wyżej leżących krótkotrwałych poziomów jonów holmu zaobserwowano małą zależność od temperatury wypalania.” str. 45

Doktorantka posługuje się czasami sformułowaniami z zakresu języka slangowego:

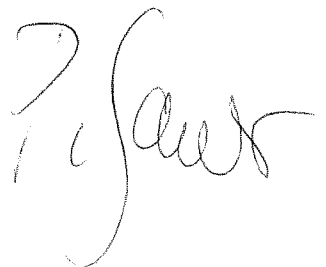
„wysoką wydajnością kwantową” (str. 1), „słaba intensywność” (str. 22), „wąskie pasma emisyjne o określonej długości fali” (str. 22), „fotony o energii niższej” (str. 24), „zmierzono widma luminescencyjne, które wzbudzano przy długości 457 nm” (str. 45), „przy wzbudzeniu w bliskiej podczerwieni” (str. 46), „stężenia niskie” (str. 46)

Ponadto wydaje się, że sformułowania „długotrwałych pośrednich poziomów energetycznych”, „poziom krótkotrwały”, można zastąpić odpowiednio zwrotami „długożyjących pośrednich poziomów energetycznych” lub „poziomów metatrwałych”, „poziom krótkożyjący”.

Bardzo rzadko występują błędy interpunkcyjne polegające głównie na braku przecinka, co czasami zmienia sens np. zdanie „Instrument wyposażony w lampę ksenonową o mocy 450 W jako źródło wzbudzenia zastosowano detektor 928 PMT firmy Hamamatsu.” (str. 39) sugeruje, że źródłem wzbudzenia jest detektor.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Ropuszyńskiej-Robak. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) i w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15.12.2005r. (Dz. U. nr 252/05, poz. 2125) „W sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach

doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”) i wnoszę do Rady Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Ropuszyńskiej-Robak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Z. J. Jankowski'.