

Wrocław, 25.03.2019.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
50-383 Wrocław
Ul. F. Joliot-Curie 14

Recenzja rozprawy doktorskiej

„Zbadanie zjawiska anty-stokesowskiej szerokopasmowej białej emisji w nanorozmiarowych dikrzemianach domieszkowanych jonami lantanowców”

mgra Roberta Tomali

Rozprawa doktorska mgra Roberta Tomali zatytułowana „Zbadanie zjawiska anty-stokesowskiej szerokopasmowej białej emisji w nanorozmiarowych dikrzemianach domieszkowanych jonami lantanowców” powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu. Jej promotorem jest prof. dr hab. Wiesław Stręk z tegoż Instytutu. Prezentowane w rozprawie wyniki powstały w trakcie realizacji dwóch projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki.

Tematyka rozprawy mgra Roberta Tomali związana jest z próbą zrozumienia i wyjaśnienia problemu laserowo indukowanej emisji światła białego w tytułowych materiałach. Dodatkowo, siłą napędową podjętych badań jest potencjalność wykorzystania badanego efektu w rozwoju kolejnej generacji sztucznego, białego oświetlenia. Intensywność badanej emisji oraz jej często bardzo dobre wpasowanie w zakres energetyczny promieniowania widzialnego każe taką możliwość w przyszłości brać pod uwagę. Wielką zaletą badanej luminescencji jest jej szerokopasmowy charakter, co czyni ją bardzo dobrą imitacją światła słonecznego. Dziś wiemy, że taki charakter to wielka zaleta sztucznego oświetlenia – także z powodów zdrowotnych.

Powyższe stwierdzenia wskazują, że tematyka pracy doktorskiej Pana Roberta Tomali jest bardzo aktualna, ambitna i wpisuje się w najbardziej nowoczesne nurty badań nad materiałami luminescencyjnymi oraz samym zjawiskiem luminescencji. Dociekliwość i rzetelność badawcza z jednej strony oraz krytycyzm w stosunku do otrzymywanych rezultatów na etapie ich analizy i wyciągania wniosków przydają rozprawie mgra Roberta Tomali naukowej powagi i sprawiają, że czyta się cały tekst jak prawdziwie naukową dysertację.

Cała rozprawa doktorska liczy 107 stron, z czego ostatnie cztery, to informacje o dorobku naukowym autora: lista publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych, uzyskane nagrody, udziały w projektach badawczych, informacja o stażach i udziałach w szkołach naukowych i wreszcie lista prezentacji konferencyjnych, trochę nieopatrzenie nazwanych przez Autora wystąpieniami konferencyjnymi.

Rozprawa ma tzw. klasyczny układ. Rozpoczyna ją krótkie wprowadzenie do tematyki i równie zwięźle zaprezentowany cel badań. To razem niewiele ponad jedna strona tekstu. Następnie Autor w części, którą nazywa „Część opisowa” wprowadza bardziej szczegółowo czytelnika w tematykę i omawia charakterystykę spektroskopową lantanowców oraz ważne parametry i pojęcia spektroskopowe – współczynniki Einsteina, analizuje parametry wpływające na intensywność przejść w absorpcji i emisji, omawia problematykę przejść Stokesowskich i anty-Stokesowskich, a w końcu prezentuje problem generacji światła białego – zalety i ograniczenia różnych technik i technologii stosowanych w praktyce. Część opisowa kończy się króciutką charakterystyką krzemianowej matrycy wykorzystywanej w badaniach w trakcie realizacji rozprawy.

Ta wstępna część jest napisana poprawnie merytorycznie i pomaga w podążaniu za myślą Autora w części doświadczalnej prezentującej wyniki i ich analizę. Ten fragment jest napisany z dużym wyczuciem i dobrym zbalansowaniem poziomu szczegółowości prezentacji i analizy danych eksperymentalnych. Część doświadczalną kończy dyskusja mechanizmu laserowo indukowanej białej emisji. Wreszcie, na koniec Autor prezentuje krótkie posumowanie swej pracy i wnioski z niej wynikające. Bibliografia jest dobrana i cytowana prawidłowo, a liczy 167 pozycji.

W pracy zwraca uwagę użycie bardzo szerokiego zakresu technik fizykochemicznych dla charakteryzowania właściwości badanych układów. Oprócz standardowych, jak proszkowa dyfraktometria rentgenowska, mikroskopia elektronowa i oczywiście klasycznych technik luminescencyjnych Autor sięgnął po spektroskopię absorpcyjną, co wcale nie jest oczywiste, bo próbki były proszkami, fotoprzewodnictwo, analiza ICP-MS. Przy tym należy podkreślić, że samych technik fotoluminescencyjnych Autor zastosował ogromną liczbę.

Na końcowych stronach rozprawy Autor stwierdza: „Otrzymane wyniki nie pozwalają jednoznacznie określić mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie szerokopasmowej białej emisji w nanokrystalicznych matrycach nieorganicznych niedomieszkowanych, bądź domieszkowanych jonami lantanowców.” Dalej Autor wymienia czynniki, które w świetle Jego badań mają kluczowe znaczenia dla generacji tego zjawiska. Czy więc końcowe efekty pracy są rozczarowujące? Takie stwierdzenie byłoby niewątpliwie niesprawiedliwe i nie oddawałoby rzeczywistości. Badania zaprezentowane w rozprawie doktorskiej mgra Roberta Tomali w sposób zasadniczy poszerzają wiedzę o procesie generacji szerokopasmowej luminescencji indukowanej światłem laserowym i – nie mam wątpliwości – są istotnym i dużym krokiem na drodze - nie wykluczam, że jeszcze długiej - do pełnego zrozumienia fizyki stojącej za diskutowanym efektem. Zaprezentowane wyniki, ich krytyczna, rzeczowa analiza przyniosły bardzo istotny wzrost wiedzy o tym zjawisku, a jako jej najważniejsze osiągnięcia uważam:

1. Opisanie roli ciśnienia w procesie generacji szerokopasmowej emisji indukowanej laserowo w badanych materiałach.
2. Określenie wpływu mocy promieniowania wzbudzającego na proces generacji szerokopasmowej emisji indukowanej laserowo.
3. Pokazanie efektu stężenia domieszki Nd oraz Yb w tym procesie.
4. Systematyczne zbadanie wpływu gęstości wzbudzenia na emisję f-f tych aktywatorów.

5. Pokazanie znaczenia procesów międzywalencyjnych oraz wewnątrzkonfiguracyjnych na generację omawianej emisji szerokopasmowej przy dużych gęstościach promieniowania wzbudzającego.
6. Zbadanie zjawiska fotoprzewodnictwa w badanych nanokryształach $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ oraz $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ oraz wykazanie pojawiania się swobodnych elektronów w nanokryształach pod wpływem pobudzenia dużą gęstością mocy w wyniku multifotonowej jonizacji.

Być może ten ostatni efekt jest naukowo najbardziej ekscytujący, a dobrej jakości pomiary na próbkach nanokrystalicznych dowodzą nieprzeciętnych zdolności eksperymentalnych Autora.

Czytelnik znajdzie w tekście usterki - raczej językowe i edytorskie niż merytoryczne. Niektóre z używanych określeń brzmią dla chemika – jak ja – niezręcznie, sporadycznie zdarza się, że są niepoprawne. Poniżej przedstawiam listę uwag tego typu. Autor winien w przyszłości unikać takich niezręczności językowych. Część uwag ma też charakter bardziej merytoryczny lub dotyczy jakichś braków lub usterek w tekście. W takcie obrony oczekuję, że Autor się do nich odniesie:

1. Strona 10, we wzorach 1 i 2 Autor nie wyjaśnia co kryje się za literką „n”. Oczywiście czytelnik nie ma wątpliwości, że chodzi o liczbę elektronów na powłoce 4f jonów lantanowców, ale takie informacje winny być podane wprost.
2. Strona 13, mówiąc o sferze koordynacyjnej jonu lantanowca Autor używa określenia „...rozmiar oraz kształt grup anionowych osnowy koordynowanych przez jon lantanowca.” To ewidentnie słowotwórstwo Autora – zupełnie niepotrzebne.
3. Strona 24, mowa jest o „wyładowaniach w oparach sodu”, powinno być „...w parach sodu...”
4. Strona 32, „wanadiany” to w rzeczywistości „wanadany”
5. Strona 36, w opisie syntez Autor podaje proporcje objętościowe reagentów, ale nie podaje stężeń użytego kwasu solnego, co powoduje, że czytelnik i tak nie wie ile kwasu solnego użyto w procesie np. hydrolizy TEOS-a.
6. Strona 49, Autor używa określenia „znacznik termoluminescencyjny”, które nie wydaje się tutaj szczęśliwe, gdyż „termoluminescencja”, to jednak dalece inne zjawisko. Myślę, że „luminescencyjny znacznik temperatury” byłoby bardziej adekwatne.
7. Nie jest dla mnie jasne, jak Autor oszacowuje dokładność pomiaru temperatury badanej próbki z użyciem $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}:\text{Yb},\text{Eu}$ jako znacznika w opisanym na stronie 49 eksperymencie?
8. Strona 64, Autor stwierdza, że składowe w widmach emisyjnych prezentowanych na rysunku 55a, rejestrowane przy rosnących gęstościach wzbudzenia poszerzają się i ostatecznie tworzą wspólne pasmo. Ten opis, skonfrontowany z rysunkiem rodzi wątpliwości, czy nie jest przesadnym stwierdzeniem o poszerzaniu struktur widmowych. W takim przypadku najlepiej byłoby pokazać także, choćby jako wstawka w rysunku głównym, te same widma znormalizowane w maksimum i problem byłby jednoznacznie rozstrzygnięty.

9. Strona 68-69, użycie określenia „charakterystyka chromatograficzna światła” jest dość nieszczęśliwe. Powinno być raczej, „chromatyczna” lub podobnie. Chromatografia, na którą wskazuje użyte przez Autora określenie, to jest technika analizy w chemii, ale nie związana z efektami, które Autor omawia.

Oprócz badań, których wyniki złożyły się na rozprawę doktorską mgra Roberta Tomali należy choć krótko wspomnieć o innych Jego osiągnięciach w tym okresie czasu. Pan Robert Tomala jest współautorem 24 publikacji w ważnych czasopismach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej. Uzupełnieniem tej aktywności jest 8 patentów lub zgłoszeń patentowych oraz 11 prezentacji posterowych na konferencjach międzynarodowych i uczestnictwo w 7 szkołach badawczych. Wspólnie z innymi autorami otrzymał Złoty medal na targach *Brussels Innova* 2015, za wynalazek „*Graphene-based source of broadband white light*”. Uzyskał też dwukrotnie stypendia na udział w konferencjach międzynarodowych. Jest więc mgr Robert Tomala aktywnym i ambitnym uczestnikiem życia naukowego starającym się kształtować swoje naukowe losy i rozwijać się na możliwie wielu pokrewnych polach.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska Pana mgra Roberta Tomali spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, w szczególności warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz określonych rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01. 2018. ws. szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgra Roberta Tomalę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo szeroki i wartościowy materiał eksperymentalny oraz jego solidne omówienie i rzeczowe wnioskowanie wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Roberta Tomali.


Eugeniusz Zych