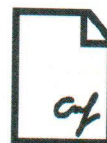


Warszawa, 17.04.2025 r.

dr hab. Piotr Fita, prof. UW
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa
tel. (22) 55 32 733
email: fita@fuw.edu.pl



PODPIS ZAUFANY
PIOTR MARCIN
FITA
22.04.2025 10:34:23 (GMT+2)
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Martyny Jankowskiej
pod tytułem
„Wpływ rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra oraz luminescencji kryształów
up-konwertujących na proces przełączania molekuł fotochromowych”**

Recenzowana rozprawa została przygotowana przez mgr Martynę Jankowską na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem prof. dr. hab. Sebastiana Maćkowskiego. Rozprawa opiera się na doświadczalnych badaniach własności fotofizycznych nanostruktur hybrydowych, w których skład wchodzi organiczne cząsteczki fotochromowe oraz nanodruć srebra lub nanokryształy domieszkowane jonami metali ziem rzadkich, wykazujące emisję anty-stokesowską.

Głównym celem rozprawy było zbadanie możliwości modyfikacji własności fotofizycznych molekuł fotochromowych pod wpływem ich oddziaływań z nanostrukturami metalicznymi (nanodrutami srebra) oraz z nanokryształami domieszkowanymi jonami metali ziem rzadkich wykazującymi emisję anty-stokesowską. Autorka dążyła do wykazania, że zjawisko fotochromizmu można kontrolować wykorzystując rezonans plazmonowy w nanodrutach srebra i zmieniać formę cząsteczki fotochromowej za pomocą propagujących się powierzchniowych polarytonów plazmonowych oraz za pomocą światła widzialnego emitowanego przez nanokryształy wzbudzone promieniowaniem podczerwonym. Ważnym aspektem pracy było również zbadanie wzajemnych oddziaływań obu typów nanostruktur z użytymi cząsteczkami fotochromowymi i wpływu tych oddziaływań na właściwości optyczne całego układu hybrydowego.

Rozprawa ma tradycyjną formę i składa się z 9 rozdziałów. Jest estetycznie zredagowana i zawiera bardzo wiele rysunków i schematów. Na szczególną pochwałę zasługuje schematyczne przedstawienie złożonych procedur przygotowania próbek i wieloetapowych eksperymentów, gdyż znacznie ułatwia to ich zrozumienie.

Pierwsze trzy rozdziały mają charakter teoretyczny. W rozdziale 1 Autorka przedstawia zjawisko fotochromizmu, wyjaśniając jego mechanizm i wskazując przykładowe zastosowania. W rozdziale 2 opisuje zjawisko rezonansu plazmonowego w nanocząstkach metalicznych i na podstawie wybranych przykładów omawia jego wpływ na własności fotofizyczne cząsteczek organicznych znajdujących się w pobliżu nanocząstek metalu. Opisuje również zjawisko propagacji powierzchniowych polarytonów plazmonowych i możliwość wykorzystania tego zjawiska do zdalnego wzbudzenia emiterów. W rozdziale 3 Autorka opisuje krótko zjawisko emisji anty-stokesowskiej w nanocząstkach zawierających jony metali ziem rzadkich (zgodnie z przyjętą w rozprawie nomenklaturą i pisownią, w dalszym ciągu recenzji zwane one są nanokryształami lub nanocząstkami up-konwertującymi).

W tej części rozprawy Autorka przedstawia wszystkie informacje dotyczące struktury energetycznej badanych obiektów i mechanizmów ich oddziaływania ze światłem niezbędne do zrozumienia zjawisk badanych w rozprawie. Przytacza także wyniki przykładowych prac dotyczących badania fotochromizmu, wzbudzeń plazmonowych w nanocząstkach metalicznych oraz zjawiska up-konwersji w nanocząstkach domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich. Tym samym treść rozdziałów 1-3 świadczy o opanowaniu przez Autorkę ogólnej wiedzy teoretycznej związanej z własnościami fotofizycznymi badanych materiałów i złożonych z nich nanostruktur hybrydowych.

Do tej części rozprawy mam kilka komentarzy dotyczących przede wszystkim używanej terminologii:

- Na stronie 9 Autorka definiuje tautomeryzację jako „proces polegający na zmianie położenia atomu wodoru, bez wpływu na długość wiązania”. Nie rozumiem tej definicji, bo przy zmianie położenia atomu wodoru zmienia się długość wiązania, w którym on uczestniczy. Często zmienia się też długość innych wiązań w pobliżu tego atomu, np. podczas tautomeryzacji prowadzącej do zmiany formy cząsteczki z enolowej w ketonową.
- Na stronie 10 Autorka posługuje się pojęciem „podstawy molekuł”. To nie jest powszechnie przyjęty termin i nie wiem, co Autorka określa tym terminem.
- Na stronie 11 Autorka pisze, że „Najczęściej procesom fotochromowym towarzyszy mechanizm jednofotonowy”. Nie można powiedzieć, że mechanizm jednofotonowy „towarzyszy” procesom fotochromowym, bo zachodzi tu związek przyczynowo-skutkowy: absorpcja fotonu jest przyczyną, która wywołuje zmiany strukturalne cząsteczki odpowiedzialne za zjawisko fotochromizmu.
- Na stronie 15 pojawia się sformułowanie „natężenie absorpcji” – w odniesieniu do absorpcji nie mówi się o jej natężeniu.
- Na stronie 21 Autorka pisze o „wzmocnieniu emisji bezpromienistej”. Takie sformułowanie jest wewnętrznie sprzeczne, bo emisja fotonu z definicji jest procesem promienistym, a procesy bezpromieniste nie prowadzą do emisji fotonu.
- Na stronie 27 pojawia się sformułowanie „Laser skupiony na końcu nanodrutu może rozchodzić się wzdłuż struktury i przenosić energię [...]” – to nie laser jest skupiony i może się rozchodzić, tylko światło emitowane przez ten laser.
- Na stronie 32 – Autorka pisze, że poziomy energetyczne jonów iterbu i erbu pokrywają się – jest to prawda, ale tylko w odniesieniu do wybranych poziomów, więc takie sformułowanie jest zbyt ogólne.
- Rys. 24 na stronie 33 jest niejasny. Ma on 2 panele a) i b), na których pokazano różne widma, jednak panele te nie są oddzielnie opisane i nie wiem, co przedstawiają.

Wymienione usterki nie zmieniają jednak wniosku o opanowaniu przez Autorkę ogólnej wiedzy teoretycznej z zakresu objętego rozprawą.

W kolejnych dwóch rozdziałach rozprawy opisano materiały i metody wykorzystywane w trakcie prowadzonych przez Autorkę badań. Rozdział 4 zawiera opis materiałów: barwnika fotochromowego, nanodrutów srebra i nanocząstek up-konwertujących. Przedstawiona została ich charakterystyka, a tam, gdzie nie zostały one otrzymane przez Autorkę wskazano osoby odpowiedzialne za ich przygotowanie. Rozdział 5 zawiera krótki opis technik pomiarowych wykorzystanych podczas przygotowania rozprawy: spektroskopii absorpcyjnej, mikroskopii szerokiego pola i mikroskopii konfokalnej z możliwością pomiaru widm i krzywych zaniku fluorescencji oraz metody nanoszenia mikrokropel na podkłady szklane. Dobór tych metod jest odpowiedni do zagadnień

badanych przez Autorkę, a ich opis jest zasadniczo poprawny i dostatecznie szczegółowy. Tym niemniej również do tej części rozprawy mam kilka uwag:

- Jeśli poprawny jest schemat pokazany na rys. 25, opis widm absorpcji na rys. 26 i opis w tekście na stronach 35-36, to strzałki na rysunku 27 mają odwrócone kierunki, bo forma A (ON) powinna przechodzić w B (OFF) pod wpływem promieniowania UV, a B w A pod wpływem promieniowania widzialnego.
- Na stronie 40 Autorka pisze „Wiązka przechodząc przez obiektyw staje się wiązką równoległą i jednorodnie oświetla fragment próbki.” – ponieważ chodzi tutaj o wiązkę światła z oświetlacza, to przypuszczam, że zostaje ona przez obiektyw zogniskowana na próbce, a nie skolimowana.
- Na stronie 42 opis konstrukcji mikroskopu nie zgadza się z rysunkiem 33. Według opisu wiązka światła z lasera wzbudzającego trafia na płytkę światłodziącą 50/50, a według rysunku w mikroskopie wykorzystano w tym miejscu zwierciadło dichroiczne. Oba rozwiązania są możliwe i w obu przypadkach mikroskop będzie działał poprawnie, ale zapewne skorzystano tylko z jednego z nich.
- Filtr Thorlabs FESH950 służący do wyeliminowania światła wzbudzającego przy pomiarach luminescencji nazywa się raczej filtrem dolnoprzepustowym, a nie górnoprzepustowym, jak został nazwany na stronie 43, odnosząc nazwę do zakresu długości fal transmitowanych przez filtr.

W czterech dalszych rozdziałach rozprawy zaprezentowano rezultaty przeprowadzonych doświadczeń i wynikające z nich wnioski.

W rozdziale 6 Autorka opisuje wyniki badań zmierzających do znalezienia optymalnego sposobu przygotowania próbek umożliwiających badania oddziaływania barwnika fotochromowego z nanodrutami srebra. Głównym wnioskiem z tej części pracy było stwierdzenie, że próbki przeznaczone do badania tych oddziaływań nie mogą zawierać polimeru PMMA i takie próbki były wykorzystywane w dalszych badaniach.

Z kolei w próbkach zawierających ten polimer zaobserwowano wyraźną różnicę natężenia emisji cząsteczek naświetlanych promieniowaniem UV w obszarze poza nanodrutami, w zależności od tego, czy roztwór cząsteczek w PMMA był naniesiony na szkiełko pokryte wcześniej nanodrutami (silniejsza emisja), czy nanodrutu zostały wprowadzone do roztworu przed wylaniem go na podkład (słabsza emisja). Autorka tłumaczy to tym, że w drugim przypadku większość molekuł pod wpływem naświetlania światłem o długości fali 360 nm przechodzi do stanu ciemnego. Czy jest to na pewno słuszny wniosek? Wydaje się, że sposób łączenia cząsteczek z nanodrutami powinien mieć wpływ tylko na cząsteczki znajdujące się w pobliżu nanodrutów, a nie te znajdujące się daleko od nich. Czy spadek natężenia emisji po naświetlaniu promieniowaniem UV cząsteczek oddalonych od nanodrutów dla próbki, w której cząsteczki były rozpuszczone w polimerze wraz z nanodrutami nie wynika raczej z silnej adsorpcji cząsteczek na nanodrutach w roztworze, skutkującej zmniejszeniem koncentracji cząsteczek poza nimi? Jeśli nie, to jak Autorka wytłumaczyłaby większą wydajność przełączania do stanu OFF oddalonych od nanodrutów cząsteczek w próbce przygotowanej poprzez wymieszanie roztworu cząsteczek z nanodrutami?

Dalej Autorka tłumaczy wzrost natężenia emisji cząsteczek barwnika zlokalizowanych na końcach nanodrutów zwiększoną powierzchnią oddziaływania wynikającą z kulistości zakończeń nanodrutów. Czy efektu tego nie można alternatywnie wytłumaczyć wzrostem pola elektrycznego fali elektromagnetycznej w pobliżu zakończenia nanodrutu (tzw. efekt ostrza)? Jeśli tak, to czy można rozstrzygnąć, który mechanizm ma tu miejsce?

W rozdziale 7 Autorka podejmuje próbę systematycznego zbadania wpływu rezonansu plazmonowego na szybkość fotoprzełączania. W tym celu bada szybkość fotoprzełączania w wyniku

naświetlania próbki światłem o czterech różnych długościach fal. Wyniki wyraźnie wskazały na to, że rezonans plazmonowy wpływa pozytywnie na szybkość przełączania, jednak zabrakło mi w tej części pracy bardziej ścisłego i ilościowego podejścia do analizy wyników. Autorka mogła podjąć próbę ujednolicenia warunków przeprowadzenia doświadczenia poprzez wyrównanie natężeń światła wzbudzającego (lub alternatywnie strumieni fotonów) o różnych długościach fal i w dyskusji uwzględnić różną wartość współczynnika absorpcji dla światła o różnych długościach fali. Wpływ tych czynników jest pośrednio uwzględniony poprzez porównywanie natężenia emisji cząsteczek zlokalizowanych w pobliżu nanodrutów i oddalonych od nich, ale być może więcej informacji dałoby się uzyskać wprost uwzględniając je w analizie.

Jedną z obserwacji wynikających z opisanych w rozdziale 7 doświadczeń jest wzrost natężenia fluorescencji barwnika w pobliżu nanodrutów. Można to wytłumaczyć wzmocnieniem plazmonowym, ale innym możliwym wyjaśnieniem jest adsorpcja cząsteczek na nanodrutach, ich akumulacja w trakcie wysychania roztworu barwnika naniesionego na pokryte nanodrutami szkiełko i spowodowany tym lokalny wzrost koncentracji cząsteczek w pobliżu nanodrutów. Ten drugi efekt nie został przedyskutowany w rozprawie. Czy według Autorki jest on możliwy i adsorpcja może odgrywać rolę w obserwowanych efektach?

Inna seria doświadczeń opisanych w rozdziale 7 pozwoliła wyznaczyć czas naświetlania próbki wiązką światła nadfioletowego, przy którym konwersja cząsteczek do stanu OFF jest najbardziej wydajna. Również te wyniki zyskałyby na znaczeniu, gdyby Autorka oszacowała natężenie światła lub przynajmniej podała moc wiązki wzbudzającej. Bez tej informacji wyniki dotyczą tylko konfiguracji układu pomiarowego użytego przez Autorkę i nie mogą być porównane z wynikami doświadczeń przeprowadzonych w innych warunkach. Autorka nie podjęła również próby wyjaśnienia wzrostu natężenia fluorescencji przy dłuższym naświetlaniu próbki wiązką nadfioletową w celu konwersji cząsteczek do formy niewykazującej emisji (strona 64).

W kolejnej części rozdziału 7 Autorka przedstawia wyniki badań fotostabilności wykorzystanego barwnika poprzez pomiar natężenia fluorescencji rejestrowanej po kolejnych cyklach włączenia-wyłączenia stanu fluorescencyjnego. Autorka zaobserwowała, że choć rezonans plazmonowy istotnie przyspiesza przełączanie i powoduje wzrost natężenia fluorescencji, to jego wpływ na fotostabilność, mimo że widoczny, jest raczej niewielki. Podobnie jak we wcześniejszych doświadczeniach, od pozostałych długości fali użytych do aktywowania barwnika odróżnia się 405 nm. Autorka przypisuje tę różnicę fotodegradacji barwnika przez tę długość fali. Czy jest jednak możliwe, że różnica bierze się stąd, iż światło o długości fali 405 nm jest absorbowane przez obie formy cząsteczki (ta długość fali jest wszak wykorzystywana do wzbudzania fluorescencji formy emitującej), co powoduje przełączanie cząsteczek barwnika „w obie strony”?

Tak jak i we wcześniejszych fragmentach rozdziału 7, tak i tu brakuje mi informacji o natężeniu światła wzbudzającego oraz prób wyjaśnienia i głębszej interpretacji obserwowanych efektów. Można tu sobie postawić pytania, jaki jest mechanizm wpływu nanocząstek na fotostabilność i w którym etapie przełączania (z formy ON do formy OFF, czy odwrotnie) dochodzi do rozpadu cząsteczki. Być może odpowiedź na te pytania pozwoliłaby zminimalizować fotodegradację barwnika.

W ostatniej części rozdziału 7 Autorka przedstawia krzywą zaniku fluorescencji badanego barwnika zarejestrowaną dla cząsteczek w pobliżu nanodrutów i oddalonych od nich, by określić mechanizm prowadzący do wzmocnienia fluorescencji wskutek obecności nanodrutów. Ponieważ nie widać różnic pomiędzy zanikami w obu przypadkach, Autorka odrzuca możliwość wzrostu stałej radiacyjnej i wnioskuje, że wzrost natężenia fluorescencji wynika ze wzrostu absorpcji światła przez cząsteczki barwnika znajdujące się w pobliżu nanodrutów. Czy jednak nie należało tu rozważyć jeszcze

możliwości lokalnego wzrostu koncentracji cząsteczek w pobliżu nanodrutów wskutek adsorpcji? Czy na podstawie uzyskanych wyników lub informacji pochodzących z innych źródeł Autorka jest w stanie wyeliminować lokalny wzrost koncentracji barwnika w pobliżu nanodrutów jako ewentualne wytłumaczenie obserwowanego efektu?

W bardzo krótkim **rozdziale 8** Autorka przedstawia wyniki interesującego doświadczenia, w którym konwersja pomiędzy formami cząsteczki fotochromowej zaszła wskutek transferu energii poprzez propagujące się wzdłuż nanodrutu powierzchniowe polarytomy plazmonowe. Wyniki nie pozostawiają wątpliwości, że możliwe jest zdalne przełączenie formy cząsteczki, bez bezpośredniego oświetlenia jej światłem. W kontekście moich wcześniejszych uwag, warto zauważyć, że w tym rozdziale Autorka nie pominęła podania mocy lasera użytego do oświetlenia nanodrutu.

W **rozdziale 9** Autorka przedstawia wyniki badań oddziaływań barwnika fotochromowego z nanokryształami up-konwertującymi. W pierwszej serii doświadczeń udowodniła, że możliwe jest pośrednie przełączanie stanów barwnika światłem widzialnym wyemitowanym przez nanokryształy po wzbudzeniu ich światłem podczerwonym. Eksperymenty te zostały starannie przeprowadzone i szczegółowo opisane. Wykonano eksperyment referencyjny i wielokrotne powtórzenia cyklu aktywacji-dezaktywacji.

W dalszej kolejności Autorka przeprowadziła pomiary czasów życia luminescencji nanokryształów, pokazując, że ich obecność prowadzi do skrócenia czasu życia, co dowodzi oddziaływań pomiędzy cząsteczkami barwnika i nanokryształami. Pomiary zostały wykonane dla dużej liczby nanokryształów i przeanalizowane statystycznie. Dzięki temu nie ma wątpliwości, że obserwowany efekt jest statystycznie istotny.

Autorka analizuje też wpływ obecności cząsteczek barwnika w pobliżu nanokryształu na jego widmo emisji. Interesującym wynikiem jest obserwacja, że obecność barwnika w stanie OFF prowadzi do silnego wygaszenia emisji nanokryształów w zakresie 530-560 nm, dużo większego niż w zakresie 640-700 nm. Natomiast obecność barwnika w stanie ON w podobnym stopniu wpływa na natężenie emisji nanokryształów w obu zakresach spektralnych. Efekt ten dobrze daje się wytłumaczyć poprzez bezpromienisty transfer energii z nanokryształów do cząsteczek barwnika. Autorka wskazuje taki właśnie mechanizm pod koniec podrozdziału 9.5, jednak stronę wcześniej pojawiła się sugestia, że spadek natężenia emisji nanokryształów w okolicy 550 nm wynika z absorpcji światła o tej długości fali przez cząsteczki barwnika. Czy wobec tego uzyskane wyniki pozwalają wskazać, czy wygaszenie luminescencji nanokryształów zachodzi na drodze procesów radiacyjnych czy nieradiacyjnych? Można tu też zadać sobie pytanie, jak wyjaśnić fakt, że od formy cząsteczki silnie zależy jej wpływ na natężenie emisji w paśmie 530-560 nm (dwukrotna zmiana), a skrócenie czasu życia emisji nanokryształów na tej długości fali przez obie formy cząsteczki jest niemal identyczne. Być może wspólna interpretacja widm i zaników luminescencji pozwoliłaby uzyskać więcej informacji o fotofizyce badanego układu.

Rozdział 9 kończy opis doświadczeń dotyczących wpływu obecności barwnika fotochromowego na widmo i czas życia emisji nanokryształów, ale z pojedynczym nanokryształem. Rezultaty potwierdziły wcześniejsze wyniki statystyczne uzyskane dla dużej liczby nanokryształów.

Na podstawie części rozprawy dotyczącej prezentacji wyników stwierdzam, że Autorka samodzielnie wykonała wiele doświadczeń o pionierskim charakterze, których celem było zweryfikowanie możliwości tworzenia struktur hybrydowych składających się z barwnika fotochromowego i nanocząstki metalu lub nanokryształu up-konwertującego. Tym samym rozprawa wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących materiałów hybrydowych o potencjalnych zastosowaniach w nanotechnologiach fotonicznych. Interdyscyplinarne podejście Autorki jest

stosunkowo nowatorskie – o ile każda z użytych w badaniach grup materiałów została już bardzo dobrze przebadana, to ich kombinacje w jednym materiale hybrydowym są wciąż spotykane stosunkowo rzadko i stanowią przedmiot aktualnie prowadzonych badań.

Za pewien mankament rozprawy można uznać dość powierzchowne potraktowanie niektórych obserwowanych efektów i brak próby ich wyjaśnienia. Daje się to jednak usprawiedliwić eksploratorskim charakterem przeprowadzonych badań i skupieniem się Autorki na weryfikacji hipotez dotyczących możliwości wykorzystania oddziaływań pomiędzy cząsteczkami barwnika fotochromowego a nanomateriałami w celu stworzenia materiałów hybrydowych o pożądanych własnościach fotofizycznych. Ten cel został osiągnięty i Autorka „przetarła szlaki” na drodze do wytworzenia nowych nanomateriałów, jednocześnie obserwując wiele nowych efektów, których wyjaśnieniem mogą się zająć kontynuatorzy jej badań. Badania Autorki wniosły więc istotny wkład w dynamicznie rozwijającą się dziedzinę fotoniki opartej na nanomateriałach hybrydowych.

W mojej ocenie rozprawa doktorska pani mgr Martyny Jankowskiej dowodzi, że Autorka wykazuje się odpowiednią wiedzą teoretyczną i umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz prezentuje oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego. Rozprawa spełnia więc formalne wymagania wyrażone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, dlatego wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Martyny Jankowskiej do publicznej obrony.