



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



dr hab. Wiktor Lewandowski, prof. UW

Wydział Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego

ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

e-mail: wlewandowski@chem.uw.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Martyny Jankowskiej p.t. „Wpływ rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra oraz luminescencji kryształów up-konwertujących na proces przełączania molekuł fotochromowych”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Martyny Jankowskiej została wykonana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, w Instytucie Fizyki, Katedrze Nanofotoniki, pod kierunkiem prof. dr hab. Sebastiana Maćkowskiego.

W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój badań nad materiałami fotochromowymi i ich zastosowaniami w technologiach optoelektronicznych. Nie jest to zaskakujące biorąc pod uwagę, że zjawisko fotochromizmu, czyli możliwość odwracalnej zmiany struktury molekularnej pod wpływem światła o określonej długości fali, jest niezwykle perspektywiczne dla rozwoju przełączników molekularnych, materiałów do zapisu danych, czy sensorów optycznych. Mimo intensywnych badań, wciąż wiele zagadnień pozostaje nieznanymi, na przykład w kontekście oddziaływań molekuł fotochromowych z nanostrukturami plazmonowymi czy nanokryształami podwyższającymi częstotliwość. Połączenie tych materiałów w układy hybrydowe stwarza możliwość opracowania zaawansowanych systemów fotonicznych o kontrolowanych właściwościach optycznych.

W ten nurt badań wpisuje się praca mgr inż. Martyny Jankowskiej. Doktorantka podejmuje zagadnienia aktualne i ważne z punktu widzenia rozwoju nauki o materiałach fotonicznych; w szczególności łącząc fotochromowe molekuly DTE-py2 z nanodrutami srebrnymi (AgNWs) czy nanokryształami podwyższającymi częstotliwość ($\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). Praca Doktorantki wpisuje się także w nurt badań prowadzonych przez prof. dr hab. Joannę Niedziółkę-Jönsson i promotora pracy, prof. dr hab. Sebastiana Maćkowskiego nad przestrzenną organizacją nanodrutów srebrnych dla zaawansowanej fotoniki. A w szerszym otoczeniu naukowym, badania prowadzone przez szeroko rozpoznawalne grupy badawcze, jak zespoły prof. F. García de Abajo czy prof. D. Martín-Cano. Dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie stanowią solidny punkt wyjścia dla pracy doktorskiej mgr inż. Jankowskiej. Doktorantka rozwija się w nowatorskim kierunku integracji różnych typów materiałów fotonicznych, kładąc nacisk na zrozumienie wzajemnych oddziaływań między tymi komponentami oraz określenie możliwości kontrolowania właściwości optycznych otrzymanych struktur hybrydowych.

Praca rozpoczyna się od przeglądu literaturowego, konkretnie od przedstawienia zagadnień związanych z fotochromizmem, w tym dyskutuje podział fotochromów ze względu na stabilność



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



poszczególnych jego form czy mechanizmem izomeryzacji. Autorka prawidłowo identyfikuje jako kluczowe kwestie badania dynamiki zmian, wpływu otoczenia emitera na przełączanie oraz problem zmęczenia emitera. Wskazuje także związek DTE-py2 jako modelowy do badań, ze względu na odporność na zmęczenie, dużą stabilność tworzonych struktur w temperaturze pokojowej, a także fluorescencję w zakresie korzystnym dla fluorescencyjnej mikroskopii szerokiego pola.

Następnie Autorka omawia nanocząstki metaliczne. Poprawnie opisuje ich podstawowe właściwości plazmonowe i wiąże je z właściwościami optycznymi emitatorów znajdujących się w ich pobliżu. Ten fragment wstępu zasługuje na uznanie ze względu na przystępne ujęcie złożonych procesów wzmacniania i wygaszania emisji, szczególnie w kontekście wyjaśnienia, jakie techniki należy stosować, aby zrozumieć mechanizmy zachodzące w danym układzie badawczym. Doktorantka podnosi również tematykę zastosowania nanodrutów srebra, co ma bezpośredni związek z prowadzonymi badaniami nad zdalnym wzbudzaniem emisji fluoroforów w pobliżu końcówki nanodrutu (dystalnej względem wzbudzenia).

Kolejny rozdział dotyczy nanokryształów podwyższających częstość emisji, popularnie nazywanych materiałami up-konwertującymi. Autorka omawia mechanizmy up-konwersji, co dowodzi Jej kompetencji zarówno w zakresie nanomateriałów, jak i zagadnień fizykochemicznych. Analizuje wpływ jonów ziem rzadkich, przejścia promieniste lantanowców i ich zastosowania. Na szczególną uwagę zasługuje identyfikacja możliwości sterowania intensywnością emisji nanocząstek za pomocą kontroli intensywności wiązki wzbudzającej, co z kolei pozwala uzyskać odpowiednią odpowiedź fotochromowych molekuł.

W kolejnych rozdziałach Pani mgr inż. Martyna Jankowska opisuje materiały i techniki badawcze wykorzystywane w przygotowaniu pracy. Rozpoczyna od podania omówienia właściwości i struktury związku DTE-py2, nanodrutów Ag (o średnicy 40–120 nm i długości 5–20 μm), oraz nanokryształów typu rdzeń/powłoka $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (średnica 20–50 nm). W kolejnym rozdziale Pani Martyna przytacza i omawia technik badawcze z zakresu analizy spektroskopowej i mikroskopii, które wykorzystywała w pracy, niezbędne do zrozumienia właściwości i struktury tworzonych materiałów. Szczególną uwagę poświęca pomiarom fotoluminescencji oraz mikroskopii konfokalnej, z wykorzystaniem dwóch układów pomiarowych, zapewniających możliwość wzbudzania w zakresie widzialnym i podczerwonym. Dzięki nim możliwe było uzyskiwanie map, widm emisji i czasów zaniku. Autorka wykorzystywała również układ do nanoszenia mikrokropel. Warto podkreślić, że ten fragment pracy dowodzi, że praca została starannie zaplanowana i obejmuje szeroki zakres prac od uzyskiwania materiałów hybrydowych i ich osadzania różnymi metodami, po zaawansowaną charakterystykę fizykochemiczną. Zastosowane techniki mikroskopowe i spektroskopowe były dobrze dobrane i umożliwiły analizę przestrzennych i czasowych charakterystyk emisji badanych struktur.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka opisuje przeprowadzone badania eksperymentalne. Rozpoczyna od systematycznych badań poświęconych określeniu wpływu parametrów eksperymentalnych, takich jak czas naświetlania, długość fali czy liczba cykli przełączeń na proces fotocyklizacji i wzmacnianie fluorescencji. Na szczególne podkreślenie zasługują prezentowane obrazy mikroskopowe, na których pozycje nanodrutów są wyjątkowo dobrze widoczne. Spodziewam się że uzyskanie takiego obrazu to żmudna i wymagająca naukowo praca.



UNIwersYTET
WARSAWski

Wydział Chemii



Po wyborze optymalnej metody przygotowania próbki (bezpośrednie nanoszenie fluoroforu na warstwę nanodrutów, bez PMMA), Autorka przeprowadziła serię badań optymalizacyjnych dotyczących czasu naświetlania. Ta część rozprawy wskazuje nie tylko na biegłość Autorki w analizie danych i projektowaniu badań nad molekułami fotochromowymi, ale także na dużą swobodę w prezentacji wyników. Mimo rosnącej złożoności danych, są one klarownie przedstawione, co pozwala czytelnikowi łatwo je zrozumieć. Zamiar Doktorantki powiódł się. Wyznaczyła Ona zależność czasu naświetlania od długości fali i przedstawiła spójną interpretację uzyskanych wyników. Ostatecznie, optymalne parametry różniły się nieznacznie w zależności od stosowanej długości fali, ale Doktoranta wybrała 7s jako czas optymalny, pozwalający na prowadzenie badań porównawczych. Podobne badania optymalizacyjne przeprowadziła również dla parametrów „wyłączania” układu.

Autorka zbadała także czas zaniku emisji, co pozwoliło stwierdzić, że mechanizm oddziaływania emitera z nanodrutami ma związek z właściwościami plazmonowymi tych ostatnich. Jest to ważny wynik, wskazujący na dążenie Doktorantki do głębokiego zrozumienia analizowanych zjawisk, a nie tylko do osiągnięcia działającego układu hybrydowego.

Zdobyta wiedza została następnie wykorzystana do demonstracji zdalnej aktywacji molekuł emitera. W eksperymencie z nanodrutem, na którego końcówkę naniesiono kroplę z emiterami. Dodatkowo, naniesiono wzorec wewnętrzny, czyli kroplę referencyjną w oddaleniu od nanodruta Ag. W tym eksperymencie bezsprzecznie Autorka dowiodła możliwości zdalnego przełączania molekuł fotochromowych, co wiąże się z propagacją powierzchniowych plazmonów. Pomimo tego że ten etap pracy miał charakter proof-of-concept i nie był rozbudowany, ujawnił potencjał pracy i podkreśla znaczenie wcześniejszych etapów badań, które były niezbędne do realizacji bardziej złożonych eksperymentów – bez nich, zaprojektowanie i wykonanie tych coraz bardziej skomplikowanych układów hybrydowych byłoby niemożliwe.

W kolejnej części pracy Autorka przeszła do badań nad materiałami podwyższającymi częstość. Już na początku tego etapu badań wykazała się dużą pomysłowością i dokładnością, wykorzystując nanodrut Ag jako unikatowy wzorec umożliwiający lokalizację tego samego miejsca na różnych urządzeniach pomiarowych. Pierwszy eksperyment, w którym Autorka sprawdziła, czy molekuły emitera mogą być aktywowane za pomocą emisji nanokryształów przy wzbudzeniu o długości fali 980 nm, był bardzo trafnie zaprojektowany. Pokazał on, że możliwa jest identyfikacja położenia pojedynczej nanocząstki $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Choć w lekturze jego przebieg może wydawać się oczywisty, takie podejście wymagało kreatywności i głębokiego zrozumienia systemu. Autorka przeprowadziła także odpowiednie eksperymenty kontrolne, potwierdzając, że: nanokryształy mogą powodować selektywne wzbudzenie molekuł emitera w bezpośrednim sąsiedztwie, bez obecności nanokryształów, naświetlanie wybraną długością fali nie prowadzi do tego efektu; a także, że molekuły emitera zachowują zdolność do cyklicznego przełączania pomiędzy stanami emisyjnym i nieemisyjnym.

Rozwinięciem tej części badań była ocena wpływu obecności fotochromu na właściwości nanokryształów $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Analiza czasów życia emisji nanokryształów wykazała, że ich zmiany



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



zależą one od stanu (on/off) molekuł DTE-py2. Przeprowadzono te pomiary wielokrotnie, dla różnych nanokryształów. W połączeniu z analizą intensywności poszczególnych pasm emisji, wyniki te wskazują, że między nanokryształami a molekułami organicznymi następuje transfer energii. Co istotne, wyniki uzyskane dla większej grupy nanokryształów zostały również potwierdzone w ramach ciągu eksperymentalnego przeprowadzonego na pojedynczej nanocząstce.

Pracę kończy bibliografia obejmująca 143 pozycje, w większości prace naukowe z renomowanych czasopism naukowych o międzynarodowym zasięgu. Duża część przytoczonych prac została opublikowana w latach 2018-2023, co czyni przegląd literaturowy aktualnym. Choć brakuje kilku doniesień opublikowanych w ciągu ostatniego roku. Autorka cytuje także klasyczne pozycje z tematyki pracy, dowodząc pogłębione ujęcie tematu.

Komentarze:

1. Dwa stwierdzenia wydają się uproszczonym ujęciem:

- „Występowanie fluorescencji w zakresie 510 nm (...) umożliwia obrazowanie zmiany między formami A i B za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej szerokiego pola”; proszę o pogłębienie dyskusji jakie inne warunki musi spełniać próbka, aby możliwe było skuteczne obrazowanie wspomnianej techniką?

- „dla bipiramid złota występują dwa rezonanse plazmonowe: jedno w okolicy 500 nm oraz drugi w okolicy 800 nm” jest prawdziwe dla szczególnego przypadku. Jakie parametry wpływają na położenie pasm plazmonowych w nanocząstkach Au o morfologii bipiramid?

2. Jednym z kluczowych zagadnień w nanotechnologii jest powtarzalność i odtwarzalność wyników. Jaka jest stabilność zastosowanych nanomateriałów, stężenie stosowanych nanodrutów Ag, jednorodność i grubość cienkich filmów, powtarzalność nanoszenia kropeł na nanodrut; skąd wybór 12 minut naświetlania laserem w eksperymencie z nanokryształami podwyższającymi częstość (czy przeprowadzono optymalizację)?

3. Zastanawia mnie, czy zastosowanie matrycy polimerowej innej niż PMMA mogłoby ograniczyć negatywny wpływ polimeru na przełączanie molekuł DTE-py2 między stanami *on* i *off*? Czy zmiana współczynnika załamania światła dla PMMA ma wpływ na właściwości plazmonowe nanodrutów?

4. Zastanawia mnie dlaczego Doktorantka wybrała przekrój jako sposobu wyznaczenia zliczeń fotonów dla obszarów poza nanodrutami, a nie ilość zliczeń z całego obszaru poza drutami?

5. Czy Autorka mogłaby skomentować wzrost liczby zliczeń przedstawiony na rysunku 55, porównując naświetlanie przez 1 s i 5 s? Czy zaobserwowane różnice są istotne statystycznie?

6. W kontekście wyników zaprezentowanych na rysunkach 51 i 59 zastanawia mnie różnica w obliczonej skuteczności wzmocnienia intensywności dla próbek naświetlanych światłem o długości fali 480 nm i 530 nm. Co może je tłumaczyć?

7. Przedstawiona praca ma charakter badań podstawowych, ale uważam że warto byłoby przedyskutować jak badane układy hybrydowe mogłyby zostać zintegrowane z istniejącymi technologiami fotonicznymi lub optoelektronicznymi? Czy możliwe jest kontrolowane rozmieszczenie



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



wielu struktur hybrydowych na podłożu w celu utworzenia funkcjonalnych urządzeń? Ponadto w pracy podano klasyczny przykład zastosowania molekuł fotochromowych do przechowywania danych. Zabrakło mi jednak odniesienia do najnowszej literatury przedmiotu. Jak obecnie rozwijają się tego typu badania, np. w kontekście liczby możliwych przełączeń, trwałości czy gęstości zapisu?

8. Drobne komentarze redakcyjne, które podaję z obowiązku recenzenckiego: w tekście pojawiają się niezgrabne sformułowania, np. „eksperyment porównujący wpływ struktury próbki na zjawisko fotochromizmu”, „Molekuły (CHCl_3) rozpuszczalne są w chloroformie”, zazwyczaj warto rysować związki organiczne jednym stylem, co poprawia spójność graficzną rysunków, być może na rys 47f i 47h zamieniono czas naświetlania.

Powyżej zawarte komentarze i pytania mają być jedynie przyczynkiem do dyskusji i nie wpływają na moją wysoką ocenę zaprezentowanej pracy.

Podsumowując, Autorka wykazała się szeroką wiedzą w zakresie syntezy nanomateriałów (zarówno nanodrutów, jak i nanokryształów podwyższających częstość), opanowaniem wielu technik badawczych oraz zdolnością do ich właściwego wykorzystania. Doktorantka zastosowała odpowiednie metody badawcze i uzyskała wartościowe wyniki naukowe. Moim zdaniem, szczególnie godne podkreślenia jest: (i) wykazanie możliwości kontrolowania właściwości optycznych badanych struktur hybrydowych poprzez fotostymulacje, (ii) zaobserwowanie znaczącego wzmocnienia emisji fluorescencji w układach zawierających nanodruły srebrne, (iii) możliwość zdalnego włączania emisji, a także (iv) dwukierunkowy wpływ materiałów optycznie aktywnych fotochromowych molekuł i nanokryształów podwyższających częstość. Wyniki te mają zarówno znaczenie poznawcze, jak i potencjał aplikacyjny w dziedzinie zaawansowanych materiałów dla fotoniki i optoelektroniki.

Praca doktorska mgr inż. Martyny Jankowskiej jest wartościowym osiągnięciem naukowym, świadczącym o dojrzałości naukowej Autorki i Jej zdolności do prowadzenia samodzielnych badań na wysokim poziomie. Ponadto, recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe, dlatego też wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o dopuszczenie mgr inż. Martyny Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

Wiktor
Lewandowski;
Uniwersytet
Warszawski

Elektronicznie podpisany
przez Wiktor Lewandowski;
Uniwersytet Warszawski
Data: 2025.05.22 09:03:17
+02'00'

Wiktor Lewandowski