

Recenzja rozprawy doktorskiej "Światłowody pokryte warstwami diamentowymi z centrami NV jako platforma do kwantowej magnetometrii" mgr Pauliny Czarneckiej-Treli

Rozprawa doktorska mgr Pauliny Czarneckiej-Treli to cztery wieloautorskie (z liczbą autorów od 6 do 10) artykuły opublikowane w latach 2019 – 2024 w międzynarodowych recenzowanych czasopismach naukowych. Rozprawa ma postać książki, w której oprócz kopii artykułów naukowych znajduje się też swego rodzaju przewodnik opisujący zagadnienia potrzebne do zrozumienia artykułów oraz podsumowujący wyniki przeprowadzonych badań. Przewodnik ma 82 strony i składa się z sześciu rozdziałów: Wprowadzenie, Magnetometria z użyciem proszków i zawieszin diamentowych, Osadzanie cząstek diamentowych na szkłe, Pomiar gradientu pola magnetycznego za pomocą światłowodów pokrytych nanodiantami, Mapowanie rozkładu pola magnetycznego oraz Posumowanie i perspektywy. Zarówno układ materiału jak i zawartość przewodnika są jasne i czytelne a język w większości poprawny.

Wspólnym elementem prac naukowych stanowiących rozprawę doktorską jest wykorzystanie centrów barwnych NV<sup>-</sup> (w dalszej części recenzji zrezygnuję z symbolu „-” i, zgodnie z konwencją autorki rozprawy, będę stosował określenie NV) w nanokryształach diamentu umieszczonych na powierzchni szkła jako czujników lokalnego pola magnetycznego z rozdzielczością przestrzenną wyznaczoną przez własności mikroskopu optycznego lub inne własności układu doświadczalnego (rozmiar nanodiantów jest mniejszy niż te ograniczenia).

Głównym osiągnięciem rozprawy doktorskiej jest doświadczalne pokazanie, że obrazowód, którego jedno czoło pokryte jest warstwą nanodiantów może być wykorzystany w endoskopowej metodzie pomiaru rozkładu natężenia pola magnetycznego w płaszczyźnie czołowej obrazowodu. Podstawowe zjawisko fizyczne umożliwiające ten pomiar to optycznie wykrywany rezonans magnetyczny. W literaturze anglojęzycznej stosuje się określenie „Optically Detected Magnetic Resonance” oraz akronim ODMR, którym będę posługiwał się w dalszej części recenzji. ODMR bazuje na tym, że wykorzystując zielone promieniowanie laserowe można uzyskać polaryzację centrum barwnego NV w stanie podstawowym - nierównowagowe obsadzenie podpoziomów o różnej wartości rzutu spinu. Rezonansowe pole mikrofalowe niszczy polaryzację co prowadzi do zmniejszenia natężenia fluorescencji centrum barwnego. Ponieważ rozszczepienie podpoziomów dla pól magnetycznych rzędu pojedynczych nT jest, w przybliżeniu, liniowo zależne od pola magnetycznego to wyznaczając częstość mikrofal w rezonansie z przejściami pomiędzy podpoziomami energetycznymi w stanie podstawowym możemy wyznaczyć zewnętrzne pole magnetyczne.

Aby wspomnianą powyżej demonstrację przeprowadzić autorka rozprawy musiała wcześniej uporać się różnymi problemami technicznymi, z których najtrudniejsze były zapewne solidne zakotwiczenie nanodiantów na powierzchni szkła oraz pomiary ODMR z kamerą w sytuacji niskiego natężenia sygnału fluorescencji. Zadania to zostały wykonane z sukcesem a, przy okazji, zmodyfikowano standardową metodę kowalentnego wiązania nanodiantów do powierzchni szkła.

Artykuły naukowe:

1. Adam M. Wojciechowski et al. (łącznie 9 współautorów), *Optical Magnetometry Based on Nanodiamonds with Nitrogen-Vacancy Color Centers*, *Materials* 12, 2951 (2019).

W pracy wykorzystano optyczny mikroskop konfokalny do pomiaru sygnału ODMR proszku diamentowego na powierzchni szkiełka mikroskopowego oraz powierzchni obrazowodu o wysokiej aperturze numerycznej poszczególnych włókien. Pomiar bardzo słabych sygnałów elektrycznych (bardzo małe pole obserwacji w mikroskopie konfokalnym) umożliwiło zastosowanie detekcji fazoczułej. W przypadku proszku diamentowego gdzie mamy do czynienia losową orientacją nanokryształów względem mierzonego pola magnetycznego widma ODMR są ciągłe a pomiary wskazują, że ich szerokość rośnie proporcjonalnie do amplitudy pola magnetycznego. Aby skwantyfikować tę zależność wyznaczono pierwszą i drugą pochodną widm ODMR i szukano zewnętrznych maksimów i zer odpowiednio dla pierwszej i drugiej pochodnej. Odległość pomiędzy tymi punktami porównana ze znanym widmem dla orientacji centrum NV 111 wykorzystano do wyznaczenia pola magnetycznego. Ten bardzo ważny wynik dowodzi, że można wykorzystać proszki i zawiesiny nanodiamentów do pomiaru pola magnetycznego za pomocą ODMR. Uzyskano bardzo umiarkowaną czułość na poziomie  $1\mu T/\sqrt{Hz}$ . W tej samej pracy pokazano też wstępnie, że można mierzyć sygnały ODMR na jednym końcu obrazowodu wprowadzając światło zielonego lasera oraz mierząc fluorescencję przez jego drugi koniec – metoda endoskopowa.

2. Paulina Czarnecka et al. (+ 9 współautorów), *Magnetically-sensitive nanodiamond thin-films on glass fibers*, *Optics Materials Express* 12, 444 (2022).

W pracy przygotowywano próbki szklane (szkiełko mikroskopowe, światłowód z dużym rdzeniem, obrazowód), do których kowalennie zakotwiczone nanodiamenty z centrami barwnymi NV o rozmiarze 140 nm. Zastosowano znaną z literatury chemiczną procedurę osadzania nanodiamentów poprzez wiązania kowalenne związków organicznych. Otrzymane w ten sposób nanowarstwy diamentu charakteryzowano przy pomocy mikroskopii optycznej oraz mikroskopii sił atomowych. Okazało się, że aby pokryć powierzchnię szkła w znacznym stopniu trzeba kilkukrotnie powtarzać procedurę kotwiczenia. Analizując obrazy z AFM autorzy pracy ocenili pokrycie powierzchni szklanej nanowarstwą diamentów na prawie 90%. Próbkę wykorzystywano do pomiaru pola magnetycznego z wykorzystaniem techniki ODMR. Stosowano mikroskop optyczny szerokiego pola oraz kamerę co pozwalało obrazować pole magnetyczne na dość dużym obszarze. Po wstępnej charakteryzacji na szkiełku mikroskopowym wykonano pomiary endoskopowe na światłowodzie wielomodowym oraz obrazowodzie. W ostatnim przypadku procedurę kotwiczenia nanodiamentów do czoła obrazowodu powtórzono aż siedmiokrotnie aby zwiększyć prawdopodobieństwo osadzenia nanodiamentów na każdym z małych (ok.  $3\mu m$ ) rdzeni. Za główny rezultat pracy uważam doświadczalne pokazanie, że stosując wielomodowy światłowód pomiary pola magnetycznego można wykonywać metodą endoskopową. W przypadku obrazowodu nie udało się zmierzyć z sygnału ODMR z pojedynczego włókna obrazowodu. Jednak pomiary fluorescencji centrów barwnych NV pokazany dużą rozdzielczość przestrzenną umożliwiającą obrazowanie końcówki światłowodu.

3. Mona Jani et al. (+ 5 współautorów), Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets, ACS Applied Nano Materials 6, 13 (2023).

Główne osiągnięcie pracy to pokazanie, że nanodiamenty z centrami barwnymi NV w połączeniu z metodą ODMR można stosować do pomiaru gradientu pola magnetycznego w układzie endoskopowym uzyskując jednocześnie bardzo dobrą rozdzielczość przestrzenną w płaszczyźnie końcówki światłowodu z nałożoną nanowarstwą diamentów. Bardzo ciekawa jest opisana w pracy kwestia kotwiczenia nanodiamentów na końcówce światłowodu bądź obrazowodu. Okazało się, że wprowadzenie dodatkowego kroku (wygrzewania) w procedurze kowalentnego wiązania nanodiamentów do szkła znacząco poprawia jakość nanowarstwy – jej trwałość oraz jednorodność. Układ pomiarowy to mikroskop optyczny szerokiego pola bądź skaningowy mikroskop konfokalny oraz podukłady pomocnicze (źródła przestrajalnego pola mikrofalowego oraz pola magnetycznego o regulowanym natężeniu) niezbędne w metodzie ODMR. Zastosowano specjalny obrazówód z indywidualnymi rdzeniami o średnicy 2,8  $\mu\text{m}$ . Kamera rejestrująca rozkład natężenia fluorescencji centrów NV w płaszczyźnie wyjściowej obrazowodu umożliwia jednoczesną rejestrację rozkładu fluorescencji w całym obserwowanym obszarze. Wykonując sekwencję pomiarów dla różnych częstości pola mikrofalowego można, z widm ODMR, odtworzyć lokalne natężenie pola magnetycznego. Teoretyczna rozdzielczość przestrzenna takiego pomiaru to albo rozdzielczość mikroskopu szerokiego pola albo rozmiar pojedynczego rdzenia obrazowodu. W omawianej tu pracy żadna z powyższych nie została osiągnięta – aby uzyskać sygnał fluorescencji o kontraście niezbędnym do wyznaczania pola magnetycznego konieczne okazało się dodawanie fluorescencji z ok. 20 rdzeni obrazowodu. Pomiar gradientu pola magnetycznego uzyskano przepuszczając prąd elektryczny przez prostoliniowy przewód elektryczny umieszczony w pobliżu końcówki obrazowodu pokrytej warstwą nanodiamentów. Uzyskane wyniki dobrze zgadzają się przewidywaniami teoretycznymi.

4. Paulina Czarnecka-Trela, et al. (łącznie 6 współautorów), *Self-assembled concentric stripes of diamond particles by pinning-depinning mechanism*, Diamond and related materials 142, 110783 (2024).

Przy okazji badań nad wiodącym tematem rozprawy doktorskiej czyli endoskopowym pomiarem pola magnetycznego metodą ODMR autorka rozprawy zajęła się także innym bardzo ciekawym zagadnieniem – spontanicznym osadzaniem nanodiamentów na powierzchni szkła. Komercyjnie dostępne nanodiamenty mogą mieć postać zawiesin i nakładanie ich na różne powierzchnie sprowadza się do nakraplania zawiesiny. Okazuje się, po odparowaniu rozpuszczalnika z reguły nie powstają jednorodne rozkłady nanocząstek. W przypadku odparowywania kropli zawiesiny umieszczonej na powierzchni szkła największa koncentracja nanodiamentów jest w pierścieniu na krawędzi kropli. Szczególnie ciekawy przypadek to odparowywanie rozpuszczalnika pomiędzy szkiełka mikroskopowego z wgłębieniem a szkiełka przykrywkowego. Skomplikowany proces zasysania powietrza oraz ruchu granicy zawiesiny pomiędzy szkiełkami zazwyczaj prowadzi do osadów o bardzo niejednorodnym rozkładzie a czasami tworzy intrygujące obrazy. Przedmiotem badań było sprawdzenie jakie parametry układu mają decydujący wpływ na przebieg procesu. Badania przeprowadzono dla zawiesin submikronowych (rozmiary rzędu 700-750 nm) diamentów w kilku rozpuszczalnikach: izopropanol, metanol, etanol, woda. Najbardziej regularne wzory osadu w postaci „szkieletu ryby” uzyskano dla izopropanolu. Przegląd własności tego rozpuszczalnika wskazuje na dużo szybszą sedymentację submikronowych diamentów przez co w pobliżu powierzchni szkiełka

mikroskopowego tworzy się gęsta zawiesina, która podlega procesowi „slip-stick” czyli okresowemu cyklowi przesuwania się i zatrzymywania granicy powietrze-zawiesina.

Jak napisałem już wcześniej, dorobek naukowy mgr Pauliny Czarneckiej-Treli jest znaczący. Deklaracje autorki rozprawy pokazują też, że wniosła istotny wkład w każdą z omawianych tu publikacji. W przypadku prac 3 i 4 jej wkład jest wiodący. W dwóch pozostałych pracach jest na 2. miejscu na liście autorów. Mgr Paulina Czarneckia-Trela posiada odpowiednie doświadczenie w pracy w laboratorium naukowym. Potrafi posługiwać się nie tylko metodami optycznymi (ODMR) ale dobrze radzi sobie z procedurami chemicznymi (kotwiczenie nanodiamentów na powierzchni szkła). Podsumowując, uważam, że poziom naukowy omawianych tu prac jest wysoki a udział mgr Pauliny Czarneckiej-Treli w ich powstaniu nie budzi wątpliwości.

Konkluzja. Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska mgr Pauliny Czarneckiej-Treli spełnia z nawiązką zarówno ustawowe jak i zwyczajowe wymagania. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Pauliny Czarneckiej-Treli do publicznej obrony pracy doktorskiej „Światłowody pokryte warstwami diamentowymi z centrami NV jako platforma do kwantowej magnetometrii”.

Pytania/uwagi:

1. Czy Paulina Nakonieczna to ta sama osoba co Paulina Czarnecka?
2. Moje wątpliwości budzi tytuł rozprawy, a w zasadzie jego część czyli określenie „... kwantowej magnetometrii.” Proszę uzasadnić, że tytuł jest adekwatny do zawartości rozprawy.
3. Podstawą pomiaru lokalnego pola magnetycznego opisaną w rozprawie jest znajdowanie punktów charakterystycznych pierwszej bądź drugiej pochodnej widma ODMR. Podejście to bazuje na założeniu, że wkład do sygnału na krańcach widma ODMR pochodzi wyłącznie od nanokryształów z kierunkami 111 ustawionymi wzdłuż kierunku pola magnetycznego. Czy została wykonana analiza potwierdzająca to założenie? Na przykład, czy policzono numerycznie widmo ODMR zakładając losowe ustawienie kierunków nanokryształów i porównano je z widmami doświadczalnymi?
4. Czy próbowano skwantyfikować trwałość (mechaniczną) filmu nanodiamentowego?
5. W części opisowej rozprawy kilkakrotnie pojawia się słowo „suspencja” jako zamiennik słowa zawiesina. Uważam to za zły pomysł; zawiesina funkcjonuje w języku polskim od dawna i nie ma żadnej potrzeby wprowadzania dodatkowego słowa pochodnego od angielskiego „suspension”.

*C. Radzimin*