



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
dr hab. inż. Piotr Bujak

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: piotr.bujak@pw.edu.pl



Warszawa, 25 sierpnia 2025

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Rafała Kosmana**

„Synteza oraz analiza procesów kinetycznych w pojedynczych koloidalnych kwazi-molekułach budowanych w oparciu o dwie kropki kwantowe sprzężone w bliskim polu”

Nie ma lepszego uzasadnienia zasadności podjęcia tematyki pracy doktorskiej jak przyznanie w trakcie jej realizacji Nagrody Nobla naukowcom, którzy zapoczątkowali badania w tym zakresie. W 2023 roku Aleksey Yekimov, Luis E. Brus i Moungi G. Bawendi otrzymali Nagrodę Nobla z chemii „*for the discovery and synthesis of quantum dots*”. Aleksey Yekimov i Luis Brus jako pierwsi zaobserwowali efekt uwięzienia kwantowego dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników określanych potocznie jak koloidalne kropki kwantowe. Natomiast Moungi Bawendi opracował pierwszą metodę otrzymywania koloidalnych kropek kwantowych, chalcogenków kadmu, pozwalającą na kontrolę ich rozmiaru. Podjęta w ramach realizacji pracy doktorskiej tematyka badawcza bezpośrednio wpisuje się w szeroko prowadzone badania dotyczące właściwości fotoluminescencyjnych kropek kwantowych modelowych układów, takich jak nanokrystały CdSe i CdSe/ZnS o budowie rdzeń/otoczka. W mojej ocenie za istotną nowość realizowanej pracy jest podjęcie wyzwania badawczego polegającego na otrzymaniu i badaniu układów złożonych z dwóch kropek kwantowych. Badania oddziaływań pomiędzy kropkami kwantowymi stanowi podstawę prac w zakresie ich wykorzystania w urządzeniach takich jak diody emitujące światło, komercyjnie określane jako QD-LED (*Quantum Dot – Light Emitting Diode*).

W części literaturowej pracy Doktorant omówił najważniejsze zagadnienia związane z realizowaną pracą doktorską. Ta część pracy została podzielona na trzy główne rozdziały, omówione w następującej kolejności: *Kropki kwantowe – podstawowe definicje*, *Charakteryzacja spektroskopowa pojedynczych kropek kwantowych*, *Synteza układów bi-molekularnych*. Przygotowanie właściwego wstępu w przypadku tego typu tematyki jest trudne

ze względu na spełnienie dwóch podstawowych warunków, które w pewien sposób wykluczają się. To znaczy w możliwie zwięzły sposób przedstawić omówienie najważniejszych zagadnień i doniesień literaturowych związanych z pracą. W mojej ocenie, za mocną stronę tak przygotowanego wstępu uważam zwartą jego formę w zakresie wybranej tematyki. Na 22 stronach przedstawiono najważniejsze zagadnienia i metody analityczne związane z realizowaną pracą. Za słabą stronę wstępu uważam pominięcie i niedostateczne omówienie kilku istotnych aspektów związanych z pracą. Co ważne przedstawienie tych zagadnień stanowiłoby dodatkowe uzasadnienie podjętej tematyki. Przede wszystkim we wstępie skrótowo i w kilku przypadkach błędnie omówiono rolę ligandów. Na stronie 13 pracy znajdziemy zdanie „Jako rozpuszczalnik najczęściej stosowane są takie substancje jak kwasy organiczne (kwas stearynowy,....” Wymienione w tym zdaniu substancje to przede wszystkim organiczne ligandy, tylko kilka z tych substancji stosowana jest jako rozpuszczalnik. W chemii koloidalnych nanokryształów wyróżniamy dwa typy rozpuszczalników, niekoordynujące takie jak 1-oktadeken i koordynujące takie jak oleiloamina, które rozpatruje się również jako potencjalne pierwotne ligandy. Na stronie 15 pracy przedstawiono podstawową klasyfikację ligandów, jednak omówiono skrótowo tylko ligandy typu L i X, natomiast zabrakło omówienia ligandów typu Z. Dla koloidalnych nanokryształów chalcogenków kadmu takich jak CdSe i CdSe/ZnS, kluczowa jest właściwa identyfikacja pierwotnych ligandów przede wszystkim w zakresie przypisania ligandów do typu X lub Z. W ramach odpowiedzi na recenzję prosiłbym Doktoranta o krótkie odniesie się do kluczowego pytania. Do którego typu ligandów (Z, X, L) należy zakwalifikować ligandy pierwotne występujące w nanokryształach CdSe i CdSe/ZnS wykorzystanych do otrzymywania dimerów?

We wstępie zabrakło również omówienia wpływu prostych ligandów na położenie poziomów energetycznych kropek kwantowych, na przykład dla PbS, tak jak w pracy jednego z laureatów Nagrody Nobla, M. G. Bawendi, et al. *Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange*, *ACS Nano*, 2014, 8, 5863. Tego typu ligandy stosuje się powszechnie do wymywania długołańcuchowych ligandów z cienkich warstw otrzymanych z dyspersji kropek kwantowych, stosowanych w urządzeniach takich jak diody emitujące światło i ogniwa fotowoltaiczne. Liczne przykłady takich prac znajdziemy w pracy przeglądowej D. V. Talapin et al. *Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications*, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 389-458. Takie operacje prowadzą do zwiększenia przewodnictwa warstwy i optymalizacji parametrów urządzenia. Zaobserwowane różnice najczęściej tłumaczy się zmniejszeniem odległości pomiędzy kropkami kwantowymi, wymywania długołańcuchowych ligandów, które działają jak *izolator*. Bardziej precyzyjne

badania, wykorzystujące spektroskopię XPS, dowiodły generowania aktywnych stanów na powierzchni nanostruktury. Podsumowując, przedstawienie we wstępie tych przykładów stanowiłoby istotne uzasadnienie trafności podjęcia wybranej przez Doktoranta tematyki, dotyczącej oddziaływań pomiędzy kropkami kwantowymi.

Po wstępie obejmującym przegląd literaturowy, Doktorant sformułował ogólną tezę Doktoratu oraz podał szczegółowe cele badawcze pracy. Do otrzymania dimerów złożonych z dwóch kropek kwantowych postanowiono wykorzystać koloidalne nanokryształy CdSe i układy rdzeń/otoczka CdSe/ZnS. Wybór koloidalnych nanokryształów CdSe jest w pełni uzasadniony biorąc pod uwagę dotychczas opublikowane prace w tym zakresie. Natomiast wybór otoczki ZnS i układu CdSe/ZnS nie jest dla mnie w pełni jasny. W pracy nie znalazłem porównania tego układu do nanokryształów CdSe/ZnSe, dla którego dopasowanie struktur obu półprzewodników jest znacznie większe, ponadto znane są metody otrzymywania tych nanokryształów charakteryzujących się wydajnością kwantową fotoluminescencji sięgającą 85%, tak jak w przypadku pracy P. Reiss et al. *Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion*, *Nano Lett.*, 2002, 2, 781-784. W ramach odpowiedzi na recenzję prosiłbym Doktoranta o przedstawienie uzasadnienia wyboru nanokryształów CdSe/ZnS w porównaniu do nanokryształów CdSe/ZnSe.

Wysoko oceniam zaproponowaną metodykę badań, ze względu na zakres prowadzonych prac i kompletność badań, liczbę stosowanych technik zarówno klasycznych, takich jak TEM i AFM oraz zaawansowanych stosowanych do badań pojedynczych kropek kwantowych. Realizowana praca obejmowała syntezę wybranych kropek kwantowych i opracowanie metod otrzymywania zaprojektowanych dimerów. W kolejnym etapie postanowiono dokonać podstawowej charakterystyki spektroskopowej otrzymanych dimerów w skali makro. Natomiast kluczowy etap dotyczył badań pojedynczych dimerów przy wykorzystaniu metod spektroskopowych dedykowanych dla pojedynczych kropek kwantowych. Ten zakres badań obejmujący analizę procesów kinetycznych w pojedynczych nanokryształach i dimerach wymagał odpowiedniego modelowania teoretycznego polegającego na wykorzystaniu symulacji numerycznych, co zostało zaplanowane.

Opracowana preparatyka dimerów polegała na istotnej modyfikacji metody zaprezentowanej w pracy J. Cui, et al. *Colloidal quantum dot molecules manifesting quantum coupling at room temperature*, opublikowanej w *Nature Communications*, 2019, 10, 5401. W skrócie opracowana metodyka polegała na wykorzystaniu nanocząstek SiO₂, do których po wcześniejszej aktywacji przyłączono nanokryształy. Do tak osadzonych nanokryształów stanowiących pierwszy składnik dimeru przyłączono cząsteczki łącznika i następnie

nanokryształy stanowiące drugi składnik dimeru. W ostatnim etapie wydzielano otrzymane dimery z powierzchni nanocząstek SiO_2 poprzez wymywanie rozpuszczalnikiem. Jako uniwersalny łącznik stosowano tetra(3-merkaptopropionian)pentaerytrytu natomiast do badania wpływu długości łącznika wykorzystano: 1,2-etanoditiol, 1,6-heksanoditiol i 1,8-oktanoditiol. Kolejne etapy opracowanej preparatyki i otrzymanie założonych dimerów zostały potwierdzone na podstawie zarejestrowanych obrazów mikroskopowych. Jednak w mojej ocenie szacowanie wydajności otrzymywania dimerów na podstawie zarejestrowanych obrazów mikroskopowych obarczone jest dużym błędem. Po pierwsze w jakim stopniu wyselekcjonowane obrazy oddają całą populację nanokryształów, na którą składają się pojedyncze nanokryształy i otrzymane dimery. Po drugie jak na podstawie obrazów mikroskopowych rozróżnić dimery od aglomerujących nanokryształów. Z mojego doświadczenia, przygotowując próbki do rejestracji obrazów TEM, zbyt duże stężenie nanokryształów przekłada się na duże populacje nanokryształów często aglomerujących, przypadające na jeden obraz. Natomiast zbyt małe stężenie nanokryształów pozwala na lepszą identyfikację poszczególnych dimerów, jednak dla małej populacji nanokryształów przypadającej na jeden obraz TEM.

W skali makro, analizując zarejestrowane widma absorpcyjne i emisyjne dla dyspersji stanowiących mieszaninę pojedynczych nanokryształów i pożądaných dimerów zaobserwowano ciekawe efekty, które można interpretować jako sprzężenie pomiędzy dwoma nanokryształami rozpatrywanymi jako donor i akceptor. Szczególnie jest to widoczne dla układów złożonych z nanokryształów CdSe/ZnS o różnych rozmiarach połączonych łącznikiem o różnej długości. W tym kontekście należy zadać istotne pytanie związane z wpływem ligandu na obserwowane efekty w skali makro. Czy stopień wymiany ligandów pierwotnych na ligandy łącznika dla nanokryształów ma wpływ na obserwowane efekty? To znaczy czy wymiana ligandu pierwotnego na ligandy łącznika nie generuje defektów powierzchni nanostruktury, które przekładają się na obserwowane zmiany. Zaproponowana preparatyka wymusza kolejność nanokryształów w dimerze, to znaczy w pierwszym nanokryształe związanym z powierzchnią SiO_2 wprowadzenie ligandu łącznika, powoduje istotny stopień wymiany ligandów w porównaniu do drugiego nanokryształu, który jest przyłączony w drugim etapie. Dimer KK-1-KK-2 nie jest równoważny dimerowi otrzymanemu w odwrotnej kolejności KK-2-KK-1. Czy dla danego układu, dla którego zaobserwowano największe różnice nie należało otrzymać takiego samego dimeru, zmieniając kolejność przyłączania do nanocząstek SiO_2 ? Proszę o odniesienie się do tych wszystkich uwag Doktoranta w trakcie obrony pracy doktorskiej.

Zaprezentowana w pracy interpretacja zmian położenia pasm absorpcji i emisji w kierunku niższych energii dla dimerów złożonych z nanokryształów CdSe/ZnS jest logiczna i spójna. Natomiast w przypadku dimerów złożonych z nanokryształów CdSe zaobserwowano przeciwny efekt. Interpretacja lub propozycje interpretacji tego efektu nie zostały w pracy jasno sformułowane. Proszę o porównanie tych efektów, najlepiej na wybranych przykładach i zaprezentowanie propozycji mechanizmów prowadzących do ich powstania w trakcie prezentacji lub w formie odpowiedzi na recenzje.

Tak jak interpretacja zaobserwowanych różnic na widmach absorpcyjnych i emisyjnych nie dowodzi jednoznacznie o sprzężeniu pomiędzy nanokryształami w dimerze tak bardziej zaawansowane techniki potwierdzają oddziaływanie pomiędzy nanokryształami w dimerze. W przypadku zastosowania czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencyjnej, dla dimeru ref(R/P)580-ref(R/P)620 obserwujemy silne skrócenie czasu zaniku dla obu nanokryształów tworzących dimer. Dla donorowego nanokryształu jest to wynik depopulacji liczby wygenerowanych ekscytonów w wyniku dodatkowego kanału relaksacji jakim jest transfer do akceptorowego nanokryształu. Natomiast dla akceptorowego nanokryształu, skrócenie czasu zaniku luminescencji jest wynikiem wzmocnienia procesów relaksacji niepromienistej. Jest to naturalna konsekwencja obecności dodatkowych ekscytonów, które nie są wynikiem ich generowania.

Do odrębnego rozdziału prowadzonych badań należy zaliczyć pomiary prowadzone dla pojedynczych nanokryształów (dimerów) przy wykorzystaniu obrazowania mikroskopowego w szerokim polu, stosując technikę zliczania i korelacji pojedynczych fotonów (TCSPC, *time-correlated single photon counting*). Pomiary wykonane dla pojedynczych dimerów wykazały duży wpływ sprzężenia na zmianę nieciągłości luminescencji sprzężonych nanokryształów. Pomiary potwierdzają kierunkowy transfer ekscytynu z nanokryształu o mniejszym rozmiarze do nanokryształu o większym rozmiarze, zgodnie z symulacją kinetyki Monte Carlo. Transfer ekscytynu z donorowego nanokryształu prowadzi do wygaszenia luminescencji i obniżenia poziomów stanu jasnego, w rezultacie depopulacji stanów ekscytonowych. Jednocześnie zaobserwowano wzrost intensywności stanu jasnego przy wydłużeniu czasu trwania stanu ciemnego dla nanokryształu rozpatrywanego jako akceptor.

Od strony edycyjnej praca została przygotowana z odpowiednią starannością, wszystkie rysunki i schematy zostały przygotowane właściwie. W pracy znajdziemy drobne literówki ale nie jest ich zbyt wiele. Natomiast od strony językowej chciałbym zwrócić uwagę na kilka określeń, które w mojej ocenie zostały niewłaściwie użyte. W pracy Autor używa

zwrotu „bezpowłokowe” dla CdSe, jest to niefortunne określenie, które może sugerować, że zdejmujemy powłokę z nanokryształów. Do innych sformułowań należy również zaliczyć określenie „opłaszczane”, na 31 stronie pracy możemy znaleźć zdanie, „..., KK opłaszczane typu-I”. Ponadto w rozdziale „Podsumowanie i wnioski”, Autor kilka razy stosuje określenie „intuicyjnie” lub „intuicji”. Według *Słownika języka polskiego PWN*, intuicja to zdolność domysławiania się i przewidywania, czyli to podświadomy proces nie związany z racjonalną i logiczną analizą danych.

Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki badań mogą stanowić potwierdzenie założonej ogólnej tezy pracy: „... istnieje możliwość lepszego zrozumienia procesów kinetycznych oraz śledzenia procesów transferu ekscytonów w kwazi-molekulach z KK na drodze separacji rejestrowanych fotonów pod względem źródła, z którego pochodzą.” Na pewno stanowią potwierdzenie realizacji szczegółowych celów pracy, z większym sukcesem dla dimerów złożonych z nanokryształów CdSe/ZnS, natomiast z mniejszym sukcesem dla dimerów złożonych z nanokryształów CdSe. W trakcie realizacji pracy doktorskiej, Doktorant zarówno opracował metody otrzymywania dimerów jak również zapoznał się z licznymi technikami standardowymi wykorzystywanymi do charakterystyki koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, jak również zaawansowanymi takimi jak techniki dedykowane dla pojedynczych nanocząstek. W trakcie pracy Doktorant musiał rozwiązać wiele nietrywialnych problemów eksperymentalnych. Dlatego ostatnie moje pytanie do Pana mgr Rafała Kosmana to właściwie prośba o przedstawienie najważniejszego osobistego osiągnięcia realizowanej pracy doktorskiej niekoniecznie związanego z kluczowymi wynikami prezentowanymi w pracy.

Część wyników zaprezentowanych w pracy doktorskiej została zebrana w pracy: „*Exciton Kinetics Within Two Interacting Quantum Dots Featuring the A-Type Blinking – Kinetic Monte Carlo Approach for Coupled QDs Simulations*” opublikowanej w czasopiśmie *Annalen der Physik*, 2025, 537, 2400409, czyli została już poddana recenzji. Ponadto Doktorant jest współautorem dwóch innych prac. Wyniki badań prezentowane w tych pracach nie zostały zaprezentowane w pracy doktorskiej. W obu pracach Doktorant występuje jako pierwszy autor.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana Rafała Kosmana stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich

Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii
Nauk o dopuszczenie Pana mgr Rafała Kosmana do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Piotr Sujak