



Poznań, 30.09.2025

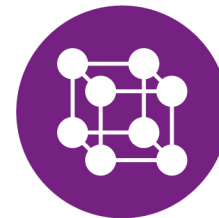
dr hab. inż. Łukasz Piątkowski, prof. PP
Instytut Fizyki,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
ul Piotrowo 3, 60-965 Poznań

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana Rafała Krzysztofa Kosmana pt.
Synteza oraz analiza procesów kinetycznych w pojedynczych
koloidalnych kwazi-molekułach budowanych w oparciu o dwie
kropki kwantowe sprzężone w bliskim polu**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, autorstwa pana Rafała Kosmana, powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, a jej promotorem jest dr hab. inż. Bartłomiej Cichy. Badania przedstawione w pracy zostały zrealizowane w ramach, zakończonego już, projektu Sonata BIS pt: Transfer ładunku/energii pomiędzy kropkami kwantowymi sprzężonymi w bliskim polu - wstęp do kwantowych sieci neuronowych i obliczeń opartych o konfiguracje, którego kierownikiem był dr hab. inż. Bartłomiej Cichy.

Rozprawa doktorska pana Rafała Kosmana dotyczy badania procesów kinetycznych w układach zbudowanych z dwóch kropek kwantowych (dimerów), oddziaływania pomiędzy którymi wchodzi w grę silne sprzężenie. Silnie sprzężone dwie kropki kwantowe mogą przybierać charakter dwuatomowej molekuly (stąd kwazi-molekuly w tytule rozprawy). Zrozumienie procesów zachodzących w takich układach jest trudne, w szczególności biorąc pod uwagę liczbę czynników wpływających na wzajemne oddziaływania pomiędzy kropkami. Niezwykle ważnym aspektem badania fundamentalnych procesów zachodzących w takich nano-układach jest możliwość aktywnej kontroli ich architektury, a więc rozmiaru kropek kwantowych, materiałów z jakich są zbudowane, czy też odległość która je dzieli. Stanowi to nie lada wyzwanie od strony eksperymentalnej i często nieszablonowego podejścia łączącego kilka technik jednocześnie.

Obecne technologie coraz częściej wykorzystują efekty zachodzące w nanoskali. Dotyczy to nie tylko technologii fotowoltaicznych, ale również szeroko pojętej optoelektroniki, w której to duży nacisk kładzie się na rozwój różnego rodzaju układów zdolnych do przenoszenia, a także manipulacji sygnałów optycznych w nanoskali. Koniecznym jest zatem opracowywanie metod umożliwiających aktywną kontrolę architektury takich układów, a po drugie - charakteryzacji układów oddziałujących ze sobą w pewien z góry założony sposób. Tego typu badania mają charakter interdyscyplinarny i łączą ze sobą elementy chemii, fizyki, czy też inżynierii materiałowej.



Badania o charakterze podstawowym, ukierunkowane na opis fundamentalnych oddziaływań w nanoskali oraz rozwiązywanie fundamentalnych problemów nanoinżynierii, są niezwykle ważne, a rozprawa doktorska pana Rafała Kosmana jest tego bardzo dobrym przykładem.

Ocena merytoryczna

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, w formie tradycyjnej książki (nie tzw. zszywka). Kontekst dla przeprowadzonych badań nakreślony jest w krótkim rozdziale wprowadzającym (wstępie). Autor podkreśla w nim znaczenie tworzenia kropek kwantowych oraz badania podstawowych mechanizmów oddziaływań pomiędzy różnymi strukturami w nanoskali. Kolejne sekcje drugiego rozdziału zawierają wprowadzenie teoretyczne obejmujące w mojej ocenie najważniejsze informacje potrzebne do zrozumienia przeprowadzonych eksperymentów. W tej części pracy autor omawia zarówno kwestie podstawowych definicji i właściwości, którymi cechują się kropki kwantowe, a także mechanizmów fizyko-chemiczne stojących u podstaw oddziaływań pomiędzy kropkami w nanoskali. Ponadto autor przedstawia po krótce standardowe metody stosowane do charakteryzacji kropek kwantowych. Rozdział trzeci natomiast poświęcony jest syntezie dimerów kropek kwantowych. Rozdziały te napisane są bardzo przejrzysto i zapewniają informacje niezbędne do lektury kolejnej części pracy. Klarowność, zwięzłość, a zarazem duża wartość merytoryczna (odnośniki do 138 pozycji literaturowych) wskazują na gruntowne opanowanie omawianej tematyki przez Doktoranta.

Rozdział czwarty poświęcony jest wynikom badań. W podrozdziale 4.1 autor przedstawił wyniki obrazowania przygotowanych struktur metodami TEM oraz AFM. Doktorant opisał metodologię obrazowania oraz przedstawił obrazy TEM odpowiadające strukturom pozyskanym na poszczególnych etapach syntezy układów dimerowych. Na podstawie obrazów TEM potwierdzono uzyskanie dimerów kropek kwantowych, oszacowano ich ilość i określono ich strukturę krystalograficzną. Obrazowanie TEM bezpowłokowych kropek kwantowych z CdSe wsparto obrazowaniem AFM. Obrazowanie TEM oraz AFM pozwoliło na walidację protokołu otrzymywania dimerów kropek kwantowych oraz jego względnie wysoką wydajność sięgającą kilkudziesięciu procent.

W podrozdziale 4.2 przedstawiono wnikliwą analizę widm absorbcyjno-emisyjnych poszczególnych typów dimerów, zarówno tych zbudowanych z kropek kwantowych typu rdzeń-powłoka, oraz tych bezpowłokowych. Seria pierwszych dimerów posiadała jeden rodzaj linkera, natomiast seria druga charakteryzowała się dimerami stworzonymi przy pomocy trzech linkerów tiolowych, charakteryzujących się różną długością. Serie trzecia i czwarta są to dimery stworzone z kropek kwantowych bezpowłokowych, natomiast różniących się rozmiarami. Bazując na danych spektralnych, zauważono, że oddziaływania między kropkami kwantowymi są tym silniejsze im krótsze są molekuly wiążące kropki. W przypadku kropek bezpowłokowych, zauważono znaczący wpływ defektów oraz heterogeniczności rozmiarów kropek na ich właściwości absorpcyjne i emisyjne. W dalszej części przedstawiono wyniki oraz przeanalizowano spektralnie



rozdzielcze kinetyki emisji dimerów. Podrozdział 4.3 poświęcony jest symulacjom Monte Carlo, które pozwoliły zamodelować charakter emisji dimerów w czasie oraz określić pewne ilościowe parametry wskazujące na oddziaływania pomiędzy kropkami, a w szczególności transfer ekscytonów pomiędzy nimi. Ostatni podrozdział (4.4) poświęcony jest nietrywialnym eksperymentom na pojedynczych dimerach. W sekcji tej zaprezentowano przebiegi czasowe emisji z indywidualnych kropek kwantowych oraz dimerów, a także dokonano analizy oddziaływań pomiędzy kropkami na podstawie korelacji fotonów emitowanych przez kwazi-molekuły. Całość części merytorycznej zamyka rozdział 5, w którym znajduje się podsumowanie wyników przedstawionych w poprzedzających rozdziałach oraz wnioski.

Praca doktorska pana Rafała Kosmana od strony merytorycznej jest bardzo dobra i trudno w niej znaleźć poważne uchybienia. Tym czego w moim odczuciu zabrakło jest dyskusja i wskazanie potencjalnych dalszych kierunków badań. W trakcie lektury pracy pojawiło się kilka kwestii, które wzbudziły moje zainteresowanie oraz w niektórych przypadkach drobne wątpliwości, co do których chciałbym aby Doktorant się odniósł. Oto one:

1. Str. 36 - czy Doktorant mógłby zweryfikować poprawność schematu, w szczególności części dotyczącej detekcji z modułami do zliczania pojedynczych fotonów? Wydaje się, że przekątna w symbolu płytki światłodzielną powinna być skierowana w drugą stronę. Ponadto, fakt, że do jednego z detektorów dochodzi pomarańczowa strzałka (luminescencja), a do drugiego dochodzi niebieska strzałka (wiązka lasera wzbudzającego), sugeruje że mamy do czynienia z lustrem dichroicznym, a nie płytką światłodzielną.
2. Str. 39, rysunek nr 16 - czy Doktorant może doprecyzować jaka była efektywna rozdzielczość w pomiarach EDS? Nieco zaskakującym jest fakt, że o ile w obrazach TEM widać dość rzadkie pokrycie nanocząstek SiO_2 kropkami kwantowymi, o tyle obrazy EDS wskazują raczej na jednorodne, gęste pokrycie nanocząstek SiO_2 kropkami kwantowymi.
3. Str. 54, rysunek 23 oraz kolejne - przedstawione krzywe zaniku, pokazano obok map dwuwymiarowych przedstawiają zanik fluorescencji dla długości fali odpowiadającej maksimum intensywności emisji. Czy dopasowania czasów zaniku fluorescencji dokonano dla pojedynczej długości fali czy pewnego ich zakresu? Czy zweryfikowano, że krzywe zaniku są jednorodne w całym zakresie spektralnym emisji danej kropki? Na stronie 52 Doktorant przekonuje, że użycie kamery smugowej jest tutaj pomocne ze względu na charakter KK oraz fakt że można przeanalizować cały zakres spektralny emisji. Biorąc pod uwagę zmienny zakres emisji poszczególnych pasm pomiędzy próbkami, rejestracja kinetyki emisji w szerokim zakresie spektralnym jest oczywiście uzasadniona, jednakże w moim odczuciu dane spektralne mogą zawierać nieco więcej informacji. Zastanawia mnie, czy czasy zaniku po stronie długofalowej emisji donora powinny być krótsze aniżeli po stronie krótkofalowej ze względu na lepsze przekrycie spektralne z absorpcją akceptora. Taka analiza oczywiście to kolejny



stopień komplikacji, lecz być może pozwoliłaby chociaż w pewnym stopniu wziąć pod uwagę heterogeniczność w rozmiarze sprzężonych ze sobą kropek kwantowych. Ponadto w sekcji 4.2.2 brakuje informacji co do długości fali wzbudzenia dla których wszystkie pomiary zostały wykonane.

4. Str. 68 - W przypadku dwukierunkowego transferu energii ekscytonu między kropkami, symulacje zostały przeprowadzone dla sytuacji kiedy k_2 (stała transferu wstecznego) jest większa niż k_1 . Czy taki scenariusz jest rzeczywiście możliwy? Poprosiłbym o krótki komentarz.
5. Str. 73 i kolejne - Nie znalazłem nigdzie opisu próbek z pojedynczymi kwazi-molekułami, na których wykonano pomiary czasowo-rozdzielcze emisji. Czy roztwór zawierający dimery był osadzany na szkle? Czy może dimery osadzono metodą powlekania obrotowego? Czy dimery te były w jakikolwiek sposób pokryte warstwą ochronną, np. polimeru?
6. Str. 75 - rysunek 35 i kolejne przedstawiające przebiegi czasowe emisji dimerów - na jakiej podstawie przyjęto kryteria oceny co nazywane jest stanem jasnym, szarym i ciemnym.
7. Str. 89, rysunek 46 i kolejne - na rysunkach tych przedstawiono pomiary antykorelacji fotonów ($G_2(t)$) emitowanych przez pojedyncze kropki kwantowe oraz dimery. Czy przedstawione przebiegi antykorelacji nie powinny zostać znormalizowane? W ten sposób ich interpretacja byłaby nieco bardziej intuicyjna. W przypadku znormalizowanych funkcji $G_2(t)$ poziom zero wskazuje na całkowity brak korelacji i obecność pojedynczego emitera, podczas gdy poziom 0.5 wskazuje na obecność dwóch emiterów. Jestem ciekaw opinii Doktoranta w tej kwestii.
8. Kiedy rozprawa doktorska pisana jest w formie biernej, czasem trudno jest jednoznacznie ocenić za które aspekty syntezy, eksperymentu, analizy danych, czy też symulacji odpowiedzialny był autor. Czy doktorant mógłby krótko doprecyzować w których aspektach swojej pracy doktorskiej wiodł wiodącą rolę - synteza, mikroskopia, obrazowanie TEM?

Ocena formalna

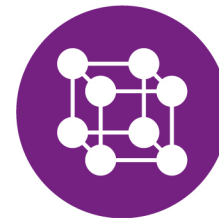
Rozprawa napisana jest w języku polskim, składa się z dziewięciu rozdziałów i jako całość obejmuje 129 stron. Właściwą część pracy doktorskiej poprzedzają streszczenia: w języku polskim oraz angielskim. Następnie, praca zawiera: spis treści, potraktowany jako rozdział pierwszy; rozdział drugi, wprowadzający czytelnika w świat nanoskali i zawierający zwięzły opis podstawowych parametrów kropek kwantowych, opis metod spektroskopowych stosowanych do charakteryzacji kropek kwantowych, a zakończony jest zwięzłym opisem tezy oraz celów pracy doktorskiej; rozdział trzeci zawiera szczegółowy opis opracowanych protokołów syntezy dimerów kropek kwantowych oraz metod pozwalających na charakteryzację i potwierdzenie natury otrzymanych układów. Rozdziały drugi i trzeci



stanowią zatem bazę teoretyczną niezbędną do zrozumienia eksperymentów opisanych w dalszej części pracy. W rozdziale czwartym autor przedstawia wyniki przeprowadzonych eksperymentów mikroskopowych i spektroskopowych, a także wyniki symulacji Monte Carlo. Pracę zamyka rozdział piąty zawierający podsumowanie oraz wnioski. Dalej Doktorant przedstawia syntetyczną listę dorobku naukowego, spis skrótów zastosowanych w rozprawie doktorskiej, wykaz ilustracji, a całość zamyka obszerna lista odnośników literaturowych.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw mających formę książki. W tym kontekście, na uznanie zasługuje część wstępna rozprawy. Ma ona dość dobrze przemyślaną strukturę, odpowiedni stopień szczegółowości, napisana jest w sposób przystępny dla czytelnika. Zawarte w pracy rysunki, z kilkoma wyjątkami, są wysokiej jakości. Całość prezentuje się też dobrze od strony typograficznej, chociaż czytając rozprawę napotkałem sporo błędów edytorskich. Są to w niewielkim stopniu błędne, czy raczej może nieprecyzyjne sformułowania, a w większym stopniu literówki i drobne niedociągnięcia ortograficzne. Nie chciałbym aby uwagi recenzenta zostały odebrane jako małostkowość, jednakże w przypadku prezentacji wyników naukowych na światowym poziomie, sposób i przejrzystość prezentacji wpływa również na postrzeganie rzetelności przeprowadzonych badań. Oczywiście uwagi te nie wpływają bezpośrednio na odbiór warstwy merytorycznej rozprawy, natomiast chwilami przeszkadzają w lekturze opisu bardzo ciekawych eksperymentów. Ufam, że uwagi te zostaną potraktowane jako konstruktywny krytycyzm na przyszłość:

- Str. 5 - spis treści - tytuły podrozdziałów, np. 4.4.1, 4.4.2, nachodzące na numerację stron;
- Str. 9 - na rysunku nr 2 w opisach osi oraz w legendzie brakuje polskich liter;
- Str. 10 - rysunek nr 3, panel B - nieczytelne wartości przerwy energetycznej dla CdSe; literówka w słowie 'walencyjne';
- Str. 16 - rysunek nr 6 - brak nawiasu zamykającego w opisie osi X.
- Str. 18 - rysunek nr 7 - panel D jest nieczytelny;
- Brak spójności pomiędzy rysunkami - czasem panele są oznaczane dużymi literami: A, B, ... (np. rys. 1 lub 3), a czasem małymi literami z nawiasem: (a), (b), ... (np. rys. 7 czy 8);
- Str. 23 - rysunek nr 9 - oznaczenia panel (a) oraz (b) przekrywają się z rysunkami i ich osiami; w podpisie rysunku widnieje literówka w słowo 'badań';
- Str. 37 - literówka w słowie 'oczywiście'; podwójne słowo 'są'.
- Str. 35 - co oznacza stwierdzenie: "...zwykle pojedynczy punkt świetlny o średnicy w okolicy 1mm^3 .", a konkretniej, czego dotyczy trzecia potęga?
- Str. 39 - literówki w słowach 'analizę', 'widmowych', 'zwiększonej', 'różnice' oraz 'związanej';



- Str. 43 - rysunek nr 19 - w podpisie rysunku wskazano, że panel E przedstawia obraz TEM, podczas gdy w rzeczywistości jest to obraz AFM, co również autor wskazuje na stronie 41.

Podsumowanie

Rozprawę doktorską autorstwa pana Rafała Kosmana oceniam bardzo pozytywnie. Doktorant z powodzeniem zrealizował ambitne cele projektu doktorskiego. Jako pierwszy należy uznać opracowanie metodologii syntezy dimerów kropek kwantowych, a także charakteryzacji powstałych nanocząstek na każdym etapie syntezy. Udowodnienie kontroli siły sprzężenia pomiędzy kropkami kwantowymi tworzącymi kwazi-molekuły, poprzez stosowanie linkerów o różnej długości, jest jednym z kluczowych aspektów niniejszej pracy doktorskiej. Drugim osiągnięciem była szczegółowa charakteryzacja uzyskanych kwazi-molekuł metodami stacjonarnymi oraz czasowo-rozdzielczymi, które dały wgląd w procesy przeniesienia energii pomiędzy kropkami kwantowymi oraz ich drogi relaksacji, pod wpływem sprzężenia o różnej sile. O ile niektóre z eksperymentów były raczej standardowe (spektroskopia stacjonarna), o tyle interpretacja wyników eksperymentalnych stanowiła nie lada wyzwanie. Poza czysto naukowymi aspektami, praca doktorska pana Rafała Kosmana posiada spore walory dydaktyczne, które zapewne zostaną docenione przez kolejne pokolenia doktorantów oraz młodych naukowców realizujących badania w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Przedstawione wyniki mają wysoką wartość naukową, co jest odzwierciedlone w jakości czasopism naukowych w których wyniki zostały opublikowane. Doktorant jest współautorem trzech prac naukowych (licząc na dzień wykonania niniejszej recenzji) opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a w dwóch z nich jest autorem wiodącym (*J. Mater. Chem. C* oraz *J. Alloys and Compounds*).

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską przeczytałem z dużym zainteresowaniem, a jej lektura nie pozostawia wątpliwości, że pan Rafał Kosman jest wiodącym autorem przedstawionych w niej badań oraz, że w sposób bardzo dobry opanował warsztat badawczy jak i wiedzę na temat zjawisk zachodzących w badanych nanoukładach. Podsumowując, w mojej ocenie, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 roku (z późniejszymi zmianami, tj. Dz.U. z 2024 r. poz. 1571) i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenia pana Rafała Kosmana do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony niniejszej rozprawy doktorskiej.

Z wyrazami szacunku,
Łukasz Piątkowski

Łukasz Piątkowski