



Wrocław, 06.08.2025

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. RAFAŁA KOSMANA

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

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska Pana mgr. Rafała Kosmana pt. „Synteza oraz analiza procesów kinetycznych w pojedynczych koloidalnych kwazi-molekułach budowanych w oparciu o dwie kropki kwantowe sprzężone w bliskim polu”. Omawiane zagadnienia są ściśle związane z obszarem zainteresowań naukowych realizowanych przez promotora pracy, dr. hab. Bartłomieja Cichego, w zakresie nowoczesnej nanofotniki, nanotechnologii a w szczególności kropek kwantowych.

Tematyka badań objęta doktoratem jest ważna i aktualna, o czym świadczą liczne publikacje i patenty dotyczące zarówno syntezy, charakteryzacji i zastosowania kropek kwantowych, wg bazy Scopus na dzień 04.08.25 jest to aż kilkaset prac rocznie. Biorąc pod uwagę powyższe należy uznać, że wybrana przez Pana mgr. Rafała Kosmana tematyka badań naukowych, która stała się podstawą jego rozprawy doktorskiej, ma istotne znaczenie badawcze.

Opisane w pracy doktorskiej wyniki badań zostały zrealizowane w ramach projektu badawczego kierowanego przez dr. hab. inż. Bartłomieja Cichego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu Sonata Bis 8 o nr 2018/30/E/ST3/0058 pod tytułem: „Transfer ładunku/energii pomiędzy kropkami kwantowymi sprzężonymi w bliskim polu - wstęp do kwantowych sieci neuronowych i obliczeń opartych o konfiguracje”, w którym doktorant był stypendystą.

Przygotowana przez mgr. R. Kosmana rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim i składa się ze wstępu teoretycznego obejmującego około 25 stron, następnie z dwustronicowego opisu celu pracy oraz opracowanych przez doktoranta protokołów syntezy i wreszcie bogato ilustrowanego opisu przeprowadzonych badań, w sumie 111 stron. Pracę wieńczy czterostronicowe podsumowanie oraz spis osiągnięć doktoranta. Dysertacja zawiera także spis użytych skrótów oraz zamieszczonych grafik. Bibliografia składa się z aktualnych, poprawnie cytowanych, 138 pozycji literaturowych, głównie z ostatnich 10 lat, ale

zawiera też zarówno pionierskie eksperymenty z lat 90., jak i najnowsze osiągnięcia grup Cui, Banina, Koole czy Panfil.

Doktorant jest współautorem 3 publikacji naukowych, w dwóch renomowanych czasopismach: *J. Alloys and Compounds* i *J. Mater. Chem. C* (w obu jest pierwszym autorem) oraz w jednym mniej znanym *Annalen der Physik*.

Wyniki swoich prac zaprezentował także na 6 konferencjach naukowych.

Przedmiotem badań była analiza wpływu długości linkera organicznego (et-SH, hex-SH, oct-SH) na siłę sprzężenia i transfer ekscytynu w dimerach koloidalnych kropek kwantowych CdSe/ZnS. Celem pracy było określenie, jak sprzężenie pomiędzy dwiema koloidalnymi kropkami kwantowymi, tworzącymi dimery (quasi-molekuły, QDM), wpływa na ich właściwości relaksacyjne, transfer ekscytynów oraz możliwość sterowania kierunkowością transferu i statystyką emisji. Szczególnie istotne jest to z punktu widzenia zastosowań w nanofotonice, przetwarzaniu i transferze informacji na poziomie pojedynczych cząstek, a także w potencjalnych zastosowaniach kwantowych. W ramach zrealizowanej pracy doktorant zsyntezował kropki kwantowe oraz przygotował kilka serii dimerów CdSe/ZnS, w których zastosował trzy linkery ditiolowe różniące się długością łańcucha: etylenoditiol (et-SH), heksylenoditiol (hex-SH) oraz oktylenoditiol (oct-SH). Dimery te powstawały z dwóch różnych rozmiarów kropek kwantowych, dzięki czemu możliwa była separacja donora i akceptora transferu ekscytynu. Wyniki były analizowane zarówno na podstawie widm fotoluminescencji (PL), widm absorpcji jak i pomiarów czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji oraz śladów emisji z pojedynczych dimerów.

Na wyniki eksperymentalne, prócz syntezy, składa się analiza przesunięć spektralnych i korelacje intensywności. W analizie wyników zwracają uwagę przesunięcia widmowe, które dla dimerów ze wszystkimi linkerami PL donora przesuwają się ku czerwieni (niższe energie), a skala tego efektu zależy silnie od długości linkera. Największy efekt obserwuje się w przypadku najkrótszego linkera (et-SH): pasmo emisji donora przesunęło się o 17nm (~60meV) względem referencji. Przy hex-SH i oct-SH przesunięcie jest znacznie mniejsze (10meV), co sugeruje, że kluczowe efekty zachodzą dopiero przy bardzo małej odległości między kropkami. Dodatkowo, w przypadku akceptora przesunięcia są mniejsze i nie korelują wyraźnie z długością linkera. W analizie relacji wygaszenia/emisji zauważalne jest, że dimery z krótkim linkerem et-SH wykazują silne wygaszenie emisji donora i wzrost emisji akceptora, co interpretowane jest jako efektywny, kierunkowy transfer ekscytynu. W dimerach z najdłuższym linkerem (oct-SH) efekt ten jest najslabiej wyrażony, wskazując na osłabienie sprzężenia na większą odległość. Natomiast wydłużenie linkera powyżej długości hex-SH (ok. 1,1nm) nie przynosi już dalszego osłabienia – system zdaje się osiągać reżim sprzężenia słabego, o czym świadczy podobny poziom przesunięć i wygaszenia emisji w hex-SH/oct-SH.

Bardzo ciekawie prezentuje się analiza kinetyczna z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencyjnej. Wyniki czasowo-rozdzielczej PL pokazały, że krótsze linkery (et-SH) prowadzą do zdecydowanie większego

skrócenia czasu życia donora i akceptora, co jest pośrednim wskaźnikiem efektywnego transferu ekscytynu. Zastosowanie dłuższego linkera (oct-SH) skutkuje mniejszym skróceniem czasów życia, a w reżimie hex-SH/oct-SH skracanie już się nie pogłębia. W analizie śladów emisji z pojedynczych cząstek et-SH doominują stany ciemne.

Praca daje bardzo szczegółowy obraz wpływu siły sprzężenia na właściwości relaksacyjne dimerów kropek kwantowych, pokazując — zarówno z punktu widzenia eksperymentu, jak i teorii — jak za pomocą architektury kropek kwantowych można sterować transferem i statystyką emisji, co może być kluczowe w przyszłych architekturach nanofotoniki i technologiach kwantowych.

Przygotowana rozprawa oraz podejmowane w niej problemy badawcze nie tylko obejmują najnowsze trendy i osiągnięcia nauki, lecz również świadczy o znajomości współczesnej literatury z wybranej dyscypliny naukowej. Jakość przygotowanej rozprawy, zarówno pod kątem części eksperymentalnej jak również pracy z literaturą, zasługują na moją pozytywną ocenę.

Praca jest bardzo interesująca (oraz estetycznie przygotowana) a jej lektura nasunęła mi kilka pytań do doktoranta, na które proszę o odpowiedzi.

1. Czy testowano stabilność otrzymanych dimerów i ich własności kinetycznych w różnych warunkach środowiskowych (wilgotność, obecność tlenu, temperatura pokojowa vs. podwyższona, obecność promieniowania UV)? Czy była zauważalna degradacja lub ewolucja kinetyki w czasie?
2. Czy pomiarów emisji oraz kinetyki dokonywano w całkowitej ciemności, czy rozważano wpływ światła tła, a jeśli tak, to czy obserwowano jakieś fotoindukowane efekty typu fotowysbielania, trwałej zmiany parametrów?
3. Protokół syntezy, choć szczegółowo opisany, przedstawia wydajność od 20 do 50%. Czy materiały z różnych syntez (tego samego typu kropek oczywiście) wykazują te same właściwości kinetyczne? Czy przeanalizowano wpływ fluktuacji wydajności syntezy i zawartości zanieczyszczeń na powtarzalność wyników dla różnych serii? Czy próbowano innej strategii oczyszczania próbek z resztek ligandów? Czy różne poziomy oczyszczenia skutkują mierzalną różnicą w sprzężeniu i transferze ekscytynów?
4. Choć mikroskopowe pomiary TEM/AFM pozwalają na szczegółowe obserwacje struktur, czy wykonano systematyczny pomiar rzeczywistej długości linkerów w populacji dimerów (np. statystyczny rozkład dystansu środków kropek kwantowych dla tych samych/dla różnych linkerów)?
5. Czy możliwe było bezpośrednie powiązanie siły sprzężenia (np. przesunięcia energetycznego lub efektywności transferu ekscytynu) z rzeczywistą, mierzoną odległością QD–QD, a nie tylko deklarowaną długością łańcucha organicznego (takie linkery mogą się czasem „zawijać”) ?
6. Czy można określić jaką rolę odgrywają nieusunięte resztki powierzchniowych ligandów oraz produkty uboczne syntezy (np. MPTMS, kwasy, tiolany) w procesach transferu? Czy obserwowano trendy lub trudności w kontroli defektów i czy oceniano możliwość ich pasywacji już po utworzeniu dimerów?

7. Czy rozważano i/lub testowano, czy w dimerach pojawia się istotny udział transferu ładunku (elektron/dziura) oprócz dominującego transferu ekscytynu? Czy były prowadzone eksperymenty z próbą jego rozdzielania (np. przez polaryzatory, zewnętrzne pole)? Czy są przesłanki/próby wykrycia sprzężenia innego niż dipol-dipol (np. tunelowania elektronowego, hybrydyzacji orbitalnej)? Czy wykonano analizy z użyciem polaryzacji światła lub wymuszania tunelowania np. przez pole elektryczne?
8. Oprócz długości linkera pod względem strukturalnym można też analizować rolę jego konformacji, elastyczności czy obecności grup funkcyjnych (np. wpływu twardych/miękkich końców, pierścieni, podstawnika/rozgałęzień) na efektywność transferu, jakie jest zdanie doktoranta w tej kwestii i co mówi na ten temat literatura?
9. Czy obserwowano przypadki, gdzie chemia samego linkera (np. odczyn kwasowo-zasadowy czy polaryzowalność) miała większy wpływ na kinetykę niż sama deklarowana długość?
10. Wyniki statystyczne (np. dystrybucja intensywności emisji, histogramy czasów życia, udział stanów jasnych/ciemnych) przedstawiono dla serii i typów, ale czy wykonano analizę korelacji konkretnej własności (np. długości „blinku”/ON-OFF, liczby stanów pośrednich, etc.) z pozycją, orientacją, czy innymi parametrami geometrycznymi dimerów? Czy przeanalizowano, czy wśród pojedynczych dimerów są „niereprezentatywne” przypadki, które bywają odrzucane, a które mogą nieść informację o nietypowych zachowaniach sprzężenia?
11. Czy testowano, jak zmienia się charakterystyka sprzężenia i transferu w funkcji mocy lasera pobudzającego oraz częstości impulsów? Przy różnych energiach wzbudzenia mogą pojawiać się efekty wielokanałowe lub eskalacja wieloekscytynowa.
10. Zauważono przypadki wygaszenia w akceptorze (reverse transfer, czy kanały niepromieniste). Czy doktorant uważałby za celową analizę mechanizmów prowadzących do takich sytuacji – pozycjonowanie pasm energetycznych, losowa konformacja, obecność oderwanych ligandów? Czy możliwe są fluktuacje dynamiczne (np. transfer aktywacji termicznej)?
11. Czy były/są planowane badania zależności procesu transferu i charakterystyki sprzężenia od temperatury? Czy można by spodziewać się innych rodzajów migotania/relaksacji w temperaturach kriogenicznych (np. wydłużenie czasu życia, zamrożenie procesów relaksacji Augera, nowych kanałów związanych z fononami)?
12. Czy (prócz koncepcyjnych rozważań) przeprowadzono jakiekolwiek proste próby implementacyjne – np. „scalanie” dimerów w sieć, detekcję sterowania, odpowiedź w polu elektrycznym/magnetycznym, budowę miniaturowych bramek logicznych? Jeśli nie, to jakie bariery (syntetyczne, pomiarowe, stabilnościowe) obecnie uniemożliwiają skalowanie i funkcjonalizację takich bloków do „większych” układów?
13. Czy rozważono wpływ parametrów eksperymentalnych takich jak np. czułość detektorów na widoczne wyniki? Czy lepsze detektory nie pozwoliłyby zobaczyć nowych efektów lub ultraszybkich zdarzeń, które obecnie są maskowane? Przy

jakiej minimalnej intensywności emisji lub liczbie fotonów wyniki są jeszcze statystycznie wiarygodne, a kiedy przekroczona zostaje granica detekcji instrumentalnej?

14. Symulacje KMC wskazują na obecność bieksytonów tylko w określonych warunkach. Czy można spróbować eksperymentalnie „wymusić” generację wieloeksytonową – np. przez mocniejsze wzbudzenie?

Czy próbki wskazują na możliwość celowego tuningu multieksytonowego, czy jest to zawsze efekt uboczny i wymusza konkurencyjną emisję Augera?

15. Czy rozważano automatyczną klasyfikację śladów migotania lub ich ewolucji w funkcji różnych parametrów za pomocą narzędzi uczenia maszynowego? (np. algorytmiczne wyszukiwanie nietypowych śladów, rozpoznawanie sygnatur efektywnego transferu).

Nadanie stopnia doktora oznacza, że badacz jest przygotowany do samodzielnego rozwiązania problemu naukowego. Mgr Rafał Kosman pokazał, że spełnia ten warunek, gdyż opanował umiejętność korzystania z literatury, doboru materiałów i metod badawczych, poprawnego zaprojektowania i przeprowadzenia eksperymentu, logicznego sformułowania wniosków końcowych oraz przygotowania publikacji.

Konkludując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Rafała Kosmana zatytułowana „Synteza oraz analiza procesów kinetycznych w pojedynczych koloidalnych kwazi-molekułach budowanych w oparciu o dwie kropki kwantowe sprzężone w bliskim polu” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024.1571 t.j. z dnia 2024.10.24).

W związku z powyższym wnioskuję o przyjęcie niniejszej rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Prof. dr hab. inż. Katarzyna Matczyszyn