



UNIwersytet
WARSAWSKI
Wydział Chemii



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 8 września, 2025

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Macieja Białego

pt. „*Plazmonowe sprzężenie kropek kwantowych z nanodrutami srebra w układach o kontrolowanej geometrii*”

przygotowanej pod opieką prof. dr hab. inż. Joanny Niedziółki-Jönsson (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk) i prof. dr. hab. Sebastiana Maćkowskiego (Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu), zrealizowanej w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych Warsaw-4-PhD w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Cele badawcze i główne wyniki pracy

Celem rozprawy doktorskiej mgr. Macieja Białego było zbadanie za pomocą technik optycznych sprzężenia plazmonowo-optycznego w układach hybrydowych składających się z kropek kwantowych z tellurku kadmu i nanodrutów srebra o ściśle kontrolowanej geometrii. Autor początkowo skoncentrował się na uzyskiwaniu pożądanego wzajemnego ułożenia nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych, kontroli stężenia kropek kwantowych w kroplach, co było kluczowe dla przeprowadzenia dalszych eksperymentów i możliwości interpretacji ich wyników. Aby osiągnąć założone cele, Autor przeprowadził szereg eksperymentów fizyko-chemicznych. Samodzielnie zsyntezował nanodrutu srebra za pomocą redukcji metodą *polyol*, optymalizując parametry reakcji, takie jak temperatura, rodzaj reduktora i masy cząsteczkowe opłaszczającego nanodrutu polimeru, co pozwoliło mu uzyskać nanodrutu o kontrolowanej morfologii. Następnie opracował metodę przestrzennej organizacji nanodrutów, umożliwiającą ich precyzyjne przesuwanie po powierzchni chemicznie zmodyfikowanego szkła bez uszkodzeń. Drugim kluczowym krokiem było opracowanie techniki osadzania kropli z kropek kwantowych, za pomocą mikrokapilary pozwalające na nanoszenie precyzyjnie odmierzonych objętości roztworu kropek kwantowych CdTe na podłoża z naniesionymi uprzednio nanodrutami Ag. Następnie Autor przeprowadził eksperymenty optyczne polegające na zdalnej indukcji fluorescencji kropek kwantowych, wykorzystując pojedynczy nanodrut srebra jako falowód transportujący polarytony plazmowe wzbudzone przez oświetlanie drutu wiązką laserową. W swej pracy wykazał, że intensywność fluorescencji kropek kwantowych zależy od stężenia ich zawiesiny a także przeprowadził pomiar długości propagacji polarytonów powierzchniowych w



nanodrutach srebra oraz zbadał transfer energii pomiędzy dwoma odseparowanymi nanodrutami srebra sprzężonymi wyschniętą kroplą z kropek kwantowych. Główne wyniki badań potwierdziły, że opracowane metody syntezy nanodrutów srebra oraz technika ich organizacji i osadzania kropek kwantowych umożliwiają dokładne, nowatorskie badania interakcji tych i podobnych nanomateriałów. Autor zademonstrował, że w skonstruowanych układach hybrydowych możliwy jest polarytonowy transfer energii między nanodrutami srebra na odległość rzędu kilku mikrometrów, efektywny transfer energii między nanodrutem a skupiskiem kropek kwantowych a także przekaz energii w obrębie samych kropek, co ma istotne znaczenie dla przyszłych zastosowań w dziedzinach takich jak nanofotonika i optoelektronika.

Układ i treść pracy

Recenzowana praca doktorska ma w znacznym stopniu układ standardowy tzn. podzielona jest na dwie sekcje zawierające odpowiednio wstęp literaturowy, opis materiałów i technik oraz sekcję poświęconą wynikom badań Autora. Ciekawym zabiegiem i urozmaicheniem pracy jest wyodrębnienie rozdziału zatytułowanego „Inspiracje literaturowe” (Rozdział 5) z sekcji literaturowej i poświęcenie go kluczowym opublikowanym wynikom i technikom, które Autor wykorzystał jako podwaliny swojej pracy eksperymentalnej.

Praca została podzielona na 13 rozdziałów, których układ jest logiczny, co ułatwia zrozumienie omawianych zagadnień i wyników. Wstęp oraz Rozdział 1 wprowadzają w tematykę nanostrukturalnych układów hybrydowych, omawiając nanocząstki metaliczne, nanodrutu srebra i kropki kwantowe. W Rozdziale 2 Autor skupia się na efekcie oddziaływania nanomateriałów w układach hybrydowych, zwracając uwagę na Försterowski rezonansowy przekaz energii oraz wpływ rezonansu plazmonowego na fluorescencję emiterów. Rozdział 3 poświęcony jest propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra, co stanowi fundament dla dalszych badań. W Rozdziale 4 Autor opisuje metody geometrycznej kontroli położenia układów hybrydowych, w tym hydrofobizację powierzchni szklanych za pomocą silanów oraz przestrzenną organizację nanodrutów i kropek kwantowych, co w następstwie pozwala na precyzyjne pozycjonowanie tych komponentów. W Rozdziale 6 omówiono materiały i techniki eksperymentalne, w tym syntezę nanodrutów srebra oraz właściwości kropek kwantowych. Rozdział 7 otwierający sekcję „Wyników własnych” zawiera szczegółowy opis celów projektu doktorskiego. W Rozdziałach 8 i 9 Autor szczegółowo przedstawia proces syntezy nanodrutów srebra oraz ich przestrzenną organizację. Rozdział 10 koncentruje się na badaniu właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych, analizując wpływ ich rozmieszczenia i modyfikacji chemicznych na parametry emisji. Rozdziały 11 i 12 poświęcone są badaniu zdalnego wzbudzenia kropek z kropek kwantowych oraz nieinwazyjnym pomiarom długości propagacji polarytonów powierzchniowych. W ostatnim rozdziale Autor bada propagację energii pomiędzy nanodrutami srebra oddzielonymi kroplą QDs, podkreślając wpływ geometrii układów hybrydowych na efektywność transferu energii. Praca zakończona jest zwięzłym podsumowaniem wymieniającym główne osiągnięcia pracy i spisem pozycji literaturowych.

Ocena strony merytorycznej



Autor osiągnął cele założone pracy i zweryfikował postawione pytania badawcze przeprowadzając i omawiając oprócz kluczowych wyników kolejne eksperymenty przygotowawcze i kontrolne. Wymienię poniżej najważniejsze moim zdaniem wyniki osiągnięte przez Autora.

Autor zbadał wpływ różnych kationów metali, rozpuszczalników oraz mas cząsteczkowych PVP na długość i średnicę uzyskiwanych nanodrutów srebra. Ustalił między innymi, że synteza nanodrutów Ag w glicerynie z chlorkiem chromu (III) oraz PVP o wysokiej masie cząsteczkowej pozwala otrzymywać nanodrutu o długości 60 mikrometrów i średnicy 200 nanometrów. Co istotne, nanodrutu o takiej morfologii są optymalne do precyzyjnej konstrukcji układów hybrydowych pozwalając na manipulowanie położeniem drutów bez ich uszkodzenia. Następnie Autor skoncentrował się na metodzie przestrzennej organizacji nanodrutów srebra na powierzchni szkła poddawanego procesowi modyfikacji chemicznej powierzchni. Kolejnym etapem było precyzyjne osadzanie kropli z kropek kwantowych. Badania Autora wykazały, że hydrofobizacja powierzchni mikrokapilary oraz podłoża poprawia przestrzenną precyzję depozycji i jednorodność osadzanych kropli. Na uznanie zasługuje fakt, że dzięki opracowanej metodzie udało mu się osadzić pojedyncze kropki kwantowe, co potwierdził wykorzystując czasowo-rozdzielczą mikroskopię fluorescencyjną. Opracowana metoda umożliwiła także przesuwanie wyschniętych kropli po powierzchni, co było kluczowe w kontekście tworzenia układów hybrydowych krople kropek kwantowych – nanodrutu Ag. W badaniach układów hybrydowych Autor wykazał najpierw efekty sprzężenia energii pomiędzy nanodrutami srebra a kropkami kwantowymi. Następnie zaobserwował i scharakteryzował transfer energii pomiędzy dwoma nanodrutami połączonymi jedynie brzegami osadzonej kropli. W badaniach ilościowych wyznaczył m.in. wartość długości propagacji polarytonów powierzchniowych dla różnych długości lasera wzbudzającego a także wpływ sprzężenia kropek kwantowych z nanodrutami złota na zakres widm i czasów zaniku ich fluorescencji. Fascynującym zjawiskiem jest również opisana przez Autora asymetria dwukierunkowej propagacji energii między nanodrutami połączonymi kropką zawierającą kropki kwantowe.

Przeprowadzone przez Autora badania dostarczyły cennych informacji na temat metod konstruowania i badania modelowych układów hybrydowych i zachodzących w nich procesach transferu energii w ściśle kontrolowanych warunkach eksperymentalnych. Wiele z przeprowadzonych eksperymentów ma charakter nowatorski i zostało przeprowadzonych dzięki specjalnie skonstruowanym układom optycznym szczegółowo opisanym i omówionym w tej pracy.

Pod względem merytorycznym praca prezentuje się wyróżniająco i zawiera przedstawioną w spójny sposób imponującą ilość wyników eksperymentalnych wraz ze szczegółowym ich opisem i systematycznym omówieniem.

Warto nadmienić, że wyniki Autora wchodzące w skład rozprawy zostały niedawno opublikowane w dwóch pierwszoautorskich pracach w uznanych czasopismach fizyko-chemicznych - *Journal of Physical Chemistry C* wydawanym przez Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne oraz *Physical Chemistry Chemical Physics* Królewskiego Towarzystwa Chemicznego. Jest on także współautorem innej pracy w *Journal of Physical Chemistry C*, której wyniki nie są jednak omawiane w tej rozprawie.



Na większość pojawiających się w trakcie czytania wątpliwości i pytań znalazłem odpowiedź czytając kolejne rozdziały pracy, jednak pozostaje kilka pytań, które chciałbym zadać Autorowi. 1) Jakie jest źródło fluorescencji światła 700/40 nm obserwowane na zdjęciach Rys. 67 na oświetlanych laserem końcach Ag NWs nie będących w kontakcie z QDs? Czy jest to efekt rozproszenia światła wzbudzającego i „niezerowej” transmisji przez zwierciadła dichroiczne wspomniane w Rozdziale 13.2, czy jest to efekt „boomerang” (wstecznej propagacji polarytonu po odbiciu się od końca NW)? Jeśli współwystępują, jaka jest wzajemna proporcja obu efektów? 2) Podobnie, czy w eksperymencie prezentowanym w Rozdziale 12.3 pojawiają się te zjawiska? 3) Czy możliwe są inne interpretacje intrygującego wyniku rozdzielania pasma fluorescencji w populacji kropli QDs na końcu nieoświetlanego NWs? 4) Czy wzbudzone QDs mogą być wtórnymi źródłami polarytonów o energii niższej niż pierwotna wiązka wzbudzająca przedłużając ich zasięg? 5) W jakim stopniu obecność otoczki polimerowej PVP o wysokiej masie cząsteczkowej jest niezbędna do przesuwania NWs za pomocą mikromanipulatora? Czy pozbycie się jej lub zredukowanie jej grubości mogłoby prowadzić do dalszego wzmocnienia transferu energii w układach hybrydowych?

Ocena strony formalnej pracy

Praca zawiera kilkadziesiąt ilustracji, schematów optycznych i zdjęć mikroskopowych. Są one czytelne i bardzo starannie, jednolicie sformatowane. Pewnym zdziwieniem może być dla czytelnika powtórzenie niektórych myśli, podobnych do siebie pod względem treści bloków tekstu a także ilustracji zawierających te same schematy eksperymentalne w kilku miejscach pracy. Jak się domyślam, są one konsekwencją przyjętego przez Autora układu pracy, w którym opisuje on kolejno „Inspiracje literaturowe”, „Techniki eksperymentalne” a następnie wyniki badań własnych w tych ostatnich wykorzystując poprzednio prezentowane ilustracje. Faktycznie, w ten sposób często łatwiej czyta się kluczowe rozdziały pracy tj. 10-13. Rozbicie takie może natomiast utrudniać prześledzenie niektórych wyników wstępnych i wymusza powtórzenie pewnych treści. Przykładowo, po lekturze sekcji 6.2 i 6.3 poświęconych syntezie „krótkich” i „długich” nanodrutów srebra, na spodziewane omówienie wyników i histogramy przedstawiające pomiary mikroskopowe otrzymanych materiałów, czytelnik czeka jeszcze kilkanaście stron.

Dużą zaletą pracy są czytelnie wyznaczone na początku pracy i na początku jej drugiej części cele badawcze wraz z zarysem sposobu ich realizacji a także krótkie podsumowania na końcu każdego z podrozdziałów opisujących wyniki własne Autora.

Pod względem językowym praca napisana jest przejrzysto, zrozumiale i poprawnie pod względem gramatycznym i stylistycznym językiem polskim. Doktorant prowadzi narrację w sposób formalny, przeważnie stosując stronę bierną i czas przeszły. Dobór cytowanych źródeł jest prawidłowy.

Z obowiązku recenzenta wymienię moje uwagi dotyczące strony technicznej i językowej pracy, nie wpływające na jej wysoką ocenę merytoryczną, przytaczając je w porządku występowania w tekście.

1) Czy metoda syntezy materiałów za pomocą mechanicznego ucierania prekursorów, „ścierania



UNIwersytet
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



prekursorów” jest faktycznie metodą typu *bottom-up*?, 2) W legendzie Rysunku 4 brakuje informacji, która krzywa odzwierciedla absorpcję, a która rozpraszanie. 3) Niektóre z odwołań literaturowych np. „[...] opublikowana przez Murray i inni polegająca na [...]”, „W pracy Akimov i inni przedstawiony [...]” są niepoprawnymi językowo kalkami z j. angielskiego. 4) Omawiany na str. 27 współczynnik orientacji k^2 a nie k zmienia się w zakresie od 0 do 4. 5) Str. 39, PDMS to w tym przypadku polidimetylosiloksan a nie polidimetoksylsiloksan; w wykazie skrótów nazwa ta podana jest poprawnie. 6) W opisie pułapkowania optycznego pojawia się zarówno „mikrosfera krzemowa” jak i „mikrosfera SiO_2 ”. 7) Zdania kończące r. 5.4. „transfer energii [...] z pomocą platformy optycznej na kropki kropek kwantowych.” było dla mnie niejasne. 8) W kontekście zastosowanej metody depozycji QDs zastanawiam się, czy określenie „wyschnięta kropla” nie byłoby bardziej precyzyjne?

Podsumowanie

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Macieja Białego pt. „*Plazmonowe sprzężenie kropek kwantowych z nanodrutami srebra w układach o kontrolowanej geometrii*” w pełni spełnia wymogi zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych. Doktorant wykazała się świetną umiejętnością planowania i przeprowadzenia prac eksperymentalnych oraz biegłością analizy i syntezy zgromadzonych danych. Dlatego wnoszę do szanownej Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie prośbę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam również, że z uwagi na wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres przeprowadzonych prac jak i czytelny sposób prezentacji wyników rozprawa zasługuje na wyróżnienie, o które niniejszym wnioskuję.

Paweł Majewski

Paweł W. Majewski