

Poznań, 10.09.2025

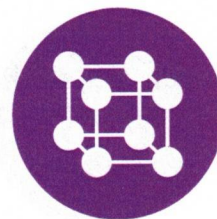
dr hab. inż. Łukasz Piątkowski, prof. PP
Instytut Fizyki,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
ul Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej pana Macieja Białego pt. Plazmonowe sprzężenie kropek kwantowych z nanodrutami srebra w układach o kontrolowanej geometrii

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, autorstwa pana Macieja Białego, powstała w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w ramach kształcenia w Warszawskiej Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych Warsaw-4-PhD. Promotorami rozprawy doktorskiej są prof. dr hab. inż. Joanna Niedziółka-Jönsson z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk oraz prof. dr hab. Sebastian Maćkowski z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Rozprawa doktorska pana Macieja Białego dotyczy badania procesów przeniesienia energii w układach hybrydowych w nanoskali. Przykładem takich układów jest struktura nanodrut srebra - kropka/kropki kwantowe. W nanodrutach srebra możliwe jest wzbudzenie polarytonów powierzchniowych, które efektywnie propagują wzdłuż nanodrutów. Przy zachowaniu odpowiednich warunków polaryton może wzbudzić kropki kwantowe znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie nanopręta. Takie przekazywanie energii pomiędzy nanoobjektami może zachodzić wielokrotnie w zależności od warunków środowiskowych, architektury układ oraz właściwości fizykochemicznych samych nanoobjektów. Niezwykle ważnym aspektem badania fundamentalnych procesów zachodzących w nano-hetero-układach jest możliwość aktywnej kontroli ich architektury. 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 głównie technologii fotowoltaicznych, czy też 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. To niesie ze sobą konieczność: po pierwsze - opracowywania metod umożliwiających aktywną kontrolę architektury takich układów, a po drugie - charakteryzacji układów złożonych z różnego rodzaju materiałów, w różnych środowiskach w celu określenia mechanizmów

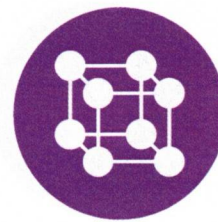


oddziaływań pomiędzy elementami aktywnymi w takich układach (np. nanodrut metaliczny, pojedynczy emiter). Tego typu badania mają charakter interdyscyplinarny i łączą ze sobą elementy chemii, fizyki, inżynierii materiałowej, a także mechaniki. Dla rozwoju technologii nanofotonicznych oraz optoelektronicznych, badania o charakterze podstawowym, ukierunkowane na opis fundamentalnych oddziaływań w nanoskali oraz rozwiązywanie fundamentalnych problemów nanoinżynierii, są nieocenione. Rozprawa doktorska pana Macieja Białego doskonale wpisuje się w ten trend badawczy.

Ocena merytoryczna

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, w formie tradycyjnej książki (nie tzw. zszywka). Kontekst i motywacja dla przeprowadzonych badań nakreślone są w krótkim rozdziale wprowadzającym (wstępie). Autor podkreśla w nim znaczenie tworzenia hetero-nano-struktur oraz badania podstawowych mechanizmów oddziaływań pomiędzy różnymi strukturami w nanoskali. Rozdziały od pierwszego do trzeciego zawierają dość obszernie wprowadzenie teoretyczne obejmujące w mojej ocenie najważniejsze informacje potrzebne do zrozumienia przeprowadzonych eksperymentów. W tej części pracy autor prezentuje zarówno kwestie czysto eksperymentalne dotyczące metod kontroli wzajemnego ułożenia nanostruktur jak i podstawowe mechanizmy fizyko-chemiczne stojące u podstaw oddziaływań pomiędzy hetero-strukturami w nanoskali. Rozdziały te napisane są bardzo przejrzysto i zapewniają informacje niezbędne do lektury kolejnej części pracy. Klarowność, zwięzłość, a zarazem duża wartość merytoryczna (odnośniki do ponad 200 pozycji literaturowych) wskazują na gruntowne opanowanie omawianej tematyki przez Doktoranta.

W rozdziale ósmym opisana została metoda polyol syntezy nanodrutów srebra, pozwalająca na selektywną syntezę nanodrutów o różnej długości. Przedstawiono również wyniki charakteryzacji morfologicznej nanodrutów, ich długości oraz średnicy (mikroskopia ciemnego pola oraz skaningowa mikroskopia elektronowa), a także wyniki pomiarów właściwości spektralnych poprzez pomiar współczynnika ekstynkcji. Rozdział dziewiąty poświęcony jest opisowi metodologii przestrzennej organizacji nanodrutów srebra za pomocą szklanych mikroprętów. Doktorant przedstawił krok po kroku proces charakteryzacji optycznej nanodrutów oraz ich przestrzennej organizacji. Zauważono, że optymalne jest przesuwanie nanodrutów poprzez umiejscowienie szklanego mikropręta na końcu nanodrutu, a nie na jego środku. Ponadto zaobserwowano korelację pomiędzy potencjalnym odkształceniem nanodrutów, a ich właściwościami morfologicznymi (długość i grubość). W rozdziale dziesiątym przedstawiono metodę kontrolowanego osadzania kropek z kropkami kwantowymi. Doktorant przeprowadził systematyczne badania analizując wpływ parametrów takich jak hydrofobizacja powierzchni i mikropilary oraz średnica mikropilary na kształt oraz jednorodność osadzonych warstw kropek kwantowych. Doktorant przedstawił również metodę przesuwania kropek zawiesiny kropek

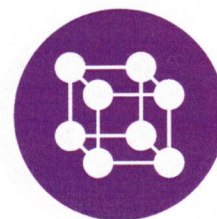


kwantowych z wykorzystaniem szklanego mikropręta. Na koniec przeanalizowano intensywność fluorescencji oraz przeprowadzono pomiary kinetyki fluorescencji co pozwoliło oszacować stężenie potrzebne do osadzenia pojedynczych (tudzież kilku kropek kwantowych) z jednej kropli. Podsumowując, rozdziały ósmy do dziesiąty przedstawiają badania referencyjne i testy, które zapewne były czasochłonne, wymagały wieloparametrycznego podejścia, a wyniki tychże testów są kluczowe w kontekście badań przedstawionych w kolejnych rozdziałach.

W rozdziale jedenastym Doktorant opisał eksperyment polegający na przygotowaniu układu hybrydowego nanodrut srebra - kropki kwantowe, a następnie na pomiarze zdalnego wzbudzenia kropek kwantowych poprzez propagujące polarytyny powierzchniowe generowane na przeciwnym końcu nanopręta. W eksperymencie zmieniano moc lasera wzbudzającego oraz stężenie kropek kwantowych monitorując natężenie fluorescencji emitowanej przez kropki kwantowe. Pewien niedosyt pozostawia analiza danych, która mogłaby zostać poszerzona o analizę intensywności fluorescencji w funkcji jednej zmiennej tj. od mocy lasera wzbudzającego oraz niezależnie od stężenia kropek kwantowych. W rozdziale dwunastym przedstawione zostały wyniki badań nad długością propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra. Doktorant wykorzystał do tego kroplę z kropkami kwantowymi, która przesuwana była wzdłuż nanodrutu, a rejestrowane natężenie fluorescencji odpowiadało efektywności propagacji polarytonu wzdłuż nanodrutu. Analiza ilościowa wykazała zależność długości propagacji polarytonu od długości fali wzbudzenia, przy czym im krótsza długość fali wzbudzenia tym krótsza długość propagacji polarytonu. Rozdział trzynasty poświęcony jest badaniom nad możliwością przeniesienia energii pomiędzy dwoma nanodrutami srebra odseparowanymi między sobą kroplą z kropkami kwantowymi. W eksperymencie wykazano brak wpływu kąta między nanodrutami na efektywność propagacji energii z jednego nanodrutu do drugiego. Zmierzono również widma emisji fluorescencji zdalnie wzbudzonych kropek kwantowych, które wykazały obecność kropek kwantowych o różnych rozmiarach. Wraz z pomiarami czasów życia fluorescencji, wynik ten wskazuje na obecność procesu bezemisijnego przeniesienia energii pomiędzy kropkami kwantowymi.

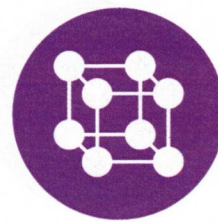
Praca doktorska pana Macieja Białego od strony merytorycznej jest bardzo dobra i trudno w niej znaleźć poważne uchybienia. Tym czego w moim odczuciu zabrakło jest dyskusja i wskazanie potencjalnych dalszych kierunków badań - wydaje się, że analiza ilościowa obserwowanych zjawisk mogłaby zostać pogłębiona, w szczególności w przypadku gdyby przedstawione eksperymenty zostały rozbudowane do jeszcze bardziej wyrafinowanych geometrii. W trakcie lektury pracy pojawiło się jednak kilka kwestii, które wzbudziły moje zainteresowanie oraz w niektórych przypadkach drobne wątpliwości, co do których chciałbym aby Doktorant się odniósł. Oto one:

1. Str. 69 oraz 72, Rys. 43A, 45B oraz 45C - na wszystkich obrazach mikroskopowych nanodrutu srebra wykazują silnie anizotropowy rozkład kierunków ułożenia na podłożu. Zakładam, że nie jest to wynik intencjonalnego ułożenia nanodrutów przez Doktoranta.



Zatem, czy istnieją jakieś przesłanki sugerujące skąd może wynikać tak silnie anizotropowe ułożenie nanodrutów?

2. Str. 78, rysunek 49 - czy Doktorant podjął próbę zbadania długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra, które uległy odkształceniu, tak jak np. nanodruły przedstawione na rysunku 49F i 49G? Czy propagacja w takich nanodrutach jest zaburzona, a jeśli tak to w jakim stopniu? W tym samym rozdziale, na stronie 81 wspomniany jest rysunek 50D, jednakże rysunek 50 na stronie 80 posiada jedynie 3 panele, A-C.
3. Str. 106, rysunek 67 - Na rysunku przedstawiono profile natężenia fluorescencji dla 5 układów, które różniły się zarówno stężeniem kropek kwantowych jak i mocą lasera wzbudzającego, a zatem mamy do czynienia z dwiema zmiennymi. Być może warto byłoby zaprezentować np. zintegrowaną fluorescencję w funkcji tylko mocy wzbudzenia oraz tylko w funkcji stężenia kropek kwantowych (a więc po normalizacji do mocy wzbudzenia). Pozwoliło by to przeanalizować zależności intensywności fluorescencji od mocy wzbudzenia oraz stężenia kropek kwantowych.
4. Str. 110, rysunek 69A - na rysunku można zauważyć, że nanodrut srebra w miejscu gdzie umieszczona jest kropla z kropkami kwantowymi podlega odkształceniu (lokalnie falisty kształt). Czy jest to rzeczywisty efekt, czy raczej złudzenie optyczne wynikające być może z załamania światła?
5. Str. 114, rysunek 71 - W rozprawie widnieje stwierdzenie, że "Krótsza długość propagacji polarytonów powierzchniowych dla krótszych długości fal wzbudzenia wynika z większego wnikania pola elektromagnetycznego w głąb struktury metalicznej" - czy możliwe jest teoretyczne oszacowanie względnej różnicy w długości propagacji dla różnych długości fal wzbudzenia polarytonów oraz porównanie ze zmianami obserwowanymi w eksperymencie? Nie chodzi o absolutne wartości, a jedynie o względną zmianę, co mogłoby dać dodatkowe potwierdzenie przedstawionej interpretacji wyników.
6. Str. 130 - dyskusja na temat obecności procesu FRET. Czy można oszacować na podstawie stężenia kropek kwantowych jaka odległość (średnio) dzieli kropki kwantowe? Mogłoby to posłużyć jako dodatkowy wskaźnik obecności procesu przeniesienia energii typu FRET. Ponadto, w odniesieniu do przedstawionej w rozprawie dyskusji - czy Doktorant mógłby zasugerować podejście eksperymentalne pozwalające na niepodważalne udowodnienie obecności procesu FRET?
7. Czy doktorant brał udział w modyfikacjach, rozbudowie, konstrukcji wykorzystywanych układów mikroskopowych?
8. Jak była długość impulsów lasera impulsowego emitującego światło o długości fali 640 nm, wykorzystywanego do pomiarów zaniku fluorescencji? Nie znalazłem takiej informacji w rozprawie.

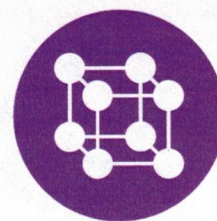


Ocena formalna

Rozprawa napisana jest w języku polskim, składa się z trzynastu rozdziałów i jako całość obejmuje 146 stron. Składają się na nią: rozdziały pierwszy do czwartego, wprowadzające czytelnika w świat mikroskopii w nanoskali, które zawierają zwięzły opis przykładów układów hybrydowych, oddziaływań nanomateriałów w układach hybrydowych, efektów polarytonowych w nanodrutach srebra, czy też wreszcie opis metod i przykładów kontroli organizacji materiałów w nanoskali. Rozdziały te stanowią bazę teoretyczną niezbędną do zrozumienia eksperymentów opisanych w dalszej części pracy. W rozdziale piątym autor prezentuje zwięzły przegląd literatury, prezentując najciekawsze doniesienia ze świata nauki bezpośrednio związane z i motywujące przeprowadzone badania. Rozdział szósty poświęcony jest szczegółowemu opisowi wykorzystanych technik eksperymentalnych, zarówno mikroskopowych jak i tych dotyczących preparatyki próbek. W kolejnym rozdziale - siódmym, autor przedstawia założenia i cele projektu doktorskiego. Rozdziały od ósmego do trzynastego obejmują wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Pracę zamyka krótkie podsumowanie w języku polskim, obszerna lista odnośników literaturowych oraz na samym końcu podsumowanie rozprawy w języku angielskim.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw mających formę książki. W tym kontekście, na uznanie zasługuje część wstępna rozprawy. Ma ona dobrze przemyślaną strukturę, odpowiedni stopień szczegółowości, napisana jest w sposób przystępny dla czytelnika. Zawarte w pracy rysunki, w zdecydowanej większości, są wysokiej jakości, wykonane starannie i w spójnym stylu. Całość prezentuje się też dobrze od strony typograficznej. Czytając rozprawę napotkałem niewiele błędów edytorskich. Mają one raczej charakter pewnego braku precyzji w formułowanych stwierdzeniach i ostatecznie nie wpływają negatywnie na moją ocenę jakości pracy doktorskiej. Wymieniam je poniżej w porządku w jakim się pojawiają w pracy:

- Str. 6-7 - spis treści - tytuły podrozdziałów nachodzące na numerację stron;
- Str. 11 - drugie zdanie rozpoczyna się od "Jedynym...", a powinno być "Jednym...";
- Str. 15, 18 - jakość rysunków np nr 1 oraz 3 pozostawia pewien niedosyt. W przypadku tak prostych schematów autor mógłby wykonać je własnoręcznie, co zapewne odbiłoby się pozytywnie na ich jakości;
- Str. 59 - "...przy procesie osadzania kropeł z kropek kwantowych...", powinno być "...kropeł z kropkami kwantowymi..."; Ten sam paragraf, kilka linijek niżej - ten sam komentarz;
- Str. 60 - dół strony: 635nm - brak spacji przed jednostką;
- Str. 61 - dół strony: "...rejestrowano natężenia pojedynczych punktów...", powinno być "...rejestrowano natężenia fluorescencji w pojedynczych punktach..."



Podsumowanie

Rozprawę doktorską autorstwa pana Macieja Białego oceniam bardzo wysoko. Doktorant z powodzeniem zrealizował ambitne cele projektu doktorskiego. Jako pierwszy można uznać syntezę nanodrutów srebra oraz kontrolowaną przestrzenną organizację układów hybrydowych nanodrut - kropla z kropkami kwantowymi. Kontrola geometrii układów hybrydowych, możliwość dowolnej manipulacji umiejscowienia zarówno nanodrutów jak i kropli z kropkami kwantowymi, były nie tylko kluczowe w kontekście możliwości wykonania dalszych eksperymentów, ale również stanowią bazę pod projektowanie innych układów o bardziej skomplikowanej architekturze. Drugim osiągnięciem było przeprowadzenie nietrywialnych eksperymentów mających na celu zbadanie propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra, a następnie wykorzystanie tychże polarytonów to zdalnego wzbudzenia kropek kwantowych w układach hybrydowych. Poza czysto naukowymi aspektami, praca doktorska pana Macieja Białego posiada ogromne walory dydaktyczne, które zapewne zostaną docenione przez kolejne pokolenia studentów oraz doktorantów Instytutu Chemii Fizycznej oraz Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. 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. Szkoda, że Doktorant nie umieścił w swojej rozprawie doktorskiej informacji dotyczących innych osiągnięć naukowych oraz okołonaukowych, np. udziału w konferencjach naukowych, współpracy z innymi grupami naukowymi, czy też dotyczących odbytych staży naukowych.

Przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską przeczytałem z dużym zainteresowaniem, a jej lektura nie pozostawia wątpliwości, że pan Maciej Biały 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 Macieja Białego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony niniejszej rozprawy doktorskiej.

Z wyrazami szacunku,
Łukasz Piątkowski

DYREKTOR
Instytutu Fizyki
Łukasz Piątkowski
dr hab. inż. Łukasz Piątkowski, prof. PP