



Toruń, 24 lutego 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Patrycji Kowalik, z tytułowanej "Układy hybrydowe zbudowane z nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ i organicznych ligandów bioaktywnych do zastosowań biomedycznych", przedstawionej Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej w Warszawie

Rozprawa doktorska magister inżynier Patrycji Kowalik, z tytułowana *Układy hybrydowe zbudowane z nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ i organicznych ligandów bioaktywnych do zastosowań biomedycznych* została przygotowana pod kierunkiem dwojga promotorów: dr. hab. inż. Piotra Bujaka, prof. PW z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz prof. dr. hab. Anny Marii Nowickiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Badania naukowe opisane w rozprawie były finansowane w ramach dwóch projektów Opus przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki, a także wsparte dzięki programowi Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza finansowanemu przez Ministerstwo Edukacji i Nauki. Zakres merytoryczny rozprawy obejmuje syntezę wieloskładnikowych nanokryształów półprzewodnikowych, zarówno w konfiguracji samego rdzenia jak i w konfiguracji rdzeń/otoczka. Drugim istotnym zagadnieniem jest wszechstronna charakteryzacja tych nanomateriałów zarówno pod względem ich własności optycznych jak i struktury. Kolejnym problemem poruszonym w rozprawie jest kontrola hydrofilowości i hydrofobowości tych nanokryształów poprzez prowadzenie reakcji wymiany ligandów. Tematyka podjęta w rozprawie jest niezwykle atrakcyjna i aktualna, zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i potencjalnych zastosowań, gdyż wpisuje się w wysiłki zmierzające do opracowania nowych nanomateriałów o zadanych własnościach luminescencyjnych i kontrolowanej powierzchni, ale pozbawionych wysoce szkodliwych metali.

Pomimo wysokiej oceny podjętej tematyki badawczej, przyjętej strategii eksperymentalnej i różnorodności uzyskanych wyników, przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska wymaga poprawy w celu spełnienia warunków wymaganych odpowiednimi przepisami prawa, i w związku z tym – w swojej obecnej wersji – nie pozwala mi na sformułowanie pozytywnej rekomendacji. Jestem jednak przekonany, że uzupełnienie części merytorycznej pracy o zagadnienia wyszczególnione i opisane w dalszej części recenzji, przyczyni się do jakościowej poprawy tej dysertacji doktorskiej.

Przed dyskusją bardziej szczegółową, chciałbym odnieść się do ogólnego wrażenia, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. Nie jest ono niestety pozytywne, gdyż w mojej ocenie rozprawa ta jest niezbyt umiejętnym połączeniem monografii dotyczącej syntezy i funkcjonalizacji nanokryształów półprzewodnikowych, której ambicją było przytoczenie wszystkich publikacji związanych z tym tematem, z zeszytem laboratoryjnym, w którym opisane zostały rozmaite eksperymenty przeprowadzone dla uzyskanych nanokryształów. Zarówno dobór publikacji opisanych we wstępie (ponad 120 stron i prawie 300 odnośników literaturowych), jak i eksperymenty zawarte w części poświęconej opisowi badań własnych, tworzą – i w miarę lektury dysertacji – wzmacniają wrażenie chaosu i braku spójności tematycznej. Brakującym natomiast elementem rozprawy są krótkie podsumowania poszczególnych rozdziałów oraz wstępy do nich, w których wskazane byłyby, odpowiednio, najważniejsze wnioski z opisywanych badań i najważniejsze motywacje stojące za ich podjęciem.

Wyróżniam cztery podstawowe aspekty rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Kowalik, które wymagają szczególnej uwagi:

1. Na wstępie chciałbym zwrócić uwagę na strukturę rozprawy. Sprawia ona wrażenie nieprzemyślanej i niekonsekwentnej. Skutkiem tego rozprawa dużo traci na spójności. Rozdział 2 rzekomo jest poświęcony nanomateriałom, ale jego zawartość to przede wszystkim niezwykle chaotyczny i skrótowy opis arbitralnie wybranych technik otrzymywania nanostruktur. Kilka zdań w tym rozdziale pozbawionych jest podmiotu, co również nie ułatwia lektury. Nie rozumiem też, jak z jednej strony charakter nanostrukturalny materiału wynika z wpływu rozmiaru na własności tego materiału, a z drugiej – z „możliwości praktycznych metody otrzymywania”, i w jaki sposób prowadzi to do wniosku, że „statystycznie za dolną granicę rozmiaru przyjmuje się rozmiar na poziomie około 1 nm”. Takie sformułowanie jest po prostu bez sensu. Jedyne – choć niezwykle skąpe – informacje dotyczące *sensu stricto* nanomateriałów są zawarte w ostatnim paragrafie tego krótkiego rozdziału. Chaos panuje też w rozdziale 3, w którym informacje o własnościach materiałów objętościowych przemieszane są z własnościami nanokryształów różnego rodzaju, opisem wpływu uwięzienia kwantowego na wartości przejść ekscytonowych, czy dyskusją zależności frakcji atomów powierzchniowych i temperatury topnienia od rozmiaru materiału. Rozdział 3 zakończony jest opisem mechanizmów otrzymywania „koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników”, a kolejny rozdział

poświęcony jest opisowi metod otrzymywania tego typu układów. Prowadzi to do sytuacji, w której na stronie 65 pojawia się odnośnik do Rys. 13, znajdującego się na stronie 38, a w obu tych miejscach opisywane są podobne (identyczne) zagadnienia. Podobnie, przedmiotem rozprawy nie jest kontrola geometrii nanokryształów, a dyskusja tych zagadnień pojawia się w kilku miejscach w pracy. Wreszcie, w rozdziałach zatytułowanych „Metody otrzymywania...” przedstawiona jest dyskusja mechanizmów rekombinacji promienistej w nanokryształach rozmaitych typów. Tak jak napisałem wcześniej, struktura części literaturowej jest chaotyczna i nieprzemyślana.

Logiczną sekwencją opisu fizyki i chemii nanokryształów, na potrzeby przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej, może być następujący porządek: półprzewodniki objętościowe, typy nanokryształów, metody otrzymywania, badania strukturalne, metody funkcjonalizacji powierzchni, wyznaczanie wartości przejść energetycznych i badania własności optycznych, zastosowania biomedyczne.

Zupełnie niezrozumiałe z punktu widzenia zakresu merytorycznego rozprawy jest zamieszczenie w niej szczegółowego opisu zastosowań nanokryształów w strukturach QD-LED.

Nie znajduję też uzasadnienia dla umieszczenia w rozprawie rozdziału 14.

2. Drugim istotnym problemem jest włączenie do rozprawy wyników opisanych w rozdziale 9, poświęconym wykorzystaniu bioaktywnych układów hybrydowych opartych o hydrofilowe nanokryształy stopowe $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ w badaniach biologicznych. Rozdział ten – stanowiący jedną z istotnych części opisu rzekomych badań własnych przedstawionych w rozprawie – opatrzony jest kuriozalnym komentarzem, w którym Autorka stwierdza, że zawarte w tym rozdziale wyniki zostały uzyskane przez kogoś innego, ale dla wytworzonych przez Nią nanokryształów. To w moim najgłębszym przekonaniu, nie uprawnia do zamieszczenia tych wyników w głównej części rozprawy doktorskiej.
3. W rozprawie przedstawiona jest koncepcja, według której w przypadku nanokryształów CdSe (strona 28) „na widmie absorpcyjnym występuje pik ekscytonowy, odpowiadający podstawowemu przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia”. W pierwszym odruchu uznałem to za swoisty lapsus, ale zdania o podobnej treści pojawiają się w rozprawie w liczbie przynajmniej dziesięciu, co wskazuje na istotny problem Doktorantki ze zrozumieniem fizyki

układów zero-wymiarowych, w których lokalizacja elektronu zachodzi we wszystkich trzech wymiarach. W takich układach bowiem, włączając w to nanokryształy półprzewodnikowe, nie występują pasma energetyczne, a poziomy energetyczne. Znaczących błędów merytorycznych jest w rozprawie więcej. Wskażę jeszcze na to, że nie jest prawdą, że stałe sieci krystalicznej (nazwane w rozprawie wartościami parametrów komórek elementarnych) półprzewodników CdSe i ZnSe (strona 38) są zbliżone. Różnica stałych sieci krystalicznej wynosi ponad 7%, co jest wartością znaczną. Otrzymanie nanokryształów stopowych w tym przypadku wynika raczej z faktu tożsamyh struktur sieci krystalicznych (blendy cynkowa). Ponadto, na Rys. 108 i 109 żadna z krzywych nie może zostać uznana za dopasowanie do danych eksperymentalnych. Jeśli tak jest, to niezbędne jest wskazanie zależności, która została dopasowana do wyników pomiaru, a na pewno nie jest to zależność (25) czy (26). Rodzi się zatem pytanie, w jaki sposób wyznaczono wielkości umieszczone w Tab. 19 i jak została określona jakość dopasowań.

Nie jest również prawdą stwierdzenie umieszczone na stronie 56, że dojrzewanie Oswalda wpływa niekorzystnie na rozkład rozmiarów otrzymywanych nanokryształów. Jest dokładnie odwrotnie, o czym zresztą świadczy schemat przedstawiony na Rys. 23.

W przypadku map przedstawionych na Rys. 80 Doktorantka zdecydowała się umieścić linie zaznaczone kolorem białym, które niczemu nie odpowiadają. W przypadku takich map linie horyzontalne można traktować jako widma emisji dla danej długości fali wzbudzenia, a linie wertykalne – jako widma wzbudzenia emisji dla określonej długości fali detekcji. Linie narysowane pod kątem dowolnym nie mają żadnego sensu fizycznego.

Zadziwiającym jest również fakt braku komentarza w przypadku na przykład Rys. 83, na którym przedstawiono schemat kanałów rekombinacji promienistej w nanokryształach. Sytuacja taka powtarza się przy kilku innych okazjach. O ile w przypadku artykułu naukowego tego typu praktyka jest „dopuszczalna”, o tyle w rozprawie doktorskiej wykresy i schematy będące podstawą interpretacji wyników badań uzyskanych w tej rozprawie powinny być przedyskutowane.

4. Ostatnia znacząca uwaga dotyczy strony edytorskiej rozprawy. Wiele rysunków jest nieczytelnych, zwłaszcza tych, na których przedstawione są histogramy rozmiarów nanokryształów lub parametry odczytane z widm EDS. Jeśli jakaś informacja jest

istotna, to powinna być ona przedstawiona w sposób czytelny. A jeśli jakaś informacja jest nieistotna, to powinna zostać z rysunku usunięta.

W opisie technik eksperymentalnych nie znalazłem informacji o długości impulsu i częstości repetycji laserów impulsowych. Długość drogi optycznej użytej kuwety nie wynosiła 100 mm.

Poniżej przedstawiam szczegółową, choć na pewno niepełną listę uwag, poprawek, komentarzy i pytań:

Strona 19 – co to jest „nanotechnologia otrzymywania”?

Strona 19 – w mojej ocenie terminologię 1D, 2D, 3D i 0D wiąże się z liczbą wymiarów, w których możliwe jest swobodne poruszanie się elektronu (lub też dziury, ekscytonu). Innymi słowy kropki kwantowe są materiałami 0D, a studnie kwantowe są materiałami 2D.

Strona 21 – termin „koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników” jest niezręczny językowo, podobnie jak powszechne w rozprawie rozbudowane wersje tego terminu. Nanokryształy w zdecydowanej większości przypadków są koloidami, więc może nie ma potrzeby podkreślania tego faktu przy każdej nadarzającej się okazji. Poza tym, w rozprawie opisywane są jedynie nanostruktury z półprzewodników nieorganicznych, zatem też trudno jest mi znaleźć uzasadnienie dla nieustannego przywoływania tego zwrotu, który jest jednak gramatycznym potworkiem.

Strona 23 – sformułowanie „nanostruktura przechodzi w budowę sferyczną” jest niefortunne

Strona 40 – co to jest „przesunięcie wykresu”?

Strona 65 – co to jest „podobieństwo w sieci krystalicznej”? Niezrozumiałe jest rozróżnianie „pików” na emisyjny i ekscytonowy. Pierwszy przymiotnik opisuje technikę pomiarową, drugi obiekt biorący udział w procesie. W szczególności, emisja, której dotyczy „pik emisyjny” jest emisją ekscytonu. Proponuję używać pojęcia pasmo emisyjne i pasmo absorpcyjne.

Strona 66 – jak to jest możliwe, biorąc pod uwagę dane przedstawione na Rys. 7, że nanokryształy rdzeń/otoczka CdSe/CdS są strukturami typu II?

Rys. 63 – pod wpływem wymiany ligandów widma luminescencji nanokryształów ulegają znaczącym zmianom. Zmienia się nie tylko natężenie emisji, ale także położenie maksimum czy też szerokość linii emisyjnej. Obserwacja ta jest pozostawiona bez wyjaśnienia, a przyznaję, że zachowanie przedstawione na Rys. 63 jest dalekie od oczywistego.

Rys. 80 – jak to jest możliwe, że w widmach zmierzonych dla długości fali wzbudzenia równej 430 nm obserwowana jest emisja w obszarze fal krótszych niż długość fali wzbudzenia?

Rys 107 – jak to jest możliwe, że dla próbki In-0 widmo wzbudzenia luminescencji znajduje się w obszarze spektralnym, w którym nie ma absorpcji? Ten fakt nie jest wyjaśniony w dyskusji wyników przedstawionych na tym rysunku.

W kolejnych rozdziałach również jest wiele podobnych błędów, ale pozostawię to już wnikliwości i skrupulatności Doktorantki, aby te błędy odszukać i wprowadzić odpowiednie poprawki.

Podsumowując, w przedstawionej mi formie, rozprawa nie spełnia kryteriów stawianych rozprawom doktorskim, w związku z tym moja konkluzja jest warunkowo pozytywna, a sam manuskrypt powinien zostać gruntownie poprawiony. Sugerowane poprawki dotyczą nie tylko drobnych, choć irytujących, niedociągnięć redakcyjnych i braku dbałości o prawidłowe wyrażanie myśli, ale także są związane z poważnymi problemami merytorycznymi. Wyjaśnienia wymaga też udział Autorki w przeprowadzonych eksperymentach. O ile zrozumiałe jest, że mnogość technik stosowanych do charakteryzacji nanokryształów półprzewodnikowych wymaga szeregu współprac, o tyle – z drugiej strony – informacja dotycząca wkładu Doktorantki w powstanie opisywanych w rozprawie wyników badań nie powinna budzić żadnych wątpliwości.

Rozprawa doktorska przygotowana przez magister inżynier Patrycję Kowalik jest dziełem chaotycznym, zawierającym wyniki, które nie powinny się znaleźć w rozprawie doktorskiej, wymagającym dalszej uważnej pracy. Wyniki opisanych eksperymentów wydają się być solidne i naukowo wartościowe, ale rozprawa w obecnym kształcie nie pozwala na wystawienie pozytywnej rekomendacji. Uwagi przytoczone w recenzji w mojej opinii w jednoznaczny sposób to potwierdzają. Moja konkluzja jest zatem warunkowa, wskazująca na kwestie wymagające poprawy w rozprawie doktorskiej w celu spełnienia kryteriów stawianych w postępowaniu o nadanie stopnia doktora.



Sebastian Mackowski