



Dr hab. Beata Wielgus-Kutrowska, prof. UW
Tel. 22-55-32-339
e-mail: Beata.Wielgus-Kutrowska@fuw.edu.pl

Warszawa, dnia 21 sierpnia 2026 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Schlichtholz pt.

**„BEZPROMIENISTY TRANSPORT ELEKTRONOWEJ ENERGII
WZBUDZENIA W NANOSTRUKTURACH O SYMETRII SFERYCZNEJ I
CYLINDRYCZNEJ”**

przygotowanej pod opieką
prof. dr hab. Piotra Bojarskiego i dr hab. Anny Synak, prof. UG,
na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego,
w Instytucie Fizyki Doświadczalnej,
w Zakładzie Biomateriałów i Fizyki Medycznej

Modele bezpromienistego transferu energii były początkowo tworzone dla układów nieskończonych, w cieczach lub polimerach. Aby opisać taki transfer energii w fizycznych nanostrukturach, w których istotną rolę odgrywa ich kształt, efekty brzegowe, liczba fluoroforów, gęstość ich rozmieszczenia i sposób przyłączenia do powierzchni, należało zaprojektować nowe modele uwzględniające wyżej wymienione cechy obiektów o skończonych rozmiarach. Przy dynamicznym rozwoju badań eksperymentalnych w nanoskali takie modele są niezbędne do ilościowego opisu zachodzących procesów, a uzupełnienie braków w opisie teoretycznym ma istotne znaczenie zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i z perspektywy zastosowań w nanotechnologii, fotonice, optoelektronice i nanomedycynie.

Praca doktorska mgr Agnieszki Schlichtholz doskonale wpisuje się w ten nurt badawczy wypełniając częściowo lukę pomiędzy eksperymentem, a ilościowym opisem teoretycznym transportu energii w układach o skończonych rozmiarach i ściśle określonej geometrii. Doktorantka zaproponowała modele teoretyczne do opisu transportu energii wzbudzenia w układach o różnej symetrii (sferycznej lub cylindrycznej) i o różnym rozmieszczeniu fluoroforów (na powierzchni lub w objętości dyskutowanej nanostruktury). Ich weryfikacji dokonała wykorzystując symulacje Monte Carlo.

Rozprawa została przygotowana w laboratorium prof. Piotra Bojarskiego zajmującego się badaniem procesów transportu energii wzbudzenia elektronowego metodami spektroskopii fluorescencyjnej i modelowania matematycznego. Jego wsparcie merytoryczne i metodologiczne zapewnia wysoką jakość uzyskanych wyników. Połączenie doświadczenia eksperymentatora i teoretyka umożliwia odpowiednie postawienie pytań teoretycznych i określenie przydatności uzyskanych modeli do zastosowań eksperymentalnych. Takie podejście nadaje długofalowy sens wykonywanym obliczeniom.

W ramach dorobku naukowego, na podstawie którego powstała niniejsza rozprawa doktorska pani Agnieszka Schlichtholtz przedłożyła 4 publikacje opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych *The Journal of Physical Chemistry C* (MNiSW 140 pkt., IF 3,2) oraz *Scientific Reports* (MNiSW 140 pkt., IF 3,8). Dodatkowy manuskrypt wysłany do czasopisma nie został opublikowany do czasu sformułowania niniejszej recenzji. Doktorantka jest pierwszą autorką jednej z opublikowanych prac, poświęconej modelowi transferu energii w warstwie otoczki nanocząstki typu core-shell, natomiast w pozostałych występuje jako współautorka. W opisie wkładu własnego doktorantka wskazuje, że jej udział obejmował niezależne modelowanie, symulacje numeryczne i obliczenia analityczne, a w pracy pierwszoautorskiej także pełną analizę ilościową i wiodący udział w przygotowaniu manuskryptu. Z punktu widzenia recenzenta należy uznać, że dorobek publikacyjny jest adekwatny do ubiegania się o stopień doktora.

Rozprawa liczy 99 stron i ma logiczny, przejrzysty układ. Obejmuje streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp teoretyczny, opis symulacji Monte Carlo, rozdział dotyczący rozkładów jednorodnych. Kolejne rozdziały poświęcone transferowi Förstera i migracji energii na powierzchni sfery, transportowi energii wzbudzenia w otocze, układom o symetrii cylindrycznej i przypadkom o stałej gęstości molekuł. Pracę kończą dodatki, podsumowanie i spis literatury obejmujący 79 pozycji, z których większość to publikacje współczesne.

Wstęp jest napisany przystępnie i wprowadza czytelnika w opisywane w pracy zagadnienia. Autorka rozpoczyna od opisu zjawiska bezpromienistego transferu energii pomiędzy donorem i akceptorem oraz pomiędzy molekułami tego samego rodzaju, omawia klasyczną teorię Förstera, rolę odległości donor-akceptor, promienia krytycznego, nakładania widm emisji i absorpcji oraz czynnika orientacyjnego. Następnie przechodzi do bardziej złożonych przypadków obejmujących ścieżki migracji transferu energii nieuwzględnione w modelu Förstera, w tym model skokowej migracji energii wzbudzenia (hoppingowy). Wprowadza Master Equation opisującą zmianę w czasie prawdopodobieństwa, że energia wzbudzenia znajduje się na określonej molekułce. Następnie Doktorantka uzasadnia, dlaczego rozwój nanotechnologii wymaga rozszerzania klasycznego opisu transferu energii na układy o ograniczonej objętości i określonej geometrii, opisuje podział nanomateriałów ze względu na ich wymiarowość, w tym szczegółowo charakteryzuje nanomateriały hybrydowe typu rdzeń-otoczka, które będą dyskutowane w dalszej części rozprawy.

Rozdział 2 zawiera opis metody symulacji Monte Carlo, która będzie w dalszej części rozprawy narzędziem służącym do sprawdzenia poprawności modeli. Wykorzystanie tej metody jako narzędzia walidującego uważam za bardzo trafne. Daje ono możliwość sprawdzenia poprawności założeń i zakresu stosowalności uzyskanych zależności.

Kolejny rozdział „Rozkład jednorodny” to bardzo istotny rozdział o charakterze metodologicznym. Autorka odpowiada w nim na pytanie, jak w symulacjach Monte Carlo prawidłowo losować położenia molekuł, aby ich rozkład był rzeczywiście jednorodny (o stałej gęstości molekuł) na powierzchni lub w objętości nanostruktury. Doktorantka słusznie zauważa, że proste losowanie położenia molekuł w układzie sferycznym (poprzez losowane dwóch kątów i promienia) prowadzi do sztucznego zagęszczenia molekuł w pobliżu rdzenia. Ponieważ pola kolejnych warstw sferycznych rosną jak r^2 , rozkład $\rho(r) \sim r^{-2}$ będzie rozkładem jednorodnym. Poprawne uwzględnienie gęstości prawdopodobieństwa proporcjonalnej do odpowiedniej miary geometrycznej jest warunkiem wiarygodności dalszych wyników.

Za jedną z najważniejszych części rozprawy uważam rozdziały 4 – 6 poświęcone układom sferycznym. Doktorantka analizuje FRET na powierzchni sfery, migrację energii w zbiorze donorów na sferze, oraz przypadki, w których migracja poprzedza transfer energii do akceptora w trójwymiarowej otoczce sferycznej.

W rozdziale 4 rozważa układ z jednym donorem i N akceptorami, rozmieszczonymi jednorodnie na powierzchni sfery i potwierdza intuicyjne wnioski, że transfer energii jest wydajniejszy, gdy odległości między molekułami są mniejsze (mniejszy rozmiar sfery), a liczba akceptorów jest większa. Szczególnie wartościowy jest wniosek, że dla danego układu donor–akceptor istotniejsza od bezwzględnego rozmiaru nanostruktury jest relacja między rozmiarem struktury a promieniem krytycznym transferu ($R_{\text{sfer}}/R_{\text{krytyczny}}$). Ma to bezpośrednie znaczenie dla projektowania nanomateriałów o zadanych właściwościach optycznych.

Opisując z kolei w rozdziale 5 migrację elektronowej energii wzbudzenia na powierzchni sfery zakłada, że znajdują się na niej wyłącznie jednakowe donory. Energia wzbudzenia może wielokrotnie przeskakiwać pomiędzy nimi, ale nie jest przekazywana do odrębnego akceptora. Eksperymentalnym przejawem migracji jest przede wszystkim zanik anizotropii fluorescencji (migracja nie zmienia całkowitej liczby wzbudzeń, ale powoduje utratę informacji o orientacji pierwotnie wzbudzonej molekuły). Autorka porównała w tym rozdziale dwie metody przybliżone: (1) przybliżenie dwu- i trójciałowe z aproksymacją Padé (odpowiednie głównie dla słabej migracji; przybliżenie trójciałowe jest dokładniejsze) i (2) metodę diagramatyczną (bardziej złożoną, ale znacznie lepiej opisującą układy o silnej migracji energii i dającą lepszą zgodność z symulacjami Monte Carlo).

W rozdziale 6 rozważano model transportu energii w strukturach typu rdzeń–otoczka, w których fluorofory są rozmieszczone w całej objętości otoczki, a rdzeń jest nieaktywny optycznie. Doktorantka analizuje najpierw FRET od jednego donora do akceptorów, a następnie układ wielodonorowy, w którym jednocześnie zachodzą migracja donor–donor i transfer donor–akceptor. Wyniki prowadzą do ważnego wniosku, że migracja energii w zbiorze donorów ułatwia oraz przyspiesza transfer FRET, ponieważ zwiększa prawdopodobieństwo dotarcia energii do akceptorów. Bardzo ważne jest także pokazanie, że lokalizacja pierwotnie wzbudzonego donora — np. przy powierzchni nanostruktury lub w dowolnym miejscu otoczki — wpływa na obserwowane charakterystyki spektroskopowe (donor wzbudzony wewnątrz otoczki ma lepszy kontakt przestrzenny z pozostałymi fluoroforami, dlatego migracja i FRET są wydajniejsze, a jego fluorescencja zanika szybciej). Jest to wniosek istotny zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i projektowania nanoukładów do zastosowań technicznych.

Rozdział 7, dotyczący układów cylindrycznych, stanowi naturalne rozszerzenie wcześniejszych rozważań. Doktorantka podkreśla, że geometria cylindryczna nie jest prostą modyfikacją geometrii sferycznej, ponieważ zmienia się symetria układu, postać całek i warunki brzegowe. Ta część pracy rozpoczyna się od analizy FRET układu zawierający jeden donor i N akceptorów przyłączonych do powierzchni nanowalca (donor może być przyłączony do dolnej, górnej lub bocznej powierzchni). Uwzględniane są przypadki graniczne odpowiadające bardzo długim nanodrutom oraz bardzo krótkim strukturom typu plate-like. Następnie rozważana jest migracja energii w jednoskładnikowych układach donorów. Wykazano, że zanik fluorescencji donora przyspiesza wraz ze wzrostem liczby akceptorów i zmniejszaniem wymiarów nanostruktury, ponieważ maleją średnie odległości między fluoroforami. Migracja energii w jednoskładnikowym układzie donorów ujawnia się jako zanik anizotropii, który jest szybszy w mniejszych i gęściej obsadzonych nanowalcach. Ta część pracy jest, jak sama Autorka zaznacza, mniej kompletna niż część dotycząca układów sferycznych i ma charakter wstępny.

Interesującym elementem pracy jest wykazanie charakterystycznych punktów przegięcia w zależności fluorescencji donora od długości nanowalca. Wynik ten wskazuje na możliwość wykorzystania FRET jako czułego narzędzia do identyfikacji zmian geometrii struktury walca między nanopalcami, nanomonetami i strukturami typu plate-like.

Rozdział 8 dotyczy opisu układów o stałej gęstości molekuł. Doktorantka pokazuje, że liczba molekuł sama w sobie nie jest parametrem wystarczająco uniwersalnym, ponieważ wraz ze zmianą rozmiaru nanostruktury zmieniają się średnie odległości między molekułami. Bardziej ogólnym parametrem jest gęstość powierzchniowa lub objętościowa. Wniosek ten jest istotny metodologicznie: pozwala porównywać układy o różnych rozmiarach i różnych liczbach chromoforów w sposób bardziej fizyczny, oparty na średnich odległościach decydujących o efektywności transferu energii.

Do mocnych stron rozprawy zaliczam przede wszystkim konsekwentne połączenie analizy analitycznej z symulacjami numerycznymi. Modele wyprowadzane są z równań typu Master Equation, a ich przewidywania sprawdzane za pomocą symulacji Monte Carlo. Takie podejście zwiększa wiarygodność uzyskanych wyników. Drugą mocną stroną jest stopniowe przechodzenie od układów prostszych do bardziej złożonych: od transferu na powierzchni sfery do migracji, od powierzchni do objętości otoczki, od geometrii sferycznej do cylindrycznej, a następnie do sformułowania bardziej uniwersalnego opisu opartego na stałej gęstości molekuł. Trzecią zaletą jest potencjalna aplikacyjność wyników. Praca nie ogranicza się do formalnych przekształceń matematycznych - uzyskane modele mogą być użyteczne przy projektowaniu nanostruktur o określonych właściwościach optycznych.

Rozprawa jest napisana komunikatywnie. Autorka dobrze posługuje się językiem fizycznym i poprawnie interpretuje znaczenie parametrów modelu. Na uznanie zasługuje również to, że Doktorantka otwarcie wskazuje ograniczenia własnych badań, zwłaszcza w części dotyczącej układów cylindrycznych. Taka postawa świadczy o dojrzałości naukowej i świadomości ograniczenia zakresu stosowalności własnych modeli.

Mam następujące uwagi krytyczne:

- w rozprawie przydałoby się wyraźniejsze rozdzielenie tego, co jest samodzielnym wkładem Doktorantki, od wyników uzyskanych w ramach szerszej współpracy zespołowej. Autorka opisuje swój wkład na początku pracy, jednak z perspektywy recenzenta korzystne byłoby bardziej szczegółowe przypisanie Autorce konkretnych elementów modelowania, analiz i wyprowadzeń, które zostały przez nią wykonane. Dotyczy to zwłaszcza prac, w których nie jest pierwszą autorką,
- opis symulacji Monte Carlo mógłby być uzupełniony o pełniejsze informacje dotyczące powtarzalności obliczeń: liczby realizacji, kryteriów zbieżności, niepewności numerycznych. W pracy pojawia się informacja o wykorzystaniu generatora Mersenne Twister i bibliotek obliczeniowych, jednak nie ma pełnego opisu umożliwiającego łatwe odtworzenie wszystkich wyników przez niezależnego badacza.
- z punktu widzenia czytelnika pomocne byłyby tabele syntetyzujące najważniejsze przypadki badane w pracy: geometria, rodzaj procesu, rozmieszczenie donorów i akceptorów, najważniejszy wynik, zakres stosowalności modelu i sposób walidacji numerycznej. Przy dużej liczbie wariantów taki element porządkujący znacznie ułatwiłby odbiór rozprawy. W pracy pojawia się wiele szczegółowych przypadków, a ich porównanie wymaga od czytelnika uważnego śledzenia kolejnych rozdziałów.
- pod względem edytorskim i graficznym praca doktorska mgr Agnieszki Schlichholz została przygotowana bardzo starannie. Sporadycznie pojawiają się błędy interpunkcyjne i edytorskie, jednak ich liczba jest niewielka i nie wpływają na ogólną ocenę pracy.

Przykłady:

Str. 10 - we wzorze (5b) brak symbolu ' , który pojawia się poniżej w opisie parametrów we wzorze.

Str. 11 – układ markowski – słowo markowski powinno być pisane małą literą,

Str. 29 – wzór 41: we wzorze pojawia się wielkości ω z indeksami ki, a w opisie tej wielkości są to indeksy xy.

Str. 47, rys. 6.1. wydaje się niepełny (brak zaznaczonego rdzenia)

Str. 50, Rys. 6.2a,b,c. – dlaczego nie widać systematycznej tendencji zależnej od liczby molekuł, którą widać dla rysunków 6.2d,e,f?

Str 63 – „Wielkości pochodzą...”

Str 74 - „...nonostruktury...”

Mam również kilka pytań do Doktorantki, które mogą być przedmiotem dyskusji podczas obrony:

1. W modelach przyjęto brak powrotnego transferu energii od akceptora do donora. Dla jakich realnych układów donor–akceptor założenie to jest najlepiej spełnione? W jaki sposób dopuszczenie takiego transferu mogłoby zmienić otrzymane charakterystyki zaniku fluorescencji?
2. Ile konfiguracji i trajektorii wykorzystano dla poszczególnych wykresów? Jak oceniano zbieżność symulacji i niepewność wyników Monte Carlo?
3. W symulacjach wprowadzono parametr najmniejszego zbliżenia równy 0,5 nm. Jak zmieniłyby się wyniki przy zwiększeniu tego parametru, np. dla większych barwników organicznych lub chromoforów przyłączonych przez dłuższe linkery?

4. Czy porównanie 100 fluoroforów na powierzchni z 1306 fluoroforami w objętości otoczki jest zgodne z realistycznymi możliwościami syntezy i maksymalnym upakowaniem molekuł? Czy jest możliwe do potwierdzenia eksperymentalnego?
5. Który parametr modelu — promień Förstera, gęstość fluoroforów, orientacja dipoli, grubość otoczki czy rozmiar nanocząstki — ma największy wpływ na przewidywany zanik?
6. W podsumowaniu Autorka wspomina o dalszych badaniach układów z jądrami metalicznymi i możliwością wzmocnień plazmonowych. Które elementy obecnego modelu wymagałyby najgłębszej modyfikacji w przypadku optycznie aktywnego, metalicznego rdzenia? Jak obecność metalicznego lub dielektrycznego rdzenia zmieniłaby szybkości transferu?
7. Który z przedstawionych wyników Autorka uważa za najważniejsze oryginalne osiągnięcie rozprawy i jaki byłby pierwszy eksperyment pozwalający je zweryfikować? Czy planowanie jest nawiązanie współpracy w celu eksperymentalnego potwierdzenia wykonanych analiz teoretycznych?

Zwracam uwagę, że wymienione wcześniej uwagi krytyczne nie obniżają mojej ogólnie wysokiej oceny rozprawy. Dotyczą one doprecyzowania zakresu stosowalności modeli, zwiększenia przejrzystości opisu wkładu własnego poprawy powtarzalności obliczeń w części numerycznej oraz poprawy przejrzystości podsumowań. Są to kwestie ważne, ale nie podważają wartości naukowej uzyskanych wyników.

Podsumowując, przedstawione badania teoretyczne są istotne z perspektywy rozwoju narzędzi do analizy danych eksperymentalnych i wypełniają lukę jaka pojawiła się pomiędzy mnogością wyników eksperymentalnych, a potrzebą znalezienia możliwości ich spójnego opisu ilościowego.

W mojej ocenie rozprawa doktorska mgr Agnieszki Schlichtholz stanowi oryginalny i wartościowy wkład w teoretyczny opis bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w nanostrukturach o ograniczonej objętości. Praca przedstawia nowe modele matematyczne, ich walidację numeryczną oraz szereg wyników istotnych dla rozumienia wpływu geometrii, liczby molekuł, gęstości rozmieszczenia chromoforów i lokalizacji donora na przebieg transferu i migracji energii. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością teorii FRET, umiejętnością prowadzenia obliczeń analitycznych, kompetencjami numerycznymi oraz zdolnością krytycznej interpretacji wyników.

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia zarówno ustawowe (ustawa z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne. Przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dokumentuje odpowiedni poziom wiedzy teoretycznej Doktorantki oraz potwierdza jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Schlichtholz do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Ze względu na oryginalny wkład autorki w rozwój metod teoretycznego opisu bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w nanostrukturach o ograniczonej objętości, wnoszę również o wyróżnienie tej rozprawy.

Podpisany elektronicznie przez

Beata Wielgus-Kutrowska; Uniwersytet Warszawski

23.08.2026

9:07:00 +02'00'