

DR HAB. ROBERT PODGAJNY
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
Ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
Tel.+(4812) 686 24 59
e-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 18.08.2017

Recenzja

pracy doktorskiej p. mgr inż. Kacpra Pilarczyka pt.

Wydział Chemii

Information processing in molecular-scale systems based on carbon nanostructures

Przedłożona praca została wykonana w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej) oraz w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii, pod kierunkiem prof. dr hab. Konrada Szaciłowskiego. Dysertacja została przygotowana w oparciu o pięć artykułów naukowych (**P1-P5**) opublikowanych w renomowanych czasopismach o profilu chemicznym, materiałowym oraz nanotechnologicznym, wszystkich napisanych przy znaczącym współudziale jej autora.

- P1. **K. Pilarczyk**, B. Daly, A. Podborska, P. Kwolek, V. A. D. Silversson, A. P. de Silva*, K. Szaciłowski*
Coordination chemistry for information acquisition and processing
Coordination Chemistry Reviews, 2016, 325, 135.
- P2. M. Warzecha, M. Oszejca, **K. Pilarczyk***, K. Szaciłowski*
A three-valued photo-electrochemical logic device realising accept anything and consensus operations
Chemical Communications, 2015, 51, 3529.
- P3. **K. Pilarczyk***, A. Podborska*, M. Lis, M. Kawa, D. Migdal, K. Szaciłowski*
Synaptic Behavior in an Optoelectronic Device Based on Semiconductor-Nanotube Hybrid
Advanced Electronic Materials, 2016, 2, 1500471.
- P4. **K. Pilarczyk**, K. Lewandowska, K. Mech, M. Kawa, M. Gajewska, B. Barszcz, A. Bogucki, A. Podborska*, K. Szaciłowski*
Charge transfer tuning in TiO₂ hybrid nanostructures with acceptor-acceptor systems
Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5, 2415.
- P5. A. Blachecki, J. Mech-Piskorz*, M. Gajewska, K. Mech, **K. Pilarczyk***, K. Szaciłowski*
Organotitania-based nanostructures as a suitable platform for the implementation of binary, ternary and fuzzy logic systems
ChemPhysChem, 2017, DOI: 10.1002/cphc.201700292

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

Cykl wybranych prac zdecydowanie można uznać za monotematyczny. W trzech przypadkach Pan mgr inż. Kacper Pilarczyk jest pierwszym autorem (**P1**, **P3** i **P4**). Również w trzech z nich jest współautorem odpowiedzialnym za korespondencję z biurami edytorskimi stosownych wydawnictw (**P2**, **P3** i **P5**). Zgodnie z obowiązującymi przepisami dysertacja została napisana w postaci przewodnika po wyżej wymienionych artykułach, poprzedzonego stosownym wprowadzeniem. Dalej autor zamieścił również spis pozycji literaturowych, kompletny dorobek naukowy oraz kopie artykułów i odpowiadających im materiałów uzupełniających. Na zakończenie autor zamieścił zestaw oświadczeń współautorów, pozostający w zgodzie z wymaganiami zawartymi w aktualnym rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r.

Celem prac badawczych stanowiących podstawę dysertacji jest uzyskanie i charakterystyka układów hybrydowych, które mogłyby stać się platformą molekularną dla zastosowań w nanotechnologiach przyszłości. Do najistotniejszych wskazanych (i w pewnym stopniu zrealizowanych) opcji należy konstrukcja molekularnych układów obliczeniowych opartych o logikę trójwartościową oraz o logikę rozmytą, jak również układów naśladujących działanie komórek nerwowych. W tym kontekście zdecydowanie pozytywne wrażenie robi wstęp, który ukazuje historyczne tło oraz nazwiska i dokonania najważniejszych piewców idei i postępujących za nimi badaczy. Przedstawia obecny stan wiedzy, jak również ogólnoświatową świadomość znaczenia tych badań i potrzebę ich prowadzenia. W szczególności zwraca się uwagę na potrzebę dokonania przełomu w dziedzinie technik obliczeniowych, tak by, równoległe do zwiększenia „zwykłej” siły obliczeniowej uzyskać również możliwość rozwiązywania bardziej skomplikowanych i subtelnych problemów natury logicznej oraz decyzyjnej (na poziomie inteligentnych istot myślących). Można dostrzec tendencję do przeciwstawienia rozwiązaniom zwykłej miniaturyzacji rozwiązań o charakterze rozgałęzionym, tak by uzyskać efekty zgodne z hasłem „More than Moore”. Pojawiają się takie hasła jak „bramki logiczne”, „fuzyfikacja”, „memrystory”, „inżynieria neuromorficzna” czy „inteligenty pył”. Autor wskazuje również filozoficzne podłoże swej pracy, powołując się na niemożliwość rozwiązania pewnych zagadnień za pomocą logiki dwuwartościowej (binarnej), np. przypadek „paradoksu bitwy morskiej”. Widać, że autor swobodnie porusza się w obszarze tych zagadnień, co wskazuje na dobre ich zrozumienie. Potwierdzeniem tego jest deklarowany znaczący osobisty udział autora w napisaniu przeglądowego artykułu **P1** (rozdział 7, i mocno rozbudowane wprowadzenia do rozdziałów 6 i 8) oraz udział w pisaniu i redakcji publikacji, dominujący w przypadku **P3** i **P4**, a znaczący w **P2** i **P5**.

Najważniejszym zjawiskiem pozwalającym na realizację celu badań jest w przypadku p. mgr inż. Pilarczyka fotoelektrochemiczny efekt przełączania fotoprądów (PEPS). Bazuje on na zjawiskach optycznego lub fotoindukowanego przeniesienia elektronu (odpowiednio OET lub PET) przy przyłożonym dodatkowo potencjale elektrostatycznym. Jako jednostki aktywne mgr inż. Pilarczyk wskazuje nanofazy półprzewodnikowe (TiO_2 , CdS), jakościowo i ilościowo modyfikowane przez elektrochemicznie labilne indywidua elektrono-akceptorowe (tu: nanofazy węglowe, cząsteczki wybranych substancji organicznych). Dzięki zastosowaniu różnicy potencjałów elektrostatycznych, uzyskuje się wzbogacenie klasycznego binarnego zestawu możliwych wyników (1,0) (zakładającego wystąpienie i brak jakiejś mierzalnej „wartości”, tu: fotoprądu) do trójwartościowego zestawu wyników (+1,0,-1), gdzie dodatkowym atrybutem funkcjonalności bramki logicznej jest znak polaryzacji fotoprądu. W istocie, na podstawie wybranych artykułów autor wskazuje, że interpretowane przez niego mapy fotoprądów wykazują charakter zróżnicowany pod względem wartości i polaryzacji, w zależności od przyłożonego napięcia i zastosowanej długości fali wzbudzenia. W opisie artykułu **P2** udowadnia, iż uzyskane

układy mogą być dobrymi modelami do realizacji idei bramek logicznych o różnorodnym charakterze funkcjonalnym (np. ANY – *accept anything* i CON - *consensus*) w ramach logiki trójwartościowej, jak i logiki rozmytej. Z kolei na podstawie artykułu **P3** udowadnia, że uzyskiwane przez niego układy mogą, na bazie zjawiska PEPS, wiernie odwzorowywać czasowo-rozdzielcze zachowania komórek nerwowych podczas przekazywania impulsów nerwowych, ze szczególnym uwzględnieniem plastyczności przejawiającej się poprzez wzmocnienie i osłabienie potencjału czynnościowego. Powołuje się przy tym na wyniki uzyskane przy zastosowaniu modelu STDP (*spike-timing dependent plasticity*).

Kontynuując wątek charakterystyk czasowych-rozdzielczych PEPS nanokompozytów hybrydowych oraz neuromimetyki, w opisie artykułu **P4** autor konkluduje, że zastosowanie dwóch modyfikatorów z rodziny pochodnych chinonowych w nanokompozytach złożonych z nanocząstek TiO₂ i tlenku grafenu może mieć znaczenie w urządzeniach przetwarzających informację, również w strukturach synaptycznych. Wskazuje przy tym na swoiste „wyspecjalizowanie” modyfikatorów: istotną rolę w procesie wzbudzenia elektronów oraz jako źródło poziomów pułapkujących elektrony. Autor łączy te właściwości z różnorodnością elektrono-akceptorowego charakteru domieszek i z procesami przeniesienia ładunku pomiędzy składnikami nanokompozytu. Co istotne, autor stwierdza, że nie dostrzega znamion wystąpienia przeniesienia ładunku w przypadku nanokompozytów opartych o nanocząstki CdS.

Do wątku logiki trójwartościowej i logiki rozmytej autor powraca w artykule **P5**, gdzie rozważa możliwość fotosensybilizacji materiału nieorganicznego (półprzewodnika TiO₂) za pomocą skoordynowanych w obrębie nanocząstki ligandów. Sygnalizuje badania wpływu sposobu wiązania pomiędzy materiałem półprzewodnika (TiO₂) a modyfikatorem, chinizaryną (1,4-dhaq), na typ fazy krystalicznej TiO₂, na strukturę kompozytu oraz na sposób fotosensybilizacji i obserwowane mapy fotoprądów. Konkluduje, że również w tym przypadku jest możliwe sparowanie schematu fotoprądów z tabelami prawdy dla konkretnych bramek logicznych, w tym przypadku dwuwartościowej bramki NOR, trójwartościowych bramek MIN i MAX oraz rozmytej bramki JEŚLI...TO....

Podsumowując, przedłożoną dysertację należy określić jako zdecydowanie multidyscyplinarną, łączącą elementy chemii, elektrochemii, nanotechnologii, fotofizyki i logiki, z silnie zarysowanym tłem biofizyki i technologii obliczeniowej, a przy tym mocno przyprawioną duchem filozofii. Stanowi interesującą odpowiedź na aktualne pytania stojące przed światem naukowym, jak również przed współczesnymi społeczeństwami. Dostrzegając wyraźny horyzont aplikacyjny, autor wykazuje jednocześnie stosowny pozytywny krytycyzm i dystans w stosunku do wykonywanych badań, stwierdzając w pewnym momencie, że w chwili obecnej „tematyka prezentowanych badań może być traktowana marginalnie”. Autor, zarówno poprzez pracę w grupie prof. Szaciłowskiego, jak przez i współpracę krajową i międzynarodową, miał okazję zetknięcia się z szeregiem klasycznych jak również nieszablonowych metod charakterystyki hybrydowych układów nanokompozytowych wzbudzalnych światłem. Wybór cyklu artykułów, organizacja i narracja tekstu, załączone teksty źródłowe oraz stanowiące niemalże rozłączne zbiory zestawy oświadczeń autora i współautorów, jak również całkowity dorobek p. mgr inż. Kacpra Pilarczyka decydują, że jest on w pełni ukształtowanym młodym naukowcem, gotowym do kontynuacji pracy badawczej na szczeblu po-doktorskim. W związku z powyższym stwierdzam, że przedłożona przez p. mgr inż. Kacpra Pilarczyka praca doktorska spełnia warunki określone w art. 31 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2014 r. poz. 1852 oraz Dz. U. z 2015 poz. 249, 1767 i 1842). Wnoszę zatem do

Rady Wydziału Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie p. mgr inż. Kacpra Pilarczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Decyzję o ewentualnym wyróżnieniu podejmę w osobnym oświadczeniu po obronie pracy.

Poniżej załączam listę zagadnień dotyczących dysertacji celem wyjaśnienia czy przedyskutowania przez autora podczas publicznej obrony.

- 1) W oświadczeniu p. mgr inż. Pilarczyka dotyczącym jego osobistego wkładu w powstanie artykułu **P3** stwierdza on iż „brał udział w (...) pomiarze właściwości optycznych oraz eksperymentach czasowo-rozdzielczych”. Jednocześnie, w oświadczeniach współautorów (p. dr Agnieszka Podborskiej, p. Marii Lis, p. Michała Kawy) pojawiają się stwierdzenia o ich udziale „w pomiarach fotoelektrochemicznych”, „w pomiarach pamięci krótkotrwałej” czy „w pomiarach fotoelektrochemicznych metodą impulsowej spektrometrii fotoprądów”. Proszę o szczegółowe określenie rzeczywistego udziału autora dysertacji w powyższych pomiarach.
- 2) Proszę o szczegółowe omówienie sposobu konstrukcji tabeli prawdy dla przykładowej bramki logicznej o charakterze rozmytym z uwzględnieniem etapu fuzyfikacji i defuzyfikacji.
- 3) Proszę o przedstawienie szczegółów analogii w obserwacjach trybu wzmocnienia i trybu osłabienia potencjału czynnościowego w synapsach oraz nanokompozycie (PET/ITO/Alquat 336)-(CdSNPs/CNT)-(PET/ITO/metal) w kontekście modeli Hodgkina-Huxleya oraz w kontekście Hebbowskiego modelu uczenia - artykuł **P3**.
- 4) Proszę o przedstawienie propozycji sposobu wiązania modyfikatorów pochodnych nitrylowych do powierzchni TiO_2 .
- 5) Proszę o propozycję wyjaśnienia różnic w obserwacji przeniesienia ładunku w układach opartych na TiO_2 (obecne) lub CdS (nieobecne) oraz pochodnych chinonowych omawianych w artykule **P4**.
- 6) Proszę o szerszą propozycję wyjaśnienia obserwacji wystąpienia fazy brukitu w nanokompozytach opisywanych w publikacji **P5**.
- 7) Proszę o przedyskutowanie zasadności zastosowania i specyficznej roli metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w charakterystyce kompozytów w artykułach **P4** i **P5**.
- 8) Jaka jest powtarzalność uzyskiwanych map fotoprądów w kontekście nanoskopowego charakteru badanych kompozytów? Czy rozważano/badano wpływ rozmiaru nanocząstek oraz typu struktury krystalicznej (w szczególności TiO_2) na mapy fotoprądów?

Dr hab. Robert Podgajny

Wydział Chemii UJ