

dr hab. Andriy Serebryannikov
Instytut Spintroniki i Informacji Kwantowej
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

**Recenzja pracy doktorskiej
pana mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego
pt. „*Impact of multiscale electromagnetic coupling on the properties of
antenna-reactor complexes*”.**

Praca doktorska mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dra hab. Tomasza J. Antosiewicza. Praca doktorska poświęcona jest badaniu układów typu nanoantena-reaktor zawierających antenę skupiającą światło w nanoskali i nanocząstki metali przejściowych, które wykazują wydajną aktywność katalityczną, ale słabo oddziałują ze światłem bez nanoanteny. W pracy doktorskiej teoretyczne badania były wykonane w trzech skalach: w skali makroskopowej, na poziome pojedynczej anteny i w skali atomowej.

Większość wyników przedstawionych w pracy doktorskiej opublikowano w pięciu publikacjach, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych. W czterech z tych publikacji mgr Krzysztof M. Czajkowski jest pierwszym autorem, a w jednej drugim przy równym wkładzie pierwszego i drugiego współautorów.

Rozprawa doktorska składa się z 10 rozdziałów, abstraktu w języku polskim i angielskim, i bibliografii. Zwięzły wstęp do układów antena-reaktor i formułowanie hipotez przedstawiono w rozdziale pierwszym. W rozdziale drugim przedstawiono teoretyczne metody, takie jak klasyczna elektrodynamika i czasowo zależna teoria funkcjonu gęstości, wykorzystywane dla badań optycznych właściwości i struktury elektronicznej nanocząstek. Rozdział 3 poświęcono opisowi aktualnego stanu wiedzy w obszarze anten optycznych, w tym metodę rozwinięcia multipolowego, jaka jest potężnym narzędziem umożliwiającym uzyskanie i rozumienie podstaw fizycznych i właściwości pojedynczych nanoanten oraz macierzy nanoanten. W rozdziale 4 omówiono wielokrotne rozpraszanie w optycznych systemach, jako nanoanteny. Trzy metody zostały przedyskutowane w tym rozdziale: metoda macierzy T, metoda multipoli i metoda oparta na gradientowym modelu ośrodka efektywnego. Rozdziały 5-8 zawierają omówienie wyników otrzymanych w pracy doktorskiej. Rozdział 5 jest poświęcony wynikom badań amorficznych macierzy nanoanten. Opierając się na oryginalnych wynikach autora, rozdział 6 opisuje absorpcję światła w układzie antena-reaktor. W rozdziale 7 nowy model przenikalności dielektrycznej był zaproponowany dla wzmocnienia zdolności do monitorowania fizycznych i chemicznych zmian podczas katalizy oraz fotokatalizy wspomaganej plazmonami w układach antena-reaktor. Rozdział 8 jest poświęcony badaniom struktury elektronicznej układów antena-reaktor. W rozdziale 9 przedstawiono krótkie podsumowanie. Rozdział 10 zawiera dwa dodatki.

Niestety autor nie ustrzegł się błędów edytorskich, a również braków stylistycznych. Brakuje definicji niektórych skrótów (np., VSWF na str. 33, ZBS na str. 97, ASE na str. 143). Skrót *T-matrix* wyjaśniono nie po pierwszym wykorzystaniu (str. 33-34). Dlatego lista skrótów byłaby bardzo pomocna. Musiałoby być napisane: *phases* zamiast *phase* w rozdziale 1.1 (str. 2), *dissertation* zamiast *project* (str. 7), *layer separating* zamiast *separator separating* (str. 11), *to scatter* zamiast *to scatterer* (str. 43), *enhanced* zamiast *enhanced* (str. 52), *et al.* zamiast *and others* (str. 65), *at the same time* zamiast *at the same* (str. 111), *Chapter 3* zamiast *Chapter III* (str. 125), *we obtain* zamiast *we the obtain* (str. 146), $>1\text{eV}$ (str. 150). Nie powinno być kropki po *domain* (str. 14) oraz *is* między *coupling* i *contributes* (str. 110). Warto byłoby wyjaśnić, jakie jednostki miary muszą odnosić się do *by four* w podpisie pod Rys. 5.2. W podpisie pod Rys. 5.9 (a) musiałyby być przeniesione na początek (str. 94). Wygląda na to, że *seminanalytical description of multipoles film* byłoby bardziej właściwe niż *seminanalytical film of multipoles*. *f-state* był wskazany w podpisie pod Rys. 8.3, ale nie oznaczony w legendzie rysunku. Warto byłoby trochę lepiej określić rolę rezultatów każdego rozdziału dla innych rozdziałów, a także wskazać rolę publikacji V wymienionej na str. 9 pośród publikacji, na których dysertacja jest oparta.

Rozdziały 1-4 wprowadzają w tematykę układów antena-reaktor i anten opycznych, teorię wielokrotnego rozpraszania światła w macierzach nanoanten i odpowiednich podejść teoretycznych. Te rozdziały zostały napisane w sposób dość zwięzły, zawierając wyjaśnienie podstawowych pojęć.

Rozdział 1 krótko opisuje aktualny stan badań układów antena-reaktor. Główny problem, cel oraz oczekiwane znaczenie wyników są dobrze opisane. Zaproponowana modyfikacja modeli jest dobrze wprowadzona i wyjaśniona. Potrzeba wykorzystania metali przejściowych jest dobrze uzasadniona. Czasami nie jest jednak jasne, czy niektóre twierdzenia mówią o znanych faktach (wtedy cytaty musiałyby być dodane), czy jest to oczekiwany rezultat (wtedy musiałyby to być wyjaśnione). Jako przykład, na str. 1 czytamy: *This is due to the fact that absorption of plasmons is accompanied by the generation of electron-hole pairs with energies much greater than those resulting from ambient temperatures*. Cytaty w pierwszym i drugim akapitach rozdziału pierwszego musiałyby być dodane (str. 1,2). Proste przykłady ilościowego oszacowania możliwego wpływu „bardziej zielonych” podejść (*greener routes*) do fotokatalizy byłyby bardzo pożądane (str. 3). Warto byłoby dodać ilościowe przykłady dla *small antenna* i *too large antenna* (str. 4). Omówienie typowej skali czasowej wykorzystywanych sygnałów optycznych byłoby właściwe. Hipotezy badawcze są dobrze sformułowane, chociaż rola odkształcenia (*deshaping*) potrzebuje głębszego wyjaśnienia. Struktura dysertacji jest dobrze wprowadzona.

Rozdział 2 pt. *Theory* wprowadza do części elektrodynamiki klasycznej i mechaniki kwantowej, które zabezpieczają narzędzia dla wykonywania badań teoretycznych. Wprowadzono opis właściwości materiałów i ogólne sformułowanie problemu rozpraszania fal, zawierające sformułowanie oparte o metodę multipoli. Numeryczne metody klasycznej elektrodynamiki są dobrze wprowadzone. W tym metoda macierzy T jest ładnie opisana. Dobrze wprowadzono do kwantowego opisanie oddziaływań światła z materią i do idei jego wykorzystania dla osiągnięcia celów dysertacji. Jednak w tym rozdziale jest kilka niejasności, których warto byłoby uniknąć. Warto byłoby wyjaśnić znaczenie indeksu dolnego *s/p* (str. 17), znaczenie zmiennych w rów. 2.143 a rów. 2.144 (str. 41), oraz to, że γ to jest *collision frequency* (str. 19). Warto byłoby wyjaśnić dlaczego jest lepiej obliczyć całkę objętościową w rów. 2.73 raczej niż całkę powierzchniową w *far field* i skąd wynika całka powierzchniowa w rów. 2.19 (str. 25). *Misconceptions* odnośnie teorii multipoli były wymienione autorem (str. 26), ale nie jest jasne czy to odnosi się tylko do kartezjańskiej wersji tej teorii. Oprócz tego, tytuł rozdziału 2 jest zbyt ogólny.

Rozdział 3 pt. *Nanoantennas* stanowi bardzo dobre wprowadzenie w plazmone i dielektryczne nanoanteny. Dla anten plazmone przedstawiono dobry wgląd w aspekty teoretyczne, jakie odnoszą się do klasycznej elektrodynamiki, chociaż szczegółowa dyskusja aspektów praktycznych mogłaby zrobić ten opis bardziej spójnym. Także kwantowa teoria była omówiona pod względem anten plazmone (p. 50-54). Było słusznie podkreślone, że *tunneling* nie jest brane pod uwagę w klasycznej elektrodynamice, oraz to, że absorpcja nie może być bezpośrednio otrzymana z pomocą obliczeń opartych na kwantowej mechanice. Możliwa rola rezonansów typu plazmonów powierzchniowych dla pojawienia się gorących nośników także była omówiona. Dla nanoanten dielektrycznych, rola magnetycznych dipoli była wyjaśniona. Uwagę zwraca się na znane metody numeryczne, jakie zostały wykorzystane dla numerycznych badań nanoanten, takie jak metoda *FDTD* i metoda macierzy *T*. Chociaż ten rozdział jest bardzo dobrze napisany, mógłby być nawet lepiej, gdyby autor wyjaśnił w jakich fizycznych sytuacjach otrzymanie analitycznych wyników jest możliwe, czyli kiedy odpowiednia struktura macierzy mogłaby być otrzymana (str. 47); jakie są fizyczne przyczyny bardziej szerokopasmowego efektu Kerker'a, czyli kiedy i dlaczego to zachodzi (str. 58). Asymetryczne plazmone nanoanteny, które mogą dać niektóre funkcjonalne zaawansowania w porównaniu do anten symetrycznych, były wymienione autorem (str. 50). Byłoby dobrze wyjaśnić, czy mogłyby one być opisane z pomocą metody macierzy *T* i być użyteczne dla celów podobnych do celów dysertacji. Warto zaznaczyć, że teoria była podana dla nanocząstek sferycznych, ale Rys. 3.6 przedstawia wyniki dla nanodysków. Dodatkowe wyniki dla nanosfer byłyby stosowne dla spójności. Ostatecznie, byłoby dobrze wyjaśnić czy *anapole resonance*, jaki był wymieniony autorem (str. 58), mógłby być korzystny dla celów dysertacji i czy wprowadzona teoria może być wykorzystana do opisanego rezonansu.

Rozdział 4 ładnie wprowadzi do wielokrotnego rozpraszania w macierzy anten optycznych. Wstęp do periodycznych metapowierzchni przedstawiono z naciskiem na elektromagnetyczne sprzężenie rezonansów. Różnorodność scenariuszy multipolowego sprzężenia w macierzy nanoanten może być jeszcze większa dzięki efektom podłoża. Metapowierzchnie losowe są ważnym zaawansowaniem. Jest to dobrze, że autor udzielił uwagę problemowi obcięć (*truncation*), który jest czasami ignorowany przez badaczy. Autor pisze, że gradient fazy na metapowierzchni może być otrzymany z wykorzystaniem „*either a generalized refraction law or Pancharatnam-Berry phase approach*” (str. 63). W rzeczywistości, metoda Pancharatnama-Berriego także jest połączona z *generalized refraction law*. Różnica jest w tym, jak gradient fazy jest osiągany, czyli czy gradient fazy jest stworzony z pomocą dobierania blisko położonych i umożliwiających fazowe skoki rezonansów Miego w rezonatorach z różnymi geometrycznymi rozmiarami (albo kształtami), czy jest ten gradient stworzony dzięki zmianom tzw. fazy geometrycznej. Warto byłoby wyjaśnić bardziej szczegółowo, jak okresowe warunki graniczne są spójne z losowością badanych struktur (str. 68), dlaczego „*a significant increase of the electric dipole amplitude in the vicinity of magnetic dipole resonance*” jest oznaką tego, że wynika „*substrate induced bianisotropy*” (str. 77). Oprócz tego, warto byłoby powiedzieć więcej o zjawisku „*extreme confinement of the field in the spacer*” i towarzyszących zjawiskach fizycznych (str. 78).

Rozdziały 5-8 przedstawiają wyniki badań, które stanowią sedno pracy doktorskiej. Te rozdziały są napisane bardzo ładnie.

W rozdziale 5 pt. *Methods used for description of effective optical properties of amorphous arrays* bardzo dobrze zostały opisane otrzymane przez kandydata wyniki analityczne i numeryczne. Trzy mechanizmy sprzężenia były wzięte pod uwagę: bezpośrednie sprzężenie

(*direct coupling*), odbiciowe sprzężenie (*reflected coupling*) i samosprężenie (*self-coupling*). Przypomnienie o regułach sprzężenia przedstawione w Roz. 5.3, str. 87 jest bardzo użytecznym. Badania były prowadzone dla macierzy nanoanten zanurzonych w dielektrykach, jak również dla macierzy anten na podłożu. Rola sprzężenia rezonansów dla szczególnych zastosowań, np. dla czujników, była dobrze wyjaśniona (str. 88). Przedstawiono przykłady kiedy pojedyncza nanocząstka nie jest wrażliwa, ale macierz nanocząstek może być wrażliwa na realistyczne zmiany (str. 99). Nanocząstki typu *core-shell*, w których *shell* to jest cienka warstwa materiału, właściwości jakiego muszą być znalezione, były zbadane (str. 101).

Warto zaznaczyć rozsądnie dobrą zgodność wyników na Rys. 5.20, jakie były otrzymane w oparciu o model ośrodka efektywnego opracowanego przez autora i za pomocą obliczeń numerycznych w oparciu o metodę macierzy T (str. 110). Byłoby warto wyjaśnić, czy było uzasadnione przypuszczenie tego, że „*no other interparticle coupling occurs*” (Rys. 5.7, str. 92), jakie opcje istnieją dla kontroli sprzężenia między nanocząstkami w nie gęstym macierzu (str. 92), jakie jest trzecie środowisko (trzy różne środowiska były wymienione, ale tylko dwa były wyjaśnione) (str. 93), jak można byłoby oszacować wkład „*higher-order terms, which are most often non-negligible*” (str. 93), czy zawsze i w jaki sposób *LSPR amplitude* zależy głównie od dystrybucji rozmiaru nanocząstek raczej niż od przestrzennego układu nanocząstek (str. 111), jaki jest trzeci przykład wśród trzech wymienionych (str. 116). Warto byłoby wyjaśnić to, czy proporcja między rozpraszaniem i absorpcją musi być większym czy mniejszym. Wygląda na to, że chociaż absorpcja powinna być większą dla tego, żeby osiągnąć wymaganą funkcjonalność, rozpraszanie nie może być bardzo małym dlatego, żeby umożliwić pomiary w relatywnie dużej odległości od struktury.

Rozdział 6 jest poświęcony absorpcji światła w układach antena-reaktor. Numeryczne badania zostały wykonane na poziomie pojedynczej plazmonicznej anteny, które są dopełnione realizacją eksperymentalną. Ważne, że wzmocnienie absorpcji dobrze koreluje ze współczynnikiem katalitycznej reakcji. Pd był wybrany jak materiał katalitycznych nanocząstek. Porównanie czterech różnych metali (Al, Ni, Au and Ag) dla plazmonicznych nanoanten jest bardzo dobrym pomysłem (str. 120). Było pokazane, że potrzebna absorpcja może być skonstruowana dzięki doborowi parametrów materiałowych i geometrycznych. Efekty materiału i promienia dysków na absorpcję w nanocząstkach typu *core-shell* zostały dobrze opisane w pracy.

Zjawiska fizyczne, które odnoszą się do obserwowanego przesunięcia częstotliwości, powinny byłyby być wyjaśnione bardziej szczegółowo. Optymalna fizyczna sytuacja była wyznaczona tak, że jest silny *LSPR*, ale z minimalnymi wewnętrznymi stratami (str. 127). Warto byłoby wyjaśnić, jak ta sytuacja odnosi się do optymalnej eksperymentalnej sytuacji, jak „*several realizations of spatial distributions*” nanocząstek zostały wybrane (str. 120) i czy mogłyby być alternatywne podejścia do tego, żeby odróżnić parazytyczną absorpcję w Au nanodyskach od pożądanego wzmocnienia absorpcji w katalitycznych Pd nanocząstkach (str. 124).

W rozdziale 7 pt. *Monitoring of physical and chemical changes during catalysis with antenna-reactor complexes* zostało zaproponowane bardzo dobre zastosowanie. Katalityczne Pd nanocząstki były modelowane albo precyzyjnie, albo z pomocą opracowanego przez autora gradientowego modelu ośrodka nanocząstek (*GEM*). Wykorzystano trzy metody: *FDTD* z precyzyjnym modelowaniem Pd nanocząstek, model Maxwella-Garnetta i *GEM*. *GEM* to relatywnie proste, ale efektywne podejście oparte na uśrednianiu, które zawiera gradient przenikalności, jaki określa się dystrybucją nanocząstek. Prodemonstrowano, że metoda *GEM* przedstawia rozsądny kompromis między modelem Maxwella-Garnetta i precyzyjnymi

obliczeniami z pomocą *FDTD*. Nawet jeśli ponad 20 warstw są potrzebne w metodzie *GEM*, on zostaje bardzo mocnym środkiem. Pokazano, że *GEM* daje niedoszacowanie dla *extinction* i długości fali *LSPR* w porównaniu z precyzyjnymi wynikami metody *FDTD*. Przyczyny obserwowanego niedoszacowania były wymienione.

Analiza porównawcza wyników otrzymanych z pomocą metod *GEM* i *FDTD* była przeprowadzona w przypadku, gdy warstwy Pd nanocząstek mających losową dystrybucję przestrzenną i rozmiarową są umieszczone na dielektrycznym podłożu. Warto byłoby wyjaśnić, czy jest to dużą wadą, kiedy efekty zmiany grubości i efekty zmiany przenikalności *shell* na właściwą częstotliwość *LSPR* nie mogą być odróżnione od siebie (str. 131), czy jest 1 nm przesunięcia *LSPR* obserwowanego przy 4% zmianie w koncentracji nośników dobrym czy złym wynikiem, jak musielibyśmy rozumieć „*correct volume fraction*” (str. 135), czy cechy obserwowane na Rys. 7.6 są ogólne (str. 137), czy usasadniony koregujący term może być dodany do *GEM* (np., w oparciu o wyniki przedstawione na Rys. 7.6-7.8), jakie są typowe przykłady czasu obliczeń z pomocą metod *GEM* i *FDTD*, czy jest to konieczne, żeby otrzymać osobno oba parametry, które charakteryzują dystrybucję rozmiaru nanocząstek (str. 131). Warto też zauważyć, że precyzja i zbieżność metody *FDTD* także nie mogą być ignorowane (Rys. 7.8, str. 140).

Rozdział 8 jest poświęcony strukturze elektronicznej układów antena-reaktor. Szczególna uwaga została zwrócona w tym rozdziale na różne kształty Ag i Pd klasterów. Słusznie podkreślono, że generowanie gorących nośników jest powiązane z rozpadem plazmonów (*plasmon decay*). Rola częściowo zajętych stanów była dobrze wyjaśniona, tak samo jak i rola plazmonów powierzchniowych dla Ag klasterów i Pd klasterów. Było podkreślono, że chociaż Pd klasterzy nie popierają *LSPRs*, jest to możliwe, żeby wzbudzić wysokoenergetyczne elektrony w Pd nanocząstkach. Nacisk w tym rozdziale był położony na dimery stworzone Ag and Pd klasterami. Efekty kształtów Ag i Pd części dimerów były dobrze zbadane. Bardzo interesujący rezultat przedstawiono na Rys. 8.16, zgodnie z którym polaryzowalność dla Ag-Pd dimeru jest wyższa od sumy polaryzowalności dla osobnych Ag i Pd klasterów.

Byłoby warto wyjaśnić co to znaczy, że „*a scattering cross-section is not expected*” (str. 146), co to jest *Occ. Energy* oraz *Unocc. Energy* (str. 147), co to oznacza ‘*sp transitions*’ (str. 147), dlaczego TDDFT obliczenia jednostkowych Pd klasterów potrzebują ‘*a ghost atom layer*’ dla osiągnięcia zbieżności i jakie fizyczne zjawiska mają z tym związek (str. 152), dlaczego nie obserwujemy efekty rozmiaru luki (*gap*) na Rys. 8.17 dla dimerów trzech typów (str. 158), dlaczego minimum wynika na Rys. 8.21 tylko przy rozmiarze luki 1 Å (str. 161). Oprócz tego, definicje s-, p- d- i f- stanów musiałyby być wyjaśnione (Rys. 8.3, str. 147) i dane dla f-stanu dodane na rysunku (albo podpis pod rysunkiem zmodyfikowany). Było wymienione na str. 151, że ‘*minor modifications*’ mogą spowodować zupełnie inny scenariusz ewolucji w czasie, ale dzięki jakim fizycznym zjawiskom to się odbywa warto byłoby lepiej przedyskutować. Chyba warto byłoby przedstawić jeszcze 2D rysunki w oparciu o wyniki przedstawione na Rys. 8.18, a również 2D *patterns* dla pola (str. 159). Byłoby dorzecznie powtórzyć obliczenia dla różnych rozmiarów struktury typu *face-to-face*, żeby sprawdzić, czy obserwowane cechy są ogólne.

Rozdział 9 przedstawia dobrze napisane podsumowanie. Rozdział 10 zawiera dwa dodatki, w których wektorowe funkcje sferyczne oraz krótki opis zaproponowanego *open-source code* są przedstawione. Ostatnią część w pracy doktorskiej stanowi bibliografia. Pozycje bibliograficzne zostały dobrane adekwatnie do omawianej tematyki. Jej dobór pokazuje bardzo dobre rozeznanie kandydata w aktualnym stanie przedmiotu. Jedyna uwaga odnosi się do błędów redakcyjnych w

spisie literatury. Mianowicie, w poz. [26] brakuje numerów tomu i stron. W poz. [102], nazwiska autorów powinny być wskazane.

Moim zdaniem pan mgr Krzysztof M. Czajkowski uzyskał szereg bardzo interesujących rezultatów, które zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Te rezultaty są opisane w pracy doktorskiej w ładny sposób. Nie mam wątpliwości, iż przedstawione badania stanowią istotny wkład w rozwój fizyki, w szczególności aktualnie szybko rozwijających się obszarów fotoniki i nanotechnologii. Przedstawione badania wskazują na wysokie kompetencje kandydata i możliwość samodzielnej pracy naukowej. Bogaty naukowy dorobek mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego wskazuje na to, że jest on dojrzałym naukowcem.

Podsumowując, jestem przekonany, że przedstawiona rozprawa spełnia wszystkie wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wartość naukowa zaprezentowanych badań jest potwierdzona pierwszo-autorskimi publikacjami w renomowanych czasopismach naukowych, które są poświęcone teorii i zastosowaniu układów typu nanoantena-reaktor. Ze względu na to wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego.

Andriy Serebryannikov

