

Dr hab. inż. Witold Aleksander Jacak, prof. uczelni
Katedra Technologii Kwantowych, WPPT
Politechnika Wrocławska
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: witold.aleksander.jacak@pwr.edu.pl

Wrocław, 25 sierpnia 2022 r.

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

Pan mgr Krzysztof M. Czajkowski przedstawił swoją pracę doktorską pt. “Impact of multiscale electromagnetic coupling on the properties of antenna-reactor complexes” Radzie Dyscypliny Nauki Fizyczne na Uniwersytecie Warszawskim. Jest absolwentem Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, a promotorem jego pracy doktorskiej jest dr hab. Tomasz J. Antosiewicz. Praca doktorska (datowana w stopce na luty 2022r) napisana jest w języku angielskim i obejmuje 185 stron, 9 rozdziałów i 2 dodatki; literatura obejmuje 158 pozycji. Autor wymienia 5 swoich publikacji jako podstawę opracowania – są to prace współautorskie (głównie z promotorem) w Journal of Phys. Chem. C, Optics Letters, Phys. Rev. B, Nanoscale i Plasmonics – są to bardzo dobre czasopisma dziedzinowe. Autor wykazał także 9 innych swoich publikacji (też współautorskich, ale nie z promotorem i spoza tematu rozprawy – nie zostały włączone do przedstawionej rozprawy).

Temat pracy doktorskiej Pana mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego dotyczy bardzo aktualnej i dynamicznie rozwijającej się obecnie dziedziny nanoplazmoniki w połączeniu z nanofotoniką. Bardzo szerokie już obecne zastosowania manipulacji światłem w obszarze poddyfrakcyjnym przy pomocy plazmonicznych nanostruktur decydują o ogromnym zainteresowaniu tym nowym obszarem optyki, zarówno w aspekcie teoretycznym jak i eksperymentalnym. Metamateriały, plazmonowe wzmocnienia efektu fotowoltaicznego, plazmono-polarytony, plazmonowo wzmocniona spektroskopia Ramana, plazmonowo wspierana sensoryka czy kataliza, to przykłady bardzo perspektywicznych rozwiązań o wielkim znaczeniu dla technologicznych zastosowań. Właśnie plazmonowe wzmocnienie efektu katalitycznego jest głównym tematem przedstawionej pracy doktorskiej Pana mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego.

W rozdziałach wprowadzających do teorii kompleksów antena-reaktor (katalityczny układ reaktora wzmocniony sprzężeniem z anteną plazmonową) autor przedstawił zarys klasycznej elektrodynamiki Maxwella konwencjonalnie stosowanej do opisu wzbudzeń plazmonowych poprzez rozwiązanie równań Fresnela z odpowiednią geometrią warunków brzegowych danej anteny plazmonowej i przy zadaniu materiałowych charakterystyk w postaci funkcji dielektrycznych stykających się ośrodków. Dla zagadnienia Maxwella-Fresnela te funkcje dielektryczne są prerekwizytem do zwykle numerycznego rozwiązania rozproszenia i absorpcji padającego światła na daną antenę – stosuje się tu metodę elementów skończonych dla rozwiązania równań różniczkowych klasycznej elektrodynamiki, ewentualnie odpowiedź e-m układu w sformułowaniu klasycznych funkcji Greena dla tych równań różniczkowych. Metody są wystandaryzowane i dostępne są pakiety numeryczne precyzyjnie adresowane do konkretnych plazmonowo-fotonicznych zagadnień. Taką właśnie numerykę rozwija autor w swoich pracach (i w pracy doktorskiej), o czym wspomina w końcowym rozdziale o stosowanych algorytmach i użytkowych pakietach na str 173 pracy doktorskiej. Można dodać, że ta numeryczna metodyka jest rzeczywiście bardzo użyteczna, gdyż analityczne znalezienie plazmonów w ujęciu klasycznej elektrodynamiki Maxwella możliwe jest dla symetrii sferycznej (rozwiązania Mie z początku XX wieku, wspomniane w pracy doktorskiej jako modelowy opis anteny w rozdziale 3) i ewentualnie uogólnienia na przypadek elipsoidy. Rzeczywiste kształty anten mają zwykle inną symetrię (często zwielokrotnione do dużych macierzy) i konieczna jest numeryka.

Ograniczeniem metody jest z góry zadana postać funkcji dielektrycznej i to najczęściej modelowanej w ramach przybliżenia Drudego-Lorentza z jednym modem plazmonowym Froehlich'a – tym z metalu rozciągniętego, w najlepszym przypadku funkcję dielektryczną metalowej anteny modeluje się danymi z eksperymentu np. cienkiej warstwy, ale nie tej nanometrowej anteny. Różnice mogą być jednak duże i wiążą się głównie z tłumieniem plazmonów w nanoskali – jest ono diametralnie inne niż w metalach rozciągniętych i silnie zależne rozmiarowo. Dodatkowo, plazmonowa antena sprzężona z reaktorem także ma inną funkcję dielektryczną niż antena oddalona od reaktora (na przykład wykazano, że funkcje dielektryczne nanocząstek metalicznych są inne niż te dla rozciągniętego materiału i jeszcze inne niż w sytuacji kiedy są one zbliżone do półprzewodnika na odległość bliskiego pola plazmonu dipolowego – powoduje to silne niedokładności numerycznych symulacji przez rozwiązanie metodami elementów skończonych i posługiwaniu się przy tym tablicami materiałowymi konwencjonalnych pakietów – błędy sięgają nawet 90% w przypadku plazmonowego efektu fotowoltaicznego modelowanego przy pomocy pakietu COMSOL). Ten aspekt zagadnienia antena-reaktor (ogólniej rozmaitych konfiguracji nanoplazmonicznych) nie jest łatwy do uwzględnienia klasycznymi konwencjonalnymi metodami elektrodynamiki Maxwella i wymaga znajomości modów plazmonowych i zwłaszcza ich tłumienia w sprzężonych układach (a zatem transportu energii od plazmonów – co kluczowe dla wszystkich plazmonicznych zastosowań). Te tłumienia z kolei mogą być rozszyfrowane metodami kwantowymi – poprzez zastosowanie złotej reguły Fermiego do przejść kwantowych w odbiorniku pod wpływem plazmonów (w reaktorze w przypadku rozważanych katalitycznych zastosowań czy w półprzewodniku fotowoltaicznego metalizowanego ogniwa).

Autor pracy doktorskiej wydaje się dostrzegać potrzebę uwzględnienia efektów kwantowych i nawet odnosi się do nich w podrozdziale 2.5 „Quantum description of matter interacting with classical light”, co jednak nie trafia tu w sedno sprawy, a raczej pokazuje na dalsze perspektywy i ogólną złożoność problemu (o kwantowych efektach plazmonowych autor wspomina też w podrozdziale 4.1.4). Na przykład, w odniesieniu do plazmonów autor opisuje metody kwantowej symulacji plazmonów w ultra-małych klastrach metalicznych o rozmiarach 2-3 nm z lat 80-tych metodą numerycznego rozwiązywania równań Kohna-Shama dla opisu tzw. *spill-out* (wylewania) elektronów poza krawędź jellium klastra i wywołanego tym przesunięcia rezonansu plazmonowego w wyniku zmniejszenia efektywnej gęstości elektronów w klastrze – efekt jest mały i zanedbywalny już przy rozmiarach rzędu 5 nm metalicznej nanocząstki, podobnie jak rozpad plazmonów na wysokoenergetyczne kwazicząstki, także wspomniany przez autora (jest to mechanizm tłumienia Landaua dla plazmonów również zanedbywalny w skali powyżej 5 nm). Mimo że efekt *spill-out* i tłumienie Landaua są kwantowe, to nie są istotne w przypadku układów antena-reaktor o realistycznych rozmiarach rozpatrywanych w pracy. Raczej kluczowe jest tu tłumienie plazmonów (nie do zauważenia klasycznymi metodami rozwiązywania równań Maxwella-Fresnela ani też kwantowymi symulacjami metody Kohna-Shama dla ultra-małych klastrów). Tłumienie plazmonów pojawia się w wyniku kwantowego sprzężenia plazmonów w nanoskali z anteny z reaktorem. Byłoby interesujące zweryfikować czy jest to istotny efekt w rozważanych układach i na ile modyfikujący i wykraczający poza tylko klasycznie osiągalne wyliczenie lokalnej koncentracji pola elektrycznego przy krzywiznie anteny. To mogłoby być pytaniem na przyszłość i nie umniejsza wartości przedstawionych rozważań o dużym stopniu złożoności, ale jednak w klasycznym zakresie lub w skali angstromowej o odmiennej specyfice plazmonów w porównaniu ze skalą kilkudziesięciu nanometrów. Wskazane metody kwantowe nie są jeszcze stosowane w zespołach, z którymi współpracował autor pracy doktorskiej i które wymienia w swoim opracowaniu. Można dodać, że ewentualne zmiany będą ilościowe w stosunku do trafnie rozpoznanych klasycznie efektów, ponieważ zmiany te wywołane byłyby właśnie przez kwantowe korekty do używanych funkcji dielektrycznych w numerycznej symulacji, a nie samej symulacji.

O ile pochłanianie i rozpraszanie padającego światła na plazmonowy nano-obiekt – antenę, w tym przypadku, można wyliczyć z równań Maxwella-Fresnela, ale pamiętać tu trzeba, że rękami włożyło się tam funkcję dielektryczną materiału z innego obszaru wymiarowego (i innej konfiguracji sprzężeń z pozostałymi elementami całego układu, tj. bez tych sprzężeń) – co może być źródłem niedokładności.

Plazmony należy rozpoznać mikroskopowo ale nie przez dynamikę funkcjonału gęstości (co jest mało realistyczne do wykonania dla rzeczywistych układów – symulacje ograniczone są tylko dla mniej więcej 300 elektronów), a raczej należy stosować kwantowy opis plazmonów w przybliżeniu Random Phase Approximation Pinesa-Bohma dostosowany do nanometrowych struktur (np. „Quantum nanoplasmonics”, Cambridge UP 2020).

Kwantowy aspekt rozpatrywanych w pracy doktorskiej struktur pozostaje w dużym stopniu otwarty i wart w przyszłości uwagi i rozwoju. Równanie w pracy doktorskiej (2.128) nie jest równaniem Schroedingera (jest tu chyba błąd drukarski, powinno być $H\psi = i\hbar d\psi/dt$ a nie $H\psi = -i\hbar \psi$). Równanie (2.130) też nie wygląda poprawnie. Poza tym odwoływanie się do rozwiązania równania Schroedingera w przypadku plazmonów to nieskuteczna droga (jak wskazali w pracach z 50-lat Pines i Bohm w odniesieniu do metalu rozciągniętego). Następujący dalej komentarz o metodzie funkcjonału gęstości (DFT i *time dependent DFT*, DTDF, opisane w podrozdziałach 2.5.2 i 2.5.3 w pracy doktorskiej) używanej przez autora poprzez wykorzystanie wystandaryzowanej numeryki DTDF niczego raczej nie wnosią rozstrzygająco, bo praktycznie (numerycznie) niewykonalne jest rozwiązanie równań Kohna-Shama dla realistycznej liczby elektronów w antenie dodatkowo jeszcze sprzężonej z reaktorem, a także równania te nie uchwycą tłumienia plazmonów poprzez sprzężenie z reaktorem. Metody DFT i DTDF w małych klastrach metalicznych odnosiły się tylko do 200-300 elektronów (klastry o rozmiarach 2-3 nm) i mylnie uznano, że np. tarcie Lorentza dla plazmonów (czyli promieniowanie plazmonów) jest małe – tak, w istocie jest małe dla takiej niewielkiej liczby elektronów, ale tłumienie to gwałtownie narasta dla rozmiarów 10-100 nm nanocząstki (np. Au, Ag czy Cu) i następnie znowu maleje dla rozciągniętego metalu. Tarcie Lorentza daje tłumienie swobodnych plazmonów – utrata energii w dalekie pole (oprócz omówionych rozproszeń elektronów na elektronach, domieszkach, defektach, ściankach nanocząstki i oprócz tłumienia Landaua – rozpadu plazmonu na wysoko-energetyczne kwazicząstki), ale sprzężone plazmony (w tym przypadku z reaktorem) mają jeszcze inne tłumienie (często dużo silniejsze, jak np. dla sprzężenia z półprzewodnikiem w metalizowanej baterii słonecznej) i należy je ocenić przy pomocy złotej reguły Fermiego dla przejść kwantowych w reaktorze wywołanych plazmonem z anteny.

Autor skoncentrował się w części na klasycznym podejściu i przedstawiona analiza sprowadza się w pracy do oceny plazmonowych wzbudzeń w modelowym podejściu do nanometrowej anteny stosując konwencjonalny multipolowy rozkład wzbudzeń oraz uogólnienia na wieloelementowe struktury nano-plazmonowe (matryce). Prace mają charakter numeryczny – w powyższym zakresie przy wykorzystaniu standardowych kodów do rozwiązywania równań różniczkowych Maxwella-Fresnela metodą elementów skończonych. Następnie (w rozdziale 6) odnosi do sprzężonego układu anteny z reaktorem w postaci nanocząstki przejściowego metalu o katalitycznych właściwościach. Nanocząstki metalu przejściowego są małe dla zwiększenia roli ich powierzchni o katalitycznych właściwościach. Wpływ plazmonów z anteny, dużo większej nanocząstki metalu szlachetnego, odnosi autor do wzmocnienia pochłaniania energii światła przez reaktor za pośrednictwem plazmonów. Jak wynika z opisu metody (podrozdział 6.1) efekt ten sprowadzony jest do wzmocnienia natężenia pola elektrycznego padającej fali elektro-magnetycznej w pobliżu krzywizny anteny (w kształcie płaskiego cylindra o rozmiarach kilkudziesięciu nanometrów z materiału Au, Ag czy aluminium, o stosownych rezonansach plazmonowych i choć nie jest to podkreślane, chodzi tu o plazmony powierzchniowe). Efekt wzmocnienia koncentracji pola bada autor przez numeryczne rozwiązanie metodą elementów skończonych zagadnienia Maxwella-Fresnela. Katalityczne elementy modelowane są sferycznymi nanocząstkami (Pd) o rozmiarach pojedynczych nanometrów i losowo osadzonymi na dysku anteny i w jej pobliżu (np. Rys. 6.1). Modelowanie finalnej absorpcji przez reaktor przeprowadza autor uwzględniając wiele czynników, jak geometria, skład i struktura anteny, rozkład nanocząstek reaktora. Czyni to jednak przy dużej dozie fenomenologii nie identyfikując konkretnej postaci operatora oddziaływania na poziomie kwantowym. Efektywne modelowanie absorpcji prowadzi autora do obserwacji złożoności zachowań (opisanych w rozdziale 7) w wyniku zmiany wspomnianych wyżej parametrów anteny (poprzez zmiany parametrów kodu dla metody elementów skończonych) i

makroskopowo ujętego sprzężenia z reaktorem. W rozdziale 8 autor usiłuje zapełnić lukę mikroskopowego opisu poprzez modelową numeryczną analizę dimeru małych klastrów Ag-Pd o rozmiarach angstromowych, metodą TDDFT (posługując się również wystandaryzowanym dostępnym kodem). Najpierw analizowane są obydwa klastry oddzielnie, a następnie łącznie w postaci dimeru. Angstromowe rozmiary klastrów warunkowane są ograniczeniami wydajności algorytmu. Choć takie podejście nakierowane jest na badanie sprzężenia kwantowych stopni swobody (w tym plazmonowych w klastrze Ag – tutaj antenie) z odpowiednimi elektronowymi stopniami swobody w klastrze Pd, przy różnych sposobach zbliżenia obu klastrów, to jednak numeryczne wyniki nie pozwalają na przejście do sytuacji też numerycznego rozwiązania klasycznego problemu Maxwella-Fresnela dla dużego realistycznego układu antena-reaktor. Dobrze by było ocenić tłumienie plazmonów w antenie (tych plazmonów znalezionych klasycznie) w wyniku absorpcji energii plazmonów w reaktorze i odpowiednio zmodyfikować funkcje dielektryczne obydwu komponentów układu antena-reaktor o realistycznych rozmiarach, a nie angstromowych strukturach badanych w modelowym dimerze. Tłumienie plazmonów jest silnie zależne rozmiarowo (częstość rezonansowa również zmienia się i to nie wg schematu oscylatora tłumionego) i dlatego numeryczne obserwacje zmienności w skali angstromów nie mogą być uogólniane na skale dziesiątków nanometrów. Konkluzje autora wypełniają rozdział 9. Sam autor zauważa różnice skal symulacji prowadzonych dla identyfikacji zjawisk w układzie antena-reaktor, ale ujmuje je oddzielnie nazywając różne reżimy miniaturyzacji i opisu od klasycznego do mikroskopowego. Trzeba jednak pamiętać, że finalny układ antena-reaktor ma w sobie równocześnie jakby wszystkie te reżimy i skale i traktowanie ich rozłącznie może być obarczone zasadniczymi błędami i zaniedbaniami. Można się spodziewać co najmniej ilościowych modyfikacji obserwacji pozyskanych na rozłącznych skalowo modelach. Istotą kwantowej nanoplazmoniki jest właśnie znalezienie tych ilościowych modyfikacji i okazują się one niemałe – dla plazmonowych efektów fotowoltaicznych przy wykorzystaniu nanocząstek o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu nanometrów odpowiadają za 90% obserwowanych przyrostów efektywności absorpcji pośredniczonej przez plazmony i efekt ten jest silnie zależny rozmiarowo. Zatem ten kierunek warty byłby przejrzenia i w układach antena-reaktor katalityczny rozpatrywanych w pracy w bardziej skutecznym podejściu kwantowym niż numeryczne TDDFT w angstromowej skali. Tezy pracy doktorskiej zebrane na str 8 (i omówione we wnioskach na str 163 – 167) nie są sformułowane konkretnie właśnie wobec różnoskalowej rozdzielnej analizy i braku jej syntezy i unifikacji, i wydaje się, zbyt ogólnie odnoszą się do złożoności i zmienności w układzie antena-reaktor (taką zmienność ilustruje numeryka przy zmianie parametrów, ale nie pozwala ona na łatwe odszyfrowanie mechanizmów, mogą być one też mylnie odszyfrowane – np. podkreślana w pracy rola tłumienia Landau nazywanego w pracy tworzeniem gorących nośników przez rozpad plazmonu jest niezwykle silnie zależne rozmiarowo i choć obecne w angstromowej skali symulowanej przy pomocy FDDFT, najprawdopodobniej jest bez znaczenia w skali kilkudziesięciu nanometrów). Różne szczegółowe wyniki odnośnie tej zmienności (zwłaszcza te klasyczne odnoszące się do wpływu sposobu uporządkowania w makroskopowych wieloskładnikowych matrycach zwielokrotniających układ antena-reaktor) mogą być jednak bardzo przydatne dla identyfikacji konkretnych fenomenów w plazmonowym wzmocnieniu katalitycznych struktur, które następnie mogłyby być bardziej szczegółowo modelowane ilościowo w bardziej skutecznym kwantowym podejściu do tłumienia plazmonów (na co nie pozwala TDDFT ograniczone do niewielkiej liczby elektronów w symulacji, co bywa mylące w nanoplazmonice).

Praca napisana jest na ogół starannie. Jest obszerna i klarowna. Demonstruje szeroką wiedzę teoretyczną autora z obszaru konwencjonalnej plazmoniki maxwellovskiej i także metod Kohna-Shama dla wieloelektronowych układów metalicznych (nazywanych klastrami), co jest samo w sobie zaawansowaną rozległą dziedziną. Autor wykazuje bardzo wysoką sprawność posługiwania się złożonymi kodami i samodzielnie przeprowadza ich modyfikacje. Przeprowadzone symulacje mają dużą wartość, nawet jeśli dokładniejsze kwantowe poprawki zmodyfikują je ilościowo, to jakościowo przedstawione zachowania (ilościowo klasycznie) stanowią mogą zasadniczy zrzut do dalszych ewentualnych udoskonaleń i mogą wskazywać na perspektywy praktycznych zastosowań o dużym poziomie ufności do numerycznych symulacji. Na podkreślenie zasługuje z pewnością przeprowadzona

przez autora złożona kwantowa symulacja w ujęciu czasowo zależnej teorii funkcyjności gęstości (TDDFT) dla dimeru Ag-Pd w angstromowej skali. Dorobek publikacyjny i oryginalność wyników własnych autora przekonują z naddatkiem o spełnieniu wymagań stawianych w przypadku prac doktorskich. Wniosuję o dopuszczenie Pana mgra Krzysztofa M. Czajkowskiego do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej z bardzo pozytywnym wynikiem recenzji. Mimo wskazanych w recenzji niedostatków przedstawionej rozprawy możliwe jest rozważenie wniosku o wyróżnienie.



Witold Jacak