



Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki
Instytut Fizyki Doświadczalnej
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Prof. dr hab. Czesław Radzewicz
tel. 553 2737, e-mail:radzewic@fuw.edu.pl

Warszawa, 6 czerwca 2017.

Recenzja dorobku naukowego dr Tomasza Antosiewicza
na potrzeby procedury nadania stopnia dr habilitowanego

Rozprawę habilitacyjną dr Tomasza Antosiewicza stanowi cykl 8 publikacji, które ukazały się w międzynarodowych czasopismach naukowych w latach 2012-2015. Rozprawa spełnia ustawowy warunek w zakresie spójności – jest to cykl powiązanych tematycznie publikacji dotyczących dobrze zdefiniowanego zagadnienia, jakim jest kontrola i optymalizacja własności optycznych plazmonicznych nanostruktur metalowych i metalowo-dielektrycznych oraz amorficznych zbiorów takich struktur. Wszystkie prace są wieloautorskie przy czym liczba autorów mieści się w przedziale 2-5, ze średnią dla całego cyklu równą 3. Klasa czasopism, w których opublikowano prace jest bardzo dobra – ich czynniki wpływu (IF) mieszczą w przedziale od ok. 3 do ponad 13 ze średnią ok. 5. We wszystkich publikacjach, poza pracą nr 1, dr Tomasz Antosiewicz jest pierwszym autorem. O jego wkładzie w powstanie ocenianych prac można wnioskować bardziej szczegółowo na podstawie załączonych oświadczeń współautorów. Wynika z nich, że we wszystkich pracach, poza pracą nr 8, dr Tomasz Antosiewicz wykonał pełne modelowanie numeryczne badanych struktur oraz wniósł ważny wkład w część teoretyczną. W pracy nr 8 jest on odpowiedzialny za wykonanie 1/2 modelowania. Z oświadczeń współautorów nie sposób wnioskować jaki był udział dr Tomasza Antosiewicza w tworzeniu pomysłów, na których opierają się opisane w tych pracach badania. Ponieważ, żaden ze współautorów nie przypisuje sobie tej zasługi to można wnioskować, że autorem pomysłów był dr Tomasz Antosiewicz. Z pozycji recenzenta dysponującego określonym zestawem dokumentów nie jestem w stanie ocenić czy tak było naprawdę choć pozycja habilitanta na liście autorów uprawdopodobnia taką tezę.

Obiektem badań opisanych w pracach 1-8 są nanostruktury zbudowane na podłożach dielektrycznych z metali oraz, ewentualnie, dodatkowego dielektryka. Ograniczone (nanometryczne) rozmiary obiektów metalicznych skutkują zlokalizowanymi rezonansami

plazmonicznymi w ich oddziaływaniu ze światłem. Rezonanse te są odpowiedzialne za wzmocnienie światła w samych nanostrukturach oraz w ich bliskim otoczeniu. Istotny element nowości w stosunku do wcześniejszych prac w tej dziedzinie został wprowadzony w pracy nr 1 gdzie wytworzono, zbadano doświadczalnie oraz wykonano staranne modelowanie numeryczne własności układu złożonego z dwóch różnych warstw metalicznych przedzielonych warstwą dielektryka. Istotnym zagadnieniem w takiej strukturze jest sprzężenie pomiędzy dwoma rezonatorami, w szczególności, dla sytuacji gdy jeden z nich ma wysoką a drugi niską dobroć. Tematyka ta jest rozwijana w pracach 2-4, praca 5 jest poświęcona nanostrukturom typu jądro-płaszcz natomiast w pracach 6-8 pojawia się oryginalna analiza amorficznych macierzy metalowych obiektów nanometrycznych o różnej (1-3) wymiarowości.

W pracach 1 i 2 przedmiotem analizy są nanostruktury metaliczno-dielektryczne złożone z dwóch dysków metalicznych przedzielonych warstwą dielektryka. Jak można wnioskować z omawianych prac motywacją do badań nad takimi strukturami było poszukiwanie wydajnych układów do fotokatalizy. Pomysł polega na oddzieleniu funkcji anteny czyli elementu zbierającego światło od funkcji reaktora w którym wytwarzane są gorące elektrony potrzebne w procesie katalizy. Potrzeba ta wynika stąd, że metale szlachetne najlepiej nadające się do wydajnego plazmowego wzmocnienia światła mają dość ograniczone zastosowania w fotokatalizie, gdzie największe znaczenia mają metale przejściowe. W pracy numer 1 wytworzono i scharakteryzowano pod względem własności absorpcyjnych nanokanapki złożone w warstw złota i palladu przy czym pomiary wykonano dla kilku różnych grubości dielektryka oddzielającego te dwa metale. Towarzysząca wynikom doświadczalnym analiza teoretyczna składa się z dwóch elementów – modelowania numerycznego metodą elementów skończonych oraz modelowania matematycznego, w którym rezonans plazmonowy w każdej z warstw metalu opisuje tłumiony oscylator harmoniczny a oddziaływanie pomiędzy układami wprowadzono przez dodanie wyrazów wiążących przesunięcie ładunku w jednym układzie z polem elektrycznym w układzie drugim. Pogłębiona analiza teoretyczna takich sprzężonych układów plazmowych została zawarta w pracy nr 2 gdzie nanokanapki złoto-dielektryk-pallad ponownie analizowano przy pomocy modelowania numerycznego metodą elementów skończonych oraz modelowania matematycznego. W pracy autorzy policzyli widma absorpcji nanokanapek i porównali je z wynikami doświadczalnymi. Dobra zgodność takiego porównania jest następnie używana jako argument aby inne wyniki modelowania traktować jako prawdopodobne własności badanych układów. Warto przytoczyć dwa wnioski płynące z modelowania numerycznego. Po pierwsze, dobierając grubość warstwy dielektryka pomiędzy

metalami można praktycznie całą energię fali elektromagnetycznej wychwytywaną przez złotą antenę zdeponować w palladowym reaktorze. Po drugie, można uzyskać wzmocnienie – efektywna powierzchnia anteny może być o czynnik kilka większa niż powierzchnia geometryczna.

W pracy nr 3 przeprowadzono systematyczne badania nanokanapek srebro-dielektryk-metal przejściowy, przy czym doboru metali przejściowych (ruten, rod, platyna, wanad) dokonano tak by przedstawiały one możliwie szerokie spektrum własności zespolonego współczynnika załamania światła. W pracy policzono także zlokalizowane rezonanse plazmoneczne dla nanodysków z metali przejściowych – okazuje się, że dla „dobrych” z punktu widzenia rozmiarów nanostruktur rezonanse te są położone w ultrafiolecie zatem ich użyteczność, szczególnie przy wykorzystaniu światła słonecznego, jest bardzo ograniczona. Jednocześnie struktury typu nanokanapek mają te rezonanse przesunięte w kierunku mniejszych częstotliwości co daje szansę wykorzystania ich przy oświetleniu promieniowaniem słonecznym. W pracy zbadano wpływ rozmiarów dysku z metalu przejściowego na wzmocnienie absorpcji światła oraz na skuteczność przekazu energii z dysku srebrnego do dysku z metalu przejściowego. Okazuje się, że o ile wzmocnienie absorpcji jest na największe dla małych rozmiarów dysku z metalu przejściowego to wydajność przekazu energii spada z malejącą średnicą tego dysku – rozmiary dysków są wtedy na tyle różne, że efektywne wykorzystanie pola elektrycznego plazmonu w dysku srebrnym nie jest wtedy możliwe.

Próbie pogodzenia tych dwóch przeciwstawnych tendencji podjęto w pracy nr 4. Konieczne okazało się wytworzenie innej nanostruktury - w miejsce kanapki pojawia się dość duża antena z metalu szlachetnego obsypana małymi kropkami kwantowymi z metalu przejściowego. Typowe rozmiary stosowane w modelowaniu to średnica 60nm dla dysku srebrnego oraz 3-4nm dla kropki palladowej. Obecność wielu kropek kwantowych rekompensuje małe sprzężenie pomiędzy dyskiem i kropkami. Wyniki modelowania numerycznego pokazują, że o ile wzmocnienie absorpcji dla pojedynczej kropki nie przekracza 30 to sumaryczny efekt może być bardzo duży – rzędu kilku tysięcy w konkretnych warunkach gdzie dielektryk oddzielający kropki od płytki ma duży współczynnik załamania. W pracy wykonano też odpowiednie próbki i zmierzono efektywną absorpcję światła. Ponieważ jednak autorzy pracy nie potrafili umieścić kropek kwantowych wyłącznie na powierzchni dysków srebrnych konieczne były pomiary różnicowe; mierzono absorpcję płytki pokrytej tylko nanodyskami srebrnymi, płytki pokrytej tylko nanokropkami palladu i wreszcie płytki, na której znajdowały się oba rodzaje

nanoobiektów aby w ten sposób oszacować wpływ kropek kwantowych umieszczonych w pobliżu nanodysków. Ten pośredni pomiar wydaje się potwierdzać wyniki modelowania numerycznego.

Podsumowując wyniki przedstawione w pracach 1-4 trzeba podkreślić oryginalność pomysłu na nanostruktury typu antena-reaktor, w których udało się oddzielić funkcję zbierania światła od funkcji katalitycznej i, w pewnym zakresie niezależnie, optymalizować każdą z nich. Mój niedosyt wynika z faktu, że o procesach zachodzących w metalu przejściowym wiadomo wyłącznie z modelowania numerycznego i pośrednich pomiarów optycznych. Niestety, grupie z Chalmers University of Technology, z którą ściśle współpracuje dr Tomasz Antosiewicz nie udało się pokazać doświadczalnie wzrostu szybkości reakcji fotokatalitycznych dzięki zastosowaniu omawianych tu nanostruktur plazmonicznych.

Praca nr 5 dotyczy nanostruktur sferycznych typu rdzeń-płaszcz wykonanych z metalu (rdzeń) oraz barwnika organicznego (płaszcz). Dla takiej szczególnej struktury mamy do czynienia z dwoma rezonansami: rezonansem plazmonicznym w nanokuli metalowej oraz absorpcją cząsteczek barwnika. Założenie, robione przez autorów pracy czyli jednakowa częstość dla obu rezonansów skutkuje oddziaływaniem rezonansowym - sprzężeniem pomiędzy plazmonami nanosfery metalicznej oraz wzbudzeniami cząsteczek barwnika nazywanymi w pracy ekscytonami. Autorzy pracy analizują te sprzężenia i pokazują, że końcowy efekt czyli widmo absorpcji całej struktury bardzo zależy od siły sprzężenia. Wyniki uzyskane metodą elementów skończonych są porównywane z wynikami teorii Mie a uzyskana zgodność jest bardzo dobra co wskazuje na dużą wiarygodność wyników modelowania numerycznego.

Praca nr 6 dotyczy dwuwymiarowego filmu dipoli elektrycznych, który jest modelem stosowanym do teoretycznego opisu dużej liczby identycznych nanodysków złotych naniesionych na powierzchnię dielektryka. Sposób rozmieszczenia nanodysków wytwarzanych metodą litografii z wiązką elektronową został wybrany tak by uzyskać strukturę amorficzną z zadaną minimalną odległością pomiędzy dyskami oraz całkowitym brakiem uporządkowania dla dużych odległości. Przedmiotem badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych są własności absorpcyjne próbki zawierającej bardzo dużą liczbę nanodysków. Pomiar pokazały, że częstość rezonansowa zlokalizowanych plazmonów oraz szerokość połówkowa w sposób oscylacyjny zależą od przyjętej minimalnej odległości pomiędzy dyskami. Wyjaśnienie obserwowanych zależności zawarte w pracy opiera się na modelu pola samouzgodnionego, w

którym na każdy dysk działa, oprócz światła wzbudzającego plazmony także uśrednione pole pochodzące od pozostałych plazmonów modelowanych jako film dipoli elektrycznych.

Praca nr 7 jest kontynuacją i rozwinięciem badań opisanych w pracy nr 6. Tym razem modelowanie numeryczne wykonano dla zbiorów metalowych nanoobjektów zanurzonych w dielektryku w przestrzeni jedno- dwu- i trój-wymiarowej. Do opisu badanych obiektów autorzy artykułu używają terminu szkło plazmoniczne by podkreślić brak dalekozasięgowego uporządkowania w rozmieszczeniu nanocząsteczek. Podobnie jak w pracy 6 tu także podstawową zmienną jest minimalna odległość pomiędzy nanocząsteczkami. Znalaziona wcześniej oscylacyjna zależność własności optycznych próbki od tej odległości dla szkła dwuwymiarowego charakteryzuje także przypadek jednowymiarowy – dla dużych koncentracji nanocząsteczek położenie maksimum absorpcji, ekstynkcji i rozpraszania oscyluje w funkcji koncentracji i, asymptotycznie, zbiega do wartości charakterystycznych dla pojedynczych nanocząsteczek gdy koncentracja jest bardzo mała. Inaczej jest w szkłe trójwymiarowym gdzie mamy do czynienia monotonicznym wzrostem tych wielkości w funkcji odległości pomiędzy nanocząsteczkami.

W pracy nr 8 przedmiotem modelowania numerycznego jest ponownie dwuwymiarowa amorficzna macierz nanocząsteczek. Tym razem pytanie stawiane przez autorów dotyczy możliwości sterowania stosunkiem wydajności absorpcji do wydajności rozpraszania w takiej matrycy. Okazuje się, że ta wielkość także jest oscylacyjną funkcją minimalnej odległości pomiędzy nanoobjektami i może przyjmować wartości zarówno wyższe jak niższe niż analogiczna wielkość dla izolowanej nanocząsteczki. W wynikach tych autorzy widzą sposób na kontrolę względnego wkładu tych procesów. W szczególności dla pewnego obszaru minimalnej odległości nanocząsteczek można uzyskać istotny (więcej niż czynnik 2) wzrost absorpcji kosztem rozpraszania.

Podsumowując, prace o numerach 6-8 dotyczą własności optycznych amorficznych matryc nanoobjektów. Matryce tego typu mają istotne znaczenie praktyczne gdyż tworzą się one samoistnie w przypadku metod fabrykacji określanych w języku angielskim terminem „botto-up”. Należało oczekiwać, że przy odpowiednio dużej koncentracji nanocząsteczek widoczny będzie wpływ oddziaływania typu dipol-dipol pomiędzy nimi. Okazało się, że w przypadku struktur niskowymiarowych oddziaływanie to skutkuje nieoczekiwaną oscylacyjną zależnością częstości centralnych pasm absorpcji i rozpraszania od minimalnej odległości pomiędzy nanoobjektami.

Moja ocena całego cyklu publikacji przedstawionych do oceny jest pozytywna. Uważam, że wnoszą one istotny wkład do fizyki nanoobjektów, w szczególności do zrozumienia jak wewnętrzna struktura (prace 1-5) bądź wzajemne ułożenie (prace 6-8) nanoobjektów wpływają na ich własności optyczne, na przykład, absorpcję. Prace przedstawiają oryginalne wyniki nie znane wcześniej. Istnieje znaczna szansa, że zaproponowane w tych pracach rozwiązania znajdą w przyszłości zastosowanie w praktyce laboratoryjnej a, być może, także w przemyśle.

Całkowity formalny dorobek naukowy dr Tomasza Antosiewicza jest imponujący. Na dzień dzisiejszy portal WebofKnowledge.com wykazuje 78 publikacji z jego udziałem, 485 cytowań bez autocytowań oraz indeks Hirsha 17. Bez wątpienia jest to wynik bardzo dobry na obecnym poziomie rozwoju naukowego habilitanta.

Reasumując, uważam, że przedstawiony do oceny cykl 8 publikacji dr Tomasza Antosiewicza spełnia wymagania *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami i wnioskuję o skierowanie sprawy do dalszego postępowania.

C. Radziewicz