

Dr hab. Krzysztof Dzierżęga
Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Mykoli Shopy zatytułowanej
„Imaging and manifestation of plasmons on gold spherical nanoantennas in near and far field regions”**

Rozprawa doktorska Pana mgr. Mykoli Shopy zatytułowana „Imaging and manifestation of plasmons on gold spherical nanoantennas in near and far field regions” została wykonana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem dr hab. Krystyny Kolwas. Rozprawa ma charakter teoretyczny i dotyczy zjawiska zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (ZPRP) na powierzchni modelowych nanokulek złota o średnicy 200 nm. Praca koncentruje się na badaniu natury i podstawowych własności zjawiska ZPRP poprzez jego modelowanie z uwzględnieniem między innymi fali gęstości ładunku powierzchniowego, co jest elementem nowatorskim. Na podstawie wyników modelu teoretycznego, przeanalizowano wpływ ZPRP na właściwości pól elektromagnetycznych występujących przy powierzchni (tzw. pole bliskie) i na dużych odległościach (tzw. pole dalekie) od nanokulki oddziałującej z polem jednorodnej fali świetlnej o częstotliwości równej lub bliższej multipolowym częstotściom rezonansu plazmonowego.

Badania nanocząstek metalicznych mają już ponad 150 letnią historię, a ich rozwój związany był z pracami Michaela Faradaya w połowie XIX wieku i Gustava Mie na początku ubiegłego stulecia. Ponowne zainteresowanie tą tematyką, jakie obserwujemy od niemal 40 lat, związane jest z licznymi zastosowaniami nanocząstek metalicznych, a w szczególności nanocząstek metali szlachetnych - złota i srebra. Tego typu nanocząstki lub ich kompozyty używane są na przykład w biochemii i biotechnologii do detekcji i kontroli mikroorganizmów, w medycynie w fototermolizie komórek nowotworowych, w ogniwach słonecznych czy fotonice do kontroli i transportu fali świetlnych. Wszystkie wymienione tu zastosowania wykorzystują zjawisko zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego odpowiedzialne za unikalne liniowe i nieliniowe własności optyczne tego typu nanostruktur.

Zjawisko ZPRP polega na kolektywnych oscylacjach elektronów przewodnictwa na granicy metal-dielektryk wzbudzanych bezpośrednio polem fali świetlnej. Oscylacje takie prowadzą do indukcji pól elektromagnetycznych w sąsiedztwie nanocząstek, o amplitudach znacznie przewyższających amplitudy padających fali świetlnych, i silnie zależnych od kształtu, wielkości i materiału samej nanocząstki.

Pomimo tego, że zjawisko ZPRP jest zwykle obrazowo opisywane przy pomocy oscylacji gęstości ładunku powierzchniowego, to już jego opis ilościowy jest wynikiem rozwiązań jednorodnego równania falowego z odpowiednimi warunkami brzegowymi. Same oscylacje gęstości ładunku wprowadza się zaś w sposób fenomenologiczny, pod postacią częstotliwości plazmowej, odpowiednio modelując funkcję dielektryczną nanocząstki metalicznej.

Dlatego też, w celu pełniejszego zrozumienia istoty zjawiska ZPRP i jego własności, autor podjął się opracowania oryginalnego modelu teoretycznego, opartego o elektrodynamikę klasyczną, w którym do równań Maxwella wprowadzone zostały oscylacje gęstości ładunku powierzchniowego będące źródłem lokalnej polaryzacji powierzchni nanocząstki. Oscylacje takie, to z kolei wynik oddziaływania chmury elektronów przewodnictwa metalu z radialnymi składowymi pól fali padającej i rozproszonej oraz pola indukowanego wewnątrz nanokulki. Następnie, używając modelu Drudego-Lorentza-Sommerfelda, wyznaczono wielkość przesunięcia elektronów pod wpływem fali o określonej częstotliwości rezonansowej, a stąd wartości lokalnej polaryzacji i wektora indukcji elektrycznej na

powierzchni nanokulki. Jako wynik otrzymano rozkłady amplitudy fal gęstości ładunku powierzchniowego potwierdzające falowy charakter zjawiska ZPRP, i silnie zależne od częstości fali padającej w stosunku do częstości rezonansu plazmonowego. Ponadto, oszacowano liczbę elektronów biorących udział w kolektywnych oscylacjach plazmonowych, ich przemieszczenie i rozkład przestrzenny. Podjęto także próbę zdefiniowania długości fali plazmonowej dla przypadku nanokulki.

Wyniki symulacji pól elektrycznych, pochodzących od interferencji fal padającej i rozproszonej oraz fal plazmonowych, pokazują dominujący wpływ ich składowej radialnej w bliskim sąsiedztwie nanokulki oraz ich poprzeczny charakter na odległościach przekraczających kilkukrotnie promień nanokulki. W pracy pokazano również, co ciekawe, że wzbudzenie fal plazmonowych na częstościach multipolowych prowadzi do wyindukowania pól o amplitudach wyższych niż przy wzbudzeniu rezonansu dipolowego. Innym ważnym wynikiem pracy jest wyznaczenie głębokości penetracji fal plazmonowych w strukturę dielektryka w funkcji wielkości nanokulki metalicznej. Ma to niewątpliwie znaczenie praktyczne, na przykład dla prawidłowego planowania i prowadzenia eksperymentów z wykorzystaniem techniki wzmocnionego powierzchniowo rozpraszania Ramana (SERS).

W ostatniej części pracy, Autor analizuje wpływ rezonansu plazmonowego na „obrazy” nanokulek uzyskiwane technikami rejestracji pola bliskiego jak: skaningowa mikroskopia pola bliskiego - SNOM. Badając składową wektora Poyntinga normalną do płaszczyzny obrazowania (detekcji), Autor pokazuje silną zależność otrzymywanych obrazów - ich kształtu i natężenia - od użytej długości fali oraz rozmiaru nanocząstki i jej odległości od samego próbnika.

Wyniki pracy mgr. Shopy, potwierdzone dwiema publikacjami w czasopismach z listy filadelfijskiej, niewątpliwie stanowią wkład w lepsze zrozumienie zjawiska zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego i związanych z tym efektów rozpraszania na nano-objektach plazmonicznych, a rezultaty przeprowadzonych symulacji numerycznych mogą być także pomocne w projektowaniu doświadczeń z wykorzystaniem techniki SERS. Oprócz aspektów czysto poznawczych do efektów pracy należy także zaliczyć: oprogramowanie umożliwiające wykonywanie symulacji efektów rozpraszania na nanokulkach Au oraz stronę internetową, na której umieszczono animacje wyników uzyskanych w toku realizacji tej pracy.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Shopy liczy 84 strony, zawiera 41 rysunków i 2 tabele i została napisana w języku angielskim. Rozpoczyna się spisem treści, po którym następuje jej zasadnicza część obejmująca *Motivation, Introduction* oraz 7 rozdziałów: *Maxwell equations in description of surface plasmon electromagnetic fields, Dispersion relation for surface plasmon modes, Mie theory, Numerical modeling of surface plasmon waves, Anatomy of electric plasmonic fields, Near-field images of gold nanospheres* i *Conclusions and summary of the results*. Rozprawę kończą 3 dodatki, w tym opis używanych w pracy symboli i skrótów oraz spis bibliografii składający się z 75 pozycji chociaż w istocie jest ich tylko 67.

W części **Motivation** i **Introduction**, liczących razem 5 stron, Autor wprowadza czytelnika w zagadnienie zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (ZPRP), przedstawiając krótki rys historyczny dotyczący zarówno jego zastosowań jak i opisu teoretycznego, opartego w głównej mierze na teorii rozpraszania opracowanej przez Gustava Mie. Jednocześnie określone zostają cele pracy, która ma odpowiedzieć na takie zasadnicze pytania jak: czym są plazmony powierzchniowe, co oznacza długość fali plazmonów powierzchniowych na powierzchni sferycznej, jak wygląda rozkład pól elektrycznych w najbliższym sąsiedztwie nanokulki – tzw. polu bliskim - a jak na dużych odległościach czyli w tzw. polu dalekim. Ponadto, intrygującym dla Autora jest wpływ fal gęstości ładunku powierzchniowego, leżących u podstaw zjawiska ZPRP, na własności optyczne nanokulek metalicznych jakie rejestruje się używając standardowych technik obrazowania: skaningowej mikroskopii pola bliskiego (NSOM) czy skaningowej optycznej mikroskopii tunelowej (PSTM).

W rozdziale 1: Maxwell equations in description of surface plasmon electromagnetic fields, liczącym 5 stron, przedstawiono założenia klasycznej teorii elektromagnetyzmu, prowadzące do jednorodnego równania falowego i warunków ciągłości na granicy metal-dielektryk, tak jak to jest powszechnie przyjmowane w opisie zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Jednocześnie Autor zwraca uwagę na fakt pominięcia, w takim ujęciu, fal gęstości ładunku powierzchniowego, będących głównym źródłem PRP. Oscylacje gęstości ładunku powierzchniowego, i związane z nimi oscylacje polaryzacji, zostają wprowadzone do równań Maxwella w rozdziale 4, w celu pełniejszego opisu PRP, co staje się jednym z głównych celów tej pracy.

Rozdział 2: Dispersion relation for surface plasmon modes, liczący 8 stron, poświęcony jest relacji dyspersji jaka zachodzi dla plazmonów powierzchniowych w przypadkach płaskiej i sferycznej powierzchni rozdziału metal-dielektryk. Autor zasadniczo przedstawia wyniki literaturowe, gdzie poprzez rozwiązanie problemu własnego we współrzędnych kartezjańskich i sferycznych odpowiednio dla cienkiej warstwy metalicznej i nanokulki złota wyznaczone zostają częstotliwości oscylacji plazmonowych i ich stałe tłumienia. W przypadku nanokulki Au, widmo tych częstotliwości ma charakter multipolowy, a każda z nich silnie zależy od rozmiaru samej nanocząstki. Wyliczone tutaj wartości częstotliwości rezonansowych (dipolowej, kwadrupolowa i wyższych) są używane w dalszej części pracy do badania własności spektralnych takiej nanocząstki po jej oświetleniu falami o określonej częstotliwości.

Pomimo, że zastosowany do opisu stałej dielektrycznej Au, model Drudego-Sommerfelda jest całkowicie uzasadniony, to można było pokusić się o wprowadzenie zależności dyspersyjnej dla tej wielkości, również w części opisującej wpływ przejść międzypasmowych. Przejścia te, z uwagi na ich częstotliwość zbliżoną do częstotliwości rezonansu plazmonowego, mogą w istotny sposób wpływać na badane własności optyczne ZPRP. Uważam też, że w celach dydaktycznych, należało w skrócie omówić podstawowe metody wzbudzania polarytonów plazmonów powierzchniowych, na przykład z użyciem pryzmatów w konfiguracji Kretschmanna lub Otto czy siatek dyfrakcyjnych.

Rozdział 3: Mie theory wraz z dodatkiem A.1 poświęcony jest teorii rozpraszania Mie. Stosując wyniki tej klasycznej teorii, Autor wylicza przekroje czynne na rozpraszanie światła na nanokulkach Au, o promieniach 10 i 100 nm, a otrzymane częstotliwości rezonansowe porównuje z częstotliwościami własnymi oscylacji plazmonowych otrzymanymi z rozwiązania zagadnienia własnego w rozdziale 2.

Przeniesienie znacznej części wyprowadzeń do dodatku uważam za pomysł niedobry, na czym cierpi przejrzystość i spójność pracy.

Kolejne 3 rozdziały stanowią zasadniczą część rozprawy i zawierają jej oryginalne wyniki.

W pierwszej części rozdziału 4: Numerical modeling of surface plasmon waves, Autor jednoznacznie dowodzi, że korzystając z wyników standardowej teorii Mie, otrzymujemy zerowe gęstości ładunku powierzchniowego, co stoi w sprzeczności z powszechnym rozumieniem zjawiska ZPRP. W drugiej części tego rozdziału przedstawiona zostaje oryginalna teoria ZPRP, w której to Autor zamiast jednorodnego równania falowego używa równania niejednorodnego, w którym część źródłowa wynika z polaryzacji powierzchni nanocząstki. Lokalna polaryzacja powierzchni i jej oscylacje to wynik oddziaływania kwazi-swobodnych elektronów przewodnictwa na powierzchni nanokulki z polem elektrycznym będącym wypadkową pól fal padającej i rozproszonej oraz pola wewnątrz nanocząstki, tak jak to jest w modelu Mie. Rozwiązanie równania ruchu dla elektronów przewodnictwa (model Drudego-Lorentza-Sommerfelda) prowadzi do wyznaczenia wielkości przesunięcia chmury elektronowej, a dalej lokalnej polaryzacji powierzchni, wektora indukcji elektrycznej na powierzchni nanocząstki i ostatecznie fal gęstości ładunku powierzchniowego. Wyniki tego modelu zostały przedstawione na rysunkach 11-13 dla przykładu nanokulki Au o promieniu 100nm. Trójwymiarowe mapy gęstości ładunku powierzchniowego oraz jego zmiany na obwodzie nanocząstki dobitnie pokazują jej falowy charakter i stanowią oryginalny wynik tej pracy pozwalający na głębsze zrozumienie zjawiska PRP. Obliczenia przeprowadzone dla różnych wartości częstości multipolowych (dipolowej, kwadrupolowej i heksapolowej) pokazują silne zależności spektralne zjawiska ZPRP. Szkoda, że Autor nie pokusił się w tym miejscu o zbadanie właściwości indukowanych pól w zależności od natężenia fal padających.

W rozdziale 5: Anatomy of electric plasmonic fields, przedstawiono wyniki obliczeń istotnych z punktu widzenia zastosowań ZPRP takich jak np. wzmocnione powierzchniowo rozpraszanie ramanowskie (SERS). Symulacje rozkładu pól elektrycznych jasno pokazują dominujący wpływ ich składowej radialnej na powierzchni nanocząstki i w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Natomiast na większych odległościach ($d > 2-3R$) pola mają już charakter poprzeczny. Dla doświadczalnika ważnym wynikiem pracy jest fakt uzyskiwania silniejszych pól, a w konsekwencji większego wzmocnienia w zjawisku SERS, w przypadku pobudzania plazmonów w nanocząstce Au na częstościach rezonansowych wyższych niż dipolowa. Oryginalnym rezultatem pracy jest wyznaczenie głębokości penetracji dla plazmonów powierzchniowych w przypadku sferycznej powierzchni rozdziału metal-dielektryk. Otrzymana liniowa zależność pomiędzy głębokością penetracji plazmonów powierzchniowych a rozmiarem nanosfery Au może znaleźć zastosowanie w planowaniu eksperymentów typu SERS mających na celu identyfikację określonych związków chemicznych czy struktur biologicznych.

W interpretacji wyników tego rozdziału zabrakło mi jednak dyskusji potencjalnego wpływu obiektów badanych metodą SERS na własności ZPRP.

Rozdział 6: Near-field images of gold nanospheres, dotyczy z kolei symulacji „obrazów” nanokulek Au w bliskim polu, jakich należy oczekiwać stosując techniki SNOM czy PSTM. Badając składową wektora Poyntinga, normalną do płaszczyzny obrazowania (detekcji), Autor pokazuje silną zależność otrzymywanych obrazów - ich kształtu i natężenia - od użytej długości fali w porównaniu z częstościami rezonansowymi plazmonów powierzchniowych, a także od rozmiaru nanocząstki i jej odległości od samego próbnika. Istotną okazuje się również konfiguracja geometryczna, a mianowicie kierunek obserwacji w stosunku do kierunku propagacji i polaryzacji fali świetlnej.

Ostatni rozdział ósmy: Conclusions and summary of the results, obejmujący 3 strony, to zwięzły opis całej pracy, jej głównych wyników oraz ich potencjalnego znaczenia dla głębszego zrozumienia zjawiska ZPRP i jego zastosowań.

Jakkolwiek kwestie merytoryczne zawarte w tej rozprawie nie budzą większych zastrzeżeń, tak niestety jej strona edytorska obniża moją ocenę. Sam tekst powinien być wcześniej poddany uważnej korekcie stylistycznej i językowej. Poniżej przedstawiam listę niektórych tylko, najbardziej rażących, błędów i nieścisłości dostrzeżonych w trakcie lektury tej pracy.

We wstępie:

- w podpisie pod rysunkiem 2: zamiast „hand-made illustration” chyba chodziło o *pictorial illustration*,
- w tym samym podpisie, zamiast *planar wave* powinno być *plane wave*;

w rozdziale 1:

- strona 11, wiersz 4 od dołu: zamiast *smudged out* lepiej byłoby *smeared out*
- strona 12, wiersz 6 od góry: zamiast *divergent free field* powinno być *divergence free field*

w rozdziale 2:

- w równaniu 42 zamiast znaku – powinien widnieć znak +, jeśli wcześniej Autor nie precyzuje, że składowa z-owa wektora falowego ma wartość czysto urojoną,
- strona 15, wiersz 12 od góry powinno być: the dielectric permittivity is real and positive,
- w tym samym miejscu: powinno być $|\epsilon_m''| \ll |\epsilon_m'|$,
- równanie (45) na składową urojoną wektora falowego polarytonów jest niepoprawne, powinno być (patrz np. podręcznik Novotnego i Hechta¹): $k_{SP}''(\omega) \cong \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m' \epsilon_d}{\epsilon_m' + \epsilon_d} \frac{\epsilon_m'' \epsilon_d}{2\epsilon_m'(\epsilon_m' + \epsilon_d)}}$,
- relacja dyspersji w postaci równania (48) wymaga bliższego uzasadnienia i wyprowadzenia, co zwiększyłoby walory dydaktyczne pracy
- strona 16, 2 wiersz od dołu oraz równanie 125: zgodnie z definicją głębokość penetracji $\delta_{ppd}(\omega) = \frac{1}{2|k_z^d|}$,
- strona 18: nie wyjaśniono co oznaczają wielkości q, q_{in}, q_{out} we wprowadzonych funkcjach Bessela i Hankela,
- strona 19, wiersz 6 od góry: dyspersja anomalna odnosi się do ośrodków, w których stała dielektryczna (współczynnik załamania) maleje z częstotliwością, a nie do ośrodków o ujemnej wartości stałej dielektrycznej (chyba, że w tym miejscu miała być pochodna tej stałej),
- strona 20, równanie 69: stała dielektryczna jest wielkością bezwymiarowa, a częstotliwość plazmową i stałą tłumienia należało przemnożyć przez \hbar , aby móc podawać ich wartości w eV

w rozdziale 3:

- w podpisie rysunku 8 należało jasno zaznaczyć jak liczone są wartości współrzędnych θ i φ ,
- w równaniu 78 na przekrój czynny na ekstynkcję powinno być $C_{ext} \propto \text{Re}(a_l + b_l)$,

w rozdziale 4:

- strona 27, 4 wiersz od dołu: z oszacowań akurat wychodzi, że efektywna gęstość swobodnych elektronów jest większa od gęstości elektronów walencyjnych czyli $n_v^* > n_v$
- strona 28, wiersz 11 ale też w innych miejscach: zamiast *positive background* raczej chodzi o *positively-charged background*,
- równanie 84: powinno być $N_L(R) = \dots$,
- strona 30, 2 wiersz od góry: dla wyliczenia pola elektrycznego fali świetlnej istotna jest wartość gęstości mocy, podawana w W/m^2 lub W/cm^2 , a nie samej mocy. Wobec tego rozważanemu polu o amplitudzie 100 V/cm odpowiada gęstość mocy 33 W/cm^2 ,
- strona 30, wiersz 14 od góry: powinno być *surface charge density*,
- na rysunkach 10, 12 i 13 lepiej byłoby podawać wartość kąta θ w jednostkach π ,

¹ Lukas Novotny and Bert Hecht, *Principles of Nano-Optics* (New York, Cambridge University Press 2006), strona 386.

- w podpisie rysunku 10 składowe pola rozproszonego oznaczane są kolorem czerwonym a nie czarnym,
- rysunek 12: dla lepszego zobrazowania pól o małych amplitudach należało je przemnożyć przez stały czynnik aby uwidocznić ich zmiany,
- strona 42, wiersz 8 od góry: powinno być *from expressions (120-121)*,
- w podpisie rysunku 15: nie bardzo wiadomo co to znaczy, że wartości znormalizowane w zakresie [-1;1], chyba raczej w zakresie od ich wartości minimalnej do maksymalnej,

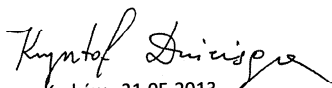
w rozdziale 5:

- strona 44, wiersz 7 od dołu: w referencji powinno być Fig. 17d,
- na rysunku 19b: powinno być ($l=3$),
- strona 52: powinno być $|\text{Re } \mathbf{E}(r, \theta, \varphi, t)| = \sqrt{|\text{Re } \mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi, t) + \text{Re } \mathbf{E}_{\text{scat}}(r, \theta, \varphi, t)|^2}$,
- rysunek 23: współczynnik wzmocnienia η jest wielkością bezwymiarową więc nie można podawać go w tzw. jednostkach względnych [a.u.],
- rysunek 25: dla określenia jakości dopasowania dobrze byłoby podać albo współczynnik korelacji albo przedstawić dodatkowo residua;
- rysunek 28: ta sama uwaga jak dla rysunku 25,

Na komentarz zasługuje także część pracy zawierająca bibliografię. Przede wszystkim, nie wiadomo dlaczego 8 referencji występuje dwukrotnie, zaś w przypadku 3 kolejnych w ogóle nie podano czasopisma w jakim się ukazały. Dodatkowo, Autor raz używa pełnych nazw czasopism a raz jedynie ich skrótów.

Podsumowując, chciałbym podkreślić, iż pomimo licznych niedociągnięć edytorskich i językowych przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest napisana w sposób jasny i zrozumiały. Ma ona w dużej części nowatorski charakter i prezentuje nowe, ciekawe wyniki, które wnoszą istotny wkład do rozwoju fizyki związanej z badaniem i zastosowaniem zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego.

Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr. Mykoli Shopy spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Kraków, 31.05.2013