

Warszawa, 14 lipca 2025

dr hab. Rafał Kotyński, prof. UW
Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki
Zakład Optyki Informacyjnej, IGF
Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: rafal.kotynski@fuw.edu.pl, tel. 225532020

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Bartłomieja Ćwika, pt. „Influence of morphology on the plasmonic properties of chemically synthesized silver nanowires: experimental and numerical studies”

Rozprawa doktorska mgra Michała Ćwika dotyczy wytwarzania w drodze syntezy hydrotermalnej srebrnych nanodrutów o różnej geometrii oraz związku między ich morfologią a właściwościami optycznymi, w szczególności związanymi z występowaniem dla takich nanocząstek modów plazmonicznych. Praca została przygotowana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, a jej promotorem jest prof. dr hab. Joanna Niedziółka-Jönsson.

Nanodrutu ze srebra należą do kluczowych struktur leżących w polu zainteresowań plazmoniki. Są one wykorzystywane do tworzenia materiałów o właściwościach efektywnych, na przykład o dyspersji hiperbolicznej. Na pojedynczych nanodrutach możliwe jest wzbudzenie zlokalizowanych plazmonów-polarytonów. Długie nanodrutu mogą pełnić rolę falowodów plazmonicznych. Autor koncentruje się w swojej pracy właśnie na wzbudzaniu falowodowych modów plazmonicznych oraz na ich wpływie na wzmocnienie fluorescencji fluoroforu i na możliwość wzbudzania fluorescencji w znacznej odległości od wprowadzonego z zewnątrz rozkładu pola. Przedstawione w pracy nanodrutu o długości rzędu 100 μm , dla których przedrostek nano odnosi się nadal do wymiarów poprzecznych są bardzo ciekawym przykładem w zasadzie makroskopowego falowodu plazmonicznego.

Praca zawiera trzy rozdziały oraz streszczenie, wstęp, dodatek, spis bibliograficzny i podsumowanie dorobku publikacyjnego Autora. Rozprawa napisana jest po angielsku, o ile jestem w stanie ocenić poprawnym językiem, z dużą dbałością o stronę redakcyjną, choć Autor nie ustrzegł się drobnych błędów, do których nawięzę w dalszej części recenzji. Materiał przedstawiony w rozprawie został w znacznej części opublikowany w renomowanych czasopismach Optics Express, Journal of Physical Chemistry (x2) oraz Materials. W przypadku dwóch artykułów, mgr Michał Ćwik jest ich pierwszym Autorem, co świadczy o jego wiodącej roli w ich powstaniu. Autor przedstawiał także otrzymane wyniki na czterech konferencjach międzynarodowych, w Polsce, Niemczech i w Austrii.

Pierwszy rozdział rozprawy ma charakter wstępu literaturowego dotyczącego metod syntezy nanocząstek oraz oddziaływania światła z nanocząstkami i z fluoroforami. Pierwsza część rozdziału jest bardziej chemiczna i poświęcona syntezie srebrnych nanodrutów, natomiast w drugiej części, Autor przedstawił pojęcie rezonansu plazmonowego, opisał czym są powierzchniowe plazmony polarytony oraz przedstawił podstawy prowadzenia światła w falowodach plazmonicznych. Przedstawił definicję efektywnego współczynnika załamania i innych wielkości charakterystycznych odnoszących się do falowodowych modów plazmo-

nicznych. Przytoczył następnie opis struktury modowej okrągłych nanodrutów srebrnych i określił jak wpływa na nią ewentualna obecność substratu. Opisał też jak występowanie modów plazmonicznych może prowadzić do wzmocnienia fluorescencji fluoroforu znajdującego się blisko nanocząstek. W rozdziale tym Autor odwołuje się do przeważającej części 139 pozycji literaturowych zebranych w bibliografii. W większość są to prace współczesne, choć listę należałoby rozszerzyć o prace najnowsze, zważywszy że jedynie cztery pozycje spisu bibliograficznego pochodzą z okresu po 2019r.

Rozdział drugi rozprawy poświęcony jest technikom doświadczalnym i numerycznym wykorzystanym w badaniach własnych Autora. Przedstawiony jest sposób przygotowania próbek do pomiarów mikroskopowych wykorzystujących mikroskopię fluorescencyjną. Opisane są podstawy działania zastosowanych mikroskopów - mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola, fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego z detektorem pojedynczych fotonów, mikroskopu konfokalnego z dwoma obiektywami, mikroskopu ciemnego pola oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Autor opisuje również możliwości spektrofotometru UV-Vis (częściowo NIR), który także używał. Dopęleniem rozdziału jest opis komercyjnego oprogramowania do modelowania elektromagnetycznego opartego na metodzie elementów skończonych. Autor podkreśla zastosowanie bardzo dokładnej triangularyzacji w zewnętrznym obszarze nanocząstek (nawet poniżej rozmiaru 0.2nm), co jest zgodne z regułami sztuki, gdy w danym obszarze występują pola ewanescentne. Być może opis działania metody FEM nie jest niezbędny, podobnie jak wyjaśnienie działania wykorzystywanego absorbera numerycznego PML, natomiast brakuje mi przynajmniej przytoczenia równania, które podlega rozwiązaniu, w tym informacji, czy rozwiązywane jest zagadnienie własne, czy też uwzględniane jest źródło (opis sugeruje obie możliwości). Jeśli obecne jest źródło, to jakie i jak spolaryzowane? Czy na rozwiązania nałożone zostały jakieś warunki symetrii, a jeśli tak to jakie?

Najważniejszy, trzeci sześćdziesięciostronnicowy rozdział rozprawy przedstawia właściwe wyniki badań Autora. W obrębie rozdziału znajduje się, trochę nietypowo, sekcja poświęcona celom i zakresowi całej pracy oraz sekcja podsumowująca pracę zawierająca konkluzje, jak również dodatek. Ponadto Autor umieścił w nim trzy podzielone na sekcje podrozdziały dotyczące odpowiednio badań doświadczalnych związanych z nanodrutami w konfiguracji matrycy polimerowej z białkiem fotoaktywnym PCP; nanodrutami w konfiguracji z pokrywającą je nanowarstwą PCP; metody lokalnej modyfikacji nanordutu za pomocą PCP. Wykonane nanocząstki w różnych konfiguracjach zostały następnie zbadane doświadczalnie. W pracy znajdują się zdjęcia nanocząstek w każdej z konfiguracji wykonane mikroskopem optycznym ciemnego pola oraz mikroskopem SEM. Autor przytacza zmierzone histogramy rozmiarów nanocząstek, widma ekstynkcji oraz obrazy fluorescencji otrzymane w mikroskopie fluorescencyjnym szerokiego pola. Ponadto mapy przedstawiające jednocześnie widma ekstynkcji i widma wzbudzenia (300-700nm) oraz przestrzenne mapy z rozkładami natężenia fluorescencji, jak również histogramy wzmocnienia fluorescencji wynikającego z obecności nanocząstek otrzymane dla czterech długości fal z zakresu widzialnego.

W tym miejscu wymienię kilka bardziej szczegółowych uwag odnoszących się do rozprawy.

Szerzej przyjętym tłumaczeniem na język polski anglojęzycznego terminu *surface plasmon polariton* jest *powierzchniowy plazmon-polariton*, a nie użyty w streszczeniu powierzch-

niowy polaryton plazmonowy.

Informacja podana w rozdziale 1.2, że rezonans LSPR występuje dla nanocząstek znacznie mniejszych od długości fali światła jest nieprecyzyjna. Rzeczywiście to typowa sytuacja, ale rezonans LSPR może też występować dla większych nanocząstek metali. Zwykle dotyczy to modów wyższego rzędu, na przykład kwadrupolowych, oktapolowych itp. Nota bene, w znacznie dłuższych od długości fali nanodrutach srebrnych badanych w rozprawie, poza modami falowodowymi, występują także dwuwymiarowe nie propagujące się mody LSPR.

Równanie (1.6), czyli skalarne równanie Helmholtza, pozwala wprowadzić związek dyspersyjny powierzchniowego plazmonu polarytonu, ale do wyznaczenia modów nanodrutu o przekroju w kształcie pięciokąta foremnego przedstawionych na rys. 1.18 pod rów. (1.6) trzeba posłużyć się wektorowym równaniem Helmholtza dla ośrodków niejednorodnych (albo nałożyć odpowiednie warunki zszycia na rozwiązania na granicy ośrodków jednorodnych).

Opis osi rzędnych na rys. 3.18 jest problematyczny. Sam wykres jest sporządzony w skali logarytmicznej, więc prawdopodobnie logarytm nie powinien występować w opisie osi. Gorzej, jeśli wykres naprawdę przedstawia uśrednioną wartość z logarytmu ilorazu gęstości energii, bo ta wielkość nie jest dobrze zdefiniowana, co można łatwo zauważyć dla rozkładów pól, w których punktowo energia E lub E_0 spadałaby do zera, a logarytm miałby osobliwość dowolnie wpływającą na wartość średnią.

Nie jest do końca jasne, jak zostały zdefiniowane i wyznaczone przekroje czynne odnoszące się do widm rozpraszania, ekstynkcji i absorpcji przedstawione na rys. 3.19 i 3.20. Z tekstu wynika, że wykresy przedstawiają przekroje czynne obliczone dla nanocząstek o szerokościach 50 nm, 100 nm i 150 nm obliczone w drodze całkowania wektora Poyntinga po powierzchni kołowej oraz wyznaczenia strat cieplnych w objętości nanocząstki. Można przypuszczać, że wyniki wyrażone w jednostkach długości dotyczą symulacji dwuwymiarowych dla nieskończonego długości nanodrutów. Brakuje mi tu bardziej precyzyjnego sposobu zdefiniowania i wyznaczenia przekrojów czynnych. W odwołaniu do rys. 3.19 mowa jest też o przesunięciu w kierunku dłuższych fal położenia rezonansów obserwowanych w symulacjach względem pomiarów eksperymentalnych, ale wykres przedstawia jedynie wyniki numeryczne.

Z rys. 3.29 przedstawiającego zasięg plazmonowych modów falowodowych wynika, że mod określony jako pierwszy (podstawowy) jest krótkozasięgowy, choć istnieją również dla tej samej struktury mody długozasięgowe. Krótki zasięg obserwowanego doświadczalnie pola jest słabym argumentem za tym, że to właśnie ten mod jest obecny w eksperymencie.

Nie wszystkie wyniki przedstawione w dodatku (ang. Appendix) zostały omówione w tekście. Brak jest odwołania w tekście do wykresu 3.47. Do wyników z tego wykresu dopasowano krzywą dwuwykładniczą, podczas gdy łatwo zauważyć, że nie opisuje ona dobrze natężenia fluorescencji dla czasu przekraczającego 5 ns.

Przekrój przez profil próbki przedstawiony na wykresie 3.48(b) wymaga wyjaśnienia. Jaki jest rozmiar poprzeczny nanocząstki, który skutkuje powstaniem rowka o szerokości rzędu 50 μm (być może jednostką powinny być nanometry)?

Jaką wielkość przedstawia wykres 3.49? Jeśli jest to logarytm z gęstości energii pola elek-

trycznego, to co oznaczają wartości zero i dwa, które określają zakres skali? Jaki jest stan polaryzacji pola przedstawionego na tym wykresie? Pytanie o sposób zdefiniowania skali logarytmicznej i o potwierdzenie, że wykresy przedstawiają gęstość energii pola elektrycznego należałoby też zadać w odniesieniu do wcześniejszych wykresów 3.15-3.17 (być może wystarczy doprecyzować jaka jest podstawa logarytmu i czym jest energia referencyjna).

Na rys. 3.26 przedstawiono rozkłady pola modu podstawowego, a na rys. 3.27 także modów wyższego rzędu struktury nanodrutu o pięciokrotnej symetrii obrotowej (D_5). Dlaczego rozkłady pola charakteryzują się niższą symetrią? Czy przybliżona degeneracja modu drugiego i trzeciego (por. rys. 3.28) nie wskazuje, że oba wyniki obliczeń dotyczą tego samego modu? Niższą symetrię mogłaby wyjaśniać obecność substratu w modelowaniu, ale rozkłady pola nie wskazują na istotną rolę substratu, nawet jeśli był uwzględniony.

Mam też kilka drobnych uwag odnoszących się do strony edycyjnej pracy: formatowanie pozycji listy bibliograficznej jest nie do końca jednolite, przynajmniej w odniesieniu do przedstawienia imion autorów i ograniczania liczby podawanych autorów prac wieloautorских. Nie zastosowano znaków interpunkcyjnych po równaniach, choć powinno się je traktować jako części zadania. Zastosowano nawiasy kwadratowe do podania jednostek wielkości przedstawionych na osiach wykresów (np. [nm]), co nie jest błędem, ale powszechnie używanym standardem są obecnie nawiasy zwykłe (np. (nm)).

Powyższe uwagi odnoszą się do strony redakcyjnej pracy i do sposobu przedstawienia niektórych wyników, lecz nie wpływają znacząco na moją wysoką ocenę osiągniętych przez Autora wyników doświadczalnych.

Autor wiele uwagi w pracy poświęcił plazmonicznym modom falowodowym i ich wzbudzaniu w długich nanodrutach. Uzyskane wyniki doświadczalne zasługują na duże uznanie. Mam jednak pytanie, na które w pracy nie znalazłem odpowiedzi i mam nadzieję, że ją poznam w czasie obrony:

Tak jak do wzbudzania zlokalizowanego rezonansu plazmonowego na zwykłych nanocząstkach można użyć po prostu oświetlenia nanocząstki falą płaską, tak do wzbudzenia modów falowodowych, zarówno w zwykłych falowodach dielektrycznych jak i w falowodach plazmonicznych, podobnie jak do wzbudzenia powierzchniowych plazmonów-polarytonów na nieskończonej granicy metalu i dielektryka, trzeba zastosować specjalne techniki zapewniające dopasowanie pędowe. Można użyć na przykład siatki dyfrakcyjnej, pryzmatu, czasem wystarcza obiektyw o wysokiej aperturze numerycznej. Chciałbym zapytać jaki jest mechanizm wzbudzania modu bezpośrednio na nanodrucie (rys. 3.46(c)) i dlaczego mniej więcej jednolite natężenie fluorescencji jest obserwowane na fragmencie nanodrutu blisko punktu wzbudzenia.

Mam też drugie pytanie, mianowicie czy Autor ma pewność, że w nanodrutach udaje się rzeczywiście wzbudzić mod plazmoniczny (pierwszy na rys. 3.28, 3.29) podczas gdy mody 2 i 3 mają wielokrotnie większy zasięg i prawdopodobnie polaryzację i rozkład pola o symetrii pozwalającej na prostsze sprzęganie światła niż w do modu podstawowego, którego polaryzacja jest w przybliżeniu radialna (por. rys. 3.26)?

Nawet gdyby eksperymentalne wzbudzenie modu plazmonicznego nie było pewne, nie zmieni

to mojej wysokiej opinii o wartości uzyskanych wyników. Otrzymanie nanodrutów ze srebra w różnych konfiguracjach i zbadanie ich wpływu na wzmocnienie fluorescencji oraz wykazanie możliwości otrzymywania fluorescencji w odległości rzędu 100 μm od miejsca wzbudzenia stanowi istotne osiągnięcie badawcze.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r, poz. 1571 ze zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.