



AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

Kraków, 28.07.2022

dr hab. inż. Michał Nowak, prof. AGH
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani magister Miriam Kosik zatytułowanej „Tight-binding framework to study optical properties of graphene nanoantennas with adatoms”

Przedłożona rozprawa doktorska została przygotowana przez Panią magister Miriam Kosik pod opieką promotora dr hab. Karoliny Słowik, prof. UMK oraz promotora pomocniczego dr Marty Pelc. Rozprawa przygotowana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu ma formę monografii zatytułowanej „Tight-binding framework to study optical properties of graphene nanoantennas with adatoms”. Głównym celem dysertacji było opracowanie modelu teoretycznego do opisu nanopłatek grafenowych sprzężonych z dodatkowym atomem oraz zbadanie własności struktury elektronowej, własności absorpcyjnych i emisyjnych tych układów.

Grafen a w szczególności nanostruktury wykonane z tego materiału (nanopłatki, nanowstęgi) zapewniają unikatowe możliwości generowania plazmonów polarytonów o długim czasie życia i własnościach kontrolowalnych kształtem samych nanostruktur. Kiedy w pobliżu płatka znajdują się pojedyncze atomy (kwantowe emitery) oba układy oddziałują ze sobą optycznie czego skutkiem może być np. drastyczna zmiana siły oddziaływania emitera ze światłem czy też siły spontanicznej emisji. Atomy znajdujące się w pobliżu nanopłatka mogą jednakże oddziaływać z płatkami również na skutek tunelowania elektronowego. Doktorantka postawiła sobie za zadanie opis własności kwantowo-optycznych takiego hybrydowego układu, w szczególności uwzględniając rolę sprzężenia tunelowego. W tym celu Doktorantka stworzyła formalizm łączący

podejścia z fizyki ciała stałego, takie jak: metoda ciasnego wiązania, średniopolowy opis oddziaływania elektronowego z metodami optyki kwantowej takimi jak opis ewolucji układu z wykorzystaniem podejścia macierzy gęstości i tzw. równania „Master”. Zaaplikowała podejście to do opisu własności układu trójkątnych płatek grafenowych sprzężonych z pojedynczym, modelowym atomem.

Od strony formalnej dysertacja składa się ze wstępu, czterech głównych rozdziałów, podsumowania oraz trzech rozdziałów uzupełniających.

W Rozdziale 1, Doktorantka przybliżyła własności elektryczne i mechaniczne grafenu. Skupia się na jego strukturze atomowej. Wprowadza model ciasnego wiązania, który pozwala wiarygodnie opisać strukturę elektronową materiału w pobliżu energii Fermiego, na styku stożków Diraca. W dalszej kolejności opisuje zjawiska związane z domieszkowaniem grafenu, które to pozwala wzbudzić w grafenie obsadzenia typu dziurowego, bądź elektronowego. Następnie opisuje wzbudzenie plazmonów, których częstotliwości rezonansowe kontrolowane mogą być przez własności geometryczne wstęg grafenowych oraz ich domieszkowanie. Kolejno Doktorantka opisuje rolę adatomów i finalnie opisuje rodzaje nanostruktur grafenowych, których własności determinowane są przez strukturę atomową brzegów.

W Rozdziale 2, Pani magister Kosik przedstawia podstawy teoretycznego opisu oddziaływania światła z atomami. Skupia się na sytuacji, kiedy wzbudzany atom opisać można jako kwantowy układ dwu-stanowy. Wprowadza przybliżenie fali wirującej (Rotating Wave Approximation), które pozwala ustalić formalizm z Hamiltonianem oddziaływania atomu z polem. Doktorantka wprowadza pojęcie oscylacji Rabiego, które występują, kiedy częstotliwość fali wzbudzającej dostrojona jest do różnicy poziomów energetycznych atomu oraz opisuje ewolucję wzbudzeń atomu kiedy częstotliwość wzbudzająca odstrojona jest od częstotliwości rezonansowych. Kolejno Doktorantka rozbudowuje model o Hamiltonian pola elektromagnetycznego, co pozwala opisać spontaniczną emisję fotonów wraz z deekscytacją rozważanych układów. Finalnie, w celu opisu procesów dyssypatywnych, bądź niekoherentnych wprowadza statystyczny formalizm wykorzystujący macierze gęstości i równanie „Master”.

Rozdział 3 dotyczy własności wstęg grafenowych pod wpływem zewnętrznego wzbudzenia. Pani Kosik, wykorzystując model ciasnego wiązania, opisuje płatki posiadające różne typy brzegów: armchair – gdzie na brzegu występują przemiennie atomy z dwóch podsieci i zigzag – gdzie na brzegu występują atomy z jednej z podsieci. Przedstawia widma energetyczne i opisuje ich

zależności od typu brzegów. Następnie Doktorantka przechodzi do opisu oddziaływania elektronowego w płatkach. Opisuje metodę pozwalającą uwzględnić oddziaływanie Coulombowskie poprzez zastosowanie samozgodnego schematu z potencjałem wyindukowanym rozkładem gęstości elektronowej w płatku. Podejście takie jest bardzo wydajne obliczeniowo, ale jest jednak pewnym przybliżeniem rzeczywistego oddziaływania elektronowego. Chciałbym, żeby Doktorantka w trakcie publicznej obrony skomentowała jakie efekty zastosowana metoda pomija i jaki może być wpływ tych zaniedbań na strukturę elektronową płatków.

W swojej analizie Doktorantka zauważa, że struktura elektronowa (energie stanów własnych, rozkład gęstości prawdopodobieństwa) nie są znacząco modyfikowane przez oddziaływanie elektronowe. Kolejno uwzględnia oddziaływanie z polem elektromagnetycznym oraz dwa sposoby opisu zjawiska dyssypacji. Doktorantka wybiera finalnie zastosowanie formalizmu Lindblada, które jednakże prowadzi do złamania zakazu Pauliego przy przyjętym jednocząstkowym sposobie opisu układu N-elektronowego. Ciekawa jest dyskusja kilku metod na zaradzenie tej sytuacji, przedstawiona częściowo w Rozdziale Dodatkowym A. Finalnie wybiera metodę korygowania rozkładu gęstości, która przywraca zachowanie zakazu Pauliego. Pod koniec Rozdziału, Pani Kosik przedstawia widma absorpcyjne nanopłatków. Jako na ciekawy wynik, należy zwrócić uwagę na istotną modyfikację spektrum absorpcyjnego przez oddziaływanie, które samo w sobie nie modyfikowało istotnie gęstości i widm w układzie izolowanym

W ostatnim Rozdziale Doktorantka przedstawia główne wyniki dysertacji – własności emisyjne i oscylacyjne nanopłatków z adatomem. W pierwszej kolejności wprowadza niezbędny formalizm, zawierający Hamiltonian ciasnego wiązania opisujący nanoplatek, atom i ich sprzężenie. Dyskutuje widmo energetyczne płatków z adatomem w funkcji sprzężenia tych układów. Hybrydyzacja stanów płatka ze stanami atomu prowadzi do znoszenia degeneracji stanów płatka a także do zniesienia symetrii elektron-dziura w widmie energetycznym. Łamanie symetrii przestrzennej rozkładu ładunku prowadzi do pojawienia się nowych stanów HOMO i LUMO, co jak Doktorantka zauważa będzie modyfikowało własności optyczne układu.

Kolejno Doktorantka przechodzi do opisu ewolucji czasowej układu skupiając się na zewnątrznie wzbudzanych koherentnymi oscylacjami obsadzeń układu. Wyjaśniony jest wpływ amplitudy sprzężenia adatom-grafen, które modyfikując moment dipolowy zmieniają okres oscylacji Rabiego dla częstotliwości wzbudzających dostosowanych do przerwy HOMO-LUMO. Przy stałej częstotliwości wzbudzania, zmiana sprzężenia adatom-płatek powoduje zmianę charakteru oscylacji z rezonansowego (w przypadku słabego sprzężenia) na poza-rezonansowy (w

przypadku sprzężenia silnego). Ciekawy wynik uzyskiwany jest po uwzględnieniu oddziaływań, gdzie nie istnieje konkretna częstotliwość rezonansowa i układ wykazuje zawsze poza-rezonansową ewolucję, pomimo dostrojenia częstotliwości wzbudzającej do przerwy HOMO-LUMO. Doktorantka rozważa oscylacje w większych płatkach. W tych układach widoczne są wzbudzenia również do innych stanów [widoczne na przykład na Fig. 4.14 (b)]. Nie jest jednak wyjaśnione źródło tych wzbudzeń. Chciałbym aby Doktorantka podczas publicznej obrony odniosła się do tego zjawiska i wyjaśniła potencjalne przyczyny występowania tych rezonansów. Czy w przypadku dłuższej ewolucji czasowej obsadzenia te przyjmują bardziej znaczące wartości?

Finalną częścią tego rozdziału jest przedstawienie wyników absorpcji optycznej. Adatom wprowadza dodatkowe rezonanse związane z pojawieniem się nowych poziomów energetycznych oraz otwiera zabronione wcześniej przejścia na skutek złamania symetrii rozkładu gęstości ładunku.

Następnie Pani Kosik krótko podsumowuje wyniki prezentowane w dysertacji oraz komentuje możliwe dalsze ścieżki badań, wśród których szczególnie interesująco brzmi rozważenie sprzęgania wielu adatomów przez płatki, rozważenie innych materiałów monowarstwowych takich jak na przykład dichalkogenki metali przejściowych, czy też rozważenie efektów magnetycznych.

Doktorantka swoją rozprawę kończy trzema Rozdziałami Dodatkowymi, które poświęcone są: opisowi alternatywnych metod uwzględnienia zakazu Pauliego w modelu uwzględniającym dyssypację oraz opisowi dystrybucji stanów własnych w nanopłatkach. Rozprawę kończy przewodnik po oprogramowaniu, które zostało opracowane na potrzeby prowadzonych badań. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na to, że oprogramowanie powstałe w trakcie realizacji pracy doktorskiej (które zasłużyło nawet swoją własną nazwę, t.j. „GRANAD toolbox”) i jest tak szczegółowo opisane w pracy, nie jest opublikowane w ogólnodostępnym repozytorium (a jest jedynie udostępniane na żądanie). Taki pakiet, wraz z rozprawą doktorską, która ma spore walory pedagogiczne, byłby niezmiernie przydatny dla kolejnych badaczy.

Sama praca doktorska napisana jest starannie a wyniki i wstęp teoretyczny prezentowane są w sposób klarowny i czytelny. Przedstawiona rozprawa, w szczególności dzięki rozbudowanemu wstępowi, prezentuje ogólną wiedzę Doktorantki, zarówno z dziedziny fizyki ciała stałego jak i elementów optyki kwantowej.

Cel rozprawy doktorskiej został dobrze określony i konsekwentnie zrealizowany. Tematyka, której dotyczy praca jest ciekawa i aktualna. Opis struktury elektronowej nanopłatków sprzężonych z adatomami oraz wyjaśnienie ich własności absorpcyjnych i emisyjnych stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Zaprezentowane wyniki, choć nie przytłaczające swoją różnorodnością, wraz z opisem drogi, która doprowadziła do ich uzyskania, świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Jest to również odzwierciedlone w pozycji na liście autorów prac, które powstały przy współdziałaniu Pani magister Kosik. Prace te, bądź to zawierają wyniki dysertacji (wyniki 4 Rozdziału zostały opublikowane w dobrym czasopiśmie „Nanophotonics”, gdzie Pani Kosik jest pierwszą autorką), bądź wykorzystują opisane w dysertacji modele.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że rozprawa doktorska Pani magister Miriam Kosik spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej obrony.

Michał Nowak



