



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Szymon Pustelny
Zakład Fotoniki
Instytut Fizyki
Uniwersytet Jagielloński
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
Tel: +48 12 663 4691
E-mail: pustelny@uj.edu.pl

Kraków, 26 sierpnia 2022

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

Rozprawa doktorska Pani Miriam Kosik zatytułowana „Tight-binding framework to study optical properties of graphene nanoantennas with adatoms” podejmuje ciekawy i rokuszący duże perspektywy w kontekście przyszłych badań temat nanopłatków grafenu. Zagadnienie to, analizowane przez Doktorantkę od strony teoretycznej, dotyczy układów składających się z od kilkudziesięciu do kilkuset atomów węgla ułożonych w płatki o kształcie trójkątnym. O ile sam grafen, będąc materiałem o bardzo ciekawych i unikalnych własnościach, jest intensywnie badany od niemal dwóch dekad, o tyle badania nanopłatków grafenu nie są tematem tak intensywnie analizowanym. Dotyczy to zwłaszcza analiz właściwości optycznych tego typu układów (mimo, że zgodnie z bazą danych Web of Science zwrot „graphene nanoflakes” pojawia się w ponad tysiącu artykułach, to w połączeniu ze słowem „optical” występuje on już tylko w około 100 pracach). Dlatego też uważam, że tematyka rozprawy jest ciekawa i z przyjemnością podjąłem się jej recenzji.

Praca Pani Kosik składa się z dwóch zasadniczych części. Rozdział I i II stanowią wprowadzenie do zagadnienia, w którym Autorka najpierw dość ogólnie opisuje grafen, omawiając m.in. jego budowę czy unikalne właściwości. Z lektury tej części można się m.in. dowiedzieć o wykorzystywanym w rozprawie podejściu „tight-binding”, w którym elektrony są dobrze zlokalizowane wokół „swoich” atomów, a oddziaływanie odbywa się tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Dzięki temu możliwy staje się efektywny opis takich układów i teoretyczne wyznaczenie ich właściwości. Pozwala to m.in. na określenie struktury energetycznej takich układów czy określenie rozkładu gęstości ładunku w funkcji szeregu. W szczególności, Autorka dyskutuje fakt, że energia pojawiającego się w płatkach wzbudzenia polarytonowego bardzo silnie zależy od rozmiaru płatka. Podczas gdy w strukturach składających się z większej liczby atomów polaryton pojawia się w zakresie energii bliskiej i średniej podczerwieni, to przeskalowanie tej struktury do układów składających się z kilkudziesięciu do kilkuset atomów pozwala na przesunięcie jej do zakresu widzialnego. Otwiera to możliwości spektroskopii optycznej tego typu układów. W kontekście tej zmiany rodzi się pierwsze zasadnicze pytanie, o którego skomentowanie prosilibym Doktorantkę: **Czy możliwe jest intuicyjne wyjaśnienie tak silnej zależności energii polarytonu od rozmiaru płatka?** Wydaje się, że może to być związane

z atomami na krawędziach i oddziaływaniem z nimi (warunki brzegowe), ale czy rzeczywiście tak jest, a jeśli tak to skąd ta zależność?

W Rozdziale I Autorka dyskutuje również fakt, że wprowadzenie do struktury płątka grafenowego dodatkowego atomu, tzw. adatomu, prowadzi do zmiany właściwości takiego układu. Szczególnie uderzającym przykładem tego typu zmiany jest zmiana klasyfikacji elektrycznej nanopłątka z przewodnika (degeneracja pasma przewodnictwa i pasma „walencyjnego”) na półprzewodnik. Warto w tym miejscu być może zwrócić uwagę na drobne uchybienie pracy związane z faktem, że używane na przestrzeni pracy pojęcia pasm HOMO i LUMO nie są nigdzie formalnie wprowadzone i jedynie z kontekstu domyślić się można, że są to dwa pasma energetyczne rozważanego układu.

Drugi element pierwszej części doktoratu stanowi Rozdział II, gdzie wprowadzony zostaje formalnie opis teoretyczny układów, który Autorka stosowała w swoich badaniach. Chciałbym podkreślić, że część ta napisana jest w sposób bardzo treściwy, elegancki i zgrabny. Jest ona na tyle przejrzysta, że uważam, że z powodzeniem mógłby on być udostępniany studentom niższych lat studiów, którzy po raz pierwszy stykają się z tematyką optyki nieliniowej. Być może tak duża przejrzystość tekstu rzeczywiście związana jest z oparciem się o wyśmienity podręcznik Daniela Stecka „Quantum and atom optics”, do czego zresztą Doktorantka jasno się przyznaje w rozprawie, ale o ile ciąg myślowy inspirowany jest tym podręcznikiem, o tyle sama dyskusja jest już autorskim dziełem Doktorantki. Wprowadzony w tym rozdziale formalizm stanowi podstawę teoretycznych analiz prowadzonych przez Panią Kosik w dalszych częściach pracy.

Druga zasadnicza część pracy to Rozdziały III i IV, które zawierają wyniki badań Doktorantki. Część ta została podzielona w taki sposób, że Rozdział III opisuje wyniki dotyczące badań „czystego” płątka grafenowego, podczas gdy Rozdział IV jest rozszerzeniem tych badań poprzez przeprowadzenie analiz układów prowadzonych z adatomem umieszczonym „ponad” płatką. Doktorantka czasem łamie ten podział prowadząc dyskusje zagadnień niejako należących do innej części, ale motywacją tego jest lepsze zrozumienie prezentowanych zagadnień. W części tej znaleźć można również uzupełnienia do rozważań teoretycznych prezentowanych w pracy. Szczególnym przykładem jest dyskusja zmian indukowanych oddziaływaniem coulombowskim czy wprowadzenie strat do opisu. Wydaje mi się, że taka organizacja treści związana jest z tym, że badania te są autorskim wynikiem prac Doktorantki, choć nigdzie nie doszukałem się takiego stwierdzenia sformułowanego w sposób jawny. Przy okazji lektury tej części nasunęło mi się pytanie dotyczące nieliniowości rozważanego równania master, która związana jest z relaksacyjnymi członami tego równania. Wydaje mi się, że z uwagi na fakt, że nieliniowość pojawia się w członach tłumiących nie powinna ona mieć poważnych konsekwencji na niestabilności rozwiązań równania master. Z drugiej jednak strony sama Doktorantka pisze na str. 48, że założenie zbyt silnych oddziaływań może prowadzić do niefizycznego zachowania układu („niefizycznie szybkiej relaksacji”), czemu Pani Kosik przeciwiała przez arbitralne przyjęcie ograniczeń na parametry symulacji. Ponieważ nie znalazłem dyskusji tego faktu w pracy, chciałbym poprosić Doktorantkę o **ustosunkowanie się do problemu niestabilności równania master i źródła niefizycznie szybkiej relaksacji**. W rozważaniach prowadzonych w tej części Doktorantka pisze również o tym, że zaniedbane są „niekoherentne efekty pompowania”.

Ponieważ w pracy nie pojawia się dyskusja tego co Autorka miała tak naprawdę na myśli, chciałbym ją poprosić o odpowiedź na pytanie **czym są „niekoherentne efekty pompowania”**. Warto być może w tym miejscu również zwrócić uwagę, że pojawienie się po raz pierwszy na w równaniu (3.9), w sposób niespodziewany i niewyjaśniony, macierzy gęstości oznaczonej tyldą. Co prawda Autorka przyjmuje ostatecznie przyjmuje postać tej macierzy jako różnicę macierzy ρ oraz ρ_{sc} , ale samo pojawienie się tej macierzy nie jest oczywiste.

Jak wspomniano wyżej dwoma podstawowymi właściwościami analizowanych układów jest rozkład ładunku w płatkach oraz energie stanów własnych tego układu, a co za tym idzie energie przejść pomiędzy tymi poziomami. Prowadząc swoje analizy Doktorantka najpierw zauważa, że oba parametry zależą od kształtu i rozmiaru badanych układów. O ile kształtem płatka rozważanym w rozprawie jest kształt trójkątny, o tyle z uwagi na strukturę grafenu istnieją dwie topologie krawędzi takiego płatka: „fotelowa” (ang. *armchair*) oraz *zygzakowata*. Konsekwencją konkretnej geometrii krawędzi jest różna liczba atomów budujących płatek oraz sam rozmiar płatka osiągany nawet przy tej samej liczbie komórek elementarnych występujących na krawędzi. Prowadzi to do różnych rozkładów ładunku oraz energii poziomów energetycznych dla tego typu krawędzi.

Analizy prowadzone przez Panią Kosik pokazują, że w „czystych” płatkach pozbawionych dodatkowych elektronów rozkład ładunku w stanie podstawowym jest jednorodny. Jednocześnie wprowadzenie do płatka dodatkowych elektronów modyfikuje ten rozkład. Efekt ten jest skutkiem tzw. samouzgodnienia i jest on wyraźnie widoczny dzięki prowadzonym przez Doktorantkę analizom porównawczym. W szczególności wprowadzenie dodatkowych elektronów sprawia, że choć zachowana zostaje symetria rozkładu ładunku (w niektórych przypadkach taka symetria osiągana jest poprzez stworzenie superpozycji rozkładów zdegenerowanych stanów własnych), to jednak rozkład ten oraz energie poziomów energetycznych ulegają zmianie w stosunku do „czystego” płatka. Omawiana symetria rozkładu ładunku zostaje złamana poprzez wprowadzenie adatomu. Co więcej, w strukturze energetycznej płatka pojawiają się dwa dodatkowe stany własne, ale również energie pozostałych stanów ulegają modyfikacji. W rezultacie zmienia się również rozkład ładunku w płatku, co wyraźnie widać na wielu zamieszczonych w pracy wykresach. Oczywistym jest, że indukowana zmiana zależy zarówno od siły oddziaływania atomów węgla z adatomem, jak również od jego położenia.

Niezmiernie istotnym elementem rozprawy jest badanie oddziaływania płatka z zewnętrznym polem elektromagnetycznym w celu wyznaczenia spektrów absorpcyjnych płatków. Oświetlenie płatka prowadzi do pojawienia się zarówno bezpośredniego oddziaływania z polem elektrycznym światła, jak również dodatkowego oddziaływania coulombowskiego z innymi atomami powstałego na skutek przestrzennego przesunięcia ładunków. W swoich analizach Pani Kosik przedstawiła dwa podejścia do tego problemu. W pierwszym z nich analizowane były jedynie przejścia pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi, przy czym zaniedbywane było dodatkowe oddziaływanie coulombowskie. Pozwala to na prowadzenie analiz odpowiedzi układu na określonej częstotliwości. W drugim przypadku, Doktorantka założyła pobudzenie układu szerokim spektralnie impulsem czego konsekwencją było wzbudzenie wszystkich możliwych przejść w układzie. W tym przypadku widmo emisji z płatka otrzymywane było poprzez analizę

spektralną (analiza fourierowska) czasowych zależności polaryzowalności. Wydaje się, że to drugie podejście jest podejściem, które bliższe jest sytuacji rzeczywistej.

Warto zwrócić uwagę, że wszystkie przedstawione w pracy analizy prowadzone są w reżimie zerowej temperatury. Zakłada on, że cała energia deponowana w strukturze płatka jest następnie reemitowana. W rzeczywistych układach bardzo istotna jest rola temperatury. W szczególności, część energii światła może być zamieniona w energię drgań sieci krystalicznej płatka. W związku z powyższym chciałem zapytać Doktorantkę **czy zastanawiała się nad tego typu problemem, a jeśli tak to jaki byłby wpływ tego typu efektów na obserwowane widma?**

W pracy przedstawionych jest wiele ciekawych wyników, a na końcu pracy sformułowana jest konkluzja, że wykorzystane przez Panią Kosik podejście pozwala na efektywny i poprawny opis tego typu układów. W tym przypadku rodzi się jednak pytanie o to czy Doktorantka porównała wykorzystywane podejście z bardziej dokładnym, choć w ogólności niemożliwym do implementacji podejściem wielociałowym, a jeśli nawet nie zrobiła tego sama, to czy istnieją takie porównania literaturowe. Gdyby takie zestawienie rzeczywiście istniało wtedy konkluzja ta miałaby dużo silniejsze podstawy.

Od strony edytorskiej praca przygotowana jest w sposób bardzo schludny, przejrzysty i zawierający bardzo niewielką liczbę błędów edytorskich. Na uwagę zasługuje w szczególności język, którym Doktorantka posługuje się w sposób sprawny i poprawny. Żeby dowieść jednak skrupulatnej lektury pracy przywołam kilka uchybień edytorskich:

- W kilku miejscach pracy, np. na str. 31, pojawiające się cytowania pozbawione są nawiasów kwadratowych.
- Do pewnego momentu operatory pojawiające się w pracy mają daszki, ale później już ich nie mają.
- Odwołania do równań realizowane są w niekonsekwentny sposób, tzn. Doktorantka czasem posługuje się skrótem „Eq.” a czasem wyrazem „equation”, a same numery równań czasem przywołane są z nawiasami, a czasem bez nawiasów.
- Na rysunku 4.12 pojawiają się błędne podpisy (na rysunku mamy panele podpisane d, e, f podczas gdy w podpisie mamy odwołania a, b, c).
- Na rysunku 4.14 nie ma numeracji paneli w ogóle.
- W ostatnim członie równania (4.9) nie ma ani położenia ani ładunku elektrycznego.
- Jednostka pojawiającego się na str. 71 pola elektrycznego jest błędna.

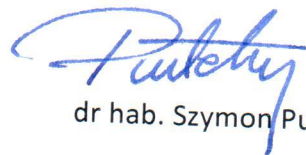
Jak wspominałem są to jednak bardzo niewielkie uchybienia. Być może jest to nawet praca, w której znalazłem najmniejszą liczbę takich błędów.

W podsumowaniu praca przedstawia bardzo ciekawy i wartościowy materiał naukowy. Warto zauważyć, że to co być może jest najważniejszym wynikiem realizacji doktoratu przez Panią Kosik może być również czymś czego wprost z pracy nie widać. Doktorantka stworzyła bowiem cały pakiet do prowadzenia symulacji płatków grafenowych. Wydaje się, że pozwala on na podanie parametrów do szeregu funkcji tak by zdefiniować zarówno parametry płatka, jak i przeprowadzić same symulacje. To właśnie w oparciu o ten pakiet Pani Kosik przeprowadziła wiele badań, z których co najmniej 6 zostało opublikowanych w postaci prac naukowych, w dwóch z których

Doktoranka jest pierwszym autorem (informacji o liczbie publikacji i roli Autorki w ich przygotowaniu zabrakło mi w treści rozprawy). Badania te powinny być z pewnością kontynuowane, gdyż takie wielopoziomowe struktury mogłyby być ciekawymi układami z punktu widzenia optyki nieliniowej i kwantowej (podczas obrony chciałbym poprosić Doktorantkę o jej **opinię na temat możliwości prowadzenia tego typu badań**).

Mimo mojej wysokiej oceny pracy muszę się jednak przyznać, że lektura rozprawy doktorskiej Pani Kosik pozostawia pewien niedosyt. Po świetnych dwóch pierwszych rozdziałach, lektura kolejnych stron pozostawia coraz większy niedopowiedzeń. W szczególności bardzo mocno brakuje mi pogłębionej analizy w ostatnim rozdziale. Szereg przedstawionych tam wyników kwitowanych jest często lapidarnym stwierdzeniem, które bardziej omawia pewną właściwość wykresu, niż analizuje fizyczne konsekwencje takiej czy innej obserwacji. A przecież treść, którą niosą poszczególne obserwacje może mieć znaczenie kluczowe dla dalszych badań w tej dziedzinie. Wydaje się jakby z każdą kolejną stroną Doktoranka stawiała się coraz bardziej zmęczona i zniecierpliwiona. Być może był to skutek pracy pod presją czasu, a może też tak charakterystycznego podczas pisania rozprawy doktorskiej „zmęczenia materiału”. Jaki jednak nie byłby powód takiego stanu rzeczy to niedosyt u czytelnika pozostaje.

Mimo, że przy lekturze pracy chciałoby się więcej, to jednak nie mam wątpliwości, że przedstawiona praca jest bardzo wartościowym osiągnięciem mającym duży wpływ na rozwój dyscypliny. Dlatego też **uważam, że praca spełnia wszystkie formalne i zwyczajowe kryteria dotyczące tego typu rozpraw i wnoszę o dopuszczenie Pani Miriam Kosik do kolejnych etapów obrony rozprawy doktorskiej**. Z uwagi na wartość przedstawionego materiały **składam również formalny wniosek o wyróżnienie tej pracy**.



dr hab. Szymon Pustelny



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Szymon Pustelny
Zakład Fotoniki
Instytut Fizyki
Uniwersytet Jagielloński
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
Tel: +48 12 663 4691
E-mail: pustelny@uj.edu.pl

Kraków, 2 września 2022

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani Miriam Kosik
„Tight-binding framework to study optical properties of graphene
nanoantennas with adatoms”**

Po lekturze rozprawy doktorskiej oraz w nawiązaniu do złożonej przeze mnie recenzji składam wniosek o wyróżnienie tej pracy Pani Kosik.

Bez wątpienia wyniki przedstawione w pracy są bardzo ciekawym i niezmiernie wartościowym przyczynkiem do rozwoju badań nad nanopłatkami grafenowymi. Pani Kosik stworzyła narzędzie badawcze („framework” do prowadzenia symulacji teoretycznych) do badania tego typu układów, a następnie wykorzystowała je do przeprowadzenia szeregu analiz różnych typów nanopłatków grafenowych (np. bez i z dodatkowym atomem). Pewnym potwierdzeniem wartości uzyskanych przez nią wyników jest fakt, że zostały opublikowane w szeregu pracy w prestiżowych czasopismach międzynarodowych. Warto również zwrócić uwagę, że stworzony przez Doktorantkę kod jest na tyle uniwersalny, że będzie mógł być wykorzystany w przyszłych badaniach prowadzonych w grupie Pani Prof. Słowik. Dlatego też nie mam wątpliwości, że doktorat Pani Kosik zasługuje na takie wyróżnienie.

dr hab. Szymon Pustelny