



Poznań, 25 kwietnia 2026 r.

Dr hab. Tomasz Runka, prof. PP
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań

RECENZJA

rozprawy doktorskiej
mgr. EPHRAIM T. MATHEW

pt.

„Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy”

wykonanej pod opieką naukową

Promotora prof. UAM dr. hab. Macieja Wiesnera

i

Promotora pomocniczego

Dr. Jacka Jencyka

opracowana na zlecenie

Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia UAM

na podstawie pisma

Dziekana Wydziału Fizyki i Astronomii

Pana prof. dra hab. Ireneusza Weymanna

z dnia 10 lutego 2026 roku.

Podstawa opracowania recenzji

Zgodnie z wymogami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, art. 187 recenzja rozprawy doktorskiej zawiera następujące elementy:

1. Ocena, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie albo dyscyplinach.
2. Ocena, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora.
3. Ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

W świetle przepisów prawa oraz Rozporządzenia Ministra Edukacji i Nauki z dnia 11 października 2022 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych (Dz.U. 2022 r. poz. 2202) praca doktorska została zrealizowana w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie **nauki fizyczne**.

Struktura i zawartość rozprawy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska pt. „Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy” została przygotowana przez mgr. Ephraim T. Mathew w języku angielskim, w formie klasycznej monografii wykorzystującej wyniki badań zawarte w dwóch publikacjach oraz dwóch przygotowywanych do druku manuskryptach. Praca doktorska składa się z sześciu rozdziałów, poprzedzonych deklaracją Autora oraz Promotora, podziękowaniami, streszczeniem w języku angielskim i polskim, spisem treści oraz listą skrótów i symboli. Główna część pracy doktorskiej składa się z następujących rozdziałów: 1. Introduction (Wprowadzenie), 2. Experimental methods (Metody eksperymentalne), 3. Plasmonic properties of non-percolated, anisotropic Au metal films (Właściwości plazmoneczne nieperkolowanych, anizotropowych warstw metalicznych złota), 4. Plasmonic properties of percolated, anisotropic Au metal films (Właściwości plazmoneczne perkolowanych, anizotropowych warstw metalicznych złota), 5. Dichroic SERS effect on anisotropic, ultra-thin Au metal films (Dichroiczny efekt SERS dla anizotropowych, ultracienkich metalicznych warstw złota) i 6. Summary and outlook (Podsumowanie i perspektywy). Następnie przedstawione są nienumerowane sekcje dotyczące bibliografii, spisu publikacji powiązanych z pracą dokorską, spisu prezentacji konferencyjnych, staży, wyjazdów zagranicznych i uzyskanych przez doktoranta nagród oraz inne aktywności doktoranta. W końcowej części pracy doktorskiej zawarte są oświadczenia współautorów publikacji oraz zgody na użycie wykresów z publikacji wykorzystanych w rozdziale pierwszym.

Rozdział 1 rozprawy, stanowi wprowadzenie w tematykę badawczą, zarówno od strony przedmiotu badań jak i właściwości tzn. formowania się nieperkolowanych i perkolowanych ultracienkich warstw metali, właściwości optycznych ultracienkich warstw metali odnoszące się do opisów teoretycznych opartych na równaniach Maxwella, modelu Drudego-Lorentza gazu elektronów swobodnych w metalach, właściwości elektrycznych i optycznych ultracienkich warstw w warunkach wzbudzenia plazmonów i polarytonów oraz podstaw teoretycznych opisujących zjawisko rozpraszania Ramana, tensor polaryzowalności (ta część napisana jest bardzo pobieżnie i sprawia wrażenie niewystarczającej) oraz wzmocnienia pola elektromagnetycznego bliskiego zasięgu. Poza wymienionym powyżej przykładem niedostatku, pozostałe podrozdziały rozdziału 1 posiadają właściwą strukturę, a zakres i zaawansowanie opisów są wystarczające w odniesieniu do poziomu pracy doktorskiej.

Rozdział 2 rozprawy poświęcony jest opisowi metod eksperymentalnych i teoretycznych/symulacyjnych użytych w badaniach, zarówno podłoży szafirowych, jak i uzyskanych nieperkolowanych i perkolowanych warstw złota na tych podłożach. Istotną część tego rozdziału stanowi podrozdział 2.1 będący opisem przygotowania podłoży szafirowych jako anizotropowych szablonów do nanoszenia ultracienkich warstw złota. Powierzchnia uzyskanych szablonów została scharakteryzowana przy pomocy mikroskopii sił atomowych AFM, pozwoliło to na określenie stopnia pofałdowania powierzchni, precyzyjniej mówiąc okresu pofałdowania (corrugation period). Następnie opisano technologię nanoszenia ultracienkich warstw złota w warunkach ultrawysokiej próżni metodą odparowywania wiązką elektronów. W taki sposób wytworzono 18 próbek plazmonecznych nieperkolowanych lub bliskich perkolowanym i 4 perkolowane warstwy złota, których parametry strukturalne zostały zebrane odpowiednio w Tabelach 2.2 i 2.3. W dalszej części przedstawiono metodę nanoszenia tiofenolu na powierzchnię złota. Bardzo ważną częścią rozdziału 2 jest opisanie metod charakteryzacji otrzymanych warstw, przedstawione informacje są dość podstawowe, ale wystarczające do zrozumienia idei działania poszczególnych przyrządów pomiarowych. Opisano w kolejności mikroskopię sił atomowych (AFM), spektroskopię UV-vis, elipsometrię, czasowo-rozdzielczą spektroskopię absorpcji przejściowej (TAS), spektroskopię Ramana oraz techniki symulacyjne FDTD (Finite difference time domain) firmy Lumerical Solutions oraz CST Studio Suite. Wybór metod eksperymentalnych i symulacyjnych wydaje się być bardzo trafny, przemyślany i nie budzi żadnych wątpliwości.

W podrozdziale 3.1 przeanalizowano proces formowania się nieperkolowanych warstw złota o grubościach od 2 do 10 nm, osadzanych na szafirowych szablonach o okresie pofałdowania 290 nm. Proces wzrostu przebiega według mechanizmu Volmera-Webera, w którym złoto, ze względu na słabą zwilżalność podłoża, tworzy początkowo izolowane nanocząstki (wyspy). Przy ułamkowym pokryciu f mniejszym od progu perkolacji f_c , warstwa wykazuje właściwości dielektryczne o zlokalizowanych elektronach. Dopiero przy grubościach rzędu 8–10 nm następuje przejście do stanu przewodzącego, opisywanego modelem Drudego. Nanocząstki złota przyjmują kształt spłaszczonych dysków, a ich przestrzenne uporządkowanie zależy od relacji między okresem pofałdowania szafiru (P) a średnicą nanocząstek (d). Zaobserwowano, że gdy $P \gg d$ wysoka dyfuzyjność atomów prowadzi do losowej nukleacji, podobnej do osadzania na płaskiej powierzchni (próbka Sa1), natomiast gdy $P \approx d$, pofałdowanie powierzchni staje się barierą kinetyczną, ograniczającą dyfuzję w kierunku wektora pofałdowania ($\sigma=0^\circ$). Skutkuje to anizotropowym uporządkowaniem – nanocząstki porządkują się wzdłuż długiej osi pofałdowania ($\sigma=90^\circ$). Parametry strukturalne uzyskiwanych warstw można modyfikować poprzez zmianę warunków osadzania. Zwiększenie szybkości osadzania (z 10 do 79 Å/h) powoduje około dwukrotny wzrost średnicy nanocząstek. Z kolei odchylenie kąta osadzania od normalnej umożliwia wytwarzanie eliptycznych dysków, których rozmiar poprzeczny różni się podłużnego w zależności od kierunku pofałdowania. Pomiar AFM oraz funkcje autokorelacji potwierdziły, że odległości między nanocząstkami są stałe w kierunku bariery pofałdowania, natomiast mniejsze wzdłuż osi pofałdowania, gdzie dyfuzja atomów pozostaje swobodna.

W podrozdziale 3.2 przeanalizowano odpowiedź optyczną warstw złota o grubościach 2–10 nm przy użyciu elipsometrii. Pomiar polaryzacyjny w odbiciu, wykonane dla kątów $\sigma=0^\circ$ i 90° , wykazały, że wraz ze wzrostem grubości warstwy (t) następuje stopniowe przesunięcie ku czerwieni długości fali λ_p plazmonów oraz poszerzenie pasma. Zmiany te wynikają ze wzrostu oddziaływań między modami LSPR (Zlokalizowane Powierzchniowe Rezonanse Plazmonowe) w miarę zmniejszania się odległości między nanocząstkami oraz z rosnącej szybkości tłumienia radiacyjnego, wywołanego spójnym oddziaływaniem wzbudzonych dipoli. Szczególną uwagę poświęcono anizotropii plazmonicznej ($\Delta\lambda_p$). Dla próbek Sa7, Sa8 i Sa10 o stałej grubości (~ 10 nm) zaobserwowano, że wartość przesunięcia między polaryzacjami rośnie, gdy okres pofałdowania podłoża (P) maleje i zbliża się do średnicy nanocząstek (d). Główną przyczyną tej anizotropii są zróżnicowane odległości (S) między nanocząstkami wzdłuż i w poprzek wektora pofałdowania (k_x), co różnicuje siłę sprzężenia plazmonowego dla poszczególnych kierunków. Dodatkowe wzmocnienie anizotropii odnotowano w próbce Sa3, gdzie na efekt sprzężenia nałożyła się anizotropia kształtu (nanocząstki o eliptycznym kształcie). Porównanie wyników eksperymentalnych z symulacjami teoretycznymi potwierdziło obserwowane trendy, wskazując jedynie na nieznaczne przesunięcia wynikające z naturalnych niedoskonałości uporządkowania rzeczywistych struktur. Podobne zależności potwierdzono dla serii próbek Sa4, Sa6 i Sa9 osadzanych z większą szybkością (79 Å/h), gdzie większe nanocząstki (60–65 nm) zachowały analogiczny trend zależności anizotropii od geometrii szablonu szafirowego.

W podrozdziale 3.3 Autor koncentruje się na zjawisku hybrydyzacji zachodzącym w układach, gdzie odległości między nanocząstkami (S) są mniejsze lub równe ich promieniowi (r). W takich warunkach sprzężenie pól bliskiego zasięgu sąsiadujących nanocząstek prowadzi do powstania „plazmonicznych hotspotów” – obszarów o ekstremalnie wysokim natężeniu pola. Zgodnie z teorią hybrydyzacji plazmonów, oddziaływania chmur elektronowych powodują rozszczepienie poziomów energetycznych plazmonów na mody wiążące (*bonding*) o niższej energii i mody antywiążące (*anti-bonding*) o wyższej energii. Zjawisko to bezpośrednio kształtuje anizotropię optyczną układu. Wyróżnia się tu mody superradiacyjne (dipolowe), które silnie promieniają i szybko tracą energię, oraz mody subradiacyjne wyższego rzędu, charakteryzujące się niskimi stratami radiacyjnymi. Symulacje numeryczne rozkładów pola elektromagnetycznego (EM) dla sferycznych nanocząstek złota (próbka Sa2) potwierdziły, że to

geometria szablonu narzuca anizotropię wzmocnienia. Mniejszy odstęp między cząstkami (S_2) zawsze promuje silniejsze sprzężenie, niezależnie od idealnego dopasowania długości fali do rezonansu. Analiza różnych długości fal wzbudzenia wykazała, że przy $\lambda_{exc}=675$ nm – leżącej blisko modów subradiacyjnych – uzyskuje się optymalny balans między intensywnością a przestrzennym zasięgiem pola bliskiego zasięgu dla obu polaryzacji ($\sigma=0^\circ$ i 90°).

W podrozdziale 3.4 opisano badania anizotropii plazmonicznej przy użyciu polaryzacyjnej spektroskopii odbiciowej w warunkach stanu ustalonego. Analizie poddano dwie próbki o różnej relacji okresu pofałdowania (P) do średnicy nanocząstek (d): Sa13 ($P \gg d$) oraz Sa18 ($P \approx d$). Widma rejestrowano dla kątów polaryzacji σ zmieniających się od 0° do 90° . Wykazano brak anizotropii dla próbki Sa13 ($P \gg d$). Zaobserwowano przesunięcie ku czerwieni pasma plazmonicznego (względem próbki Sa11 o grubości 2 nm i niskim współczynniku wypełnienia f) z powodu większego zagęszczenia nanocząstek i ich silniejszego oddziaływania, proces ten zachodził w sposób nieuporządkowany (losowy). Dla próbki Sa18 ($P \approx d$) zaobserwowano wyraźny efekt anizotropowy – położenie pasma λ_p przesunęło się stopniowo wraz ze zmianą kąta σ . W tym przypadku wynika to z silnego sprzężenia kierunkowego oraz hybrydyzacji modów w uporządkowanej matrycy. Podsumowując, badania dowiodły, że o ile sama bliskość nanocząstek ($S \ll r$) determinuje przesunięcie widma ku czerwieni, o tyle tylko specyficzna geometria podłoża ($P \approx d$) pozwala na uporządkowanie tego efektu. Pofałdowanie szafiru pełni więc rolę aktywnego szablonu, który umożliwia precyzyjne sterowanie fizyką plazmonów poprzez kąt polaryzacji światła padającego.

W podrozdziale 3.5 przedstawiono analizę anizotropii plazmonicznej przy użyciu czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej (TAS). Badania przeprowadzono dla dwóch kontrastujących struktur: płaskiej matrycy Sa1 (układ nieuporządkowany) oraz próbki Sa3 (nanocząstki o kształcie eliptycznym na pofałdowanym szablonie). Badania przy wzbudzeniu impulsem pompującym o długości fali $\lambda_{pump}=650$ nm wykazały dla próbki Sa1 izotropowy efekt plazmoniczny, co potwierdza brak uporządkowania przestrzennego, natomiast dla próbki Sa3 stwierdzono wyraźną anizotropię, spójną z wynikami uzyskanymi w pomiarach stanu ustalonego. Mechanizm zjawiska opiera się na monochromatycznym wzbudzaniu plazmonów, prowadzącym do fotoindukowanego wybielenia (*bleaching*) stanów wzbudzonych i zmiany przenikalności elektrycznej złota, objawiającej się przesunięciem widma w stronę niebieską. Wykonane doświadczenia wykazały, że efekt ten jest niezależny od długości fali impulsu pompującego ($\lambda_{pump}=450$ nm vs 650 nm) w układach o gęstym upakowaniu ($S \ll r$). Najważniejszym wnioskiem z tego etapu badań jest wyższa czułość techniki TAS w porównaniu do standardowej elipsometrii. Spektroskopia absorpcji przejściowej zarejestrowała anizotropię nawet w próbkach o dużym okresie pofałdowania ($P \gg d$), gdzie spektroskopia stanu ustalonego nie wykazywała zmian. Oznacza to, że metoda czasowo-rozdzielcza jest w stanie wykryć lokalne uporządkowanie oraz asymetrię szczeliny (S) między nanocząstkami, które pozostają niewidoczne w pomiarach stanu ustalonego.

W rozdziale 4 Autor analizuje właściwości perkolowanych (ciągłych), anizotropowych warstw złota o grubości 10 nm. Dzięki zastosowaniu pofałdowanych szablonów szafirowych, osadzona warstwa metalu wiernie odwzorowuje okresową strukturę podłoża, co pozwala na zdefiniowanie wektora pofałdowania (k_x). Kluczowym etapem było niskotemperaturowe wygrzewanie (300°C), które poprawiło spójność warstwy, wygaszając lokalne rezonanse (LSPR) na rzecz właściwości typowych dla ośrodka ciągłego. Dowodem na utworzenie metalicznej sieci jest wzrost reflektancji w podczerwieni oraz obecność pików absorpcji międzypasmowej. Identyfikacja propagujących plazmonów powierzchniowych (SPP) związana jest z występowaniem minimum w widmie wyłącznie dla polaryzacji TM (fale poprzeczno-magnetyczne) oraz silnym wzmocnieniem pola bliskiego zasięgu przy kącie padania $\theta=50^\circ$ i jego braku przy padaniu prostopadłym. W podrozdziale 4.3 omówiono warunki wzbudzania SPP. Ponieważ pęd fotonu uderzającego w płaski metal jest zbyt mały, by wzbudzić plazmon ($k_{SPP} > k_0$), wykorzystano periodyczność podłoża. Pofałdowana warstwa działa jak siatka dyfrakcyjna, dodając wektor falowy sieci ($k_x=2\pi/P$), co

umożliwia sprzężenie światła z oscylacjami ładunku. W ultracienkich warstwach, takich jak badane próbki SaP2 i SaP3 (10 nm), pola na górnym (powietrze-złoto) i dolnym (złoto-szafir) interfejsie nakładają się, tworząc sprzężone mody hybrydowe: mod antysymetryczny odpowiadający za szerokie minimum odbicia w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), charakteryzujący się mniejszymi stratami i głębszą penetracją w dielektryk i mod symetryczny, silnie tłumiony przez przejścia międzypasmowe złota oraz nieciągłości warstwy. Badania wykazały, że krótszy okres pofałdowania (P) sprzyja silniejszemu sprzężeniu plazmonowemu. W przeciwieństwie do struktur wyspowych z izolowanymi nanocząstkami złota gdzie wzbudzone są mody LSPR, w ultracienkich, perkolowanych warstwach występują propagujące mody powierzchniowe SPP wyłącznie wzdłuż wektora pofałdowania przy polaryzacji TM, co generuje silny anizotropowy efekt plazmoniczny. Przy polaryzacji prostopadłej ($\sigma=90^\circ$) mody LSPR pozostają wygaszone dzięki połączonej strukturze sieci złota.

W rozdziale 5 dysertacji Autor skupił się na przetestowaniu potencjału aplikacyjnego wytworzonych struktur, analizując efekty SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) dla cząsteczek tiofenolu jako analitu. Badania objęły zarówno warstwy nieperkolowane o wyspowej strukturze, jak i perkolowane (ciągłe), koncentrując się na anizotropii układów, współczynnikach wzmocnienia (EF) oraz dichroizmie modów ramanowskich.

Analiza próbek nieperkolowanych (Sa1, Sa2 i Sa5) wykazała, że mechanizm wzmocnienia zależy od rodzaju wzbudzanego modu plazmonicznego:

- W przypadku długości fali linii wzbudzającej bliskiej kolektywnemu modowi subradiacyjnemu, kluczowym czynnikiem jest mała odległość między nanocząstkami ($S \ll r$), która dominuje nad stopniem ich uporządkowania.
- W przypadku wzbudzenia bliskiego modowi superradiacyjnemu (dipolowemu), uporządkowanie matrycy staje się decydujące, co skutkuje wyraźnym dichroizmem sygnału.

Zaobserwowano dla próbki Sa3, że różne linie ramanowskie tiofenolu wykazują odmienną odpowiedź dichroiczną: zmiana intensywności linii λ_{Stokes1} wykazuje zależność $\cos^2(\sigma)$, natomiast linii λ_{Stokes2} $\sin^2(\sigma)$. Wynika to z faktu, że szerokie pasmo plazmoniczne pozwala na jednoczesne wzmocnienie linii lasera i różnych zakresów widma ramanowskiego, zależnie od ich rezonansu z polaryzacją TM lub TE. Mapowanie SERS potwierdziło, że „hotspoty” są rozmieszczone równomiernie, zgodnie z periodycznością pofałdowania podłoża, a uzyskane współczynniki wzmocnienia EF dla próbek Sa2 i Sa6 osiągnęły wartości rzędu 10^5 – 10^6 . Niektóre z podanych wartości wzmocnienia na stronach 99 i 100 są błędnie policzone lub zaokrąglone i błędnie zestawione.

W przypadku warstw perkolowanych o strukturze ciągłej dominują zdelokalizowane plazmony propagujące (SPP) wzbudzone w bliskiej podczerwieni (NIR). Do głównych obserwacji zaliczyć można:

- Dla wzbudzenia linią 785 nm odnotowano 46-krotny wzrost sygnału dla próbki pofałdowanej SaP2 w porównaniu do płaskich warstw złota (SaP1).
- Zaobserwowano dichroiczną zależność od kąta azymutalnego σ – 5-krotny wzrost intensywności dla polaryzacji $\sigma=0^\circ$ (wzbudzenie modu SPP) w porównaniu do $\sigma=90^\circ$. Ponadto, sygnał malał wraz ze wzrostem okresu pofałdowania (P), co wynika z oddalania się od rezonansu plazmonowego.

Ponadto, badania wykazały anizotropię intensywności zgodną z zależnością $\cos^2(\sigma)$ dla linii ramanowskich λ_{Stokes1} i λ_{Stokes2} tiofenolu – wynik odwrotny do uzyskanego dla matryc nieperkolowanych o sferycznym kształcie nanocząstek złota (Sa2). Dzięki dużej sile oscylatora dipolowego modów SPP w bliskiej podczerwieni, struktury te stały się doskonałą platformą do badania oddziaływań między drganiem cząsteczek a polarytonami. Wykazano, że zachowanie dichroiczne modów o symetrii a_1 , b_1 i b_2 jest

determinowane głównie przez wzbudzenie plazmonów powierzchniowych, a nie przez samą orientację molekuł na złocie. Podłoża te charakteryzują się wysoką powtarzalnością i obniżonym tłem widm Ramana, co czyni je niezwykle atrakcyjnymi w precyzyjnej detekcji chemicznej.

1. Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej zaprezentowanej w rozprawie doktorskiej.

Zawartość rozprawy doktorskiej, zaplanowanie badań oraz sposób realizacji wskazują, że Autor biegle porusza się w zakresie wiedzy teoretycznej oraz technik eksperymentalnych stosowanych w obszarze prowadzonych badań, w szczególności, w zakresie technologii wytwarzania materiałów podłożowych w postaci pofalowanych szablonów uzyskanych poprzez naturalną rekonstrukcję powierzchni szafiru w wysokiej temperaturze, technologii osadzania ultracienkich warstw złota samoorganizującego się na wytworzonych szablonach w postaci nieperkolowanych i perkolowanych struktur w dużej skali (2cm×2cm). Ponadto, Doktorant swobodnie porusza się w zakresie wiedzy teoretycznej dotyczącej optycznych właściwości ultracienkich warstw metali w odniesieniu do wzbudzania plazmonów-polarytonów na granicy metal-dielektryk w określonych warunkach rezonansowych oraz podstaw teoretycznych efektu rozpraszania Ramana i wzmocnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana.

W ocenie recenzenta, mgr Ephraim T. Mathew **posiada ogólną wiedzę teoretyczną** na poziomie adekwatnym dla osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne, co zostało udokumentowane w recenzowanej rozprawie doktorskiej.

2. Ocena, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora.

Istotą procesu badawczego jest właściwe zaplanowanie prac badawczych, wykonanie eksperymentów, analiza i interpretacja uzyskanych wyników, a następnie opisanie wyników w formie manuskryptów publikacji naukowych lub jak w tym przypadku rozprawy doktorskiej. Doktorant w swojej rozprawie doktorskiej wykorzystał wyniki zawarte w dwóch opublikowanych pracach naukowych, w których jest pierwszym autorem i dwóch pracach będących w trakcie przygotowania, w których również deklaruje bycie pierwszym autorem. Pozycja Doktoranta na listach współautorów prac oraz złożone oświadczenia nie wzbudzają wątpliwości, że jego wkład merytoryczny w powstanie publikacji był bardzo istotny. Patrząc na kolejne etapy realizacji prac badawczych opisane w rozprawie doktorskiej daje się zauważyć dobrze zaplanowany proces i dążenie do założonego celu. Niestety cel i motywacja nie zostały wprost sprecyzowane i zapisane w rozprawie doktorskiej, a szkoda, bo wtedy wiedzielibyśmy czy i w jakim stopniu zostały osiągnięte. Analiza całego procesu badawczego nie budzi wątpliwości recenzenta, że cele z całą pewnością zostały określone w planie badawczym, tylko z jakiegoś powodu nie zostały wprost zapisane w pracy doktorskiej. Czytając podrozdział 1.1. Significance and scope of the studies, łatwo doszukać się motywacji Autora do prowadzenia badań i celu jaki mu przyświecał, jednak zapisanie ich wprost na początku rozprawy byłoby trafniejsze.

Analiza rozprawy doktorskiej pokazuje, że Doktorant potrafi precyzyjnie zaplanować i zrealizować badania. W zakresie prac eksperymentalnych i analizy wyników Doktorant wykazał się dociekliwością i skrupulatnością oraz dobrą znajomością warsztatu eksperymentalnego, zwłaszcza, że niektóre z zastosowanych metod eksperymentalnych nie należą do najprostszych i rutynowych. Pamiętać jednak trzeba, co wynika ze złożonych oświadczeń, że część badań i interpretacja uzyskanych wyników była wykonana przez współautorów publikacji.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Ephraim T. Mathew realizując swoją rozprawę doktorską **potwierdził umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**, wyznaczył cele badawcze, zaplanował badania, dobrał właściwe metody eksperymentalne, a po wykonaniu badań sformułował wnioski. Należy jednak pamiętać, że wszystkie działania odbywały się pod kierunkiem i we współpracy z Promotorem oraz Promotorem pomocniczym.

3. Ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Opracowanie szybkich, czułych i niezawodnych sensorów służących do wykrywania niskich stężeń np. markerów biochemicznych z jednej strony stanowi duże wyzwanie, a z drugiej jest na nie bardzo duże zapotrzebowanie w zakresie medycyny we wczesnej diagnostyce chorób, monitorowania zanieczyszczeń środowiskowych czy kryminalistyce i kontroli jakości żywności. Stworzenie uniwersalnej, stabilnej i niezwykle czułej platformy analitycznej wychodzi naprzeciw praktycznym potrzebom nowoczesnych metod diagnostycznych. Wykorzystanie mechanizmu wzmocnienia SERS uzyskanego dzięki zastosowaniu nanostruktur złota w postaci ultracienkich warstw osadzonych na rekonstruowanej powierzchni szafiru wykazującego pofałdowaną strukturę periodyczną spełnia wymagania stawiane wydajnym, stabilnym i wielkoobszarowym sensorom SERS.

Anizotropia strukturalna w płaszczyźnie osadzonych warstw złota, indukowana przez pofałdowaną powierzchnię szafiru, najpierw została scharakteryzowana przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM), następnie przebadano efekty plazmoneczne optymalizując parametry światła wzbudzającego (polaryzacja, długość fali) wykorzystując metody stanu ustalonego i przejściowej spektroskopii absorpcyjnej (TAS). Badania wykazały, że ultracienkie warstwy złota o grubości poniżej progu perkolacji tworzą uporządkowane dwuwymiarowe struktury nanocząstek, nukleujące na pofałdowanych szablonach szafirowych z okresem pofałdowania $P \cong d$. W takich strukturach zaobserwowano wzbudzenie zlokalizowanych powierzchniowych modów plazmonów-polarytonów, które w skutek silnego sprzężenia pomiędzy nanocząstkami ulegają hybrydyzacji w kolektywne mody plazmoneczne gdy $S \leq r$. Te obserwacje zostały potwierdzone przez symulacje pola elektromagnetycznego oraz analizę rozkładów pól bliskiego zasięgu. W przypadku ultracienkich perkolowanych warstw złota wykazujących metaliczny charakter, wzbudzone były propagujące hybrydowe mody powierzchniowe plazmon-polaryton. Poprawę perkolacji ultracienkich warstw uzyskano w procesach wygrzewania próbek przed i po osadzeniu, co sprzyjało wzbudzeniu hybrydowych modów plazmon-polaryton w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR).

Tak przygotowane i scharakteryzowane struktury zostały następnie wykorzystane jako podłoża do naniesienia analitu, którym był tiofenol, by przetestować detekcję sygnałów SERS w pomiarach ramanowskich z kontrolowaną polaryzacją i różną energią wzbudzenia. Zaobserwowano wzmocnioną, dichroiczną odpowiedź SERS dla cząsteczek tifenolu, a analiza dichroizmu umożliwiła porównanie intensywności i anizotropii różnych pasm w widmie Ramana tifenolu. Jedną z najbardziej interesujących analiz było zinterpretowanie dichroizmu modów ramanowskich w odniesieniu do składowych tensora polaryzowalności i orientacji molekuł zaadsorbowanych na powierzchni ultracienkich warstw.

Biorąc pod uwagę ważność problematyki recenzowanej rozprawy, szczegółowość wykonanych badań i analiz oraz jakość końcowych wniosków, stwierdzam, że mgr Ephraim T. Mathew w ramach swojej rozprawy doktorskiej **rozwiązał oryginalny problem naukowy**.

Zagadnienia polemiczne i uwagi

Uważna analiza rozprawy doktorskiej obliguje recenzenta do oceny rozprawy pod względem poprawności merytorycznej, edytorskiej, redakcyjnej i językowej, a co za tym idzie wskazania pewnych niedociągnięć, błędów czy poruszenia kwestii polemicznych i zadania pytań. Od strony edytorskiej, redakcyjnej i graficznej rozprawa doktorska prezentuje się poprawnie, choć liczba błędów, niedociągnięć w opisach, pomyłek w oznaczaniu próbek i ich charakterystycznych parametrów jest zdecydowanie za duża. Praca pod tym względem sprawia wrażenie niedopracowanej, jakby Autorowi zabrakło czasu na ostateczną korektę.

Poniżej zamieszczam przykłady błędów występujących w pracy doktorskiej:

- Strona 22 – zdanie „...of different Raman polarizability tensors are...”, powinno być ...different components of polarizability tensor...; strona 44 - α_{xy} jest składową tensora polaryzowalności (component of polarizability tensor).
- Strona 28 – równania Maxwella (wzory 3 – 6 wraz z opisem wielkości) – co oznacza ρf w prawie Gaussa dla elektryczności?; \mathbf{B} to magnetic flux density, a \mathbf{H} to magnetic field vector, a nie jak podano \mathbf{M} .
- Strona 32 – złe odniesienia do wykresów w podpisie; (a) to (c), (b) to (a), a (c) to (b). Podobny błąd występuje na stronie 55.
- Błędy w indeksach we wzorach 20, 21, 23 i 24.
- Strona 40 – wzór $\lambda_p = \hbar\omega_p$ nie jest poprawny jeśli oznaczenia są spójne z używanymi w pracy.
- Strona 44 – wzór 43 opisuje intensywność pasm stokesowskich. Użyto w nim wielkości P, która w spisie najważniejszych symboli i dalszym tekście oznacza „Period of corrugation”, nie wyjaśniono czym jest P w tym wzorze, poza tym powinien być użyty znak mnożenia zamiast kropki.
- Strona 48 – TAS to Transient absorption spectroscopy.
- Strona 58 – $A(\lambda, t_d)$ jest absorbancją, a nie jak napisano widmami absorbancji („absorbance spectra”).
- Strona 64 – nanocząstki złota w próbce Sa3 mają kształt eliptyczny, ale podane na tej stronie rozmiary różnią się od zebranych w Table 2.2; strona 66 – błędna wartość P dla próbki Sa8.
- Strona 74 – błędnie przypisana grubość próbki Sa13; odniesienie próbki Sa18 do Figure 3.12b nie jest właściwe, powinno być 3.14b.
- Strona 79 – badano próbki SaP1 i SaP2, a opisane są jako Sa1 i Sa2. Ten sam błąd występuje na stronach 83 i 84.
- Strona 99 – policzone dla próbki Sa2 wartości EF są zamienione ($\sigma=0^\circ$, $\sigma=90^\circ$) dla obu długości fali; w jednym przypadku wartość jest źle policzona, a w innych wartości są błędnie zaokrąglone.
- Strona 103 – w Table 5.3 oznaczenia a_1 , b_1 , b_2 są reprezentacjami nieredukowalnymi; przypisanie modu o symetrii a_1 rejestrowanego w około 1000 cm^{-1} do drgań zginających jest błędne; strona 105 – C_{2v} to grupa punktowa, a α_{xx} i inne są składowymi tensora polaryzowalności.

Błędów podobnych do wymienionych powyżej jest w pracy znacznie więcej, co niestety psuje całościowy odbiór pracy, która pod względem merytorycznym jest bardzo dobra.

Pytania/komentarze:

- Cel i motywacja nie zostały wprost zapisane w początkowej części pracy. Czytelnik może się zorientować w czasie lektury podrozdziału „Significance and scope of the studies” jaka była motywacja do prowadzenia badań, ale pozostaje to w obszarze domysłów i analiz czytelnika.
- Czy Doktorant brał osobiście udział w wytwarzaniu szablonów na bazie Al_2O_3 ?
- Na stronach 42-44 przedstawiony jest opis efektu Ramana, sprawiający wrażenie bardzo podstawowego, elementarnego opracowania. Wydaje się, że w pracy doktorskiej można to było zrobić bardziej ambitnie, zwłaszcza, że spektroskopia Ramana jest ważny elementem pracy.
- Jaka była grubość komercyjnie zakupionych płytek szafirowych użytych do uzyskania szablonów? Brak informacji w pracy.
- Czy struktury perkolowane uzyskiwano tylko po procesie odgazowania i czy ten proces pomógł w uzyskaniu lepszych jakościowo struktur?

- Dlaczego do wytworzenia struktur perkolowanych wybrano szybkość depozycji 79 Å/h? Czy testowano inne szybkości?
- Dlaczego przy wzrastającej grubości warstw złota (Figure 3.6 (a)) obserwowany jest wzrost intensywności piku od podłoża (~830 nm)? W jaki sposób dopasowywano parametry spektralne pasm w widmie w celu określenia położenia?
- W eksperymentach Ramana używano obiektywu o aperturze numerycznej NA = 0,7. Jakie było powiększenie tego obiektywu i czy był to obiektyw standardowy czy o długiej ogniskowej?
- Czy podczas pomiarów map SERS mikroskop pracował w trybie autofokusowania?
- Czy w czasie pomiarów polaryzacyjnych widm i map SERS zmieniano kątowo tylko polaryzację wiązki światła wzbudzającego, czy również światła rozproszonego? Jest to istotne z punktu widzenia pełnej analizy symetrii drgań i spełnienia reguł wyboru.
- Na wykresie 5.3 (c) rejestrowany jest bardzo intensywny dublet w około 1400 cm⁻¹ dla $\sigma=90^\circ$. Pasma te wykazują bardzo silną anizotropię przy wzbudzeniu 633 nm. Dlaczego nie były analizowane i interpretowane?
- Przypisanie modu a_1 rejestrowanego w około 1000 cm⁻¹ do drgań zginających C–C–C (ring breathing) jest błędne. Drganie zginające jest drganiem deformacyjnym i nie może być jednocześnie drganiem symetrycznym rozciągającym – ring breathing. W rzeczywistości jest ono pełnosymetrycznym drganiem rozciągającym pierścienia aromatycznego (ring breathing). Ponadto, drganie występujące w 1573 cm⁻¹ jest drganiem symetrycznym rozciągającym pierścienia (in-plane), ale przypisanym do wiązań podwójnych węgiel-węgiel (C=C) – Tabela 5.3.
- Znaczniki wielkości na mapach SERS (np. strony 96 i 97) są bardzo nieczytelne, co utrudnia określenie wielkości map, a niestety nie zostały przez Autora nigdzie podane.

Zauważone uchybienia nie wpływają na ocenę wartości merytorycznej rozprawy. Zarówno zakres zaplanowanych, a później przeprowadzonych badań jak i jakość opracowania i analizy uzyskanych wyników nie budzą wątpliwości, że Doktorant wykazał się dojrzałością naukową w obszarze prowadzonych badań.

Ocena parametryczna osiągnięć naukowych

Mgr Ephraim T. Mathew jest współautorem 2 artykułów naukowych indeksowanych w bazie JCR. Łączny IF artykułów wynosi 14,8 (IF pięcioletni). Czasopisma Applied Surface Science i ACS Applied Materials & Interfaces są renomowanymi, specjalistycznymi czasopismami o bardzo wysokiej randze i uznaniu naukowym. Odzwierciedleniem rangi czasopism są również przypisane im punkty MNiSW wynoszące odpowiednio 140 i 200.

Doktorant wykazał uczestnictwo w 13 konferencjach na których wygłosił 3 referaty ustne (2 na zaproszenie), przedstawiał wyniki w formie posteru na 4 konferencjach, natomiast rolę jaką pełnił w pozostałych 6 prezentacjach konferencyjnych nie jest opisana, poza tym, że był współautorem komunikatu konferencyjnego. Warto podkreślić, że jeden z komunikatów w formie posteru uzyskał wyróżnienie. Ponadto, Doktorant odbył 2 staże, jeden 6-miesięczny w Leibnitz Institut für Polymerforschung na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie i drugi staż miesięczny w Kaunas University of Technology w Kownie na Litwie. Poza wyróżnionym, posterem konferencyjnym Doktorant otrzymał dofinansowania w ramach projektów IDUB (3 razy) oraz stypendium dla badaczy gościnnych Leibnitz Institut für Polymerforschung na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie. W zakresie organizacyjnym Doktorant brał udział w organizacji konferencji „Graphene and 2D materials” w Poznaniu.

Całościowy dorobek i aktywność naukową mgr. Ephraim T. Mathew można określić jako wystarczające, natomiast na podkreślenie zasługuje fakt opublikowania wyników badań w czasopismach o bardzo wysokiej randze i międzynarodowym zasięgu.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska pt. „Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy” przygotowana przez mgr. Ephraim T. Mathew pod opieką naukową Promotora prof. UAM dr. hab. Macieja Wiesnera i Promotora pomocniczego dr. Jacka Jencyka dowodzi, że jej Autor:

- ma wiedzę i orientację literaturową w zakresie zagadnień związanych z technologią wytwarzania zrekonstruowanych materiałów podłożowych dla potrzeb techniki SERS, osadzania ultracienkich warstw złota w postaci nieperkolowanych i perkolowanych nanostruktur, optycznych właściwości ultracienkich warstw metali w odniesieniu do wzbudzania plazmonów-polarytonów, spektroskopii Ramana i wzmocnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana (SERS),
- potrafił zaplanować badania i dobrać właściwie metody eksperymentalne do rozwiązania problemu badawczego,
- przedstawił w rozprawie oryginalne rozwiązanie problemu badawczego o istotnym znaczeniu poznawczym.

W związku z powyższymi faktami stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pt. „Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy” spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, tym samym **wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Ephraim T. Mathew do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora i publicznej obrony rozprawy doktorskiej.**



Dr hab. Tomasz Runka, prof. PP