



Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 14 listopada 2018 r.

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Jakuba Ossowskiego
pt. „Badanie interfejsu molekula-metal za pomocą
spektrometrii masowej jonów wtórnych”

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Jakub Ossowski podejmuje problematykę dotyczącą między innymi analizy stabilności interfejsu molekula-metal na układach jakimi są samorganizowane monowarstwy molekularne - SAM. W badaniach zastosował technikę spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS) która w znaczny sposób obchodzi ograniczenia powszechnie stosowanej w chemii analitycznej metodzie termicznie programowanej desorpcji (TPD). Jako modelowe układy doktorant wybrał monowarstwy molekuł alifatyczno-aromatycznych stanowiących szereg homologiczny BP_nS i BP_nSe o ogólnym wzorze sumarycznym $CH_3-(C_6H_4)_2-[CH_2]_n-SH$ i $CH_3-(C_6H_4)_2-[CH_2]_n-SeH$ gdzie $n=2-6$, molekuły Azo-3 i Azo-4 oraz NC-NapSH i NC-NapSeAc. Molekuły były osadzane na powierzchniach o orientacji Au(111) i Ag(111). Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Piotra Cyganika z Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego. W czasie wykonywania doktoratu mgr. J. Ossowski uzyskał w różnych latach szereg nagród i stypendiów naukowych. Szczegółowy spis z podziałem na poszczególne lata znajduje się na stronie 38 rozprawy.

Rozprawa ma formę spójnego logicznie cyklu 5 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej o wysokiej międzynarodowej renomie.

1. Jakub Ossowski, Jakub Rysz, Mariusz Krawiec, Dawid Maciazek, Zbigniew Postawa, Andreas Terfort, Piotr Cyganik „*Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption*” *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 1336-1340
2. Jakub Ossowski, Tobias Waechter, Laura Silies, Martin Kind, Agnieszka Noworolska, Florian Blobner, Dominika Gnatek, Jakub Rysz, Michael Bolte, Peter Feulner, Andreas Terfort, Piotr Cyganik, Michael Zharnikov „*Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability and Charge Transfer Properties*” *ACS Nano*, **2015**, 9, 4508-4526
3. Dominika Gnatek, Swen Schuster, Jakub Ossowski, Musammir Khan, Jakub Rysz, Simone Krakert, Andreas Terfort, Michael Zharnikov, Piotr Cyganik „*Odd-Even Effects in the Structure and Stability of Azobenzene-Substituted Alkanethiolates on Au(111) and Ag(111) Substrates*” *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119, 25929-25944
4. Jakub Ossowski, Jakub Rysz, Andreas Terfort, Piotr Cyganik „*Relative stability of thiolate and selenolate SAMs on Ag(111) substrate studied by static SIMS. Oscillation in Stability of Consecutive Chemical Bonds*” *The Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, 121, 459–470
5. Jakub Ossowski, Giulia Nascimbeni, Tomasz Żaba, Elisabeth Verwüster, Jakub Rysz, Andreas Terfort, Michael Zharnikov, Egbert Zojer, Piotr Cyganik “*Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate*” *The Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, 121, 28031-28042

Do rozprawy dołączone są oświadczenia współautorów, które jednoznacznie wskazują na wiodący udział doktoranta w prowadzonych pracach. Recenzent chciałby w tym miejscu również podkreślić fakt, że doktorant jest współautorem 2 publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych które nie stanowią podstawy jego rozprawy. Prezentował też wyniki swoich badań na 8 konferencjach o charakterze międzynarodowym gdzie miał wystąpienia ustne. W sumie dorobek naukowy mgr J. Ossowskiego należy ocenić jako bardzo dobry. Cykl artykułów stanowiący rozprawę poprzedzony jest przewodnikiem składającym się ze zwięzłego omówienia problemu badawczego podejmowanego w pracy doktorskiej wraz jak to ujął doktorant zarysem kontekstu naukowego jego pracy. Kolejny rozdział przewodnika dotyczy opisu badań składających się na pracę doktorską. Niestety w rozdziale tym można zauważyć błędy np. „Rysunek 1” na str. 17 prawdopodobnie powinien mieć oznaczenie „Rysunek 3” – zgodnie z odwołaniem na tej samej stronie. Aczkolwiek „Rysunek 3” istnieje na stronie 23 ale w innym podrozdziale. Na stronie 18 mamy „Rysunek 2” który jest

prawdopodobnie błędnie oznaczony. Po nim następuje od razu „Rysunek 5” (str.19) i „Rysunek 6” (str.20). Zatem gdzie jest „Rysunek 4” do którego są odwołania na stronie 18 rozprawy. Czy chodzi o „Rysunek 4” na stronie 25 w innym podrozdziale ? Ten fragment przewodnika niestety spowodował w moim przypadku trochę zamieszania; albo też nie w pełni zrozumiałem logikę oznaczeń rysunków w rozdziałach i podrozdziałach. Przewodnik zakończony jest podsumowaniem, spisem literatury oraz wykazem dodatkowych osiągnięć autora rozprawy.

W pierwszych dwóch pracach cyklu opublikowanych w *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**,*54*,1336-1340 i *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 459-470 doktorant opisuje nowo zbadane zjawisko oscylacji energii kolejnych wiązań chemicznych występujące na skutek złamania symetrii translacyjnej cząsteczki w molekułach tworzących SAM-y. Wykonane badania pozwalają na rozstrzygnięcie który z atomów grupy czołowej tzn. siarka czy selen tworzy stabilniejsze wiązanie z podłożem gdyż jak stwierdzono natura efektu oscylacji nie zależy od podłoża. Uzyskane wyniki pozwoliły także na stwierdzenie mówiące, że atomy selenu są silniej związane z podłożem metalicznym i jednocześnie są słabiej związane do atomu węgla w porównaniu z wiązaniem siarki do węgla. Dalsze badania przeprowadzone między innymi za pomocą techniki RAES posłużyły do udzielenia odpowiedzi na pytanie dlaczego czas przepływu ładunku przez molekułę zarówno tiolową jak i selenolową do podłoża jest taki sam. Rozważania te stanowią podstawę trzeciej publikacji cyklu prac stanowiących rozprawę doktorską opublikowanej w *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508-4526.

Doktorant w swoich badaniach posługuje się techniką rezonansowej spektroskopii elektronów Augera (RAES) z zamiarem wyjaśnienia kontrowersji dotyczących oceny przewodnictwa elektrycznego molekuł z wiązaniem Au-S i Au-Se powiązanych z wysokościami barier potencjału na wstrzykiwanie ładunku w tych molekułach. W metodzie REAES przewodnictwo wydaje się być skorelowane z czasem transferu elektronu do podłoża ze stanu wzbudzonego molekuly zlokalizowanego na grupie funkcyjnej, a wynik podawany jest w nanosekundach. Zatem metoda ta nie daje wartości w jednostkach przewodnictwa do jakich zwykle jesteśmy przyzwyczajeni chociażby dla tego że w metodzie tej nie ma polaryzacji złącza. Czy czas transferu elektronu w metodzie RAES jest związany z szybkością tunelowania (tunneling rate) która określa liczbę płynących elektronów na sekundę ? Jeśli tak to czy na skutek związku pomiędzy szybkością tunelowania i przewodnictwem można wyznaczyć to ostatnie przy założeniu, że potencjał dąży do zera ?

Czwarta praca cyklu została opublikowana w *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 25929-25944 i dotyczy badania warstw molekularnych z ugrupowaniem azobenzenowym o dwóch stanach –*cis* i –*trans* które można wzajemnie w siebie transformować na skutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali. Niewątpliwie należy podkreślić, że molekula tego typu może mieć znaczenie aplikacyjne a podstawowy wniosek zawarty w wyżej wymienionej pracy dotyczy stwierdzenia obecności efektu parzystości który może odwrócić swoją fazę w zależności od zastosowanego podłoża. Praca opublikowana w *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 28031-2804 jest ostatnią pracą składającą się na cykl publikacji tworzących rozprawę doktorską. W pracy tej doktorant opisał badania za pomocą techniki temperaturowo programowalnej spektrometrii masowej jonów wtórnych (TP-SIMS) w celu zbadania termicznej stabilności układów SAM. Do najistotniejszych rezultatów opisanych w tej pracy należy niewątpliwie stwierdzenie, że w podwyższonych temperaturach najpierw desorbują selenole a potem tiole. Pokazano również, że po odparowaniu części organicznej w wysokich temperaturach selen tworzy stop ze złotem natomiast siarka odparowuje z powierzchni. Warto nadmienić, że badania eksperymentalne wspomagane były obliczeniami techniką DFT i wskazały na jeden z modeli adsorpcji monowarstw molekularnych.

W opinii recenzenta wszystkie prace stanowiące cykl będący rozprawą doktorską prezentują światowy poziom w danej dziedzinie badań. Każda z nich wnosi nowe fakty doświadczalne prowadzące do oryginalnych i nowatorskich wniosków. Niewątpliwie cykl prezentowanych prac jest jednym z najlepszych jaki miałem do tej pory przyjemność recenzować.

Podsumowanie rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Jakuba Ossowskiego prezentuje bardzo szeroki zakres wyników eksperymentalnych dotyczących badań interfejsu molekula-metal głównie za pomocą techniki SIMS i TP-SIMS. Istotnym faktem jest również to, że doktorant w swoich badaniach wspomagał się innymi technikami powierzchniowo czułymi takimi jak STM, NEXAFS, IR, RAES czy HRXPS. Praca zawiera oryginalne wyniki, które zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników.

Reasumując, moim zdaniem mgr Jakub Ossowski umiejętnie zrealizował postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek

