

Prof. dr hab. inż. Andrzej Bernasik
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 26.07.2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana magistra Mikołaja Gołuńskiego
pt. „Study of the emission of organic material from a free-standing graphene substrate by keV
cluster bombardment”**

Rozprawa doktorska będąca przedmiotem recenzji przedstawia wyniki badań rozpylania jonowego podłoża zbudowanego z wielu warstw grafenu oraz zaadsorbowanych na jego powierzchni cząsteczek organicznych. Rozpylanie było prowadzone wiązką wieloatomowych klastrów o wysokiej energii. Badania te, jak Autor wskazuje, mają bezpośrednie zastosowanie w pomiarach metodami spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i spektrometrii mas wtórnych cząstek neutralnych (SNMS). Metody te są głównie wykorzystywane do analizy składu cienkich, submikronowych warstw ale także w badaniach identyfikacji cząsteczek zaadsorbowanych na podłożu. Ten drugi obszar badań określany jest mianem analizy statycznej (static SIMS) i znalazł szczególne zastosowanie w badaniach związków organicznych. Dla prawidłowej analizy muszą być spełnione restrykcyjne warunki eksperymentalne. Dawka wiązki pierwotnej musi być na tyle niska aby emisja kolejnych cząsteczek wtórnych pochodziła z powierzchni wcześniej niezdefektowanej przez jony pierwotne. Spełnienie tego warunku ogranicza natężenie wiązki wtórnej tym samym czułość metody. Wszelkie rozwiązania mogące podnieść ten parametr są niezmiernie poszukiwane i stanowią jeden z głównych kierunków rozwoju tych metod. Rozprawa doktorska wpisując się w ten obszar badań proponuje bardzo nowatorską koncepcję prowadzenia analizy materiałów organicznych.

Zakres badań realizowanych przez Doktoranta obejmuje symulacje metodą dynamiki molekularnej bombardowania klastrami swobodnie zawieszonych wielowarstwowych grafenu z zaadsorbowanymi na jej powierzchni cząsteczkami fenyloalaniny. Wiązkę pierwotną stanowiły cząsteczki fulerenu lub wieloatomowe klastry argonu o energii z zakresu od kilku do kilkudziesięciu kiloelektronowoltów. Wyniki symulacji zostały skonfrontowane z badaniami eksperymentalnymi, które w ramach współpracy były wykonane w Texas A&M University w USA. Nowatorski aspekt pracy stanowi badanie skutku bombardowania cienkiej warstwy i związanej z nim emisji cząsteczek wtórnych zarówno po stronie padającej wiązki pierwotnej (rozpraszanie wsteczne) jak i przede wszystkim po stronie przeciwnej (rozpraszanie transmisyjne).

Rozprawę doktorską stanowi zbiór siedmiu, tematycznie powiązanych ze sobą artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach międzynarodowych:

1. Gołuński M., Postawa Z., Effect of Sample Thickness on Carbon Ejection from Ultrathin Graphite Bombarded by keV C60, *Acta Physica Polonica A* 132, 222- 224 (2017),
2. Gołuński M., Verkhoturov S. V., Verkhoturov D. S., Schweikert E. A., Postawa Z., Effect of substrate thickness on ejection of phenylalanine molecules adsorbed on free-standing graphene bombarded by 10 keV C60, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 393, 13-16 (2017),
3. Gołuński M., Postawa Z. Effect of kinetic energy and impact angle on carbon ejection from a free-standing graphene bombarded by kilo-electron-volt C60, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 36, 03F112 (2018),
4. Verkhoturov S. V., Gołuński M., Verkhoturov D. S., Geng S., Postawa Z., Schweikert E. A. "Trampoline" ejection of organic molecules from graphene and graphite via keV cluster ions impacts, *Journal of Chemical Physics* 148, 144309 (2018),
5. Verkhoturov S. V., Gołuński M., Verkhoturov D. S., Czerwinski B., Eller M. J., Geng S., Postawa Z., Schweikert E. A., Hypervelocity cluster ion impacts on free standing graphene: Experiment, theory, and applications, *Journal of Chemical Physics* 150, 160901 (2019),
6. Gołuński M., Hrabar S., Postawa Z. Mechanisms of particle ejection from freestanding two-layered graphene stimulated by keV argon gas cluster projectile bombardment – Molecular dynamics study, *Surface and Coatings Technology* 391, 125683 (2020),
7. Gołuński M., Hrabar S., Postawa Z. Mechanisms of Molecular Emission from Phenylalanine Monolayer Deposited on Free-standing Graphene Bombarded by C60 Projectiles, *Applied Surface Science* 539, 148259 (2021),

Artykuły są wieloautorskie przy czym należy podkreślić, że Doktorant jest pierwszym autorem w pięciu pracach, a w jednej z nich jest także autorem korespondencyjnym (artykuł 6). W dwóch artykułach (4, 5) jest drugim autorem. Pozycja Doktoranta na listach autorów wskazuje na niekwestionowany jego wkład w badania będące przedmiotem rozprawy.

Zbiór artykułów poprzedzony jest częścią wstępną napisaną w języku angielskim, która stanowi bardzo zwięzły i przejrzysty przewodnik po publikacjach. W części wstępnej Doktorant przedstawia cel i zakres badań oraz precyzyjnie określa swój wkład. Liczne odnośniki do fragmentów artykułów rozszerzają opis zawarty w tej części. Praca jest bardzo dobrze przygotowana pod względem edytorskim. Doktorant dołączył zezwolenia wydawców na zamieszczenie artykułów w swojej rozprawie doktorskiej.

W pierwszej części wstępu Autor opisał założenia algorytmów symulacyjnych wykorzystywanych do badań objętych tematyką pracy wskazując na ich zalety i ograniczenia. Wskazał wybrany algorytm, a jest nim LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), już wcześniej rozwijany i wielokrotnie weryfikowany przez zespół naukowców, w którym Doktorant przygotowywał pracę. Na podkreślenie zasługuje uzasadnienie doboru odpowiedniego potencjału oddziaływań atomów podczas zderzeń (ReaxFE), który dedykowany jest do analizy materiałów organicznych.

Pierwsze zadanie badawcze przedstawione w pracach 1 i 3 dotyczy symulacji oddziaływania wiązek fulerenów o energii z zakresu od 5 keV do 40 keV z wielowarstwowym układem grafenu. Zwiększając liczbę warstw grafenu od 1 do 16 Doktorant obserwował proces rozbicia cząstek fulerenu, deformację warstwy oraz emisję cząsteczek wtórnych po dwóch stronach. Dyskusja wyników obejmuje porównanie wydajności rozpylania oraz wartość zdeponowanej energii niesionej przez klastry pierwotne do podłoża. Symulacje uwzględniały wpływ kąta padania fulerenów na efekty rozpylania. Bardzo istotna jest analiza dynamiki drgań warstwy wywołana bombardowaniem oraz warunki dla których następuje jej perforacja. Dynamiczne zachowanie się podłoża ma podstawowe znaczenie w badaniach desorpcji molekuł z jego powierzchni. Zagadnienie to jest przedmiotem dyskusji w następnych częściach rozprawy. Odnośnie tej części pracy moją uwagę zwrócił niemonotoniczny wzrost wydajności rozpylania jonów w zależności od liczby warstw grafenu wyznaczony dla cząsteczek wstecznie rozproszonych (praca 3, rys. 2a). Czy obliczoną zależność można tłumaczyć procesami zachodzącymi w warstwie?

Praca 2 przedstawia symulację desorpcji pojedynczych molekuł fenyloalaniny zdeponowanych na powierzchni wielowarstwowego grafenu bombardowanego fulerenami od strony przeciwnej (geometria transmisyjna). Badaniu poddano podłoże złożone z 2 do 16 warstw grafenu, natomiast energia fulerenów wynosiła 10 keV. W tej pracy Doktorant precyzyjnie określa mechanizm wzbudzenia warstwy oraz proces przekazywania energii zaadsorbowanym molekułom, ich fragmentacji oraz emisji. W zależności od grubości podłoża wyróżnione zostały trzy zakresy procesu emisji. Dla cienkich warstw, w warunkach kiedy pociski ją przebijają zaadsorbowane molekuły ulegają fragmentacji. Dla odpowiednio grubych warstw, dla których pocisk całkowitą swoją energię deponują w podłożu, odkształcenie powierzchni po przeciwnej stronie powoduje desorpcję nienaruszonych molekuł. W pośrednim przypadku stopień fragmentacji molekuł zależy od odległości od punktu uderzenia fulerenu. Wskazano, że największą wydajność rozpylania rejestruje się dla podłoża o grubości odpowiadającej 12 warstwom grafenu.

Poznanie mechanizmu desorpcji pojedynczych molekuł fenyloalaniny pozwoliło lepiej zrozumieć proces rozpylania warstw ciągłych. Zagadnie to przedstawione jest w pracach 4, 5 i 7 przy czym dwie pierwsze bezpośrednio odnoszą się do badań eksperymentalnych. Jak wskazuje Doktorant, badania te zostały przeprowadzone na unikalnym w skali światowej spektrometrze SIMS dedykowanym do analizy swobodnych, cienkich warstw równocześnie w geometrii transmisyjnej oraz wstecznej. Dla pełnej analizy procesu rozpylania (symulacji i badań doświadczalnych) poddano analizie trzy układy: monowarstwy fenyloalaniny zdeponowanej na cienkiej lub grubej wielowarstwie grafenu oraz grubej warstwy molekuł. Analiza dynamiki emisji molekuł z monowarstwy pokazały zbliżony mechanizm określony mianem trampolinowego wyrzutu. Proces ten jest wynikiem pojawiających się naprężeń w podłożu wywołanych uderzeniem pocisku oraz deformacją samej warstwy molekuł. Jest to pierwsze doniesienie literaturowe opisujące taki proces, a jego obserwację Doktorant uznał jako jedno z najważniejszych osiągnięć swojej pracy. Ze swej strony podkreśliłbym osiągnięcie mające wymiar bardziej praktyczny. Porównanie prowadzonych symulacji i badań eksperymentalnych w sposób jednoznaczny pokazało, że współczynnik jonizacji nienaruszonych molekuł emitowanych z monowarstwy zdeponowanej na cienkiej warstwie grafenu jest o dwa rzędy wielkości większy niż z warstwy grubej. Pokazuje tym samym, że wykorzystanie cienkiej warstwy grafenu jako podłoża istotnie zwiększa czułości metody SIMS.

Niewątpliwie to osiągnięcie było przyczyną bardziej wnikliwej analizy procesu rozpylania monowarstwy fenyloalaniny zdeponowanej na podwójnej warstwie grafenu co zostało przedstawione w pracy 7. Symulacje prowadzono dla szerokiego spektrum energii cząsteczek fulerenu kierowanych pod różnymi kątami w odniesieniu do powierzchni próbki. Porównany został efekt rozpylania obserwowany po obu stronach próbki. Pokazano, że choć wzrost energii wiązki pierwotnej zwiększa wydajność rozpylania to jednak prowadzi do większej fragmentacji molekuł. Wyznaczony został optymalny kąt kierowania wiązki dla uzyskania największej wydajności nierozbitych molekuł.

Wykorzystanie fulerenu jako cząsteczek pierwotnych stanowi zasadniczą część rozprawy. Doktorant przedstawił również skutki bombardowania dwuwarstwy grafenu klastrami argonu zbudowanych z 60 do 1000 atomów argonu (praca 6). Dokładana analiza pozwoliła ustalić trzy charakterystyczne obszary reakcji podłoża w zależności od wielkości i energii klastrów pierwotnych. W skrajnych przypadkach, dla wysokiej energii przypadającej na jeden atom klastra należy spodziewać się perforacji warstwy, natomiast dla niskiej, energia klastra wzbudza jej drgania. W pierwszym przypadku należy spodziewać się znacznej emisji jonów, natomiast w drugim niezjonizowanych i niezdefektowanych molekuł, zwłaszcza w kierunku transmisji. Oba przypadki mogą podnieść czułość odpowiednio metody SIMS lub SNMS. Jednak dla wykonania analizy we wskazanym,

charakterystycznym obszarze wymagany jest niski stopień dyspersji mas klastrow. Jak zaznacza Doktorant na obecnym poziomie rozwoju dział argonowych jest to trudne do zrealizowania.

Wyniki badań prowadzonych przez Doktoranta pozwoliły grupie badawczej, z którą współpracował, bardziej wnikliwie spojrzeć na proces jonizacji cząsteczek w trakcie ich emisji z podłoża grafenu. Mechanizm jonizacji został opracowany i przedstawiony w pracy 5. Ze względu na stopień złożoności tego procesu jego opis jest możliwe tylko wówczas gdy poznane są poszczególne etapy oddziaływań analit-podłoże, a to przedstawił Doktorant. Symulacje zapoczątkowały także badania nad wykorzystaniem klastrow złota jako wiązki pierwotnej. Tu wyniki sugerują, że czułość metod SIMS lub SNMS można zwiększyć na tyle, że detekcja analitu o stężeniu na poziomie atto-, a nawet zeptomola jest możliwa (5). Nie ulega więc wątpliwości, że przedstawiona rozprawa w sposób bezsporny wpisują się w najważniejsze kierunki rozwoju metod SIMS i SNMS rozszerzając ich możliwości badawcze zwłaszcza dla układów organicznych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska pana magistra Mikołaja Gołuńskiego spełnia wymagania ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r., a także wymagania zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego i publicznej obrony.



