



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Mikołaja Gołuńskiego zatytułowanej "*Study of the emission of organic material from a free-standing graphene substrate by keV cluster bombardment*" wykonanej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. Zbigniew Postawa.

WSTĘP

Praca doktorska mgr. Mikołaja Gołuńskiego poświęcona jest badaniu procesów emisji z zawieszono grafenu przy użyciu pocisków klastrowych o energii rzędu keV oraz porównaniu tego układu z procesami emisji z masywnego, grubego podłoża z wykorzystaniem symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej. Wyniki tak przeprowadzonych badań są bardzo istotne, gdyż mogą stanowić pomost pomiędzy przewidywaniami teoretycznymi analiz a wynikami rzeczywistych badań eksperymentalnych.

Recenzowana rozprawa jest spójna tematycznie, dotyczy ważnej i aktualnej tematyki związanej z badaniem procesów fizykochemicznych towarzyszących oddziaływaniu wiązek pocisków klastrowych z powierzchnią grafenu. W pracy przedstawiono badania emisji z podłoża grafenowego z użyciem pocisków fulerenowych C₆₀ oraz klastrow argonowych, zjawisko unoszenia pojedynczych molekuł materiału organicznego - fenyloalaniny z powierzchni grafenu, proces rozpylania z cienkiej warstwy molekuł organicznych osadzonych na grafenie w ujęciu tradycyjnej geometrii SIMS oraz geometrii „transmisyjnej”. Postawiono tezę, że grafen może być zastosowany jako innowacyjne podłoże do badania materiałów z użyciem spektrometrii mas jonów wtórnych SIMS oraz spektrometrii mas wtórnych cząstek neutralnych SNMS. Zagadnienia poruszone w dysertacji są domeną naukową grupy Pana prof. Zbigniewa Postawy.

STRUKTURA PRACY

Recenzowana praca mgr. Mikołaja Gołuńskiego, ma formę zbioru 7. artykułów naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach:

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), IF=0.926.
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), IF=1,377.
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), IF=1,312.
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), IF=2,997.
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), IF=2,991.
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), IF= 3.784.
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), IF=6.61.

Sumaryczny Impact Factor publikacji (z roku wydania, bądź 5-letni) jest wysoki i wynosi 19,997, co daje średnią wartość na jedną publikację IF= 2,856.

Doktorant w 5 publikacjach jest pierwszym autorem, w pozostałych dwóch drugim, co wskazuje, że Jego udział w opracowaniu planu badań oraz ich przeprowadzeniu, opracowaniu i interpretacji wyników oraz przygotowaniu ww. artykułów był znaczący.

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 137 stron, napisana jest w języku angielskim. Składa się ze streszczenia w języku angielskim i polskim, wstępu, opisu pracy przedstawionego w formie pięciu rozdziałów, bibliografii (59 pozycji) oraz załączników

w postaci przedruków artykułów, pozwoleń na ich wykorzystanie, jak również spis dodatkowych osiągnięć Doktoranta. W pierwszym rozdziale Autor omawia znaczenie pracy i stosowane metody, a w trzech następnych rozdziałach opisane są badania i uzyskane wyniki pogrupowane według tematów na bazie przedstawionych załączonych 7. artykułów, które są podstawą pracy. Rozdział piąty przedstawia krótkie podsumowanie rozprawy.

Wszystkie publikacje wchodzące w skład dysertacji charakteryzują się dobrym poziomem naukowym oraz dbałością o staranne przedstawienie, udokumentowanie i przedyskutowanie prezentowanych wyników i wniosków. Zostały one zrecenzowane przez gremium wybranych ekspertów, w związku z czym ich dobry poziom naukowy został potwierdzony.

Badania przedstawione w doktoracie wykonywane były w ramach grantów NCN: PRELUDIUM grant nr 2016/23/N/ST4/00971, OPUS grant nr 2015/19/B/ST4/01892, OPUS grant nr 2013/09/B/ST4/00094 oraz współpracy z Zespołem profesora Emile A. Schweikerta z A&M Texas University.

OCENA MERYTORYCZNA

Uzyskane wyniki pokazują, że w badanych układach występują unikalne procesy emisji, występujące w przypadku podłoży grafenowych i udowodniona jest teza pracy, że proces emisji z grafenu różni się od ścieżek emisji opisanych dla materiałów z grubego podłoża. Najważniejszymi aspektami pracy są przedstawione nowe zjawiska, pozwalające na stwierdzenie, że grafen posiada zbyt mało atomów, aby zastosować tradycyjne modele rozpylania, pokazujące niezwykle duże deformacje i absorpcję energii przez grafen oraz zjawiska oddzielenia się warstwy organicznej od grafenowej membrany. Udowodniono występowanie „efektu trampoliny” (ang. *trampolaine-like ejection*), który zapewnia wydajny sposób desorpcji cząsteczek fenyloalaniny.

W doświadczeniu z deuterowaną fenyloalaniną (D8Phe) osadzoną w postaci monowarstwy na podłożu grafenowym (dwie monowarstwy), bombardowaną jonami C_{60}^{2+} o energii 50 keV, stwierdzono około 30-krotnie większe prawdopodobieństwo tworzenia jonów (D8Phe-H)⁻ w porównaniu z masywną (ang. *bulk*) próbką D8Phe. Dużą wydajność tworzenia jonów ujemnych wyjaśniono zachodzącym tunelowaniem elektronu z wibracyjnie wzbudzonego obszaru dziury w warstwie grafenu do cząsteczki D8Phe.

Wykorzystując metodę dynamiki molekularnej pokazano, że duża emisja jonów z monowarstwy D8Phe na grafenie spowodowana jest oscylacyjnym ruchem warstwy grafenu i występującym „efektem trampoliny”.

Stwierdzono, że stosowanie matrycy grafenowej dzięki zjawisku „*trampolaine-like ejection*” oraz wydajnej jonizacji może umożliwiać zastosowanie techniki SIMS w badaniach bardzo małych ilości substancji organicznych (10^{-18} – 10^{-21} mola).

Podkreślono również dodatkową zaletę matrycy grafenowej w zastosowaniu do badań małych ilości substancji jaką jest brak interferencji sygnału analitu z sygnałem pochodzącym od matrycy.

Metodą dynamiki molekularnej analizowano wpływ energii jonów C_{60} , kąta padania wiązki oraz orientacji wiązki C_{60} na otrzymywane widma mas, wydajność rozpylania oraz rozkład kątowy emitowanych cząstek dla monowarstwy fenyloaniliny na podłożu grafenowym. Stwierdzono, że przy bombardowaniu próbki zarówno od strony podłoża grafenowego jak i od strony warstwy fenyloalaniny jonami C_{60} o odpowiednio niskiej energii, zapewniającej brak perforacji warstwy grafenowej, uzyskiwana jest duża intensywność emisji cząstek całych w stosunku do produktów ich fragmentacji. W przypadku zastosowania C_{60} o energiach prowadzących do perforacji warstwy grafenu wyniki symulacji pokazały, że niezależnie od konfiguracji wiązki jonów pierwotnych względem próbki (wzbudzenie od strony grafenu lub od strony substratu) dominuje emisja fragmentów cząsteczek. Maksimum emisji fragmentów zachodzi w kierunku prostopadłym do próbki, podczas gdy emisja cząstek nieulegających fragmentacji zachodzi głównie pod większymi kątami względem normalnej do powierzchni próbki. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejszą konfiguracją zapewniającą dużą intensywność emisji jonów wtórnych w badaniach techniką SIMS jest ta, w której wiązka jonów pierwotnych kierowana jest na próbkę pod kątem. Ponadto, uzyskanie odpowiednio wysokiej wydajności jonizacji wymaga stosowania jonów pierwotnych o odpowiednio dużej energii kinetycznej.

Symulacje dotyczące emisji cząstek z próbki składającej się z dwóch warstw grafenu w wyniku bombardowania klastrami argonu pozwoliły scharakteryzować rodzaj emitowanych cząstek w zależności od energii na jeden atom w klastrach argonu. W zakresie największych wartości tej energii otrzymano wyniki wskazujące na dużą emisję atomów węgla, dla niższych energii możliwa jest emisja klastrów C_3 . Stwierdzono, że poniżej pewnej energii na jeden atom w klastrach argonu nie jest możliwa emisja cząstek zawierających atomy węgla, nawet jeśli zachodzi perforacja warstw grafenu.

Przedmiotem pracy było również porównanie oddziaływania klastrów C_{60} i Au_{400} z warstwami grafenu, tlenku grafenu oraz warstwy związku organicznego (fenyloalanina) na warstwach grafenu. Stwierdzono różnice między wielkością obszaru przebiccia monowarstwy grafenu jonami Au_{400}^{4+} (500 keV) wyznaczoną eksperymentalnie a będącą wynikiem symulacji, które wyjaśniono występowaniem oddziaływania dipolowego między Au_{400} a grafenem.

Podsumowując, z punktu widzenia zastosowań analitycznych na podkreślenie zasługuje możliwość potencjalnego zastosowania matryc grafenowych w badaniach bardzo małych ilości związków organicznych.

Praca doktorska nasuwa następujące pytania:

1. Jaka jest ocena Doktoranta dotycząca potencjalnego zastosowania wyników uzyskanych w rozprawie oraz kierunku kontynuacji czy też rozszerzania badań?
2. Jaka jest opinia Doktoranta na temat zalet, ale również ograniczeń metod modelowania różnych zjawisk i struktur w stosunku do badań eksperymentalnych?
3. Czy znane są przykłady zastosowania grafenu w obrazowaniu próbek biologicznych ?

PODSUMOWANIE RECENZJI

Oceniając pracę doktorską mgr. Mikołaja Gołuńskiego stwierdzam, że dotyczy ona ważnej i aktualnej tematyki z obszaru komputerowego modelowania właściwości struktury materiałów oraz wnosi elementy nowości. Sposób zaplanowania badań, ich wykonanie, forma przedstawienia wyników i ich analiza świadczą o dojrzałości naukowo-badawczej Autora rozprawy.

Doktorant posiada znaczny dorobek publikacyjny. Jest współautorem 10 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR (w tym 3 artykuły nie związane z dysertacją) oraz 8 ustnych wystąpień konferencyjnych o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Dane te świadczą o dużej aktywności Autora w rozpowszechnianiu problematyki rozprawy doktorskiej w środowisku naukowym.

WNIOSEK KOŃCOWY

Wyrażam przekonanie, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. Mikołaja Gołuńskiego zatytułowana *Study of the emission of organic material from a free-standing graphene substrate by keV cluster bombardment* wykonanej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki – z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik

Łódź, dn. 20 września 2021 r.