

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

Kraków, 3.04.2023

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Krzykawskiej**

#### **pt. „Optymalizacja struktury i stabilności monowarstw organicznych z karboksylową grupą wiążącą”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Anny Krzykawskiej zatytułowana „Optymalizacja struktury i stabilności monowarstw organicznych z karboksylową grupą wiążącą” została przygotowana po kierunkiem prof. dr. hab. Piotra Cyganika. Pracę tą stanowi obszerna monografia naukowa zawierająca 197 stron i 232 odnośniki literaturowe. Podzielona jest na 12 rozdziałów poprzedzonych zwięzłym opisem indywidualnego wkładu Doktorantki w jej przygotowanie. Pracę zakończy spis jej dodatkowych osiągnięć naukowych.

Rozprawa oparta jest na dwóch publikacjach w wysoko punktowanych czasopismach, w których Doktorantka jest pierwszym autorem. Dodatkowo, jak wskazuje Autorka wyniki badań zawarte w rozprawie będą przedmiotem jeszcze dwóch przygotowywanych publikacji.

Przedmiotem pracy są własności molekularnych warstw samoorganizujących się na podłożu metalu. Celem pracy było zbadanie stabilności hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych zakończonych karboksylową grupą wiążącą adsorbowanych na powierzchni srebra. Analiza ta była prowadzona w sposób porównawczy. Badano wpływ wiązania wiążącego z podłożem poprzez porównanie analogicznych molekuł zakończonych atomem siarki (tioli), a także odwoływano się do doniesień literaturowych opisujących podobne układy. Badano wpływ oddziaływania pomiędzy molekułami poprzez zmianę liczby grup metylowych części alifatycznej.

W rozdziale 2 Doktorantka precyzyjnie definiuje pojęcie samoorganizacji i opisuje proces tworzenia się warstw wskazując na złożoność zachodzących procesów. W kolejnym rozdziale przedstawione są szerokie możliwości wykorzystania tak tworzonych układów w różnych dziedzinach takich jak litografia, biotechnologia czy przy konstrukcji organicznych urządzeń elektronicznych.

Wprowadzenie to oparte jest na bardzo obszernym przeglądzie literaturowym i świadczy o dobrym zrozumieniu podjętej tematyki przez Doktorantkę.

Poznanie własności badanych układów wymaga zastosowania odpowiedniego, zaawansowanego warsztatu eksperymentalnego. Podstawy fizyczne wykorzystywanych metod, zasady ich działania, a także budowę urządzeń przedstawione są w rozdziale 4. Szczegółowy opis parametrów stosowanych podczas badań zawarty jest w rozdziale 5.4. Przy wykorzystaniu spektroskopii tunelowej (STM) została określana struktura krystalograficzna warstw, wielkość oraz orientacja domen tworzonych względem struktury krystalograficznej podłoża, a także ich zdefektowanie. Analiza ta pozwoliła wyznaczyć wielkość komórki elementarnej oraz średnią powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą molekułę. Odbiciowo-absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni (IRRAS) dostarczyła informacji o oddziaływaniach pomiędzy molekułami oraz budowie zaadsorbowanych warstw. Metodą spektroskopii fotoelektronów z zakresu promieniowania rentgenowskiego (XPS) zweryfikowano stany chemiczne otoczenia atomów wchodzących w skład badanych układów oraz wyznaczono grubości otrzymanych warstw. Wraz z analizą IRRAS pozwoliła przeprowadzić dyskusję orientacji molekuł względem podłoża. Jak wskazuje Doktorantka metoda XPS pozwoliła także zaobserwować moment dipolowy powstający na złączu molekula - podłoże. Na szczególną uwagę zasługują pomiary z wykorzystaniem spektrometrii mas jonów wtórnych pracującej w modzie statycznym przy równoczesnym kontrolowanym podgrzewaniu analizowanych materiałów (TP-SIMS). Te unikalne badania pozwoliły badać proces desorpcji oraz wyznaczyć temperaturę oraz energię desorpcji, istotne parametry wskazujące na stabilność układu.

Rozdział 5 rozpoczyna wprowadzenie, które uzasadnia wybór srebra jako podłoża do tworzenia monowarstw molekularnych. Na podstawie doniesień literaturowych przeprowadzona jest dokładna dyskusja porównująca zachowanie się monowarstw tioli na podłożu srebra i złota. W uzasadnieniu Autorka wskazuje, że wprowadzenie srebra jako podłoża umożliwi zastosowanie hydroksylowej grupy wiążącej molekuły co powinno przyczynić się do wyższej stabilności układu. Dla przeprowadzania dokładnej dyskusji wymagane jest przygotowanie podłoża o ściśle określonej orientacji krystalograficznej. Opis stosowanej procedury przedstawiony jest w rozdziale 5.2 natomiast weryfikację jakości można śledzić w kolejnych rozdziałach pracy. Przedmiotem badań jest jedenaście rodzajów molekuł różniących się głównie długością grupy alifatycznej. Celowość przyjętego wyboru oraz charakterystyka molekuł dyskutowana jest w rozdziale 5.3. Przygotowanie w sposób powtarzalny monowarstw wymaga nie tylko znajomości procedur ale przede wszystkim umiejętności ich wykorzystania. Przedstawione w dalszych częściach pracy badania wskazują na bardzo dobre opanowanie przez Doktorantkę warsztatu w tym zakresie.

Zasadnicza część rozprawy, która stanowi punkt odniesienia dla dalszych badań zawarta jest w rozdziale 6 i przedstawia porównanie własności warstw molekularnych kwasu 3-(4-bifenilo)propionowego oraz 2-(4'-metylo-bifenilo-4yl)-etanotiolu osadzonych na powierzchni srebra oznaczonych odpowiednio BP2COO/Ag i BP2S/Ag. Zamiarem wyboru tych molekuł było zbadanie wpływu grupy wiążącej na budowę i szybkość tworzenia monowarstw przy równoczesnej eliminacji innych czynników takich jak ewentualne różnice w oddziaływaniu pomiędzy molekułami. Dla obu warstw zaobserwowano analogiczną grubość oraz orientację molekuł względem podłoża. Badania desorpcji pokazały, że w obu przypadkach proces ten przebiega w sposób dwuetapowy. Pierwszy związany jest ze zmianą gęstości i uporządkowania warstw co w konsekwencji prowadzi do wzrostu temperatury i energii desorpcji w drugim etapie. Energia ta jest wyższa dla molekuł z karboksylową grupą wiążącą. Systematyczne badania mikroskopowe pokazały, że molekuły z tą grupą wiążącą tworzą warstwy o 30 krotnie większych domenach w 300 krotnie krótszym czasie. Kinetyka ich tworzenia nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika i w przeciwieństwie do molekuł tiolowych może być prowadzona w temperaturze pokojowej. Dodatkowo udokumentowano, że warstwy pozostają stabilne nawet po 12 miesiącach ekspozycji do powietrza w temperaturze pokojowej. To bardzo cenna obserwacja jednoznacznie wskazująca na potencjalne ich wykorzystanie w praktyce.

W dalszej części pracy Doktorantka przeprowadza badania nad wpływem oddziaływań pomiędzy molekułami na stabilność tworzonych warstw. Oddziaływania te były modyfikowane długością grupy alifatycznej łączącej hydroksylową grupę wiążącą z końcową grupą bifenylową. Jej długość wyznaczona jest liczbą grup metylowych, która była zmieniana od 1 do 4. Badania przedstawione w rozdziale 7 potwierdzają spodziewany wpływ parzystości grup na strukturę warstwy obserwowany dla analogicznych molekuł z selenową lub tiolową grupą wiążącą do powierzchni złota. Zostało wykazane, że dla nieparzystej liczby grup metylowych molekuły w warstwie są mocno pochylone, warstwa jest cieńsza i nieuporządkowana. Jednak dla badanego układu efekt ten jest znacznie mocniejszy. Zmiana ułożenia w porównaniu z parzystą liczbą grup jest wynikiem efektów sterycznych wpływających na odległość pomiędzy sąsiadującymi molekułami oraz zmianą kąta pochylecia wiązań COO względem powierzchni przy zachowaniu prostopadłości wiązania Ag-O. Zauważono, że proces desorpcji dla molekuł z jedną lub dwoma grupami metylowymi jest dwuetapowy. Natomiast dla dłuższych molekuł proces ten jest jednoetapowy, a energia desorpcji osiąga stałą wartość. Jednoetapowy proces desorpcji zauważono również dla molekuł bez łącznika metylowego, w których grupa bifenylowa bezpośrednio łączy się z grupą wiążącą (Rozdział 8). W tym etapie badań określono wpływ zmiany grupy wiążącej z karboksylowej na tiolową. W przeciwieństwie do wcześniej badanych układów BP2COO/Ag i BP2S/Ag temperatura desorpcji była

wyższa dla warstw tworzonych z molekuł tiolowych. Pomimo to zauważono, że dla warstw tworzonych z molekuł z grupą karboksylową wymiar domen o uporządkowanej strukturze jest znacząco większy a warstwy powstają w zdecydowanie krótszym czasie.

Analiza stabilności termicznej dla grupy dłuższych molekuł przedstawiona jest w rozdziale 9, kończącym eksperymentalną część pracy. Badaniom poddane zostały molekuły zawierając 5 lub 6 grup metylowych pomiędzy grupami bifenylową a hydroksylową i zostały porównywane ze stabilnością długich alifatycznych molekuł zakończonych grupami hydroksylową lub tiolową. Wyniki potwierdziły jednoetapowy proces desorpcji dla długich molekuł przy równoczesnym nasyceniu się energii desorpcji również dla molekuł alifatycznych. Dla długich tiolowych molekuł alifatycznych proces desorpcji był dwuetapowy przy zdecydowanie niższej temperaturze. Wyniki te w porównaniu z obserwacjami przedstawionymi we wcześniejszych rozdziałach doprowadziły do wniosku, że stabilność warstw zależy nie tyle od oddziaływań pomiędzy molekułami, a raczej stabilności wiązania do podłoża.

W podsumowaniu Doktorantka podkreśla, że zapoczątkowane badania będą nadal silnie rozwijane pod kątem aplikacyjnym do tworzenia nanomembran węglowych. Badania nad tym zagadnieniem będą prowadzone w zespole kierowanym przez prof. Piotra Cyganika, promotora niniejszej prac.

Spośród wielu zagadnień poruszanych w rozprawie szczególną uwagę zwróciłem na dyskusję wyników otrzymanych metodą spektroskopii fotoelektronów XPS. W pracy przyjęto cechowanie widm wykorzystując linię Ag  $3d_{5/2}$ , a nie zwyczajowo przyjmowaną linię C 1s odpowiadającą wiązaniom C-C i C-H. Takie podejście pozwoliło pokazać, że widmo węgla mierzone dla warstwy BP2S/Ag jest przesunięte względem analogicznego widma zmierzonego dla BP2COO/Ag o około 0,5 eV w kierunku wyższej energii wiązania. Wytlumaczenie tej obserwacji Doktorantka upatruje w pojawieniu się warstwy dipolowej pomiędzy hydroksylową grupą wiążącą a podłożem (Ag). Uważam, że ta odważna interpretacji powinna być poddana dokładniejszej analizie, a nie tylko wsparta doniesieniem literaturowymi. Należy zwrócić uwagę, że badany układ, na który powołuje się Doktorantka dotyczy badania wpływu momentu dipolowego zlokalizowanego w środkowej części nieprzewodzących cząsteczek. Natomiast Doktorantka wskazuje, że badane układy dobrze przewodzą choćby dla tego nie było konieczności zastosowania neutralizacji w trakcie analizy warstw. Nasunąć się może też nieco inna interpretacja. Przyjęcie cechowania według linii C1s spowoduje przesunięcie linii Ag o wartość, która może teraz odpowiadać tlenkowi srebra. Taka warstwa może powstać po chemisorpcji molekuł z karboksylową grupą funkcyjną. W tym przypadku spodziewałbym się np. poszerzenia linii wynikające z nakładania się linii Ag 3d pochodzącej od tlenku AgO oraz srebra w stanie metalicznym. Przedstawionej interpretacji nie da się jednak zweryfikować, gdyż Doktorantka nie podaje dokładnych parametrów linii spektralnych na przykład ich szerokości. Byłoby

wskazane aby problem pomiaru momentu dipolowego w badanych układach Doktorantka szerzej omówiła w takcie obrony swojej rozprawy. Moja sugestia nie ma na celu podważania przyjętej interpretacji, a raczej zachęcić do bardziej wnikliwej analizy tego problemu wpisującego się w coraz szerszą dyskusję na temat słuszności przyjmowania linii węgla jako odnośnika cechującego skalę energetyczną widm fotoelektronów.

Uważam, że informacje przekazane we wstępnej części rozprawy dotyczącej opisu metod badawczych są zbyt obszerna, nie mniej dokumentuje ogólną wiedzę Doktorantki z zakresu fizycznych podstaw ich działania. W rozdziale opisującym spektrometr mas jonów wtórnych z pomiarem czasu przelotu zwraca uwagę na istotny parametr jakim jest zdolność rozdzielcza mas (wzór 14). Charakteryzując wykorzystane w badaniach urządzenie (rozdział 5.4.4) nie podaje jednak ile ona wynosiła. W dyskusji wyników nie podaje też wartości mas klastrow jakieg poddane były analizie. Obie informacje są istotne dla potwierdzenia dokładności pomiaru i wskazuje czytelnikowi na stopień zaawansowania spektrometru, który umożliwi prowadzenie tak unikalnych badań. Nasuwa się też pytanie: czy analiza klastrow o masie innej niż tej bezpośrednio odpowiadającej masie molekuł również potwierdziłoby, że proces desorpcji zachodzi poprzez rozerwanie wiązania Ag-O? Przytaczane przez Doktorantkę obliczenia DFT nie wskazują aby to wiązanie było najsłabsze w zaadsorbowanej na podłożu cząsteczce.

W pracy pojawiają się drobne niedociągnięcia edytorskie, które nie wpływają na wartość naukową rozprawy. Wskazałbym tu na jedno, niezbyt trafne określenie: energetyka warstwy.

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska przedstawiona przez panią mgr Annę Krzykawką spełnia kryteria stawiane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz. U. z 2020 poz. 85 z późniejszymi zmianami. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne oraz dokumentuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiony w pracy problem naukowy oraz jego dyskusja są oryginalne i stanowią istotny wkład do badań nad własnościami samoorganizujących się cienkich warstw molekularnych. Wnoszę zatem o dopuszczenie panią mgr Annę Krzykawką do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



