

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Krzykawskiej zatytułowanej
„*Optymalizacja struktury i stabilności monowarstw organicznych*
z karboksylową grupą wiążącą”
wykonanej pod opieką prof. dr hab. Piotra Cyganika
na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Badania naukowe zawarte w dysertacji doktorskiej mgr Anny Krzykawskiej mają charakter doświadczalny i dotyczą preparatyki oraz charakterystyki właściwości fizykochemicznych samoorganizujących się monowarstw organicznych typu SAM. Nowością tych badań, stanowiącą o ich atrakcyjności naukowej, jest kombinacja zastosowania karboksylowej grupy wiążącej do użytej powierzchni srebra oraz złożonej alifatyczno-aromatycznej budowy cząsteczek zawierających alifatyczny łącznik oraz bifenylową grupę aromatyczną. Doktorantka przeprowadziła badania umożliwiające porównanie struktur tworzonych warstw i ich stabilności z analogicznymi warstwami formowanymi przez najczęściej stosowane cząsteczki z wiążącą grupą tiolową. Ponadto, ważną częścią pracy jest analiza warstw tworzonych przez analogi o różnej długości części alifatycznej, oraz przez cząsteczki graniczne, czysto aromatyczne i czysto alifatyczne. W ten sposób możliwym była szczegółowa analiza wpływu różnych segmentów cząsteczki na strukturę i stabilność tworzonych warstw.

Tematyka recenzowanej dysertacji jest aktualna i odzwierciedla współczesne zainteresowanie badaczy fizykochemią powierzchni i obszarów międzyfazowych. W dużej części zainteresowanie to jest konsekwencją rozwoju współczesnych technologii, jak np.: nanotechnologii, biotechnologii, elektroniki organicznej lub technologii czujników działających na zasadzie rozpoznania molekularnego. W tych dziedzinach istotnym elementem warunkującym postęp jest umiejętność modyfikacji powierzchni poprzez wprowadzenie monowarstw lub cienkich warstw odpowiednich cząsteczek chemicznych, często organicznych, charakteryzujących się ścisłym uporządkowaniem i optymalną strukturą dla danego zastosowania. Cel tej modyfikacji może być różny, np. w przypadku biotechnologii jest nim często zwiększenie biokompatybilności powierzchni, w przypadku

elektroniki organicznej jest nim optymalizacja przewodności elektrycznej złącza metalowa elektroda – organiczna warstwa aktywna lub indukowanie poprzez odpowiednio zmodyfikowaną powierzchnię optymalnego, dla danego urządzenia, uporządkowania cząsteczek w warstwie aktywnej. Należy podkreślić, że preparatyka warstw organicznych o uporządkowanej strukturze jest złożonym procesem, który często wymaga, z jednej strony, optymalizacji budowy cząsteczki, a z drugiej, umiejętności wykorzystania procesów powierzchniowych, np. samoorganizacji, umożliwiającej spontaniczne porządkowanie się elementów w warstwie w konsekwencji ich wzajemnego oddziaływania. Należy zgodzić się z Doktorantką że szczególne znaczenie w tego typu pracach mają monowarstwy typu SAM (ang. Self-Assembled Monolayers), w których cząsteczki ustawione są prostopadle do powierzchni i związane z nią chemicznie. Do ważnych zalet tego typu warstw należy zaliczyć ich stabilność, która zasadniczo, w konsekwencji występowania wiązania chemicznego, jest wyższa w porównaniu do warstw adsorbowanych czysto fizycznie. Kolejną zaletą jest duża możliwość zmian właściwości fizycznych i chemicznych warstw poprzez selektywną modyfikację odpowiednich segmentów cząsteczki: grupy wiążącej, łańcucha molekularnego oraz grupy końcowej. Tematyka dysertacji doktorskiej mgr Anny Krzykawskej bardzo dobrze wpisuje się w potrzebę wiedzy i umiejętności w tym zakresie. Praca dotyczy możliwości wykorzystania złożonych chemicznie cząsteczek o hybrydowej budowie alifatyczno-aromatycznej z zastosowaniem relatywnie słabo poznanej w tym aspekcie wiążącej grupy karboksylowej.

W ramach ogólnej oceny rozprawy doktorskiej chciałbym również podkreślić dużą liczbę i komplementarność użytych przez Doktorantkę metod badawczych. Warstwy SAM były badane metodami spektroskopowymi, jak: refleksyjno-absorpcyjną spektroskopią w podczerwieni (IRRAS), rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS) oraz temperaturowo programowalną spektrometrią mas jonów wtórnych (TP-SIMS), jak również obrazowane lokalnie w rozdzielczości cząsteczkowej przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej. Praca wykonywana była pod opieką prof. Piotra Cyganika, promotora pracy, rozpoznawalnego w skali światowej specjalisty w dziedzinie wdrażania i badań nowych nanostruktur organicznych typu SAM (autora prac np. dotyczących wprowadzenia selenu jako atomu wiążącego lub hybrydowych łańcuchów w cząsteczce o właściwościach alifatyczno-aromatycznych). Chcę podkreślić, iż Doktorantka bardzo dobrze skorzystała z doświadczenia Promotora i dostępnych możliwości badawczych laboratorium uzyskując bogaty materiał doświadczalny. Często dyskusja tak szczegółowych i komplementarnych wyników jest trudna, w szczególności jeśli dotyczy

złożonych zagadnień. Po przeczytaniu dysertacji jestem przekonany, że tak było w przypadku tych badań. Wszystkie elementy pracy, w tym interesująca dyskusja wyników, świadczą o zaangażowaniu i dużym wkładzie pracy Doktorantki.

Rozprawa jest obszerna, zawiera 197 stron. Została napisana w języku polskim z dużą starannością, w układzie klasycznym, z podziałem na części opisową i eksperymentalną. Pracę kończy podsumowanie, bibliografia z 232 odpowiednio dobranymi pozycjami literaturowymi oraz wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki zawierający publikacje, nagrody i wyróżnienia oraz wystąpienia konferencyjne. Część opisową dysertacji rozpoczyna wstęp, w którym zdefiniowano cel badań z jego uzasadnieniem oraz opisano strukturę rozprawy. W rozdziale drugim znajdujemy podstawowe informacje dotyczące procesu samoorganizacji, wpływu różnego typu oddziaływań na ten proces, oraz strategii optymalizacji formowania się monowarstw typu SAM. Kolejny rozdział trzeci dedykowany jest zastosowaniom warstw SAM. Doktorantka opisała przykłady głównych kierunków ich praktycznego wykorzystania w litografii, biotechnologii oraz elektronice organicznej. Z kolei w rozdziale czwartym kończącym część opisową przedstawione zostały podstawy teoretyczne metod badawczych stosowanych w pracy ze szczegółowym omówieniem elementów mających znaczenie przy pomiarach organicznych warstw SAM i interpretacji wyników. Informacje zawarte w części opisowej są poprawne i pomocne w zrozumieniu badań własnych Doktorantki. Są one poparte ponad 130 odnośnikami literaturowymi, co potwierdza bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie wiedzy teoretycznej jak i praktycznej do realizacji podjętego celu pracy. Uwaga natury krytycznej dotycząca tej części dysertacji dotyczy jej zakresu. Jest on obszerny i w części, np. dotyczącej zastosowań warstw SAM, tematyka nie jest bezpośrednio powiązana z przeprowadzonymi badaniami. Nie jest też pomocna w dyskusji otrzymanych wyników. Jak rozumiem Doktorantka zamieściła te informacje jedynie w celu podkreślenia znaczenia badanych układów w aspekcie potencjalnych zastosowań.

Część eksperymentalną dysertacji rozpoczyna rozdział piąty, w którym uzasadniono wybór podłoża jakim była powierzchnia srebra (111), opisano procedurę przygotowania takich podłoży oraz przedstawiono i uzasadniono wybór do badań serii jedenastu cząsteczek różniących się dyskretnie pojedynczymi elementami ich budowy. Rozdział kończy opis konkretnych układów badawczych zastosowanych w pracy z podaniem parametrów prowadzenia pomiarów. W tej części na podkreślenie i uznanie zasługuje przemyślana procedura badawcza i w konsekwencji odpowiedni dobór badanych cząsteczek umożliwiający szczegółową i selektywną analizę wpływu na

strukturę i stabilność monowarstw istotnych elementów cząsteczki, takich jak: grupa wiążąca (karboksylowa w porównaniu do tiolowej), obecność i długość łącznika alifatycznego w łańcuchu molekularnym oraz obecność części aromatycznej w grupie końcowej. Najistotniejszą część rozprawy stanowią cztery kolejne rozdziały o numerach od szóstego do dziewiątego zawierające wyniki badań własnych Doktorantki. Rozdział szósty dedykowany jest analizie wpływu grupy wiążącej. W tym celu przeprowadzono porównawcze badania warstw dwóch analogów o jednakowej budowie hybrydowej z krótkim łącznikiem alifatycznym zawierającym 2 grupy metylenowe różniących się jedynie grupą wiążącą: zaproponowaną w pracy grupą karboksylową lub powszechnie stosowaną grupą tiolową. Badania wykazały, że w obu przypadkach proces samoorganizacji prowadzi do tworzenia gęsto upakowanych monowarstw SAM o zbliżonej komórce elementarnej. Najbardziej znaczące osiągnięcie w tej części pracy dotyczy różnic we właściwościach warstw. Doktorantka wykazała na podstawie wysokorozdzielczych obserwacji STM, że zastosowanie grupy karboksylowej jako segmentu wiążącego prowadzi na powierzchni srebra (111) do znacznego zwiększenia stopnia uporządkowania cząsteczek w warstwie (do blisko 10 krotnie większych struktur domenowych i tym samym mniejszej koncentracji defektów) oraz znacznego, blisko 300 krotnego, zmniejszenia czasu formowania się warstwy w porównaniu do analogicznych monowarstw cząsteczek z grupą tiolową. Jest to istotna obserwacja potwierdzająca koncepcję pracy o zasadności stosowania grupy karboksylowej jako segmentu wiążącego na tym podłożu. Równocześnie badania spektrometryczne i mikroskopowe potwierdziły dla cząsteczki hybrydowej z grupą karboksylową wyższą stabilność temperaturową i starzeniową warstw.

Celem badań opisanych w rozdziale siódmym jest wpływ długości łącznika alifatycznego w strukturze cząsteczek z karboksylową grupą wiążącą na strukturę i stabilność monowarstw. W tym celu Doktorantka przygotowała i przeprowadziła badania warstw SAM szeregu homologicznego cząsteczek hybrydowych różniących się długością łącznika w zakresie od 1 do 4 grup metylenowych. Zarówno badania spektroskopowe jak i mikroskopowe wykazały silny efekt parzystości-nieparzystości, ze względu na liczbę grup metylenowych w łączniku, na konformacje grupy wiążącej, uporządkowanie i w konsekwencji gęstość upakowania cząsteczek w warstwie. Cząsteczki z parzystą liczbą grup metylenowych tworzą warstwy o krystalicznie uporządkowanych strukturach, w przeciwieństwie do cząsteczek z nieparzystą liczbą tych grup, które wykazują dużo słabszą organizację wyraźnie pogarszającą się z wydłużeniem łącznika. W konsekwencji prowadzi to do warstw nieuporządkowanych o właściwościach kwazi-ciekłych.

Doktorantka tłumaczy ten efekt różną: kooperatywną (w przypadku cząsteczek parzystych) bądź konkurencyjną (cząsteczek nieparzystych) relacją pomiędzy trzema czynnikami determinującymi energię warstwy, a mianowicie: geometrią wiązania cząsteczek do podłoża, gęstością upakowania, oraz oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Wpływ długości łącznika alifatycznego był również dobrze widoczny w badaniach spektrometrycznych stabilności termicznej warstw. W szczególności zaobserwowano ciekawe przejście z desorpcji dwuetapowej obserwowanej dla cząsteczek z krótszym łącznikiem zawierającym do dwóch jednostek metylenowych do desorpcji jednoetapowej charakterystycznej dla cząsteczek z łącznikiem dłuższym. W ocenie tej części badań chciałbym zwrócić uwagę na bardzo dobrą jakość publikowanych w dysertacji obrazów STM. Prowadząc badania mikroskopowe tą techniką zdaję sobie sprawę z trudności w uzyskaniu tak wysoko rozdzielczych obrazów relatywnie grubych warstw SAM, w których cząsteczki choć upakowane są ustawione pod dużym kątem do powierzchni podłoża. Na szczególne docenienie zasługują zdjęcia kwazi-ciekłych warstw formowanych przez cząsteczki z nieparzystą liczbą grup metylenowych. Zdjęcia te, w szczególności warstw cząsteczek zawierających 3 takie grupy, są zaskakująco dobrej rozdzielczości umożliwiające wyróżnienie współistniejących w warstwie obszarów o różnej wysokości (grubości) oraz obserwację ich zmienności w czasie. Interpretacja tej ciekawej obserwacji nie jest trywialna. Na podstawie korelacji różnic w lokalnej wysokości obserwowanych obszarów warstwy z wysokością uskoku podłoża Doktorantka tłumaczy ją kwazi-ciekłym charakterem warstwy oraz równocześnie występującym przemieszczaniem się zaadsorbowanych cząsteczek i atomów podłoża. W kolejnym rozdziale ósmym opisano wyniki badań dotyczących właściwości monowarstw tworzonych przez cząsteczki czysto aromatyczne, to znaczy nie posiadające łącznika alifatycznego. Podobnie jak w poprzednio opisanych badaniach porównano strukturę i stabilność warstw cząsteczek z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. Wnioski dotyczące struktury i stopnia uporządkowania są bardzo zbieżne do uzyskanych w przypadku warstw cząsteczek o budowie hybrydowej (opisanych w rozdziale szóstym). Po raz kolejny zatem wnioski uzasadniają stosowanie karboksylowej grupy wiążącej na powierzchni srebra (111), prowadzącej w dużo krótszym czasie do uporządkowanych warstw z dużo mniejszą liczbą defektów. Szczególnie ciekawe i wartościowe wnioski dotyczą stabilności termicznej warstw cząsteczek aromatycznych. Po pierwsze wykazują one bardzo dużą stabilność, co w połączeniu z ich wysokim przewodnictwem elektrycznym stanowią o atrakcyjności takich warstw z punktu widzenia potencjalnych aplikacji. Po drugie

wykazano ciekawą, przeciwną zależność stabilności termicznej od grupy wiążącej w porównaniu do opisanych wcześniej warstw cząsteczek o budowie hybrydowej.

Opis badań stabilności termicznej kontynuowany jest w rozdziale dziewiątym kończącym dyskusję wyników własnych. W celu bardziej szczegółowej analizy badania rozszerzono na cząsteczki hybrydowe o dłuższym łączniku alifatycznym (zawierającym 5 i 6 grup metylenowych) oraz cząsteczki czysto alifatyczne z długim łańcuchem (16 grup metylenowych). Przeprowadzono porównawcze badania tego typu cząsteczek z dwoma różnymi grupami wiążącymi. Analiza tych rozszerzonych badań w powiązaniu z opisanymi wcześniej doprowadziły do istotnych wniosków dotyczących stabilności termicznej tych warstw. Wykazano, że stabilność termiczna relatywnie słabo zależy od długości cząsteczek, a więc oddziaływań międzycząsteczkowych. Świadczyć to może, iż dominującym czynnikiem który ją determinuje jest wiązanie cząsteczki do podłoża. Z drugiej strony wyniki pokazują wpływ obecności łącznika alifatycznego oraz jego długości. Przytoczone obserwacje wskazują zatem na złożony wpływ poszczególnych segmentów cząsteczki na efektywną siłę jej wiązania do podłoża w monowarstwie i w konsekwencji na stabilność tak tworzonych warstw.

Uwagi, które nasuwają się po przeczytaniu ocenianej pracy są konsekwencją zainteresowania uzyskanymi wynikami i chęci szczegółowszego wyjaśnienia:

1. Na stronie 75 znajdujemy informację o warunkach prowadzenia badań STM: „Akwizycja danych odbywała się przy dodatnim napięciu igła-próbka wynoszącym od 200-800mV, zapewniającym przepływ elektronów z sondy skanującej na próbkę”. Zdanie to świadczy iż opisane badania STM wykonywane były przy jednej polaryzacji sondy względem próbki. Czy Doktorantka prowadziła również obrazowanie warstw SAM w warunkach odwrotnej polaryzacji, tj. przeciwnego kierunku prądu tunelowego? Jakich ewentualnie zmian w obrazach można oczekiwać?
2. Badane warstwy, np. opisane w rozdziale szóstym, charakteryzują się występowaniem sześciu domen rotacyjnych. Orientacje tych domen są skorelowane z trzema osiami krystalograficznymi podłoża i odpowiadają różnym kierunkom obróconym symetrycznie o określony kąt po obu stronach każdej z tych osi. Powyższa obserwacja występuje często w przypadku adsorpcji płaskich cząsteczek o asymetrycznej budowie na podłożu o trójrotacyjnej osi symetrii. Jest ona wtedy rezultatem współlistnienia w stanie zaadsorbowanym cząsteczek o dwóch różnych asymetrycznych kształtach (pseudo-chiralnych) będących konsekwencją adsorpcji dwoma różnymi stronami cząsteczki. Obie formy

adsorbentu porządkują się w odrębne domeny zorientowane pod wzajemnie przeciwnym kątem względem każdej z osi podłoża. W przypadku warstw SAM cząsteczki wiązane są punktowo z podłożem i ustawione do niego pod dużym kątem. Z czego zatem wynika ten pseudo-chiralny efekt?

Podsumowując stwierdzam, iż mgr Anna Krzykawska przeprowadziła bardzo interesujące i obszerne badania warstw SAM z karboksylową grupą wiążącą. Uzyskane wyniki potwierdziły zasadność stosowania tej grupy wiążącej na podłożu srebra, są również istotne z punktu widzenia optymalizacji warstw tego typu. Praca stanowi istotny wkład w rozwój tej dziedziny nauki. Wszystkie opisane prace eksperymentalne zostały przeprowadzone w sposób poprawny i rzetelny. Na uznanie zasługuje poziom pomiarów eksperymentalnych, w szczególności wysokorozdzielczych obserwacji mikroskopowych. Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr Anny Krzykawskiej spełnia ustawowe wymagania (art.13, Dz.U. Nr 65 poz 595 z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Robert Nowakowski

Warszawa, dn. 10 kwietnia 2023 r.