

dr hab. Arkadiusz Ptak, prof. PP
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: arkadiusz.ptak@put.poznan.pl
tel.: +48 61 665-3233

Poznań, 12 kwietnia 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Krzykawskiej pt.

„Optymalizacja struktury i stabilności monowarstw organicznych
z karboksylową grupą wiążącą”

Niniejsza recenzja sporządzona została na prośbę Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Wstęp

Praca doktorska Pani mgr Anny Krzykawskiej wykonana została w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Cyganika.

Rozprawa poświęcona jest badaniom struktury i stabilności monowarstw organicznych z karboksylową grupą wiążącą oraz porównaniu ich z monowarstwami z grupą tiolową. Poruszone zagadnienia wpisują się w szerszy nurt badań właściwości powierzchniowych i międzypowierzchniowych, które determinują zachowanie się obiektów w skali nanometrowej. Kontrolowane tworzenie tzw. interfejsu ma istotne znaczenie w wielu obszarach techniki od wysokorozdzielczej litografii, poprzez elektronikę organiczną, do inżynierii biomedycznej i wytwarzania biokompatybilnych warstw wierzchnich materiałów. Wykorzystanie procesu samoorganizacji wydaje się jednym z najefektywniejszych sposobów wytwarzania warstw o pożądanym właściwościach. Jest to tematyka aktualna i ważna, zarówno w kontekście uzyskania wiedzy podstawowej z zakresu fizyki powierzchni i nanostruktur, jak również w kontekście aplikacyjnym.

Opis i ocena zawartości pracy

Temat rozprawy poprawnie i zwięźle opisuje jej zawartość. Rozprawa ma zasadniczo klasyczną strukturę, rozpoczyna się od wstępu i wprowadzenia do tematyki badawczej, zawiera opis metod badawczych i badanych monowarstw, następnie wyników z ich interpretacją, a kończy się podsumowaniem i opisem perspektyw dalszych badań. Przed rozprawą zamieszczony został opis zawartości pracy doktorskiej oraz indywidualnego wkładu Autorki w badania. Wyniki zamieszczone w rozprawie zostały opublikowane w dwóch artykułach w prestiżowych czasopismach z listy JCR (*Chemical Communications* i *Journal of Physical Chemistry C*). Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem obu publikacji, a kolejne dwa artykuły są w przygotowaniu. Pomysł wyszczególnienia wkładu Autorki, w przypadku prac wieloautorskich z szerokim spektrum badań eksperymentalnych, uważam za bardzo dobry. Z opisu wynika, że Autorka miała dominujący wkład zarówno w opracowanie i przygotowanie monowarstw, jak i przeprowadzenie pomiarów i zinterpretowanie wyników.

Jeśli chodzi o strukturę rozprawy zastanawia jedynie brak streszczeń, zarówno w języku polskim, jak i angielskim, które zwyczajowo zamieszczane są w rozprawach doktorskich. Całość pracy liczy 195 stron, z obszerną bibliografią liczącą 232 pozycje. W rozdziale 12, formalnie już poza rozprawą, zamieszczony został opis dodatkowych osiągnięć Autorki, w tym kolejnych dwóch współautorskich publikacji, jednak niezwiązanych bezpośrednio z rozprawą, oraz listę otrzymanych stypendiów i wystąpień konferencyjnych.

Główny cel pracy został sformułowany jako „zbadanie możliwości tworzenia i optymalizacja struktury i stabilności samoorganizujących się monowarstw organicznych zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych, w których bifenyłowa grupa aromatyczna jest połączona krótkim łańcuchem alifatycznym z karboksylową grupą wiążącą molekuły do powierzchni srebra.” Grupa badanych monowarstw została rozszerzona, w pierwszej kolejności o homologiczną serię kwasów karboksylowych różniących się liczbą grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym, w których część aromatyczna (grupa bifenyłowa) pozostała niezmienną, a następnie o czysto aromatyczne monowarstwy z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. Ponadto w rozdziale 9 opisane zostały również wyniki dla czysto alifatycznych monowarstw $C_{16}H_{33}COOH$ i $C_{16}H_{33}SH$. Zatem grupa badanych monowarstw została znacznie rozszerzona w trakcie realizacji pracy doktorskiej, w stosunku

do założonego pierwotnie celu, co oczywiście często zdarza się podczas realizacji wszelkich projektów badawczych.

W rozdziale 2 Autorka w sposób szczegółowy, ale przy tym ciekawy i obrazowy, z licznymi schematami, wprowadza czytelnika do tematyki samoorganizujących się monowarstw organicznych (SAM – self-assembled monolayers). Bardzo istotny jest fragment poświęcony bilansowi energetycznemu procesowi samoorganizacji, w tym wzajemnej relacji energii dyfuzji powierzchniowej molekuł, ich energii kinetycznej, energii oddziaływań międzymolekularnych oraz energii wiązania molekuł z podłożem.

W kolejnym rozdziale, w równie interesującym stylu, Autorka opisuje przegląd możliwych zastosowań monowarstw typu SAM, w szczególności w litografii, biotechnologii oraz elektronice organicznej i molekularnej. Na początku wymienia charakterystyczne cechy monowarstw, które mogą decydować o ich przydatności, jak: niewielką grubość, selektywność powierzchniową, łatwość funkcjonalizacji, czy stosunkowo wysoką stabilność w grupie materiałów organicznych.

Rozdział 4 zawiera opis zastosowanych metod badawczych oraz – co jest istotne – uzasadnienie ich wyboru. Połączenie technik mikroskopowych i spektroskopowych pozwoliło na uzyskanie kompleksowej informacji o grubości, strukturze, składzie, czystości, a także stabilności termicznej wytworzonych monowarstw. Wśród najważniejszych użytych metod były: skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), odbiciowo-absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni (IR-RAS) oraz temperaturowo programowana (desorpcją) spektrometria mas jonów wtórnych (TP-SIMS). Autorka w opisach metod zawarła podstawowe informacje, począwszy od wykorzystywanego zjawiska, poprzez zasadę działania urządzeń, kończąc na informacjach uzyskiwanych w poszczególnych metodach pomiarowych.

Rozdział 5 ma dość różnorodny charakter. Pierwsze dwa podrozdziały poświęcone zostały zastosowanym podłożom pod monowarstwy, w tym uzasadnieniu wyboru podłoża Ag(111) i jego przygotowaniu. Kolejny podrozdział zawiera opis wszystkich molekuł, z których przygotowane zostały badane monowarstwy. Ostatni natomiast ma charakter techniczny zawierając szczegółowe informacje i parametry wykorzystanych układów pomiarowych.

Kolejne cztery rozdziały zawierają wyniki pomiarów dla poszczególnych typów monowarstw i ich dyskusję. Wpierw, w rozdziale 6 dokonana została analiza porównawcza

monowarstw alifatyczno-aromatycznych z grupą wiążącą karboksylową (BP2COOH/Ag) i tiolową (BP2S/Ag). W ramach analizy porównano widma spektroskopii IR-RAS oraz XPS, które wskazały na możliwość tworzenia czystych chemicznie samoorganizujących się monowarstw na srebrze, zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych zarówno z wiążącą grupą tiolową, jak i karboksylową, która była głównym przedmiotem badań. Widma XPS wykorzystano również do określenia grubości warstw. Następnie przeprowadzona została szczegółowa analiza obrazów STM prowadząca do zaproponowania modeli strukturalnych dla zaadsorbowanych molekuł BP2COO na powierzchni Ag(111). Badany był również wpływ rozpuszczalnika na tworzenie warstw BP2COO/Ag oraz proces ich starzenia. Końcowym etapem porównania monowarstw BP2COO/Ag oraz BP2S/Ag była analiza ich stabilności termicznej wykonana za pomocą TP-SIMS. W ostatnim podrozdziale Autorka dokonała podsumowania i wyciągnęła wnioski, co uważam za trafiony pomysł, ułatwiający czytelnikowi wgląd w najważniejsze wyniki oraz pozwalający na bieżąco śledzić formułowanie istotnych wniosków. Za ogólny, końcowy wniosek tego etapu badań można uznać stwierdzenie, że zastosowanie karboksylowej grupy wiążącej umożliwia formowanie w krótkim czasie gęsto upakowanych monowarstw o wysokim stopniu uporządkowania oraz wysokiej stabilności termicznej i starzeniowej.

W rozdziale 7 przedstawiona została analiza efektu parzystości dla homologicznego szeregu monowarstw alifatyczno-aromatycznych typu BP_nCOO z liczbą grup metylenowych od 1 do 4. Dla tych warstw, podobnie jak dla warstw w rozdziale 6, wykonano pomiary spektroskopowe IR-RAS i XPS, a także mikroskopowe STM. Określono również grubość monowarstw oraz gęstość ich upakowania. Na koniec przeprowadzona została analiza termiczna TP-SIMS. Dyskusja wyników z podsumowaniem z tej części badań zawarta została w ostatnim z podrozdziałów. Chciałbym podkreślić, że Doktorantka podczas dyskusji ściśle opiera się na uzyskanych wynikach z różnych metod pomiarowych, biorąc pod uwagę różne czynniki mogące mieć wpływ na obserwowane efekty parzystości i odwołując się do danych literaturowych. Efekt parzystości liczby grup metylenowych objawia się między innymi w różnym nachyleniu grupy bifenylovej do podłoża, z czym wiąże się też różnica w kącie wiązania molekuł do podłoża Ag-O-C. W konsekwencji molekuły z nieparzystą i parzystą liczbą grup metylenowych tworzą monowarstwy o zupełnie różnej strukturze 2D, co widoczne jest na obrazach STM. Autorka wprowadza pojęcie kooperatywności czynników determinujących strukturę monowarstwy, a mianowicie: gęstości wiązań chemicznych O-Ag

między molekułami i podłożem, kąta wiązania Ag–O–C molekuly do powierzchni oraz oddziaływań między molekułami. W przypadku molekuł parzystych, kooperatywna relacja wymienionych trzech czynników prowadzi do powstania stabilnej, krystalicznej monowarstwy, w przeciwieństwie do molekuł nieparzystych, które w większości tworzą nieuporządkowaną fazę ciekłą. Również sama długość łącznika alifatycznego ma znaczący wpływ na dwuwymiarową organizację monowarstw na podłożu Ag(111).

W rozdziale 8 porównane zostały warstwy aromatyczne (bez łącznika alkilowego) z grupą wiążącą tiolową i karboksylową. Wykonano podobny zestaw pomiarów jak dla monowarstw analizowanych w poprzednich dwóch rozdziałach. Również podobnie, w ostatnim podrozdziale zawarta została dyskusja wyników wraz ze sformułowanymi wnioskami. Jednym z wniosków, dość zaskakującym, było stwierdzenie, że w przypadku warstw bez łącznika alkilowego, to warstwa z grupą wiążącą tiolową ma większą stabilność termiczną, przeciwnie niż we wcześniej opisanych monowarstwach z łącznikiem alkilowym. W moim odczuciu, zabrakło tutaj próby wytłumaczenia opisanej różnicy; Autorka ograniczyła się tylko do stwierdzenia, że podobny efekt był obserwowany wcześniej dla aromatycznych monowarstw opartych na naftalenie.

Rozdział 9 zawiera wyniki badań nieplanowanych na początku realizacji rozprawy, a mianowicie analizę stabilności termicznej dla dwóch kolejnych monowarstw z analizowanej homologicznej serii BPnCOO/Ag, tj. dla $n = 5$ i 6 , oraz dwóch alifatycznych monowarstw $C_{16}H_{33}COO/Ag$ i $C_{16}H_{33}S/Ag$. Autorka zestawiała omówione w poprzednich rozdziałach wyniki analiz termicznych z wynikami dodatkowych pomiarów, co pozwoliło na wysunięcie kilku istotnych wniosków. Przytoczę dwa najważniejsze: 1) stabilność karboksyli i tioli istotnie zależy od połączenia grupy wiążącej z resztą molekuly, czy odbywa się to poprzez grupę aromatyczną czy alifatyczną; 2) stabilność termiczna tych układów nie zależy bezpośrednio od długości molekuł, a w ten sposób od oddziaływań międzymolekularnych, lecz jest kontrolowana przede wszystkim poprzez stabilność najsłabszego wiązania na interfejsie molekula-metal.

W rozdziale 10 Autorka dokonała podsumowania osiągnięć rozprawy oraz określiła perspektywy dalszych badań. Ogólnym wnioskiem końcowym pracy, który stanowi jednocześnie odpowiedź na postawiony cel, jest stwierdzenie, że molekuly organiczne osadzone na podłożu srebra z wykorzystaniem karboksylowej grupy wiążącej potrafią formować poprzez samoorganizację dobrze uporządkowane i stabilne monowarstwy

organiczne, i to w czasie o 2–3 rzędy krótszym niż tradycyjnie stosowane i powszechnie badane tiole.

Oprócz ogólnego wniosku Autorka przytacza szereg szczegółowych spostrzeżeń i wniosków opisanych w poprzednich rozdziałach, w tym strukturalny efekt parzystości dla monowarstw hybrydowych. Efekt ten pozwala skutecznie kontrolować nie tylko stabilność termiczną układów, ale również stopień uporządkowania warstw: od wysoce uporządkowanych, które mają zastosowanie w elektronice molekularnej do kwazi-ciekłych, które są optymalne w zastosowaniach biotechnologicznych.

W ostatnim akapicie rozprawy Doktorantka opisuje zapoczątkowany nowy kierunek badawczy dotyczący wykorzystania monowarstw szeregu BPnCOO/Ag do tworzenia specyficznych nanomembran węglowych (ang. Carbon Nano-Membrane, CNM), który prowadzony jest we współpracy grupy Prof. Cyganika oraz grupy Prof. Turchanina z Uniwersytetu w Jenie. To pokazuje również znaczenie aplikacyjne rozprawy, oprócz wniesienia znaczącego wkładu w wiedzę podstawową o nanostrukturach typu SAM.

Ogólnie rozprawa sprawia bardzo pozytywne wrażenie, zarówno pod względem merytorycznym, jak i redakcyjnym. Z uznaniem traktuję dobór użytych metod i technik pomiarowych oraz rzetelną analizę i dyskusję uzyskanych wyników z licznymi odwołaniami do literatury. Rozprawę czyta się z przyjemnością, duża w tym zasługa poprawności językowej i redakcyjnej połączonej z płynnym stylem pisarskim. Oczywiście, jak w każdej pracy, zdarzają się niejasne czy nieprecyzyjne sformułowania, albo dyskusyjne stwierdzenia, które w tym przypadku nie są zbyt liczne. Swoje szczegółowe komentarze i pytania przedstawiam w dwóch grupach: merytorycznej oraz językowej i redakcyjnej.

Szczegółowe komentarze i pytania dotyczące strony merytorycznej pracy

1. Czy wiązania O-Ag pomiędzy grupą karboksylową a podłożem srebra można określać jako jonowe? Czy nie są to raczej wiązania typu koordynacyjnego (ligand-metal) lub koordynacyjno-kowalencyjne ze ściśle chemicznego punktu widzenia? Oczywiście w obu przypadkach występują oddziaływania elektrostatyczne, jednak w przypadku wiązania jonowego są one dominujące, a w przypadku pozostałych ich znaczenie jest mniejsze.
2. W interpretacji procesu termicznej desorpcji molekuł z karboksylową grupą wiążącą pojawia się stwierdzenie, że wiązanie tych molekuł do powierzchni (poprzez grupę karboksylową) ma stabilność nie większą od najsłabszego wiązania w molekule (z obliczeń

DFT), którym jest wiązanie C-C przy grupie karboksylowej. Prawdopodobieństwo jednoczesnego zerwania dwóch wiązań O-Ag (wykluczającego tzw. rebinding jednego z nich) wydaje się znacząco mniejsze niż zerwanie jednego wiązania C-C. Czy zatem nie należałoby założyć, że jednak zrywa się wiązanie C-C, co natychmiast indukuje reakcję dekarboksylacji z wydzieleniem cząsteczki CO₂? Efekt końcowy byłby taki sam – brak tlenu przy podłożu Ag.

3. Proces inkubacji warstw BPnSH/Ag prowadzony był w temperaturze pokojowej lub w temperaturze 60 °C. Dlaczego wybrano akurat 60 °C? Czy wynika to z poprzednich badań?
4. Dlaczego część z badanych molekuł ma końcową grupę metylową a inne nie? Czy mogło to mieć wpływ na wyniki niektórych pomiarów?

Szczegółowe komentarze i uwagi dotyczące strony językowej i redakcyjnej pracy

1. Brak konsekwencji przy stosowaniu i opisie symboli d i D we wzorach 16 i 17.
2. Brak spacji przy myślnikach (niezgodny z polskimi zasadami pisowni) często utrudnia czytanie i może prowadzić do niewłaściwego zrozumienia treści.
3. Przykład niezręcznego sformułowania skutkującego nieprawidłowością merytoryczną: „Rozpraszanie fotoelektronów zachodzi nieelastycznie i dlatego jest możliwe jedynie dla warstw przy-powierzchniowych...” (str. 50). Rozpraszanie nieelastyczne możliwe jest w całej objętości, ale elektrony tracące zbyt dużo energii będą niezdolne do pokonania pracy wyjścia poza badany materiał.
4. Ucięty podpis rysunku 19.

Powyzsze drobne usterki, odnotowane z obowiązku recenzenta, nie wpływają na poprawne zrozumienie treści rozprawy.

Podsumowanie

Pracę doktorską oceniam wysoko, jako rzetelnie wykonaną, zarówno pod względem eksperymentalnym, jak i analizy wyników. Doktorantka jasno określiła cel pracy i odpowiednio zaplanowała zadania badawcze prowadzące do jego realizacji, odpowiednio je rozszerzając, by zweryfikować uzyskane wyniki i wyciągnąć wiarygodne wnioski końcowe. W ten sposób całkowicie przekonująco wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne.

Biorąc pod uwagę powyższą opinię stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Anny Krzykawskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Arkadiusz Ptak', is positioned in the lower right area of the page.