

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr Moniki Kruk  
pt. „*Modyfikacja samoorganizujących się monowarstw organicznych  
z karboksylową grupą wiążącą za pomocą niskoenergetycznej wiązki  
elektronowej*” wykonanej pod kierunkiem naukowym  
prof. dr hab. Piotra Cyganika na Wydziale Fizyki, Astronomii  
i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego**

Badania naukowe opisane w dysertacji doktorskiej mgr Moniki Kruk mają charakter doświadczalny. Zawierają one preparatykę, modyfikację oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych samoorganizujących się monowarstw organicznych typu SAM. Zgodnie z tytułem dysertacji badania ukierunkowane są na analizę możliwości precyzyjnej, na poziomie subcząsteczkowym, modyfikacji takich monowarstw indukowanej oddziaływaniem z niskoenergetyczną wiązką elektronową. Głównym przedmiotem badań, co wynika również z tytułu dysertacji, są monowarstwy cząsteczek z karboksylową grupą wiążącą. Należy jednak podkreślić, iż zakres badań Doktorantki w ocenianej pracy jest znacznie szerszy. Obejmuje on monowarstwy dwóch różnych grup cząsteczek organicznych, a mianowicie: i) aromatyczno-alifatycznych cząsteczek zawierających bifenyl z karboksylową i tiolową grupą wiążącą, oraz ii) czysto aromatycznych cząsteczek na bazie antracenu z różnymi grupami wiążącymi (karboksylową, tiolową i selenolową). Zastosowane komplementarne metody badawcze (mikroskopia STM, spektroskopia XPS oraz spektrometria SIMS) dały możliwość analizy i porównania struktur tworzonych monowarstw i ich zmian pod wpływem oddziaływania z wiązką elektronową po różnych dawkach naświetlenia. W ten sposób uzyskano bardzo bogaty materiał doświadczalny który stał się podstawą do przeprowadzonej szczegółowej dyskusji dotyczącej wpływu różnych czynników na badaną modyfikację monowarstw SAM, takich jak: typ grupy wiążącej, obecności i długości części alkilowej w cząsteczkach hybrydowych, grupy aromatycznej. Dodatkowym elementem stanowiącym o atrakcyjności ocenianych badań, na który chciałbym zwrócić uwagę, jest również wybrane podłoże Ag(111). Metal ten jest dotychczas dużo rzadziej badany i stosowany jako podłoże do warstw SAM w porównaniu do popularnego złota. Srebro posiada jednak

szereg praktycznych zalet, do jakich należy zaliczyć: większe w porównaniu do złota przewodnictwo właściwe, niższa cena, potwierdzona już eksperymentalnie większa stabilność monowarstw SAM alkanotoli na srebrze w porównaniu do złota. Warto podkreślić, iż Doktorantka w części pracy, np. dotyczącej cząsteczek na bazie antracenu, dyskutuje również wpływ podłoża poprzez porównanie własnych wyników uzyskanych dla monowarstw na powierzchni srebra z publikowanymi informacjami o analogicznych monowarstwach na powierzchni złota.

Na początku recenzji chciałbym podzielić się spostrzeżeniami natury ogólnej. Po pierwsze, należy podkreślić aktualność podjętej tematyki badawczej. Ciągłe rosnące zainteresowanie samoorganizującymi się monowarstwami organicznymi wynika z potrzeb rozwijających się współczesnych technologii, takich jak: nanotechnologii, elektroniki organicznej, oraz biotechnologii. Wyzwaniem w tych dziedzinach, warunkującym ich postęp, jest umiejętność modyfikacji powierzchni, często metali, realizowanej np. poprzez adsorpcję monowarstw lub cienkich warstw odpowiednio zaprojektowanych cząsteczek chemicznych, wykazujących uporządkowanie i optymalne dla konkretnego zastosowania właściwości fizykochemiczne. Taka modyfikacja powierzchni stosowana jest w celu np. zwiększenia biokompatybilności urządzeń w zastosowaniach biologicznych i medycznych lub optymalizacji bariery energetycznej i ruchliwości nośników ładunku w złączu metalowa elektroda – organiczna warstwa aktywna w przyrządach elektroniki organicznej. Ważne znaczenie w tego typu pracach mają samoorganizujące się monowarstwy organiczne typu SAM, w których cząsteczki ustawione są prostopadle do powierzchni i z jednej strony związane z nią chemicznie. Zaletami takich warstw w porównaniu do warstw adsorbowanych czysto fizycznie jest ich dużo większa stabilność, wynikająca z występowania wiązania chemicznego, oraz możliwość precyzyjnej optymalizacji struktury monowarstw i właściwości fizykochemicznych jej powierzchni realizowanej poprzez modyfikację różnych segmentów cząsteczki: grupy wiążącej cząsteczkę do podłoża, łańcucha molekularnego oraz eksponowanej na zewnątrz grupy funkcyjnej. Taka optymalizacja jest jednak zagadnieniem złożonym i oceniane badania Doktorantki dostarczają potrzebną w tym zakresie wiedzę. Po drugie, należy zwrócić uwagę, że główny cel dysertacji jest jednak inny i z punktu widzenia optymalizacji monowarstw SAM znacznie szerszy. Dotyczy on badań możliwości modyfikacji takich warstw w wyniku oddziaływania z czynnikiem zewnętrznym jakim jest niskoenergetyczna wiązka elektronów. Powiązanie optymalizacji elementu budulcowego warstwy, jakim jest pojedyncza cząsteczka, z umiejętnością precyzyjnej modyfikacji warstwy w wyniku oddziaływania z wiązką elektronową daje dużo

szersze możliwości wytwarzania i wykorzystania warstw typu SAM, w tym w nowych kierunkach, jak: precyzyjna chemiczna litografia indukowana wiązką elektronową oraz wytwarzanie nanomembran węglowych o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych. W tym miejscu chciałbym podkreślić obserwowaną ewolucję badań warstw SAM w grupie prof. Piotra Cyganika, promotora pracy doktorskiej, która odzwierciedla światowe trendy w tej dziedzinie.

Dysertacja jest obszerna, zawiera 183 strony, i została opracowana w sposób klasyczny z podziałem na siedem rozdziałów, podsumowanie oraz bibliografię. Dodatkowo na końcu zamieszczono wykaz dotychczasowych osiągnięć naukowych Doktorantki, w tym publikacji, nagród i wystąpień konferencyjnych. Cytowana literatura obejmuje 238 odpowiednio dobranych pozycji. Pierwsze pięć rozdziałów stanowi część opisową pracy. W rozdziale pierwszym znajdujemy opis motywacji podjętych badań, ich celów i struktury dysertacji. Warto podkreślić, iż uzasadnienie podjętej tematyki badawczej jest potraktowane przez Doktorantkę bardzo rzetelnie i poparte dużą liczbą, bo aż 54, odnośników literaturowych. W rozdziale drugim Doktorantka przedstawiła podstawowe informacje oraz odrębnie stan wiedzy dotyczącej samoorganizujących się monowarstw z różnymi grupami wiążącymi (tiolową, selenolową i karboksylową). Rozdział ten kończy opis przykładowych zastosowań w dwóch popularnych i potencjalnie powiązanych z tematyką rozprawy dziedzinach: litografii oraz elektronice organicznej. Interesująco opisany kolejny rozdział trzeci dotyczy wpływu wiązki elektronów na monowarstwy typu SAM. Doktorantka opisała złożony mechanizm możliwej modyfikacji warstw, który musi uwzględniać współistnienie i konkurencję pomiędzy różnymi procesami, takimi jak zrywanie istniejących wiązań (np. grupy wiążącej do podłoża), zmianę charakteru wiązań istniejących, jak również powstawanie nowych wiązań chemicznych (np. pomiędzy cząsteczkami prowadzących do ich sieciowania w warstwie). W konsekwencji można więc oczekiwać różnej efektywnej modyfikacji monowarstwy w zależności od budowy cząsteczki (np. alifatyczna, aromatyczna, typ grupy wiążącej). Kolejny rozdział czwarty zawiera opis stosowanych metod badawczych, to jest: spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS). Część opisową kończy rozdział piąty w którym znajdujemy warunki przygotowania podłoży metalicznych, opis cząsteczek i procedur wytwarzania monowarstw SAM, preparatyki nanomembran węglowych oraz parametry układów i procedur pomiarowych. Oceniając część opisową dysertacji muszę stwierdzić, iż jest ona rzetelnie opracowana,

przedstawione informacje są poprawne i świadczą o dużej wiedzy Doktorantki w zakresie uprawianej tematyki naukowej.

Najistotniejszą i najobszerniejszą część pracy stanowią dwa kolejne rozdziały zawierające wyniki i dyskusję badań własnych. Każdy z nich rozpoczyna się szczegółowym uzasadnieniem podjęcia przedmiotowej części badań w świetle dotychczasowej wiedzy i kończy odrębnym podsumowaniem. W rozdziale szóstym znajdujemy wyniki badań efektu naświetlania wiązką elektronów monowarstw cząsteczek hybrydowych (alifatyczno-aromatycznych) na bazie bifenyli. W pierwszej części przeprowadzono analizę wpływu grupy wiążącej. W tym celu Doktorantka przeprowadziła porównawcze badania modyfikacji monowarstw dwóch analogów - cząsteczek zawierających bifenyl oraz krótki łącznik alifatyczny, o długości dwóch grup metylenowych, różniących się jedynie grupą wiążącą karboksylową lub tiolową. W drugiej części analizę rozszerzono na wpływ długości łącznika alifatycznego przeprowadzając badania monowarstw homologicznej serii analogicznych cząsteczek zawierających bifenyl, wiążącą grupę karboksylową i łącznik o różnej długości odpowiadającej od dwóch do sześciu grup metylenowych. Do znaczących osiągnięć Doktorantki w tej części pracy zaliczam:

- wykazanie, iż zmiana grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową istotnie wpływa na mechanizm modyfikacji badanych warstw SAM. W przypadku monowarstw z wiążącą grupą karboksylową zaobserwowano znacznie zwiększoną intensywność zrywania wiązań z podłożem towarzyszącą zmniejszeniu intensywności procesu sieciowania. Powyższa różnica ma dwie istotne konsekwencje z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Pozytywnym efektem jest fakt, iż monowarstwy cząsteczek z karboksylową grupą wiążącą dają lepsze możliwości preparatyki nanomembran węglowych bez zanieczyszczeń związanych z obecnością grupy wiążącej lub jej fragmentów. Z kolei negatywnym efektem zastosowania monowarstw z grupą może być zbyt silna desorpcja prowadząca do szybkiej redukcji grubości warstwy i otrzymywania cieńszych nanomembran ze zwiększoną koncentracją defektów. Ten negatywny efekt może być jednak zminimalizowany poprzez zastosowanie grubszych monowarstw tworzonych przez cząsteczki z dłuższym łącznikiem alifatycznym. Powyższy fakt został potwierdzony przez Doktorantkę poprzez bezpośrednią obserwację otrzymanych nanomembran węglowych.

- wykazanie efektu parzystości w długości łącznika alifatycznego dla badanych parametrów procesu naświetlania monowarstw wiązką elektronów. Obserwacja ta potwierdza korelację modyfikacji warstwy ze strukturalnym efektem parzystości tj. różnic

w strukturze krystalicznej monowarstw cząsteczek zawierających parzystą i nieparzystą liczbę grup metylenowych w łączniku alifatycznym.

W kolejnym obszernym rozdziale siódmym znajdujemy opis wyników badań własnych Doktorantki monowarstw SAM cząsteczek aromatycznych zawierających antracen i różne grupy wiążące (tiolową, selenolową lub karboksylową). Należy podkreślić, iż monowarstwy tego typu związków nie były dotychczas badane na powierzchni srebra. W związku z powyższym Doktorantka w pierwszej części przeprowadziła szczegółowe badania struktur monowarstw przy użyciu mikroskopii tunelowej. Dopiero w kolejnej części został przebadany efekt modyfikacji warstw indukowanej oddziaływaniem z niskoenergetyczną wiązką elektronów. Postawione w tej części pytanie dotyczy wpływu grupy wiążącej na strukturę tworzonych warstw i mechanizm ich modyfikacji. W ogólnej ocenie chciałbym wyrazić Doktorantce moje uznanie za wyjątkową jak na badanie monowarstw SAM jakość przeprowadzonych w tej części badań mikroskopowych. Należy przypomnieć, iż w warstwach tego typu cząsteczki są znacznie nachylone lub ustawione prostopadłe do powierzchni warstwy. Z reguły powoduje to większe trudności w obrazowaniu STM ze względu na grubość monowarstwy i potencjalną ruchliwość ustawionych od góry części cząsteczek. Pomimo tego faktu, w przypadku monowarstw pochodnych z karboksylową grupą wiążącą Doktorantka uzyskała obrazy z zaskakująco wysoką rozdzielczością, co umożliwiło szczegółową analizę struktury warstwy z rozróżnieniem faz o nieznacznie różnej organizacji. Jest to znaczący wynik w aspekcie badań mikroskopowych. Do istotnych osiągnięć Doktorantki w tej części badań pracy zaliczam:

- pokazanie wyraźnych różnic w stopniu organizacji monowarstw pochodnych antracenu w zależności od grupy wiążącej.
- uzyskanie w przypadku pochodnych antracenu z grupą karboksylową monowarstw SAM o bardzo wysokim stopniu uporządkowania i dużej gęstości cząsteczek odpowiadającej gęstości cząsteczek w kryształach. Osiągnięcie to uważam za najbardziej znaczące. Zostało ono uzyskane w konsekwencji optymalizacji preparatyki warstwy i potwierdzone precyzyjnymi badaniami mikroskopowymi. Warto podkreślić, iż otrzymane warstwy charakteryzuje również wysoka stabilność termiczna.
- wykazanie różnic w mechanizmie i efektywności modyfikacji warstw badanych pochodnych antracenu pod wpływem wiązki elektronów w zależności od grupy wiążącej. Badania potwierdziły dużo większą czułość warstw pochodnych z grupą karboksylową w porównaniu do grup tiolowej i selenolowej w konsekwencji dużo bardziej efektywnej modyfikacji i eliminacji tej grupy wiążącej. Ponadto uzyskane w pracy doktorskiej wyniki

umożliwiły interesujące porównanie efektu modyfikacji warstw cząsteczek z karboksylową grupą wiążącą w zależności od sposobu połączenia tej grupy do części aromatycznej (bezpośrednio w przypadku aromatycznych pochodnych antracenu lub pośrednio poprzez łącznik alifatyczny w przypadku opisanych wcześniej hybrydowych pochodnych bifenylu). Wykazano, iż bezpośrednie połączenie grupy karboksylowej z częścią aromatyczną powoduje zmniejszenie efektywności usuwania tlenu na rzecz tworzenia nowych wiązań w obrębie tej grupy.

Jak już napisałem praca zawiera obszerny materiał eksperymentalny którego analiza i dyskusja nie jest prosta. Tym bardziej istotnym jest, że dysertacja przygotowana jest starannie i napisana poprawnym językiem. Oczywiście w tak obszernej pracy wystąpiły nieliczne błędy edytorskie, głównie literówki. Z racji powinności recenzenta podam bardziej istotne przykłady: (i) na str. 17 znajdujemy Rys.2, który ma różne źródło (odnośnik) w przypisie pod rysunkiem (64) i w głównym tekście (66); (ii) na str. 78 pod wzorem (9) odnośnik do oszacowania stałej  $d$  jest błędny (7777); (iii) na str. 42 czytamy „ukazały się prace Langmuira oraz Blogetta”. W przypadku drugiego autora chodzi o Katharine Blodgett, w więc kobietę. Powinno więc być „prace Langmuira oraz Blodgett”.

Uwagi, które nasuwają się po przeczytaniu ocenianej pracy nie mają charakteru krytycznego, ale są wynikiem zainteresowania uzyskanymi wynikami:

- Ważnym elementem mającym wpływ na stopień uporządkowania i jednorodność adsorbowanych warstw jest jakość powierzchni podłoża. Zdjęcia STM w szczególności monowarstw pochodnych antracenu z karboksylową grupą wiążącą wskazują na czystość chemiczną użytego podłoża i obecność dużych atomowo gładkich tarasów srebra. Użyte srebro jednak utlenia się w warunkach laboratoryjnych. Moje pytanie dotyczy istotnych szczegółów preparatyki próbek, czy np. używana była atmosfera ochronna gazu chroniąca powierzchnie podłoża przed naniesieniem warstwy?
- Zaskakujący jest brak wpływu podwyższenia temperatury inkubacji w badanym zakresie temperatur na stopień uporządkowania cząsteczek w warstwie pochodnych antracenu z tiolową i selenolową grupą wiążącą w porównaniu do bardzo silnego efektu obserwowanego dla analogicznych cząsteczek z grupą karboksylową. Czym można to tłumaczyć? Czy prowadzone były eksperymenty wygrzewania warstw z siarką i selenem w kontrolowanej atmosferze gazowej tak jak robiono to dla warstw z grupą karboksylową?
- W przypadku monowarstw pochodnych antracenu z grupą karboksylową Doktorantka uzyskała wysokorozdzielcze obrazy STM umożliwiające rozróżnienie domen o nieznacznie różnej grubości i uporządkowaniu. Czy znane są informacje jakie jest nachylenie cząsteczek w tych fazach? W szczególności czy słusznym jest stwierdzenie,

że w przypadku najbardziej gęstego upakowania (faza  $\alpha$ ) cząsteczki są ustawione prostopadle do powierzchni podłoża?

Podsumowując, mgr Monika Kruk przedstawiła bardzo obszerny i merytorycznie wartościowy materiał naukowy dotyczący wpływu elementów budowy badanych cząsteczek organicznych na strukturę tworzonych monowarstw typu SAM oraz ich modyfikację wywołaną oddziaływaniem z niskoenergetyczną wiązką elektronów. Wszystkie opisane prace eksperymentalne zostały przeprowadzone w sposób poprawny i rzetelny. Badania Doktorantki potwierdziły słuszność przyjętych hipotez, w szczególności dotyczącej zasadności stosowania karboksylowej grupy wiążącej i podłoża Ag(111). Moja ocena rozprawy jest zatem wysoka.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr Moniki Kruk 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. 26 września 2023 r.