

prof. dr hab. Mariusz Krawiec
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 21 marca 2024

Ocena osiągnięć naukowych i dorobku naukowego dr. Pawła Krukowskiego w postępowaniu kwalifikacyjnym o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Dr Paweł Krukowski ukończył studia wyższe na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w roku 2004. Przygotował pracę magisterską zatytułowaną *Badanie rezonansu spinowo-elektronowego w skali molekularnej*. Stopień doktora nauk fizycznych uzyskał w roku 2009 na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego na podstawie rozprawy *Badania warstw molekuł organicznych zawierających stabilne wolne rodniki osadzonych na podłożu Au(111) i HOPG(0001)*. Promotorem zarówno pracy magisterskiej jak i doktorskiej był profesor Wielisław Olejniczak. Od grudnia 2016 r. dr Paweł Krukowski pracuje w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego. W latach 2010-2016 odbył dwa staże podoktorskie na Uniwersytecie Tokijskim (2 lata) oraz na Uniwersytecie Osakijskim w Japonii (3 lata).

Ocena cyklu publikacji pt. *Chiralne molekuly na podłożach metalicznych: badania w nanoskali*

Przedstawione do recenzji osiągnięcie naukowe, będące podstawą do ubiegania się przez dr. Pawła Krukowskiego o nadanie stopnia doktora habilitowanego, stanowi powiązany tematycznie cykl sześciu prac opublikowanych w latach 2015-2022. Wszystkie prace, ponumerowane przez habilitanta od [H1] do [H6], powstały podczas jego pobytu na Uniwersytecie Osakijskim oraz w wyniku dalszej współpracy po powrocie do kraju. Ukazały się w wysoko punktowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym: cztery prace w Journal of Physical Chemistry C oraz po jednej w Applied Surface Science i International Journal of Molecular Sciences. Prace te są wieloautorskie i zawierają od sześciu do dziesięciu autorów. W czterech pracach nazwisko habilitanta figuruje na pierwszym miejscu listy autorów nieułożonej w kolejności alfabetycznej. Jego wiodący udział w poszczególnych pracach został udokumentowany oświadczeniami współautorów artykułów. Stanowi to wystarczającą podstawę do stwierdzenia, że przedstawiony cykl publikacji jest oryginalnym wkładem habilitanta do dziedziny będącej przedmiotem jego działalności naukowej.

W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na niezbyt dużą liczbę cytowań prac [H1-H6]. Zgodnie z informacją podaną przez habilitanta prace te były cytowane zaledwie 49 razy. Należy jednak podkreślić, że są to prace nowe i można oczekiwać, że parametr ten wzrośnie. Niemniej jednak już teraz można zaryzykować tezę, że prace te zostały zauważone przez środowisko naukowe.

Problematyka pracy dotyczy zjawiska chiralności w epitaksjalnych układach molekularnych. Chiralność jest to właściwość polegająca na tym, że danego obiektu nie można nałożyć na jego odbicie zwierciadlane w drodze jakichkolwiek operacji translacji lub rotacji. Innymi słowy obiekty chiralne nie są identyczne ze swoimi odbiciami lustrzanymi. Chiralność jest to powszechnie obserwowane zjawisko w przyrodzie i w zasadzie występuje we wszystkich skalach długości, od układów makroskopowych (np. muszle ślimaków) do układów nanometrowych (np. pojedyncze aminokwasy). Materiały chiralne przyciągają wiele uwagi z powodu ich potencjalnych zastosowań w różnych obszarach nauki i techniki takich jak elektronika, optyka, fotonika, kataliza, sensoryka czy medycyna.

Przedmiotem badań habilitanta były molekuly z rodziny helicenów, które z kolei należą do grupy molekuł o skręconej strukturze atomowej zbudowanej z pierścieni aromatycznych. Są to układy bez chiralności osiowej, a w swojej budowie przypominają lewo lub prawoskrętne sprężyny. W przedstawionym do oceny cyklu prac dr Krukowski skupił się na molekułach zbudowanych z naprzemiennie ułożonych pierścieni benzenowych i tiofenowych [tia[5]heterohelicen ([5]TH) oraz tia[7]heterohelicen ([7]TH)] w kontekście podobnych badań dla molekuł o pierścieniach benzenowych (karbo[5]helicen oraz karbo[7]helicen). Poddawano je także funkcjonalizowaniu grupami aldehydowymi ([7]TH-dial) oraz hydroksylowymi ([7]TH-diol). Badania te uzupełniono o optycznie czysty enancjomer (S)-PTCDI. Wszystkie te struktury były w formie epitaksjalnej na powierzchniach Au(111), Ag(111), Cu(001) oraz NiAl(110).

W badaniach dr Krukowski stosował całą gamę technik eksperymentalnych takich jak: skaningowa mikroskopia i spektroskopia tunelowa (STM i CITS), spektroskopia Ramana wzmocniona ostrzem (TERS) oraz powierzchnią (SERS), czy spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Metody te zostały uzupełnione obliczeniami z pierwszych zasad w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). Warto w tym miejscu podkreślić, że nie często zdarza się, aby dana osoba była jednocześnie specjalistą w zakresie badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych.

Wydaje się, że zasadniczym celem podjętych przez habilitanta badań, których wyniki zawiera omawiany cykl artykułów naukowych, było głębsze poznanie oraz zrozumienie zjawisk i procesów fizycznych związanych z chiralnością struktur molekularnych zaadsorbowanych na powierzchniach metalicznych, ale to tylko moje przypuszczenie, gdyż cel badań nie został jasno sformułowany w autoreferacie.

Ze względu na przedmiot badań, w przedstawionym cyklu publikacji można wyróżnić dwie grupy prac. Pierwsza [H1-H3] dotyczy mieszanin racemicznych molekuł helicenu, a druga [H4-H6] – związków enancjomerycznie czystym.

W pracy [H1] zajmowano się badaniami mieszaniny racemicznej molekuł [5]TH oraz [7]TH zaadsorbowanej na powierzchni Ag(111). Przeprowadzone pomiary topografii STM pokazały utworzenie się w procesie samoorganizacji dobrze uporządkowanych warstw molekularnych, przy czym sam proces silnie zależy od liczby pierścieni aromatycznych tworzących molekuly. Heliceny [7]TH krystalizują tworząc tylko jeden typ domeny, a [5]TH – tworzą kilka różnych domen racemicznych. Z danych pomiarowych XPS wynika, że molekuly [5]TH bardzo słabo wiążą się z powierzchnią Ag(111) i nie tworzą się wiązania S-Ag. Dzięki spektroskopii SERS możliwa była identyfikacja chemiczna molekuł, a dodatkowo wykorzystanie rysy na powierzchni kryształu wzmocniło sygnał SERS. Użycie rysy jako podłoża do badań SERS było oryginalnym pomysłem habilitanta. Widma wibracyjne zostały z powodzeniem odtworzone w obliczeniach DFT dla molekuł [5]TH o [7]TH w fazie gazowej.

Dalsze badania, będące podstawą publikacji [H2], dotyczyły molekuł [7]TH-dial na powierzchniach Au(111), Cu(001) oraz NiAl(110). Dla niewielkich pokryć molekularnych na adsorpcję silny wpływ miała rekonstrukcja powierzchni. Przy pokryciach rzędu jednej monowarstwy na powierzchni Au(111) tworzyły się charakterystyczne dwurzędy molekularne typu zygzak. Przy wyższych pokryciach następowało strukturalne przejście fazowe do pojedynczych rzędów molekularnych. W przypadku pozostałych dwóch powierzchni adsorpcja i samoorganizacja molekuł [7]TH-dial prowadziła do pojawienia się zupełnie innych struktur, a mianowicie klastrów molekularnych. Badania emisji światła w złączu tunelowym mikroskopu (STM-LE) molekuł [7]TH-dial na powierzchni NiAl(110) wykazały zwiększoną emisję światła na klastrach molekularnych, co sugeruje wzmocnienie rezonansem plazmonowym powierzchni. Natomiast na Au(111) oraz Cu(001) sygnał był silnie tłumiony.

Praca [H3] jest rozszerzeniem badań dotyczących molekuł [7]TH-dial na powierzchni Au(111), a jej celem była identyfikacja chemiczna badanych cząsteczek na poziomie molekularnym z wykorzystaniem techniki TERS. Zmierzone widmo wibracyjne molekuł [7]TH-dial dość dobrze zostało odtworzone przez obliczenia DFT z jednym wyjątkiem. Chodzi o mod wibracyjny dla energii $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. Dzięki przeprowadzeniu dodatkowych obliczeń teoretycznych mod ten został przypisany potrójnym wiązaniom pomiędzy atomami węgla ($\text{C}\equiv\text{C}$), które powstają najprawdopodobniej w wyniku odwodornienia pierścienia benzenowego molekuł helicenu w trakcie pomiarów TERS. Wysokorozdzielcze pomiary topografii STM pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że odwodorniony pierścień [7]Th-dial jest obiektem najbardziej wystającym ku górze, a przez to najbardziej podatnym na działanie ostrza STM oświetlonego laserem, które z kolei służy jako lokalne źródło ciepła, a zarazem jako katalizator.

Kolejna publikacja, [H4], poświęcona jest molekułom (M)-[7]TH-diol zaadsorbowanym na powierzchni Au(111), które są optycznie czystymi lewoskrętnymi enancjomerami helicenu. Dla niewielkich pokryć i w niskich temperaturach, podobnie jak w przypadku molekuł [7]TH-dial, dużą rolę odgrywa morfologia i rekonstrukcja powierzchni Au(111). Molekuły (M)-[7]TH-diol chętnie adsorbują w chemicznie aktywnych miejscach, ale tworzą także klasterzy złożone z dwóch lub trzech molekuł. Dla wyższych pokryć oraz wyższych temperatur obserwuje się dobrze uporządkowane wyspy (M)-[7]TH-diol z dwurzędami typu zygzak, rozseparowane obszarami nieuporządkowanymi. Pomiary STM z rozdzielczością atomową pozwoliły na identyfikację dwóch orientacji molekuł (M)-[7]TH-diol w samoorganizującej się warstwie molekularnej. Zaproponowano model tworzenia się dwurzędów molekularnych charakteryzujący się brakiem silnego wiązania wodorowego pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich molekuł (M)-[7]TH-diol i/lub silnym oddziaływaniem typu π pomiędzy odpowiednio ułożonymi pierścieniami. Za pomocą prądowo obrazującej spektroskopii tunelowej CITS zarejestrowano stany HOMO i LUMO w widmie elektronowym, a następnie na tej podstawie wyznaczono także wartość przerwy energetycznej.

W pracy [H5] podjęto badania emisji światła z pojedynczej warstwy oraz z wielowarstw (M)-[7]TH-diol zaadsorbowanych na czystej powierzchni Au(111) oraz zmodyfikowanej obecnością fulerenów C_{60} . Cząsteczki te pełniły rolę warstwy buforowej mającej na celu zmniejszenie oddziaływania pomiędzy molekułami (M)-[7]TH-diol a powierzchnią Au(111). Z jednej strony miało to na celu tłumienie przejść niepromienistych ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego, a z drugiej – redukcję emisji światła plazmonowego z powierzchni Au(111). Okazało się jednak, że molekuły (M)-[7]TH-diol bardziej preferują adsorpcję na czystej powierzchni Au(111) niż na warstwie C_{60} z powodu słabego oddziaływania. Zastosowanie warstwy buforowej z zaadsorbowaną wielowarstwą molekuł helicenu wywołało silną emisję światła o charakterze molekularnym,

tzn. z dobrze wykształconymi wierzchołkami w ciągłym widmie emisyjnym. Zaproponowano, że taka emisja ma pochodzenie plazmonowe, ale jednocześnie jest silnie zmodyfikowana przez strukturę elektronową oraz przejścia wibracyjne w molekułach (M)-[7]TH-diol.

Przedmiotem ostatniej pracy wchodzącej do cyklu, [H6], jest optycznie czysty enancjomer (S)-PTCDI na podłożu Au(111) oraz NiAl(110). W zależności od temperatury podłoża molekuly (S)-PTCDI na Au(111) tworzyły kwazi- lub wysoko uporządkowane struktury z czterema różnymi domenami strukturalnymi. Natomiast na NiAl(110) obserwowane były niewielkie klasterki przypadkowo rozłożone na powierzchni. Badania emisji światła z molekuł (S)-PTCDI na Au(111) pokazały silne tłumienie sygnału plazmonowego z powierzchni przy jednoczesnym braku oznak widma dyskretnego. Zupełnie inna sytuacja miała miejsce w przypadku powierzchni NiAl(110), gdzie przy napięciach polaryzacji powyżej 2.4 V obserwowano dość silne wzmocnienie światła na klasterkach (S)-PTCDI pochodzenia molekularnego.

Przedłożony do recenzji przez dr. Pawła Krukowskiego cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie naukowych, jako podstawa do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego stanowi spójną całość. Zebrane prace zawierają szereg nowych i ważnych wyników, które wzbogacają naszą wiedzę oraz stanowią krok w kierunku głębszego zrozumienia zagadnień związanych z chiralnymi układami molekularnymi na powierzchniach metali. Dodatkowo, dzięki wzajemnej interakcji teorii i doświadczenia, prace te są bardzo wartościowe. Zatem stwierdzenie, że wnoszą one istotny wkład w rozwój fizyki materii skondensowanej, wydaje się być uprawnione.

Ocena dorobku naukowego

Dr Paweł Krukowski jest współautorem 29 publikacji objętych bazą *Journal Citation Reports* (JCR), z czego ponad 20 powstało po uzyskaniu stopnia doktora. Opublikowane prace były łącznie cytowane 241 razy (stan na 06/09/2023 wg bazy *Web of Science*), co jak na dziedzinę fizyki fazy skondensowanej jest raczej skromnym wynikiem, implikującym przeciętny na tym etapie kariery naukowej indeks Hirscha równy 9. Praktycznie wszystkie prace powstałe po doktoracie i niewchodzące w skład cyklu publikacji habilitacyjnych zostały opublikowane w renomowanych czasopiśmie takich jak: *Carbon* (3 prace), *Journal of Physical Chemistry C* (4 prace), *2D Materials* (1 praca), *ACS Applied Materials & Interfaces* (1 praca), *Applied Surface Science* (1 praca), *Nano Research* (1 praca), *International Journal of Molecular Sciences* (1 praca), *Surface & Coatings Technology* (1 praca), *Advanced Engineering Materials* (1 praca), *Physical Review B* (1 praca), czy *Nanotechnology* (1 praca). Dr Krukowski jest także współautorem dwóch zgłoszeń patentowych.

Wśród publikacji poza cyklem habilitacyjnym można wyróżnić dwie grupy. Pierwsza grupa prac [A11, A12, A14, A17, A19] dotyczy modyfikacji pracy wyjścia grafenu za pomocą tlenków metali przejściowych. Motywacją do podjęcia tych badań był pomysł wykorzystania grafenu jako anody w organicznej diodzie elektroluminescencyjnej (OLED). Aby taka anoda miała szansę skutecznie działać w rzeczywistych urządzeniach, należało podnieść wartość pracy wyjścia do wartości na poziomie 5.2 eV. Badania zakończyły się sukcesem, a wymiernym tego efektem była zbudowana przez dr. Krukowskiego pierwsza w Polsce dioda OLED z anodą grafenową. Druga grupa prac [A28, A29] poświęcona została samoorganizującym się wyspom CrN na powierzchni Cu(001). Badania te, które miały na celu wytworzenie i charakteryzację takich struktur, zostały przeprowadzone w grupie prof. Fumio Komori na Uniwersytecie Tokijskim, gdzie habilitant odbywał staż podoktorski. Pozostałe prace dotyczą różnych zagadnień z klasycznej fizyki powierzchni oscylujących głównie wokół

tematyki związanej z materiałami grafenopodobnymi.

Oceniając dorobek publikacyjny dr. Krukowskiego należy stwierdzić, że jest on na średnim poziomie, typowym dla osób ubiegających się o stopień doktora habilitowanego. Tę działalność uzupełnia aktywność habilitanta w rozpowszechnianiu wyników badań poprzez prezentacje na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Jest on autorem lub współautorem 100 prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. W tej liczbie znajdują się 4 wykłady zaproszone, 5 referatów ustnych oraz 18 posterów, które prezentował osobiście. Wygłosił także jeden referat seminaryjny poza miejscem zatrudnienia.

Oprócz wspomnianych na początku recenzji dwóch staży naukowych w Japonii, dr Krukowski odbył także sześć krótszych wizyt o charakterze naukowym w ośrodkach zagranicznych (5 w Japonii oraz 1 w Holandii).

Dr Krukowski uczestniczył (lub uczestniczy) w charakterze kierownika w trzech projektach badawczych oraz jako wykonawca w sześciu innych, finansowanych zarówno ze źródeł krajowych (Narodowe Centrum Nauki, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, czy Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego) jak i zagranicznych (Japan Society for the Promotion of Science). Niewątpliwie świadczy to o dużym zaangażowaniu habilitanta w prowadzenie badań naukowych jak i pozyskiwanie środków na te badania.

Działalność naukowa dr. Krukowskiego została zauważona przez środowisko naukowe oraz otoczenie społeczno-gospodarcze, o czym świadczy wykonanie kilku recenzji prac dla czasopism naukowych, a także udział w charakterze eksperta w ramach programu regionalnego *Fundusze Europejskie dla Łódzkiego*.

Habilitant jest też aktywny na polu organizacyjnym. Był zastępcą przewodniczącego międzynarodowej konferencji naukowej (*36th European Conference on Surface Science - ECOSS-36*) oraz członkiem komitetu organizacyjnego konferencji krajowej (*7th Polish Conference: Graphene and other 2D materials*).

Podsumowanie

W podsumowaniu należy stwierdzić, że w przedstawionym cyklu sześciu powiązanych tematycznie publikacji naukowych habilitant dostarczył szereg ważnych wyników badań pozwalających na głębsze zrozumienie właściwości chiralnych układów molekularnych, a zatem wniósł istotny wkład w rozwój nauki w tym obszarze. Warto zauważyć, że część publikacji zawiera wyniki badań zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, które przeprowadził sam habilitant, co nie jest typową i częstą praktyką. W związku z powyższym, uważam, że osiągnięcia naukowe habilitanta spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego, a on sam bardzo dobrze odnajdzie się w roli samodzielnego pracownika naukowego. Dorobek naukowy przedstawiony w autoreferacie spełnia wymagania określone w art. 219 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Wnioskuje zatem o dopuszczenie dr. Pawła Krukowskiego do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

M. Krawiec