

Prof. dr hab. Piotr Cyganik

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 25.03.2024

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

Ocena osiągnięć naukowych, dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej dr Pawła Krukowskiego w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

1. Tematyka głównego osiągnięcia naukowego będącego podstawą wniosku.

Chiralność jest jedną z podstawowych własności układów molekularnych i ma fundamentalne znaczenie zarówno dla biologii żywych organizmów jak i podstawowych własności fizykochemicznych materiałów organicznych i nieorganicznych. Wagę tego zjawiska podkreśla przyznana w roku 2001 Nagroda Nobla w dziedzinie Chemii za badania nad wykorzystaniem chiralności w procesach katalitycznych. Analiza związków chiralnych na poziomie molekularnym daje unikalną możliwość określenia wpływu chiralności na selektywność oddziaływań między-molekularnych będących kluczem do stosowania chiralności na potrzeby szeroko rozumianej nanotechnologii. Ta ważna i bardzo aktualna obecnie problematyka badawcza z pogranicza fizyki i chemii leży właśnie w centrum zainteresowania dr Pawła Krukowskiego i została przedstawiona w ramach głównego osiągnięcia naukowego zatytułowanego „*Chiral molecules on metallic surface: research at nanoscale*”. Badania te były realizowane zarówno podczas trzyletniego stażu podoktorskiego dr Krukowskiego na Uniwersytecie w Osace jak i w ramach dalszej współpracy z goszczącą go grupą prof. Kuwahary po powrocie do jednostki macierzystej na Uniwersytecie Łódzkim będąc tym samym znakomitym przykładem jego mobilności naukowej i rozwijania współpracy międzynarodowej.

2. Ocena głównego osiągnięcia naukowego.

Kandydat przedstawił cykl 6 recenzowanych prac naukowych jako podstawę do sformułowania osiągnięcia naukowego zatytułowanego „*Chiral molecules on metallic surface: research at nanoscale*”. Wszystkie przedstawione prace zostały opublikowane w języku angielskim w uznanych międzynarodowych czasopismach związanych z tematyką badań fizykochemicznych i charakteryzujących się wysokim czynnikiem wpływu na poziomie wartości 4.2 – 6.7. Prace te są wieloautorskie ale we wszystkich z nich wpływ Kandydata jest albo dominujący albo istotny z punktu widzenia realizacji opisanych badań. W czterech z tych prac dr Krukowski jest zarówno pierwszym jak i korespondencyjnym autorem w pozostałych dwóch drugim lub trzecim autorem. Przedstawiony cykl prac tworzy spójną logicznie analizę struktury i własności optycznych pojedynczych molekuł lub ich monowarstw utworzonych na powierzchni kilku różnych metali takich jak Au(111), Ag(111), Cu(001) oraz NiAl(110) przez związki na bazie helicenów charakteryzujących się chiralnością osiową (prace od H1 do H5)

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

oraz chiralnego organicznego barwnika PTCDI (praca H6). Należy podkreślić, że wszystkie analizowane w tym cyklu prace związki chiralne są bardzo szeroko wykorzystywane w badaniach mających na celu ich wykorzystanie w urządzeniach optoelektronicznych takich jak na przykład detektory stanu polaryzacji światła oparte na tranzystorze polowym, organiczne diody luminescencyjne czy ogniwa słoneczne.

Pierwsza z prac tworzących cykl (H1) dotyczy analizy mikroskopowej i spektroskopowej struktur tworzonych na powierzchni Ag(111) przez racemiczne mieszaniny helicenów, których spiralną strukturę tworzą naprzemiennie połączone pierścienie aromatyczne i tiofenowe. Przeprowadzone badania niskotemperaturowej skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) dla dwóch typów molekuł helicenów ujawniają powstawanie krystalicznych struktur racemicznych, których postać, jak pokazują autorzy pracy, silnie zależy od liczby pierścieni (5 i 7) tworzących dany helicen. Znakomita rozdzielczość uzyskanych danych STM umożliwiła identyfikację pojedynczych enancjomerów tworzących te struktury oparte na oddziaływaniach stereochemicznych. Przeprowadzone pomiary spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) wykazały, że wbrew wcześniejszym przypuszczeniom pierścienie tiofenowe nie tworzą wiązań chemicznych z podłożem Ag(111), co potwierdza dominującą rolę oddziaływań międzymolekularnych w formowaniu obserwowanych struktur racemicznych. Autorzy pracy analizują otrzymane struktury również poprzez powierzchniową wzmocnianą spektroskopię Ramana (SERS) wykorzystując zarówno proszki molekuł na dedykowanym do pomiarów SERS podłożu srebra jak i zaproponowaną przez Kandydata metodę („trench SERS”) zarysowywania podłoża Ag(111), co pozwala prowadzić badania SERS na tym samym podłożu co badania STM. Wyniki obu analiz SERS dały bardzo podobne widma, które następnie porównano w widmami obliczonymi na podstawie metod funkcjonału gęstości (DFT) identyfikując charakterystyczne mody drgań analizowanych molekuł.

O ile praca H1 analizuje wpływ zmiany podstawowej struktury helicenów tj. długości spirali na tworzoną przez nie strukturę na powierzchni danego metalu tj. srebra, to druga praca cyklu (H2) analizuje dla danego typu helicenu wpływ typu podłoża metalicznego na możliwość tworzenia wysoce uporządkowanych struktur racemicznych. Przeprowadzone badania STM ujawniają, że podczas gdy na powierzchni Au(111) możliwe jest tworzenie struktur krystalicznych podobnych do tych jakie obserwowano wcześniej na podłożu Ag(111), to na powierzchniach Cu(001) oraz NiAl(110) takich struktur nie da się otrzymać. W tym przypadku autorzy obserwują formowanie się molekularnych klastrów. Bardzo interesującą częścią tej pracy są przeprowadzone badania emisji światła wywołanej przez elektrony tunelujące z ostrza mikroskopu w ramach techniki STM-LE, która umożliwia prowadzenie spektroskopii z rozdzielczością molekularną zarówno w postaci map intensywności jak i widm. Wyniki STM-LE uzyskane po raz pierwszy dla helicen zaadsorbowanych na powierzchniach Au(111) oraz Cu(001) wykazują efektywne tłumienie emisji z podłoża metalicznego wynikającej ze wzbudzeń plazmonowych poprzez zaadsorbowane heliceny. Natomiast dla podłoża NiAl(110) autorzy pracy zaobserwowali po raz pierwszy wyraźne wzmocnienie sygnału świadczące o wzbudzeniu emisji w zaadsorbowanych helicenach.

Kolejna trzecia praca cyklu jest rozwinięciem problemu analizy spektroskopowej helicen na poziomie molekularnym poprzez zastosowanie techniki wzmocnionej ostrzem mikroskopu spektroskopii ramanowskiej (TERS). Badania TERS przeprowadzono dla analizowanego w poprzedniej pracy układu na powierzchni Au(111), na której możliwe jest formowanie krystalicznych struktur racemicznych mieszanin helicenów. Poprzez porównanie uzyskanych widm ramanowskich z

obliczeniami DFT autorzy pracy nie tylko udowodnili możliwość identyfikacji chemicznej pojedynczych molekuł na powierzchni ale zauważyli także możliwość wykorzystania tej techniki do indukowania reakcji chemicznych. Reakcje te zachodzą na poziomie pojedynczych molekuł poprzez przerwanie wiązania C-H w wierzchnim pierścieniu spieranych helicenów i są indukowane ostrzem mikroskopu STM, które pełni rolę zarówno lokalnego źródła ciepła jak i katalizatora tej reakcji.

O ile prace H1-H3 analizowały układy mieszanin racemicznych helicenów, to kolejne dwie prace cyklu to jest H4 i H5 dotyczą analizy układów tworzonych przez określony typ enancjomerów. W pracy H4 na podstawie wysokorozdzielczej mikroskopii STM analizowana jest struktura tworzona przez pojedyncze molekuły oraz monowarstwy lewoskrętnych helicen na powierzchni Au(111). Autorzy optymalizują warunki depozycji molekuł poprzez kontrolę temperatury podłoża prowadząc do formowania krystalicznych monowarstw enancjomerów. Dodatkowym i bardzo istotnym atutem tej pracy jest analiza spektroskopii STM, która pozwoliła na określenia położenia poziomów HOMO i LUMO zaadsorbowanych helicen w stosunku do poziomu Fermiego podłoża Au(111) oraz określenia w ten sposób szerokości przerwy HOMO-LUMO.

Praca H5 dotyczy tych samych struktur enancjomerów na podłożu Au(111) ale w kontekście analizy indukowanej lokalnie przez STM emisji światła z pojedynczych molekuł poprzez technikę STM-LE. Aby ograniczyć silną emisję plazmoniczną z podłoża Au(111) oraz zwiększyć prawdopodobieństwo emisji z molekuł helicenów, która jest silnie ograniczana poprzez procesy bezpromienistej relaksacji wzbudzeń do metalu, autorzy wykorzystują buforową monowarstwę fulerenów C₆₀, która oddziela warstwę deponowanych helicenów od metalicznego podłoża. Przeprowadzona przez autorów analiza spektroskopowa STM-LE potwierdza otrzymanie w tym układzie silnego ograniczenia emisji z metalicznego podłoża i jednocześnie uzyskanie wydajnej emisji związanej ze wzbudzeniami poziomów wibracyjnych monowarstwy helicenów.

Ostatnia praca cyklu rozszerza spektrum analizowanych przez Kandydata związków chiralnych poza heliceny, analizując strukturę oraz indukowaną poprzez STM emisję światła dla monowarstw chiralnego barwnika PTCDI zdeponowanych w postaci wybranego enancjomeru na podłożach Au(111) oraz NiAl(110). Analiza STM potwierdza uzyskanie przez autorów możliwości tworzenia krystalicznych monowarstw tego materiału na podłożu Au(111). Jak pokazały badania STM-LE monowarstwy te skutecznie blokują plazmoniczną emisję z podłoża Au(111) nie wykazując jednak mierzalnego poziomu własnej emisji. Z kolei depozycja tych molekuł na podłożu NiAl(110) nie prowadzi do powstawania krystalicznie uporządkowanych monowarstw i jest ograniczona jedynie do formowania klastrów molekuł. W tym przypadku jednak, podobnie jak dla helicen analizowanych w pracy H2 na tym samym podłożu, lokalna spektroskopia STM-LE ujawniła emisję światła pochodzącą z zaadsorbowanych molekuł potwierdzając bardziej uniwersalny charakter depozycji związków chiralnych na tym podłożu metalicznym.

W mojej ocenie przedstawiony cykl prac stanowi bardzo interesujący i ważny materiał badawczy mający istotny wkład zarówno w poszerzenie naszego zrozumienia procesów formowania chiralnych warstw molekularnych na podłożach metali jak i unikalnej możliwości jednoczesnego wykorzystania techniki STM do obrazowania i analizy spektroskopowej na poziomie pojedynczych molekuł. W obu tych przypadkach przedstawiony w niniejszej opinii jedynie skrótowo materiał naukowy dobitnie potwierdza przeprowadzenie przez Kandydata bardzo starannej i dogłębnej analizy wszystkich procesów fizycznych i chemicznych związanych z analizowanymi układami.

3. Ocena pozostałych osiągnięć naukowych.

W przedłożonym do oceny materiale dr Paweł Krukowski przedstawił kolejne dwa dodatkowe osiągnięcia naukowe. Pierwsze z nich stanowi monotematyczny cykl 5 prac poświęconych możliwości zwiększenia pracy wyjścia z grafenu/grafitu poprzez wykorzystanie dodatkowej warstwy tlenków metali przejściowych tj. renu i molibdenu. Badania te inspirowane możliwością wykorzystania grafenu jako elektrody w urządzeniach organicznych wyświetlaczy (OLED) prowadzone były w ramach projektu OPUS, którym Kandydat kierował po śmierci kierownika tego projektu Prof. Zbigniewa Kluska. W dwóch z prac tego cyklu Kandydat jest pierwszym autorem w pozostałych drugim lub dalszym. Obie prace, w których Kandydat miał dominujący udział zostały opublikowane w dobrych międzynarodowych czasopismach. Przeprowadzone badania bezsprzecznie pokazały możliwość wykorzystania analizowanych warstw tlenków do zwiększenia wartości pracy wyjścia z grafenu do poziomu, który umożliwia realne zastosowanie tego materiału jako anody w urządzeniach OLED. Przedstawiony cykl prac stanowi w mojej ocenie bardzo dobrze określone i istotne osiągnięcie o dużym znaczeniu aplikacyjnym, co także potwierdza publikacja jednej z prac tego cyklu w wysoko punktowanym czasopiśmie *ACS Applied Materials & Interfaces*.

Kolejne dodatkowe osiągnięcie naukowe przedstawione przez dr Krukowskiego tworzy cykl 2 prac poświęconych samoorganizacji wysp azotku chromu na powierzchni Cu(001). W obu pracach tego cyklu, opublikowanych w dobrych czasopismach międzynarodowych, Kandydat jest pierwszym i korespondencyjnym autorem, co potwierdza dominującą rolę jaką odegrał w tych mikroskopowych (STM) i spektroskopowych (XPS) badaniach prowadzonych podczas dwuletniego stażu podoktorskiego w grupie Prof. Fumio Komori na Uniwersytecie w Tokyo. W odróżnieniu od omawianego powyżej osiągnięcia prace te miały charakter badań podstawowych w zakresie samoorganizacji nanostruktur materiałów nieorganicznych bez wyraźnego kontekstu aplikacyjnego, chociaż warto podkreślić, że sam azotek chromu jest materiałem o bardzo dużym znaczeniu przemysłowym w produkcji niskotarciowych i stabilnych chemicznie powłok innych metali.

W mojej ocenie oba przedstawione cykle prac stanowią bardzo dobre udokumentowanie powiązanych z nimi osiągnięć naukowych wyraźnie potwierdzając istotny i ważny dorobek naukowy Kandydata poza jego głównym osiągnięciem naukowym.

4. Ocena aktywności badawczej prowadzonej w kilku różnych ośrodkach naukowych.

Dr Paweł Krukowski prowadził badania naukowe w trzech zagranicznych ośrodkach naukowych. Jeszcze w czasie doktoratu w ramach programu *Erasmus* odbył ponad 4 miesięczny staż w grupie Prof. Sylvie Speller'a w Institute for Molecules and Materials, Radboud University of Nijmegen w Holandii gdzie zajmował się analizą mikroskopową molekuł organicznych zawierających stabilne rodniki na podłożu grafitu. Wyniki tych badań stanowiły część jego rozprawy doktorskiej i zostały opublikowane w dobrym czasopiśmie z dr Krukowskim jako pierwszym autorem. Kolejny, znacznie dłuższy, pobyt w zagranicznym ośrodku naukowym był realizowany już jako staż podoktorski w grupie Prof. Fumio Komori w Institute for Solid State Physics na University of Tokyo w ramach otrzymanego przez Kandydata stypendium JSPS Postdoctoral Fellowships for Foreign Researchers. Rezultaty tego pobytu są bardzo dobrze udokumentowane i zostały już omówione powyżej jako jedno z dodatkowych osiągnięć naukowych Kandydata. Po odbyciu stażu podoktorskiego dr Krukowski został zatrudniony na pozycji badacza w grupie Prof. Yuji Kuwahary w Department of Precision Science and Technology, Graduate School of Engineering, Osaka University. Ten 3 letni okres pracy

badawczej związanej głównie z depozycją molekuł chiralnych na powierzchni metali zaowocował publikacją 9 prac z których większość (6) stanowi główne osiągnięcie badawcze Kandydata opisane powyżej.

W mojej ocenie ten aspekt oceny wniosku Kandydata, który obejmuje łącznie ponad 5 lat badań prowadzonych w trzech bardzo dobrych zagranicznych ośrodkach naukowych, stanowi wręcz wzorcowy przykład mobilności naukowej. Na tak wysoką ocenę wpływają zarówno bardzo dobrze udokumentowane wyniki badawcze jak i rozwinięcie trwałej współpracy naukowej, które wzbogaca możliwości badawcze macierzystej jednostki Kandydata.

5. Ocena aktywności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzatorskiej.

Dotychczasowa działalność dydaktyczna dr Krukowskiego obejmuje zarówno prowadzenie trzech różnych kursów dydaktycznych na macierzystym wydziale w zakresie informatyki, pracę jako nauczyciel fizyki w liceum, oraz opiekę nad kilkoma pracami magisterskimi, licencjackimi oraz stażami w zakresie fizyki zarówno na macierzystym wydziale jak i podczas swojej pracy na uniwersytecie w Osace. Ponadto dr Krukowski jest obecnie promotorem pomocniczym przewodu doktorskiego z zakresu fizyki. Działalność organizacyjna dr Krukowskiego obejmowała głównie prace związane z przygotowaniem i zakupem dużej aparatury badawczej w ramach kilku wniosków aparaturowych składanych przez jego jednostkę macierzystą. Na uznanie zasługuje przygotowanie umowy o współpracy pomiędzy jednostką macierzystą a wydziałem uniwersytetu w Osace na którym Kandydat pracował, co jest znakomitym przykładem rozwijania formalnej współpracy międzynarodowej na poziomie jednostki na bazie własnych badań i kontaktów personalnych. Pan dr Krukowski pełnił także funkcję koordynatora swojego wydziału w zakresie rekrutacji studentów zagranicznych. Działalność popularyzatorska Kandydata jest bardzo obszerna i obejmuje zarówno 4 wywiady, w tym jeden radiowy, dotyczące prowadzonych przez niego badań naukowych jak i udział w kilku edycjach Pikników Naukowych.

Bardzo dobrze oceniam aktywność dydaktyczną, organizacyjną oraz popularyzatorską dr Krukowskiego, która zawiera wszystkie elementy jakich można oczekiwać od osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego.

6. Wnioski końcowe.

W mojej ocenie wszystkie aspekty przedłożonego do oceny wniosku dr Pawła Krukowskiego spełniają ustawowe (art. 219 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*) i zwyczajowe wymagania jakie stawiane są osobom ubiegającym się o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego w zakresie nauk fizycznych. Tym samym pozytywnie opiniuję niniejszy wniosek.

W szczególności uważam, że zarówno główne jak i dodatkowe osiągnięcia naukowe Kandydata wyraźnie dokumentują bardzo istotny wkład jaki stanowią prowadzone przez niego badania w lepszym zrozumieniu fizykochemii nanostruktur. Na szczególnie uznanie zasługuje mobilność naukowa Kandydata, która została wykorzystana do rozwinięcia trwałej współpracy naukowej na poziomie jednostki macierzystej.

Piotr Cyganik