



Prof. dr hab. Marek Nowicki, tel: (+48) 71 375 94 54
e-mail: marek.nowicki@uwr.edu.pl, www.ifd.uni.wroc.pl

Wrocław, 23.11.2022

Recenzja pracy doktorskiej mgr Łukasza Bodka zatytułowanej

„Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutylu i anatazu”

Praca doktorska mgr Łukasza Bodka dotyczy badań molekularnych adsorbatów na powierzchniach dwóch odmian polimorficznych ditlenku tytanu TiO_2 , rutylu i anatazu. W szczególności przedmiotem badań jest adsorpcja porfiryn cynkowych (ZnTPP) na powierzchni (101) anatazu, ftalocyjanin cyny (SnPc) na powierzchni rutylu (110)-(1×1) i (011)-(2×1) oraz kwasu antraceno-9-karboksyłowego (AnCA) na powierzchni (110) monokryształu rutylu. Badania zostały przeprowadzone w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego głównie przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), trybu bezkontaktowej skaningowej mikroskopii sił atomowych (ncAFM) oraz kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych (KPFM) w środowisku ultrawysokiej próżni. W badaniach autor posiłkował się również takimi komplementarnymi metodami jak: dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), temperaturowo programowana desorpcja (TPD) oraz obliczeniami z pierwszych zasad przeprowadzonymi przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Praca została przedstawiona w formie przewodnika omawiającego osiągnięcia doktoranta zawarte w czterech powiązanych tematycznie publikacjach opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych:

- [1] Ł. Zając, Ł. Bodek, B. Such, *Adsorption behavior of Zn Porphyrins on a (101) face of anatase TiO_2* , Applied Surface Science **443** (2018) 452-457,
- [2] Ł. Bodek, A. Cebrat, P. Piątkowski, B. Such, *Microscopic View of Tin Phthalocyanine Adsorption on the Rutile TiO_2 (011) Surface*, The Journal of Physical Chemistry C **123** (2019) 9209-9216,
- [3] Ł. Bodek, M. Englund, A. Cebrat, B. Such, *Adsorption behavior of tin phthalocyanine onto the (110) face of rutile TiO_2* , The Beilstein Journal of Nanotechnology **11** (2020) 821-828,

[4] Ł. Bodek, K. Buda, P. Ciochoń, B. Such, *Adsorption behavior of 9-anthracenecarboxylic acid on (110) rutile TiO₂*, *The Journal of Physical Chemistry C* **126** (2022) 13967–13974.

Dodatkowo efektem pracy doktoranta jest zgłoszenie patentowe nr P. 440252 zatytułowane *Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt*.

Przewodnik zawiera: spis treści, oświadczenie autora rozprawy doktorskiej, wykaz ważniejszych skrótów użytych w pracy, streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim i angielskim, indywidualny wkład autora w powstanie poszczególnych publikacji, motywację oraz określenie kontekstu naukowego pracy badawczej, wprowadzenie eksperymentalne, uzupełnienie teoretyczne, zdefiniowanie problemów badawczych, opis badań i analizę wyników, podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej, opis perspektyw dotyczących systemu nanoszenia cieczy na obiekt w próżni, bibliografię oraz wykaz osiągnięć, udział w konferencjach i projektach badawczych. Bogata bibliografia licząca 157 pozycji umożliwia dogłębne zapoznanie się z dotychczasowym stanem wiedzy dotyczącym tematyki doktoratu. Ponadto, do przewodnika dołączono kopie publikacji (dodatek A), szczegółowy opis przedmiotu wynalazku (dodatek B) oraz oświadczenia doktoranta i wszystkich współautorów szczegółowo określające ich udział w powstawaniu prac [1-4] (dodatek C). Załączone oświadczenia wskazują na dominujący wkład doktoranta w powstawaniu tych publikacji o czym świadczy również fakt iż jest on drugim autorem jednej pracy [1] oraz pierwszym autorem trzech pozostałych prac [2-4].

Zastosowanie w badaniach powierzchni monokryształu ditlenku tytanu jako podłoża do osadzania warstw molekuł jest uzasadnione jego specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi mającymi potencjalne zastosowania np. w elektronice, katalizie (w szczególności fotokatalizie), optyce, sensoryce i wielu innych. Ponadto, tlenki metali z wąską przerwą energetyczną takie jak TiO₂ stanowią obiecujące podłoża do wzrostu nieorganicznych i organicznych adsorbatów oraz formowania heterostruktur ważnych zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacji. Z kolei molekuly takie jak porfiryny są naturalnie występującymi heterocyklicznymi związkami organicznymi. Możliwość przyłączenia jonów metali przez porfiryny skutkuje szerokim spektrum metaloporfiryn wykazujących ciekawe właściwości. W zależności od swojej budowy molekuly te odgrywają kluczową rolę w procesach życiowych organizmów takich jak np. transport tlenu we krwi i jego magazynowanie oraz fotosynteza ponieważ mają bardzo intensywne pasmo absorpcji w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego. Ponadto, wykazują one właściwości katalityczne oraz są składnikiem

witaminy B12. Pochodne porfiryn pełnią istotną rolę we współczesnej technologii, medycynie i mają wiele potencjalnych zastosowań m.in. w katalizie heterogenicznej, optoelektronice, fotowoltaice i sensoryce. Dlatego badanie adsorpcji tych molekuł jak również ftalocyjanin i antracenu na powierzchni ditlenku tytanu, będącej przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej, jest w pełni uzasadnione i wręcz wskazane w celu poznania właściwości fizykochemicznych tych molekularnych adsorbatów, a w szczególności ich samoorganizacji na powierzchni tlenków oraz funkcjonalizacji powierzchni. Badania podstawowe przedstawione w niniejszej pracy służące zrozumieniu procesów zachodzących na powierzchniach ciał stałych są bowiem podstawą dla technologii opartej na wiedzy służącej do otrzymywania wysoce uporządkowanych warstw molekularnych mających potencjalne zastosowania np. w barwnikowych ogniwach słonecznych (DSSC).

Czynnikami decydującymi o formowaniu warstw adsorpcyjnych są wzajemne oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami (adsorbat-adsorbat), między molekułami i podłożem (adsorbat-podłoże), morfologia powierzchni oraz istnienie barier energetycznych. W zależności od natury adsorbatu oddziaływania typu van der Waalsa mogą wpływać na uporządkowanie w adwarstwie i formowanie struktur równowagowych. Oddziaływanie typu π - π między adsorbatem i podłożem sprzyjać będzie planarnej orientacji zaadsorbowanych molekuł. Powierzchnia charakteryzująca się dużą korugacją, na której istnieją preferencyjne miejsca adsorpcyjne powodujące silne oddziaływanie adsorbat-podłoże, może wymusić wzrost adsorbatu o określonej strukturze. Z kolei możliwość transferu ładunku między warstwą adsorbatu i podłożem, który towarzyszy procesom RedOx, wpływa na stopień utlenienia adsorbatu i formowanie wiązań. Dlatego, zastosowanie doświadczalnych metod mikroskopowych umożliwiających obrazowanie powierzchni ciał stałych w skali nanometrowej (STM, ncAFM, KPFM) oraz komplementarnych metod spektroskopowych odwzorowujących uporządkowanie dalekiego zasięgu (LEED), skład chemiczny i stopień utlenienia (XPS), stabilność termiczną adsorbatu (TPD) oraz obliczeń DFT jest jak najbardziej właściwe.

W przewodniku autor wprowadza czytelnika w zagadnienia eksperymentalne dotyczące preparatyki próbek, adsorpcji molekuł, geometrii użytych powierzchni monokryształu rutyłu i anatazu oraz specyfiki pomiarów przy użyciu SPM. Następnie autor omawia proces samoorganizacji, oddziaływanie adsorbatu z podłożem, oddziaływanie w obrębie warstwy molekularnej, rolę grup funkcyjnych w wiązaniu molekuły z podłożem, obecność zlokalizowanych

elektronów uczestniczących w oddziaływaniu typu π - π , wzory strukturalne użytych molekuł i przechodzi do opisu osiągnięć naukowych przedstawionych w poszczególnych publikacjach.

Postawione cele badawcze sformułowane są ogólnie, lecz wnikliwa analiza uzyskanych wyników prowadzi do bardzo szczegółowych i konkretnych wniosków dotyczących topografii oraz struktury czystej i pokrytej adsorbentem powierzchni, wzajemnej orientacji molekuł oraz stabilności termicznej adwarstwy. W załączonych publikacjach przeprowadzona jest zarówno jakościowa, jak i ilościowa analiza danych. Autor dokonuje opisu właściwości adsorpcyjnych badanych molekuł, wyznacza strukturę adsorbentu względem krystalicznego podłoża, określa macierze transformacji łączące strukturę adwarstwy z podłożem oraz wyznacza moment dipolowy molekuł. Badania strukturalne dla wspomnianych molekuł przeprowadzone zostały po raz pierwszy i wpisują się w aktualny nurt badań w tym zakresie.

W publikacji [1] doktorant przedstawia wyniki eksperymentów dotyczących adsorpcji porfiryn cynkowych (ZnTPP) będących molekułami planarnymi na powierzchni monokryształu anatazu $\text{TiO}_2(101)$. Począwszy od najmniejszych pokryć molekuły te adsorbują w konfiguracji dla której płaszczyzna molekuł jest równoległa do płaszczyzny powierzchni. Uzyskane obrazy STM świadczą o wzroście przy stopniach atomowych podłoża typu B wzdłuż kierunku [010] na wyższych tarasach i formowanie łańcuchów molekularnych co autor tłumaczy czynnikami geometrycznymi i obecnością pary $\text{O}_{2c}\text{-Ti}_{5c}$. Podobny wniosek wyciągnięto w cytowanej pracy [92] po przeprowadzeniu obliczeń DFT dotyczących adsorpcji molekuł wody na tej powierzchni. Adsorpcję pojedynczych molekuł autor zaobserwował również na płaskich tarasach w sąsiedztwie defektów. Wnikliwa analiza obrazów STM przeprowadzona dla współmiernej warstwy adsorbentu wykazującej wysoki stopień uporządkowania umożliwiła autorowi wyznaczenie wektorów rozpinających dwuwymiarową sieć warstwy molekuł ZnTPP względem krystalicznego podłoża oraz określenie lokalnej orientacji molekuł tzw. orientacja krzyża, która skutkuje obecnością domen adsorbentu. Zamieszczone porównanie uzyskanych wyników z danymi dla innych powierzchni monokryształu TiO_2 uważam za cenne uzupełnienie informacji o właściwościach tych układów adsorpcyjnych. Podobnie dyskusja wyników zamieszczona w przewodniku dotycząca adsorpcji molekuł z dodatkową grupą karboksylową ZnTPP-COOH pełniącą rolę kotwiczącą w procesie adsorpcji stanowi wartościowe uzupełnienie przedstawionych danych doświadczalnych. Dla tych molekuł autor również stwierdza obecność łańcuchów molekularnych wzdłuż krawędzi typu B. Różnicą jest jednak brak pokrycia odpowiadającego pełnej monowarstwie oraz brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Dyskusję uzupełniają wyniki dla ZnTPP-COOH na

powierzchniach (110) i (011) rutyłu, które różnią się od ściany (101) stabilnością adsorbentu dla małych pokryć oraz skośną pozycją zaadsorbowanych molekuł na ścianie (011). W związku z przedstawioną dyskusją nasuwa się pytanie: czy obserwowane struktury bądź ich brak oraz wzajemna orientacja molekuł powiązana jest ze strukturą elektronową tych układów adsorpcyjnych? Bądź jak zmienia się struktura elektronowa pod wpływem adsorpcji? Pomocna w tym zakresie byłaby znajomość zależności dyspersyjnej $E(\mathbf{k})$ oraz położenia poziomów HOMO i LUMO uzyskana np. na drodze obliczeń przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT). W perspektywie dalszych badań zastosowanie skaningowej spektroskopii tunelowej (STS) do pełnej charakteryzacji tego układu adsorpcyjnego wydaje się również bardzo pożądane.

Wyniki omawiane w publikacji [2] dotyczą adsorpcji ftalocyjanin cyny (SnPc) na powierzchni rutyłu $\text{TiO}_2(011)$. Cechą różniącą te molekuły od omawianych w pracy [1] metaloporfiryn ZnTPP jest wbudowany moment dipolowy związany z nieplanarnym położeniem atomu cyny. Polarność tych molekuł może bowiem decydować o ich orientacji na powierzchni adsorbenta. Autor identyfikuje lustrzane domeny A i A' tych molekuł względem kierunku [01-1] podłoża oraz określa strukturę molekuł zaadsorbowanych planarnie w obrębie każdej domeny wyznaczając macierze transformacji. Szczegółowa analiza obrazów STM oraz profili wysokości po wygrzaniu próbki w temperaturze 225°C prowadzi autora do konkluzji o przeorganizowaniu warstwy molekularnej i utworzeniu nowej struktury typu B, w której molekuły SnPc wykazują pionową orientację względem podłoża, a moment dipolowy każdej z nich jest równoległy do powierzchni. Wyniki świadczą o braku współmierności fazy typu B ze strukturą powierzchni podłoża. Podobnie jednak jak dla fazy typu A domeny fazy B charakteryzuje symetria lustrzana. Interesującym w tej pracy jest połączenie badań przy zastosowaniu zarówno STM, ncAFM oraz KPFM. Wiadomo bowiem, że na pomiar STM wpływa zarówno topografia powierzchni, jak i lokalna gęstość stanów. Dlatego pomiar np. wysokości dobrze jest zweryfikować przy użyciu AFM (rysunek 5 publikacji [2]). Takie połączenie wspomnianych metod jest kluczowe w badaniach i umożliwia przeprowadzenie właściwej interpretacji uzyskanych wyników. W ten sposób autor pokazał, że wysokość struktury typu B odpowiada rozmiarom molekuł, co stanowi ważne osiągnięcie pracy. Wyniki przedstawione na rysunku 6 publikacji [2] posłużyły do wyznaczenia momentu dipolowego ftalocyjanin cyny tworzących fazę A poprzez zastosowanie wzoru Helmholtza. Wartość momentu dipolowego mieści się w przedziale wartości dostępnych w literaturze dla swobodnych molekuł, co potwierdzałoby istnienie słabego oddziaływania między adsorbentem i adsorbentem oraz brak transferu ładunku między ftalocyjaninami cyny i podłożem.

Wyniki wskazują że molekuly SnPc w fazie typu A adsorbują z momentami dipolowymi skierowanymi w stronę podłoża. Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych autor zaproponował modele przestrzenne fazy A i B (rysunek 7 pracy [2]) uwzględniając orientację molekuł i położenie atomu cyny. Dla czytelnika dużym ułatwieniem byłoby szczegółowe opisanie procedury określenia zarówno kierunku, jak i zwrotu wektora momentu dipolowego.

W pracy [3] doktorant przedstawia wyniki dla ftalocyjanin cyny (SnPc) zaadsorbowanych na powierzchni rutyłu $\text{TiO}_2(110)$ w różnych warunkach termicznych. Wyniki otrzymano przy użyciu metod eksperymentalnych RT-STM, LT-STM i XPS oraz obliczeń DFT. W temperaturze pokojowej molekuly SnPc zaadsorbowane są planarnie nie tworząc jednak regularnej struktury. W przeciwieństwie do powierzchni $\text{TiO}_2(011)$ nie zaobserwowano również pionowej czy skośnej orientacji tych molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. Na szczególną uwagę zasługuje porównanie wyników otrzymanych przy użyciu niskotemperaturowego STM i DFT, które ujawniają orientację molekuł z atomem cyny skierowanym do i od powierzchni. Ponadto, zaobserwowano nieodwracalne przełączenie molekuł do konfiguracji, w której atom Sn kierowany jest do powierzchni, w wyniku wygrzewania próbki oraz manipulacji z użyciem ostrza STM. Powyższy wynik jest niewątpliwie ciekawą właściwością tych molekuł, które mogą przyjmować dwie orientacje związane z położeniem atomu cyny, a tym samym momentem dipolowym molekuly. Pojawia się w związku z tym pytanie. W jaki sposób można wytłumaczyć brak przesunięcia chemicznego w widmach XPS? Informacje pomocnicze do tej pracy zawierają szczegółową analizę obliczonych poziomów HOMO i LUMO oraz odpowiadających im symulowanych obrazów STM. Szkoda jedynie, że autor nie umieścił ich bezpośrednio w dodatku A, gdyż stanowią one cenną informację o strukturze elektronowej tego układu adsorpcyjnego. Dla większych ekspozycji zaobserwowano wzrost wielowarstwowy. Molekuly te pozostają zaadsorbowane na powierzchni aż do temperatury 280°C , powyżej której dochodzi do ich desorpcji. Ciekawym uzupełnieniem jest dyskusja nad wynikami otrzymanymi dla molekuł CuPc, ZnPc, CoPc i FePc.

Ostatnią z omawianych prac jest publikacja [4], w której przedstawiono wyniki dla molekuł kwasu antraceno-9-karboksyłowego (AnCA) na powierzchni monokryształu rutyłu $\text{TiO}_2(110)$ przy zastosowaniu STM, LEED i TPD. Zaobserwowano wzrost warstwy molekuł związany z preferencyjnym kierunkiem dyfuzji [001]. Zwiększenie pokrycia skutkuje formowaniem uporządkowanej i współmiernej adwarstwy, w której molekuly tworzą strukturę jodełkową wykazującą uporządkowanie dalekiego zasięgu $c(2 \times 2)$. Stabilność struktury tłumaczy się pionową orientacją molekuł AnCA z kotwiczącą grupą karboksylową umieszczoną nad rzędami Ti_{5c} , co

sprzyja silnym oddziaływaniom typu π - π między molekułami. Wygrzewanie warstwy w przedziale temperatur 150-200°C skutkuje zanikiem uporządkowania, a dalszy wzrost temperatury do 250-300°C powoduje desorpcję i degradację warstwy. W konkluzji autor stwierdza, że molekuły AnCA na powierzchni rutyłu $\text{TiO}_2(110)$ spełniają wymagania dla barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC).

Moje uwagi, które wynikają z obowiązków recenzenta, dotyczą głównie strony edytorskiej przewodnika. Autor nie ustrzegł się literówek oraz pewnych niedociągnięć językowych, które zaznaczyłem w tekście pracy doktorskiej. Ponadto, ułatwieniem dla czytelnika byłoby umieszczenie opisu rysunków w dodatku B dotyczącym wynalazku. Mój pewien niedosyt dotyczy również braku pomiarów przy użyciu skaningowej spektroskopii tunelowej (STS), które mogłyby wzbogacić informacje o strukturze elektronowej badanych układów adsorpcyjnych dotyczące w szczególności położenia poziomów HOMO i LUMO. Porównanie wyników doświadczalnych STS z obliczeniami DFT mogłoby ujawnić np. transfer ładunku między adsorbatem i podłożem, rodzaj wiązania oraz jego wpływ bądź brak wpływu na strukturę adsorbatu oraz proces samoorganizacji molekuł na powierzchni. Rozumiem jednak że na obecnym etapie badań dostęp do metody STS był ograniczony. Zgromadzony materiał badawczy, który oceniam wysoko, stanowi bardzo dobry punkt wyjścia do prowadzenia dalszych badań przy użyciu między innymi tej metody doświadczalnej.

Wymienione uwagi dotyczące głównie strony edytorskiej przewodnika niczym nie umniejszają walorom naukowym pracy doktorskiej, która stanowi udany przykład zastosowania głównie mikroskopii sondy skanującej (SPM) do określenia właściwości molekuł ZnTPP, SnPc i AnCA na powierzchniach monokryształu TiO_2 . Wiele z przedstawionych wyników ma charakter nowatorski, gdyż badania strukturalne dotychczas nie były przeprowadzone dla tych molekuł na powierzchni TiO_2 . Z załączonych publikacji oraz informacji zawartych w przewodniku wynika, że doktorant biegle opanował posługiwanie się wspomnianymi technikami badawczymi, wspomaga się dodatkowymi metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi, przeprowadza jakościową i ilościową analizę otrzymanych wyników obszernie cytując literaturę naukową w tym zakresie. Wyniki swojej pracy doktorant przedstawiał we wspomnianych czterech artykułach [1-4] oraz podczas sześciu konferencji naukowych w formie wystąpień ustnych i plakatów. Autor realizował trzy własne projekty badawcze finansowane przez Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz brał udział w jednym projekcie NCN. Ponadto, jest on autorem patentu oraz kolejnych trzech publikacji, które nie są ujęte w rozprawie doktorskiej. Po

zapoznaniu się z materiałem badawczym zamieszczonym w załączonych publikacjach oraz jego omówieniem w przewodniku stwierdzam, że doktorant zrealizował zdefiniowane na początku pracy cele badawcze stwierdzając, że:

1. Samoorganizacja porfiryn cynkowych bez grupy kotwiczącej zachodzi na powierzchni anatazu (101),
2. Atom metalu w strukturze molekularnej ftalocyjanin odgrywa znaczącą rolę w procesie adsorpcji na TiO_2 ,
3. Obecność grupy karboksylowej COOH w strukturze molekuly AnCA pozwala na kotwiczenie do powierzchni rutyłu (110).

Wymienione cele poparte są szczegółową analizą prowadzącą do określenia struktury adsorbentu, wzajemnej orientacji molekuł i momentu dipolowego oraz stabilności termicznej adwarstwy. Jestem w pełni przekonany, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882)* stawiane pracom doktorskim. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Łukasza Bodka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Pomimo moich krytycznych uwag dotyczących niedociągnięć językowych w przewodniku uważam przedstawione osiągnięcia naukowe oraz zgłoszenie patentowe za bardzo wartościowe. Dlatego wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Prof. dr hab. Marek Nowicki