



Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutylu i anatazu

Łukasz Bodek

Praca doktorska napisana pod opieką doktora habilitowanego Bartosza Sucha
w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na
Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2022

*Chciałbym serdecznie podziękować mojemu Promotorowi
doktorowi habilitowanemu Bartoszowi Such
za opiekę naukową i wieloletnią współpracę.*

*Chciałbym także podziękować wszystkim pracownikom
Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ
za serdeczną atmosferę i życzliwość.*

*Szczególnie podziękowania kieruję do
magistra inżyniera Piotra Piątkowskiego
oraz doktora inżyniera Łukasza Zająca
za wieloletnią współpracę i wiele cennych uwag.*

Dziękuję Bliskim za okazaną cierpliwość i wsparcie.

Spis treści

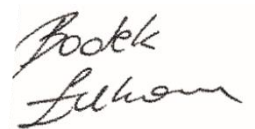
Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej	4
Wykaz ważniejszych skrótów użytych w pracy (w kolejności alfabetycznej)	5
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim	6
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim	7
I. Forma pracy doktorskiej i indywidualny wkład kandydata.....	8
II. Motywacja oraz określenie kontekstu naukowego pracy badawczej.....	10
III. Wprowadzenie eksperymentalne	14
IV. Uzupełnienie teoretyczne.....	22
V. Zdefiniowanie problemów badawczych, opis badań i analiza wyników.....	26
VI. Podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej	36
VII. Perspektywy – system nanoszenia cieczy na obiekt w próżni	41
Bibliografia	43
Osiągnięcia, konferencje i projekty	54
Dodatki:.....	56
• Dodatek A – przedruk artykułów składających się na rozprawę doktorską. • Dodatek B – przedruk zgłoszenia patentowego. • Dodatek C – szczegółowe oświadczenia współautorów.	

Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Ja niżej podpisany Łukasz Bodek (nr indeksu: 1074353) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutylu i anatazu” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem dr. hab. Bartosza Sucha, prof. UJ. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz.U. 1994 nr 24 poz. 83 z późn. zm) oraz z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668), która dopuszcza rozprawę doktorską przygotowaną w formie „zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych” [art. 187 ust. 3].

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.



Kraków dnia 03.10.2022

.....
mgr Łukasz Bodek

Wykaz ważniejszych skrótów użytych w pracy (w kolejności alfabetycznej)^[1]

AnCA – pochodna antracenu, kwas antraceno-9-karboksylowy (ang. 9-anthracenecarboxylic acid),

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. density functional theory),

DSSC – barwnikowe ogniwo słoneczne (ang. dye sensitized solar cell),

FTO – tlenek cyny domieszkowany fluorem (ang. fluorine doped tin oxide),

ITO – tlenek cynowo-indowy (ang. indium-tin-oxide),

KPFM – kelwinowska mikroskopia sił atomowych (ang. Kelvin probe force microscopy),

LEED – dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (ang. low energy electron diffraction),

LT – niska temperatura (ang. low temperature); w kontekście pracy termin odnosi się do pomiarów w temperaturze 77-78 K; warunki kriogeniczne,

ML – monowarstwa (ang. monolayer),

ncAFM – mikroskop sił atomowych pracujący w trybie bezkontaktowym (ang. non-contact atomic force microscopy),

RT – temperatura pokojowa (ang. room temperature),

SnPc – molekula z rodziny metaloftalocyjanin, ftalocyjanina z centralnie wbudowanym atomem cyny (Sn) / ftalocyjanina cynowa (ang. tin (II) phthalocyanine),

SPM – mikroskopia bliskich oddziaływań (ang. scanning probe microscopy),

STM – skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. scanning tunnelling microscopy),

TPD – temperaturowo programowana desorpcja (ang. temperature programmed desorption),

UHV – ultra wysoka próżnia (ang. ultra-high vacuum),

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. x-ray photoelectron spectroscopy),

ZnTPP – molekula z rodziny metaloporfiryn, mezo-tetrafenyloporfiryna z centralnie wbudowanym atomem cynku (Zn) / mezo-tetrafenyloporfiryna cynkowa (ang. zinc (II) meso tetraphenylporphyrin),

ZnTPP-COOH - molekula z rodziny metaloporfiryn, mezo-tetrafenyloporfiryna cynkowa z grupą karboksylową (ang. zinc (II) 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin),

^[1] Spis nie zawiera popularnych skrótów i symboli np. pierwiastki, związki chemiczne itp. – ich nazwy rozwinięto w tekście.

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Rozprawa doktorska pt. „*Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutylu i anatazu*” jest poświęcona badaniom nad zachowaniem adsorpcyjnym wybranych barwników na najstabilniejszych powierzchniach ditlenku tytanu TiO_2 w formie rutylu i anatazu. Niniejsza praca jest oparta o zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. W skład rozprawy wchodzi cztery oryginalne artykuły opisujące przypadki adsorpcji molekuł organicznych na powierzchniach TiO_2 dotychczas nieprzebadane w podejściu mikroskopowym.

Pierwszy z artykułów porusza kwestię samoorganizacji porfiryn cynkowych (ZnTPP) na powierzchni (101) anatazu i opisuje szczegółowo morfologię wytworzonej nadstruktury organicznej. Dwie kolejne prace opisują zachowanie adsorpcyjne ftalocyjanin cyny (SnPc) w zależności od orientacji powierzchni rutylu. Na powierzchni (110) – (1 x 1) molekuly adsorbują poziomo w dwóch konformacjach różniących się położeniem atomu centralnego ftalocyjaniny względem płaszczyzny powierzchni. Przy czym ułożenie, w którym atom cyny jest skierowany ku płaszczyźnie powierzchni jest preferowane. Nie następuje ich samoorganizacja. Molekuly SnPc na powierzchni rutylu (011) – (2 x 1) tworzą dobrze zdefiniowaną superstrukturę. Wygrzewanie powierzchni powoduje, że molekuly zmieniają swoje ułożenie, co prowadzi do reorganizacji nadstruktury. W ramach eksperymentu wyznaczono moment dipolowy molekuly SnPc. Ostatnia praca dotyczy adsorpcji kwasu antraceno-9-karboksylowego (AnCA) na powierzchni rutylu (110). Obecność grupy karboksylowej $-\text{COOH}$ w strukturze molekuly powoduje kotwiczenie molekuł do powierzchni, co w połączeniu z występującymi oddziaływaniami międzymolekularnymi sprawia, że powstała nadstruktura jest dobrze zorganizowana i stabilna. Elementem dodatkowym rozprawy jest zgłoszenie patentowe „Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt” dotyczące perspektywy nanoszenia cieczy zawierających molekuly barwnika w układzie próżniowym.

W oparciu o przedstawione wyżej publikacje oraz przeprowadzoną analizę porównawczą z dostępną literaturą udowodniono tezy pracy doktorskiej sformułowane następująco: *Samoorganizacja porfiryn cynkowych bez grupy kotwiczacej zachodzi na powierzchni anatazu (101). Atom metalu w strukturze molekularnej ftalocyjanin odgrywa znaczącą rolę w procesie adsorpcji na TiO_2 . Obecność grupy karboksylowej COOH w strukturze molekuly AnCA pozwala na kotwiczenie do powierzchni rutylu (110).*

Badania przeprowadzono głównie za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) w warunkach ultrawysokiej próżni w temperaturze pokojowej na układzie badawczym znajdującym się w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim

The doctoral dissertation titled "Adsorption of organic dyes on surfaces of rutile and anatase" is devoted to the adsorption behavior of selected dyes on the most stable surfaces of titanium dioxide TiO_2 in the form of rutile and anatase. This work is based on a collection of published and thematically related scientific articles. The dissertation consists of four original papers describing the cases of adsorption of organic molecules on TiO_2 surfaces so far not investigated in the microscopic approach.

The first article deals with the self-organization of zinc porphyrins (ZnTPP) on the surface (101) of anatase, where the morphology of the organic superstructure was described in detail. The subsequent papers describe the adsorption behavior of tin phthalocyanines (SnPc) as a function of the rutile surface orientation. On the (110) – (1 x 1) surface, the molecules adsorb flat in two conformations differing in the position of the central atom in relation to the surface plane. The orientation in which the tin atom faces the surface plane is preferred. Molecular self-assembly does not appear. The SnPc molecules on the rutile (011) – (2 x 1) surface form a well-defined superstructure. Surface heating causes the molecules to change their position resulting in the superstructure reorganization. As part of the experiment, the dipole moment of the SnPc molecule was determined. The last article concerns the adsorption of anthracene-9-carboxylic acid (AnCA) on the rutile surface (110). The $-\text{COOH}$ carboxyl group in the structure AnCA allows the molecules to be anchored to the surface. This fact combined with intermolecular interactions results in a well defined and very stable superstructure. An additional section concerns the patent application titled "Method of application of liquids on an object in a vacuum system and vacuum system for application of liquids on an object" and describes the prospects of application of liquids containing dye molecules in a vacuum system.

The aforementioned publications, accompanied by comparative analysis based on the literature, allow to prove the theses of the dissertation formulated as follows: *The self-organization of zinc porphyrins without anchoring group takes place on the surface of anatase (101). The metal atom in the phthalocyanine molecular structure plays a significant role in adsorption on TiO_2 . The presence of the COOH carboxyl group in the structure of AnCA molecule allows it to be anchored to the rutile (110) surface.*

The experiments were mainly carried out using scanning tunnelling microscopy (STM) in ultrahigh vacuum conditions at room temperature in the Department of Nanostructure Physics and Nanotechnology at the Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science of the Jagiellonian University.

I. Forma pracy doktorskiej i indywidualny wkład kandydata

Rozprawę doktorską przygotowano w formie przewodnika po zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, który podzielono na sześć rozdziałów. Na pracę doktorską o tytule „*Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutylu i anatazu*” składają się cztery oryginalne artykuły naukowe opublikowane w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, które zostały przedstawione poniżej w kolejności chronologicznej. Przedruki artykułów zawarto w Dodatku A.

1. **[ASS 2018]** [IF (2018): 4.357] ^[2]

Łukasz Zając, Łukasz Bodek, Bartosz Such

"Adsorption behavior of Zn Porphyrins on a (101) face of anatase TiO₂"

Applied Surface Science 2018, 443, 452-457

DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.278

2. **[JPCC 2019]** [IF (2019): 3.776] ^[2]

Łukasz Bodek, Aleksandra Cebrat, Piotr Piątkowski, Bartosz Such

"Microscopic View of Tin Phthalocyanine Adsorption on the Rutile TiO₂ (011) Surface"

The Journal of Physical Chemistry C 2019, 123, 9209-9216

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01043

3. **[BJNANO 2020]** [Open Access] [IF (2020): 3.494] ^[2]

Łukasz Bodek, Mads Engelund, Aleksandra Cebrat, Bartosz Such

"Adsorption behavior of tin phthalocyanine onto the (110) face of rutile TiO₂"

The Beilstein Journal of Nanotechnology 2020, 11, 821-828

DOI: 10.3762/bjnano.11.67

4. **[JPCC 2022]** [Open Access] [IF (2021): 3.861] ^[3]

Łukasz Bodek, Karolina Buda, Piotr Ciochoń, Bartosz Such

"Adsorption behaviour of 9-anthracenecarboxylic acid on (110) rutile TiO₂"

The Journal of Physical Chemistry C 2022, 126, 13967–13974

DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03549

^[2] IF – indeks cytowań (ang. impact factor) czasopisma przypadający na rok akceptacji publikacji obliczany dla czasopisma bez samocytowań według Journal Citation Reports (Clarivate).

^[3] W tym przypadku posłużono się indeksem przypadającym na rok 2021, ze względu na brak tak liczonego wskaźnika na rok 2022.

Indywidualny wkład autora w powstanie wymienionych prac zawarto w kolejnych akapitach. Szczegółowo opisany udział pozostałych współautorów można znaleźć w oświadczeniach dołączonych do rozprawy (Dodatek C).

W publikacji **[ASS 2018]** wkład autora rozprawy polegał na przygotowaniu eksperymentu i przeprowadzeniu pomiarów z użyciem mikroskopii STM. Ponadto kandydat przeprowadził analizę wyników, współtworzył manuskrypt, opracował grafiki i ilustracje oraz był odpowiedzialny za korespondencję z edytorem i recenzentami. Wkład w tej pracy jest równoważny wkładowi pierwszego autora tj. dr inż. Łukasza Zajęca i wynosi 45%.

W publikacji **[JPCC 2019]** autor był odpowiedzialny za przygotowanie eksperymentu oraz przeprowadzenie pomiarów STM, ncAFM oraz KPFM. Ponadto kandydat przeprowadził analizę wyników, współtworzył manuskrypt, opracował grafiki i ilustracje oraz korespondował z edytorem i recenzentami. Wkład autora w powstanie tej pracy jest wiodący i wynosi 70%.

W publikacji **[BJNANO 2020]** wkład autora polegał na przygotowaniu części eksperymentalnej oraz przeprowadzeniu pomiarów XPS oraz STM. Za symulacje oraz obliczenia DFT w całości był odpowiedzialny dr Mads Engelund. Natomiast kandydat przeprowadził analizę wyników, współtworzył manuskrypt, opracował grafiki i ilustracje oraz korespondował z edytorem i recenzentami. Sumaryczny wkład autora w powstanie artykułu jest wiodący i wynosi 70%.

W publikacji **[JPCC 2022]** wkład autora polegał na przygotowaniu eksperymentu i przeprowadzeniu pomiarów STM oraz TPD. Pomiary LEED zostały przeprowadzone z udziałem dr Piotra Ciochonia. Ponadto autor dokonał analizy danych, przygotował grafiki i ilustracje, współtworzył manuskrypt oraz był odpowiedzialny za korespondencję z edytorem i recenzentami. Wkład autora w powstanie tej pracy jest wiodący i wynosi 60%.

Ponadto, każdorazowo w ramach części eksperymentalnej autor był odpowiedzialny za przygotowanie atomowo czystej i płaskiej powierzchni TiO_2 w warunkach UHV, kalibrację strumieni molekuł organicznych oraz kontrolowane nanoszenie molekuł na powierzchnię próbek.

Dodatkowym elementem rozprawy jest rozdział VII zatytułowany „Perspektywy – system nanoszenia cieczy na obiekt w próżni”. Autor umieścił w nim opis wynalazku

wytworzonego w trakcie prac nad adsorpcją barwników organicznych, który dotyczy możliwości kontrolowanego nanoszenia cieczy w systemie próżniowym. W rozdziale przedstawione są rozważania dotyczące sposobu nanoszenia molekuł, które nie mogą być naniesione konwencjonalnymi metodami. Zgłoszenie jest zarejestrowane w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej pod nazwą „Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt” – nr. P.440252. Przedruk zgłoszenia patentowego zawarto w Dodatku B. Udział autora w tworzeniu wynalazku był znaczący (85%) i polegał na zaprojektowaniu urządzenia, wykonaniu prototypu, wykonaniu testów i interpretacji wyników.

II. Motywacja oraz określenie kontekstu naukowego pracy badawczej

W ostatnich dekadach rosnącym zainteresowaniem cieszy się fizyka powierzchni, a w szczególności kontrolowana chemiczna i fizyczna funkcjonalizacja powierzchni obiektów w skali nano^{1,2,3,4,5,6}. Pośród tematów w tej dziedzinie, szczególne miejsce zajmują tlenki metali takie jak np. TiO_2 ⁷, SnO_2 ⁸, ZnO ^{9,10}. Cytowane prace przeglądowe wskazują na mnogość potencjalnych zastosowań tlenków metali poczynając od elektroniki, poprzez optykę i sensorykę, a kończąc na biotechnologii. W ostatnich latach możemy natomiast obserwować już konkretne i dokładniej opisane zastosowania, dla przykładu fotokataliza^{11,12,13}. Szerokie spektrum praktycznych zastosowań świadczy o ogromnym potencjale tlenków metali i jest wynikiem nie tylko eksperymentów o charakterze aplikacyjnym, ale również rezultatem badań o charakterze podstawowym.

Ciekawym zagadnieniem w tym kontekście jest funkcjonalizacja powierzchni monokrystalicznych ditlenku tytanu (TiO_2) poprzez nanoszenie molekuł organicznych. Między innymi ze względu na niski koszt, nietoksyczność oraz dużą szerokość przerwy wzbronionej, TiO_2 jest uznawany za bardzo ważny, wręcz modelowy, przykład tlenku metalu⁷, a jego najpopularniejszymi polimorfami są rutyl i anataz. Zdecydowana większość badań o charakterze podstawowym jest przeprowadzana na najstabilniejszych ścianach kryształu, przy czym dla rutylu¹⁴ są to powierzchnie (110) oraz (011), natomiast w przypadku anatazu^{15,16} ściana o orientacji (101). Takie rodziny ścian o największym znaczeniu można wyznaczyć w oparciu o równowagowy kształt kryształu według konstrukcji Wulffa. Patrząc obiektywnie, monokryształy są rzadko wykorzystywane w badaniach aplikacyjnych. Jednak eksperymenty o charakterze podstawowym, przeprowadzane na powierzchniach monokrystalicznych, pozwalają w przybliżeniu

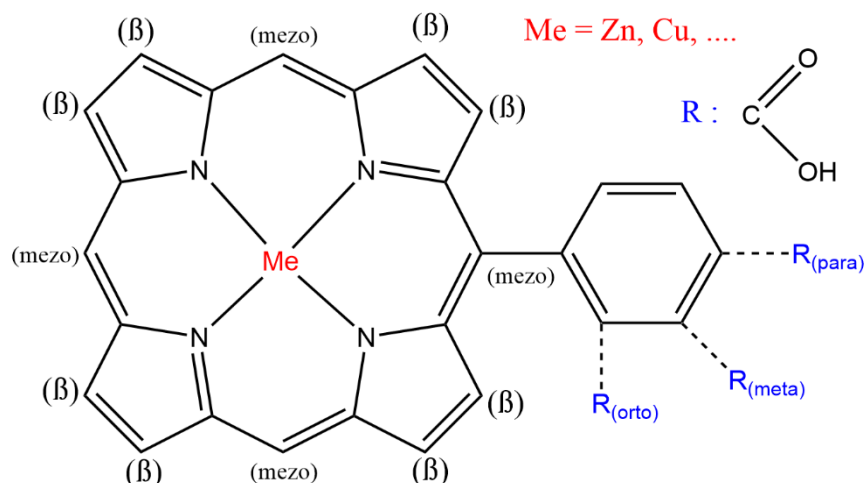
zrozumieć i opisać to, co obserwujemy na powierzchniach polikryształów (w tym nanokryształów) w aplikacyjnym ujęciu.

Z kolei, wspomniana funkcjonalizacja molekułami organicznymi jest bardzo ważnym narzędziem tworzenia struktur modyfikujących właściwości układu. Szczególne znaczenie ma tutaj samoorganizacja molekuł, czyli spontaniczne tworzenie uporządkowanych struktur wynikające z oddziaływań zachodzących między cząsteczkami¹⁷. W przypadku wystąpienia tego zjawiska na powierzchni rezultatem mogą być cienkie, dobrze zorganizowane warstwy molekularne¹⁸, które stanowią dobry przykład efektywnej funkcjonalizacji dużych obszarów.

Kontekst naukowy prowadzonych przez autora badań jest związany z jednym z zastosowań samoorganizujących molekuł na powierzchni tlenku tytanu, mianowicie ogniwo słońcem uczulanym barwnikiem, znanym również jako barwnikowe ogniwo słońce (ang. dye sensitized solar cell DSSC). Barwnikowe ogniwa zostały pierwszy raz opisane przez Grätzela¹⁹, a następnie dynamicznie rozwijane^{20,21,22,23,24,25,26,27,28,29} jako łatwa w produkcji i tania alternatywa wobec konwencjonalnych ogniw półprzewodnikowych. Podstawowym elementem ogniwa jest fotoanoda, która zazwyczaj składa się z cienkiej warstwy (kilka μm)³⁰ nanoproszku TiO_2 naniesionego na szło przewodzące ITO lub szkło pokryte tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem FTO. Elektroda po spieczeniu jest zanurzana w roztworze zawierającym barwnik tj. molekuły organiczne odpowiedzialne za absorpcję światła słonecznego. Kolejno dokładana jest przeciwelektroda węglowa lub platynowa³¹ (katoda), a przestrzeń między elektrodami jest wypełniana elektrolitem. Uproszczona zasada działania takiego ogniwa jest następująca¹⁹: (I) molekula barwnika absorbuje promieniowanie, przez co przechodzi ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego; (II) zachodzi iniekcja wzbudzonych elektronów molekuł do pasma przewodnictwa półprzewodnika (TiO_2); (III) ładunek jest transportowany warstwą przewodzącą i przechodzi zewnętrznym obwodem elektrycznym do przeciwelektrody; (IV) w międzyczasie jony elektrolitu redukują molekuły barwnika z powrotem do stanu podstawowego, chwilowo się utleniając; (V) pozbawione elektronów jony elektrolitu redukują się pobierając ładunek z katody.

To pozornie proste urządzenie wymaga zrozumienia i wyjaśnienia oddziaływań między jego poszczególnymi elementami. Z punktu widzenia rozprawy doktorskiej najciekawszym aspektem budowy ogniwa jest interfejs powstały po naniesieniu molekuł barwnika na powierzchnię elektrody z TiO_2 . Sposób adsorpcji molekuł, w tym występujące oddziaływania międzymolekularne jak i oddziaływanie pojedynczych molekuł

z powierzchnią, zdolność „kotwiczenia” czy samoorganizacji, mogą mieć kluczowy wpływ na proces iniekcji elektronu do pasma przewodnictwa TiO_2 , a w efekcie wpływać na wydajność całego urządzenia³². W tym miejscu należy wspomnieć, że samoorganizacja molekuł na poziomie tworzenia monowarstwy może być zjawiskiem pozytywnym, natomiast aglomeracja barwnika na powierzchni w bardziej rozwinięte nadstruktury już niekoniecznie³³. Z tych właśnie powodów jedną z ważniejszych gałęzi rozwoju DSSC jest projektowanie odpowiedniego barwnika. Przede wszystkim, wybrana molekula powinna mieć szerokie pasmo absorpcji (ultrafiolet, światło widzialne i bliska podczerwień), stabilność termiczną i elektrochemiczną, odpowiednio położone orbitale molekularne w stosunku do pasma przewodnictwa TiO_2 oraz potencjału redokсового elektrolitu²⁵. Najczęściej rozważanymi barwnikami są kompleksy rutenu³⁴, natomiast innymi ważnymi grupami są porfiryny i ftalocyjaniny³⁵, które wciąż są intensywnie badane i testowane. Ich zaletą są szerokie możliwości modyfikacji ich struktury poprzez metalację oraz dołączanie grup funkcyjnych (podstawników) spełniających określone zadania np. wspomniane już wyżej „kotwiczenie”. W kontekście tej pracy, pod tym terminem kryje się zdolność molekuly barwnika do tworzenia wiązań z powierzchnią TiO_2 ^{36,37}, gdzie jednym z najczęściej przywoływanych podstawników jest grupa karboksylowa – COOH .



Rysunek 1 – Przykład modyfikacji struktury porfiry, stanowiącej szkielet do budowy porfiryn. Na ilustracji zaznaczono: położenie atomu metalu (Me) w przypadku porfiry, która uległa metalacji; pozycje mezo i β dla podstawników (przykład: grupa fenylowa) oraz pozycje para, meta i orto grup funkcyjnych R (przykład: grupa karboksylowa - COOH).

Modyfikacja struktury molekuly może wpływać znacząco na parametry pracującego ogniwa wynikające z charakteru i sposobu adsorpcji³⁸. Przykładem inżynierii molekuly barwnika (Rysunek 1), której docelowym efektem jest zwiększenie efektywności ogniwa, może być wspomniana wyżej metalacja. Warto wspomnieć tu eksperyment,

w którym pokazano, że wybrane pochodne porfiryny podstawione w pozycji centralnej porfiry atomem cynku wykazywały zwiększoną procentową sprawności przetwarzania padających fotonów w elektrony niż w przypadku podstawienia atomem miedzi³⁹. W innym artykule przetestowano różne konfiguracje pochodnych porfiryn cynkowych wyposażonych w pozycjach meso w podstawniki w postaci grup karboksyfenylowych oraz tienylowych⁴⁰. Autorzy pracy pokazali, że wraz ze wzrostem ilości grup karboksyfenylowych i ich położeniem w strukturze molekuly rośnie sprawność konwersji energii, a fakt ten powiązali między innymi ze zmianą w kotwiczeniu i ułożeniu molekuly barwnika względem powierzchni. W przywołanej pracy grupa karboksylowa jest umieszczona w pozycji para pierścienia fenylowego, przez co molekula adsorbuje w pozycji pionowej tj. płaszczyzna molekuly jest prostopadła do płaszczyzny powierzchni. Sytuacja ta ulega zmianie, gdy wprowadzimy subtelną zmianę i umieścimy grupę karboksylową w pozycji meta lub orto pierścienia fenylowego pełniącego rolę podstawnika⁴¹. W takiej konfiguracji molekula kolejno przyjmuje pozycję pochyloną (meta) lub poziomą tzn. płaszczyzna porfiry jest równoległa do płaszczyzny powierzchni. Okazuje się, że takie zmiany w strukturze molekuly nie tylko modyfikują ułożenie molekuly i charakter oddziaływań międzymolekularnych, ale wpływają również na procesy determinujące wydajność ogniwa – wstrzykiwania nośników (ang. charge injection) i ich rekombinacji (ang. charge recombination)^{41,42}. Obszerne podsumowanie dotyczące m.in. strategii projektowania pochodnych porfiryny cynkowej przedstawiono w pracy przeglądowej⁴³. Podobne rozważania przeprowadzono dla molekuł z rodziny ftalocyjanin⁴⁴, gdzie szczególną uwagę poświęcono również ftalocyjaninom zawierających cynk w pozycji centralnej i podstawniki oparte o grupy fenylowe oraz karboksylowe w różnych położeniach⁴⁵.

Przedstawione tutaj przykłady wskazują, że modyfikacja struktury molekularnej może znacząco wpływać na parametry ogniwa barwnikowego, na przykład na wydajność. Podstaw tych zmian można szukać na poziomie molekularnym obserwując morfologię utworzonych na powierzchni nadstruktur, w tym w sposobie ułożenia pojedynczych molekuł w nadstrukturze i ich zachowaniu adsorpcyjnym. Dla autora rozprawy takie podejście stanowi motywację i definiuje ogólny kontekst badawczy.

III. Wprowadzenie eksperymentalne

Przegląd literaturowy przeprowadzony w poprzednim rozdziale dotyczy niewielkiej części ogólnego stanu wiedzy na temat modyfikacji barwników wykorzystywanych w DSSC. Warto zwrócić uwagę na to, że takie badania obejmują szerokie spektrum technik, z czego zdecydowaną większość stanowią metody elektrochemiczne, spektroskopowe oraz techniki wyznaczania parametrów pozwalających na porównanie wydajności różnych ogniw⁴⁶. Jednak, jeśli celem jest faktyczne zobrazowanie zachowania adsorpcyjnego molekuł barwnika na powierzchni, to niezwykle przydatną grupą technik jest mikroskopia bliskich oddziaływań (SPM). Odmiany takie jak skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)^{47,48,49,50}, tryb bezkontaktowy mikroskopii sił atomowych (ncAFM)^{51,52} oraz kelwinowska mikroskopia sił atomowych (KPFM)^{53,54,55} pozwalają m.in. na szczegółową charakteryzację nanostruktur powstałych na powierzchni, badanie morfologii warstw molekularnych, badanie struktury elektronowej^{56,57}, konformacji pojedynczych molekuł na powierzchni⁵⁸, a nawet obrazowanie na poziomie atomowym⁵⁹ i manipulację w nanoskali⁶⁰. Wymienione tutaj odmiany mikroskopii stanowiły główne narzędzia wykorzystywane przez autora w badaniach adsorpcji molekuł. Wśród technik eksperymentalnych pozwalających na uzupełnienie informacji o morfologii struktur molekularnych i zachowania adsorpcyjnego znalazły się dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED)⁶¹, temperaturowo programowana desorpcja (TPD)^{62,63} oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)⁶⁴.

Badania do pracy doktorskiej były prowadzone w laboratorium Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. System pomiarowy UHV (ciśnienie bazowe $p < 5 \times 10^{-10}$ mbar) składał się z mikroskopu RT STM/AFM^[4], komory preparacyjnej z układem do TPD^[5] oraz wielozadaniowej komory transferowej^[6]. Komora preparacyjna była wyposażona w działło jonowe (jony Ar^+), które wykorzystywano do oczyszczania

^[4] Mikroskop STM/AFM wyprodukowany przez Scienta Omicron GmbH. W pomiarach STM wykorzystywano ostrza wytwarzane z drutu platynowo-irydowego (PtIr, 10% Ir) o średnicy $d = 0.125$ mm, natomiast pomiary ncAFM/KPFM wykonywano z użyciem ostrzy krzemowych (stała sprężystości $k = 10$ N/m).

^[5] Układ TPD oparty o analizator kwadrupolowy z jonizacją elektronową (SRS RGA300).

^[6] Część preparacyjna układu UHV została zaprojektowana i zbudowana przez autora w oparciu o elementy komercyjnie dostępne lub wykonane na zamówienie w specjalistycznych firmach, po czym zaadaptowano ją do mikroskopu RT STM/AFM. System pomiarowy był w kolejnych latach wyposażony w układ do TPD oraz o komorę transferową pozwalającą na montaż walizki próżniowej umożliwiającej transfer próbek w kontrolowanych warunkach do innych układów badawczych działających w ramach WFAIS (oferujących metody tj. ARPES, LEED, LT STM/AFM, XPS). Wspomniana komora transferowa pełniła również funkcję komory introdukcyjnej pozwalającej na wprowadzenie próbek do układu oraz układu nanoszenia cieczy na obiekt będącego przedmiotem zgłoszenia patentowego P.440252.

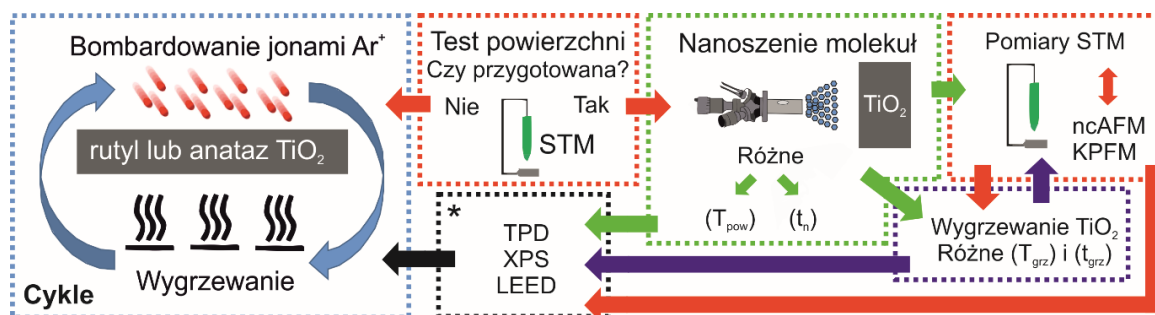
powierzchni monokryształów TiO_2 przez bombardowanie^{65,66}. Kolejnym elementem układu, niezbędnym do preparatyki powierzchni, był element grzejny do precyzyjnego i kontrolowanego wygrzewania próbek. Temperaturę podczas wygrzewania mierzono za pomocą termopary typu K oraz pirometru z ustawialną emisyjnością. Próbką do badań składała się z monokryształu TiO_2 (rytulu lub anatazu eksponującego ścianę o konkretnej orientacji, na której miał być wykonany eksperyment) umieszczonego bezpośrednio na podkładzie krzemowym (Si)^[7]. Taki zestaw kryształów mocowano na specjalnie przygotowanym nośniku typu „flag” wykonanym z tantalu (Ta), molibdenu (Mo) oraz ceramiki z tritlenku glinu (Al_2O_3). Nośnik pozwalał na szybkie i kontrolowane podgrzewanie TiO_2 (z tempem do 10 K/s) wywołane przepływem prądu zmiennego (AC) przez podkład krzemowy. Ten typ grzania używano głównie do preparatyki powierzchni. Do eksperymentów, w których nie było wymagane tak szybkie podgrzewanie TiO_2 , wykorzystywano element grzejny wykonany z drutu wolframowego (W) i pirolitycznego azotku boru (PBN), nad którym mocowany nośnik z kryształami. Rozwiązanie pozwalało na stopniowe i równomierne zwiększanie temperatury (z tempem do 1 K/s), a było wykorzystywane głównie do wygrzewania próbek z naniesionymi na powierzchnie molekułami oraz eksperymentów TPD^[8]. Dodatkowo, w zależności od zastosowania, proces wygrzewania mógł być wykonywany przez eksperymentatora lub z użyciem oprogramowania opartego o softwarowy regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (PID)^[9]. W komorze preparacyjnej, w celu nanoszenia molekuł organicznych, zamontowano naparowywarkę molekuł^[10] – komórkę Knudsena^{18,67} z regulatorem PID oraz termoparą typu K. Urządzeniem do kalibracji i kontroli strumienia molekuł była mikrowaga kwarcowa.

^[7] Monokryształy TiO_2 wymiary: 10 mm × 3 mm × 0.5 mm, polerowane (MaTecK GmbH, SurfaceNet GmbH). Podkład krzemowy Si (100) - fragment o wymiarach: 10 mm × 4 mm × 0.5 mm, domieszkowanie typu p (SurfaceNet GmbH).

^[8] Nośnik użyty do mocowania monokryształów oraz zestaw do wygrzewania próbek są rozwiązaniami komercyjnie dostępnymi, które zostały zaadaptowane do układu eksperymentalnego. Szczegółowe informacje o tych rozwiązaniach można znaleźć pod numerami: S218201-S (nośnik) i PN00374-5 (zestaw do wygrzewania) w katalogu firmy Scienta Omicron AB.

^[9] Oprogramowanie do wygrzewania próbek oparte o softwarowy regulator PID zostało wytworzone przez autora w środowisku LabView na potrzeby projektu „Automatyzacja procesu przygotowania próbek w warunkach UHV” (2019-N17/MNS/000011). Funkcją główną oprogramowania była możliwość sterowania czasem nagrzewania, czasem utrzymania w temperaturze procesu i czasem chłodzenia. Regulator PID odpowiadał za stabilizację temperatury próbki (poprzez stabilizację mocy wydzielanej przez element grzejny) oraz pełnił funkcję zabezpieczenia przed przegrzaniem. Oprogramowanie wzbogacono zostało o szereg opcji dodatkowych m.in. zabezpieczenie przeciwko wzrostowi ciśnienia w komorze próżniowej.

^[10] Naparowywarka molekuł (TCE-BSC Kentax GmbH) pracująca z tyglami kwarcowymi, w których umieszczano molekuły w postaci proszków.

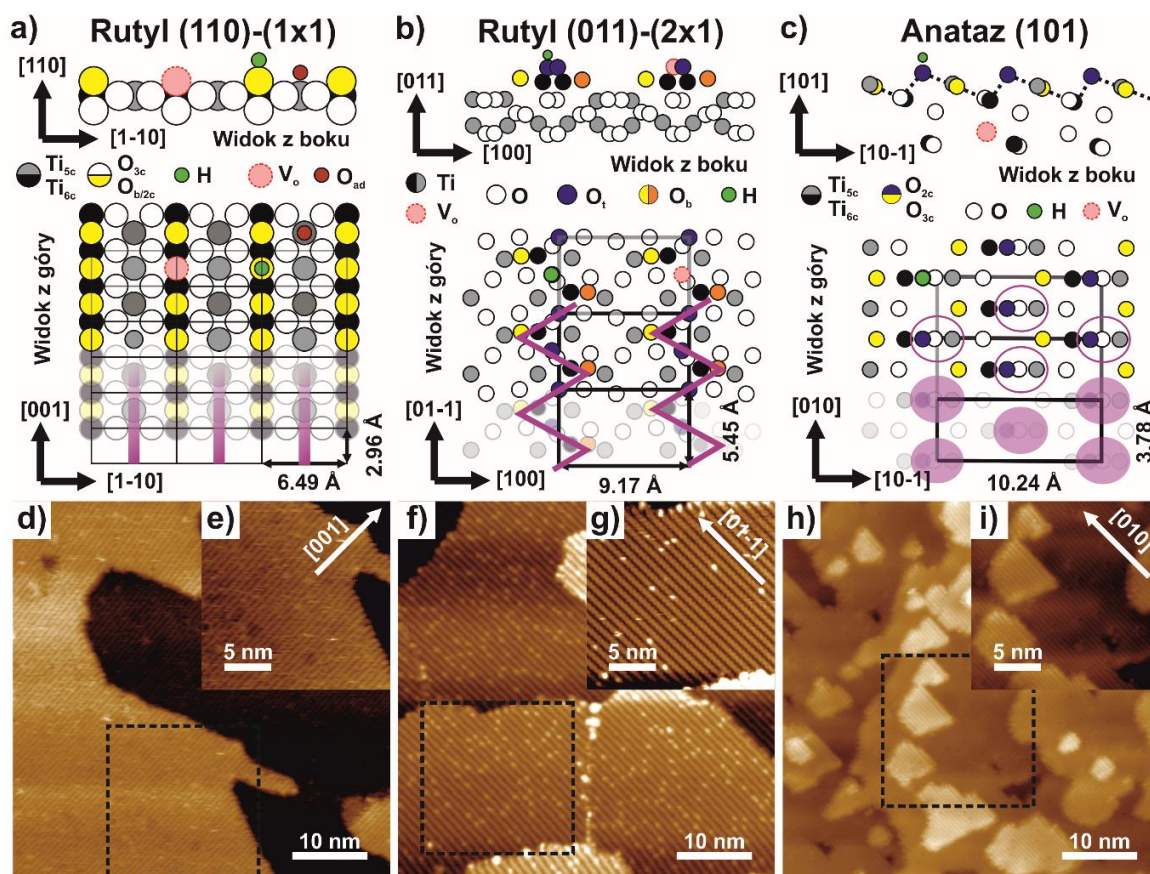


Rysunek 2 – Schemat eksperymentu - bloki przedstawiają kolejne kroki związane z preparatyką lub pomiarami. Strzałki ilustrują możliwe scenariusze przeprowadzenia eksperymentu. Blok oznaczony * wskazuje metody dodatkowe inne niż mikroskopowe.

Powyższa ilustracja (Rysunek 2) przedstawia schemat z możliwymi scenariuszami przeprowadzenia eksperymentu tj. części preparacyjnej i części pomiarowej. Pierwszym etapem było właściwe przygotowanie monokryształu TiO_2 . Preparatyka powierzchni ditlenku tytanu, mimo, że jest dobrze opisana w literaturze^{7,68,69}, może stanowić wyzwanie ze względu na katalityczny charakter materiału. Przygotowanie powierzchni kryształu składało się z cykli bombardowania powierzchni jonami argonu (Ar^+) (1000 eV, 15 min) oraz wygrzewania. W przypadku rutylu wygrzewanie odbywało się w zakresie 700-750 °C (15min), natomiast anatazu wygrzewano w zakresie ok. 570-600 °C (15min). Różnica ta jest związana z tym, że struktura krystaliczna anatazu przechodzi stopniowo w uporządkowanie charakterystyczne dla rutylu w wyniku długotrwałego lub cyklicznego przegrzewania monokryształu (powyżej 700°C). Warto w tym miejscu wspomnieć, że ze względu na wymagany rozmiar próbek (dł. 10mm), monokryształy anatazu używane do badań były naturalne (nie syntetyczne), przez co posiadały duże ilości domieszek, głównie żelaza (Fe). Te naturalne domieszki dodatkowo utrudniały preparatykę, ze względu na to, że w wyniku wygrzewania aglomerowały na powierzchni, przez co trzeba było wykonać nawet kilkadziesiąt cykli bombardowania i wygrzewania, aby je usunąć. Wzrost dużych monokryształów rutylu jest z kolei dobrze znany i opanowany, stąd w tym przypadku zdecydowano się na kryształy syntetyczne. Wynikiem poprawnie przeprowadzonej preparatyki była atomowo czysta powierzchnia (o niskiej koncentracji defektów) z dobrze rozwiniętymi tarasami atomowymi o szerokości przynajmniej kilkunastu nanometrów. Przed naniesieniem molekuł, powierzchnia monokryształu była obrazowana celem oceny jej czystości za pomocą STM. W przypadku, gdy próbka nie spełniała wymagań, konieczna była jej dalsza preparatyka. Po tym jak strumień molekuł wychodzący z naporowywarki był kalibrowany z użyciem wagi kwarcowej, molekuly nanoszono na powierzchnię monokryształu. W kontekście uzyskiwania warstw, warto krótko skomentować ważne

pojęcie, jakim jest współczynnik przylegania (ang. sticking coefficient). Można go zdefiniować jako stosunek zaadsorbowanych molekuł do wszystkich molekuł zderzających się z powierzchnią w jednostce czasu. W ogólności zależy on od wielkości strumienia molekuł⁷⁰, temperatury powierzchni podczas nanoszenia (T_{pow})⁷¹ i pokrycia powierzchni w danym momencie, a więc pośrednio zależy on od czasu nanoszenia (t_n). Ze względu na to, że jest to pojęcie nietrywialne, autor zdecydował się na podejście fenomenologiczne. Dla stałego strumienia molekuł i dla konkretnego małego czasu t_n (przy $T_{\text{pow}} = RT$) wykonywano dokładne obrazowanie powierzchni (STM, ncAFM, KPFM), przez co szacowano jej pokrycie przez molekuły. Następnie stopniowo zwiększano czas nanoszenia zbliżając się do pełnego pokrycia – monowarstwy. Mimo, że to podejście było czasochłonne, to takie systematyczne badania umożliwiły autorowi określenie zachowania molekuł w szerokim zakresie pokrycia powierzchni. Dodatkowo sprawdzano, jak dla pewnych wybranych wartości t_n zmiana T_{pow} wpływa na morfologię powierzchni. Po tym jak powierzchnia została zobrazowana dla konkretnych warunków nanoszenia, monokryształ ponownie wygrzewano (zmienna temperatura wygrzewania T_{grz} i czas wygrzewania t_{grz}), po czym obrazowano celem sprawdzenia, jak taki zabieg wpłynął na morfologię warstw. Ilość przeprowadzonych badań mikroskopowych dostarczała najczęściej obszernego zestawu informacji na temat zachowania adsorpcyjnego molekuł barwnika, jednak do jego pełnego zrozumienia nierzadko potrzebne było wykonanie dodatkowych badań (TPD, XPS, LEED).

W badaniach wykorzystywano monokryształy rutylu eksponujące powierzchnie o orientacji (110) i (011) oraz monokryształy anatazu o orientacji (101). Modele powierzchni wraz z zaznaczonymi defektami oraz reprezentatywne obrazy STM zebrano na *Rysunku 3* umieszczonym na kolejnej stronie.



Rysunek 3 – Ilustracja przedstawia modele kulkowe powierzchni monokryształów TiO_2 używanych podczas badań: (a) - rutyl (110) - (1x1), (b) - rutyl (011) - (2x1) oraz (c) - anataz (101), wraz reprezentatywnymi obrazami STM: (d)/(e) – rutyl (110), (f)/(g) – rutyl (011) oraz (h)/(i) – anataz (101). Modele powierzchni przedstawiają widok z boku i z góry zgodnie z zaznaczonymi kierunkami krystalograficznymi. Na modelach, oprócz położenia atomów tytanu (Ti) oraz tlenu (O , O_b , O_l), zaznaczono przykładowe położenie najczęściej pojawiających się defektów powierzchni tj. grup hydroksylowych OH (adatomy wodoru (H)), adatomów tlenu O_{ad} oraz wakancji tlenowych (V_o). Modele (widok z góry) wzbogacono o charakterystyczne wzory jakie pojawiają się podczas obrazowania powierzchni za pomocą STM (na fioletowo). Parametry skanowania (stany nieobsadzone)^[11]: (d) $U = 2 \text{ V}$, $I_t = 23 \text{ pA}$; (e) $U = 2 \text{ V}$, $I_t = 23 \text{ pA}$; (f) $U = 1.8 \text{ V}$, $I_t = 20 \text{ pA}$; (g) $U = 1.8 \text{ V}$, $I_t = 15.5 \text{ pA}$; (h) $U = 1.8 \text{ V}$, $I_t = 15.5 \text{ pA}$; (i) $U = 1.8 \text{ V}$, $I_t = 15.5 \text{ pA}$; Rozmiary map STM: (d),(f),(h) $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$; (e),(g),(i) $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$.

Powierzchnia rutylu (110) – (1x1) (Rysunek 3a) składa się naprzemiennie ułożonych rzędów zbudowanych z pięciokoordynowanych Ti_{5c} oraz sześciokoordynowanych Ti_{6c} atomów tytanu otoczonych w płaszczyźnie przez trójkoordynowane atomy tlenu O_{3c} . Ponad płaszczyznę wystają rzędy złożone z dwukoordynowanych atomów tlenu O_{2c} , zwanych także tlenami mostkowymi O_b , które zlokalizowane są przy atomach tytanu Ti_{6c} ⁷². Rzędy utworzone wzdłuż kierunku [001] przez tleny O_{2c} są charakterystyczną cechą powierzchni. Odległość między rzędami wynosi $6.49 \text{ \AA}$, natomiast w rzędzie atomy O_{2c} są oddalone od siebie o $2.96 \text{ \AA}$. Wymiary te określają wielkość komórki elementarnej powierzchni. Najczęściej występującymi defektami

¹¹ Obrazy STM przedstawiają mapy nieobsadzonych stanów elektronowych, U – oznacza napięcie polaryzujące złącze tunelowe (napięcie między ostrzem STM a próbką), I_t – prąd tunelowy.

powierzchni są wakancje tlenowe V_o ⁷³ oraz grupy hydroksylowe OH - adatom wodoru H związany np. do tlenów O_{2c} . Powstawanie wakancji tlenowych V_o jest związane z preparatyką powierzchni, a dokładniej z etapem wygrzewania, podczas którego dochodzi do ubytku atomów tlenu, zmiany stechiometrii w warstwie przypowierzchniowej i redukcji kryształu^{[12],74}. Z kolei grupy OH powstają w wyniku dysocjacji cząsteczek wody^{[13],75} w pobliżu wakancji tlenowych V_o i mogą się przemieszczać wzdłuż rzędów tlenów mostkowych^{76,77}. W uproszczeniu, w wyniku dysocjacji cząsteczki H_2O powstaje grupa OH, która zajmuje pozycję wakancji tlenowej, oraz atom wodoru, który oddziałuje np. z najbliższym tlenem mostkowym. Ilość wakancji V_o może być ograniczana podczas preparatyki przez ekspozycję rozgrzanej powierzchni na tlen O_2 (poprzez kontrolowane dozowanie). W wyniku ekspozycji mogą powstawać dodatkowe defekty - adatomy tlenu O_{ad} , które mogą być generowane podczas dysocjacji O_2 na wakancjach V_o i wiązać w pobliżu Ti_{5c} ^{78,79}. Obraz STM stanów pustych powierzchni rutylu (110) składa się z naprzemiennych jasnych i ciemnych rzędów biegnących wzdłuż kierunku [001] (*Rysunek 3d*)⁸⁰. W przypadku powierzchni (110) rutylu interpretacja map STM jest nietrywialna, ze względu na to, że przy powstawaniu obrazu składowa związana ze strukturą elektronową dominuje nad wpływem topografii - składową geometryczną⁸¹. W rezultacie ciemnym rzędom odpowiadają rzędy tlenów mostkowych, mimo że wystają one ponad powierzchnię, natomiast jasne rzędy są związane z położeniem atomów Ti_{5c} . Fioletowe linie na *Rysunku 3a* naśladują jasne rzędy widoczne na obrazach STM (*Rysunek 3d,e*). Ponadto, na mapach STM omówione wyżej defekty mogą być rozróżnione w oparciu o ich położenie względem rzędów oraz gęstość stanów – potocznie możnaby powiedzieć, że różnią się intensywnością, pojawiają się jako jaśniejsze bądź ciemniejsze punkty względem rzędów. Z tego powodu największą pewność w odróżnianiu defektów daje dopiero równoczesny pomiar fragmentu powierzchni za pomocą STM i ncAFM^{82,83}. W praktycznym uproszczeniu można przyjąć, że na obrazach STM powierzchni rutylu (110): grupa OH (adatom wodoru) jest obrazowana jako bardzo jasny punkt na ciemnych rzędach⁷⁶, wakancja tlenowa V_o jest obrazowana jako jasny punkt na ciemnych rzędach (o intensywności porównywalnej z jasnymi rzędami powierzchni)^{84,85}, a jasne punkty na jasnych rzędach najczęściej odpowiadają O_{ad} ⁷⁸.

^[12] Redukcja TiO_2 postępuje wraz z ilością wykonanych cykli preparatyki. Proces ten można ocenić wizualnie, ponieważ z czasem następuje wyraźna zmiana barwy monokryształu – od mlecznego poprzez szaroniebieski aż do granatowego, czyli monokryształu silnie zredukowanego TiO_{2-x} .

^[13] Nawet w przypadku ultrawysokiej próżni, w komorze znajdują się pewne reszkowe ilości gazów (ang. residual gases), w szczególności mogą to być H_2 , H_2O , N_2 , CO , CO_2 .

Model powierzchni rutylu (011) - (2x1) jest przedstawiony na *Rysunku 3b*. Ze względu na skomplikowaną geometrię, pierwsze modele powierzchni rutylu (011)^{86,87,88} były inne niż ten, który obecnie znamy. Obecny model jest potwierdzony zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie^{89,90}. Skomplikowane ułożenie atomów w warstwie przypowierzchniowej uzasadnia posługiwanie się uproszczonym opisem powierzchni rutylu (011). Cechą charakterystyczną są zygzyki wzdłuż kierunku [01-1], na które składają się podwójne rzędy dwukoordynowanych atomów tlenu O_t (tlenu górnego) oraz rząd dwukoordynowanych atomów tlenu O_b (zwanych bocznymi lub mostkowymi) po każdej ze stron. Wielkość komórki elementarnej to $9.17\text{\AA} \times 5.45\text{\AA}$. Najpopularniejszymi defektami powierzchni (podobnie jak dla rutylu 110) są wakancje tlenowe V_o w miejscach tlenów dwukoordynowanych, przy czym o mniejszej energii (ang. vacancy formation energy), a zatem bardziej prawdopodobne, jest wystąpienie wakancji w miejscu atomów tlenu górnego O_t ⁹⁰. Drugim typem defektów są adatomy wodoru (H) związane z grupą hydroksylową OH. Reprezentatywny obraz stanów pustych powierzchni zmierzonych za pomocą STM jest pokazany na *Rysunku 3f,g*. Charakterystyczny zygzyk widoczny na mapach oznaczono na modelu fioletowym kolorem. W przypadku tej powierzchni, rozpoznanie defektów jest bardziej intuicyjne, ze względu na to, że wakancje tlenowe są obrazowane najczęściej jako ciemne punkty, natomiast grupy OH (adatomy H) jako wyraźnie jasne punkty zlokalizowane na jasnych zygzykowatych rzędach⁹¹. Mechanizmy tworzenia defektów są podobne do tych obserwowanych dla powierzchni (110), w szczególności obserwuje się również mobilność defektów wzdłuż rzędów tlenowych.

Ostatnią z powierzchni TiO_2 używanych w badaniach jest powierzchnia (101) antazu. Jej model przedstawia *Rysunek 3c*. Cechą charakterystyczną tej powierzchni są trapezowate tarasy⁹², których krawędzie równoległe (podstawy trapezów) są zorientowane wzdłuż kierunku [010], co można zauważyć na *Rysunku 3h,i*. Ułożenie atomów tlenu (O_{2c} , O_{3c}) i tytanów (Ti_{5c} , Ti_{6c}) składa się na piłokształtną geometrię powierzchnię^{93,94}, którą poglądowo przedstawia przerywana czarna linia na *Rysunku 3c*. Na powierzchni mogą występować defekty związane z dysocjacją cząsteczek wody na powierzchni^{95,96}. W takim scenariuszu H_2O adsorbuje do atomów tytanu Ti_{5c} , po czym jeden z wodorów może zostać przekazany do najbliższego atomu tlenu O_{2c} ⁹⁷. W wyniku takiej reakcji można mówić o grupach hydroksylowych OH w postaci adatomów wodoru H zaadsorbowanych do tlenu O_{2c} oraz grupy OH przyłączonej do Ti_{5c} . W temperaturze pokojowej nie obserwuje się występowania wakancji tlenowych V_o w miejscach tlenów O_{2c} i O_{3c} , ze względu na migrację w głąb kryształu i lokowanie w warstwie przypowierzchniowej^{98,99}. Obraz STM

powierzchni anatazu (101) przedstawia *Rysunek 3h,i*. Składa się on z rzędów owalnych jasnych punktów, gdzie na każdy z jasnych punktów przypada para atomów O_{2c} i Ti_{5c} . Wielkość komórki elementarnej powierzchni to $10.24 \text{ \AA} \times 3.78 \text{ \AA}$. Odróżnienie defektów na mapach STM może być problematyczne ze względu na to, że zarówno grupy hydroksylowe OH jak i wakancje tlenowe V_o są obrazowane jako wyraźnie jaśniejsze punkty. Nie jest to jednak poważny problem, ponieważ w przypadku pomiarów w temperaturze pokojowej defekty te występują w znikomych ilościach, jeśli tylko poprawnie została przeprowadzona preparatyka, a w samym układzie UHV nie ma znacznych ilości molekuł wody (wody resztkowej).

Na zakończenie tego rozdziału warto zwrócić uwagę na to, że wszystkie przedstawione na *Rysunku 3* mapy STM były zebrane podczas pomiarów w temperaturze pokojowej. Mimo użycia niewielkich prądów I_t , skanujące ostrze mogło silnie oddziaływać np. z grupami OH (adatomami wodoru H) powodując ich przesuwanie, co można dostrzec na mapach STM jako rozmazane linie i kształty. Przeglądając literaturę zwrócić uwagę na to, że mapy STM i ncAFM tego samego obszaru, a w szczególności wygląd defektów, mogą się wyraźnie różnić, ze względu na to, że pomiary ncAFM nie są czułe na strukturę elektronową w taki sposób jak pomiary STM^{82,91}. Między innymi z tego powodu, sposób powstawania kontrastu w mikroskopii SPM był szczegółowo badany zarówno pod kątem wpływu samej powierzchni jak i końcówki skanującego ostrza (jego funkcjonalizacji)^{100,101}.

Przedstawione w tym rozdziale rozważania eksperymentalne miały na celu opisanie procesu preparatyki oraz zapoznanie czytelnika z wyglądem wybranych powierzchni TiO_2 . Szczególnie duże poświęcenie uwagi defektom było celowe. W przypadku badań zachowania adsorpcyjnego molekuł na TiO_2 w oparciu o mapy STM (lub AFM), należy zachować czujność i mieć świadomość, że defekty powierzchni znajdujące się w pobliżu zaadsorbowanych molekuł barwnika mogą nie tylko zmieniać ich ogólny wygląd, ale również koncentracja defektów na powierzchni może wpływać np. na reakcje zachodzące na powierzchni. Ciekawym przykładem w tym kontekście jest wpływ koncentracji grup OH na reakcję polimeryzacji dijudoterfluorenu na powierzchni rutylu (011) – (2×1) ¹⁰².

IV. Uzupełnienie teoretyczne

W rozprawie doktorskiej w opisie zachowania adsorpcyjnego barwników na powierzchni TiO_2 pojawiają się terminy, które wymagają uzupełnienia teoretycznego i szerszych wyjaśnień. Ten rozdział jest poświęcony procesowi samoorganizacji, oddziaływań międzymolekularnych oraz oddziaływań molekula-powierzchnia. Należy zaznaczyć, że opis jest ograniczony do najważniejszych aspektów, które mogą dotyczyć układu molekula organiczna – powierzchnia TiO_2 , ponieważ tematyka oddziaływań jest wyjątkowo obszernym działem fizyki¹⁰³.

Pierwszym pojęciem jest samoorganizacja molekularna (ang. molecular self-assembly). W kontekście nadstruktur molekularnych termin został wprowadzony w latach 90-tych dwudziestego wieku przez G. Whitesides'a¹⁰⁴. Samoorganizację molekularną można zdefiniować jako proces spontanicznego porządkowania się molekuł w stabilny układ, w którym elementy budujące nadstrukturę (ang. building blocks) mogą ze sobą oddziaływać. Molekuły jako elementy budujące nadstrukturę oddziałują ze sobą (oddziaływania międzymolekularne), ale również mogą oddziaływać z powierzchnią. Użyty w definicji zwrot „stabilny układ” może być odniesiony tutaj do łańcuchów molekularnych, wysp molekularnych, warstwy (ang. monolayer) lub wielowarstwy, powstających m.in. w zależności od ilości naparowanych molekuł. Natomiast słowo „stabilny” oznacza, że układ nie ulega samoistnemu rozpadowi (w stałej temperaturze) lub/i nie jest niszczone w wyniku pomiarów. W przypadku samoorganizacji na powierzchni molekuly tworzące układ nie są ułożone w sposób losowy tzn. można wskazać ich uporządkowanie bliskiego (domeny) lub/i dalekiego zasięgu^[14].

Głębsze zrozumienie zjawiska samoorganizacji na powierzchni można zapewnić rozważając je w ujęciu termodynamicznym. Na razie założmy, że molekuly nanoszone są na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze pokojowej. W procesie naparowywania mamy do czynienia ze stałym strumieniem molekuł (S), którego wielkość, w sensie ilości molekuł na jednostkową powierzchnię w jednostkowym czasie, zależy eksponencjalnie od temperatury tygla naparowywarki. Molekuła, jako pojedynczy element składający się na strumień, padając na powierzchnię adsorbuje, czyli zaczyna oddziaływać z nią lokalnie, zwykle w konkretnych miejscach nazywanych punktami adsorpcyjnymi. Na potrzeby

^[14] Na potrzeby tej pracy zdefiniujemy, że przez uporządkowanie bliskozasięgowe można rozumieć regularne uporządkowanie molekuł w strukturę, której najdłuższy wymiar wynosi kilka średnich odległości międzymolekularnych. Natomiast uporządkowanie dalekozasięgowe występuje, gdy utworzone struktury wykazują symetrię i periodyczność na odległościach większych niż kilkanaście średnich odległości międzymolekularnych.

rozważań wielkość tego oddziaływania opiszmy za pomocą energii wiązania (E_B) i założmy, że energia ta ma na tyle dużą wartość, że zaadsorbowana molekula nie ulega desorpcji w temperaturze pokojowej. Po tym, jak naniesiona molekula osiągnie pierwszy punkt adsorpcyjny, może nastąpić jej dalsza migracja po powierzchni w poszukiwaniu globalnego minimum. W uproszczeniu molekula wykorzystuje zmagazynowaną energię^[15] do ruchu po powierzchni tj. przekształca ją w energię kinetyczną (E_K). Proces, w którym molekula migruje po powierzchni przeskakując między punktami adsorpcyjnymi może być nazwany dyfuzją powierzchniową¹⁰⁵. Dyfuzja każdorazowo wymaga od molekuly pokonania pewnej bariery energetycznej dyfuzji (E_D) i zależy od temperatury powierzchni zgodnie z prawem Arrheniusa¹⁰⁶. Charakterystyczną wielkością procesu jest dyfuzyjność (D) zdefiniowana jak średnia wartość kwadratu odległości jaką pokonuje molekula w jednostce czasu. Warto tu zauważyć, że samoorganizacja ma sens, gdy energia kinetyczna na niezbędną na pokonanie bariery (E_D) jest mniejsza niż energia wiązania molekuly (E_B). Kolejnym punktem rozważań dotyczących samoorganizacji są oddziaływania międzymolekularne (E_I), jakie występują między migrującymi molekulami. Proces spontanicznego tworzenia nadstruktur wymaga, aby oddziaływania międzymolekularne pozwalały na dyfuzję molekuly, aż do osiągnięcia przez nią globalnego minimum, a nie unieruchomienia w przypadku zetknięcia z inną, pierwszą napotkaną molekulą. Jednocześnie, energia oddziaływania (E_I) powinna być nieznacznie większa niż energia kinetyczna (E_K), ponieważ w przeciwnym razie nie byłoby możliwe oddziaływanie międzymolekularne prowadzące do stabilizacji nadstruktury. Podsumowując i łącząc wszystkie powyższe zależności, proces samoorganizacji molekuł na powierzchni ma szansę wystąpić, gdy spełniona jest następująca nierówność energetyczna $E_D < E_K \leq E_I < E_B$ ¹⁰⁷.

Przeprowadzone tu rozumowanie ma sens, gdy istnieje pewna równowaga pomiędzy zdolnością molekuł do dyfuzji (ich dyfuzyjnością D) a tempem wzrostu ilości zaadsorbowanych molekuł na powierzchni (wielkością strumienia S). Stosunek tych wielkości można interpretować jako średni dystans na jakim dochodzi do spotkania dwóch molekuł na powierzchni. Należy podkreślić, że samoorganizacja może wystąpić, gdy dyfuzja jest procesem dominującym. W takim scenariuszu zaadsorbowana molekula ma szansę migrować po powierzchni wystarczająco długo, by znaleźć optymalne ułożenie

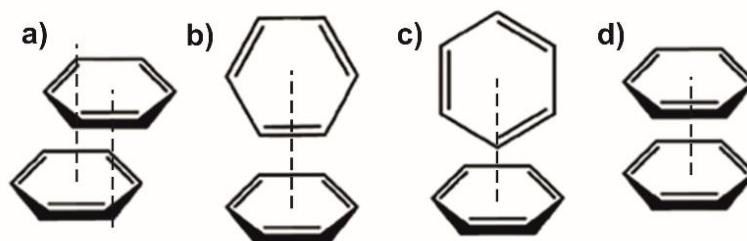
^[15] W wyniku podgrzania tygła, molekuly sublimują i formują strumień. Oznacza to, że zwiększa się ich energia wewnętrzna, którą mogą obniżyć (wykorzystać lub przekształcić) na powierzchni.

(najkorzystniejsze energetycznie) tj. utworzyć załączek^[16] dla wzrostu nadstruktury (np. na defekcie powierzchni, krawędzi powierzchni) lub przyłączyć się do już istniejącego fragmentu nadstruktury powodując jej dalszy optymalny wzrost. Sytuacja ulega zmianie, gdy przy stałej dyfuzyjności D zwiększa się wielkość strumienia molekuł S . W takiej sytuacji, molekuly stopniowo tracą możliwość eksplorowania powierzchni w wyniku blokowania sterycznego i ograniczeń kinetycznych. Wzrost w takich warunkach jest określany w literaturze mianem porządkowania kinetycznego (ang. self-organisation)¹⁰⁷ i może doprowadzić do tworzenia ciekawych nadstruktur metastabilnych¹⁰⁸. Warto wspomnieć, że dyfuzyjność (D) można zwiększyć, gdy molekuly są nanoszone na rozgrzaną powierzchnię. Taki zabieg pozwala wpływać na równowagę wzrostu samoorganizujących nadstruktur, co jest szczególnie ważne w sytuacji, gdy nie ma możliwości precyzyjnego kontrolowania wielkości strumienia molekuł S . Bardzo ciekawy efekt można obserwować w przypadku, gdy powierzchnia z naniesionymi już molekulami zostanie poddana wygrzewaniu. O ile nie doprowadzi się do desorpcji molekuł z powierzchni, to koncentracja molekuł jest stała. Molekuly budujące nadstrukturę, mimo posiadanych ograniczeń sterycznych, występujących oddziaływań międzymolekularnych i oddziaływań molekula-powierzchnia, mogą zmienić swoje pozycje i migrować na niewielkie odległości prowadząc do reorganizacji nadstruktury. W nowej nadstrukturze molekuly mogą być inaczej ułożone siebie i względem powierzchni.

Kolejnym ważnym zagadnieniem są oddziaływania międzymolekularne. Oddziaływania między molekulami mogą mieć różną naturę (typ oddziaływania) i energię wiązania (E_B) – można je podzielić na kowalencyjne i niekowalencyjne. Wiazania kowalencyjne, w tym metaliczne między atomami metali związków metaloorganicznych, miałyby znaczenie np. gdyby między jednostkami budującymi nadstrukturę zachodziły reakcje polimeryzacji prowadzące do tworzenia struktur typu COF (ang. covalent organic frameworks)¹⁰⁹. W rozprawie nie są analizowane molekuly organiczne, które wyposażone są w grupy funkcyjne umożliwiające tego typu oddziaływanie. Z punktu widzenia rozprawy, oddziaływaniami związanymi z samoorganizacją są oddziaływania niekowalencyjne. Do tej grupy należą wiazania wodorowe (i pokrewne), wiazania elektrostatyczne jonowe, oddziaływania elektrostatyczne dipolowe, kwadrupolowe oraz szeroko pojęte oddziaływania van der Waalsa (w tym siły Keesoma, Debye'a i dyspersyjne

^[16] Odczuwalna jest analogia między załączkiem krystalizacji a punktem wzrostu samoorganizujących struktur na powierzchni.

Londona)¹⁰⁷. Oddziaływania te różnią się kierunkowością i selektrywnością, ale przede wszystkim zasięgiem. W przypadku dużych molekuł organicznych, takich jak rozważane w pracy porfiryny i ftalocyjaniny, oddziaływania można by podzielić na krótkozasięgowe i dalekozasięgowe. Oddziaływania krótkozasięgowe mają znaczenie tak naprawdę między fragmentami sąsiadujących molekuł, które są blisko siebie (np. < 0.5 nm), co oznacza, że mają oddziaływania te mają znaczenie w miejscu „styku”. Natomiast w przypadku oddziaływań dalekozasięgowych musimy wziąć pod uwagę oddziaływania między wszystkimi parami atomów budujących sąsiadujące molekuły. Efekt końcowy jest wynikiem addytywności tych oddziaływań. Wymienione oddziaływania można uznać za bezpośrednie w kontekście tworzenia nadstruktur. Natomiast można jeszcze wymienić oddziaływania pośrednie tj. oddziaływania, w których powierzchnia uczestniczy w samoorganizacji. Ciekawymi przykładami mogą być tu procesy mediowane rekonstrukcją podłoża lub zmianą rekonstrukcji^{110,111}. Oddziaływań tego typu nie należy mylić z oddziaływaniami molekula-powierzchnia, w których to fragment molekuly może utworzyć wiązanie z atomami podłoża. Taki przypadek może być zrealizowany, gdy molekula posiada grupę funkcyjną zdolną do wytworzenia wiązań z powierzchnią (np. grupa COOH i powierzchnia TiO₂), gdzie w literaturze taki efekt przyjęło się nazywać „kotwiczeniem”^{36,37}.



Rysunek 4 – Podstawowe konfiguracje pierścieni aromatycznych obrazujące typy oddziaływań typu $\pi - \pi$: a) "parallel displaced", b) "edge-to-face", c) "T-shaped" oraz d) "parallel stacked".

Warto zwrócić uwagę na to, że rozważane w pracy molekuły organiczne posiadają w swojej budowie różne pierścienie aromatyczne, co wiąże się z występowaniem zdelokalizowanych elektronów π . Ich obecność sprawia, że aromatyczne fragmenty sąsiadujących molekuł mogą ze sobą oddziaływać elektrostatycznie. To oddziaływanie o naturze niekowalencyjnej jest znane w literaturze jako oddziaływanie typu $\pi - \pi$ (ang. $\pi - \pi$ stacking)^{112,113}. Ze względu na rozkład przestrzenny elektronów π wokół pierścienia aromatycznego, istnieją konfiguracje, dla których to oddziaływanie ma największe

znaczenie – są one przedstawione na *Rysunku 4*. W zależności od wzajemnego ułożenia i odległości między środkami pierścieni - wyróżnia się kilka typów (stosów) o charakterze efektywnie przyciągającym: (a) „parallel displaced”, (b) „edge-to-face” oraz (c) „T-shaped”^{114,[17]}. W literaturze wskazuje się również ułożenie typu (d) „parallel stacked”, jednak wydaje się, że nie jest to ułożenie optymalne ze względu na możliwość wystąpienia odpychania elektrostatycznego¹¹³. Należy również wskazać, że nie są to jedyne typy jakie obserwuje w związku z występowaniem elektronów π ¹¹⁵, przez co oddziaływania π są często rozważane przy okazji omawiania innych oddziaływań np. van der Waalsa. Przyciągający charakter oddziaływań π pozwala zakładać ich aktywny udział w samoorganizacji molekularnej i stabilizacji tworzonych nadstruktur. Modele ułożenia molekuł w nadstrukturze będące rezultatem pomiarów mikroskopowych często pozwalają na zaproponowanie konkretnego typu oddziaływań $\pi - \pi$, jaki występuje między aromatycznymi fragmentami sąsiadujących molekuł.

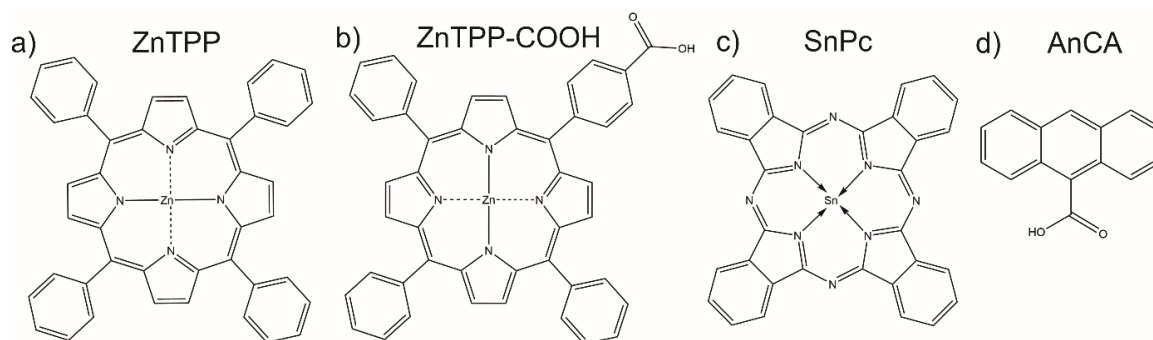
Warto zdawać sobie sprawę, że między molekułami, ich fragmentami i atomami powierzchni występują jednocześnie różne typy oddziaływań. Ich odseparowanie jest praktycznie niemożliwe, a w ramach poprawnego opisu możemy jedynie wskazać oddziaływania, które mogą dominować w danym przypadku.

V. Zdefiniowanie problemów badawczych, opis badań i analiza wyników

Rozprawa doktorska pt. „*Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutyli i anatazu*” jest poświęcona zagadnieniom związanym z adsorpcją wybranych molekuł organicznych na najstabilniejszych monokrystalicznych powierzchniach rutyli i anatazu, polimorfów ditlenku tytanu TiO_2 . Celem ogólnym było zbadanie możliwości tworzenia nadstruktur molekularnych oraz ich opis przy użyciu mikroskopii skanującego próbnika (SPM), z naciskiem na pomiary w temperaturze pokojowej (RT) i szczególną ostrożność na pokrycia bliskie monowarstwie (ML). Systematyczny przegląd literatury prowadzony w trakcie studiów doktoranckich i prac nad rozprawą doktorską, autor wykorzystywał do definiowania problemów badawczych stanowiących luki w ówczesnym stanie wiedzy i techniki. Każdy z przedstawionych niżej problemów badawczych został zwieńczony artykułem i stanowi przypadek wcześniej niepublikowany z punktu widzenia badań podstawowych nad DSSC.

^[17] Z powodu braku jednoznacznego i prostego tłumaczenia na język polski pozostajemy przy nazwach w języku angielskim. Przeglądając literaturę należy zachować ostrożność, ponieważ użyte w rozprawie sformułowania opisujące przypadki oddziaływań $\pi - \pi$ mogą występować pod innymi nazwami, mimo że dotyczą tego samego przypadku.

Poniższa ilustracja (Rysunek 5) przedstawia molekuly używane podczas eksperymentów na powierzchniach rutylu i antazu TiO_2 . Taki zestaw pozwala na rozważenie różnych aspektów mających wpływ na proces samoorganizacji i kotwiczenia molekuł. m.in obecność grupy kotwiczącej a wielkość molekuly, planarność molekuly i jej brak, rola oddziaływań międzymolekularnych typu $\pi - \pi$.



Rysunek 5 – Wzory strukturalne molekuł używanych podczas eksperymentów na powierzchniach rutylu i anatazu TiO_2 . a) ZnTPP - mezo-tetrafenyloporfiryne cynkowa (ang. zinc (II) meso-tetraphenylporphyrin), b) ZnTPP-COOH - mezo-tetrafenyloporfiryne cynkowa z grupą karboksylową (ang. zinc (II) 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin), c) SnPc - ftalocyjanina cynowa (ang. tin (II) phthalocyanine), d) AnCA - kwas antraceno-9-karboksylowy (ang. 9-anthracenecarboxylic acid).

Pierwszy problem badawczy dotyczył sprawdzenia czy na powierzchni anatazu (101) może zachodzić samoorganizacja dużych molekuł organicznych takich jak porfiryny. Przeglądając literaturę, oprócz omawianego tu artykułu [ASS 2018]¹¹⁶, można wskazać jedynie prace doświadczalne dotyczące badań adsorpcji i samoorganizacji cząsteczek tj. O_2 ¹¹⁷, H_2O ¹¹⁸, CO ¹¹⁹ oraz małych molekuł organicznych tj. katecholu¹²⁰, azobenzenu¹²¹. Jedynym wyjątkiem jest praca opisująca adsorpcję barwnika określonego w literaturze jako N3¹²², ale skupia się ona bardziej na pojedynczych molekułach. Do eksperymentu wybrano porfiryne cynkową ZnTPP (Rysunek 5a), której zachowanie adsorpcyjne zostało już szczegółowo opisane na powierzchni rutylu (110) – (1x1)^{123,124} oraz rutylu (011) – (2x1)¹²⁵.

[ASS 2018] Molekuly ZnTPP adsorbują na powierzchni antazu (101) poziomo tzn. w konfiguracji, w której płaszczyzna molekuly jest równoległa do płaszczyzny powierzchni. W przypadku małych pokryć, porfiryny cynkowe układają się preferencyjnie na krawędziach oznaczonych w publikacji jako B. Krawędzie typu B odpowiadają dłuższym podstawom trapezowatych tarasów i są równoległe do kierunku [010]. Molekuly adsorbują wzdłuż krawędzi tworząc łańcuchy molekularne, tak, że porfiryny sąsiadują ze sobą dwoma grupami fenyłowymi (przekątna molekuly tworzy w przybliżeniu kąt 45 stopni z kierunkiem [010]). Taka orientacja molekuly względem charakterystycznych rzędów TiO_2 jest oznaczana w literaturze jako pozycja kwadratu (ang. square). Widoczna

preferencja do organizacji na krawędziach typu B może być związana z ich geometrią, ponieważ są to krawędzie najbardziej płaskie z występujących [ASS 2018 – Fig.4]. Ułatwia to molekułom dopasowanie się (bez nadmiernej deformacji) do pozycji, w której atom Zn porfiryny znajduje się w pobliżu pary $O_{2c}-Ti_{5c}$. Ponadto można zaobserwować również pojedyncze stabilne^[18] porfiryny cynkowe poza krawędziami, ale ich położenie wskazuje na adsorpcję w pobliżu defektów powierzchni. Warto zwrócić uwagę, że ze wzrastającym pokryciem niektóre molekuly znajdujące się na krawędziach, pozostając w pozycji „square”, nieznacznie się rozsuwają wzdłuż kierunku [10-1] celem gęstszego upakowania [ASS 2018 – Fig.5]. W pełni uporządkowana i współmierna^[19] nadstruktura występuje dopiero dla pokryć bliskich monowarstwie. Położenie molekuł można opisać wektorami $\mathbf{A} = 3a + b$ oraz $\mathbf{B} = -3a + b$, gdzie a i b odpowiadają wektorom opisującym komórkę elementarną powierzchni anatazu (101) tj. $3.78\text{\AA}$ (wektor a) oraz $10.24\text{\AA}$ (wektor b) [ASS 2018 – Fig. 6]. Molekuly ZnTPP samoorganizując w warstwę dążą do tego, aby centrum molekuly znajdowało się w pobliżu pary $O_{2c}-Ti_{5c}$, natomiast przeciwległe grupy fenylowe leżały wzdłuż charakterystycznych rzędów. Taką orientację w literaturze przyjęto nazywać orientacją krzyża (ang. cross). Jednak na obrazach STM obserwuje się niewielką rotację płaszczyzny molekuly względem ułożenia typu „cross”, co skutkuje występowaniem dwóch domen. Nieidealność ułożenia związana ze skrzyżowaniem w płaszczyźnie (jak podejrzewa autor) pozwala na niwelowanie naprężeń jakie mogłyby pojawić się w warstwie w związku z tym, że na powierzchni występują defekty, granice domen oraz tym, że na krawędziach molekuly są ułożone w pozycji „square”, a nie „cross”. Mimo, że same molekuly ZnTPP bardzo słabo oddziałują z powierzchnią anatazu to nadstruktura wynikająca z ich samoorganizacji jest wyjątkowo stabilna co jest nie tylko kwestią ograniczeń sterycznych, ale również oddziaływań typu $\pi - \pi$ ^{126,113}, które występują między grupami fenylowymi sąsiadującymi molekuł.

Samoorganizację molekuł ZnTPP na powierzchni anatazu (101) można porównać z tą obserwowaną na powierzchni rutylu (110)^{123,124}, gdzie molekuly również adsorbują poziomo. W przypadku małych pokryć molekuly także słabo oddziałują z powierzchnią i obserwuje się ich mobilność. Przy większych pokryciach, molekuly ZnTPP samoorganizują na rutylu (110) w nadstrukturę, gdzie molekuly są ułożone w pozycji

^[18] W tej pracy przez zwrot stabilne należy rozumieć molekuly niemobilne lub unieruchomione w związku z występującymi oddziaływaniami lub ograniczeniami sterycznymi. Oznacza też stabilne w warunkach skanowania tzn. skanujące ostrze SPM nie powoduje ich ruchu.

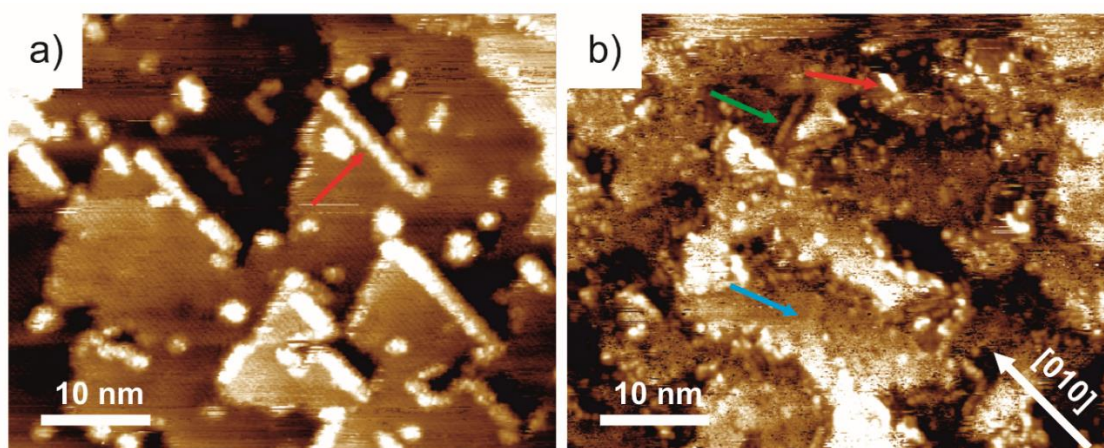
^[19] Współmierność oznacza, że wektory opisujące komórkę elementarną nadstruktury można opisać za pomocą wektorów opisujących komórkę elementarną powierzchni (nadstruktura współmierna z podłożem).

„square” z atomem Zn umieszczonym nad rzędami O_{2c} . Dalszy opis nadstruktury jest różny w przypadku cytowanych prac. W artykule¹²³ molekuly adsorbują tworząc nadstrukturę opisaną wektorami $\mathbf{A} = 5a + b$ oraz $\mathbf{B} = -2a - 2b$, natomiast w pracy¹²⁴ molekuly ZnTPP adsorbują organizując się w nadstrukturę opisaną wektorami $\mathbf{A} = 4a - b$ oraz $\mathbf{B} = 2a + 2b$. W tej notacji wektory a i b odpowiadają wektorom opisującym komórkę elementarną powierzchni rutylu (110) tj. 2.96Å (wektor a) oraz 6.49Å (wektor b). Różnica w otrzymanej nadstrukturze jest niezwykle ciekawa i wynika najprawdopodobniej z różnej metodyki uzyskania monowarstwy. W pierwszej pracy autorzy na powierzchnię rutylu nanieśli wielowarstwę ZnTPP, a następnie zdesorbowali nadmiar molekuł poprzez wygrzewanie w 150°C. Natomiast w drugiej wymienionej pracy^[20], molekuly były naniesione w ilości niezbędnej do uzyskania monowarstwy na próbkę w temperaturze pokojowej, a powierzchnia nie była poddana późniejszemu wygrzewaniu. Pomijając wskazane wyżej różnice, zarówno w przypadku powierzchni anatazu (101) jak i rutylu (110), molekuly ZnTPP adsorbują poziomo i samoorganizują w dobrze zdefiniowaną nadstrukturę, gdzie oddziaływania typu $\pi - \pi$ między grupami fenyłowymi sąsiadnych molekuł odgrywają kluczową rolę. Rozważając proces samoorganizacji molekuł ZnTPP warto w celach porównawczych wspomnieć również pracę opisującą ich zachowanie adsorpcyjne na powierzchni rutylu (011)¹²⁵. Molekuly również adsorbują poziomo i są mobilne w przypadku małych pokryć (choć widać ich preferencyjną mobilność wzdłuż rzędów powierzchni w kierunku [0-11]). Natomiast wraz z rosnącym pokryciem nie tworzą dobrze zdefiniowanej nadstruktury, jak w przypadku powierzchni (110) rutylu i (101) anatazu. Molekuly ZnTPP przyjmują losowo orientację analogiczną do ułożenia „square” i „cross” (bez wyraźnej preferencji), przez co odległości między środkami molekuł, a zatem grupami fenyłowymi, są większe. W związku z tym stabilność monowarstwy raczej wynika z ograniczeń sterycznych niż silnego wpływu oddziaływań międzymolekularnych.

Porównując zachowanie molekuly ZnTPP na trzech różnych powierzchniach TiO_2 można odważyć się stwierdzić, że na proces samoorganizacji molekuł ma wpływ symetria ułożenia atomów powierzchniowych. Biorąc pod uwagę skomplikowanie geometrii, zygzakowany wzór tworzony przez tleny O_t i O_b na powierzchni (011) może stanowić przeszkodę w samoorganizacji ZnTPP. Problem ten nie występuje w przypadku powierzchni anatazu (101) i rutylu (110), na których atomy tlenu są ułożone symetrycznie wzdłuż rzędów.

^[20] Autor brał udział w powstaniu cytowanej pracy, lecz ze względu na drugorzędny wkład, artykułu nie włączono do rozprawy.

W ramach części dotyczącej [ASS 2018] autor wykonał jeszcze jeden eksperyment, w którym zweryfikowano proces adsorpcji molekuły ZnTPP-COOH (*Rysunek 5b*) na powierzchni anatazu (101). Molekuły te posiadają grupę kotwiczącą COOH, stąd spodziewanym rezultatem była większa stabilność i związanie się molekuł z powierzchnią anatazu. Dla niewielkich pokryw, podobnie jak w przypadku ZnTPP, zaobserwowano tworzenie łańcuchów molekularnych wzdłuż krawędzi typu B (*Rysunek 6a* - czerwona strzałka). W przypadku pokryw bliskich monowarstwie zaobserwowano dodatkowe stabilne łańcuchy molekuł ZnTPP-COOH w pobliżu innych typów krawędzi (*Rysunek 6b* – zielona strzałka). Zaskoczeniem było to, że nie udało się uzyskać żadnej konkretnej nadstruktury. W eksperymencie nie udało się uzyskać monowarstwy, a uzyskany obraz tarasów z naniesionymi molekułami był rozmyty w związku z występującymi niestabilnościami złącza tunelowego podczas skanowania, co wskazuje na interakcję ostrza STM ze skanowanymi molekułami.



Rysunek 6 – Mapy STM powierzchni anatazu (101) po naniesieniu molekuł ZnTPP-COOH celem uzyskania pokrycia powierzchni rzędu (a) 0.2ML oraz (b) ok. 1ML. Czerwone strzałki oznaczają stabilne łańcuchy molekuł przy krawędziach typu B, zielona strzałka wskazuje przykład łańcuchów molekularnych utworzonych przy innych typach krawędzi, natomiast niebieska strzałka wskazuje fragment tarasu z naniesionymi molekułami. Rozmyte kształty widoczne na ilustracji można interpretować jako niestabilne i słabo związane molekuły – mobilne w warunkach skanowania. Parametry skanowania (stany nieobsadzone): (a) $U = 1.54$ V, $I_t = 21$ pA; (b) $U = 1.5$ V, $I_t = 31$ pA; Rozmiary map STM: 50 nm $\times$ 40 nm.

Otrzymane rezultaty dla anatazu (101) były niezgodne z oczekiwaniami, ponieważ na powierzchniach rutylu (110) oraz rutylu (011) obecność grupy karboksylowej w strukturze barwnika miała pozytywny wpływ na ich stabilność. W przypadku rutylu (110)¹²⁴, molekuły ZnTPP-COOH adsorbują również poziomo, ale w porównaniu do porfiryń bez grupy karboksylowej są stabilne w przypadku małych pokryw. Molekuły ZnTPP-COOH (podobnie jak ZnTPP) tworzą współmierną nadstrukturę, w której molekuły są ułożone w pozycji “square” z atomem Zn nad rzędami tlenowymi. Różnicą jest nieznaczna zmiana wymiarów komórki elementarnej nadstruktry związana z obecnością

grupy karboksylowej w strukturze molekuly. Jeřli chodzi o powierzchnię rutylu (011)¹²⁵, obserwuje się zupełną zmianę zachowania molekuł ZnTPP-COOH w stosunku do molekuł ZnTPP. Porfiryne wyposażone w grupę karboksylową wraz ze wzrostem pokrycia formują łańcuchy molekularne wzdłuż charakterystycznych rzędów powierzchni. W łańcuchach molekuly przyjmują pozycję pochyloną (skośną) (płaszczyzna molekuly tworzy kąt z płaszczyzną powierzchni), gdzie grupa COOH znajduje się nad rzęдами tlenu, a sąsiadujące molekuly są stabilizowane przez oddziaływania typu $\pi - \pi$ ^{126,113}.

Przeprowadzone eksperymenty oraz analiza porównawcza z literaturą pozwoliły na potwierdzenie tezy sformułowanej następująco: *Samoorganizacja porfiryne cynkowych bez grupy kotwiczącej zachodzi na powierzchni anatazu (101)*. Dodatkowo, rozważania dotyczące porfiryne cynkowej z grupą karboksylową (ZnTPP- COOH) pokazały, że grupa kotwicząca może zmienić znacząco zachowanie adsorpcyjne, a efekt końcowy jest kompromisem między występującymi oddziaływaniami międzymolekularnymi.

Następna grupa eksperymentów dotyczyła zweryfikowania sposobu adsorpcji ftalocyjaniny cyny (SnPc) (*Rysunek 5c*) na powierzchniach rutylu (011) [JPCC 2019]¹²⁷ oraz rutylu (110) [BJNANO 2020]¹²⁸. Molekuła SnPc jest bardzo ciekawym przedstawicielem rodziny ftalocyjanin metalowanych ze względu na swój wygięty kształt przypominający parasol (w literaturze kształt ten jest określany jako ang. umbrella-shaped, saucer-shaped lub shuttlecock-type). Molekuła swój oryginalny, nieplanarny kształt zawdzięcza atomowi cyny Sn, który umieszczony w pozycji centralnej rozpycha molekułę zmuszając ją do wygięcia. Nieplanarność ułożenia atomów w strukturze SnPc prowadzi do tego, że molekuła posiada stały moment dipolowy. Ftalocyjaniny metalowane były przedmiotem szczegółowych rozważań dotyczących wpływu atomu centralnego na adsorpcję i oddziaływania z powierzchnią krzemu Si(111)¹²⁹. Natomiast wpływ atomu metalu w strukturze ftalocyjanin (Pc) na zachowanie adsorpcyjne na powierzchni TiO₂ nie był do tej pory przeanalizowany kompleksowo. Przeglądając literaturę można trafić na prace dotyczące adsorpcji molekuł CuPc¹³⁰ oraz ZnPc¹³¹ na powierzchni (011) – (2x1) rutylu TiO₂. Nieznacznie bogatsza jest bibliografia dotycząca powierzchni (110) – (1x1), na której zweryfikowano zachowanie ftalocyjanin tj. CoPc¹³², FePc¹³³. Wszystkie przywołane ftalocyjaniny są molekułami planarnymi, stąd porównanie ich z zachowaniem molekuly SnPc pozwoliło na wyciągnięcie ciekawych wniosków.

[JPCC 2019] W przypadku niewielkich pokryć powierzchni rutylu (011), pojedyncze molekuly są wysoce mobilne, co uniemożliwia ich zobrazowanie za pomocą STM. Takie zachowanie jest obserwowane, aż do powstania monowarstwy poziomo

leżących molekuł. Nie zauważono tworzenia żadnego uporządkowania bliskiego bądź dalekiego zasięgu, a ftalocyjaniny są nieznacznie mniej ruchliwe ze względu na ograniczenia steryczne. Naniesienie większych ilości molekuł (ekwiwalent 5-7 monowarstw)^[21] prowadzi do tworzenia nadstruktury, która nie jest kolejną warstwą poziomoleżących ftalocyjanin. Powierzchnię rutylu (011) pokrywają wyspy molekularne o nieregularnych kształtach, których rozmiar jest głównie ograniczony przez wielkość tarasów atomowych. Nadstuktura, oznaczona jako faza A, jest współmierna z siecią podłoża, a w jej obrębie można wyróżnić lustrzane domeny względem kierunku [01-1] (opisane jako A oraz A'). Uporządkowanie można zdefiniować za pomocą par wektorów $\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -3 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ (A) i $\begin{bmatrix} X' \\ Y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -2 \\ 1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ (A'), gdzie wektory x i y odpowiadają wymiarom komórki elementarnej sieci rutylu (011) (x - 9.17 Å, y - 5.45 Å). Pojedyncze molekuly SnPc tworzące fazę A są zaadsorbowane w pozycji skośnej względem płaszczyzny rutylu (011) z atomem Sn ftalocyjaniny skierowanym ku powierzchni. Ciekawy efekt reorganizacji molekuł uzyskano w wyniku wygrzewania jej w temperaturach powyżej 200°C. Molekuly zmieniają swoje położenie oraz pozycję względem powierzchni ustawiając tak, aby płaszczyzna SnPc była prostopadła do płaszczyzny rutylu. Powstała nadstuktura (nazwana fazą B) nie wykazuje współmierności z siecią podłoża, ale w jej przypadku obserwuje się również domeny lustrzane. Zachowanie adsorpcyjne molekuł sugeruje, że oddziaływania międzymolekularne typu $\pi - \pi$ między sąsiadującymi ftalocyjaninami dominują nad ich oddziaływaniem z powierzchnią i odpowiedzialne są za stabilność nadstruktur. Dodatkowe pomiary KPFM pozwoliły na wyznaczenie momentu dipolowego pojedynczej molekuly SnPc w oparciu o wzór Helmholtza¹³⁴ - $\mu_{\text{mol}} = 0.83 \pm 0.12$ D.

[BJNANO 2020] Na powierzchni rutylu (110) pojedyncze molekuly adsorbują w pozycji poziomej i są bardzo mobilne – podobnie jak w przypadku rutylu (011). Ze wzrastającym pokryciem nie obserwuje się tworzenia żadnej uporządkowanej nadstruktur. Natomiast ftalocyjaniny tworzące monowarstwę nie leżą idealnie poziomo. Prawdopodobnie, ze względu na nieplanarny kształt sąsiadujące molekuly nakładają się na siebie, co powoduje ich steryczne blokowanie i stabilizację. Nie jest również widoczna preferencja ułożenia atomu cyny względem powierzchni, ponieważ obserwuje się molekuly skierowane do powierzchni (Sn-down) oraz od powierzchni (Sn-up).

^[21] W tym przypadku, zwrot ekwiwalent monowarstwy zastosowano w celu określenia ilości naniesionych molekuł. Należy go interpretować następująco - ekwiwalent 5 monowarstw oznacza, że naniesiono ilość molekuł, która utworzyłaby 5 warstw płaskoleżących molekuł.

Analogicznie do schematu eksperymentu dla rutylu (011), warstwę molekuł wygrzano powyżej 200°C. W tym przypadku nie zaobserwowano reorganizacji molekuł i przyjęcia przez nie pozycji skośnej bądź pionowej. Wygrzanie nie spowodowało również samoorganizacji w uporządkowaną nadstrukturę, oprócz przejścia wszystkich molekuł Sn-up w ftalocyjaniny Sn-down, wskazując tym samym preferowany stan molekuły. W przypadku naniesienia większych ilości molekuł (> 1 ML) obserwowano nieuporządkowany wzrost płaskoleżących molekuł warstwa po warstwie. Dalsze eksperymenty LT-STM i obliczenia DFT skupiły się na dokładnej weryfikacji wyglądu molekuły i określenia jej ułożenia na powierzchni.

Przeprowadzone eksperymenty wskazały nie tylko bardzo wyraźny wpływ orientacji powierzchni rutylu na adsorpcję molekuł SnPc, ale również prezentują zupełnie inne zachowanie niż planarne ftalocyjaniny. W przypadku powierzchni rutylu (011) można porównać je z molekułami CuPc¹³⁰ oraz ZnPc¹³¹. W przypadku ftalocyjaniny miedziowej nie wiemy nic o jej zachowaniu dla małych pokryć. Natomiast molekuły te formują monowarstwę, w której można dostrzec tylko krótkozasięgowane uporządkowanie. Molekuły CuPc adsorbują w pozycji płaskiej przyjmując konfigurację „square” z atomem metalu umieszczonym nad rzędami tlenu na powierzchni (011). Obserwuje się ich organizację, w krótkie łańcuchy wzdłuż kierunku [01-1] lub uporządkowanie typu szachownica (ang. chess-board-like). Nanoszenie większych ilości molekuł (> 1 ML) prowadzi do wystąpienia trzech różnych form uporządkowania pojawiających się wraz ze stopniowym wygrzewaniem powierzchni. W fazie I tworzą się nadstruktury składające się z równoległych rzędów naprzemiennie poziomo i pionowo zaadsorbowanych molekuł. Wygrzanie powierzchni powyżej 150°C prowadzi do zaniku opisanej fazy i przejścia w uporządkowanie typu c - (4 x 4) opisanego jako faza II, gdzie pojedyncze ftalocyjaniny przyjmują pozycję poziomą. Z kolei wygrzanie powyżej 200°C organizuje molekuły w gęsto upakowaną nadstrukturę pionowo ustawionych molekuł. Pewne podobieństwa można dostrzec w przypadku molekuł ZnPc¹³¹, które dla małych pokryć są również mobilne, ale obserwuje się ich preferencyjny ruch wzdłuż kierunku [01-1]. Ze wzrostem pokrycia można zauważyć, że ftalocyjaniny cynkowe adsorbują poziomo z atomem metalu ponad rzędami tlenu. Kolejnym podobieństwem jest występująca na monowarstwie samoorganizacja w dobrze zdefiniowane nadstruktury złożone ze skośnie ustawionych ftalocyjanin (innych niż w przypadku molekuł ZnPc). Porównując zachowanie metalowanych ftalocyjanin na powierzchni (011), na przykładzie planarnych CuPc i ZnPc oraz nieplanarnej molekuły SnPc, można wskazać wyraźny wpływ atomu centralnego na

sposób adsorpcji. Oprócz różnic w ułożeniu i tworzonych nadstrukturach, ciekawą obserwacją jest to, że w przypadku CuPc i ZnPc wzrost uporządkowanych wysp molekularnych następuje na monowarstwie działającej jak warstwa zwilżająca i ograniczającej wpływ powierzchni rutylu, co nie jest obserwowane w przypadku molekuł SnPc.

W przypadku powierzchni rutylu (110) zachowanie molekuł SnPc może być porównane wyłącznie z planarnymi molekułami CoPc oraz FePc. Ftalocyjaniny kobaltowe po naniesieniu na powierzchnię (110) adsorbują w pozycji poziomej, a ich dystrybucja jest losowa. Molekuły występują w pozycjach „cross” i „square” bez preferencji ułożenia na rzędach tlenów lub tytanów rutylu. Molekuły w monowarstwie nie wskazują uporządkowania dalekiego zasięgu, ale pewną samoorganizację można zaobserwować w przypadku nanoszenia większych ilości molekuł. Autorzy pracy nie przeprowadzili analizy tych struktur, jednak z obrazów STM można domniemać, że są to raczej nadstruktury złożone z molekuł ułożonych pionowo lub skośnie. Podobnie wnioski można wyciągnąć z map STM przedstawiających nadstruktury tworzone przez molekuły FePc na powierzchni rutylu (110). Mimo, że nie było możliwe przeprowadzenie dokładniejszej analizy tych nadstruktur to jest ono zdecydowanie różne niż obserwowane dla nieplanarnych molekuł SnPc.

Podsumowując, przeprowadzone eksperymenty oraz analiza porównawcza pozwoliły na potwierdzenie tezy sformułowanej następująco: *Atom metalu w strukturze molekularnej ftalocyjanin odgrywa znaczącą rolę w procesie adsorpcji na TiO_2 .*

Ostatni z przeanalizowanych tematów dotyczył adsorpcji molekuł AnCA^[22] na powierzchni rutylu (110) [JPCC 2022]¹³⁵. Strukturę barwnika można opisać potocznie jako molekułę antracenu wzbogaconą o grupę COOH w pozycji środkowej tj. 9 (*Rysunek 5d*). Molekuła jest znacznie mniejsza niż analizowane dotychczas porfiryny i ftalocyjaniny, jednak jest warta sprawdzenia, ze względu na to, że spełnia szereg wymagań stawianym barwnikom. Właściwości związane z transferem ładunku były już mierzone po naniesieniu AnCA na powierzchnię nanocząstek TiO_2 ^{136,137}. Natomiast morfologia struktur jakie tworzy na powierzchni rutylu (110) nie była nigdy wcześniej sprawdzona.

[JPCC 2022] Molekuły AnCA naniesione na powierzchnię rutylu (110) w przypadku małych pokryć (< 0.1 ML) adsorbują w losowych miejscach (bez widocznych preferencji tj. krawędzie tarasów). Pojedyncze molekuły są stabilne podczas skanowania,

^[22] W literaturze molekuła jest również oznaczana skrótem 9AC.

co sugeruje, że oddziałują z powierzchnią. Wraz ze wzrostem pokrycia obserwuje się samoorganizowanie molekuł w coraz większe ugrupowania (w tym kontekście ang. assemblies), a potem wyspy molekularne (ang. molecular islands). Wyspy są wydłużone w jednym kierunku (można wyróżnić krótką i długą oś), który jest równoległy do kierunku [1–10] powierzchni rutylu. Mechanizm wzrostu związany jest z preferencyjnym kierunkiem dyfuzji molekuł wzdłuż [001]. Dalsze nanoszenie molekuł powoduje łączenie się wysp i utworzenie dobrze zdefiniowanej monowarstwy współmiernej z podłożem. Molekuły AnCA w nadstrukturze ułożone są w sieć jodełkową (ang. herringbone), w której pojedyncze molekuły zaadsorbowane są w pozycji pionowej z grupą karboksylową umieszczoną nad rzędami Ti_{5c} . Nadstrukturę można opisać parą wektorów $\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$, gdzie x i y odpowiadają wektorom opisującym komórkę elementarną rutylu (110) ($x = 2.96 \text{ \AA}$, $y = 6.49 \text{ \AA}$). Tak gęste upakowanie pionowo adsorbujących molekuł sprzyja występowaniu silnych oddziaływań typu $\pi - \pi$, co w połączeniu z obecnością grupy kotwiczącej sprawia, że otrzymane warstwy są wyjątkowo stabilne (jak na tak małe molekuły). Taki wniosek można między innymi wyciągnąć z serii eksperymentów, w których powierzchnia z naniesionymi molekułami była wygrzewana. W wyniku wygrzewania w zakresie $150 - 200^\circ\text{C}$ (w zależności od pokrycia), uporządkowanie typu herringbone ulega nieodwracalnej przemianie w nieorganizowaną formę, przy czym desorpcja molekuł AnCA następuje dopiero w ok. $250 - 300^\circ\text{C}$ [JPCC 2022 – Fig. 4]. Ponadto molekuły, poprzedzając desorpcję z powierzchni, ulegają rozpadowi na antracen i pochodne grupy karboksylowej.

Molekuła AnCA wykazuje bardzo ciekawe zachowanie adsorpcyjne i tworzy bardzo stabilną i gęsto upakowaną nadstrukturę. Warto tutaj wskazać, że jest to modelowy przypadek kotwiczącego wpływu grupy COOH. W pracy¹³⁸ autorzy podjęli się opisu zachowania antracenu po naniesieniu na powierzchnię rutylu (110). Molekuły bez grupy karboksylowej adsorbują w pozycji poziomej i są mobilne na powierzchni. Natomiast w monowarstwie ruch antracenów jest raczej ograniczony sterycznie, a ułożenie molekuł nie sugeruje występowania oddziaływań typu $\pi - \pi$. Skutkiem jest desorpcja molekuł antracenu w dużo niższych temperaturach (maksimum desorpcji w ok. $87^\circ\text{C} \approx 360\text{K}$) niż w przypadku molekuł AnCA. Przeprowadzony eksperyment oraz analiza pozwoliły na potwierdzenie tezy sformułowanej następująco: *Obecność grupy karboksylowej COOH w strukturze molekuły AnCA pozwala na kotwiczenie do powierzchni rutylu (110).*

VI. Podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej

Praca doktorska zawiera opis nadstruktur i zachowania adsorpcyjnego wybranych molekuł na najstabilniejszych powierzchniach rutylu i anatazu TiO_2 . Ponadto, przeprowadzone badania pokazały, że metody mikroskopowe (SPM) stanowią bardzo użyteczną i skuteczną metodę obrazowania nadstruktur tworzonych przez barwniki oraz umożliwiają wyciągnięcie wielu cennych informacji na temat ich zachowania adsorpcyjnego.

Pierwszą omówioną molekułą była porfiryne cynkowa ZnTPP, której sposób adsorpcji i nadstrukturę zbadano po naniesieniu na powierzchnię anatazu (101)¹¹⁶ [ASS 2018]. Pomiary wykazały, że molekuły adsorbują poziomo i początkowo są mobilne (bardzo słabo oddziałują z powierzchnią), tworząc jedynie stabilne łańcuchy molekularne na określonych krawędziach tarasów powierzchni. Dla pokryć bliskich monowarstwie następuje ich samoorganizacja w dobrze zdefiniowaną nadstrukturę współmierną z podłożem, w której molekuły najprawdopodobniej stabilizowane są przez oddziaływania typu $\pi - \pi$ występujące między grupami fenyłowymi sąsiadujących barwników. Ten sam sposób stabilizacji zaobserwowano dla porfiryne cynkowych naniesionych na powierzchnię rutylu (110)¹²⁴. Warto wspomnieć, że w cytowanej pracy opisano również zachowanie molekuł ZnTPP-COOH. Molekuły te nie tylko adsorbują poziomo i samoorganizują się w dobrze określoną nadstrukturę, ale również obserwuje się ich kotwiczenie do powierzchni rutylu w przypadku małych pokryć. W celach porównawczych, autor rozprawy przeprowadził dodatkowy eksperyment, w którym na powierzchnię anatazu (101) naniesiono molekuły ZnTPP-COOH. Obecność grupy karboksylowej w strukturze molekuły nie spowodowała kotwiczenia tych porfiryne do powierzchni jak w przypadku rutylu, lecz wpłynęła negatywnie na proces ich samoorganizacji. Oprócz stabilnych łańcuchów molekularnych na krawędziach tarasu nie udało się wytworzyć i zobrazować dobrze zdefiniowanej nadstruktury. Podejrzewa się, że w tym przypadku płókształty charakter powierzchni anatazu i asymetria molekuły ZnTPP-COOH uniemożliwiają samoorganizację, a grupa karboksylowa nie ma możliwość związać się z powierzchnią ze względu na to, że molekuły adsorbują w geometrii poziomej. Eksperyment opisuje pierwszy przypadek samoorganizacji dużych molekuł organicznych na powierzchni anatazu i potwierdza tezę pracy doktorskiej: *Samoorganizacja porfiryne cynkowych bez grupy kotwiczącej zachodzi na powierzchni anatazu (101)*.

Kolejne eksperymenty dotyczyły adsorpcji nieplanarnych ftalocyjanin cyny SnPc na powierzchni rutylu (110)¹²⁸ [BJNANO 2020] oraz rutylu (011)¹³⁹ [JPCC 2019]. W przypadku powierzchni (011) molekuly są stabilne wyłącznie dla pokryw bliskich monowarstwie. Ftalocyjaniny cyny po naniesieniu tworzą dobrze zdefiniowaną nadstrukturę (fazę A), w której adsorbują w geometrii skośnej (płaszczyzna molekuly tworzy kąt ok. 57 stopni z płaszczyzną powierzchni) z atomem cyny ustawionym w stronę powierzchni rutylu. W wyniku wygrzewania, molekuly SnPc reorganizują w gęsto upakowaną nadstrukturę (fazę B), w której są one zaadsorbowane w geometrii pionowej. W obu fazach, między sąsiadującymi molekułami występują stabilizujące oddziaływania typu $\pi - \pi$. Zupełnie inne zachowanie adsorpcyjne obserwuje się w przypadku nanoszenia molekuł SnPc na powierzchnię (110). Molekuly adsorbują w geometrii poziomej i tworzą stabilną, lecz niezorganizowaną warstwę, w której atomy cyny są ustawione w kierunku powierzchni (Sn-down) lub od powierzchni (Sn-up). W wyniku wygrzewania nie następuje ich samoorganizacja, lecz obserwuje się nieodwracalną zmianę konfiguracji ftalocyjanin Sn-up w Sn-down. Porównanie zachowania adsorpcyjnego oraz nadstruktur tworzonych przez nieplanarne ftalocyjaniny cyny z ich planarnymi pochodnymi t.j. ftalocyjaniny miedziowych CuPc¹⁴⁰ i ftalocyjaninami cynkowych ZnPc¹³¹ udawania tezę: *Atom metalu w strukturze molekularnej ftalocyjanin odgrywa znaczącą rolę w procesie adsorpcji na TiO₂.*

Ostatni publikacja opisuje przypadek adsorpcji kwasu antaceno-9-karboksylowego na powierzchni (110) rutylu TiO₂¹³⁵ [JPCC 2022]. Celem eksperymentu było zweryfikowanie czy grupa karboksylowa pozwala na kotwiczenie molekuł dużo mniejszych niż porfiryny lub ftalocyjaniny, ale większych niż dotychczas badane kwasy^{141,142}. Molekuly AnCA kotwiczą się do powierzchni w geometrii pionowej i wraz ze wzrastającym pokryciem tworzą gęsto upakowaną i dobrze zdefiniowaną nadstrukturę (uporządkowanie jodełkowe, ang. herringbone). Stabilność nadstruktury wynika nie tylko z faktu kotwiczenia do powierzchni, ale również obecności oddziaływań typu $\pi - \pi$ między sąsiadującymi molekułami. Porównanie zachowania adsorpcyjnego molekuł AnCA z poziomo adsorbującą i mobilną molekułą antracenu (nie posiadającą grupy karboksylowej)¹³⁸ pozwoliło na udowodnienie tezy: *Obecność grupy karboksylowej COOH w strukturze molekuly AnCA pozwala na kotwiczenie do powierzchni rutylu (110).*

Z przeprowadzonych eksperymentów i dostępnej literatury można również wyciągnąć szersze wnioski na temat projektowania molekuł barwnika dedykowanych do

DSSC lub wskazać trendy w dalszym ich rozwoju. W przypadku barwników opartych o porfiryny i ftalocyjaniny, w mikroskopowych badaniach zachowania adsorbcyjnego molekuł na powierzchni monokryształów w próżni należy zwrócić uwagę na następujące aspekty:

- i. barwniki powinny tworzyć dobrze zorganizowane nadstruktury, w których pojedyncze molekuły adsorbują w geometrii innej niż pozioma – tzn. płaszczyzna molekuły jest pochylona (skośna) lub prostopadła względem płaszczyzny powierzchni. Takie ułożenie zapewnia największą gęstość upakowania (w rozumieniu ilości zaadsorbowanych molekuł na jednostkę powierzchni),
- ii. dobrze zorganizowane nadstruktury są najczęściej wynikiem zjawiska samoorganizacji molekuł. Samoorganizacja, która zachodzi na powierzchni w temperaturze pokojowej i nie musi być stymulowana np. termicznie, jest bardzo pożądana, ale jej wystąpienie jest niełatwe do przewidzenia. Samo zagadnienie jest nietrywialne przez to, że zależy od wielu czynników, w tym od oddziaływań molekuła – powierzchnia, oddziaływań molekuła – molekuła, ograniczeń sterycznych oraz obecności grup funkcyjnych np. kotwiczących. Biorąc pod uwagę punkt (i), warto rozważyć molekuły podstawione w pozycjach centranych atomami metali o dużych promieniach (Sn^{139}) lub związkami (np. Cl^- Mn^{143}), które spowodują, że molekuła staje się nieplanarna i może posiadać stały moment dipolowy. Nieplanarność i moment dipolowy mogą być wykorzystane do wymuszenia procesu porządkowania,
- iii. mając w pamięci punkt (ii), molekuła barwnika powinna posiadać dodatkowo grupy kotwiczące, które pozwolą na utworzenie wiązań zarówno z powierzchniami rutylu jak i anatazu. W przypadku rutylu dobrym kandydatem jest grupa karboksylowa COOH . Natomiast z punktu widzenia nanoszenia molekuł na anataz należy rozważyć alternatywne grupy kotwiczące oparte o pochodne prostych kwasów tj. boronowy lub fosfonowy¹⁴⁴. Warto rozważyć grupy kotwiczące, które są połączone z bazową molekułą za pomocą wiązania pojedynczego, które zapewnia swobodę rotacji,
- iv. ważną kwestią jest ułożenie grup kotwiczących w strukturze molekuły. Autor odnosi wrażenie, że najlepsze rezultaty mogłyby przynieść nieplanarne pochodne porfiryn lub ftalocyjanin z maksymalnie dwoma różnymi grupami kotwiczącymi z punktu (iii). W strukturze molekuły miałyby one leżeć na przekątnej – symetrycznie względem centrum molekuły,

- v. mnogość grup funkcyjnych w strukturze molekuly może mieć negatywny wpływ na samoorganizację czy tworzenie wiązań między barwnikiem a powierzchnią. Większa ilość grup funkcyjnych (większa niż zaproponowane dwie grupy kotwiczące) może doprowadzić do wystąpienia dodatkowych ograniczeń stetycznych lub zmienić oddziaływania międzymolekularne. W rezultacie mogłoby uniemożliwić samoorganizację, wymusić ułożenie poziome (płaszczyzna molekuly równoległa do płaszczyzny powierzchni) lub spowodować, że nadstruktura nie będzie gęsto upakowana. Kluczowe jest, aby molekuly barwnika tworzące nadstrukturę były związane z powierzchnią oraz silnie stabilizowane oddziaływaniami międzymolekularnymi z sąsiednimi molekułami,
- vi. zdecydowana większość badań skupia się na najstabilniejszych powierzchniach TiO_2 – rutyłu (110), rytulu (011) oraz anatazie (101). Takie podejście jest spowodowane najczęściej czasochłonnością eksperymentów (również w przypadku autora rozprawy). Jednak należy pamiętać, że w przypadku mikro- i nanokryształów TiO_2 (proszków), powierzchnie o innych orientacjach również mogą mieć znaczenie^{14,15,16,145}. tj. rutil (101), rutil (001), anataz (100) i anataz (001). Oznacza to, że w miarę możliwości rozważania należy rozszerzyć o badania adsorpcji barwników na wyżej wymienionych powierzchniach.

Obecne możliwości i nasza wiedza na temat syntezy związków organicznych pozwalają w zasadzie na wytworzenie prawie dowolnych kompleksów i pochodnych np. porfiryn i ftalocyjanin. Na szczególną uwagę w tej kwestii zasługują porfiryny, które są wyjątkowo „elastyczne”¹⁴⁶. Jednak z punktu widzenia tej rozprawy, należy sobie zdawać sprawę, że wyżej wskazane modyfikacje poprzez metalację i dołączenie kolejnych grup funkcyjnych prowadzą do zwiększenia masy cząsteczkowej. Jest to duży problem w przypadku badań mikroskopowych molekuł наносzonych termicznie na powierzchnie w próżni. Wzrost masy cząsteczkowej oznacza, że proszki molekuł umieszczone w komórce efuzyjnej trzeba podgrzewać do coraz wyższych temperatur, jeśli ma być uformowany ich strumień. Coraz wyższa temperatura tygielka (np. $T_{\text{tyg}} > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) powoduje, że w jego wnętrzu barwniki mogą zmienić swoją strukturę w wyniku różnych reakcji (w tym ulegać fragmentacji). W rezultacie niemożliwe jest ich naniesienie celem badania nadstruktur i zachowania adsorpcyjnego. Jest to jeden z powodów, dla których poszukuje się innych metod наносzenia dużych molekuł organicznych w warunkach próżniowych, tak aby przeprowadzenie analogicznych badań mikroskopowych było

możliwe. Szczególnie interesujące byłoby opracowanie prostej i łatwo kontrolowalnej metody nanoszenia z cieczy, która mogłaby zostać zaadaptowana w układach próżniowych. Co więcej, nanoszenie molekuł z cieczy byłoby również bliższe metodyce nanoszenia barwników w ogniwach DSSC, która zazwyczaj polega na zanurzeniu elektrody w roztworze zawierającym molekuły barwnika i wytworzeniu warstwy molekuł barwnika ^[23]. Wyzwanie dotyczące opracowania metody nanoszenia z cieczy zostało również podjęte przez autora podczas prac nad adsorpcją barwników na powierzchni TiO_2 , a efekty tych prac zostały przedstawione w dodatkowym rozdziale „Perspektywy – system nanoszenia cieczy na obiekt w próżni”.

Na koniec podsumowania, warto porównać warunki eksperymentalne do warunków produkcji i działania ogniw DSSC. Pierwszym tematem jest ciśnienie i otoczenie chemiczne. Przygotowanie powierzchni tlenku tytanu, nanoszenie molekuł oraz pomiary były przeprowadzane w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV), które niewątpliwie odległe są od warunków, w jakich są tworzone i działają ogniwa barwnikowe (molekuły barwnika zaadsorbowane na powierzchni elektrody mają stały kontakt z elektrolitem). Jednak praca w ściśle kontrolowanych warunkach (czyt. w próżni) pozwala na obrazowanie zachowania adsorpcyjnego barwników na powierzchni z lateralną molekularną zdolnością rozdzielczą oraz umożliwia odseparowanie się od wpływu innych czynników, a tym samym pozwala zbliżyć się do zrozumienia fundamentalnych zjawisk, które występują na powierzchni. Drugim aspektem prowadzonych badań jest temperatura. Barwnikowe ogniwa słoneczne są produkowane i pracują w temperaturach często wyższych niż 25°C . Z tego powodu autor zdecydował, że pomiary mikroskopowe były przeprowadzane głównie w temperaturze pokojowej (RT), natomiast obrazowanie w warunkach kriogenicznych (LT) było wykonywane dopiero w sytuacji, gdy pełne zrozumienie zachowania molekuł tego wymagało, np. [BJNANO 2020]. Z punktu widzenia samych pomiarów mikroskopowych (SPM), obrazowanie w warunkach kriogenicznych jest korzystniejsze, bo pozwala na wyeliminowanie wpływu drgań termicznych limitujących często rozdzielczość przestrzenną. W temperaturze pokojowej pomiary są z reguły bardziej wymagające i czasochonne. Nierzadko ze względu na mobilność molekuł i drgania termiczne, obrazowanie powierzchni w temperaturze pokojowej jest niemożliwe.

^[23] Ta uwaga tłumaczy również sens przeprowadzania przez autora eksperymentów, w których wytwarzane i badane są pokrycia bliskie monowarstwie (lub większe).

VII. Perspektywy – system nanoszenia cieczy na obiekt w próżni

Rozdział ten porusza kwestię poszukiwań alternatywnej drogi kontrolowanego i kompatybilnego próżniowo sposobu nanoszenia dużych molekuł organicznych. Ta część nawiązuje do wynalazku – systemu nanoszenia cieczy na obiekt w próżni, który powstał w ramach prac nad rozprawą doktorską. Zgłoszenie opisujące wynalazek jest zarejestrowane w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP) pod nazwą „Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt” – nr. P.440252^[24]. Szczegółowy opis wynalazku zawarty jest we wskazanym zgłoszeniu. W skrócie, przedmiotem wynalazku jest system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt. System składa się z modułu wytwarzania próżni, komory wstrzykiwania, w której odbywa się nanoszenie cieczy na obiekt oraz modułu wstrzykującego, który zawiera układ podzespołów do przygotowania cieczy z doprowadzeniem cieczy do igły wstrzykującej. Cechą wynalazku jest możliwość kontrolowanego wprowadzenia cieczy do układu próżniowego poprzez jego wstrzyknięcie w kierunku powierzchni próbki/obiektu. W efekcie możliwe jest uzyskiwanie cienkich warstw (nanometrowych), gdzie kontrola jest zapewniona m.in. przez zmianę parametrów natryskiwania poprzez regulację odległości igły od obiektu i parametrów pracy pulsacyjnej zaworu doprowadzającego medium gazowe do rezerwuaru z cieczą. W literaturze można znaleźć kilka rozwiązań opartych o nieznacznie podobne koncepcje^{147,148,149,150}, jednak obecna ocena wynalazku wskazuje, że zaproponowane rozwiązanie jest kompleksowe (jednolite), innowacyjne (spełnia wymóg nowości), wykazuje właściwy poziom wynalazczy oraz stosowalność przemysłową. Na dzień składania rozprawy zgłoszenie jest na etapie upubliczniania dla osób trzecich i będzie podlegać dalszej ocenie (oraz ewentualnemu rozszerzeniu poza procedurę UPRP).

Motywacją do podjęcia tematu opracowania alternatywnej metody nanoszenia były ograniczenia eksperymentalne, z jakimi autor spotkał się podczas poszukiwań barwników do badań. Można wskazać kilka powodów, dla których wiele ciekawych kompleksów porfiryn i ftalocyjanin nie może być naniesionych (łatwo lub wcale) z wykorzystaniem komórki efuzyjnej. Pierwsza kwestia została już wspomniana w poprzednim rozdziale tj. zbyt duża masa cząsteczkowa, a w związku z tym zbyt wysoka temperatura konieczna do wytworzenia kontrolowalnych strumieni molekularnych. Kolejnym powodem może być

^[24] Treść zgłoszenia została przygotowana we współpracy z kancelarią patentową współpracującą z UJ.

sytuacja odwrotna tzn. zbyt duże prężności par, które powodują, że proszek umieszczony w naparowywarce formuje strumień molekularny w temperaturze pokojowej w warunkach UHV. Ten przypadek można rozwiązać np. poprzez niestandardowe chłodzenie komórki efuzyjnej^[25] lub zaawansowaną modyfikację naparowywarki, w której zostaje ona odizolowana od komory próżniowej, pompowana różnicowo, a naparowywanie odbywa się przez zestaw zaworów lub/i przesłon. Podobne konstrukcje opisano w kontekście problemu utleniania źródeł MBE (ang. molecular – beam epitaxy)¹⁵¹. Ostatnim (i najciekawszym) przypadkiem są duże molekuly organiczne które są stabilne wyłącznie w roztworze (rozpuszczalniku) lub w warunkach normalnych są w stanie ciekłym – co całkowicie wyklucza możliwość ich naniesienia za pomocą standardowej komórki efuzyjnej. Należy wskazać, że rozwiązaniem w takim przypadku może być depozycja z wykorzystaniem elektrospreju^{152,153,154,155,156,157}, lecz jest to metoda trudna do opanowania (zdaniem autora), a sam układ bardzo skomplikowany i kosztowny.

Zaproponowany wynalazek proponuje ominięcie powyższych problemów. Ze względu na niewielką ilość przeprowadzonych eksperymentów, omawiany tu system nanoszenia cieczy należy rozpatrywać póki co w kategorii perspektyw. W zgłoszeniu patentowym zawarto opis eksperymentu, w którym na powierzchni rutylu (011) naniesiono roztwór etanolu i molekuł SnPc. W wyniku nanoszenia uzyskano powierzchnię pasywowaną molekułami etanolu oraz pokrytą nanometrowymi aglomeratami molekuł barwnika, co potwierdzono za pomocą pomiarów STM oraz spektrometrii mas jonów wtórnych SIMS (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry)^[26]. Otrzymane rezultaty można uznać jeszcze za dalekie od tych, jakie uzyskuje się za pomocą komórek efuzyjnych, ale należy mieć na uwadze, że wytworzona warstwa była mierzalna za pomocą mikroskopii STM, co motywuje i uzasadnia sens dalszych prac nad tym rozwiązaniem lub pokrewnym. W kolejnym kroku możnaby podjąć próbę wygrzania powierzchni w celu odparowania molekuł rozpuszczalnika (etanolu) i wymuszenia samoorganizacji molekuł barwnika na powierzchni, a uzyskane rezultaty porównać z pracą [JPCC 2019] opisującą zachowanie molekuł SnPc na powierzchni (011), gdzie molekuly były nanoszone za pomocą komórki efuzyjnej.

^[25] Komórki efuzyjne standardowo są chłodzone wodą o temperaturze nieznacznie niższej niż RT. Stosując tzw. chillery można bezpiecznie zmniejszyć temperaturę wody chłodzącej do 4 - 6 °C. Dodatkowa zmiana medium chłodzącego na roztwór glikolu (glikol etylenowy z wodą) umożliwia zmniejszenie temperatury medium w obiegu znacznie poniżej 0°C.

^[26] Pomiar SIMS pomógł przeprowadzić dr Paweł Dąbczyński [WFAIS UJ], któremu autor jest bardzo wdzięczny za wsparcie podczas eksperymentu.

Bibliografia

- (1) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. The Surface Science of Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 141–364. DOI:10.1038/nmat4578.
- (2) Batzill, M. The Surface Science of Graphene: Metal Interfaces, CVD Synthesis, Nanoribbons, Chemical Modifications, and Defects. *Surf. Sci. Rep.* **2012**, *67*, 83–115. DOI:10.1016/j.surfrep.2011.12.001.
- (3) Kovalenko, M. V.; Manna, L.; Cabot, A.; Hens, Z.; Talapin, D. V.; Kagan, C. R.; Klimov, V. I.; Rogach, A. L.; Reiss, P.; Milliron, D. J.; *et al.* Prospects of Nanoscience with Nanocrystals. *ACS Nano* **2015**, *9*, 1012–1057. DOI:10.1021/nn506223h.
- (4) Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1061–1105. DOI:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- (5) Barth, J. V.; Constantini, G.; Kern, K. Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces. *Nature* **2005**, *437*, 671–679.
- (6) Campbell, C. T. Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1–111. DOI:10.1039/ft9969201435.
- (7) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
- (8) Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47–154. DOI:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- (9) Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 1–103. DOI:10.1063/1.1992666.
- (10) Kolodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide-from Synthesis to Application: A Review. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 2833–2881. DOI:10.3390/ma7042833.
- (11) Low, J.; Cheng, B.; Yu, J. Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of TiO₂: A Review. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 658–686. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.09.093.
- (12) Kumar, S. G.; Rao, K. S. R. K. Zinc Oxide Based Photocatalysis: Tailoring Surface-Bulk Structure and Related Interfacial Charge Carrier Dynamics for Better Environmental Applications. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3306–3351. DOI:10.1039/c4ra13299h.
- (13) Karthikeyan, C.; Arunachalam, P.; Ramachandran, K.; Al-Mayouf, A. M.; Karuppuchamy, S. Recent Advances in Semiconductor Metal Oxides with Enhanced Methods for Solar Photocatalytic Applications. *J. Alloy. Compd.* **2020**, *828*, 154281–

154296. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.154281.
- (14) Ramamoorthy, M.; King-Smith, R. D.; Vanderbilt, D. Defects on TiO₂(110) Surfaces. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 7709–7715.
 - (15) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2001**, 63, 1554091–1554099. DOI:10.1103/PhysRevB.63.155409.
 - (16) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Erratum: Structure and Energetics of Stoichiometric Anatase Surfaces [Phys. Rev. B 63, 155409 (2001)]. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2002**, 65, 1. DOI:10.1103/PhysRevB.65.119901.
 - (17) Stupp, S. I.; Lebonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. Supramolecular Materials : Self-Organized Nanostructures. *Science*. **1997**, 276, 384–389.
 - (18) Forrest, S. R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1793–1896. DOI:10.1021/cr941014o.
 - (19) O'Regan, B.; Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 354, 737–739.
 - (20) Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, 16, 5848–5860. DOI:10.1016/j.rser.2012.04.044.
 - (21) Shalini, S.; Balasundara Prabhu, R.; Prasanna, S.; Mallick, T. K.; Senthilarasu, S. Review on Natural Dye Sensitized Solar Cells: Operation, Materials and Methods. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 51, 1306–1325. DOI:10.1016/j.rser.2015.07.052.
 - (22) Sugathan, V.; John, E.; Sudhakar, K. Recent Improvements in Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 52, 54–64. DOI:10.1016/j.rser.2015.07.076.
 - (23) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 68, 234–246. DOI:10.1016/j.rser.2016.09.097.
 - (24) Richhariya, G.; Kumar, A.; Tekasakul, P.; Gupta, B. Natural Dyes for Dye Sensitized Solar Cell: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 69, 705–718. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.198.
 - (25) Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 1–46. DOI:10.1186/s11671-018-2760-6.
 - (26) Cole, J. M.; Pepe, G.; Al Bahri, O. K.; Cooper, C. B. Cosensitization in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 7279–7327. DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00632.
 - (27) Mariotti, N.; Bonomo, M.; Fagiolari, L.; Barbero, N.; Gerbaldi, C.; Bella, F.; Barolo, C. Recent Advances in Eco-Friendly and Cost-Effective Materials towards Sustainable Dye-Sensitized Solar Cells. *Green Chem.* **2020**, 22, 7168–7218. DOI:10.1039/d0gc01148g.

- (28) Kokkonen, M.; Talebi, P.; Zhou, J.; Asgari, S.; Soomro, S. A.; Elsehrawy, F.; Halme, J.; Ahmad, S.; Hagfeldt, A.; Hashmi, S. G. Advanced Research Trends in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10527–10545. DOI:10.1039/d1ta00690h.
- (29) Yahya, M.; Bouziani, A.; Ocak, C.; Seferoğlu, Z.; Sillanpää, M. Organic/Metal-Organic Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC): Recent Developments, New Trends, and Future Perceptions. *Dye. Pigm.* **2021**, *192*, 109227–109265. DOI:10.1016/j.dyepig.2021.109227.
- (30) Kao, M. C.; Chen, H. Z.; Young, S. L.; Kung, C. Y.; Lin, C. C. The Effects of the Thickness of TiO₂ Films on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5096–5099. DOI:10.1016/j.tsf.2009.03.102.
- (31) Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G.; Lin, Y.; Xie, Y.; Wei, Y. Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5975–6023. DOI:10.1039/c6cs00752j.
- (32) Katoh, R.; Furube, A. Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *20*, 1–16. DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2014.02.001.
- (33) Zhang, L.; Cole, J. M. Dye Aggregation in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19541–19559. DOI:10.1039/c7ta05632j.
- (34) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res* **2000**, *33*, 269–277. DOI:10.1021/ar980112j.
- (35) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (36) Galoppini, E. Linkers for Anchoring Sensitizers to Semiconductor Nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283–1297. DOI:10.1016/j.ccr.2004.03.016.
- (37) Zhang, L.; Cole, J. M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455. DOI:10.1021/am507334m.
- (38) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. Porphyrins and Phthalocyanines in Solar Photovoltaic Cells. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759–792. DOI:10.1142/S1088424610002689.
- (39) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Officer, D. L.; Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Grätzel, M. Application of Metalloporphyrins in Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells for Conversion of Sunlight into Electricity. *Langmuir* **2004**, *20*, 6514–6517. DOI:10.1021/la0496082.
- (40) Ambre, R.; Chen, K. B.; Yao, C. F.; Luo, L.; Diau, E. W. G.; Hung, C. H. Effects of Porphyrinic Meso-Substituents on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells: Number and Position of p-Carboxyphenyl and Thienyl Groups on Zinc Porphyrins. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11907–11916. DOI:10.1021/jp302145x.
- (41) Hart, A. S.; Kc, C. B.; Gobeze, H. B.; Sequeira, L. R.; D'Souza, F. Porphyrin-Sensitized Solar Cells: Effect of Carboxyl Anchor Group Orientation on the Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5314–5323. DOI:10.1021/am401201q.

- (42) Rangan, S.; Coh, S.; Bartynski, R. A.; Chitre, K. P.; Galoppini, E.; Jaye, C.; Fischer, D. Energy Alignment, Molecular Packing, and Electronic Pathways: Zinc(II) Tetraphenylporphyrin Derivatives Adsorbed on TiO₂(110) and ZnO(11-20) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23921–23930. DOI:10.1021/jp307454y.
- (43) Zeng, K.; Tong, Z.; Ma, L.; Zhu, W. H.; Wu, W.; Xie, Y.; Xie, Y. Molecular Engineering Strategies for Fabricating Efficient Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci* **2020**, *13*, 1617–1657. DOI:10.1039/c9ee04200h.
- (44) Urbani, M.; Ragoussi, M. E.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *381*, 1–64. DOI:10.1016/j.ccr.2018.10.007.
- (45) Mori, S.; Nagata, M.; Nakahata, Y.; Yasuta, K.; Goto, R.; Kimura, M.; Taya, M. Enhancement of Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency for Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells by 3D Molecular Structuralization. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4054–4055. DOI:10.1021/ja9109677.
- (46) Takagi, K.; Magaino, S.; Saito, H.; Aoki, T.; Aoki, D. Measurements and Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *J. Photochem. Photobiol. C* **2013**, *14*, 1–12. DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.003.
- (47) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Tunneling through a Controllable Vacuum Gap. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180. DOI:10.1063/1.92999.
- (48) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- (49) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998–2001. DOI:10.1002/ar.1092160117.
- (50) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence (Nobel Lecture). *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *59*, 615–625. DOI:10.1002/anie.198706061.
- (51) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933. DOI:10.1201/9781420075250.
- (52) Giessibl, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949–983. DOI:10.1103/RevModPhys.75.949.
- (53) Nonnenmacher, M.; O’Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. Kelvin Probe Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2921–2923. DOI:10.1007/978-3-642-22566-6.
- (54) Palermo, V.; Palma, M.; Samori, P. Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 145–164. DOI:10.1002/adma.200501394.
- (55) Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 1–27. DOI:10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- (56) Li, J.; Schneider, W. D.; Berndt, R.; Bryant, O. R.; Crampin, S. Surface-State Lifetime Measured by Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4464–4467. DOI:10.1103/PhysRevLett.81.4464.
- (57) Repp, J.; Meyer, G.; Stojković, S. M.; Gourdon, A.; Joachim, C. Molecules on

- Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 1–4. DOI:10.1103/PhysRevLett.94.026803.
- (58) Feng, M.; Gao, L.; Du, S.; Deng, Z.; Cheng, Z.; Ji, W.; Zhang, D.; Guo, X.; Lin, X.; Chi, L.; *et al.* Observation of Structural and Conductance Transition of Rotaxane Molecules at a Submolecular Scale. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 770–776. DOI:10.1002/adfm.200600973.
 - (59) Giessibl, F. J. Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*. **1995**, *267*, 68–71.
 - (60) Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697–700. DOI:10.1103/PhysRevLett.79.697.
 - (61) Jona, F.; Strozier, J. A.; Yang, W. S. Low-Energy Electron Diffraction for Surface Structure Analysis. *Rep. Prog. Phys.* **1982**, *45*, 527–585. DOI:10.1088/0034-4885/45/5/002.
 - (62) Redhead, P. A. Thermal Desorption of Gases. *Vacuum* **1962**, *12*, 203–211. DOI:10.1016/0042-207x(62)90543-2.
 - (63) de Jong, A. M.; Niemantsverdriet, J. W. Thermal Desorption Analysis: Comparative Test of Ten Commonly Applied Procedures. *Surf. Sci.* **1990**, *233*, 355–365. DOI:10.1016/0039-6028(90)90649-S.
 - (64) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100591–100637. DOI:10.1016/j.pmatsci.2019.100591.
 - (65) Farnsworth, H. E.; Schlier, R. E.; George, T. H.; Burger, R. M. Application of the Ion Bombardment Cleaning Method to Titanium, Germanium, Silicon, and Nickel as Determined by Low-Energy Electron Diffraction. *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 1150–1161. DOI:10.1063/1.1723393.
 - (66) Taglauer, E. Surface Cleaning Using Sputtering. *Appl. Phys. A* **1990**, *51*, 238–251. DOI:10.1007/BF00324008.
 - (67) Wagner, K.-G. A Brief Review of Knudsen-Cells for Application in Experimental Research. **1984**, *34*, 743–746. DOI:10.1016/0042-207X(84)90320-8.
 - (68) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582. DOI:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
 - (69) Setvín, M.; Daniel, B.; Mansfeldova, V.; Kavan, L.; Scheiber, P.; Fidler, M.; Schmid, M.; Diebold, U. Surface Preparation of TiO₂ Anatase (101): Pitfalls and How to Avoid Them. *Surf. Sci.* **2014**, *626*, 61–67. DOI:10.1016/j.susc.2014.04.001.
 - (70) Rose, M.; Bartha, J. W. Method to Determine the Sticking Coefficient of Precursor Molecules in Atomic Layer Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 6620–6623. DOI:10.1016/j.apsusc.2009.02.055.
 - (71) Rose, M.; Bartha, J. W.; Endler, I. Temperature Dependence of the Sticking Coefficient in Atomic Layer Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3778–3782. DOI:10.1016/j.apsusc.2010.01.025.
 - (72) Fischer, S.; Munz, A. W.; Schierbaum, K. D.; Göpel, W. The Geometric Structure

- of Intrinsic Defects at TiO₂(110) Surfaces: An STM Study. *Surf. Sci.* **1995**, 337, 17–30. DOI:10.1016/0039-6028(95)00572-2.
- (73) Zhang, Z.; Ge, Q.; Li, S. C.; Kay, B. D.; White, J. M.; Dohnálek, Z. Imaging Intrinsic Diffusion of Bridge-Bonded Oxygen Vacancies on TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 2–5. DOI:10.1103/PhysRevLett.99.126105.
 - (74) Diebold, U.; Li, M. I. N.; Dulub, O.; Hebenstreit, E. L. D.; Hebenstreit, W. The Relationship between Bulk and Surface Properties of Rutile TiO₂(110). *Surf. Rev. Lett.* **2000**, 7, 613–617. DOI:10.1142/S0218625X0000052X.
 - (75) Zhang, Z.; Bondarchuk, O.; Kay, B. D.; White, J. M.; Dohnálek, Z. Imaging Water Dissociation on TiO₂(110): Evidence for Inequivalent Geminate OH Groups. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 21840–21845. DOI:10.1021/jp063619h.
 - (76) Wendt, S.; Matthiesen, J.; Schaub, R.; Vestergaard, E. K.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F.; Hammer, B. Formation and Splitting of Paired Hydroxyl Groups on Reduced TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 1–4. DOI:10.1103/PhysRevLett.96.066107.
 - (77) Li, S. C.; Zhang, Z.; Sheppard, D.; Kay, B. D.; White, J. M.; Du, Y.; Lyubinetsky, I.; Henkelman, G.; Dohnálek, Z. Intrinsic Diffusion of Hydrogen on Rutile TiO₂(110). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9080–9088. DOI:10.1021/ja8012825.
 - (78) Tan, S.; Ji, Y.; Zhao, Y.; Zhao, A.; Wang, B.; Yang, J.; Hou, J. G. Molecular Oxygen Adsorption Behaviors on the Rutile TiO₂(110)- 1×1 Surface: An in Situ Study with Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2002–2009. DOI:10.1021/ja110375n.
 - (79) Wang, Z. T.; Du, Y.; Dohnálek, Z.; Lyubinetsky, I. Direct Observation of Site-Specific Molecular Chemisorption of O₂ on TiO₂(110). *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3524–3529. DOI:10.1021/jz101535f.
 - (80) Onishi, H.; Iwasawa, Y. Reconstruction of TiO₂(110) Surface: STM Study with Atomic-Scale Resolution. *Surf. Sci.* **1994**, 313, 783–789. DOI:10.1016/0039-6028(94)91146-0.
 - (81) Diebold, U.; Anderson, J. F.; Ng, K. O.; Vanderbilt, D. Evidence for the Tunneling Site on Transition-Metal Oxides: TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1322–1325. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.1322.
 - (82) Wen, H. F.; Sugawara, Y.; Li, Y. J. Exploring the Nature of Hydrogen of Rutile TiO₂(110) at 78 K. *Surf. Interfaces* **2021**, 26, 101339–101346. DOI:10.1016/j.surf.2021.101339.
 - (83) Adachi, Y.; Sang, H.; Sugawara, Y.; Li, Y. J. Single Hydrogen Atom Manipulation for Reversible Deprotonation of Water on a Rutile TiO₂ (110) Surface. *Commun. Chem.* **2021**, 4, 1–10. DOI:10.1038/s42004-020-00444-4.
 - (84) Lun Pang, C.; Lindsay, R.; Thornton, G. Chemical Reactions on Rutile TiO₂(110). *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2328–2353. DOI:10.1039/b719085a.
 - (85) Wendt, S.; Schaub, R.; Matthiesen, J.; Vestergaard, E. K.; Wahlström, E.; Rasmussen, M. D.; Thosttrup, P.; Molina, L. M.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; *et al.* Oxygen Vacancies on TiO₂(110) and Their Interaction with H₂O and O₂: A Combined High-Resolution STM and DFT Study. *Surf. Sci.* **2005**, 598, 226–245.

DOI:10.1016/j.susc.2005.08.041.

- (86) Beck, T. J.; Klust, A.; Batzill, M.; Diebold, U.; Di Valentin, C.; Selloni, A. Surface Structure of $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4. DOI:10.1103/PhysRevLett.93.036104.
- (87) Kubo, T.; Orita, H.; Nozoye, H. Surface Structures of Rutile $\text{TiO}_2(011)$. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10474–10478. DOI:10.1021/ja072281h.
- (88) Dulub, O.; Valentin, C. Di; Selloni, A.; Diebold, U. Structure, Defects, and Impurities at the Rutile $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ Surface: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4407–4417. DOI:10.1016/j.susc.2006.06.042.
- (89) Torrelles, X.; Cabailh, G.; Lindsay, R.; Bikondoa, O.; Roy, J.; Zegenhagen, J.; Teobaldi, G.; Hofer, W. A.; Thornton, G. Geometric Structure of $\text{TiO}_2(011)(2 \times 1)$. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 2–5. DOI:10.1103/PhysRevLett.101.185501.
- (90) Gong, X. Q.; Khorshidi, N.; Stierle, A.; Vonk, V.; Ellinger, C.; Dosch, H.; Cheng, H.; Selloni, A.; He, Y.; Dulub, O.; *et al.* The 2×1 Reconstruction of the Rutile $\text{TiO}_2(011)$ Surface: A Combined Density Functional Theory, X-Ray Diffraction, and Scanning Tunneling Microscopy Study. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 138–144. DOI:10.1016/j.susc.2008.10.034.
- (91) Yurtsever, A.; Onoda, J.; Abe, M.; Pang, C. L.; Sugimoto, Y. Imaging the $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ Surface Using Noncontact Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3390–3395. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b11703.
- (92) Gong, X. Q.; Selloni, A.; Batzill, M.; Diebold, U. Steps on Anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 665–670. DOI:10.1038/nmat1695.
- (93) Hebenstreit, W.; Ruzyski, N.; Herman, G. S.; Gao, Y.; Diebold, U. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of the TiO_2 Anatase (101) Surface. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 16334–16336. DOI:10.1103/PhysRevB.62.R16334.
- (94) Treacy, J. P. W.; Hussain, H.; Torrelles, X.; Grinter, D. C.; Cabailh, G.; Bikondoa, O.; Nicklin, C.; Selcuk, S.; Selloni, A.; Lindsay, R.; *et al.* Geometric Structure of Anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 1–7. DOI:10.1103/PhysRevB.95.075416.
- (95) He, Y.; Tilocca, A.; Dulub, O.; Selloni, A.; Diebold, U. Local Ordering and Electronic Signatures of Submonolayer Water on Anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 585–589. DOI:10.1038/nmat2466.
- (96) Setvin, M.; Aschauer, U.; Hulva, J.; Simschitz, T.; Daniel, B.; Schmid, M.; Selloni, A.; Diebold, U. Following the Reduction of Oxygen on TiO_2 Anatase (101) Step by Step. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9565–9571. DOI:10.1021/jacs.6b04004.
- (97) Dette, C.; Pérez-Osorio, M. A.; Mangel, S.; Giustino, F.; Jung, S. J.; Kern, K. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy of H_2O on Anatase $\text{TiO}_2(101)$. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1182–1187. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b10379.
- (98) Scheiber, P.; Fidler, M.; Dulub, O.; Schmid, M.; Diebold, U.; Hou, W.; Aschauer, U.; Selloni, A. (Sub)Surface Mobility of Oxygen Vacancies at the TiO_2 Anatase (101) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 1–5. DOI:10.1103/PhysRevLett.109.136103.

- (99) Setvin, M.; Schmid, M.; Diebold, U. Aggregation and Electronically Induced Migration of Oxygen Vacancies in TiO₂ Anatase. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 1–9. DOI:10.1103/PhysRevB.91.195403.
- (100) Woolcot, T.; Teobaldi, G.; Pang, C. L.; Beglitis, N. S.; Fisher, A. J.; Hofer, W. A.; Thornton, G. Scanning Tunneling Microscopy Contrast Mechanisms for TiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 1–5. DOI:10.1103/PhysRevLett.109.156105.
- (101) Yurtsever, A.; Fernández-Torre, D.; González, C.; Jelínek, P.; Pou, P.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Pérez, R.; Morita, S. Understanding Image Contrast Formation in TiO₂ with Force Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 1–9. DOI:10.1103/PhysRevB.85.125416.
- (102) Kolmer, M.; Zuzak, R.; Ahmad Zebari, A. A.; Godlewski, S.; Prauzner-Bechcicki, J. S.; Piskorz, W.; Zasada, F.; Sojka, Z.; Bléger, D.; Hecht, S.; *et al.* On-Surface Polymerization on a Semiconducting Oxide: Aryl Halide Coupling Controlled by Surface Hydroxyl Groups on Rutile TiO₂(011). *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11276–11279. DOI:10.1039/c5cc02989a.
- (103) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; 3rd ed.; Academic Press, 2011. DOI:10.1016/C2011-0-05119-0.
- (104) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry : A Chemical Strategy for the Synthesis Nanostructures. *Science* (80- .). **1991**, *254*, 1312–1319. DOI:10.1126/science.1962191.
- (105) Weckesser, J.; Barth, J. V.; Kern, K. Direct Observation of Surface Diffusion of Large Organic Molecules at Metal Surfaces: PVBA on Pd(110). *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5351–5354. DOI:10.1063/1.478430.
- (106) Barth, J. V. Molecular Architectonic on Metal Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375–407. DOI:10.1146/annurev.physchem.56.092503.141259.
- (107) Kuehnle, A. Self-Assembly of Organic Molecules at Metal Surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 157–168. DOI:10.1016/j.cocis.2008.01.001.
- (108) Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K. Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces. *Nature* **2005**, *437*, 671–679. DOI:10.1038/nature04166.
- (109) Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00550.
- (110) Pawin, G.; Wong, K. L.; Kwon, K. Y.; Bartels, L. A Homomolecular Porous Network at a Cu(111) Surface. *Science* **2006**, *313*, 961–962. DOI:10.1126/science.1129309.
- (111) Kühnle, A.; Molina, L. M.; Linderoth, T. R.; Hammer, B.; Besenbacher, F. Growth of Unidirectional Molecular Rows of Cysteine on Au(110)-(1 × 2) Driven by Adsorbate-Induced Surface Rearrangements. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4. DOI:10.1103/PhysRevLett.93.086101.
- (112) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534. DOI:10.1021/ja00170a016.
- (113) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the Term “Pi-Stacking.” *Chem. Sci.* **2012**,

- 3, 2191–2201. DOI:10.1039/c2sc20045g.
- (114) Janiak, C. A Critical Account on N- π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2000**, 3885–3896. DOI:10.1039/b003010o.
- (115) Jin, M. Y.; Zhen, Q.; Xiao, D.; Tao, G.; Xing, X.; Yu, P.; Xu, C. Engineered Non-Covalent π Interactions as Key Elements for Chiral Recognition. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1–9. DOI:10.1038/s41467-022-31026-8.
- (116) Zajac, L.; Bodek, L.; Such, B. Adsorption Behavior of Zn Porphyrins on a (101) Face of Anatase TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 452–457. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.02.278.
- (117) Dette, C.; Pérez-Osorio, M. A.; Mangel, S.; Giustino, F.; Jung, S. J.; Kern, K. Trellises of Molecular Oxygen on Anatase TiO₂(101). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 26170–26177. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b04314.
- (118) Dette, C.; Pérez-Osorio, M. A.; Mangel, S.; Giustino, F.; Jung, S. J.; Kern, K. Atomic Structure of Water Monolayer on Anatase TiO₂(101) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11954–11960. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b04210.
- (119) Setvin, M.; Daniel, B.; Aschauer, U.; Hou, W.; Li, Y. F.; Schmid, M.; Selloni, A.; Diebold, U. Identification of Adsorbed Molecules via STM Tip Manipulation: CO, H₂O, and O₂ on TiO₂ Anatase (101). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21524–21530. DOI:10.1039/c4cp03212h.
- (120) Liu, L. M.; Li, S. C.; Cheng, H.; Diebold, U.; Selloni, A. Growth and Organization of an Organic Molecular Monolayer on TiO₂: Catechol on Anatase (101). *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7816–7823. DOI:10.1021/ja200001r.
- (121) Li, S. C.; Diebold, U. Reactivity of TiO₂ Rutile and Anatase Surfaces toward Nitroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 64–66. DOI:10.1021/ja907865t.
- (122) Kley, C. S.; Dette, C.; Rinke, G.; Patrick, C. E.; Čechal, J.; Jung, S. J.; Baur, M.; Dürr, M.; Rauschenbach, S.; Giustino, F.; *et al.* Atomic-Scale Observation of Multiconformational Binding and Energy Level Alignment of Ruthenium-Based Photosensitizers on TiO₂ Anatase. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 563–569. DOI:10.1021/nl403717d.
- (123) Rangan, S.; Ruggieri, C.; Bartynski, R.; Martínez, J. I.; Flores, F.; Ortega, J. Densely Packed ZnTPPs Monolayer on the Rutile TiO₂(110)-(1 × 1) Surface: Adsorption Behavior and Energy Level Alignment. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4430–4437. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12736.
- (124) Zajac, L.; Olszowski, P.; Godlewski, S.; Bodek, L.; Such, B.; Jöhr, R.; Pawlak, R.; Hinaut, A.; Glatzel, T.; Meyer, E.; *et al.* Self-Assembling of Zn Porphyrins on a (110) Face of Rutile TiO₂ -The Anchoring Role of Carboxyl Groups. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *379*, 277–281. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.04.069.
- (125) Olszowski, P.; Zajac, L.; Godlewski, S.; Such, B.; Jöhr, R.; Glatzel, T.; Meyer, E.; Szymonski, M. Role of a Carboxyl Group in the Adsorption of Zn Porphyrins on TiO₂(011)-2×1 Surface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21561–21566. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b07002.
- (126) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1990**, *112*, 5525–5534. DOI:10.1021/ja00170a016.
- (127) Bodek, L.; Cebrat, A.; Piatkowski, P.; Such, B. Microscopic View of Tin Phthalocyanine Adsorption on the Rutile TiO₂(011) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 9209–9216. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b01043.
- (128) Bodek, L.; Englund, M.; Cebrat, A.; Such, B. Adsorption Behavior of Tin Phthalocyanine onto the (110) Face of Rutile TiO₂. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 821–828. DOI:10.3762/BJNANO.11.67.
- (129) Wagner, S. R.; Huang, B.; Park, C.; Feng, J.; Yoon, M.; Zhang, P. Growth of Metal Phthalocyanine on Deactivated Semiconducting Surfaces Steered by Selective Orbital Coupling. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 1–6. DOI:10.1103/PhysRevLett.115.096101.
- (130) Godlewski, S.; Tekiel, A.; Prauzner-Bechcicki, J. S.; Budzioch, J.; Szymonski, M. Controlled Reorientation of CuPc Molecules in Ordered Structures Assembled on the TiO₂(011)-(2×1) Surface. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1863–1866. DOI:10.1002/cphc.201000165.
- (131) Olszowski, P.; Zajac, L.; Godlewski, S.; Such, B.; Pawlak, R.; Hinaut, A.; Jöhr, R.; Glatzel, T.; Meyer, E.; Szymonski, M. Ordering of Zn-Centered Porphyrin and Phthalocyanine on TiO₂(011): STM Studies. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 99–107. DOI:10.3762/bjnano.8.11.
- (132) Ishida, N.; Fujita, D. Adsorption of Co-Phthalocyanine on the Rutile TiO₂(110) Surface: A Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20300–20305. DOI:10.1021/jp303152c.
- (133) Palmgren, P.; Nilson, K.; Yu, S.; Hennies, F.; Angot, T.; Nlebedim, C. I.; Layet, J. M.; Le Lay, G.; Göthelid, M. Strong Interactions in Dye-Sensitized Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5972–5977. DOI:10.1021/jp711311s.
- (134) Neff, J. L.; Milde, P.; Pérez León, C.; Kundrat, M. D.; Eng, L. M.; Jacob, C. R.; Hoffmann-Vogel, R. Epitaxial Growth of Pentacene on Alkali Halide Surfaces Studied by Kelvin Probe Force Microscopy. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3294–3301. DOI:10.1021/nn404257v.
- (135) Bodek, L.; Buda, K.; Ciochon, P.; Such, B. Adsorption Behavior of 9-Anthracenecarboxylic Acid on (110) Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 13967–13974. DOI:10.1021/acs.jpcc.2c03549.
- (136) Martini, I.; Hodak, J.; Hartland, G. V.; Kamat, P. V. Ultrafast Study of Interfacial Electron Transfer between 9-Anthracene-Carboxylate and TiO₂ Semiconductor Particles. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8064–8072. DOI:10.1063/1.475069.
- (137) Martini, I.; Hodak, J. H.; Hartland, G. V. Effect of Structure on Electron Transfer Reactions between Anthracene Dyes and TiO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9508–9517. DOI:10.1021/jp982740o.
- (138) Potapenko, D. V.; Choi, N. J.; Osgood, R. M. Adsorption Geometry of Anthracene and 4-Bromobiphenyl on TiO₂(110) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19419–19424. DOI:10.1021/jp1069847.
- (139) Bodek, L.; Cebrat, A.; Piatkowski, P.; Such, B. Microscopic View of Tin Phthalocyanine Adsorption on the Rutile TiO₂(011) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2019**,

- 123, 9209–9216. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b01043.
- (140) Godlewski, S.; Tekiel, A.; Prauzner-Bechcicki, J. S.; Budzioch, J.; Gourdon, A.; Szymonski, M. Adsorption of Organic Molecules on the TiO₂(011) Surface: STM Study. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 1–17. DOI:10.1063/1.3593403.
 - (141) Grinter, D. C.; Woolcot, T.; Pang, C. L.; Thornton, G. Ordered Carboxylates on TiO₂(110) Formed at Aqueous Interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4265–4269. DOI:10.1021/jz502249j.
 - (142) Prauzner-Bechcicki, J. S.; Godlewski, S.; Tekiel, A.; Cyganik, P.; Budzioch, J.; Szymonski, M. High-Resolution STM Studies of Terephthalic Acid Molecules on Rutile TiO₂(110)-(1×1) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9309–9315. DOI:10.1021/jp901184t.
 - (143) Boucher, L. J. Manganese Porphyrin Complexes. V. Axial Interactions in Manganese (III) Porphyrins. *Ann. New York Acad. Sci.* **1973**, *206*, 409–19. DOI:10.1111/j.1749-6632.1973.tb43226.x.
 - (144) O'Rourke, C.; Bowler, D. R. DSSC Anchoring Groups: A Surface Dependent Decision. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 1–17. DOI:10.1088/0953-8984/26/19/195302.
 - (145) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid-Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9754–9823. DOI:10.1021/cr300230q.
 - (146) Senge, M. O. Exercises in Molecular Gymnastics - Bending, Stretching and Twisting Porphyrins. *Chem. Commun.* **2006**, 243–256. DOI:10.1039/b511389j.
 - (147) Kanno, T.; Tanaka, H.; Nakamura, T.; Tabata, H.; Kawai, T. Real Space Observation of Double-Helix DNA Structure Using a Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys. Vol.* **1999**, *38*, 606–607. DOI:10.1143/jjap.38.l606.
 - (148) Ogawa, D.; Saraf, I.; Sra, A.; Timmons, R.; Goeckner, M.; Overzet, L. The Direct Injection of Liquid Droplets into Low Pressure Plasmas. *J. Vac. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 342–351. DOI:10.1116/1.3081965.
 - (149) Sobrado, J. M.; Martín-Gago, J. A. Controlled Injection of a Liquid into Ultra-High Vacuum: Submonolayers of Adenosine Triphosphate Deposited on Cu(110). *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 1–11. DOI:10.1063/1.4964434.
 - (150) Wolf, M.; Hayes, V.; Gerber, C. R.; Quardokus, P. G.; Ortiz-Garcia, J. J.; Plummer, C.; Quardokus, R. C. Microcontroller Design for Solution-Phase Molecular Deposition in Vacuum via a Pulsed-Solenoid Valve. *J. Vac. Sci. Technol.* **2020**, *38*, 022413. DOI:10.1116/1.5139672.
 - (151) Kim, Y.-S.; Bansal, N.; Oh, S. Simple Self-Gettering Differential-Pump for Minimizing Source Oxidation in Oxide-MBE Environment. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2011**, *29*, 041505. DOI:10.1116/1.3591384.
 - (152) Saywell, A.; Sprafke, J. K.; Esdaile, L. J.; Britton, A. J.; Rienzo, A.; Anderson, H. L.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H. Conformation and Packing of Porphyrin Polymer Chains Deposited Using Electrospray on a Gold Surface. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9136–9139. DOI:10.1002/anie.201004896.

- (153) Rinke, G.; Rauschenbach, S.; Schrettl, S.; Hoheisel, T. N.; Blohm, J.; Gutzler, R.; Rosei, F.; Frauenrath, H.; Kern, K. Soft-Landing Electrospray Ion Beam Deposition of Sensitive Oligoynes on Surfaces in Vacuum. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 228–234. DOI:10.1016/j.ijms.2014.06.026.
- (154) Rauschenbach, S.; Ternes, M.; Harnau, L.; Kern, K. Mass Spectrometry as a Preparative Tool for the Surface Science of Large Molecules. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2016**, *9*, 473–498. DOI:10.1146/annurev-anchem-071015-041633.
- (155) Jethwa, S. J.; Madsen, M.; Knudsen, J. B.; Lammich, L.; Gothelf, K. V.; Linderoth, T. R. Revealing the Structural Detail of Individual Polymers Using a Combination of Electrospray Deposition and UHV-STM. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1168–1171. DOI:10.1039/c6cc09167a.
- (156) Förster, S.; Widdra, W. Structure of Single Polythiophene Molecules on Au(001) Prepared by in Situ UHV Electrospray Deposition. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 1–5. DOI:10.1063/1.4891929.
- (157) Yokoyama, T.; Kogure, Y.; Kawasaki, M.; Tanaka, S.; Aoshima, K. Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Long Oligothiophene Wires Deposited on Au(111) Using Electrospray Ionization. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18484–18487. DOI:10.1021/jp405411f.

Rysunki użyte w pracy zostały przygotowane w programie CorelDraw. Do przygotowania i analizy mapy mikroskopowych (SPM) użyto następujących programów: Nanonis ScanInspector, Gwyddion oraz ImageJ. Modele strukturalne molekuł przygotowano w środowisku ChemDraw Professional (Perkin Elmer).

Osiągnięcia, konferencje i projekty

Artykuły wchodzące w skład rozprawy:

1. Łukasz Zając, Łukasz Bodek, Bartosz Such

"Adsorption behavior of Zn Porphyrins on a (101) face of anatase TiO₂"

Applied Surface Science 2018, 443, 452-457, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.278

2. Łukasz Bodek, Aleksandra Cebrat, Piotr Piątkowski, Bartosz Such

"Microscopic View of Tin Phthalocyanine Adsorption on the Rutile TiO₂(011) Surface"

The Journal of Physical Chemistry C 2019, 123, 9209-9216, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01043

3. Łukasz Bodek, Mads Engelund, Aleksandra Cebrat, Bartosz Such

"Adsorption behavior of tin phthalocyanine onto the (110) face of rutile TiO₂"

The Beilstein Journal of Nanotechnology 2020, 11, 821-828, DOI: 10.3762/bjnano.11.67

4. Łukasz Bodek, Karolina Buda, Piotr Ciochoń, Bartosz Such

"Adsorption behaviour of 9-anthracenecarboxylic acid adsorption on (110) rutile TiO₂"

The Journal of Physical Chemistry C 2022, 126, 13967–13974, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03549

Artykuły nieujęte w rozprawie:

5. Łukasz Zając, Piotr Olszowski, Szymon Godlewski, Łukasz Bodek, Bartosz Such, Res Jöhr, Remy Pawlak, Antoine Hinaut, Thilo Glatzel, Ernst Meyer, Marek Szymoński

"Self-assembling of Zn Porphyrins on a (110) face of rutile TiO₂—the anchoring role of carboxyl groups", Applied Surface Science 2016, 379, 277-281, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.069

6. Piotr Ciochoń, Łukasz Bodek, Mariusz Garb, Łukasz Zając, Jacek Kołodziej

"Si-beam assisted graphitization of SiC (0001) "

Applied Physics A 2018, 124, 727 - 735, DOI: 10.1007/s00339-018-2145-9

7. Małgorzata Lekka, Katarzyna Herman, Joanna Zemła, Łukasz Bodek, Grażyna Pyka-Fościk, Dorota Gil, Joanna Dulińska – Litewka, Arkadiusz Ptak, Piotr Laidler

"Probing the recognition specificity of α V β 1 integrin and syndecan-4 using force spectroscopy"

Micron 2020, 137, 102888-102897, DOI: 10.1016/j.micron.2020.102888

Nagroda za najlepszy plakat naukowy: Sesja Plakatowa na IX Seminarium, Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM-AFM, 2016, Zakopane.

Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego dla najlepszych doktoratów, 2020/2021.

Przeprowadzone badania były częściowo zrealizowane w ramach projektów autora finansowanych z dotacji celowej (DSC/MNS) Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ:

- 1) „Badanie adsorpcji pochodnych ftalocyjanin na powierzchni rutylu (110) : Badania STM” (7150/E-338/M/2017),

- 2) „Badanie struktur tworzonych na powierzchni rutyli TiO_2 w kontakcie z gazami atmosferycznymi” (7150/E-338/M/2018),
- 3) „Automatyzacja procesu przygotowania próbek w warunkach UHV” (2019-N17/MNS/000011)

Przeprowadzone badania były częściowo zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu w ramach grantu badawczego „Adsorpcja barwników organicznych na powierzchni (101) anatazu” OPUS11: 2016/21/B/ST5/00844 (dr hab. Bartosz Such, prof. UJ).

Rok / Miejsce	Konferencja	Tytuł (forma)
2016 / Zakopane	IX Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM-AFM	„Adsorpcja porfiryn na powierzchni rutyli TiO_2 (110) – (1x1) – Badania STM” (poster)
2017 / Rzeszów	XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków	„Adsorpcja porfiryn na powierzchni rutyli TiO_2 (110) – (1x1) – Badania STM” (wystąpienie ustne)
2018 / Kraków	Symposium doktoranckie w ramach konsorcjum Warszawa-Fizyka-Kraków	„Adsorption behavior of Zn Porphyrins on a (101) face of anatase TiO_2 – STM studies” (wystąpienie ustne)
2018 / Brno	International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T)	„Adsorption behavior of Zn Porphyrins on a (101) face of anatase TiO_2 – STM” (plakat)
2018 / Zakopane	X Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM-AFM	„Adsorpcja ftalocyjanin cyny na powierzchni rutyli TiO_2 (011)-(2x1): Analiza mikroskopowa” (wystąpienie ustne)
2019 / Trzebnica	9th International Workshop on Surface Physics (IWSP)	„Microscopic view on tin phthalocyanine adsorption on the rutile TiO_2 (011) surface” (plakat)

Dodatki:

Dodatek A – przedruk publikacji składających się na rozprawę doktorską.

Dodatek B – przedruk zgłoszenia patentowego.

Dodatek C – szczegółowe oświadczenia współautorów.