

Załącznik Nr 1 do § 1 ust. 4 zarządzenia nr 56
Rektora UJ z 21 lipca 2004 roku

Imię i nazwisko autora rozprawy	Monika Kruk
Rok urodzenia autora rozprawy	1993
Imię i nazwisko promotora rozprawy	prof. dr hab. Piotr Cyganik
Wydział	Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut/ Katedra	Instytut Fizyki
Dziedzina wg klasyfikacji KBN	Fizyka
Nadawany tytuł	Doktor

Tytuł rozprawy w języku polskim	Modyfikacja samoorganizujących się monowarstw organicznych z karboksylową grupą wiążącą za pomocą niskoenergetycznej wiązki elektronowej
Słowa kluczowe (maksymalnie 5)	molekuły organiczne, samoorganizujące się monowarstwy organiczne, nanotechnologia
Streszczenie rozprawy (maksymalnie 1 400 znaków)	Celem niniejszej pracy doktorskiej była analiza modyfikacji samoorganizujących się monowarstw na Ag(111) wywołana działaniem niskoenergetycznej wiązki elektronów (o energii 50 eV i maksymalnej dozie całkowitej 150 nm/cm²) oraz zbadanie jak duży wpływ ma wybór grupy czołowej. Podczas analizy wykorzystano dwie grupy związków (i) hybrydowe aromatyczno-alifatyczne monowarstwy na bazie bifenylu oraz (ii) czysto aromatyczne monowarstwy na bazie antracenu. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem technik spektroskopowych (XPS), mikroskopowych (STM), oraz spektrometrycznych (TP-SIMS). W pierwszym etapie badań skupiono się na związkach hybrydowych, gdzie porównano monowarstwę z karboksylową grupą czołową (BP_nCOO/Ag (H-(C₆H₄)₂-(CH₂)_n-COO-Ag, dla $n = 2$ oznaczającą liczbę grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym) z jej strukturalnym i chemicznym odpowiednikiem tiolowym (BP2S/Ag, (CH₃-(C₆H₄)₂-(CH₂)₂-S-Ag). Przeprowadzona analiza wykazała, że pod wpływem naświetlania wiązką elektronów dochodzi do sieciowania pierścieni aromatycznych wraz z jednoczesną eliminacją grupy wiążącej. Pomimo tego, że zarówno w monowarstwie BP2S/Ag, jak i BP2COO/Ag mechanizmy zachodzące w trakcie naświetlania są zbliżone to kinetyka i efektywność tych procesów silnie zależą od wiązania molekula-podłoże. W szczególności w przypadku monowarstwy karboksylowej dochodzi do niemal całkowitej eliminacji grupy czołowej. W ten sposób zaproponowana modyfikacja grupy czołowej, z powszechnie używanej do tej pory grupy tiolowej na

karboksylową, jest bardzo istotna z punktu widzenia możliwych zastosowań pozwalając, po raz pierwszy, na formowanie czystych chemicznie nanomembran węglowych pozbawionych zanieczyszczeń w postaci aktywnej chemicznie siarki.

Obiecujące wyniki pierwszej części badań przyczyniły się do rozszerzenia pomiarów dla całej homologicznej serii $BP_n\text{COO/Ag}$ ($n = 2-6$). W ramach tej analizy wykazano, że silny strukturalny efekt parzystości ze znacznie lepszym uporządkowaniem w przypadku monowarstw z parzystą wartością parametru n ma istotny wpływ na procesy zachodzące pod wpływem niskoenergetycznej wiązki elektronów. Badania pokazały, że częściowa desorpcja monowarstw następująca w trakcie naświetlania i odpowiadająca jej redukcja grubości oraz sygnału grupy wiążącej jest bardziej wydajna w przypadku monowarstw nieparzystych ujawniając w ten sposób efekt parzystości. Na podstawie uzyskanych wyników udowodniono, że długość łącznika alifatycznego oddzielającego grupę czołową od pierścieni aromatycznych ma zasadniczy wpływ na grubość i porowatość nanomembran węglowych, co ma kluczowe znaczenie w kontekście filtracji gazów.

Ostatnią część pracy poświęcono analizie czysto aromatycznych monowarstw na bazie antracenu na powierzchni $\text{Ag}(111)$ z tiolowymi (AntS/Ag), selenolowymi (AntSe/Ag) oraz karboksylowymi (AntCOO/Ag) grupami czołowymi. Analiza spektroskopowa i mikroskopowa udowodniły, że chociaż wszystkie molekuly tworzą monowarstwy o zbliżonej grubości, to ich stopień uporządkowania jest całkowicie odmienny. Zarówno AntS/Ag jak i AntSe/Ag charakteryzują się bardzo słabym uporządkowaniem natomiast monowarstwa AntCOO/Ag wykazuje formowanie wysoce uporządkowanych struktur o gęstości upakowania zbliżonej do tej jaką posiada postać krystaliczna antracenu. Zbliżenie struktury monowarstwy antracenu do struktury kryształu antracenu jest kluczowe biorąc pod uwagę zastosowanie w elektronice molekularnej/organicznej tj. na przykład depozycję na ich powierzchni cienkich warstw antracenu, jako półprzewodnika organicznego w układach OFET. Potencjalne możliwości zastosowania w elektronice molekularnej potwierdzają także pomiary temperatury desorpcji, które wskazują na bardzo wysoką stabilność termiczną tych monowarstw. Analizy procesu naświetlania przy pomocy niskoenergetycznej wiązki elektronów dla monowarstw AntS/Ag , AntSe/Ag oraz AntCOO/Ag wykazała znaczące różnice wynikające z doboru grupy wiążącej. W przypadku tioli i selenoli

	proces sieciowania jest bardzo wydajny ograniczając desorpcję monowarstwy. Znacznie większą redukcję grubości monowarstwy oraz koncentracji grupy wiążącej uzyskano dla AntCOO/Ag, natomiast proces ten nie jest tak wydajny jak w przypadku monowarstw hybrydowych z serii BP_nCOO/Ag. Wynik ten wskazuje na istotną rolę sposobu łączenia grupy karboksylowej z częścią aromatyczną molekuly (bezpośredni dla AntCOO/Ag oraz pośredni dla BP_nCOO/Ag), który może prowadzić do formowania bardziej stabilnych/gęstych nanomembran węglowych w przypadku AntCOO/Ag w porównaniu do monowarstw serii BP_nCOO/Ag.
--	---

Tytuł rozprawy w języku angielskim	Modification of Self-Assembled Monolayers with Carboxylic Bonding Group by Low Energy Electron Beam.
Słowa kluczowe (maksymalnie 5)	organic molecule, self-assembled monolayer, nanotechnology
Streszczenie rozprawy (maksymalnie 1 400 znaków)	The aim of this doctoral thesis was to analyze the modification of self-assembled monolayers on Ag(111) induced by the low-energy electron beam (with an energy of 50 eV and a maximum total dose of 150 nm/cm²) and to examine the influence of the head group on this process. Two groups of compounds were used: (i) hybrid aromatic-aliphatic biphenyl-based monolayers and (ii) purely aromatic anthracene-based monolayers. The analysis was carried out using spectroscopic (XPS), microscopic (STM) and spectrometric (TP-SIMS) techniques. In the first stage of the research, the focus was on hybrid compounds, where the monolayer with a carboxyl head group was compared (BP_nCOO/Ag (H-(C₆H₄)₂-(CH₂)_n-COO-Ag, for <i>n</i> = 2 meaning the number of methylene groups in the aliphatic chain) with its structural and chemical thiol equivalent (BP2S/Ag, (CH₃-(C₆H₄)₂-(CH₂)₂-S-Ag). The analysis showed that under the influence of electron beam irradiation, crosslinking of aromatic rings occurs with simultaneous elimination of the head group. Despite similar mechanisms occurring during irradiation of both BP2S/Ag and BP2COO/Ag monolayers, the kinetics and efficiency of these processes strongly depend on the binding of the molecule to the substrate. In this way, the modification of the head group proposed in this work (from the thiol group commonly used to the carboxyl group) is very important for possible applications, allowing, for the first time, the formation of chemically pure carbon nanomembranes free of impurities such as chemically active sulfur.

The promising results of the first part of the study contributed to the extension of measurements for the entire homologous BP n COO/Ag series ($n = 2-6$). This analysis showed that the strong structural odd-even effect with much better ordering in monolayers with an even value of the parameter n has a significant impact on the processes occurring under the influence of low-energy electron beam irradiation. Conducted studies have shown that the partial desorption of monolayers occurring during irradiation, and the corresponding reduction in thickness and binding group signal, is more efficient in the case of odd monolayers, thus revealing the parity effect. Based on the obtained results, it was proved that the length of the aliphatic link separating the head group from the aromatic rings has a significant impact on the thickness and porosity of carbon nanomembranes, which is of key importance in the context of gas filtration.

The last part of the work is devoted to the analysis of purely aromatic anthracene-based monolayers on the Ag(111) surface with thiol (AntS/Ag), selenol (AntSe/Ag) and carboxylic (AntCOO/Ag) head groups. Spectroscopic and microscopic analysis proved that although all molecules form monolayers of similar thickness, their degree of crystallinity is completely different. Both AntS/Ag and AntSe/Ag are weakly ordered, while the AntCOO/Ag monolayer showed the formation of highly ordered structures with a packing density similar to that of the crystalline form of anthracene. The approximation of the structure of the anthracene monolayer to the structure of the anthracene crystal is crucial considering the application in organic/molecular electronics, e.g. in OFET systems for deposition of thin anthracene layers, as an organic semiconductor, on their surface. Potential applications in molecular electronics are also confirmed by desorption temperature measurements, which indicate a very high thermal stability of these monolayers. The analysis of the low-energy electron irradiation of AntS/Ag, AntSe/Ag and AntCOO/Ag monolayers showed significant differences resulting from the selection of the binding group. In the case of thiols and selenols, the cross-linking process is very efficient, limiting the desorption of the monolayer. A much greater reduction in the thickness of the monolayer and the concentration of the binding group was obtained for AntCOO/Ag, but this process is not as efficient as in the case of hybrid monolayers from the BP n COO/Ag series. This result indicates the important role of the method of combining the carboxyl group with the aromatic part of the molecule (direct for AntCOO/Ag and indirect for BP n COO/Ag), which can lead to the

	formation of more stable/dense carbon nanomembranes in the case of AntCOO/Ag compared to monolayers of the BP _n COO/Ag series.
--	---

* Jeżeli rozprawa jest napisana w języku polskim wystarczy wypełnić pierwszą rubrykę.

