

Autoreferat

1 Imię i nazwisko:

Jakub Sylwin Prauzner-Behcicki

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

Doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki, tytuł rozprawy: "Ionization in a strong laser field", promotor: prof. Jakub Zakrzewski, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, 2006

Magister fizyki, tytuł rozprawy: "Gaussian States Entanglement", promotor: prof. Jakub Zakrzewski, Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, 2002

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych:

02.2011– adiunkt w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,

10.2009–01.2011 asystent w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,

10.2007–09.2009 zatrudnienie w ramach projektu SURMOF, Centrum NANOSAM, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,

10.2006–02.2008 wykładowca na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie

4 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Od samoorganizacji do polimeryzacji. Rzecz o nanostrukturach organicznych na powierzchni materiałów z niezerową przerwą wzbronioną.

4.2 Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- H.1** J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, M. Szymonski, "Atomic- and molecular-scale devices and systems for single-molecule electronics", *Physica Status Solidi A* 209, 603–613 (2012)
- H.2** A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, J. Budzioch, M. Szymonski, "Self-Assembly of Terephthalic Acid on Rutile $\text{TiO}_2(110)$: Toward Chemically Functionalized Metal Oxide Surfaces", *Journal of Physical Chemistry C* 112, 12606–12609 (Letter) (2008)
- H.3** J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, A. Tekiel, P. Cyganik, J. Budzioch, M. Szymonski, "High-Resolution STM Studies of Terephthalic Acid Molecules on Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1\times1)$ Surfaces", *Journal of Physical Chemistry C* 113, 9309–9315 (2009)
- H.4** F. Zasada, W. Piskorz, S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, A. Tekiel, J. Budzioch, P. Cyganik, M. Szymonski, Z. Sojka, "Chemical Functionalization of the $\text{TiO}_2(110)-(1\times1)$ Surface by Deposition of Terephthalic Acid Molecules. A Density Functional Theory and Scanning Tunneling Microscopy Study", *Journal of Physical Chemistry C* 115, 4134–4144 (2011)
- H.5** J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, J. Budzioch, G. Goryl, L. Walczak, P. Sehnal, I. G. Stará, I. Starý, F. Ample, Ch. Joachim, M. Szymonski, "[11]Anthrahelicene on $\text{InSb}(001) c(8\times2)$: A Low-Temperature Scanning Probe Microscopy Study", *ChemPhysChem* 11, 3522–3528 (2010)
- H.6** S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, L. Walczak, P. Sehnal, I. G. Stará, I. Starý, M. Szymonski, "[11]Anthrahelicene on TiO_2 Surfaces", *Surface Science* 606, 1600–1607 (2012)
- H.7** M. Kolmer, A. A. Ahmad Zebari, J. S. Prauzner-Bechcicki, W. Piskorz, F. Zasada, S. Godlewski, B. Such, Z. Sojka, M. Szymonski, "Polymerization of Polyanthrylene on a Titanium Dioxide $(011)-(2\times1)$ Surface", *Angewandte Chemie International Edition* 52, 10300–10303 (2013)
- H.8** A. A. Ahmad Zebari, M. Kolmer, J. S. Prauzner-Bechcicki, "STM tip-assisted engineering of molecular nanostructures: PTCDA islands on $\text{Ge}(001):\text{H}$ surfaces", *Beilstein Journal of Nanotechnology* 4, 927–932 (2013)

- H.9** A. A. Ahmad Zebari, M. Kolmer, J. S. Prauzner-Bechcicki, "Characterization of PTCDA nanocrystals on Ge(001):H-(2×1) surfaces", Applied Surface Science 332, 403–408 (2015)
- H.10** P. Olszowski, B. Zapotoczny, J. S. Prauzner-Bechcicki, M. Vilas-Varela, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, M. Szymonski, "Aryl Halide C–C Coupling on Ge(001):H Surfaces", Journal of Physical Chemistry C 119, 27478–27482 (2015)

4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Już szybki rzut oka na dwa wcześniejsze punkty autoreferatu opisujące moje wykształcenie i informacje o dotychczasowym zatrudnieniu oraz podpunkt zawierający tytuł osiągnięcia naukowego, które zamierzam pokrótce poniżej opisać, winny czytającego postawić w alert. Dla mnie samego poniekąd zaskakujące jest jak ewoluowała moja dotychczasowa kariera naukowa. Gdy rozpoczynałem badania do pracy magisterskiej, które dotyczyły teoretycznych aspektów kwantowej informatyki, nie przypuszczałem, że w przyszłości będę zajmował się zarówno symulacjami i modelowaniem komputerowym, zastosowaniem fizyki w konserwacji zabytków oraz badaniami eksperymentalnymi powierzchni ciała stałego i nanostruktur powierzchniowych. Chcąc przybliżyć motywacje, które stały za podejmowaniem przeze mnie wspomnianych tematów, chciałbym posłużyć się cytatem z wypowiedzi Richarda Feynmana, który na pytanie o możliwości ukryte w nanomaszynach odpowiedział: „*One [Nanomaszyny] mogą lub nie być przydatne, ale z pewnością intrygujące będzie je zrobić*” [1]. Podobną zasadą – wybierania intrygujących tematów – kierowałem się w swojej drodze naukowej, gdy decydowałem się na zmianę tematyki. I tak, od zainteresowania zagadnieniami bardzo teoretycznymi, tj. wpływem oddziaływań z otoczeniem na stany splątane, przeszedłem do bardziej zbliżonych do eksperymentu symulacji komputerowych zjawisk zachodzących podczas oddziaływania silnych, krótkich impulsów laserowych z atomami i molekułami. Następnie skróciłem jeszcze bardziej dystans dzielący mnie od zastosowań praktycznych fizyki w czasie, gdy zajmowałem się zastosowaniem fizyki w konserwacji i restauracji dzieł sztuki. W ostatnim okresie poświęciłem się głównie laboratoryjnym badaniom powierzchni ciał stałych i nanostruktur na nich osadzonych. Podstawowym narzędziem pracy były techniki mikroskopii bliskich oddziaływań. Z wyników otrzymanych w tym czasie, wspólnie z wieloma współpracownikami, wyodrębniłem materiał stanowiący osiągnięcie naukowe, które przedstawiam we wniosku o wszczęcie procedury habilitacyjnej.

Przedstawiony powyżej wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego rozmyślnie nie jest uporządkowany chronologicznie. Prace ułożone są tematycznie. Rozpaczynam pracą przeglądową [H.1], którą napisałem mniej więcej w połowie okresu, w którym powstawały artykuły zawarte w wykazie. Następnie jest cykl trzech prac dotyczących adsorpcji kwasu tereftalowego na powierzchni (110) rutylu ditlenku tytanu [H.2-4]. Później dwie prace dotyczące molekuł [11]antrahelicen [H.5,H.6] na powierzchniach antymonku indu i tlenku tytanu oraz artykuł o polimeryzacji di-bromo-biantrylu na powierzchni (011) rutylu ditlenku tytanu [H.7]. Wykaz kończą prace o adsorpcji molekuł na powierzchni pasywowanego wodoru germanu [H.8-10].

Zdecydowałem się rozpocząć wykaz prac artykułem przedstawiającym pewien rys

badań układów atomowych i molekularnych, a dotyczący ich potencjalnych zastosowań w tzw. elektronice monomolekularnej. Praca [H.1] przedstawia początkową moją motywację do badań nanostruktur molekularnych na powierzchniach różnych materiałów, jak również identyfikuje obszary tych badań szczególnie dla mnie istotne. Siłą rzeczy, w miarę upływu czasu, dostrzegam coraz szerszy kontekst prowadzonych przeze mnie prac badawczych. W bardzo ogólnym ujęciu badań podstawowych, przedstawiony przeze mnie cykl artykułów wpisuje się w analizę zjawisk i praw rządzących oddziaływaniami adsorbatów organicznych z powierzchniami materiałów z niezerową przerwą wzbronioną zarówno przy niskich pokryciach (w reżimie pojedynczych molekuł), jak i przy wyższych pokryciach (monowarstwa molekuł i więcej). Cykl ten zawiera też elementy zahaczające o zagadnienie nazwane przez noblistę z roku 1996 Richarda E. Smalley’a „ostatecznym poziomem kontroli” (ang. *ultimate level of control*), tj. dotyczącym projektowania i budowania interesujących nas struktur i urządzeń z dokładnością do pojedynczych atomów i molekuł. W szczegółowym ujęciu, referowane prace będą odnosić się do zagadnień samorganizacji molekuł w warstwy, reakcji polimeryzacji na powierzchni półprzewodników prowadzonych w warunkach ultra wysokiej próżni, obrazowania i manipulacji ostrzem mikroskopu sondy skanującej. Przytoczę na początek pierwotne uzasadnienie dla prezentowanych prac zawarte w artykule [H.1].

Badania w dziedzinie nowych materiałów i nanotechnologii stanowią obecnie bardzo istotną gałąź rozwoju technologicznego. Jest to szczególnie dobrze widoczne jeśli weźmie się pod uwagę postęp w szeroko rozumianej elektronice, który jest bardzo silnie skorelowany z miniaturyzacją tranzystora. Mimo niekwestionowanego zaawansowania badań, zarówno podstawowych, jak i aplikacyjnych, nad coraz mniejszymi tranzystorami i ich integracją w złożone podzespoły, można już w chwili obecnej wyznaczyć kres miniaturyzacji. Wystarczy, używając daleko idącego uproszczenia, zadać sobie pytanie z jakiej minimalnej liczby atomów można zbudować tranzystor w obecnie przyjętej postaci? Tak postawione pytanie, natychmiast prowadzi do konkluzji, że może warto rozważyć rozwój elektroniki podążający niekonwencjonalnymi ścieżkami. Jedną z propozycji jest budowa podzespołów elektronicznych z pojedynczych molekuł zasugerowana w drugiej połowie XX w. przez Avirama i Ratnera [2], a rozwinięta w całkowicie odmienny *modus operandi* dla elektroniki: projektowania i syntezy molekuł pełniących określone funkcje elementarne, np. bramek logicznych, czy w przyszłości przejmujących funkcję dedykowanego procesora [3]. Koncepcję tą dobrze ilustruje rycina przygotowana przeze mnie na okładkę numeru czasopisma *Physica Status Solidi A*, w którym ukazał się artykuł [H.1] (patrz Rys. 1). Przedstawia ona dość złożoną molekułę organiczną, która została zaprojektowana tak, by pełnić określoną funkcję logiczną czy obliczeniową. Molekuła ta jest osadzona na powierzchni materiału przewodzącego lub półprzewodzącego (zaznaczonego niebieskim kolorem). Pomiedzy molekułą a podłożem znajduje się cienka warstwa izolatora mająca na celu odprężenie funkcjonalnej molekuły od substratu (zaznaczona na zielono). Jest to istotny element, gdyż zbyt silne oddziaływania pomiędzy molekułą a podłożem metalicznym/półprzewodnikowym mogą prowadzić do zmiany struktury elektronowej molekuły, a tym samym zaburzać jej funkcję i wpłynąć negatywnie na niezawodność przyszłego urządzenia. Widzimy również metaliczne nanoelektrody do których podpięta jest molekuła (kolor żółty). Elektrody te mają zapewnić możliwość adresowania molekularnego podzespołu. Ostatnim elementem jest ostrze mikroskopu sondy skanującej z symbolicznie zaznaczonym oddziaływaniem pomiędzy końcówką ostrza a molekułą. Obecność ostrza sondy skanującej ma dwojakie znaczenie. Z jednej strony, kluczowym

aspektem jest możliwość badania własności molekularnego urządzenia *in situ*. W tym względzie, techniki mikroskopii tunelowej i mikroskopii sił atomowych są niezastąpione. Z drugiej strony, ostrze mikroskopu może służyć do manipulowania molekułą na powierzchni. Manipulacja taka może pozwolić umieścić molekułę w pożądanym miejscu, bądź inicjować jej działania przełączając, np. pomiędzy stanami przewodzącym i nieprzewodzącym prąd.



Rysunek 1: Konceptyjne przedstawienie monomolekularnego urządzenia (opis poszczególnych elementów w tekście). Okładka do numeru czasopisma zawierającego artykuł [H.1].

Jak widać z tak uproszczonego przedstawienia monomolekularnego urządzenia elektronicznego, pośród wielu zagadnień wartych rozważania, dość istotną rolę odgrywają następujące trzy [H.1]: manipulacja i charakteryzacja na poziomie pojedynczych molekuł, zagadnienie niezawodności urządzenia molekularnego oraz problem połączenia ze światem zewnętrznym. Obecność tych trzech aspektów jest widoczna w pracach stanowiących prezentowany przeze mnie cykl. Po pierwsze, wszystkie prace [H.2-10] jako podstawowe narzędzie wykorzystują mikroskop tunelowy dający możliwość badania nanostruktur z rozdzielczością atomową. Po wtóre, trzy z nich [H.2,H.5,H.6] zawierają również wyniki otrzymane poprzez zastosowanie bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych, szczycącej się równie wysoką zdolnością rozdzielczą. W dwóch pracach [H.5,H.6] obiektem badań były molekuły [11]antrahelicen, które zostały zaprojektowane jako potencjalne przewodniki molekularne. W trzech pracach [H.8-10] zastosowana została warstwa pasywująca powierzchnię półprzewodnika w celu zmniejszenia wpływu podłoża na zachowanie molekuł. W kolejnych dwóch [H.7,H.10], badano możliwość tworzenia przewodów molekularnych poprzez inicjowanie reakcji polimeryzacji bloków molekularnych bezpośrednio na

powierzchni półprzewodnika. Ponadto, w pracach [H.7,H.8,H.10] wykorzystywano technikę intencjonalnej manipulacji ostrzem mikroskopu tunelowego.

Metody badawcze

Znacząca część wyników prezentowanych w pracach [H.2-10] została otrzymana w układzie pracującym w ultra wysokiej próżni: w komorze mikroskopu próżnia była na poziomie $\sim 5 \times 10^{-11}$ mbar, w pozostałych komorach (za wyjątkiem komory do wprowadzania próbek) – na poziomie 10^{-10} mbar. Podstawowym narzędziem badań był mikroskop sondy skanującej Omicron VT-STM/AFM. Mikroskop ten ma możliwość pracy w trybie tunelowym (STM) i w trybie sił atomowych (AFM): kontaktowym, bezkontaktowym, modzie tarcia i kelwinowskim. Oczywiście jest też możliwość wykonywania pomiarów spektroskopowych, w tym spektroskopii tunelowej. Do badań STM wykorzystywane były trawione ostrza wolframowe, do badań AFM użyto komercyjnie dostępnych ostrzy. Preparatyka próbek obejmowała cykle czyszczenia przy użyciu działła jonowego i wygrzewania w wysokich temperaturach. Do nanoszenia materiału organicznego wykorzystywano komórki efuzyjne. Szczegóły preparatyki są opisane w poszczególnych pracach.

W pracach [H.5] i [H.7] zaprezentowano również wyniki pomiarów przeprowadzonych na mikroskopie niskotemperaturowym Omicron LT-STM. W przypadku pracy [H.5] osobą odpowiedzialną za pomiary niskotemperaturowe był dr Grzegorz Goryl, a w pracy [H.7] dr Marek Kolmer.

Ponadto, w pracach [H.4] i [H.7] przedstawione są również wyniki obliczeń w formalizmie teorii funkcjonału gęstości (DFT). Autorami symulacji jest grupa: dr Filip Zasada, dr hab. Witold Piskorz oraz prof. Zbigniew Sojka. W przypadku pracy [H.5] obliczenia wykonali dr Francisco Ample oraz prof. Christian Joachim wykorzystując do tego półempiryczny formalizm własnego autorstwa.

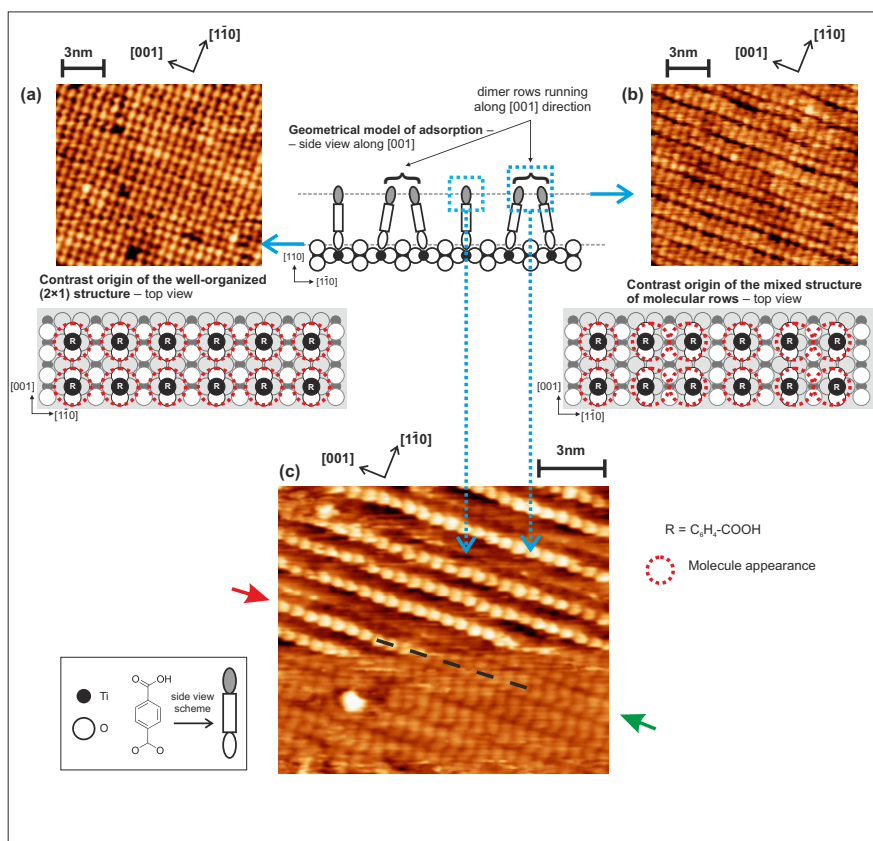
Funkcjonalizacja powierzchni tlenków metali

Badania nad funkcjonalizacją powierzchni (110) rutylu ditlenku tytanu zawarte w pracach [H.2-4] motywowane były chęcią otrzymania podłoża na którym możliwe byłoby wzrastanie struktur metalo-organicznych (MOF, ang. *metal-organic framework*). Owe struktury metalo-organiczne są klasą materiałów o wyjątkowej porowatości tworzonymi przez jednostki metalo-organiczne, tzw. SBU (ang. *secondary building units*), połączone organicznymi łącznikami [4]. MOFy są bardzo atrakcyjnymi materiałami z punktu widzenia przechowywania wodoru, katalizy, uwalniania leków i sensorów [5]. Zwykle MOFy otrzymywane są w postaci proszku, wykorzystanie jednak ich potencjału we wspomnianych dziedzinach wymagało opracowania sposobu kotwiczenia tych struktur na wybranej powierzchni. Zaproponowano sposób wzrostu cienkich warstw typu MOF na powierzchniach funkcjonalizowanych monowarstwą molekuł, które stosowane są jako łączniki [6]. Celem naszych badań było otrzymanie powierzchni (110) rutylu ditlenku tytanu funkcjonalizowanej monowarstwą kwasu tereftalowego (TPA, kwas 1,5-benzenodikarboksylowy). Molekuły TPA są stosowane jako łączniki w strukturze MOF-5 [7].

Inną motywacją uzasadniającą podjęcie badań nad układem TPA/TiO₂(110), którą zauważyliśmy podczas przygotowywania pracy [H.4], jest możliwość otrzymania monowarstwy molekularnej na której mogą być zdeponowane inne funkcjonalne molekuły, a która zapewniałaby odprężenie owych molekuł od negatywnego wpływu podłoża.

W podobnym kontekście zastosowane zostały molekuly bipirydyny [8], które również wykorzystywane są jako łączniki w MOFach.

Prace [H.2-4] obejmują szereg eksperymentów wykonanych technikami mikroskopii tunelowej i bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych, wspartych obliczeniami w formalizmie teorii funkcjonału gęstości. Przedstawiają one dogłębną analizę struktury powstałej warstwy molekularnej, sposobu adsorpcji molekuł na powierzchni, dyskusję oddziaływań molekuł w warstwie, wyjaśnienie obserwowanych kontrastów STM w kontekście struktury warstwy i sposobu adsorpcji molekuł, oraz badanie stabilności (strukturalnej i funkcjonalnej) warstwy.



Rysunek 2: Ilustracje (a)-(c) przedstawiają wyniki pomiarów STM warstwy molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ dla tej samej próbki. Zamieszczone schematy przedstawiają proponowany model otrzymanej warstwy widoczny zarówno w przekroju, jak i w rzucie z góry. W lewym dolnym rogu przedstawiony jest wzór strukturalny zaadsorbowanej molekuly już po dysocjacji wraz z odpowiadającym jej symbolem. Niebieskie strzałki wskazują jak obserwowane w STM kontrasty odpowiadają obrazowaniu poszczególnych obszarów warstwy. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.3].

Wnioski płynące z przeprowadzonych badań, a dotyczące sposobu adsorpcji i oddziaływań molekuł w warstwie, wynikającej z nich struktury warstwy i jej wpływu na obrazowanie w mikroskopie tunelowym są podsumowane w sposób graficzny na ilustracji zaczerpniętej z pracy [H.3] (patrz Rys. 2). Przedstawiają się one w następujący sposób. W pełnej warstwie molekuly adsorbują w konfiguracji pionowej – jedna z grup karboksylo-

wych ulega dysocjacji i wiąże się do podłoża, druga grupa jest eksponowana na zewnątrz warstwy. Zdysocjowana grupa karboksylowa wiąże się poprzez atomy tlenu do pięciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu (Ti_{5c}) znajdujących się na powierzchni. Atomy Ti_{5c} w strukturze powierzchni układają się w rzędy wzdłuż kierunku [001], stąd też zaadsorbowane molekuly tworzą rzędy w tym samym kierunku. Każda z molekul zajmuje dwa atomy tytanu, co odpowiada zajęciu dwóch komórek elementarnych powierzchni. Oderwany od grupy karboksylowej atom wodoru, najprawdopodobniej adsorbuje na sąsiednich powierzchniowych atomach dwukrotnie skoordynowanego tlenu. Atomy tlenu również tworzą charakterystyczne rzędy wzdłuż kierunku [001] na powierzchni.

W warstwie molekuly przyjmują szczególną konformację, dążąc do konfiguracji minimalizującej oddziaływania między adsorbatami w powstałej warstwie. Prowadzi to do dwóch efektów. Po pierwsze, molekuly ułożone w rząd wzdłuż kierunku [001] obracają pierścienie fenyłowe, aby zminimalizować oddziaływania steryczne. Po drugie, molekuly z sąsiednich rzędów nachylają się ku sobie dążąc do tworzenia się dwóch wiązań wodorowych pomiędzy eksponowanymi na zewnątrz grupami karboksylowymi. W konsekwencji obserwujemy w obrazach STM i ncAFM rzędy dimerów, przeplatane gdzieś tam rzędami monomerów. Co ważne, obecność dimerów nie wpływa na funkcjonalność warstwy molekul [H.4].

W trakcie pracy z mikroskopem tunelowym rejestrowaliśmy cztery różne kontrasty obrazowania (patrz Rys. 2(a)-(c)), w zależności od stanu skanującego ostrza. Zmiany stanu ostrza były niezależne od woli przeprowadzającego pomiary. Jest to często obserwowany efekt przy pracach z obrazowaniem molekul na powierzchni. Stosunkowo łatwo jest zaadsorbować molekulę lub jej fragment (w naszym przypadku w grę wchodził, np. proton, będący produktem dysocjacji grup karboksylowych) na ostrze, co prowadzi do zmiany stanu elektronowego ostrza, a tym samym wpływa na rejestrowany prąd tunelowy. Efekt modyfikacji ostrza może zostać wykorzystany do analizy struktury warstwy. Tak było w przedstawianym przypadku. Dwa kontrasty przedstawione na Rys. 2 (a) i (b) występowały najczęściej, bez wyraźnej dominacji któregoś z nich. Kontrast widoczny na Rys. 2(a) powstaje w wyniku obrazowania miejsc adsorpcji i oddaje wyraźnie strukturę (2×1) wynikająca z faktu okupowania przez jedną molekulę dwóch komórek elementarnych powierzchni. Z kolei kontrast widoczny na Rys. 2(b) powstaje w wyniku obrazowania górnych obszarów warstwy, stąd też widoczne są wyraźne rzędy dimerów i monomerów. Podobny obraz otrzymaliśmy techniką bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych, która pozwala na próbkowanie górnych obszarów warstwy. Dwa pozostałe kontrasty przedstawione na Rys. 2(c) również powstają w związku z dimeryzacją. Były one obserwowane dużo rzadziej, a na prezentowanym skanie widoczne jest samoistne przełączenie pomiędzy nimi, które dodatkowo nie wpłynęło znacząco na stabilność obrazowania. W górnej części skanu, widoczne są jasne rzędy przedzielone gdzieś tam ciemnymi rzędami. Jasny rząd odpowiada obrazowaniu rzędu dimerów, a w wzrost kontrastu jest związany z obecnością wiązań wodorowych. Ciemne rzędy odpowiadają rzędom monomerów. Dolna część skanu związana jest z obrazowaniem warstwy na poziomie pierścieni fenyłowych i odzwierciedla ich rotację. Interpretację kontrastów przedstawionych na Rys. 2(b) i (c) udało się potwierdzić metodami obliczeniowymi [H.4].

Dalsze pomiary wykazały, że otrzymana warstwa jest stabilna w trakcie obrazowania, jeśli pokrycie jest bliskie jednej pełnej monowarstwie (1 ML). Co ciekawe, nie obserwowaliśmy wzrostu kolejnych warstw molekularnych. Przy pokryciach odpowiadających około 0.6 ML, warstwa była modyfikowana w trakcie skanowania. Próbką z pełną warstwą mo-

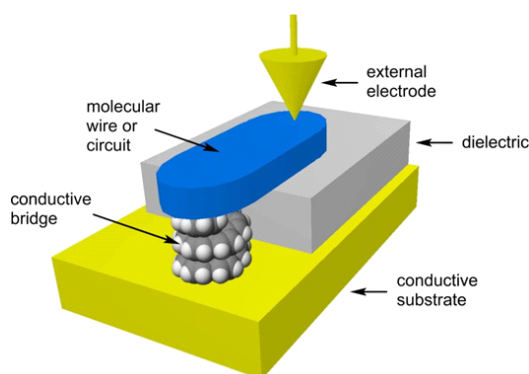
lekul, wyjęta z układu próżniowego do atmosfery nie uległa degradacji. Ponowne wprowadzenie jej do układu i obrazowanie STM wykazało praktycznie nienaruszoną warstwę molekul.

W obserwowanych warstwach wyróżniliśmy typowe defekty: brakujące molekuly (wakancje), molekuly zaadsorbowane w odmienny sposób (tzn. nie łączące się przez dwa atomy tlenu grupy karboksylowej z dwoma atomami Ti_{5c}) oraz granice domenowe. Zarejestrowaliśmy również migracje wakancji.

Podsumowując, otrzymane wyniki potwierdziły wytworzenie oczekiwanej funkcjonalnej warstwy molekularnej eksponującej grupy karboksylowe. Obliczenia DFT wykazały, że efekt dimeryzacji nie wpływa na funkcjonalność warstwy. Natomiast, eksperyment z ekspozycją do powietrza wykazał, że otrzymana w warunkach próżniowych warstwa jest stabilna i może być wykorzystana w dalszych etapach tworzenia MOF na powierzchni. Etapy te nie są przeprowadzane w próżni.

Przewodniki molekularne - wybrane aspekty

We wstępie do opisywanych prac zidentyfikowałem trzy istotne zagadnienia dotyczące monomolekularnej elektroniki, wśród których wymieniony był problem połączenia potencjalnego urządzenia ze światem zewnętrznym. Prace nad adsorpcją molekul [11]antrahelicen ([11]AH) [H.5,H.6] dotyczą właśnie tego zagadnienia. Molekuly [11]AH zostały zaprojektowane jako potencjalne przewodniki molekularne. Heliceny są to molekuly aromatyczne zbudowane z połączonych ze sobą w pozycji orto pierścieni benzenowych. Takie połączenie wymusza trójwymiarową, strukturę spiralną molekuly (Rys. 3). Przez wzgląd na obecność wielu naprzemiennych pojedynczych i podwójnych wiązań oraz wynikających ze struktury oddziaływań typu $\pi-\pi$ heliceny mogą przewodzić prąd, w przybliżeniu, wzdłuż osi spirali [9]. W szczególności, jeśli zostaną zaadsorbowane na powierzchni z osią spirali prostopadłą do podłoża mogłyby być wykorzystane jako mostki przewodzące w pionie, pozwalając tym samym na kontrolowane podłączenie monomolekularnego urządzenia w układzie zaproponowanym na schemacie przedstawionym na Rys. 3. Można też wyobrazić sobie wykorzystanie tych molekul do połączeń w poziomie, wtedy oś molekuly musiałaby być równoległa do podłoża. Dla helicen przewiduje się również wyjątkowe właściwości chirooptyczne, mechaniczne i magnetyczne [10].



Rysunek 3: Konceptyjne przedstawienie zastosowania molekul [11]AH jako przewodników molekularnych. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.5].

W pracy [H.5] przedstawione zostały wyniki badań dotyczące adsorpcji molekuł [11]AH na powierzchni InSb(001), natomiast w pracy [H.6] deponowaliśmy materiał molekularny na powierzchniach (110) i (011) rutylu ditlenku tytanu. Eksperymenty dotyczyły układów z bardzo małym (na poziomie pojedynczych molekuł) i umiarkowanym (poniżej 1 monowarstwy) pokryciem molekułami. W każdym z przypadków wykorzystane zostały techniki mikroskopii tunelowej i sił atomowych. Dla układu [11]AH/InSb(001) wykonane zostały również pomiary spektroskopii tunelowej oraz obliczenia.

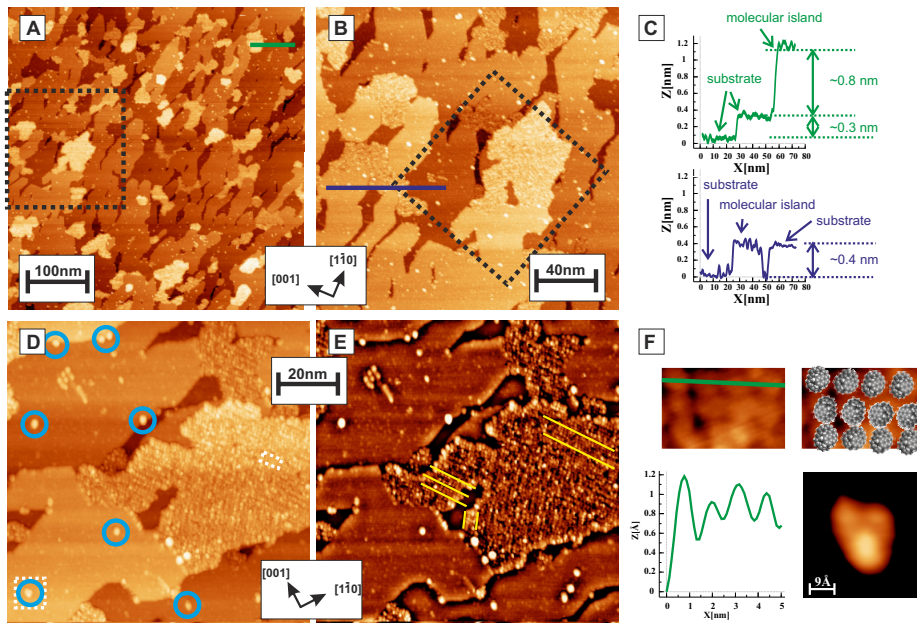
Zacznę od omówienia elementów wspólnych dla wszystkich trzech układów, a dotyczących przypadku małego pokrycia. Pojedyncza molekula adsorbuje z osią spirali prostopadłą do powierzchni, charakterystyczny obraz pojedynczej molekuly składał się z trzech maksimów (patrz Rys. 4(F)). Podobny obraz otrzymano w wyniku obliczeń. Oddziaływanie molekuly z podłożem jest względnie słabe i nie powoduje dramatycznej zmiany jej struktury elektronowej. Ponadto, w każdym z trzech przypadków obserwowano molekuly głównie przy krawędziach tarasów, a w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(011)$ również na defektach powierzchni i granicach domenowych podłoża. Te obserwacje sugerują, że molekuly dość swobodnie dyfundują po powierzchniach badanych materiałów.

Różnice pojawiają się w sytuacji, gdy zwiększamy pokrycie powierzchni materiałem molekularnym. W przypadku powierzchni InSb(001) oraz $\text{TiO}_2(110)$ obserwowaliśmy tworzenie się warstw molekularnych, które rosły od tarasów (patrz Rys. 4). Natomiast w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(011)$ powstające konglomeraty molekuł nie wykazywały uporządkowanej struktury. Analiza obrazów STM utworzonych warstw okazała się wyjątkowo trudna. Było to głównie związane z faktem dobrego przewodnictwa powstałej warstwy w kierunku prostopadłym do jej płaszczyzny. Obserwowaliśmy efekty interferencyjne związane z nałożeniem się dwóch periodycznych obrazów – obrazu podłoża oraz obrazu warstwy molekularnej. Przeprowadzona przeze mnie analiza przy wykorzystaniu transformaty Fouriera pozwoliła zasugerować kwazi-heksagonalne ułożenie molekuł w warstwie. Podobne uporządkowanie obserwowano również na powierzchniach metalicznych [11, 12]. Jednakże, dopiero wykonanie eksperymentu z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych pozwoliło wyeliminować efekt interferencji, a w konsekwencji ostatecznie rozstrzygnąć jak układają się molekuly w warstwie na korzyść uporządkowania kwazi-heksagonalnego (patrz Rys. 4(F)).

W przypadku warstw molekularnych utworzonych przez molekuly z rodziny helicen warto jeszcze zwrócić uwagę na jeden efekt. Mianowicie, molekuly te mogą być prawo- i lewoskrętne. W trakcie syntezy jest możliwe przygotowanie materiału zawierającego molekuly o jednej skrętności lub mieszaninę molekuł o dwóch skrętnościach. Nasze eksperymenty dotyczyły mieszaniny racemicznej, tj. 1:1 każdej z dwóch skrętności, a otrzymane obrazy analizowaliśmy pod kątem wpływu skrętności molekuł na ich porządkowanie się na powierzchni. W tym kontekście godne zauważenia jest, że przypadku adsorpcji racemicznej mieszaniny [7]helicen na powierzchni Cu(111) obserwowano powstawanie dwóch rodzajów domen molekularnych w warstwie, które były swymi odbiciami lustrzanymi [12]. Co ciekawe, każda z tych domen zawierała molekuly o obu skrętnościach połączone w pary, a zwiększenie dominacji molekuł o wybranej skrętności powodowało eliminację jednego typu domen. W toku naszych badań okazało się jednak, że na podłożu InSb(001) nie obserwujemy powstawania różnych domen ani separacji molekuł ze względu na ich skrętność [H.5]. Natomiast, w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ udało się wprawdzie wyróżnić dwie różne domeny w badanych wyspach molekularnych, jednak rozmiary tych domen były niewielkie, a jakość otrzymanych wyników nie pozwa-

lała na wnioskowanie o skrętności pojedynczych molekuł w warstwie [H.6].

Podsumowując przedstawione badania potwierdziły, że molekuły [11]AH mogą być potencjalnie wykorzystane w projektowaniu układów dla elektroniki monomolekularnej. Dodatkowo, fakt, że przy większych pokryciach dla dwóch z trzech badanych powierzchni, tj. dla InSb(001) oraz dla TiO₂(110), tworzą się uporządkowane warstwy stwarza możliwość zastosowania wspomnianych układów w sytuacji, gdy istnieje zapotrzebowanie na ultra cienkie warstwy molekularne. Co ciekawe, obserwowane obrazy STM pojedynczej molekuły były jednakowe dla wszystkich badanych powierzchni z czego wynika, że oddziaływanie z podłożem w tych przypadkach nie wpływało znacząco na strukturę elektronową molekuł.



Rysunek 4: Ilustracja przedstawia obrazy molekuł [11]AH na powierzchni (110) ditlenku tytanu otrzymane przy użyciu mikroskopu tunelowego. (A) duży skan 500 nm × 500 nm, parametry skanu: 2 pA i +4 V, na rysunku zaznaczono czarnym kwadratem obszar powiększony i przedstawiony na panelu (B), zieloną linią zaznaczono miejsce w którym wzięto przekrój widoczny na panelu (C). (B) skan 200 nm × 200 nm, parametry skanu: 2 pA i +3 V, na rysunku zaznaczono czarnym kwadratem obszar powiększony i przedstawiony na panelu (D), niebieską linią zaznaczono miejsce w którym wzięto przekrój widoczny na panelu (C). (C) przekroje przez warstwę molekularną otrzymane dla różnych parametrów skanowania. (D) skan 100 nm × 100 nm, parametry skanu: 2 pA i +3.5 V, widocznych jest kilka pojedynczych molekuł, które zostały zaznaczone okręgami; białymi prostokątami zaznaczono obszary powiększone widoczne na panelu (F). (E) ten sam skan, co na panelu (D) po obróbce przy zastosowaniu filtrowania obrazu, żółte linie wskazują ułożone molekuły. (F) W górnej części powiększony obraz warstwy z widocznym uporządkowaniem, dodatkowo, poniżej, przekrój przez warstwę; w prawym dolnym rogu obraz pojedynczej molekuły z trzema charakterystycznymi maksimami. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.6].

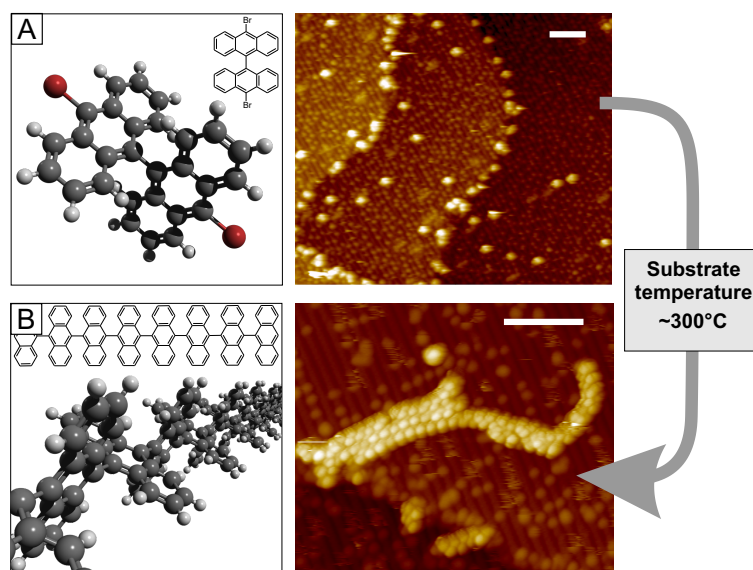
Polimeryzacja na powierzchni ditlenku tytanu

Bardzo interesującym, w kontekście wspomnianego we wstępie „statecznego poziomu kontroli” Richarda E. Smalley’a oraz zagadnienia adresowania molekularnych urządzeń, jest proces kontrolowanej polimeryzacji na powierzchni. Jest to metoda wykorzystująca do pewnego stopnia zjawisko samoorganizacji molekuł oraz inicjowanie, w kontrolowany sposób, reakcji chemicznych zmierzających do tworzenia wiązań kowalencyjnych pomiędzy molekularnymi adsorbatami. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne i wydajne tworzenie dużych nanostruktur molekularnych [13]. Najbardziej rozpoznawalnym obiektem otrzymanym w ten sposób są wstążki grafenowe o zadanej szerokości i typie krawędzi [14]. Koncepcja tworzenia nanostruktur przy wykorzystaniu tej metody przedstawia się następująco [13]. W pierwszej kolejności projektowane są prekursory molekularne posiadające dedykowane do reakcji miejsca wiążące. Optymalnie by było, gdyby grupy funkcyjne znajdujące się w miejscach wiążących mogły reagować tylko w jeden określony sposób tworząc wiązania kowalencyjne pomiędzy poszczególnymi blokami molekularnymi. Reakcja sprzęgania prekursorów musi mieć możliwość inicjacji na żądanie, np. przy użyciu podwyższonej temperatury czy promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali. Istnieje możliwość wyposażenia prekursorów w różne grupy funkcyjne tak, by tworzyć złożone nanostruktury przy wykorzystaniu zadanej hierarchii reakcji [15]. Przykładem dość często wykorzystywanej reakcji jest tzw. reakcja Ullmanna. Jest to reakcja, w której dwa halogenki aromatyczne reagując tworzą dimer, np. bromobenzen lub jodobenzen utworzą bifenyl. Reakcja Ullmanna w roztworze jest katalizowana obecnością miedzi. W przypadku reakcji na powierzchni, z powodzeniem przeprowadzono ją na powierzchniach miedzi, złota i srebra przy użyciu różnorodnych prekursorów zawierających w swej strukturze, jako grupy funkcyjne, halogenki aromatyczne [13].

W pracy [H.7] przedstawiliśmy nasze udane próby przeprowadzenia inicjowanej termicznie polimeryzacji molekuł 10,10'-di-bromo-9,9'-biantrylu (DBBA) na powierzchni $\text{TiO}_2(011)$. Co istotne, naonczas w literaturze istniało wiele doniesień na temat udanych reakcji na powierzchniach metalu, nie było jednak dowodów na możliwość przeprowadzanie takiej reakcji na powierzchni półprzewodnika czy tlenku metalu. Nasza praca była pierwszym tego typu raportem. Z technologicznego punktu widzenia, korzystna jest możliwość tworzenia nanostruktur na powierzchni różnorodnych materiałów, w tym takich, które posiadają szczególne właściwości, tj. określoną przerwę wzbronioną, właściwości katalityczne, czy inne.

Choć opublikowany artykuł jest jeden, swoją zawartością obejmuje szereg eksperymentów wykonanych w dwóch różnych układach ultra wysokiej próżni – jednym wyposażonym w niskotemperaturowy mikroskop tunelowy i drugim posiadającym mikroskop pracujący w temperaturze pokojowej. Wykonane badania obejmowały depozycję molekuł na powierzchni (011) rutylu ditlenku tytanu oraz termiczną inicjację reakcji polimeryzacji, obrazowanie STM a także manipulację ostrzem mikroskopu. Na koniec zostały uzupełnione obliczeniami DFT oraz dyskusją możliwego przebiegu reakcji.

Podsumowanie otrzymanych wyników jest przedstawione na Rys. 5. Widzimy na nim przede wszystkim powierzchnię ditlenku tytanu wraz z zdeponowanymi prekursorami oraz oligomery otrzymane w wyniku przeprowadzonej reakcji. Po lewej stronie zamieszczone zostały modele molekuly DBBA oraz otrzymanego polimeru. W toku przeprowadzonych prób okazało się, że optymalne, ze względu na jakość otrzymywanych oligomerów, jest przygotowanie próbki przez naniesienie prekursorów na rozgrzaną do około 300°C powierzchnię. Oczywiście możliwe jest otrzymanie oligomerów poprzez naniesie-



Rysunek 5: Ilustracja przedstawia: (a) model molekuly di-bromo-biantrylu (DBBA) oraz obraz molekul DBBA zdeponowanych na powierzchni $\text{TiO}_2(011)$, (b) model poliantrylenu oraz obraz oligomeru otrzymanego bezposrednio na powierzchni ditlenku tytanu. Biala linia na skanach STM odpowiada 5 nm. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.7].

nie molekul DBBA na próbke w temperaturze pokojowej i nastepne wygrzanie próbki do temperatury okolo 300°C .

O tym, że w wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymaliśmy poliantrylen świadczy, po pierwsze, obraz STM analizowanej nanostruktury – charakterystyczny łańcuch naprzemiennie ułożonych jasnych maksimów oddalonych od siebie o 0.86 nm. Poliantrylen widoczny na Rys. 5(b) nie jest płaską cząsteczką. Kolejne, następujące po sobie segmenty nie leżą w jednej płaszczyźnie, lecz ze względu na oddziaływania steryczne są obrócone względem siebie o kąt bliski 90° . Stąd też, gdy taka cząsteczka, leżąca na powierzchni, jest obrazowana w mikroskopie tunelowym największy przyczynek do obrazu daje część molekuly najbardziej oddalona od podłoża (a tym samym znajdująca się najbliżej ostrza mikroskopu). Prowadzi to do powstania wspomnianego charakterystycznego obrazu naprzemiennych maksimów. Drugim dowodem na otrzymanie struktury utworzonej przez kowalencyjnie powiązane prekursory była próba manipulacji ostrzem. Gdyby otrzymana struktura utworzona została przez luźno związane molekuly, np. poprzez oddziaływania van der Waalsa, to w wyniku manipulacji ostrzem rozpadłaby się na tworzące ją części. W przeprowadzonym eksperymencie tak nie było. Utworzony obiekt w całości został przesunięty w inne miejsce. Oznaczało to powstanie silnych wiązań pomiędzy poszczególnymi segmentami.

Ostatnim istotnym elementem zawartym w pracy jest dyskusja na temat możliwego scenariusza reakcji. Punktem odniesienia do tych rozważań jest proponowany mechanizm polimeryzacji na powierzchni metalu [16]. W tym przypadku przyjmuje się, że reakcja jest dwustopniowa. Pierwszym krokiem jest termicznie indukowane zerwanie wiązania C–X ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), którego produktem jest powstanie rodnikowych form prekursorów. Następnie rodniki dyfundują po powierzchni i napotykać się reagują ze sobą tworząc oligomer.

Kluczowa zatem, prócz możliwości oderwania atomu halogenku, jest mobilność rodników. W przypadku powierzchni ditlenku tytanu mało prawdopodobne jest by rodniki posiadające niewysyczone wiązanie w swobodny sposób dyfundowały. Analizując wiele możliwych scenariuszy proponowaliśmy model, w którym istotną rolę odgrywa transfer protonu z powierzchniowych grup hydroksylowych (jeden z typowych defektów powierzchni rutylu ditlenku tytanu). Po transferze protonu na molekulę DBBA następuje jego migracja po molekule, a preferowanym miejscem, w którym proton się zatrzymuje jest atom węgla z przyłączonym bromem. Gdy do atomu węgla z przyłączonym bromem dołączy się migrujący proton, dochodzi do znacznego wydłużenia i osłabienia wiązania C–Br. Molekuła DBBA zostaje aktywowana. Tak aktywowana molekuła napotykając inną molekulę DBBA (nieaktywowaną) reaguje z nią. W efekcie możliwe jest utworzenie nowego wiązania C–C i zerwanie dwóch wiązań C–Br. Późniejsze eksperymenty, w których przygotowywane były powierzchnie ditlenku tytanu z zadaną ilością grup hydroksylowych, stanowiących źródło protonów do aktywacji prekursorów, wykazały możliwość kontrolowania przebiegu reakcji poprzez właściwy dobór stopnia pokrycia powierzchni grupami -OH [D.2].

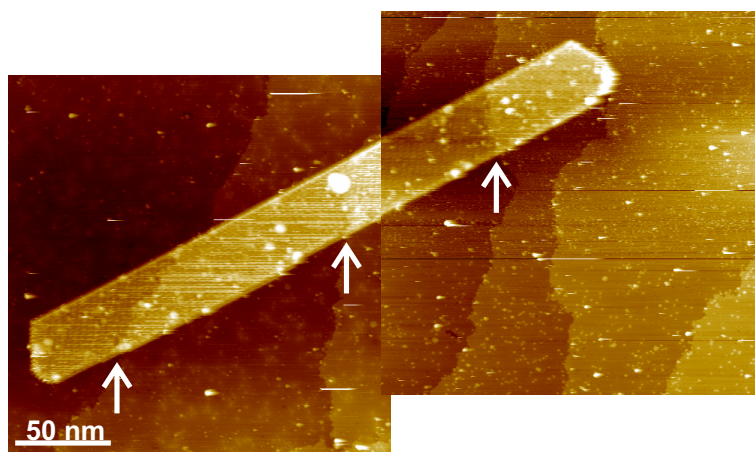
Zainicjowane w pracy [H.7] badania są obecnie rozwijane poprzez kolejne eksperymenty zarówno na powierzchni rutylu, jak i na innych powierzchniach, w tym próby przedstawione w pracy [H.10] dotyczące powierzchni Ge(001):H. Omówienie pracy [H.10] wymaga jednak wcześniejszego przedyskutowania zachowania się molekuł organicznych na powierzchni germanu pasywowanej wodorem na przykładzie prac [H.8] i [H.9].

Nanostruktury molekularne na pasywowanej powierzchni germanu

W poprzednim punkcie omawiałem eksperymenty związane z kontrolowaniem polimeryzacji na powierzchni półprzewodnika jakim jest ditlenek tytanu. Jedną z kluczowych właściwości, jakie winien posiadać zaadsorbowany prekursor molekularny, jest jego wysoka mobilność na powierzchni, pozwalająca na napotkanie innej molekuły i przereagowanie z nią. Przytoczone przeze mnie powyżej przykłady [H.2-7], a także wyniki prac niewchodzących w skład osiągnięcia [D.1,D.3,D.4,D.6,D.7] wskazują wyraźnie, że na powierzchniach (110) i (011) TiO_2 czy $\text{InSb}(001)$, molekuły organiczne są wystarczająco mobilne, by tworzyć uporządkowane struktury czy warstwy, a na powierzchniach TiO_2 również podlegać reakcji polimeryzacji. W przypadku czystej powierzchni (001) germanu już tak nie jest. Eksperymenty z adsorpcją molekuł PTCDA (di-bezwodnik perylenu-3,4,9,10-tetrakarboksylowy) na powierzchni Ge(001) wykazały, że molekuły wiążą się z powierzchnią tak silnie, że nawet podgrzewanie próbki czy zwiększenie dozy deponowanego materiału organicznego nie powoduje powstawania uporządkowanych struktur na poziomie jednej warstwy [17]. Oczywiście, jeśliby zwiększyć ilość adsorbowanych molekuł tak, by mieć do czynienia z układem wielowarstwowym, można oczekiwać, że w górnych warstwach pojawi się jakieś uporządkowane wynikające z oddziaływań między molekułami. W kręgu naszych zainteresowań znajdują się jednak układy składające się z względnie niewielkich ilości materiału organicznego, postanowiliśmy zatem przyjąć następującą strategię. Zmodyfikowaliśmy powierzchnię germanu poprzez adsorpcję jednoatomowej warstwy wodoru, która stanowi warstwę buforową, pasywującą powierzchnię. Molekuły zaadsorbowane na takiej warstwie są odprężnione od półprzewodnikowego podłoża [H.1] i tym samym zyskują na mobilności. Elementem o decydującym wpływie na zachowanie molekuł na powierzchni staje się ich wzajemne oddziaływanie, co np. stwarza możliwość na powstawanie uporządkowanych warstw czy innych struktur. W istocie, badania ad-

sorpcji molekuł PTCDA na powierzchni Ge(001):H wykazały, że molekuly samoistnie organizują się w wyspy o wysokim stopniu uporządkowania i dużej stabilności [H.8,H.9]. Co więcej, w toku przeprowadzonych eksperymentów zaproponowaliśmy metodę pozwalającą na modyfikację otrzymanych wysp [H.8]. W metodzie tej kluczową rolę odgrywa ostrze mikroskopu tunelowego.

Prace [H.8,H.9] obejmują eksperymenty wykorzystujące mikroskopię i spektroskopię tunelową. Pomiar prowadzony był w warunkach próżniowych w temperaturze pokojowej. Wykonaliśmy próby z adsorpcją małej ilości materiału organicznego na powierzchni Ge(001):H, jednak zgodnie z oczekiwaniami znaczny wzrost mobilności molekuł na pasywowanej powierzchni całkowicie uniemożliwił otrzymanie obrazów pojedynczych adsorbatów. Dopiero znaczne zwiększenie ilości deponowanego materiału pozwoliło uzyskać stabilne struktury, które z powodzeniem można było badać w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6: Ilustracja przedstawia nanowyspę z molekuł PTCDA na powierzchni Ge(001):H. Rozmiary wyspy to 340 nm długości i 40 nm szerokości. Obiekt rozciąga się na dystansie obejmującym kilka tarasów podłoża i jak widać obecność stopni atomowych nie zaburza struktury. Jedyń wpływ widoczny jest w modyfikacji kontrastu obrazowania (białe strzałki wskazują zmiany kontrastu). Rysunek zaadaptowany z pracy [H.9].

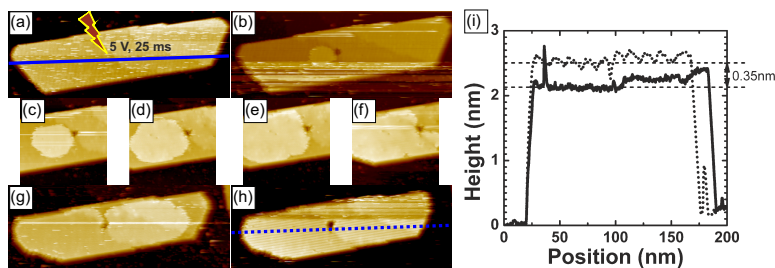
Przykładową nanowyspę z molekuł PTCDA otrzymaną na powierzchni Ge(001):H przedstawiam na Rys. 6. Obiekt ten rozciąga się na powierzchni obejmującej kilka tarasów podłoża, jego wymiary w płaszczyźnie wynoszą 340 nm i 40 nm. Obecność stopni atomowych nie wpływa na strukturę wyspy. Krawędzie tarasów modyfikują jedynie uzyskany na obrazie STM kontrast.

Ponad połowa (ok. 60%) nanowysp posiada dwie wydłużone i cztery krótkie krawędzie. Reszta ma nieregularne kształty. Wyspy o kształcie heksagonalnym najczęściej mają wysokość 2.1 nm, nieregularne są wyższe (do 4 nm). Kąt jaki tworzy długa oś wyspy heksagonalnej z kierunkiem rzędów podłoża w znacznej liczbie przypadków wynosił 37° . Zarówno ten dominujący, jak i pozostałe obserwowane kąty dobrze pasują do wartości przewidywanych przy założeniu minimalizacji niedopasowania sieci molekularnej do sieci podłoża [18].

Pomimo prowadzenia pomiarów w temperaturze pokojowej, możliwe było obrazowa-

nie otrzymanych struktur z wysoką zdolnością rozdzielczą, a otrzymane obrazy wskazują, że warstwy molekularne z których zbudowane są wyspy dobrze odpowiadają strukturze płaszczyzny (102) molekularnego kryształu PTCDA. Odległość między kolejnymi warstwami w wyspie równie dobrze koreluje z odległością między płaszczyznami w kierunku [102] kryształu molekularnego – w wyspie było to 0.35 nm, a w kryształach jest to 0.321 nm [18]. Pomiary spektroskopii tunelowej na wyspie PTCDA wykazały odprężenie nanokrystalitów od podłoża [H.8,H.9]. Podobne wyniki dotyczące ogólnej charakterystyki wysp, ich morfologii, uporządkowania na powierzchni, budowy wewnętrznej były otrzymane dla bliźniaczego układu Si(001):H/PTCDA [18].

Ciekawym wynikiem przedstawionym w omawianych pracach są obserwacje dotyczące stabilności otrzymanych nanokrystalitów. Przygotowane próbki nie zmieniały się podczas przechowywania w warunkach ultra wysokiej próżni – obrazowane po 4 tygodniach wykazywały wszystkie wspomniane wyżej cechy charakterystyczne. Podczas typowego obrazowania mikroskopem STM również nie obserwowaliśmy zmian w nanowyspach [H.9]. Natomiast, gdy wyspa była destabilizowana poprzez przyłożenie do niej impulsu napięciowego, który powodował wyrwanie niewielkiej części molekuł w wyspie, obserwowaliśmy przyrost nowej warstwy na szczycie wyspy (Rys. 7). Co więcej, jeśli wyspa była cały czas skanowana ostrzem mikroskopu przyrost nowej warstwy następował mniej więcej rząd wielkości szybciej od przyrostu, któremu nie towarzyszyła obecność sondy skanującej [H.8].



Rysunek 7: Ilustracja przedstawia nanowyspę z molekuł PTCDA na powierzchni Ge(001):H modyfikowaną ostrzem STM. Przyłożenie impulsu napięciowego destabilizuje wyspę (a) i powoduje wyrwanie niewielkiej części molekuł (b). Następnie podczas obrazowania obserwujemy przyrost nowej wierzchniej warstwy molekuł (c-h). (i) Z przyrostem warstwy związana jest zmiana rozmiarów poprzecznych wyspy, co sugeruje, że molekuły tworzące nowo powstałą warstwę pochodzą z brzegów wyspy. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.8].

Przedstawione w pracach [H.8,H.9] eksperymenty wskazują, że ultra cienka warstwa buforowa (jednoatomowa warstwa wodorowa) skutecznie odpręga adsorbowane molekuły od półprzewodnikowego podłoża, zwiększając tym samym ich mobilność i stwarzając warunki do wzrostu uporządkowanych struktur. Otrzymane w ten sposób struktury są bardzo stabilne. Niemniej jednak istnieje możliwość ich modyfikacji przy użyciu ostrza mikroskopu. Dyskutowane wyniki jawią się jako wydajny sposób tworzenia nanokrystalitów, w oparciu o samoistny wzrost wysp molekularnych, które następnie można poddawać obróbce ostrzem w celu otrzymania ostatecznie pożądanej struktury.

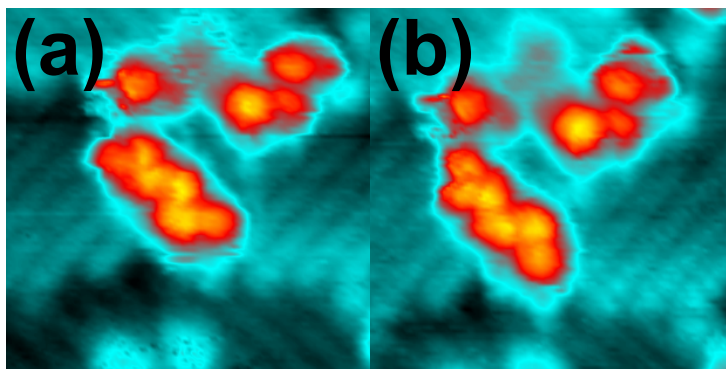
Polimeryzacja na powierzchni pasywowanego germanu

Zwieńczeniem omawianego cyklu prac jest artykuł, w którym opisaliśmy nasze próby przeprowadzenia kontrolowanej polimeryzacji molekuł 10,10'-di-jodo-9,9'-biantrylu (DIBA) na powierzchni pasywowanego wodorem germanu [H.10]. Z dostępnych w literaturze danych wynikało, że polimeryzacja wykorzystująca sprzęganie halogenków aromatycznych na powierzchni czystego germanu nie jest możliwa [19]. W naszym mniemaniu, podstawowym ograniczeniem we wspomnianym układzie jest brak mobilności molekularnych prekursorów. Natomiast, jak wykazały eksperymenty opisane w pracach [H.8,H.9], na powierzchni Ge(001):H molekuly są bardzo mobilne, co stwarzało korzystne warunki do przeprowadzenia prób polimeryzacji. Zatem, celem wspomnianej pracy było sprawdzenie czy warstwa wodoru jest wystarczającym buforem, by umożliwić pomyślny przebieg reakcji.

Praca [H.10] przedstawia wyniki serii eksperymentów zmierzających do ustalenia optymalnych warunków, które sprzyjałyby otrzymywaniu oligomerów z molekularnych prekursorów poprzez polimeryzację na powierzchni Ge(001):H. Prace były prowadzone przy użyciu mikroskopu STM w temperaturze pokojowej w warunkach próżniowych.

W naszych próbach zdecydowaliśmy się wykorzystać bliźniaczą molekułę do DBBA, dla której pokazaliśmy, że polimeryzuje na powierzchni (011) rutyłu ditlenku tytanu [H.7]. W użytej molekułe, zamiast atomów bromu mamy atomy jodu. To podstawienie jest podyktowane następującą obserwacją. Reakcja polimeryzacji jest inicjowana podwyższoną temperaturą próbki, natomiast wprowadzie atomowa warstwa wodoru na powierzchni germanu zwiększa mobilność molekuł, jednakże ma ona ograniczoną odporność na obróbkę termiczną. Już w temperaturze ok. 200°C obserwuje się desorpcję wodoru. Mamy zatem do czynienia z dwoma konkurencyjnymi procesami – z jednej strony wyższa temperatura powinna sprzyjać przebiegowi reakcji, z drugiej zaś strony, będzie ona powodować desorpcję warstwy wodorowej. Aby zwiększyć szanse inicjacji reakcji, uznaliśmy za korzystne wykorzystanie molekuł z podstawnikiem jodowym ponieważ w fazie gazowej energia dysocjacji wiązania dla I-C₆H₅ (2.8 eV) jest niższa niż dla Br-C₆H₅ (3.5 eV). Oczekiwaliśmy, że pozwoli to na obniżenie temperatury potrzebnej do zainicjowania reakcji na powierzchni Ge(001):H.

Udało nam się wykazać, że reakcja łączenia halogenów aromatycznych w większe struktury jest możliwa do przeprowadzenia na powierzchni pasywowanego wodorem germanu (patrz Rys. 8). Adsorbowaliśmy molekuly DIBA na powierzchnię czystego i pasywowanego germanu. W ten sposób, przez porównanie tych dwóch układów, pokazaliśmy, że istotnie obecność warstwy buforowej umożliwia zajście reakcji. Wyzaczyliśmy górny limit dla temperatury jaką może osiągać podkład w trakcie preparatyki na ok. 250°C. Próbkę z molekułami, które były grzane powyżej tego progu nie wykazały obecności polimerów natomiast wykazywały znaczące ubytki w warstwie pasywującej. O tym, że otrzymaliśmy oligomery poliantrylenu przekonaliśmy się poprzez analizę obrazów STM, które były porównywalne z tymi, które otrzymaliśmy do poliantrylenu na TiO₂(011) [H.7] (porównaj z dyskusją polimeryzacji na ditlenku tytanu). Następnie analizowaliśmy przypadki manipulacji otrzymanymi strukturami przy użyciu ostrza mikroskopu tunelowego. Na ilustracji 8 przedstawiamy molekułę przed i po manipulacji. W wyniku oddziaływania z ostrzem obiekt nie uległ rozpadowi na mniejsze elementy, a jedynie zmienił swoje ułożenie na powierzchni. Gdyby analizowana struktura była utworzona przez luźno związane molekuly ostrze mikroskopu rozbiłoby ją na kawałki. Obserwowana reorientacja zapewne związana jest ze zmianą kąta nachylenia pomiędzy następującymi po sobie segmentami



Rysunek 8: Ilustracja przedstawia krótki oligomer otrzymany przez polimeryzację molekuł DIBA na powierzchni $\text{Ge}(001):\text{H}$. Panele (a) i (b) przedstawiają obraz oligomeru przed i po manipulacji wywołanej oddziaływaniem oligomeru z ostrzem. Obiekt nie uległ rozbiciu na mniejsze elementy, a jedynie zmienił swoje ułożenie na powierzchni. Dowodzi to trwałości wiązań między prekursorami molekularnymi. Rysunek zaadaptowany z pracy [H.10].

w łańcuchu poliantrylenu (porównaj model poliantrylenu przedstawiony na Rys. 5(b)).

Termiczna niestabilność warstwy wodorowej okazała się jednak czynnikiem ograniczającym analizowaną reakcję. Przy stosowanych parametrach grzania podłoża wydajność dyskutowanej reakcji jest znikoma [H.10]. Stąd też jest mało prawdopodobne, by analizowany scenariusz znalazł zastosowanie jako metoda do konstruowania większych obiektów molekularnych na pasywowanej wodorem powierzchni germanu. Jedynym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie innej, bardziej stabilnej termicznie warstwy buforowej [19].

Podsumowanie

Ufam, że przedstawiony przeze mnie powyżej krótki opis prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego dał czytającemu ogłód na złożoność badanych zjawisk. Zrozumienie oddziaływań adsorbatów organicznych z powierzchniami materiałów z przerwą wzbrońoną jest istotnym elementem, decydującym o potencjalnym zastosowaniu badanych układów. Ułożenie molekuł w warstwie czy nanostrukturze będzie miało wpływ np. na transport ładunku w tym obiekcie. Natomiast znajomość tego w jaki sposób transportowany jest ładunek i stwierdzenie czy możliwa jest kontrola tego transportu pozwoli określić, czy zadana struktura jest przydatna do zastosowań w monomolekularnej elektronice, fotowoltaice czy może w innych dziedzinach.

Jak to zwykle bywa w pracy naukowej, przystępując do badania jakiegoś zagadnienia mamy określone motywacje. Wraz ze zdobywanymi przez nas doświadczeniem i wiedzą motywacje te ulegają stopniowej zmianie – czasem rozszerzeniu, czasem uszczegółowieniu. Podobnie jest w opisywanych badaniach. Początkowo bardzo silny był w nich rys badania samoorganizacji molekuł organicznych w warstwie i nanostrukturze, który stopniowo był wzmacniany przez ich potencjalne zastosowania otrzymanych obiektów w elektronice monomolekularnej. Następnie na horyzoncie pojawiło się bardzo interesujące pytanie, czy możliwe jest prowadzenie kontrolowanej polimeryzacji na powierzchni materiałów

półprzewodnikowych. Temat ten jest z powodzeniem obecnie kontynuowany przez moich młodszych kolegów [D.2]. Tym, co spaja wszystkie przedstawione przeze mnie prace, jest chęć pozyskiwania funkcjonalnych nanostruktur organicznych, a nade wszystko ciekawość świata.

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Poniżej przedstawiam omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych. W celu uporządkowania dokonałem podziału według tematyki, której dotyczą omawiane prace. Zaczynam od podania listy publikacji - do tych list wskazują cytowania prac własnych. Odnośniki do literatury tematu znajdują się na końcu autoreferatu.

5.1 Stany splątane

Prace własne

A.1 J. S. Prauzner-Bechcicki, "Two-mode squeezed vacuum state coupled to the common thermal reservoir", *Journal of Physics A* **37**, L173–L181 (2004)

Omówienie

W dziedzinie badania stanów splątanych udało mi się opublikować jedną pracę samodzielną [A.1]. W pracy tej rozwiązałem problem oddziaływania stanów splątanych ciągłych zmiennych z otoczeniem w dość ogólnym ujęciu, gdy każdy ze splątanych modów oddziałuje z własnym rezerwuarem. Zaproponowany opis pozwalał równocześnie uzyskać wynik dla przypadku, gdy otoczenie obu modów było wspólne. Rachunek przeze mnie przeprowadzony był w pełni analityczny. Jako miarę splątania zastosowałem wielkość zwaną logarytmiczną negatywnością, z ang. *logarithmic negativity*, $E(\rho)$ [20].

Główny wynik wspomnianej pracy przedstawia się następująco. W sytuacji, gdy każdy ze splątanych modów ma swe własne, niezależne otoczenie, stan splątany ulega rozplątaniu w skończonym czasie:

$$t = \frac{1}{\gamma} \ln \left(1 + \frac{1 - \exp(-2|r|)}{2\bar{N}} \right), \quad (1)$$

gdzie γ oznacza parametr sprzężenia z otoczeniem, r jest parametrem opisującym wejściowy stan ścięsniony, a $\bar{N}$ jest parametrem opisującym otoczenie. Wynik ten zgadzał się z rozwiązaniami prezentowanymi wcześniej w literaturze przedmiotu [21]. Elementem nowym mojego rozwiązania, było wykazanie, że w przypadku, gdy oba mody są poddane oddziaływaniu ze wspólnym rezerwuarem istnieją takie stany początkowe, które pozostaną splątane pomimo oddziaływań. Mianowicie, jeśli stan wejściowy spełnia poniższą nierówność (oznaczenia jak wyżej):

$$|r| \geq \frac{1}{2} \ln(2\bar{N} + 1), \quad (2)$$

to pozostanie splątany bez względu na oddziaływanie. W przeciwnym przypadku ulegnie rozplątaniu po czasie:

$$t = \frac{1}{2\gamma} \ln \left(\frac{2\bar{N} + 1 - \exp(-2|r|)}{2\bar{N} + 1 - \exp(2|r|)} \right). \quad (3)$$

W przypadku stanów splątanych oddziałujących ze wspólnym otoczeniem, asymptotyczna wartość splątania dla $t \rightarrow \infty$ wyniesie:

$$E(\rho) = \frac{1}{\ln 2} |r| - \frac{1}{2} \log_2(2\bar{N} + 1). \quad (4)$$

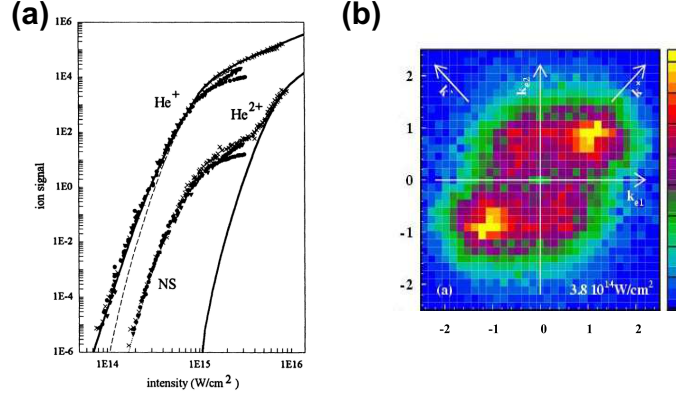
5.2 Jonizacja w silnych polach laserowych

Prace własne

- B.1** J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, B. Eckhardt, J. Zakrzewski, "Nonsequential double ionization of molecules", *Physical Review A* **71**, 033407 (2005)
- B.2** J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, B. Eckhardt, "Nonsequential Double Ionization of Molecules in a Strong Laser Field", *Laser Physics* **15**, 497–501 (2005)
- B.3** J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, B. Eckhardt, J. Zakrzewski, "Nonsequential Double Ionization of Atoms in Strong Laser Pulses", *Acta Physica Polonica A* **112**, 699–706 (2007)
- B.4** J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, B. Eckhardt, J. Zakrzewski, "Time-Resolved Quantum Dynamics of Double Ionization in Strong Laser Fields", *Physical Review Letters* **98**, 203002 (2007)
- B.5** B. Eckhardt, J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, J. Zakrzewski, "Suppression of correlated electron escape in double ionization in strong laser fields", *Physical Review A* **77**, 015402 (2008)
- B.6** J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, B. Eckhardt, J. Zakrzewski, "Quantum model for double ionization of atoms in strong laser fields", *Physical Review A* **78**, 013419 (2008)
- B.7** B. Eckhardt, J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, J. Zakrzewski, "Momentum distributions after double ionization", *Chaos* **18**, 041110 (2008)
- B.8** B. Eckhardt, J. S. Prauzner-Bechcicki, K. Sacha, J. Zakrzewski, "Phase effects in double ionization by strong short pulses", *Chemical Physics* **370**, 168–174 (2010)

Omówienie

Badania dotyczące jonizacji w silnych polach laserowych stanowiły w pierwszej kolejności tematykę badawczą mojej pracy doktorskiej. Badania te kontynuowałem również po doktoracie. Przed obroną doktoratu udało mi się opublikować dwie prace w tej tematyce [B.1, B.2], w następnych latach opublikowałem kolejnych sześć prac [B.3-8]. Wszystkie wspomniane prace dotyczyły teoretycznego opisu i numerycznej analizy oddziaływań atomów i molekuł z bardzo silnymi krótkimi impulsami laserowymi. Szczególny nacisk kładłem na opis zjawiska niesekwencyjnej wielokrotnej jonizacji. W tym czasie blisko współpracowałem z prof. Bruno Eckhardtem z Philipps Universität w Marburgu oraz prof. Krzysztofem Sachą i prof. Jakubem Zakrzewskim z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.



Rysunek 9: Ilustracja charakterystycznych efektów towarzyszących niesekwencyjnej podwójnej jonizacji: (a) wykres wydajności jonizacji w funkcji natężenia impulsu laserowego – wyraźnie widoczny wzrost wydajności podwójnej jonizacji poniżej progowej wartości natężenia impulsu laserowego (wykres zaadaptowany z pracy [22]); (b) rozkład pędów elektronów uwolnionych w akcie jonizacji, na rozkładzie przedstawione są składowe równoległe do osi wyznaczonej przez oś polaryzacji impulsu – dwa maksima leżące na diagonalu $p_1 = p_2$ dowodzą skorelowanej ucieczki elektronów (rozkład zaadaptowany z pracy [24]).

Zjawisko niesekwencyjnej jonizacji atomów i molekuł polega na równoczesnej ucieczce dwóch lub większej liczby elektronów pod wpływem oddziaływania z silnym, krótkim impulsem laserowym spolaryzowanym liniowo. Istnieją dwa charakterystyczne efekty towarzyszące temu zjawisku, które są obserwowane eksperymentalnie. Mianowicie, po pierwsze obserwowana wydajność jonizacji podwójnej dla natężeń impulsu poniżej wartości progowej (np. dla He próg wynosi ok. $3 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ [22]) jest o kilka rzędów wielkości większa aniżeli oczekiwana na bazie modeli zakładających sekwencyjny charakter procesu. W efekcie prowadzi to do powstania charakterystycznego „kolana” na wykresie zależności wydajności podwójnej jonizacji od natężenia impulsu laserowego (patrz Rys. 9(a)). Po drugie, eksperymenty mierzące rozkłady pędów jonów i elektronów wykazały, iż znaczna część uciekających elektronów ma niemalże równe składowe pędów wzdłuż osi polaryzacji impulsu. Prowadzi to do powstania dwugarbnego, symetrycznego względem zera, rozkładu pędów jonów oraz do rozkładów pędów elektronów posiadających wyraźne maksima dla wartości $p_1 \approx p_2$ (patrz Rys. 9(b)).

Zaproponowany w mojej pracy doktorskiej oraz towarzyszących jej artykułach model opisu zjawiska niesekwencyjnej jonizacji opiera się na postulowanym w pierwszej połowie lat 90-tych ubiegłego wieku scenariuszu wtórnej kolizji (z ang. *re-scattering scenario*) [23]. Scenariusz ten zasadał się na obserwacji, że jonizacja nie prowadzi w sposób natychmiastowy do dobrze odseparowanych jonu i elektronu. Jeśli w czasie, gdy elektron oddala się od macierzystego jonu zewnętrzne pole elektromagnetyczne zmieni fazę elektron może zostać zawrócony i w efekcie dojdzie do jego kolizji z jonem. W trakcie kolizji następuje wymiana energii między elektronem a jonem. Jedną z konsekwencji tej wymiany może być uwolnienie kolejnego elektronu. Wtórna kolizja elektronu z jonem jest zdarzeniem dość gwałtownym w wyniku, którego powstaje silnie wzbudzony kompleks, o bardzo

krótkim czasie życia. Ów kompleks może rozpadać się na wiele sposobów, m.in. poprzez pojedynczą, podwójną i wyższych rzędów jonizację. W przypadku wielokrotnej jonizacji możliwe są dwa przypadki: sekwencyjny, gdy elektrony uciekają jeden po drugim oraz niesekwencyjny, gdy opuszczają atom równocześnie.

Scenariusz wtórnej kolizji, daje możliwość zastosowania mechaniki klasycznej do opisu zjawiska niesekwencyjnej jonizacji. Takie podejście stanowiło jedną gałąź badań – opis niesekwencyjnej jonizacji molekuł dwuatomowych. Drugą gałąź stanowiła udana próba opisu podwójnej niesekwencyjnej jonizacji atomów przy zastosowaniu mechaniki kwantowej, gdzie traktowałem zjawisko kompleksowo, tj. punktem wyjścia był stan podstawowy atomu, uwzględniałem oddziaływanie ze skończonym impulsem laserowym (w tym możliwość zaistnienia wtórnego rozpraszania) oraz pozwalałem na relaksację układu po ustaniu impulsu uzyskując na końcu rozkład pędów uwolnionych elektronów.

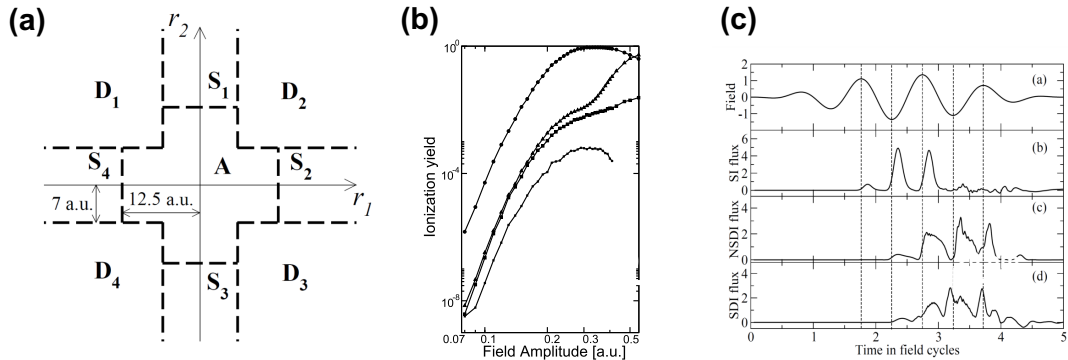
Wyniki otrzymane przy zastosowaniu klasycznego opisu niesekwencyjnej jonizacji zmierzały do rzucenia nieco światła na różnice obserwowane w przypadku jonizacji molekuł N_2 i O_2 . Założenie scenariusza wtórnej kolizji, a w szczególności założenie powstania wysoko wzbudzonego, krótko żyjącego kompleksu sugeruje, że charakterystyczne cechy procesu niesekwencyjnej jonizacji powinny być zależne od sposobu rozpadu tegoż kompleksu. Ta obserwacja stanowi podstawę do zastosowania lokalnej analizy stabilności punktów siodłowych potencjału opisującego molekułę dwuatomową poddaną oddziaływaniu z polem laserowym. W swych pracach zidentyfikowałem i scharakteryzowałem niestabilne kierunki dla znalezionych punktów siodłowych. Wcześniej w podobny sposób profesorowie Eckhardt i Sacha badali niesekwencyjną jonizację atomów, uzyskując zadowalające rezultaty [25]. W pracy doktorskiej przedstawiłem wyniki dotyczące lokalnej analizy podwójnej i potrójnej jonizacji molekuł dwuatomowych. Ponadto, w ramach klasycznego opisu wykonałem symulacje rozpadu wysoko wzbudzonego kompleksu jako modelu procesu podwójnej jonizacji molekuł otrzymując rozkłady pędów elektronów oraz jonów. Część otrzymanych wyników została opublikowana w dwóch artykułach, które ukazały się jeszcze przed obroną doktoratu [B.1, B.2]. Konkluzja badań była następująca: z punktu widzenia klasycznego opisu, w ramach zaproponowanego modelu nie udało się zidentyfikować obserwowanych eksperymentalnie różnic dla molekuł azotu i tlenu. Ponadto, otrzymane wyniki sugerowały, że orientacja molekuł dwuatomowych względem osi wyznaczonej przez polaryzację światła nie wpływa w sposób znaczący na dyskutowane zjawisko.

Pełny opis podwójnej niesekwencyjnej jonizacji atomów w ramach mechaniki kwantowej jest dużym wyzwaniem. Niezbędne jest wykorzystanie metod numerycznych, gdyż dyskutowane zjawisko wymyka się podejściu perturbacyjnemu. Zastosowanie przybliżenia Borna-Oppenheimera pozwala zredukować rozważane zagadnienie do 6+1 wymiarowego równania Schrödingera. Jednakże, konieczność uwzględnienia wtórnej kolizji elektronu wymusza użycie dużych obszarów przestrzennych, w których wspomniane równanie ma być numerycznie rozwiązane. To powoduje zwiększenie zapotrzebowania na zasoby obliczeniowe. Ponadto, chęć zastosowania parametrów lasera wykorzystywanego w eksperymencie oznacza, że w rozwiązaniu należy wykonać bardzo dużo kroków czasowych. Efekt końcowy jest taki, że pełne numeryczne rozwiązanie tego zagadnienia wciąż nie jest łatwe do osiągnięcia. W swojej pracy, w oparciu o wcześniejsze obserwacje profesorów Eckhardta i Sachy [25, 26] oraz w ścisłej z nimi współpracy zaproponowałem uproszczony kwantowy opis zjawiska niesekwencyjnej podwójnej jonizacji. Następnie napisałem program implementujący ów model, dzięki czemu byłem w stanie odtworzyć obserwacje

znane eksperymentalne oraz badać dynamikę procesu przy wykorzystaniu umiarkowanych zasobów komputerowych w stosunkowo niedługim czasie. Artykuły dotyczące tych prac można podzielić na dwie grupy: wprowadzenie modelu wraz z jego implementacją [B.4,B.6] oraz wykorzystanie modelu do analizy zjawiska [B.3,B.5,B.7,B.8].

Wspomniane obserwacje profesorów Eckhardta i Sachy [25, 26] wynikały z przeprowadzonej przez nich lokalnej analizy potencjału opisującego wysoko wzbudzony kompleks powstały w wyniku wtórnego rozpraszania elektronu. Badali oni zachowanie się siodła w potencjale, w pobliżu których prowadzi trajektoria uciekających w skorelowany sposób elektronów. Okazało się, że owe siodła poruszają się po liniach prostych, gdy amplituda pola zmienia się w trakcie trwania impulsu. Proste te są nachylone pod stałym kątem $\pm\pi/6$ względem osi wyznaczonej przez kierunek polaryzacji impulsu laserowego. Dzięki temu, w pierwszym przybliżeniu można ograniczyć się do analizy zachowania się elektronów poruszających się po torach wyznaczonych przez linie wzdłuż, których przesuwa się siodła. Zatem ruch elektronów może być opisany przez dwie składowe, a zagadnienie rozwiązywania równania Schrödingera zostaje sprowadzone do rozwiązania $(2+1)$ -wymiarowego równania cząstkowego. Jest to znaczące uproszczenie zagadnienia.

Istotnym dodatkiem do owego uproszczenia były zaproponowane przeze mnie sposoby obliczania wydajności procesu jonizacji pojedynczej i podwójnej oraz procedura obliczania rozkładów pędów zjonizowanych elektronów i jonów. Szczegółowy opis zastosowanych metod oraz procedur numerycznych je realizujących jest zaprezentowany w pracy [B.6]. Tu streszczę je pokrótce.

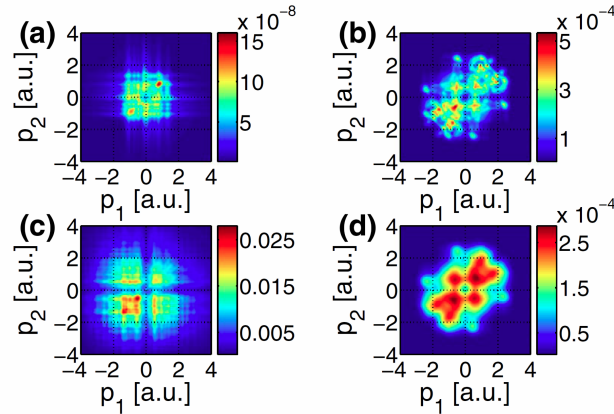


Rysunek 10: Ilustracja przedstawia wybrane aspekty uproszczonego modelu oraz wyniki obliczeń w jego ramach: (a) zaproponowany podział płaszczyzny $r_1 r_2$, w której odbywa się ruch elektronów na obszary odpowiadające atomowi (**A**), pojedynczym jonom (**S_i**) i podwójnym jonom (**D_i**); (b) wydajność procesu z wyraźnie widocznym „kolaniem”; (c) strumienie prawdopodobieństwa na pojedynczą, podwójną sekwencyjną i niesekwencyjną jonizację w funkcji czasu. Rysunki zaczerpnięte z pracy [B.6]

Pierwszym testem modelu było odtworzenie charakterystycznego „kolana” widocznego na wykresach zależności wydajności podwójnej jonizacji od natężenia impulsu laserowego. By osiągnąć ten cel zaproponowałem metodę obliczania populacji jonów podwójnych i pojedynczych oraz neutralnych atomów pozostających po przejściu impulsu laserowego. Metoda ta pozwalała również na śledzenie przyrostu każdej z tych populacji w trakcie trwania impulsu dając wgląd w dynamikę procesu. Punktem wyjścia jest ob-

serwacja, że obszar przestrzeni konfiguracyjnej można podzielić na trzy rodzaje regionów (Rys. 10(a)) [27]: obszar **A** odpowiadający atomowi, obszary **S_i** odpowiadające jednokrotnie zjonizowanemu atomowi oraz obszary **D_i** odpowiadające dwukrotnie zjonizowanemu atomowi. Obliczenie populacji odpowiednio atomów, jonów pojedynczych i podwójnych jest realizowane przez obliczanie strumieni prawdopodobieństwa przepływających pomiędzy wyznaczonymi regionami. Powyższy przepis pozwala nie tylko na obliczenie wydajności jonizacji. Dzięki zaproponowanemu podziałowi przestrzeni (Rys. 10(a)) możliwe jest również rozdzielenie procesów sekwencyjnej i niesekwencyjnej podwójnej jonizacji. Mianowicie, przyczynę do niesekwencyjnej podwójnej jonizacji dają jedynie strumienie płynące bezpośrednio z obszaru **A** do obszarów **D_i**, natomiast strumienie z obszarów **S_i** do obszarów **D_i** dają wkład do procesu sekwencyjnego. Otrzymane wyniki wykazują dużą zgodność z danymi eksperymentalnymi (porównaj Rys. 9(a) i Rys. 10(b)). Kolejności występowania maksimów w strumieniach prawdopodobieństwa procesów pojedynczej i podwójnej jonizacji dobrze korespondują ze scenariuszem wtórnej kolizji, tj. pierwsze maksimum w sygnale od podwójnej niesekwencyjnej jonizacji (NSDI na Rys. 10(c)) pojawia się po czasie równym połowie cyklu oscylacji pola po sygnale pojedynczej jonizacji (SI na Rys. 10(c)) - wpraw elektron musi zostać uwolniony, by mógł ulec wtórnej kolizji.

Drugim testem modelu było otrzymanie rozkładów pędów elektronów wskazujących na skorelowaną ucieczkę charakterystyczną dla niesekwencyjnej jonizacji. W rozwiązaniu tego zagadnienia posłużyłem się adaptacją metody zasugerowanej przez Leina, Grossa i Engela [28], która pozwalała na obliczanie ewolucji funkcji falowej dla dość długich czasów, bez straty informacji o elektronach znajdujących się daleko od jądra atomowego. W rachunkach nastawionych na otrzymanie strumieni prawdopodobieństwa i wydajności procesu jonizacji ta część funkcji falowej, która opisuje elektrony znajdujące się daleko od jądra jest tracona przez wzgląd na konieczność stosowania absorbujących warunków brzegowych. Szczegółowy opis zastosowanej procedury znajduje się w pracy [B.6], nie przytaczam go w tym miejscu przez wzgląd na jego złożoność. Co istotne, otrzymane wyniki obliczeń wyjątkowo dobrze korespondują z obserwacjami eksperymentalnymi (Rys. 11). Ponadto, możliwe jest analizowanie powstawania rozkładów pędów w czasie trwania impulsu [B.4].



Rysunek 11: Rozkłady pędów elektronów uwolnionych w akcie jonizacji. Rysunek zaadaptowany z pracy [B.4]

Wysoka zgodność zaproponowanego uproszczonego modelu z danymi eksperymentalnymi uzasadniała dalsze jego wykorzystanie do analizy zjawiska niesekwencyjnej jonizacji. W pracy [B.5] badałem wpływ symetrii funkcji falowej stanu początkowego na końcowe rozkłady pędów elektronów w przypadku jonizacji atomów helu. Dla atomów, które początkowo znajdują się w metastabilnym stanie ^3S skorelowana ucieczka elektronów jest zdławiona w porównaniu do przypadków, gdy atomy początkowo znajdowały się w stanie ^1S . Natomiast w pracach [B.3,B.8] szczegółowo badałem wpływ fazy pomiędzy falą nośną a obwiednią w krótkich impulsach laserowych na zjawisko jonizacji. Ponadto, współpracowałem z prof. Eckhardtem i jego obecnym doktorantem Janem Thiede nad badaniami dotyczącymi zależności obserwowanych zjawisk od długości fali impulsu laserowego, rezultaty nie zostały jeszcze opublikowane. Część wyników otrzymanych w trakcie tej współpracy stanowiła pracę dyplomową Jana Thiede. Doradzam również Janowi Thiede w jego próbach adaptacji opisanej przeze mnie w pracy [B.6] metodologii do analizy zjawiska potrójnej niesekwencyjnej jonizacji. Prace nad tym zagadnieniem są w toku i stanowią trzon przygotowywanej przez Jana Thiede rozprawy doktorskiej.

5.3 Fizyka w konserwacji dzieł sztuki

Prace własne

- C.1** J. Sobczyk, J. S. Prauzner-Bechcicki, „Cyfrowa obróbka rentgenogramów na potrzeby konserwacji - perspektywy” („Digital Processing of X-ray Radiograms in Conservation - Perspectives”, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki* (Journal of Conservation - Restoration) Vol. 19 No 1–4 (72–75), str. 80 (2008), wydanie dwujęzyczne
- C.2** K. Szelagowska, F. Krok, M. Walczak, P. Karaszkiewicz, M. Szymonski, J. S. Prauzner-Bechcicki, „Comparative analysis of chemical composition of medieval stained glass from St. Mary’s Basilica in Cracow and other historic glasses by LIBS and SEM/EDX”, s. 393 w „*Żeby wiedzieć*”. *Studia dedykowane Helenie Małkiewiczównie*, Eds. W. Walanus, M. Walczak, J. Wolanska, Kraków 2008, ISBN 978-83-89937-50-6
- C.3** K. Szelagowska, F. Krok, M. Walczak, P. Karaszkiewicz, M. Szymonski, J. S. Prauzner-Bechcicki, „Comparative study of historic stained glass by LIBS and SEM/EDX”, s. 141–145 w *Laser in the Conservation of Artworks*, Eds. Castillejo et al., 2008 Taylor&Francis Group, London, ISBN 978-0-415-47596-9, Proceedings of the International Conference LACONA VII, Madrid, Spain, 17–21 of September 2007

Omówienie

W październiku 2006 roku podjąłem pracę jako wykładowca w krakowskiej Akademii Sztuk Pięknych, w Zakładzie Fizyki Stosowanej Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki. Jako pracownik Akademii, w swojej pracy naukowej kontynuowałem badania z teoretycznej fizyki atomowej, które opisałem powyżej. Ponadto, zająłem się zagadnieniami zastosowania fizyki w konserwacji dzieł sztuki. W pierwszej kolejności musiałem zapoznać się ze stosowanymi w Akademii metodami badań obejmującymi fotografię analityczną (w podczerwieni, ultrafiolecie, świetle sodowym, świetle ślizgającym), mikrofotografię zgłądów bocznych, rentgenografię, mikroskopię elektronową wraz z rentgenowską analizą spektralną, spektroskopię plazmy indukowanej impulsem laserowym w zjawisku

ablacji. Niektóre z powyższych metod opanowałem w stopniu wystarczającym do samodzielnego przeprowadzania pomiarów (głównie dotyczy to fotografii i mikrofotografii), w pozostałych brałem czynny udział w analizie danych (metody spektroskopowe). Większość prowadzonych przeze mnie badań stanowiła przyczynek do prac dyplomowych studentów i doktorantów Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki krakowskiej ASP - dotyczy to przede wszystkim wykonywanych przeze mnie fotografii. Ponadto, wykonywane przeze mnie fotografie były elementem realizacji konserwatorskich wykonywanych przez pracowników Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki oraz wydawanych przez nich ekspertyz.

W wyniku współpracy z istniejącym międzyuczelnianym (UJ i ASP Kraków) zespołem, w skład którego wchodził prof. Marek Szymoński, dr hab. Franciszek Krok, dr Paweł Karaszewicz, dr Małgorzata Walczak, Katarzyna Szelańska, powstały w tym okresie dwie prace dotyczące zastosowania mikroskopii elektronowej, spektroskopii rentgenowskiej i laserowej jako uzupełniających się metod badania historycznych szkielek witrażowych [C.2 i C.3].

Nawiązałem również współpracę z Joanną Sobczyk z Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych (LANBOZ) Muzeum Narodowego w Krakowie, dotyczącą niektórych aspektów konserwacji prewencyjnej oraz wspomagania komputerowego badań obiektów zabytkowych. Wspólnie przygotowaliśmy pracę na temat cyfrowej obróbki rentgenogramów, opublikowaną w dwujęzycznym Biuletynie Informacyjnym Konserwatorów Dzieł Sztuki [C.1].

5.4 Fizyka nanostruktur i nanotechnologia

Prace własne

- D.1** S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymonski, "Transformations of PTCDA structures on rutile TiO_2 induced by thermal annealing and intermolecular forces", *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1498–1507 (2015)
- D.2** M. Kolmer, R. Zuzak, A. A. Ahmad Zebari, S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, W. Piskorz, F. Zasada, Z. Sojka, D. Bléger, S. Hecht, M. Szymonski, "On-surface polymerization on a semiconducting oxide: aryl halide coupling controlled by surface hydroxyl groups on rutile $\text{TiO}_2(011)$ ", *Chemical Communications* 51, 11276–11279 (2015)
- D.3** S. Godlewski, A. Tekiel, W. Piskorz, F. Zasada, J. S. Prauzner-Bechcicki, Z. Sojka, M. Szymonski, "Supramolecular Ordering of PTCDA Molecules: The Key Role of Dispersion Forces in Unusual Transition from Physisorbed into Chemisorbed State", *ACS Nano* 6, 8536–8545 (2012)
- D.4** S. Godlewski, A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, A. Gourdon, M. Szymonski, "Adsorption of organic molecules on the $\text{TiO}_2(011)$ surface: STM study", *Journal of Chemical Physics* 134, 224701 (2011)
- D.5** G. Goryl, D. Toton, N. Tomaszewska, J. S. Prauzner-Bechcicki, L. Walczak, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, L. Kantorovich, E. G. Michel, J. J. Kolodziej, "Structure of the indium-rich $\text{InSb}(001)$ surface", *Physical Review B* 82, 165311 (2010)

- D.6** S. Godlewski, A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, M. Szymonski, "Controlled Reorientation of CuPc Molecules in Ordered Structures Assembled on the TiO₂(011)-(2×1) Surface", *ChemPhysChem* 11, 1863–1866 (2010)
- D.7** S. Godlewski, A. Tekiel, J. Budzioch, A. Gourdon, J. S. Prauzner-Bechcicki, Marek Szymonski, "Adsorption of Large Organic Molecules on Clean and Hydroxylated Rutile TiO₂(110) Surfaces", *ChemPhysChem* 10, 3278–3284 (2009)

Omówienie

Prace, które przedstawiam w tym punkcie dość ściśle wiążą się z badaniami opisywanym przeze mnie przy okazji przedstawiania cyklu prac stanowiących moje osiągnięcie naukowe. Pozwoliłem sobie zamieścić je pod wspólnym tytułem "Fizyka nanostruktur i nanotechnologia", który dość dobrze określa kierunek, w którym ewoluowały moje zainteresowania badawcze. Przy bardziej szczegółowym oglądzie, wymienione powyżej prace można przydzielić do trzech tematów:

- adsorpcja molekuł organicznych na powierzchniach półprzewodników [D.1,D.3,D.4,D.6,D.7],
- polimeryzacja na powierzchni ditlenku tytanu [D.2],
- struktura i właściwości powierzchni półprzewodników [D.5].

Tematy te ściśle się ze sobą wiążą. Poniżej streszczę pokrótce wyniki wspomnianych prac.

Jak widać, pierwszy temat zawiera najwięcej prac. Badanie adsorpcji molekuł prowadzimy w różnych reżimach pokrycia materiałem molekularnym. Po pierwsze, analizujemy zachowanie pojedynczych molekuł – wtedy decydującą rolę odgrywają oddziaływania molekula–powierzchnia [D.4,D.7]. Po drugie, badamy samoorganizację molekuł w warstwy i układy wielowarstwowe oraz wpływ czynników zewnętrznych, np. temperatury, na uporządkowanie molekuł w warstwie – w tym reżimie niebagatelną rolę odgrywają oddziaływania pomiędzy molekułami w warstwie [D.1,D.3,D.4,D.6].

W pracy [D.7] przedstawiliśmy wyniki eksperymentów z adsorpcją dużych molekuł Violet Lander (VL) syntezowanych przez Andre Gourдона z CEMES-CNRS (Tuluza, Francja). Molekuły VL posiadają rdzeń poliaromatyczny, który jest wyposażony w cztery grupy funkcyjne mające, w założeniu, pełnić rolę nóg utrzymujących rdzeń w pewnej odległości od podłoża. Od tak zaprojektowanej molekuly oczekuje się, że będzie odprężnięta od podłoża, na którym zostanie osadzona [H.1]. We wspomnianej pracy badaliśmy zachowanie tych molekuł na powierzchni (110) rutyłu ditlenku tytanu. W szczególności zademonstrowaliśmy możliwość przesuwania molekuł po powierzchni przy wykorzystaniu kontrolowanej manipulacji ostrzem mikroskopu tunelowego.

Praca [D.4] jest swego rodzaju przeglądem serii eksperymentów dotyczących adsorpcji molekuł organicznych na powierzchni (011) rutyłu ditlenku tytanu. Badaliśmy zachowanie wspomnianych już przeze mnie molekuł PTCDA i VL, oraz molekuły ftalocyjaniny miedzi (CuPc). Warte odnotowania jest, że naonczas nie było zbyt wielu doniesień w literaturze tematu dotyczących adsorpcji molekuł na powierzchni TiO₂(011) w porównaniu do ilości dostępnych danych na temat powierzchni TiO₂(110). Opisaliliśmy szczegółowo adsorpcję pojedynczych molekuł oraz wpływ zwiększenia ilości deponowanego materiału na porządkowanie się molekuł. Tu na uwagę zasługuje przypadek ftalocyjanin miedzi.

Okazało się, że możliwa jest reorientacja molekuł (z płasko leżących na ustawione prostopadle do podłoża) w drugiej warstwie molekularnej poprzez zastosowanie wygrzewania próbki. Efektowi temu poświęciliśmy niezależną pracę [D.6].

Badaliśmy również adsorpcję molekuł PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ [D.1,D.3]. Dzięki porównaniu otrzymanych wyników eksperymentalnych z rezultatami obliczeń teoretycznych możliwe było zidentyfikowanie kluczowej roli jaką odgrywają oddziaływania van der Waalsa w przypadku porządkowania się molekuł na powierzchni [D.3]. Analizowaliśmy również wpływ ilości deponowanego materiału oraz wygrzewania próbki na ułożenie molekuł w warstwie [D.1].

Drugi temat jest zagadnieniem dość nowym i poniekąd stanowi rozszerzenie badań uwzględnionych przeze mnie w wykazie stanowiącym osiągnięcie naukowe. W pracy [D.2] badaliśmy wpływ stopnia pokrycia powierzchni $\text{TiO}_2(011)$ grupami hydroksylowymi na proces polimeryzacji. Tak postawione zagadnienie wynikało z zaproponowanego przez nas mechanizmu reakcji na powierzchni ditlenku tytanu, który dyskutowałem podczas opisu prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego. W skrócie, w zaproponowanym scenariuszu istotną rolę odgrywa proton, który jest transferowany z powierzchniowych grup -OH na molekularny prekursor. Molekuła z dodatkowym protonem jest aktywowana, ma znacząco osłabione wiązanie C-X ($X=\text{Br}, \text{I}$) dzięki czemu znacznie łatwiej może utworzyć nowe wiązanie C-C z nieaktywowaną molekułą, uwalniając przy tym atomy halogenku. Aktywujący proton może dalej migrować po molekułe do kolejnej grupy funkcyjnej lub być transferowany do podłoża. W przypadku, gdy brak jest grup hydroksylowych, które są źródłem protonów, polimeryzacja nie powinna zachodzić. We wspomnianej pracy wykazaliśmy, że tak jest w istocie. Ponadto, pokazaliśmy, że reakcja zachodzi najwydajniej dla umiarkowanego pokrycia grupami hydroksylowymi na poziomie 5% (pokrycie liczonne jest względem maksymalnej liczby dostępnych dwukrotnie skoordynowanych atomów tlenu, stąd pełne pokrycie wynosi $8.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Maksymalne pokrycie grupami -OH wynosi 20%.

Trzeci temat jest niejako tematem oczywistym, acz pobocznym. Badania adsorpcji molekuł na powierzchni poprzedzone są badaniami czystych powierzchni, a poznanie własności tych ostatnich jest niezbędne. Głównie jednak w swych badaniach skupiam się na badaniu zachowania molekuł na standardowo przygotowanych podłożach. W pewnym sensie wyjątek stanowi wspomniana powyżej praca o polimeryzacji na ditlenku tytanu [D.2], w której modyfikowana była procedura przygotowania powierzchni w celu zmiany stopnia pokrycia grupami -OH. Na potrzeby pracy [D.5] zostały wykorzystane wykonane przeze mnie, przy użyciu bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych, pomiary struktury powierzchni $\text{InSb}(001)$.

Literatura

- [1] R. P. Feynman, "Plenty of Room at the Bottom",
<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html> (dostęp 21-10-2015).
- [2] A. Aviram, M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- [3] C. Joachim, J. K. Gimzewsk, A. Aviram, Nature **408**, 541 (2000).

- [4] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **34**, 319 (2001); O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423**, 705 (2003).
- [5] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1294 (2009); L. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. Scheidt, A. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450 (2009); P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, J. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Chem.* **9**, 172 (2010); B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Matter.* **19**, 1693 (2007); M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14404 (2008).
- [6] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Pauluns, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Woll, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15119 (2007); E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8054 (2007); K. Szelałowska-Kunstman, P. Cyganik, M. Goryl, D. Zacher, Z. Puterova, R. A. Fischer, M. Szymonski, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14446 (2008).
- [7] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **402**, 276 (1999).
- [8] P. Palmgren, S. Yu, F. Hennies, K. Nilson, B. Akemark, M. Goethelid, *J. Chem. Phys.* **129**, 074707 (2008).
- [9] G. Treboux, P. Lapstun, Z. Wu, K. Silverbrook, *Chem. Phys. Lett* **301**, 493 (1999).
- [10] P. Sehnal, I. G. Stará, D. Šaman, M. Tichý, J. Míšek, J. Cvačka, L. Rulíšek, J. Chocholoušová, J. Vacek, G. Goryl, M. Szymonski, I. Císařová, I. Starý, *PNAS* **106**, 13169 (2009).
- [11] K.-H. Ernst, Y. Kuster, R. Fasel, C. F. McFadden, U. Ellerbeck, *Surf. Sci.* **530**, 195 (2003); M. Taniguchi, H. Nakagawa, A. Yamagishi, K. Yamada, *Surf. Sci.* **454-456**, 1005 (2000); *Surf. Sci.* **507-510**, 458 (2002); *J. Mol. Catal. A* **199**, 65 (2003).
- [12] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5178 (2003); *Nature* **439**, 449 (2006); R. Fasel, A. Cossy, K.-H. Ernst, F. Baumberger, T. Greber, J. Osterwalder, *J. Chem. Phys.* **115**, 1020 (2001); K.-H. Ernst, Y. Kuster, R. Fasel, M. Müller, U. Ellerbeck, *Chirality* **13**, 675 (2001).
- [13] A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6950 (2008); G. Franc, A. Gourdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14283 (2011); R. Lindner, A. Kuhnle, *ChemPhysChem* **16**, 1582 (2015); Q. Fan, J. M. Gottfried, J. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **48**, 2484 (2015).
- [14] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Muellen, R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010); P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumsclaff, X. Feng, K. Muellen, R. Fasel, *Nature* **531**, 489 (2016).

- [15] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, Nat. Chem. **4**, 215 (2012).
- [16] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, Nat. Nanotechnol. **2**, 687 (2007).
- [17] Prace wykonane przez Amira A. Ahmada Zebariego w ramach przygotowywania rozprawy doktorskiej. Wyniki nie były publikowane. W tym przewodzie pełniłem rolę promotora pomocniczego.
- [18] F. Vaurette, J. P. Nys, B. Grandidier, C. Priester, D. Stievenard, Phys. Rev. B **75**, 235435 (2007).
- [19] N. C. Berner, Y. N. Sergeeva, N. N. Segeeva, M. O. Senge, A. A. Cafolla, I. T. McGovern, Phys. Status Solidi C **9**, 1404 (2012).
- [20] G. Vidal and R. F. Werner, Phys. Rev. A **65**, 032314 (2002).
- [21] L. M. Duan, G. Giedke, J. I. Cirac, P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **84**, 2722 (2000); S. Scheel, D.-G. Welsch, Phys. Rev. A **64**, 063811 (2001); M. G. A. Paris, J. Opt. B **4**, 442 (2002).
- [22] B. Walker, S. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, K. C. Kulander, Phys. Rev. Lett. **73**, 1227 (1994)
- [23] K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, K. C. Kulander, Phys. Rev. Lett. **70**, 1599 (1993); P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [24] T. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer, R. Dörner, Nature **405**, 658 (2000).
- [25] B. Eckhardt, K. Sacha, Physica Scripta **T90**, 185 (2001); B. Eckhardt, K. Sacha, Europhys. Lett. **56**, 651 (2001); K. Sacha, B. Eckhardt, Phys. Rev. A **63**, 043414 (2001); K. Sacha, B. Eckhardt, Phys. Rev. A **64**, 053401 (2001); K. Sacha, B. Eckhardt, J. Phys. B **36**, 3923 (2003).
- [26] B. Eckhardt, K. Sacha, J. Phys. B **39**, 3865 (2006).
- [27] D. Dundas, K. T. Taylor, J. S. Parker, E. S. Smyth, J. Phys. B **32**, L231 (1999);
- [28] M. Lein, E. K. U. Gross, and V. Engel Phys. Rev. Lett. **85**, 4707 (2000).

Przemysław Berhardt