

Modelowanie struktur krystalicznych o istotnym stopniu nieporządku

Dr Wojciech Andrzej Sławiński

Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

ul. Pasteura 1

02-093 Warszawa

Autoreferat do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Warszawa, 1 kwietnia 2019

1. Imię i nazwisko

Wojciech Andrzej Sławiński

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuły rozporowy doktorskiej

Doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie, 28 września 2009, tytuł pracy „Badanie uporządkowania w związkach tlenowych manganu typu $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ”, promotor prof. R. Przeniosło.

Ukończone dwusemestralne studia podyplomowe w Polsko-Japońskiej Wyższej Szkole Technik Komputerowych w Warszawie w zakresie „Bazy danych i ich aplikacje”, 7 lipca 2008.

Magister fizyki, specjalność *Metody Jądrowe Fizyki Ciała Stałego*, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie, 24 czerwca 2004, tytuł pracy „Reorientacja momentów magnetycznych w ortoferrycie neodymu badana przy użyciu dyfrakcji neutronów”, promotor prof. R. Przeniosło.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

10.2018 – obecnie	Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, adiunkt naukowo-dydaktyczny
10.2015 – 09.2018	Science and Technology Facility Council, ISIS Neutron and Muon Source, Wielka Brytania, staż podoktorski
08.2012 – 09.2015	University of Oslo, Centre for Materials Science and Nanotechnology, Chemistry Department, Norwegia, staż podoktorski
02.2010 – 09.2012	Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, adiunkt naukowo-dydaktyczny
11.2009 – 01.2010	Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, specjalista naukowo-techniczny

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

a. tytuł osiągnięcia naukowego

Modelowanie struktur krystalicznych o istotnym stopniu nieporządku

- b. wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)

		IF zgodnie z rokiem publikacji	Liczba cytowań według Web of Science/Scopus
H1	<p>“Structural arrangement in close packed cobalt polytypes”</p> <p>W.A. Sławiński, E. Zacharaki, H. Fjellvåg, A.O. Sjøstad, <i>Crystal Growth and Design</i>, 18 (4), 2018, 2316–2325</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu (aplikacja o czas pomiarowy w European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja) i wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, analizie zebranych danych, opracowaniu modeli różnych wariantów struktury krystalicznej nanocząstek kobaltu, wykonaniu symulacji oraz dopasowań obrazów dyfrakcyjnych, przygotowaniu tekstu publikacji oraz wszystkich rysunków i wykresów zamieszczonych w pracy.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 75%</p>	3.972 (2017)	2/2
H2	<p>“Chemical imaging of Fischer-Tropsch catalysts under operating conditions”</p> <p>S.W. Price, D.J. Martin, A.D. Parsons, W.A. Sławiński, A. Vamvakeros, S.J. Keylock, A.M. Beale, J.F. Mosselmans, <i>Science Advances</i>, 3, 2017, e1602838</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie danych eksperymentalnych dyfrakcji proszkowej, zaproponowaniu modeli struktury krystalicznej nanocząstek kobaltu, wykonaniu symulacji oraz dopasowań obrazów dyfrakcyjnych, napisaniu części tekstu pracy dotyczącego modelowania nieuporządkowanej struktury krystalicznej oraz przygotowanie rysunku 5 (lewy i prawy), analizie wyników przedstawionych w tabeli S2 oraz S3 (Supplementary Information) oraz pomoc przy przygotowaniu pełnego tekstu publikacji.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 30%</p>	11.511	23/18

<p>H3</p>	<p>“In situ solid-state NMR and XRD studies of the ADOR process and the unusual structure of zeolite IPC-6”</p> <p>S.A. Morris, G.P.M. Bignami, T. Tian, M. Navarro, D.S. Firth, J. Cejka, P.S. Wheatley, D.M. Dawson, W.A. Sławiński, D.S. Wragg, R.E. Morris, S.E. Ashbrook, Nature Chemistry 9(10), 2017, 1012</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie danych eksperymentalnych dyfrakcji proszkowej, zaproponowaniu modeli struktury krystalicznej IPC-6, wykonaniu symulacji oraz dopasowaniu obrazów dyfrakcyjnych, napisaniu części tekstu pracy dotyczącego modelowania struktury krystalicznej oraz przygotowanie rysunku 4 (lewy i prawy), dyskusji wyników eksperymentalnych oraz ich znaczenia do opisu procesu <i>assembly–disassembly–organization–reassembly</i>, symulacji obrazów dyfrakcyjnych różnych modeli struktury krystalicznej przedstawionych na rysunku S3 oraz S5 (Supplementary Information) oraz pomoc przy przygotowaniu pełnego tekstu publikacji.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 20%</p>	<p>26.201</p>	<p>12/13</p>
<p>H4</p>	<p>“Stacking Faults and Polytypes for Layered Double Hydroxides: What Can We Learn from Simulated and Experimental X-ray Powder Diffraction Data?”</p> <p>W. A. Sławiński, A. O. Sjøstad, H. Fjellvåg, Inorganic Chemistry, 55, 2016, 12881-12889</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu (aplikacja o czas pomiarowy) i wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, analizie zebranych danych, opracowaniu modeli równych wariantów struktury krystalicznej związków z rodziny <i>Layered-Double-Hydroxides</i>, wykonaniu symulacji oraz dopasowaniu obrazów dyfrakcyjnych, przygotowaniu tekstu publikacji oraz wszystkich rysunków i wykresów zamieszczonych w pracy.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 80%</p>	<p>4.857</p>	<p>5/8</p>

<p>H5</p>	<p>“A novel polytype – the stacking fault based γ-MoO₃ nanobelts”</p> <p>W. A. Sławiński, O. Fjellvåg, A. Ruud, H. Fjellvåg, Acta Cryst. B, B72, 2016, 201-208</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie zebranych danych dyfrakcji proszkowej promieniowania synchrotronowego, opracowaniu modelu struktury krystalicznej nano cząstek MoO₃, wykonaniu pomiarów mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji elektronów, wykonaniu symulacji oraz dopasowań obrazów dyfrakcyjnych, przygotowaniu tekstu publikacji oraz wszystkich rysunków i wykresów zamieszczonych w pracy.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 70%</p>	<p>1.887</p>	<p>1/1</p>
<p>H6</p>	<p>“Nanoporous Intergrowths: how crystal growth dictates phase composition and hierarchical structure in the CHA/AEI system”</p> <p>R. Smith, W. Sławiński, A. Lind, D. Wragg, J. Cavka, B. Arstad, H. Fjellvåg, M. Attfield, D. Akporiaye, M. Anderson, Chemistry of Materials, 27 (12), 2015, 4205</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie serii obrazów dyfrakcyjnych, opracowaniu modeli struktury krystalicznej zeolitów z rodziny SAPO-18/34, użyciu dwóch możliwych modeli nieporządku <i>Growth</i> oraz <i>Displacement Stacking Faults</i>, analizie danych strukturalnych w funkcji zawartości jonów Si oraz opracowanie diagramu fazowego rysunek 14 oraz tabela 1, przygotowanie rysunków 2, 3, 4, 11 oraz 14, napisanie części tekstu dotyczącego analizy danych dyfrakcyjnych oraz modelowania materiałów częściowo nieuporządkowanych oraz pomoc przy redagowaniu całości tekstu.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 40%</p>	<p>9.407</p>	<p>17/17</p>

<p>H7</p>	<p>“Intergrowth structure modelling in silicoaluminophosphate SAPO-18/34 family”</p> <p>W. Sławiński, D. Wragg, D. Akporiaye, H. Fjellvåg, <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 195, 2014, 311</p> <p>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu (aplikacja o czas pomiarowy) i wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, analizie zebranych danych, opracowaniu modeli różnych wariantów struktury krystalicznej zeolitów z rodziny SAPO-18/34, wykonaniu symulacji oraz dopasowań obrazów dyfrakcyjnych, opracowaniu metody ilościowego określania nieuporządkowania struktury na podstawie danych dyfrakcyjnych, przygotowaniu tekstu publikacji oraz wszystkich rysunków i wykresów zamieszczonych w pracy.</p> <p>Mój udział procentowy szacuję na 80%</p>	<p>3.453</p>	<p>18/19</p>
------------------	---	--------------	--------------

- c. omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Podstawowym celem cyklu publikacji przedstawionych w niniejszym autoreferacie jest wyznaczenie struktury krystalicznej wybranych związków chemicznych, charakteryzujących się istotnym stopniem nieuporządkowania oraz opisanie wpływu tego nieuporządkowania na chemiczne i fizyczne właściwości tych materiałów. Jako *istotny stopień nieuporządkowania* należy tu rozumieć sytuację, kiedy odstępstwa do trójwymiarowej, periodycznej struktury materiału, uniemożliwiają opis struktury oraz właściwości z ich pominięciem.

Struktura krystaliczna materii determinuje szereg zjawisk fizycznych i chemicznych. Oznacza to, iż niektóre zjawiska fizyczne częściej zachodzą w przypadku struktur o konkretnej strukturze krystalicznej. W celu prowadzenia analizy oraz modelowania właściwości materiałów konieczne jest, w pierwszej kolejności, precyzyjne określenie atomistycznego modelu danego materiału.

Zgodne z aktualną definicją Międzynarodowej Unii Krystalograficznej [1]

„Materiał nazywamy KRYSTAŁEM, jeżeli daje on, zasadniczo, dyskretny obraz dyfrakcyjny. Określenie „zasadniczo” oznacza tu, iż większość natężenia w obrazie dyfrakcyjnym jest skoncentrowana w stosunkowo wąskich maksimach braggowskich, pomimo występowania rozpraszania dyfuzyjnego. Pozycje maksimów dyfrakcyjnych można opisać jako

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^* \quad (n \geq 3)$$

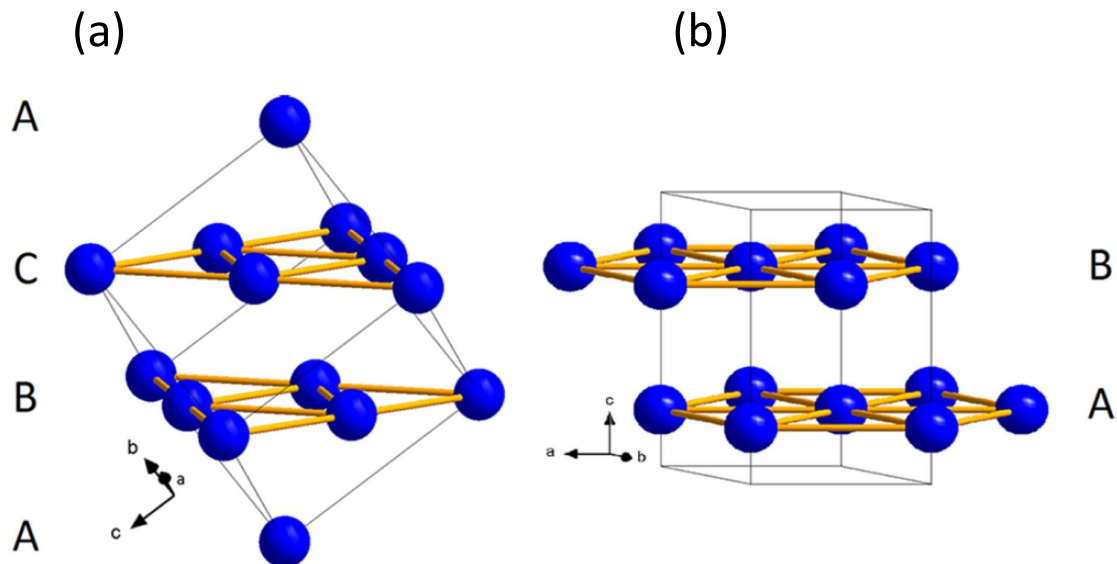
gdzie \mathbf{a}_i^ oraz h_i są, odpowiednio, wektorami w sieci odwrotnej oraz liczbami całkowitymi, a liczba n jest minimalną wartością, dla której pozycje wszystkich maksimów dyfrakcyjnych można opisać przy pomocy całkowitych współczynników h_i .”*

W klasycznej definicji kryształu liczba n wektorów niezbędnych do opisanie obrazu dyfrakcyjnego wynosiła 3. Oznaczało to, iż jako kryształ rozumiano materiał o trójwymiarowym, periodycznym uporządkowaniu atomów we wszystkich 3 kierunkach. Wraz z rozwojem nauki o materiałach klasyczna definicja została rozszerzona o materiały, gdzie liczba $n > 3$, czyli między innymi materiały o strukturze modulowanej, kwazikryształy czy kryształów kompozytowe. Wspomnieć należy tu również o materiałach niskowymiarowych (2D oraz 1D), które charakteryzują się periodycznym ułożeniem atomów w 2 lub 1 wymiarze.

Powyższa definicja z jednej strony określa kryształ jako materiał dający dyskretny obraz dyfrakcyjny, z drugiej jednak dopuszcza występowanie rozpraszania dyfuzyjnego. W przypadku materiałów częściowo nieuporządkowanych istotna część rozproszonego promieniowania zostaje zaobserwowana pomiędzy dyskretnymi punktami odpowiadającymi maksimum braggowskim. W takich przypadkach, ta część rozproszonego promieniowania stanowi istotny wkład do pełnego obrazu dyfrakcyjnego i powinno zostać uwzględnione w czasie analizy obrazów dyfrakcyjnych. Cechą charakterystyczną obrazów dyfrakcyjnych materiałów częściowo uporządkowanych jest to, iż składają się one z dwóch, równie istotnych wkładów: wąskich maksimum dyfrakcyjnych oraz rozmytego natężenia pomiędzy nimi, które jednak nie może zostać pominięte. Analiza tego drugiego wkładu pozwala na odkrycie istotnych cech struktury materiału. Trudno zatem jednoznacznie stwierdzić czy przytoczona definicja kryształu obejmuje materiały, których dotyczy niniejsza praca, a może należałoby tą definicję rozszerzyć.

Jak można zatem zdefiniować materiały częściowo uporządkowane? Są to materiały, których strukturę można opisać przy pomocy dwuwymiarowych warstw. Warstwy te, to w pełni periodyczne zbiory atomów, o grubości wielokrotnie mniejszej niż jej rozmiar w dwóch pozostałych kierunkach. Obraz dyfrakcyjny takiej dwuwymiarowej warstwy byłby zbiorem dyskretnych punktów. Trójwymiarową przestrzeń można wypełnić przy pomocy dwuwymiarowych warstw na wiele sposobów. Istotna przy tym staje się odległość pomiędzy kolejnymi warstwami, względne przesunięcie pomiędzy nimi, a także sekwencja, w której te warstwy występują. Możliwe jest oczywiście takie wypełnienie trójwymiarowej przestrzeni, dwuwymiarowymi warstwami, że ułożone one będą w periodyczny sposób. W takim przypadku obraz dyfrakcyjny będzie w zdecydowanej większości składał się z dyskretnych maksimum dyfrakcyjnych, czyli materiał będzie miał strukturę krystaliczną (zgodnie z przytoczoną powyżej definicją).

Jest jednak również wiele możliwych ułożeń (sekwencji) dwuwymiarowych warstw, w których nie będzie zachowana symetria translacyjna w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw. W takim przypadku obraz dyfrakcyjny będzie sumą dyskretnych maksimum dyfrakcyjnych pochodzących od w pełni periodycznych dwuwymiarowych warstw oraz rozmytych, szerokich maksimum, pochodzących od rozpraszania dyfuzyjnego. Należałoby jednak wyróżnić jeszcze jedną możliwość, kiedy dwuwymiarowe warstwy ułożone są w periodyczny sposób, jednak z pewnym niewielkim prawdopodobieństwem występują defekty w ułożeniu dwuwymiarowych warstw. Oznacza to zmniejszenie się obszaru w kryształ (w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw), który rozprasza promieniowanie w sposób koherentny. Powoduje to istotne poszerzenie wybranych maksimum dyfrakcyjnych. Poszerzenie tych maksimum

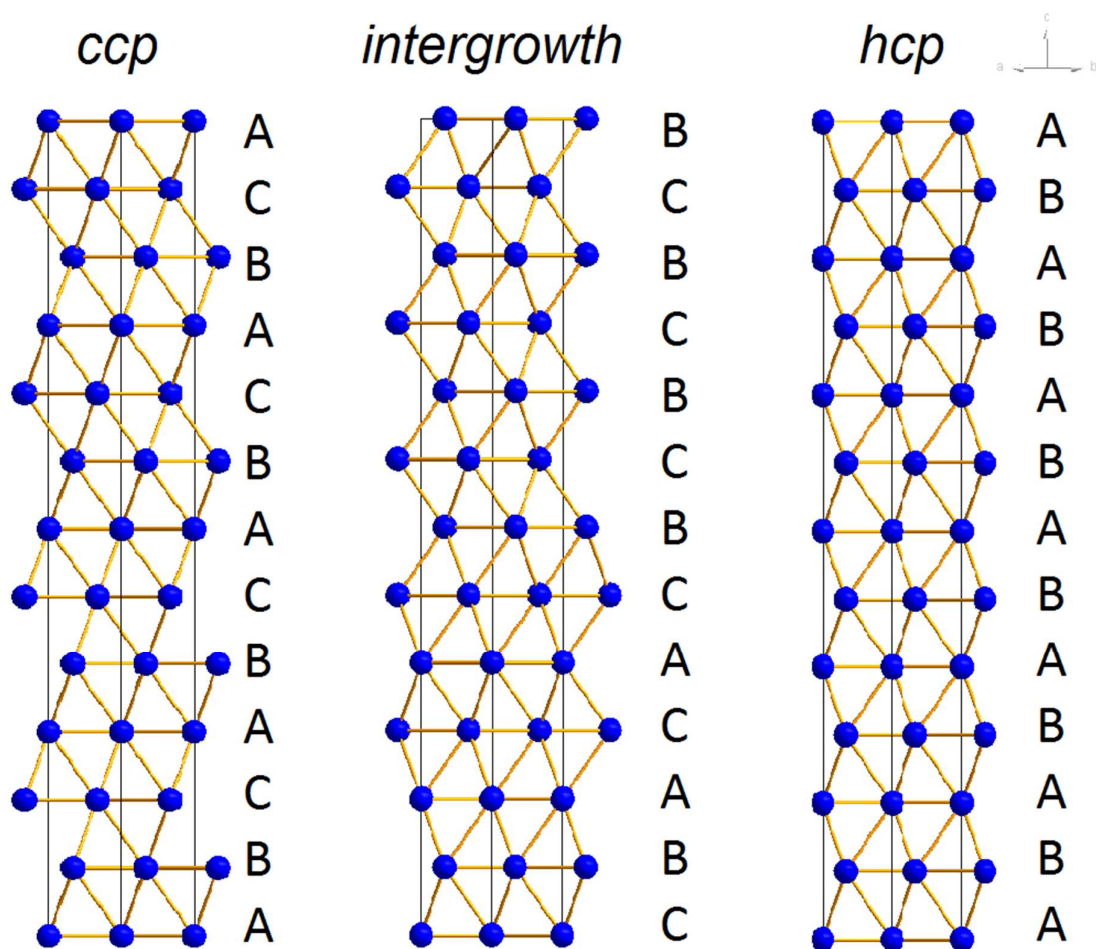


Rysunek 1 Komórka elementarna regularnej struktury gęstego upakowania (ang. „*cubic close packed (ccp)*”) (panel a) oraz heksagonalnej struktury gęstego upakowania (ang. „*hexagonal closed packed (hcp)*”) (panel b). Komórka elementarna struktury *ccp* została obrócona tak, aby kierunek [111] w komórce *ccp* był równoległy do kierunku [001] w komórce *hcp*. Atomy zostały połączone, aby wskazać krystaliczne warstwy, z których zbudowane są obie struktury (Rysunek pochodzi z pracy **H1**).

dyfrakcyjnych jest ściśle związane z prawdopodobieństwem występowania defektów ułożenia dwuwymiarowych warstw.

Powyższy opis struktury materiałów częściowo uporządkowanych zostanie zilustrowany przykładem z pracy **H1** – strukturą nanocząstek metalicznego kobaltu. Metal ten krystalizuje, między innymi, w dwóch powiązanych ze sobą strukturach periodycznych. Pierwszą z nich jest struktura regularna najgęstszego upakowania (ang. „*cubic closed packed (ccp)*”), drugą struktura heksagonalna najgęstszego upakowania (ang. „*hexagonal closed packed (hcp)*”). Struktura *ccp* to opisywana jest w układzie regularnym, centrowanym powierzchniowo w grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$, natomiast struktura *hcp* w układzie heksagonalnym, w grupie przestrzennej $P6_3/mmc$. Rysunek 1 przedstawia dwie powyższe struktury. Komórki elementarne zostały obrócone w taki sposób, aby pokazać, iż obie struktury można przestawić za pomocą identycznych warstw.

W przypadku obu struktur przedstawionych na Rysunku 1, krystaliczne warstwy ułożone są pełni periodyczny sposób. Litery A, B oraz C symbolizują położenie warstw. W przypadku struktury *ccp* warstwy ułożone są tak, iż tworzą sekwencję ABCABC..., natomiast w przypadku struktury *hcp* sekwencję ABABAB... Ponieważ w obu przypadkach warstwy ułożone są



Rysunek 2 Trzy przykłady struktur krystalicznych powstałych z identycznych dwuwymiarowych warstw. Struktura regularna najgęstszej upakowania (*ccp*) (część lewa), struktura losowo ułożonych warstw (część środkowa) oraz struktura heksagonalna najgęstszej upakowania (*hcp*) (część prawa) (Rysunek pochodzi z pracy **H1**).

periodyczny sposób, obraz dyfrakcyjny w przypadku obu struktur będzie charakteryzował się dyskretnymi maksimami braggowskimi. Rozpraszanie dyfuzyjne będzie miało marginalny charakter, a spowodowane będzie głównie drganiami termicznymi atomów.

Jakiegokolwiek zaburzenie w periodycznej sekwencji ułożenia warstw będzie powodowało złamanie symetrii translacyjną w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw. W przypadku niewielkiego prawdopodobieństwa wystąpienia odstępstw od periodycznego ułożenia warstw możemy mówić o defektach w kryształach. Z powodu tych defektów zaobserwować można poszerzenia maksimów braggowskich, a ich szerokość będzie zależała od prawdopodobieństwa wystąpienia defektów.

W przypadku, gdy periodyczna sekwencja warstw jest zaburzona w znaczny sposób, na przykład gdy prawdopodobieństwo, iż po warstwach AB wystąpi z równym

prawdopodobieństwem (50% : 50%) warstwa A lub C, nie jest już możliwe mówienie jedynie o defektach struktury. W takiej sytuacji, cechą charakterystyczną struktury materiału jest jej losowy charakter. Uwzględnienie tego losowego charakteru jest konieczne, aby precyzyjnie scharakteryzować ów materiał.

Rysunek 2 przedstawia trzy struktury krystaliczne powstałe w wyniku różnego ułożenia dwuwymiarowych warstw: strukturę *ccp* (część lewa), struktura losowo ułożonych warstw (część środkowa) oraz struktura *hcp* (część prawa). Struktura umieszczona w środkowej części Rysunku 2 przedstawia jeden z możliwych przykładów struktury, w której warstwy umieszczone są jedna po drugiej w losowy sposób. Widzimy wtedy, iż w ramach tej struktury, w przypadku losowego ułożenia warstw BCBCBCBCACABC... istnieją fragmenty odpowiadające dwóm strukturom periodycznym *ccp* oraz *hcp*. Obszary te nie są jednak zbyt duże, dlatego obszary koherentnego rozpraszanych nie są duże. W takim przypadku obrazy dyfrakcyjne będzie sumą dyskretnych wkładów pochodzących periodycznych, dwuwymiarowych warstw oraz szerokich maksimów dyfrakcyjnych pochodzących z niewielkich obszarów, charakterystycznych dla struktury *ccp* oraz *hcp*.

Tak, jak wspomniano powyżej, badania struktur materiałów, w dużej części wykorzystują zjawisko dyfrakcji na kryształach. Zostało ono odkryte przez M. von Laue [2], a opisane szczegółowo przez W.H oraz W.L Bragg'ów w 1913 roku [3]. Jest podstawą wszelkich doświadczeń dyfrakcyjnych, obecnie prowadzonych przy użyciu promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego oraz neutronów. Poniższy wzór pochodzący od W.L. Bragg'a opisuje warunek konieczny dla zaistnienia zjawiska dyfrakcji na kryształach

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

gdzie d_{hkl} jest odległością między płaszczyzną, pomiędzy płaszczyznami atomów, θ jest połową kąta pomiędzy kierunkiem wiązki promieniowania padającej, a rozproszonej, n liczbą naturalną oraz λ długością fali użytego promieniowania. Spełnienie prawa Bragg'a jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym, aby zaobserwować natężenie wiązki rozproszonej pod kątem 2θ w stosunku do wiązki pierwotnej.

Wyróżnia się zasadniczo dwie główne metody dyfrakcyjne. Dyfrakcję na monokryształach, gdzie badana próbka ma formę pojedynczego kryształu, oraz dyfrakcję proszkową, gdzie próbka ma postać proszku składającego się wielu krystalitów. W niniejszej pracy wszystkie badania zostały przeprowadzone tą drugą metodą. Podstawowym założeniem w przypadku dyfrakcji proszkowej, jest to, iż krystality występujące w próbce są losowo zorientowane w przestrzeni. Oznacza to, iż spełnienie warunku Bragg'a następuje nie dla pojedynczego kierunku w przestrzeni, a dla całego stożka o kącie rozwarcia 4θ wokół kierunku wiązki padającej. Metoda dyfrakcji proszkowej pozwala ponadto na opisywanie średniej struktury dla

wielu krystalitów znajdującej się w próbce. Tym samym, otrzymany wynik dają uśredniony obraz dotyczący potencjalnego rozkładu parametrów kryształów, w porównaniu z badaniami na monokryształe (pomiaru wykonywane na pojedynczym kryształe).

Natężenie promieniowania w zjawisku dyfrakcji braggowskiej jest proporcjonalne do kwadratu czynnika struktury F_{hkl} . Czynnika struktury jest obliczany jako

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i(Q) e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{Q})}$$

gdzie \mathbf{Q} jest wektorem rozpraszania, który zgodnie z prawem Bragg'a przyjmuje wartości $\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, gdzie \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* i \mathbf{c}^* są wektorami w sieci odwrotnej, natomiast h , k i l indeksami Millera płaszczyzn atomowych w kryształe. $f_i(Q)$ jest atomowym czynnikiem rozpraszania promieniowania lub w przypadku rozpraszania neutronów jest zastępowane przez długość rozpraszania b_i . \mathbf{r}_i jest położeniem atomu i w komórce elementarnej, natomiast sumowanie odbywa się po wszystkich n atomach w komórce elementarnej. Warto w tym miejscu zauważyć, iż dzięki temu, że idealny kryształ jest strukturą periodyczną, sumowanie wyłącznie po atomach w komórce elementarnej jest wystarczające. Istotnym utrudnieniem w przypadku materiałów częściowo nieuporządkowanych jest to, iż w tym przypadku nie można określić komórki elementarnej, jako że złamaniu ulega symetria translacyjna w kierunku prostopadłym do kierunku warstw krystalicznych. W takim przypadku konieczne byłoby wykonanie powyższej sumy po wszystkich atomach w kryształe, co z oczywistych względów jest niemożliwe.

Dla kryształów o niewielkich rozmiarach (tzw. nanostruktur) poniżej 20 nm, do obliczeń dyfraktogramu proszkowego można wykorzystać równanie Debay'a:

$$I(Q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i(Q) f_j(Q) \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}}$$

gdzie r_{ij} jest odległością pomiędzy atomami i oraz j . Zastosowanie równania Debay'a pozwala na modelowanie dowolnych kształtów krystalitów oraz dowolnego rozmieszczenia atomów w kryształe (dowolnego, oznacza tu również nieperiodycznego). Pozwala zatem na modelowanie różnych efektów i defektów w strukturze, w tym naprężeń oraz różnych kształtów krystalitów. Istotnym ograniczeniem w stosowaniu równania Debay'a jest konieczność wykonania podwójnej sumy po wszystkich atomach w kryształe. Oznacza to, iż obliczenia dla krystalitów zawierających dużą liczbę atomów stają się niemożliwe, z racji na duży czas potrzebny do wykonania obliczeń. Dlatego właśnie ta metoda obliczeń doskonale nadaje się do modelowania nanomateriałów.

W przypadku dużych krystalitów, podstawową metodą analizy danych pochodzących z pomiarów dyfrakcji proszkowej promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego bądź neutronów jest metoda Rietvelda [4]. Opisana po raz pierwszy w 1969 roku przez Hugo Rietvelda, pozwala na symulowanie proszkowego obrazu dyfrakcyjnego poprzez obliczenie czynnika struktury F_{hkl} maksimum braggowskich dla wszystkich płaszczyzn atomowych w kryształach, a następnie pomnożeniu tych natężeń przez funkcję opisującą kształt maksimum braggowskiego. Po uwzględnieniu szeregu dodatkowych poprawek oraz czynników aparaturowych, możliwe jest porównywanie obliczonego obrazu dyfrakcyjnego z danymi eksperymentalnymi. Następnie przy użyciu metody najmniejszych kwadratów możliwe jest znalezienie globalnego minimum dla parametrów opisujących strukturę badanego materiału oraz parametry instrumentalne. Zastosowanie metody Rietvelda jest jednak ograniczone do struktur periodycznych, takich, gdzie wystarczające jest sumowanie po wszystkich atomach w komórce elementarnej, przy obliczaniu czynnika struktury F_{hkl} .

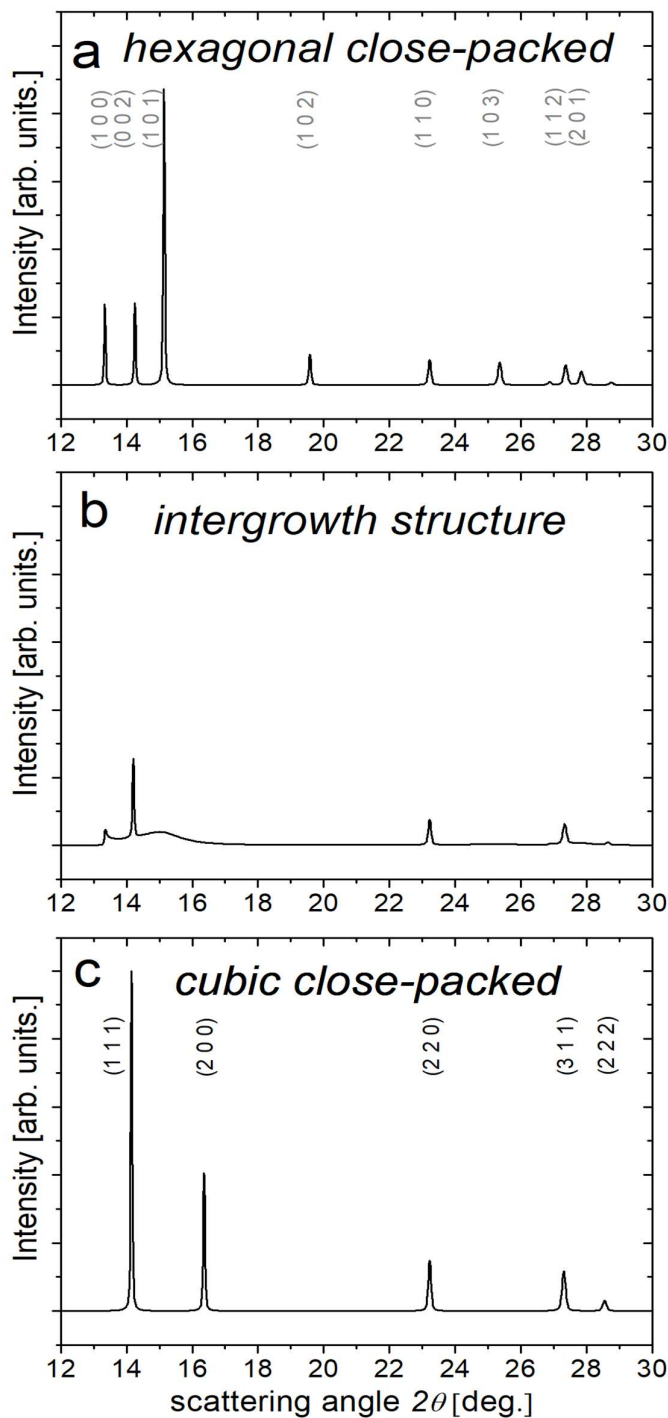
W przypadku materiałów, dla których istotne jest wzięcie pod uwagę błędów w ułożeniu krystalicznych warstw bądź ich losowego ułożenia, konieczną staje się modyfikacja procedury obliczania obrazu dyfrakcyjnego. Zamiast obliczania czynnika struktury F_{hkl} jako sumę po wszystkich atomach w kryształach, można skorzystać z własności transformaty Fouriera, mówiącej, iż transformata Fouriera splotu dwóch funkcji, jest iloczynem transformat Fouriera tych funkcji. Oznacza to, że możliwe jest obliczanie transformaty Fouriera dla atomów znajdujących się w pojedynczej, krystalicznej warstwie, a następnie pomnożenie tej funkcji przez transformatę Fouriera funkcji opisującej względne położenia tych warstw. Dodatkowo nie jest konieczne rozważanie nieskończonych dwuwymiarowych warstw, do póki spełniony jest warunek ich periodyczności. Wystarczy ograniczyć się wówczas do pojedynczej komórki elementarnej, przy pomocy, której można zbudować nieskończoną warstwę. Transformata Fouriera obliczona dla komórki elementarnej w warstwie, wynosi zero wszędzie poza punktami $(ha^* kb^* zc^*)$ leżącymi w sieci odwrotnej, gdzie h i k całkowitymi indeksami Millera, a z dowolną liczbą rzeczywistą. Transformata Fouriera funkcji opisującej położenia warstw jest funkcją ciągłą. W wyniku pomnożenia tych dwóch transformat Fouriera otrzymujemy obliczone natężenie promieniowania w wyniku dyfrakcji wyłącznie w punktach $(ha^* kb^* zc^*)$. W celu otrzymania dyfraktogramu proszkowego, należy już tylko wykonać rzutowanie obliczonych natężeń do przestrzeni dwuwymiarowej: natężenie w funkcji długości wektora rozpraszania Q lub kąta rozproszenia 2θ .

Powyższa metoda obliczania natężeń obrazów dyfrakcyjnych pozwala na istotne skrócenie czasu potrzebnego na wykonanie obliczeń. Sumowanie odbywa się jedynie po atomach w komórce elementarnej w warstwach. Z drugiej strony nie jest możliwe, tak jak w przypadku metody Rietvelda, zastosowanie metody najmniejszych kwadratów do znalezienia globalnego

minimum parametrów opisujących strukturę materiału oraz parametry instrumentalne. Niezbędne jest skorzystanie z innego algorytmu. Przydatny staje się tzw. algorytm ewolucyjny, polegający na generowaniu wielu zestawów szukanych parametrów, następnie obliczaniu obrazów dyfrakcyjnych dla tych zestawów, aby ostatecznie porównać obliczenia z danymi eksperymentalnymi. W kolejnym kroku generowane są nowe zestawy parametrów poprzez modyfikowanie tych, które w poprzednim kroku dawały najmniejsze wartości współczynników jakości dopasowania. Po przeprowadzeniu wielu iteracji tej procedury, możliwe jest osiągnięcie minimum. Przy odpowiednim doborze parametrów całej procedury można przyjąć, iż jest to minimum globalne. Skorzystanie z powyżej opisanych metod pozwala na prowadzenie obliczeń oraz dopasowań obrazów dyfrakcyjnych dla materiałów o strukturze częściowo nieuporządkowanej. Konieczne jest jednak skorzystanie z komputerów obliczeniowych o dużej mocy, w szczególności pozwalających na prowadzenie obliczeń w wielu wątkach jednocześnie.

Powyżej opisana metoda prowadzenia obliczeń została zaimplementowana w programie *Discus* [5]. Pozwala on między innymi na obliczanie oraz dopasowywanie obrazów dyfrakcji proszkowej oraz na monokryształach, dla struktur posiadających istotny stopień nieuporządkowania. Dostępny jest również algorytm ewolucyjny do poszukiwania najlepszych parametrów opisujących strukturę materiałów oraz parametry instrumentalne. Pomimo, iż program *Discus* jest powszechnie dostępny (darmowy) jego stosowanie do powyższych obliczeń nie jest powszechne. Najprawdopodobniej z powodu złożoności samych obliczeń, bądź trudności w posługiwaniu się programem, znajomość tej metody do opisywania struktur częściowo nieuporządkowanych jest stosunkowo unikalna. Poznanie i rozwijanie powyższych metod umożliwiło mi podjęcie współpracy z kilkoma grupami badawczymi:

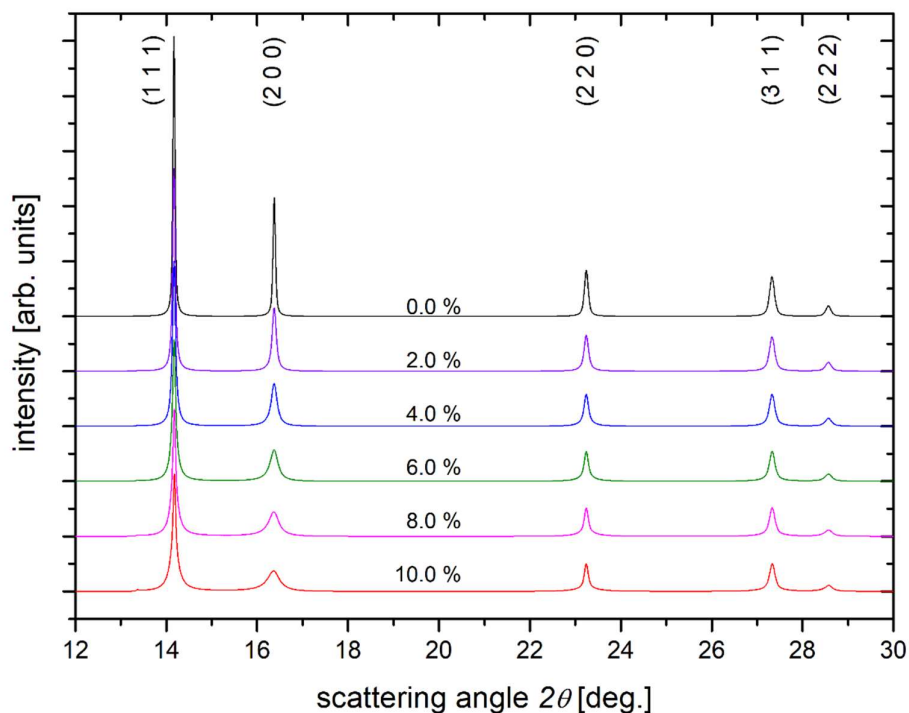
- Nowegia, grupa prof. H. Fjellvåg'a, Departament of Chemistry, Oslo University;
- Wielka Brytania, grupa prof. A. Beale, Research Complex at Harwell, Rutherford Appleton Laboratories in Harwell, Didcot;
- Wielka Brytania, grupa prof. R. Morris'a, EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews;
- Niemcy, prof. R. Neder, Department of Condensed Matter Physics, Friedrich-Alexander University of Erlangen.



Rysunek 3 Obliczone obrazy dyfrakcyjne dla trzech struktur: heksagonalnej gęstego upakowania (*hcp*) (panel a), strukturę losowego ułożenia warstw (ang. „intergrowth”) (panel b) oraz regularną gęstego upakowania (*ccp*) (panel c).

W celu zilustrowania, charakterystycznych cech obrazu dyfrakcyjnego dla materiałów częściowo nieuporządkowanych, obliczyłem dyfraktogramy proszkowe dla trzech struktur przedstawionych na Rysunku 3: dwóch struktur periodycznych w trzech wymiarach *ccp* oraz *hcp*, a także dla struktury losowego ułożenia warstw. Rysunek 3 przedstawia dyfraktogramy proszkowe obliczone dla długości fali $\lambda = 0.50486 \text{ \AA}$. W przypadku struktury o losowej kolejności warstw, zauważyć można charakterystyczne cechy takich dyfraktogramów: niesymetryczny kształt maksimów dyfrakcyjnych, anizotropowe, zależne od indeksów Millera hkl poszerzenia maksimów dyfrakcyjnych oraz znikanie wybranych refleksów. Znaczna część natężenia znajduje się poza obszarem maksimów braggowskich. Widać zatem wyraźnie, że konieczne jest analizowanie natężenia w całym zakresie kątów rozproszenia 2θ , a nie jedynie zgromadzonego w pozycjach odpowiadającym maksimom braggowskim.

Obliczone obrazy dyfrakcyjne dla struktury *ccp* oraz struktur zawierających defekty w ułożeniu warstw z prawdopodobieństwem



Rysunek 4 Obliczone obrazy dyfrakcyjne: dla struktury *cubic close-packed* (górny dyfraktogram) oraz zawierających defekty w ułożeniu krystalicznych warstw o podanym prawdopodobieństwie. Prawdopodobieństwo równe 0.0 % oznacza strukturę periodyczną (*ccp*) (Rysunek na podstawie danych z pracy **H1**).

od 2 do 10 % są przedstawione na Rysunku 4. Na rysunku tym widzimy, iż już stosunkowo małe prawdopodobieństwo wystąpienia defektów w strukturze, wynoszące 2.0 % powoduje istotne poszerzenia maksimum braggowskich. Przykładowo maksimum braggowskie (200) ulega poszerzeniu w taki sposób, iż jego wartość w maksimum zmniejsza się o około połowę w porównaniu ze strukturą pozbawioną defektów. Oznacza to, iż nawet gdy błędy w ułożeniu warstw zdarzają się średnio 1 raz na 50 warstw, powinno się brać to zjawisko pod uwagę, aby dokładniej określić strukturę materiału.

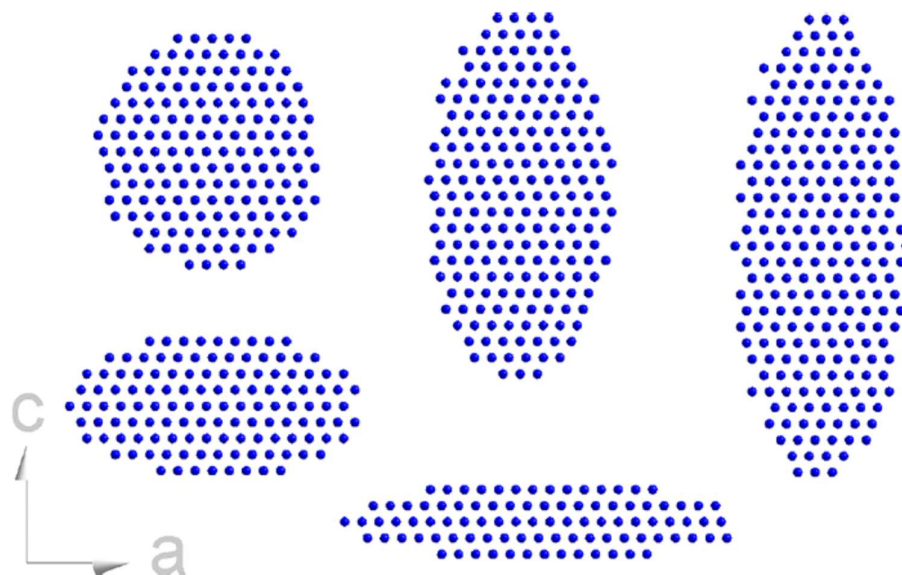
Istotą przedstawianego przez mnie osiągnięcia, jest wykorzystanie opisanej powyżej metody opisywania oraz dopasowywania parametrów struktury materiałów częściowo uporządkowanych do opracowania modeli struktur krystalicznych wybranych materiałów, z których wszystkie cechuje występowanie różnego rodzaju defektów, nieporządku czy obniżenia wymiarowości. Opracowanie dokładnych modeli struktury krystalicznej, uwzględniających nieporządek w strukturze krystalicznej, pozwoliło lepiej zrozumieć właściwości fizyczne i chemiczne tych materiałów.

Omówienie wyników badań

Poniżej przedstawiam omówienie otrzymanych przeze mnie wyników z wykorzystaniem metody obliczania obrazów dyfrakcyjnych przedstawionych powyżej, ujętych w pracach **H1-H7**. Wyniki te dotyczą różnych, pozornie niepowiązanych ze sobą materiałów. Istotnym elementem łączącym je jest to, że do prawidłowego opisu ich struktury i własności, niezbędne jest uwzględnienie częściowo nieuporządkowanego charakteru ich struktury.

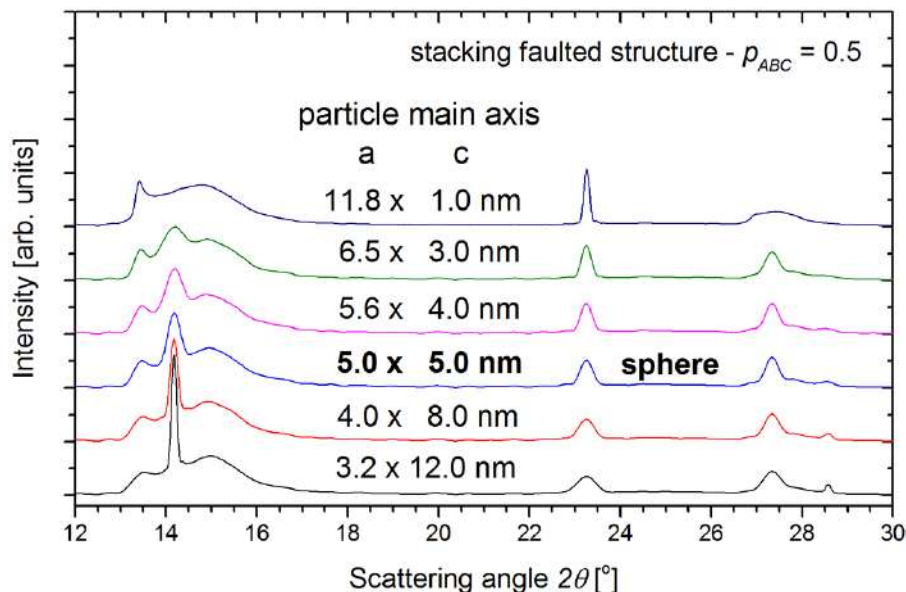
Pierwszą podgrupą materiałów opisanych w prezentowanym cyklu, są materiały krystaliczne w formie nanocząstek. Z racji niewielkiego rozmiaru krystalitów, ich właściwości mogą znacząco odbiegać od właściwości materiałów tzw. objętościowych (ang. „*bulk*”). Wyniki dotyczące nanomateriałów opisałem w pracach **H1** i **H2** dla nanocząstek kobaltu oraz w pracy **H5** dla nanocząstek MoO₃.

Nanocząstki kobaltu (nCo) są interesującym materiałem o potencjalnych zastosowaniu technologicznym w procesach katalizy [6], bądź do przechowywania informacji [7]. Przykładem ich zastosowania w procesie katalizy jest ich użycie w procesie Fisher'a-Tropsch'a [8, 9], czyli reakcji chemicznej tworzenia węglowodorów z mieszaniny związków: tlenku węgla oraz wodoru. Produktami reakcji Fisher'a-Tropsch'a są płynne paliwa wolne od związków siarki i azotu. Jest wiele czynników wpływających na efektywność procesu Fisher'a-Tropsch'a takich jak, rodzaj zastosowanych produktów, zastosowany katalizator, którego efektywność zależy od struktury krystalicznej, nieporządku, typu czy własności podłoża [10]. W celu lepszej optymalizacji procesu katalizy konieczne jest lepsze zrozumienie oraz opisanie samej struktury materiału wykorzystanego jako katalizatora [11]. Wiele grup prowadzi prace teoretyczne [12, 13] i eksperymentalne na ten temat [14, 15].



Rysunek 5 Przykłady różnych kształtów nanocząstek kobaltu użytych w obliczeniach, które jednocześnie posiadają anizotropowy, eliptyczny bądź sferyczny kształt oraz nieporządek w ułożeniu krystalicznych warstw (Rysunek pochodzi z pracy **H1**).

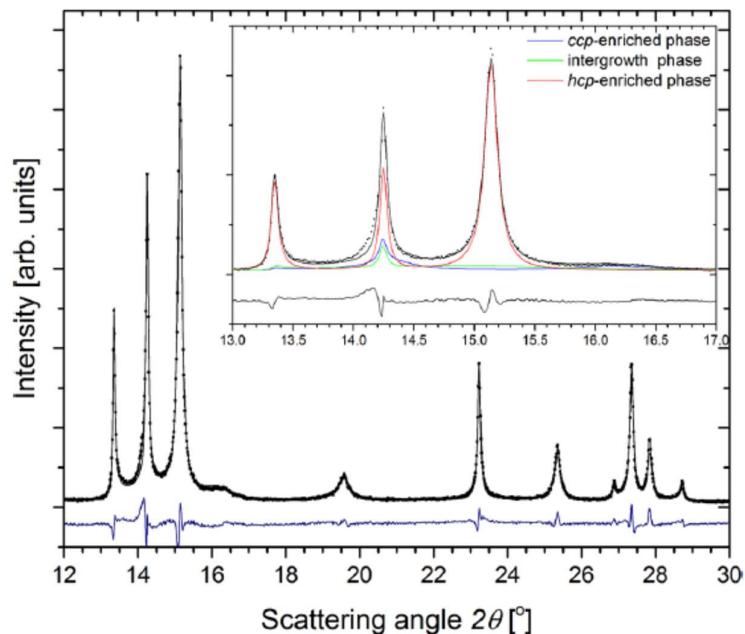
Struktura nanocząstek kobaltu została w niniejszym autoreferacie opisana we wstępie jako przykład możliwego uporządkowania heksagonalnych warstw (Rysunek 2), w tym strukturę losowo ułożonych warstw krystalicznych (Rysunek 2 część środkowa). W pracy **H1** przedstawiłem szczegółową analizę wpływu różnych aspektów odstępstwa od trójwymiarowej struktury krystalicznej dla dwóch możliwych przypadków: małych nanocząstek (poniżej 20 nm) oraz dużych nanocząstek (powyżej 20 nm), na obliczone obrazy dyfrakcyjne. Wprowadzenie tego rozgraniczenia było konieczne z powodu dwóch dostępnych metod obliczeniowych: wykorzystania równania Debay'a (dla małych nanocząstek) oraz metody zastosowanej w programie *Discus* (dla dużych nanocząstek). Ograniczenie stosowania równania Debay'a wynika z długiego czasu potrzebnego do obliczeń (proporcjonalnego do N^2 , gdzie N jest liczba atomów w użytym modelu). W pracy **H1**, w przypadku małych nanocząstek, przedstawiłem wyniki obliczeń dla szeregu parametrów opisujących strukturę, takich jak nieporządek w ułożeniu krystalicznych warstw, rozmiar sferycznych krystalitów, rozkład wielkości krystalitów, anizotropowy kształt krystalitów oraz naprężenia (przez naprężenia należy tu rozumieć skrócenie bądź wydłużenie stałej sieci w jednym kierunku). Jednym z analizowanych przypadków było opisanie wpływu anizotropowego kształtu krystalitów. Rysunek 5 przedstawia przykłady modelowych kształtów użytych do obliczeń.



Rysunek 6 Seria wysymulowanych przy pomocy równania Debye'a obrazów dyfrakcyjnych dla eliptycznych bądź sferycznych nanocząstek kobaltu, przy jednoczesnym losowym ułożeniu krystalicznych warstw (Rysunek pochodzi z pracy **H1**).

Zazwyczaj przyjmuje się, iż są dwa główne czynniki powodujące poszerzenia maksimów dyfrakcyjnych: naprężenia oraz rozmiary krystalitów (tzw. Metoda Williamson'a-Hall'a) [16]. W przypadku materiałów częściowo nieuporządkowanych, dodatkowym czynnikiem jest występowanie nieporządku. Jedynie uwzględnienie łącznie powyższych czynników pozwala na dokładne opisanie struktury rzeczywistego materiału. Rysunek 6 przedstawia serię obrazów dyfrakcyjnych, obliczonych na podstawie modeli biorących pod uwagę zarówno anizotropowy, eliptyczny kształt, jak również nieporządek w strukturze. Widać tu wyraźnie, jak ważne jest uwzględnienie obu efektów jednocześnie, w celu prawidłowego opisu obrazu dyfrakcyjnego. W przeciwnym wypadku wyznaczenie, przykładowo, średniego rozmiaru krystalitów będzie obciążone istotnym błędem systematycznym.

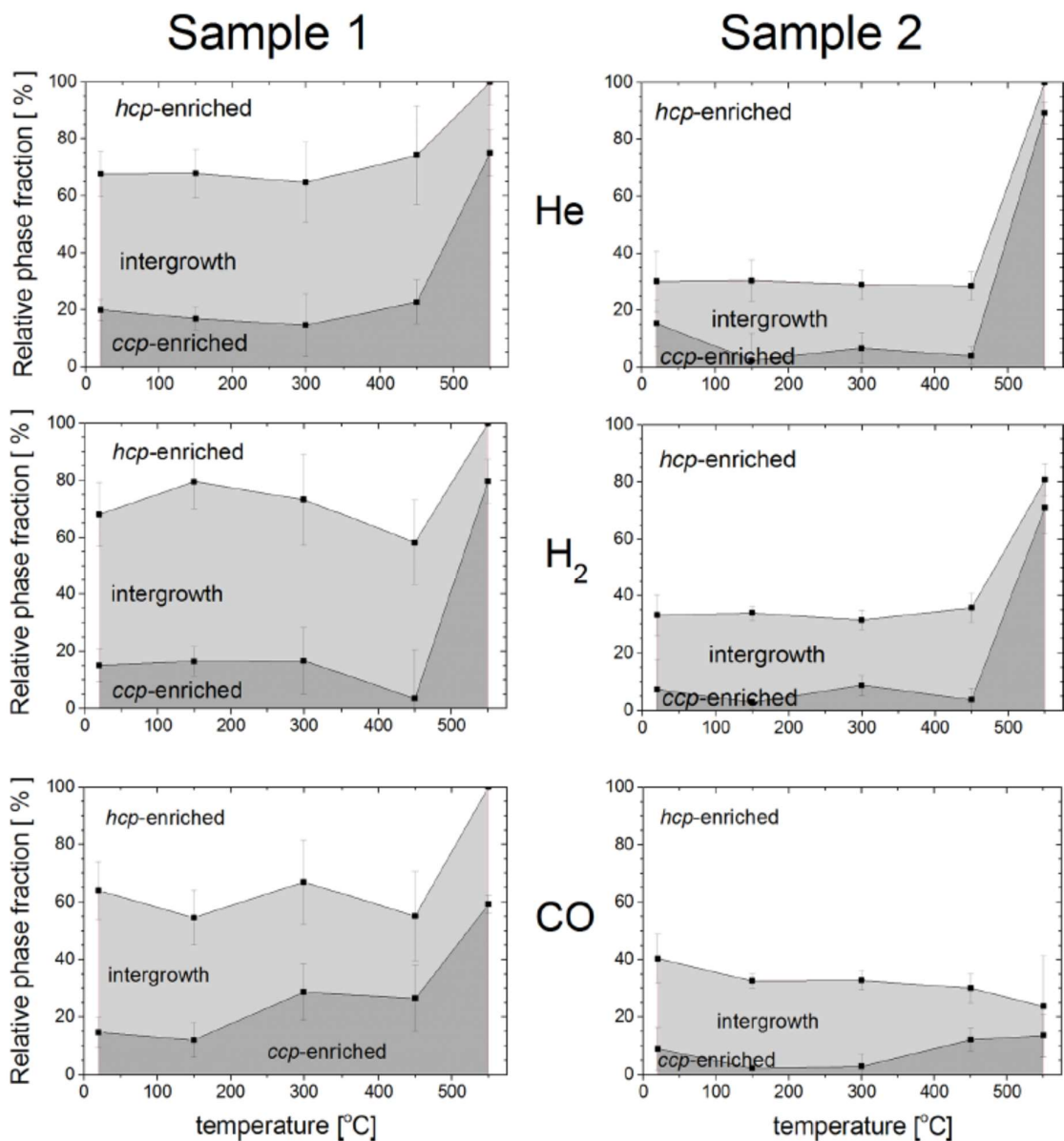
W przypadku dużych krystalitów, nie jest możliwe bezpośrednio uwzględnienie rozmiaru bądź kształtu krystalitów. Wykorzystanie równania Debay'a również nie jest możliwe, z racji na ogromny, niezbędny czas obliczeniowy. W celu uwzględnienia w modelu struktury nieporządku w ułożeniu krystalicznych warstw, wykorzystałem metodę obliczeniową zastosowaną w programie *Discus*. Przykłady symulowanych obrazów dyfrakcyjnych w tym przypadku, zostały przedstawione na Rysunku 3 oraz 4, w części prezentującej tę metodę obliczeń. Uwzględnienie nieporządku w strukturze pozwala na opisanie natężenia rozproszonego promieniowania rejestrowanego pomiędzy maksimami braggowskimi. Warto tu też zwrócić



Rysunek 7 Zmierzony oraz wysymulowany dyfraktogram proszkowy nanocząstek kobaltu, wraz z zaznaczeniem wkładu pochodzącego od każdej z trzech wyodrębnianych faz (Rysunek pochodzi z pracy **H1**).

uwagę, iż obraz dyfrakcyjny obliczony dla struktury nieuporządkowanych warstw, nie jest prostą kombinacją liniową dwóch obrazów dyfrakcyjnych dla struktur uporządkowanych *ccp* oraz *hcp*.

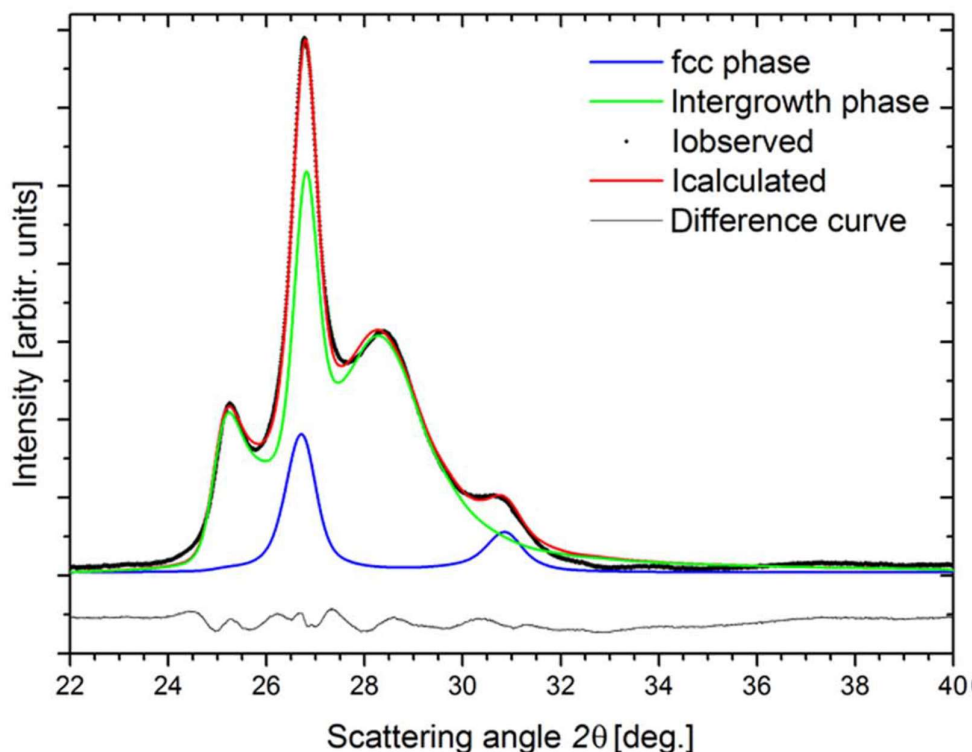
Istotną częścią wyników przedstawionych w pracy **H1**, jest zastosowanie metody obliczeń dla dużych krystalitów do zmierzonych proszkowych danych dyfrakcyjnych *in-situ*, czyli w warunkach eksperymentu zbliżonych do tych w procesie Fisher'a-Tropsch'a. W tym celu wykonano pomiary dwóch próbek nanocząstek kobaltu, o różnym składzie fazowym, w funkcji temperatury dla trzech różnych atmosfer gazowych: CO, w porównaniu do He oraz H₂. Na podstawie zmierzonych dyfraktogramów, zaobserwowałem, iż do pełnego opisu badanych materiałów, konieczne jest ich potraktowanie jako zawierających trzy fazy krystaliczne: fazę bliską strukturze *ccp* oraz bliską strukturze *hcp* (z niewielkim prawdopodobieństwem defektów w ułożeniu warstw), a także fazę o strukturze losowej sekwencji warstw. Rysunek 7 przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny wraz z wysymulowanymi dyfraktogramami dla trzech faz krystalicznych nanocząstek kobaltu. W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskałem diagram fazowy badanych nanocząstek kobaltu w funkcji temperatury, dla trzech badanych atmosfer gazowych. Zależności dla dwóch materiałów znacznie się różnią dla każdego z gazów, w szczególności w przypadku atmosfery CO, faza nieuporządkowana maleje w



Rysunek 8 Zmiany składu fazowego nanocząstek kobaltu w funkcji temperatury, dla różnych atmosfer gazowych (Rysunek pochodzi z pracy H1).

najmniejszym stopniu. Rysunek 8 przedstawia diagramy fazowe w funkcji temperatury dla dwóch badanych materiałów.

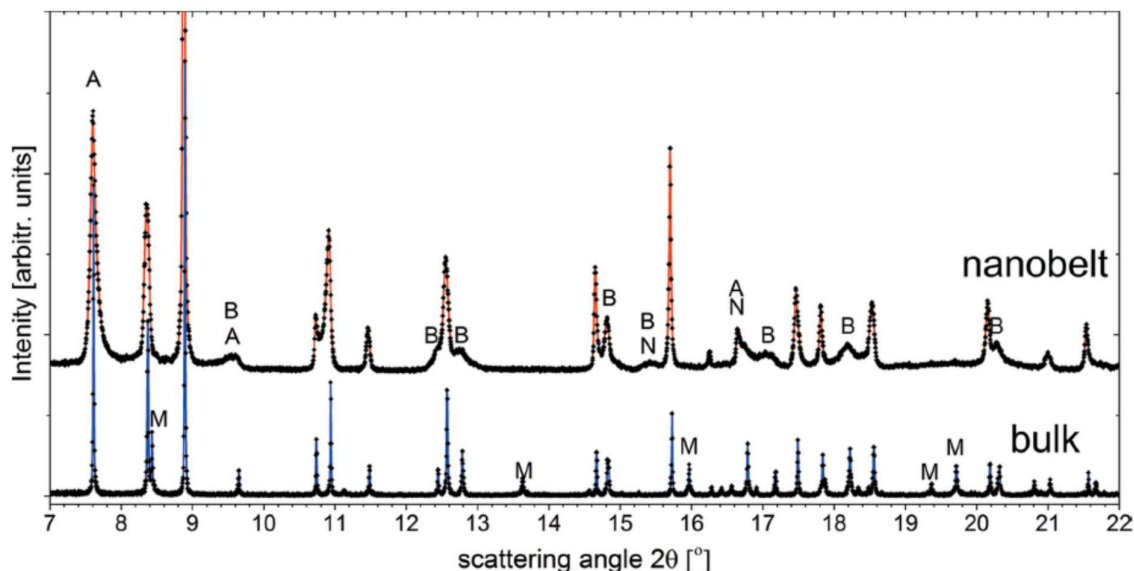
Metodologia prowadzenia obliczeń dla nanocząstek kobaltu w przypadku dużych krystalitów przedstawiona w szczególności w pracy H1, została zastosowana następnie w analizie danych dyfrakcyjnych uzyskanych *in-situ* w warunkach procesu Fisher'a-Tropsch'a, co zostało przedstawione w pracy H2. Istotą eksperymentu dyfrakcyjnego opisanego w pracy H2, jest zastosowanie rekonstrukcji tomograficznej dla próbki realnego katalizatora w czasie trwania procesu katalizy. Oznacza to wykonanie serii pomiarów dyfrakcji proszkowej w funkcji pozycji



Rysunek 9 Przykładowe dane z rentgenowskiego eksperymentu tomograficznego, wraz z dopasowaniem modelu struktury krystalicznej nanocząstek kobaltu, składającego się z dwóch faz krystalicznych: regularnej gęstego upakowania (*ccp*) oraz fazy nieuporządkowanej (Rysunek pochodzi z pracy **H2**).

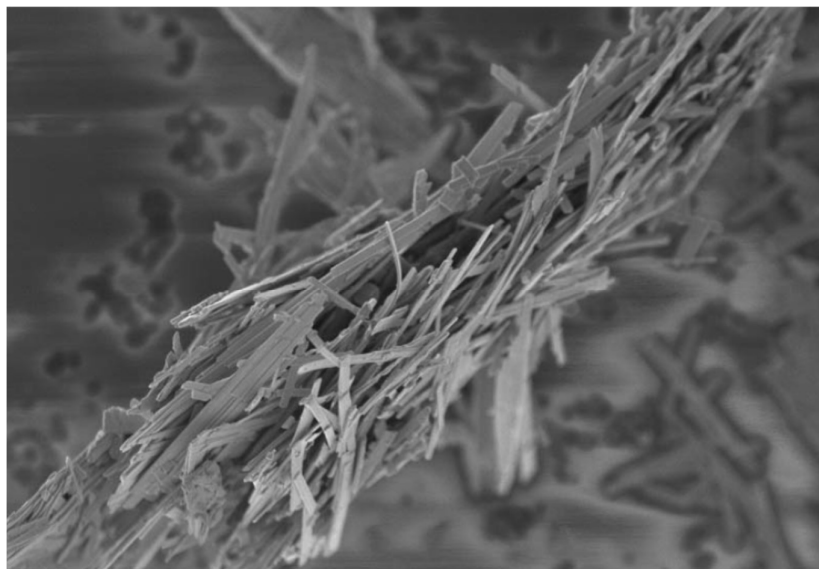
i obrotu próbki. Dzięki zastosowaniu metody tomografii, po wykonaniu rekonstrukcji (przetworzenia) zmierzonych dyfraktogramów, możliwe było uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych dla poszczególnych obszarów próbki. Pozwoliło to na precyzyjne wyodrębnienie obszarów o zróżnicowanej strukturze krystalicznej: podłoże (dwie fazy) oraz dwie odrębne fazy nanocząstek kobaltu. Pozwoliło to w dalszej kolejności na zbudowanie trójwymiarowego modelu badanej próbki. Uzyskane charakterystyczne obrazy dyfrakcyjne zostały przez mnie przeanalizowane z użyciem metod opisanych w pracy **H1**. Na tej podstawie możliwe było szczegółowe określenie własności struktury nanocząstek kobaltu dla różnych obszarów badanej próbki. Podobnie jak w pracy **H1**, konieczne było założenie, że materiał składa się z kilku (dwóch) odrębnych faz. Istotną trudnością analizy danych dyfrakcyjnych pochodzących z eksperymentu tomograficznego, jest jednoczesna obecność wszystkich komponentów znajdujących się w wiązce promieniowania, przy ograniczonym zakresie kątowym zmierzonych obrazów dyfrakcyjnych. Rysunek 9 przedstawia wynik dopasowania dwufazowego modelu struktury nanocząstek kobaltu. Widać na nim wyraźnie poszerzenie maksimum dyfrakcyjnego ($\sim 29^\circ$) w przypadku fazy nieuporządkowanej (zielona krzywa).

Dzięki zastosowaniu zaawansowanej analizy wyników dyfrakcyjnego eksperymentu tomografii promieniowania synchrotronowego, możliwe było opublikowanie pracy **H2** w wysoko punktowanym czasopiśmie *Science Advances*. Było to możliwe, dzięki uwzględnieniu w analizie obrazów dyfrakcyjnych faktu, iż struktura nanocząstek kobaltu ma charakter nieuporządkowany. W przeciwnym przypadku nie byłoby możliwe poprawne określenie jakie fazy krystaliczne powstają w wyniku chemicznych modyfikacji nanocząstek kobaltu poprzez domieszkowanie przez TiO_2 . Wykonane przeze mnie obliczenia miały tu kluczowe znaczenie.



Rysunek 10 Porównanie obraz dyfrakcyjnych zmierzonych dla dwóch form krystalicznych MoO_3 : nanomateriału (ang. „nanobelts”) oraz materiału objętościowego (ang. „bulk”). Literami oznaczono charakterystyczne cechy maksimów dyfrakcyjnych: A – asymetrię, B – znaczące poszerzenie, N – nowe maksimum nieobecne w fazie objętościowej, M – maksimum nieobecne w fazie nanomateriału (rysunek pochodzi z pracy **H5**).

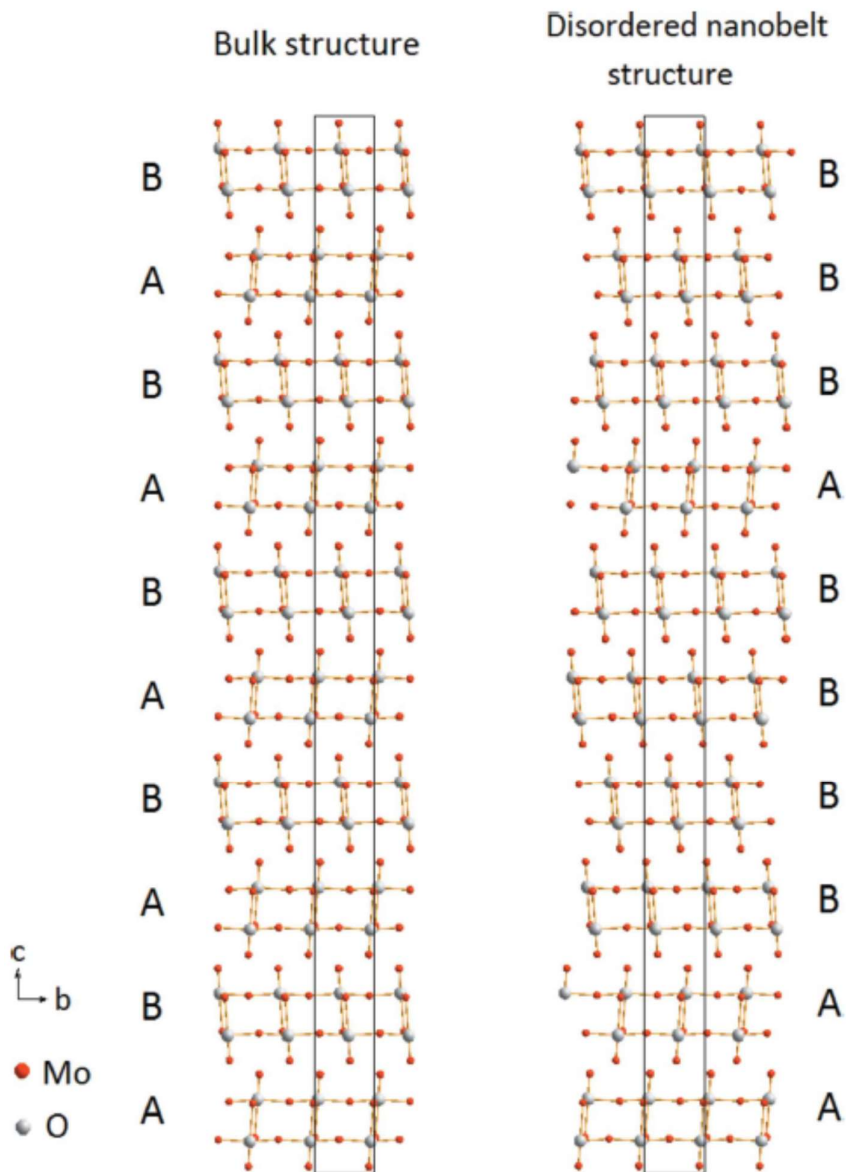
Drugim nanomateriałem, którego opis wymagał użycia metody analizy materiałów częściowo nieuporządkowanych, jest $\gamma\text{-MoO}_3$. Materiał ten, zarówno w formie objętościowej (ang. „bulk”), jak i nanocząstek o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu (ang. „nanobelts”), wykazuje interesujące własności elektrochemiczne [17, 18]. Jest to bowiem potencjalny kandydat na materiał do wykonywania katod w bateriach litowo-jonowych [19]. Wykonane pomiary pojemności w funkcji liczby cykli ładowania-rozładowywania baterii, wykazały istotne różnice pomiędzy tymi dwiema formami MoO_3 . Bateria, której katoda została wykonana z nanocząstek MoO_3 , wykazywała niemalże dwukrotnie dłuższy czas życia, a także niemalże dwukrotnie większą maksymalną pojemność. W trakcie procesu ładowania-rozładowywania baterii, jony litu są wielokrotnie wprowadzane i wyodrębniane ze struktury katody. Powoduje to różne skutki dla materiału katody [20, 21, 22], takie jak występowanie nieporządku w strukturze, przekształcenie materiału do formy amorficznej, rozpadanie się krystalitów bądź powstawanie



Rysunek 11 Zdjęcie wykonane przez Skaningowy Mikroskop Elektronowy na próbce nanocząstek MoO_3 (rysunek pochodzi z pracy **H5**).

nowych związków. Istotą pracy **H5** było odkrycie powodu, tak dużej różnicy we własnościach chemicznych.

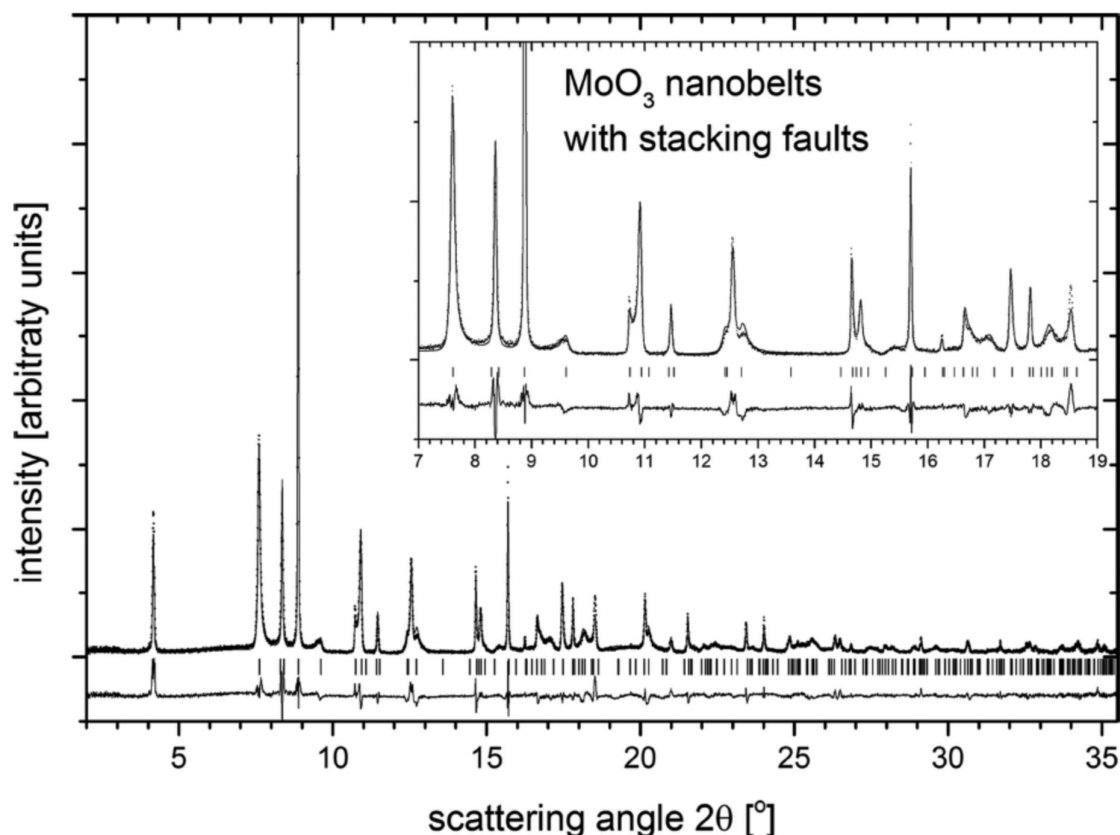
Wykonane pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego dla dwóch form MoO_3 , pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, istotne równice w zmierzonych obrazach dyfrakcyjnych. Rysunek 10 przedstawia porównanie zmierzonych obrazów dyfrakcyjnych dla dwóch form MoO_3 objętościowej (ang. bulk) oraz nanocząstek (ang. nanobelts). Pozycje zmierzonych maksimów dyfrakcyjnych są identyczne, również odpowiadające sobie maksima mają zbliżone natężenia. Aczkolwiek, dyfraktogramy znacznie się różnią. Pierwszą istotną różnicą jest istotne poszerzenie maksimów dyfrakcyjnych w przypadku nanomateriału. Jest to spodziewany efekt, jako że szerokość maksimów dyfrakcyjnych jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiarów krystalitów materiału. Zaobserwować można jednak, iż owo poszerzenie ma anizotropowy charakter. Jest to również potencjalne możliwe, jeśli krystality nanomateriału miałyby istotnie anizotropowy kształt. Pomiary wykonane przy pomocy Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM) potwierdziły, iż faktycznie, nanocząstki MoO_3 mają kształt prostopadłościanów, z tym, że jeden w rozmiarów prostopadłościanu jest dużo większy od pozostałych (Rysunek 11). Jednakże, nawet uwzględniając charakterystyczny anizotropowy kształt krystalitów, no było możliwe prawidłowe opisanie dyfraktogramu nanocząstek MoO_3 . Przyczyna anizotropowego poszerzenia maksimów braggowskich (oznaczonych jako B na Rysunku 10) musi być zatem inna. Dyfraktogram ten, zawierał również dodatkowe maksima dyfrakcyjne (oznaczone jako N na Rysunku 10), a także kształt niektórych z nich był istotnie asymetryczny (oznaczone jako A



Rysunek 12 Porównanie struktury krystalicznej MoO_3 dla materiału objętościowego (lewy panel) oraz nanomateriału (prawy panel) (rysunek pochodzi z pracy H5).

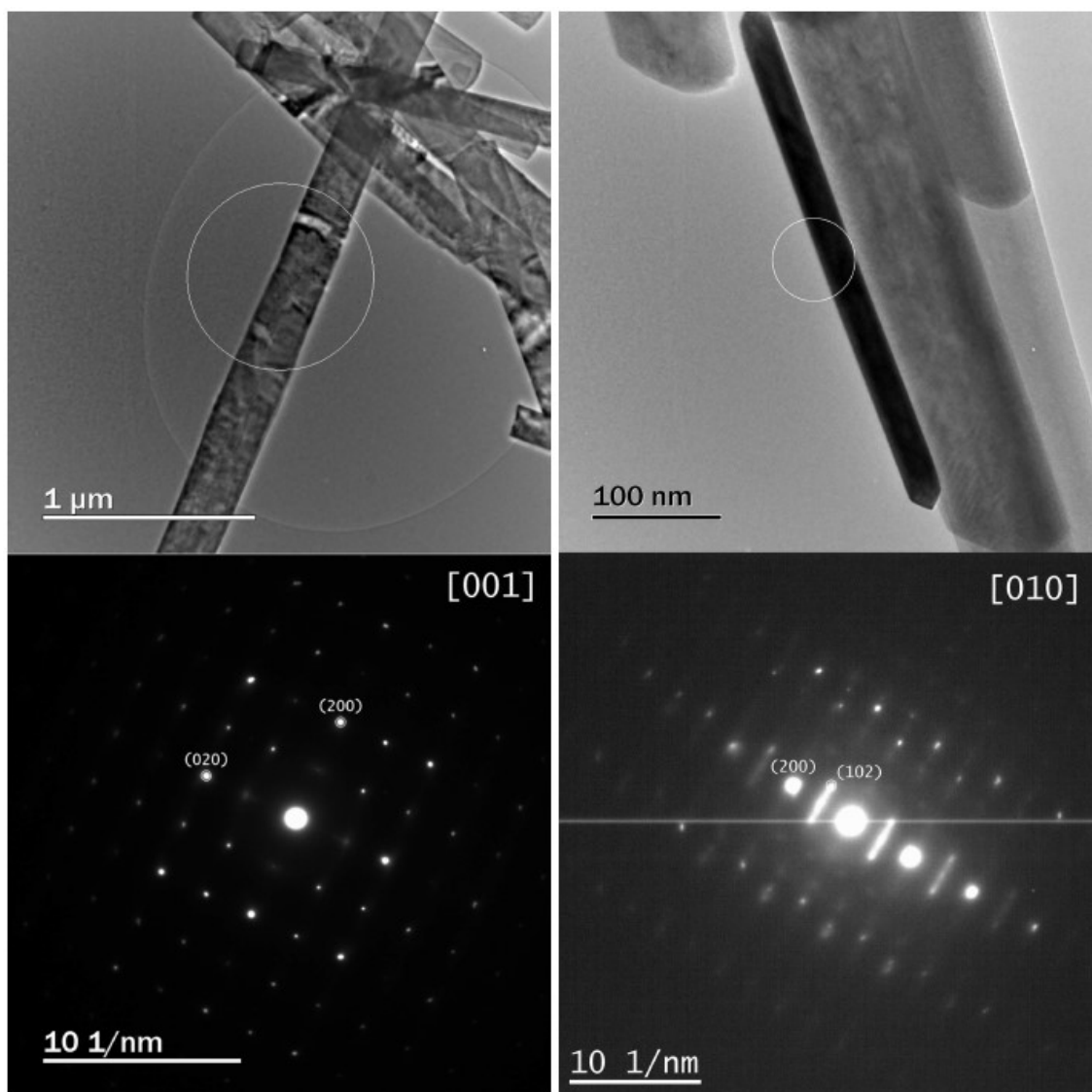
na Rysunku 10). Część z maksimów była również niewidoczna w przypadku danych pochodzących z próbki nanomateriału (oznaczone jako M na Rysunku 10). Prowadzi to do wniosku, iż struktury tych materiałów, pomimo wielu podobieństw, muszą posiadać istotne różnice.

Dokładne przyjrzenie się strukturze krystalicznej materiału objętościowego (ang. „bulk”) MoO_3 (Rysunek 10 część lewa), pozwala zaobserwować, iż można tę strukturę przedstawić jako występujące po sobie krystaliczne warstwy. Wyróżnić można dwie różne warstwy, z tym, że



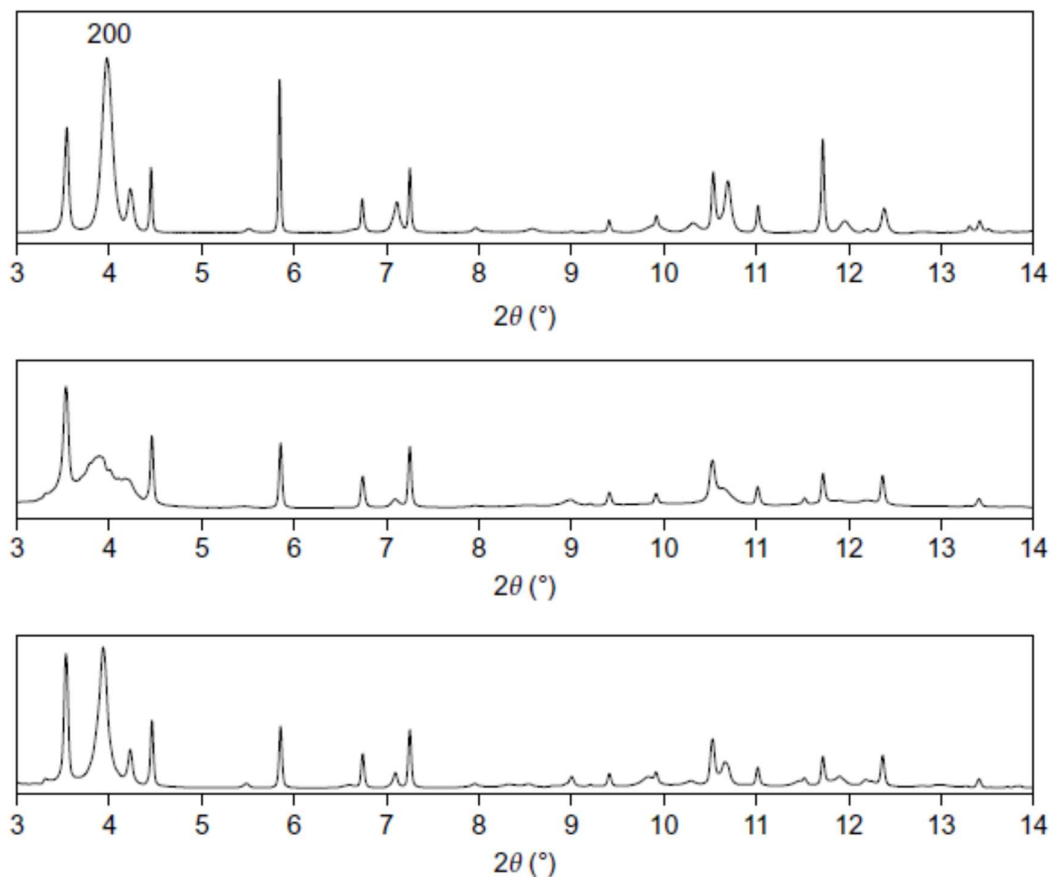
Rysunek 13 Zmierzony oraz wysymulowany dyfraktogram proszkowy nanocząstek MoO_3 . Wszystkie charakterystyczne dla materiałów nieuporządkowanych cechy dyfraktogramu zostały opisane przez wykonane symulacje (asymetryczne, poszerzone, dodatkowe i nieobserwowane) (Rysunek pochodzi z pracy **H5**).

druga jest zwierciadlanym odbiciem pierwszej z nich, i przesunięta jest w kierunku osi y. Przeprowadzone symulacje pozwoliły mi opracować model struktury dla nanocząstek MoO_3 . Kryształ zbudowany jest w taki sposób, iż trójwymiarowa struktura składa się z dwóch warstw występujących z równym prawdopodobieństwem równym 50% po sobie. Przykładowy model takiej struktury (losowego ułożenia warstw) przedstawia Rysunek 12 (część prawa). Założenie, że nanocząstki MoO_3 zbudowane są z losowo następujących po sobie dwóch rodzajów warstw, pozwala wytłumaczyć wszystkie charakterystyczne cechy zmierzonego dyfraktogramu (Rysunek 13). Istnienie struktury, cechującej się istotnym stopniem nieporządku, zostało potwierdzone poprzez wykonane przez mnie pomiary dyfrakcji elektronów (Rysunek 14). Widać w nich wyraźnie, że w jednym z kierunków, w obrazie dyfrakcyjnym zaobserwować można intensywne linie, podczas gdy w dwóch pozostałych kierunkach jedynie punktowe maksima dyfrakcyjne. Struktura $\gamma\text{-MoO}_3$ została uznana jako osobna odmiana polimorficzna związku MoO_3 , co opisaliśmy w pracy **H5**.



Rysunek 14 Obrazy mikroskopii elektronowej TEM nanocząstek MoO₃ (górna część) oraz obrazy dyfrakcyjne obszarów zaznaczonych okręgami (dolna część) (rysunek pochodzi z pracy H5).

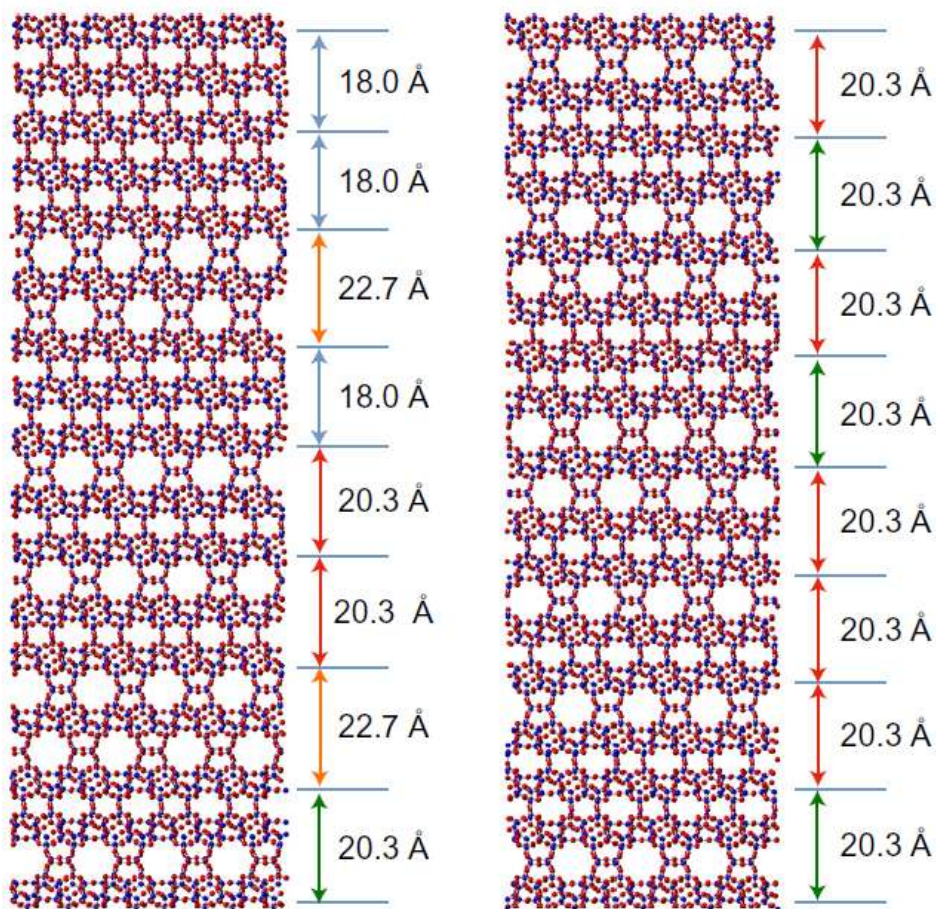
Drugą grupą materiałów warstwowych, dla których istnieje duże prawdopodobieństwo występowania błędów w ułożeniu krystalicznych warstw, jest rodzina związków zwanych zeolitami. Wykazują one wiele potencjalnych zastosowań, na przykład jako sita molekularne czy katalizatory [23]. Ta niezwykle bogata rodzina materiałów złożona jest głównie z lekkich pierwiastków takich jak Al, Si, O oraz P. Aktualnie baza danych struktur krystalicznych rodziny zeolitów zawiera ponad 230 pozycji [24]. Strukturę krystaliczną zeolitów można przedstawić na wiele sposobów. Jednym z nich jest wyodrębnienie większych jednostek, zawierających kilka do kilkunastu atomów, które następnie są ze sobą łączone w periodyczny sposób, tworząc w ten sposób kryształy [25]. Te same jednostki mogą występować w wielu różnych



Rysunek 15 Porównanie trzech dyfraktogramów: zmierzonego eksperymentalnie (część górna) oraz dwóch obliczonych na podstawie modeli struktury bez zachowania średniej odległości pomiędzy kolejnymi warstwami (część środkowa) oraz zachowując tą odległość (część dolna) (Rysunek pochodzi z pracy **H3**).

strukturach. Innym sposobem przedstawienia struktur zeolitów są warstwy, które wyodrębnione są ze struktury. Warstwy te następnie mogą organizować się w trójwymiarową strukturę na różne sposoby. Poza trójwymiarowymi strukturami periodycznymi, wysoce prawdopodobne jest występowanie struktur częściowo nieuporządkowanych, będących współistnieniem dwóch zeolitów w ramach jednego kryształu [26]. Struktury takie określa się jako wzajemne przerastanie kryształów (ang. „*intergrowth structure*”).

Praktycznym zastosowaniem modelowania struktur częściowo nieuporządkowanych było jej wykorzystanie do opisu mechanizmu *assembly–disassembly–organization–reassembly* (ADOR) [27, 28, 29] w przypadku zeolitu ICP-6. Jest to metoda, przygotowywania nieorganicznych materiałów (między innymi zeolitów), składająca się z 4 kroków: *assembly* (przygotowanie wyjściowego zeolitu), *disassembly* (częściowa degradacja startowego materiału, poprzez usunięcie wybranych jednostek), *organization* (przestrzenna orientacja krystalicznych warstw) oraz *reassembly* (ponowne łączenie się warstw w nową strukturę).



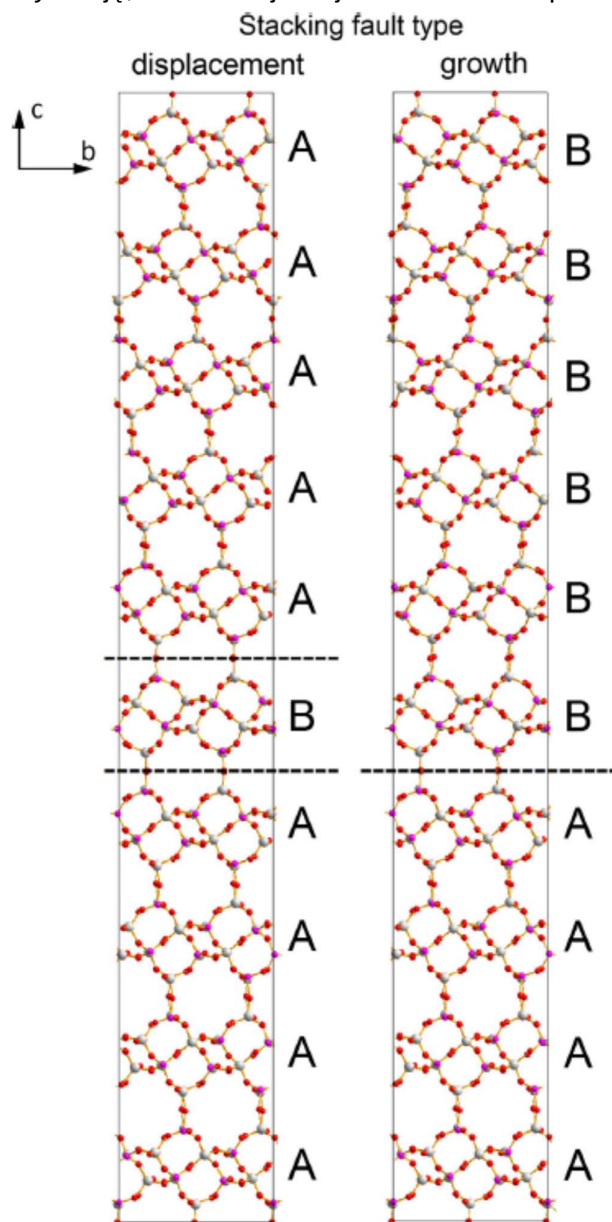
Rysunek 16 Dwa modele struktury krystalicznej zeolitu ICP-6: losowego ułożenia warstw (różne odległości pomiędzy poszczególnymi warstwami oraz takiego ułożenia, aby odległości były stałe (dopuszczając różne orientacje warstw) (rysunek pochodzi z pracy **H3**).

Proces ten został opisany w przypadku zeolitu ICP-6 w pracy **H3**. Poprawne opisanie tego procesu, nie byłoby możliwe bez opracowania modeli struktury krystalicznej na każdym z tych etapów, z uwzględnieniem błędów w ułożeniu warstw. W przypadku zeolitów z rodziny IPC-6 istotnym parametrem były nie tylko odległości oraz wzajemne orientacje krystalicznych warstw, ale także występowanie dodatkowych mniejszych jednostek (łączników), łączących krystaliczne warstwy ze sobą. Dopiero poprawne opisanie odpowiedniej sekwencji warstw łączących, daje pełny obraz struktury zeolitu na poszczególnych etapach ADOR.

Rysunek 15 przedstawia porównanie zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego (część górna) z dwoma wysymulowanymi dyfraktogramami, na podstawie dwóch modeli struktury. Pierwszy z nich w którym trzy różne warstwy połączone są na trzy różne sposoby w losowy sposób (część środkowa). Druga, taka, gdzie zachowana jest stała odległość pomiędzy warstwami

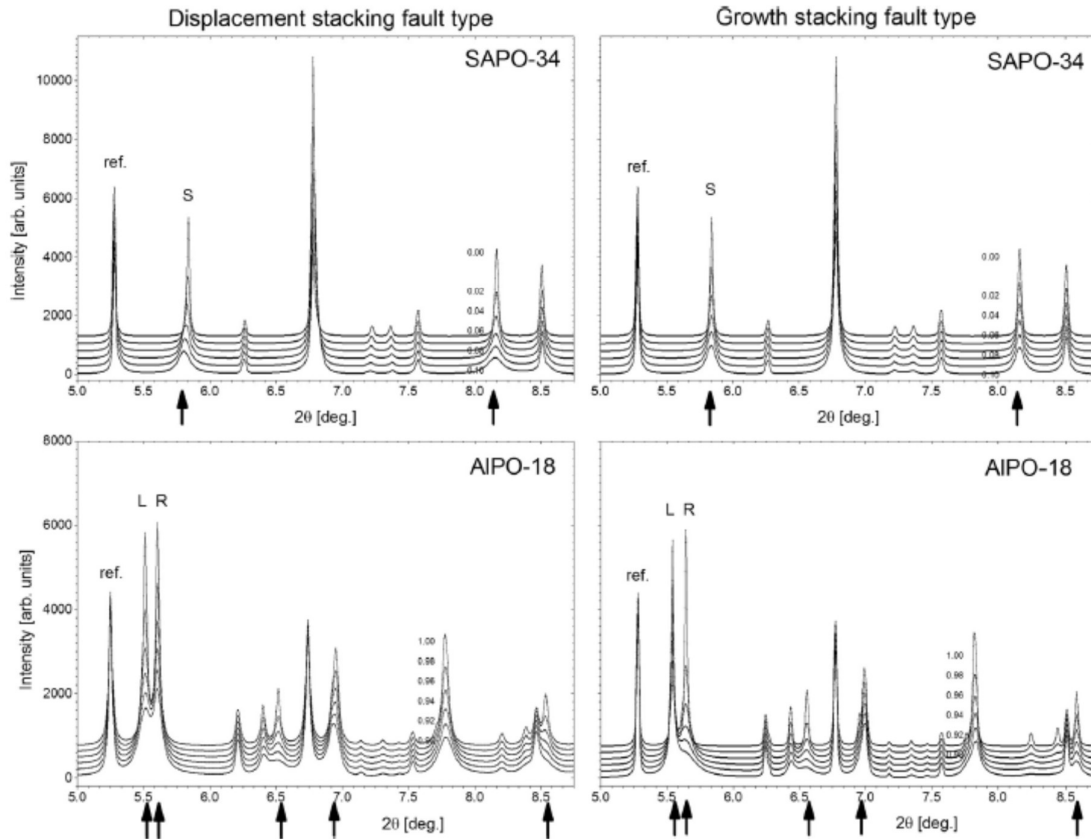
(umożliwiając jednocześnie defekty w postaci lustrzanego odbicia warstwy) (część dolna). Powyższe dwie struktury są przedstawione na Rysunku 16.

Szczegółowe opisanie mechanizmu ADOR w przypadku materiałów z rodziny zeolitów, pozwoliło na ich opublikowanie w wysoko punktowanym czasopiśmie *Nature Chemistry*. Moim wkładem w powstanie publikacji było wykonanie obliczeń dyfraktogramów proszkowych dla modeli nieuporządkowanej struktury krystalicznej (opisanych powyżej), co pozwoliło na ich identyfikację, a w dalszej kolejności dokładne opisanie procesu ADOR.



Drugim przykładem grupy związków z rodziny zeolitów jest SAPO-18/34, czyli współlistnienie w jednej strukturze struktury typu SAPO-18 oraz SAPO-34. Jest to materiał wykorzystywany jako katalizator w procesie transformacji metanolu w olefiny (ang. „*methanol-to-olefine*” (MTO)) [30], z racji na wysoką selektywność produktów reakcji oraz dużą koncentrację i siłę miejsc aktywnych katalitycznie [31]. Obie struktury SAPO-18 oraz SAPO-34 zbudowane są tych samych jednostek, zorientowanych przestrzennie w inny sposób. Obie struktury można również przedstawić przy pomocy identycznych warstw, ułożonych w odmiennej sekwencji (sekwencja AAAA... odpowiada SAPO-34, natomiast ABAB... SAPO-18). Wysoce prawdopodobne jest również powstanie struktury typu wzajemnego przerastania się kryształów (ang. „*intergrowth structure*”). Zaobserwowano również korelacje pomiędzy efektywnością procesu MTO, a prawdopodobieństwem

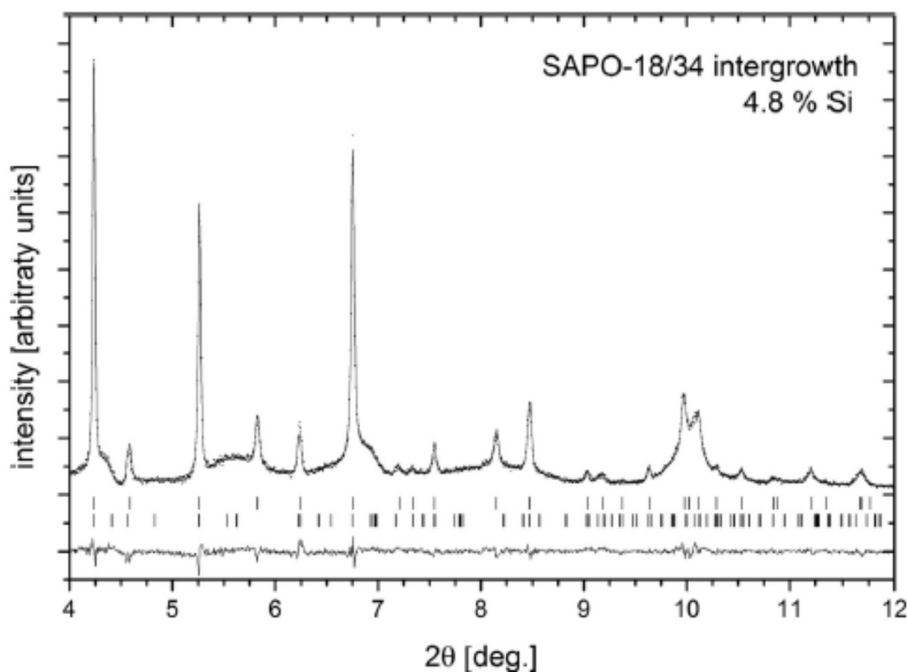
Rysunek 17 Model defektów w strukturze SAPO-18/34 typu *Displacement* oraz *Growth* (Rysunek pochodzi z pracy H7).



Rysunek 18 Symulowane obraz dyfrakcyjne dla struktur bliskich SAPO-34 (górny rząd) oraz AIPO-18 (=SAPO-18) (dolny rząd) dla dwóch modeli występowania defektów *Displacement* (strona lewa) oraz *Growth* (strona prawa) (Rysunek pochodzi z pracy H7).

występowania defektów ułożenia warstw w strukturze [32]. W pracy H7 i H6 opisane zostały moje badania materiałów z tej rodziny.

W pracy H7 szczegółowo opisałem własności struktury związków z rodziny SAPO-18/34. Struktura SAPO-18/34 składa się z dwóch identycznych warstw A i B (warstwa B jest lustrzanym odbiciem warstwy A). Struktura SAPO-18 powstaje jako sekwencja warstw ABAB..., podczas gdy SAPO-34 jako AAAA... lub BBBB... Każde odstępstwo od podanych sekwencji warstw oznacza wystąpienie defektów. Przy niskim prawdopodobieństwie można mówić o strukturze zdefektowanej, a przy większych o strukturze typu wzajemnego przerastania się kryształów (ang. „*intergrowth structure*”), czyli współistnieniu w ramach jednego krystalitu obszarów zarówno pierwszej jak i drugiej struktury. W pracy H7 opisałem dwa możliwe modele powstawania nieporządku w ułożeniu krystalicznych warstw: wbudowania pojedynczej niepasującej warstwy powodującej względne przesunięcie się dwóch części kryształu (ang. *Displacement*) oraz zmiana kierunku wzrostu kryształu (ang. *Growth*). Rysunek 17 przedstawia dwa odpowiadające im modele struktury. Nawet dla

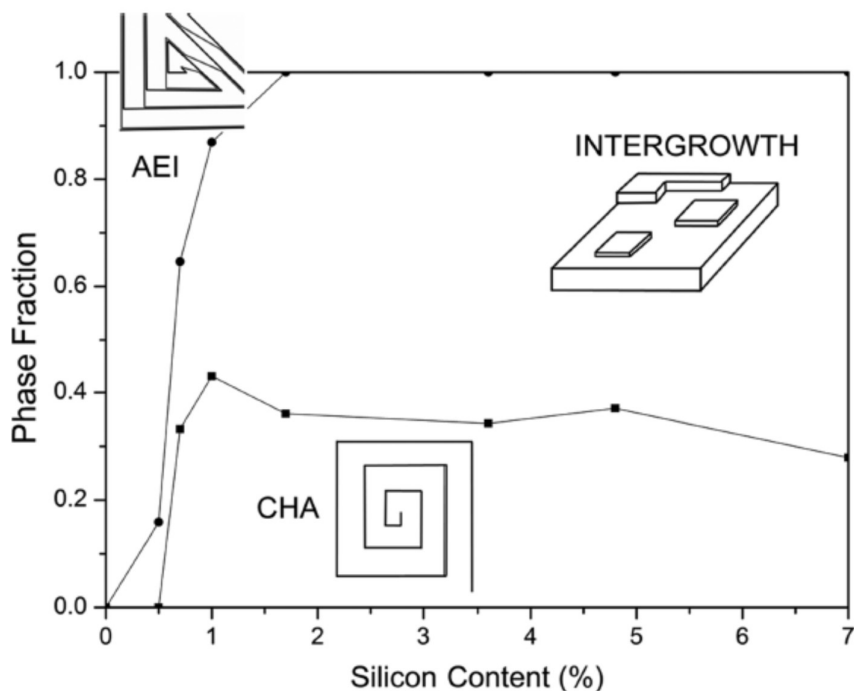


Rysunek 19 Obraz dyfrakcyjny zmierzony dla związku SAPO-18/34 zawierającego 4.8 % Si, wraz z dopasowaniem, opartym na modelu nieporządku typu przesunięcie warstw (ang. „*Displacement*”) nieporządku w strukturze (rysunek pochodzi z pracy H7).

niewielkich wartości prawdopodobieństwa wystąpienia nieporządku, dyfrakcja proszkowa jest bardzo czułą metodą eksperymentalną ich detekcji i pozwala na ich dokładny opis.

Rysunek 18 przedstawia wysymulowane obrazy dyfrakcyjne dla struktur typu SAPO-18 (oznaczana również jako AlPO-18) oraz SAPO-34 dla dwóch różnych modeli występowania defektów. Strzałkami zaznaczyłem maksima dyfrakcyjne, których natężenie oraz szerokość istotnie zależy od prawdopodobieństwa wystąpienia nieporządku. Widać również wyraźnie, iż natężenia tych maksimów zmieniają się w różny sposób w zależności od rodzaju modelu opisującego nieporządek: względne przesunięcie dwóch części kryształu (ang. „*Displacement*”) lub zmiana kierunku wzrostu kryształu (ang. „*Growth*”). Zależności te mogą posłużyć jako prosty miernik prawdopodobieństwa występowania defektów, co opisałem szczegółowo w pracy H7. Jest to o tyle istotny wynik, że przeprowadzenie szczegółowej analizy zmierzonych obrazów dyfrakcyjnych wymaga wykonania pełnego dopasowania modelu struktury przy użyciu programu *Discus* lub podobnego, podczas gdy prosta analiza szerokości wybranych linii dyfrakcyjnych jest możliwa bez użycia specjalistycznych obliczeń. Metoda ta może, na przykład, zostać wykorzystana do opisu obrazów dyfrakcyjnych związków objętych ochroną patentową [32, 33, 34].

Rysunek 19 przedstawia wynik dopasowania modelu struktury krystalicznej w przypadku związku SAPO-18/34 o zawartości 4.8 % domieszki Si. Widać na nim wyraźnie, zarówno

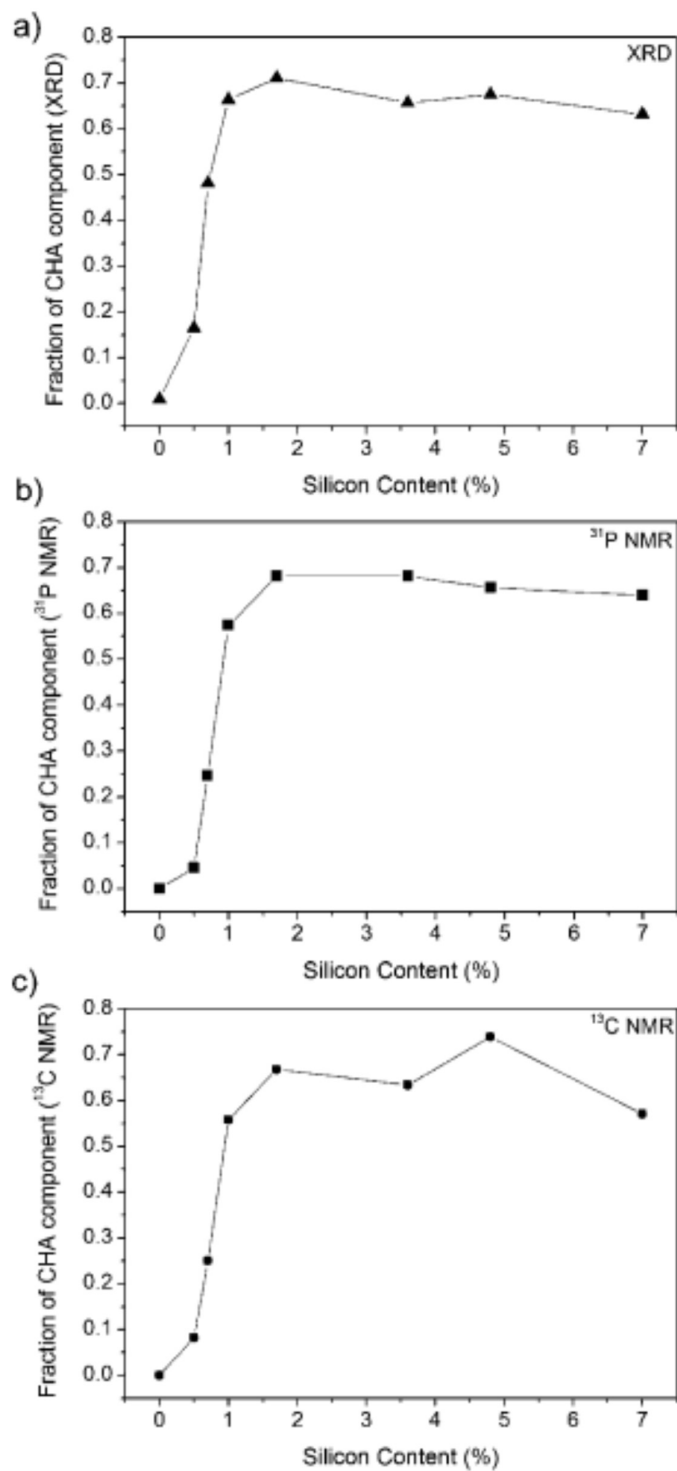


Rysunek 20 Diagram fazowy SAPO-18/34 w funkcji zawartości domieszki Si, przedstawiający obecność trzech faz krystalicznych, o różnym stopniu nieuporządkowania (Rysunek pochodzi z pracy **H6**).

wąskie maksima braggowskie, jak również szerokie, często niesymetryczne maksima spowodowane nieuporządkiem w tej strukturze. Możliwe było również precyzyjne określenie składu fazowego: zawartości dwóch faz krystalicznych o różnym stopniu nieuporządkowania.

Na podstawie dokonanych symulacji i obliczeń (podobnych do przedstawionego na Rysunku 19) dla związków SAPO-18/34 zawierających domieszkę atomów Si w zakresie od 0 do 7.5 % określony został diagram fazowy w pracy **H6** (Rysunek 20). Wynika z niego, iż materiały domieszkowane SAPO-18/34 można przedstawić jako mieszkania trzech faz krystalicznych o różnych prawdopodobieństwach wystąpienia defektów. Tym trzem fazom udało się przypisać inne mechanizmy wzrostu kryształów (symbolicznie przedstawiony w postaci rysunków na diagramie fazowym), co zostało zaobserwowane przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM).

Poprawność zastosowanego modelu wielu faz krystalicznych, który w precyzyjny sposób opisuje zmierzone obrazy dyfrakcyjne, została zweryfikowana poprzez pomiary jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Na podstawie wyników pomiarów NMR dla fosforu oraz węgla określono jaką część atomów P oraz C znajduje się w lokalnym otoczeniu odpowiadającym SAPO-34, to znaczy jak często następujące po sobie warstwy tworzą jednostki charakterystyczne dla SAPO-34. Wyniki te zostały porównane z danymi otrzymanymi



Rysunek 21 Zawartość otoczeń charakterystycznych dla zeolitu SAPO-34 w funkcji zawartości domieszki Si,. Dane uzyskane na podstawie eksperymentu a) dyfrakcji promieniowania synchrotronowego, b) i c) NMR (Rysunek pochodzi z pracy **H6**).

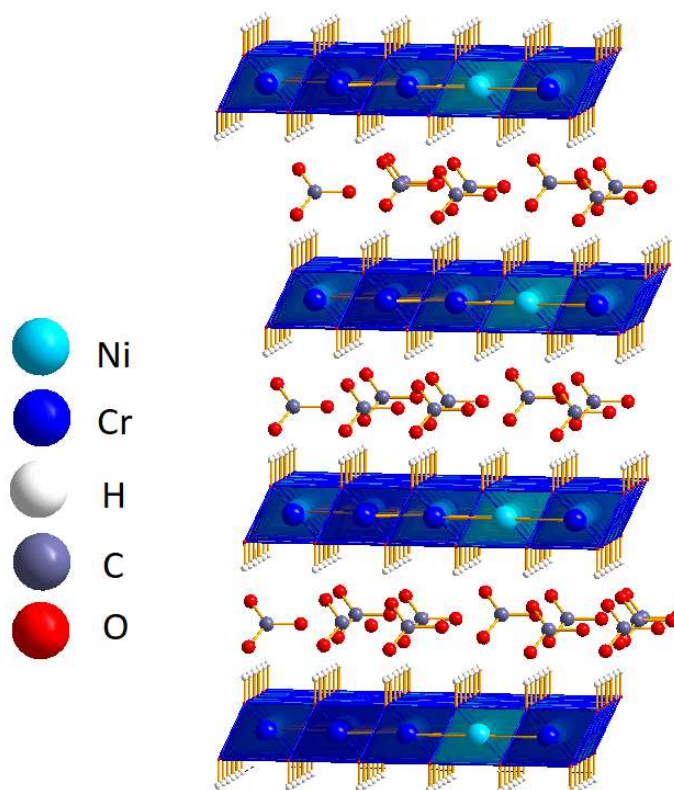
z pomiarów dyfrakcji proszkowej. Wyniki te są nadzwyczaj zgodne, co przedstawia Rysunek 21. Można zatem przyjąć, iż założony model wielofazowy jest bliski prawdziwej strukturze

badanych materiałów.

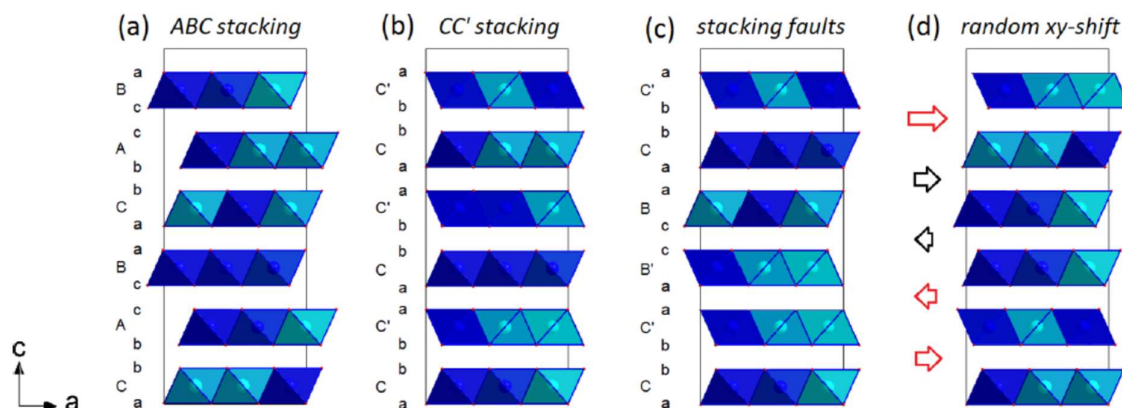
Ostatnim zagadnieniem będącym częścią prezentowanego osiągnięcia, jest modelowanie nieuporządkowanych struktur związków z rodziny - nazwanej po angielsku - *Layered Double Hydroxides* (LDH). Materiały te wykorzystywane są w wielu dziedzinach: katalizy, sorpcji oraz separacji gazów, medycynie, jako pigmenty, bariery cieplne, generatory energii [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] Zbudowane są one z płaskich, dodatnio naładowanych warstw o strukturze krystalicznej, oddzielonych od siebie separującymi je anionami. Charakteryzują się ogromną różnorodnością (różne jony tworzące krystaliczne warstwy oraz wielość anionów

umieszczonych pomiędzy warstwami). Aniony znajdujące się pomiędzy warstwami mogą mieć bardzo różne rozmiary, rzędu nawet kilkunastu Å. Dzięki temu w łatwy sposób można zmieniać ich właściwości poprzez umieszczanie różnych anionów pomiędzy warstwami bądź zmieniając ich orientację. Ponieważ krystaliczne warstwy znajdują się w znacznej odległości od siebie i oddziałują ze sobą poprzez oddziaływanie elektrostatyczne, pozostają słabo związane ze sobą, co może prowadzić do różnego rodzaju nieporządku. Przestrzeń pomiędzy krystalicznymi warstwami może również wypełniać woda.

Rysunek 22 przedstawia schematycznie strukturę związków typu LDH, bez uwzględnienia możliwego nieporządku w ułożeniu warstw. W pracy **H4** przedstawiłem wpływ różnych aspektów nieporządku na symulowane obrazy dyfrakcyjne. Przeanalizowałem również wpływ różnego możliwego wypełnienia przestrzeni między krystalicznymi warstwami na symulowane obrazy dyfrakcyjne.



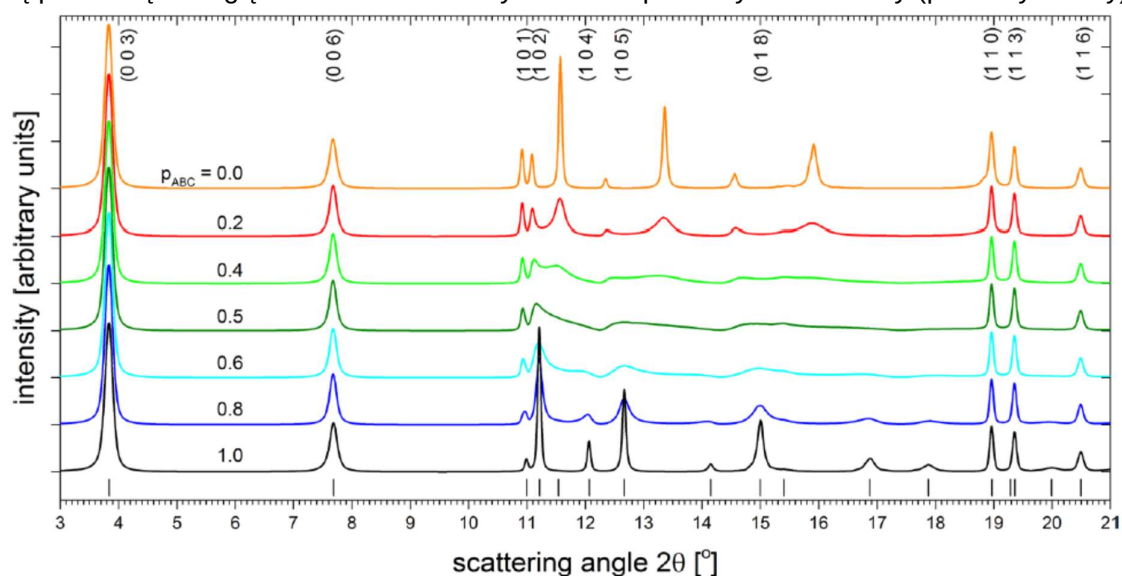
Rysunek 22 Schematyczne przedstawienie struktury związków z rodziny *Layered Double Hydroxides* (LDH)



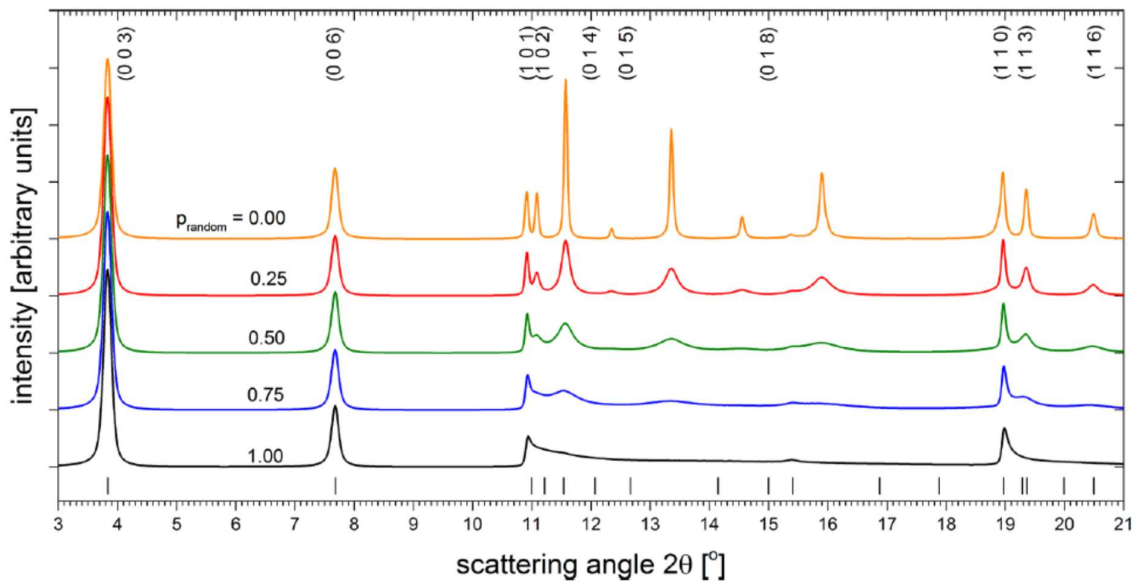
Rysunek 23 Schematyczne przedstawienie różnych sekwencji krystalicznych warstw w *Layered Double Hydroxides* (LDH). a) struktura typu ABC, b) struktura typu CC' c) struktura współistnienia struktur ABC oraz CC' oraz d) struktura losowego przesunięcia warstw w płaszczyźnie warstw (rysunek pochodzi z pracy H4).

Pierwszym rodzajem nieporządku jest współistnienie dwóch możliwych sekwencji następujących po sobie warstw nazwanych ABC oraz CC', czyli struktury typu błędów w ułożeniu krystalicznych warstw (ang. „*stacking faults*”). Parametrem opisującym ten rodzaj nieporządku będzie p_{ABC} , czyli prawdopodobieństwo, iż kolejne warstwy tworzą strukturę typu ABC.

Drugim rozważanym typem nieporządku jest struktura, w której warstwy następujące po sobie są przesunięte względem siebie o losowy wektor w płaszczyźnie warstwy (płaszczyźnie xy).



Rysunek 24 Seria obliczonych dyfraktogramów dla struktury związków typu LDH w funkcji prawdopodobieństwa p_{ABC} . $p_{ABC} = 1.0$ odpowiada periodycznej strukturze typu ABC, $p_{ABC} = 0.0$ odpowiada periodycznej strukturze typu CC', natomiast $p_{ABC} = 0.5$ strukturze częściowo nieuporządkowanej typu *stacing faults* (rysunek pochodzi z pracy H4).

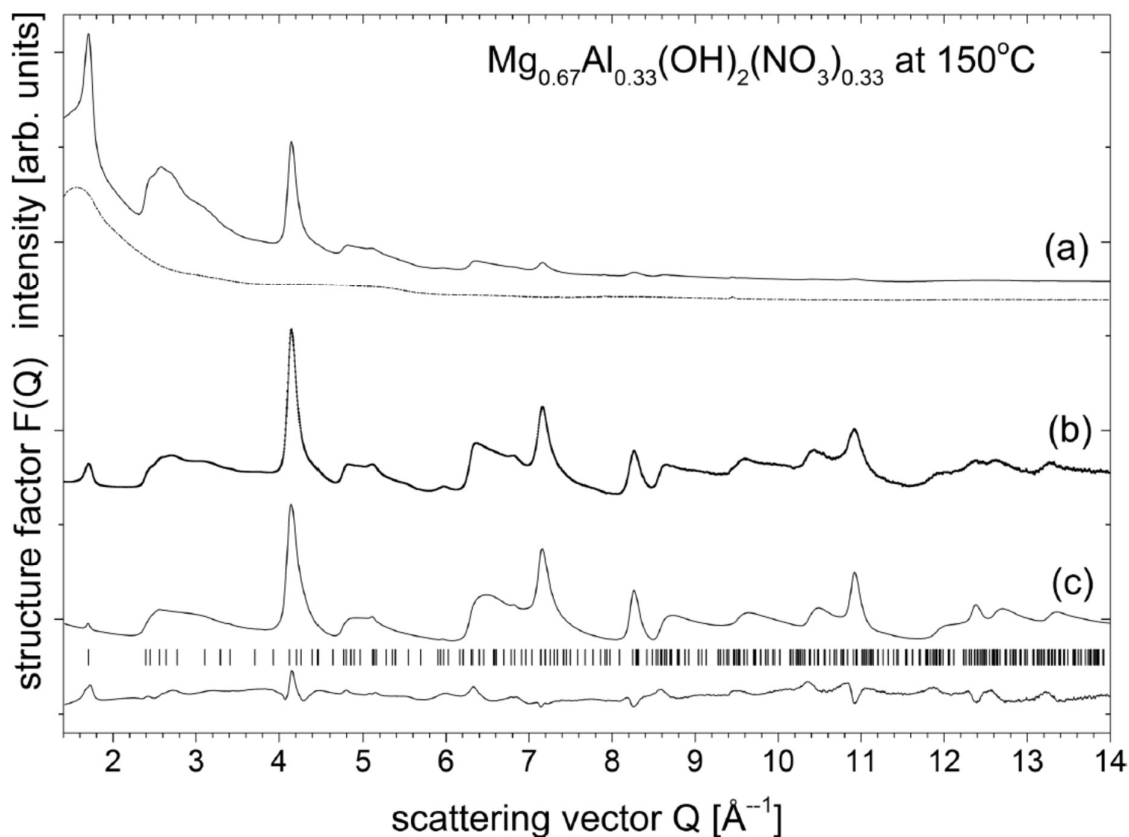


Rysunek 25 Seria obliczonych dyfraktogramów dla struktury związków typu LDH w funkcji prawdopodobieństwa p_{random} . $p_{\text{random}} = 0.0$ odpowiada periodycznej strukturze typu ABC, natomiast $p_{\text{random}} = 1.0$ strukturze częściowo nieuporządkowanej losowo przesuniętych w płaszczyźnie warstw (rysunek pochodzi z pracy H4).

W tym przypadku zachowana jest odległość pomiędzy warstwami, natomiast brak jest korelacji w płaszczyźnie xy.

Rysunek 23 przedstawia opisane powyżej struktury. W przypadku struktur typu ABC oraz CC' warstwy ułożone są w periodyczny sposób, a zatem obliczone dyfraktogramy będą charakteryzowały się wąskimi maksimami braggowskimi. W przypadku struktur typu wzajemnego przerastania się kryształów (ang. „*stacking faults*”) oraz losowego przesunięcia warstw, część maksimów dyfrakcyjnych jest asymetryczna, kształtem przypominająca tzw. kształt Warren'a [42].

Rysunek 24 przedstawia obliczone dyfraktogramy dla struktur typu *stacking faults*. Parametr p_{ABC} opisuje prawdopodobieństwo ułożenia warstw w sekwencję typu ABC ($p_{ABC} = 1.0$). Struktura typu CC' odpowiada $p_{ABC} = 0.0$, natomiast nieuporządkowana struktura typu losowej sekwencji warstw $p_{ABC} = 0.5$. Dla struktury typu *stacking faults* widzimy charakterystyczny trójkątny kształt wybranych maksimów dyfrakcyjnych. Maksima typu (00L) pozostają niezmiennione, niezależnie od sekwencji ułożenia warstw.



Rysunek 26 a) Zmierzony dyfraktogram związku typu LDH, b) zmierzony oraz c) wysymulowany czynnik struktury $F(Q)$. Poniżej znajduje się również krzywa różnicowa oraz pozycje maksimum dyfrakcyjnych (Rysunek pochodzi z pracy **H4**).

Drugim przykładem nieuporządkowanej struktury jest struktura warstw losowo przesuniętych w płaszczyźnie warstw (płaszczyzna xy). Rysunek 25 przedstawia serię obrazów dyfrakcyjnych, otrzymanych dla modeli struktury z różnym prawdopodobieństwem losowego przesunięcia p_{random} . Trójwymiarowa struktura periodyczna odpowiada $p_{\text{random}} = 0.0$, natomiast w przypadku $p_{\text{random}} = 1.0$, wszystkie krystaliczne warstwy mają losowe przesunięcie względem warstwy poprzedzającej. W tym przypadku poza niezmiennymi maksimum dyfrakcyjnymi typu (00L) zobaczyć można jedynie bardzo szerokie, niesymetryczne maksima o bardzo wydłużonym kształcie w stronę większych kątów rozpraszania.

W pracy **H4** przedstawiłem również szereg innych parametrów struktury typu LDH, takich jak zawartość wody pomiędzy krystalicznymi warstwami, orientacji anionów przestrzeni pomiędzy warstwami, liczba połączonych ze sobą warstw czy rozkład odległości pomiędzy warstwami. Wszystkie te czynniki można badać przy pomocy pomiarów dyfrakcyjnych. Zamieszczone w pracy **H4** obliczone obrazy dyfrakcyjne pozwalają w łatwy sposób zaobserwować, jaki wpływ na obraz dyfrakcyjne mają zmiany poszczególnych parametrów, a tym samym określić jaki rodzaj nieporządku został zaobserwowany w danych eksperymentalnych. Bardzo często bowiem autorzy innych prac ograniczają się do stwierdzenia obecności struktury typu błędów

w ułożeniu krystalicznych warstw (ang. „*stacking faults*”), ale nie są w stanie precyzyjnie go opisać [43, 44, 45, 46]. Właśnie dlatego stworzenie katalogu obliczonych obrazów dyfrakcyjnych może być bardzo przydatne.

Ostatnim elementem pracy **H4** było przedstawienie nowej metody analizy danych dyfrakcyjnych dla struktur częściowo nieuporządkowanych, na przykładzie związków typu LDH. Często spotykanym problemem, spowodowanym trudnościami w syntezie kryształów o dużych rozmiarach, w połączeniu z częściowym nieporządkiem, jest mała liczba widocznych maksimów dyfrakcyjnych (w standardowym eksperymencie dyfrakcyjnym przy użyciu promieniowania synchrotronowego). Trudno wówczas precyzyjnie określić parametry struktury materiału. Rysunek 26 (górną część) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny dla struktury typu LDH $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(NO_3)_{0.33}$ w 150 °C. Zawiera on jedynie dwa wyraźne maksima dyfrakcyjne, a także szereg małych, słabo widocznych, asymetrycznych maksimów. Tradycyjna analiza tych danych (taka jak przedstawiona powyżej) nie byłaby możliwa. Dlatego zastosowałem metodę przekształcenia zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego (natężenie w funkcji długości wektora rozparzania Q) do czynnika struktury $F(Q)$ przy pomocy programu PDFGetX3 [47] służącego do redukcji danych do funkcji korelacji par (ang. *Pair Distribution Function* (PDF)) ($F(Q)$ jest przedstawione na Rysunku 26 część środkowa). Przekształcenie to pozwala zaobserwować szereg dodatkowych maksimów dyfrakcyjnych o charakterystycznym, trójkątnym kształcie. Dzięki uprzejmości prof. Reinharda Nedera (University of Erlangen, Niemcy, głównego autora programu *Discus*), który uzupełnił program *Discus* o brakujące funkcjonalności, możliwe było dopasowanie parametrów struktury, jako dane eksperymentalne używając funkcji $F(Q)$. Obliczona funkcja $F(Q)$ jest przedstawiona na Rysunku 26 (część dolna). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń, struktura $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(NO_3)_{0.33}$ została określona jako składająca się w 88.9 % z dwuwymiarowych krystalicznych warstw, nie tworzących żadnej trójwymiarowej struktury oraz w 11.1% ze struktury trójwymiarowej typu losowo przesuniętych warstw z prawdopodobieństwem p_{random} bliskim 1.0. Oznacza to, że zaproponowana nowa metoda, pozwala wykorzystywać metody dyfrakcji proszkowej również do analizy obiektów dwuwymiarowych.

Podsumowanie

Przedstawiona w pierwszej części niniejszego autoreferatu metoda analizy danych dyfrakcyjnych dla materiałów częściowo nieuporządkowanych, nie była wcześniej szeroko znana i stosowana przy określaniu struktur tego typu materiałów. Autorzy prac często ograniczali się do stwierdzenia, iż materiał może zawierać znaczną liczbę defektów, nie byli

jednak w stanie wziąć ich pod uwagę w trakcie analizy danych dyfrakcyjnych. Przedstawiona przez mnie metoda nie została przez mnie bezpośrednio opracowana, jednak jej zastosowanie, rozwinięcie, a przede wszystkim wykorzystanie, stanowiło istotny wkład w rozwój badań materiałów częściowo nieuporządkowanych.

Za swoje najważniejsze osiągnięcie uważam, opanowanie, nieznanego szeroko, metody opisu związków, dla których niezbędne jest wzięcie pod uwagę nieporządku w ich strukturze krystalicznej.

Zastosowanie powyższej metody pozwoliło na opracowanie dokładniejszych modeli struktury krystalicznej badanych materiałów. W pracach **H1**, **H4** oraz **H7** przedstawiono w szczególności zbiory obliczonych obrazów dyfrakcyjnych, które umożliwiają poprzez ich porównywanie z danymi eksperymentalnymi na wstępne określenie rodzaju nieporządku oraz pozwalają na oszacowanie prawdopodobieństwa wystąpienia tego nieporządku.

Publikacje **H6** i **H7** przedstawiają opracowanie modeli struktur oraz diagramu fazowego dla rodziny związków z grupy zeolitów SAPO-18/34. Prace te stały się punktem wyjścia do współpracy, w ramach której powstała publikacja **H3**, opisująca nowy mechanizm syntezy nieznanych wcześniej zeolitów, w prestiżowym czasopiśmie *Nature Chemistry*. Opisanie tego procesu nie byłoby możliwe bez opracowania dokładnego modelu struktury krystalicznej tych zeolitów uwzględniając ich częściowo nieuporządkowany charakter.

Prace **H1** i **H5** stanowią zastosowanie modeli struktury krystalicznej do nanomateriałów. W pracy **H5** opisałem nową odmianę polimorficzną związku MoO_3 , natomiast wyniki pracy **H1**, stanowiły punkt wyjścia do nawiązania współpracy, w wyniku której powstała publikacja **H2** opublikowana w wysoko punktowanym czasopiśmie *Science Advances*. Modele struktury nanocząstek kobaltu zostały wykorzystane do opisu eksperymentu tomografii rentgenowskiej próbki zbliżonej do materiałów w czasie reakcji katalizy.

Bibliografia

- [1] [Online]. Available: <http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>.
- [2] W. Friedrich, P. Knipping and M. Laue, "Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen," *Annalen der Physik*, vol. 346, pp. 971-988, 1913.
- [3] W. L. B. W. H. Bragg, „The Reflection of X-rays by Crystals,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1913.
- [4] H. M. Rietveld, „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of Applied Crystallography*, tom 2, pp. 65-71, 6 1969.

- [5] T. Proffen i R. B. Neder, *Journal of Applied Crystallography*, tom 30, pp. 171-175, 1997.
- [6] E. Rytter i A. Holmen, „Deactivation and regeneration of commercial type fischer-tropsch co-catalystse - A mini-review,” *Catalysts*, tom 5, pp. 478-499, 2015.
- [7] B. Morcos, P. Lecante, R. Morel, P.-H. Haumesser i C. C. Santini, „Magnetic, Structural, and Chemical Properties of Cobalt Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids,” *Langmuir*, tom 34, pp. 7086-7095, 2018.
- [8] A. A. Mirzaei, M. Arsalanfar, H. R. Bozorgzadeh i A. Samimi, „A review of Fischer-Tropsch synthesis on the cobalt based catalysts,” *Physical Chemistry Research*, pp. 179-201, 2014.
- [9] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson i S. Gu, „A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas,” *Catalysis Science and Technology*, tom 4, pp. 2210-2229, 2014.
- [10] N. E. Tsakoumis, E. Patanou, S. Lögdberg, R. E. Johnsen, R. Myrstad, W. Beek, E. Rytter i E. A. Blekkan, „Structure–Performance Relationships on Co-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts: The More Defect-Free, the Better,” *ACS Catalysis*, tom 9, pp. 511-520, 2019.
- [11] A. T. Bell, „The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis,” 2003. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/299/5613/1688>.
- [12] M. Mavrikakis, B. Hammer i J. K. Nørskov, „Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, tom 81, nr 13, pp. 2819-2822, 9 1998.
- [13] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt i T. Bligaard, „Density functional theory in surface chemistry and catalysis,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, tom 108, pp. 937-943, 2011.
- [14] A. L. Cabrera, N. D. Spencer, E. Kozak, P. W. Davies and G. A. Somorjai, "Improved instrumentation to carry out surface analysis and to monitor chemical surface reactions in situ on small area catalysts over a wide pressure range (10⁻⁸-10⁵ Torr)," *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, pp. 1888-1893, 1982.
- [15] B. J. McIntyre, M. Salmeron and G. A. Somorjai, "A variable pressure/temperature scanning tunneling microscope for surface science and catalysis studies," *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, pp. 687-691, 1993.
- [16] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [17] R. Nadimicherla, Y. Liu, K. Chen and W. Chen, "Electrochemical performance of new α -MoO₃ nanobelt cathode materials for rechargeable Li-ion batteries," *Solid State Sciences*, vol. 34, pp. 43-48, 2014.
- [18] B. Scrosati, "Challenge of portable power," *Nature*, vol. 373, pp. 557-558, 1995.
- [19] A. Kraytsberg i Y. Ein-Eli, „Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Energy Materials*, tom 2, pp. 922-939, 2012.

- [20] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder, "Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries," *Science*, vol. 343, pp. 519-522, 2014.
- [21] J. Chen, "Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries," *Materials*, vol. 6, pp. 156-183, 2013.
- [22] C. Sun, R. Hui and J. Roller, "Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, pp. 1125-1144, 2010.
- [23] S. C. Larsen, „Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications,” *The Journal of Physical Chemistry C*, tom 111, pp. 18464-18474, 2007.
- [24] [Online]. Available: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
- [25] B. M. Weckhuysen i J. Yu, „Recent advances in zeolite chemistry and catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, tom 44, nr 20, pp. 7022-7024, 2015.
- [26] G. O. N. G. Li-Yuan SUN and Ya-Fei ZHANG and Yan-Jun, „Structural Features and Application of Micro-Microporous Composite Zeolites,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, tom 32, p. 1105, 2016.
- [27] M. Mazur, P. S. Wheatley, M. Navarro, W. J. Roth, M. Položij, A. Mayoral, P. Eliášová, P. Nachtigall, J. Čejka and R. E. Morris, "Synthesis of 'unfeasible' zeolites," *Nature Chemistry*, vol. 8, pp. 58-62, 2016.
- [28] P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris and J. Čejka, "The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, pp. 7177-7206, 2015.
- [29] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukaľ, O. Shvets and J. Čejka, "A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method," *Nature Chemistry*, vol. 5, pp. 628-633, 2013.
- [30] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud and S. Kvisle, "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process," *Catalysis Today*, vol. 106, pp. 103-107, 2005.
- [31] F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud i U. Olsbye, „The Effect of Acid Strength on the Conversion of Methanol to Olefins Over Acidic Microporous Catalysts with the CHA Topology,” *Topics in Catalysis*, tom 52, pp. 218-228, 01 4 2009.
- [32] M. Janssen, A. Verberckmoes, M. Mertens, A. Bons i W. Mortier, *ExxonMobile Chemical Europe Inc.*, tom patent no. EP 1 365 992 B1 (2007), 2007.
- [33] R. Wendlebo, D. E. Akporiaye, A. Anderson, M. I. Dahl, H. B. Mostad, T. Fuglerud i S. Kvisle, „Microporous crystalline silicoalumino-phosphate composition, catalytic material comprising said composition and use of these for production of olefins from methanol.,” *U.S. Patent 6,334,994*, 2012.
- [34] M. M. Mertens, „Synthesis and use of aei structure-type molecular sieves,” tom WO 2009/117186, 2009.

- [35] R. Yang, Y. Gao, J. Wang and Q. Wang, "Layered double hydroxide (LDH) derived catalysts for simultaneous catalytic removal of soot and NO_x," *Dalton Transactions*, vol. 43, pp. 10317-10327, 2014.
- [36] G. Fan, F. Li, D. G. Evans and X. Duan, "Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 7040-7066, 2014.
- [37] M. Maroño, Y. Torreiro, L. Montenegro and J. Sánchez, "Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes," *Fuel*, vol. 116, pp. 861-870, 2014.
- [38] Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi and M. Takahashi, "Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: Enhanced sorption affinity for anionic species," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 7702-7708, 2013.
- [39] H. Laguna, S. Loera, I. A. Ibarra, E. Lima, M. A. Vera and V. Lara, "Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: Non-toxic hybrid pigments," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 98, pp. 234-241, 2007.
- [40] E. N. Kalali, X. Wang and D. .. Wang, "Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 6819-6826, 2015.
- [41] J. Sun, P. Li, J. Qu, X. Lu, Y. Xie, F. Gao, Y. Li, M. Gang, Q. Feng, H. Liang, X. Xia, C. Li, S. Xu and J. Bian, "Electricity generation from a Ni-Al layered double hydroxide-based flexible generator driven by natural water evaporation," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 269-278, 2019.
- [42] B. E. Warren, „X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices," *Phys. Rev.*, tom 59, nr 9, pp. 693-698, 1941.
- [43] M. Menetrier, K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues i C. Delmas, „Vanadate-Inserted Layered Double Hydroxides: A 51V NMR Investigation of the Grafting process," *Inorganic Chemistry*, tom 36, pp. 2441-2445, 1997.
- [44] H. Abdolmohammad-Zadeh i S. Kohansal, „Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, tom 23, pp. 473-481, 2012.
- [45] G. Abellan, E. Coronado, C. Marta-Gastaldo, A. Ribera i J. F. Sanchez-Royo, „Layered double hydroxide (LDH)-organic hybrids as precursors for low-temperature chemical synthesis of carbon nanofoms," *Chemical Science*, tom 3, pp. 1481-1485, 2012.
- [46] A. M. Alansi, W. Z. Alkayali, M. H. Al-Qunaibit, T. F. Qahtan i T. A. Saleh, „Synthesis of exfoliated polystyrene/anionic clay MgAl-layered double hydroxide: Structural and thermal properties," *RSC Advances*, tom 5, pp. 71441-71448, 2015.
- [47] P. Juhas, T. Davis, C. L. Farrow i S. J. L. Billinge, „3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions," *Journal of Applied Crystallography*, tom 46, pp. 560-566, 4 2013.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Całość mojej pracy naukowej związana jest z badaniami dyfrakcyjnymi różnych materiałów, z których każdy posiada potencjalne zastosowanie technologiczne. W trakcie pracy, rozwijałem znajomość różnych dostępnych metod badań dyfrakcyjnych przy użyciu promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego oraz neutronów, a także byłem zaangażowany w rozwijanie nowej metody analizy danych dyfrakcyjnych – analizy funkcji korelacji par (ang. *Pair Distribution Function* (PDF)). Podstawową metodą badawczą była dyfrakcja proszkowa, a wyniki eksperymentów analizowane były przy pomocy metody Rietvelda. Wraz z rozwojem znanych mi metod badawczych, brałem udział w różnych projektach, a stosowane metody eksperymentalne oraz służące do analizy danych eksperymentalnych, stawały się co raz bardziej zaawansowane.

Od momentu obrony pracy doktorskiej w 2009 roku, opublikowałem łącznie 15 prac w czasopiśmie międzynarodowych (poza 7 wskazanymi jako treść niniejszego wniosku habilitacyjnego), czyli łącznie 22 prace od 2010 roku.

Pierwsza część moich opublikowanych prac dotyczyła tematyki mojej pracy doktorskiej, czyli opisu modulowanej struktury krystalicznej oraz magnetycznej związku CaMnO_{12} oraz tematycznie powiązanego związku $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (prace **D10**, **D11**, **D12**, **D13**). Opisałem wyniki dotyczące modulowanej struktury magnetycznej CaMnO_{12} w temperaturze poniżej 50 K. Jest ona opisana przy pomocy dwóch wektorów propagacji, a momenty magnetyczne jonów $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ tworzą spiralę w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku jej propagacji. Z powodu obecności dwóch wektorów modulacji, wartość momentów magnetycznych nie jest stała, ale zmienia się w periodyczny sposób. Większość powyższych prac została opublikowana w trakcie mojego zatrudnienia jako adiunkt w Zakładzie Struktury Materii Skondensowanej kierowanym przez prof. dr hab. Radosława Przeniosło na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

W trakcie mojego pierwszego stażu podoktorskiego w grupie prof. H. Fjellvåg'a na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Oslo (Norwegia) rozpocząłem pracę dotyczącą materiałów częściowo nieuporządkowanych (co stanowi istotę mojego wniosku habilitacyjnego). W tym samym czasie brałem udział w wielu eksperymentach rozpraszania rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego w European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, Francja) poznając nowe możliwości eksperymentalne: pomiary nisko- i wysokotemperaturowe, pomiary *in-situ*, czy w obecności różnych atmosfer gazowych. W wyniku tej pracy powstał szereg publikacji dotyczących materiałów krystalicznych z rodziny zeolitów, w szczególności, dotyczących zmian w strukturze krystalicznej w trakcie reakcji katalitycznych (prace **D2**, **D8**, **D9** oraz **D7**).

Istotą prac **D2**, **D8** i **D9** była analiza różnicowych map gęstości elektronowych, w poszukiwaniu prawdopodobnych miejsc występowania jonów Cu^{2+} oraz klastrów Mo_xC_y . Praca **D7** poświęcona jest analizie rozmiarów komórki elementarnej w funkcji położenia oraz czasu trwania reakcji (eksperyment *in-situ* rozdzielczy przestrzennie).

Przy użyciu szczegółowej analizy kształtu maksimów braggowskich, w tym zastosowaniu nieanalitycznych funkcji harmonik sferycznych, określiłem precyzyjne parametry struktury krystalicznej w dwóch materiałach: przewodniku jonowym $\text{La}_4(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{10+\delta}$ oraz materiale z grupy perowskitów $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, co zostało opisane w pracy odpowiednio **D5** oraz **D6**.

Mój drugi staż podoktorski odbywałem w ISIS Neutron and Muon Source (Didcot, Wielka Brytania). W ramach stażu przygotowałem oraz rozbudowałem nową wersję programu RMCProfile (www.rmcprofile.org) służącego do analizy danych dyfrakcyjnych funkcji korelacji par (ang. *Pair Distribution Function* (PDF)). W tym czasie znacząco poszerzyłem moje umiejętności programistyczne oraz wziąłem udział w kilku eksperymentach dyfrakcji neutronów pochodzących ze źródła spalacyjnego. Moim głównym zadaniem było dokończenie tworzenia programu *RMCProfile7* (część kodu została już wcześniej przygotowana przez poprzedniego programistę). Była to współpraca z kilkoma ośrodkami na świecie (Oak Ridge National Laboratory, USA oraz Queen Mary University of London, Wielka Brytania). Moim oryginalnym wkładem do programu było, również, opracowanie matematycznych formuł opisujących funkcje PDF dla układów wielofazowych, co nie było znane wcześniej. Wyniki tej pracy opublikowałem w publikacji **D1**, której jestem jedynym autorem.

W trakcie mojej pracy w ISIS Neutron and Muon Source kontynuowałem współpracę z grupą z Uniwersytetu w Oslo oraz Uniwersytetu Warszawskiego (Wydział Fizyki). W wyniku tej współpracy przeprowadziłem kilka eksperymentów dyfrakcji neutronów oraz promieniowania synchrotronowego. W wyniku tych eksperymentów powstały publikacje **D4** oraz **D3**. W pracy **D4** opisaliśmy strukturę krystaliczną La_2LiHO_3 , nowego materiału z rodziny *oxyhydrates*, w którym występują jony H^- . Natomiast w pracy **D3** przeanalizowano wpływ rozmiaru krystalitów na odkształcenie sieci regularnej metalicznego Cr.

Wojciech Staniński