

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt. „Lokalna struktura wybranych nieuporządkowanych kryształów z grupy siarczanów, selenianów i wolframianów — badania przy pomocy modelowania rozpraszania dyfuzyjnego”

mgr inż. Dorota Komornicka

Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy było określenie charakteru korelacji występujących w strukturach krystalicznych z uporządkowaniem bliskiego zasięgu nakładającym się na uprządkowanie długozasięgowe odpowiedzialne za powstanie dobrze zdefiniowanej struktury średniej. Metodą wiodącą do tego celu było modelowanie nieuporządkowanych struktur krystalicznych przy pomocy metod minimalizujących funkcję celu (algorytmów Monte Carlo i odwrotnego Monte Carlo oraz ewolucyjnego algorytmu genetycznego), a za dane eksperymentalne posłużyły zarejestrowane rozkłady intensywności dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Wspólną cechą trzech badanych kryształów było występowanie w nich nieporządku planarnego, czyli korelacji dwuwymiarowych. Jednak źródła korelacji okazały się zupełnie inne. Dało to możliwość zastosowania kilku komplementarnych sposobów modelowania, które wymagały sięgnięcia do formalizmów fizycznych stojących nieco z boku głównego nurtu analizy strukturalnej – modeli spinowych i zaawansowanej teorii grup.

W oparciu o modelowanie rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego została wyznaczona struktura lokalna dwuwodnego selenianu litowo-rubidowego – $\text{Rb}_2\text{Li}_4(\text{SeO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pokazano, że obserwowane ustrukturyzowane smugi dyfuzyjne mają swoje źródło w zajmowaniu przez tetraedry SeO_4 dwóch możliwych położeń w dwóch z płaszczyzn atomowych znajdujących się w komórce elementarnej. Dzięki temu powstają domeny z charakterystycznym ułożeniem tetraedrów SeO_4 lokalnie spełniające warunek centrowania C w uwielokrotnionej komórce elementarnej o rozmiarach $2a \times 2b \times c$. Struktura lokalna charakteryzuje się występowaniem jednorodnego rozkładu dużych domen (wielkości około tysiąca komórek elementarnych) w dwóch płaszczyznach, jednakże nie można odrzucić możliwości występowania warstw jednodomenowych. Wewnątrz pojedynczej domeny tetraedry SeO_4 są uporządkowane wzdłuż przekątnej $\sqrt{2}ab$ tworząc wstęgi złożone z dwóch łańcuchów. Wewnątrz wstęg tetraedry SeO_4 oraz LiO_4 współdzielą atomy tlenu w swoich wierzchołkach, a wstęgi połączone są między sobą siecią wiązań wodorowych i powiązane przez współdzielone wierzchołki tetraedrów SeO_4 należące do sąsiadujących warstw.

Ważnym wnioskiem z przeprowadzonych badań, istotnym w przypadku selenianu, ale w pełni uprawnionym także w przypadku dwóch pozostałych kryształów, jest stwierdzenie, że dokładna analiza niebraggowskich efektów dyfrakcyjnych może pomóc w zrozumieniu prawdziwej natury złożonych materiałów. Okazało się, że dopiero przejście z poziomu struktury średniej (zawikłanej i niejasnej) do poziomu domen lokalnych umożliwia dostarczenie struktury materiału w sposób jasny i klarowny. Nie byłoby to możliwe do uzyskania bez określenia źródła rozpraszania dyfuzyjnego – wyłącznie na drodze klasycznej analizy strukturalnej.

Badania kryształów $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ pozwoliły określić ich strukturę oraz opisać przejścia fazowe w zakresie temperatur 120–713 K. W temperaturze pomiędzy 431 a 457 K zaobserwowano nieodwracalne przejście fazowe, w którym faza α przechodzi w polimorficzną odmianę β . Struktura średnia $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ została udokładniona w temperaturach 120, 300 oraz 383 K i nie wykazywała żadnych istotnych zmian.

Dla kryształu $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ zarejestrowano rentgenowskie rozpraszanie dyfuzyjne w postaci słabo modulowanych smug dyfuzyjnych przechodzących przez refleksy braggowskie, związane z nieporządkiem planarnym pomiędzy płaszczyznami prostopadłymi do osi c . Do stworzenia modeli nieporządku posłużyły pseudospinowe modele Isinga, jedno- oraz dwuwymiarowe. Konfiguracje modelowych kryształów tworzono przy pomocy metody Monte Carlo. Okazało się, że badany kryształ jest nieuporządkowanym politypem o parametrze sieci c wynoszącym 17.127 Å, ale z niewielką domieszką politypu o podwojonym parametrze c .

Jednowymiarowy model Isinga pozwolił na wygenerowanie kontinuum nieuporządkowanych struktur politypowych, opisanych wcześniej: od nieuporządkowanej struktury $2O$, poprzez różnego rodzaju politypy $4O$ z podwojonym parametrem sieci c , do nieuporządkowanej struktury $6O$ z potrójnym parametrem c .

Zasadniczym wnioskiem wynikającym z badań jest stwierdzenie, że nie istnieje jedna, ściśle zdefiniowana struktura kryształów α - LiNH_4SO_4 . Kryształy te bowiem, na skutek metastabilności, mogą wzrastać z różną sekwencją warstw. W zależności od charakteru i siły korelacji występującej pomiędzy warstwami lub w płaszczyźnie warstw, pojawiać się mogą nieuporządkowane politypy o różnych periodycznościach, zbudowane z dwóch rodzajów warstw, tworzące struktury typu ferro i antyferro. Praca może być przestrożą dla klasycznych krystalografów pokazując, że struktura średnia tego typu materiałów powinna być interpretowana ze szczególną uwagą, ponieważ kryształ stanowić może złożenie kilku typów struktur.

Zastosowanie podejścia związanego z teorią grup doprowadziło do wyznaczenia złożonego schematu przesunięć atomów (modów), łamiących symetrię regularną $Fd\bar{3}m$ fazy wysokotemperaturowej RbNbWO_6 ($T_c < 395$ K) i ostatecznie prowadzących do przejścia fazowego do fazy tetragonalnej. Otrzymany zestaw modów został wykorzystany do zbudowania modelu nieuporządkowanego kryształu charakteryzującego się rozproszeniem dyfuzyjnym (wraz z niezbędnymi wygaszeniami smug), które idealnie zgadza się z wynikami eksperymentalnymi. Otrzymane rozwiązanie pokazuje, że struktura nieuporządkowanej regularnej fazy RbNbWO_6 stanowi system przecinających się płaszczyzn typu $\{111\}$, w których atomy Nb/W (obsadzające statystycznie środki oktaedrow) są przesunięte wzdłuż trzech symetrycznie równoważnych kierunków $\langle 110 \rangle$ leżących na danej płaszczyźnie. Atomy tlenu także charakteryzują się przesunięciami, jednak są one dużo mniejsze i nie wpływają w znaczący sposób na obraz dyfrakcyjny. Natomiast przesunięcia atomów rubidu są duże, choć nie skorelowane. Taki obraz struktury lokalnej RbNbWO_6 powoduje, że niezbędna okazuje się zmiana interpretacji niektórych przeprowadzonych wcześniej pomiarów fizycznych, zwłaszcza dielektrycznych – tym bardziej, że tetragonalna faza niskotemperaturowa okazała się niepolarna (grupa przestrzenna $I\bar{4}2d$).

Teoria grup dostarcza spójnego obrazu przemiany fazowej z fazy regularnej do tetragonalnej. Dla T_c w multimodowym, nieuporządkowanym kryształe fazy wysokotemperaturowej występuje łamanie symetrii i pojawia się mod właściwy dla wektora falowego $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Następuje reorganizacja przemieszczeń atomów. Tylko dla $\frac{1}{4}$ atomów z każdego z modów występujących w fazie regularnej zostają zachowane kierunki przemieszczeń równoległe do płaszczyzny $\{111\}$. Przemieszczenia te decydują o pojawieniu się osi tetragonalnej; zastępuje ona jedną z osi regularnych, która jest prostopadła do przemieszczeń. Pozostałe mody łamią się w analogiczny sposób, co prowadzi do silniejszego bądź słabszego zbliżniczenia tetragonalnego.