



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Modelowanie uporządkowania krótkozasięgowego na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego w kryształach kompleksowych z przejściem spinowym (SCO) oraz w kryształach z falą gęstości ładunku (CDW)

Author: Maciej Zubko

Citation style: Zubko Maciej. (2012). Modelowanie uporządkowania krótkozasięgowego na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego w kryształach kompleksowych z przejściem spinowym (SCO) oraz w kryształach z falą gęstości ładunku (CDW). Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet śląski
Wydział matematyki, fizyki i chemii
Instytut fizyki
Zakład fizyki kryształów

mgr Maciej Zubko

*Modelowanie uporządkowania krótkozasięgowego na
podstawie rozpraszania dyfuzyjnego w kryształach
kompleksowych z przejściem spinowym (SCO) oraz w
kryształach z falą gęstości ładunku (CDW)*

**PRACA DOKTORSKA WYKONANA
POD KIERUNKIEM PROF. UŚ DR HAB. JOACHIMA KUSZA**

Katowice, 2012

Podziękowanie

Chciałem bardzo serdecznie podziękować promotorowi - dr. hab. prof. UŚ Joachimowi Kuszowi za niezliczone dyskusje, nie tylko na tematy naukowe oraz za wszelkie wsparcie i pomoc udzieloną mi podczas pracy. Dziękuję także za wprowadzenie mnie do niezwykle ciekawej tematyki badawczej, a także za pomoc w zdobyciu szerokich kontaktów naukowych na forum krajowym jak również zagranicznym.

Chciałem również podziękować dr. Pawłowi Zajdlowi za krytyczne uwagi i dyskusje odnośnie niniejszej dysertacji oraz różnych aspektów fizyki doświadczalnej.

Prof. Horstowi Böhmowi oraz prof. Reinhardowi Nederowi dziękuję serdecznie za wprowadzenie mnie w metody symulacji komputerowych i arkania użytkowania programu DISCUS.

Prof. Wolfgangowi Hofmeisterowi dziękuję za możliwość wielokrotnych pobytów na Uniwersytecie Jana Gutenberga w Mainz, za współpracę i fantastyczną atmosferę pracy.

Bardzo serdecznie dziękuję prof. Philippowi Gütlichowi i dr. Robertowi Broniszkowi za dostarczenia próbek oraz za bardzo owocną współpracę naukową.

Mgr Marii Nowak oraz Pracownikom Zakładu Fizyki Kryształów dziękuję za cierpliwość, wsparcie i wspianą atmosferę pracy.

Dziękuję Europejskiemu Funduszowi Społecznemu za dwuletnie stypendium doktoranckie z projektu UPGOW (Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy), realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

Z głębi serca chciałem podziękować Danusi oraz moim Rodzicom za nieustające wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Spis treści:

Wstęp.....	5
Rozdział 1 Podstawowe pojęcia dotyczące rozpraszania dyfuzyjnego.....	9
1.1. Wprowadzenie.....	9
1.2. Symulacje struktury nieuporządkowanej oraz rozpraszania dyfuzyjnego	18
1.2.1. Wprowadzenie.....	18
1.2.2. Metody udokładnienia parametrów struktury lokalnej	19
1.3. Discus – program do symulacji rozpraszania dyfuzyjnego.....	23
1.3.1. Metody obliczania widma rozpraszania dyfuzyjnego	25
1.3.2. Metody generowania defektów w programie DISCUS.....	29
1.3.3. Zastosowanie procedury DIFFEV do udokładnienia realnej struktury	34
1.3.4. Wnioski	36
Rozdział 2 Metodyka pomiaru rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego.....	38
2.1. Opis aparatury do pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego.....	38
2.2. Pomiary z wykorzystaniem detektora punktowego.....	38
2.3. Detektory jedno i dwuwymiarowe do pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego.....	39
2.4. Optymalizacja rentgenowskiego pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego.....	45
2.5. Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej	49
2.6. Wstępne badanie przejść spinowych za pomocą mikroskopu optycznego	52
Rozdział 3 Rozpraszanie dyfuzyjne w kryształach z falą gęstości ładunku (CDW).....	58
3.1. Podstawowe informacje dotyczące zjawiska fali gęstości ładunku	58
3.2. Rozpraszanie dyfuzyjne w związku $(\text{NbSe}_4)_{10} 3\text{I}$	62
3.2.1. Przegląd literatury dotyczącej związku $(\text{NbSe}_4)_{10} 3\text{I}$	62
3.2.2. Eksperyment.....	65
3.2.3. Struktura fazy wysokotemperaturowej.....	66
3.2.4. Struktura fazy niskotemperaturowej.	68
3.2.5. Modelowanie rzeczywistej struktury krystalicznej	71
3.2.6. Wnioski	77
Rozdział 4 Rozpraszania dyfuzyjne w związkach kompleksowych z przejściem spinowym .	79
4.1. Podstawowe informacje dotyczące zjawiska przejść spinowych.....	79
4.2. Analiza nieuporządkowania w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$	84
4.2.1. Przegląd literatury	84
4.2.2. Eksperyment.....	85

4.2.3.	Struktura fazy wysokospinowej	87
4.2.4.	Analiza parametrów sieciowych oraz struktura fazy niskospinowej	89
4.2.5.	Wnioski	94
4.3.	Krótkozasięgowe uporządkowania w związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$	95
4.3.1.	Wprowadzenie.....	95
4.3.2.	Analiza zmian struktury podczas przejścia spinowego	97
4.3.3.	Analiza realnej struktury w kompleksie $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$	101
4.3.4.	Wnioski	108
4.4.	Rozpraszanie dyfuzyjne w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	109
4.4.1.	Wprowadzenie.....	109
4.4.2.	Przegląd znanych faz związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	111
4.4.3.	Struktura krystaliczna nieuporządkowanej fazy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	116
4.4.4.	Eksperyment.....	120
4.4.5.	Badania przejść fazowych oraz dyskusja uzyskanych wyników	121
4.4.6.	Symulacje komputerowe czasowej ewolucji fazy nieuporządkowanej	127
4.4.7.	Symulacje komputerowe ewolucji fazy (<i>LS-dis</i>) do fazy <i>HS-LIESST-dis</i>	132
4.4.8.	Opis zbliżniczenia nieuporządkowanej fazy niskospinowej (<i>LS-dis</i>)	133
4.4.9.	Wyznaczenie struktury nieuporządkowanej fazy niskospinowej (<i>LS-dis</i>).....	138
4.4.10.	Porównanie struktury fazy <i>LS-ord</i> i <i>LS-dis</i>	142
4.4.11.	Wnioski	144
	Podsumowanie	147
	Spis literatury	150
	Załącznik 1 Metody udokładnienia parametrów struktury lokalnej.....	156
1.1.	Algorytmy genetyczne	156
1.2.	Różnicowy algorytm ewolucyjny.....	158
	Załącznik 4.2 Dodatkowe informacje dotyczące związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$	161
	Załącznik 4.3 Dodatkowe informacje dotyczące związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$	164
	Załącznik 4.4 Dodatkowe informacje dotyczące związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	166

Wstęp

Klasyczna krystalografia opierająca się na analizie struktury krystalicznej poprzez opis położenia atomów w komórce elementarnej jest podstawowym narzędziem analizy ciał krystalicznych. Rozwijana już od ponad stu lat wykształciła procedury pozwalające w bezbłędny sposób rozwiązać strukturę krystaliczną badanych substancji na podstawie rozpraszania promieniowania rentgenowskiego czy neutronowego. Obecnie stosowana jest również do dyfrakcji promieniowania elektronowego, gdzie umożliwia rozwiązywanie struktury krystalicznej z monokryształów o wielkości kilkudziesięciu nanometrów. Krystalografia jest narzędziem na tyle uniwersalnym, że stosowana jest w wielu dziedzinach nauki takich jak: fizyka, chemia czy biologia. Dzięki dobrze rozwiniętym metodom można rozwiązywać struktury krystaliczne nie tylko związków nieorganicznych czy małych związków organicznych, ale także struktury białek czy wirusów. Niebywałym osiągnięciem było rozwiązanie struktury krystalicznej łańcucha DNA. Ostatnio, tj. w 2009 roku, została przyznana nagroda Nobla za rozwiązanie struktury rybosomu, który występuje w komórkach żywych organizmów, a jego funkcją jest tworzenie molekuł białek różnego typu w zależności od struktury łańcucha DNA. Jest to niebywały sukces metod klasycznej krystalografii.

W celu rozwiązania struktury krystalicznej badanej substancji wystarczający jest pomiar natężenia refleksów braggowskich, ponieważ periodyczność sieci krystalicznej implikuje powstanie dyskretnego rozkładu rozpraszania dyfrakcyjnego w przestrzeni odwrotnej. Jednakże wszelkiego typu nieporządek występujący w strukturach krystalicznych rzeczywistego kryształu powoduje powstanie rozpraszania dyfuzyjnego poza refleksami braggowskimi. Stosowane do niedawna detektory punktowe promieniowania rentgenowskiego praktycznie uniemożliwiały dokonania pomiaru natężenia z całej przestrzeni odwrotnej w rozsądnym czasie. Dzięki rozwojowi dwuwymiarowych, pozycyjnie czułych detektorów promieniowania rentgenowskiego możliwa jest obecnie, w relatywnie krótkim czasie i z zadowalającą dokładnością, analiza natężenia promieniowania rentgenowskiego w całej przestrzeni odwrotnej.

W przypadku uporządkowanych struktur krystalicznych struktura jest jednoznacznie określona poprzez opis położenia atomów w komórce elementarnej oraz opis temperaturowych elipsoid drgań atomów. W przypadku struktur z dodatkowym lokalnym porządkiem, który prowadzi do rozpraszania dyfuzyjnego, opis taki jest oczywiście niewystarczający.

Okazuje się, że w przypadku pewnego typu związków (np. relaksorów) występowanie rozpraszania dyfuzyjnego jest zjawiskiem dość powszechnym i jego analiza jest niezbędna do

prawidłowego zrozumienia ich struktury. W takich przypadkach analiza refleksów braggowskich dostarcza informacji jedynie o średniej strukturze badanych substancji. W związku z tym, informacje otrzymane na tej podstawie mogą być niewystarczające, aby dobrze zrozumieć właściwości badanych substancji.

Powszechnie stosowane są trzy sposoby analizy struktur nieuporządkowanych, które polegają na zastosowaniu metod Dynamiki Molekularnej, metody Monte Carlo oraz odwrotnego Monte Carlo do wygenerowania odpowiedniej wielkości kryształu, aby następnie scharakteryzować go przy pomocy parametrów korelacji. Można także od początku skoncentrować się na udokładnianiu parametrów korelacji opisujących model struktury lokalnej. W pracy przyjęto opis struktury lokalnej za pomocą parametrów korelacji rozwijany przez prof. R.B. Nadera, autora programu DISCUS, stosowanego w analizie struktury lokalnej przedstawionej w niniejszej dysertacji.

Celem pracy było także przeanalizowanie struktury lokalnej trzech wybranych związków kompleksowych żelaza(II) wykazujących przejście spinowe. Badania realnej struktury krystalicznej w przypadku tej grupy związków jest szczególnie ważne ze względu na ich potencjalne wykorzystanie w optoelektronice oraz elektronice molekularnej. Występowanie molekuł związku w jednym z dwóch stanów spinowych różniących się własnościami magnetycznymi oraz możliwość wielokrotnej zmiany stanu spinowego naświetlaniem światłem laserowym o odpowiedniej długości fali (efekt LIESST) stwarza nadzieję na potencjalne wykorzystania tych związków jako pamięci o bardzo gęstym upakowaniu. Zmiana stanu spinowego powoduje zmianę pasm absorpcji. Kryształy podczas przemiany spinowej zmieniają swój kolor zwykle z przezroczystego (w wysokim stanie spinowym) na fioletowy (w niskim stanie spinowym). Dzięki tym własnościom związki kompleksowe żelaza(II) mogą zostać wykorzystane do konstrukcji wyświetlaczy termicznych oraz przełączników wyzwalanych optycznie.

W pierwszej części dysertacji znajduje się krótki opis teorii rozpraszania dyfuzyjnego oraz opis procesu interpretacji tego zjawiska. Następnie omówione zostały wybrane metody i algorytmy służące do analizy rozpraszania dyfuzyjnego, tj. metody Monte Carlo i odwrotnego Monte Carlo. Następnie przedstawiono aspekty eksperymentalne pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego oraz przykłady niepożądanych efektów, które trzeba mieć na uwadze podczas planowania rentgenowskiego pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego. Opisano także stosowaną procedurę rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej zaimplementowaną w oprogramowaniu CrysAlis^{Pro}.

W dalszych częściach dysertacji przedstawiono analizę wybranych związków. Na początku każdą grupę związków scharakteryzowano na podstawie dostępnej literatury.

Analizę lokalnego porządku rozpoczęto od układu $(\text{NbSe}_4)_{10_3\text{I}}$ należącego do grupy związków wykazujących falę gęstości ładunku. W tym związku występuje rozpraszanie dyfuzyjne w formie koncentrycznych, płaskich pierścieni na określonych płaszczyznach przestrzeni odwrotnej. Związek zbudowany jest z łańcuchów antypryzmów NbSe_4 , które są nieznacznie poprzesuwane względem siebie, co powoduje powstanie rozpraszania dyfuzyjnego.

Pierwszym badanym związkiem wykazującym zjawisko przejścia spinowego jest kompleks $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ (gdzie dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-c]fenazyna, py = pirydyna). Badania pokazały, że pomimo niezwykle ciekawego zachowania parametrów komórki elementarnej tego układu, występuje w nim jedynie nieporządek statystyczny. Na przykładzie kompleksu $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ można było pokazać klasyczną rentgenowską analizę strukturalną na podstawie pomiarów monokrystalicznych, jak i synchrotronowych pomiarów proszkowych.

W drugim badanym związku ($[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ (gdzie Pyz = pirazyna)) występuje typowe rozpraszanie dyfuzyjne w formie jednowymiarowych smug. W pierwszej kolejności rozwiązano średnią strukturę krystaliczną, a następnie korzystając z pakietu programów DISCUS oraz algorytmów ewolucyjnych, określono i udokładniono parametry struktury lokalnej tego związku. Poniżej 147 K w strukturze pojawia się druga (niskotemperaturowa) pozycja obsadzana przez pierścienie pirazyny. Analiza porządku krótkiego zasięgu pokazała, że w strukturze tworzą się warstwy obsadzone tylko przez pozycje wysoko- lub niskotemperaturowe.

Związek $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ jest bardzo ciekawym przykładem związku kompleksowego wykazującego przejście spinowe. W zależności od szybkości schładzania i od naświetlania światłem laserowym można w nim wygenerować aż sześć różnych faz. Podczas wolnego chłodzenia refleksy braggowskie różne niż $00l$ stają się dyfuzyjne i rozszczepiają się wzdłuż kierunku c^* na dwa maksima. Dzięki analizie profilu rozszczepienia refleksów braggowskich oraz symulacjom komputerowym udało się zrozumieć mechanizm przejścia strukturalnego, a także rozwiązać niskotemperaturową strukturę tego związku przy założeniu dość nietypowego zblźniaczenia.

Ostatnią część dysertacji stanowi podsumowanie wyników przedstawionych w pracy.

W załącznikach zamieszczono opis stosowanych do udokładnienia algorytmów ewolucyjnych oraz dodatkowe informacje dotyczące udokładnienia struktury średniej w prezentowanych związkach.

Rozdział 1 Podstawowe pojęcia dotyczące rozpraszania dyfuzyjnego

1.1. Wprowadzenie

W przypadku idealnego kryształu rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego opisane jest poprzez czynnik struktury wyrażony wzorem:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_n f_n \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (1.1.1)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich atomach z komórki elementarnej. Wektor \mathbf{S} jest wektorem rozpraszania ($\mathbf{S} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda$, gdzie \mathbf{s}_0 i \mathbf{s} są jednostkowymi wektorami kierunku wiązki padającej i ugiętej), a wektor \mathbf{r}_n jest pozycją n -tego atomu w komórce elementarnej. Wielkość f_n jest atomowym czynnikiem rozpraszania dla atomu n i stanowi transformatę Fouriera z rozkładu gęstości elektronowej pojedynczego atomu.

Natężenie rozpraszania rentgenowskiego w przestrzeni odwrotnej dla idealnego kryształu ma wartość różną od zera tylko w węzłach sieci odwrotnej i opisane jest zależnością:

$$I(\mathbf{S}) = N^2 |F|^2 \quad (1.1.2)$$

gdzie N jest liczbą atomów w kryształach [Welberry T.R., 2004].

Nieporządek występujący w strukturze krystalicznej może być związany z nieporządkiem przesunięciowym i nieporządkiem obsadzeniowym. W przypadku kryształu z nieporządkiem przesunięciowym pozycje atomów w różnych komórkach elementarnych różnią się. W przypadku kryształu z nieporządkiem obsadzeniowym w różnych komórkach elementarnych ta sama pozycja atomowa może być obsadzana przez różne typy atomów lub może nie być wcale obsadzona. Nieporządek obsadzeniowy może także występować równocześnie z nieporządkiem przesunięciowym. Podczas występowania nieporządku obsadzeniowego fluktuacji podlegać będzie amplituda czynnika strukturalnego, ponieważ czynnik atomowy będzie się różnił w zależności od komórki elementarnej ($f_n \neq f_n'$). Natomiast podczas występowania nieporządku przesunięciowego zmianie podlegać będzie faza czynnika strukturalnego, ponieważ pozycja n -tego atomu będzie różna w zależności od komórki elementarnej ($\mathbf{r}_n \neq \mathbf{r}_n'$) [Guinier A., 1963].

Korzystając z równań 1.1.1 i 1.1.2 można napisać:

$$I(\mathbf{S}) = \sum_n f_n \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n) \sum_{n'} f_{n'} \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{n'}) \quad (1.1.3)$$

$$I(\mathbf{S}) = \sum_n \sum_{n'} f_n f_{n'} \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'})) \quad (1.1.4)$$

gdzie; n oraz n' to atomy należące do dwóch różnych komórek elementarnych.

Zakładając, że wektor $\mathbf{d}_n = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}$, wówczas równanie 1.1.1.4 upraszcza się do równania:

$$I(\mathbf{S}) = \sum_n \sum_j f_n f_{j+n} \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{d}_n) \quad (1.1.5)$$

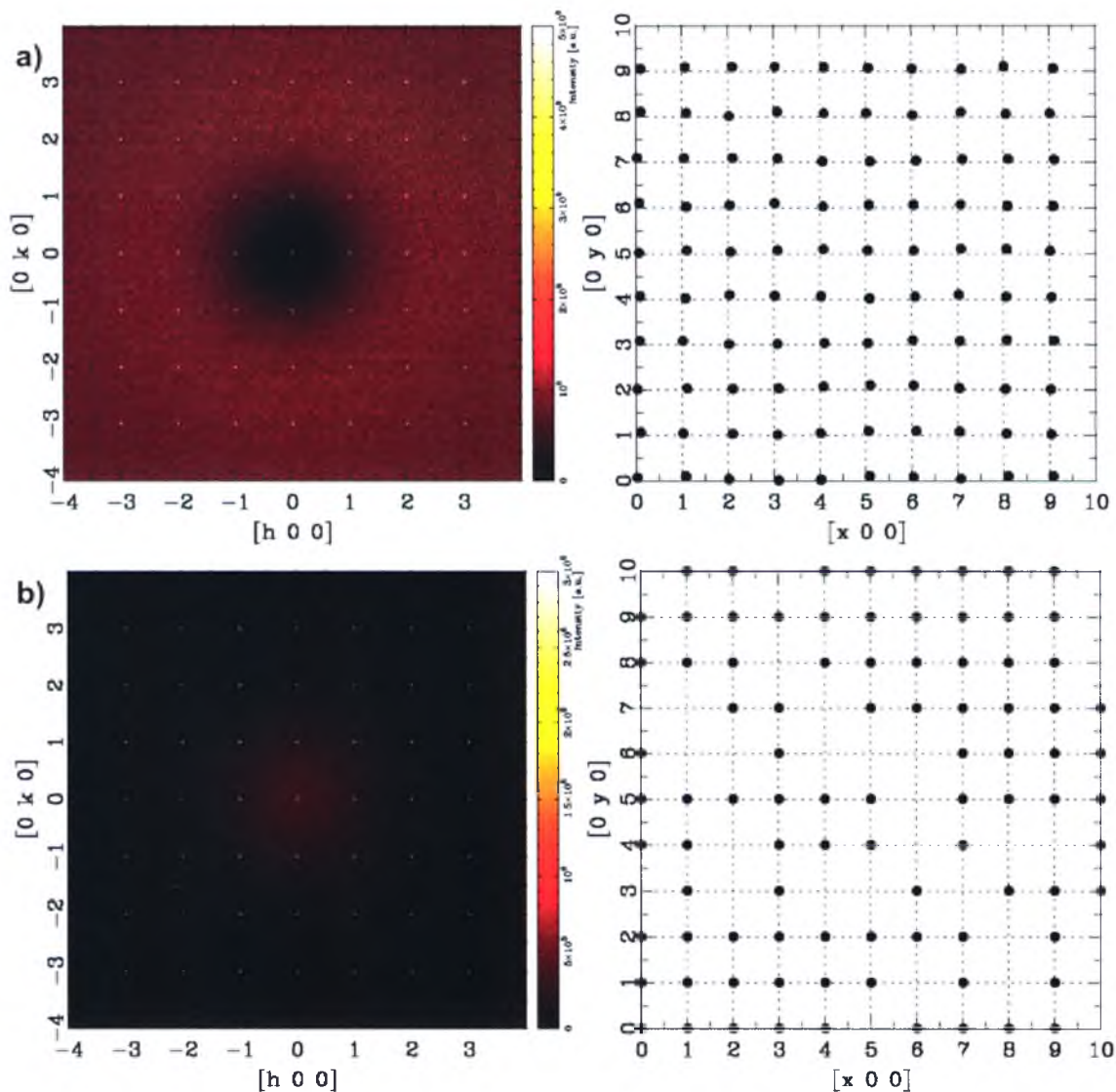
Tak więc, natężenie rozpraszania rentgenowskiego związane jest z korelacją par atomów.

Podczas analizy struktury krystalicznej (na podstawie rozpraszania rentgenowskiego) w pierwszej kolejności należy odpowiedzieć na pytanie czy obserwowany porządek krótkiego zasięgu ma charakter statyczny czy dynamiczny. Czas oddziaływania fotonu promieniowania rentgenowskiego z materią jest rzędu 10^{-14} s, co jest czasem znacznie krótszym niż jakikolwiek ruch atomów w strukturze krystalicznej. Dlatego, obraz dyfrakcyjny jest obrazem otrzymanym ze struktury krystalicznej z uśrednionymi położeniami atomów po czasie. W przypadku standardowych struktur krystalicznych termiczny ruch atomów przybliżany jest za pomocą elipsoid drgań termicznych (*ADP - atomic displacement parameters*). W przypadku rozpraszania dyfuzyjnego otrzymany obraz jest także uśredniony po czasie, dlatego analizując temperaturową zależność tego rozpraszania można odpowiedzieć na pytanie czy jest ono związane z nieporządkiem dynamicznym lub statycznym. W przypadku statycznego nieporządku natężenie rozpraszania dyfuzyjnego nie będzie zależne od temperatury. Nieporządek dynamiczny będzie skutkował pojawieniem się rozpraszania dyfuzyjnego, którego natężenie będzie zależne od temperatury.

Tak więc nieporządek obsadzeniowy może być stosunkowo łatwo odróżniony od nieporządku przesunięciowego, poprzez analizę zmiany natężenia rozpraszania dyfuzyjnego wraz z odległością w przestrzeni odwrotnej.

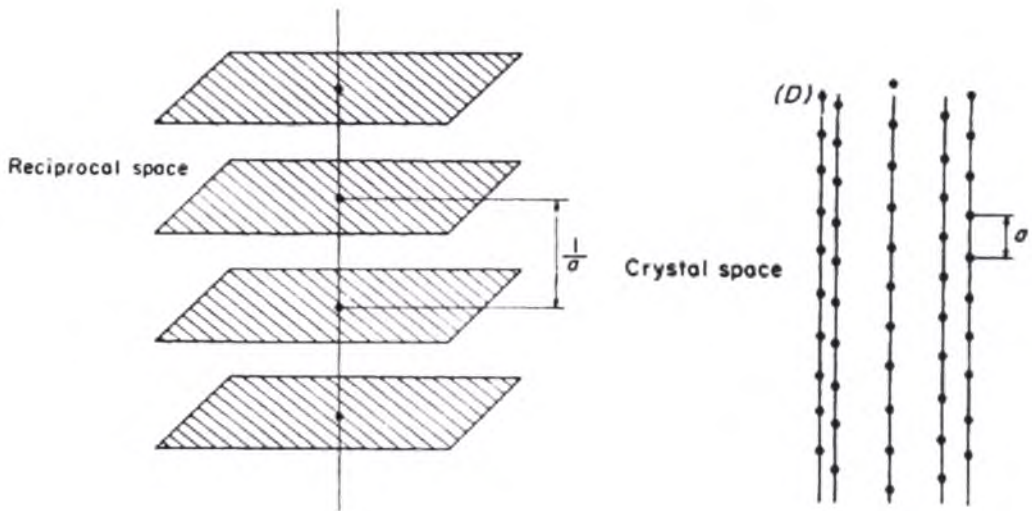
Na Rys. 1.1.1 przedstawiono dwie przykładowe struktury krystaliczne składające się z atomów miedzi, w których wprowadzono losowe przesunięcia atomów (Rys. 1.1.1a) lub losowe wakacje (Rys. 1.1.1b). W przypadku nieporządku przesunięciowego natężenie rozpraszania rentgenowskiego rośnie wraz z odległością od początku przestrzeni odwrotnej. Natomiast w przypadku nieporządku obsadzeniowego natężenie rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego maleje wraz ze wzrostem odległości od początku przestrzeni odwrotnej.

Podsumowując, można stwierdzić, że występujące powyżej rozpraszanie dyfuzyjne (tło) ma charakter trójwymiarowy, ponieważ występujący w strukturze losowy nieporządek jest zero wymiarowy (korelacje punktowe).



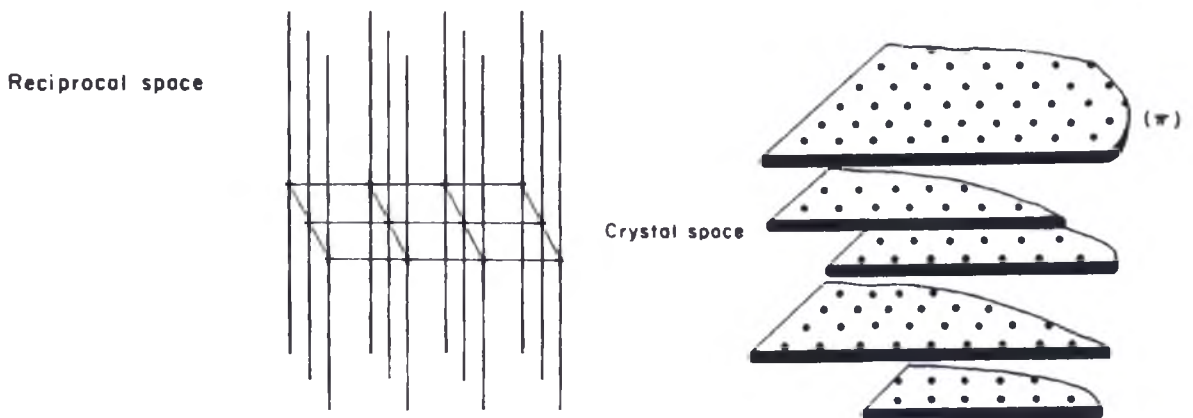
Rys. 1.1.1 Obraz rozpraszania dyfuzyjnego w przypadku nieporządku (a) przesunięciowego oraz (b) obsadzeniowego. Czarne punkty reprezentują atomy miedzi. Obraz został wygenerowany za pomocą programu DISCUS.

Jeżeli w strukturze krystalicznej występują korelacje jednowymiarowe, tj. tworzą się łańcuchy, to rozpraszanie dyfuzyjne ma formę dwuwymiarowych płaszczyzn prostopadłych do kierunku łańcucha (Rys. 1.1.2). Odległość pomiędzy płaszczyznami rozpraszania dyfuzyjnego w przestrzeni odwrotnej jest odwrotnością długości periodycznej jednostki łańcucha w przestrzeni rzeczywistej.



Rys. 1.1.2 Obraz dyfrakcyjny powstały ze struktury krystalicznej zawierającej nieuporządkowane równoległe łańcuchy atomów [Guinier A., 1963].

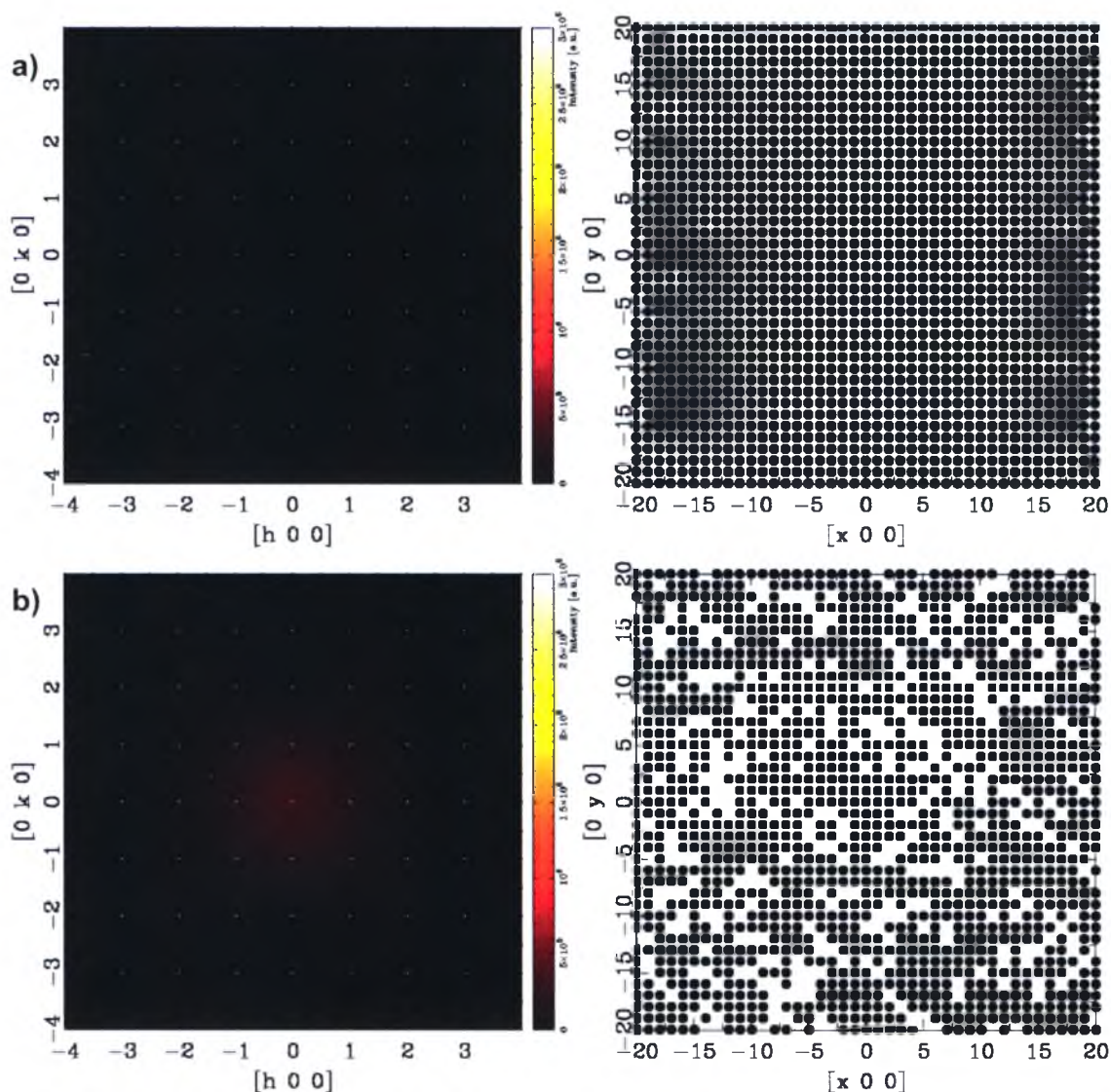
Z kolei rozpraszanie dyfuzyjne występujące w formie jednowymiarowych pasów (tj. smugi) związane jest z występowaniem nieuporządkowanych płaszczyzn w strukturze krystalicznej (Rys. 1.1.3). Pasy rozpraszania dyfuzyjnego występują w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn w strukturze krystalicznej.



Rys. 1.1.3 Obraz dyfrakcyjny powstały w przypadku struktury krystalicznej zawierającej idealne oraz nieuporządkowane, równoległe płaszczyzny [Guinier A., 1963].

Rys. 1.1.4 do Rys. 1.1.6 przedstawiają przykłady struktur z nieporządkiem obsadzeniowym zawierające dokładnie taką samą ilość wakancji (20%). Czarne punkty na prawej stronie obrazków reprezentują atomy miedzi, a białe punkty reprezentują wakancje. Rys. 1.1.4a przedstawia strukturę idealnego kryształu, dlatego całe natężenie rozpraszania skupione jest w periodycznie rozłożonych refleksach braggowskich o punktowej szerokości. Rys. 1.1.4b przedstawia strukturę z losowym rozkładem wakancji. Na obrazie dyfrakcyjnym

pojawia się dodatkowe tło, którego natężenie maleje wraz z odległością w przestrzeni odwrotnej.

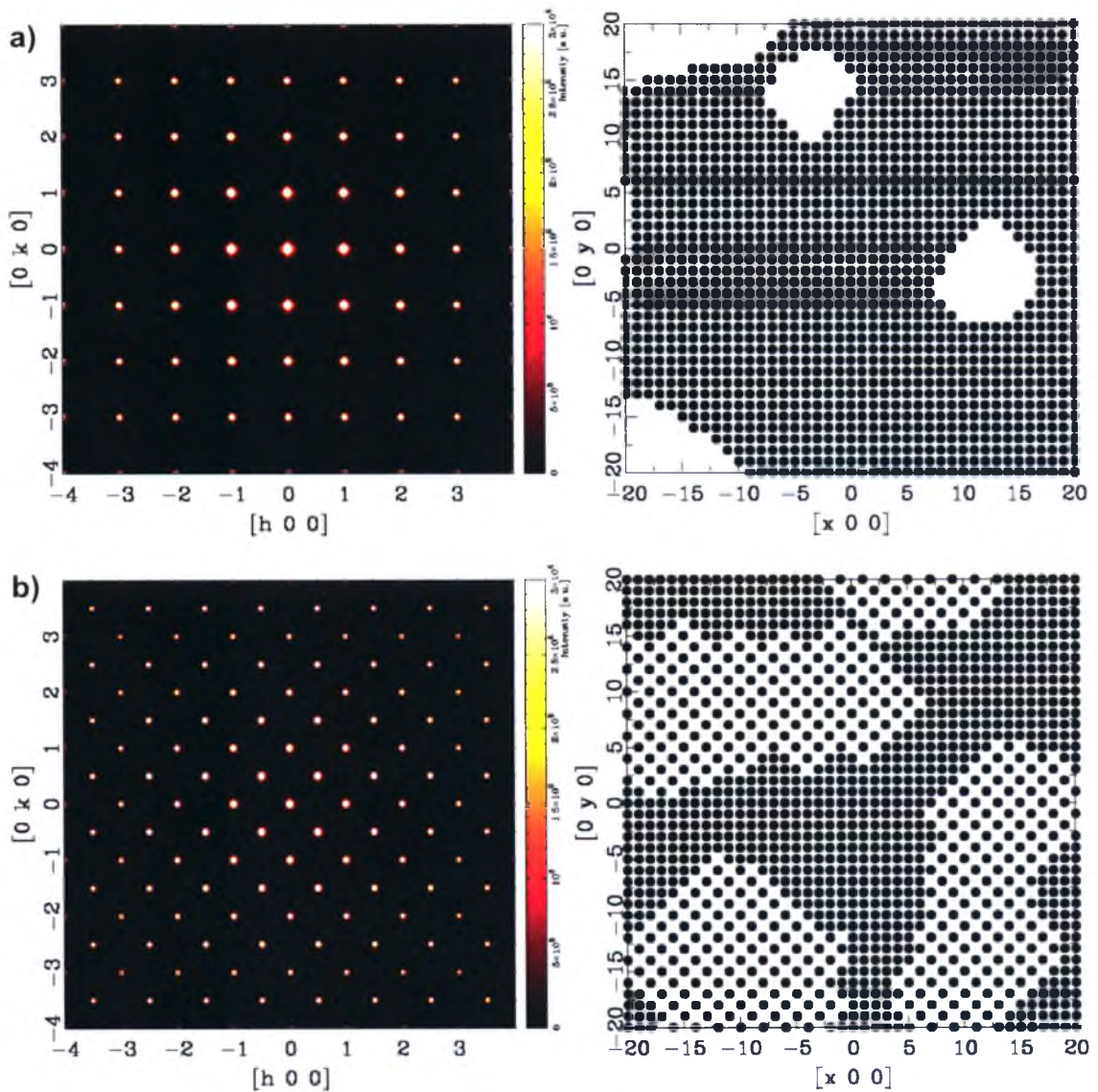


Rys. 1.1.4 Wygenerowany obraz rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na podstawie (a) idealnej struktury krystalicznej, gdzie całe natężenie rozpraszania rentgenowskiego skupione jest w refleksach braggowskich. (b) Obraz rozpraszania wygenerowany na podstawie struktury zawierającej losowo rozmieszczone wakacje (parametry korelacji $C_{\{10\}} = C_{\{11\}} = 0$). Wyraźnie widoczne jest tło, którego natężenie maleje wraz z odległością w przestrzeni odwrotnej. Obraz został wygenerowany za pomocą programu DISCUS.

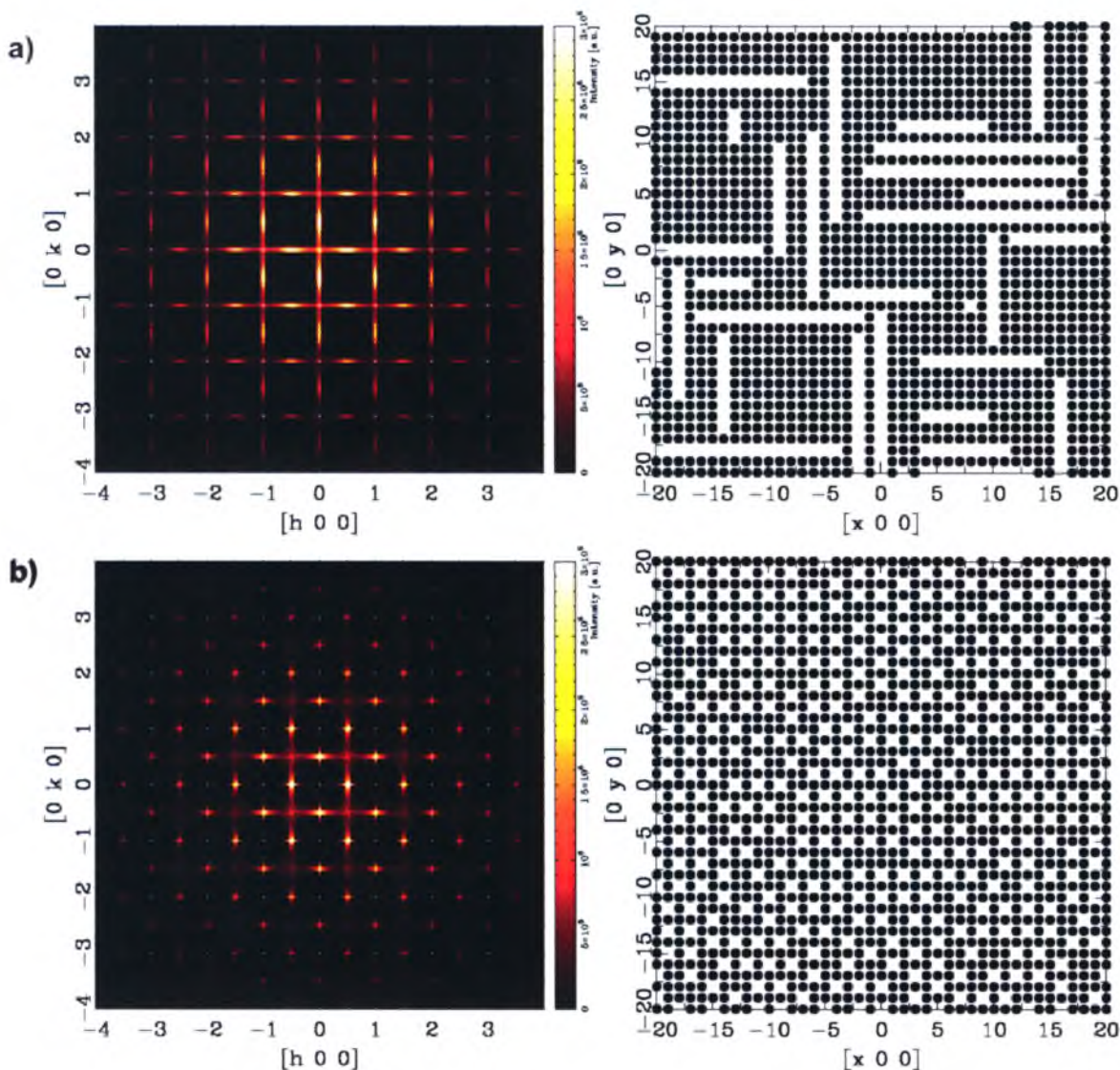
Kolejne struktury zostały utworzone zakładając korelacje pomiędzy rozłożeniem atomów miedzi i wakancji w kierunkach $\{10\}$ oraz $\{11\}$ scharakteryzowane przez parametry korelacji $C_{\{10\}}$ i $C_{\{11\}}$. Parametry te określają prawdopodobieństwo znalezienia w najbliższym sąsiedztwie atomu tego samego typu zdefiniowane zgodnie ze wzorami:

$$P_{CuCu;\{10\}} = \frac{1+C_{\{10\}}}{2}; P_{CuCu;\{11\}} = \frac{1+C_{\{11\}}}{2} \quad (1.1.6)$$

Rys. 1.1.5 przedstawia struktury zawierające domeny. Rys. 1.1.5a został utworzony zakładając duże dodatnie wartości obydwu parametrów korelacji, a Rys. 1.1.5b zakładając dużą dodatnią wartość parametru C_{111} i dużą ujemną wartość parametru C_{110} . Struktura domenowa powoduje powstanie rozpraszania dyfuzyjnego wokół refleksów braggowskich (Rys. 1.1.5). Na Rys. 1.1.5b są widoczne dodatkowe szerokie maksima w pozycjach $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ powstające, ponieważ struktura domen tworzy nadstrukturę w stosunku do struktury bazowej.



Rys. 1.1.5 Wygenerowany obraz rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na podstawie (a) struktury krystalicznej zawierającej domeny wakuacji (parametry korelacji $C_{110} = C_{111} = 1$). Rozpraszanie dyfuzyjne występuje wokół refleksów braggowskich. (b) Obraz rozpraszania wygenerowany na podstawie struktury zawierającej domeny w formie nadstruktury w stosunku do struktury bazowej (parametry korelacji $C_{110} = -1$, $C_{111} = 1$). Rozpraszanie dyfuzyjne występuje wokół refleksów braggowskich ale tworzy również szerokie refleksy satelitarne na pozycjach $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Obraz został wygenerowany za pomocą programu DISCUS.

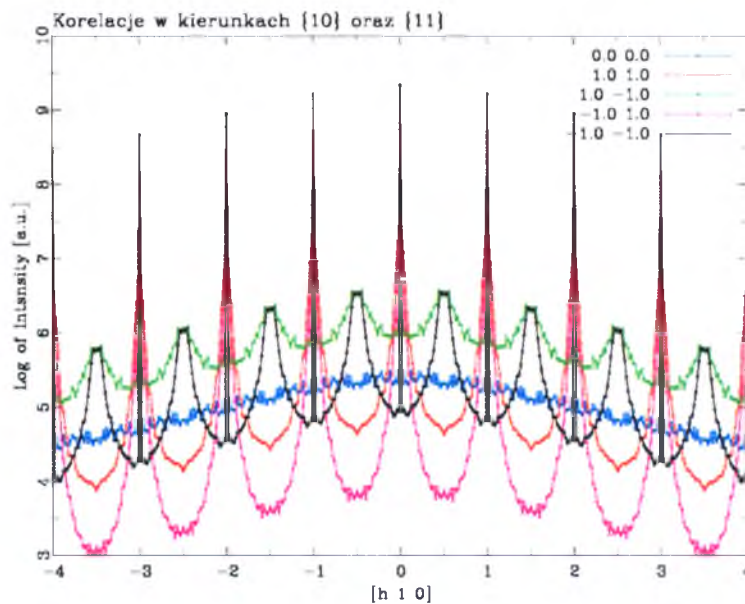


Rys. 1.1.6 Wygenerowany obraz rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na podstawie (a) struktury krystalicznej zawierającej pasy wakancji (parametry korelacji $C_{\{10\}} = 1$, $C_{\{11\}} = -1$). Rozpraszanie dyfuzyjne występuje w formie smug w pozycjach całkowitych wskaźników Millera. (b) Obraz rozpraszania wygenerowany na podstawie struktury zawierającej wakancje tworzące z atomami miedzi układ szachownicy (parametry korelacji $C_{\{10\}} = C_{\{11\}} = -1$). Rozpraszanie dyfuzyjne występuje w formie smug w pozycjach połowkowych wskaźników Millera ale tworzy również szerokie refleksy satelitarne na pozycjach $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Obraz został wygenerowany za pomocą programu DISCUS.

Rys. 1.1.6a wygenerowano zakładając duże dodatnie wartości współczynnika korelacji $C_{\{10\}}$ oraz dużą ujemną wartość współczynnika $C_{\{11\}}$. Prowadzi to do powstania struktury zawierającej pasy wakancji ułożone wzdłuż kierunków $\{10\}$. Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są wyraźne dyfuzyjne smugi znajdujące się na całkowitych pozycjach (tj. pozycjach refleksów braggowskich) w przestrzeni odwrotnej. Natomiast Rys. 1.1.6b został utworzony zakładając duże ujemne wartości obydwu parametrów korelacji. Przy takich wartościach parametrów korelacji atomu Cu oraz wakancje tworzą układ szachownicy. Z powodu

niewystarczającej liczby wakancji układ typu szachownicy nie zostanie nigdy osiągnięty, a w strukturze pojawiają się obszary zaburzone. Skutkuje to pojawieniem się rozpraszania dyfuzyjnego znajdującego się na połówkowych pozycjach w przestrzeni odwrotnej.

Natężenie refleksów braggowskich dla wszystkich pięciu modeli struktury zawierających wakancje jest identyczne, natomiast obrazy rozpraszania dyfuzyjnego są zdecydowanie różne (Rys. 1.1.7). Tak więc analiza natężenia refleksów braggowskich dostarcza tylko informacji o średniej komórce elementarnej. W takiej sytuacji z analizy natężenia refleksów braggowskich można uzyskać tylko informacje mówiące o tym, jaki procent w strukturze stanowią wakancje. Dopiero analiza rozpraszania dyfuzyjnego pozwala odpowiedzieć na pytanie jakie są korelacje w rzeczywistej strukturze badanej substancji.



Rys. 1.1.7 Cięcia przez przestrzeń odwrotną wygenerowanych obrazów dyfrakcyjnych pokazanych na obrazkach Rys. 1.1.4 do Rys. 1.1.6. Legenda określa parametry korelacji (C_{10i} i C_{11i}) użyte do generowania określonej struktury. Cięcia poprowadzono wzdłuż kierunku $[h10]$. Natężenie refleksów braggowskich jest identyczne dla wszystkich pięciu struktur. Wyraźnie widoczne są różnice w rozpraszaniu dyfuzyjnym.

Jak pokazano na Rys. 1.1.4b rozpraszanie rentgenowskie pochodzące od losowego nieporządku w strukturze krystalicznej skutkuje pojawieniem się tła w przestrzeni odwrotnej. Natomiast występowanie w strukturze krystalicznej domen (trójwymiarowe korelacje,

Rys. 1.1.5a) skutkuje pojawieniem się jednowymiarowego rozpraszania dyfuzyjnego wokół refleksów braggowskich. Na podstawie przedstawionej powyżej analizy można zdefiniować ogólną regułę dotyczącą występowania rozpraszania dyfuzyjnego na obrazie dyfrakcyjnym. Wymiar rozpraszania dyfuzyjnego równy jest: **3–(wymiar korelacji)** występujących w strukturze krystalicznej.

Ogólny schemat analizy struktury z porządkiem krótkiego zasięgu dokonany na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego można określić w sposób następujący:

- W pierwszej kolejności należy spróbować rozwiązać średnią strukturę krystaliczną na podstawie refleksów braggowskich. Pojawienie się wydłużonych elipsoid drgań termicznych oraz niemożliwych do wyjaśnienia maksimów na różnicowej mapie Fouriera może już sugerować występowanie określonego typu nieporządku.

- Następnie należy przeprowadzić rekonstrukcje przestrzeni odwrotnej i określić jaki rodzaj rozpraszania dyfuzyjnego występuje w badanej strukturze. Analiza zmian natężenia rozpraszania dyfuzyjnego wraz z odległością w przestrzeni odwrotnej pozwala określić czy w strukturze występuje nieporządek obsadzeniowy czy przesunięciowy. Analiza kształtu rozpraszania dyfuzyjnego określa typ korelacji (porządek krótkiego zasięgu) występujący w badanej strukturze krystalicznej. Kształt rozpraszania dyfuzyjnego niesie informacje o jednostkach strukturalnych biorących udział w porządku krótkiego zasięgu. Jak pokazano, na Rys. 3.2.5.10 kształt rozpraszania dyfuzyjnego dla związku $(\text{NbSe}_4)_{10}3\text{I}$ odpowiada transformacji Fouriera obliczonej z jednego łańcucha NbSe_4 w komórce elementarnej.

- Przeprowadzenie temperaturowych pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego pozwala określić czy nieporządek w strukturze badanego materiału ma charakter dynamiczny czy statyczny.

Na podstawie tak otrzymanych informacji można przystąpić do budowania modeli struktury lokalnej dla badanej substancji.

Bardzo nietypowym i ciekawym przykładem struktur nieuporządkowanych są minerały metamiktyczne. Należą one do naturalnie występujących w przyrodzie substancji amorficznych, które w początkowej fazie były kryształami zawierającymi pierwiastki radioaktywne. Metamiktyzacja jest wywołana rozpadami promieniotwórczymi, które doprowadziły do struktury całkowicie nieuporządkowanej na skutek zderzeń z jądrami odrzutu podczas rozpadów α ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U [Pabst A., 1981]. Pomimo, że początkowo minerały metamiktyczne miały formę krystaliczną degradacja struktury związana z całkowicie losowo występującymi rozpadami promieniotwórczymi prowadzi do tego, że na obrazie dyfrakcyjnym nie obserwujemy żadnych refleksów braggowskich ani rozpraszania dyfuzyjnego. Świadczy to o braku strukturalnych korelacji, czyli całkowicie amorficznej postaci tych minerałów.

Podczas wygrzewania niektóre minerały metamiktyczne odzyskują pierwotną strukturę krystaliczną (np. gadolinit czy rinkit [Zubko M., et al., 2007]), chociaż nie zawsze ma to miejsce. Ciekawym przykładem minerału metamiktycznego o złożonej strukturze jest steenstrupine, który po wygrzewaniu nie powraca do pierwotnej struktury krystalicznej,

ponieważ warunki jego powstania były bardziej złożone i nie można ich odtworzyć tylko przez podniesienie temperatury [Kusz J., et al., 2010a].

1.2. Symulacje struktury nieuporządkowanej oraz rozpraszania dyfuzyjnego

1.2.1. Wprowadzenie

Badania struktury nieuporządkowanej i analiza porządku krótkiego zasięgu prowadzone są zwykle poprzez symulowanie odpowiednich modeli kryształów i porównywanie obliczonego na ich podstawie rozpraszania dyfuzyjnego z obserwowanym rozpraszaniem dyfuzyjnym. Jak pisze T.R. Walberry w swojej książce "Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder" jest to zadanie trudne i wymaga indywidualnego podejścia do każdego przypadku tworzenia się porządku krótkiego zasięgu [Walberry T.R., 2004]. Do niedawna dla każdego przypadku rozpraszania dyfuzyjnego należało nie tylko wypracować indywidualne podejścia, ale również opracować i uruchomić odpowiednie oprogramowanie komputerowe pozwalające na wygenerowanie struktur krystalicznych zawierających lokalny porządek [Chan E.J., et al., 2010]. Aby ułatwić i przyspieszyć analizę struktury lokalnej prof. Neder wraz z prof. Proffenem stworzyli uniwersalny i powszechnie dostępny system programów DISCUS [Proffen Th. i Neder R.B., 1997].

W grupie prof. Webera z Zurychu trwają prace nad kolejnymi programami do symulowania rozpraszania dyfuzyjnego. Były one prezentowane na Międzynarodowej Konferencji Krystalograficznej w Madrycie w 2011 roku.

Jednym z nich jest program ZODS (Zürich – Oak Ridge Disorder Simulations) [Chodkiewicz M., 2011]. Program służy do modelowania nieuporządkowanych struktur dla których znana jest, przynajmniej przybliżona, struktura średnia. Program posiada możliwość udokładnienia struktur nieuporządkowanych za pomocą metod Monte Carlo oraz różnicowych algorytmów ewolucyjnych.

Kolejnym programem rozwijanym w grupie prof. Webera jest program YELL. Służy on do modelowania lokalnej struktury na podstawie trójwymiarowej funkcji rozkładu par (3D-PDF) inaczej zwanej trójwymiarową funkcją Pattersona [Simonov A., 2011]. Poprzez analizę otrzymanej z eksperymentu funkcji 3D-PDF można odpowiedzieć na pytanie, jakiego typu nieporządek występuje w strukturze badanego kryształu aby następnie spróbować go zamodelować i udokładnić.

Jednak obydwie programy są jeszcze w fazie rozwojowej i nie są dostępne dla szerokiego grona użytkowników, dlatego do rozwiązania problemu realnej struktury stosuje się obecnie program DISCUS, który posiada zarówno tradycyjne metody numeryczne jak i bardzo wyrafinowane algorytmy komputerowe.

1.2.2. Metody udokładnienia parametrów struktury lokalnej

Metody Monte Carlo czyli metody prób statystycznych lub przypadkowego błędzenia są metodami polegającymi na losowym generowaniu zmiennych tak, aby następnie na ich podstawie analizować badany problem. Za początek metod Monte Carlo uważa się rok 1878, w którym A. Hall opublikował pracę o obliczaniu wartości liczby π przy pomocy metod Monte Carlo [Hall A., 1873]. Idea symulacji Monte Carlo nie była jednak rozwijana, aż do roku 1944, kiedy to von Neumann, w związku z pracami nad bronią atomową, zaproponował wykorzystanie rachunku prawdopodobieństwa do rozwiązywania realnych problemów numerycznych [Jermakow S.M., 1976]. Pierwszą pracą, w której opracowano zagadnienie symulacji Monte Carlo była praca Metropolis i Ulama [Metropolis N. i Ułam S., 1949]. Szerokie wykorzystanie metody Monte Carlo stało się możliwe dzięki szybkiemu rozwojowi mocy obliczeniowej komputerów. Obecnie powszechnie wykorzystuje się metody Monte Carlo np. podczas obliczania wartości całek oznaczonych z dowolnych funkcji.

W roku 1953 Metropolis et al. [Metropolis N, et al., 1953] zaprezentowali algorytm oparty na metodzie Monte Carlo, który jest powszechnie stosowany także w badaniach lokalnego porządku w strukturach krystalicznych i stosowany jest do minimalizacji energii układu atomów. Rys. 1.2.2.1 przedstawia schemat tego algorytmu. Zasada działania algorytmu Metropolis w metodzie Monte Carlo w przypadku budowania modeli struktur nieuporządkowanych polega po pierwsze na wygenerowaniu startowego modelu kryształu, a następnie na losowych zmianach określonych zmiennych, którymi mogą być zarówno pozycje atomowe jak i obsadzenia pozycji atomowych. Po dokonaniu losowej zmiany parametrów modelu obliczana jest zmiana energii układu. Jeżeli zmiana energii jest mniejsza od zera to algorytm akceptuje nowe parametry modelu i losowo wykonuje kolejną zmianę parametrów. Jeżeli natomiast energia układu uległa zwiększeniu to nowe parametry są akceptowane z prawdopodobieństwem P określonym wzorem:

$$P = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)} \quad (1.2.2.1)$$

gdzie: k jest stałą Boltzmana, a T jest parametrem algorytmu, który ma charakter temperatury. Jeżeli T jest równe zero, to tylko zmiany obniżające energię układu są akceptowane. Niska wartość parametru temperatury może skutkować utknięciem algorytmu w minimum lokalnym. Natomiast zbyt duża wartość tego parametru może spowodować brak zbieżności algorytmu, ponieważ zostanie zaakceptowana zbyt duża liczba błędnych zmian.



Rys. 1.2.2.1 Schemat algorytmu Metropolisia dla minimalizowania energii metodą Monte Carlo [Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Za pomocą algorytmu Metropolisia można symulować porządek krótkiego zasięgu zarówno obsadzeniowy jak i przesunięciowy. W przypadku porządku obsadzeniowego stosuje się wzór na energię opisaną za pomocą modelu będącego obsadzeniowym analogiem do magnetycznego modelu Isinga [Ising E., 1925]. Energia w tym modelu opisana jest wzorem:

$$E_{\text{occ}} = \sum_i H\sigma_i + \sum_i \sum_{n, n \neq i} J_n \sigma_i \sigma_{i-n} \quad (1.2.2.2)$$

Zmienne σ_i określają obsadzenie pozycji i przez atom typu A ($\sigma_i = 1$) lub typu B ($\sigma_i = -1$). Sumowanie odbywa się po wszystkich pozycjach atomowych i oraz ich sąsiadach n . Wielkość σ_{i-n} określa sąsiedztwo pozycji i . Wielkości J_n (całki wymiany w opisie magnetyzmu) są energiami oddziaływania pomiędzy parami atomów obsadzających pozycję i , a jej sąsiadami n . Wielkość H określa ogólną koncentrację atomów. Jeżeli dwa atomy tego samego typu

obsadzają sąsiadujące pozycje to iloczyn $\sigma_i \sigma_{i-n}$ będzie miał wartość 1. Jeżeli wielkość J_n jest dodatnia to sąsiedztwo jednakowych par atomów będzie zwiększało energię układu, a co za tym idzie taka konfiguracja atomów będzie unikana. Natomiast jeżeli wielkość J_n jest ujemna to pary jednakowych atomów będą preferowane. Wielkości H i J_n mogą być odpowiednio dobrane przez użytkownika [Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Inną klasą nieporządku możliwą do modelowania za pomocą metody Monte Carlo i algorytmu Metropolis jest nieporządek przesunięciowy. Polega on na przesunięciach atomów ze średnich pozycji w komórce elementarnej. Może to być spowodowane np. relaksowaniem atomów w pobliżu wakancji lub w pobliżu wtrącenia atomu o dużym promieniu. Energię pary atomów można w takim przypadku najprościej opisać za pomocą prawa Hook'a:

$$E_{\text{Hook}} = \sum_i \sum_{n, n \neq i} K_n [d_{in} - \tau_{in}]^2 \quad (1.2.2.3)$$

Sumowanie odbywa się po wszystkich pozycjach atomowych i w strukturze kryształu oraz po ich sąsiadach n . Wielkość d_{in} określa odległość pomiędzy parą atomów i oraz n , a wielkość τ_{in} określa zadaną odległość pomiędzy tymi atomami. Wielkość K_n jest definiowaną przez użytkownika stałą siłową pomiędzy określoną parą atomów. Algorytm będzie dążył do relaksowania pozycji atomowych, w taki sposób, aby odległości pomiędzy parami atomowymi były zgodne z założoną odległością.

Bardziej realistyczną formą potencjału oddziaływania między-atomowego jest potencjał Lenard'a-Jones'a. Potencjał ten opisuje nie tylko przyciąganie pomiędzy parą atomów, ale także uwzględnia silne odpychanie pomiędzy atomami na niewielkich odległościach. Energia opisana tym potencjałem ma postać:

$$E_{\text{LJ}} = \sum_i \sum_{n, n \neq i} D \left[\left(\frac{\tau_{in}}{d_{in}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\tau_{in}}{d_{in}} \right)^6 \right] \quad (1.2.2.4)$$

Sumowanie odbywa się po wszystkich pozycjach atomowych i w strukturze kryształu oraz po ich sąsiadach n . Wielkość d_{in} określa odległość pomiędzy wybraną parą atomów, a wielkość τ_{in} określa zadaną odległość pomiędzy tymi atomami. Wielkość D jest definiowaną przez użytkownika głębokością studni potencjału.

Metoda reverse Monte Carlo (odwrotne Monte Carlo) jest pewną modyfikacją opisaną powyżej metody Monte Carlo. Metoda reverse Monte Carlo stosowana jest powszechnie do udokładnienia struktury z lokalnym nieporządkiem. Stosowany w powyższej

metodzie algorytm schematycznie przedstawiony jest na Rys. 1.2.2.2. Główną różnicą pomiędzy metodą Monte Carlo, a metodą reverse Monte Carlo jest minimalizowana funkcja. W metodzie Monte Carlo minimalizowana jest energia układu. W metodzie reverse Monte Carlo minimalizowana jest różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi, a wynikiem obliczeń, co definiuje funkcja zgodności dopasowania χ^2 określona wzorem:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[I_e(h_i) - I_c(h_i)]^2}{\sigma^2} = \frac{\text{RSS}}{\sigma^2} \quad (1.2.2.5)$$

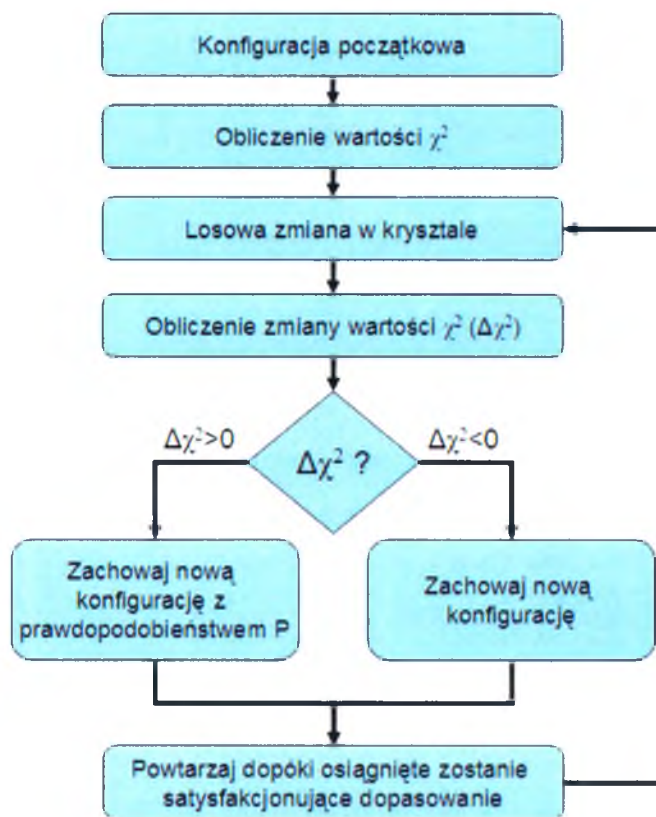
gdzie: I_c oznacza eksperymentalne natężenie rozpraszania,

I_e oznacza natężenie rozpraszania obliczone na podstawie zadanego modelu

σ jest parametrem algorytmu, a RSS oznacza sumę kwadratów odchyłek (**R**esidual

Sum of **S**quares, $\text{RSS} = \sum_{i=1}^N [I_e(h_i) - I_c(h_i)]^2$).

Sumowanie odbywa się po wszystkich punktach pomiarowych h_i .



Rys. 1.2.2.2 Schemat algorytmu Metropolis dla metody reverse Monte Carlo [Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Po dokonaniu losowej zmiany w strukturze krystalicznej program oblicza zmianę dopasowania ($\Delta\chi$) natężenia obliczonego z modelu z natężeniem zmierzonym

(eksperymentalnym). Jeżeli ta zmiana poprawia dopasowanie ($\Delta\chi^2 = \chi_{new}^2 - \chi_{old}^2$) to algorytm akceptuje zmianę i losowo wykonuje kolejną zmianę w strukturze. Natomiast jeżeli zmiana powoduje pogorszenie dopasowania to zmiana jest akceptowana z prawdopodobieństwem P określonym wzorem:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta\chi^2}{2}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta RSS}{2\sigma^2}\right) \quad (1.2.2.6)$$

Parametr σ pełni analogiczną funkcję do parametru T w metodzie Monte Carlo.

Zasada działania algorytmu Metropolisa dla metody reverse Monte Carlo jest analogiczna do przedstawionej powyżej zasady działania dla metody Monte Carlo. Jediną różnicą jest analizowana funkcja zgodności dopasowania (χ). W przypadku stosowania metody reverse Monte Carlo nie jest potrzebna znajomość funkcji opisujących potencjały oddziaływań. Stosowane procedury mogą dowolnie modyfikować strukturę startową, a następnie analizowane są tylko zmiany dopasowania wartości eksperymentalnych i obliczonych na podstawie modelu kryształu. Metoda reverse Monte Carlo wymaga stosowania *constrain'ów* (równań wiążących), aby podczas modyfikacji nie dopuścić do niefizycznych lub niechemicznych modeli struktury krystalicznej.

Metoda reverse Monte Carlo propagowana jest między innymi przez prof. Welberrego, który wraz ze współpracownikami, jest jej prekursorem i opublikował szereg prac na jej temat [Proffen Th. i Welberry T.R., 1997].

Opis innych metod wykorzystanych w dysertacji tj. **algorytmu genetycznego** oraz **różnicowego algorytmu ewolucyjnego** umieszczono w Załączniku 1.

1.3. Discus – program do symulacji rozpraszania dyfuzyjnego

Program DISCUS (**D**iffuse **S**Cattering **U**nd **s**tructure **S**imulation) jest bardzo uniwersalnym narzędziem do symulowania realnych struktur krystalicznych. Umożliwia on wprowadzanie do struktury kryształu różnego typu nieporządku, a następnie obliczanie odpowiadającego mu rozkładu natężenia dyfrakcyjnego w przestrzeni odwrotnej. Program działa w trybie linii komend (Rys. 1.3.1), co z jednej strony jest jego sporą zaletą chociaż z drugiej strony ma to również wady. Takie rozwiązanie powoduje konieczność poznania odpowiednich komend lub funkcji wpisywanych z klawiatury, co przy pierwszych próbach użycia programu wydaje się dość skomplikowane. Zapewnia to jednak ogromną uniwersalność programu, ponieważ użytkownik samodzielnie może napisać dodatkowe potrzebne mu procedury na bazie z istniejących poleceń programu DISCUS. Komendy mogą

być zapisywane w plikach typu *macro*, które kolejno mogą być wykonywane przez program. Jest to bardzo wygodne rozwiązanie, ponieważ użytkownik może skompletować swoją własną bibliotekę plików *macro* użytecznych przy określonych problemach, a następnie tylko modyfikować ich parametry.

```
*****
*                               *
*          D I S C U S   Version 3.6.2          *
*                               *
*          Created : Sat Aug 28 14:50:00 MDT 2010          *
*-----*
* (c) R.B. Neder (reinhard.neder@krist.uni-erlangen.de) *
*   Th. Proffen (tproffen@lanl.gov)                  *
*-----*
* For information on current changes type: help News    *
*-----*
Command line editing enabled ..

User macros in  : /home/Misiek/mac/discus/
System macros in : c:\discus\bin\mac\discus/

discus >
discus > read
discus/read > cell NbSe4.cell,20,20,2
```

Rys. 1.3.1 Okno programu DISCUS po uruchomieniu i wpisaniu pierwszych komend.

Program DISCUS oferuje różne narzędzia, które umożliwiają użytkownikowi łatwe generowanie struktury nieuporządkowanej. Głównym celem DISCUS'a jest tworzenie modeli struktury z lokalnym porządkiem. Kryształy o strukturze idealnej także mogą być symulowane i zwykle stanowią one podstawę, na bazie której tworzona jest struktura kryształu zdefektowanego. Ostatnio DISCUS został także zaadaptowany przez jego autorów do modelowania struktury nanocząstek na podstawie funkcji rozkładu par (PDF - **P**air **D**istribution **F**unction) [Page, K., et al., 2011].

Program DISCUS posiada również komendy służące do modyfikacji pojedynczych atomów lub molekuł znajdujących się w strukturze. Parametry wszystkich wczytanych atomów są traktowane jako zmienne programowe, które mogą być dowolnie modyfikowane. Program posiada interpreter języka FORTRAN i dlatego użytkownik sam może pisać procedury dla wprowadzania nieporządku do struktury krystalicznej wykorzystujące pętle oraz struktury logiczne (*do*, *while*, *if*) programowania. Program posiada również narzędzia do modyfikacji całego kryształu. Tak więc można w łatwy sposób usuwać część kryształu, deformować kryształ (przez tensor zdefiniowany przez użytkownika) czy stosować dowolne operacje symetrii. Dostępne są także narzędzia pozwalające zasymulować: różnego rodzaju fale modulacji, mikroobszary oraz błędy obsadzeń, jak również termiczne przesunięcie atomów w losowo wybranych kierunkach o wartość wynikającą z czynnika Debye'a-Wallera.

Dodatkową możliwością jest wprowadzenie skorelowanych defektów lub zaburzeń struktury przy wykorzystaniu symulacji Monte Carlo.

Najistotniejszą procedurą w programie jest algorytm liczenia rozkładu natężenia w przestrzeni odwrotnej za pomocą transformaty Fouriera. Program do tego celu wykorzystuje algorytm turbo Fourier. Procedura ta pozwala obliczyć rozkład natężeń wzdłuż dowolnej prostej lub na dowolnej płaszczyźnie w przestrzeni odwrotnej z wybraną przez użytkownika rozdzielczością. W programie DISCUS odpowiednie płaszczyzny definiowane są za pomocą trzech wektorów określających trzy naroża wybranej przez użytkownika płaszczyzny (lewy dolny, prawy dolny i lewy górny). Wyniki obliczeń mogą być zapisane w różnych formatach. Obliczenia można przeprowadzić zarówno dla promieniowania rentgenowskiego jak i dla promieniowania neutronowego o dowolnej długości fali. Program posiada także możliwość odejmowania średniego czynnika struktury, aby otrzymać tylko rozpraszanie dyfuzyjne. Aby uśrednić widmo dyfrakcyjne, program pozwala także obliczyć rozkład natężeń jako średnią z wielu małych krystalitów (opcja *lots*) wybranych z zasymulowanego kryształu.

Program jest dostępny w trzech wersjach: dla środowiska MS Windows, dla środowiska MacOS oraz dla środowiska Linux. Przewagą wersji pracujących w środowisku Linux oraz MacOS nad wersją programu dla środowiska MS Windows jest możliwość dowolnej modyfikacji parametrów używanego programu. Program jest napisany w języku FORTRAN 90, który nie posiada dynamicznej alokacji pamięci, dlatego rozmiar używanych tablic musi zostać określony podczas kompilacji programu. Przy zbyt małej pamięci operacyjnej komputera tablice dla zmiennych, z których użytkownik nie korzysta, mogą zostać zmniejszone na rzecz koniecznych do obliczeń tablic [Proffen Th., Neder R.B., 2003]. Ponieważ program rozpowszechniany jest w wersji Open Source (dostępny jest kod programu) użytkownicy mogą ingerować w strukturę programu i sami zmieniać lub implementować nowe funkcje.

1.3.1. Metody obliczania widma rozpraszania dyfuzyjnego

Do obliczeń widm dyfrakcyjnych program DISCUS używa algorytmu turbo Fourier do obliczenia transformaty zgodnie ze standardową formułą dla kinematycznego rozpraszania, podaną wzorem 1.3.1.1:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \cdot e^{-\frac{B \mathbf{h}^2}{4}} \quad (1.3.1.1)$$

Powyższe sumowanie odbywa się po wszystkich atomach N w kryształach, gdzie f_j jest czynnikiem atomowym (lub długością rozpraszania dla neutronów), \mathbf{r}_j jest położeniem atomu

w komórce elementarnej. Suma jest liczona dla wszystkich punktów przestrzeni odwrotnej \mathbf{h} zdefiniowanej przez użytkownika. Opcjonalnie w obliczeniach może być uwzględniony czynnik Debye'a-Wallera. Izotropowy czynnik temperaturowy B służy również do określenia termicznego nieporządku atomów. Program pozwala także na obliczenie rozkładów natężeń dyfuzyjnych uwzględniając rozpraszanie anomalne [Proffen Th., Neder R.B., 2003].

Chociaż w programie DISCUS zasymulowane kryształy mogą mieć dowolny kształt, najczęściej stosuje się kryształy w formie równoległościanu o zadanej przez użytkownika wielkości. Wielkość symulowanych kryształów podawana jest jako wielokrotność komórek elementarnych np. $n\mathbf{a} \times m\mathbf{b} \times k\mathbf{c}$, gdzie n, m, k są dowolnymi liczbami naturalnymi, większymi od zera.

Z powodu ograniczonej pamięci operacyjnej oraz mocy obliczeniowej komputerów symulowany kryształ jest zawsze znacznie mniejszych rozmiarów niż kryształy używane w pomiarach dyfrakcyjnych. Z tego powodu w trakcie obliczeń wokół pików braggowskich pojawiają się dodatkowe maksima (tak zwane ripple) (Rys. 1.3.1.1). Efekty te wynikają z obciążenia szeregu Fouriera będącego skutkiem ograniczenia nieskończonego kryształu np. prostopadłościanem. Można to opisać równaniem:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_x(\mathbf{r}) \cdot \text{box}(\mathbf{r}) \quad (1.3.1.2)$$

gdzie: $\rho(\mathbf{r})$ jest gęstością czynnika rozpraszającego dla symulowanego kryształu

$\rho_x(\mathbf{r})$ jest gęstością czynnika rozpraszającego dla nieskończonego kryształu.

$\text{box}(\mathbf{r})$ jest funkcją ograniczającą kryształ

W ogólnym przypadku funkcją $\text{box}(\mathbf{r})$ może być dowolną funkcją opisującą kształt. Dla trójwymiarowego kryształu o kształcie prostopadłościanu funkcja typu $\text{box}(\mathbf{r})$ może przybrać postać:

$$\text{box}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{dla } |x| \leq \frac{n}{2} \wedge |y| \leq \frac{m}{2} \wedge |z| \leq \frac{k}{2} \\ 0 & \text{dla } |x| > \frac{n}{2} \wedge |y| > \frac{m}{2} \wedge |z| > \frac{k}{2} \end{cases} \quad (1.3.1.3)$$

gdzie n, m, k określają rozmiar kryształu dla kierunków x, y, z .

Jeżeli istnieje możliwość wyznaczenia struktury średniej badanego kryształu gęstość rozpraszania można rozdzielić na wkład pochodzący od średniej gęstości rozpraszania (który jest spleciony z siecią rzeczywistą) oraz na wkład pochodzący od odchylenia od średniej gęstości. Równanie 1.2.1.2 można zapisać zatem jako:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[\Delta\rho(\mathbf{r}) + \rho_0(\mathbf{r}) * \sum_{j=0}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] \cdot \text{box}(\mathbf{r}) \quad (1.3.1.4)$$

gdzie ρ_0 jest średnią gęstością czynnika rozpraszania, a $\Delta\rho$ jest odchyleniem od średniej wartości czynnika rozpraszania

Transformata Fouriera z gęstości rozpraszania podanej w równaniu (1.3.1.4) wynosi więc:

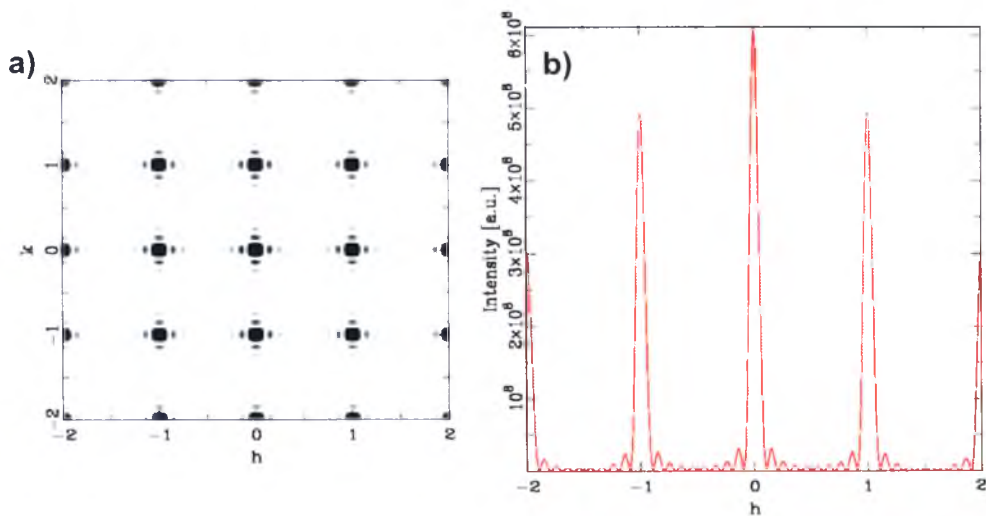
$$F(\mathbf{h}) = \Delta F(\mathbf{h}) * \text{BOX}(\mathbf{h}) + (F_0(\mathbf{h}) \cdot G^*) * \text{BOX}(\mathbf{h}) \quad (1.3.1.5)$$

gdzie: $F_0(\mathbf{h})$ jest transformatą Fouriera średniej komórki elementarnej, czyli średnim czynnikiem struktury,

$\Delta F(\mathbf{h})$ jest transformatą Fouriera z odchylenia od średniej wartości czynnika rozpraszającego. G^* jest siecią przestrzeni odwrotnej. $\text{BOX}(\mathbf{h})$ jest transformatą Fouriera z funkcji ograniczającej $\text{box}(\mathbf{r})$.

Nawet dla rozmiaru kryształu rzędu kilku komórek elementarnych splot rozpraszania na defektach dany jako odchylenie od średniego czynnika struktury $\Delta F(\mathbf{h})$ z funkcją ograniczającą $\text{BOX}(\mathbf{h})$ w większości przypadków może zostać zaniebany.

Ponieważ głównym celem programu DISCUS jest obliczanie rozpraszania dyfuzyjnego, rozsądnym podejściem jest odseparowanie pików Bragga wraz z towarzyszącymi im ripplami z obrazu rozpraszania dyfuzyjnego. Można to zrobić poprzez odjęcie rozpraszania średniej struktury od rozpraszania całego kryształu. Średni czynnik struktury może zostać obliczony z całego niezdeformowanego kryształu lub z wybranego przez użytkownika obszaru tego kryształu, a następnie odjęty od obliczonej transformaty Fouriera dla symulowanego kryształu.



Rys. 1.3.1.1 Przykładowy obraz zasymulowanej przestrzeni odwrotnej z występującymi dodatkowymi maksimami (ripplemi). (b) cięcie przez płaszczyznę pokazaną na obrazku (a).

Jednak, w przypadku uporządkowanych defektów, które prowadzą do powstania refleksów satelitarnych procedura ta nie przynosi właściwych rezultatów. W takim przypadku

pierwszy człon wzoru 1.2.1.2 tj. splot rozpraszania na defektach z funkcją ograniczającą BOX(h) nie może być już zanedbywany, więc powstałe refleksy satelitarne będą posiadać dodatkowe maksima typu ripple. Transformata Fouriera dla idealnego kryształu wynosi zero w pozycjach satelitów, zatem żadne natężenie nie zostanie odjęte w pozycjach dodatkowych maksimów w pobliżu refleksów satelitarnych [Proffen Th., Neder R.B., 2003].

Jeżeli badane rozpraszanie dyfuzyjne ma wpływ na natężenie refleksów braggowskich, tak jak to jest w przypadku nieporządku przesunięciowego, również nie można zastosować powyższej metody, ponieważ tracony jest czynnik skalujący natężenie rozpraszania dyfuzyjnego.

Drugim, alternatywnym sposobem uniknięcia niepożądanych efektów „skończonego kryształu” jest obliczenie obrazu dyfrakcyjnego tylko w punktach gdzie nie występują ripple (efekty skończonego kryształu). Metoda ta polega na wykorzystaniu okresowych warunków brzegowych. Jeżeli jednowymiarowy kryształ ograniczony jest prostokątem o rozmiarze m , to transformata Fouriera BOX(h) funkcji ograniczającej rozmiary kryształu (box(r)) opisana jest funkcją:

$$BOX(h) = \frac{\sin(\pi mh)}{\pi h} \quad (1.3.1.6)$$

Funkcja ta posiada miejsca zerowe w punktach, dla których iloczyn $m \cdot h$ jest liczbą całkowitą. Warunek ten jest spełniony dla wszystkich punktów, których położenia można przedstawić jako $h = \frac{h'}{m}$, gdzie h' jest liczbą całkowitą. Jeżeli natężenie rozpraszania jest liczone tylko dla punktów, gdzie $\Delta h = 1/m$, (gdzie m jest rozmiarem symulowanego kryształu), to wkład od średniej struktury znika i obliczane natężenia są wolne od efektów „skończonego kryształu” [Proffen Th., Neder R.B., 2003]. Jednak taka procedura niesie ze sobą pewnego rodzaju ograniczenia. Po pierwsze odnosi się tylko do kryształów ograniczonych prostopadłościanem. Jeżeli kryształ jest ograniczony np. sferą, okresowych warunków brzegowych nie da się zdefiniować. Kolejną niedogodnością jest to, że w celu obliczenia rozkładu natężenia promieniowania rentgenowskiego z większą rozdzielczością użytkownik zmuszony jest do stosowania coraz to większych modeli kryształów, co sprowadza się do znacznego wydłużenia czasu obliczeń oraz do zwiększenia potrzebnej pamięci operacyjnej. I tak np. przy zadanej rozdzielczości przestrzeni odwrotnej rzędu $\Delta h = 0.05$ symulowany kryształ powinien mieć rozmiary 20 (lub wielokrotność 20) komórek elementarnych w kierunku x .

1.3.2. Metody generowania defektów w programie DISCUS

Program DISCUS do generowania defektów potrzebuje pozycje atomów dla nie zdefektowanego kryształu. Do tego celu można użyć plików zawierających informacje o grupie przestrzennej i pozycjach atomów w asymetrycznej części komórki elementarnej, na podstawie których zostaną wygenerowane wszystkie atomy w kryształach. Inną możliwością jest wczytanie gotowego zbioru zawierającego pozycje atomów w całym symulowanym kryształach. Atomy ułożone są w określonym porządku w pamięci komputera, tj. według współrzędnych x, y, z w kryształach. Dzięki takiemu zabiegowi użytkownik może bez trudności pisać procedury modyfikujące strukturę z wykorzystaniem interpretera języka FORTRAN oraz warunków logicznych (tj. *if, while, do*).

Program DISCUS posiada wiele wbudowanych procedur pozwalających modyfikować strukturę symulowanego kryształu. Użytkownik wykorzystując interpreter języka FORTRAN może napisać dodatkowe procedury, ale są one jednak o wiele wolniejsze niż procedury skompilowane w kodzie programu. Jeżeli użytkownik często korzysta z określonej metody modyfikacji struktury krystalicznej, a nie wchodzi ona w skład funkcji wewnętrznych programu DISCUS, warto dołączyć ją do programu i skompilować razem z kodem programu.

Najprostszą wbudowaną procedurą wprowadzania nieporządku do struktury krystalicznej jest **procedura termicznych przesunięć atomów**. Polega ona na losowym przesunięciu pojedynczych atomów, lub sztywnych molekuł, zgodnie z wartością czynnika Debay'a-Wallera B . Kierunek przesunięcia jest wyznaczany losowo, a amplituda wyznaczana jest zgodnie z rozkładem Gaussa. Średnie przesunięcie dla wszystkich atomów wynosi zero, a wartość przesunięcia dla każdego atomu jest wyliczana ze wzoru:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{B}{8\pi^2} \quad (1.3.2.1)$$

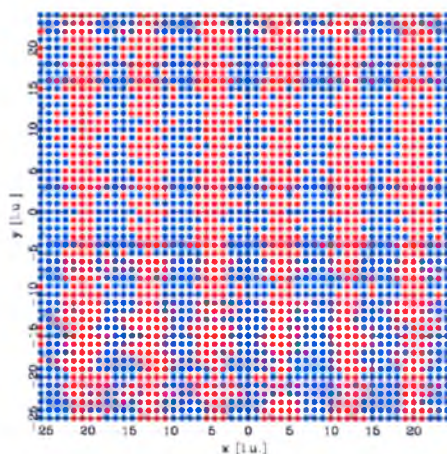
Program DISCUS posiada możliwość wprowadzenia **fal modulacji do symulowanej struktury krystalicznej**. Możliwe są trzy różne typy fal: **fale gęstości** zmieniające obsadzenia danej pozycji zajmowanej przez atom, **fale przesunięciowe** zmieniające położenia atomów lub molekuł oraz **fale rotacji**, które zmieniają orientacje molekuł poprzez ich obrót względem osi zdefiniowanej przez użytkownika. Do opisu fal modulacji można zastosować trzy różne funkcje: **funkcję sinusoidalną** (1.3.2.2), **funkcję prostokątną** (1.3.2.2) oraz **funkcję pilokształtną** (1.3.2.4), zdefiniowane odpowiednio równaniami:

$$\omega(\mathbf{r}) = A \cos\left(2\pi\left[\frac{\mathbf{k}\mathbf{r}}{\lambda} + \psi\right]\right) + A_0 \quad (1.3.2.2)$$

$$\omega(\mathbf{r}) = \begin{cases} A + A_0 & \text{dla } \frac{\delta}{2} \leq \left| \frac{kr}{\lambda} + \frac{\psi}{360^\circ} \right| < 1 - \frac{\delta}{2} \\ A_0 & \text{dla pozostałe przypadki} \end{cases} \quad (1.3.2.3)$$

$$\omega(\mathbf{r}) = A \left[\frac{kr}{\lambda} + \frac{\psi}{360^\circ} \right] + A_0 \quad (1.3.2.4)$$

Powyższe funkcje modulacji definiowane są poprzez określone przez użytkownika parametry. Dla każdego rodzaju fali należy określić wektor falowy (definiujący kierunek rozchodzenia się fali), długość fali (λ w Å) oraz amplitudę (A). Amplituda określa maksymalne przemieszczenie w przypadku modulacji przesunięciowej, maksymalny kąt obrotu w przypadku fali obrotu lub prawdopodobieństwo zamiany atomu w przypadku fali gęstości. Użytkownik może także dowolnie wybrać przesunięcie fazowe stosowanej fali oraz określić jakie typy atomów będą ulegać modulacji.



Rys. 1.3.2.1 Przykład sinusoidalnej fali gęstości o długości 8 komórek elementarnych rozchodzącej się w kierunku x dla kryształu o rozmiarach $24 \times 20 \times 1$ komórek elementarnych. Kolorem niebieskim i czerwonym zaznaczono dwa typy atomów występujące w strukturze.

Program DISCUS posiada także opcję stosowania fal gęstości, które usuwają lub zamieniają istniejące już w strukturze atomy na atomy innego typu. Użytkownik określa górne i dolne prawdopodobieństwo (P_h i P_l) pozostawienia danego atomu lub molekuly w strukturze. Parametry fali A oraz A_0 (potrzebne do powyższego wzoru) są obliczane na podstawie tych dwóch parametrów. Dla fali sinusoidalnej mają postać:

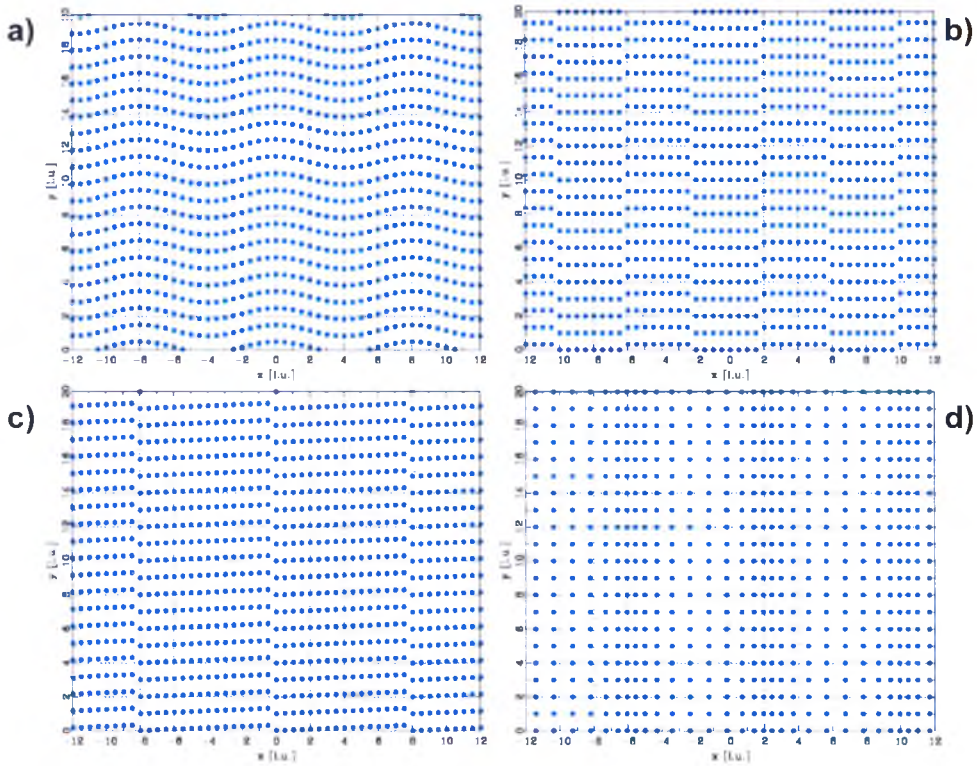
$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} (P_h - P_l) \\ A_0 &= \frac{1}{2} (P_h + P_l) \end{aligned} \quad (1.3.2.5)$$

Natomiast dla fali prostokątnej i piłokształtnej obliczane są ze wzoru:

$$A = P_h - P_l \quad (1.3.2.6)$$

$$A_0 = P_l$$

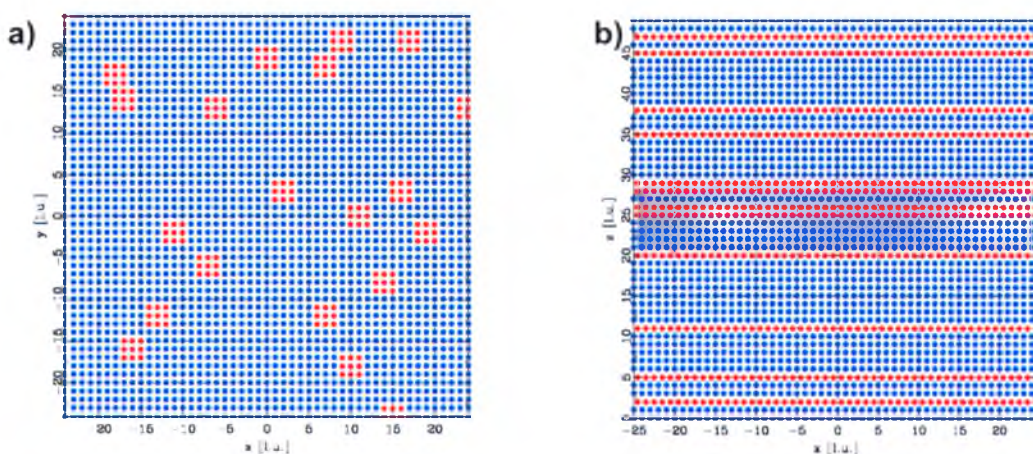
Program DISCUS oblicza prawdopodobieństwo pozostawienia atomu w swojej pozycji za pomocą wzorów (1.3.2.5 do 1.3.2.6). Działanie fali modulacji zostało zaprezentowane na Rys. 1.3.2.1, gdzie przedstawiono sinusoidalną falę gęstości rozchodzącą się w kierunku x o długości 8 komórek elementarnych.



Rys. 1.3.2.2 Przykłady fal przesunięciowych używanych w programie DISCUS: (a) fala poprzeczna sinusoidalna, (b) fala poprzeczna prostokątna, (c) fala poprzeczna piłokształtna, (d) fala podłużna.

Dla fali przesunięciowej funkcja $\omega(r)$ określa przesunięcie atomu lub molekuly wzdłuż kierunku oscylacji zdefiniowanego przez użytkownika. Użytkownik ma możliwość dowolnego zdefiniowania wektora oscylacji, co umożliwia następnie określenie fal poprzecznych jak i podłużnych. Jeżeli wektor propagacji fali jest równoległy z wektorem oscylacji mówimy o fali podłużnej, jeżeli natomiast wektor oscylacji jest prostopadły do wektora propagacji fali, mówimy o fali poprzecznej. Użytkownik może także stosować fale akustyczne i optyczne. W przypadku fali akustycznej, wszystkie atomy ulegają przemieszczeniu w tym samym kierunku, natomiast w przypadku fali optycznej atomy zidentyfikowane jako jony ujemne zostają przemieszczone w kierunku przeciwnym niż wszystkie pozostałe atomy. Przykłady zastosowania fali przesunięciowej przedstawia Rys. 1.3.2.2, na którym pokazano rodzaje fali przesunięciowej w zależności od wyboru funkcji.

Program DISCUS posiada także opcję stosowania fal obrotu odnoszących się do molekul znajdujących się w strukturze. Funkcja $\omega(r)$ określa kąt rotacji molekuly wokół osi przechodzącej przez atom będący środkiem molekuly. Środek molekuly oraz oś obrotu są definiowane przez użytkownika. Bardzo użyteczną opcją wprowadzania nieporządku do struktury krystalicznej jest stosowanie opcji **mikroobszarów**. W programie DISCUS mikroobszarem jest każdy mały odrębnie zdefiniowany obszar z sieci pierwotnego kryształu. Mikroobszar może składać się tylko z pojedynczej wakancji lub może być całkowicie inną strukturą, rozciągającą się na kilka komórek elementarnych pierwotnego kryształu. Użytkownik może dowolnie definiować strukturę mikroobszarów oraz ich rozmieszczenie w oryginalnym kryształce. Pozycje mikroobszarów zwykle definiowane są poprzez pozycje pseudoatomów, które w kolejnym kroku symulacji zastępowane są przez rzeczywiste atomy. Użytkownik ma możliwość określenia kształtu mikroobszaru, jego wielkości, orientacji i oczywiście zawartości. Dzięki takiej metodzie traktowania mikroobszarów użytkownik w prosty sposób może tworzyć punktowe lub rozległe defekty, obszary antyfazowe, skończone fale modulacji lub przerosty dwóch faz. Program opisuje każdy mikroobszar poprzez zbiór odpowiednich własności takich jak: wielkość, kształt, orientacja czy zawartość



Rys. 1.3.2.3 a) Przykładowa struktura z domenami atomów innego typu. Kolorem czerwonym zaznaczono wtrącenia atomów innego typu w idealnej strukturze zaznaczonej kolorem niebieskim. b) Przykładowa struktura z błędami obsadzeń. W idealnej strukturze (kolor niebieski) z prawdopodobieństwem 20% pojawiają się przesunięte warstwy (kolor czerwony).

Każdy defekt, który zmienia periodyczną sekwencję płaszczyzn w strukturze krystalicznej nosi nazwę **błędu obsadzeń** (*stacking fault*). We wszystkich kryształach o strukturze warstwowej mogą tworzyć się błędy obsadzeń np. występowanie błędnej warstwy (Rys. 1.3.2.3), zmiana sekwencji warstw lub inne przesunięcie pomiędzy warstwami. Te efekty mogą dotyczyć całego kryształu lub tylko określonego obszaru w kryształce. Program DISCUS posiada narzędzia do tworzenia kryształów składających się z warstw i do

wprowadzania do nich opisanych powyżej błędów obsadzeń. Użytkownik definiuje rodzaj występujących warstw, tj. strukturę krystaliczną poszczególnych warstw poprzez określenie rodzaju i położenia atomów wewnątrz jednej warstwy. Następnie należy określić wektory translacji wraz z ich ewentualną niepewnością – wektory określające w jaki sposób kolejne warstwy będą ułożone względem siebie. N różnych typów warstw jest opisanych macierzą $N \times N$ wektorów translacji. Niepewności wektorów translacji pozwalają określić niewielkie odchylenia tych wektorów. Ostatnimi wymaganymi parametrami są parametry korelacji. Program DISCUS używa macierzy korelacji dla obliczenia prawdopodobieństwa, kiedy dwie warstwy mogą znajdować się w swoim bezpośrednim sąsiedztwie.

Po zdefiniowaniu wszystkich niezbędnych parametrów charakteryzujących strukturę kryształu zbudowanego z warstw, program tworzy sekwencję początków warstw, a następnie przypisuje każdemu początkowi odpowiedni rodzaj warstwy. Dzięki zastosowaniu takiej procedury istnieje możliwość przyspieszenia obliczeń. Spowodowane jest to faktem, iż program nie musi generować wszystkich pozycji atomowych w całym kryształ. Do obliczeń można wykorzystać znane pozycje atomowe wewnątrz zdefiniowanych warstw oraz wygenerowaną sekwencję początków warstw. Gęstość rozpraszania $\rho(r)$ struktury warstwowej może zostać przedstawiona jako splot gęstości rozpraszania poszczególnych warstw z rozkładem początków warstw:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{nl} \left\{ \sum_{j=1}^{no} o_{ij}(r) \right\} * l_i(r) \quad (1.3.2.7)$$

Zewnętrzna suma liczona jest po wszystkich wartościach indeksu i (od 1 do nl), który określa typy warstw, a wewnętrzna suma liczona jest po wszystkich wartościach indeksu j (od 1 do no), który określa liczbę początków warstw. Zmienna o_{ij} określa początek j -tej warstwy typu i . Zmienna l_i jest rozkładem gęstości czynnika rozpraszania dla warstwy typu i . Transformata Fouriera z tego równania wynosi:

$$T\{\rho(r)\} = \sum_{i=1}^{nl} T\left\{ \sum_{j=1}^{no} o_{ij}(r) \right\} \cdot T\{l_i(r)\} \quad (1.3.2.8)$$

Dzięki zastosowaniu tego rozwiązania następuje znaczne przyspieszenie obliczeń, ponieważ liczenie transformaty Fouriera odbywa się tylko z atomów warstw oraz sekwencji początków warstw. Dzięki zastosowaniu splotu można także symulować większe modele kryształów, ponieważ program nie musi wczytać do pamięci wszystkich pozycji atomowych występujących w strukturze [Proffen Th., Neder R.B., 2003, Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

1.3.3. Zastosowanie procedury DIFFEV do udokładnienia realnej struktury

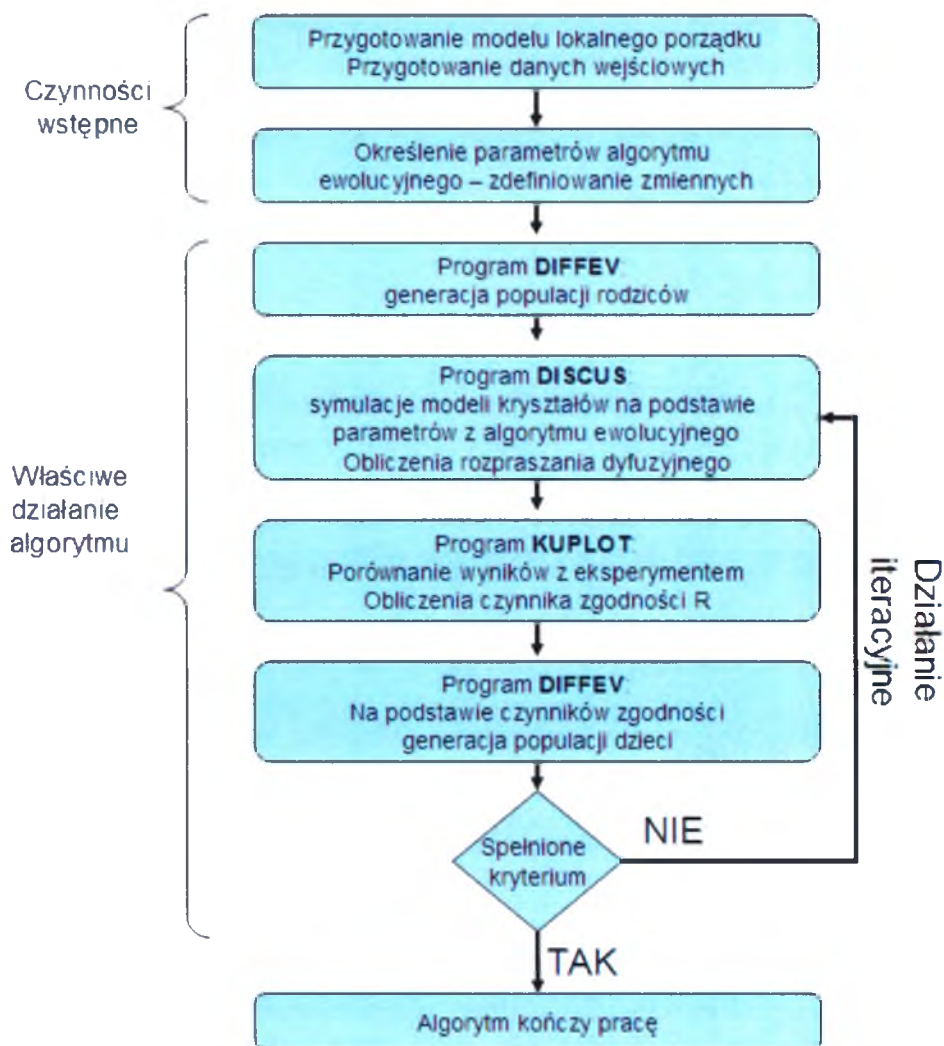
Program DIFFEV wchodzący w skład pakietu programów DISCUS jest ogólnym programem udokładnienia ewolucyjnego, który ma zaimplementowany różnicowy ewolucyjny algorytm (patrz Załącznik 1.2). Ewolucyjny algorytm pozwala na udokładnienie parametrów modeli, funkcji, lub najbardziej ogólnie rzecz ujmując parametrów funkcji kosztu dla uzyskania najlepszego rozwiązania [Neder R.B., 2007]. Program tworzy grupę zestawów parametrów, porównuje wartości funkcji kosztów dla kolejnych generacji i na tej podstawie tworzy nową generację parametrów. DIFFEV nie oblicza samodzielnie wartości funkcji kosztów, zadanie to wykonują inne programy. Dzięki temu, że wartość funkcji kosztów może być wyliczona przez dowolny program, DIFFEV jest bardzo uniwersalnym programem do optymalizacji.

Aby rozpocząć udokładnienie programem DIFFEV w pierwszym kroku należy zdefiniować parametry używanego algorytmu ewolucyjnego. Użytkownik określa wymiar przestrzeni parametrów oraz wielkość populacji rodziców i dzieci. Wielkość populacji rodziców dobiera się na podstawie wymiaru przestrzeni parametrów. Z doświadczenia Autorów programu wynika, że wielkość populacji rodziców (ilość osobników) powinna być przynajmniej dziesięciokrotnie większa od przestrzeni parametrów [Neder - informacja od autora]. Związane jest to z dostatecznym pokryciem tej przestrzeni przez osobniki algorytmu ewolucyjnego. Wielkość populacji dzieci musi być większa lub równa populacji rodziców.

W kolejnym kroku użytkownik definiuje udokładniane parametry zgodnie z założonym modelem struktury lokalnej. W pierwszej kolejności należy określić, czy parametry będą liczbami rzeczywistymi czy całkowitymi należy także określić ich wartości maksymalne i minimalne. Program posiada też opcję zawężenia startowego przedziału parametrów. Opcja ta jest bardzo przydatna w momencie, kiedy użytkownik oczekuje, że najlepsze rozwiązanie znajduje się w pewnym obszarze przestrzeni parametrów. Takie określenie przedziału startowego może bardzo przyspieszyć proces udokładnienia [Neder R.B., 2007].

W kolejnym kroku użytkownik określa parametry algorytmu ewolucyjnego takie jak k_m oraz prawdopodobieństwo krzyżowania (Załącznik 1.2). Program posiada także możliwość wprowadzenia *constrain'ów* na udokładniane parametry. Użytkownik może zdefiniować je za pomocą równania z wykorzystaniem operatorów logicznych. Podczas generowania nowych

wartości parametrów program sprawdza, czy założone *constraints* są spełnione, a w przeciwnym przypadku generuje nowe wartości.



Rys. 1.3.3.1 Schemat procesu udokładnianie parametrów z wykorzystaniem programów DIFFEV, DISCUS i KUPLOT

Rys. 1.3.3.1 przedstawia schemat udokładniania parametrów modelu struktury lokalnej z wykorzystaniem pakietu programów DISCUS stosowany w niniejszej dysertacji. W pierwszej kolejności należy przygotować model porządku krótkiego zasięgu na podstawie zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego. Model ten przygotowujemy jest w postaci plików *macro* programu DISCUS. Następnie należy przekonwertować eksperymentalne obrazy dyfrakcyjne na format, który będzie mógł być wczytywany przez program KUPLOT w celu porównywania obrazu wyliczonego z eksperymentalnym. W kolejnym kroku przygotowujemy parametry algorytmu genetycznego. Realizowane jest to także w formie pliku *macro*, który jest modyfikowany w zależności od analizowanego problemu. Po uruchomieniu program DIFFEV, na podstawie zdefiniowanych przez użytkownika parametrów, generuje pierwszą populację rodziców. Następnie wywołuje on program

DISCUS, który na podstawie parametrów z pierwszej generacji tworzy modele struktury z lokalnym porządkiem i oblicza odpowiadający im obraz dyfrakcyjny. W kolejnym kroku program KUPLOT przeprowadza konieczne skalowanie otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych i porównuje je z obrazem eksperymentalnym wyliczając wartość parametru zgodności R według wzoru:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (h_{ei} - h_{ci})}{w_i h_{ei}}} \quad (1.3.3.1)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich punktach porównywanego obrazu dyfrakcyjnego (h_{ei} - punkt z danych eksperymentalnych, h_{ci} - punkt obliczony), a wielkość w_i jest czynnikiem skalującym. Następnie program DIFFEV porównuje parametry zgodności populacji dzieci i populacji rodziców i na tej podstawie generuje nowe zestawy parametrów. Cała procedura powtarzana jest do czasu spełnienia założonego przez użytkownika kryterium. Kryterium może być osiągnięcie czynnika zgodności poniżej określonej przez użytkownika wartości lub osiągnięcie określonej ilości cykli algorytmu [Neder R.B., 2007].

1.3.4. Wnioski

Najbardziej popularną metodą analizy struktury lokalnej jest obecnie analiza metodą reverse Monte Carlo, ponieważ pozwala ona w bezpośredni sposób porównać obliczony obraz dyfrakcyjny z obrazem eksperymentalnym. Metoda ta nie wymaga w celu minimalizowania energii układu formułowania potencjałów oddziaływania międzyatomowego. Na podstawie zasymulowanego modelu kryształu następuje obliczenie obrazu dyfrakcyjnego, a analizowane są zmiany funkcji dopasowania pod wpływem wprowadzanych zmian do struktury krystalicznej. Metoda wymaga jednak dość precyzyjnego sformułowania *constrain*'ów aby zapobiec niefizycznym rozwiązaniom np. niefizycznym obsadzeniom albo długościom wiązań.

W wyniku przeprowadzonego modelowania struktury lokalnej metodą reverse Monte Carlo bazujemy na modelu kryształu o zadanych przez użytkownika rozmiarach. Dopiero po przeprowadzeniu symulacji można wyciągnąć wnioski o panującym w strukturze porządku krótkiego zasięgu. Taki sam obraz dyfrakcyjny może powstać z różnych modeli kryształu, co powoduje, że wynik symulacji reverse Monte Carlo jest niejednoznaczny i może opisywać tylko jeden z możliwych obrazów lokalnej struktury. Aby z przeprowadzonych symulacji, można było wyprowadzić rzetelne wnioski należy powtórzyć je wielokrotnie, aby sprawdzić czy otrzymany wynik jest powtarzalny i jednoznaczny.

Wadą modelowania porządku krótkiego zasięgu na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego metodą reverse Monte Carlo jest na pewno to, że jest ono stosunkowo czasochłonne i nie dostarcza żadnych parametrów charakteryzujących porządek krótkiego zasięgu.

Metoda Monte Carlo pod tym względem jest bardziej użyteczna, ponieważ model lokalnego porządku jest scharakteryzowany poprzez parametry potencjałów międzyatomowych. Wadą stosowania tej metody jest jednak fakt, iż nie są znane dokładne przebiegi potencjałów, a ponadto podczas symulacji model struktury lokalnej nie jest konfrontowany z obserwowanym obrazem dyfrakcyjnym. Porównanie z eksperymentem dokonywane jest dopiero po ukończeniu symulacji oraz wygenerowaniu na bazie uzyskanych parametrów modelu struktury krystalicznej. Występujące w strukturze korelacje mogą być analizowane dopiero po skończonych symulacjach. Tak więc powodzenie modelowania lokalnego porządku zależy przede wszystkim od prawidłowego określenia (założenia) potencjałów międzyatomowych, ponieważ na ich podstawie minimalizowana jest energia układu.

Metoda modelowania porządku bliskiego zasięgu korzystająca z algorytmów ewolucyjnych jest bardzo szybka i pozwala po wstępnym założeniu modelu udokładniać parametry charakteryzujące lokalną strukturę. Udokładnienie parametrów odbywa się na podstawie eksperymentalnego obrazu rozpraszania dyfuzyjnego.

Implementacja algorytmu ewolucyjnego jest stosunkowo prosta. Najtrudniejszym etapem jest optymalne sparometryzowanie modelu porządku bliskiego zasięgu. W wyniku przeprowadzonych symulacji otrzymywane są wartości parametrów, na podstawie których można wygenerować model struktury krystalicznej. Taka charakterystyka struktury nieuporządkowanej ma dużą zaletę, ponieważ umożliwia przeprowadzenie analizy parametrów w funkcji takich zmiennych jak temperatura czy czas oraz prześledzenie ewolucji struktury podczas przejścia fazowego pierwszego rodzaju (patrz rozdział 3.6). Można dzięki temu analizować temperaturową lub czasową ewolucję układów. Metoda Monte Carlo może być wykorzystywana podczas udokładnienia parametrów za pomocą algorytmów ewolucyjnych. Metoda Monte Carlo może minimalizować energię układu na podstawie potencjałów, których parametry są udokładniane za pomocą algorytmu ewolucyjnego. Należy podkreślić, że metody Monte Carlo oraz reverse Monte Carlo uzupełniają się, pierwsza pozwala przygotować podwaliny dla modelu struktury rzeczywistej, druga pozwala na ich dokładne uściślenie.

Rozdział 2 Metodyka pomiaru rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego

2.1. Opis aparatury do pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego

Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz rozpraszania dyfuzyjnego na próbkach monokrystalicznych przedstawione w niniejszej dysertacji prowadzone były głównie na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim Xcalibur firmy Oxford Diffraction (obecnie Agilent Technologies) (Rys. 2.1.1). Dyfraktometr ten wyposażony jest w dwuwymiarowy pozycyjnie czuły detektor promieniowania rentgenowskiego tj. kamerę CCD. Dzięki zastosowaniu detektora dwuwymiarowego można jednocześnie mierzyć natężenie silnych refleksów braggowskich oraz słabe rozpraszania dyfuzyjne. Oprogramowanie dyfraktometru (program CrysAlis^{Pro}) pozwala następnie przeprowadzić rekonstrukcję przestrzeni odwrotnej w dowolnie wybranej płaszczyźnie.



Rys. 2.1.1 Czterokołowy dyfraktometr rentgenowski Xcalibur o geometrii kappa firmy Oxford Diffraction (obecnie Agilent Technologies) z kamerą CCD Sapphire3 z Zakładu Fizyki Krysztalów, IF UŚI.

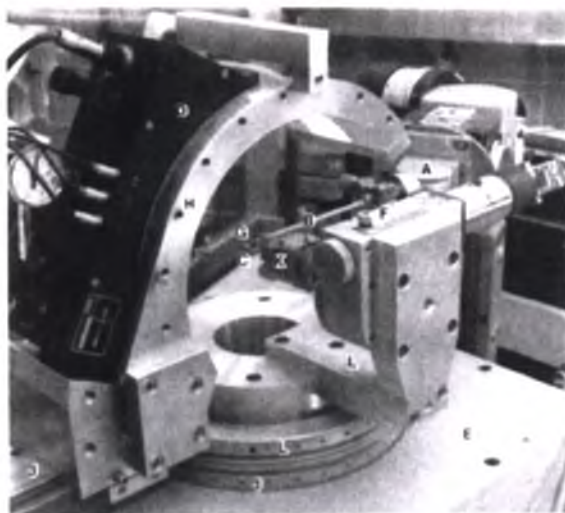
2.2. Pomiary z wykorzystaniem detektora punktowego

W celu przeprowadzenia pomiarów dla analizy strukturalnej początkowo wykorzystywano detektor punktowy. Czas takiego pomiaru w przypadku struktury krystalicznej przeciętnych rozmiarów jest rzędu tygodnia. W celu przeprowadzenia dokładnej analizy przestrzeni odwrotnej należy zmierzyć natężenie nie tylko refleksów braggowskich, ale również punktów z przestrzeni odwrotnej leżących pomiędzy refleksami braggowskimi. Zakładając dokładność takiego pomiaru jako 0.1 jednostki przestrzeni odwrotnej ilość punktów pomiarowych rośnie o 10^3 . Dodatkowo natężenie rozpraszania dyfuzyjnego jest $\sim 10^5 - 10^4$ słabsze niż natężenie refleksów braggowskich. Sprzężenie tych dwóch czynników

daje wydłużenie czasu pomiarowego rzędu $10^6 - 10^7$, co jest barierą praktycznie nie do pokonania [Welberry T.R., 2004]. Dlatego pomiar, w przypadku detektorów punktowych ogranicza się do wybranego dwuwymiarowego obszaru przestrzeni odwrotnej lub stosuje się jednowymiarowe q-scany. Program DIF4 sterujący czterokołowego dyfraktometru firmy STOE [STADI 4, 1995] ma wbudowaną opcję q-scan dającą bardzo dobrą rozdzielczość. Dla dyfraktometru Enraf-Nonius użytkownicy sami napisali specjalne procedury pomiarowe [Neder R.B., 1994], pozwalające dokonywać odpowiednich pomiarów przestrzeni odwrotnej z wykorzystaniem detektorów punktowych. Chociaż obecne źródła synchrotronowe dysponują natężeniem wiązki o rząd wielkości większy niż czynnik wyliczony powyżej, pomiary takie nie są jednak efektywnym sposobem wykorzystania tych jednostek badawczych, ponieważ są zbyt czasochłonne. Jedynym rozwiązaniem jest zastosowanie jednoczesnego pomiaru wielu punktów przestrzeni odwrotnej, co jest realizowane poprzez użycie detektorów pozycyjnie czułych takich jak detektory jednowymiarowe czy dwuwymiarowe detektory CCD, Image Plate [Welberry T.R., 2004] czy niedawno wprowadzone na rynek detektory PILATUS.

2.3. Detektory jedno i dwuwymiarowe do pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego

W celu przyspieszenia pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego zostały zaprojektowane specjalne „zakrzywione” jednowymiarowe detektory paskowe pozwalające dokonywać jednoczesnych pomiarów z zakresu 50° kąta 2θ (Rys. 2.3.1). W przypadku takiego układu pełny obrót kryształu o 360° z typowym krokiem 0.36° pozwala na pomiary kompletnej płaszczyzny przestrzeni odwrotnej prostopadłej do osi obrotu kryształu [Osborn J.C. i Welberry T.R., 1990]. Wadą takiego układu jest to, że kryształy muszą być wstępnie zorientowane oraz w przypadku pomiaru kolejnej płaszczyzny przestrzeni odwrotnej kryształ musi zostać przeorientowany (przeklejony). Jest to bardzo uciążliwe w szczególności podczas pomiarów temperaturowych gdzie wymagane są porównania zmian natężenia i rozkładu rozpraszania dyfuzyjnego z temperaturą w wybranych kierunkach przestrzeni odwrotnej. Sytuacja ta uległa radykalnej zmianie odkąd pojawiły się detektory dwuwymiarowe. Z powodu dużych zalet detektorów dwuwymiarowych, detektory punktowe oraz paskowe są już praktycznie rzadko stosowane.

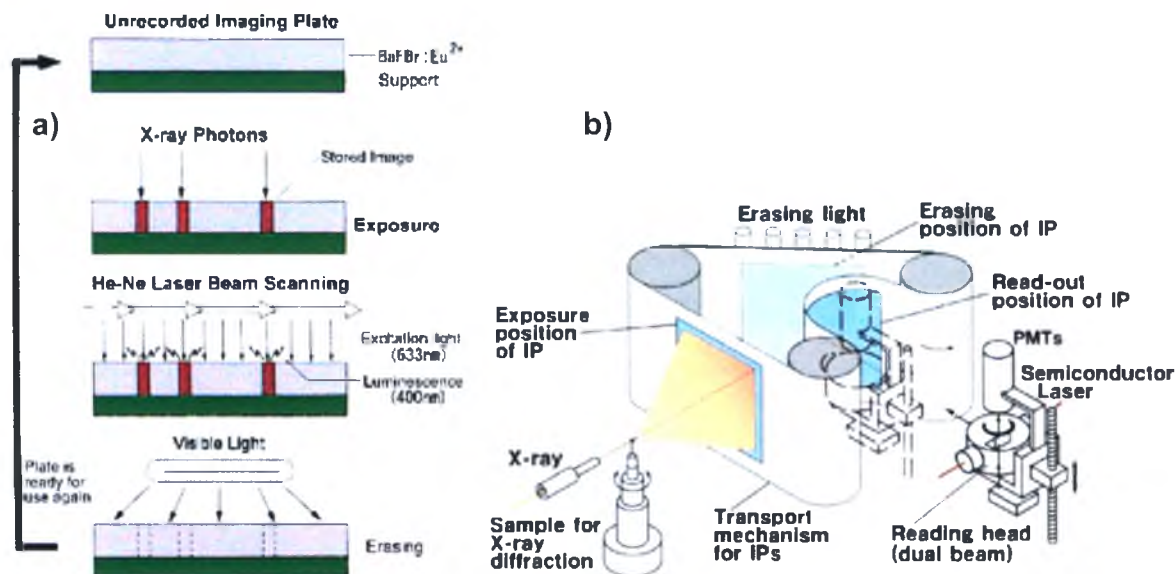


Rys. 2.3.1 Goniometr z jednowymiarowym detektorem paskowym [Osborn J.C. i Welberry T.R., 1990]

Wcześniej dwuwymiarowe pomiary rozpraszania dyfuzyjnego były również prowadzone np. metodami: Lauego, kamer precesyjnych lub kamer Weisenberga ale przy wykorzystaniu klisz fotograficznych. Do zalet klisz fotograficznych należy wysoka czułość oraz doskonała rozdzielczość. Jednakże konieczność jej chemicznego wywoływania czyni ją bezużyteczną w przypadku jakichkolwiek automatycznych zastosowań lub w przypadku analizy ilościowej. Dodatkowo klisze fotograficzne posiadają dość ograniczony zakres dynamiczny ($10^2 - 10^3$). [Welberry T.R., 2004].

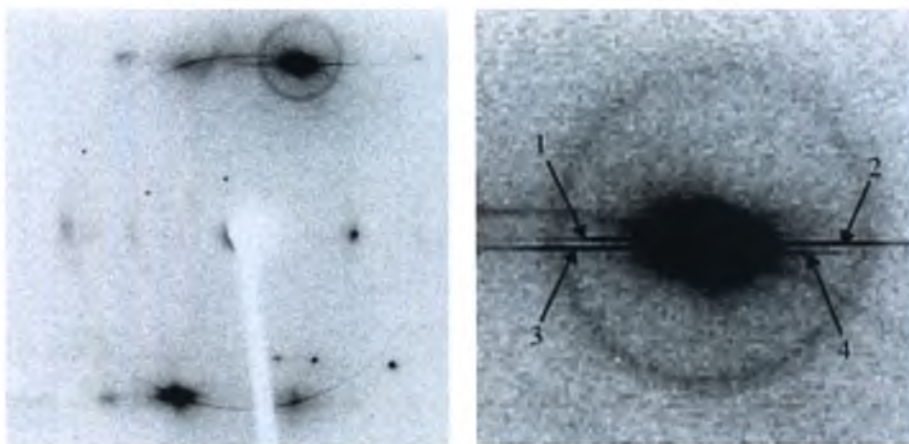
Obecnie klisze fotograficzne zostały wyparte przez przypominające je filmy z luminoforem nazywane płytami Image Plate, które są powszechnie stosowane w radiologii medycznej, przemysłowej i oczywiście w krystalografii. Detektory te cechuje duża czułość oraz szeroki zakres dynamiczny ($10^5 - 10^6$). Zasada działania opiera się na zjawisku luminescencji wymuszonej światłem (*PhotoStimulated Luminescence - PSL*). Detektor Image Plate składa się z tak zwanego luminoforu, którym może być na przykład amorficzna warstwa BaFBr dotowana Eu^{2+} (jak jest to w przypadku detektorów firmy Fuji). Naświetlenie promieniowaniem rentgenowskim luminoforu powoduje przejście elektronów do metastabilnych stanów wzbudzonych. Odczyt polega na naświetleniu luminoforu czerwonym światłem laserowym, co powoduje powrót wzbudzonych elektronów do stanu podstawowego przy jednoczesnej emisji niebieskiego światła o długości 400 nm. Natężenie tego światła jest praktycznie proporcjonalne do zaabsorbowanych kwantów promieniowania rentgenowskiego. Jednak odczyt powoduje tylko częściowe wymazanie zapisanego na detektorze obrazu, tak

więc przed ponownym użyciem detektor musi zostać całkowicie wyczyszczony, co jest realizowane poprzez naświetlenie go żółtym światłem (Rys. 2.3.2a).



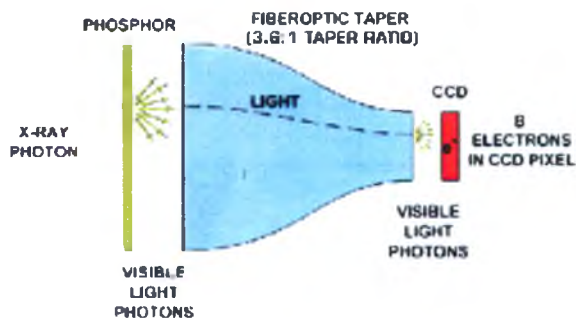
Rys. 2.3.2 Schemat działania (a) oraz budowy (b) detektora Image Plate [Jeffrey P., 2006]

Czas odczytu informacji i czyszczenie obszaru aktywnego zależy od rozmiaru detektora i jest rzędu minut (0.5 - 4 min). Główną wadą tego typu detektorów jest więc długi czas odczytu i wymazania informacji. Dlatego obecnie stosuje się detektory posiadające dwa lub trzy obszary aktywne, które zamieniają się miejscami (Rys. 2.3.2b). Przyspiesza to znacząco pracę detektora ponieważ podczas naświetlania pozwala na jednoczesne odczytywanie informacji z poprzednio naświetlonego obszaru i wymazywanie informacji z poprzednio odczytanego obszaru. [Estermann M.A. i Steurer W., 1997]. Detektory te posiadają jednak wadę, która jest szczególnie uciążliwa podczas pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego tj. silnie prześwietlone piksele nie zostają całkowicie wymazane i na kolejnych ramkach pomiarowych pojawiają się refleksy-duchy [Welberry T.R., et al., 2005]. Spowodowane jest to tym, że w prześwietlonych pikselach pomimo procedury odczytu i wymazywania nadal zostaje część zgromadzonego wcześniej ładunku, który jest widoczny podczas odczytu w kolejnych cyklach pomiarowych. Należy w takiej sytuacji kilkakrotnie powtórzyć procedurę wymazywania detektora, aby usunąć zgromadzony ładunek z prześwietlonych pikseli. W przypadku bardzo dużego prześwietlenia piksela można także zaobserwować dodatkowe paski wzdłuż kierunku odczytu. Spowodowane są one wolnym zanikiem wymuszonej luminescencji wywołanej naświetlaniem czerwonym światłem laserowym. Przykład pomiaru na detektorze Image Plate z takimi niepożądanymi, efektami został przedstawiony na Rys. 2.3.3 [Welberry T.R., et al., 2005].



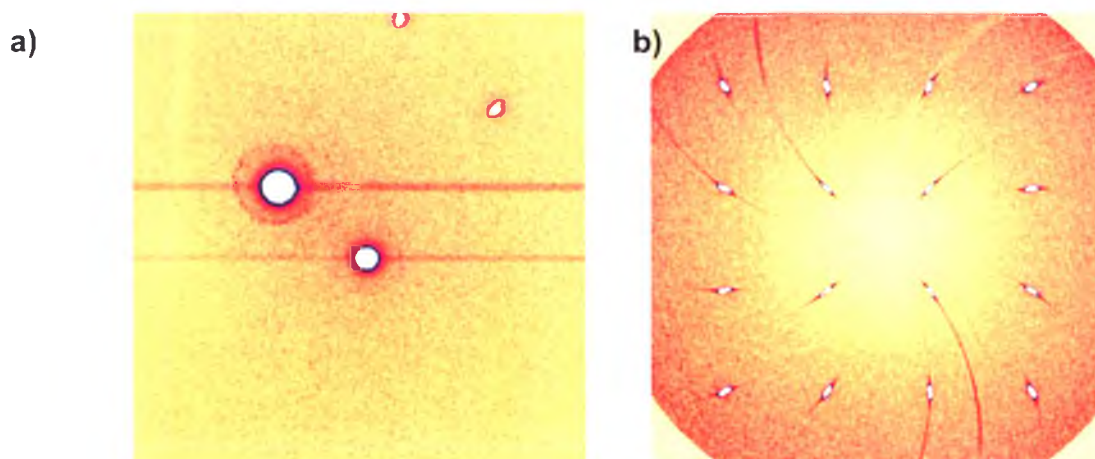
Rys. 2.3.3 Przykładowy obraz uzyskany z detektora Image Plate na dyfraktometrze laboratoryjnym. Obrazek po prawej stronie przedstawia powiększony obszar ze zdjęcia z lewej strony. Wyraźnie widoczne są paski powstałe podczas odczytu informacji z prześwietlonych pikseli. Pierścień z środkiem na refleksie Braggowskim pochodzi od amorficznego rozproszenia wiązki z refleksu braggowskiego na materiale okna detektora [Welberry T.R., et al., 2005].

Kolejnym typem dwuwymiarowego detektora promieniowania rentgenowskiego jest kamera CCD (*Charge Coupled Device*). Detektor CCD składa się z trzech zasadniczych elementów: scyntylatora zamieniającego kwanty promieniowania rentgenowskiego na kwanty światła widzialnego; układu optycznego (tapera) przekazującego kwanty światła widzialnego do chipu CCD oraz chipu CCD, który zbiera i zapamiętuje obraz dyfrakcyjny. Zasada działania detektora CCD (Rys. 2.3.4) jest następująca: do kamery CCD promieniowanie dostaje się przez folię berylową i pada na warstwę scyntylatora powodując emisję kwantów światła, które są doprowadzane za pomocą światłowodów (tapera) do odpowiedniego miejsca na chipie CCD. Światło padając na detektor (chip) na skutek zjawiska fotoelektrycznego wytwarza ładunki elektryczne, które są utrzymane w miejscu ich powstania dzięki specjalnie ukształtowanym potencjałom elektrycznym na powierzchni detektora. Powierzchnia jest podzielona na obszary zwane pikselami, które gromadzą ładunek elektryczny proporcjonalny do ilości fotonów, jakie na niego padły [Shmueli U., 2007].



Rys. 2.3.4 Schemat budowy i działania detektora CCD [Jeffrey P., 2006]

Główną zaletą detektorów CCD jest krótki czas odczytu wynoszący w zależności od układu od 0.28 do 4 sekund. Wadą detektorów CCD jest "przelewanie się" zgromadzonego w jednym pikselu ładunku do sąsiadujących pikseli w przypadku prześwietlenia (przepelnienia) piksela (Rys. 2.3.5a). Powoduje to powstanie artefaktów na obrazie dyfrakcyjnym (Rys. 2.3.5b). Jest to zjawisko szczególnie uciążliwe podczas pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego jeżeli występuje ono w sąsiedztwie silnych refleksów braggowskich. Jednym ze sposobów radzenia sobie w takich sytuacjach jest stosowania binningu¹ 1x1, co powoduje jednak wydłużenie czasu odczytu i zwiększenie rozmiaru plików na dysku.



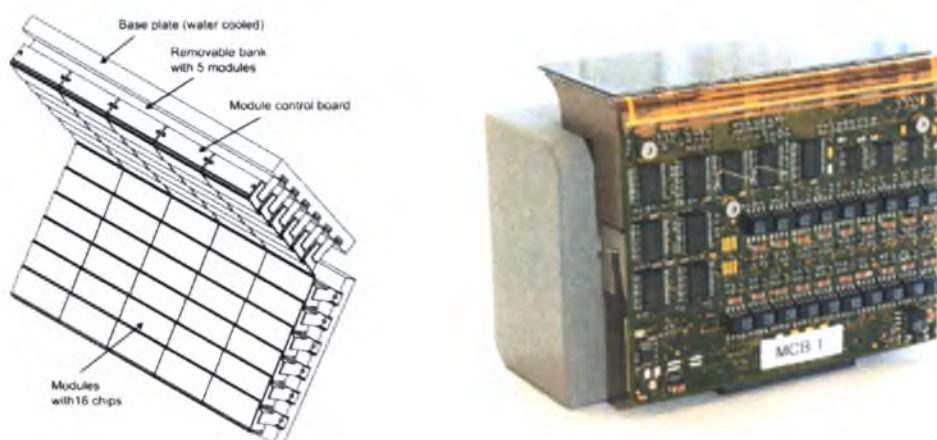
Rys. 2.3.5 Przykład "przelewania się" ładunku na detektorze CCD spowodowane silnym prześwietleniem refleksów braggowskich obserwowane na próbce diamentowej z inkuziami [Zubko M., et al. 2008]. (a) ramka pomiarowa (b) rekonstrukcja płazczyzny (hk1) przestrzeni odwrotnej z widocznymi artefaktami.

Najlepszymi dostępnymi obecnie dwuwymiarowymi detektorami promieniowania rentgenowskiego są detektory typu PILATUS (*PIXeL Apparatus for the SLS*). Detektory te zostały opracowane w Instytucie Paul'a Scherrer'a na potrzeby szwajcarskiego synchrotronu SLS (Swiss Light Source) dla linii krytalografii białek.

Dobry detektor do badań strukturalnych powinien spełniać trzy warunki: (i) powinien posiadać dużą powierzchnię detekcji z jak największą liczbą pikseli, co pozwala na zbierania informacji z możliwie dużego obszaru (przy możliwie najlepszej rozdzielczości); (ii) powinien posiadać bardzo krótki czas odczytu oraz (iii) wysoki zakres dynamiczny [Brönnimann Ch., et al., 2001]. Te trzy warunki są bardzo istotne w szczególności do pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego. Dlatego detektory typu PILATUS nadają się idealnie do

¹ Binning - jest to proces łączenia zebranego ładunku z sąsiadujących pikseli podczas odczytu informacji z detektora CCD. Powstaje wówczas superpiksel składający się z np. 2x2 lub 4x4 zwykłych pikseli. Zaletami binningu jest zwiększenie czułości detektora, poprawienie stosunku sygnału do szumów oraz przyspieszenie odczytu obrazu. Pogarsza się natomiast rozdzielczość obrazu oraz zakres dynamiczny.

pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego i są coraz częściej stosowane na liniach synchrotronowych dedykowanych tego typu badaniom.



Rys. 2.3.6 Budowa detektora typu PILATUS [Eikenberry E.F., et al., 2003] oraz pojedynczy modul detektora PILATUS [Schmitt B., et al., 2004]

Największy dostępny obecnie detektor PILATUS (Dectris PILATUS6M) ma powierzchnię detekcji o rozmiarach $42 \times 42 \text{ cm}^2$ i posiada w przybliżeniu $2k \times 2k$ pikseli. Detektor ten ma budowę modułową i składa się z 60 modułów zgrupowanych w 12 banków po 5 modułów. Moduły podzielone są na dwie grupy ustawione względem siebie tak, że tworząc układ "V" (Rys. 2.3.6). Takie ustawienie pozwala na zmniejszenie martwego obszaru detektora. Pojedynczy moduł składa się z następujących części: krzemowego sensora działającego w trybie ciągłym (bez czasu martwego) o powierzchni $80 \times 36 \text{ mm}^2$ i grubości $300 \mu\text{m}$ połączonym do 16 chipów odczytu (rozmiar piksela wynosi $217 \times 217 \mu\text{m}^2$). Każdy piksel posiada odrębny przedwzmacniacz, korektor kształtu impulsu (shaper), dyskryminator i 15 bitowy licznik. Zliczane są wszystkie kwanty promieniowania rentgenowskiego powodujące powstanie impulsu powyżej poziomu dyskryminatora [Eikenberry E.F., et al., 2003; Schmitt B., et al., 2004]. Informacja jest najpierw gromadzona w buforach, a następnie jest przekazywana do komputera. Czas odczytu pojedynczego zdjęcia jest rzędu 5 ms. Dzięki tak ogromnej szybkości odczytu, można prowadzić pomiary przy ciągłym naświetlaniu kryształu, a rolę okienka (shutter'a) pełni układ elektroniczny detektora. W tym celu koniecznym jest, aby informacja z całego detektora była sczytywana jednocześnie. Pomiar tego typu ma następujące zalety: zostaje zwiększony stosunek sygnału do szumu, nie jest wymagana wysoka synchronizacja shuttera, detektora i goniometru, co może być trudnym zadaniem w przypadku bardzo krótkich czasów ekspozycji, oraz zwiększa się efektywny

zakres dynamiczny detektora [Brönnimann Ch., et al. 2001]. Jest to kluczowe dla jednoczesnego pomiaru silnych refleksów braggowskich i słabego rozpraszania dyfuzyjnego.

2.4. Optymalizacja rentgenowskiego pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego

Standardowy pomiar dyfraktometryczny sprowadza się do wyznaczenia kątów oraz natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Aby zbadać strukturę krystaliczną średniej wielkości należy zmierzyć od kilkuset do kilku tysięcy refleksów, co bez problemu realizowane jest za pomocą automatycznego dyfraktometru. Obecnie stosowane oprogramowanie posiada możliwość automatycznej optymalizacji przebiegu pomiaru w celu spełnienia zadanych przez użytkownika parametrów, takich jak: kompletność², redundancja³ czy czas pomiaru. Procedura pomiarowa składa się zwykle z wielu cykli pomiarowych tzw. run'ów, tak dobranych, aby w możliwie najkrótszym czasie zmierzyć wymaganą ilość refleksów braggowskich.

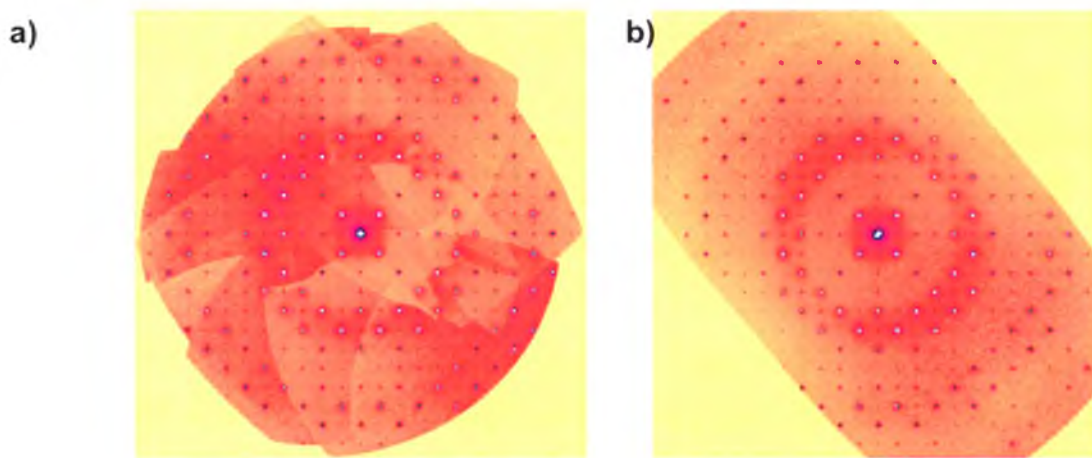
Zwykły pomiar dyfrakcyjny wykonany w celu przeprowadzenia analizy strukturalnej nie jest zoptymalizowany do celów dokładnej analizy rozpraszania dyfuzyjnego tj. do przeprowadzenia rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej. Związane jest to z odmienną strategią wykonywania obydwu pomiarów. Do celów analizy strukturalnej potrzebna jest wysoka kompletność zmierzonych refleksów braggowskich o zadanej rozdzielczości. Międzynarodowa Unia Krystalografii wprowadziła, dla związków z małymi molekułami, jako standard rozdzielczość pomiarów wynoszącą przynajmniej 0.8 Å, a kompletność pomiarów rzędu 98.5% [Müller P., 2009]. Strategia takiego pomiaru polega, więc na tym, aby w możliwie najkrótszym czasie i z zadaną redundancją zmierzyć wszystkie refleksy potrzebne do wyznaczyć położenia atomów w komórce elementarnej. Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej przeprowadzona na bazie takiego pomiaru posiada wiele wad, które czynią ją nieużyteczną do dokładnej analizy i modelowania rozpraszania dyfuzyjnego. Związane jest to z tym, że niektóre obszary pomiarowe nakładają się na siebie, co zniekształca obraz rozpraszania dyfuzyjnego (Rys. 2.4.1).

Należy jednak podkreślić, że nawet taka rekonstrukcja jest wystarczająco dobra, aby odpowiedzieć na pytanie czy w badanym kryształcie występuje rozpraszanie dyfuzyjne oraz

² Kompletność - jest to procentowa wielkość określająca stosunek zmierzonych refleksów symetrycznie niezależnych do refleksów możliwych do zmierzenia przy założeniu odpowiedniej klasy Lauego kryształu i rozdzielczości pomiaru.

³ Redundancja - inaczej nadmiarowość. Określa ile razy zostały zmierzone symetrycznie niezależne refleksy dyfrakcyjne. Stosowana jest w celu poprawnego obliczenia empirycznej poprawki na absorpcję lub poprawy modelu przyrządu

aby przeprowadzić wstępną analizę obrazu dyfrakcyjnego w celu ustalenia parametrów przeprowadzenia pomiaru dedykowanemu analizie rozpraszania dyfuzyjnego (Rys. 2.4.1a). Pomiar rozpraszania dyfuzyjnego najlepiej jest przeprowadzić w formie jednego run'u polegającego na obrocie kryształu z małym krokiem (np. 0.25°) wokół wybranej osi w kryształach o kąt 360° . Dzięki takiemu pomiarowi rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej nie będzie posiadała artefaktów wynikających z nakładania się obszarów przestrzeni odwrotnej (Rys. 2.4.1b). Będzie można także przeprowadzić dokładniejszą analizę tła, które będzie następnie odjęte od otrzymanego obrazu przestrzeni odwrotnej. Oczywiście tak przeprowadzony pomiar będzie posiadał obszary niezmierzone, co wynika z konstrukcji Ewalda dla takiej geometrii pomiaru. Dlatego należy oś obrotu dobrać tak, aby podczas rekonstrukcji uzyskać kompletne płaszczyzny przestrzeni odwrotnej, które konieczne są do modelowania porządku krótkiego zasięgu.



Rys. 2.4.1 Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej dla związku $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ - płaszczyzna (hk20) dokonana po pomiarze (a) automatycznie zoptymalizowanym do pomiaru pełnej sfery Ewalda oraz (b) po pomiarze zoptymalizowanym do pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego.

Niedostępne w pomiarze obszary mogą być uzupełnione przez zastosowanie symetrii, ale niesie to niebezpieczeństwo zafalszowania obrazu przestrzeni odwrotnej przy błędnie zdefiniowanych elementach symetrii.

Należy pamiętać, że w przypadku pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego zastosowanie odpowiedniego detektora będzie miało duży wpływ na jakość przeprowadzonego pomiaru. Detektor CCD oraz Image Plate posiadają porównywalny zakres dynamiczny i rozdzielczość. Dużą zaletą detektora CCD jest dużo większa prędkość tego detektora. Jednakże sporą wadą jest "przelewanie się" zgromadzonego w jednym pikselu ładunku do sąsiadujących pikseli. W przypadku występowania bardzo słabego rozpraszania dyfuzyjnego w sąsiedztwie silnych refleksów braggowskich zastosowanie detektora Image Plate jest bardziej uzasadnione.

[Estermann M.A. i Steurer W., 1997]. W przypadku pomiarów na synchrotronie najlepszym detektorem jest detektor PILATUS z powodu niezwykle krótkiego czasu odczytu, co jest związane z tym, że każdy piksel ma niezależną elektronikę. Dzięki temu nie występują niepożądane efekty "przelewania" powodujące powstanie artefaktów na obrazie dyfrakcyjnym. Stosunkowo duży ciężar tego detektora jak i jego bardzo wysoka cena są dużą barierą stosowania detektora PILATUS w laboratoriach dyfrakcji rentgenowskiej ze standardowymi źródłami promieniowania.

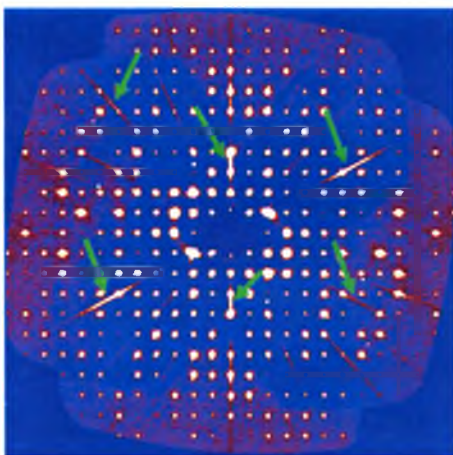
W badaniach rozpraszania dyfuzyjnego duże znaczenie ma także dobór odpowiedniej długości promieniowania rentgenowskiego. W przypadku źródeł laboratoryjnych wybór ten jest praktycznie ograniczony do jednej z dwóch lamp rentgenowskich (zwykle Mo lub Cu). Nowoczesne dyfraktometry posiadają możliwość automatycznej zmiany długości fali. W przypadku układów z wirującą anodą można zmienić pozycję bębna anody (np. układ Rigaku MicroMax-007HF), aby wiązka elektronów padała na wybrany materiał anody. Istnieją również dyfraktometry z dwiema lampami rentgenowskimi zamontowanymi na stałe na goniometrze (np. SuperNova firmy Agilent Technologies - Rys. 2.4.2). Zmiana długości fali promieniowania dokonywana jest automatycznie przez komputer poprzez włączenie odpowiedniej lampy i wybór odpowiednich offsetów dla kąta detektora 2θ .



Rys. 2.4.2 Goniometr z dwiema zamontowanymi na stałe lampami rentgenowskimi (SuperNova firmy Agilent Technologies)

Stosowanie obecnie źródła promieniowania rentgenowskiego nowej generacji, czyli źródła z mikro ogniskiem w połączeniu z wielowarstwowymi monochromatorami lustrzanymi, oprócz dużego wzrostu natężenie promieniowania rentgenowskiego mogą również powodować powstanie dodatkowych niepożądanych efektów dyfrakcyjnych. Okazało się, np., że dla źródeł $\text{MoK}\alpha$ wychodzące z kolimatora promieniowanie jest zanieczyszczone fotonami o niskiej energii. Skutkuje to pojawieniem się dodatkowego

rozpraszania w postaci radialnych smug rozchodzących się wzdłuż niektórych głównych kierunków (zwykle $h00$, $0k0$, $00l$, $hh0$, $h0h$, $0kk$, hhh), co jest wyraźnie widoczne podczas rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej dla dobrze rozpraszających kryształów (Rys. 2.4.3).



Rys. 2.4.3 Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej dla związku $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ - płaszczyzna $0kl$ w temperaturze pokojowej. Wyraźnie widoczne są smugi rozpraszania (zaznaczone strzałkami koloru zielonego) powstałe z powodu niemonochromatycznej wiązki rentgenowskiej (gdy w wiązce pierwotnej występuje promieniowanie o długości fali trzy razy dłuższej niż $\text{MoK}\alpha$).

Dokładna analiza wykazała, że smugi występują wzdłuż kierunków, na których występują silne refleksy braggowskie i pojawiają się w odległości dwa do czterech razy większej niż silny refleks braggowski. Natężenie takiej smugi jest rzędu 0.5% natężenia silnego refleksu braggowskiego niskiego rzędu. Obserwacje te mogą być wyjaśnione przy założeniu, że promieniowanie $\text{MoK}\alpha$ jest zanieczyszczone promieniowaniem białym o niższej energii. Przemawia za tym fakt, że stosunek natężenia I_{hkl} i I_{3h3k3l} dla danego monokryształu i przy danym ustawieniu generatora jest stały. Promieniowanie wychodzące ze źródła pada pod bardzo niskim kątem na lustrzany monochromator (poniżej 1°), co powoduje, że także promieniowanie od długości fali rzędu 2-4 razy dłuższej zostaje odbite od powierzchni monochromatora. Jest to efekt dość niebezpieczny podczas badania rozpraszania dyfuzyjnego, ponieważ może wprowadzić w błąd mniej doświadczonych krystalografów, którzy efekt ten zinterpretują jako rozpraszanie dyfuzyjne. Najprostszym rozwiązaniem uniknięcia tego problemu jest stosowanie dodatkowego filtru np. Al o grubości $100 \mu\text{m}$ za monochromatorem. Filtr taki nieznacznie obniża natężenie wiązki (ok. 10%) jednakże pozwala prawie całkowicie wyeliminować promieniowanie o niepożądanym długości fali (tłumienie dla rozciągniętych smug jest rzędu 95%) [Macchi P., et al., 2012].

W przypadku pomiarów synchrotronowych długość fali promieniowania może być wybrana z ciągłego spektrum przy pomocy podwójnego monochromatora. Ważna jest także rozdzielczość stosowanego monochromatora. Stosunek $\Delta\lambda/\lambda$ powinien być możliwie

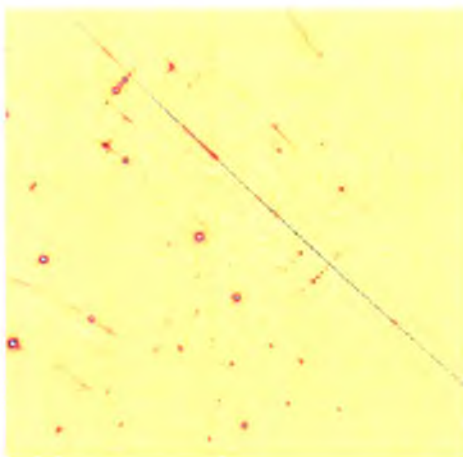
najmniejszy. Do pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego preferowane są długości fali poniżej 1 Å z powodu mniejszej absorpcji kryształu, mniejszego rozpraszania wiązki rentgenowskiej w powietrzu, mniejszej poprawki na polaryzację, oraz mniejszych uszkodzeń powierzchni próbki [Estermann M.A. i Steurer W., 1997]. Z drugiej jednak strony (dla detektora bez tapera) promieniowanie o zbyt krótkiej długości fali, a co za tym idzie bardziej przenikliwe, także może spowodować powstanie niepożądanych efektów w obrazie dyfrakcyjnym. Jeżeli padające promieniowanie nie zostaje zaabsorbowane przez detektor to na jego tylnej obudowie powstanie fluorescencja, która uwidoczni się w postaci pierścieni wokół silnych refleksów braggowskich [Welberry, T.R., et al., 2005].

2.5. Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej

Analiza realnej struktury z krótko zasięgowym uporządkowaniem polega na porównaniu wygenerowanych na podstawie modelu fragmentów przestrzeni odwrotnej z eksperymentalnym obrazem rozpraszania dyfuzyjnego. Jednak podczas pomiarów rentgenowskich przy użyciu dwuwymiarowego detektora otrzymujemy obraz zniekształconej przestrzeni odwrotnej zamiast pojedynczych warstw. Tylko bardzo małe obszary przestrzeni odwrotnej są minimalnie zniekształcone. Dlatego często dla sprawdzenia dyfuzyjności poszczególnych refleksów wykorzystuje się procedurę (gt orient w przypadku oprogramowania CrysAlis^{Pro}), która pozwala tak zorientować kryształ, że badany refleks znajdzie się w centrum detektora i przedstawia w wybranym kierunku niezniekształcony obszar przestrzeni odwrotnej.

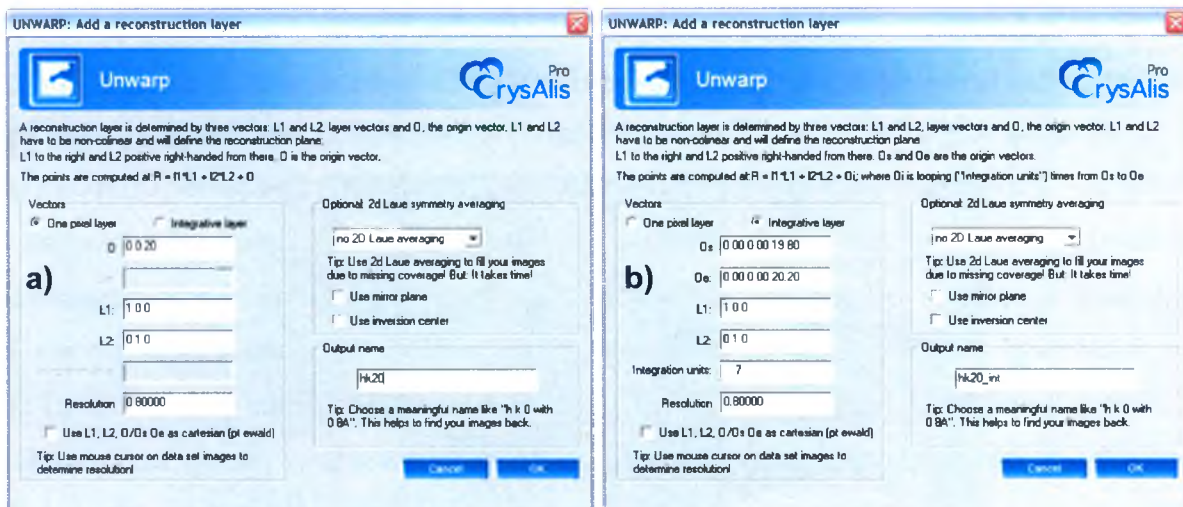
Metoda rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej polega na odtworzeniu nie zniekształconych płaszczyzn sieci odwrotnej na podstawie danych pomiarowych. W tym celu, na podstawie macierzy orientacji⁴, wszystkim pikselom ze zmierzonych ramek pomiarowych przypisuje się niecałkowite wskaźniki Millera. Następnie podczas rekonstrukcji wybranych płaszczyzn odszukiwane są wszystkie piksele (Rys. 2.5.1) należące do zadanych płaszczyzn przestrzeni odwrotnej w celu zrekonstruowania rozpraszania dyfuzyjnego. Kluczowe do tego celu jest prawidłowe określenie macierzy orientacji, gdyż niedokładna macierz orientacji spowoduje niedokładne wyindeksowanie pikseli i zadane płaszczyzny przestrzeni odwrotnej zostaną niepoprawnie zrekonstruowane.

⁴ Macierz orientacji określa ustawienie kryształu w wewnętrznym układzie współrzędnych dyfraktometru. Posiada także informacje o metryce komórki elementarnej. Jest to macierz transformacji dowolnego wektora przestrzeni odwrotnej do wewnętrznych współrzędnych dyfraktometru.



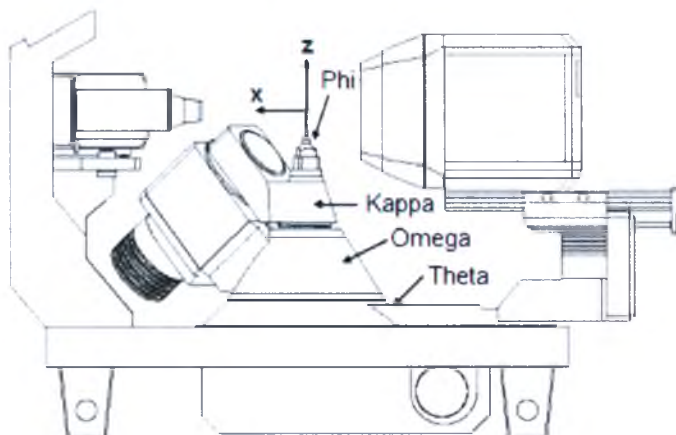
Rys. 2.5.1 Przebieg rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej dla związku $(\text{NbSe}_4)_{10,3}\text{I}$. Zaznaczona linia obrazuje wybrane piksele należące do płaszczyzna (hk20).

Do przeprowadzenia rekonstrukcji przestrzeni odwrotnych przedstawionych w tej dysertacji wykorzystano program CrysAlis^{Pro} [Agilent Technologies, 2010a]. Program ten umożliwia dokonanie rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej nie tylko z danych zebranych na dyfraktometrach firmy Agilent Technologies (dawniej Oxford Diffraction) ale również z danych zebranych na płaskich, dwuwymiarowych detektorach innych firm, takich jak: MAR Reaserch, Rigaku, Dectris czy Bruker AXS. Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej dokonywana jest na płaszczyznach zdefiniowanych trzema wektorami: wektorem definiującym środek płaszczyzny oraz dwoma wektorami definiującymi kierunki krawędzi płaszczyzny (patrz Rys. 2.5.2a). Dzięki tak zdefiniowanym wektorom w danym układzie krystalograficznym można w łatwy sposób przeprowadzić rekonstrukcję dowolnej płaszczyzny z przestrzeni odwrotnej. Program posiada także możliwość rekonstrukcji warstwy składającej się z pewnej uśrednionej liczby płaszczyzn z określonego przedziału przestrzeni odwrotnej. Do tego celu również używane są dwa wektory określające położenie płaszczyzny, a wektor definiujący początek zamieniany jest na dwa wektory definiujące zakres do uśredniania oraz ilość warstw z danego przedziału (Rys. 2.5.2b). Procedura rekonstrukcji takiej warstwy przebiega analogicznie, z tą różnicą że program dokonuje jednocześnie rekonstrukcji określonej ilości warstw z zadanego obszaru przestrzeni odwrotnej, a następnie je uśrednia. Podczas rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej można również uwzględnić symetrię Lauego tj. uśredniać natężenia pikseli symetrycznie równoważnych [Agilent Technologies, 2010b].



Rys. 2.5.2 Sposób definicji warstw podczas rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej w programie CrysAlis^{Pro}. Obrazek (a) przedstawia rekonstrukcję pojedynczej płaszczyzny w przestrzeni odwrotnej. Obrazek (b) przedstawia rekonstrukcję warstwy z zakresu od $l = 19.8$ do 20.2 uzyskanej z uśrednienia 7 płaszczyzn.

Można także przeprowadzić rekonstrukcję przestrzeni odwrotnej bez uwzględnienia komórki elementarnej. W takim przypadku wektory określające płaszczyznę definiowane są na podstawie kartezjańskiego układu współrzędnych dyfraktometru. Początek tego układu współrzędnych umieszczony jest w punkcie przecięcia się wszystkich osi obrotu oraz wiązki pierwotnej. Oś układu kartezjańskiego zorientowane są następujący sposób: oś x skierowana jest w stronę wiązki pierwotnej, oś z skierowana jest pionowo w górę, oś y tworzy z osiami x i z kąt prosty i skierowana jest w stronę dodatnich kątów 2θ (Rys. 2.5.3).



Rys. 2.5.3 Wewnątrz układ współrzędnych dyfraktometru Xcalibur firmy Oxford Diffraction (obecnie Agilent Technologies) [Oxford Diffraction, 2004]

Podczas rekonstruowania przestrzeni odwrotnej należy wprowadzić poprawki na dodatkowe czynniki wpływające na natężenie promieniowania w przestrzeni odwrotnej, takie

jak: czynnik Lorentza, poprawka na polaryzację, tło pochodzące z rozpraszania wiązki pierwotnej w powietrzu oraz absorpcję kryształu [Estermann M.A. i Steurer W., 1997].

Program CrysAlis^{Pro} umożliwia wprowadzenie wszystkich wymienionych powyżej poprawek. Poprawki na polaryzację i czynnik Lorentza wprowadzane są podczas rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej. Poprawka na tło pochodzące z rozpraszania powietrza i kleju także wprowadzana jest podczas rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej. Wartość poprawki dla określonego piksela obliczana jest w następujący sposób: natężenia danego piksela z określonej ilości ramek zdefiniowanej przez użytkownika (maksymalnie jednego run'u) są sortowane, a następnie obliczana jest średnia ze wszystkich wartości piksela bez wartości skrajnych. Inną możliwość określenia wartości tła piksela to określenie jego minimalnej wartości z zadanego zakresu ramek pomiarowych.

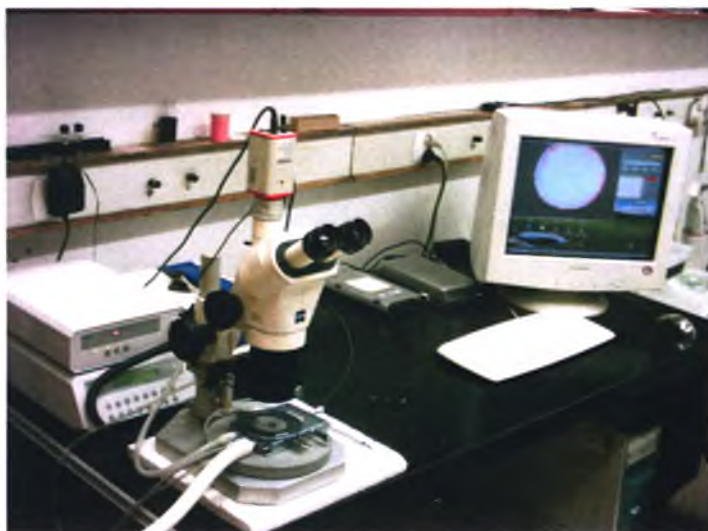
Poprawka na absorpcję obliczana jest przed rozpoczęciem rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej. W tym celu należy określić kształt badanego kryształu na podstawie zdjęć kryształu, następnie podać skład chemiczny lub współczynnik absorpcji. Na podstawie tych informacji program oblicza mapę absorpcji, która jest wykorzystywana do wprowadzenia odpowiednich poprawek [Agilent Technologies, 2010b].

2.6. Wstępne badanie przejść spinowych za pomocą mikroskopu optycznego

W przypadku badania związków kompleksowych z przejściem spinowym istotne jest aby w pierwszym etapie prawidłowo określić temperaturę przejścia spinowego. Ponieważ stan spinowy zależy często od szybkości zmian temperatury ważne jest, aby podczas pomiarów rentgenowskich móc na bieżąco (*in-situ*) monitorować stan spinowy kryształu. Do tego celu w niniejszej dysertacji została wykorzystana optyczna metoda analizy stanu spinowego.

Charakterystyczną cechą przejść spinowych w związkach kompleksowych Fe(II) jest zmiana koloru kryształów podczas przejścia spinowego. Wykorzystując tę własność można bardzo szybko ustalić, czy i w jakiej temperaturze występuje przejście spinowe, a także, określić jego rodzaj [Zubko M., et al., 2010]. Zaproponowana w pracy metoda analizy przejść spinowych polega na analizie temperaturowych zmian trzech składowych koloru (RGB). Pomiar polega na rejestrowaniu zdjęć ze zmianami koloru kryształu z temperaturą. Następnie otrzymany film rozkładany jest, za pomocą specjalnie napisanego do tego celu programu komputerowego, na poszczególne klatki, po czym następuje uśrednianie obrazów np. z 25 klatek (tj. z 1 s). Następnie na uśrednionych w ten sposób zdjęciach wybierany jest obszar, z którego analizowana jest informacja o trzech składowych barwy. Zmiana stanu spinowego z

bezbarnego do czerwonego widoczna jest na zmianach składowej zielonej (patrz Rys. 2.6.1). Dwie inne składowe używane są do wprowadzenia poprawek na światło rozproszone [Goujon A., et al. 2008].



Rys. 2.6.1 Mikroskop stereoskopowy Stemi 2000-C firmy Zeiss z przystawką Linkam THMS 600

W prezentowanej dysertacji wstępne pomiary przeprowadzane były na przystawce Linkam THMS-600 z pompą ciekłego azotu LNP94 oraz mikroskopem stereoskopowym Stemi 2000-C firmy Zeiss dodatkowo wyposażonym w polaryzator oraz analizator. Pomiary były prowadzone zarówno dla wiązki światła przechodzącego jak i odbitego. Do mikroskopu została zainstalowana kolorowa kamera CCD (Mintron 63M1P) posiadająca 795×596 pikseli podłączoną do komputera PC wyposażony w kartę ATI All-in-Wonder Radeon 9000 z portem S-VIDEO (Rys. 2.6.1). Film nagrywany był z kompresją MPEG-2, w której rejestrowanych jest 25 pełnych klatek na sekundę. Przystawka Linkam THMS-600 pracuje w zakresie temperatur od 77.3 K do 973.3 K przy zachowaniu stabilności rzędu 0.1 K. W przypadku używania takiego zestawu pomiarowego eksperyment dokonywany jest najczęściej w trybie światła przechodzącego. Światło przechodzące przez układ jest absorbowane przez okienka przystawki Linkam oraz przez próbkę. Krzywą przejścia spinowego γ_{HS} można otrzymać w przedstawiony poniżej sposób.

Natężenie światła przechodzące przez układ ulega osłabieniu na dolnym okienku, próbce oraz na górnym okienku. Dlatego następujące równania zostały wyprowadzane dla światła koloru zielonego, ale odnoszą się do wszystkich kolorów:

$$I_{GW} = I_{GI} \cdot e^{-\mu_w d_w} \quad (2.6.1)$$

$$I_{GS} = I_{GW} \cdot e^{-\mu_s d_s} \quad (2.6.2)$$

$$I_G = I_{GS} \cdot e^{-\mu_w d_w} \quad (2.6.3)$$

gdzie:

I_{GL} – natężenie światła wychodzącego z źródła światła,

I_{GW} – natężenie światła po przejściu przez dolne okienko,

I_{GS} – natężenie światła po przejściu przez próbkę,

I_G – natężenie światła wchodzącego do mikroskopu,

μ_w – współczynnik absorpcji okienka, d_w – grubość okienka,

μ_s – współczynnik absorpcji próbki, d_s – grubość próbki.

Z równań 2.6.1 do 2.6.3 otrzymujemy:

$$I_G = I_{GL} \cdot e^{-(2\mu_w d_w + \mu_s d_s)} \quad (2.6.4)$$

Ponieważ nie można wyprowadzić ścisłych analitycznych poprawek na światło rozproszone zostało przyjęte, i że zostaje ono wytworzone głównie przez niedoskonałości kryształu [Goujon A., et al. 2008]. Obniża to ostateczną wartość natężenia światła I_G o czynnik $C_D(T) < 1$, który w ogólnym przypadku może być zależny od temperatury. Ostatecznie natężenie zmierzonej zielonej składowej światła pochodzącej z wybranego obszaru na próbce, może być określone przez przemnożenie równania (2.6.4) przez czynnik $C_D(T)$:

$$I_G = C_D(T) I_{GL} \cdot e^{-(2\mu_w d_w + \mu_s d_s)} \quad (2.6.4m)$$

Należy również wprowadzić poprawkę na obniżenie natężenie przechodzącego światła spowodowane efektami niezwiązanymi z badaną próbką (np. kondensacja pary wodnej na okienkach przystawki Linksm. fluktuacje światła lampy itp.). Stosując równanie (2.6.1) i (2.6.3) można zdefiniować I_{G0} jako:

$$I_{G0} = I_{GL} \cdot e^{-2\mu_w d_w} \quad (2.6.5)$$

gdzie: wielkość I_{G0} jest wyznaczona poprzez analizę obszaru oddalonego od próbki.

Dzieląc równanie (2.6.4m) przez równanie (2.6.5), wyciągając logarytm naturalny otrzymujemy:

$$\ln(I_G / I_{G0}) = \ln(C_D(T)) - \mu_s \quad (2.6.6)$$

gdzie $\ln(I_G / I_{G0})$ wyznaczone jest z eksperymentu.

Współczynnik absorpcji próbki (μ_s) można opisać wzorem:

$$\mu_s = [1 - \gamma_{HS}(T)] \mu_{LS} + \gamma_{HS}(T) \mu_{HS} = \mu_{LS} + \gamma_{HS}(T) (\mu_{HS} - \mu_{LS}) \quad (2.6.7)$$

Przy wyprowadzaniu powyższego wzoru wprowadzono następujące założenia: (i) światło przechodzi przez układ pod kątem prostym do płaszczyzn okienek i próbki; (ii) zmiana absorpcji próbki (μ_s) została przybliżona przez ważoną sumę współczynników absorpcji niskiego (μ_{LS}) oraz wysokiego (μ_{HS}) stanu spinowego (wagą jest ułamek molowy - γ_{HS}) (patrz równanie 1.6.7). Jest to najważniejsze założenie, ponieważ pomija wszelkie efekty widmowej korelacji stanów spinowych i traktuje molekuly w niskim i wysokim stanie

spinowym jako izolowane. W analizie zanedbano przesunięcia pasm absorpcji z temperaturą, jako zanedbywane małe w stosunku do rozpiętości widmowej koloru zielonego.

Podstawiając do równanie (2.6.6) równanie (2.6.7) otrzymujemy:

$$\ln(I_G/I_{G0}) = \ln(C_D(T)) - \mu_{LS} - \gamma_{HS}(\mu_{HS} - \mu_{LS}) \quad (2.6.8)$$

Ostatecznie otrzymujemy następujące równanie opisujące ułamek molowy stanu wysokospinowego w zależności od stosunku natężenie składowej zielonej światła przechodzącego przez kryształ do światła przechodzącego przez obszar bez kryształu:

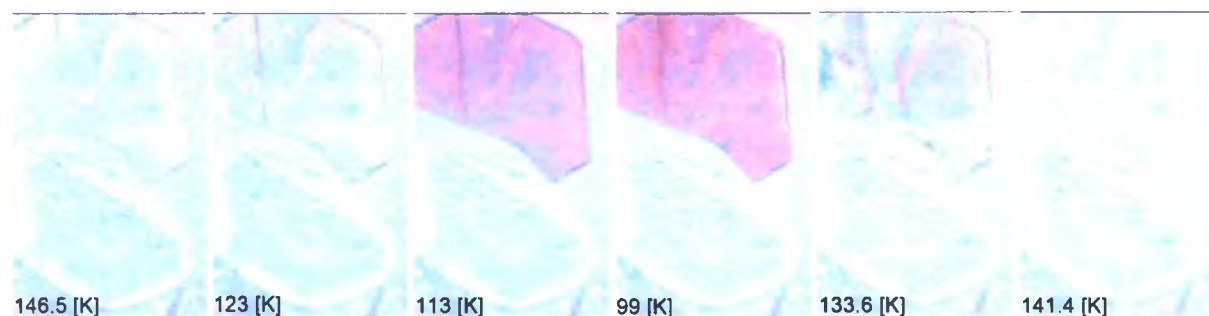
$$\gamma_{HS}(T) = - \frac{\ln\left(\frac{I_G}{I_{G0}}\right) - \ln(C_D(T)) + \mu_{LS}}{(\mu_{HS} - \mu_{LS})} \quad (2.6.9)$$

lub

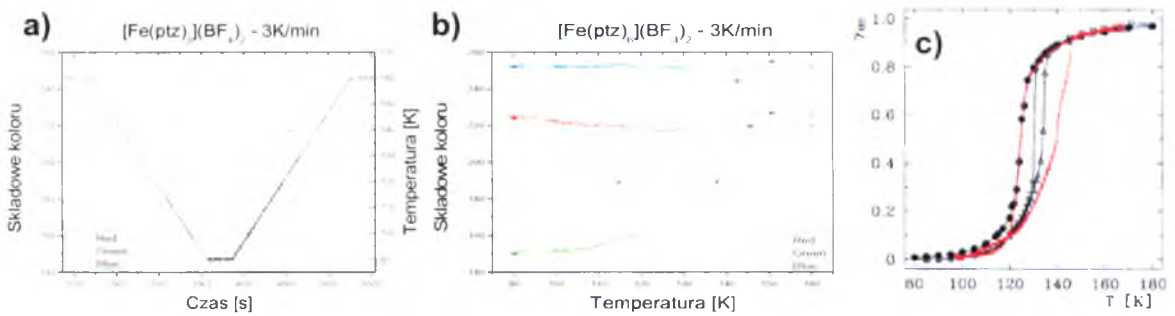
$$\gamma_{HS}(T) = - \frac{\ln\left(\frac{I_G}{I_{G0}}\right) - f(T)}{(\mu_{HS} - \mu_{LS})}, \quad (\mu_{HS} - \mu_{LS}) < 0 \quad (2.6.10)$$

Funkcja temperaturowa $f(T)$ jest funkcją wolno zmienną lub funkcją stałą. Można ją wyeliminować z równania poprzez przeskalowanie wartości minimalnej $\ln(I_G/I_{G0})$ do 0 i przeskalowanie maksymalnej wartości do 1. Zastosowana metoda jest podobna do analizy gęstości optycznej (OD) zaproponowanej przez Goujon et al. [Goujon, A., et al. 2008]. Jednakże należy zaznaczyć, że zaprezentowane podejście ma silne podstawy fizyczne, ponieważ dodatkowo uwzględnia mechanizm absorpcji światła. Oba podejścia dają porównywalne wyniki, ponieważ różnią się praktycznie tylko czynnikiem skalującym.

Wyniki pomiarów dla związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ oraz związku $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ zostały przedstawione na Rys. 2.6.2, a Rys. 2.6.3 przedstawia przeprowadzoną analizę otrzymanych wyników.



Rys. 2.6.2 Otrzymane zdjęcia kryształków $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (górny) i $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (dolny) po rozłożeniu zarejestrowanego filmu na pojedyncze klatki i uśredniania po 25 klatkach. W dolnej części obrazka wpisano temperaturę.



Rys. 2.6.3 Wykresy przedstawiają: (a) zmianę trzech składowych koloru i temperatury (czarna linia) dla związku [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ w funkcji czasu. (b) temperaturową zależność trzech składowych koloru oraz (c) otrzymaną na tej podstawie krzywą γ_{HS} nałożoną na krzywą literaturową otrzymaną w badaniach magnetycznych [Gütlich P., et al. 1994]

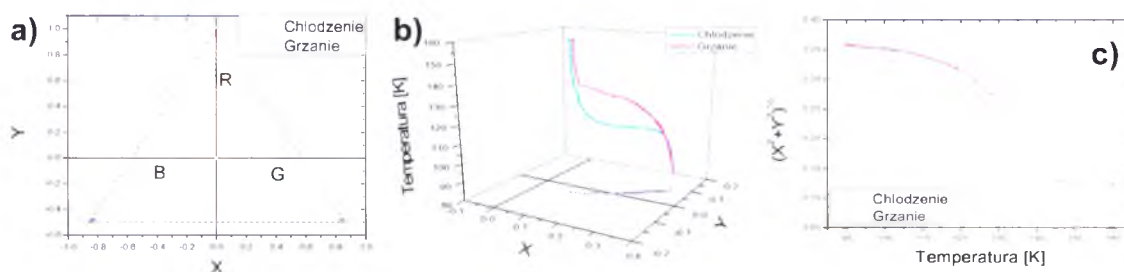
Na otrzymanych obrazkach wyraźnie widać zmianę koloru kryształka [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ podczas przejścia spinowego. Rys. 2.6.3a przedstawia zależność trzech składowych koloru od czasu. Czarną linią zaznaczono zmiany temperatury. Wykres pokazany na Rys. 2.6.3b przedstawia temperaturową zależność trzech składowych koloru. Na obydwu wykresach obserwowana jest wyraźna zmiana dla krzywej koloru zielonego, która odpowiada zmianie koloru kryształu podczas przejścia spinowego. Wyraźnie widoczna jest temperatura przejścia spinowego oraz występująca histereza. Korzystając ze wzorów przedstawionych powyżej została obliczona krzywa przejścia spinowego (γ_{HS}), która została nałożona na krzywą otrzymaną z pomiarów magnetycznych. Otrzymana z pomiarów optycznych krzywa γ_{HS} posiada wszystkie cechy krzywej literaturowej. Podczas cyklu grzania widoczne jest pewne odstępstwo od krzywej literaturowej związane z gradientem temperaturowym próbki.

Pomiary *in-situ* można przeprowadzić również bezpośrednio na czterokolorowym dyfraktometrze wykorzystując kamerę video używaną standardowo do centrowania kryształów. W przypadku takich pomiarów analiza jest bardziej skomplikowana, ponieważ pomiar nie jest dokonywany w geometrii transmisyjnej a rejestrowane światło ulega wielokrotnemu odbiciu na wewnętrznych ściankach kryształu. Nie można także przeprowadzić normalizowania natężenia światła do światła przechodzącego przez obszar bez próbki. Dlatego w celu uzyskania poprawnej informacji o zmianie stanu spinowego w powyższej geometrii została opracowana metoda nazwana "trójkątem kolorów" [Zubko M., et al., 2010]. Polega ona na przetransformowaniu trzech składowych koloru zmierzonego natężenia światła (RGB) do dwuwymiarowego układu współrzędnych XY korzystając z

$$\begin{aligned} X &= \sqrt{\frac{3}{2}} (\text{Green} - \text{Blue}) \\ Y &= \text{Red} - \frac{1}{2} (\text{Green} + \text{Blue}) \end{aligned} \quad (2.6.11)$$

następującego równania:

Taka transformacja powoduje, że idealnie bezbarwny kryształ ($R=B=G$) posiada współrzędne $(0,0)$, które są niezależne od zmian natężenia światła padającego. Natomiast każda zmiana położenia w układzie współrzędnych XY związana jest ze zmianą koloru kryształu. Dlatego w celu analizy stanu spinowego z otrzymanego w ten sposób pomiaru optycznego można wyznaczyć krzywą $\delta_{HS}(T) = 1 - \sqrt{X^2 + Y^2}$, która opisuje przeskalowaną (od 0 do 1) odległość przesunięcia we współrzędnych XY . Metoda "trójkąta kolorów" może być także z powodzeniem zastosowana do analizy pomiarów w trybie transmisyjnym, co zostało przedstawione na Rys. 2.6.4 dla przedstawionego powyżej pomiaru optycznego z wykorzystaniem mikroskopu i przystawki LINKAM dla związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Aby otrzymać krzywą $\delta_{HS}(T)$ odległość przesunięcia przedstawiona na Rys. 2.6.4c musi zostać odpowiednio przeskalowana.



Rys. 2.6.4 (a) Transformacja trzech składowych koloru RGB dla kryształu $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ do współrzędnych "trójkąta kolorów" XY . (b) temperaturowa zależność współrzędnych XY oraz (c) temperaturowa zależność odległości przesunięcia we współrzędnych XY od pozycji $(0,0)$.

Obrazek Rys. 2.6.4a przedstawia przetransformowaną do dwuwymiarowych współrzędnych XY (według równania (2.6.11)) zmianę kolorów pokazaną na wykresie z Rys. 2.6.3a. Liniami przerywanymi zaznaczono trójkąt kolorów, a strzałkami zaznaczono kierunek zmian trzech składowych koloru (czerwony, zielony, niebieski). Zmiana koloru widoczna jest jako przesunięcie na tym wykresie. Trójwymiarowy wykres przedstawiony na Rys. 2.6.4b pokazuje zmianę współrzędnych XY z temperaturą oraz rzut tej zmiany na płaszczyznę XY . Rys. 2.6.4c przedstawia obliczoną odległość przesunięcia we współrzędnych XY . Widać, że krzywa ta posiada już charakter krzywej γ_{HS} , wymaga tylko odpowiedniego przeskalowania i unormowania.

Chociaż zaproponowana metoda optycznej analizy przejść spinowych tzw. "trójkąta kolorów" nie daje dokładnych wartości funkcji przejścia spinowego $\gamma_{HS}(T)$ (nie istnieje bowiem prosta relacja łącząca krzywą $\gamma_{HS}(T)$ i krzywą $\delta_{HS}(T)$), to krzywa ta zachowuje wszystkie własności krzywej $\gamma_{HS}(T)$ uzyskanej metodami magnetycznymi. Na jej podstawie można określić etap przejścia spinowego kryształu podczas prowadzonych pomiarów na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim.

Rozdział 3 Rozpraszanie dyfuzyjne w kryształach z falą gęstości ładunku (CDW)

3.1. Podstawowe informacje dotyczące zjawiska fali gęstości ładunku

W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku odkryto wiele metali, które podczas chłodzenia wykazywały przejście fazowe innego typu niż przejścia magnetyczne (np. dla metali żelaza czy niklu) albo przejścia do stanu nadprzewodzącego w temperaturach bliskich 0 K dla takich metali jak ołów czy aluminium. Nowo odkryte przejście fazowe występowało w temperaturach zarówno poniżej jak i powyżej temperatury pokojowej. Materiały te wykazywał dodatkowo anizotropowe i nieliniowe własności elektryczne oraz gigantyczne stałe dielektryczne. Możliwość istnienia takiego przejścia fazowego przewidział na bazie rozważań teoretycznych Sir Rudolpha Peiersa, który zaproponował teorię tworzenia się fal gęstości ładunku w kwasi-jednowymiarowych metalach [Thorne R.E., 1996].

Zjawisko występowanie fali gęstości ładunku (CDW - **C**harge **D**ensity **W**ave) polega na powstaniu modulacji gęstości elektronowej związanej z drobnym przemieszczeniem atomów w jedno wymiarowych przewodnikach. Występowanie zjawiska CDW związane jest z obniżeniem energii układu podczas formowania się przerwy energetycznej na poziomie Fermiego [Thorne, R.E., 1996]. Gęstość elektronowa w takich układach może być opisana za pomocą równania:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r} + \varphi) \quad (3.1.1)$$

gdzie ρ_0 jest niezdeformowaną gęstością elektronową, \mathbf{k}_F jest wektorem falowym Fermiego, a ρ_0 i φ amplitudą i fazą funkcji modulacji [Grüner, G., 1988].

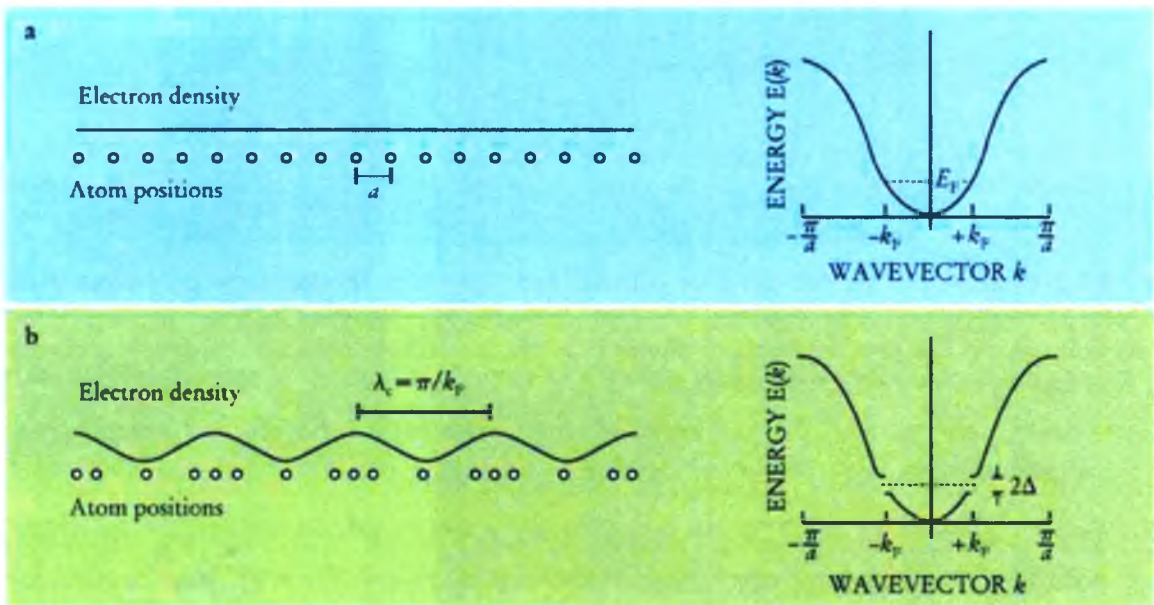
W wielu innych typach ciał stałych obserwowane są podobne modulacje, jednakże zjawisko CDW charakteryzuje się: oddziaływaniem elektron-fonon (tak jak w klasycznym nadprzewodnictwie), powstawaniem przerwy elektronowej na powierzchni Fermiego oraz tym, że długość fali modulacji λ_c opisany jest równaniem:

$$\lambda_c = \frac{\pi}{\mathbf{k}_F} \quad (3.1.2)$$

Długość fali modulacji może być zarówno współmierna jak i niewspółmierna z periodem sieci krystalicznej (tzn. stosunek długości fali i parametrów sieciowych jest odpowiednio liczbą wymierną lub niewymierną).

Rozważmy jednowymiarowy przewodnik zbudowany z łańcuchów, w których atomy oddalone są od siebie na odległość a . Wówczas dozwolone stany przewodnictwa tworzą wówczas pasma. W temperaturach bliskich 0 K elektrony obsadzają stany wewnątrz

powierzchni Fermiego, tj. o energiach niższych niż energia Fermiego (E_F) i wektorze falowym krótszym niż wektor Fermiego (\mathbf{k}_F). Stany powyżej E_F będą wówczas nieobsadzone. W takiej konfiguracji pojawienie się przerwy energetycznej na poziomie Fermiego spowodowałoby obniżenie energii układu. W swoich pracach Sir Peiers wykazał, że modulacja pozycji atomowych u_n w formie $\delta u_n = \delta u \cos(Qz + \phi)$ (gdzie wektor falowy $Q=2\mathbf{k}_F$, a długość fali wynosi $\lambda_c = \frac{\pi}{k_F}$) spowoduje pojawienie się przerwy energetycznej w pozycji $\pm k_F$ (Rys. 3.1.1). Wielkość powstałej przerwy (Δ) jest proporcjonalna do względnego wychylenia atomów [Thorne, R.E., 1996]. Obniżenie energii związane z powstaniem małego przesunięcia atomów jest rzędu $\delta u^2 \ln(\delta u)$. Zaburzenie sieci krystalicznej wiąże się jednak z zwiększeniem energii, które jest proporcjonalne do δu^2 . W rezultacie tylko dla małych zaburzeń sieci krystalicznej obserwuje się zysk energetyczny związany z oddziaływaniem elektron-fonon w porównaniu do układu niezdeformowanego.

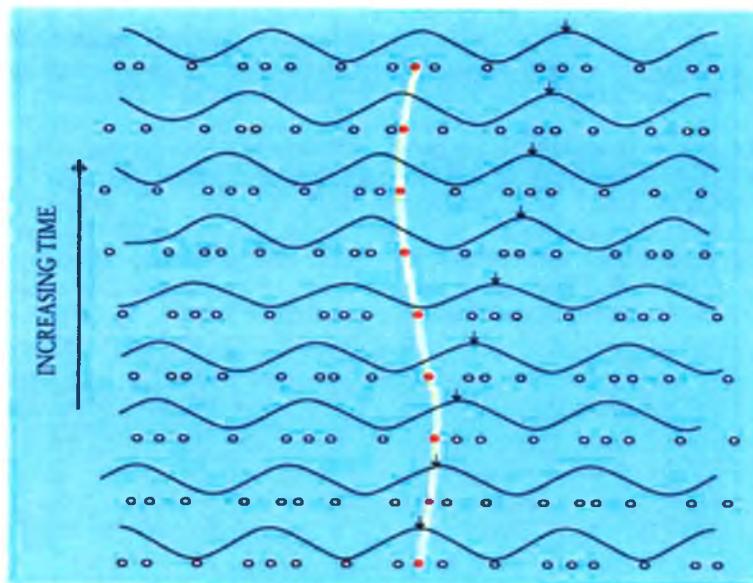


Rys. 3.1.1 Schemat powstawania fali gęstości ładunku w jednowymiarowym przewodniku. Układ (a) z równomiernie rozmieszczonymi atomami może obniżyć swoją energię poprzez powstanie fali gęstości ładunku (b) związanej z modulacją gęstości elektronowej i pozycji atomowych. Powstająca fala ma długość $\lambda_c = \pi/k_F$ i powoduje powstanie przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego dla $k = \pm k_F$.

Dla niskich temperatur stan CDW będzie zatem stanem o niższej energii, czyli stanem podstawowym. W wyższych temperaturach termicznie wzbudzone elektrony zaczynają obsadzać poziomy powyżej E_F , a co za tym idzie przerwa energetyczna i zaburzenie sieci maleje. Prowadzi to do przejścia fazowego drugiego rodzaju. Temperaturę, w której następuje przejście fazowe pomiędzy stanem metalicznym a stanem CDW określa się jako temperaturę

Peiersa (T_P). Powyżej T_P układ jest metalem, a poniżej T_P układ jest półprzewodnikiem z przerwą energetyczną zależną od temperatury ($\Delta(T)$) [Grüner, G., 1988].

Bardzo ciekawym zjawiskiem występującym w związkach CDW jest przesuwanie się fal gęstości ładunku względem sieci krystalicznej podczas przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego (Rys. 3.1.2). Pod wpływem ruchu fali gęstości ładunku atomy sieci krystalicznej oscylują powodując przesuwanie elektronów przewodnictwa i powstanie przepływu prądu elektrycznego [Thorne, R.E., 1996].

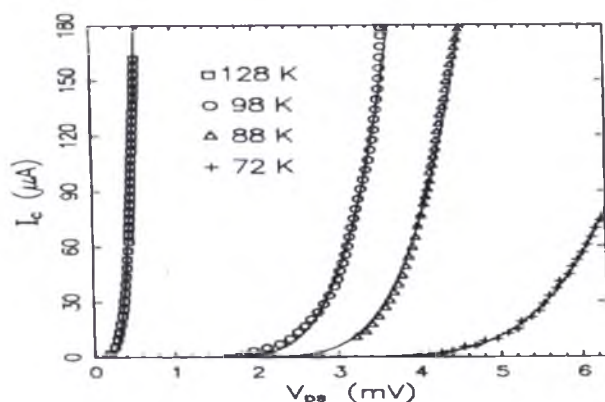


Rys. 3.1.2 Przesuwanie się fali gęstości ładunku pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego wzdłuż kierunku łańcucha atomów. Rysunek przedstawia kolejne kroki czasowe. Wraz z przesuwaniem się fali gęstości ładunku atomy oscylują (co zostało pokazane na przykładzie atomu oznaczonego na czerwono) [Thorne, R.E., 1996].

Pomimo tego, że ruch nośników spowodowany przesuwaniem się fali gęstości ładunku jest kolektywny nie prowadzi do powstania stanu nadprzewodzącego. Kolektywny ruch nośników jest tłumiony przez niedoskonałości sieci krystalicznej, granice ziaren czy efekty powierzchniowe prowadząc do wartości oporu elektrycznego różnej od zera [Grüner, G., 1988]. Co więcej fala gęstości ładunku jest zwykle zaczepiona (*pinned*) do węzłów sieci krystalicznej. W przypadku współmiernej modulacji gęstości, fala będzie miała preferowane ustawienie względem sieci krystalicznej i podczas przesuwania energia takiej fali będzie oscylowała z periodycznością λ_C . Natomiast w przypadku niewspółmiernej modulacji gęstości, jak ma to miejsce w przypadku większości jednowymiarowych metali, powstające fale są zaczepione na defektach sieci krystalicznej. W takim wypadku fala gęstości będzie minimalizowała swoją energię poprzez dostosowanie pozycji do występowania defektów sieci w taki sposób, aby maksimum fali znajdowało się na defekcie. W przypadku występowania

kilku defektów sieci fale gęstości deformują się tak, aby zoptymalizować swoją energię względem defektów sieci krystalicznej [Thorne, R.E., 1996].

Dla fal modulowanych współmiernie jak i modulowanych niewspółmiernie obserwuje się pewną graniczną wartość przyłożonego napięcia, dla którego fale pozostają przyczepione do sieci krystalicznej lub defektów sieci krystalicznej. Wartość ta zależy od gęstości defektów sieci krystalicznej. Dopiero po przekroczeniu wartości progowej obserwuje się powstanie prądu elektrycznego. Przykład takiego zachowania został przedstawiony na Rys. 3.1.3 dla związku NbSe_3 .



Rys. 3.1.3 Zależność natężenia prądu fali gęstości ładunku od przyłożonego napięcia dla związku NbSe_3 dla kilku wybranych temperatur. Poniżej napięcia progowego fale gęstości ładunku pozostają przyczepione do defektów sieci krystalicznej [Maher, M.P., 1995].

Badania układów z falą gęstości ładunku prowadzone są różnymi technikami pomiarowymi. Podczas przejścia Peiersa obserwuje się wyraźne maksimum na krzywej oporu elektrycznego (patrz Rys. 3.2.1.1a). Metody dyfrakcyjne także z powodzeniem stosowane są do badania takich układów, ponieważ pojawienie się modulacji pozycji atomowych skutkuje pojawieniem się refleksów satelitarnych na obrazie dyfrakcyjnym. Refleksy satelitarne występują w pozycjach $\pm m\mathbf{q}$, gdzie m jest liczbą naturalną określającą rząd satelity, a wektor \mathbf{q} jest wektorem odpowiadającym periodyczności modulacji sieci krystalicznej. Refleksy satelitarne są zwykle 10^{-2} do 10^{-5} rzędów słabsze niż refleksy braggowskie, dlatego zwykle obserwuje się je tylko dla małych wartości m [van Smaalen S., 2005]. Pomiar dyfrakcji elektronów mogą dostarczyć dodatkowych informacji dotyczących refleksów satelitarnych, ponieważ wiązka elektronów oddziałuje silniej z materią, co skutkuje wyższymi natężeniami refleksów dyfrakcyjnych.

Z analizy temperaturowej zależności natężenia refleksów satelitarnych można wyznaczyć temperaturę Peiersa [Böhm H., 1987], natomiast analiza położenia refleksów satelitarnych dostarcza informacji czy badana modulacja ma charakter współmierny, czy

niewspółmierny. Do tego celu należy prześledzić temperaturową zależność wektora modulacji. Wiele informacji dotyczącej zjawiska CDW można uzyskać przez rozwiązanie struktury modulowanej [Kusz J. i Böhm H., 1993].

W poniższym rozdziale pracy przeprowadzono analizę związku $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ w którym fali gęstości ładunku (CDW) towarzyszy rozpraszanie dyfuzyjne.

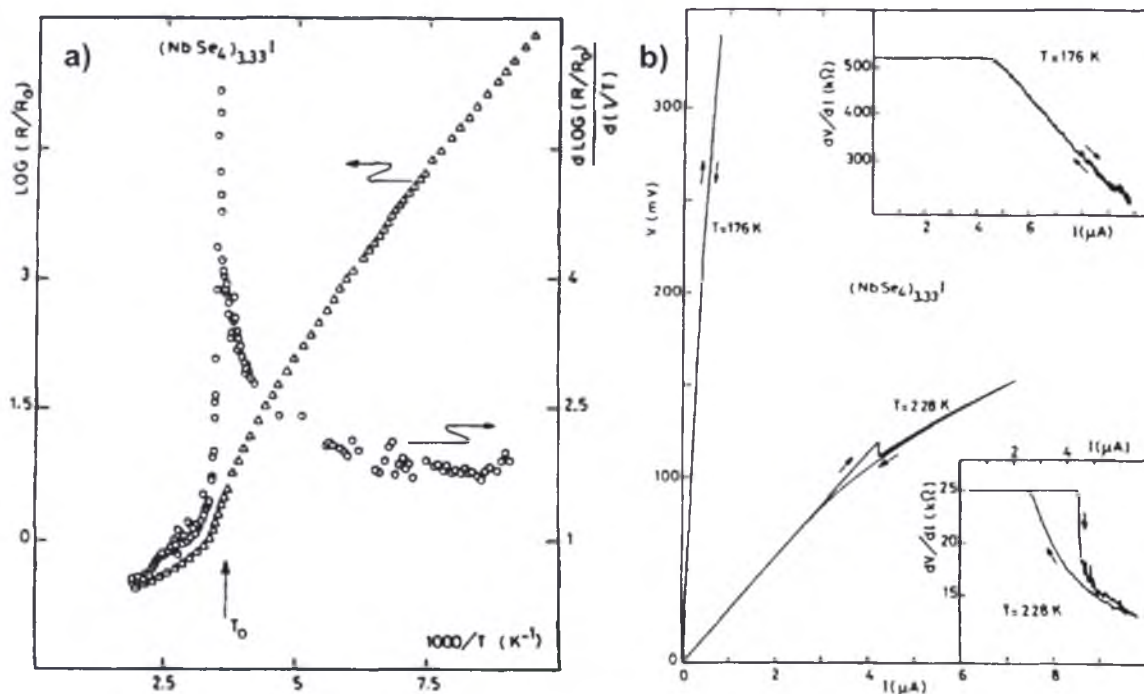
3.2. Rozpraszanie dyfuzyjne w związku $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$

3.2.1. Przegląd literatury dotyczącej związku $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$

$(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ należy do związków z falą gęstości ładunku (CDW) typu $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$, w których $\text{M} = \text{Nb}$ lub Ta , $\text{X} = \text{S}$, Se lub Te , $\text{Y} = \text{Cl}$, Br lub I oraz $n = 1, 2, 3, 10/3$. Związki te mają budowę łańcuchową i wykazują bardzo interesujące właściwości fizyczne [Sekine T., et al. 1985; Petravić M., et al. 1989a; Petravić M., et al. 1989b; Smontara A., et al., 1992; Vučić Z., et al., 1996]. $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ krystalizuje w tetragonalnej grupie przestrzennej $P4/mcc$ o parametrach sieciowych $a = 9.464 \text{ \AA}$, $c = 31.906 \text{ \AA}$ (w 300 K). Struktura ma silnie jednowymiarowy charakter jeśli chodzi o własności przewodnictwa i składa się z kolumn utworzonych z atomów Nb i Se ułożonych w antypryzmy. Atomy Nb tworzą łańcuch wzdłuż tetragonalnego kierunku c . Atomy jodu są położone w dwóch różnego typu kanałach pomiędzy kolumnami NbSe_4 [Meerschaut A., et al., 1984].

Według danych literaturowych związek $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ wykazuje nieliniowe własności transportowe związane z falą gęstości ładunku (CDW) podczas schłodzenia poniżej temperatury 285 K. W temperaturze pokojowej związek jest półmetalem, który poniżej przejścia CDW przechodzi w półprzewodnik (Rys. 3.2.1.1) [Wang Z.Z., et al., 1983]. Struktura $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ jest podobna do struktury związków $(\text{MSe}_4)_3\text{I}$ [Izumi M., et al., 1984; Taguchi I., et al., 1986; Starešinić D., et al., 2005; Starešinić D., et al., 2006; Dvoršek D., et al., 2006a] oraz $(\text{MSe}_4)_2\text{I}$ [Fujishita H., et al., 1984; Lorenzo J.E., et al., 1998; Smontara A., et al., 1999], gdzie $\text{M} = \text{Ta}$ lub Nb , oraz wykazuje podobne własności transportowe. Za pomocą metody dyfrakcji elektronów (SAED) [Dvoršek D., et al., 2006b] oraz obliczeń struktury pasmowej [Roucau C., et al., 1984] stwierdzono, że przejście fazowe w $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ ma charakter Peierlsa. Podczas wielokrotnego przechodzenia przez obszar przemiany fazowej obserwuje się histerezę, która zależy od elektrycznej historii próbki. Podobne zjawisko było obserwowane na związku NbSe_3 , który wykazuje zjawisko przesunięcia fali CDW pod wpływem zastosowania zewnętrznego pola elektrycznego [Butaud P., et al., 1984]. Na bazie pomiarów jądrowego rezonansu magnetycznego (*Nuclear Magnetic Resonance - NMR*)

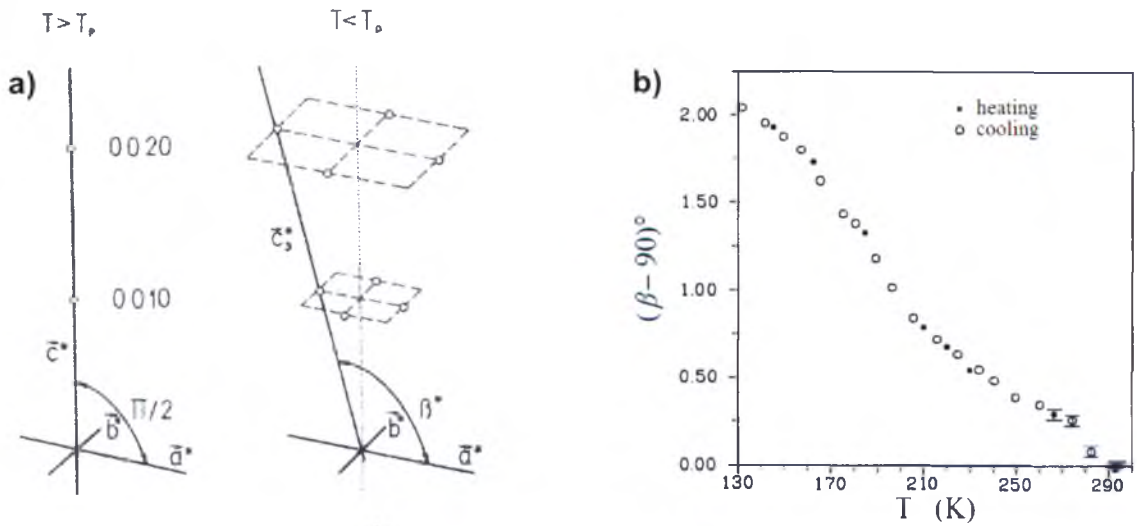
stwierdzono, że nieliniowa przewodność w temperaturze 285 K związana jest z fluktuacjami fali gęstości ładunku [Gressier P., et al., 1984]. Efekt ten był również szczegółowo badany dla związku NbSe_3 [Butaud P., et al., 1984].



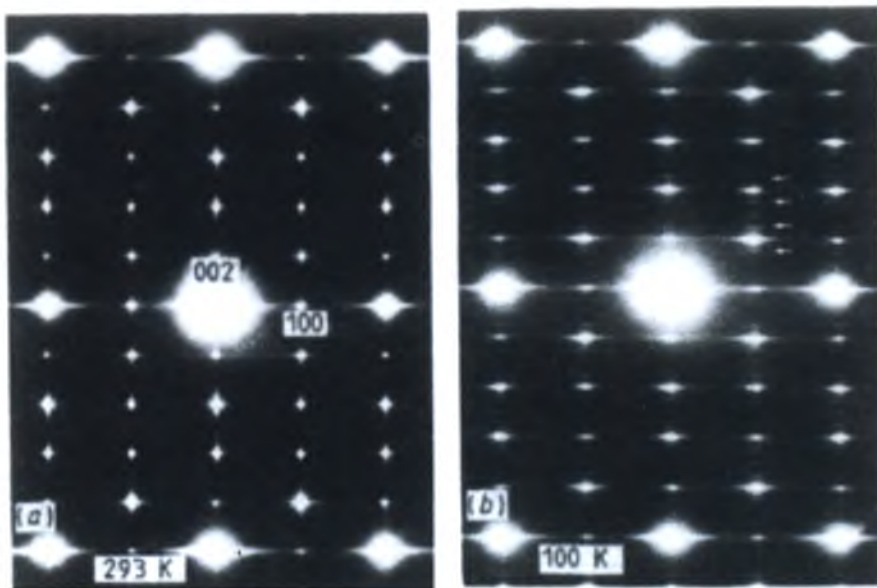
Rys. 3.2.1.1 (a) Zmiana logarytmu oporności oraz jego pochodnej w funkcji odwrotności temperatury oraz (b) zmiana charakterystyk $V(I)$ oraz ich pochodnych w funkcji przyłożonego napięcia dla temperatury 176 K i 228 K. Wstawki pokazują nieliniowość charakterystyk prądowo napięciowych oraz występowanie histerezy [Wang Z.Z., et al., 1983].

Badano także zmiany obrazu dyfrakcyjnego zachodzące w niskich temperaturach dla $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ [Vučić Z., et al., 1993]. Podczas chłodzenia poniżej temperatury 285 K badany związek przechodzi do układu jednoskośnego, czego rezultatem jest pojawienie się czterokrotnego zbliźniczenia (Rys. 3.2.1.2a). Z pozycji maksimum rozszczepionych pików braggowskich obliczono parametr sieciowy β , którego temperaturową zależność pokazuje Rys. 3.2.1.2b [Vučić Z., et al., 1996]. Grupa przestrzenna oraz struktura fazy niskotemperaturowej nie zostały jednak dotychczas wyznaczone.

Związek $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ był również badany metodami: dyfrakcji elektronów (Rys. 3.2.1.3) [Dvoršek D., et al., 2006b], oraz termosyły [Prodan A., et al., 2010]. Autorzy wnioskowali, że tworzenie się fali gęstości ładunku jest w dużym stopniu zależne od drobnych odstępstw od idealnej stechiometrii, które wpływają na fizyczne właściwości tego związku.

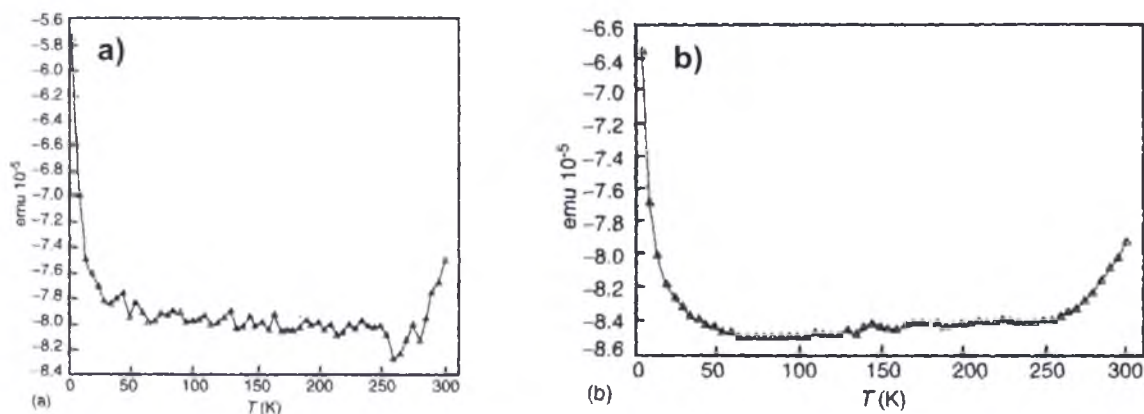


Rys. 3.2.1.2 Schemat mechanizmu rozszczepienie refleksów Bragowskich podczas przejścia fazowego w $T = 285$ K. Wykres (a) przedstawia temperaturową zależność parametru jednoskośnego β , który jest miarą wielkości rozszczepienia refleksów braggowskich. Wykres (b) przedstawia temperaturową zależność odstępstwa kąta β od wartości 90° [Vučić Z., et al., 1996]



Rys. 3.2.1.3 Obraz płaszczyzny $h1$ uzyskany z dyfrakcji elektronów na związku $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ w temperaturze (a) 293 K oraz (b) 100 K [Dvoršek D., et al., 2006b].

Na monokryształach $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ prowadzone były także pomiary magnetyczne (z wykorzystaniem magnetometru SQUID) z osią c ustawioną równoległe oraz prostopadle do linii sił pola magnetycznego (Rys. 3.2.1.4). Pomiary te wykazały, że związek ten w zakresie temperatur od 4.2 K do temperatury pokojowej jest diamagnetykiem [Shuiquan D., et al., 1995].



Rys. 3.2.1.4 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej monokryształu $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ mierzonej z ustawieniem monokryształu (a) osią c równoległą do kierunku linii sił pola magnetycznego i (b) osią c prostopadłą do kierunku linii sił pola magnetycznego [Shuiquan D., 1995].

Przedstawione poniżej badania zostaną opublikowane w pracy wysłanej do czasopisma *Physical Review B* [Kusz J., et al., 2012a].

3.2.2. Eksperyment

Monokryształy $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ były otrzymane na Uniwersytecie Acadia (Wolfville, Nova Scotia) w Kanadzie metodą wygrzewania stechiometrycznej mieszanki czystych pierwiastków chemicznych Nb, Se oraz I pod próżnią w temperaturze 700°C przez 15 dni w ampułach kwarcowych. W hodowli otrzymano dwa rodzaje monokryształów: o parametrach sieciowych $a = b = 9.464 \text{ \AA}$, $c = 31.906 \text{ \AA}$ oraz $a = b = 9.485 \text{ \AA}$, $c = 19.081 \text{ \AA}$. Odpowiada to związkom $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ oraz $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ [Gressier P., et al., 1985]. Pomiary rentgenowskie przeprowadzono na dwóch monokryształach $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ w kształcie igieł o rozmiarach $0.05 \times 0.05 \times 0.38 \text{ mm}^3$ oraz $0.04 \times 0.05 \times 0.33 \text{ mm}^3$ przyklejonych do kapilar kwarcowych.

Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 80 - 300 K na czterokołowym dyfraktometrze Xcalibur firmy Oxford Diffraction (obecnie Agilent Technologies) wyposażonym w kamerę CCD Sapphire3 oraz w monochromator grafitowy na promieniowaniu Mo $K\alpha$. Dzięki uprzejmości dr. M. Winter i dr. Z Gal z Agilent Technologies w ramach testowania dyfraktometru pomiary zostały także powtórzone w 100 K na czterokołowym dyfraktometrze SuperNova firmy Agilent Technologies wyposażonym w kamerę CCD Atlas oraz lampę o anodzie miedzianej z mikroogniskiem. Niskotemperaturowe pomiary były prowadzone w strumieniu zimnego azotu przy użyciu przystawek temperaturowych firmy Oxford Cryosystems.

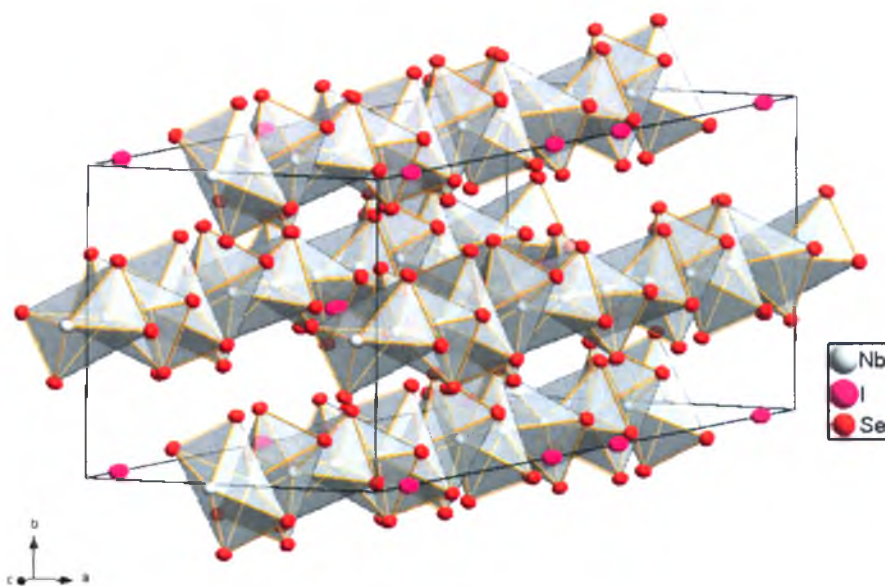
Pomiary rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego były dodatkowo powtórzone na dyfraktometrze Rigaku wyposażonym w rotującą miedzianą anodę MicroMax-007HF oraz detektor CCD Saturn 944+ w temperaturze pokojowej w modzie ϕ -scan z krokiem 0.5° .

Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej została przeprowadzona przy użyciu programu CrysAlis^{Pro} [Agilent Technologies,2010a] korzystając z procedur opisanych w rozdziale 1.4.5.

Pomiary dyfrakcji elektronów (SAED) zostały przeprowadzone w Instytucie Jožefa Stefana w Lublanie, (Słowenia), w temperaturze pokojowej przy użyciu mikroskopu TEM (Jeol JEM 2010F) przy napięciu przyspieszającym 200 kV.

3.2.3. Struktura fazy wysokotemperaturowej.

Rentgenowska analiza strukturalna, przeprowadzona w różnych temperaturach potwierdziła, że struktura związku $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}$ powyżej temperatury 285 K należy do układu tetragonalnego o parametrach sieciowych $a = 9.4644(6) \text{ \AA}$, $c = 31.906(2) \text{ \AA}$ (dla 300 K) i opisana jest grupą przestrzenną $P4/mcc$ (nr 124).

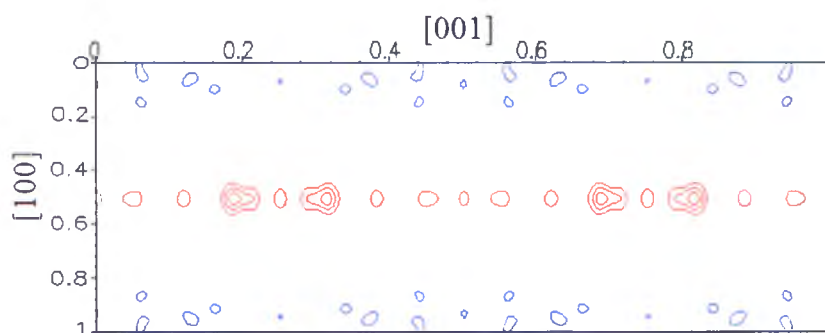


Rys. 3.2.3.1 Struktura krystaliczna związku $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}$ w temperaturze 300 K (SG: $P4/mcc$, $Z=2$).

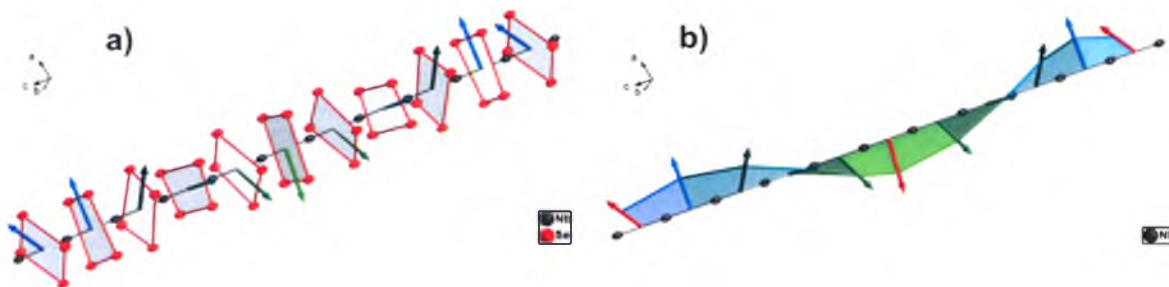
Struktura została rozwiązana za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SHELXS97 oraz udokładniona przy użyciu programu SHELXL97 [Sheldrick G.W., 2008]. Wszystkie atomy zostały udokładnione z anizotropowymi czynnikami temperaturowymi i uzyskano parametr zgodności $R_1 = 0.032$ (Rys. 3.2.3.1). Pozostałe parametry udokładnienia zostały zebrane w Tabeli 3.2.4.1. Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami otrzymanymi przez Meerschaut et al. [Meerschaut A., et al., 1984].

Na mapie różnicowej Fouriera zaobserwowano słabe maksima, co jest związane z wysoką absorpcją badanego związku (29.034 mm^{-1} dla promieniowania $\text{Mo K}\alpha$ oraz 58.222 mm^{-1} dla promieniowania $\text{Cu K}\alpha$). W otrzymanej strukturze niepokój może jedynie budzić duża asymetria czynników temperaturowych atomów jodu tj. ich wydłużenie w kierunku c . Dla atomów jodu leżących w kanale $[00z]$ stosunek głównych osi elipsoidy termicznej w

kierunku [001] do kierunku [100] wynosi $U_{11}/U_{33}=5.2$, a dla atomów jodu leżących w kanale $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} z]$ stosunek ten jest jeszcze większy i wynosi $U_{11}/U_{33}=8.9$. Może to sugerować, że atomy jodu będące słabo związane w strukturze krystalicznej mogą się przemieszczać wzdłuż kanału, czyli może występować pewnego rodzaju nieporządek dynamiczny. Aby sprawdzić tą hipotezę przeprowadzono dodatkowo obliczenia mapy różnicowej Fouriera oraz rozkładu gęstości elektronowej metodą maksimum entropii [Collins D.M., 1982]. Obliczenia wykazały, że w kanale $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} z]$ poza pozycjami obsadzonymi przez atomy jodu występuje bardzo niewielka resztkowa gęstość elektronowa. (w porównaniu do liczby elektronów atomów jodu), (Rys. 3.2.3.2). Po wstawieniu w pozycję maksimum (resztkowej gęstości elektronowej oddalonej o $1.69(8)$ Å od atomu jodu w kanale $[\frac{1}{2}/\frac{1}{2}z]$) dodatkowego atomu jodu uzyskuje się czynnik obsadzenia równy $0.0469(7)$ oraz parametr zgodności $R1=0.0297$.

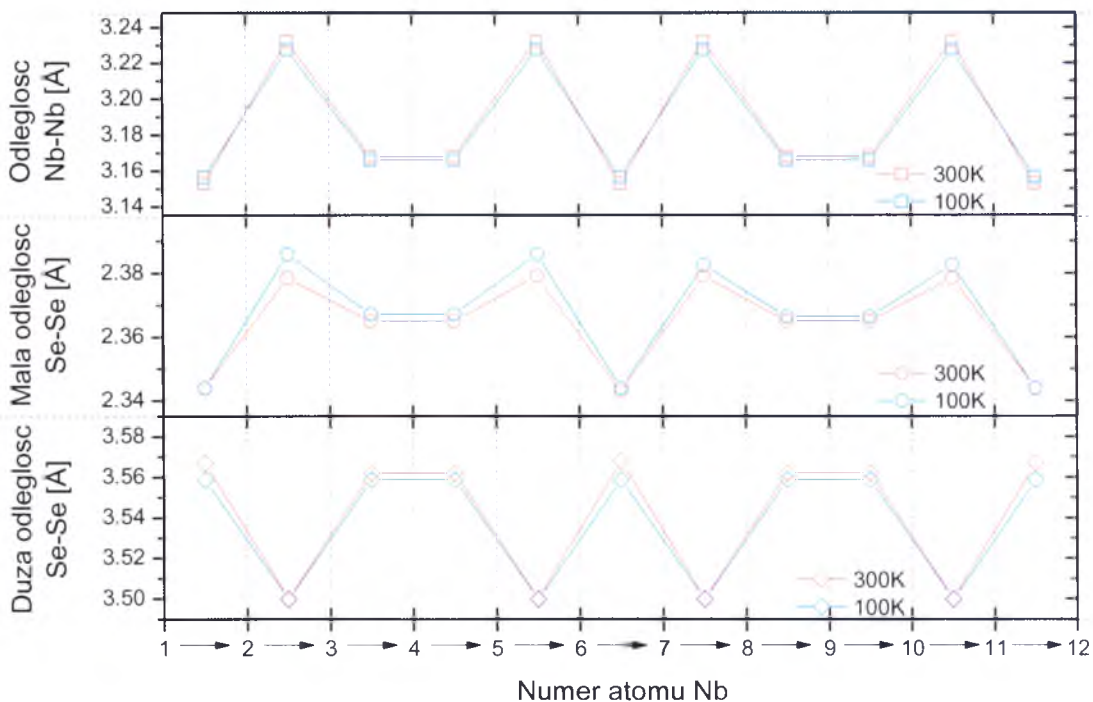


Rys. 3.2.3.2 Różnicowa mapa Fouriera dla związku $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}$ w temperaturze 300 K. Kolorem czerwonym zaznaczono dodatnią, a kolorem niebieskim ujemną resztkową gęstość elektronową. Poziomice umieszczono, co $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Maksima gęstości elektronowej znajdują się w pozycji $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.195)$ oraz pozycjach symetrycznie ekwiwalentnych.



Rys. 3.2.3.3 Zmiany ułożenia prostokątów Se_4 w komórce elementarnej $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}$. Rysunek (a) przedstawia prostokąty Se_4 oraz wektory określające ich orientacje. Rysunek (b) przedstawia przebieg skrętności prostokątów Se_4 . Kolorem czerwonym zaznaczono wektory, po których następuje zwrot skrętności.

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że struktura składa się z łańcucha antypryzm NbSe_4 biegnących wzdłuż kierunku c słabo powiązanych ze sobą przez atomy jodu. Każdy atom niobu związany jest z 8 atomami selenu (Rys. 3.2.3.1). Atomy selenu tworzą prostokąty leżące w płaszczyźnie ab , które obracają się wzdłuż osi c zgodnie, a następnie przeciwnie do ruchu wskazówek zegara tworząc układ pseudo śrubowy (Rys. 3.2.3.3).



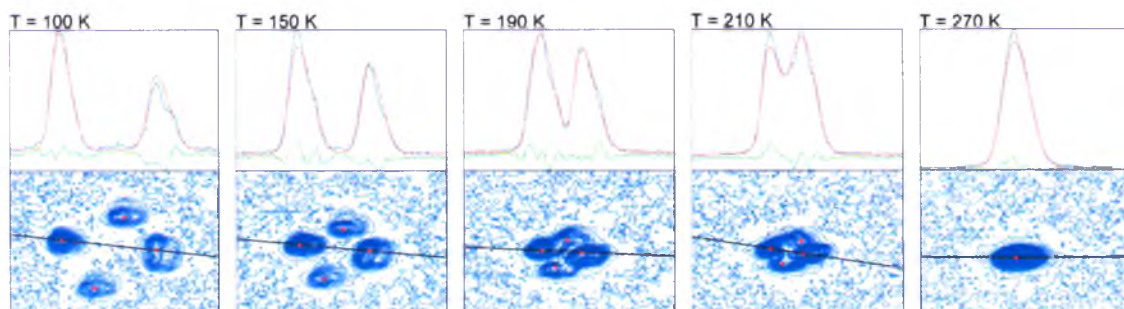
Rys. 3.2.3.4 Odległości Nb-Nb (a) oraz małe (b) oraz duże (c) odległości Se-Se w temperaturach 300 K (czerwony) i 100 K (niebieski).

Atomy niobu grupują się w podwójne Nb-Nb oraz potrójne Nb-Nb-Nb łańcuchy atomów. Względnie duża wartość parametru c komórki elementarnej jest wynikiem grupowania się atomów niobu oraz symetrii zwierciadlanej prostopadłej do osi c (Rys. 3.2.3.4). Prostokąty utworzone z atomów Se są obrócone względem siebie (wokół osi c) o kąt równy około 45° . Pięć prostokątów Se_4 obróconych jest zgodnie z ruchem wskazówek zegara, a następne pięć przeciwnie do ruchu wskazówek zegara (Rys. 3.2.3.3). Zmiana kierunku obrotu związana jest z występowaniem w strukturze płaszczyzn lustrzanych m prostopadłych do osi c na pozycjach $[000]$ oraz $[00\frac{1}{2}]$. Tak więc, na komórkę elementarną przypada 10 jednostek strukturalnych $NbSe_4$.

Atomy jodu znajdują się w dwóch symetrycznie niezależnych kanałach. W pierwszym typie kanałów biegnącym wzdłuż kierunku $[00z]$ znajdują się cztery atomy jodu, które są związane z czterema atomami selenu. W drugim typie kanałów biegnących wzdłuż $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}z]$ znajdują się dwa atomy jodu słabo związane z ośmioma atomami selenu (Rys. 3.2.3.1).

3.2.4. Struktura fazy niskotemperaturowej.

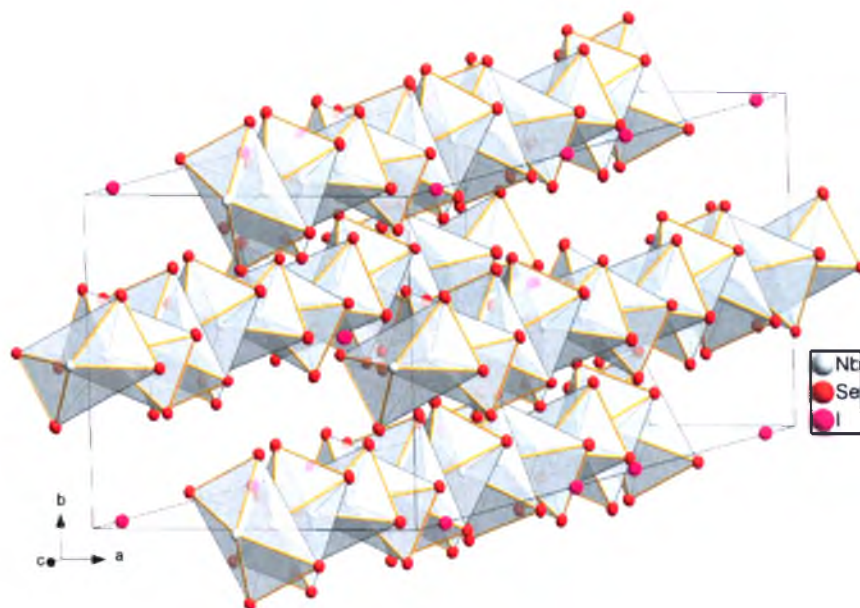
Podczas chłodzenia kryształów poniżej temperatury 285 K następuje przejście fazowe z fazy tetragonalnej do jednoskośnej, co prowadzi do czterokrotnego zbliżniczenia. Na dwuwymiarowym obrazie przestrzeni odwrotnej (Rys. 3.2.4.1) obserwowane jest to jako rozszczepienie refleksów braggowskich, z wskaźnikami Millera $l \neq 0$, na cztery piki.



Rys. 3.2.4.1 Dopasowanie czterech trójwymiarowych funkcji Gaussa do dyfrakcyjnego pików 6,2,15. Kolorem niebieskim zaznaczono dane eksperymentalne, kolorem czerwonym dopasowywane krzywe, a kolorem zielonym różnicę pomiędzy krzywymi. Górna część obrazków przedstawia jednowymiarowy przekrój przez profile pików (zaznaczonym czarną linią w dolnych częściach obrazków) natomiast dolna część przedstawia dwuwymiarowy obraz przestrzeni odwrotnej.

Natężenie poszczególnych maksimów refleksów jest prawie identyczne, co świadczy o tworzeniu się czterech domen o podobnej objętości. Odległość maksimów rozszczepienia refleksów rośnie wraz ze obniżaniem temperatury. Na podstawie pomiarów rozszczepienia refleksu dyfrakcyjnego 6,2,15 została wyznaczona temperatura przejścia fazowego. Profil refleksu był badany w funkcji temperatury poprzez dopasowywanie przy pomocy programu Kuplot, czterech trójwymiarowych funkcji Gaussa (Rys. 3.2.4.1). Z powodu zastosowania promieniowania Mo K α oraz ograniczonej rozdzielczości detektora wiarygodne dopasowanie rozszczepienia pików mogło być przeprowadzone tylko do temperatury 250 K. Następnie na podstawie liniowej interpolacji dla uzyskanych punktów pomiarowych wyznaczono temperaturę przejścia jako 282 K, która jest zgodna z danymi literaturowymi [Vučić Z., et al., 1993; Vučić Z., et al., 1996].

W temperaturze 100 K został przeprowadzony dodatkowy pomiar na dyfraktometrze SuperNova z użyciem promieniowania Cu K α . Analizę natężeń przeprowadzono w układzie jednoskośnym uwzględniając cztery bliźniacze domeny związane z obniżeniem symetrii. Procedura rozwiązania struktury w 100 K była analogiczna do tej z 300 K. Grupa przestrzenna fazy niskotemperaturowej została określona jako P2/c (nr 13), która jest podgrupą grupy P4/mcc (do której należy faza wysokotemperaturowa). Parametry komórki elementarnej w 100 K wynoszą odpowiednio: $a = 9.4415(6)$ Å, $b = 9.4235(7)$ Å, $c = 31.8834(6)$ Å oraz $\beta = 92.352(8)^\circ$. W przypadku uwzględnienia danych z czterech domen uzyskano $R_1 = 0.106$, co związane jest z problemami związanymi z rozseparowaniem natężeń przekrywających się refleksów. Najlepszy parametr zgodności $R_1 = 0.058$ uzyskano dla danych pochodzących tylko z jednej domeny. Wówczas na różnicowej mapie Fouriera obserwowane są tylko słabe maksima.



Rys. 3.2.4.2 Struktura krystaliczna związku $(\text{NbSe}_4)_{10} \cdot 3\text{I}$ w temperaturze 100 K (SG: $P2/c$, $Z=2$).

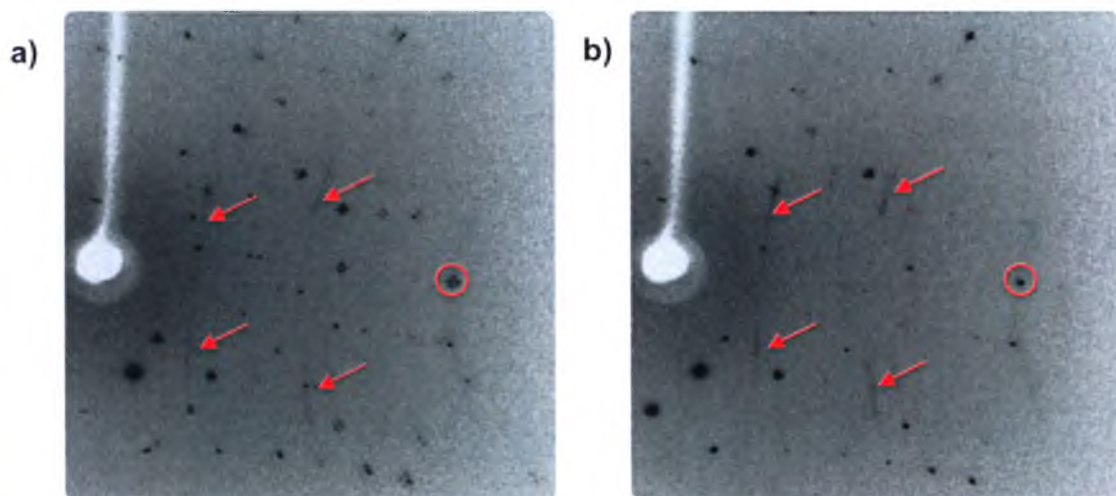
Tabela 3.2.4.1 Parametry udokładnienia struktury $(\text{NbSe}_4)_{10} \cdot 3\text{I}$ zmierzonej w temperaturach 300 K i 100 K.

Temperatura/K	300(1)	100(1)
Wzór chemiczny	$\text{I}_3\text{Nb}_{10}\text{Se}_{40}$	$\text{I}_3\text{Nb}_{10}\text{Se}_{40}$
Grupa przestrzenna	$P4/mcc$	$P2/c$
Masa molowa	4468.20	4468.20
Układ krystalograficzny	Tetragonalny	Jednoskośny
$a/\text{Å}$	9.4644(6)	9.4415(6)
$b/\text{Å}$	9.4644(5)	9.4235(7)
$c/\text{Å}$	31.9063(19)	31.883(3)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	92.352(8)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Objętość/ Å^3	2858.0(3)	2834.3(4)
Z	2	2
Rodzaj promieniowania	Mo $K\alpha$	Cu $K\alpha$
Współczynnik absorpcji. μ/mm^{-1}	29.034	58.222
Ilość ref. niezależnych / ilość parametrów	1307 / 68	3316 / 241
R_{int}	0.0674	0.1131
$R_I (I > 2\sigma(I))$	0.0320	0.0581
$wR(F^2) (I > 2\sigma(I))$	0.0768	0.1351
R_I (wszystkie dane)	0.0482	0.0905
$wR(F^2)$ (wszystkie dane)	0.0806	0.1530
Dobroć dopasowania na F^2	1.031	1.190
$\Delta F_{max} / \Delta F_{min}$	2.59/ -0.93	1.88/ -1.56

Struktura fazy niskotemperaturowej jest bardzo podobna do struktury fazy wysokotemperaturowej. Nie obserwuje się wyraźnych różnic w budowie łańcuchów NbSe₄ oraz w ich wzajemnym ułożeniu, co pokazano na Rys. 3.2.4.2. W otrzymanej strukturze czynniki temperaturowe atomów jodu nie są już tak asymetryczne. Dla atomów jodu leżących w kanale [00z] stosunek głównych osi elipsoidy termicznej w kierunku [001] i [100] wynosi 3.0 (5.2 w 300 K), a dla atomów jodu leżących w kanale [$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$] stosunek ten maleje do wartości 4.3 (8.9 w 300 K). Najważniejsze parametry udokładnienia zostały zebrane w Tabela 3.2.4.1.

3.2.5. Modelowanie rzeczywistej struktury krystalicznej

Dokładna analiza obrazów dyfrakcyjnych pokazała, że w całym przebadanym zakresie temperaturowym refleksom braggowskim towarzyszą dyfuzyjne smugi świadczące o występowaniu w strukturze dodatkowego porządku krótkiego zasięgu (Rys. 3.2.5.1). Również na obrazach dyfrakcji elektronowej oprócz refleksów braggowskich widoczne jest wyraźne rozpraszanie dyfuzyjne (Rys. 3.2.5.2). Tak więc przedstawione powyżej rozwiązania struktury związku (NbSe₄)₁₀3I w fazie wysoko, jak i nisko temperaturowej należy traktować jako modele struktur średnich.



Rys. 3.2.5.1 Porównanie tego samego obrazu z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze Xcalibur w (a) 150 K oraz (b) w 300 K. Rozpraszanie dyfuzyjne zaznaczono czerwonymi strzałkami. Czerwonym okręgiem zaznaczono wyraźnie widoczne rozszczepienie piku dyfrakcyjnego w 150 K, tj. poniżej przejścia fazowego oraz jego obraz w 300 K.

Aby otrzymać obraz rzeczywistej struktury należało dodatkowo zamodelować, na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego, realną strukturę krystaliczną. W tym celu na podstawie pomiarów rentgenowskich została przeprowadzona rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej przy użyciu programu CrysAlis^{Pro}. Na płaszczyźnie $h0l$ dla $l = \pm 10n$ są wyraźnie widoczne silniejsze

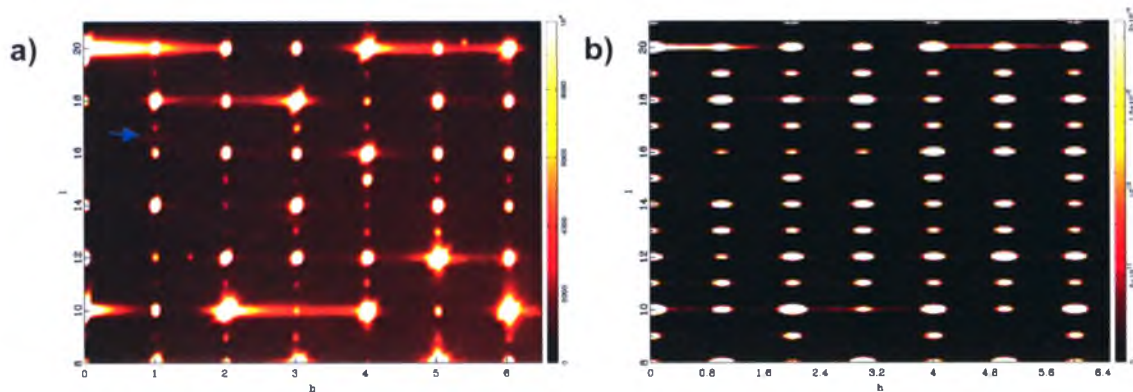
smugi rozpraszania dyfuzyjnego (Rys. 3.2.5.3), które w rzeczywistości są cięciami przez koncentryczne pierścienie widocznych na płaszczyznach $(h,k,\pm 10n)$ (Rys. 3.2.5.4 i Rys. 3.2.5.5). Dodatkowo na obrazach przestrzeni odwrotnej z pomiarów uzyskanych na dyfraktometrze Rigaku wyposażonego w anodę wirującą, można zaobserwować słabe rozpraszanie dyfuzyjne dla $l = \pm 2n$ oraz bardzo słabe refleksy satelitarne opisane wektorem modulacji $q = 0,45(1) c^*$ (Rys. 3.2.5.3).



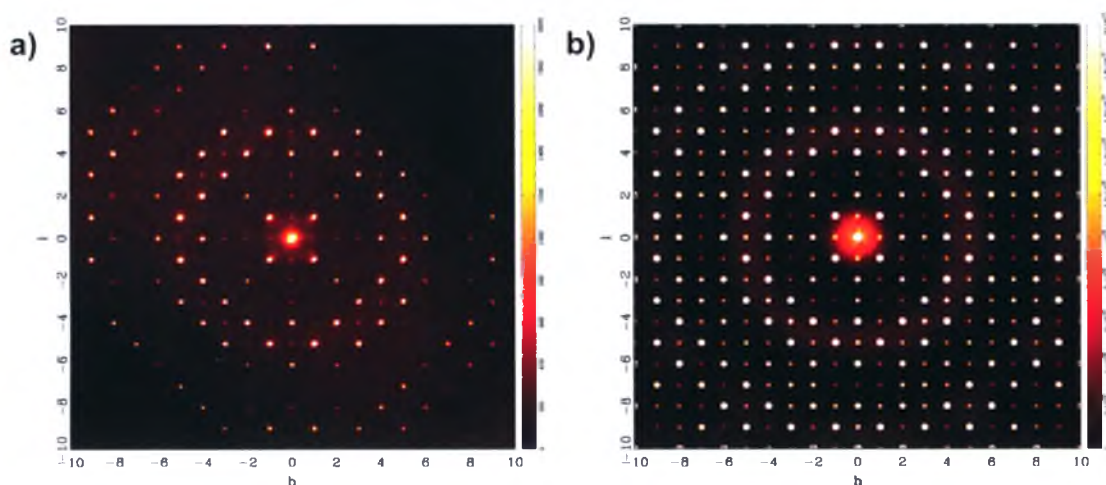
Rys. 3.2.5.2 Obraz dyfrakcji elektronów (SAED) na płaszczyźnie utworzonej pomiędzy wektorami 110 i 001 w przestrzeni odwrotnej. Wyraźnie widoczne są smugi rozpraszania dyfuzyjnego dla $l = \pm 10n$.

Na obrazach dyfrakcji elektronów również widoczne jest bardzo wyraźnie rozpraszanie dyfuzyjne na płaszczyznach hhl (Rys. 3.2.5.2). Niestety na mikroskopie elektronowym nie można było zaobserwować płaszczyzny $hk0$. Jest to związane z tym, że kryształy są igielkami zorientowanymi wzdłuż osi c i aby uzyskać obraz płaszczyzn hk należałoby ustawić igielki równoległe do wiązki elektronowej, co jest technicznie niemożliwe.

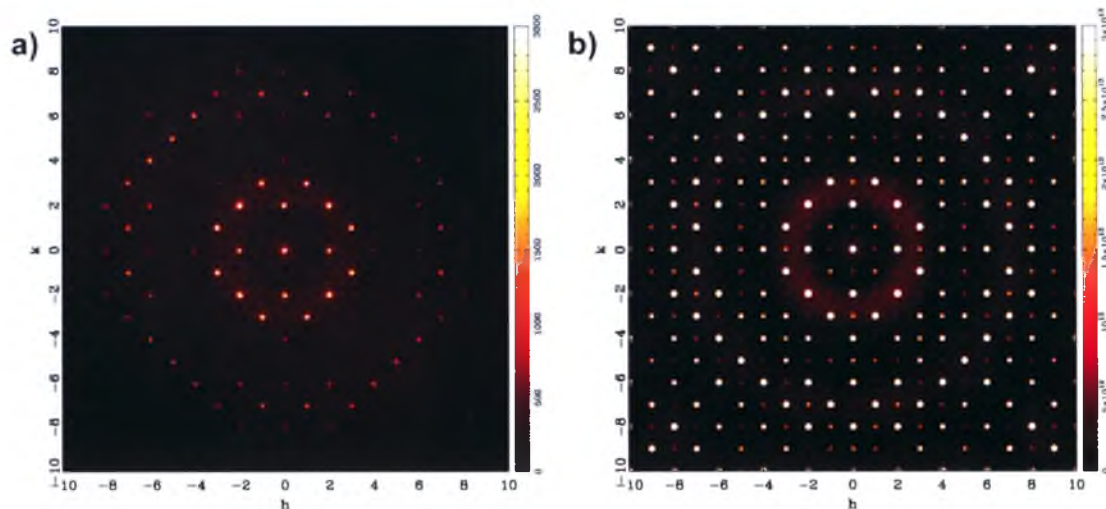
Przeprowadzone pomiary wykazały, że natężenie rozpraszania dyfuzyjnego jest niezależne od temperatury (Rys. 3.2.5.6) i jest obecne zarówno w fazie wysokotemperaturowej jak i w niskotemperaturowej (Rys. 3.2.5.1). Świadczy to o występowaniu w strukturze statycznego nieporządku i tak też można zinterpretować anomalie czynników temperaturowych.



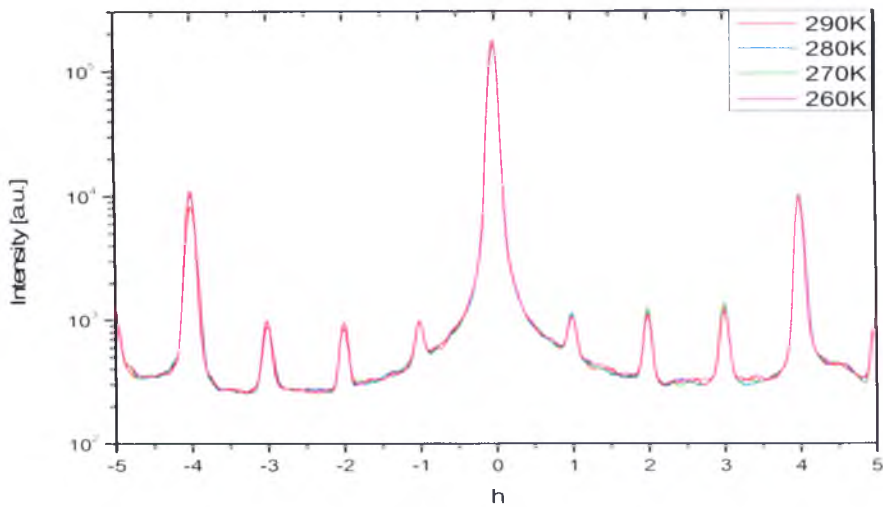
Rys. 3.2.5.3 Rozkład rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach (h0l) w przestrzeni odwrotnej. Obrazek (a) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny na dyfraktometrze Rigaku, a obrazek (b) wyniki przeprowadzonych symulacji. Strzałka pokazuje refleks satelitarne z $q=0.45c^*$.



Rys. 3.2.5.4 Rozkład rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach (hk20) w przestrzeni odwrotnej po rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej dla danych zmierzonych na dyfraktometrze Xcalibur. Obrazek (a) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny, a obrazek (b) wyniki przeprowadzonych symulacji.

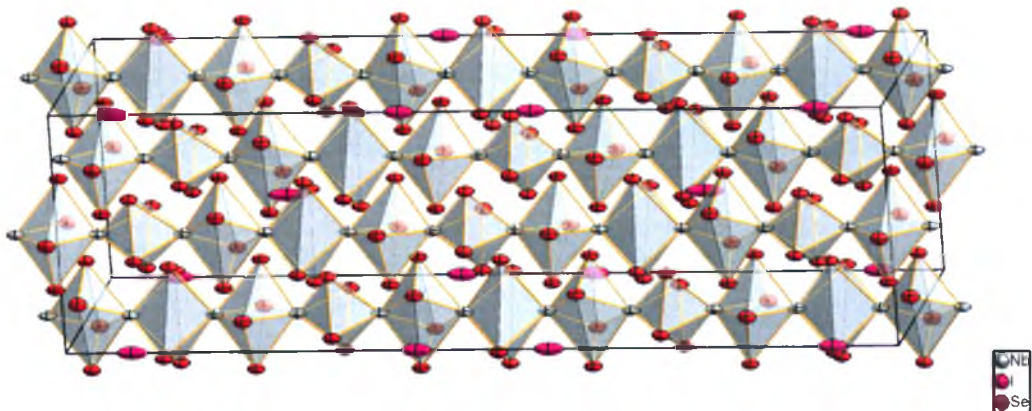


Rys. 3.2.5.5 Rozkład rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach (hk30) w przestrzeni odwrotnej po rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej dla danych zmierzonych na dyfraktometrze Xcalibur. Obrazek (a) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny, a obrazek (b) wyniki przeprowadzonych symulacji.



Rys. 3.2.5.6 Temperaturowa zależność natężenie rozpraszania dyfuzyjnego. Wykres przedstawia cięcie przestrzeni odwrotnej wzdłuż kierunku $[h\ 0\ 20]$.

Występowanie rozpraszania dyfuzyjnego w formie płaszczyzn prostopadłych do kierunku c^* (Rys. 3.2.5.4 i Rys. 3.2.5.5) wskazuje na to, że w strukturze rzeczywistej tylko w kierunku c występują idealne uporządkowanie czyli struktura posiada jednowymiarowe korelacje.



Rys. 3.2.5.7 Model nieporządku w strukturze $(\text{NbSe}_4)_{10.3}\text{I}$. Szare strzałki reprezentują losowe przesunięcia kolumn NbSe_4 wzdłuż kierunku c . Różowe strzałki reprezentują losowe przesunięcia kolumn atomów jodu kierunku c .

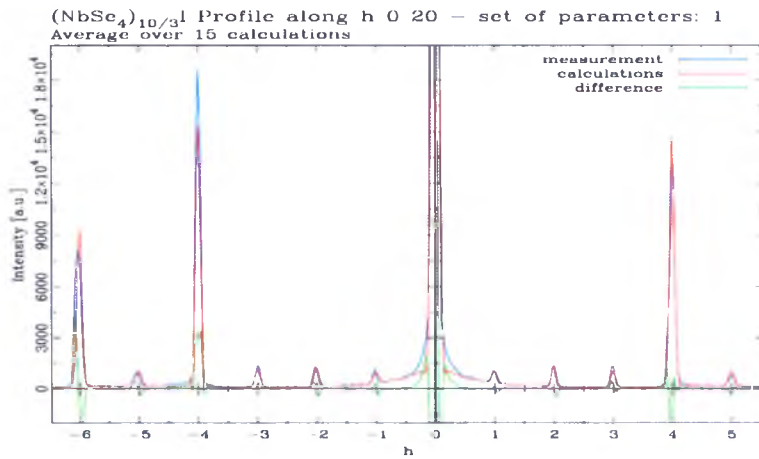
Model spełniający powyższe założenia oraz dający najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi zakłada, że w kryształach występują małe przypadkowe przesunięcia w kierunku c nieskończenie długich łańcuchów NbSe_4 . Dodatkowo oprócz losowego przesunięcia nieskończonych łańcuchów NbSe_4 w modelu wprowadzono losowe, skorelowane przesunięcia atomów jodu na odległość nie większą niż wartość czynnika temperaturowego wzdłuż kanału tj. w kierunku c . Udokładnienie parametrów modelu oraz symulacje struktury nieuporządkowanej prowadzone były przy użyciu programu DISCUS [Proffen Th. i Neder R.B., 1997; Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Zaproponowany model (Rys. 3.2.5.7) jest scharakteryzowany dwoma parametrami określającymi: maksymalne losowe przesunięcia całych łańcuchów NbSe_4 względem siebie wzdłuż kierunku c (parametr 1) oraz maksymalne losowe przesunięcia kolumn atomów jodu leżących w kanałach (parametr 2). Parametry te były udokładnione za pomocą metody różnicowych algorytmów ewolucyjnych (Rozdział 1.3.3). W procesie udokładniania użyto 20 zestawów powyższych parametrów. Funkcją minimalizowaną była suma kwadratów różnicy pomiędzy natężeniem obrazu dyfrakcyjnego otrzymanego z eksperymentu, a natężeniem obliczonego na podstawie zasymulowanego modelu. W celu udokładnienia parametrów modelu na dostępnym sprzęcie komputerowym symulacje były prowadzone dla kryształu o wymiarach $40a \times 2b \times 2c$ komórek elementarnych.

W pierwszym kroku wygenerowany był kryształ o zadanej wielkości. Następnie na podstawie parametrów otrzymanych z algorytmu genetycznego generowane były wartości przesunięć dla poszczególnych kolumn NbSe_4 oraz dla atomów jodu znajdujących się w poszczególnych kanałach. Dla tak wygenerowanego modelu obliczano obraz przestrzeni odwrotnej wzdłuż jednowymiarowego cięcia w kierunku $[h,0,20]$. Wybrano takie cięcie gdyż występują w nim stosunkowo wysokie natężenia rozpraszania dyfuzyjnego. Powyżej opisany proces symulacji był przeprowadzony dla 15 struktur, aby uzyskać lepszą statystykę i bardziej wiarygodny czynnik zgodności. W ostatnim kroku dokonywany był splot tak obliczonego natężenia z funkcją kształtu i otrzymane widmo porównywano z wynikami eksperymentalnymi (Rys. 3.2.5.8). Proces ten powtarzano aż do osiągnięcia zbieżności.

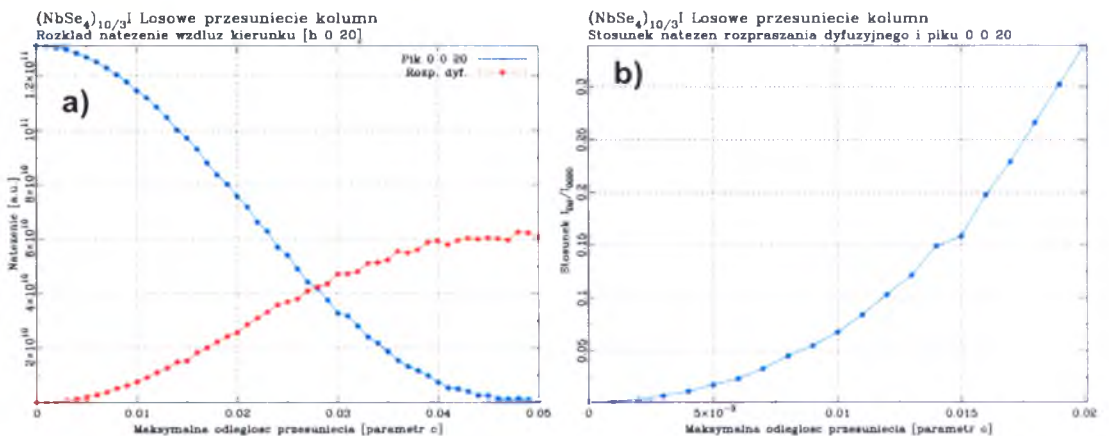
Następnie na bazie udokładnionych parametrów został wygenerowany kryształ o wymiarach $20a \times 20b \times 20c$ komórek elementarnych, dla którego obliczony był obraz dyfrakcyjny dla wybranych płaszczyzn z przestrzeni odwrotnej. Dzięki temu można było sprawdzić, czy uzyskany model jest poprawny i czy dobrze odwzorowuje płaszczyzny z przestrzeni odwrotnej nieuwzględnione w udokładnieniu parametrów modelu. W prezentowanej pracy otrzymane natężenie dla płaszczyzn było splatane z funkcją kształtu typu Gaussa ponieważ refleksy braggowskie otrzymane z symulacji posiadają szerokość równą rozdzielczości symulowanej płaszczyzny (tj. jeden punkt):

Porównanie pomiędzy obrazem dyfrakcyjnym wyliczonym z symulacji oraz otrzymanym z eksperymentu zostało przedstawione na Rys. 3.2.5.3, Rys. 3.2.5.4 i Rys. 3.2.5.5.



Rys. 3.2.5.8 Wynik udokładnienia parametrów modelu. Cięcie wzdłuż kierunku [h 0 20]. Dane eksperymentalne zostały przedstawione kolorem niebieskim, wynik symulacji przedstawiono kolorem czerwonym, a różnice zostały przedstawione kolorem zielonym.

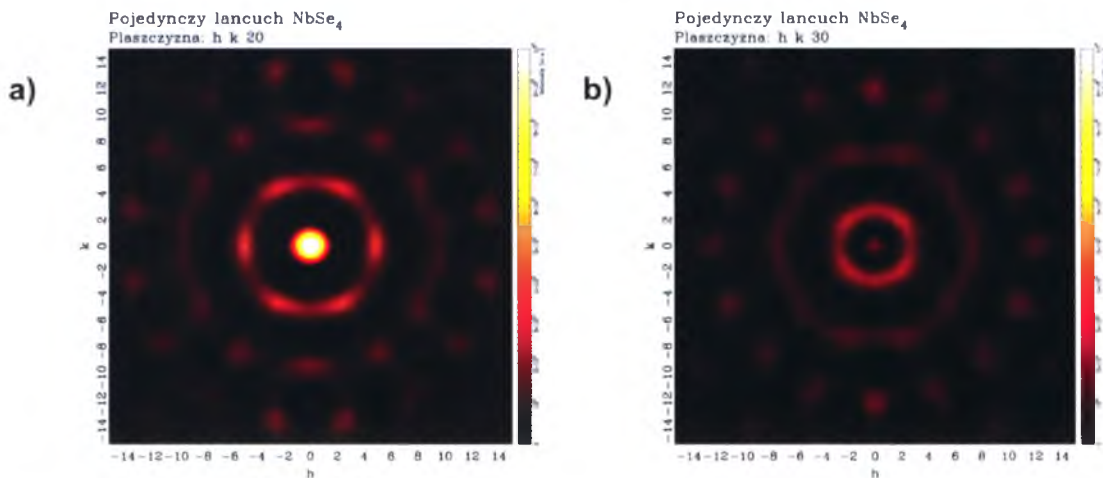
W wypadku związku $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ rozpraszanie dyfuzyjne występuje na płaszczyznach zawierających refleksy braggowskie. Utrudnia to ilościową analizę, ponieważ refleksy braggowskie posiadają bardzo duże natężenia w stosunku do rozpraszania dyfuzyjnego oraz obarczone są dodatkowymi efektami mającymi wpływ na natężenie, takimi jak np. ekstynkcja, które nie są uwzględnione podczas symulacji. Symulacja musiała być prowadzona również dla refleksów braggowskich, ponieważ wprowadzanie nieporządku do struktury kryształu ma także wpływ na natężenie tych refleksów (Rys. 3.2.5.9a). Dlatego na Rys. 3.2.5.9b pokazano stosunek natężenia refleksów braggowskich do natężenie rozpraszania dyfuzyjnego. Symulacje pokazały, że wraz ze wzrostem względnego przesunięcia łańcuchów NbSe_4 natężenie rozpraszania dyfuzyjnego rośnie, natomiast natężenie refleksów braggowskich maleje (Rys. 3.2.5.9).



Rys. 3.2.5.9 Wykres (a) przedstawia zależność natężenie pik 0 0 20 (kolor czerwony) oraz natężenia dyfuzyjnego (kolor niebieski) od maksymalnej odległości losowego przesunięcia kolumn NbSe_4 . Wykres (b) przedstawia zależność stosunku natężenia rozpraszania dyfuzyjnego do natężenia pik 0 0 20 od maksymalnej wielkości losowego przesunięcia kolumn NbSe_4 .

Wyznaczona wartość parametru maksymalnego losowego przesunięcia pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami dająca najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi wynosi

$0.006 \cdot c$. Obserwowane dodatkowe bardzo słabe rozpraszanie dyfuzyjne występujące dla $l = \pm 2n$ związane są ze skorelowanym ruchem kolumn atomów jodu. Wszystkie atomy jodu umieszczone w jednym kanale pomiędzy łańcuchami NbSe_4 podczas symulacji były losowo przesuwane wzdłuż kierunku c . Wartość parametru maksymalnego losowego przesunięcia dla kolumn atomów jodu została wyznaczona jako $0.01 \cdot c$.



Rys. 3.2.5.10 Obliczony rozkład rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pochodzącego od atomów pojedynczego łańcucha zbudowanego z NbSe_4 w komórce elementarnej (bez uwzględnienia atomów jodu) dla płaszczyzny (a) $hk20$ oraz (b) płaszczyzny $hk30$.

Aby lepiej zrozumieć, dlaczego rozpraszanie dyfuzyjne ma formę pierścieni przeprowadzono dodatkowo obliczenia rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na atomach pojedynczego łańcucha NbSe_4 należącego do komórki elementarnej otrzymanej w procesie udokładnienia struktury krystalicznej. Rys. 3.2.5.10 pokazuje uzyskane obrazy przestrzeni odwrotnej dla płaszczyzn $hk20$ i $hk30$, które do złudzenia przypominają obserwowane w pomiarach rozpraszania dyfuzyjne obserwowane na powyższych płaszczyznach (Rys. 3.2.5.4 i Rys. 3.2.5.5). Potwierdza to uzyskane powyżej wyniki, że za powstanie dyfuzyjnych pierścieni dla $(h,k,\pm 10n)$ odpowiedzialne są łańcuchy NbSe_4 .

3.2.6. Wnioski

Związek $(\text{NbSe}_4)_{10}3\text{I}$ jest bardzo interesujący z krystalograficznego punktu widzenia. Występuje w nim rozpraszanie dyfuzyjne świadczące o istnieniu dodatkowego porządku krótkiego zasięgu. Obraz struktury uzyskany w badaniach rentgenowskich jest zgodny z wynikami literaturowymi. Natomiast w prezentowanej dysertacji udało się po raz pierwszy określić grupę przestrzenną niskotemperaturowej fazy oraz rozwiązać jej strukturę.

Ponieważ refleksom braggowskim towarzyszą dyfuzyjne smugi, więc przedstawione w dysertacji rozwiązanie struktury dla związku $(\text{NbSe}_4)_{10}3\text{I}$ należy traktować jako model struktury średniej. Natomiast na podstawie analizy rozpraszania dyfuzyjnego możliwe było

uzyskanie modelu realnej struktury tego związku, jeżeli dodatkowo daje on rozkład rozpraszania dyfuzyjnego zgodny z obserwowanym.

W teorii refleksy braggowskie idealnego monokryształu są deltami Diraca i tak też zostają wyliczone na podstawie używanych przez program DISCUS tj. formuł na natężenie rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. W pomiarach na kształt profilu refleksów braggowskich składają się nie tylko efekty związane ze nieuporządkowaniem struktury, ale także ma swój wkład urządzenie pomiarowe. Dlatego w pracy w procesie porównywania otrzymanych z symulacji widm dyfrakcyjnych z danymi eksperymentalnymi obliczone widmo było splatane z funkcją Gaussa odwzorowującą profil eksperymentalnych refleksów braggowskich. Szerokość połówkowa funkcji Gaussa użytej do splotu była wyznaczona jako średnia szerokość zmierzonych refleksów braggowskich z wycinka przestrzeni odwrotnej użytego do udokładnienia parametrów modelu.

Model uzyskanej realnej struktury zakłada wzajemne losowe przesunięcia kolumn NbSe_4 wzdłuż kierunku c o maksymalną wartość $0.006 \cdot c$. Model ten daje dyfuzyjne pierścienie na płaszczyznach $l=10n$. Wynika z niego, że łańcuchy NbSe_4 biegnące wzdłuż osi c są słabo związane z sąsiednimi łańcuchami. Potwierdzają to eksperymentalne obserwacje makroskopowe, które pokazały, że przyłożenie naprężenia mechanicznego do kryształów w kierunku tetragonalnej osi c powoduje rozszczepienie kryształów na pojedyncze nitki [Vučić Z., et al., 1996]. Za dyfuzyjne rozpraszanie dla $l=2n$ jest odpowiedzialny skorelowany ruch atomów jodu w kanałach równoległych do kierunku c .

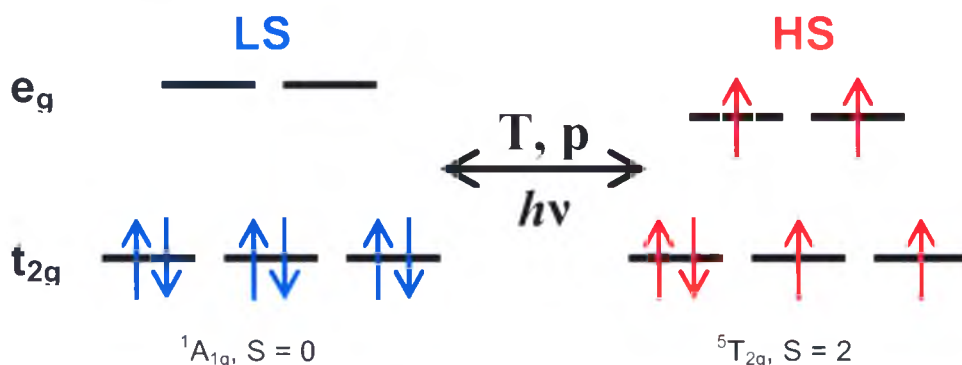
Podobna sytuacja występuje w związku $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$. Związek ten także krystalizuje w układzie tetragonalnym, ale niewielkie różnice w składzie skutkują powstaniem innej grupy przestrzennej - $P4/mnc$. Związek $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ także wykazuje przejście do niższej symetrycznej grupy przestrzennej w temperaturze 274.2 K, która jest bliska temperaturze przejścia fazowego dla związku $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}$ (284 K). Grupa przestrzenna struktury niskotemperaturowej ($P4/m$) jest podgrupą grupy wysokotemperaturowej, ale także należy do układu tetragonalnego, dlatego podczas przejścia fazowego nie następuje bliźniaczenie. W fazie wysokotemperaturowej widoczne są refleksy dyfuzyjne w formie płaskich dysków rozciągających się na płaszczyźnie hk . Niestety pomiary prezentowane w literaturze wykonywane były na detektorach punktowych, więc nie można określić kształtu rozpraszania dyfuzyjnego. Jednakże rozpraszanie ma charakter dwuwymiarowy, co wskazuje na korelacje wzdłuż łańcucha w kierunku c .

Rozdział 4 Rozpraszania dyfuzyjne w związkach kompleksowych z przejściem spinowym

4.1. Podstawowe informacje dotyczące zjawiska przejść spinowych

Związki kompleksowe żelaza(II) (konfiguracja elektronowa $3d^6$), są bardzo interesujące ponieważ roszą nadzieję na potencjalne zastosowania np. w optoelektronice molekularnej. Jony metali przejściowych o konfiguracji elektronowej $3d^4-3d^7$ mogą występować w polu ligandów o symetrii oktaedrycznej w formie wysoko- (HS) lub niskospinowej (LS).

Jon Fe(II) w stanie HS (5T_2 ($S=2$)) jest paramagnetyczny, a w stanie LS (1A_1 ($S=0$)) diamagnetyczny. W stanie LS sześć elektronów z powłoki d przyjmuje konfigurację o największej liczbie sparowanych elektronów i w pełni obsadzając poziom t_{2g} . W wysokim stanie spinowym elektrony z powłoki d jonu Fe(II) przyjmują konfigurację o możliwie najmniejszej liczbie sparowanych elektronów tak, że poziom e_g obsadzony jest przez dwa elektrony, a poziom t_{2g} obsadzony jest przez cztery elektrony.



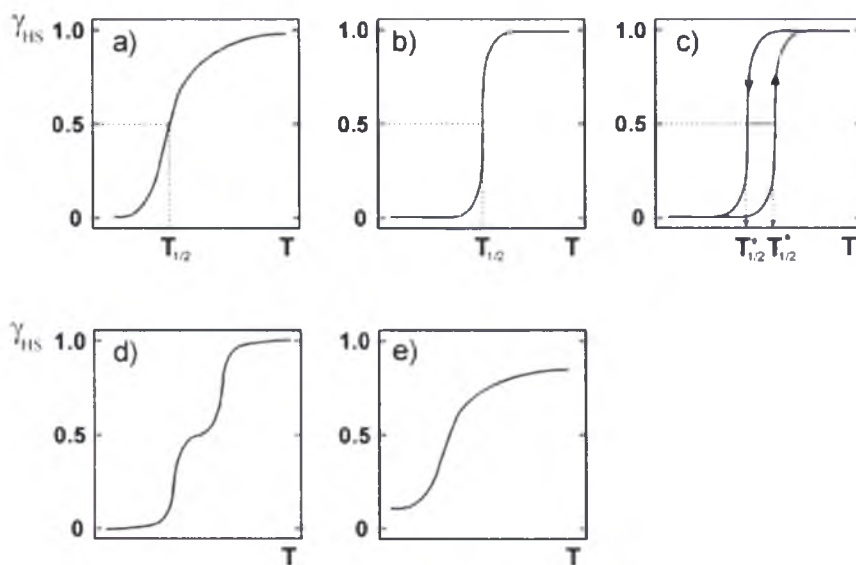
Rys. 4.1.1 Schemat konfiguracji nisko- i wysokospinowej w oktaedrycznie skoordynowanym jonie żelaza(II).

Zjawisko zmiany stanu spinowego jonu o konfiguracji elektronowej $3d^4-3d^7$ pod wpływem zaburzenia zewnętrznego określane jest jako przejście spinowe (*SCO - Spin CrossOver*). Zjawisko to zostało po raz pierwszy zaobserwowane w latach trzydziestych ubiegłego wieku przez Cambi *et al.* dla związków żelaza(III) jako anomalne zachowanie temperaturowej zależności podatności magnetycznej [Cambi L., i Szego L., 1931]. Pierwszym związkiem żelaza(II), w którym zaobserwowano przejście spinowe był układ $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (gdzie $X = \text{S}, \text{Se}$) oraz $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ [Baker, W.A., et al., 1964] jednakże dopiero późniejsze szczegółowe pomiary magnetyczne oraz spektroskopii Mössbauera pozwoliły zrozumieć naturę tego przejścia [Real J.A., et al., 2005].

Przejście spinowe wywołane zmianą temperatury w metalach przejściowych, najwygodniej można scharakteryzować za pomocą krzywej przejścia $\gamma_{HS}(T)$, opisującej ułamek molowy molekul w stanie HS. Temperatura, dla której krzywa γ_{HS} przyjmuje wartość $\frac{1}{2}$ określana jest jako temperatura przejścia spinowego ($T_{1/2}$). Zmiana stanu spinowego wyraźnie widoczna jest na krzywej podatności magnetycznej. Krzywą γ_{HS} można obliczyć z pomiarów magnetycznych według podanego poniżej wzoru:

$$\gamma_{HS} = \frac{\chi_M(T) \cdot T - \chi_{LS}(LS) \cdot T}{\chi_{HS}(HS) \cdot T - \chi_{LS}(LS) \cdot T} \quad (4.1.1)$$

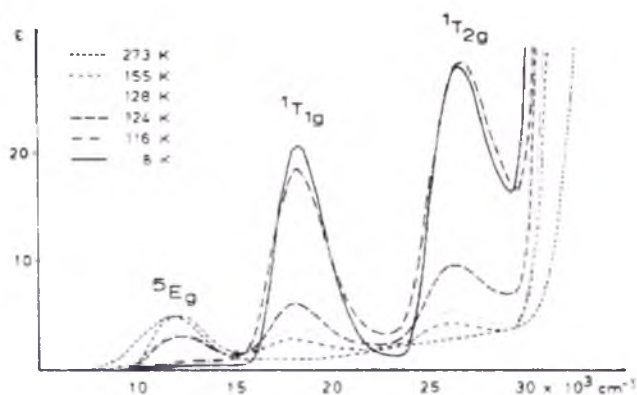
gdzie: χ_M to molowa podatność magnetyczna, natomiast χ_{LS} χ_M są odpowiednio molowymi podatnościami magnetycznymi dla stanu niskospinowego i wysokospinowego.



Rys. 4.1.2 Przebieg typowych krzywych przejścia spinowego. Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturę przejścia spinowego ($T_{1/2}$). (a) szerokie przejście typu Boltzmanowskiego, (b) gwałtowne przejście spinowe obserwowane w układach krystalicznych, (c) gwałtowne przejście spinowe z histerezą, (d) dwustopniowe przejście spinowe oraz (e) niepełne przejście spinowe. [Gütlich P., et al., 2004a]

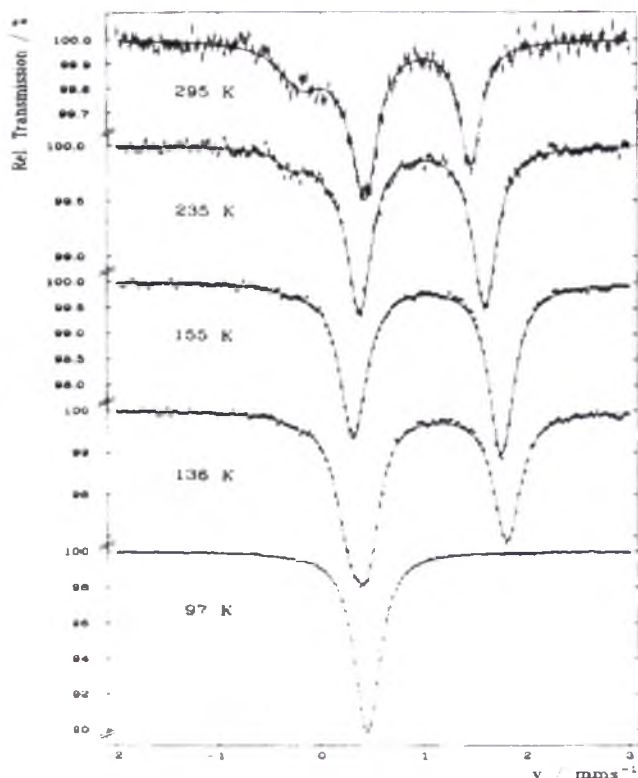
Przemiana spinowa może mieć różny przebieg. W przypadku roztworów przejście spinowe ma charakter boltzmanowski tj. przebiega w szerokim zakresie temperatur. W układach krystalicznych, gdzie występuje większa kooperatywność, charakter przejścia spinowego jest bardziej gwałtowny. Przejście spinowe może przebiegać również z histerezą. Takie zachowanie związane jest z jeszcze większym stopniem kooperatywności i prowadzi do przemiany strukturalnej pierwszego rodzaju. Przejście spinowe z histerezą związane jest z występowaniem bistabilności to znaczy możliwości występowania układu w tych samych warunkach (temperaturze, ciśnieniu) w jednym z dwóch możliwych stanów spinowych. Takie układy są szczególnie interesujące ze względu na potencjalne zastosowania. Zwiększenie

kooperatywności może odbywać się poprzez łączenie jonów żelaza(II) ligandami połączonymi wiązaniami kowalencyjnymi albo poprzez budowanie układów wykazujących silne oddziaływania π - π lub poprzez wykorzystanie wiązań wodorowych [Gütlich P., et al., 2004a]. Przykładem związku, w którym wiązania wodorowe są odpowiedzialne za szeroką pętlę histerezy jest związek $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ (gdzie dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-c]fenazyna, py = pirydyna) opisany w rozdziale 3.2. Przejście spinowe może mieć charakter częściowy, co najczęściej związane jest z występowaniem w strukturze kilku symetrycznie niezależnych pozycji jonu żelaza(II), z których nie wszystkie mogą wykazywać przejście spinowe. Ciekawym zjawiskiem są dwustopniowe lub nawet kilku stopniowe przejścia spinowe. W rozdziale 3.3 przedstawiona została analiza związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ (gdzie Pyz = pirazyna), który wykazuje trzy-stopniowe przejście spinowe.



Rys. 4.1.3 Przykład temperaturowej zależności pasm absorpcji dla związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Wraz z obniżaniem temperatury w obszarze przejścia spinowego pole pików odpowiedzialnych za absorpcję w wysokim stanie spinowym maleje, a wzrasta pole pików niskospinowego. [Decurtins S., et al., 1985]

Zmiana stanu spinowego pociąga za sobą zmianę pasm absorpcji światła widzialnego, dlatego podczas przejścia spinowego bardzo często kryształy związków kompleksowych Fe(II) zmieniają kolor z przezroczystego w wysokim stanie spinowym do fioletowego w niskim stanie spinowym. Analiza przebiegu przejścia spinowego może być również badana za pomocą spektroskopii optycznej poprzez analizę zmiany pasm absorpcji. Na podstawie takich pomiarów krzywa γ_{HS} może być obliczona ze stosunku pasma absorpcji stanu wysokospinowego i stanu niskospinowego. Zmiana koloru kryształu może być także analizowana prostymi metodami optycznymi. Przykład takiej metody został przedstawiony w rozdziale 1.4.6 oraz szczegółowo opisany w pracy [Zubko M., et al., 2010].



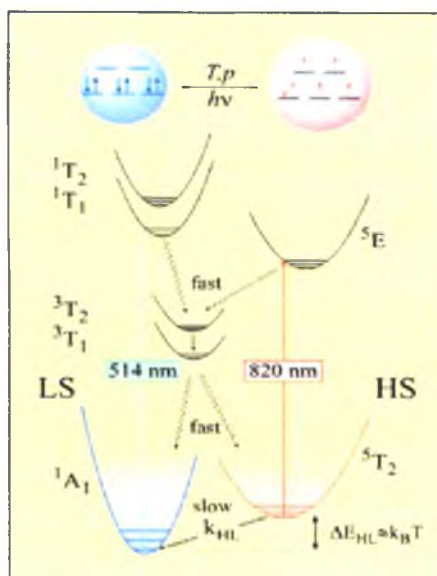
Rys. 4.1.4 Przykład temperaturowej zależności widm Mössbauera dla związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. W wysokim stanie spinowym (powyżej 136 K) występuje dobrze rozdzielony dublet. Poniżej temperatury przejścia spinowego obserwuje się pojedynczą linię. [Müller E.W., et al., 1983]

Bardzo przydatną metodą podczas analizy przejść spinowych jest metoda spektroskopii Mössbauera. Metoda ta między innymi jest czuła na zmiany rozkładu ładunku elektrycznego wokół jądra atomowego. Widmo Mössbauera dla jonu żelaza(II) w niskim stanie spinowym zwykle składa się z pojedynczej linii lub bardzo słabo rozdzielonego dubletu, podczas gdy widmo stanu wysokospinowego składa się z dubletu o rozszczepieniu kwadrupolowym ze znacznie większą wartością rozszczepienia [Gütlich P., et al., 2004a]. Dużą zaletą metody spektroskopii Mössbauera jest to, że rozróżnia ona jony żelaza o różnym otoczeniu, dlatego można analizować stan jonów znajdujących się w niesymetrycznych położeniach w strukturze krystalicznej.

Zjawisku SCO zawsze towarzyszy zmiana długości wiązania metal-ligand, a w szczególności zmiana parametrów sieci krystalicznej. Dzięki tej zmianie można określić stan spinowy molekuł w komórce elementarnej za pomocą metod dyfrakcyjnych. Zmiany strukturalne odgrywają ważną rolę w oddziaływaniu pomiędzy molekułami w sieci krystalicznej prowadząc do kooperatywności. Zrozumienie natury oddziaływań kooperatywnych możliwe jest jedynie poprzez temperaturowe badanie strukturalne tj. badania

zmian położenia atomów za pomocą metod dyfrakcyjnych, a w szczególności dyfrakcji na monokryształach [Gütlich P., et al., 2004a].

Zaburzeniem zewnętrznym wywołującym przejście spinowe, oprócz zmiany temperatury, może być również naświetlenie światłem laserowym [Decurtins S., et al., 1984], naświetlenie miękkim [Collison D., et al., 1997; Bhattacharjee A., et al., 2006] lub twardym promieniowaniem rentgenowskim [Vank G., et al., 2007], przyłożenie zewnętrznego ciśnienia [Ksenofontov V., et al., 2004] lub polem magnetycznym [Bousseksou A., et al., 2004].



Rys. 4.1.5 Schemat przebiegu procesu LIESST podczas naświetlania układu zielonym światłem laserowym o długości 514 nm oraz schemat przebiegu procesu reverse-LIESST podczas naświetlania układu czerwonym światłem laserowym o długości 820 nm [Real J.A., et al., 2005].

Wiele związków kompleksowych żelaza(II) wykazujących termiczne przejście spinowe może być przełączonych z diamagnetycznego niskospinowego (LS) stanu 1A_1 do paramagnetycznego wysokospinowego (HS) stanu 5T_2 poprzez naświetlenie zielonym światłem laserowym o długości fali 514 nm (efekt *LIESST - Light Induced Excited Spin State Trapping*). Czas życia takiego metastabilnego stanu LIESST jest zwykle wystarczająco długi do przeprowadzenia rentgenowskiego pomiaru dyfrakcyjnego. Zjawisko to zostało odkryte i opisane po raz pierwszy na związku $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (gdzie ptz=1-n-propyl-tetrazol) przez grupę prof. Gütlicha [Decurtins S., et al., 1984]. Pierwsza struktura fazy metastabilnej utworzona metodą LIESST oraz metodą reverse-LIESST została opublikowana dla związku kompleksowego $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$ [Kusz J., et al., 2001a]. Możliwe jest także przełączenie układu z powrotem do stanu niskospinowego poprzez naświetlenie światłem o długości 830nm co, nosi nazwę reverse-LIESST. Bardzo interesujące są również układy, które nie wykazują temperaturowego przejścia spinowego, a w niskich temperaturach mogą być

przełączone do stanu LS za pomocą efektu reverse-LIESST [Kusz J., et al., 2011a; Chakraborty P., et al., 2012]. Schematycznie zjawisko LIESST i reverse-LIESST zostało pokazane na Rys. 4.1.5.

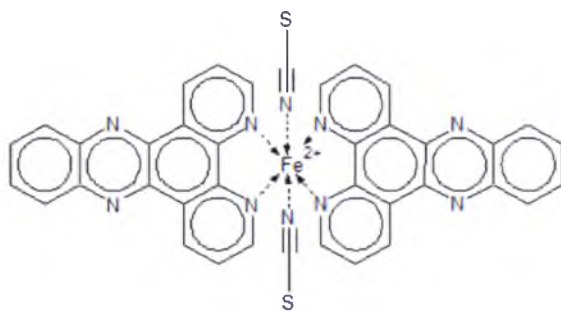
Poprzez naświetlanie układu w niskich temperaturach światłem laserowym o długości 514 nm następuje przepompowywanie układu do stanu wysokospinowego. Ścieżka przejścia ze stanu wzbudzonego prowadzi także z powrotem do stanu niskospinowego, ale światło o długości 514 nm jest absorbowane tylko w stanie LS, dlatego z czasem naświetlania następuje kompletna inwersja układu do stanu wysokospinowego. Schemat przejścia zjawiska reverse-LIESST jest analogiczny, naświetlanie jest jednak dokonywane światłem o długości 820 nm.

4.2. Analiza nieuporządkowania w związku kompleksowym

[Fe(dpp)₂(NCS)₂]₂·py

4.2.1. Przegląd literatury

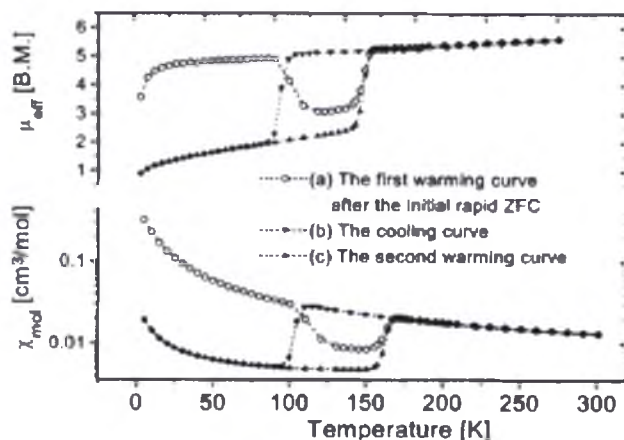
Związek [Fe(dpp)₂(NCS)₂]₂·py (gdzie dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-c] fenazylna, py = pirydyna) (Rys. 4.2.1.1) należy do rodziny związków kompleksowych [Fe(phen)₂(NCS)₂] (phen = 1,10- fenantrolina) z przejściem spinowym. Poprzez zastosowanie liganda z pięcioma pierścieniami aromatycznymi wykazującymi oddziaływanie π-π zwiększa się kooperatywność oddziaływania, co prowadzi do ostrego przejścia spinowego z bardzo szeroką histerezą równą 60 K.



Rys. 4.2.1.1 Wzór strukturalny związku kompleksowego [Fe(dpp)₂(NCS)₂]₂·py

Badania magnetyczne (Rys. 4.2.1.2) pokazały, że podczas wolnego chłodzenia powyższego związku przejście spinowe do stanu LS następuje w temperaturze 103 K, natomiast podczas grzania przejście do stanu HS następuje dopiero w temperaturze 163 K [Zhong, Z.J., 1998]. Dodatkowo, podczas szybkiego chłodzenia możliwe jest zamrożenie wysokospinowego stanu układu (Rys.1.1.2). Podczas grzania próbki znajdującej się w zamrożonym stanie spinowym w temperaturze 100 K najpierw następuje przejście do niskiego stanu spinowego, a w temperaturze 163 K następuje powrót do stanu HS [Yu Z., et

al., 1999]. Kinetyka przejścia spinowego oraz występowanie tak szerokiej pętli histerezy wskazuje na to, że przejściu spinowemu powinno towarzyszyć przejście fazowe albo, że efekty kooperatywnego oddziaływania odgrywają w tym związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ znaczną rolę.



Rys. 4.2.1.2 Temperaturowa zależność momentu magnetycznego (górny wykres) oraz podatności magnetycznej (dolny wykres) dla związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ [Yu Z., et al., 1999].

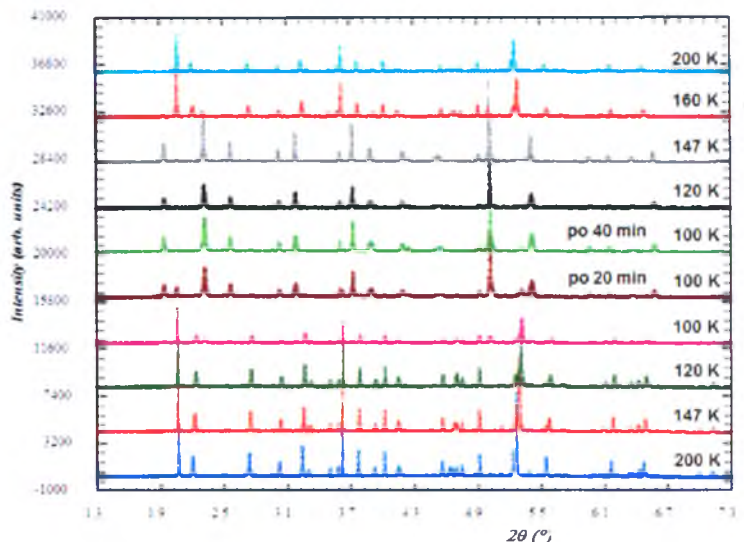
Zaskakujące jest to, że chociaż w strukturze tego związku występuje nieporządek, na co wskazują bardzo duże czynniki temperaturowe rozpuszczalnika, nie obserwuje się rozpraszania dyfuzyjnego.

4.2.2. Eksperyment

$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ został otrzymany na Uniwersytecie w Mainz (Niemcy) poprzez dodanie gorącego roztworu pirydyny z dpp do gorącego roztworu pirydyny z $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$. Po odfiltrowaniu roztwór odparowywano w temperaturze pokojowej. Powyższe operacje były prowadzone w atmosferze azotu. W rezultacie otrzymano ciemnofioletowe kryształki. Procedura krystalizacji została po raz pierwszy opisana przez Gillard, R.D. [Gillard R.D., et al., 1970].

Dobrej jakości monokryształy zostały wybrane pod mikroskopem stereoskopowym i wstępnie zbadane metodą Lauego. Dokładne pomiary parametrów sieciowych zostały wykonane na Uniwersytecie w Mainz, na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim Huber, sterowanym programem STOE STADI4 [STADI 4, 1995]. Dyfraktometr ten wyposażony był w rotującą anodę Cu K α firmy Enraf-Nonius, licznik punktowy, a także w dwustopniową helową przystawkę niskotemperaturową z osłoną berylową (CTI-Cryogenics) [Kusz J., et al., 2002].

Dane do analizy strukturalnej zostały zebrane w Katowicach na czterokołowym dyfraktometrze Xcalibur firmy Oxford Diffraction (obecnie Agilent Technologies) z kamerą CCD Sapphire3 przy użyciu promieniowania Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å). Kryształ był zamocowany na kapilarze ze szkła kwarcowego i schłodzony strumieniem suchego gazowego azotu przy użyciu przystawki temperaturowej firmy Oxford Cryosystems. Stabilność temperatury wynosiła ± 0.1 K.



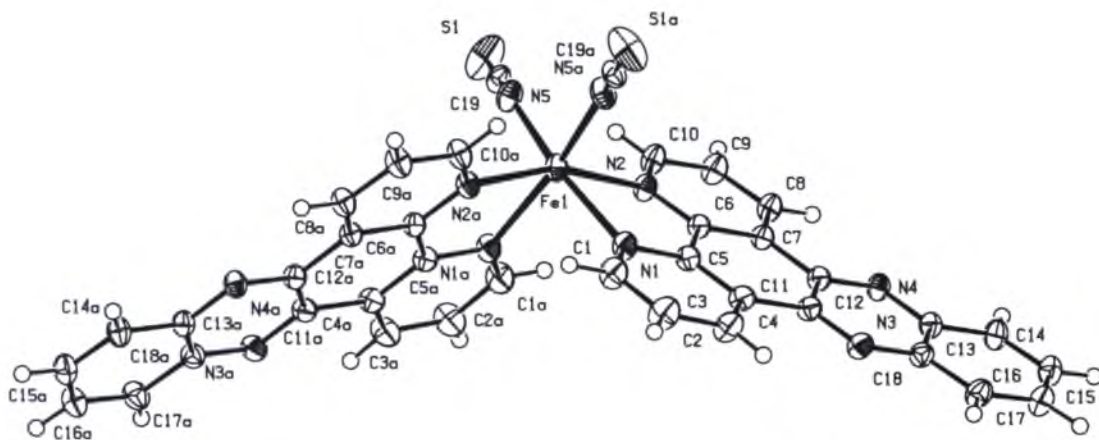
Rys. 4.2.2.1 Zmierzone na synchrotronie w Grenoble (ID31) widma dyfrakcyjne dla kompleksu [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py (przedstawione w funkcji temperatury i funkcji czasu dla 100 K).

Niestety podczas przejścia spinowego kryształy związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py pod wpływem gwałtownych zmian parametrów sieciowych pękają, dlatego dalsze badania na monokryształach były niemożliwe. Struktura krystaliczna niskospinowego stanu została rozwiązana na podstawie badań proszkowych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Pomiar proszkowy został przeprowadzony na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim na linii ID31 w ESRF, Grenoble we Francji. Kapilara o średnicy wewnętrznej 0.7 mm została wypełniona sproszkowaną próbką [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py, która podczas pomiarów była obracana (200 rpm). Pomiar został przeprowadzony w temperaturach: 200K, 147K, 120K, 100K a następnie 120K 147K 160K oraz 200K, w zakresie kątowym 2θ od 0.5 do 25° (z krokiem 0.002°) przy wykorzystaniu promieniowania o długości fali 0.32696(2) Å. Rys. 4.2.2.1 przedstawia zebrane widma dyfrakcyjne. Autor pracy przeprowadził analizę danych proszkowych przy użyciu metody Rietvelde [Rietveld H.M., 1970] oraz programu FullProf [Rodriguez-Carvajal J., 1993].

4.2.3. Struktura fazy wysokospinowej

Struktura fazy HS została rozwiązana na bazie monokrystalicznych pomiarów rentgenowskich korzystając z metod bezpośrednich i programu SHELXS-97. Otrzymany model struktury został udokładniony za pomocą programu SHELXL-97 [Sheldrick G.M., 2008]. Wszystkie niewodorowe atomy zostały udokładnione przy założeniu anizotropowych czynników temperaturowych. Atomy wodoru były wprowadzone do struktury za pomocą równań wiążących zakładających długość wiązania $d(C-H)=0.95 \text{ \AA}$ oraz izotropowy czynnik temperaturowy równy 1.2 czynnika temperaturowego wiążącego atomu węgla C. Udokładniano jedynie atomy wodoru biorące udział w wiązaniach wodorowych $C-H \cdots S$.

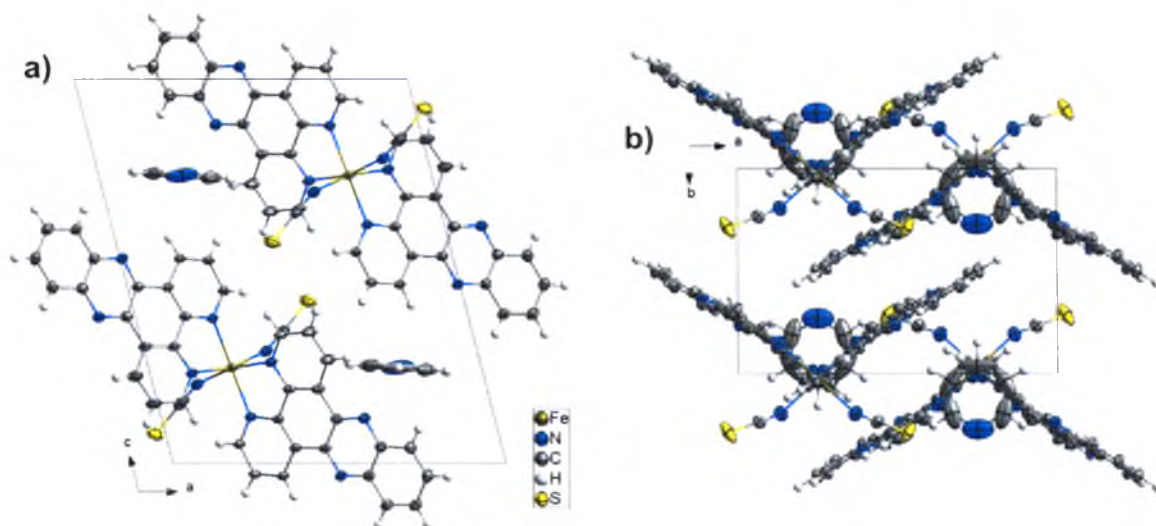
W celu porównania otrzymanych danych strukturalnych z danymi literaturowymi dla $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ [Zhong Z.J., et al., 1998] w pierwszym kroku struktura krystaliczna została udokładniona w grupie przestrzennej Pn. Z analizy reguł wygaszeń wynikało, że możliwa jest także grupa przestrzenna P2/n. Po dokładnej analizie symetrii udokładnionej w grupie Pn molekule, okazało się, że posiada ona oś dwukrotną, co sugeruje, że prawidłową grupą przestrzenną jest grupa P2/n (Rys. 4.2.3.1). Udokładnienie w tej grupie było możliwe dla danych ze wszystkich badanych temperatur. W komórce elementarnej znajdują się dwie molekule $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$ oraz dwie molekule pirydyny ($Z=2$). Szczegółowe wyniki dotyczące udokładnionych struktur zostały przedstawione w Tab. Z.4.2.2 załącznika 4.2.



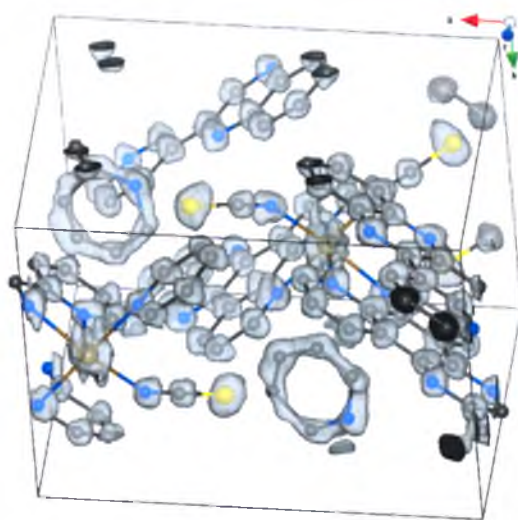
Rys. 4.2.3.2 Budowa molekule $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ w 150 K z zaznaczonym schematem nazewnictwa atomów. Elipsoidy drgań zaznaczono na poziomie 50%.

Każdy jon żelaza(II) jest skoordynowany do czterech atomów azotu pochodzących z dwóch ligandów dpp oraz do dwóch atomów azotu pochodzących z dwóch grup NCS (Rys. 4.2.3.2 i Rys. 4.2.3.3). W fazie wysokospinowej długości wiązań zmieniają się tylko nieznacznie z temperaturą. Ligandy dpp są niemalże planarne, a kąt pomiędzy dwoma

płaszczyznami tych ligandów zmienia się z 71.97(3) do 69.54(1) Å podczas obniżania temperatury. Ligandy NCS w przeciwieństwie do wiązanie Fe-NC są niemal linowe (177.9(1)^o).



Rys. 4.2.3.3 Obraz struktury krystalicznej związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py w wysokim stanie spinowym w temperaturze 150 K (P2/n, Z=2). (a) rzut komórki elementarnej wzdłuż osi b; (b) rzut komórki elementarnej wzdłuż osi c.

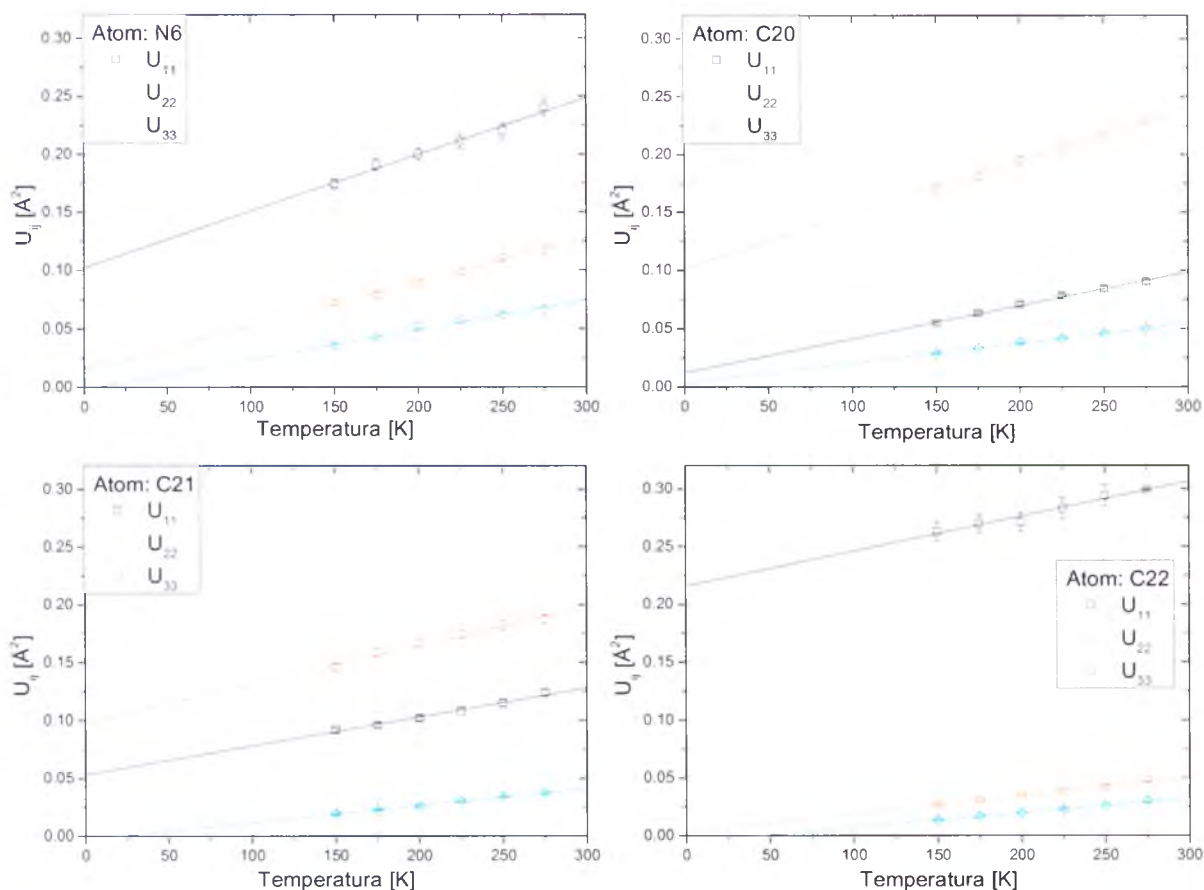


Rys. 4.2.3.4 Rozkład gęstości elektronowej w komórce elementarnej związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py w stanie HS w temperaturze 150 K. Gęstość elektronową zaznaczono na poziomie 3.5 eÅ⁻³. Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości.

Pomiędzy sąsiadującymi molekułami [Fe(dpp)₂(NCS)₂] występuje oddziaływanie typu π-π poprzez ligandy dpp, których odległość maleje wraz z obniżaniem temperatury (z 3.453(5) Å w 275 K do 3.404(2) Å w 150 K). Molekuły rozpuszczalnika pirydyny są nieuporządkowane we wszystkich badanych temperaturach o czym świadczy kształt ich czynników temperaturowych (Rys. 4.2.3.33b) Pomimo tego, na obrazie dyfrakcyjnym nie

obserwuje się rozpraszania dyfuzyjnego. Świadczy to o braku korelacji pomiędzy pierścieniami pirydyny w kryształach, czyli o losowym nieporządku tych molekuł.

Potwierdziły to przeprowadzone w dysertacji obliczenia gęstości elektronowej metodą maksimum entropii [Collins D.M., 1982], które wykazały, że chociaż pozycja molekuly pirydyny jest dobrze zlokalizowana, to molekula może się obracać wokół osi prostopadłej do płaszczyzny pierścienia i przechodzącej przez jego środek (Rys. 4.2.3.4).



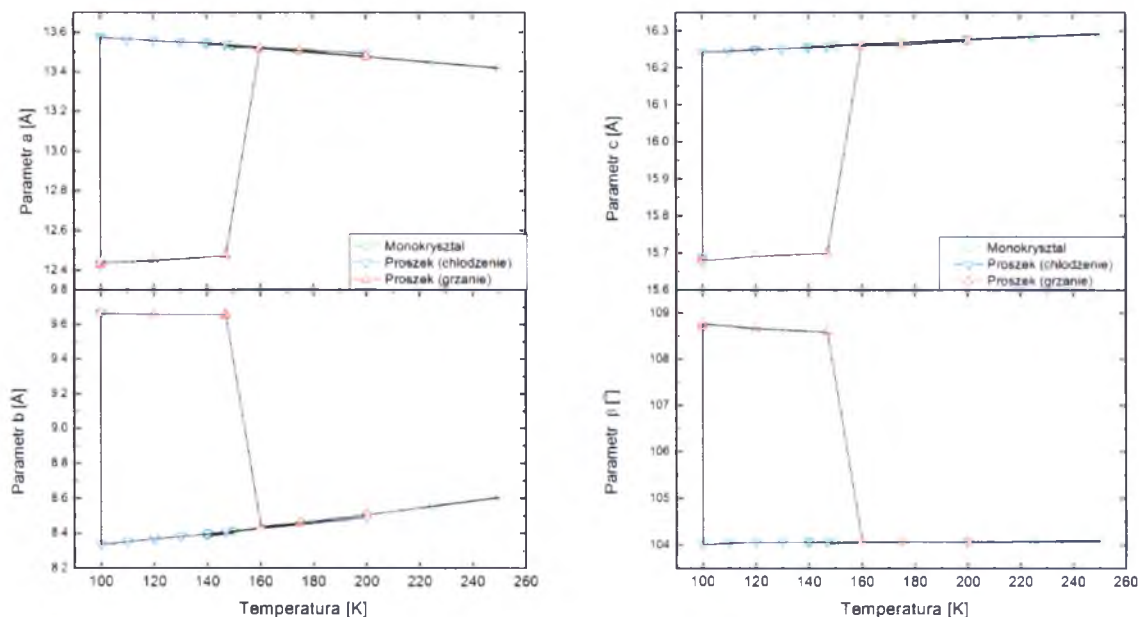
Rys. 4.2.3.5 Temperaturowa zależność głównych osi elipsoid drgań termicznych dla atomów wchodzących w skład pierścieni pirydyny. Linia ciągła przedstawia dopasowanie funkcji liniowej do danych eksperymentalnych.

Analiza temperaturowej zależności anizotropowych czynników drgań atomów (Rys. 4.2.3.5) wykazała, że chociaż z obniżaniem temperatury drgania atomów w pierścieniu maleją to w pierścieniu występuje dodatkowe nieuporządkowanie, ponieważ dopasowane proste nie przechodzą przez początek układu współrzędnych.

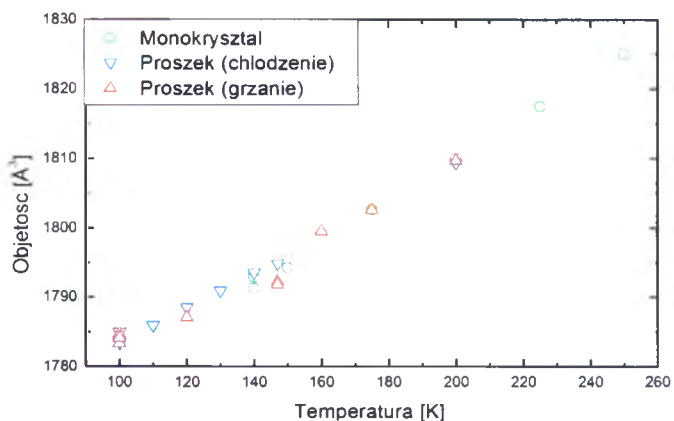
4.2.4. Analiza parametrów sieciowych oraz struktura fazy niskospinowej

Temperaturowa zależność parametrów sieciowych otrzymanych z pomiarów monokrystalicznych i proszkowych została przedstawiona na

Rys. 4.2.4.1. Parametry sieciowe otrzymane dwoma metodami są w dobrej zgodności. Na pomiarach proszkowych wyraźnie widoczna jest drastyczna różnica pomiędzy parametrami dla stanu wysoko- i niskospinowego. Duże skrócenie parametrów a (o 3.5%) i c (o 8.2%) oraz zwiększenie parametru b (o 13.9%) i β (o 4.3%) zostało zaobserwowane pomiędzy dwoma stanami spinowymi tj. po szybkim schłodzeniu do temperatury 100 K i po utrzymaniu próbki w tej temperaturze aż nastąpi przejście spinowe.



Rys. 4.2.4.1 Temperaturowa zależność parametrów sieciowych dla związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$. Parametry otrzymane z pomiarów monokrystalicznych (zielony) oraz z pomiarów proszkowych w cyklu chłodzenia (niebieski) i cyklu grzania (czerwony).

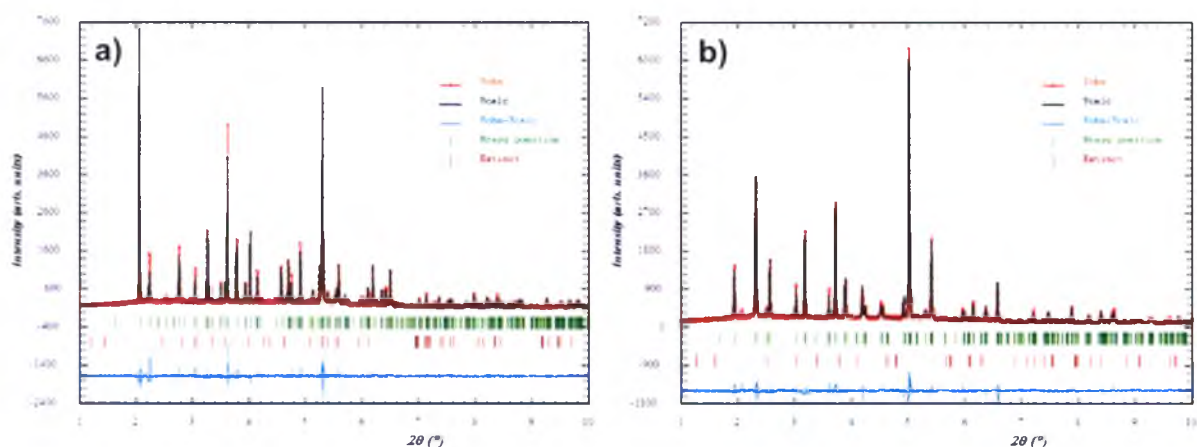


Rys. 4.2.4.2 Temperaturowa zależność objętości komórki elementarnej związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$. Parametry otrzymane z pomiarów monokrystalicznych (zielone) oraz otrzymane z pomiarów proszkowych w cyklu chłodzenia (niebieski) i cyklu grzania (czerwony).

Bardzo ciekawym zjawiskiem jest to, że pomimo skokowej zmiany parametrów sieciowych podczas przejścia spinowego zmiana objętości komórki elementarnej jest nieznaczna i wynosi zaledwie 0.1% (Rys. 4.2.4.2). Jest to bardzo nietypowe zachowanie dla

związków kompleksowych żelaza(II) wykazujących przejście spinowe, ponieważ zwykle redukcja objętości komórki elementarnej podczas przejścia spinowego jest większa niż 2% [Kusz J., et al., 2004a].

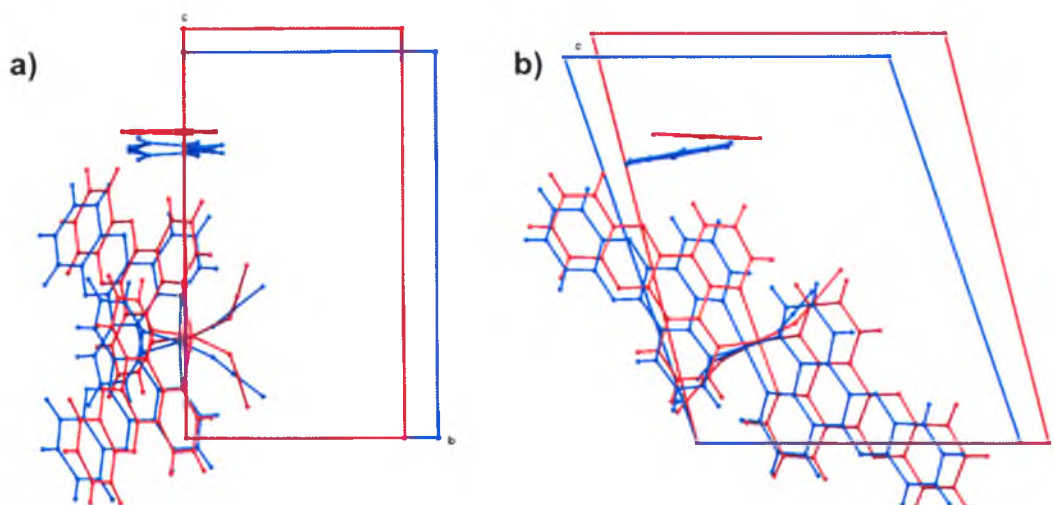
Zachowanie parametrów sieciowych także wskazuje wyraźną histerezę podczas przejścia spinowego (Rys. 4.2.4.1), co pokrywa się z literaturowymi pomiarami magnetycznymi (Rys. 4.2.4.3). Występowanie histerezy sugeruje, że mamy do czynienia z przejściem fazowym pierwszego rodzaju, dla którego należałoby się spodziewać zmiany symetrii. Jednakże badania rentgenowskie jednoznacznie pokazują, że struktura po przejściu spinowym pozostaje jednoskośna i ma takie same reguły wygaszeń. Świadczy to o tym, że w kompleksie tym ma miejsce izostrukturnalne przejście fazowe, ponieważ pozycje Wyckoffa oraz grupa przestrzenna nie ulegają zmianie [Chernyshov D., et al., 2003].



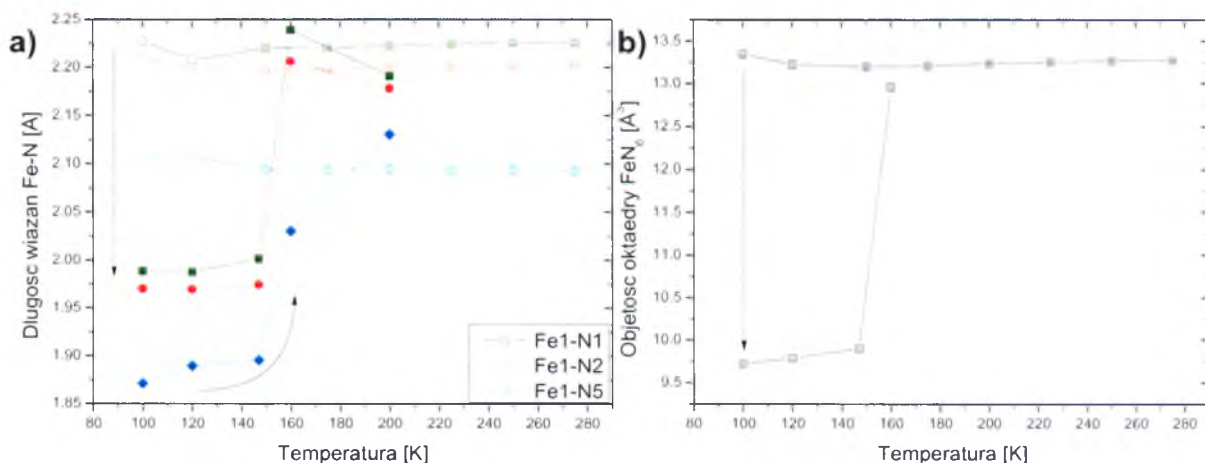
Rys. 4.2.4.4 Obserwowane (czerwone punkty) i obliczone (czarna linia) widma dyfrakcyjne dla związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ w (a) 120 K w stanie HS (stan został osiągnięty poprzez schłodzenie próbki z temperatury pokojowej) oraz w (b) 120 K w stanie LS (stan został osiągnięty poprzez podgrzanie próbki z temperatury 100 K). Kolorem niebieskim zaznaczono różnice pomiędzy widmem obserwowanym a obliczonym. Pionowe kreski koloru zielonego pokazują pozycje refleksów braggowskich, a kolorem wiśniowym zaznaczono pozycje wygaszone.

Aby udokładnić strukturę związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ w fazie niskospinowej na podstawie danych proszkowych (Rys. 4.2.4.4) w pierwszym etapie należało udokładnić: parametry sieciowe, zero przyrządu, dwa parametry opisujące asymetrię refleksów dyfrakcyjnych oraz dziewięć parametrów charakteryzujących mikrostrukturę. Po udokładnieniu tych parametrów uzyskano parametr zgodności $R = 0.075$. Wychodząc ze struktury wysokospinowej, nie udało się rozwiązać struktury fazy niskospinowej poprzez udokładnienie atomów uzyskanych z danych monokrystalicznych. Dlatego w kolejnym etapie zastosowano metodę „brył sztywnych”. W tym celu zastosowano trzy typy bryły sztywnej pochodzącej z wysokospinowej molekuly tego związku tj. ligand dpp, ligand NCS oraz molekulę pirydyny. Następnie wychodząc ze struktury fazy wysokospinowej udokładniano

pozycja jonu żelaza, oraz po sześć parametrów opisujących pozycje i orientacje dla pięciu brył sztywnych (2·dpp, 2·NCS, 1·pirydyna). Uzyskano w ten sposób parametr zgodności $R = 0.084$ (Rys. 4.2.4.4). Podobne udokładnienie przeprowadzono dla każdej temperatury. Szczegółowe wyniki dotyczące udokładnionych struktur zostały przedstawione w Tab. Z.4.2.5 z załącznika 4.2. Na Rys. 4.2.4.5 przedstawiono nałożenie komórek elementarnych oraz molekuł w stanie HS oraz w stanie LS dla związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ w temperaturze 120 K.



Rys. 4.2.4.6 Nałożenie komórki elementarnej stanu HS (czerwony) na komórkę elementarną stanu LS (niebieski) związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ w temperaturze 120 K. (a) Rzut komórki elementarnej wzdłuż osi b . (b) Rzut komórki elementarnej wzdłuż osi c .

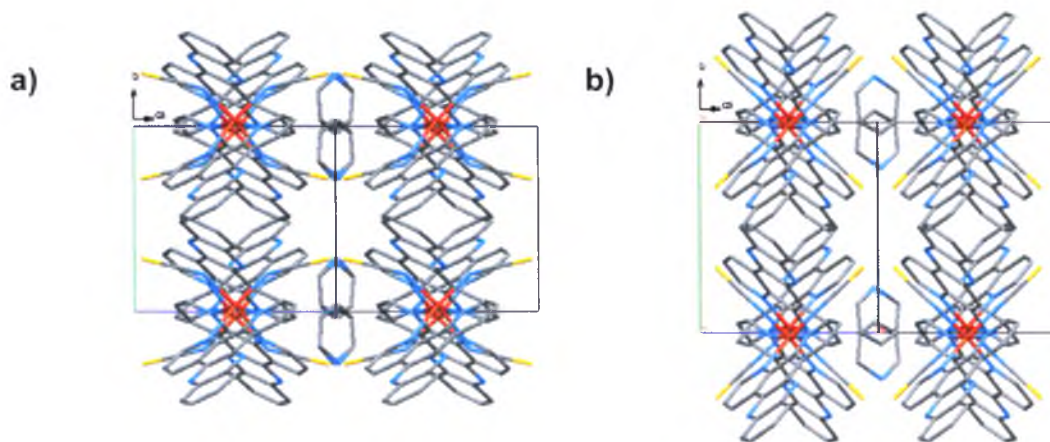


Rys. 4.2.4.7 (a) Temperaturowa zależność długości wiązań Fe-L w związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ dla cyklu chłodzenia (puste symbole) oraz grzania (pełne symbole). Atomy N1 i N2 należą do liganda dpp, a atom N5 należy do grupy NCS. (b) Temperaturowa zależność objętości oktaedru FeN_6 .

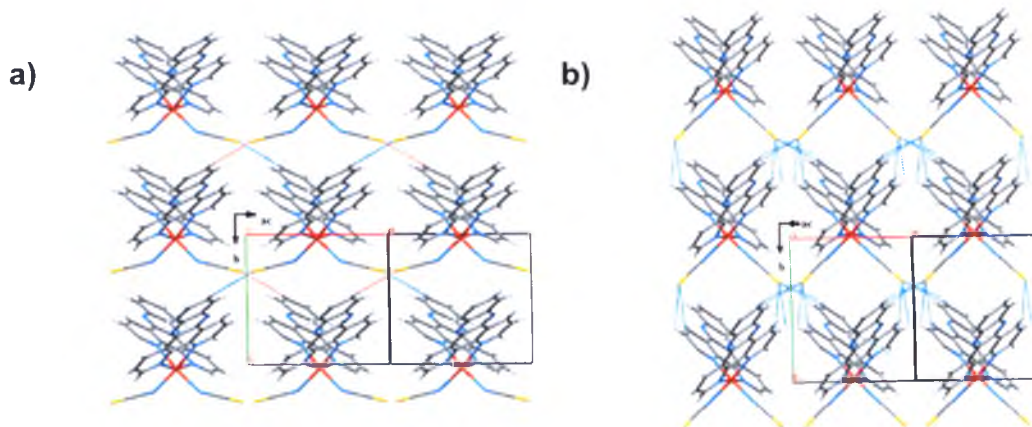
W stanie niskospinowym geometria oktaedru koordynacyjnego jest mniej zdeformowana niż w stanie wysokospinowym pomimo tego, że długości wiązań Fe-N(CS) są dłuższe niż Fe-N(dpp). Długości wiązań Fe-ligand zmniejszają się podczas przejścia

spinowego o około 0.22 Å. Co ciekawe, objętość oktaedru (Fe-N₆) zmniejsza się drastycznie (o 27.6%) podczas przejścia spinowego (Rys. 4.2.4.7b) pomimo, że objętość komórki elementarnej praktycznie nie zmienia się podczas tego przejścia (Rys. 4.2.4.2)

Podczas przejścia spinowego kąt pomiędzy płaszczyznami ligandów dpp zwiększa się o 18.8°. Natomiast położenie jonu żelaza(II) przesuwa się o 0.488 Å tj. z pozycji (¼, 0.032, ¼) w wysokim stanie spinowym HS do pozycji (¼, -0.023, ¼) w niskim stanie spinowym. Tak więc w stanie HS jon żelaza leży po przeciwnej stronie płaszczyzny poślizgu *n* w stosunku do ligandów dpp, a po przejściu spinowym przesuwa się na tą samą stronę płaszczyzny poślizgu co ligand.



Rys. 4.2.4.8 Kolumny molekularne w związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py w 120 K w (a) stanie LS, (b) stanie HS. Widok wzdłuż kierunku [-101] (wzdłuż kolumn). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru.



Rys. 4.2.4.9 Slabe wiązania wodorowe C-H...S (zaznaczone kolorem niebieskim) w strukturze związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py w 120 K w (a) stanie HS, (b) w stanie LS. Widok wzdłuż kierunku [-101] (tj. wzdłuż kolumn). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru oraz molekuly pirydyny.

Struktura krystaliczna w obydwu stanach spinowych zbudowana jest z kolumn molekularnych związanych oddziaływaniami π - π (pokazanych na

Rys. 4.2.4.8). Kolumny ułożone są wzdłuż dłuższej przekątnej płaszczyzny ac komórki elementarnej, to jest w kierunku $[-101]$. Molekuły pirydyny usytuowane są pomiędzy kolumnami i łączą je w kierunku $[101]$. W wysokim stanie spinowym słabe wiązania wodorowe $C-H\cdots S$ (o długości 3.495 \AA w 120 K) łączą kolumny w kierunkach $[111]$ oraz $[11-1]$. W niskim stanie spinowym te wiązania wodorowe (o długości 3.490 \AA w 120 K) pozostają niezmienione, ale tworzą się dodatkowe słabe wiązania wodorowe (o długości 3.469 \AA) łączące kolumny w kierunku $[010]$. Za występowanie dużej histerezy podczas przejścia spinowego odpowiedzialny jest proces tworzenia się tych dodatkowych wiązań wodorowych, które muszą być zerwane podczas aby mógł nastąpić powrót molekuł do stanu wysokospinowego. Zmiana stanu spinowego wywołuje drastyczną zmianę objętości oktaedru $Fe-N_6$, która pociąga za sobą zmianę geometrii całej molekuly. Skutkuje to zwiększeniem odległości w kierunku $[010]$ pomiędzy kolumnami oraz zmniejszenie odległości w kierunku $[101]$. Te właśnie zmiany wywołują drastyczne zmiany w parametrach sieciowych.

4.2.5. Wnioski

W związku kompleksowym $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$ -py występuje jednostopniowe przejście spinowe z szeroką histerezą (60 K). Wyznaczona w pracy grupa przestrzenna $P2/n$ nie zmienia się podczas przejścia spinowego. Grupa ta różni się od grupy Pn podanej w literaturze [Zhong Z.J., et al., 1998]. Parametry sieciowe stanu wysoko- i niskospinowego są drastycznie różne, a ich gwałtowna zmiana prowadzi do zniszczenia (sproszkowania) monokryształów. Zmiany parametrów sieciowych są anizotropowe, dlatego pomimo tak dużych ich zmian objętość komórki elementarnej zmienia się nieznacznie (tylko o 0.1%). Jednak, najważniejsze jest to, że objętość oktaedrowo maleje wraz z przejściem molekuł do stanu niskospinowego, co musi mieć miejsce w każdym przejściu spinowym.

Struktura krystaliczna w obu stanach spinowych składa się z kolumn molekuł połączonych poprzez oddziaływania $\pi-\pi$. Oddziaływania międzymolekularne $\pi-\pi$ powodują zmianę upakowania, ale nie wpływają na zmianę objętości komórki elementarnej. Występująca szeroka pętla histerezy związana jest ze zrywaniem słabych wiązań wodorowych podczas przejścia do wysokiego stanu spinowego. Słabe wiązania wodorowe $C-H\cdots S$ łączą kolumny molekularne pomiędzy sobą w kierunkach $[111]$ i $[11-1]$. Podczas przejścia spinowego kolumny przemieszczają się względem siebie, co powoduje anizotropowe i drastyczne zmiany parametrów sieciowych. Kolumny są jednak wystarczająco silnie związane, aby nie pojawił się nieporządek strukturalny tzn. nie obserwujemy rozpraszania dyfuzyjnego. Z drugiej strony brak oddziaływania pomiędzy cząsteczkami

rozpuszczalnika (pirydyny) prowadzi do jego nieuporządkowania oraz braku dodatkowego porządku krótkiego zasięgu.

Przedstawione w tym rozdziale badania związku $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ zostały opublikowane w czasopiśmie *Zeitschrift Für Kristallographie* [Kusz J., et al., 2011b]

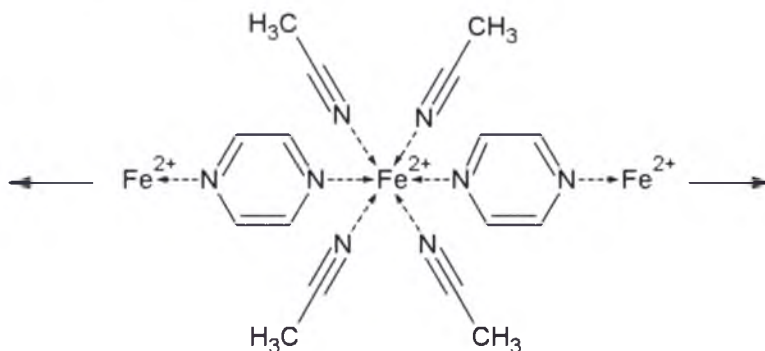
4.3. Krótkozasięgowo uporządkowania w związku

$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$

4.3.1. Wprowadzenie

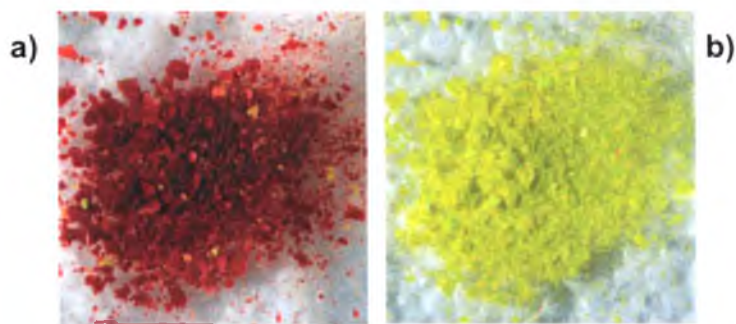
W czasie ostatnich dziesięciu lat wiele uwagi poświęcono otrzymywaniu polimerycznych układów żelaza(II) wykazujących własności SCO opartych na pochodnych cyjanowych ze względu na ich interesujące właściwości. Udało się również otrzymać kilka kompleksów, które jako ligandy mostkujące zawierają aniony polynitrylu. Kompleksy, które zawierają neutralnie organiczne nityle w pierwszej sferze koordynacji żelaza(II) bardzo rzadko wykazują przejścia spinowe [Batten S.R., et al., 2004]. Wspólną cechą otrzymanych dotychczas kompleksów 2-podstawionych tetrazoli było to, że zawierały one nie więcej niż dwa ligandy nitylu na jeden jon metalu Fe(II).

Związek kompleksowy $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ (Pyz = pirazyna) zawierający cztery ligandy nitylu w strefie koordynacyjnej Fe(II) (Rys. 4.3.1.1) po raz pierwszy otrzymano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



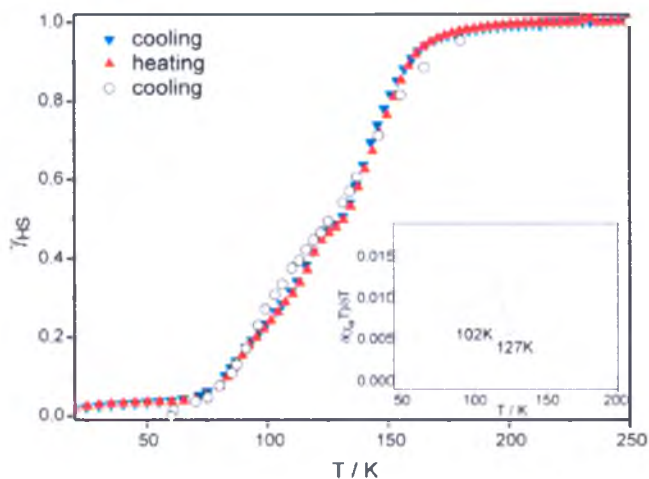
Rys. 4.3.1.1 Wzór strukturalny związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ (Pyz = pirazyna)

Kompleks ten krystalizuje w reakcji pirazyny z $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w roztworze acetonitrylu w postaci żółtych trójskośnych kryształków. Kryształy po zanurzeniu w ciekłym azocie zmieniają kolor z żółtego do czerwono-fioletowego (Rys. 4.3.1.2), co wskazuje na termicznie indukowane przejście spinowe. Związek $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ musi być przechowywany w atmosferze suchego azotu, ponieważ pod wpływem wilgoci błyskawicznie pochłania wodę (stając się nieprzezroczysty) i traci własności SCO.



Rys. 4.3.1.2 Zmiana koloru próbki wywołana przejściem spinowym. (a) stan niskospinowy (b) stan wysokospinowy [Białońska A., et al., 2010].

Występowanie przejścia spinowego potwierdziły pomiary podatności magnetycznej przeprowadzone w zakresie temperatur 5 - 300 K (Rys. 4.3.1.3). Do pomiarów magnetycznych próbka została zatopiona w szklanej rurce w celu ochrony przed wilgocią. Badania te wykazały, że w kompleksie $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ występuje bardzo ciekawe przejście spinowe. Wartość $\chi_M \cdot T$, w zakresie temperatur 300 - 170 K nie zmienia się i wynosi $3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, co odpowiada wartości wysokospinowego żelaza (II). Podczas dalszego obniżania temperatury, występuje trójstopniowe przejście spinowe. Pierwszy obszar przejścia (między 170 - 135 K, o temperaturze krytycznej $T_{1/2(1)} = 146 \text{ K}$), posiada stosunkowo strome nachylenie. Kolejny etap (między 135 - 120 K) jest łagodniejszy i posiada punkt przegięcia w 127 K, w którym wartość $\chi_M \cdot T$ wynosi $1.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. W temperaturze tej 50% molekul jest w stanie LS ($\gamma_{\text{HS}} = 0.50$). Poniżej 120 K spadek krzywej $\chi_M \cdot T$ jest znowu bardziej stromy, a analiza pierwszej pochodnej $\delta(\chi_M \cdot T)/\delta T$ (wstawka na Rys. 4.3.1.3) pokazuje, że drugi punkt przegięcia znajduje się w temperaturze 102 K, w której wartość $\chi_M \cdot T$ wynosi $0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ co daje $\gamma_{\text{HS}} = 0.26$. Temperatura krytyczna dla drugiego etapu przejścia spinowego $T_{1/2(2)} = 115 \text{ K}$ ($\gamma_{\text{HS}} \approx 0.38$). Dalsze obniżanie temperatury prowadzi do trzeciego etapu przejścia spinowego, dla którego krytyczna temperatura przejścia spinowego wynosi $T_{1/2(3)} = 85 \text{ K}$ ($\gamma_{\text{HS}} \approx 0.12$). W temperaturze 75 K następuje kompletna przemiana spinowa ($\gamma_{\text{HS}} = 0$). Podczas ogrzewania temperaturowa zależność $\chi_M \cdot T$ dla trzeciego etapu jest taka sama jak w trybie chłodzenia, jedynie dla drugiego i pierwszego etapu temperatury przejścia spinowego są przesunięte w kierunku wyższych wartości odpowiednio o około 2 i 3 K. Świadczy to o tym, że przejście spinowe w związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ posiada wąską histerezę. Pomiary Mössbauera potwierdzają powyższe wyniki badań magnetycznych [Białońska A., et al., 2010].



Rys. 4.3.1.3 Temperaturowa zależność krzywej γ_{HS} otrzymanej na podstawie badań magnetycznych (pełne trójkąty) oraz badań Mössbauera (okręgi). Niebieskie trójkąty przedstawiają pomiar podczas cyklu chłodzenia, natomiast czerwone trójkąty podczas cyklu grzania. Wstawka przedstawia pochodną krzywej γ_{HS} po temperaturze [Białońska A., et al., 2010].

4.3.2. Analiza zmian struktury podczas przejścia spinowego

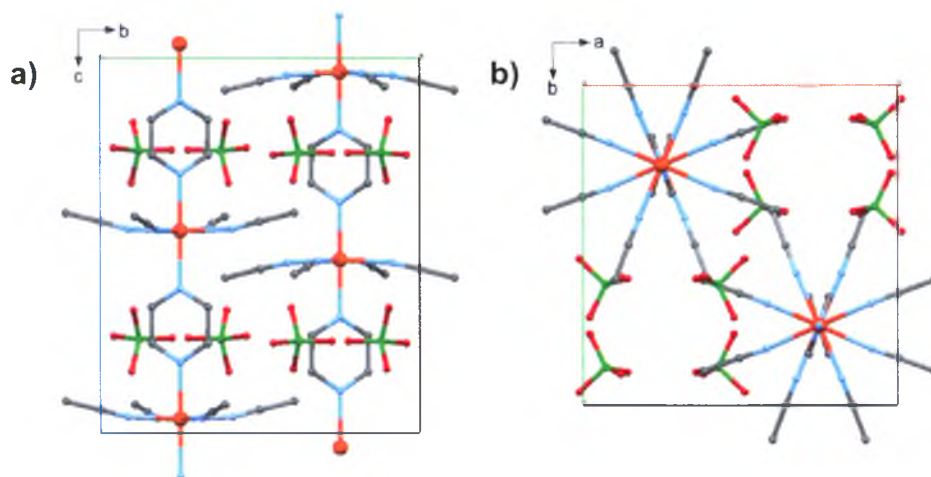
Badania rentgenowskie dla związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ były przeprowadzone w dwóch etapach. Pierwsze pomiary dokonano w następujących temperaturach: 180(1), 127(1), 115(1), 102(1) i 80(1) K. Struktura została rozwiązana za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SHELXS97 oraz udokładniona przy użyciu programu SHELXL97 [Sheldrick G.W., 2008]. Wszystkie atomy niewodorowe zostały udokładnione z anizotropowymi czynnikami temperaturowymi. Atomy wodoru należące do pierścieni aromatycznych zostały umieszczone w strukturze za pomocą równań wiążących ($d(\text{C}-\text{H})=0.95 \text{ \AA}$), a ich czynnik temperaturowy został zdefiniowany jako 1.2 razy większy od czynnika atomu węgla do którego jest przyłączony ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$). Dla atomów wodoru należących do grupy metylowej $d(\text{C}-\text{H})=0.98 \text{ \AA}$, a ich czynniki temperaturowe $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$. Szczegóły dotyczące udokładnienia struktury w wymienionych temperaturach znajdują się w Tabeli 4.3.2.1.

Kompleks $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $Pccn$ i jest izostrukturalny ze związkiem $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ [Begley M. J. et al., 1996]. Badania strukturalne wykazały, że kompleks tworzy strukturę łańcuchową, a w komórce elementarnej występuje tylko jedna symetrycznie niezależna pozycja jonu żelaza(II).

Tabela 4.3.2.1 Parametry udokładnienia struktury związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$

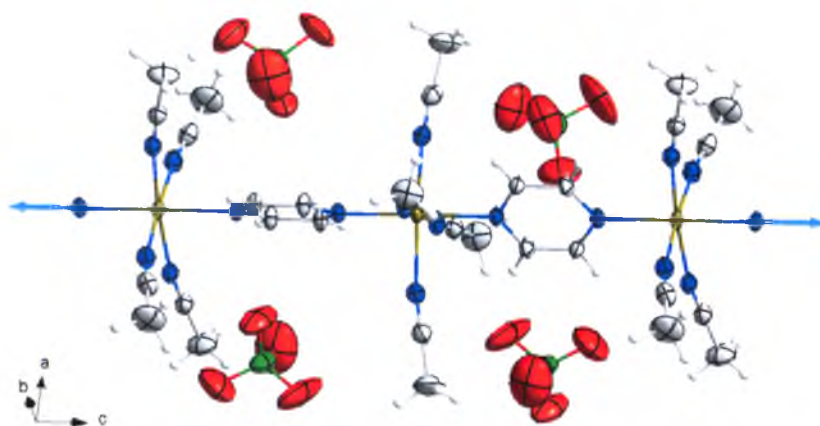
Temperatura/K	180(1)	127(1)	115(1)	102(1)	80(1)
Wzór chemiczny	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{FeN}_6 \cdot 2(\text{ClO}_4)$				
Masa	499.06				
Układ krystalograficzny	Rombowy				
Grupa przestrzenna	$Pccn$				
$a/\text{Å}$	11.8331(2)	11.7598(2)	11.7514(2)	11.7416(2)	11.7086(2)
$b/\text{Å}$	12.0266(2)	11.9363(2)	11.9006(2)	11.8676(2)	11.8328(2)
$c/\text{Å}$	14.2175(2)	13.9234(3)	13.8480(3)	13.7657(3)	13.6558(3)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
Objętość/ Å^3	2023.32(6)	1954.41(6)	1936.62(6)	1918.18(6)	1891.95(6)
Z	4				
Promieniowanie	MoK α				
Współczynnik absorpcji, μ/mm^{-1}	1.062	1.099	1.109	1.120	1.136
Liczba zmierzonych refleksów	12530	21495	11883	11781	11555
Liczba niezależnych refleksów	1792	3958	1724	1709	1679
R_{int}	0.0376	0.0687	0.0481	0.0444	0.0425
R_I dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.0304	0.0527	0.0458	0.0503	0.0527
$wR(F^2)$ dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.0755	0.1094	0.1031	0.1137	0.1184
R_I dla wszystkich refleksów	0.0423	0.1051	0.0626	0.0672	0.0706
$wR(F^2)$ dla wszystkich refleksów	0.0771	0.1155	0.1059	0.1163	0.1207
Dobroć dopasowania na F^2	1.141	1.149	1.526	1.698	1.783
Numer CCDC	793978	793977	793976	793975	793974

W strukturze brak jest bezpośrednich wiązań pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami. W oddziaływaniach pomiędzy łańcuchami pośredniczą aniony ClO_4 ułożone w warstwach bc . Aniony nadchloranu są zaangażowane w oddziaływania międzycząsteczkowe wzdłuż kierunku $[1.1.0]$ pomiędzy ligandem pirazyny i acetonitrylu pochodzących z sąsiednich łańcuchów. W ten sposób tworzą się dwuwymiarowe supramolekularne warstwy połączone słabymi wiązaniami wodorowymi typu $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Nadchlorany oddziałują również z cząsteczkami acetonitrylu pochodzącymi z sąsiednich warstw, co prowadzi do powstania supramolekularnej sieci 3D.



Rys. 4.3.2.1 Rzut komórki elementarnej związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w temperaturze 280 K (a) wzdłuż kierunku a oraz (b) wzdłuż kierunku c . Dla przejrzystości na rysunku nie zaznaczono atomów wodoru.

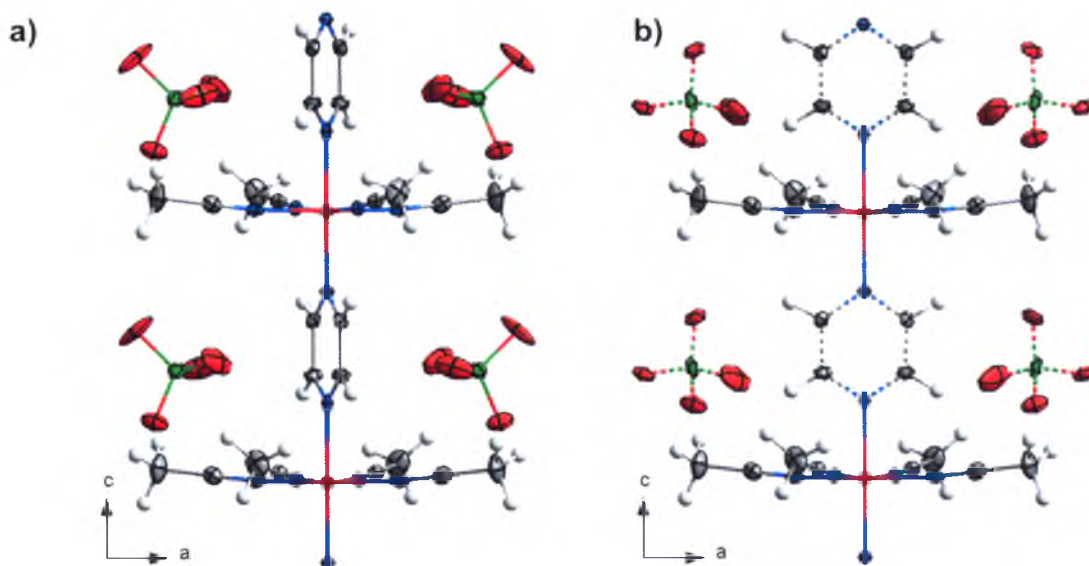
Dwa sąsiadujące jony żelaza(II) umieszczone na osi 2-krotnej są mostkowane przez jedną cząsteczkę pirazyny koordynowaną poprzez atomy azotu. Ten typ mostkowania jest powielany wzdłuż kierunku c , co prowadzi do powstania nieskończenie długiego łańcucha polimerowego wzdłuż tego kierunku (Rys. 4.3.2.2).



Rys. 4.3.2.2 Łańcuch $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w temperaturze 280 K

W temperaturze 180 K tj. w fazie HS długości wiązań Fe - N-(pirazyna) są równe 2.162 i 2.167 Å. W pierwszej strefie koordynacji jonów żelaza(II) znajdują się cztery ligandy acetonitrylu z dwoma zestawami wiązań Fe-N(CH₃CN) o długości 2.151 i 2.169 Å. Chromofor Fe-N₆ ma geometrię lekko zniekształconego oktaedru z długościami wiązań Fe - N typowymi dla postaci stanu wysokospinowego. Obniżanie temperatury do 80 K powoduje skrócenie długości wiązań metal-ligand, co wskazuje na przejście spinowe HS → LS. W 80 K

długości wiązań Fe-N(pirazyne) oraz Fe-N(CH₃CN) są odpowiednio równe 1.998, 2.023 i 1.943, 1.951 Å. Przejście HS→LS jest stowarzyszone ze skróceniem odległości pomiędzy mostkiem jonów żelaza(II), których wartości wynoszą 7.109 Å w temperaturze 180 K oraz 6.828 Å w temperaturze 80 K. Ponadto, najkrótsza odległość między jonami żelaza(II) z sąsiednich łańcuchów zmniejsza się z 8.501 Å w temperaturze 180 K do 8.409 Å w temperaturze 80 K.



Rys. 4.3.2.3 Dwie alternatywne pozycje pierścienia pirazyne i aniony ClO₄ w temperaturze 84 K. (a) pozycja wysokotemperaturowa (HT) obsadzona w 80% oraz (b) pozycja niskotemperaturowa (LT) obsadzona w 20%. Dwa sąsiednie pierścienie pirazyne w tym samym łańcuchu i w tej samej fazie tworzą pomiędzy sobą kąt 30.0° oraz 35.3° odpowiednio dla fazy HT i LT. Natomiast pierścienie z fazy LT i HT są względem siebie obrócone o kąt 87.4°.

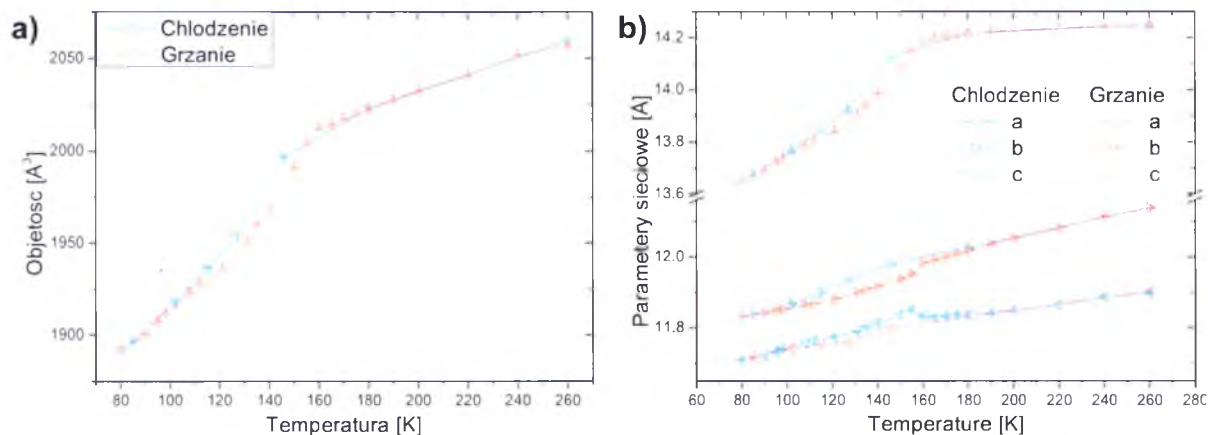
Obniżenie temperatury z 127 do 115 K prowadzi do powstania nieuporządkowania pierścieni pirazyne oraz anionów nadchloranowych. W temperaturze 115 K, około 12% anionów i cząsteczek pirazyne zajmuje alternatywną orientację, w której pierścienie obracają się o 87.4° wokół osi *c* (Rys. 4.3.2.3). W temperaturze 102K, udział nieuporządkowanych cząsteczek wzrasta do około 18%. Procesom strukturalnym opisanym powyżej towarzyszy reorganizacja istniejących kontaktów międzycząsteczkowych (słabych wiązań wodorowych typu C-H...O) oraz tworzenie się nowych kontaktów. Poniżej 127 K druga orientacja pierścieni pirazyne jest dodatkowo stabilizowana przez nowe oddziaływanie międzycząsteczkowe typu C-H...O. Dalsze obniżenie temperatury do 80 K nie pociąga za sobą żadnych dodatkowych zmian strukturalnych w szkieletcie sieci polimerowej, a liczba kontaktów pozostaje bez zmian. Szczegółowa lista kontaktów tj. słabych wiązań wodorowych typu C-H...O znajduje się w Załączniku 4.3. Co ciekawe, poniżej 102 K, nieporządek rośnie

bardzo powoli, tak że w 80 K około 20% cząsteczek zajmuje alternatywne ustawienia. Powyższe wyniki zostały dokładniej przedstawione w pracy [Białońska A., et al., 2010]. Ponieważ podczas przejścia spinowego w obrazie dyfrakcyjnym dodatkowo obserwuje się rozpraszanie dyfuzyjne jednym z celów niniejszej dysertacji było przeprowadzenie analizy realnej struktury krystalicznej w kompleksie $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$. Dla przejrzystości, pozycje obsadzone przez pierścienie pirazyny i aniony ClO_4 w wysokich temperaturach będą dalej nazywane pozycjami wysokotemperaturowymi (HT), a alternatywne pozycje będą nazywane pozycjami niskotemperaturowymi (LT) (Rys. 4.3.2.3).

4.3.3. Analiza realnej struktury w kompleksie

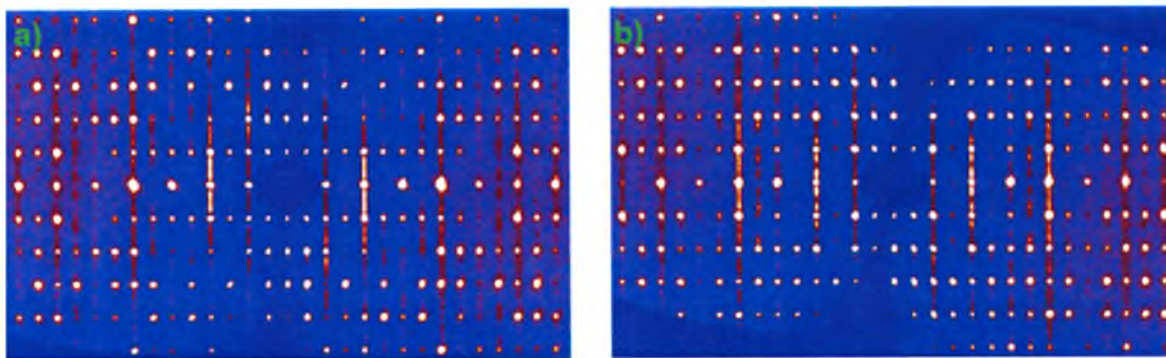
$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$

W celu przeprowadzenia dokładnych badań realnej struktury krystalicznej kompleksu $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ na bazie rozpraszania dyfuzyjnego, dokonano zagęszczenia rentgenowskich pomiarów strukturalnych w obszarze przejścia spinowego. Zmiana parametrów sieciowych została przedstawiona na Rys. 4.3.3.1. Ich przebieg jest bardzo podobny do krzywej γ_{HS} tj. ma charakterystyczny kształt odzwierciedlający trójstopniowe przejście spinowe.



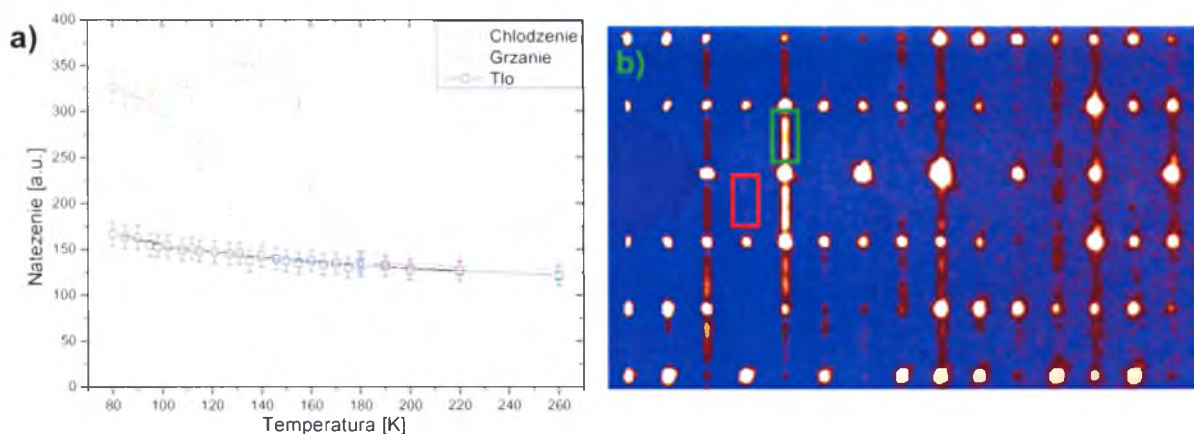
Rys. 4.3.3.1 Temperaturowa zależność parametrów sieciowych dla związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$, (a) objętość (b) parametry a, b i c .

Wstępna analiza przeprowadzonych pomiarów wykazuje, że na obrazie dyfrakcyjnym poniżej temperatury 140 K widoczne jest rozpraszanie dyfuzyjne. W celu przeprowadzenia analizy rozpraszania dyfuzyjnego dokonano rekonstrukcję przestrzeni odwrotnej za pomocą programu CrysAlis^{Pro}. Na płaszczyznach $h1$ oraz kl widoczne jest rozpraszanie dyfuzyjne w formie jednowymiarowych pasów równoległych do kierunku l (Rys. 4.3.3.2).



Rys. 4.3.3.2 Rozpraszanie dyfuzyjne kompleksu $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w temperaturze 80 K (a) rekonstrukcja płaszczyzny (h0l) oraz (b) rekonstrukcja płaszczyzny (0kl)

Natężenie z wybranego obszaru z przestrzeni odwrotnej było analizowane w funkcji temperatury. W celu wyeliminowania tła analizowano także obszar przestrzeni odwrotnej gdzie nie występuje zarówno rozpraszanie dyfuzyjne jak i refleksy braggowskie. Jak pokazuje Rys. 4.3.3.3 natężenie rozpraszania dyfuzyjnego zmienia się wraz ze zmianami temperatury.

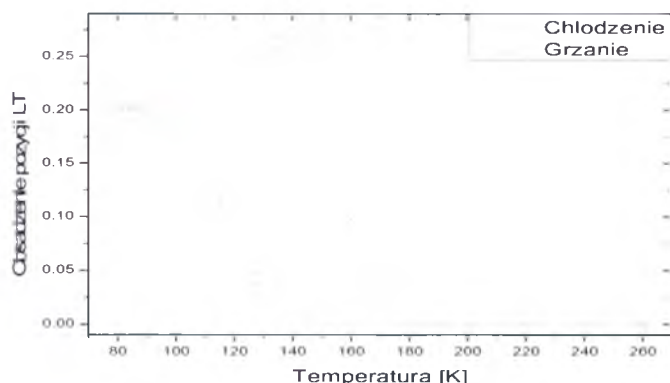


Rys. 4.3.3.3 (a) Temperaturowa zależność natężenia rozpraszania dyfuzyjnego dla kompleksu $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$. (b) Rekonstrukcja płaszczyzny (h0l) w temperaturze 80 K, gdzie na zielono zaznaczono obszar użyty do analizy natężenia rozpraszania dyfuzyjnego, a na czerwono obszar użyty do analizy tła.

Chociaż wstępna analiza sugerowała, że rozpraszanie dyfuzyjne związane jest z przejściem spinowym, jednak dokładne porównanie temperaturowej krzywej natężenia rozpraszania dyfuzyjnego (Rys. 4.3.3.3) z krzywą przejścia spinowego (Rys. 4.3.3.1) nie potwierdziło tych przypuszczeń. Ponieważ natężenie rozpraszania dyfuzyjnego jest zależne od temperatury można wnioskować, że w strukturze występuje nieporządek dynamiczny związany z nieuporządkowaniem pierścieni pirazyny. Dodatkowo natężenie rozpraszania dyfuzyjnego maleje wraz z odległością w przestrzeni odwrotnej (Rys. 4.3.3.2), co świadczy o tym, że mamy do czynienia z występowaniem nieporządku obsadzeniowego.

Z punktu widzenia realnej struktury krystalicznej komórka elementarna, w której rozwiązano strukturę jest komórką średnią, więc dlatego przeprowadzono dla niej dokładną

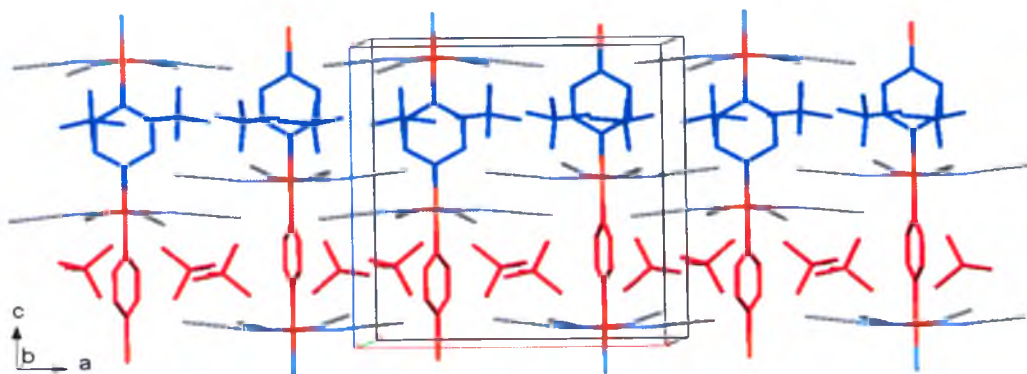
analizę różnicowej mapy Fouriera. Brak dodatkowych maksimów na mapach Fouriera świadczy o tym, że pierścienie pirazyny zajmują tylko dwie pozycje. Gdyby były obsadzone jeszcze inne pozycje były by one widoczne na różnicowej mapie Fouriera. Na Rys. 4.3.3.4 przeprowadzono analizę temperaturowej zależności czynnika obsadzenia niskotemperaturowej pozycji pierścienia pirazyny oraz anionu ClO_4 . Zależność ta bardzo dobrze odwzorowuje temperaturową zależność natężenia rozpraszania dyfuzyjnego (Rys. 4.3.3.3)



Rys. 4.3.3.4 Temperaturowa zależność czynnika obsadzenia pozycji LT pierścienia pirazyny oraz anionu ClO_4 .

Wszystkie powyższe obserwacje świadczą o tym, że dodatkowy porządek krótkiego zasięgu w strukturze $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ związany jest z korelacjami w obsadzeniu jednej z dwóch możliwych pozycji pierścieni pirazyny, którym towarzyszy zmiana pozycji anionu ClO_4 . Tak więc temperaturowa zależność rozpraszania dyfuzyjnego związana jest ze zmianą obsadzenia pozycji HT i LT przez pirazynę i aniony ClO_4 . Rozpraszanie dyfuzyjne występuje w formie jednowymiarowych smug, co świadczy o uporządkowaniu płaszczyzn prostopadłych do kierunku c , jak zaznaczono na

Rys. 4.3.3.5.

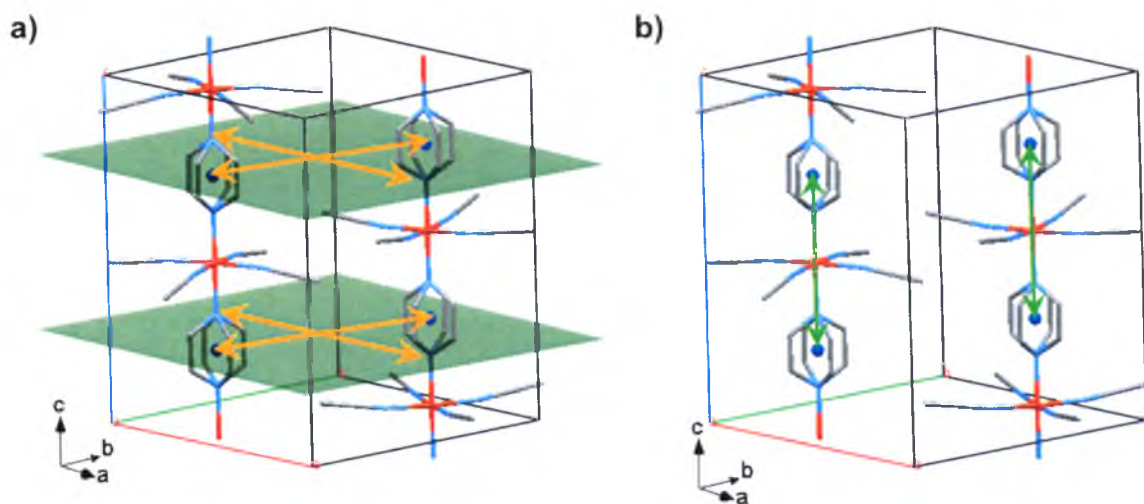


Rys. 4.3.3.5 Model granicy domen LT i HT leżących w płaszczyznach ab prowadzący do porządku krótkiego zasięgu w związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$. Kolorem czerwonym zaznaczono warstwę, w której obsadzone są pozycje wysokotemperaturowe (HT), a kolorem niebieskim zaznaczono

warstwę, w której obsadzone są pozycje niskotemperaturowe (LT). Atomy wodoru dla przejrzystości pominięto.

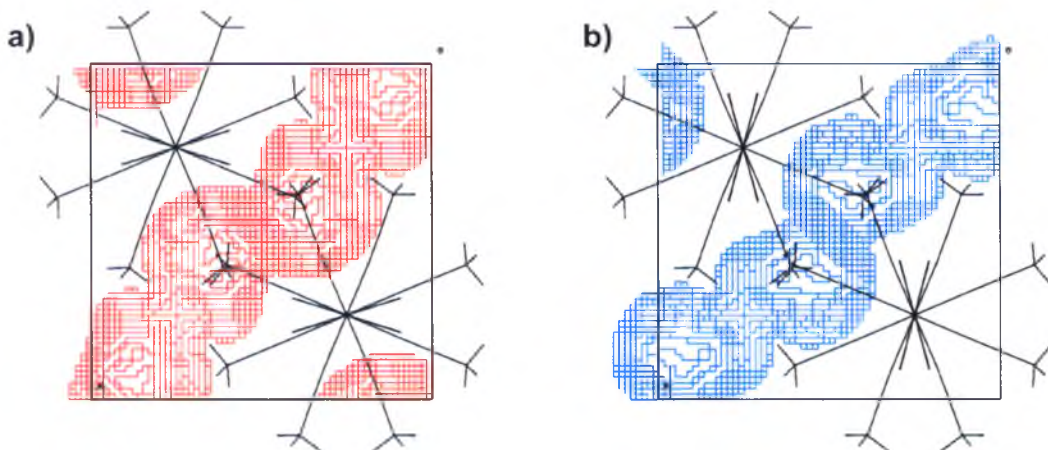
Model porządku krótkiego zasięgu spełniający wszystkie powyższe kryteria polega na formowaniu się w strukturze warstw, w których pierścienie pirazyny i aniony ClO_4 zajmują tylko pozycję HT albo tylko alternatywną pozycję LT (

Rys. 4.3.3.5). Model ten jest scharakteryzowany pięcioma parametrami: wartością czynnika obsadzenia pozycji LT (otrzymaną z ułożenia struktury średniej) oraz czterema parametrami określającymi korelacje pomiędzy obsadzeniem pozycji pirazyny przez pierścienie w pozycji HT lub LT.

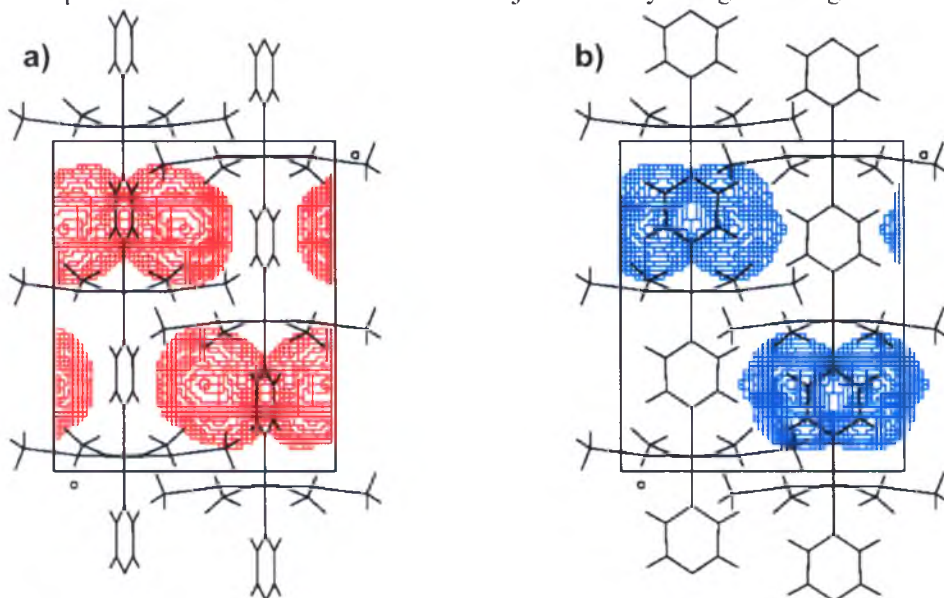


Rys. 4.3.3.6. Możliwe korelacje pomiędzy dwoma alternatywnymi ustawieniami pierścieni pirazyny (a) w płaszczyźnie ab , (b) wzdłuż łańcuchów - w kierunku c .

Pierwszy parametr opisuje korelacje w płaszczyźnie ab (Rys. 4.3.3.6a), a trzy kolejne opisują korelacje wzdłuż łańcucha - w kierunku c . Pierwszy z nich opisuje korelacje pomiędzy pierścieniami pirazyny leżącymi w sąsiednich płaszczyznach (Rys. 4.3.3.6). Drugi z nich opisuje korelacje pomiędzy pozycjami oddalonymi na odległość jednej komórki elementarnej, a ostatni parametr opisuje korelacje pomiędzy pozycjami oddalonymi na odległość trzech komórek elementarnych. Taka ilość parametrów korelacji w kierunku c jest konieczna, ponieważ maksima rozpraszania dyfuzyjnego występują pomiędzy refleksami braggowskimi i świadczą o formowaniu się struktury na kształt struktur modulowanych o wektorze modulacji $q=(0,0,1/4)$.



Rys. 4.3.3.7 Dostępne przestrzenie dla anionów ClO_4 w strukturze związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ dla (a) ułożenia pierścieni pirazyny w pozycjach HT oraz (b) w pozycjach LT. Obrazek przedstawia rzut komórki elementarnej wzdłuż krystalograficznego kierunku c .

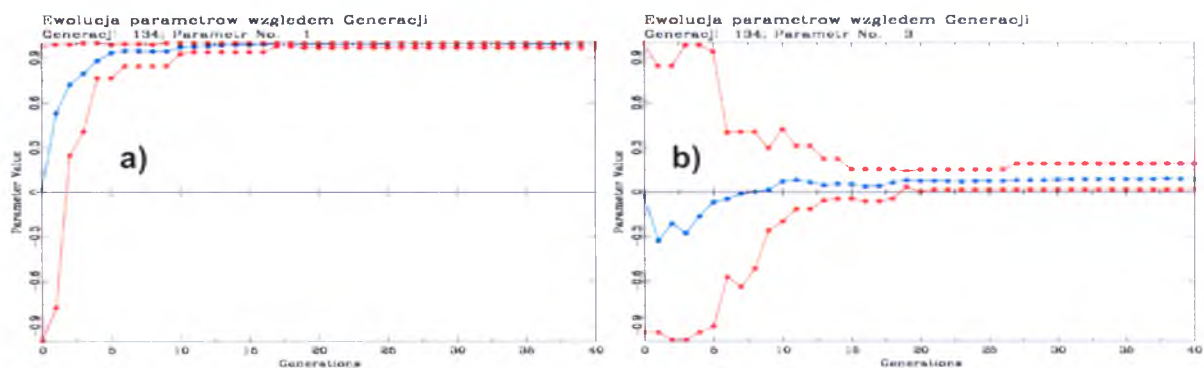


Rys. 4.3.3.8 Dostępne przestrzenie dla anionów ClO_4 w strukturze związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ dla (a) ułożenia pierścieni pirazyny w pozycjach HT oraz (b) w pozycjach LT. Obrazek przedstawia rzut komórki elementarnej wzdłuż krystalograficznego kierunku b .

Do udokładnienia parametrów modelu zastosowano różnicowy algorytm genetyczny zaimplementowany w pakiecie programów DISCUS. Udokładnienie ograniczono do czterech parametrów, aby na dostępnym sprzęcie komputerowym przeprowadzić obliczenia w realnym czasie. Do procesu udokładnienia użyto 20 zestawów po cztery parametry. Funkcją minimalizowaną była suma kwadratów różnicy pomiędzy natężeniem obrazu dyfrakcyjnego otrzymanego z eksperymentu, a natężeniem obliczonego na podstawie zasymulowanego modelu kryształu. Jako eksperymentalnego obrazu dyfrakcyjnego wzięto płaszczyznę $h2l$ ($-10.5 \leq h \leq 10.5$, 2 , $-7.5 \leq l \leq 7.5$). W pierwszym etapie symulacji generowany był kryształ o rozmiarach $20a \times 1b \times 20c$ komórek elementarnych. Następnie na podstawie parametru obsadzenia otrzymanego z udokładnienia struktury średniej, losowo wybierane były

pierścienie pirazyny, które zajmować miały pozycje LT. Następnie pozycje HT i LT były losowo przestawiane w 500×4800 krokach, tak aby wygenerowany model spełniał parametry korelacji otrzymane z poprzedniego cyklu algorytmu ewolucyjnego. W następnym kroku aniony ClO_4 były rozmieszczane w wolnych przestrzeniach w sposób charakterystyczny dla fazy HT i LS i w zależności od otaczających je pierścieni pirazyny.

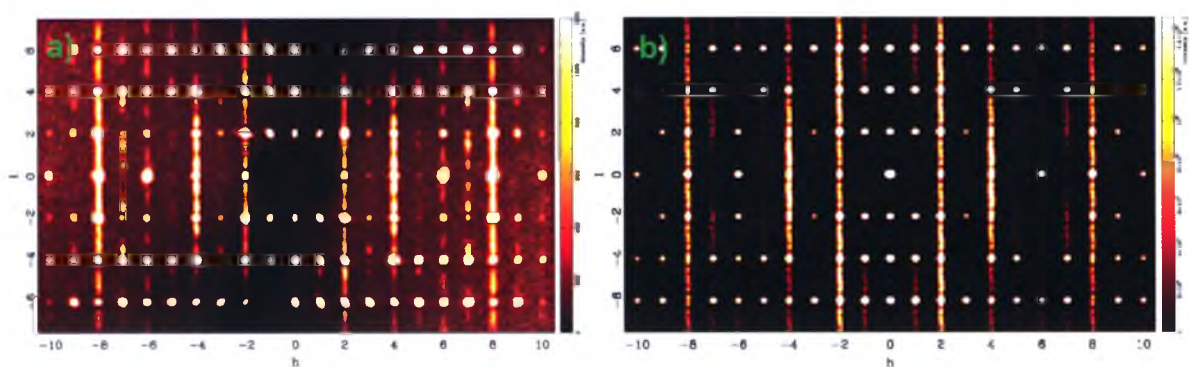
Rys. 4.3.3.7 i Rys. 4.3.3.8 pokazują dostępne dla anionów ClO_4 przestrzenie w strukturze związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w zależności od ułożenia pierścieni pirazyny w pozycjach HT oraz LT. Jeżeli sąsiadujące pierścienie obsadzały pozycje HT, anion ClO_4 pozostawał w pozycji charakterystycznej dla fazy HT. Jeżeli oba sąsiadujące pierścienie obsadzały pozycję LT, anion ClO_4 ustawiany był w pozycji charakterystycznej dla fazy LT. Jeśli natomiast jeden z sąsiadujących pierścieni obsadzał pozycję HT, a drugi pozycję LT, to anion ClO_4 ustawiany był w pozycji charakterystycznej dla fazy LT z prawdopodobieństwem 50%. W ostatnim kroku, dla tak utworzonego kryształu, obliczany był obraz dyfrakcyjny. Dla każdego zestawu nowych parametrów symulowano według powyżej opisanego procesu 15 kryształów o rozmiarach $20a \times 1b \times 20c$ komórek elementarnych, aby uzyskać lepszą statystykę, i wiarygodny czynnik zgodności. W obliczeniach natężenia w przestrzeni odwrotnej stosowano dwuwymiarowy splot obliczonych natężeń z eksperymentalną funkcją kształtu typu Basic Learnt Profile [Galdecka E., 2002]. Za funkcję kształtu przyjęto funkcję Gaussa, a jej szerokość wyznaczono na bazie analizy refleksów braggowskich. Powyższy proces udokładniania powtarzano, aż do osiągnięcia zbieżności. Przebieg przykładowej zbieżności symulacji został pokazany na Rys. 4.3.3.9.



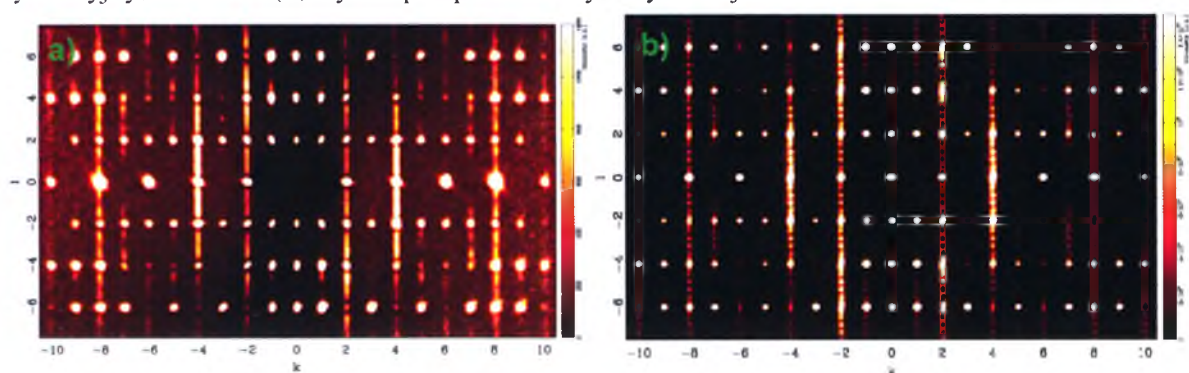
Rys. 4.3.3.9 Przykładowy przebieg zbieżności udokładniania parametrów modelu metodą algorytmu ewolucyjnego (a) ewolucja parametru korelacji 1, (b) ewolucja parametru korelacji 2.

W celu sprawdzenia poprawności modelu, korzystając z parametrów otrzymanych z udokładniania, obliczono natężenie rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach niebiorących udziału w udokładnieniu. Jak widać na

Rys. 4.3.3.10 i Rys. 4.3.3.11 zgodność dopasowania na tych płaszczyznach jest dobra, co świadczy o poprawności modelu.

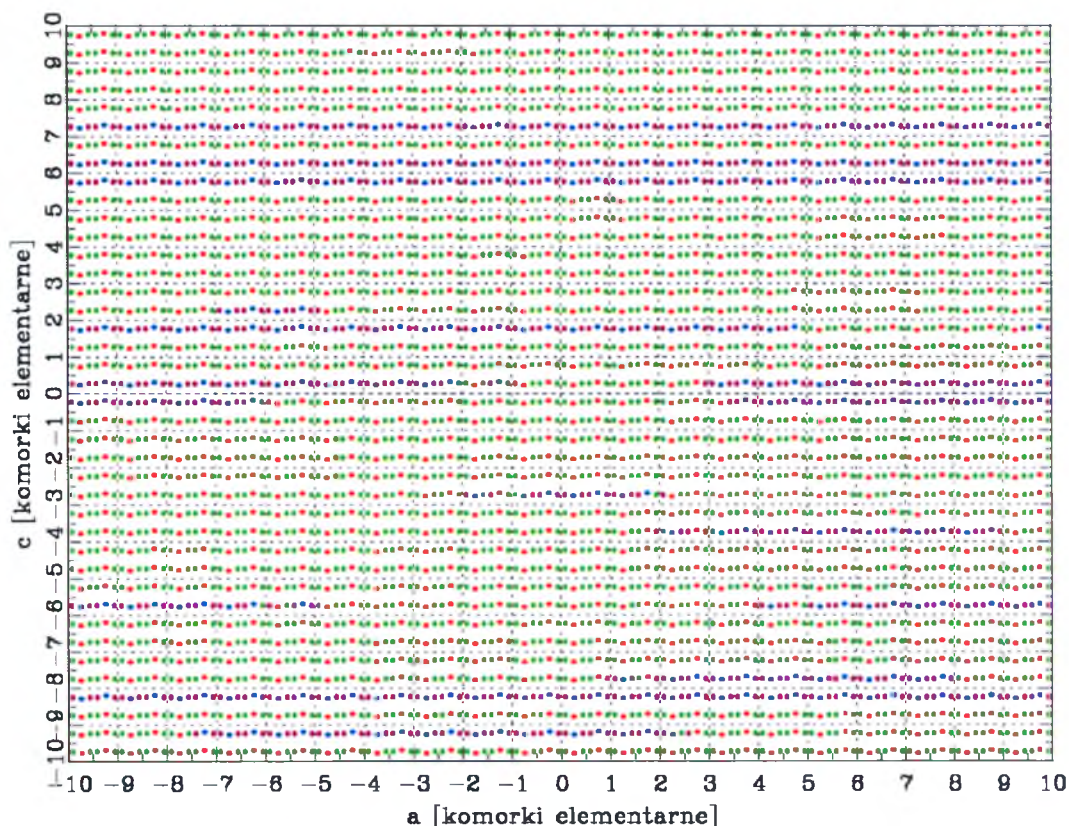


Rys. 4.3.3.10 Rozkład rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach (h0l) w przestrzeni odwrotnej dla związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w temperaturze 80 K. Obrazek (a) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny, a obrazek (b) wyniki przeprowadzonych symulacji.



Rys. 4.3.3.11 Rozkład rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach (h0l) w przestrzeni odwrotnej dla związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ w temperaturze 80 K. Obrazek (a) przedstawia zmierzony obraz dyfrakcyjny, a obrazek (b) wyniki przeprowadzonych symulacji.

Otrzymana wartość parametru korelacji w płaszczyźnie ab wynosi 0.99(1), a wartość trzech kolejnych parametrów korelacji wzdłuż łańcucha wynosi kolejno 0.13(3), 0.19(5), -0.75(2). Duże dodatnie wartości parametru korelacji w płaszczyźnie ab świadczą o tworzeniu się warstw zbudowanych z tak samo ustawionych pierścieni pirazyny (tj. które obsadzają tę samą pozycję LT albo HT). Małe dodatnie wartości dwóch parametrów opisujących korelacje najbliższych płaszczyzn i kolejnych drugich sąsiadów świadczą o tym, że na tej odległości preferowane jest to samo ustawienie pierścieni pirazyny. Ujemna wartość czwartego parametru korelacji (który opisuje korelacje pomiędzy co 4 płaszczyznami) świadczy o tworzeniu się czegoś w rodzaju czterokrotnej nadstruktury. Korzystając z otrzymanych z udokładnienia parametrów został wygenerowany przykładowy kryształ (Rys. 4.3.3.12) aby przekonać się, w jaki sposób układają się pierścienie pirazyny i aniony ClO_4 w realnym kryształach.



Rys. 4.3.3.12 Wygenerowany na podstawie uzyskanych parametrów przykładowy kryształ $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ o rozmiarach $(20a \times 1b \times 20c)$. Pozycje pierścieni zostały zaznaczone kolorem czerwonym - pozycja HT i kolorem niebieskim - pozycja LT. Pozycje anionów ClO_4 zaznaczono kolorem zielonym - pozycja HT, kolorem fioletowym - pozycja LT.

Na wygenerowanym kryształce wyraźnie widoczne są domeny warstw złożonych z pierścieni pirazyny zajmowane przez pozycje HT oraz warstwy zajmowane przez pozycje LT.

4.3.4. Wnioski

Związek kompleksowy $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ jest pierwszym przykładem kompleksu z przejściem spinowym (SCO), w którym występują cztery ligandy nitrylu w strefie koordynacyjnej Fe(II). Należy podkreślić, że kompleksy z dwoma ligandami nitrylu nie wykazują przejść spinowych. Tak więc obecność czterech obojętnych cząsteczek nitrylu oprócz pirazyny w strefie koordynacyjnej żelaza(II) pozwala osiągnąć wystarczającą siłę pola ligandów, aby wywołać przejście spinowe. Przejście spinowe w powyższym kompleksie następuje w trzech etapach i towarzyszy mu rozpraszanie dyfuzyjne.

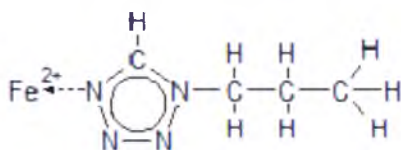
Badania rentgenowskie wykazały, że podczas chłodzenia w strukturze związku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ pojawia się nieporządek obsadzeniowy. Poniżej 140 K w strukturze możliwe są dwa alternatywne ustawienia pierścieni pirazyny, a co za tym idzie i anionów nadchloranu. Jednak nieporządek ułożenia warstw nie jest całkowicie przypadkowy,

lecz zachowuje znamiona krótkozasięgowego uporządkowania. Aby opisać rozpraszanie dyfuzyjne na podstawie eksperymentalnych obserwacji został zaproponowany model struktury lokalnej, którą opisują cztery parametry korelacji. Parametry modelu struktury realnej zostały udokładnione za pomocą różnicowego algorytmu ewolucyjnego. Struktura składa się z warstw obsadzanych przez jedną z dwóch możliwych pozycji pirazyny i anionów ClO_4 . Natężenie rozpraszania dyfuzyjnego uzyskanego z obliczeń na podstawie założonego modelu struktury realnej dobrze zgadza się z obserwowanym natężeniem dyfrakcyjnym. Rozpraszanie dyfuzyjne związane jest z nieporządkiem ustawienia pierścieni pirazyny, któremu towarzyszy reorganizacja kontaktów międzycząsteczkowych.

4.4. Rozpraszanie dyfuzyjne w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

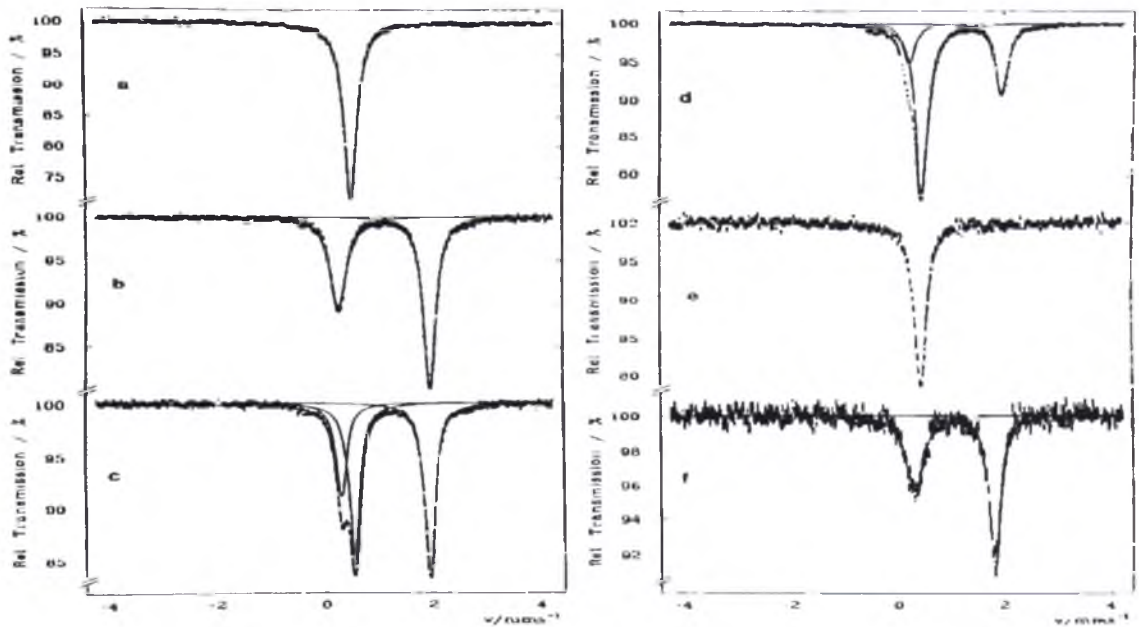
4.4.1. Wprowadzenie

Związek kompleksowy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ gdzie (ptz=1-n-propyl-tetrazol) (Rys. 4.4.1.1) jest fascynującym układem wykazującym przejście spinowe (SCO). To właśnie na tym związku po raz pierwszy odkryto zjawisko LIESST tj. możliwość przełączenia nisko spinowego stanu $\text{Fe}(\text{II})$ w związkach kompleksowych do metastabilnego, długo żyjącego stanu wysokospinowego przez naświetlanie kryształu światłem laserowym (wyniki eksperymentu przedstawiono na Rys. 4.4.1.2) [Decurtins S., et al., 1984; Decurtins S., et al., 1984]. Dotychczas w kompleksie tym odkryto aż sześć faz jednak struktura faz nieuporządkowanych do chwili obecnej nie została do końca wyjaśniona.



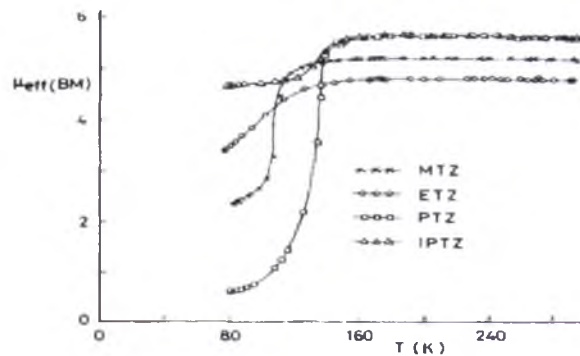
Rys. 4.4.1.1 Wzór strukturalny liganda 1-n-propyl-tetrazol

Liczne badania magnetyczne, optyczne i spektroskopowe pokazały, że w temperaturze ~ 130 K podczas szybkiego chłodzenia (>10 K min^{-1}) związek kompleksowy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ posiada przejście spinowe (bez histerezy) ze stanu wysokospinowego (HS) do niskospinowego (LS), natomiast podczas wolnego chłodzenia (<1 K min^{-1}) przejście spinowe wykazuje histerezę o szerokości 7 K w temperaturze ~ 125 K [Franke P. L., 1982a; Franke P. L., et al., 1982b; Müller, P., 2009; Hauser A., et al., 1986; Ozarowski A. i McGarvey B.R., 1989; Gütlich P., et al., 1994; Jeftić J., et al., 1996; Moussa N.O., et al., 2005; Goujon, A., et al. 2008; Chong C., et al. 2010; Zubko M., et al., 2010].



Rys. 4.4.1.2 Widma Mössbauera dla $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (a) w stanie LS (15 K) przed naświetlaniem światłem laserowym (b) po naświetlaniu przez godzinę światłem laserowym w 15 K (c) po podgrzaniu do 50-55 K i schłodzeniu do 15 K (d) po kolejnym podgrzaniu do 50-55 K i schłodzeniu do 15 K (e) po podgrzaniu do 97 K (f) po podgrzaniu do 148 K [Decurtins S., et al., 1984]

Związek kompleksowy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ jak również związki: $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ oraz $[\text{Fe}(\text{iptz})_6](\text{BF}_4)_2$ po raz pierwszy zostały otrzymane przez Franke *et al.* [Franke P. L., 1982a; Franke P. L., et al., 1982b], który odkrył, że występuje w nich zjawiska SCO (Rys. 4.4.1.3).



Rys. 4.4.1.3 Otrzymana przez Franke *et al.* [Franke P. L., et al., 1982b] temperaturowa zależność momentu magnetycznego dla różnych ligandów terazolowych.

Najciekawszym z punktu widzenia krystalografii okazał się kompleks $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, ponieważ zaobserwowano w nim rentgenowskie rozpraszanie dyfuzyjne, które świadczy o tworzeniu się struktury nieuporządkowanej [Kusz J., et al., 2004a]. W niniejszej dysertacji dzięki przeprowadzonym symulacjom komputerowym dyfuzyjnego poszerzenia refleksów udało się wykazać, że mechanizm powstawania fazy nieuporządkowanej związany jest z

tworzeniem się mikro bliźniaków. Następnie dzięki zastosowaniu nietypowego modelu zbliźniczenia udało się rozwiązać strukturę krystaliczną fazy nieuporządkowanej.

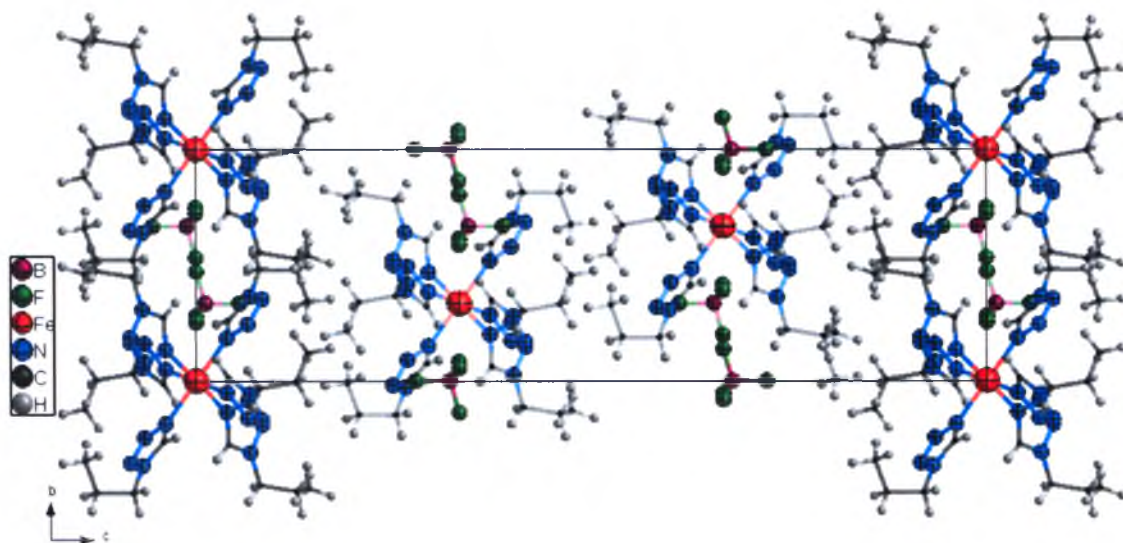
Przedstawione poniżej badania zostaną opublikowane w pracy przyjętej do druku w czasopiśmie Acta Crystallographica B [Kusz J., et al., 2012b].

4.4.2. Przegląd znanych faz związku kompleksowego

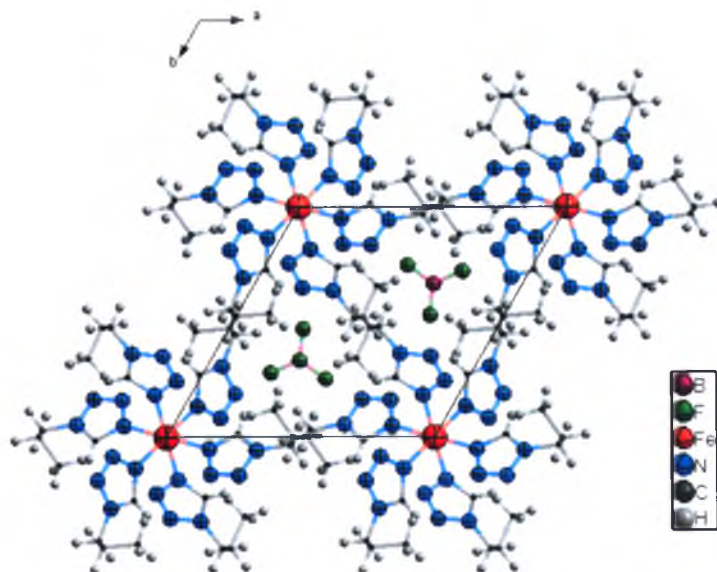
[Fe(ptz)₆](BF₄)₂

Związek kompleksowy [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ jest bardzo interesujący z krystalograficznego punktu widzenia, ponieważ chociaż posiada tylko jedną symetrycznie niezależną pozycję sieciową dla jonu żelaza(II), można w nim wygenerować aż sześć różnych faz w zależności od szybkości zmiany temperatury oraz naświetlania światłem laserowym.

1. W **fazie wysokotemperaturowej** (nazwanej dalej *HS-R3*) molekuly znajdują się w stabilnym stanie wysokospinowym (aż do $T_{1/2}=130$ K), a kryształ posiada wysokosymetryczną strukturę (R3). Struktura krystaliczna tej fazy była wielokrotnie badana za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach [Franke P. L., 1982a; Franke P. L., et al., 1982b; Wiehl L., 1993; Kusz J., et al., 2004a] oraz za pomocą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego na próbce proszkowej z zastosowaniem analizy Rietvelde [Moritomo Y., et al., 2002a].



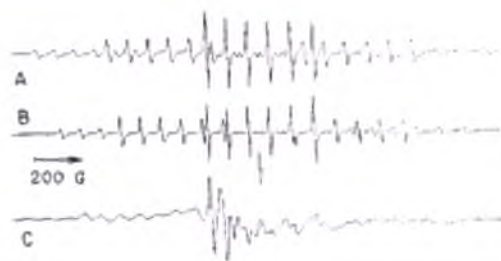
Rys. 4.4.2.1 Rzut struktury związku [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ w fazie *HS-R3* wzdłuż krystalograficznej osi *a*.



Rys. 4.4.2.2 Warstwa molekuł związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w fazie *HS-R3* pokazana wzdłuż krystalograficznej osi *c*.

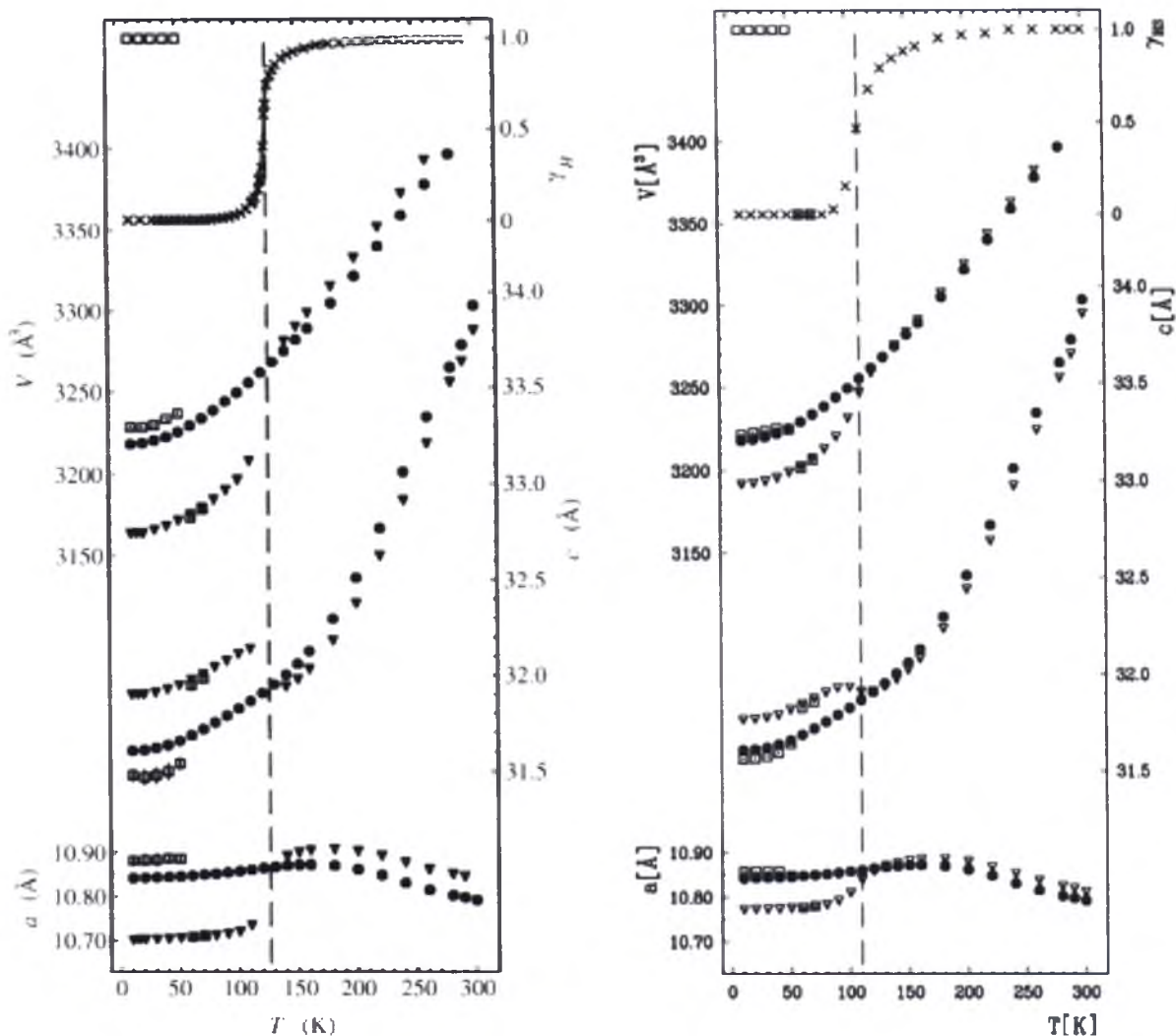
Wysokospinowy jon $\text{Fe}(\text{II})$ zajmuje pozycję specjalną 3(a): 0,0,0 (Rys. 4.4.2.1). Wszystkie sześć ligandów jest symetrycznie ekwiwalentnych, tj. powiązanych trójrotną osią inwersji (3). Anion leży na osi trójrotnej, gdzie atomy B i F zajmują pozycję 6(c): 0,0,*z* oraz 0,0,-*z* (symetria 3). Kompleksy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ oraz aniony $(\text{BF}_4)_2$ tworzą warstwy prostopadłe do kierunku *c* (Rys. 4.4.2.2). Sąsiadujące warstwy są ułożone zgodnie z symetrią centrującą R, a odległość pomiędzy nimi wynosi ok. 11 Å. Długości wiązań Fe-N w chromoforze FeN_6 są praktycznie niezależne od temperatury i dla stanu wysokospinowego wynoszą 2.20 Å.

2. Po schłodzeniu próbek poniżej temperatury gdzie rozpoczyna się przejście spinowe (135 K) w zależności od szybkości chłodzenia można otrzymać dwie różne **fazy niskospinowe: przechłodzoną fazę uporządkowaną (*LS-ord*) lub fazę nieuporządkowaną (*LS-dis*)**. Ozarowski [Ozarowski A. i McGarvey B.R., 1989] prowadząc badania EPR na monokryształach dotowanych Mn(II) i Cu(II), jako pierwsi zaobserwowali, że w zależności od szybkości chłodzenia kryształów można wygenerować dwie różne niskospinowe fazy (patrz Rys. 4.4.2.3).



Rys. 4.4.2.3 Trzy typy widm EPR obserwowane dla Mn(II) wdutowanego do kryształu $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ otrzymane dla trzech faz: a) *HS-R3* w 133 K, b) *LS-ord* w 110 K, c) *LS-dis* w 110 K [Ozarowski A. i McGarvey B.R., 1989]

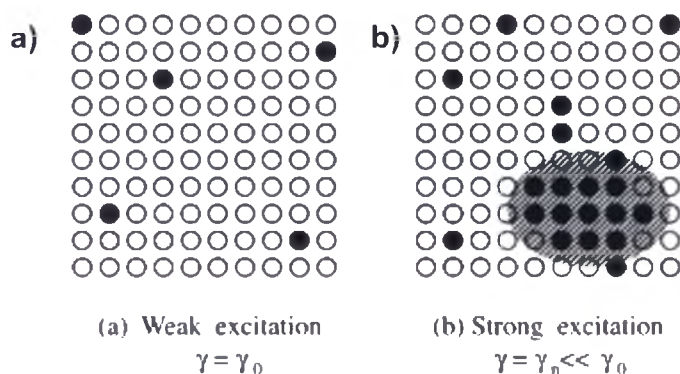
Również badania magnetyczne wykazały, że kiedy kryształy są chłodzone szybko z temperatury powyżej 135 K do temperatur poniżej 90 K to w temperaturze $T_{1/2} = 130$ K występuje nagłe przejście spinowe, które nie wykazuje pętli histerezy. Taka przechłodzona niskospinowa faza występuje tylko poniżej temperatury 100 K. Struktura tej fazy była badana metodą dyfrakcji na próbce proszkowej z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego i analizy Rietvelda [Moritomo Y., et al., 2002a] oraz metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach [Kusz J., et al., 2004a]. Podczas szybkiego chłodzenia kryształów od temperatury 150 K do temperatury poniżej 100 K refleksy braggowskie nie zmieniają swojego profilu, chociaż obserwuje się gwałtownego zmiany w parametrach sieciowych, co związane jest z przejściem spinowym. Struktura niskospinowej przechłodzonej fazy jest bardzo podobna do fazy wysokotemperaturowej (*HS-R3*), tj. należy do układu romboedrycznego o grupie przestrzennej $R3$ ($Z=3$), czyli przez gwałtowne chłodzenie zostaje zamrożona struktura fazy *HS-R3*. [Kusz J., et al., 2004b; Moritomo Y., et al., 2002a]. Podczas przejścia spinowego ze stanu wysokospinowego do stanu niskospinowego długości wiązania Fe-N maleją z wartości 2.20 Å do 2.00 Å, co stanowi zmianę o ok. 10%. Prowadzi to do znacznych zmian parametrów sieciowych: a zmniejsza się z 10.89 Å do 10.74 Å, podczas gdy parametr c rośnie z 31.94 Å do 32.14 Å (Rys. 4.4.2.4). Z dużą dokładnością zmiany parametrów sieciowych są proporcjonalne do zmiany funkcji γ_{HS} [Kusz J., et al., 2000] oraz do zmiany parametru x dla mieszanych związków $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Kusz J., et al., 2004a] (Rys. 4.4.2.4).



Rys. 4.4.2.4 Temperaturowa zależność parametrów sieciowych dla $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Kusz J., et al., 2000] i $[\text{Fe}_{0.46}\text{Zn}_{0.54}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Kusz J., et al., 2004a]

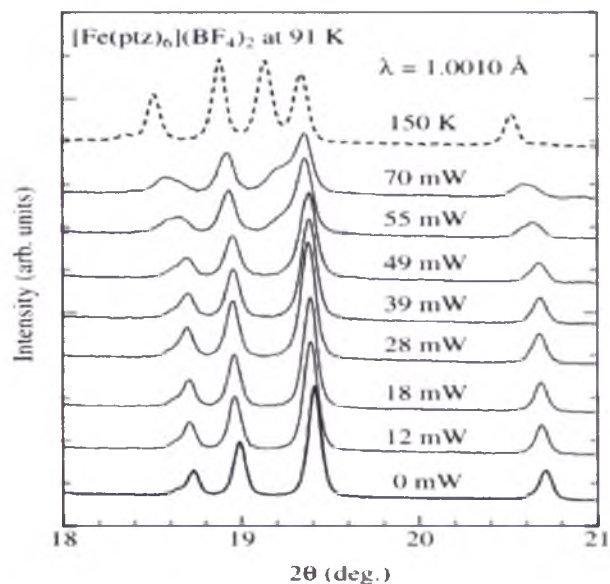
3. Trzecią opisaną w literaturze fazą była **metastabilna faza wysokospinowa** uzyskana poniżej temperatury 50 K po szybkim schłodzeniu kryształu i naświetleniu go zielonym światłem laserowym (*LIESST-HS-ord*). Wiele związków kompleksowych żelaza(II) wykazujących termiczne przejście spinowe można przełączyć z diamagnetycznego niskospinowego (LS) stanu 1A_1 do paramagnetycznego wysokospinowego (HS) stanu 5T_2 poprzez naświetlanie zielonym światłem laserowym o długości fali 514 nm (efekt LIESST). Czas życia takiego metastabilnego stanu LIESST jest zwykle wystarczająco długi, aby można było przeprowadzić rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne [Gütlich P., et al., 2004b]. Pierwszą metastabilną strukturą wyznaczoną metodą dyfrakcji rentgenowskiej i uzyskaną metodą LIESST oraz reverse-LIESST opisano był kompleks $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Kusz J., et al., 2001a]. Drugą strukturą określoną dla metastabilnej fazy (po LIESST) była właśnie struktura związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Została ona zbadana zarówno metodą spolaryzowanych

neutronów [Jeftić J., et al., 2003] jak i metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach [Kusz J., et al., 2000]. Metodą rentgenowską określono strukturę krystaliczną w 10 K zarówno dla przechłodzonej fazy *LS-ord* jak i dla fazy *LIESST-HS-ord*. W temperaturze 10 K przełączenie stanu spinowego zielonym światłem laserowym jest kompletne, a czas życia metastabilnej fazy LIESST jest praktycznie nieskończenie długi. Struktura fazy wysokospinowej po LIESST jest analogiczna do struktury wysoko-temperaturowej fazy (*HS-R3*) tj. należy do tego samego układu romboedrycznego o grupie przestrzennej $R3$ ($Z=3$). Długości wiązań metal-ligand $d(\text{Fe-N})$ wynoszą w stanie HS (po LIESST) 2.18 Å, a w stanie LS 1.99 Å. Dla porównania długości wiązań $d(\text{Fe-N})$ w 80 K dla niskospinowej fazy przechłodzonej (*LS-ord*) wynoszą 1.99 Å, a dla stanu wysokospinowego (*HS-R3*) w 160 K 2.17 Å [Kusz J., et al., 2004a]. Zmianę parametrów sieciowych wywołanych efektem LIESST pokazuje Rys. 4.4.2.4.



Rys. 4.4.2.5 Schematyczny obraz związku kompleksowego pod wpływem naświetlania laserem a) o słabej mocy, b) o dużej mocy. Okręgi reprezentują molekuly z niskim stanem spinowym, a czarna koła w wysokim stanie spinowym. [Moritomo Y., et al., 2002b]

4. Kolejną odkrytą w kompleksie $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ fazą jest krótkożyciowa metastabilna faza istniejąca w temperaturze powyżej 50 K składająca się z wysokospinowych domen wyidukowanych światłem laserowym (*HS-exc-ord*). Wyidukowanie takiej fazy jest możliwe dopiero powyżej krytycznej wartości natężenia światła i może być interpretowana jako kondensacja wzbudzonych światłem domen $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ (Rys. 4.4.2.5). Moritomo *et al.* [Moritomo Y., et al., 2002b] zaobserwował tę fazę w badaniach synchrotronowych na dyfrakcyjnym widmie proszkowym w 91 K, kiedy moc wzbudzającego zielonego światła laserowego przekroczyła wartość krytyczną 55 mW (Rys. 4.4.2.6).



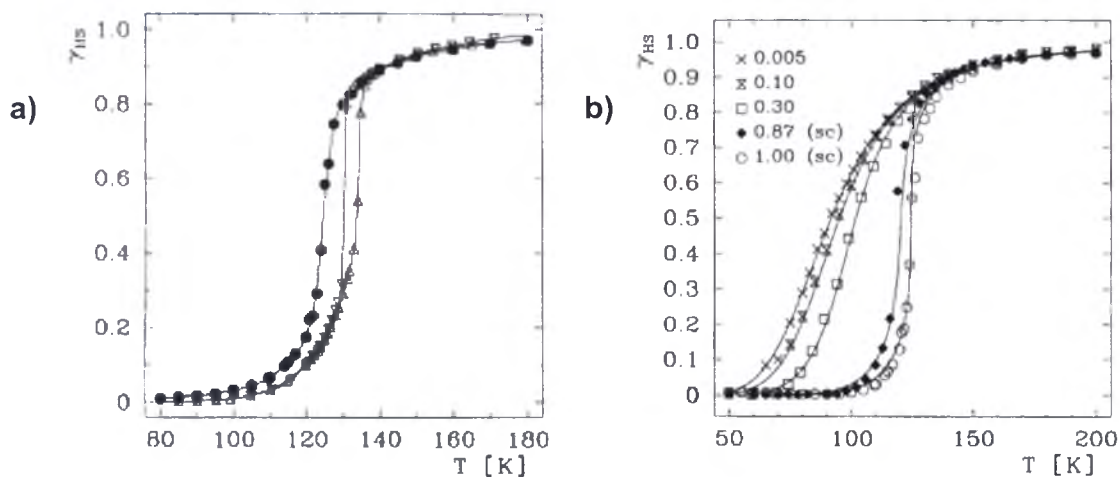
Rys. 4.4.2.6 Proszkowe widma dyfrakcyjne dla $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ uzyskane w 91 K po naświetlaniu laserem o zmiennej mocy. Linia przerywaną zaznaczono widmo dla stanu HS w 150 K. [Moritomo Y., et al., 2002b]

W temperaturze 91 K, zmiany widma dyfrakcyjnego dokonują się w czasie krótszym niż 1 minuta. Po wyłączeniu światła laserowego wywołane światłem zmiany na widmie dyfrakcyjnym szybko zanikały i widmo wracało do postaci, jaką miało przed wzbudzeniem. Wyidukowana faza należy także do układu romboedrycznego o grupie przestrzennej $R\bar{3}$. Długości wiązań Fe-N wyznaczone za pomocą analizy Rietvelda wynoszą 2.1 Å, a parametr sieciowy $a=10.82$ Å. Wartości te są mniejsze niż dla fazy wysokotemperaturowej, ale po przekroczeniu wspomnianej powyżej mocy krytycznej parametr sieciowy a rośnie proporcjonalnie do przyrostu mocy światła wzbudzającego [Moritomo Y., et al., 2002b]. Faza *HS-exc-ord* jest znacząco różna od fazy *HS-LIESST-ord*, w której fotowzbudzenie wywołuje zmiany strukturalne utrzymujące się długo po wyłączeniu lasera.

4.4.3. Struktura krystaliczna nieuporządkowanej fazy

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

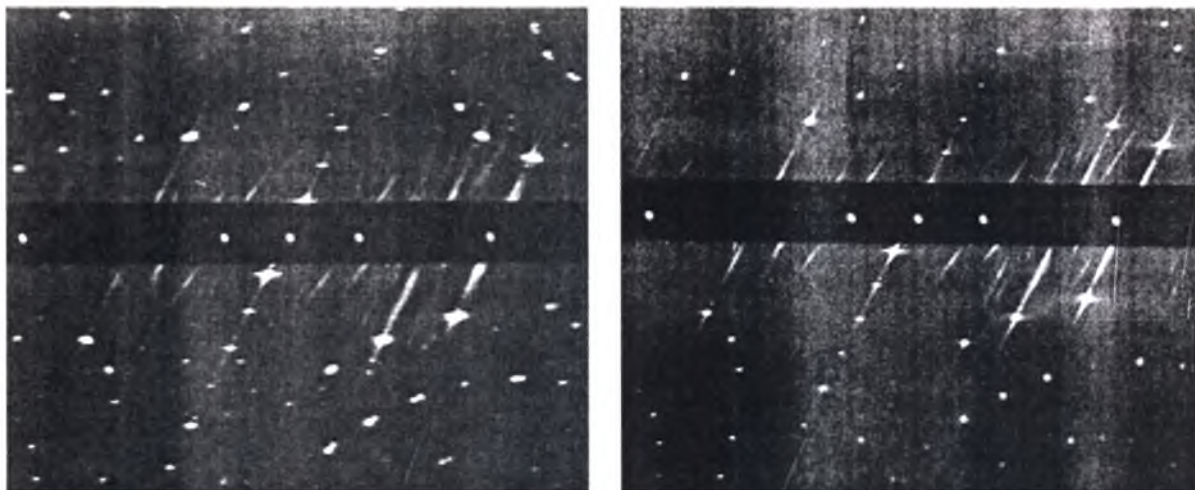
Podczas wolnego chłodzenia ($\Delta T < 1$ °/min) związek $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ również wykazuje kompletne przejście spinowe, ale z histerezą ($T_{1/2\downarrow} \sim 128$ K, $T_{1/2\uparrow} \sim 135$ K, Rys. 4.4.3.1). Dla mieszanych związków $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ wraz ze wzrostem zawartości cynku przejście spinowe staje się coraz łagodniejsze [Jung J., et al., 1996].



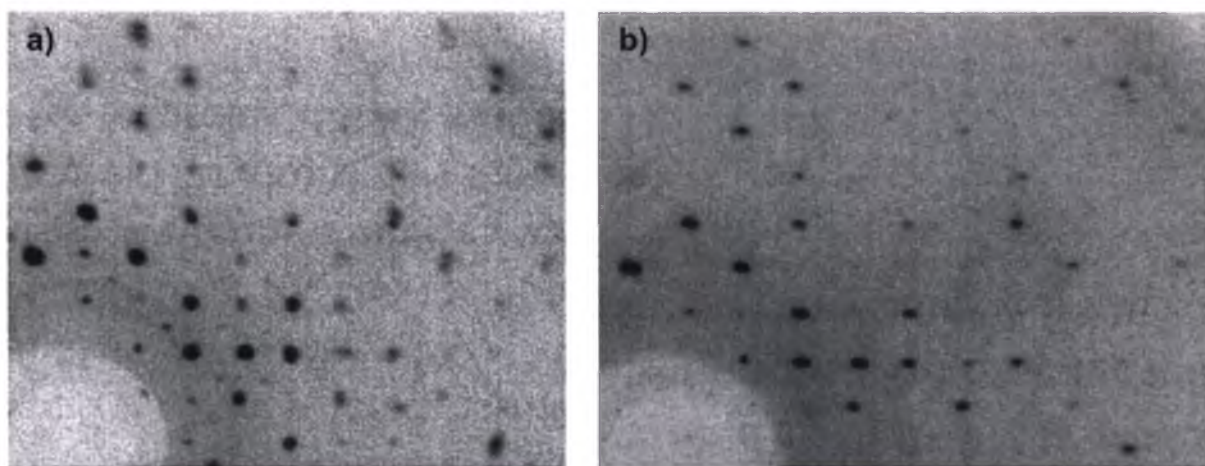
Rys. 4.4.3.1 Zależność krzywej γ_{HS} od szybkości chłodzenia dla: (a) związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ oraz (b) związków mieszanych $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Jung J., et al., 1996].

Monokrystaliczne pomiary dyfrakcyjne wykazały, że refleksy dyfrakcyjne niskotemperaturowej i niskospinowej fazy krystalograficznej (*LS-dis*) są dyfuzyjne. Dlatego ta faza została zinterpretowana jako faza nieuporządkowana [Kusz J., et al., 2000, Kusz J., et al., 2004a]. Już Franke zauważył, że kryształ $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w 100 K nie jest już „monokryształem w krystalograficznym znaczeniu” [Franke P.L., et al., 1982b]. Z pierwszych pomiarów dyfrakcyjnych na próbkach proszkowych wywnioskowano, że przejściu spinowemu towarzyszy przejście strukturalne pierwszego rodzaju z romboedrycznej grupy przestrzennej ($R3$) do trójskośnej grupy przestrzennej $P1$ [Wiehl L., et al., 1990]. Jednak z konwencjonalnych pomiarów proszkowych bez zastosowania analizy Rietvelda trudno jest rozstrzygnąć, czy otrzymana faza jest uporządkowana czy nieuporządkowana. Dopiero Moritomo *et al.* [Moritomo Y., et al., 2002a] potwierdził przy użyciu promieniowania synchrotronowego oraz stosując metodę Rietvelda, że widmo proszkowe związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ staje się dyfuzyjne, jeśli próbka jest trzymana w temperaturze bliskiej temperatury przejścia spinowego przez dłużej niż 5 minut. Struktura niskospinowej fazy nieuporządkowanej powstająca po wolnym chłodzeniu (*LS-dis*) jest zasadniczo różna od struktury fazy HS (*HS-R3*). Kiedy próbka jest wolno chłodzona z temperatury poniżej 135 K parametry sieciowe zmieniają się równocześnie z przejściem spinowym, natomiast struktura zmienia się znacznie wolniej tj. szerokość refleksów rośnie powoli oraz refleksy rozszczepiają się na dwa maksima w kierunku c^* . Czas potrzebny do zakończenia krystalograficznej przemiany fazowej wynosi ok. 30 minut i jest zależny od temperatury oraz jakości kryształu natomiast parametry sieciowe reagują błyskawicznie na zmiany stanu spinowego.

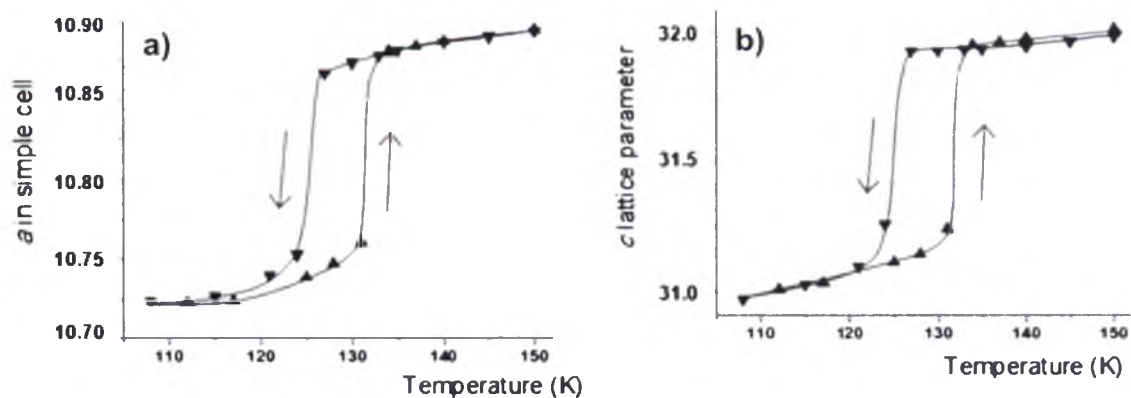
Pierwsze pomiary rozpraszania dyfuzyjnego na monokryształach $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Mainz klasycznymi metodami fotograficznymi tj. metodą Wiensberga [Wiehl L., 1993] oraz przy użyciu kamery precesyjnej [Kusz J., et al., 2001a] (Rys. 4.4.3.2).



Rys. 4.4.3.2 Obrazy z kamery Weissenberga dla $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w (a) 112 K i (b) 295 K.



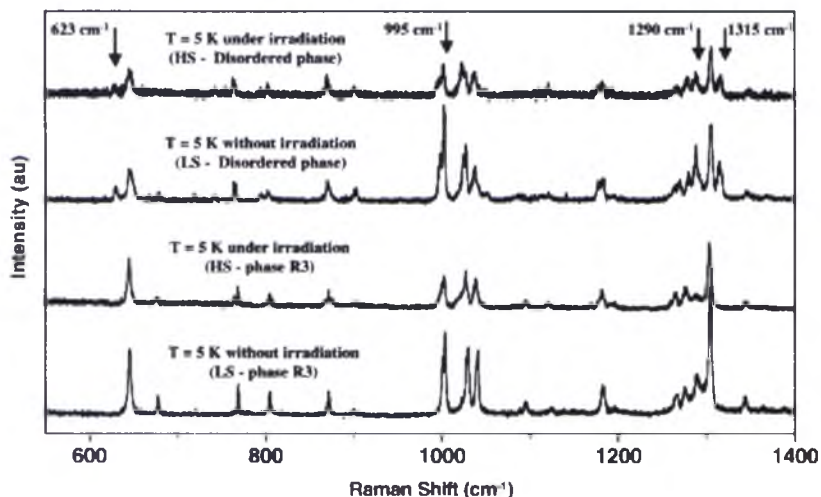
Rys. 4.4.3.3 Obrazy z kamery precesyjnej dla $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w fazie (a) *LS-dis* (b) *HS-R3*.



Rys. 4.4.3.4 Temperaturowa zależność parametrów sieciowych fazy *LS-dis* dla związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [Lakhloufi S., et al., 2010].

Ostatnio Lakhroufi *et al.* [Lakhroufi S., et al., 2010] wyznaczyli temperaturową zmianę parametrów sieciowych przy przejściu z fazy wysokotemperaturowej do fazy nieuporządkowanej (Rys. 4.4.3.4).

Próbowali oni także wyznaczyć strukturę fazy nieuporządkowanej stosując nadstrukturę $2a \times x2b \times c$ oraz grupę przestrzenną R3 i uzyskali parametr zgodności $R=0.19$. Jednakże zaproponowany przez nich model nie jest w stanie wyjaśnić, dlaczego refleksy satelitarne nie rozszczepiają się w przeciwieństwie do refleksów braggowskich.



Rys. 4.4.3.5 Widmo ramanowskie dla związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ z zaznaczonymi pikami-markerami dla czterech faz [Moussa N.O., et al., 2005].

Różnice pomiędzy fazami w związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ były także badane metodą spektroskopii Ramana (Rys. 4.4.3.5) [Moussa N.O., et al., 2005] oraz z wykorzystaniem jądrowego nieelastycznego rozpraszania promieniowanie synchrotronowego NIS (*Nuclear Inelastic Scattering of synchro radiation*) [Böttger L.H., et al., 2006]. Obydwie metody wykazały występowanie wyraźnych różnic pomiędzy fazami uporządkowanymi (HS-ord i HS-LIESST-ord), a fazami nieuporządkowanymi (LS-dis i HS-LIESST-dis). Na widmach Ramana (Rys. 4.4.3.5) można zauważyć występowanie charakterystycznych pików-markerów określających stan spinowy oraz uporządkowanie strukturalne. Przeprowadzone symulacje DFT [Böttger L.H., et al., 2006] pokazały, że pojawiające się w fazach nieuporządkowanych ramanowskie piki-markery związane są z różnymi drganiem grup n-propylowych liganda ptz.

Co ciekawe, różnice w konformacji grup n-propylowych występują również w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$. W obydwu prezentowanych w pracy J. Jeftić *et al.* [Jeftić, J., 1997a] temperaturach (293 K oraz 130 K) dwie grupy propylowe w przeciwnych położeniach w centrosymetrycznej molekuule związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ są wyprostowane, a odpowiadające im długości wiązania (Fe-N) są nieznacznie dłuższa. Związek ten jest ciekawym przykładem powstawania różnic strukturalnych w zależności od anionu

występującego w strukturze. Niestety struktura $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ została określona tylko w wysokim stanie spinowym i nie jest wiadomym czy przejście spinowe prowadzi do struktury nieuporządkowanej. Można jedynie przypuszczać, że struktura niskospinowa jest uporządkowana, ponieważ nie występuje histereza na krzywej przejścia spinowego (γ_{HS}). Podsumowując należy podkreślić, że struktura krystaliczna niskospinowej fazy utworzonej po wolnym chłodzeniu (*LS-dis*) jak dotąd nie została poprawnie rozwiązana. Dlatego jednym z celów pracy było wyznaczenie realnej struktury fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) dla powyższego kompleksu.

4.4.4. Eksperyment

Procedura otrzymania kryształów została opisana przez Franke [Franke, P.L., 1982a]. Monokryształy $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ były otrzymane metodą rekrytalizacji z nitrometanu. Związek krystalizuje w formie bezbarwnych heksagonalnych optycznie jednoosiowych płytek. Monokryształy dobrej jakości o rozmiarach ok. $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ zostały wybrane pod mikroskopem polaryzacyjnym, a następnie przetestowane przy użyciu metody Lauego.

Aby uzyskać dostatecznie dokładne wartości natężeń potrzebnych do analizy rozpraszania dyfuzyjnego, w prezentowanej pracy wykorzystano pomiary rozpraszania dyfuzyjnego wykonane na Uniwersytecie w Mainz na czterokołowy dyfraktometrze rentgenowskim Huber sterowanym programem STOE STADI4 [STADI 4, 1995]. Dyfraktometr ten wyposażony był w rotującą anodę Cu K α firmy Enraf-Nonius, licznik punktowy, a także w dwustopniową helową przystawkę niskotemperaturową z osłoną berylową (CTI-Cryogenics) [Kusz J. i Böhm H., 2002]. Ponieważ monokryształy są bardzo miękkie więc zostały przyklejone do miedzianego zimnego palca w kształcie igły przy pomocy silikonu próżniowego (*vacuum grease*). W celu wyidukowania przejścia spinowego LIESST w 10 K kryształy w stanie LS w fazie nieuporządkowanej (*LS-dis*) były naświetlane światłem laserowym o długości fali 514.5 nm przy pomocy lasera Ar⁺ (Coherent Innova Ar). Ponieważ kryształ w trakcie pomiarów temperaturowych zamknięty był cienkim cylindrem berylowym, światło lasera było doprowadzone do środka przystawki za pomocą światłowodów.

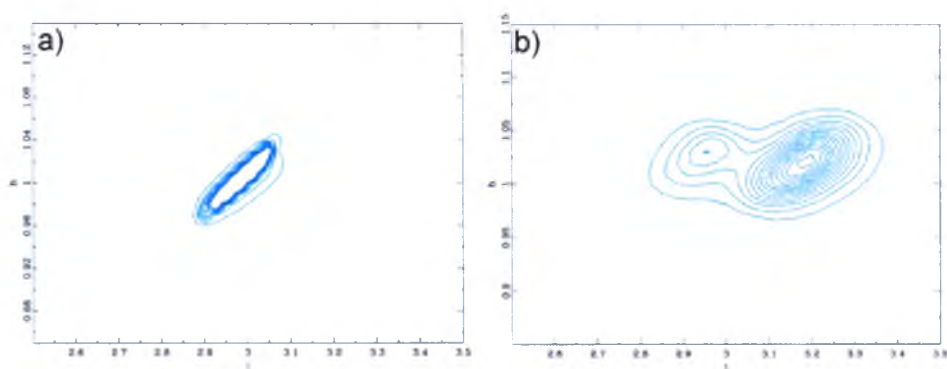
Aby dokładnie przeanalizować przejście fazowe z fazy uporządkowanej (*HS-R3* lub *LS-ord*) do fazy nieuporządkowanej *LS-dis* należało w różnych temperaturach oraz w różnych płaszczyznach i kierunkach przestrzeni odwrotnej przeskanować wybrane refleksy braggowskie. Do tego celu wykorzystano opisaną wcześniej (Rozdział 1.4.2) metodę „q-scan”.

W celu przeprowadzenia dokładnej analizy przestrzeni odwrotnej oraz rozwiązania nieuporządkowanej struktury krystalicznej (*LS-dis*) dodatkowo przeprowadzono pomiary na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim Xcalibur wyposażonym w dwuwymiarowy pozycyjnie czuły detektor CCD Sapphire3 (w Zakładzie Fizyki Kryształów w Katowicach). Przy pomocy monochromatora grafitowego uzyskano monochromatyczne promieniowanie Mo Ka ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Do obróbki danych oraz rekonstrukcji przestrzeni odwrotnej użyto programu CrysAlis^{Pro} [Agilent Technologies, 2010]. Kryształ o rozmiarach $0.14 \times 0.53 \times 0.61 \text{ mm}^3$ został przyklejony silikonem próżniowym do kapilary ze szkła kwarcowego. Kryształ był chłodzony strumieniem zimnego azotu (przystawka Oxford Cryosystems). Stabilność temperatury wynosiła $\pm 0.1 \text{ K}$. Pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze 84 K dla fazy *LS-ord* po szybkim schłodzeniu (10 K/min) oraz dla fazy *LS-dis* po wolnym chłodzeniu (1 K/min) z temperatury 140 K.

Dodatkowo dla fazy uporządkowanej (*LS-ord*) i nieuporządkowanej (*LS-dis*) zostały przeprowadzone magnetyczne pomiary LIESST na magnetometrze SQUID QD-MPMS-XL-7AC firmy Quantum Design w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

4.4.5. Badania przejść fazowych oraz dyskusja uzyskanych wyników

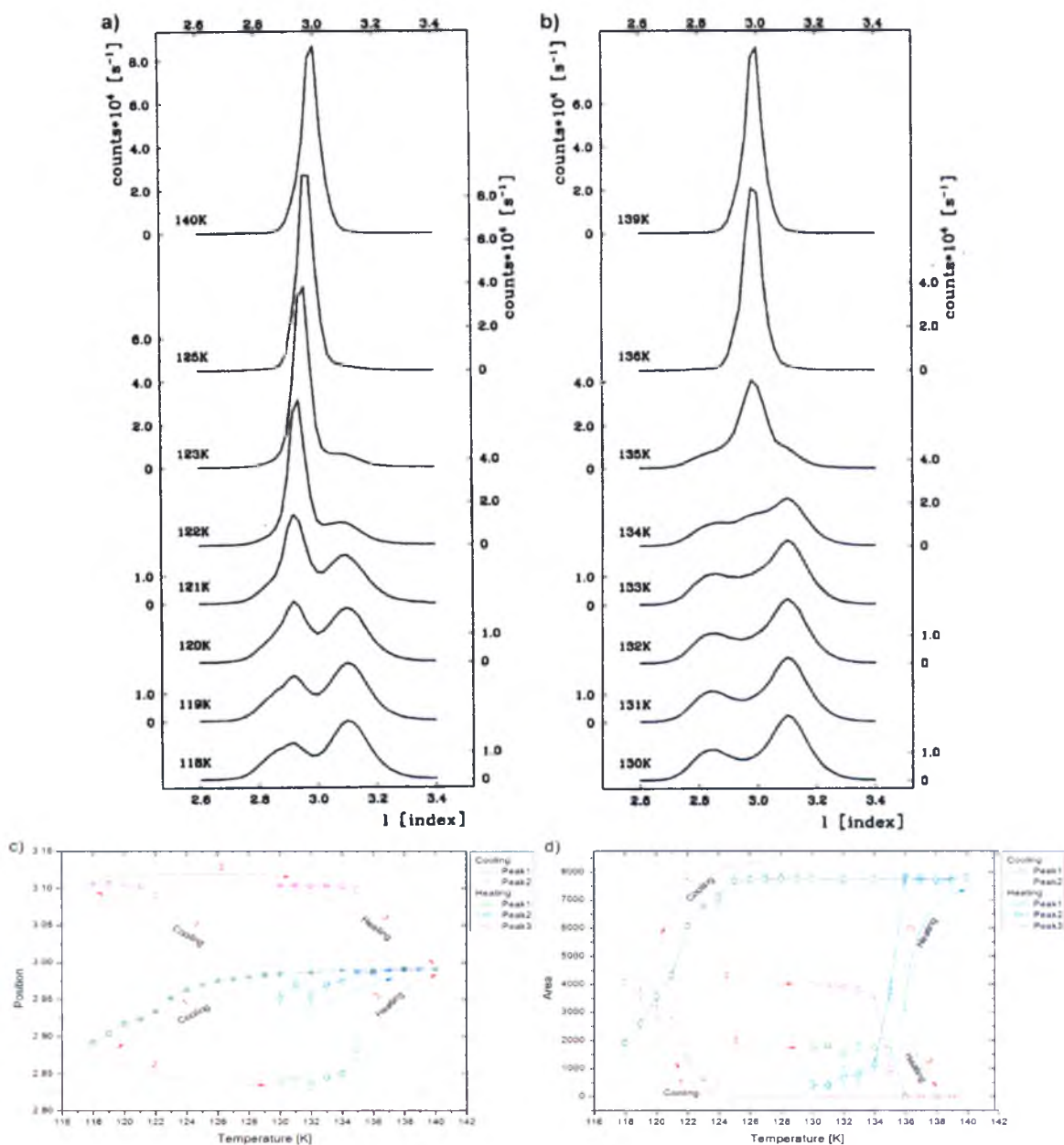
Pomiary dwuwymiarowej nie zniekształconej przestrzeni odwrotnej (dwu wymiarowy q-scan) (Rys. 4.4.5.1) refleksu braggowskiego 113 w 140 K (*HS-R3*) oraz w 70 K (*LS-dis*) zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Mainz.



Rys. 4.4.5.1 Dwuwymiarowy (*hl*) q-scan refleksu braggowskiego 113 w temperaturze a) 140 K (faza *HS-R3*) oraz b) w temperaturze 70 K (faza *LS-dis*). Asymetryczny kształt refleksu związany jest z kształtem użytych szczelin przed detektorem punktowym.

Pokazuje, że podczas chłodzenia dyfuzyjne poszerzenie refleksu powstaje głównie wzdłuż kierunku c^* . Stosunek szerokości refleksu FWHM w kierunku c^* do szerokości w kierunku a^* przed przejściem fazowym (tj w temperaturze 140 K) wynosi 3.12 natomiast po

przejściu (70 K) 8.82. W kierunkach a^* i b^* nie obserwuje się natomiast rozszczepienia profilu refleksu. Prowadzi to do wniosku, że korelacje w strukturze krystalicznej wzdłuż kierunku c mają charakter krótkozasięgowy, podczas gdy korelacje w kierunkach osi a i b są dalekozasięgowe. Podczas ogrzewania próbki powyżej temperatury przejścia spinowego profil refleksu powraca do pierwotnej formy. Cały cykl był powtarzany na tym samym kryształku i transformacja spinowa i strukturalna była w pełni powtarzalna. Dowodzi to, że zmiana profilu refleksu nie jest związana z pękaniem monokryształu podczas przejścia spinowego.

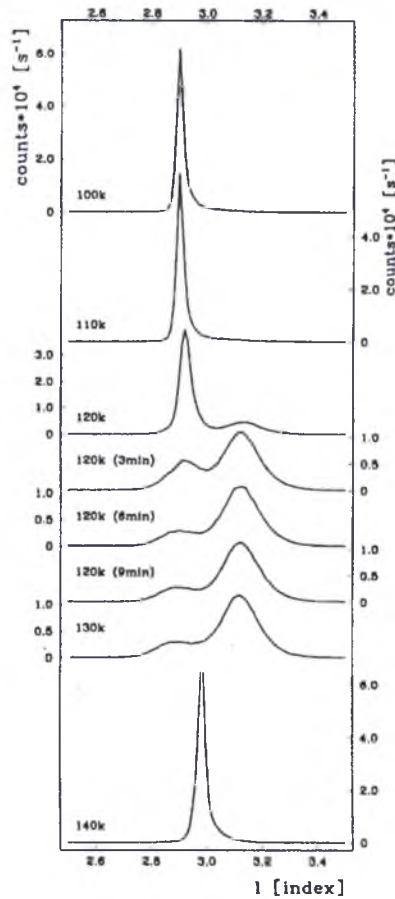


Rys. 4.4.5.2 Sekwencja q-scanów refleksu braggowskiego 113 podczas (a) powolnego chłodzenia ze 140 K (faza *HS-R3*) do 118 K (faza *LS-dis*), a następnie podczas (b) grzania do 139 K (faza *HS-R3*). Zmiany pozycji pików zostały przedstawione na wykresie (c), a zmiana natężenia pików na wykresie (d).

Dla przyspieszenia badań zmian profilu refleksów dalsze pomiary temperaturowe zostały ograniczone do jednowymiarowych q-scanów w kierunku c^* .

Rys. 4.4.5.2 pokazuje zmiany profilu refleksu 113 podczas (a) chłodzenia z 140 K (*HS-R3*) od 118 K (*LS-dis*), a następnie podczas (b) grzania do 139 K (*HS-R3*). Podczas wolnego chłodzenia pik braggowski rozszczepia się na dwa maksima, chociaż podczas grzania dodatkowo pomiędzy tymi maksimami pojawia się maksimum wskazujące na zarodkowanie fazy HT.

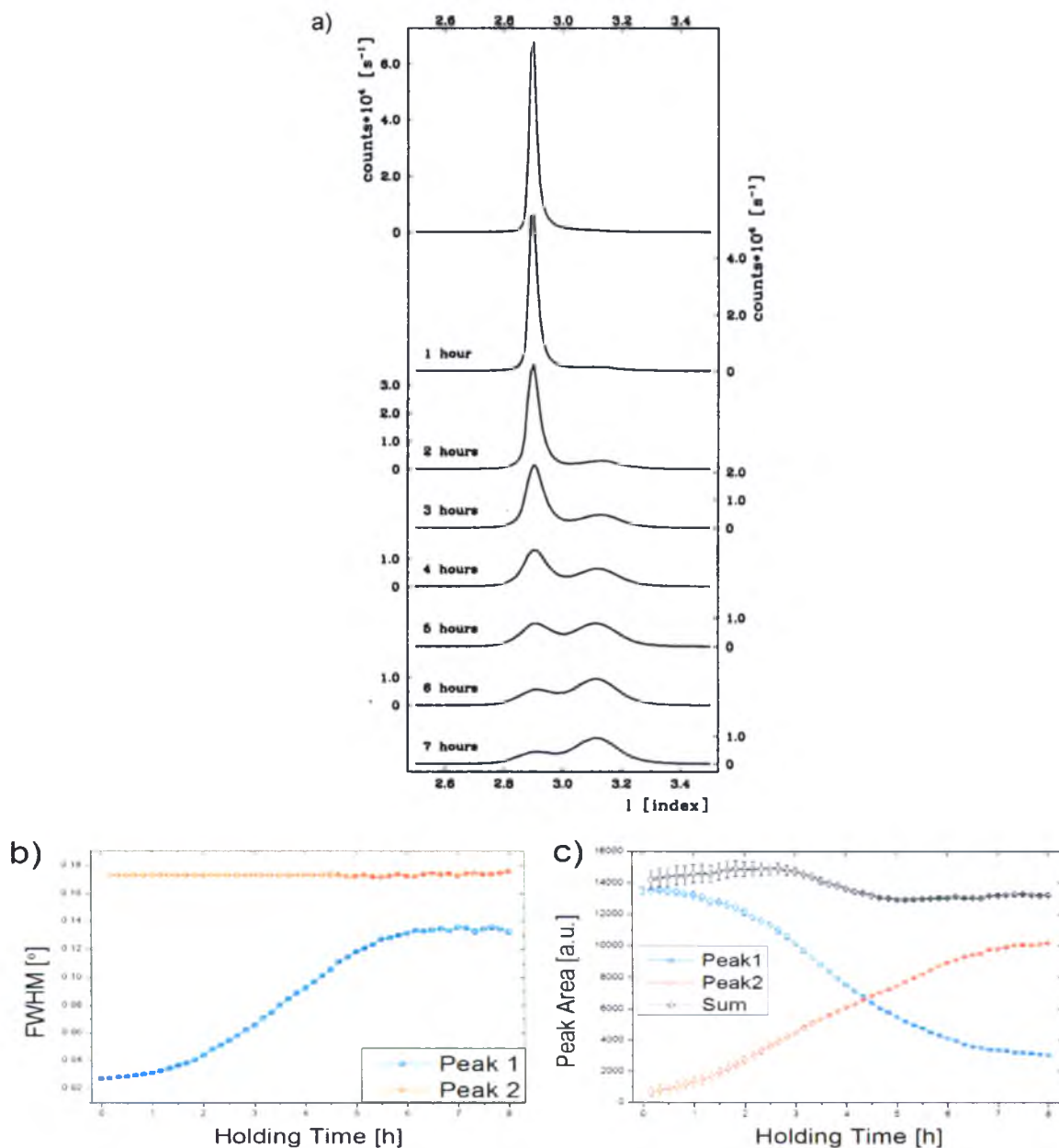
Rys. 4.4.5.2c przedstawia zmiany pozycji oraz zmiany natężenia maksimów refleksu 113 podczas przejścia fazowego.



Rys. 4.4.5.3 Sekwencja q-scanów refleksu braggowskiego 113. Próbkę została szybko schłodzona do temperatury 100 K, a następnie powoli ogrzana do temperatury 120 K i utrzymana w tej temperaturze przez 10 min. Następnie próbkę wolno ogrzano do temperatury 140 K.

Fazę nieuporządkowaną można otrzymać nie tylko z podczas powolnego chłodzenia fazy *HS-R3*, ale również z przechłodzonej niskospinowej fazy uporządkowanej (*LS-ord*) w procesie powolnego grzania (Rys. 4.4.5.3). Pomiary pokazały, że podczas powolnego ogrzewania kryształu (znajdującego się w 100 K w niskotemperaturowej fazie

uporządkowanej) następuje najpierw przejście do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) (w 120 K). Dalszy wzrost temperatury powoduje powrót związku do fazy *HS-R3* (na co wskazuje profil refleksu 113 w temperaturze 140 K, rys 1.5.3).

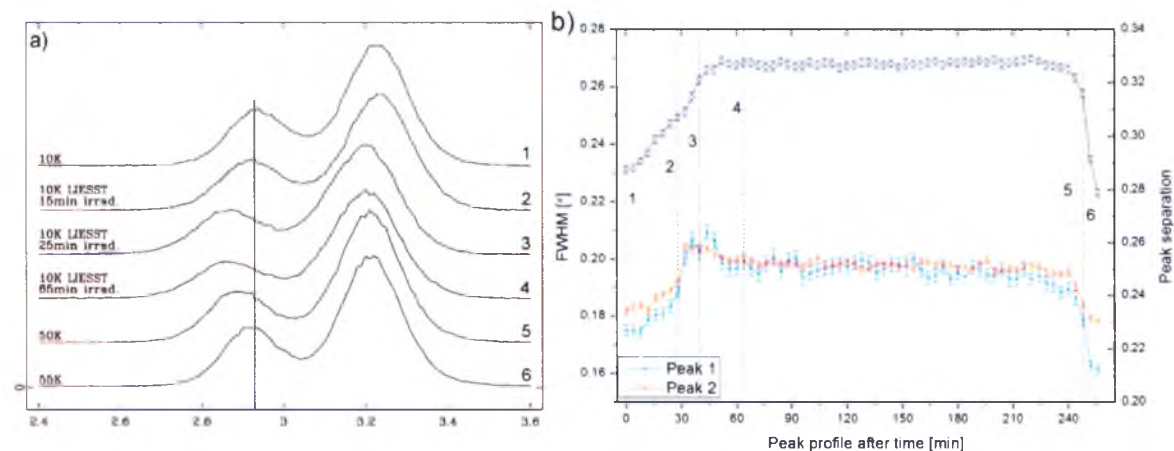


Rys. 4.4.5.4 Czasowa sekwencja q-scanów refleksu braggowskiego 113 po szybkim schłodzeniu próbki do 100 K. Rysunek (a) przedstawia wolną przemianę strukturalną z przechłodzonego stanu *LS* do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*). Dolne wykresy przedstawiają czasowe zależności (b) szerokości połówkowej oraz (c) natężenia pików. Obrazek (a) przedstawia tylko wybrane q-scany z pełnej sekwencji pokazanej na wykresach (b) i (c).

Rys. 4.4.5.4 pokazuje, że możliwe jest także przejście z niskospinowej fazy uporządkowanej (*LS-ord*) do niskospinowej fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) przez trzymanie próbki przez określony czas w temperaturach bliskich temperaturze przejścia spinowego (tj. pomiędzy 100 K a 135 K). Na Rys. 4.4.5.4a pokazano jak w 100 K z upływem czasu faza

uporządkowana (*LS-ord*) przechodzi do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*). W temperaturze 100 K wraz z upływem czasu wyraźnie rośnie szerokość połówkowa (FWHM) refleksu dyfrakcyjnego oraz pojawia się drugie maksimum, którego pozycja tylko nieznacznie zmienia się w czasie przejścia fazowego (Rys. 4.4.5.4b). Należy podkreślić, że natężenie drugiego maksimum refleksu rośnie kosztem pierwszego, dlatego całkowite natężenie rozszczepionego refleksu zmienia się nieznacznie w funkcji czasu (Rys. 4.4.5.4c).

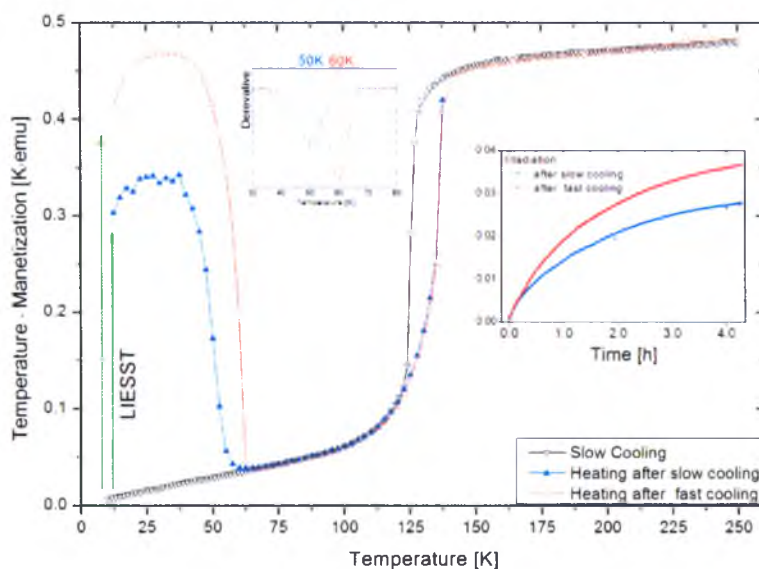
Kinetyka przejścia fazowego silnie zależy od temperatury. W 100 K przejście fazowe następuje w przeciągu 7 godzin. Podobne pomiary przeprowadzone w 90 K pokazały, że po upływie dwóch dni nie stwierdzono żadnych znaczących zmian profilu refleksu, natomiast w 120 K przejście fazowe zachodzi w przeciągu 10 minut (Rys. 4.4.5.3).



Rys. 4.4.5.5 Sekwencji q-scanów profilu refleksu braggowskiego 113 podczas procesu LIESST fazy *LS-dis*. (a) wybrane profile refleksu po różnym czasie naświetlania oraz w różnej temperaturze. (b) Szerokość połówkowa oraz odległość pomiędzy refleksami w funkcji czasu. W punkcie $t=0$ laser został włączony i naświetlanie trwało 65 min. Następnie laser został wyłączony i próbka była utrzymana w stałej temperaturze przez 180 min. Następnie próbkę podgrzano do 55 K, w której nastąpiło przejście spinowe (z powrotem do stanu LS).

Poniżej 50 K możliwe jest przełączenie związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ z uporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-ord*) do uporządkowanej metastabilnej fazy wysokospinowej (*LIESST-LS-ord*) przy pomocy zielonego światła laserowego [Kusz J., et al., 2001b; Kusz J., et al., 20014a]. Aby sprawdzić czy fazę nieuporządkowaną (*LS-dis*) również można przełączyć światłem laserowym do metastabilnej fazy wysokospinowej tj. czy faza ta również podlega efektowi LIESST i jaka jest różnica pomiędzy fazą dyfuzyjną w stanie nisko- i wysokospinowym w temperaturze 10 K naświetlono zielonym światłem laserowym monokryształ będący w fazie nieuporządkowanej (*LS-dis*). Jak pokazuje Rys. 4.4.5.5a chociaż naświetlenie kryształu światłem laserowym nie doprowadziło do zasadniczych zmian w strukturze profilu refleksów podczas naświetlania następuje przesunięcie refleksów

dyfrakcyjnych w stronę niższych wartości I co świadczy o wystąpieniu efektu LIESST. W nieuporządkowanej fazie wysokospinowej (*LIESST-HS-dis*) rośnie rozszczepienie pomiędzy maksymami w kierunku c^* oraz wzrosła szerokość połówkowa FWHM (Rys. 4.4.5.5b). Po podgrzaniu monokryształu do temperatur powyżej 50 K następuje powrót do nieuporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-dis*), a odległość pomiędzy maksymami oraz szerokość FWHM znowu maleje (Rys. 4.4.5.5b). Oznacza to, że proces jest odwracalny ale nie jest związany z krystalograficzną przemianą fazową tj. nie prowadzi np. do uporządkowania fazy dyfuzyjnej. Podczas naświetlania światłem laserowym, przejście do stanu HS następuje po czasie ok 40 min; to jest po czasie dłuższym niż w przypadku fazy uporządkowanej. Podczas przejścia z fazy *LS-dis* do fazy *LIESST-HS-dis* znacząco rośnie szerokość połówkowa (FWHM) obu maksimów refleksu braggowskiego 113. Wskazuje to na wzrost strukturalnego nieporządku, w wysokospinowej fazie nieuporządkowanej, w porównaniu z niskospinową fazą nieuporządkowaną.



Rys. 4.4.5.6 Pomiary magnetyczne na magnetometrze SQUID bez naświetlania oraz podczas naświetlania zielony światłem lasera (efekt LIESST) związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ po szybkim (kolor czerwony) oraz wolnym (kolor niebieski) chłodzeniu. Wstawione wykresy przedstawiają zależność czasową magnetyzacji podczas naświetlania światłem laserowym w 10 K oraz pochodną relaksacji.

W celu porównania własności magnetycznych nieuporządkowanej fazy wysoko spinowej uzyskanej w procesie LIESST (*LIESST-HS-dis*) z własnościami uporządkowanej fazy wysoko spinowej uzyskanej w procesie LIESST (*LIESST-HS-ord*) zostały przeprowadzone pomiary magnetyczne na magnetometrze SQUID (Rys. 4.4.5.6). W pierwszym etapie monokryształ schodzono szybko do temperatury 10 K. Następnie naświetlano go przez 240 min. zielonym światłem laserowym doprowadzonym przez

światłowod. po czym powoli zwiększano temperaturę do 250 K (tj. próbka była naświetlana tylko do temperatury 100 K). Procedurę tę powtórzono przy wolnym schładzaniu próbki, aby uzyskać fazę nieuporządkowaną. Jak pokazuje Rys. 4.4.5.6 przy tych samych parametrach naświetlania (ta sama moc lasera oraz ten sam czas - 240 min) w fazie nieuporządkowanej mniejsza część molekuł została przelączona do wysokiego stanu spinowego. Świadczy to o tym, że oddziaływania kooperatywne w fazie nieuporządkowanej są słabsze niż w fazie uporządkowanej. Podobny efekt został również zaobserwowany w badaniach NIS (*Nuclear Inelastic Scattering*) [Böttger L.H., et al., 2006]. Dodatkowo temperatura zaniku wysokiego spinowego stanu LIESST (T_{LIESST}) dla fazy nieuporządkowanej (*LIESST-HS-dis*) jest znacząco niższa ($T_{\text{LIESST-dis}} = 50 \text{ K}$) niż temperatura zaniku ($T_{\text{LIESST-ord}} = 60 \text{ K}$) dla fazy uporządkowanej (*LIESST-HS-ord*) (Rys. 4.4.5.6).

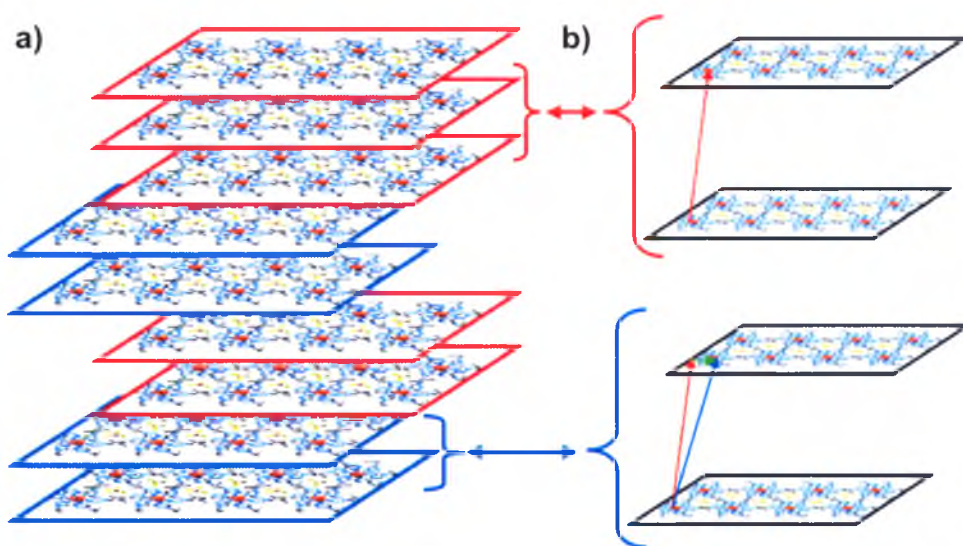
4.4.6. Symulacje komputerowe czasowej ewolucji fazy nieuporządkowanej

W celu zrozumienia przejścia fazowego do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) oraz wyjaśnienia kinetyki tego przejścia fazowego przeprowadzono komputerowe symulacje profili refleksów dyfrakcyjnych. Symulacje oraz udokładnienia parametrów modelu porządku krótkiego zasięgu zostały dokonane przy użyciu opisanego w Rozdziale 1.3.3 pakietu programów DISCUS [Proffen Th. i Neder R.B., 1997; Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Ponieważ poszerzenie refleksów następuje w kierunku l oraz refleksy rozszczepiają się na dwa maksima wzdłuż l , najprostszy i najbardziej naturalny model powinien zakładać tworzenie się dwóch rodzajów mikrodomen o różnych parametrach c tj. mikrodomen o różnych odległościach międzyplaszczynowych. Symulacje wybranych obszarów przestrzeni odwrotnej dla takiego modelu pokazały jednak, że jest on niepoprawny, ponieważ zgodnie z takim modelem również refleksy typu $00l$ powinny ulegać rozszczepieniu, co jest sprzeczne z wynikami eksperymentalnymi.

W pracy przyjęto więc inny model dający satysfakcjonującą (jakościową) zgodność wygenerowanego obrazu przestrzeni odwrotnej z eksperymentem. Przyjęty model zakłada istnienie dwóch rodzajów mikrodomen. Pierwszy rodzaj mikrodomen składa się z warstw ułożonych romboedrycznie tzn. tak, że sąsiednie warstwy są względem siebie przesunięte o wektor $\mathbf{R} = [\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$ (to jest tak jak w uporządkowanej strukturze romboedrycznej R-3). Drugi rodzaj mikrodomen składa się z takich samych warstw ale dodatkowo przesuniętych o składową δ tj. przesuniętych o wektor $\mathbf{R}' = [\frac{1}{3} + \delta_x, -\frac{1}{3} + \delta_y, \frac{1}{3}]$. Powyższy model tworzenia się tego typów mikrodomen bezpośrednio wynika ze zmian parametrów sieciowych (Rys.1.2.2).

Parametr a i b maleje (Rys 1.2.2) co podczas przejścia spinowego wzmacnia jeszcze wiązania w płaszczyźnie ab . Dlatego w symulacjach można przyjąć, że wszystkie atomy w płaszczyźnie są sztywno związane i płaszczyzny nie ulegają deformacji. Parametr c gwałtownie rośnie podczas przejścia spinowego (Rys.1.2.2), więc warstwy molekuł odsuwają się od siebie na tyle, że oddziaływania stabilizujące strukturę zostają osłabione. Prowadzi to do powolnego przesuwania się warstw względem siebie, co skutkuje tworzeniem się nieporządku wzdłuż kierunku c . Model taki można sparametryzować przy pomocy trzech wielkości: parametru **delta**, który charakteryzuje wielkość dodatkowego przesunięcia pomiędzy sąsiadującymi warstwami, parametru **comp**, który mówi, jaka część warstw w kryształ jest dodatkowo przesunięta oraz parametru **corr**, który określa korelacje w kierunku c pomiędzy sąsiadującymi warstwami należącymi i do dwóch rodzajów domen.



Rys. 4.4.6.1 Model przeprowadzanych symulacji, (a) struktura zbudowana z warstw mikrodomen dwóch typów, (b) sposób tworzenia obydwu typów mikrodomen: Kolorem czerwonym zaznaczono mikrodomeny pierwszego typu utworzone przez wektor R , a kolorem niebieskim mikrodomeny utworzone przez wektor R' . Kolorem zielonym zaznaczono wektor δ .

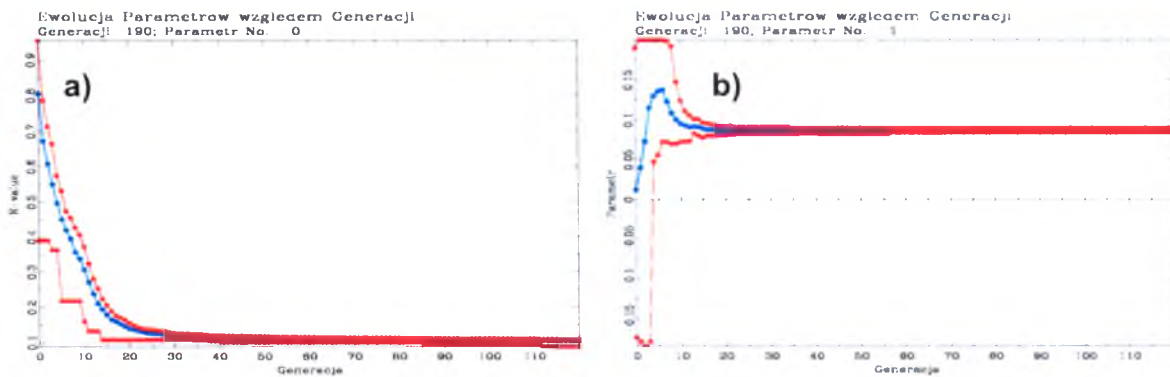
Aby przeanalizować mechanizm przejścia fazowego z niskospinowej fazy uporządkowanej (*LS-ord*) do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) z przyczyn technicznych ograniczono się do analizy zmian z czasem t profilu refleksu braggowskiego 113. (Rys. 4.4.5.4) Takie uproszczenie obliczeń było możliwe, ponieważ parametr δ jest w przybliżeniu proporcjonalny do wielkości rozszczepienia maksimów, parametr $comp$ jest proporcjonalny do stosunku natężenia rozszczepionych maksimów, a parametr $corr$, jest wpływa na szerokości FWHM refleksów.

Wpływ parametrów na model jest następujący: zwiększając parametr δ warstwy drugiego typu przesuwane są o coraz większą wartość, co powoduje zwiększenie

rozszczerzenia pomiędzy dwoma maksimami refleksu dyfrakcyjnego. Zwiększając parametr *comp* rośnie liczba warstw drugiego typu, a co za tym idzie rośnie stosunek natężenie maksimum drugiego do pierwszego. Zmiana parametru *corr* ma wpływ na wzajemne ułożenie warstw pierwszego i drugiego typu. Jeżeli parametr ten przyjmuje wartości dodatnie, to w strukturze zaczynają występować obszary utworzone z warstw tylko jednego typu. Zwiększając ten parametr warstwy poszczególnych typów grupują się w coraz większe domeny. Wartość 0 oznacza brak korelacji i warstwy mają losowy rozkład. Jeżeli parametr ten przyjmuje wartości ujemne, to warstwy dwóch typów zaczynają występować naprzemiennie. Zmiana parametru *corr* ma wpływ na szerokości rozszczepionych maksimów refleksów dyfrakcyjnych. Po zakończeniu udokładnienia należało sprawdzić na ile uzyskany model jest jakościowo zgodny z obserwowanym rozpraszaniem dyfuzyjnym.

Do udokładnienia parametrów modelu zastosowano różnicowy algorytm ewolucyjny zaimplementowany w pakiecie programów DISCUS. Funkcją minimalizowaną była suma kwadratów różnicy pomiędzy natężeniem profilu eksperymentalnego, a natężeniem profilu obliczonego na podstawie zasymulowanego modelu. Proces symulacji polegał na losowym wygenerowaniu modelu kryształu spełniającego warunki narzucone przez trzy parametry uzyskane z algorytmu ewolucyjnego. Generowanie modelu struktury nieuporządkowanej odbywa się w trzech krokach. W pierwszym kroku tworzony był kryształ (o rozmiarach $1a \times 1b \times (500/3)c$ komórek elementarnych) składający się z 500 równoległych warstw. Na podstawie parametru *comp* z pośród tych warstw losowo wybierane są warstwy należące do drugiego typu mikrodomen. Następnie dodatkowo warstwy są losowo przestawiane w 400×500 krokach tak, aby sekwencja warstw spełniała zadaną wartość określoną parametrem *corr* otrzymanym na podstawie algorytmu ewolucyjnego. W ostatnim kroku tak wygenerowane warstwy były przesuwane zgodnie z wektorem R lub wektorem R' utworzonym na podstawie parametru *delta*. Powyżej opisany proces symulacji był przeprowadzony dla 30 struktur, aby uzyskać lepszą statystykę, to znaczy wiarygodny czynnik zgodności. Algorytm ewolucyjny powtarzano aż do osiągnięcia zbieżności. Przebieg przykładowej symulacji został przedstawiony na

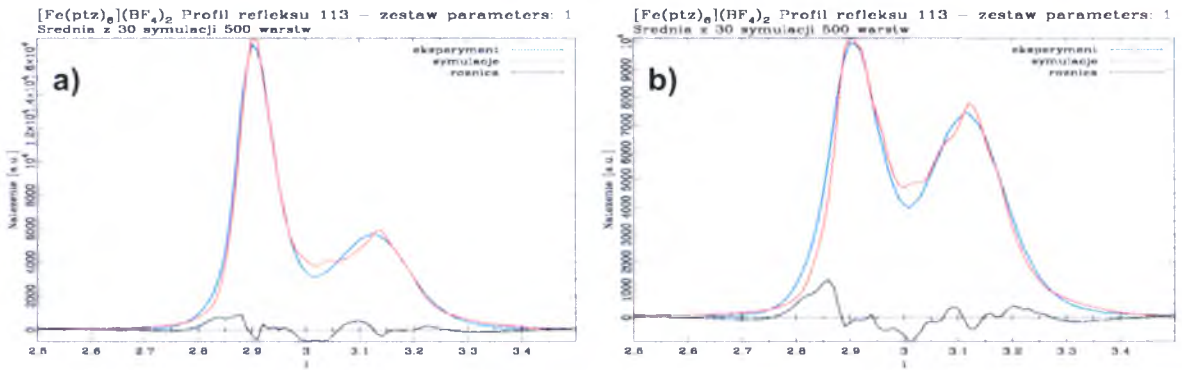
Rys. 4.4.6.2.



Rys. 4.4.6.2 Przykładowy przebieg udokładnienia parametrów modelu metodą algorytmu ewolucyjnego dla profilu pików otrzymanego po czasie 4 godzin: (a) ewolucja parametru R - zgodności dopasowania, (b) ewolucja parametru ' δ '.

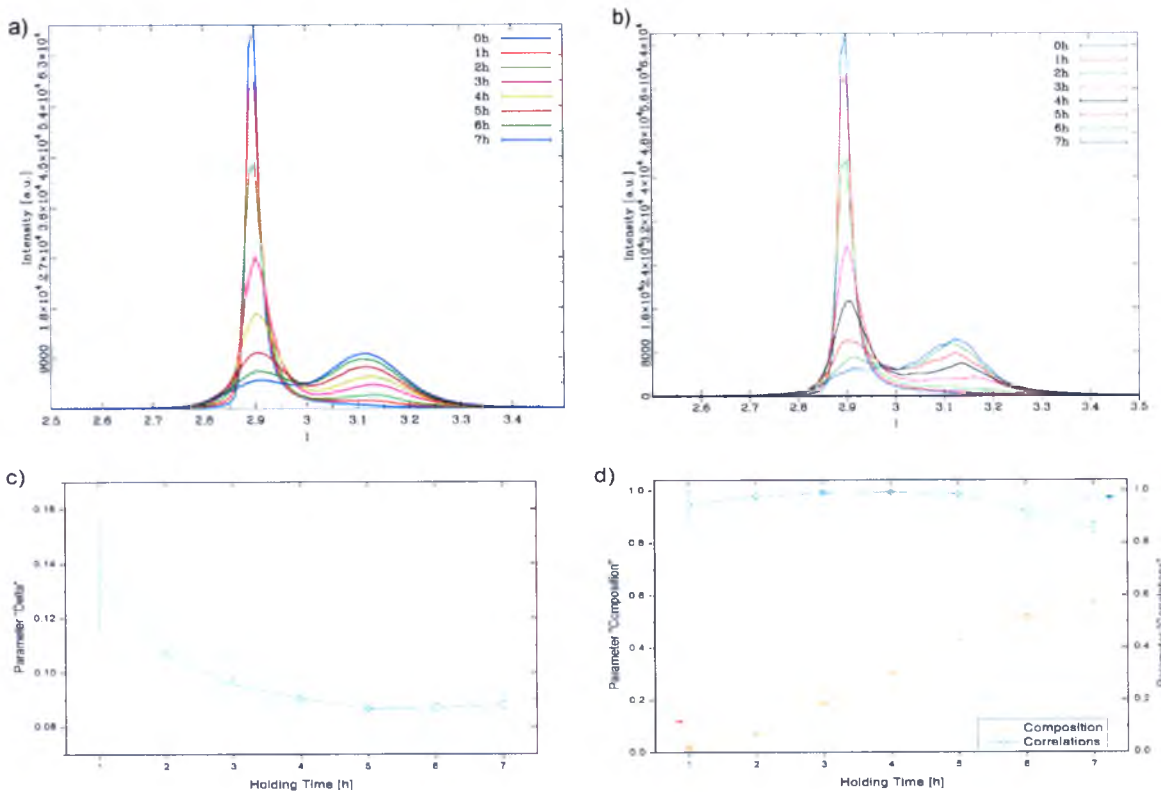
Ponieważ symulacja rozpraszania dyfuzyjnego musiała być prowadzona w pozycjach refleksów braggowskich należało zastosować splot obliczonych natężeń z eksperymentalną funkcją kształtu typu Basic Learnt Profile [Galdecka E., 2002]. Funkcje kształtu wyznaczono na bazie refleksów Braggowskich z fazy uporządkowanej. Jak można się spodziewać splot funkcji kształtu koreluje z wynikami symulacji: obniżając wartość parametru $comp$ i podnosząc wartość parametru $corr$. Wynika to z faktu, że symulowane refleksy dyfrakcyjne dla struktur uporządkowanych posiadają kształt delty Diraca, a udokładniane parametry modelu starają się skompensować szerokość i kształt pików związane z eksperymentalnym poszerzeniem

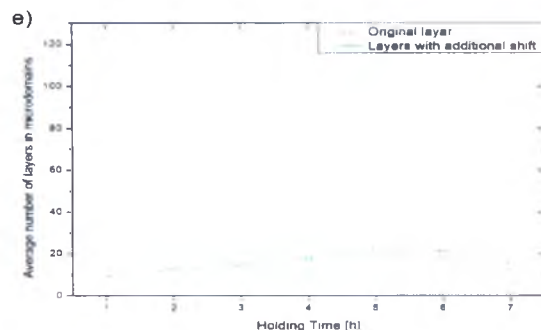
Udokładnienie parametrów opisujących zaproponowany model jest zbliżone i zgodność profili pików otrzymanych z symulacji z danymi eksperymentalnymi jest zadawalająca (Rys. 4.4.6.3). Czasowa ewolucja parametrów przedstawiona jest na Rys. 4.4.6.4c-d. Parametr opisujący dodatkowe przesunięcie (δ) początkowo maleje, a następnie dla profili refleksów po czasie 3 godzin przyjmuje wartość $0.1 \cdot a$ co stanowi wartość przemieszczenia ok. 1 \AA . Duża wartość błędu tego parametru dla pierwszych punktów wynika z faktu, że drugie maksimum ma bardzo małe natężenie i trudno jest dokładnie zlokalizować jego pozycję. Wartość parametru $comp$ monotonicznie rośnie wraz z kolejnym punktem symulacji co wskazuje, że liczba warstw molekuł należących do jednej mikrodomeny drugiego typu zwiększa się stopniowo wraz z upływem czasu ewolucji profilu.



Rys. 4.4.6.3 Zgodność dopasowania profilu refleksu po czasie (a) 4 godzin oraz (b) 6 godzin. Kolorem niebieskim zaznaczono profile refleksu braggowskiego 113 otrzymane z eksperymentu, kolorem czerwonym profile otrzymane z symulacji, a kolorem czarnym różnicę pomiędzy nimi.

Po pierwszych pięciu godzinach ewolucji parametr *corr* przyjmuje wartość zbliżoną do 1.0 co wskazuje, że warstwy tego samego typu grupują się. Po czasie 5 godzin ewolucji profilu refleksu, kiedy parametr *comp* przekracza wartości 0.4, wartość parametru *corr* zaczyna maleć. Takie zachowanie parametrów wskazuje na występowanie w strukturze krystalicznej pewnej preferowanej grubości mikrodomen. Z uzyskanych parametrów można obliczyć średnią grubość mikrodomeny poprzez wygenerowanie statystycznie dużej ilości warstw, a następnie wyliczenie średniego rozmiaru mikrodomen obydwu typów.





Rys. 4.4.6.4 Eksperymentalne (a) i zasymulowane (b) profile refleksu braggowskiego 113. Parametry modelu czasowej ewolucji fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) uzyskane z symulacji: (c) parametr *delta*; (d) parametr *corr* (czerwony) i *comp* (niebieski); (e) Wyliczona średnia liczba warstw w mikrodomenach.

Przeprowadzone udokładnienie pokazało, że wraz z upływem czasu podczas trzymania kryształu w 100 K powstaje coraz więcej mikrodomen. Otrzymane wartości średnich grubości mikrodomen przyjmują zbliżone wartości dla profilu refleksów po czasie ewolucji większym niż 6 godzin. Taki wynik jest również zgodny z przeprowadzoną analizą szerokości połówkowej zmierzonych pików (Rys. 4.4.5.4c). Przeprowadzone symulacje komputerowe dają wgląd w rzeczywistą strukturę nieuporządkowanej fazy związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ wskazując na tworzenie się warstwowych mikrodomen ułożonych prostopadle do kierunku *c*. Ostatnie pomiary optyczne przeprowadzone przez Chong *et al.* potwierdzają tworzenie się takich mikrodomen [Chong C., et al. 2010].

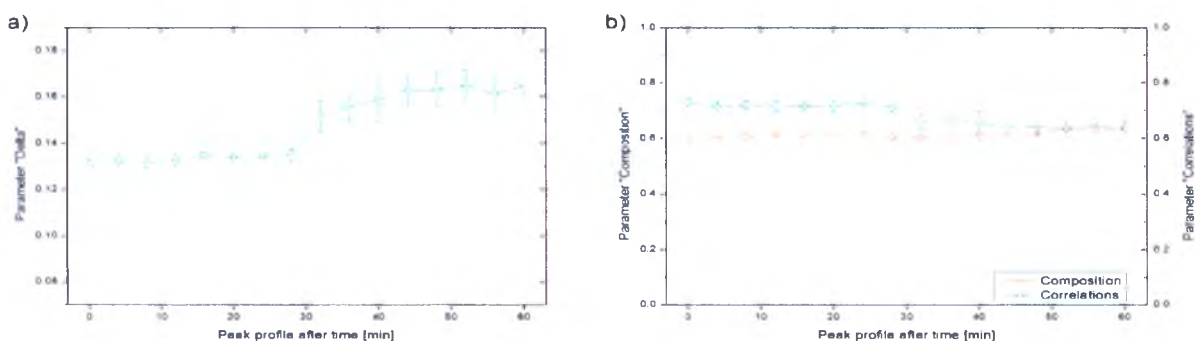
Zaprezentowany model dobrze opisuje zachowanie profilu refleksu 113 oraz zmianę wielkości rozszczepienia z odległością w przestrzeni odwrotnej. Należy podkreślić, że powyższy model jest zbyt prosty i dlatego nie odwzorowuje dokładnie całej przestrzeni odwrotnej. Pokazuje jednak, na czym polega czasowa ewolucja zmian struktury krystalicznej tj. jak przebiega proces przemiany strukturalnej. Nie daje również odpowiedzi, na pytanie dlaczego przejście fazowe zachodzi tylko w przedziale temperatur 100 - 135 K i dlaczego silnie zależy od temperatury.

4.4.7. Symulacje komputerowe ewolucji fazy (*LS-dis*) do fazy *HS-LIESST-dis*

Zmiany profilu refleksu podczas naświetlania zielonym światłem laserowym fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) pokazuje Rys. 4.4.5.5a. Korzystając z przedstawionej powyższej metody przeprowadzono symulacje komputerowe, aby uzyskać informacje o różnicach strukturalnych pomiędzy nieuporządkowaną fazą nisko-spinową (*LS-dis*) a nieuporządkowaną

fazą wysoko-spinową (*LIESST-HS-dis*). Obliczenia dla kolejnych profili refleksów pokazały, że podczas naświetlania niskospinowej fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) wyraźnie rośnie parametr *delta*, co wskazuje na znaczący wzrost wartości przesunięcia warstw w fazie wysokospinowej (*LIESST-HS-dis*) w porównaniu z fazą niskospinową (*LS-dis*). Parametr *corr* nieznacznie maleje, nie zmienia się natomiast parametr *comp* (Rys. 4.4.7.1).

Podczas przejścia do fazy *LIESST-HS-dis* strukturalny nieporządek rośnie, co sugeruje wzrost szerokości FWHM refleksu 113 oraz zmniejszenie się parametru korelacji. Liczba warstw drugiego typu jest stała. Przedstawione powyżej badania pokazały, że obydwie nieuporządkowane fazy - niskospinowa (*LS-dis*) oraz wysokospinowa (*LIESST-HS-dis*) - są zbudowane z podobnych mikrobliźniaków.

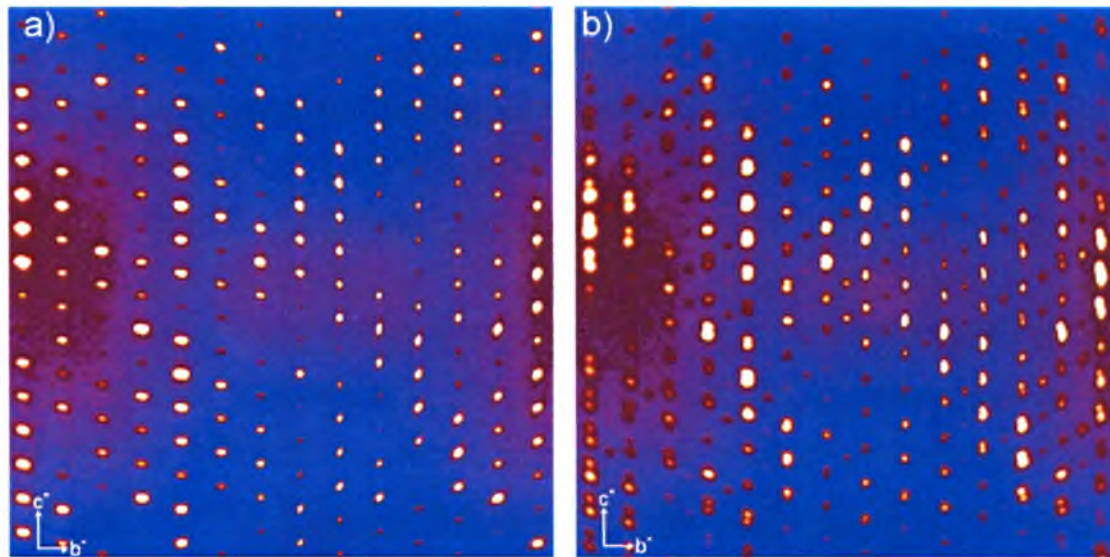


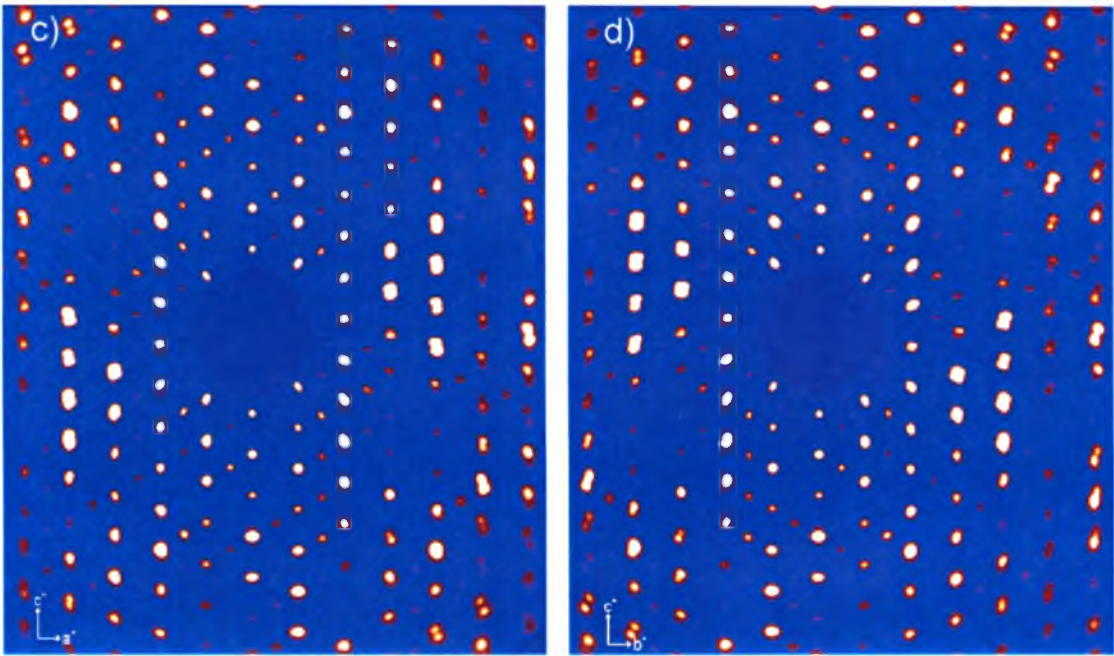
Rys. 4.4.7.1 Parametry uzyskane z symulacji ewolucji procesu LIESST fazy nieuporządkowanej (*LIESST-HS-dis*): a) parametr *delta*; b) parametr *corr* (czerwony) i *comp* (niebieski).

4.4.8. Opis zbliźniczenia nieuporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-dis*)

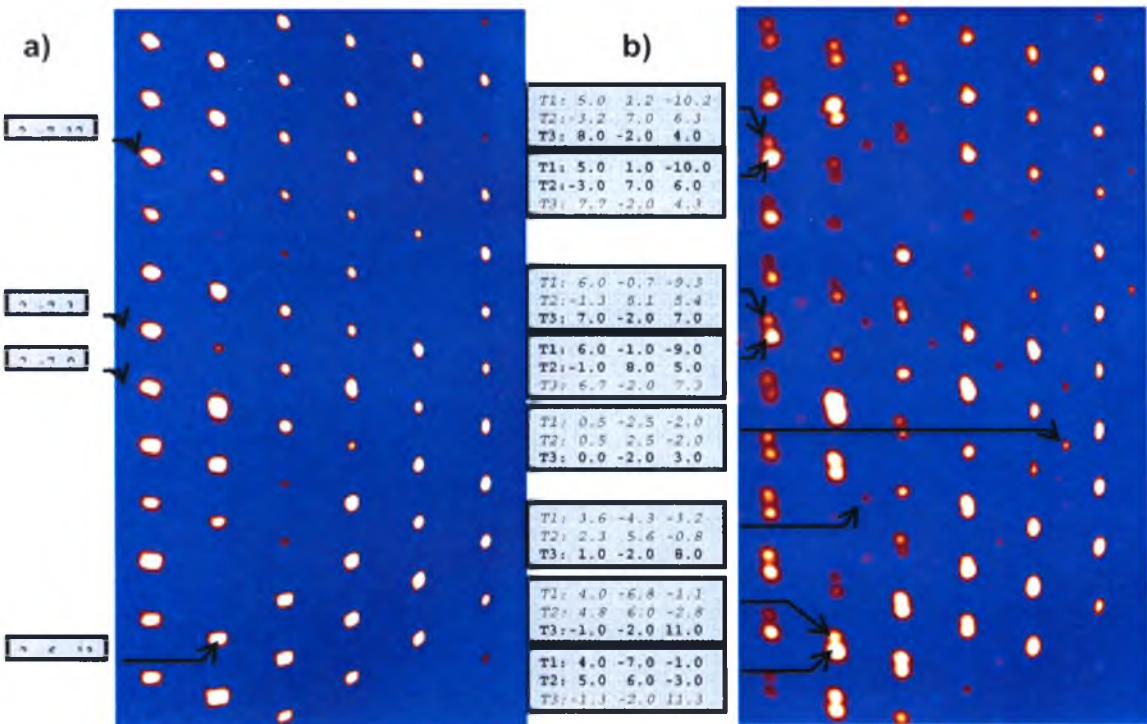
Aby sprawdzić sugestię uzyskaną z symulacji komputerowej mówiącą, że powstanie fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) związane jest z tworzeniem się mikrobliźniaków, przeprowadzono precyzyjny pomiar dyfrakcyjny monokryształu $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ na dyfraktometrze Xcalibur przy pomocy kamery CCD w 84 K dla fazy (*LS-ord*) oraz w 84 K dla fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*). Rekonstrukcję przestrzeni odwrotnej przeprowadzono przy pomocy programu CrysAlis^{Pt0}. Dokładna analiza przestrzeni odwrotnej wykazała, że w fazie nieuporządkowanej (*LS-dis*) oprócz refleksów głównych, występujących również w fazie uporządkowanej (*LS-ord*) (Rys. 4.4.8.1a) pojawiają się dodatkowe refleksy satelitarne (Rys. 4.4.8.1b). Co ciekawe dodatkowe refleksy nie ulegają rozszczepieniu. Rozszczepienie refleksów głównych rośnie wraz z wzrostem wartości bezwzględnej indeksu *h* (Rys. 4.4.8.1c) oraz *k* (Rys. 4.4.8.1d), natomiast refleksy typu (*00l*) nie ulegają rozszczepieniu.

Szczegółowa analiza refleksów dyfrakcyjnych otrzymanych w fazie nieuporządkowanej pokazała, że można je zinterpretować jako nałożenie obrazów dyfrakcyjnych trzech bliźniaków (Rys. 4.4.8.2) o parametrach sieciowych $a=11.8799(11)$ Å, $b=10.7664(4)$ Å, $c=16.2919(11)$ Å $\alpha=90.596(4)^\circ$, $\beta=99.283(7)$, $\gamma=89.642(5)$ oraz objętości komórki elementarnej równej $2056.4(2)$ Å³. Otrzymane parametry sieciowe są podobne do tych, które zaproponowali Wiehl et al. na podstawie przeprowadzonej analizy tensorowej [Wiehl L., et al., 1990]. Aby wyindeksować powyższy obraz dyfrakcyjny została wybrana pseudosymetryczna trójskośna komórka elementarna z centrowaniem I (R w układzie heksagonalnym). Dokładna analiza przeprowadzona przy pomocy programu CryAlis^{Pro} wykazała, że refleksy główne są rozszczepione, ponieważ należą do trzech bliźniaków (Rys. 4.4.8.2). Dodatkowe refleksy, które występują tylko w fazie LS nie są rozszczepione, gdyż należą tylko do jednego z trzech bliźniaków. W tym trójskośnym układzie trzech bliźniaków wszystkie refleksy można opisać całkowitymi wskaźnikami Millera. Na Rys. 4.4.8.3 pokazano wzajemną orientację pomiędzy siecią romboedryczną a trójskośną. Na rysunku zaznaczono również trzy bliźniaki, które można przetransformować na siebie przy pomocy obrotu o 120° wokół osi zaznaczonej na rysunku. Z heksagonalną osią c wektor obrotu tworzy kąt 4.47 stopnia.



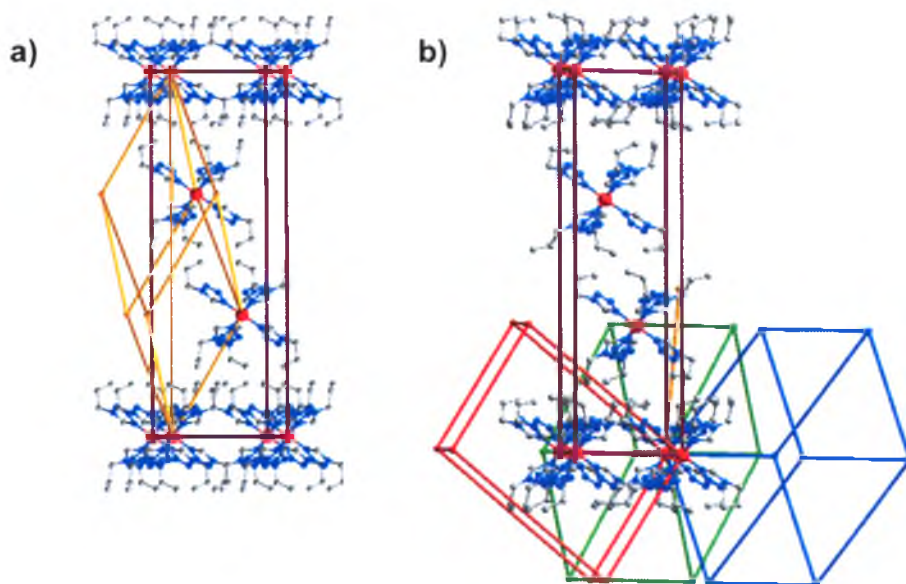


Rys. 4.4.8.1 Heksagonalna płaszczyna 3kl w 84 K dla: (a) przechłodzonej fazy LS (*LS-ord*), (b) nieuporządkowanej fazy LS (*LS-dis*). Heksagonalna płaszczyna (c) h0l oraz (d) 0kl w 84 K w fazie *LS-dis*.

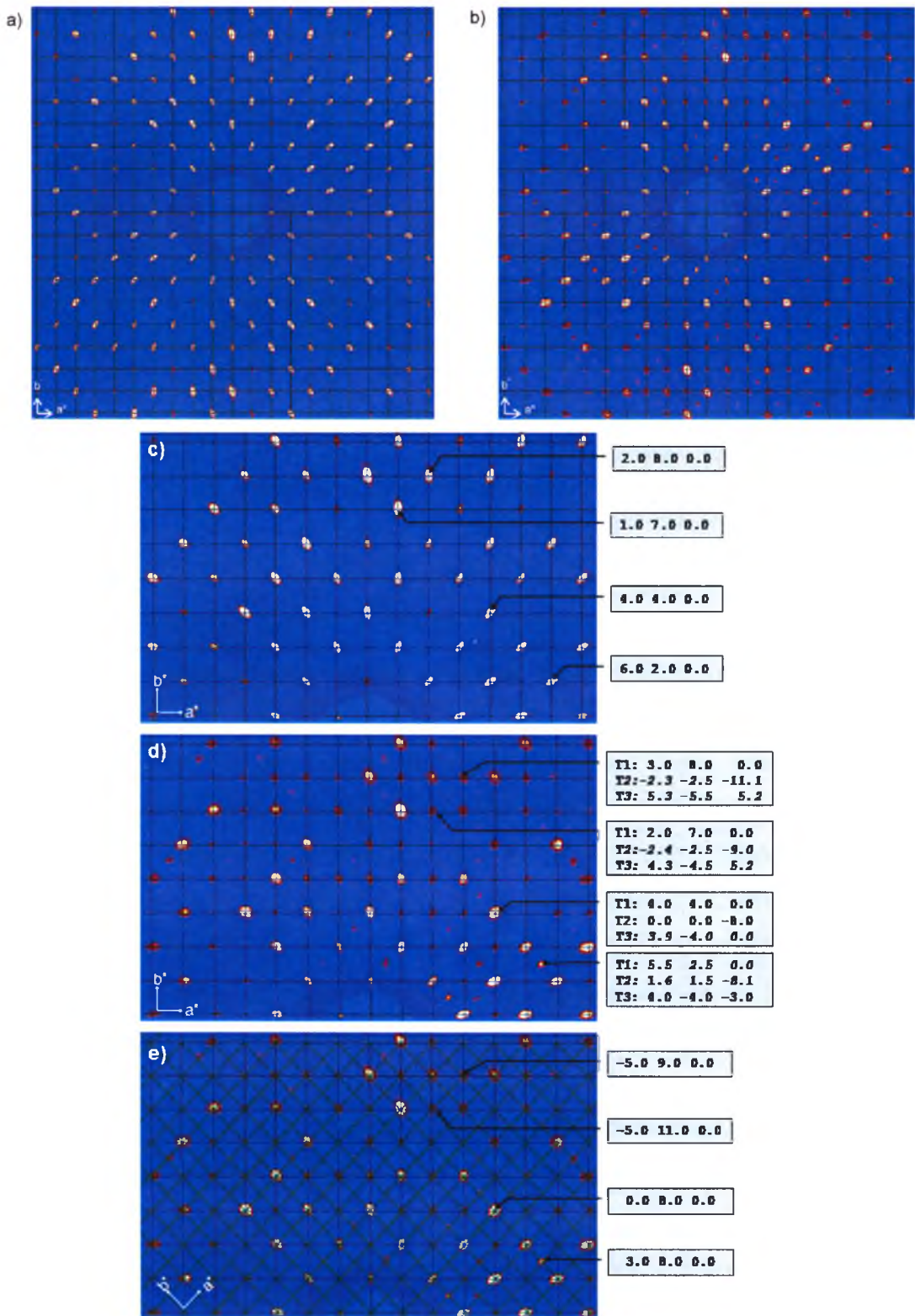


Rys. 4.4.8.2 Płaszczyna 2kl w 84 K dla (a) uporządkowanej (*LS-ord*) oraz (b) nieuporządkowanej (*LS-dis*) fazy niskospinowej. W fazie uporządkowanej (a) wszystkie zaznaczone refleksy dyfrakcyjne mogą być wyindeksowane całkowitymi wskaźnikami Millera w układzie heksagonalnym. (b) indeksy w układzie trójskośnym rozszczepionych refleksów głównych oraz nie rozszczepionych nowych refleksów. Rozszczepione refleksy odpowiadają dwóm pikom pochodzącym od wszystkich trzech bliźniaków. Nowe refleksy pojawiają się na pozycjach $k+1/2$ w układzie heksagonalnym. (Powyższy obrazek został wykonany dzięki możliwościom jakie daje nowa wersja programu CryAlis^{Pro}).

Porównując płaszczyzny ($hk0$) (Rys.4.4.8.4) będące rekonstrukcją przestrzeni odwrotnej fazy $LS\text{-ord}$ oraz $LS\text{-dis}$ w układzie trójskośnym widać, że w fazie nieuporządkowanej pojawiają się dodatkowo dwa rodzaje refleksów: refleksy, które łamią centrowanie I (R w układzie heksagonalnym), a które leżą na węzłach powyższej sieci trójskośnej oraz dodatkowe refleksy satelitarne, które można wyindeksować jako $h+1/2$, $k+1/2$, l . W celu przeprowadzenia optymalnej redukcji danych uzyskanych z pomiarów dyfrakcyjnych prościej jest zastosować opis nadstruktury z parametrami sieciowymi $(a+b) \times (a-b) \times c$ tj. $a=16.1235(12)$ Å, $b=16.0450(11)$ Å, $c=16.3134(12)$ Å $\alpha=83.583(6)^\circ$, $\beta=96.870(6)$, $\gamma=95.663(6)$. Wówczas wszystkim refleksom można przypisać całkowite wskaźniki Millera, a refleksom rozszczepionym należy przypisać zintegrowane natężenie. Unikamy w ten sposób problemu integracji natężeń dla trzech oddzielnych bliźniaków oraz problemu z rozseparowaniem natężeń przekrywających się refleksów. Natomiast podczas rozwiązywania struktury wystarczy zastosować podobną metodę, jaką stosuje się dla udokładniania mereodrycznego bliźniaka.

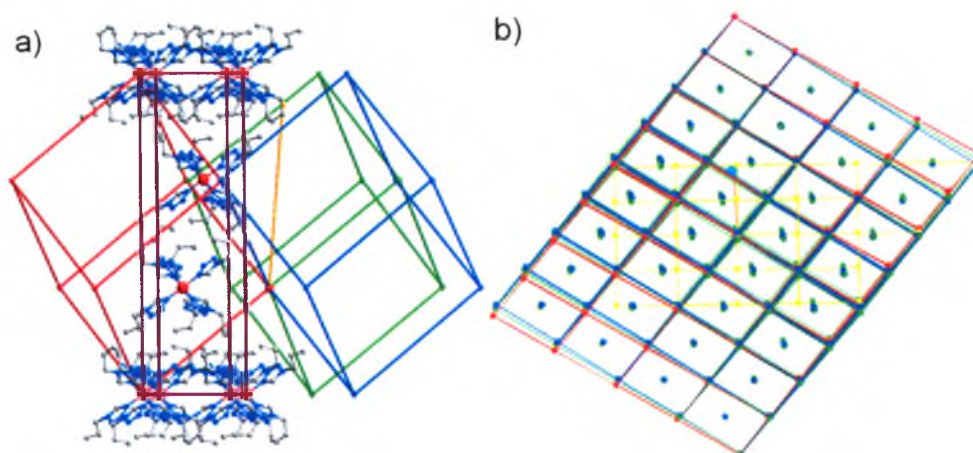


Rys. 4.4.8.3 Wzajemna orientacja R centrowanej komórki heksagonalnej i prymitywnej komórki romboedrycznej (a) oraz wzajemna orientacja komórki heksagonalnej i trzech trójskośnych bliźniaków (b). Wektor obrotu tworzy kąt 4.47° z heksagonalną osią c.



Rys. 4.4.8.4 Płaszczyzny $(0kl)$ w opisie trójosnym w temperaturze 84 K dla (a) fazy *LS-dis* oraz (b) fazy *LS-ord*; (c) powiększona trójosna płaszczyzna $(hk0)$ w 84 K dla fazy *LS-ord* oraz (d) - (e) dla fazy *LS-dis*. W fazie *LS-ord* (c) tylko refleksy z całkowitymi wskaźnikami Millera są obserwowane. W fazie *LS-dis* (d) pojawiają się dodatkowe refleksy łamiące wygazenia typu I dla pierwszego bliźniaka oraz refleksy leżące na pozycjach niecałkowitych. Ta druga grupa może zostać wywskaźnikowana całkowitymi wskaźnikami hkl dla jednego z pozostałych bliźniaków. (e) Wszystkie refleksy fazy *LS-dis* można wyindeksować używając komórki nadstruktury $(a+b) \times (a-b) \times c$.

Wzajemna orientacja sieci romboedrycznej i nowej sieci trójskośnej (nadstruktury) została pokazana na Rys. 4.4.8.5a. Na rysunku zaznaczono trzy bliźniaki, które można przetransformować na siebie przy pomocy obrotu o 120° wokół zaznaczonej na rysunku osi.



Rys. 4.4.8.5 (a) Wzajemna orientacja heksagonalnej i trójskośnych komórek nadstruktury; (b) Model przestrzeni odwrotnej otrzymany na podstawie macierzy orientacji dla trójskośnych nadstruktury trzech bliźniaków wyznaczonych przy użyciu programu CrysAlis^{Pro}. Heksagonalna sieć odwrotna została zaznaczona na żółto. Ten model pokazuje w jaki sposób powstają rozszczepione oraz nierozszczepione refleksy. Rozszczepione refleksy powstają z dwóch refleksów leżących bardzo blisko siebie i pokrywających się w rozdzielczości pomiarowej oraz trzeciego leżącego trochę dalej w przestrzeni odwrotnej.

Zaproponowana nadstruktura pozwala przejrzysto zobrazować, w jaki sposób trzy sieci bliźniaków przenikają się wzajemnie oraz dlaczego tylko niektóre refleksy ulegają rozszczepieniu. Model przedstawiony na Rys. 4.4.8.5b uzyskano na podstawie obliczeń z wykorzystaniem macierzy orientacji wyznaczonych przy pomocy programu CrysAlis^{Pro} dla trzech bliźniaków. Model ten wyjaśnia również, dlaczego refleksy rozszczepiają się tylko na dwa maksima wzdłuż kierunku c^* . Zwykle przy przejściu z układu trygonalnego do trójskośnego następuje rozszczepienie refleksów na trzy maksima jak w przypadku związku $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$ [Kusz J., et al., 2011]. Jak widać z wielu powodów jest to bardzo nietypowy przykład zblźniaczenia. W badanym związku występuje dodatkowo proces tworzenia mikrodomen, który prowadzi do dyfuzyjnego poszerzenia refleksów. Ponieważ mikrodomeny tworzą lamele złożone z warstw molekuł równoległych do płaszczyzn ab (w opisie heksagonalnym) refleksy są dyfuzyjne wzdłuż kierunku l .

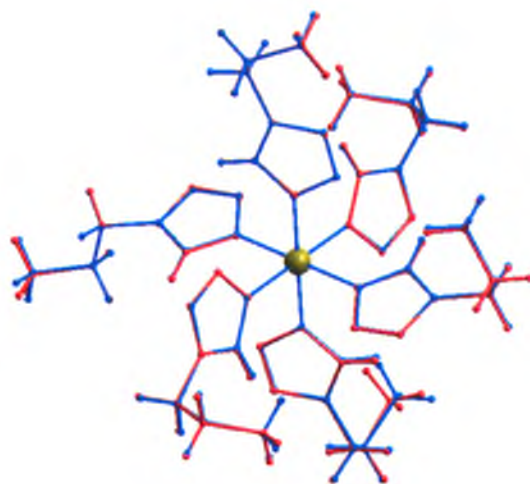
4.4.9. Wyznaczenie struktury nieuporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-dis*)

W pierwszym etapie do rozwiązania struktury krystalicznej fazy *LS-dis* wykorzystano dane otrzymane po przeprowadzeniu redukcji danych zakładającej istnienie trzech domen nie-

meoedrycznych bliźniaków. Chociaż udało się rozwiązać strukturę, jednakże czynnik zgodności R dla tego rozwiązania wynosi $R1=14\%$, a niektóre czynniki temperaturowe przyjmowały ujemne wartości. Było to spowodowane błędami natężeń wynikającymi z trudnościami rozseparowywania nakładających się refleksów należących do różnych domen bliźniaków. Uzyskane parametry udokładnienia struktury z założeniem trzech domen bliźniaczych zostały przedstawione w Tabeli Z.4.4.5 w załączniku 4.4.

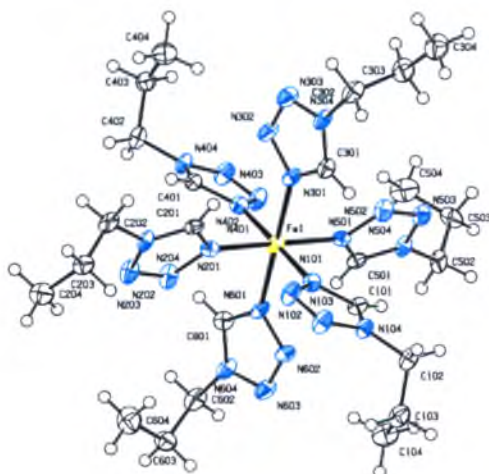
W celu uzyskania lepszych wyników struktura krystaliczna nieuporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-dis*) w 84 K została rozwiązana po redukcji danych wykonanej dla modelu nadstruktury. Było to możliwe, ponieważ program CrysAlis^{Pro} potrafi podczas przeprowadzania redukcji danych wyznaczyć prawidłową maskę nawet dla refleksów rozszczepionych w celu integracji całego natężenia. Dodatkowo, maska była zwiększona (1.25) w celu prawidłowego zintegrowania rozszczepionych refleksów. Podczas redukcji danych prowadzona była kontrola integrowania refleksów, aby się upewnić czy tak przeprowadzona redukcja danych obejmuje natężenie całego rozszczepionego refleksu. Struktura została rozwiązana w grupie P1 przy użyciu metody Charge Flipping przy wykorzystaniu programu SuperFlip [Palatinus L., et al., 2007; van Smaalen S., et al., 2003], a następnie udokładniona w programie SHELXL97 [Sheldrick G. M., 2008]. Najważniejsze wyniki udokładnienia nadstruktury przedstawiono w Tabeli 4.4.9.1. Wszystkie atomy nie wodorowe zostały udokładnione z anizotropowymi czynnikiemami temperaturowymi. Atomy wodoru należące do pierścieni aromatycznych zostały umieszczone w strukturze za pomocą równań wiążących ($d(C-H)=0.95 \text{ \AA}$), a ich czynnik temperaturowy został zdefiniowany jako 1.2 razy większy od czynnika atomu węgla do którego jest przyłączony ($U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$). Grupy metylenowe zostały wprowadzone w idealnej geometrii: z $d(C-H) = 0.99 \text{ \AA}$ lub $d(C-H) = 0.95 \text{ \AA}$ oraz $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. Atomy wodoru należące do grupy metylowej zostały umieszczone w strukturze za pomocą równań wiążących ($d(C-H)=0.98 \text{ \AA}$), a ich czynniki temperaturowy zostały zdefiniowane jako 1.5 razy większe od czynnika atomu węgla do którego atomy wodoru zostały przyłączone ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$).

Na cztery molekuly $[Fe(ptz)_6]^{2+}$ znajdujące się w komórce elementarnej o symetrii P-1 należało udokładnić dwie symetrycznie niezależne (centrum inwersji generuje pozostałe dwie molekuly). Analiza wyników pokazała, że obydwie udokładnione molekuly są w granicach błędu identyczne (Rys. 4.4.9.2 i Tabela Z.4.4.2 załącznika 4.4 i przekształcają się na siebie za pomocą operatora symetrii $(x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z)$ tj. centrowania C. Dlatego też w następnym kroku powtórzono obliczenia przy założeniu pseudosymetrycznej grupy C1 gdzie wystarczyło udokładnić tylko jedną molekulę.



Rys. 4.4.9.1 Dwie symetrycznie niezależne molekuly związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ nałożone na siebie pochodzące z rozwiązania fazy *LS-dis* w grupie *P1* ($Z=4$).

Wyniki uzyskane przy założeniu takiej symetrii przedstawiano w Tabeli 4.4.9.1. Jak widać parametr zgodności *R1* wzrósł nieznacznie (z wartości 7.0% na 7.4%) jednak drastycznie zmalała liczba udokładnianych parametrów. Rys. 4.4.9.2 pokazuje strukturę związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w fazie nieuporządkowanej. Wybrane długości wiązań oraz kąty pomiędzy wiązaniami zostały przedstawione w Tabeli Z.4.4.1 w załączniku 4.1.



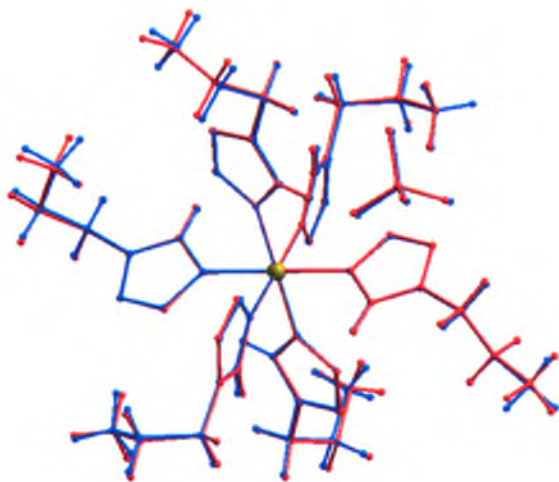
Rys. 4.4.9.2 Molekula związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w fazie *LS-dis* rozwiązana w temperaturze 84 K. Anizotropowe czynniki temperaturowe narysowana na poziomie prawdopodobieństwa 50%. (SG: *C1*, $Z=4$)

Powyższe obliczenia wykazały, że wykorzystanie nadstruktury do opisu fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) może być bardzo owocne, chociaż wymaga zastosowania pseudosymetrycznej grupy *C1*. Jednak przy tak skomplikowanym zblźniaczeniu jest to najbardziej efektywna metoda otrzymania informacji o realnej fazie nieuporządkowanej.

Struktura rozwiązana na podstawie danych uzyskanych po redukcji danych z założeniem istnienia trzech domen nie-merodrycznych jest w granicach błędu identyczna ze strukturą rozwiązana po przeprowadzeniu redukcji danych z założeniem nadstruktury. Rys. 4.4.9.3 przedstawia nałożone molekuly z obydwu rozwiązań. Ponieważ struktura krystaliczna dla obydwu rozwiązań jest identyczna, dlatego model uzyskany dla nadstruktury jest poprawny i bardziej wiarygodny, ponieważ daje mniejsze czynniki zgodności R i dodatnie czynniki temperaturowe.

Tabela 4.4.9.1 Parametry ukladania struktury $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ zmierzonej w temperaturze 84 K. Kolumna pierwsza i druga przedstawiają dwa modele dla fazy *LS-dis*. Kolumna czwarta przedstawia dane dla fazy *LS-ord*, a kolumna trzecia przedstawia dane uzyskane po ukladaniu struktury fazy *LS-ord* w tym samym ukladzie co faza *LS-dis*

Nazwa modelu	LS – dis – P-1	LS – dis – C-1	LS – ord – C-1	LS – ord – R-3
Wzór chemiczny	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{FeN}_{24}\cdot 2(\text{BF}_4)$			
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>C</i> -1	<i>C</i> -1	<i>R</i> -3
Masa molowa	902.33	902.33	902.33	902.33
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Trójskośny	Romboedryczny
<i>a</i> /Å	16.1235(12)	16.1235(12)	16.3473(2)	10.7023(2)
<i>b</i> /Å	16.0450(11)	16.0450(11)	16.3475(2)	10.7023(2)
<i>c</i> /Å	16.3134(12)	16.3134(12)	16.3475(2)	32.0931(15)
α /°	83.583(6)	83.583(6)	81.8150(10)	90.00
β /°	96.870(6)	96.870(6)	98.1750(10)	90.00
γ /°	95.663(6)	95.663(6)	98.1800(10)	120.00
Objętość/Å ³	4148.2(5)	4148.2(5)	4246.89(9)	3183.44(17)
<i>Z</i>	4	4	4	3
Ilość ref. zmierzonych	24788	24788	13053	6536
Ilość ref. niezależnych./ ilość parametrów	12420 / 771	12420 / 534	6402 / 538	1105 / 91
<i>R</i> _{int}	0.0238	0.0238	0.0090	0.0111
<i>R</i> _{<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)}	0.0697	0.0742	0.0324	0.0253
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1844	0.1921	0.1095	0.0664
<i>R</i> _{<i>I</i>} (wszystkie dane)	0.0992	0.1040	0.0456	0.0254
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) (wszystkie dane)	0.2182	0.2236	0.1225	0.0665
Dobroć dopasowania na <i>F</i> ²	1.029	1.030	1.146	0.965
$\Delta F_{\text{max}} / \Delta F_{\text{min}}$	0.72 / -0.90	0.59 / -0.79	0.39 / -0.35	0.24 / -0.25
Twin fraction	0.292(1), 0.329(1)	0.294(1), 0.329(1)	0.0	0.0



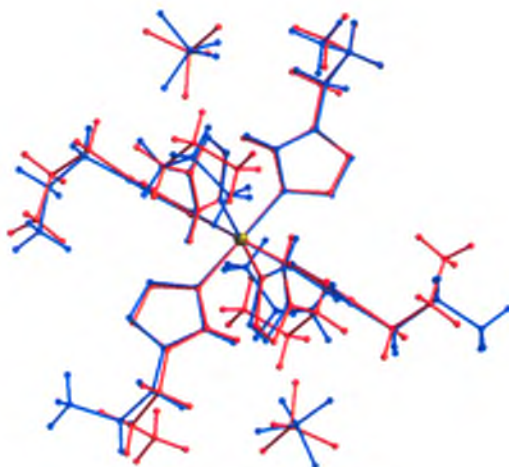
Rys. 4.4.9.3 Nałożenie molekuł związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ fazy *LS-dis* po rozwiązaniu struktury z założeniem modelu nadstruktury, (SG: $C1$, $Z=4$) (kolor czerwony) oraz podejścia trzech domen bliźniaków niemeroedrycznych (SG: $P1$, $Z=2$) (kolor niebieski).

4.4.10. Porównanie struktury fazy *LS-ord* i *LS-dis*

W celu porównania struktury krystalicznej nieuporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-dis*) ze strukturą uporządkowanej fazy niskospinowej (*LS-ord*) w tej samej temperaturze (84 K) przeprowadzono dodatkowy pomiar na tym samym kryształku ale po szybkim schłodzeniu. Dla porównania struktura ta została rozwiązana w tej samej pseudosymetrycznej grupie przestrzennej $C1$. Uzyskane wyniki przedstawione są w Tabeli 4.4.9.1. Dla sprawdzenia jak zastosowanie pseudosymetrycznej grupy $C1$ wpływa na końcowe wyniki udoładnienia struktura fazy *LS-ord* została także rozwiązana w standardowej romboedrycznej grupie przestrzennej $R3$. Nałożenie obydwu rozwiązań pokazuje Rys. Z.4.4.1 z załącznika 4.2. Najważniejsze długości wiązań, kąty pomiędzy wiązaniami, kąty torsyjne oraz ich różnice wskazują na brak znaczących różnic pomiędzy tymi rozwiązaniami (patrz Tabeli Z.4.4.3 z załącznika 4.1).

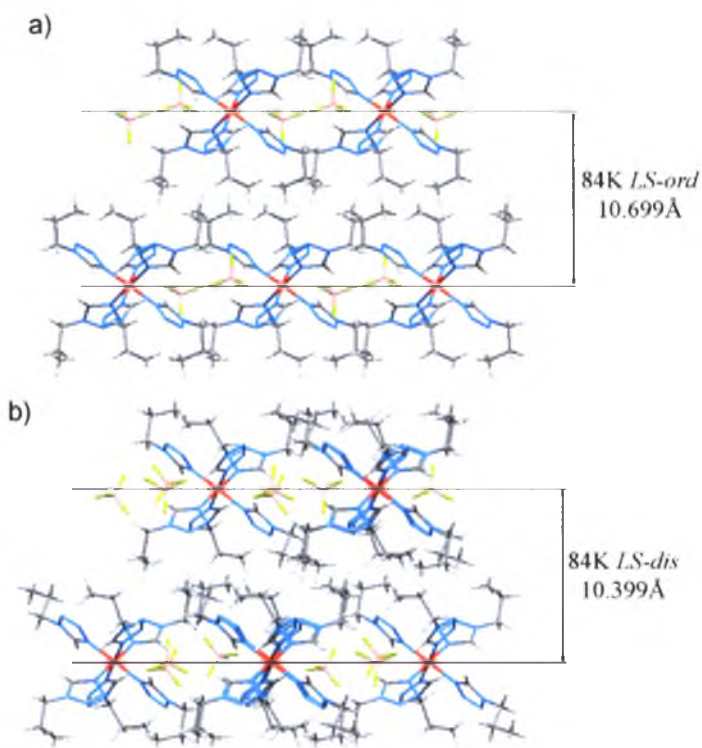
Porównanie najważniejszych długości wiązań, kątów pomiędzy wiązaniami, kątów torsyjnych dla struktury fazy *LS-dis* i *LS-ord* oraz różnice pomiędzy wartościami dla dwóch faz pokazano w Tabeli Z.4.4.1 z załącznika 4.4. Molekuła $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ w fazie *LS-dis* jest niecentrosymetryczna (jon $\text{Fe}(\text{II})$ nie leży w centrum inwersji), w przeciwieństwie do fazy *LS-ord*. Ligandy 1 i 3 oraz 5 i 6 (Rys. 4.4.9.2 i Rys. 4.4.10.2) różnią się tylko nieznacznie w obydwu fazach. Drastycznie natomiast różnią się ligandy 2 i 6. Różnice charakterystycznych kątów torsyjnych $\text{N}204\text{-C}202\text{-C}203\text{-C}204$ oraz $\text{N}304\text{-C}302\text{-C}303\text{-C}304$ wynoszą odpowiednio 132.9° i 115.3° . Tak duże różnice świadczą o zmianie geometrii tych dwóch

ligandów podczas przejścia. W obydwu fazach znacznie różnią się także aniony, które są obrócone względem siebie w obu fazach (Rys. 4.4.10.1)



Rys. 4.4.10.2 Porównanie molekuł związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ z fazy *LS-ord* (SG: C1, Z=4) (narysowana na czerwono) i fazy *LS-dis* (SG: C1, Z=4) (narysowana na niebiesko) w temperaturze 84 K.

Wyprostowanie grup propylowych powoduje powstanie nowych krótkich kontaktów pomiędzy sąsiadującymi warstwami. W 84 K odległość pomiędzy warstwami w fazie nieuporządkowanej zmniejszają się z 10.699 Å w fazie *LS-ord* do 10.399 Å w fazie *LS-dis* (Rys. 4.4.10.3).



Rys. 4.4.10.3 Porównanie dwóch warstw molekularnych w fazie (a) *LS-ord* oraz (b) *LS-dis* w temperaturze 84 K. Dodatkowo zaznaczono odległości między płaszczyznami.

Zmiany konformacji grup propylowych ligandów są zgodne z badaniami ramanowskimi [Moussa N.O., et al., 2005] oraz obliczeniami DFT [Böttger L.H., et al., 2006]. Podobna konformacja ligandów oraz kąty torsyjne występują w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ w wysokim stanie spinowym [Jeftić J., et al., 1997b]. W związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ tylko jedna grupa jest wyprostowana, a odpowiadające jej długości wiązania jest nieznacznie dłuższe. Molekuły w fazie nieuporządkowanej (*LS-dis*) są także niecentrosymetryczne w odróżnieniu od związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ [Jeftić J., et al., 1997b] gdzie wyprostowane są dwa ligandy, a molekula zachowuje centrum inwersji.

4.4.11. Wnioski

Dla wielu związków wykazujących przejście spinowe, w których równocześnie występuje krystalograficzne przejście fazowe, nie jest jasne czy to zmiana stanu spinowego jest wywołana przemianą strukturalną, czy może przemiana spinowa prowadzi do przemiany strukturalnej. Fakt, że przejście spinowe może występować z przemianą strukturalną lub bez takiej przemiany wskazuje na to, że w przypadku badanego związku strukturalne przejście fazowe jest wywołane przejściem spinowym.

Przejście fazowe do fazy nieuporządkowanej zachodzi w trzech etapach: przy obniżeniu temperatury następuje przejście spinowe, które wywołuje drastyczne zmiany parametrów sieciowych oraz rozsuniecie elektrycznie obojętnych warstw, z których zbudowana jest struktura. Następnie (w stanie LS) następuje powolne obniżenia symetrii z R3 do P1 spowodowane najprawdopodobniej osłabieniem oddziaływań Van der Waals pomiędzy warstwami budującymi strukturę krystaliczną. Interesującym jest fakt, że proces ten występuje tylko w przedziale temperatur 100 - 135 K, a jego kinetyka silnie zależy od temperatury. Podczas grzania kryształu rozszczenie refleksów braggowskich oraz ich szerokość powracają do pierwotnej formy oraz cały proces jest powtarzalny. Jednakże podczas gwałtownego chłodzenia kryształu poniżej temperatury 100 K także występują gwałtowne zmiany parametrów sieciowych, ale symetria jest zachowana i refleksy braggowskie pozostają ostre i się nie rozszczepiają.

Do tej pory nie udało się w pełni zrozumieć niskotemperaturowej nieuporządkowanej fazy. Rozpraszanie dyfuzyjne dostarcza istotnych informacji dotyczących porządku krótkiego zasięgu występującego po przejściu strukturalnym. Komputerowe symulacje pokazały, że trzymając próbkę w stałej temperaturze poniżej przejścia spinowego wraz z upływem czasu rośnie liczba warstw molekuł, które biorą udział w bliźniaczeniu i pojawiają się

mikrobliźniaki. Powoduje to wzrost drugiego maksimum oraz zwiększenie szerokości połówkowej pierwszego maksimum na profilu badanego piku dyfrakcyjnego.

Uzyskane podczas symulacji wyniki są zgodne z dotychczasowymi badaniami i sugerują, że w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ przejście fazowe do fazy nieuporządkowanej (*LS-dis*) związane jest z procesem powolnego tworzenia się mikrobliźniaków. Ponieważ takie przejście fazowe nie występuje w izostrukтурalnym związku kompleksowym $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ sugeruje to, że za proces ten odpowiada osłabienie oddziaływań Van der Waals pomiędzy neutralnymi ładunkowo warstwami z powodu znacznego wzrostu odległości pomiędzy tymi warstwami podczas przejścia spinowego (z 10.647 do 10.713 = 0.066 Å) [Kusz J., et al., 2004a]. Dla związków mieszanych $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dla $x < 0.5$ przejście fazowe do fazy *LS-dis* zanika ponieważ zmiany odległości pomiędzy płaszczyznami nie są wystarczająco duże (z 10.637 do 10.644 = 0.007 Å) [Kusz J., et al., 2004b].

Symulacje komputerowe przeprowadzone dla fazy *LIESST-HS-dis* powstałej po naświetleniu zielonym światłem laserowym fazy *LS-dis* poniżej temperatury 50 K potwierdziły, że w fazie tej również istnieją mikrobliźniaki analogiczne do tych z fazy *LS-dis*.

Badania strukturalne faz *LS-ord* oraz *LS-dis* rozwiązanych w tej samej temperaturze 84 K pokazały, że zasadniczą różnicą pomiędzy molekulami fazy *LS-ord* a *LS-dis* jest kształt dwóch z sześciu łańcuchów n-propylowych (C1-C2-C3) ligandów kompleksu. Wyniki te są zgodne z badaniami Ramanowskimi [Moussa N.O., et al., 2005] oraz synchrotronowymi badaniami NIS (nuclear inelastic scattering of synchron radiation) jak również obliczeniami DFT [Böttger L.H., et al., 2006], które pokazały, że występują wyraźne różnice pomiędzy fazą uporządkowaną i nieuporządkowaną. W badaniach Ramanowskich zauważono częstotliwości drgań charakterystyczne dla fazy nieuporządkowanej tzw. markery [Moussa N.O., et al., 2005]. Obliczenia DFT pokazały, że piki te odpowiadają za różne drgania grup n-propylowych.

Podsumowując można powiedzieć, że w związku kompleksowym $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ przejście strukturalne (przy normalnym ciśnieniu) jest wywołane przejściem spinowym, o czym świadczy fakt, że w izostrukтурalnym związku $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ nie występuje takie przejście fazowe. Przeciwna sytuacja zachodzi np. w kompleksie $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$, w którym najpierw obserwowane jest przejście strukturalne (z fazy trygonalnej P-3 do trójskośnej P-1) a dopiero kilka stopni poniżej tego przejścia, przejścia spinowe [Kusz J., et al., 2011a]. Takie samo przejście strukturalne obserwowane jest w izostrukтурalnym związku $[\text{Zn}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$. W kompleksie $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$ to przejście strukturalne przygotowuje

warunki, a co za tym idzie umożliwia przejście spinowe. Najlepszym potwierdzeniem tej hipotezy jest fakt, że kompleks $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{BF}_4)_2$ w całym zakresie temperaturowym pozostaje w wysokim stanie spinowym, ponieważ w izostrukuralnym związku $[\text{Zn}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$ brak jest przejścia strukturalnego.

Podsumowanie

Rozdział pierwszy niniejszej dysertacji dotyczy teorii rozpraszania dyfuzyjnego oraz opis procesu interpretacji tego zjawiska. Zostały w nim omówione wybrane metody i algorytmy służące do analizy rozpraszania dyfuzyjnego, tj. metody Monte Carlo i odwrotnego Monte Carlo.

Rozdział drugi przedstawia aspekty pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego z wykorzystaniem detektorów punktowych oraz jedno- i dwuwymiarowych detektorów promieniowania rentgenowskiego. Omówiono w nim, także przykłady niepożądanych efektów, na które należy wyeliminować w trakcie planowania rentgenowskiego pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego.

W rozdziale trzecim po krótkim wprowadzeniu dotyczącym teorii CDW przeanalizowano związek $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$, w którym w całym zakresie temperatur występuje rozpraszanie dyfuzyjne. Związek $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ z falą gęstości ładunku wykazuje bardzo interesujące zbliżenie poniżej temperatury 285 K, które związane jest z obniżeniem symetrii z tetragonalnej do jednoskośnej. Na podstawie analizy rozszczepienia wybranego silnego refleksu dyfrakcyjnego wyznaczona została temperatura przejścia fazowego. Po raz pierwszy określono także grupę przestrzenną fazy jednoskośnej tego związku oraz rozwiązano na jej podstawie strukturę fazy niskotemperaturowej. W związku $(\text{NbSe}_4)_{103}\text{I}$ w całym przebadanym zakresie temperatur występuje dodatkowo wyraźne rozpraszanie dyfuzyjne. W niniejszej dysertacji przedstawiono model porządku krótkiego zasięgu, który dobrze odwzorowuje obserwowane rozpraszanie dyfuzyjne. Model zakłada losowe przesunięcia kolumn NbSe_4 w kierunku c oraz dodatkowe skorelowane przesunięcia atomów jodu leżących w kanałach pomiędzy kolumnami NbSe_4 . Jest on scharakteryzowany dwoma parametrami, których wartości określono na podstawie udokładnienia algorytmem ewolucyjnym.

Tak więc w niniejszej dysertacji udało się po raz pierwszy określić strukturę lokalną oraz rozwiązać strukturę fazy niskotemperaturowej.

W rozdziale czwartym przeanalizowano struktury lokalne trzech wybranych związków kompleksowych wykazujących przejście spinowe:

- $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ jest związkiem kompleksowym wykazującym przejście spinowe, podczas którego zmiany parametrów sieciowych są dość drastyczne, tak że w czasie przejścia spinowego następuje zniszczenie monokryształów. W dysertacji udało się po raz pierwszy określić strukturę fazy niskospinowej na podstawie

synchrotronowych pomiarów dyfrakcyjnych na próbce proszkowej oraz zaproponować nową grupę przestrzenną fazy wysoko- i niskospinowej na podstawie analizy geometrii molekuł. Zmiana parametrów sieciowych została wyjaśniona na podstawie analizy upakowania komórki elementarnej oraz zmian we wzajemnym ułożeniu występujących w niej kolumn składających się z molekuł $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$. Pomimo tak ciekawego zachowania parametrów sieciowych w kompleksie $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ obserwuje się tylko statystyczny nieporządek pierścieni rozpuszczalnika pirazyny. Dzięki zastosowaniu obliczeń gęstości elektronowej metodą maksimum entropii udało się lepiej zobrazować nieuporządkowany pierścień pirazyny. W związku tym występuje też bardzo szeroka pętla histerezy (60 K), której występowanie zostało wyjaśnione na podstawie analizy wiązań wodorowych występujących w strukturze badanego związku.

- Związek $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{Pyz})](\text{ClO}_4)_2$ jest nowym związkiem kompleksowym, który po raz pierwszy został otrzymany w 2010 roku, wykazującym bardzo interesujące trójstopniowe przejście spinowe. Związek ten jest jednak bardzo higroskopijny. Pomimo tego udało się przeprowadzić rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne oraz określić strukturę krystaliczną w całym przedziale przejścia spinowego. Poniżej temperatury 147 K w strukturze pojawia się dodatkowa pozycja pierścienia pirazyny, której obsadzenie rośnie wraz z obniżaniem temperatury osiągając maksymalną wartość 20% w temperaturze 80 K. Wraz z pojawieniem się drugiej obsadzonej pozycji pojawia się także rozpraszanie dyfuzyjne. Na podstawie analizy rozpraszania dyfuzyjnego udało się zbudować model struktury lokalnej scharakteryzowany czterema parametrami korelacji pomiędzy dwoma obsadzonymi pozycjami wysoko- i niskotemperaturowymi. Udokładniając parametry struktury lokalnej za pomocą metod algorytmów ewolucyjnych udało się znaleźć poprawne wartości parametrów modelu struktury lokalnej dobrze opisujące eksperymentalne widmo dyfrakcyjne. Analiza modelu wykazała występowanie w strukturze krystalicznej warstw obsadzanych tylko przez pozycje pierścieni niskotemperaturowe albo tylko przez pozycje wysokotemperaturowe.

- Związek $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ jest fascynującym układem wykazującym przejście spinowe, który jest badany różnymi technikami już od prawie trzydziestu lat. Jest to związek, w którym można wygenerować aż sześć różnych faz w zależności o szybkości chłodzenia czy naświetlania światłem laserowym. W dysertacji przeprowadzono symulacje komputerowe rozszczepienia refleksów dyfrakcyjnych

podczas przejścia układu do fazy nieuporządkowanej. Zaproponowany model struktury lokalnej składa się z dwóch typów mikrodomen. Model scharakteryzowany jest trzema parametrami, które dobrze opisują czasową ewolucję przejścia fazowego. Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych symulacji po raz pierwszy udało się rozwiązać i udokładować strukturę fazy nieuporządkowanej przy założeniu bardzo nietypowego zbliżnienia. Przeprowadzone pomiary magnetyczne na magnetometrze SQUID pozwoliły przeanalizować różnice w efekcie LIESST w niskotemperaturowej fazie uporządkowanej i nieuporządkowanej związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Przeprowadzono także komputerowe symulacje zachowania refleksów dyfrakcyjnych podczas efektu LIESST. Na podstawie tych symulacji można wywnioskować, że struktura fazy nieuporządkowanej podczas efektu LIESST naświetlania światłem laserowym zmienia się tylko nieznacznie.

Dla wszystkich przedstawionych związków udało się zbudować modele struktury lokalnej, dla których obliczony obraz rozpraszania dyfuzyjnego jest w satysfakcjonującej zgodności z obrazem eksperymentalnym. Dowodzi to, że stosowana metoda analizy struktury lokalnej jest użyteczna i daje wiarygodne wyniki.

Przedstawione w dysertacji wyniki zostały opublikowane w 4 czasopismach z listy filadelfijskiej. Wyniki były także prezentowane na 3 międzynarodowych i 2 krajowych konferencjach krystalograficznych w formie prezentacji ustnych oraz posterowych.

Spis literatury

- 1) Agilent Technologies, CrysAlis^{Pro} Software system, Ver. 1.171.35 (2010).
- 2) Agilent Technologies, "CrysAlis^{Pro} - Data Collection and Processing Software for X-ray Diffractometers - user manual", , Version 4, September 2010.
- 3) Arabas J., "Wykłady z algorytmów ewolucyjnych", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2004.
- 4) Baker W.A., Bobonich Jr. H.M., Inorganic Chemistry, 3(1964), 1184.
- 5) Batten S.R., Bjernemose J., Jensen P., Leita B.A., Murray K.S., Moubaraki B., Smith J.P., Toftlund H., Dalton Transactions, 20(2004), 3370-3375.
- 6) Begley M.J., Hubberstey P., Stroud J.J., Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions, 11(1996), 2323-2328.
- 7) Bhattacharjee A., Kusz J., Ksenofontov V., Sugiyarto K.H., Goodwin H.A., Gütlich P., Chemical Physics Letters, 431(2006), 72.
- 8) Białońska A., Bronisz R., Darowska K., Drabent K., Kusz J., Siczek M., Weselski M., Zubko M., A. Ozarowski, Inorganic Chemistry, 49(2010), 11267-11269.
- 9) Björk M., Journal of Applied Crystallography, 44(2011), 1198 – 1204.
- 10) Böhm H., Zeitschrift für Kristallographie, 180(1987), 113-122.
- 11) Böttger L.H., Chumakov A. I., Grunert C. M., Gütlich P., Kusz J., Paulsen H., Ponkratz U., Rusanov V., Trautwein A.X., Wolny J.A., Chem. Phys. Lett. 429(2006), 189-193.
- 12) Brönnimann Ch., Baur R., Eikenberry E.F., Kohout S., Lindner M., Schmitt B., Horisberger R., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 465(2001), 235-239.
- 13) Butaud P., Ségransan P., Berthier C., Meerschaut A., in Proceedings of the international conference on charge density waves in solids, Budapest, Hungary, 1984. edited by G. Hutiray and J. Sólyom, Lecture notes in physics, 217,p. 121.
- 14) Bousseksou A., Varret F., Goiran M., Boukheddaden K., Tuchagues J.P., Topics in Current Chemistry, 235(2004), 65.
- 15) Cambi L., Szego L., Chem. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 64(1931), 2591.
- 16) Chakraborty P., Bronisz R., Besnard C., Guénée L., Pattison P., Hauser A., Journal of the American Chemical Society, 2012, *in press*.
- 17) Chan E.J., Welberry T.R., Heerdegen A.P., Goossens D.J., Acta Crystallographica Section B, (2010). B66, 696–707.
- 18) Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K.W., Bürgi H.B., Angew. Chem. Int. Ed. 42(2003), 3825.
- 19) Chodkiewicz M., Acta Crystallographica Section A (2011), *in press*.
- 20) Chong C., Mishra H., Boukheddaden K., Denise S., Bouchez G., Collet E., Ameline J., Naik A.D., Garcia Y., Varret F., J. Phys. Chem. B, 114(2010), 1975-1984.

- 21) Collins D.M., Nature, 298(1982), 49-51.
- 22) Collison D., Garner C. D., McGrath C. M., Mosselmans J.F.W., Roper M.D., Seddon J.M.W., Sinn E., Young N.A., Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions, (1997), 4371.
- 23) Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Spiering H., Hauser A., Chem.Phys. Lett. 105(1984), 1.
- 24) Decurtins S., Gütlich P., Hasselbach K.M., Hauser A., Spiering H., Inorganic Chemistry, 24(1985), 2174-2178.
- 25) Dvoršek D., Mihailović D., in Topology in ordered phases: Proc. 1. Int. Symp. On TOP2005, edited by S. Tande, T. Matsuyama, M. Oda, Y. Asano, and K. Yakubo (World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., Singapore 2006a) p. 95.
- 26) Dvoršek D., Kabanov V.V., Biljakovic K., Mihailovic D., Phys. Rev. B 74, 085211 (2006b).
- 27) Eikenberry E.F., Brönnimann Ch., Hülsen G., Toyokawa H., Horisberger R., Schmitt B., Schulze-Briese C., Tomizaki T., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 501(2003), 260-266.
- 28) Estermann M.A., Steurer W., Phase Transitions, 67(1997), 165-195.
- 29) Franke P. L., (1982) Thesis, Rijks University, Leiden;
- 30) Franke P. L., Haasnoot J.G., Zuur A.P., Inorganica Chimica Acta, 59(1982), 5.
- 31) Fujishita H., Sato M., Hoshino S., Sol. State Comm. 49, 313 (1984).
- 32) Galdecka E., Journal of Applied Crystallography, 35(2002), 641-643.
- 33) Gillard R.D., Hill R.E.E., Maskill R., J. Chem. Soc. A, 1970, 1447
- 34) Goldberg D.E., "Algorytmy genetyczne i ich zastosowanie", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- 35) Goujon A., Varret F., Boukheddaden K., Inorganica Chimica Acta, 361(2008), 4055-4064.
- 36) Gressier P., Whangbo M.H., Meerschaut A., Rouxel J., Inorganic Chemistry, 23, 1221 (1984).
- 37) Gressier P., Meerschaut A., Rouxel J., Whangbo M.H., Lecture Notes In Physics, 217(1985), 43-54.
- 38) Grüner G., Reviews of Modern Physics, 60(1988), 1129-1181.
- 39) Guinier A., "X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies", Freeman, San Francisco, 1963.
- 40) Gütlich P., Hauser A., Spiering H., Angewandte Chemie-International Edition In English, 33(1994), 2024-2054.
- 41) Gütlich P., Goodwin H.A., Topics in Current Chemistry, 233(2004a), 1-47.
- 42) Gütlich P., Goodwin H.A., "Spin Crossover in Transition Metal Compounds", Topics in Current Chemistry, 233, 234, 235, (2004b) Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- 43) Gwiazda T.D., "Algorytmy Genetyczne - kompendium", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- 44) Hall A., Messenger of Mathematics, 2(1873), 113-114.
- 45) Harris K.D.M., Jonston R.L., Kuriuki B.M., Acta Crystallographica Section A, 54(1998), 632-645
- 46) Hauser A., Gütlich P., Spiering H., Inorganic Chemistry, 25(1986), 4245-4248.

- 47) Holland J.H., *Journal of the ACM*, 9(1962), 297 - 314.
- 48) Ising E., *Zeitschrift für Physik*, 31(1925), 253–258.
- 49) Izumi M., Iwazumi T., Uchinokura K., Yoshizaki R., Matsuura E., *Solid State Commun.* 51(1984), 191-194.
- 50) Jeffrey P., "*X-ray Data Collection Course*", Internet: <http://xray0.princeton.edu/~phil/Facility/Guides/XrayDataCollection.html>, 2006
- 51) Jeftić J., Romstedt H., Hauser A., *J. Phys. Chem. Solids*, 57(1996), 1743-1750.
- 52) Jeftić J., Hauser A., *J. Phys. Chem. B* 101(1997a), 10262-10270.
- 53) Jeftić J., Hinek R., Capelli S.C., Hauser A., *Inorganic Chemistry*, 36(1997b), 3080-3087.
- 54) Jeftić J., Gillon B., Goujon A., Nau Q., Gukasov A., Codjvi E., Varret F., *Polyhedron*, 22(2003), 2155-2160.
- 55) Jermakow S.M., "*Metoda Monte Carlo i zagadnienie pokrewne*", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1976.
- 56) Jung J., Schmitt G., Wiehl L., Hauser A., Knorr K., Spiering H., Gütlich P., *Zeitschrift für Physik B*, 100(1996), 523-534.
- 57) Kuriuki B.M., Serraro-González H., Jonston R.L., Harris K.D.M., *Chemical Physical Letters*, 280(1997), 189-195
- 58) Kusz J., Böhm H., *Zeitschrift für Kristallographie*, 208(1993), 187-194.
- 59) Kusz J., Spiering H., Gütlich P., *Journal of Applied Crystallography*. 33(2000), 201-205.
- 60) Kusz J., Spiering H., Gütlich P., *Journal of Applied Crystallography*, 34(2001a), 229-238.
- 61) Kusz J., Böhm H., Gütlich P., *Proceedings of XVIII Conference on Applied Crystallography* edited by H. Morawiec. D. Stróż, World Scientific. (2001b), 104.
- 62) Kusz J., Böhm H., *Journal of Applied Crystallography*, 35(2002), 8.
- 63) Kusz J., Gütlich P., Spiering H., *Topics in Current Chemistry*, 234(2004a) 129.
- 64) Kusz J., Spiering H., Gütlich P., *Journal of Applied Crystallography*, 37(2004b), 589-595.
- 65) Kusz J., Malczewski D., Zubko M., Häger T., Hofmeister W., *Solid State Phenomena*, 163(2010), 253-255.
- 66) Kusz J., Bronisz R., Zubko M., Bednarek G., *Chemistry - A European Journal* 17(2011a), 6807-6820.
- 67) Kusz J., Zubko M., Fitch A., Gütlich P., *Zeitschrift für Kristallographie*, 226(2011b), 576-584.
- 68) Kusz J., Zubko M., Prodan A., Šturm S., van Midden H.J.P., Bennett J.C., Dubin G., Zupanič E., Böhm H., *Physical Review B*, 2012, in press
- 69) Kusz J., Zubko M., Neder R.B., Gütlich P., *Acta Crystallographica Section B*, 2012, in press.
- 70) Ksenofontov V., Gaspar A.B., P. Gütlich, *Topics in Current Chemistry*, 235(2004), 23.
- 71) Kwaśnicaka H., "*Obliczenia ewolucyjne*" w "*Sztuczna Inteligencja Nr 1*", edytor, H. Kwaśnicaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.

- 72) Lakhloufi S., Guionneau P., Lemée-Cailleau M.H., Rosa P., Létard J.F., Phys. Rev. B, 82(2010), 132104.
- 73) Lorenzo J.E., Currat R., Monceau P., Hennion B., Berger H., Levy F., J. Phys.: Condens. Matter 10, 5039 (1998).
- 74) Macchi P., Bürgi H.B., Chimpri A.S., Hauser J., Gal Z., Journal of Applied Crystallography, (2012), in press.
- 75) Maher M.P., Adelman T.L., DiCarlo D.A., McCarten J.P., Thorne R.E., Physical Review B, 52(1995), 13850-13864.
- 76) Meerschaut A., Gressier P., Guemas L., Rouxel J., Journal of Solid State Chemistry, 51(1984), 307.
- 77) Metropolis N., Ulam S., Journal of the American Statistical Association, 44(1949), 335-341.
- 78) Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., Journal of Chemical Physics 21(1953), 1087-1092.
- 79) Michalewicz Z., "Algorytmy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.
- 80) Moritomo Y., Kato K., Nakamoto A., Kojima N., Nishibori E., Takata M., Sakata M., J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002a), 1015-1018.
- 81) Moritomo Y., Kato K., Nakamoto A., Kojima N., Nishibori E., Takata M., Sakata M., J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002b), 2609-2612.
- 82) Moussa N.O., Molnar G., Ducros X., Zwick A., Tayagaki T., Tanaka K., Bousseksou A., Chemical Physics Letters, 402(2005), 503-509.
- 83) Müller E.W., Ensling J., Spiering H., Gütlich P., Inorganic Chemistry, 22(1983), 2074-2078.
- 84) Müller P., Crystallography Reviews, 15(2009), 57-83.
- 85) Neder R.B., Journal of Applied Crystallography, 27(1994), 845-846.
- 86) Neder R.B., Proffen Th., "Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations", Oxford University Press, New York, 2008.
- 87) Neder R.B., "DIFFEV 1.0 User Guide", 2007
- 88) Ozarowski A., McGarvey B.R., Inorganic Chemistry, 28(1989), 2262.
- 89) Oxford Diffraction, "User Manual - Xcalibur Series - Single Crystal Diffractometers", Oxford Diffraction, Version 1.4, January 29, 2004.
- 90) Osborn J.C. Welberry T. R., Journal of Applied Crystallography, 23(1990), 476-484.
- 91) Pabst A., American Mineralogist, 37(1952), 137-157.
- 92) Page K., Hood T.C., Proffen Th., Neder R.B., Journal of Applied Crystallography, 44(2011), 327.
- 93) Palatinus L., Chapuis G., Journal of Applied Crystallography, 40(2007), 786-790;
- 94) Paszkiewicz W., Analytica Chimica Acta 566 (2006), 81-98
- 95) Petravić M., Forró L., Cooper J. R., Lévy F., Physical Review B, 40(1989a), 2885.
- 96) Petravić M., Forró L., Cooper J. R., Lévy F., Physical Review B, 40(1989b), 8064.

- 97) Prodan A., van Midden H.J.P., Žitko R., Zupanič E., Bennet J.C., Böhm H., Sol. State Commun. 150(2010), 2134.
- 98) Proffen Th., Neder R.B., Journal of Applied Crystallography, 30(1997), 171-175.
- 99) Proffen Th., Welberry T.R., Acta Crystallographica Section A, 53(1997), 202-216.
- 100) Proffen Th., Neder R.B., "DISCUS 3.4 User Guide", 2003.
- 101) Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C., Dalton Transactions 12(2005), 2062-2079.
- 102) Rietveld H.M., Journal of Applied Crystallography, 2(1969), 65.
- 103) Rodriguez-Carvajal J., Physica B, 192(1993), 55.
- 104) Roucau C., Ayroles R., Gressier P., Meerschaut A., J. Phys. C17(1984), 2993.
- 105) Schmitt B., Brönnimann Ch., Eikenberry E.F., Hülsen G., Toyokawa H., Horisberger R., Gozzo F., Patterson B., Schulze-Briesea C., Tomizaki T., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 518(2004), 436-439.
- 106) Sekine T., Tsuchiya T., Matsuura E., Physica B+C, 143(1986), 158.
- 107) Sheldrick G.W., Acta Crystallographica Section A 64(2008), 112-122.
- 108) Shmueli U., "Theories and Techniques of Crystal Structure Determination", Oxford University Press, New York, 2007.
- 109) Shuiquan D., Honghui Z., Lisheng C., Jinshun H., Journal Of Materials Science Letters 14(1995), 1745-1746.
- 110) Simanov A., Acta Crystallographica Section A, (2011). in press.
- 111) Smontara A., Biljaković K., Mazuer J., Monceau P., Lévy F., Journal of Physics: Condensed Matter, 4(1992), 3273.
- 112) Smontara A., Bilušić A., Tutiš E., Berger H., Lévy F., Synthetic Metals 103(1999), 2663.
- 113) STADI 4 Software Manual, STOE, 1995
- 114) Starešinić D., Biljaković K., Lunkenheimer P., Loidl A., J. Phys. IV France 131(2005), 59.
- 115) Starešinić D., Lunkenheimer P., Hemberger J., Biljaković K., Loidl A., , Phys. Rev. Let. 96(2006), 046402.
- 116) Thorne R.E., Physics Today, 49(1996), 42-47.
- 117) Taguchi I., Lévy F., Berger H., Physica B+C 143, (1986) 258.
- 118) van Smaalen S., Palatinus L., Schneider M., Acta Crystallographica Section A, 59(2003), 459-469.
- 119) van Smaalen S., Acta Crystallographica Section A, 61(2005), 51-61.
- 120) Vank G., Renz F., Molnár G., Neisius T., Kárpáti S., Angew. Chem. Int. Ed. 46(2007), 5306.
- 121) Vučić Z., Meetsma A., De Boer J. L., J. Phys. IV, Colloque C2, suppl J. Phys. I, 3(1993), 129.
- 122) Vučić Z., Gladić J., Haas C., De Boer J. L., Journal of Physics. I France, 6(1996), 265.
- 123) Wang Z.Z., Monceau P., Renard M., Gressier P., Guemas L., Meershaut A., Solid State Communications, 47(1983), 439.
- 124) Weber H., Bürgi H.B., Acta Crystallographica Section A, 58(2002), 526-540.

- 125) Welberry T.R., "*Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder*", Oxford University Press, New York, **2004**.
- 126) Welberry T.R., Goossens D.J., Heerdegen A.P., Le P.L., *Zeitschrift für Kristallographie*, **220(2005)**, 1052–1058.
- 127) Wiehl L., Spiering H., Gütlich P., Knorr K., *Journal of Applied Crystallography*, **23(1990)**, 151.
- 128) Wiehl L., *Acta Crystallographica Section. B.* **49(1993)**, 289-303.
- 129) Yu Z., Liu K., Tao J.Q., Zhong Z.J., You X.Z., Siu G.G., *Applied Physical Letters*, **74(1999)**, 4029.
- 130) Zhong Z.J., Tao J.Q., Yu Z., Dun C.Y., Liu Y.J., You X.Z., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1998**, 327
- 131) Zubko M., Kusz J., Malczewski D., Häger T., Hofmeister W., "*Porządkowanie się struktury kryształów metamiktycznych podczas wygrzewania*", poster na 49 Konwersatorium Krystalograficznym we Wrocławiu, 28-29 VI **2007**.
- 132) Zubko M., Satitkune S., Häger T., Hofmeister W., Kusz J., "*Orientation Of Mineral Single Crystal Inclusions In Diamonds*", Poster na 50 Konwersatorium Krystalograficznym we Wrocławiu, 26-28 VI **2008**.
- 133) Zubko M., Zajdel P., Kusz J., *Solid State Phenomena*, **163(2010)**, 46-50.

Załączniki

Załącznik 1 Metody udokładnienia parametrów struktury lokalnej

1.1. Algorytmy genetyczne

Algorytmy genetyczne są jednym z rodzajów algorytmów poszukiwania przestrzeni parametrów oparte są na mechanizmach doboru naturalnego. Łączą one w sobie ewolucyjną zasadę przeżywania osobników najlepiej przystosowanych oraz systematyczną, choć w pewnym stopniu losową wymianę informacji pomiędzy poszczególnymi osobnikami. W każdym pokoleniu (generacji) powstaje nowy zbiór sztucznych organizmów (zestawów parametrów) utworzonych na podstawie osobników z poprzedniego pokolenia. W teorii algorytmów genetycznych powszechnie stosowana jest terminologia biologiczna, ponieważ układy biologiczne były inspiracją do ich stworzenia. Tak więc, osobnikiem nazywany jest zbiór parametrów (punkt w przestrzeni parametrów), a populacją, generacją lub pokoleniem nazywany jest zbiór osobników.

Pomimo elementów losowości algorytmy genetyczne nie sprowadzają się jedynie do zwykłego przypadkowego błędzenia tak jak jest to np. w metodach Monte Carlo, lecz wykorzystują efektywnie poprzednie doświadczenia do określenia nowych obszarów z przestrzeni parametrów o spodziewanym lepszym dopasowaniu [Goldberg D.E., 1995].

Za twórcę algorytmów genetycznych uważa się Johna Hollanda oraz jego współpracowników z Uniwersytetu Michigan [Gwiazda T.D. 2007]. W latach sześćdziesiątych XX wieku opublikował on pierwsze prace dające podwaliny pod teorię algorytmów genetycznych [Holland J.H., 1962]. Pierwotny cel prac był dwójaki: opisać i wyjaśnić oraz stworzyć oprogramowanie komputerowe, które odtwarzałoby podstawowe mechanizmy rządzące systemami biologicznymi. Tak postawiony cel zaowocował istotnymi odkryciami. W wielu artykułach naukowych stwierdzono przydatność opracowanych metod w procesach związanych z optymalizacją i sterowaniem. Przyczyną rosnącego zainteresowania algorytmami genetycznymi jest głównie ich prostota, łatwość w implementacji, a przede wszystkim ich skuteczność. Są one potężnym narzędziem do przeszukiwania przestrzeni parametrów w celu znalezienia najlepszego rozwiązania. Bardzo dużym atutem algorytmów genetycznych jest to, że są niezależne od ograniczających je czynników takich jak konieczność stosowania funkcji różniczkowalnych czy możliwość stosowania dyskretnej przestrzeni parametrów. Duża przewaga algorytmów genetycznych nad analitycznymi metodami optymalizacji (np. metody najmniejszych kwadratów) polega na możliwości przemieszczania się w przestrzeni parametrów w sposób dowolny, co pozwala na efektywne wydostanie się z minimów lokalnych. Algorytmy genetyczne mają też sporą przewagę nad metodami poszukiwania losowego, które są bardzo nieefektywne w przypadku bardziej złożonych problemów w szczególności problemów o wielowymiarowej przestrzeni parametrów.

Do podstawowych różnic pomiędzy algorytmami genetycznymi, a tradycyjnymi metodami optymalizacji możemy zaliczyć fakt, iż algorytmy genetyczne:

- prowadzą poszukiwania w całą populacją punktów z przestrzeni parametrów (a nie tylko z jednego punktu)
- korzystają tylko z funkcji celu (*cost function*), a nie z jej pochodnych,
- stosują probabilistyczne metody wyboru wartości parametrów.

Elementarny algorytm genetyczny stworzony jest z trzech operacji (operatorów):

- Reprodukacja (selekcja)
- Krzyżowanie
- Mutacja

Proces reprodukcji, inaczej zwany selekcją, to proces powielania poszczególnych osobników do nowej generacji w zależności od wartości funkcji przystosowania (funkcji kosztu - *cost function*). Osobniki o lepszym przystosowaniu przekazują informacje do kolejnej generacji, a osobniki o gorszym przystosowaniu są odrzucane. Proces reprodukcji może być realizowany na wiele sposobów, co zależy od wariantu algorytmu genetycznego. [Goldberg D.E., 1995].

Proces krzyżowania polega na wymianie wartości parametrów pomiędzy dwoma osobnikami z populacji. W wyniku działania operatora krzyżowania z dwóch osobników z populacji rodziców powstają dwa nowe osobników z populacji dzieci. W zależności od wybranej wersji algorytmu genetycznego operator krzyżowania nie musi działać na wszystkich osobnikach z populacji rodziców. Dla problemu zakodowanego binarnie najprostszy sposób krzyżowania polega na podziale osobników z populacji rodziców na dwie części i tworzeniu z nich osobników populacji dzieci. Pierwszy osobnik składa się z początkowej części osobnika z populacji rodziców i z końcówki drugiego osobnika. Natomiast drugi osobnik z populacji dzieci składa się z początku drugiego osobnika populacji rodziców i końca pierwszego. Przykład działania tego operatora przedstawia Rys. Z.1.1.1a. Bardziej rozszerzoną wersją operatora krzyżowania jest krzyżowanie wielopunktowe, w którym osobniki rodziców dzielone są na kilka części.

Operator mutacji działa tylko na jednym osobniku z populacji rodziców. Działanie tego operatora polega na zmianie wartości losowo wybranego parametru z zestawu parametrów należących do jednego osobnika. W przypadku kodowania binarnego działanie takie polega na zmianie wartości losowo wybranego bitu na przeciwną (Rys. Z.1.1.1b). Dzięki zastosowaniu operatorów krzyżowania i mutacji do populacji zostają wprowadzone nowe osobniki, które przeszukują przestrzeń parametrów w nowych miejscach. Operator krzyżowania naśladuje reprodukcję stada, ponieważ łączy w sobie właściwości różnych osobników. Operator mutacji ma charakter rozpoznawczy i tworzy osobniki o parametrach z poza określonej populacji.

Działanie operatora krzyżowania	
Rodzic 1	1001110101001110
Rodzic 2	0110101001110101
Potomstwo 1	0110110101001110
Potomstwo 2	1001101001110101

Działanie operatora mutacji	
Rodzic 1	0110110101001110
Rodzic 2	1001101001110101
Potomstwo 1	0111110001011010
Potomstwo 2	1101001101010101

Rys. Z.1.1.1 Zasada działania operatorów krzyżowania i mutacji na przykładzie populacji bitowej

Stosowanie algorytmów genetycznych wymaga odpowiedniego zdefiniowania procesu udokładnienia. Algorytmy genetyczne wymagają zakodowania zbioru parametrów w postaci ciągu znaków ze skończonego zbioru znaków. Poszczególne znaki noszą nazwę genów. W najprostszym przypadku proces udokładnienia może być zakodowany w formie bitów (przyjmując wartości 0 i 1). Kluczowe w przypadku stosowania algorytmów genetycznych jest odpowiednie przetransformowanie optymalizowanego procesu na ciąg bitów.

1.2. Różnicowy algorytm ewolucyjny

W odróżnieniu od algorytmów genetycznych algorytmy ewolucyjne mogą posiadać rzeczywiste i ciągle wartości udokładnianych parametrów. Wykorzystywany jest głównie operator mutacji, a operator krzyżowania stosowany jest stosunkowo rzadko [Goldberg D.E., 1995; Michalewicz Z., 1996]. Analogicznie do algorytmów genetycznych, wartości poszczególnych parametrów są czasami określane jako geny. Osobniki w algorytmach ewolucyjnych są określone jako wektory p_i , które zawierają wartości optymalizowanych parametrów. Wektor p_i określa jeden punkt w wielowymiarowej przestrzeni parametrów. Zbiór kilku różnych osobników (wektorów) tworzy populację. Celem algorytmu jest łączenie informacji z poszczególnych osobników z jednej populacji, aby utworzyć osobniki należące do kolejnej populacji, które będą badać (mapować) nowe punkty z przestrzeni parametrów [Björk M., 2011].

Algorytm ewolucyjny znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki oraz życia codziennego. Stosowane są do optymalizacji trasy przejazdu w systemach GPS, w projektowaniu elementów konstrukcji maszyn czy nawet w procesie układania planów lekcji. W fizyce ciała stałego algorytmy ewolucyjne zaczynają odgrywać coraz większą rolę. Stosowane są do indeksowania dyfraktogramów proszkowych [Paszkievicz W., 2006] czy rozwiązywania struktury krystalicznej z proszkowych widm dyfrakcyjnych [Kuriuki B.M., et al., 1997; Harris K.D.M., et al., 1998]. Do analizy struktur nieuporządkowanych algorytmy ewolucyjne po raz pierwszy zostały użyte przez Webera et al. [Weber H., et al., 2002].

Działanie algorytmu ewolucyjnego sprowadza się do tworzenia i analizy dwóch list wektorów (populacji) z tej samej przestrzeni parametrów. Wielkość tworzonej populacji dzieci (M) musi być

większa lub równa wielkości populacji rodziców (N) $P = \{p_0, p_1, \dots, p_{N-1}\}$ $T = \{t_0, t_1, \dots, t_{M-1}\}$, gdzie $M \geq N$.

Procedura optymalizacji rozpoczyna się od zainicjowania populacji rodziców (P)¹ poprzez losowe ustawienie wartości każdego parametru. Użytkownik może też samodzielnie wybrać wartości parametrów populacji rodziców. Wartości parametrów muszą mieścić się w zadanym przez użytkownika przedziale, gdzie parametry mają sens fizyczny, chemiczny lub matematyczny. Większość rzeczywistych problemów będzie wymagała wprowadzenia pewnych ograniczeń lub więzów (*constrain'ów*) na wartości optymalizowanych parametrów. Może to być konieczne, aby uniknąć fizycznie nieuzasadnionych wartości, takich jak np. ujemna wartość czynnika obsadzenia. Wprowadzanie *constrain'ów* może być również sposobem ograniczenia przestrzeni poszukiwań.

Populacja dzieci (T)⁵ tworzona jest z populacji rodziców (P) poprzez zastosowanie operatorów mutacji i krzyżowania. Każdy wektor p_i w populacji P służy jako rodzic jednego nowego wektora t_i z populacji T. Kiedy zostanie stworzona cała populacja T każdy z wektorów t_i jest porównywany z odpowiadającym mu rodzicem - wektorem p_i poprzez kryterium zgodności (wartość współczynnika dopasowania - *cost function*). Następnie osobniki z najlepszym dopasowaniem są wybrane i tworzona jest nowa populacja rodziców (P). Innymi słowy, tylko osobniki, które poprawiają dopasowanie w stosunku do swoich rodziców pozostają, a inne są odrzucane [Björk M. 2011]. Proces ten nazywany jest selekcją. Inny wariant selekcji polega na porównywaniu wszystkich wektorów p_i i t_i i wybieraniu najlepszych osobników niezależnie od tego, z której populacji pochodzą. Proces ten jest powtarzany do czasu spełnienia założonego kryterium np. aż zostanie osiągnięta satysfakcjonująca wartość parametru zgodności lub zostanie stworzona maksymalna liczba pokoleń [Neder R.B. i Proffen Th., 2008].

Proces tworzenia populacji dzieci z populacji rodziców nazywa się metodą prób. Efektywność algorytmu ewolucyjnego silnie zależy od sposobu sformułowania tej metody. Różnicowy algorytm ewolucyjny korzysta z różnicowego operatora mutacji. Operator ten stanowi różnicę pomiędzy dwoma losowo wybranymi osobnikami z populacji rodziców - wektorów R_1 i R_2 . Różnica ta jest następnie skalowana przez stały czynnik mutujący k_m i dodawana do wektora bazowego P_{base} tworząc nowego potencjalnego osobnika (określanego mianem donora) z populacji dzieci (T). Działanie to może być wyrażone wzorem jako:

$$t_i = p_{Pbase} + k_m (p_{R1} - p_{R2}) \quad (1.2.1)$$

W ostatnim kroku stosowany jest operator krzyżowania, który ze współrzędnych osobnika bazowego i donora na podstawie prawdopodobieństwa tworzy nowego osobnika.

Tak więc, operatorem mutacji jest dodawanie do osobnika z populacji rodziców skalowanego wektora różnicy pomiędzy dwoma osobnikami także z populacji rodziców. Operator krzyżowania stosowany w różnicowym algorytmie ewolucyjnym polega na łączeniu parametrów rodzica z

⁵ Nazwy populacji (P i T) odnoszą się do angielskich słów P - *parents*, T - *trails*, jako populacji rodziców i populacji dzieci - osobników próbnych

parametrami potencjalnego osobnika (donora) z populacji dzieci. Prawdopodobieństwo, że nowy osobnik będzie poddany działaniu krzyżowania określa parametr m_r .

Maksymalna odległość odejścia w przestrzeni parametrów od wybranego wektora bazowego zależy od rozprzestrzeniania osobników w populacji oraz od wartości czynnika skalującego k_m . Jest to bardzo dobra cecha różnicowego algorytmu ewolucyjnego, ponieważ na pierwszym etapie optymalizacji szukane wartości parametrów są szeroko rozproszone w przestrzeni parametrów. Natomiast w końcowym etapie optymalizacji, kiedy algorytm znajduje się blisko globalnego minimum, zmiany parametrów są małe. Losowy wybór wektora bazowego p_{base} oraz wektora różnicowego generuje nowe osobniki w szerokim promieniu wyszukiwania. Bardziej agresywną wersją różnicowego algorytmu ewolucyjnego jest konsekwentne wybieranie wektora bazowego zawsze z najlepszego spośród występujących do tej pory osobników [Björk M. 2011]. W procesach ewolucyjnych bardzo ważne jest zachowanie równowagi pomiędzy przekazywaniem najlepszych wartości parametrów do kolejnego pokolenia, a szerokim przeszukiwaniem przestrzeni parametrów [Kwaśnicka H., 2002]. Oba kryteria dobrego algorytmu ewolucyjnego są spełniane przez zastosowanie wektora różnicowego, który z jednej strony umożliwia przeszukanie dużego obszaru przestrzeni argumentów dla pierwszych kroków optymalizacji, a z drugiej, zapewnia przekazywanie najlepszych wartości parametrów do następujących po sobie populacji.

W optymalizacji parametrów metodą różnicowego algorytmu ewolucyjnego należy pamiętać, aby systematycznie prowadzić kontrolę przeprowadzanego procesu. Dzięki temu można odpowiednio szybko zauważyć błędny wybór warunków ograniczających poszukiwane parametry lub korelacje pomiędzy parametrami. Należy zwrócić również uwagę czy algorytm nie zbiega się zbyt szybko, ponieważ może to prowadzić do jego przedwczesnej zbieżności⁶. Dobrym wskaźnikiem dla stabilnej konwergencji algorytmu ewolucyjnego jest fakt, że algorytm będzie skutecznie wybierał kolejne osobniki populacji, nawet po osiągnięciu zbieżności *cost function*. Kiedy dojdzie do znalezienia ostatecznego rozwiązania, wskazane jest, aby sprawdzić, czy ponowne uruchomienie algorytmu z losowego rozkładu parametrów kończy się zbieżnością w tym samym punkcie przestrzeni parametrów [Björk M. 2011]. Po kilkukrotnym uruchomieniu procedury optymalizacji użytkownik może mieć pewność, że otrzymane rozwiązanie nie stanowi tylko minimum lokalnego.

⁶ Przedwczesna zbieżność (*missconvergence*) - jest to utrata przez algorytm genetyczny możliwości przeszukiwania przestrzeni parametrów przed osiągnięciem minimum globalnego. Wiąże się ona z utknięciem algorytmu w lokalnym minimum. Można stosować wiele możliwości, aby uniknąć przedwczesnej zbieżności, jak na przykład określony czas życia osobników [Arabas J., 2004].

Załącznik 4.2 Dodatkowe informacje dotyczące związku [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py.

Tabela Z.4.2.1 Długości wiązań Fe - N, kąty "dwuzębne" ligandów dpp oraz kąt w ligandzie NCS otrzymane na podstawie analizy danych proszkowych.

Temp. [K]	Fe-N1 [Å]	Fe-N2 [Å]	Fe-N5 [Å]	N1-Fe1-N2 [°]	Fe1-N5-C19[°]	N5-C19-S1[°]
120 (HS)	2.2072	2.1978	2.1079	74.89	146.67	177.87
100 (HS)	2.2278	2.2092	2.1052	74.26	146.62	177.87
100 (LS)	1.9884	1.9703	1.8714	85.15	159.93	177.87
120 (LS)	1.9876	1.9695	1.8895	85.19	162.51	177.87
147 (LS)	2.0011	1.9745	1.8954	84.70	163.10	177.87
160 (HS)	2.2391	2.2061	2.0352	74.10	149.68	177.88

Tabela Z.4.2.2 Wyniki udokładnienia struktury związku kompleksowego [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py na podstawie danych monokrystalicznych.

Temperatura/stan spinowy	275 K (HS)	250 K (HS)	225 K (HS)	200 K (HS)	175 K (HS)	150 K (HS)
Wzór chemiczny	C ₃₈ H ₂₀ FeN ₁₀ S ₂ ·C ₅ H ₅ N					
Masa	815.71					
Układ krystalograficzny	Jednoskośny					
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /n					
a/Å	13.392(3)	13.4196(12)	13.4487(11)	13.4770(10)	13.5046(9)	13.5313(13)
b/Å	8.654(2)	8.6065(9)	8.5558(8)	8.5061(7)	8.4586(7)	8.4120(9)
c/Å	16.300(6)	16.2925(9)	16.2843(8)	16.2769(8)	16.2688(8)	16.2605(10)
β/°	104.10(3)	104.095(9)	104.079(8)	104.072(7)	104.067(7)	104.058(9)
Objętość/Å ³	1832.2(9)	1825.1(3)	1817.5(2)	1809.9(2)	1802.7(2)	1795.4(3)
Z	2					
Promieniowanie	Mo Kα					
Współczynnik absorpcji, μ/mm ⁻¹	0.576	0.579	0.581	0.583	0.586	0.588
Liczba zmierzonych refleksów	20422	20480	20418	20531	20517	20446
Liczba niezależnych refleksów	7132	7127	7095	7082	7052	7030
R _{int}	0.0202	0.0192	0.0192	0.0189	0.0187	0.0182
R _i dla (I > 2σ(I))	0.0473	0.0467	0.0463	0.0457	0.0451	0.0439
wR(F ²) dla (I > 2σ(I))	0.1335	0.1336	0.1345	0.1338	0.1341	0.1314
R _i dla wszystkich refleksów	0.0814	0.0761	0.0711	0.0664	0.0634	0.0596
wR(F ²) dla wszystkich refleksów	0.1424	0.1413	0.1416	0.1401	0.1395	0.1362
Dobroć dopasowania na F ²	0.954	0.982	1.021	1.048	1.081	1.086

Tabela Z.4.2.3 Długości wiązań Fe - N, kąty "dwuzębne" ligandów dpp oraz kąt w ligandzie NCS otrzymane na podstawie analizy danych monokrystalicznych.

Temp./K	Fe1-N1/Å	Fe1-N2/Å	Fe1-N5/Å	N1-Fe1-N2/°	Fe1-N5-C19/°	N5-C19-S1/°
275 (HS)	2.2257 (14)	2.2026 (14)	2.0925 (16)	74.58 (5)	150.94 (13)	177.98 (16)
250 (HS)	2.2257 (14)	2.2020 (12)	2.0931 (15)	74.57 (5)	150.51 (13)	177.90 (15)
225 (HS)	2.2242 (14)	2.2003 (12)	2.0932 (15)	74.61 (5)	150.04 (13)	177.95 (15)
200 (HS)	2.2225 (13)	2.1992 (12)	2.0939 (14)	74.66 (4)	149.46 (13)	178.01 (15)
175 (HS)	2.2202 (13)	2.1973 (12)	2.0934 (14)	74.63 (4)	148.92 (12)	177.94 (14)
150 (HS)	2.2199 (12)	2.1964 (11)	2.0935 (13)	74.65 (4)	148.35 (12)	177.97 (14)

Tabela Z.4.2.4 Kąty pomiędzy dwoma płaszczyznami ligandów dpp oraz kąt pomiędzy płaszczyznami ligandów dpp i płaszczyzną pierścienia pirydyny otrzymane na podstawie analizy danych proszkowych.

Temp. [K]	dpp1-dpp2 [°]	dpp1-py [°]	dpp2-py [°]	dpp2-dpp1_S1 [Å]
275 (HS)	71.97 (3)	75.52 (6)	75.52 (6)	3.453 (5)
250 (HS)	71.50 (1)	75.59 (5)	75.59 (5)	3.443 (2)
225 (HS)	71.01 (1)	75.74 (5)	75.74 (5)	3.433 (2)
200 (HS)	70.50 (1)	75.89 (5)	75.89 (5)	3.423 (2)
175 (HS)	70.02 (1)	75.98 (5)	75.98 (5)	3.413 (2)
150 (HS)	69.54 (1)	76.10 (4)	76.10 (4)	3.404 (2)

Tabela Z.4.2.5 Wyniki udokładnienia struktury związku kompleksowego [Fe(dpp)₂(NCS)₂]-py na podstawie danych monokrystalicznych.

Temperatura (stan spinowy)	120 K (HS)	100 K (HS)	100 K (LS)	120 K (LS)	147 K (LS)	160 K (HS)
Wzór chemiczny	C ₃₈ H ₂₀ FeN ₁₀ S ₂ ·C ₅ H ₅ N					
Masa	815.71					
Układ krystalograficzny	Jednoskośny					
Grupa przestrzenna	P2/n					
a/Å	13.5601(2)	13.5696(5)	12.4455(4)	12.4599(3)	12.4758(3)	13.5174(2)
b/Å	8.3674(1)	8.3348(2)	9.6548(2)	9.6507(2)	9.6515(2)	8.4361(1)
c/Å	16.2490(2)	16.2381(5)	15.6788(3)	15.6864(3)	15.6973(3)	16.2583(2)
β/°	104.062(1)	103.991(2)	108.791(1)	108.690(1)	108.595(1)	104.079(1)
Objętość/Å ³	1788.42(4)	1782.06(9)	1783.53(8)	1786.77(7)	1791.44(6)	1798.30(4)
Długość fali/Å	0.32696					
R	0.0814	0.1374	0.0739	0.0826	0.0934	0.1189
wR	0.1064	0.1632	0.0973	0.1078	0.1198	0.1570
wR _{exp}	0.0634	0.0975	0.0350	0.0656	0.0618	0.1033
wR _I	0.0999	0.2306	0.2598	0.0887	0.1313	0.1606

Tabela Z.4.2.6 Kąty pomiędzy dwoma płaszczyznami ligandów dpp oraz kąt pomiędzy płaszczyznami ligandów dpp i płaszczyzną pierścienia pirydyny otrzymane na podstawie analizy danych proszkowych.

Temp. [K]	dpp1 – dpp2[°]	dpp1 – py[°]	dpp2 – py[°]
120 (HS)	69.13	76.87	77.44
100 (HS)	67.88	78.88	79.17
100 (LS)	87.82	74.47	72.86
120 (LS)	87.94	77.67	78.89
147 (LS)	87.84	75.52	76.21
160 (HS)	70.02	76.42	75.64

Tabela Z.4.2.7 Temperaturowa zmiana wiązań wodorowych C-H...S występujące w stanie HS w związku kompleksowym [Fe(dpp)2(NCS)2]·py. Dane otrzymane na podstawie analizy danych monokrystalicznych.

Temp. [K]	D - H ... A	D - H [Å]	H ... A [Å]	D ... A [Å]	D - H ... A [°]
150 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.958(19)	2.751(19)	3.5242(18)	138.3(15)
175 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.95(2)	2.77(2)	3.5287(19)	137.8(17)
200 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.95(2)	2.77(2)	3.533(2)	138.0(17)
225 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.96(2)	2.77(2)	3.539(2)	137.8(17)
250 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.96(2)	2.78(2)	3.544(2)	137.5(17)
275 (HS)	C(16) --H(16A) ..S(1)	0.96(2)	2.79(2)	3.549(3)	137.3(17)

Tabela Z.4.2.8 Temperaturowa zmiana wiązań wodorowych C-H...S występujące w stanie HS i LS w związku kompleksowym [Fe(dpp)2(NCS)2]·py. Dane otrzymane na podstawie analizy danych proszkowych.

Temp. [K]	D - H ... A	D - H [Å]	H ... A [Å]	D ... A [Å]	D - H ... A [°]
100 (HS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.70	3.4902	140
120 (HS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.71	3.4945	140
160 (HS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.74	3.5257	139
100 (LS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.74	3.4731	134
120 (LS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.77	3.4904	133
147 (LS)	C(16) - H(16A) ... S(1)	0.96	2.77	3.4933	133
100 (LS)	C(2) - H(16A) ... S(1)	0.95	2.95	3.4306	113
120 (LS)	C(2) - H(16A) ... S(1)	0.95	2.98	3.4692	113
147 (LS)	C(2) - H(16A) ... S(1)	0.95	2.98	3.4572	113

Załącznik 4.3 Dodatkowe informacje dotyczące związku [Fe(CH₃CN)₄(Pyz)](ClO₄)₂.

Tabela Z.4.3.1 Temperaturowa zmiana słabych wiązań wodorowych C-H...O i C-H...O występujących w fazie HT w związku kompleksowym [Fe(CH₃CN)₄(Pyz)](ClO₄)₂.

	260 K		180 K		146 K		127 K	
C(2)-H(2A)...O(1) \$1	3.554(6)	144.6	3.564(5)	143.2	3.537(4)	145.1	3.447(7)	148.4
C(2)-H(2B)...O(3) \$2	3.211(6)	146.2	3.186(4)	145.2	3.174(4)	143.9	3.158(6)	143.3
C(2)-H(2C)...O(4) \$3	3.403(5)	114.0	3.322(4)	111.7	3.316(3)	111.4	3.363(6)	112.8
C(3)-H(3)...O(1) \$2	3.501(5)	161.3	3.487(3)	160.2	3.474(3)	159.9	3.460(5)	160.3
C(5)-H(5B)...O(2)	3.209(5)	118.6	3.178(4)	118.5	3.169(3)	118.3	3.163(5)	119.0
C(5)-H(5B)...O(3) \$4	3.247(6)	133.5	3.224(4)	132.6	3.222(4)	131.9	3.222(6)	132.7
C(5)-H(5C)...O(1) \$2	3.292(5)	130.1	3.270(4)	130.9	3.254(3)	131.1	3.226(5)	129.8
C(6)-H(6)...N(4) \$5	3.156(4)	123.8	3.152(3)	123.2	3.119(3)	122.3	3.038(5)	120.1
C(6)-H(6)...O(4) \$6	3.370(5)	140.7	3.359(3)	141.5	3.353(3)	141.6	3.356(5)	141.3
C(2)-H(2C)...O(4) \$7	3.780(6)	136.6	3.684(4)	137.4	3.642(4)	137.3	3.606(6)	136.2
C(5)-H(5A)...O(4) \$8	3.592(6)	126.7	3.534(4)	126.0	3.475(4)	126.9	3.360(6)	127.8
	115K		102K		85K		80K	
C(2)-H(2A)...O(1) \$1	3.446(9)	150.2	3.421(10)	149.5	3.403(12)	152.0	3.394(12)	153.1
C(2)-H(2B)...O(3) \$2	3.131(7)	143.2	3.103(8)	145	3.080(9)	143.6	3.077(9)	142.5
C(2)-H(2C)...O(4) \$3	3.375(6)	114.0	3.393(7)	114.5	3.413(7)	115.0	3.416(7)	115.2
C(3)-H(3)...O(1) \$2	3.439(8)	160.0	3.424(10)	159.7	3.418(12)	159.7	3.415(12)	159.6
C(5)-H(5B)...O(2)	3.163(6)	115.3	3.153(7)	115.2	3.148(7)	113.7	3.151(7)	114.5
C(5)-H(5B)...O(3) \$4	3.240(7)	127.8	3.234(8)	127.7	3.228(9)	126.6	3.228(9)	127.6
C(5)-H(5C)...O(1) \$2	3.194(7)	133.1	3.181(8)	132.6	3.159(10)	133.1	3.155(10)	132.7
C(6)-H(6)...N(4) \$5	3.012(5)	119.7	2.987(6)	118.8	2.945(7)	118.3	2.938(7)	118.1
C(6)-H(6)...O(4) \$6	3.353(6)	141.3	3.355(7)	141.7	3.348(7)	141.1	3.346(7)	141.1
C(2)-H(2C)...O(4) \$7	3.595(6)	135.8	3.584(7)	135.5	3.568(8)	135.1	3.566(8)	134.9
C(5)-H(5A)...O(4) \$8	3.297(6)	133.7	3.250(7)	134.9	3.205(7)	136.8	3.200(8)	136.3

Operatory symetrii są zdefiniowane następująco:

$$\$1 = 1/2+x, 1/2+y, -z$$

$$\$2 = 3/2-x, 1/2-y, z$$

$$\$3 = 2-x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$\$4 = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$\$5 = 3/2-x, 3/2-y, z$$

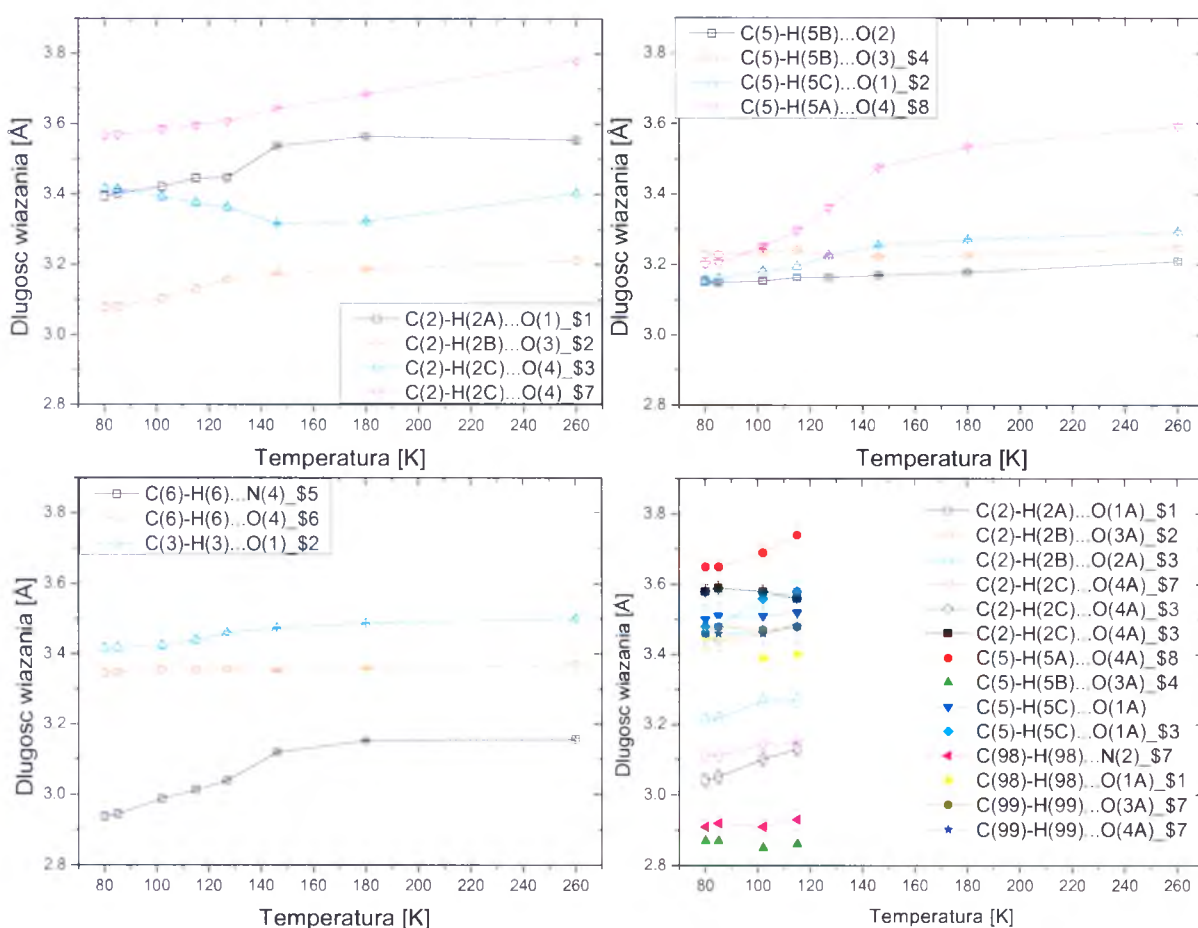
$$\$6 = 3/2-x, 1+y, -1/2+z$$

$$\$7 = 1/2+x, 1-y, 1/2-z$$

$$\$8 = x, 1/2-y, -1/2+z$$

Tabela Z.4.3.2 Temperaturowa zmiana słabych wiązań wodorowych C-H...O i C-H...O występujące w fazie LT w związku kompleksowym [Fe(CH₃CN)₄(Pyz)](ClO₄)₂.

	115K		102K		85K		80K	
C(2)-H(2A)...O(1A) \$1	3.13(2)	139.1	3.10(2)	138.9	3.05(2)	141.9	3.04(2)	142.5
C(2)-H(2B)...O(3A) \$2	3.49(3)	128.9	3.46(3)	130.5	3.44(3)	128.9	3.45(3)	128.2
C(2)-H(2B)...O(2A) \$3	3.27(2)	121.1	3.267(17)	122.6	3.219(16)	120.7	3.216(15)	120.1
C(2)-H(2C)...O(4A) \$7	3.148(18)	136.7	3.145(16)	134.9	3.111(16)	135.7	3.109(16)	136.2
C(2)-H(2C)...O(4A) \$3	3.56(3)	129.1	3.58(2)	128.9	3.59(2)	130	3.58(2)	130.3
C(5)-H(5A)...O(4A) \$8	3.74(3)	143.7	3.69(2)	144.9	3.65(2)	147.3	3.65(2)	146.1
C(5)-H(5B)...O(3A) \$4	2.86(3)	142	2.85(2)	142.5	2.87(2)	141.9	2.87(2)	142.4
C(5)-H(5C)...O(1A)	3.52(4)	119.4	3.51(3)	119.8	3.51(4)	121.7	3.50(4)	121.8
C(5)-H(5C)...O(1A) \$3	3.58(3)	133.4	3.56(3)	133.7	3.48(3)	133.3	3.48(3)	133.4
C(98)-H(98)...N(2) \$7	2.93(3)	118.5	2.91(2)	118.4	2.92(2)	117	2.91(2)	116.8
C(98)-H(98)...O(1A) \$1	3.40(4)	139.4	3.39(4)	139.6	3.46(4)	142.5	3.45(4)	142.5
C(99)-H(99)...O(3A) \$7	3.48(5)	124.8	3.47(4)	124.6	3.48(4)	124.5	3.46(4)	124
C(99)-H(99)...O(4A) \$7	3.48(5)	160	3.46(3)	159.9	3.46(3)	158.7	3.46(3)	158.4



Rys. Z.4.3.1 Wykresy temperaturowej zależności słabych wiązań wodorowych C-H...O i C-H...O występujących w fazie HT i LT w związku kompleksowym [Fe(CH₃CN)₄(Pyz)](ClO₄)₂.

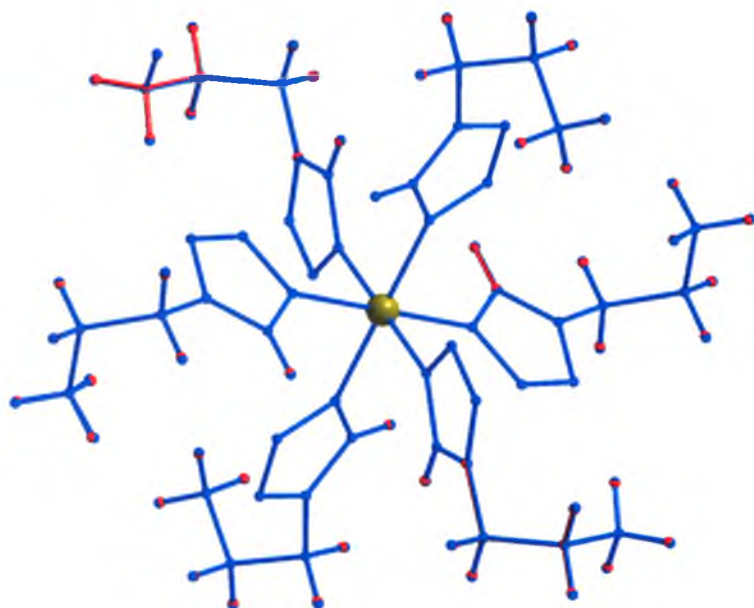
Załącznik 4.4 Dodatkowe informacje dotyczące związku [Fe(ptz)₆](BF₄)₂.

Tabela Z.4.4.1 Długości wiązań Fe-N, kąty pomiędzy wiązaniami oraz kąty torsyjne dla fazy LS-ord i LS-dis związku [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ zmierzonego w 84 K. Δ(dis-ord) jest różnicą pomiędzy wartościami dla dwóch faz.

Długość wiązania (Å)	LS - ord	LS - dis	Δ(dis - ord)
Fe1 — N101	1.9964 (17)	1.9833 (53)	-0.0131 (70)
Fe1 — N201	1.9940 (17)	1.9866 (45)	-0.0074 (62)
Fe1 — N301	1.9899 (17)	2.0217 (53)	0.0318 (70)
Fe1 — N401	1.9862 (17)	1.9861 (56)	-0.0001 (73)
Fe1 — N501	1.9862 (17)	1.9867 (56)	0.0005 (73)
Fe1 — N601	1.9926 (17)	2.0105 (51)	0.0179 (68)
Kąty pomiędzy wiązaniami (°)	LS-ord	LS-dis	Δ(dis - ord)
N101—Fe1—N201	90.52 (7)	90.90 (19)	0.38 (26)
N101—Fe1—N301	89.50 (7)	89.9 (2)	0.40 (9)
N101—Fe1—N401	179.86 (9)	179.14 (11)	-0.72 (20)
N101—Fe1—N501	89.47 (7)	89.4 (2)	-0.07 (9)
N101—Fe1—N601	90.39 (7)	89.8 (2)	-0.59 (9)
N201—Fe1—N301	89.36 (7)	90.31 (19)	0.95 (26)
N401—Fe1—N201	89.61 (7)	88.98 (19)	-0.63 (26)
N201—Fe1—N501	179.89 (9)	179.21 (11)	-0.68 (20)
N201—Fe1—N601	90.58 (7)	89.62 (19)	-0.96 (26)
N401—Fe1—N301	90.55 (7)	91.0 (2)	0.45 (9)
N501—Fe1—N301	90.53 (7)	90.4 (2)	-0.13 (9)
N401—Fe1—N501	90.40 (7)	90.8 (2)	0.40 (9)
N401—Fe1—N601	89.55 (7)	89.4 (2)	-0.15 (9)
N501—Fe1—N601	89.53 (7)	89.64 (19)	0.11 (26)
N601—Fe1—N301	179.88 (8)	179.65 (11)	-0.23 (19)
Kąty torsyjne (°)	LS - ord	LS - dis	Δ(dis - ord)
N104—C102—C103—C104	58.6 (2)	57.4 (6)	-1.2 (8)
N204—C202—C203—C204	58.8 (2)	-74.1 (6)	-132.9 (8)
N304—C302—C303—C304	-58.1 (2)	-173.4 (4)	-115.3 (6)
N404—C402—C403—C404	-58.6 (3)	-56.6 (5)	2.0 (8)
N504—C502—C503—C504	-58.6 (2)	-56.8 (6)	1.8 (8)
N604—C602—C603—C604	59.1 (2)	58.5 (6)	-0.6 (8)
N103—N104—C102—C103	60.8 (3)	76.7 (6)	15.9 (9)
N203—N204—C202—C203	60.3 (2)	59.6 (7)	-0.7 (9)
N303—N304—C302—C304	-61.2 (3)	-89.7 (6)	-28.5 (9)
N403—N404—C402—C403	-60.7 (3)	-74.5 (7)	-13.8(10)
N503—N504—C502—C503	-61.3 (2)	-67.7 (7)	-6.4 (9)
N603—N604—C602—C603	60.5 (3)	62.7 (6)	2.2 (9)
C101—N104—C102—C103	-125.6 (2)	-100.8 (7)	24.8 (9)
C201—N204—C202—C203	-125.2 (2)	-131.9 (7)	-6.7 (9)
C301—N304—C302—C304	125.0 (2)	87.6 (8)	-37.4(10)
C401—N404—C402—C403	124.8 (2)	107.5 (7)	-17.3 (9)
C501—N504—C502—C503	125.5 (2)	116.2 (7)	-9.3 (9)
C601—N604—C602—C603	-125.6 (2)	-116.5 (7)	9.1 (9)

Tabela Z.4.4.2 Długości wiązań Fe-N oraz kąty pomiędzy wiązaniami dla dwóch molekuł związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ zmierzonego w 84 K należących do fazy *LS-dis* przy rozwiązaniu z grupą przestrzenną P-1. Δ jest różnicą pomiędzy wartościami dla dwóch molekuł.

Długości wiązań (Å)				
Molekula nr 1		Molekula nr 2		Δ
Fe1—N111	2.009(4)	Fe2—N211	2.009(5)	0.000(9)
Fe1—N121	1.979(5)	Fe2—N221	1.987(5)	-0.008(10)
Fe1—N131	1.987(4)	Fe2—N231	1.994(5)	-0.007(9)
Fe1—N141	2.026(4)	Fe2—N241	2.011(5)	0.015(9)
Fe1—N151	1.971(5)	Fe2—N251	1.996(5)	-0.025(10)
Fe1—N161	1.991(4)	Fe2—N261	1.986(5)	0.005(9)
Kąty pomiędzy wiązaniami (°)				
Molekula nr 1		Molekula nr 2		Δ
N111—Fe1—N121	89.38(13)	N211—Fe2—N221	90.11(14)	0.73(27)
N111—Fe1—N131	89.81(12)	N211—Fe2—N231	89.23(13)	-0.58(25)
N111—Fe1—N141	179.32(13)	N211—Fe2—N241	179.46(14)	0.14(27)
N111—Fe1—N151	89.56(12)	N211—Fe2—N251	89.15(13)	-0.41(25)
N111—Fe1—N161	89.74(12)	N211—Fe2—N261	89.69(13)	-0.05(25)
N121—Fe1—N131	89.49(12)	N221—Fe2—N231	89.48(13)	-0.01(25)
N121—Fe1—N141	90.06(13)	N221—Fe2—N241	89.74(14)	-0.32(27)
N121—Fe1—N151	178.94(13)	N221—Fe2—N251	179.21(14)	0.27(27)
N121—Fe1—N161	91.13(12)	N221—Fe2—N261	90.45(13)	-0.68(25)
N131—Fe1—N141	89.79(12)	N231—Fe2—N241	91.29(13)	1.50(25)
N131—Fe1—N151	90.52(12)	N231—Fe2—N251	90.79(13)	0.27(25)
N131—Fe1—N161	179.23(12)	N231—Fe2—N261	178.91(13)	-0.32(25)
N141—Fe1—N151	91.00(12)	N241—Fe2—N251	91.00(14)	0.00(26)
N141—Fe1—N161	90.68(12)	N241—Fe2—N261	89.79(13)	-0.89(25)
N151—Fe1—N161	88.85(12)	N251—Fe2—N261	89.27(13)	0.42(25)



Rys. Z.4.4.1 Porównanie molekuły związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ z fazy *LS-ord* w temperaturze 84 K udokładnionych w grupie przestrzennej C^1 (narysowana na czerwono) i udokładnionej w grupie przestrzennej R^3 (narysowana na niebiesko).

Tabela Z.4.4.3 Długości wiązań Fe-N, kąty pomiędzy wiązaniami oraz kąty torsyjne dla fazy LS-ord w temperaturze 84 K udokładnionych w grupie przestrzennej C1 i udokładnionej w grupie przestrzennej R³. Δ jest różnicą pomiędzy wartościami dla dwóch faz udokładnień.

Długość wiązania (Å)	SG: C-1	SG: R-3	Δ
Fel—N101	1.9960(17)	1.9901(8)	0.0059(25)
Fel—N201	1.9892(16)	1.9901(8)	-0.0009(24)
Fel—N301	1.9891(17)	1.9901(8)	-0.0010(25)
Fel—N401	1.9868(16)	1.9901(8)	-0.0033(24)
Fel—N501	1.9912(17)	1.9901(8)	0.0011(25)
Fel—N601	1.9933(17)	1.9901(8)	0.0032(25)
Kąty pomiędzy wiązaniami (°)	SG: C-1	SG: R-3	Δ
N101—Fel—N201	90.45(7)	90.47(4)	-0.02(11)
N101—Fel—N301	89.42(7)	89.53(4)	-0.11(11)
N101—Fel—N401	179.94(10)	180.00(4)	-0.06(14)
N101—Fel—N501	89.48(7)	89.53(4)	-0.05(11)
N101—Fel—N601	90.36(7)	90.47(4)	-0.11(11)
N201—Fel—N301	89.42(7)	89.53(4)	-0.11(11)
N201—Fel—N401	89.60(7)	89.53(4)	0.07(11)
N201—Fel—N501	179.85(8)	180.00(4)	-0.15(12)
N201—Fel—N601	90.42(7)	90.47(4)	-0.05(11)
N301—Fel—N401	90.59(7)	90.47(4)	0.12(11)
N301—Fel—N501	90.71(7)	90.47(4)	0.24(11)
N301—Fel—N601	179.73(8)	180.00(4)	-0.27(12)
N401—Fel—N501	90.47(7)	90.47(4)	0.00(11)
N401—Fel—N601	89.63(7)	89.53(4)	0.10(11)
N501—Fel—N601	89.45(7)	89.53(4)	-0.08(11)
Kąty torsyjne (°)	SG: C-1	SG: R-3	Δ
C101—N104—C102—C103	-125.4(2)	-125.27(11)	0.13(13)
C201—N204—C202—C203	-125.5(2)	-125.27(11)	0.23(13)
C301—N304—C302—C304	125.0(2)	-125.27(11)	-0.27(13)
C401—N404—C402—C403	125.0(2)	-125.27(11)	-0.27(13)
C501—N504—C502—C503	125.1(2)	-125.27(11)	-0.17(13)
C601—N604—C602—C603	-125.8(2)	-125.27(11)	0.53(13)
N103—N104—C102—C103	60.6(3)	60.50(12)	0.10(15)
N203—N204—C202—C203	60.4(3)	60.50(12)	-0.10(15)
N303—N304—C302—C304	-60.8(3)	60.50(12)	0.30(15)
N403—N404—C402—C403	-60.8(3)	60.50(12)	0.30(15)
N503—N504—C502—C503	-61.2(3)	60.50(12)	0.70(15)
N603—N604—C602—C603	60.9(2)	60.50(12)	0.40(14)
N104—C102—C103—C104	58.7(2)	58.68(11)	0.02(13)
N204—C202—C203—C204	58.9(2)	58.68(11)	0.22(13)
N304—C302—C303—C304	-58.2(2)	58.68(11)	-0.48(13)
N404—C402—C403—C404	-58.5(2)	58.68(11)	-0.18(13)
N504—C502—C503—C504	-58.5(2)	58.68(11)	-0.18(13)
N604—C602—C603—C604	59.0(2)	58.68(11)	0.32(13)

Tabela Z.4.4.4 Parametru udokładnienia struktury związku $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ w fazie *LS-ord* w grupie przestrzennej *R3* i w grupie przestrzennej *C1*.

Wzór chemiczny	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{FeN}_{24} \cdot 2(\text{BF}_4)$	
Masa	902.33	
Układ krystalograficzny	Romboedryczny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3	<i>C</i> -1
<i>a</i> /Å	10.7064(15)	16.3473(2)
<i>b</i> /Å	10.7064(15)	16.3475(2)
<i>c</i> /Å	32.095(6)	16.3475(2)
α /°	90.00	81.8150(10)
β /°	90.00	98.1750(10)
γ /°	120.00	98.1800(10)
Objętość/Å ³	3186.1(9)	4246.89(9)
Temperatura/K	84(1)	
Z	3	4
Promieniowanie	MoK α	
Współczynnik absorpcji, μ/mm^{-1}	0.442	
Liczba zmierzonych refleksów	11701	13053
Liczba niezależnych refleksów	2070	6402
R_{int}	0.0190	0.0090
R_I dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.0293	0.0323
$wR(F^2)$ dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.0701	0.1064
R_I dla wszystkich refleksów	0.0297	0.0451
$wR(F^2)$ dla wszystkich refleksów	0.0703	0.1184
Dobroć dopasowania na F^2	1.081	1.144

Tabela Z.4.4.5 Wyniki udokładnienia struktury związku kompleksowego $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ przy założeniu trzech domen nie-meodrycznego bliźniaka.

Wzór chemiczny	$\text{C}_{24}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_{24}$
Masa	853.95
Układ krystalograficzny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	11.8799(11)
<i>b</i> /Å	10.7664(4)
<i>c</i> /Å	16.2919(11)
α /°	90.596(4)
β /°	99.283(7)
γ /°	89.642(5)
Objętość/Å ³	2056.4(2)
Temperatura/K	293(1)
Z	2
Promieniowanie	MoK α
Współczynnik absorpcji, μ/mm^{-1}	0.453
Liczba zmierzonych refleksów	12169
Liczba niezależnych refleksów	12169
R_{int}	---
R_I dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.1410
$wR(F^2)$ dla ($I > 2\sigma(I)$)	0.4385
R_I dla wszystkich refleksów	0.1514
$wR(F^2)$ dla wszystkich refleksów	0.4456
Dobroć dopasowania na F^2	1.998
Stosunek domen bliźniaczych	0.342(3) / 0.323(3)

