



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki chemiczne

Konrad Dyk

nr albumu: 261756

**Badania wzajemnego oddziaływania samoorgani-
zacji molekularnej na polimorfizm kryształów, epi-
taksję i wzrost cienkich warstw**

**(Studies on the interaction of Molecular Self-Assembly on
Crystal Polymorphism, Epitaxy, and Thin Film Growth)**

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym

Dr hab. Daniela Kamińskiego prof. UMCS

w Instytucie Nauk Chemicznych

LUBLIN, 2023

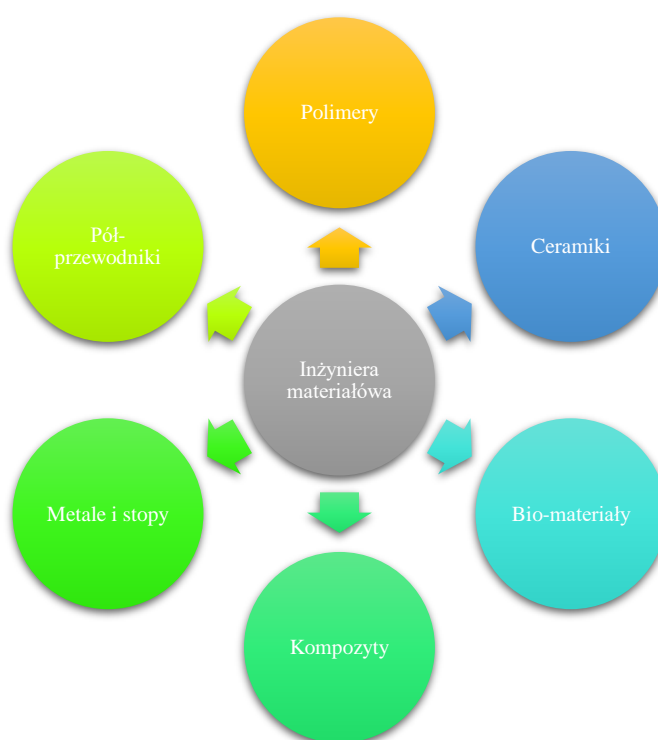
Spis treści

Wstęp	4
Cel pracy	10
Proces samoorganizacji.....	12
Polimorfizm.....	15
Cienkie warstwy i Epitaksja.....	17
Badania cząsteczek organicznych i tlenku kobaltu	23
Hipoteza badawcza.....	26
Metody Badawcze.....	27
Dyfrakcja Rentgenowska	28
Kryształ i sieć rzeczywista.....	28
Podstawy dyfrakcji rentgenowskiej	30
Sieć Odwrotna	32
Atomowy Czynniki i Czynniki Struktury	34
Truncation Rod	35
Dyfrakcja powierzchniowa nieidealnych cienkich filmów	36
Napężenia	37
Wielkość kryształów	37
Teoria Funkcjonału Gęstości	38
Podstawowe założenie i przybliżenia w DFT	40
Zalety stosowania metod DFT	41
Walidacja i dokładność wybranych metod teorii funkcyjna gęstości (DFT)	43
Dywersja empiryczna GD3BJ.....	44
Główne odkrycia pracy.....	45
I Część Eksperymentalna	47
Dynamika Molekularna	47
Model i szczegóły symulacji	49
Wyniki Badań Teoretycznych.....	51
Synteza organiczna cząsteczki z modelu M2.....	72
Krystalizacja i Badania Dyfrakcyjne Monokryształów	84
Badania z zastosowaniem elektronowej mikroskopii transmisyjnej	106
Badania z zastosowaniem skaningowej mikroskopii tunelowej	113

II Część Eksperymentalna	116
Rozważania teoretyczne	116
Synteza organiczna cząsteczki 2,5-Bis(3-bromofenyl)furan	119
Krystalizacja i Badania Dyfrakcyjne Monokryształów	119
Badania stabilności form polimorficznych MBPF	134
Badania krystalizacji w warunkach nierównowagowych	136
Badania teoretyczne procesu szybkiej krystalizacji	140
Uzasadnienie stabilności form polimorficznych MBPF	144
Elastyczne zginanie kryształu γ	153
Preferowany wzrost kryształów na powierzchni szkła	156
III Część Eksperymentalna	158
Przygotowanie powierzchni monokryształu Au(111)	158
Proces otrzymywania epitaksjalnych warstw Co_3O_4	165
Proces starzenia się elektrolitu	170
Charakterystyka próbek	171
Charakterystyka elektrochemiczna	178
Badania <i>operando</i> SXRD elektro-utleniania glikolu etylenowego	187
Podsumowanie Pracy	196
Lista Osiągnięć Naukowych	198
Curriculum Vitae	200
Podziękowania	201
Spis Rysunków	202
Spis Tabel	214
Bibliografia	216

Wstęp

Nauka o materiałach jest multidyscyplinarną dziedziną poświęconą zrozumieniu i modyfikowaniu właściwości, struktury i zachowania szerokiej gamy materiałów. Czerpie z różnych dyscyplin, takich jak fizyka, chemia, inżynieria i biologia, aby badać i opracowywać nowe materiały o ulepszonej funkcjonalności i wydajności. Dziedzina materiałoznawstwa obejmuje szerokie spektrum materiałów, w tym metale, ceramikę, polimery, półprzewodniki, kompozyty i biomateriały (Rysunek 1) [1].



Rysunek 1. Sześć klas konwencjonalnych materiałów.

Badając podstawowe zależności leżące u podstaw tych materiałów, możliwa jest optymalizacja ich właściwości pod kątem określonych zastosowań. Właściwości materiałów są badane w różnych skalach:

- Subatomowej, która obejmuje relacje elektronów w atomie, ich energie i oddziaływania z jądrem atomowym;
- Atomowa, odnosi się do organizacji atomów w cząsteczki lub kryształ;

- Nano, zajmuje się agregatami, które tworzą cząsteczki (nanocząsteczki), które mają wymiary nano (mniej niż 100 nm);
- Mikro, są to elementy strukturalne, które można poddać bezpośredniej obserwacji (stosując metody mikroskopowe);
- Makro, elementy strukturalne, które mogą być obserwowane gołym okiem.

Badania właściwości materiałów obejmują uporządkowanie atomów i cząsteczek, struktury krystalicznej oraz obecności defektów i zanieczyszczeń, a także właściwości makroskopowych: mechanicznych, termicznych, elektrycznych i optycznych. Zrozumienie struktury materiałów jest kluczowe, ponieważ bezpośrednio wpływa na ich właściwości.

Głównymi technikami badań są: dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia elektronowa i spektroskopia stosowane do celów badań układów atomowych i molekularnych, struktury krystalicznej i morfologii materiałów. Manipulując składem, strukturą i warunkami otrzymywania, możliwe jest dostosowanie właściwości materiałów do określonych wymagań. Może to obejmować techniki takie jak wytworzenia stopów, domieszkowanie, nanostrukturyzacja i modyfikacja powierzchni w celu poprawy właściwości, takich jak wytrzymałość, przewodnictwo, magnetyzm lub aktywność katalityczna. Nauka o materiałach odgrywa kluczową rolę w różnych branżach i technologiach, w tym w elektronice, wytwarzaniu i magazynowaniu energii, transporcie, opiece zdrowotnej i zrównoważeniu środowiskowym. Umożliwia opracowywanie zaawansowanych materiałów do zastosowań, takich jak urządzenia półprzewodnikowe, baterie, lekkie stopy, biomateriały i systemy energii odnawialnej. Główne obszary zastosowania materiałoznawstwa przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Główne gałęzie zastosowań nowych materiałów.

Nauka o materiałach odgrywa kluczową rolę w rozwijaniu technologii, stawianiu czoła wyzwaniom społecznym i umożliwianiu przełomów w różnych dziedzinach. Oto kilka kluczowych punktów podkreślających jej znaczenie:

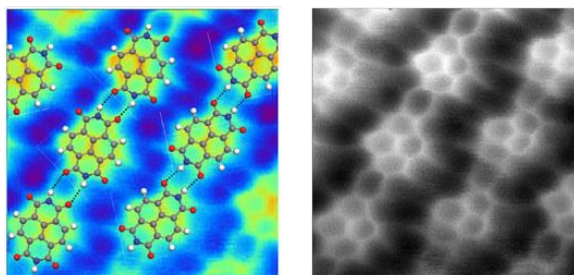
- Zaawansowane technologie: materiałoznawstwo napędza innowacje poprzez opracowywanie nowych materiałów o ulepszonych właściwościach i funkcjonalnościach. Materiały te służą jako elementy składowe postępu technologicznego w sektorach takich jak elektronika, telekomunikacja, informatyka, przemysł lotniczy i motoryzacyjny. Na przykład rozwój materiałów półprzewodnikowych zrewolucjonizował przemysł elektroniczny, umożliwiając produkcję szybszych i mniejszych urządzeń [2].
- Rozwiązania energetyczne: materiałoznawstwo odgrywa zasadniczą rolę w rozwiązywaniu globalnych wyzwań energetycznych. Odgrywa kluczową rolę w opracowywaniu materiałów dla technologii energii odnawialnej, takich jak ogniwa słoneczne, ogniwa paliwowe i urządzenia do magazynowania energii. Projektując materiały o zwiększonej wydajności, stabilności i opłacalności, rozwijanie technologii nowych materiałów przyczynia się do przejścia na bardziej zrównoważoną i czystą energię w przyszłości [3, 4].

- Kataliza i procesy chemiczne: Kataliza ma kluczowe znaczenie dla wielu procesów przemysłowych, w tym produkcji chemikaliów, paliw i farmaceutyków. Materiałoznawstwo ułatwia projektowanie i optymalizację katalizatorów, które przyspieszają reakcje chemiczne, zmniejszają zużycie energii i minimalizują wpływ na środowisko. Opracowując nowe materiały katalityczne, naukowcy zajmujący się materiałami przyczyniają się do wydajności i trwałości procesów chemicznych [5].
- Zrównoważony rozwój środowiska: materiałoznawstwo odgrywa kluczową rolę w rozwiązywaniu problemów środowiskowych. Koncentruje się na opracowywaniu przyjaznych dla środowiska materiałów i procesów produkcyjnych, zmniejszając wpływ przemysłu na środowisko. Ponadto materiałoznawstwo przyczynia się do gospodarowania odpadami, recyklingu i rozwoju zrównoważonych materiałów opakowaniowych [6].
- Zastosowania w opiece zdrowotnej i medycynie: materiałoznawstwo odgrywa istotną rolę w technologiach medycznych. Obejmuje projektowanie i opracowywanie biomateriałów do zastosowań takich jak inżynieria tkankowa, systemy dostarczania leków, implanty medyczne i urządzenia diagnostyczne. Tworząc biokompatybilne i funkcjonalne materiały, nowe materiały przyczyniają się do poprawy wyników opieki zdrowotnej i poprawy samopoczucia pacjentów [7].
- Elektronika i fotonika: Dziedzina materiałoznawstwa zrewolucjonizowała przemysł elektroniczny i fotoniczny. Materiały o unikalnych właściwościach elektronicznych, optycznych i magnetycznych umożliwiają tworzenie zaawansowanych urządzeń elektronicznych, czujników, wyświetlaczy i systemów fotonicznych. Badania materiałoznawcze w tym obszarze koncentrują się na miniaturyzacji, poprawie wydajności i integracji wielu funkcji [8].

Zrozumienie podstawowych zasad leżących u podstaw samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw ma ogromne znaczenie w opracowywaniu materiałów funkcjonalnych. Zasady te łączą się, zapewniając kompleksowe zrozumienie zachowania materiału w różnych skalach, umożliwiając precyzyjne projektowanie i kontrolę materiałów o pożądanym właściwościach.

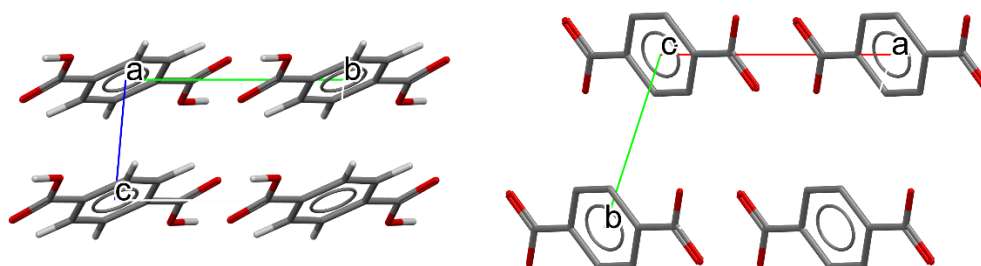
Samoorganizacja jest to spontaniczne organizowanie cząsteczek lub komponentów w dobrze zdefiniowane struktury, ma ogromny potencjał do wytwarzania nanostruktur o dostosowanych funkcjonalnościach. Odkrywając podstawowe zasady rządzące samoorganizacją, możliwe jest manipulowanie materiałami na poziomie atomowym i

molekularnym, tworząc skomplikowane struktury do zastosowań w dostarczaniu leków, nanoelektronice i fotonice [9, 10]. Przykład samoorganizacji cząsteczek organicznych przedstawia Rysunek 3.



Rysunek 3. Obraz AFM cząsteczek diimidu naftalenotetrakarboksyłowego na powierzchni srebra oddziałujących wiązaniami wodorowymi w temperaturze 77 K [11].

Z kolei polimorfizm kryształów (Rysunek 4) jest zjawiskiem, w którym związek chemiczny może przyjmować wiele struktur krystalicznych, stwarza intrygujące możliwości projektowania materiałów. Poznając czynniki wpływające na polimorfizm, można przewidywać i kontrolować powstawanie określonych form krystalicznych, z których każda posiada unikalne właściwości. Ta wiedza jest nieoceniona w przemyśle farmaceutycznym, gdzie różne formy polimorficzne kryształów mogą wykazywać różne rozpuszczalności, stabilność i biodostępność, co bezpośrednio wpływa na skuteczność i formułę leku [12].



Rysunek 4. Polimorfizm na przykładzie kryształów ref. Code TEPHTH w bazie CSD [13].

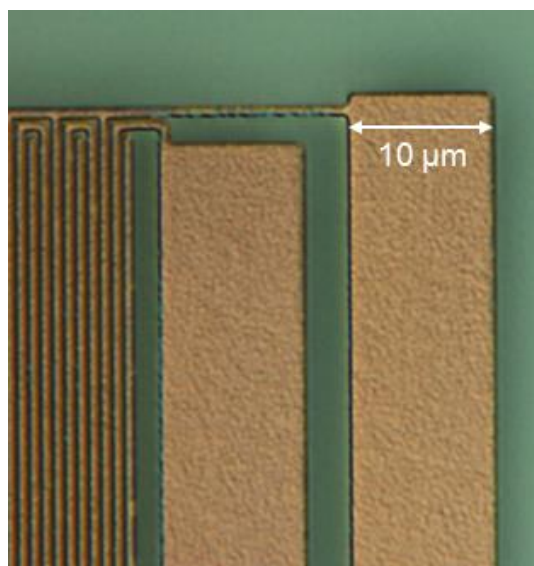
Epitaksja (Rysunek 5), to precyzyjny wzrost warstwy krystalicznej na podłożu dobrze zdefiniowanym krystalograficznym substracie, odgrywa kluczową rolę w wytwarzaniu wysokiej jakości cienkich warstw i interfejsów. Dzięki głębokiemu zrozumieniu

mechanizmów wzrostu epitaksjalnego możliwe jest manipulowanie wyrównaniem i orientacją warstwy, co skutkuje doskonałymi właściwościami elektronicznymi, optoelektronicznymi i magnetycznymi. Epitaksja umożliwia integrację cienkich warstw z urządzeniami, takimi jak tranzystory, diody LED i ogniwa słoneczne, w których precyzyjne struktury krystaliczne mają kluczowe znaczenie dla optymalizacji wydajności [14, 15].



Rysunek 5. Epitaksjalny wzrost kryształów rutyłu na hematycie o długości prawie 6 cm. Bahia, Brazylia. [dostęp 26.05.2023 <https://www.wikiwand.com/en/Epitaxy>].

Wzrost cienkich warstw obejmuje kontrolowane osadzanie cienkich warstw materiału na podłożach (Rysunek 6), w wyniku czego powstają filmy o dostosowanych właściwościach. Zrozumienie mechanizmów regulujących wzrost cienkich warstw jest niezbędne do uzyskania pożądaných właściwości, takich jak grubość, skład i krystaliczność. Precyzyjna kontrola nad tymi parametrami pozwala na opracowywanie funkcjonalnych materiałów stosowanych w urządzeniach elektronicznych, powłokach, czujnikach i innych zastosowaniach [16-18].



Rysunek 6. Ustrukturyzowana warstwa w układzie scalonym [19].

Dzięki zrozumieniu podstawowych zasad samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw możliwa jest inżynieria materiałów z precyzyjną kontrolą nad ich właściwościami i strukturą. Zrozumienie ich ma kluczowe znaczenie dla rozwoju technologii w różnych dziedzinach, w tym w elektronice, fotonice, katalizie, magazynowaniu energii i zastosowaniach biomedycznych. Umożliwia opracowywanie materiałów funkcjonalnych, które wykazują zwiększoną wydajność, lepszą stabilność i nowe funkcje, torując drogę do przełomowych odkryć i przełomów technologicznych.

Cel pracy

Głównym celem badań jest zbadanie i zrozumienie procesów samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw na przykładzie tlenku kobaltu (modelowy katalizator) i cząsteczek organicznych. Zagłębiając się w te podstawowe aspekty, badanie ma na celu odkrycie podstawowych zasad rządzących tworzeniem, zachowaniem i właściwościami tych materiałów w różnych skalach wielkości. Badania mają na celu wyjaśnienie czynników wpływających na samoorganizację, polimorfizm kryształów, epitaksję i wzrost cienkich warstw oraz zbadanie ich wzajemnego oddziaływania w kontekście

cząsteczek organicznych i tlenku kobaltu. Dzięki metodom obliczeniowym oraz technikom eksperymentalnym, takim jak dynamika molekularna, chemia kwantowa i zaawansowanym narzędziom do charakteryzacji, w tym transmisyjnej mikroskopii elektronowej i skaningowej mikroskopii tunelowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej, badania mają na celu dostarczenie wglądu w mechanizmy i dynamikę samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i zjawiska wzrostu cienkich warstw. Dzięki głębszemu zrozumieniu tych procesów badania mają przyczynić się do rozwoju materiałów funkcjonalnych o dostosowanych właściwościach i strukturach, torując w ten sposób drogę do potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, takich jak elektronika, kataliza, energia i nie tylko.

Motywacją do badania zjawisk procesów samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw w kontekście cząsteczek organicznych i tlenku kobaltu jest ich istotne znaczenie dla projektowania materiałów, katalizy i konwersji energii. Zrozumienie tych zjawisk ma kluczowe znaczenie dla rozwoju tych dziedzin i umożliwienia przełomów w różnych ich zastosowaniach.

Wyniki mają znaczące implikacje i potencjalne zastosowania w postępie w dziedzinie materiałoznawstwa. Odkrycia te mogą przyczynić się do różnych aspektów materiałoznawstwa, prowadząc do postępów w różnych dziedzinach i otwierając nowe drogi dla innowacji technologicznych.

Wyniki badań mają również mieć potencjalne implikacje w dziedzinie konwersji energii. Zrozumienie procesów samoorganizacji i polimorfizmu kryształów może pomóc w opracowaniu zaawansowanych materiałów do ogniw słonecznych, ogniw paliwowych i systemów magazynowania energii.

Oprócz tych konkretnych zastosowań, spostrzeżenia uzyskane z badań dostarczają podstawowej wiedzy i zasad, które można zastosować do różnych systemów materiałowych i przyczyniają się do ogólnego zrozumienia zachowania i właściwości materiałów. Ta wiedza może pokierować przyszłymi badaniami, zainspirować nowe odkrycia i uterować drogę do projektowania i opracowywania innowacyjnych materiałów.

Proces samoorganizacji

Samoorganizacja cząsteczek w przyrodzie jest zjawiskiem powszechnym, obserwuje się ją w błonach komórkach, włóknach biopolimerowych czy chociażby w budowie wirusów. Termin „samoorganizacja” jest używany w wielu różnych kontekstach naukowych. Na przykład „samoorganizacja” może być użyta do opisanego wzrostu półprzewodnikowych kropek kwantowych. W tym kontekście „samoorganizacja” odnosi się do spontanicznego tworzenia się kropek kwantowych w wyniku warunków wzrostu (pola naprężeń), bez konieczności wyraźnego definiowania rozmiaru lub kształtu kropki. W kontekście materiałów molekularnych termin samoorganizacja jest używany do opisanego odwracalnego i kooperacyjnego budowania predefiniowanych komponentów w uporządkowaną nadstrukturę. Zidentyfikowano dwie kategorie samoorganizacji. Samoorganizacja statyczna obejmuje układy w równowadze, które nie rozpraszają energii. Tworzenie struktury może wymagać energii, ale raz uformowana jest stabilna. Z drugiej strony, jest dynamiczna samoorganizacja, gdzie tworzenie struktur lub wzorów następuje, gdy system rozprasza energię. Przykładami są wzory utworzone w wyniku reakcji i procesów dyfuzji w oscylujących reakcjach chemicznych [20].

Samoorganizacja w miękkich materiałach opiera się na zjawisku, że fluktuacje położenia i orientacji cząsteczek lub cząstek spowodowane ruchami Browna mają energię porównywalną z energią cieplną. Energia cieplna ma znaczący wpływ na miękkie materiały w nanoskali, ponieważ słabe wiązania niekowalencyjne są zrywane i ponownie odtwarzane w innej konfiguracji cząsteczek. Umożliwia to układowi osiągnięcie równowagi termodynamicznej, która często jest stanem heterogenicznym. Ze względu na stosunkowo słabe oddziaływania między cząsteczkami, przejścia między różnymi strukturami mogą być łatwo napędzane przez zmiany warunków, takich jak temperatura lub pH [20].

Aby samoorganizacja mogła zachodzić w miękkich materiałach, siły międzycząsteczkowe między cząsteczkami muszą być znacznie słabsze niż wiązania kowalencyjne, które utrzymują cząsteczki w stanie nienaruszonym. Różne słabe oddziaływania międzycząsteczkowe odgrywają kluczową rolę w organizowaniu cząsteczek w miękkich materiałach. Te interakcje obejmują wiązania wodorowe, wiązania koordynacyjne

występujące w ligandach i kompleksach, interakcje jonowe, interakcje dipolów, siły van der Waalsa i interakcje hydrofobowe.

Efekt hydrofobowy występuje, gdy do wody wprowadza się substancję niepolarną. Należy to odróżnić od oddziaływań hydrofobowych, które powstają, gdy dwa niepolarne składniki łączą się ze sobą w wodzie. Efekt hydrofobowy jest zwykle tłumaczony reorganizacją cząsteczek wody wokół niezwiązanej cząsteczki hydrofobowej, co powoduje spadek entropii. Jednak tę utratę entropii można zrównoważyć przez tworzenie miceli, w których cząsteczki hydrofobowe agregują i rozbijają „strukturalną wodę”, co prowadzi do wzrostu entropii. Aby mieć ujemną zmianę energii swobodnej Gibbsa dla micelizacji, wzrost entropii musi przewyższać entalpię związaną z oddzielaniem wody i substancji rozpuszczonej. Jeden model, znany jako strukturalny model wody, sugeruje, że cząsteczki wody orientują się wokół cząsteczki substancji rozpuszczonej. Inny model sugeruje, że wysoki koszt energetyczny związany z wprowadzeniem niepolarniej substancji rozpuszczonej do wody wynika z wyzwania polegającego na znalezieniu wnęki w wodzie ze względu na jej mały rozmiar. Niemniej jednak argumentowano, że efekt hydrofobowy jest bardziej złożony i zależy od wielkości i kształtu substancji rozpuszczonej [20].

Chociaż wiązania wodorowe są słabsze od wiązań kowalencyjnych (około 20 kJ/mol w porównaniu do około 500 kJ/mol dla wiązań kowalencyjnych), umożliwiają samoorganizację nadstruktur bez konieczności reakcji chemicznych. Po utworzeniu struktury te są utrzymywane razem przez wiązania wodorowe, ponieważ ich energia jest wciąż większa niż energia cieplna. Wiązania wodorowe odgrywają kluczową rolę w systemach biologicznych, szczególnie w tworzeniu struktur białkowych. W białkach wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe między grupami N-H i grupami C=O, które są oddalone od siebie o cztery jednostki aminokwasowe, przyczyniają się do tworzenia struktury α -helisy. Podobnie wiązania wodorowe między sąsiednimi łańcuchami peptydowymi prowadzą do tworzenia struktur β -kartki. Na przykład włókna kolagenowe składają się z potrójnie helikalnych białek połączonych wiązaniami wodorowymi [20].

Połączenie rozpoznawania molekularnego między sztucznymi receptorami i ich cząsteczkami gościa z samoorganizacją oferuje potężne podejście do programowania samoorganizacji nanostruktur. W dziedzinie chemii supramolekularnej można wykorzystać do tego celu różne oddziaływania niekowalencyjne, takie jak wiązanie wodorowe, wiązanie donor-akceptor i kompleksowanie koordynacyjne metali. Do zaprojektowania receptorów, które mogą specyficznie wiązać się z cząsteczkami gości jonowymi i molekularnymi, wykorzystano

str. 13

szeroki zakres metod. Godnym uwagi przykładem w tym kontekście jest zastosowanie cyklodekstryn jako gospodarzy do dostarczania leków lub pestycydów. Cyklodekstryny wykazały swoją zdolność do zamykania cząsteczek gościa wewnątrz struktury, tworząc kompleksy inkluzyjne. Ta właściwość została wykorzystana do zwiększenia rozpuszczalności, stabilności i ukierunkowanego uwalniania leków i pestycydów, zapewniając cenne narzędzie w dziedzinie nauk farmaceutycznych i rolniczych [20].

Oddziaływania dipolowe działają na podobnych zasadach jak wiązania wodorowe, z tą różnicą, że nie ograniczają się do atomów wodoru. Oddziaływania te obejmują bezpośrednie oddziaływanie między dwoma dipolami magnetycznymi. Dipole powstają w wyniku zmian elektryczności w cząsteczkach, co powoduje powstanie częściowych ładunków dodatnich i ujemnych w cząsteczce. Ta separacja ładunków umożliwia dipolom interakcję ze sobą, prowadząc do interakcji dipoli [20].

Siły Van der Waalsa obejmują siły przyciągania i odpychania, które istnieją między cząsteczkami, z wyłączeniem tych pochodzących z wiązań kowalencyjnych. Siły te obejmują interakcje między stałym dipolem, a odpowiadającym mu dipolem, a także dyspersje London'a. Dyspersja London'a powstaje z tymczasowych fluktuacji rozkładu elektronów w cząsteczkach, tworząc natychmiastowe dipole. Te tymczasowe dipole indukują sąsiednie cząsteczki do tworzenia komplementarnych dipoli, co skutkuje siłą przyciągania między nimi. Oddziaływania dipol-dipol i dyspersji London'a razem składają się na ogólne siły van der Waalsa, które odgrywają znaczącą rolę w określaniu właściwości i zachowania cząsteczek i materiałów [20].

Samoorganizacja cząsteczek organicznych wzbudziła duże zainteresowanie w dziedzinie nanotechnologii, ponieważ uważa się ją za obiecujące podejście do wydajnej produkcji urządzeń opartych na cząsteczkach, takich jak czujniki i obwody. Liczne nowe układy obejmujące oddziaływanie adsorbatów (cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni) z substratami wykazały wysoki poziom uporządkowania w dużej skali. Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) okazała się skutecznym narzędziem do badania właściwości strukturalnych i elektronicznych tych układów na poziomie submolekularnym [21]. W wielu przypadkach wiązania wodorowe odgrywają kluczową rolę jako podstawowa interakcja między cząsteczkami, regulująca ich samoorganizację [22]. Wykorzystanie selektywności i kierunkowości wiązań wodorowych pozwala na indywidualne projektowanie nanostruktur przy użyciu określonych bloków budulcowych kierowanych przez te siły, co jest atrakcyjną perspektywą. Wśród różnych samoorganizujących się systemów szczególnie intrygujące są

str. 14

otwarte struktury, które wykazują luźno upakowane układy. Struktury te działają jak systemy gospodarz-gość, posiadające okresowe puste przestrzenie zdolne do włączania odpowiednich gatunków do równoważnych komórek. Ta właściwość otwiera możliwości dla szeregu zastosowań i dalszych badań w tej dziedzinie.

Polimorfizm

Termin polimorfizm odnosi się do układu krystalicznego, w którym substancja może istnieć w strukturach charakteryzujących się różnymi komórkami elementarnymi, ale gdzie każda z form składa się z dokładnie tego samego składu pierwiastkowego [23].

Tabela 1 zawiera listę kilku z tych właściwości. Różnice w upakowaniu molekularnym spowodowane różnicami w wymiarach, kształcie, symetrii, pojemności (liczbie cząsteczek) i objętościach pustych komórek elementarnych różnych polimorfów przyczyniają się do ich różnych właściwości fizycznych. Właściwości te obejmują objętość cząsteczkową, objętość molową (uzyskaną przez pomnożenie objętości cząsteczkowej przez liczbę Avogadro), gęstość, współczynnik załamania światła wzdłuż określonych osi kryształu, przewodność cieplną, przewodność elektryczną i higroskopijność. Różnice temperatur topnienia między odmianami polimorficznymi wynikają z odmiennych interakcji kooperacyjnych między cząsteczkami w stanie stałym w porównaniu ze stanem ciekłym. Ponadto można zaobserwować różnice we właściwościach spektroskopowych, właściwościach kinetycznych i niektórych właściwościach powierzchni. Zróżnicowane upakowanie i interakcje międzycząsteczkowe między polimorfami również prowadzą do różnic we właściwościach termodynamicznych, które następnie wpływają na ich właściwości mechaniczne [24].

Obecność wielu struktur krystalicznych, danego związku zwanych polimorfami, powoduje różnorodne właściwości fizyczne wykazywane przez te ciała stałe. Tabela 1 zawiera listę kilku z tych właściwości. Różnice w upakowaniu molekularnym spowodowane różnicami w wymiarach, kształcie, symetrii, pojemności (liczbie cząsteczek) i obecności pustych przestrzeni w komórkach elementarnych różnych polimorfów przyczyniają się do ich różnych właściwości fizycznych. Właściwości te obejmują objętość cząsteczkową, objętość molową (uzyskaną przez pomnożenie objętości cząsteczkowej przez liczbę Avogadro), gęstość,

współczynnik załamania światła wzdłuż określonych osi kryształu, przewodność cieplną, przewodność elektryczną i higroskopijność. Różnice temperatur topnienia między odmianami polimorficznymi wynikają z odmiennych interakcji kooperacyjnych między cząsteczkami w stanie stałym w porównaniu ze stanem ciekłym. Ponadto można zaobserwować różnice we właściwościach spektroskopowych, właściwościach kinetycznych i niektórych właściwościach powierzchni. Zróżnicowane upakowanie i interakcje międzycząsteczkowe między polimorfami również prowadzą do różnic we właściwościach termodynamicznych, które następnie wpływają na ich właściwości mechaniczne.

Te rozbieżności we właściwościach fizycznych między postaciami krystalicznymi układów polimorficznych zyskały duże zainteresowanie w dziedzinie nauk farmaceutycznych. Wynika to z faktu, że różnice te mogą mieć wpływ na przetwarzanie, formułowanie i dostępność leków. Kwestie regulacyjne stają się w takich sytuacjach kluczowe i mogą znacząco wpłynąć na ścieżkę rozwoju substancji leczniczej [25, 26].

Badanie polimorfizmu kryształów zapewnia wgląd w czynniki rządzące tworzeniem, stabilnością i właściwościami materiałów. Pozwala przewidywać i kontrolować przemiany polimorficzne, rozumieć wpływ struktury krystalicznej na reaktywność oraz dostosowywać materiały o pożądanym właściwościach funkcjonalnych. Możliwość manipulowania polimorfizmem kryształów otwiera możliwości projektowania, optymalizacji i dostosowywania materiałów w celu spełnienia określonych wymagań aplikacyjnych. Ponadto umożliwia opracowywanie nowych materiałów o ulepszonych parametrach, zwiększonej stabilności i unikalnych funkcjonalnościach.

Polimorfizm ma duże znaczenie w materiałoznawstwie ze względu na jego znaczący wpływ na stabilność, reaktywność i właściwości użytkowe materiałów. Zrozumienie związku między strukturą krystaliczną a zachowaniem materiału umożliwia projektowanie materiałów o dostosowanych właściwościach i ulepszonych parametrach w szerokim zakresie zastosowań obejmujących farmację, katalizę, elektronikę i nie tylko.

Tabela 1. Właściwości fizyczne, które różnią się między formami krystalicznymi systemu polimorficznego.

Właściwości upakowania	Gęstość i objętość molowe
	Współczynnik refrakcji
	Przewodność: temperatura i elektryczna

	Higroskopijność
Właściwości termodynamiczne	Temperatura topnienia i sublimacji Energia wewnętrzna lub struktury Entalpia Pojemność cieplna Entropia Wolna Energia i Potencjał Chemiczny Aktywność Termodynamiczna Prężność par Rozpuszczalność
Właściwości spektroskopowe	Przejścia stanów elektronowych Przejścia stanów wibracyjnych Przejścia jądrowych stanów spinowych
Właściwości kinetyczne	Rozpuszczalność Stabilność Szybkość reakcji w stanie stałym
Właściwości powierzchniowe	Wolna energia powierzchni Napięcie międzyfazowe Morfologia kryształu
Właściwości mechaniczne	Twardość Wytrzymałość na rozciąganie

Cienkie warstwy i Epitaksja

Cienkie warstwy to filmy materiału o grubości od nanometrów do mikrometrów, a ich kontrolowana synteza, znana jako osadzanie, jest kluczowym krokiem w różnych zastosowaniach. Dobrze znanym przykładem jest lustro, w którym cienka metalowa powłoka na odwrocie szklanej tafli tworzy odbijającą powierzchnię. W przeszłości lustra wytwarzano poprzez srebrzenie, ale obecnie do osadzania metalu stosuje się nowoczesne techniki, takie jak napyłanie katodowe.

W XX wieku postęp w technikach osadzania cienkich warstw doprowadził do znaczących przełomów technologicznych. Należą do nich magnetyczne nośniki zapisu, urządzenia półprzewodnikowe, zintegrowane elementy pasywne, diody LED, powłoki optyczne (takie jak powłoki antyrefleksyjne), trwałe powłoki narzędzi skrawających, a także cienkowarstwowe ogniwa słoneczne i akumulatory do wytwarzania i magazynowania energii. Technologia cienkowarstwowa znajduje również zastosowanie w farmaceutykach, zwłaszcza w cienkowarstwowym systemach dostarczania leków. Zbiór cienkich warstw ułożonych razem jest określany jako wielowarstwowy.

Poza praktycznymi zastosowaniami cienkie warstwy odgrywają kluczową rolę w eksploracji i opracowywaniu materiałów o unikalnych właściwościach. Umożliwiają badanie zjawisk takich jak multiferroiczność i tworzenie supersieci do badania efektów kwantowych.

Epitaksja jest rodzajem procesów i zastosowań osadzania cienkowarstwowego filmów koncentrującym się na tak zwanym epitaksjalnym wzroście materiałów, czyli osadzeniu krystalicznych cienkich warstw, które rosną zgodnie z krystaliczną strukturą podłoża. Słowo epitaksja, wywodzi się od przedrostka „epi-” oznaczającego „na wierzchu”, jest to proces wzrostu kryształów lub osadzania się materiału, który obejmuje tworzenie nowych warstw krystalicznych o określonych orientacjach w stosunku do warstwy substratu. Powstały film krystaliczny jest filmem epitaksjalnym lub warstwą epitaksjalną. Dopasowanie między warstwą epitaksjalną a warstwą substratu jest określone przez orientację sieci krystalicznej odpowiednich materiałów. W większości przypadków nowo utworzona warstwa jest krystaliczna, a każdy obszar struktury krystalicznej warstwy powierzchniowej musi mieć dobrze określoną orientację względem struktury krystalicznej podłoża. Epitaksja może obejmować struktury monokrystaliczne, chociaż przypadki epitaksji od ziarna do ziarna obserwowano w filmach polikrystalicznych. W zastosowaniach technologicznych na ogół preferowane jest osiągnięcie epitaksji jednodomenowej, w której kryształ warstwy powierzchniowej rosną z pojedynczą, dobrze określoną orientacją w stosunku do kryształu podłoża. Epitaksja ma również znaczenie we wzroście struktur supersieci.

Jednym z głównych komercyjnych zastosowań warstw epitaksjalnych jest przemysł półprzewodników, gdzie filmy półprzewodnikowe są hodowane epitaksjalnie na płytkach podłoża półprzewodnikowego. W przypadku wzrostu epitaksjalnego warstwy na powierzchni płytki podłoża, sieć warstwy epitaksjalnej będzie miała określoną orientację w stosunku do sieci krystalicznej płytki podłoża, tj. wskaźnik [001] Millera filmu będzie dopasowany z indeksem [001] podłoża [27]. W najprostszym przypadku warstwa epitaksjalna może być

str. 18

kontynuacją dokładnie tego samego związku półprzewodnikowego co podłoże; nazywa się to homoepitaksją. W przeciwnym razie warstwa epitaksjalna będzie się składać z innego związku; nazywa się to heteroepitaksją.

Epitaksję można podzielić na różne typy: homoepitaksję, heteroepitaksję, homotopotaksję, heterotopotaksję, pendeo-epitaksję i epitaksję od ziarna do ziarna.

- Homoepitaksja obejmuje wzrost krystalicznej warstwy na podłożu lub warstwie wykonanej z tego samego materiału. Służy do wytwarzania czystszych filmów niż podłoże oraz do tworzenia warstw o różnym stopniu domieszkowania.
- Homotopotaksja jest podobna do homoepitaksji, ale wzrost cienkowarstwowy nie ogranicza się do dwóch wymiarów. Samo podłoże jest wykonane z materiału cienkowarstwowego.
- Heteroepitaksja jest wykonywana z różnymi materiałami, gdzie krystaliczny film narasta na krystalicznym podłożu lub filmie z innego materiału. Ta metoda umożliwia wzrost warstw krystalicznych, które w innym przypadku byłyby trudne do uzyskania, oraz wytwarzanie zintegrowanych warstw krystalicznych z różnych materiałów.
- Heterotopotaksja jest podobna do heteroepitaksji, ale wzrost cienkowarstwowy nie ogranicza się do dwóch wymiarów. Podłoże i materiał cienkowarstwowy mają podobne struktury.
- Pendeo-epitaksja to proces, w którym warstwa heteroepitaksjalna rośnie jednocześnie pionowo i poprzecznie. Przykładem pendeo-epitaksji jest wzrost nanowstążek grafenu osadzonych w heksagonalnym azotku boru [28].
- Epitaksja „ziarno do ziarna” obejmuje wzrost epitaksjalny między ziarnami multikrystalicznej warstwy epitaksjalnej i zarodkowej [29]. Występuje, gdy warstwa nasion nie ma tekstury w płaszczyźnie, ale ma teksturę poza płaszczyzną, co skutkuje specyficzną teksturą wzdłuż każdego ziarna warstwy nasion z powodu dopasowania sieci.

Wzrost epitaksjalny można podzielić na trzy podstawowe mechanizmy (Rysunek 7): Volmer'a-Weber'a (VW), Frank'a-van der Merwe'a (FM) i Stranski'ego-Krastanov'a (SK).

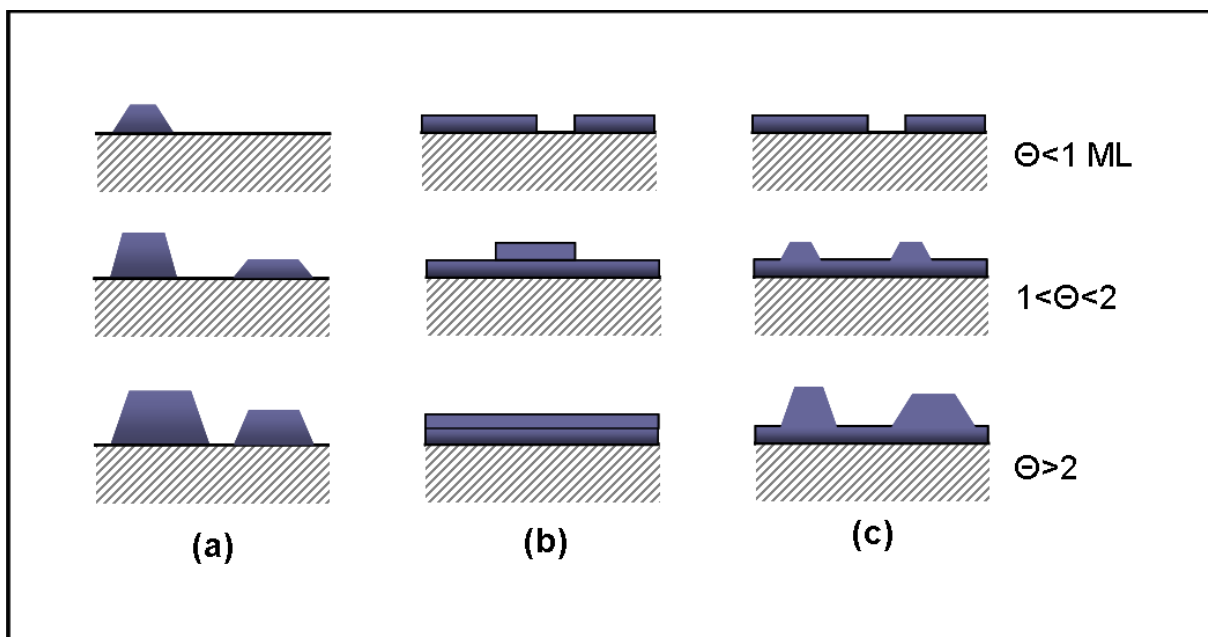
W warunkach wzrostu VW epitaksjalny film tworzy się z jąder 3D na powierzchni wzrostu. Tutaj interakcje między adsorbatami (osadzonym materiałem) są silniejsze niż interakcje adsorbentu z powierzchnią, co powoduje tworzenie się wysp w wyniku lokalnego

zarodkowania. Warstwa epitaksjalna jest następnie tworzona, gdy te wyspy łączą się ze sobą [30].

W trybie wzrostu FM istnieje równowaga między interakcjami adsorbat-powierzchnia i adsorbat-adsorbat. Ta równowaga sprzyja dwuwymiarowemu mechanizmowi wzrostu epitaksjalnego warstwa po warstwie lub stopniowemu przepływowi [31].

Mechanizm SK łączy w sobie aspekty trybów VW i FM. Początkowo wzrost następuje w trybie FM, prowadząc do powstania warstw 2D. Jednak po osiągnięciu krytycznej grubości wzrost przechodzi w system wzrostu wysp 3D podobny do VW [32].

W praktycznym wzroście epitaksjalnym proces często zachodzi w reżimie warunkach przesylenia, który odbiega od równowagi termodynamicznej. W rezultacie kinetyka adatomu staje się czynnikiem rządzącym zamiast termodynamiki, co prowadzi do dominacji wzrostu skokowego 2D.



Rysunek 7. Przekroje poprzeczne trzech głównych mechanizmów wzrostu cienkowarstwowego, A) Volmer'a-Weber'a (VW: tworzenie wysp), B) Frank'a-van der Merwe (FM: warstwa po warstwie) oraz C) Stranski-Krastanov (SK: warstwa-plus-wyspa). Każdy tryb jest pokazany dla kilku różnych wielkości pokrycia powierzchni, Θ .

Epitaksja, o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej, ma ogromne znaczenie w materiałoznawstwie. Oferuje wyjątkowe możliwości dostosowywania właściwości materiałów, tworzenia funkcjonalnych interfejsów i umożliwia integrację urządzeń, prowadząc do postępów w różnych dziedzinach.

Jedną z kluczowych zalet epitaksji jest możliwość precyzyjnej kontroli orientacji krystalograficznej i dopasowania sieci między warstwą, a podłożem. Ta kontrola pozwala na przeniesienie określonych właściwości krystalograficznych z podłoża na film, w wyniku czego powstają materiały o pożądanych właściwościach. Na przykład, poprzez epitaksjalny wzrost warstwy półprzewodnikowej na podłożu dopasowanym do sieci, możliwe jest uzyskanie materiału o podobnej strukturze krystalicznej i właściwościach elektronicznych jak podłoże. Umożliwia to integrację różnych materiałów o uzupełniających się właściwościach, takich jak łączenie półprzewodników grup III-V z podłożami krzemowymi do urządzeń optoelektronicznych. Epitaksja zapewnia zatem potężne narzędzie do dostosowywania właściwości materiałów i osiągnięcia pożądanych funkcjonalności. Jednak nawet niewielka różnica w stałych sieciowych warstwy i podłoża prowadzi do jej defektów.

Innym ważnym aspektem epitaksji jest tworzenie funkcjonalnych interfejsów. Precyzyjna kontrola wzrostu epitaksjalnego pozwala na tworzenie dobrze zdefiniowanych interfejsów między różnymi materiałami. Interfejsy te mogą wykazywać unikalne właściwości, które różnią się od materiałów masowych, oferując możliwości nowatorskich funkcji. Na przykład, poprzez epitaksjalny wzrost warstwy ferromagnetycznej na niemagnetycznym podłożu, możliwe jest stworzenie interfejsu magnetycznego o właściwościach innych niż poszczególne warstwy. Ma to znaczenie praktyczne dla spintroniki i magnetycznych urządzeń pamięci masowej. Epitaksja umożliwia projektowanie interfejsów o dostosowanych właściwościach, takich jak przewodność, magnetyzm czy przenoszenie ładunku, poszerzając możliwości tworzenia funkcjonalnych materiałów i urządzeń.

Epitaksja odgrywa również kluczową rolę w integracji urządzeń. Hodując cienkie warstwy różnych materiałów z precyzyjną kontrolą, możliwe jest wytwarzanie struktur wielowarstwowych i heterostruktur, umożliwiając integrację różnych komponentów w jednym urządzeniu. Jest to szczególnie ważne w dziedzinie elektroniki, gdzie epitaksja pozwala na integrację różnych materiałów półprzewodnikowych o określonych funkcjach. Na przykład wzrost epitaksjalny półprzewodników III-V na podłożach krzemowych umożliwia integrację szybkich tranzystorów i urządzeń optoelektronicznych na chipach krzemowych. Epitaksja umożliwia bezproblemową integrację różnych materiałów i funkcji, prowadząc do rozwoju zaawansowanych urządzeń o zwiększonej wydajności i funkcjonalności.

Ponadto epitaksja oferuje możliwości inżynierii naprężeń. Hodując film na podłożu z niedopasowaniem sieci, do filmu wprowadza się naprężenie, które może zmienić jego

właściwości. Inżynieria naprężeń pozwala na modyfikację właściwości materiału, takich jak struktura pasmowa [33].

Zrozumienie mechanizmów wzrostu cienkich warstw ma ogromne znaczenie w dziedzinie materiałoznawstwa. Obejmuje złożoną zależność między samoorganizacją, epitaksją i interakcjami powierzchniowymi, które wspólnie określają strukturalne, morfologiczne i funkcjonalne właściwości cienkich warstw.

Samoorganizacja, odgrywa kluczową rolę we wzroście cienkich warstw. Reguluje rozmieszczenie i uporządkowanie atomów lub cząsteczek podczas procesu osadzania, co prowadzi do powstania określonych struktur krystalicznych i morfologii. Dzięki zrozumieniu procesów samoorganizacji możliwe jest kontrolowanie wzrostu cienkich warstw i manipulowanie ich właściwościami. Jest to szczególnie istotne w zastosowaniach, w których rozmieszczenie atomów lub cząsteczek w nanoskali decyduje o funkcjonalności filmu, na przykład w elektronice organicznej, gdzie samoorganizacja sprzężonych cząsteczek wpływa na transport ładunku i wydajność urządzenia.

Z drugiej strony epitaksja to proces, w którym krystaliczny film jest hodowany na podłożu o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej. Odgrywa kluczową rolę w uzyskiwaniu wysokiej jakości filmów monokrystalicznych o pożądanych właściwościach. Epitaksja pozwala na przeniesienie właściwości krystalograficznych z podłoża na film, w wyniku czego powstają filmy o podobnych strukturach krystalicznych, parametrach sieci i orientacji. Zrozumienie mechanizmów wzrostu epitaksjalnego umożliwia kontrolowanie orientacji krystalograficznej, naprężeń i defektów w cienkich warstwach. Ta kontrola jest niezbędna do osiągnięcia pożądanych funkcjonalności w urządzeniach elektronicznych, optoelektronice i innych zastosowaniach, w których kluczowe znaczenie ma precyzyjne wyrównanie krystalograficzne i właściwości interfejsu.

Interakcje powierzchniowe również znacząco wpływają na wzrost cienkiej warstwy. Interakcja między rosnącym filmem a leżącą pod nim powierzchnią podłoża, jak również otaczającym środowiskiem, odgrywa kluczową rolę w określaniu zarodkowania, adhezji i kinetyki wzrostu filmu. Interakcje powierzchniowe mogą wpływać na tryb wzrostu (np. wzrost warstwa po warstwie lub wzrost wyspowy), morfologię powierzchni i jakość interfejsu film-podłoże. Zrozumienie i kontrolowanie tych interakcji powierzchniowych jest niezbędne do uzyskania wysokiej jakości, wolnych od defektów filmów o dostosowanych właściwościach. Ponadto interakcje powierzchniowe można wykorzystać do wywoływania

określonych funkcji, takich jak tworzenie samoorganizujących się monowarstw lub funkcjonalizacja powierzchni o pożądanych właściwościach chemicznych lub biologicznych.

Dzięki wszechstronnemu zrozumieniu mechanizmów wzrostu cienkich warstw i wzajemnych zależności między samoorganizacją, epitaksją i interakcjami powierzchniowymi, możliwy jest rozwój funkcjonalnych materiałów i urządzeń. Umożliwia precyzyjną kontrolę właściwości filmów, takich jak orientacja krystalograficzna, morfologia, grubość i charakterystyka interfejsu, które są krytyczne dla osiągnięcia pożądanych funkcjonalności w różnych zastosowaniach. Ponadto wiedza ta pozwala na optymalizację procesów wzrostu cienkich warstw, projektowanie nowych materiałów o dostosowanych właściwościach oraz rozwój zaawansowanych technologii w takich dziedzinach, jak elektronika, fotonika, konwersja energii i kataliza.

Badania cząsteczek organicznych i tlenku kobaltu

Związek między badaniami samoorganizacji i krystalizacji cząsteczek organicznych, a badaniem cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu polega na ich wspólnym skupieniu się na zrozumieniu właściwości strukturalnych i funkcjonalnych materiałów.

W przypadku cząsteczek organicznych badania samoorganizacji i krystalizacji mają na celu wyjaśnienie procesów, dzięki którym cząsteczki te organizują się w uporządkowane struktury. Obejmuje to badanie oddziaływań międzycząsteczkowych, zmian konformacyjnych i rozważań termodynamicznych, które regulują powstawanie określonych odmian polimorficznych kryształów. Badając samoorganizację i zachowanie krystalizacji cząsteczek organicznych, uzyskujemy wgląd w czynniki wpływające na ich stabilność, reaktywność i właściwości funkcjonalne. Ta wiedza ma kluczowe znaczenie dla projektowania i optymalizacji materiałów, ponieważ pozwala na kontrolę i manipulację strukturą i morfologią kryształu, ostatecznie wpływając na wydajność materiału w różnych zastosowaniach.

Z drugiej strony badanie cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu koncentruje się na zrozumieniu zmian strukturalnych i zachowania katalitycznego tych warstw w określonych warunkach reakcji. Cienkie warstwy tlenku kobaltu cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich różnorodne zastosowania w katalizie, konwersji energii i sensorach. Podczas utleniania alkoholu warstwa tlenku kobaltu ulega przemianom chemicznym i przegrupowaniom strukturalnym, które wpływają na jej aktywność katalityczną i selektywność. Badając zachowanie cienkiej warstwy w różnych warunkach reakcji, możliwe jest wyjaśnienie podstawowych mechanizmów i zidentyfikowanie czynników wpływających na jej wydajność katalityczną.

Związek między tymi dwoma obszarami badań polega na ich wspólnym celu, jakim jest zrozumienie podstawowych zasad rządzących zachowaniem się materiałów. Oba badania obejmują badanie samoorganizacji i właściwości strukturalnych materiałów, aczkolwiek w różnych kontekstach. Spostrzeżenia uzyskane z badań nad samoorganizacją i krystalizacją cząsteczek organicznych mogą dostarczyć cennej wiedzy na temat kontrolowania wzrostu i powstawania cienkich warstw tlenku kobaltu. Podobnie zrozumienie zachowania cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu może zapewnić wgląd w reaktywność i właściwości funkcjonalne filmu, co może pomóc w projektowaniu i syntezie cząsteczek organicznych do badań samoorganizacji i krystalizacji.

Ogólnie rzecz biorąc, badanie zarówno samoorganizacji, jak i badań krystalizacji cząsteczek organicznych i cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu przyczynia się do wszechstronnego zrozumienia zależności między strukturą a właściwościami materiałów. Łącząc te dwa obszary badawcze, można badać nowe możliwości projektowania materiałów, katalizy i konwersji energii, co ostatecznie prowadzi do opracowania zaawansowanych materiałów funkcjonalnych o dostosowanych właściwościach i zwiększonej wydajności.

Samoorganizacja, epitaksja i zmiany strukturalne to wspólne tematy, które obejmują zarówno aspekty badawcze samoorganizacji i badania krystalizacji cząsteczek organicznych, jak i badanie cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu. Tematy te mają istotne znaczenie dla projektowania materiałów i zastosowań katalitycznych, ponieważ zapewniają wgląd w kontrolę właściwości materiałów i poprawę wydajności katalitycznej.

Samoorganizacja, epitaksja i zmiany strukturalne to podstawowe tematy leżące u podstaw zarówno aspektów badawczych samoorganizacji i badań krystalizacji cząsteczek organicznych, jak i badania cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholu.

Tematy te są bardzo istotne w projektowaniu materiałów i zastosowaniach katalitycznych, ponieważ oferują cenny wgląd w kontrolę właściwości materiałów i optymalizację wydajności katalitycznej.

Samoorganizacja, proces, w którym cząsteczki lub atomy organizują się w uporządkowane struktury, odgrywa kluczową rolę w projektowaniu materiałów. W przypadku cząsteczek organicznych zrozumienie procesów samoorganizacji umożliwia manipulowanie polimorfami kryształów i precyzyjne dostrajanie właściwości materiałów, takich jak rozpuszczalność, reaktywność i zachowanie optoelektroniczne. Podobnie w badaniu cienkich warstw tlenku kobaltu procesy samoorganizacji wpływają na morfologię warstwy, orientację kryształów i właściwości międzyfazowe, z których wszystkie są kluczowymi czynnikami w zastosowaniach katalitycznych. Zdobywając głębsze zrozumienie samoorganizacji, możliwe jest projektowanie i synteza materiałów o dostosowanych funkcjonalnościach i ulepszonych parametrach.

Epitaksja, wzrost warstwy krystalicznej na podłożu o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej, to kolejny wspólny temat w obu aspektach badawczych. Epitaksja pozwala na precyzyjną kontrolę nad orientacją krystalograficzną, dopasowaniem sieci i właściwościami międzyfazowymi, umożliwiając przeniesienie pożądaných właściwości z podłoża na film. W kontekście cząsteczek organicznych wzrost epitaksjalny na określonych podłożach ułatwia kontrolę struktury krystalicznej, morfologii i właściwości transportu ładunku, prowadząc do ulepszonych funkcjonalności materiałów. Podobnie, w badaniu cienkich warstw tlenku kobaltu, epitaksja wpływa na orientację krystalograficzną filmu, odkształcenie i tworzenie się defektów, z których wszystkie są kluczowe w zastosowaniach katalitycznych, w których struktura powierzchni i układy atomowe dyktują aktywność katalityczną i selektywność. Wykorzystując wzrost epitaksjalny, naukowcy mogą dostosować właściwości materiału i zoptymalizować wydajność katalityczną.

Zmiany strukturalne stanowią kolejny ważny wspólny temat w obu obszarach badawczych. Zrozumienie i scharakteryzowanie zmian strukturalnych ma kluczowe znaczenie dla projektowania materiałów i zastosowań katalitycznych. W kontekście badań nad samoorganizacją podczas procesu krystalizacji zachodzą zmiany strukturalne, w wyniku których powstają różne odmiany polimorficzne kryształów o różnych właściwościach. Badanie tych zmian strukturalnych zapewnia wgląd w czynniki wpływające na stabilność materiału, reaktywność i właściwości funkcjonalne. Podobnie w badaniu cienkich warstw tlenku kobaltu podczas utleniania alkoholi zmiany strukturalne wynikają z przemian

str. 25

chemicznych i interakcji z reagentami. Zmiany te znacząco wpływają na zachowanie katalityczne filmu i można je wykorzystać do zwiększenia aktywności katalitycznej i selektywności. Dzięki zrozumieniu i kontrolowaniu zmian strukturalnych badacze mogą dostosowywać właściwości materiałów do określonych wymagań aplikacji i optymalizować systemy katalityczne.

Wspólne motywy samoorganizacji, epitaksji i zmian strukturalnych podkreślają ich znaczenie w projektowaniu materiałów i zastosowaniach katalitycznych. Tematy te zapewniają fundamentalny wgląd w kontrolę właściwości materiałów i poprawę wydajności katalitycznej. Badając te tematy zarówno w kontekście cząsteczek organicznych, jak i cienkich warstw tlenku kobaltu, można rozwijać materiałoznawstwo, opracowywać nowe materiały funkcjonalne i optymalizować systemy katalityczne pod kątem szerokiego zakresu zastosowań, w tym konwersji energii, zrównoważenia środowiskowego i syntezy chemicznej.

Hipoteza badawcza

Główne pytania badawcze, na które ma odpowiedzieć moja praca, są następujące:

1. W jaki sposób procesy samoorganizacji cząsteczek organicznych i krystalizacja różnych polimorfów wpływają na stabilność i właściwości funkcjonalne otrzymanych materiałów?
2. W jaki sposób zmiany strukturalne podczas samoorganizacji, epitaksji i wzrostu cienkich warstw wpływają na ogólną strukturę materiału, morfologię i właściwości międzyfazowe?
3. Jakie są podstawowe zasady i mechanizmy rządzące wzrostem cząsteczek organicznych i cienkich warstw tlenku kobaltu i jak wpływają one na właściwości materiału i zachowanie katalityczne?
4. Jakie są specyficzne efekty utleniania alkoholu na zmiany strukturalne cienkich warstw tlenku kobaltu i jak te zmiany odnoszą się do aktywności katalitycznej i selektywności filmu?

Odnosząc się do tych pytań badawczych i hipotez, badanie ma przyczynić się do zrozumienia procesów samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i zmian strukturalnych w materiałach oraz ich implikacji dla projektowania materiałów i zastosowań katalitycznych.

Metody Badawcze

Metody eksperymentalne zastosowane w tych badaniach odegrały kluczową rolę w badaniu procesów samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i zmian strukturalnych cząsteczek organicznych i cienkich warstw tlenku kobaltu. Metody te dostarczyły cennych informacji na temat właściwości i zachowania badanych materiałów, umożliwiając głębsze zrozumienie ich struktury i funkcjonalności. W tej sekcji przedstawimy krótki przegląd technik eksperymentalnych wykorzystanych w tych badaniach, w tym dyfrakcji rentgenowskiej i obliczeń DFT.

Dyfrakcja rentgenowska posłużyła jako narzędzie do charakteryzowania struktur krystalicznych cząsteczek organicznych i cienkich warstw tlenku kobaltu. Poddając próbki promieniowaniu rentgenowskiemu, byliśmy w stanie uzyskać wzory dyfrakcyjne, które dostarczają szczegółowych informacji o rozmieszczeniu atomów w materiałach. To pozwoliło nam określić ważne parametry, takie jak wymiary komórki elementarnej, położenie atomów i symetria kryształów. Dzięki starannej analizie i interpretacji danych uzyskaliśmy wgląd w procesy samoorganizacji, polimorfizm kryształów i wzrost epitaksjalny obserwowany w badanych systemach.

Uzupełniając techniki eksperymentalne, obliczenia teorii funkcjonału gęstości (DFT) odegrały kluczową rolę w wyjaśnieniu właściwości strukturalnych i energetycznych cząsteczek organicznych. DFT dostarczyło ram teoretycznych do przewidywania struktur molekularnych, energii konformacyjnych i energii sieci krystalicznej. Wykorzystując zaawansowane metody obliczeniowe, mogliśmy zbadać stabilność i preferencje różnych odmian polimorficznych kryształów oraz zrozumieć podstawowe czynniki wpływające na ich powstawanie podczas krystalizacji. Ponadto obliczenia DFT pozwoliły nam zbadać wzajemne oddziaływanie

między energią konformacyjną a energią sieci krystalicznej, rzucając światło na stabilność i właściwości określonych form polimorficznych.

Integracja danych dyfrakcji rentgenowskiej z obliczeniami DFT okazała się skutecznym podejściem w tych badaniach. Dane eksperymentalne posłużyły jako cenne narzędzie do walidacji dokładności teoretycznej.

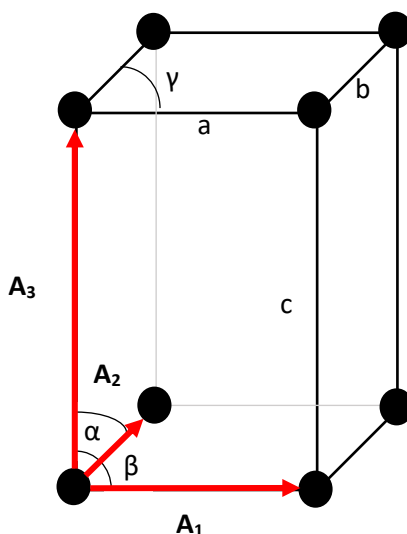
Dyfrakcja Rentgenowska

Ten rozdział służy jako wprowadzenie do dyfrakcji rentgenowskiej w charakterystyce strukturalnej, ze szczególnym uwzględnieniem badań z wykorzystaniem próbek monokrystalicznych. W przeciwieństwie do dyfrakcji proszkowej, która pozwala uzyskać pełne informacje strukturalne za jednym razem, eksperymenty na monokryształach wymagają skanowania dużych części przestrzeni odwrotnej. Zatem posiadanie wcześniejszej wiedzy na temat oczekiwanej struktury jest korzystne. Obliczanie pozycji refleksów Bragg'a znanych struktur, takich jak te znalezione w literaturze dotyczącej danych dyfrakcji proszkowej (m. in. symetria układu), może znacznie zmniejszyć wymagane próbkowanie przestrzeni odwrotności. Podczas gdy proste struktury, takie jak pojedyncze kryształy złota, można obliczyć ręcznie, złożone struktury, takie jak badany w tej pracy tlenek kobaltu, z licznymi atomami w komórce elementarnej, wymagają symulacji komputerowych.

Kryształ i sieć rzeczywista

Analizując pozycje pików i ich względne intensywności, można określić strukturę krystaliczną. Dodatkowo, w przypadku próbek cienkowarstwowych, kształt refleksu może dostarczyć dalszych informacji o morfologii próbki. Różne rodzaje nieporządku w filmie powodują poszerzenie pików Bragg'a w różnych kierunkach. W tym rozdziale wyjaśniono, w jaki sposób szczegółowa analiza kształtu refleksu pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o określonych typach nieporządku.

W idealnym kryształe występuje powtarzalny układ identycznych elementów składowych (atomów lub cząsteczek) w przestrzeni. Strukturę tę najlepiej opisuje siatka, która składa się z węzłów ułożonych okresowo. Sieć jest zdefiniowana przez trzy wektory translacji: A_1 , A_2 i A_3 . Te punkty sieci można przedstawić jako $R_n = n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3$, gdzie n_1 , n_2 i n_3 są dowolnymi liczbami całkowitymi. Każdy punkt sieci jest powiązany z identycznym zespołem atomów. Komórka elementarna kryształu jest równoległoscianem utworzonym przez wektory A_1 , A_2 i A_3 (patrz Rys. 8). Parametry sieci a , b , c (długości wektorów sieci) oraz α , β , γ (kąty między wektorami sieci) opisują charakterystykę dowolnej sieci.



Rysunek 8. Schemat prymitywnej komórki elementarnej kryształu. Komórka zdefiniowana jest przez równoległoscian zdefiniowany wektorami A_1 , A_2 i A_3 . Wektory posiadają odpowiednio normalne a , b , c . Z kombinacją kątów $\alpha = (A_2, A_3)$, $\beta = (A_1, A_3)$ oraz $\gamma = (A_1, A_2)$ można zdefiniować dowolną sieć.

$|u||v|\cos(u,v)$ do $A_1 \cdot A_3$ i $A_2 \cdot A_3$, możemy wyznaczyć składowe A_3 , oznaczone jako A_{31} i A_{32} . Trzecią składową, A_{33} , można znaleźć, biorąc pod uwagę moduł wektora: $c^2 = A_{31}^2 + A_{32}^2 + A_{33}^2$. Postępując zgodnie z tą procedurą, rzeczywiste wektory sieci przestrzennej są określone przez

$$A_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, A_2 = \begin{pmatrix} b \cdot \cos \gamma \\ b \cdot \sin \gamma \\ 0 \end{pmatrix}, A_3 = \begin{pmatrix} c \cdot \cos \beta \\ c \cdot (\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma / \sin \gamma) \\ \sqrt{c^2 - (A_{31}^2 + A_{32}^2)} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Objętość komórki elementarnej to po prostu objętość równoległoscianu określonego przez trzy osie:

$$V = A_1 (A_2 \times A_3) \quad (2)$$

Podstawy dyfrakcji rentgenowskiej

Promienie rentgenowskie wykazują dwa główne oddziaływania z elektronami w atomie lub cząsteczkami: absorpcję i rozpraszanie. W kontekście analizy strukturalnej rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego odgrywa kluczową rolę. Kiedy płaska fala promieniowania rentgenowskiego oddziałuje z elektronem, elektron podlega oscylacjom w odpowiedzi na pole elektryczne promieniowania rentgenowskiego, co powoduje emisję fali sferycznej. Ta emitowana fala sferyczna jest superpozycją fal wypromieniowanych przez wszystkie elektrony w próbce, tworząc mierzalny sygnał. Ze względu na to, że długość fali promieniowania rentgenowskiego jest podobna do odległości międzyatomowych w materii, dochodzi do interferencji, co prowadzi do wzorcowego rozkładu obserwowanej intensywności. Taki rozkład intensywności dostarcza informacji o strukturze atomowej próbki, pozwalając na jej rekonstrukcję [34, 35].

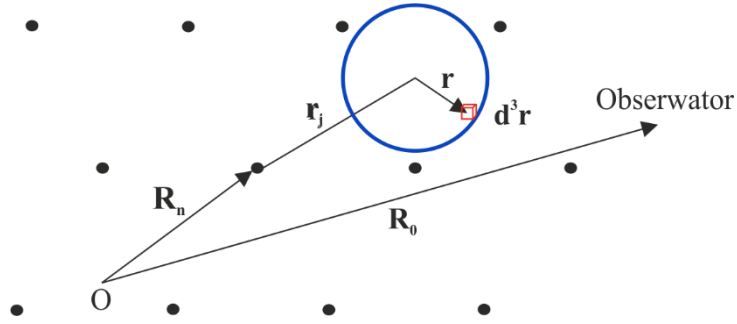
Podczas eksperymentu z rozpraszaniem promieniowania rentgenowskiego wiązka o wektorze falowym k_i jest kierowana w stronę próbki, zgodnie z kierunkiem jej propagacji. Wielkość wektora falowego jest określona przez długość fali wiązki wyrażoną wzorem $2\pi/\lambda$. Wiązka rozproszona, rozchodząca się w kierunku k_f , jest wychwytywana przez detektor. W tym konkretnym badaniu zbadano tylko rozpraszanie sprężyste, co oznacza, że padająca i rozproszona wiązka mają tę samą długość fali, co spełnia $|k_i| = |k_f|$. Aby uprościć analizę, warto zdefiniować transfer wektora falowego w następujący sposób:

$$q \equiv k_f - k_i \quad (3)$$

W eksperymencie z rozpraszaniem transfer wektora falowego q służy jako zmienna niezależna, pozwalając nam odwzorować intensywność rozproszenia w przestrzeni q , znanej również jako przestrzeń odwrotna.

Aby określić rozproszoną amplitudę z kryształu, bierzemy pod uwagę udział fal rozproszonych z każdego elektronu w kryształach, biorąc pod uwagę prawidłowe fazy. Obejmuje to sumowanie wszystkich komórek elementarnych n , wszystkich atomów j w każdej komórce elementarnej i całkowanie po gęstości elektronowej każdego atomu, która jest opisana przez ich odpowiednie funkcje falowe. Obserwowaną amplitudę rozproszenia $A(q)$ w odległości R_0 można zatem otrzymać za pomocą następującego równania [36]:

$$A(q) = A_0 \frac{e^2}{mc^2 R_0} \sum_n \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_j(r) \exp(iq \cdot (R_n + r_j + r)) d^3r \quad (4)$$



Rysunek 9. Rysunek ilustruje schematyczne przedstawienie elementu objętości d^3r użytego w całkowaniu opisanym w Równaniu 4. Element objętości jest określony przez sumę wektorów R_n , r_j i r . R_n reprezentuje wektor skierowany od początku kryształu (O) do n -tego punktu sieci, przedstawiony jako czarne kropki na rysunku. r_j wskazuje położenie j -tego atomu, reprezentowanego przez niebieskie kółko, względem n -tego punktu sieci. Wreszcie, r reprezentuje pozycję elementu objętości d^3r używanego do całkowania gęstości elektronowej atomu.

W równaniu A_0 reprezentuje amplitudę padającej wiązki, ρ_j oznacza gęstość elektronową j -tego atomu, a stałe e , m i c odnoszą się odpowiednio do ładunku elektronu, masy elektronu i prędkości światła. Położenie elementu objętości, po którym scałkowana jest gęstość elektronowa, jest określone przez sumę wektorów R_n , r_j i r . R_n wskazuje od początku do n -tej komórki elementarnej, r_j wskazuje od początku tej komórki elementarnej do środka j -tego atomu, a r oznacza położenie względem środka j -tego atomu. Proces rozpraszania przedstawiono na rysunku 9. Równanie ma zastosowanie w przybliżeniu kinematycznym, które zakłada słabe oddziaływanie między promieniowaniem rentgenowskim a kryształem. To przybliżenie pomija możliwość dalszego rozpraszania wiązki rozproszonej. Rozdzielając zmienne, Równania można wyrazić jako:

$$A(q) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_n \exp(iq \cdot R_n) \sum_j \exp(iq \cdot r_j) \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_j(r) \exp(iq \cdot r) d^3r \quad (5)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_n \exp(iq \cdot R_n) \sum_j \exp(iq \cdot r_j) f_j(q) \quad (6)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \sum_n \exp(iq \cdot R_n) \quad (7)$$

gdzie $f_j(q)$ jest nazywany atomowym czynnikiem, a $F(q)$ jest nazywany czynnikiem struktury.

Sieć Odwrotna

Jeśli rozważamy kryształ z komórkami elementarnymi N_1 , N_2 i N_3 wzdłuż osi kryształu A_1 , A_2 i A_3 , równanie 7 staje się:

$$A(q) = A_0 \frac{e^2}{mc^2 R_0} F(q) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(iq \cdot (n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3)) \quad (8)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{mc^2 R_0} F(q) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp(in_1 q \cdot A_1) \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp(in_2 q \cdot A_2) \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(in_3 q \cdot A_3) \quad (9)$$

gdzie rozdzieliliśmy okres w sumach, aby otrzymać iloczyn trzech niezależnych sum. Sumy te są prostymi szeregami geometrycznymi, dla których istnieje trywialne wyrażenie:

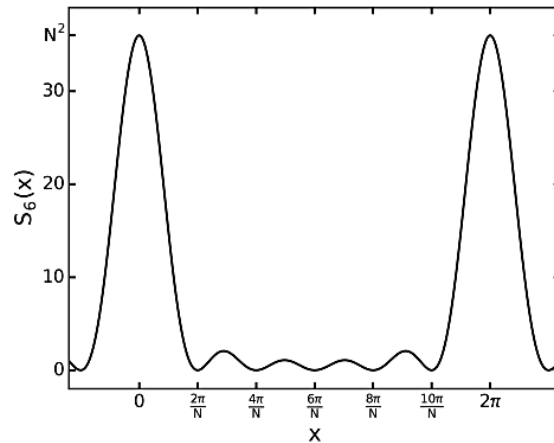
$$S_N(x) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(ixn) = \frac{1 - \exp(ixN)}{1 - \exp(ix)} \quad (10)$$

Z tym wyrażeniem $A(q)$ upraszcza się do:

$$A(q) = A_0 \frac{e^2}{mc^2 R_0} F(q) S_{N_1}(q \cdot A_1) S_{N_2}(q \cdot A_2) S_{N_3}(q \cdot A_3) \quad (11)$$

W eksperymencie rozpraszania intensywność mierzonego sygnału, oznaczona jako $I(q)$, jest bardziej interesująca niż amplituda. Jest to związane z kwadratem wielkości rozproszonej amplitudy, $|A(q)|^2$. Konkretnie, zmierzone natężenie jest proporcjonalne do iloczynu kwadratów wielkości funkcji interferencji szczeliny N , oznaczonych jako $|S_{N_1}(q \cdot A_1)|^2$, $|S_{N_2}(q \cdot A_2)|^2$ i $|S_{N_3}(q \cdot A_3)|^2$. Te funkcje interferencyjne, powszechnie stosowane w optyce, mają postać:

$$|S_n(x)|^2 = \frac{\sin^2(\frac{Nx}{2})}{\sin^2(\frac{x}{2})} \quad (12)$$



Rysunek 10. Funkcja interferencji szczeliny N dla $N = 6$. Funkcja ma maksima pierwotne oddalone od siebie o 2π i $N - 2$ maksima pomocnicze pomiędzy nimi. Najwyższa intensywność maksimów pierwotnych wynosi N^2 . Maksima pomocnicze mają okres $2\pi/N$

Rysunek 10 ilustruje funkcję szczeliny N dla $N = 6$. Funkcja ta wykazuje wyraźne piki o amplitudzie N^2 przy wielokrotnościach 2π , jednocześnie tworząc $N - 2$ drugorzędowych maksimów pośrednich. Odstęp między tymi drugorzędnymi maksimami wynosi $2\pi/N$. Gdy N zbliża się do nieskończoności, funkcja dąży do szeregu funkcji δ oddzielonych 2π . Aby otrzymać maksimum intensywność, konieczne jest jednoczesne spełnienie warunków Laue'go:

$$q \cdot A_1 = 2\pi H \quad (13)$$

$$q \cdot A_2 = 2\pi K \quad (14)$$

$$q \cdot A_3 = 2\pi L \quad (15)$$

Gdzie H, K, L są liczbami całkowitymi nazywanymi wskaźnika Miller'a.

Warunki Laue'go mogą jednocześnie być spełnione przez:

$$q = HB_1 + KB_2 + LB_3 \quad (16)$$

jeśli wektory B_i mają własność $B_i \cdot A_j = 2\pi\delta_{ij}$. Uzyskanie takiego zestawu wektorów z rzeczywistych wektorów sieci przestrzennej A_i jest proste:

$$B_1 = \frac{2\pi}{V}(A_2 \times A_3) \quad (17)$$

$$B_2 = \frac{2\pi}{V}(A_3 \times A_1) \quad (18)$$

$$B_3 = \frac{2\pi}{V} (A_1 \times A_2) \quad (19)$$

Jeśli porównamy Równanie 16 z równaniem: $R_n = n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3$, zauważymy, że mają one tę samą postać. Podobnie jak w rzeczywistej sieci przestrzennej, która opisuje okresowe powtarzanie się komórki elementarnej kryształu w przestrzeni, mamy również siatkę punktów w odwrotnej przestrzeni, w których promienie rentgenowskie są rozpraszane. Indeksy Miller'a H, K, L są powszechnie używane do oznaczania pozycji w przestrzeni odwrotnej. Jednak do obliczeń, zwłaszcza gdy mamy do czynienia z wieloma strukturami, q jest często bardziej odpowiednie. Dlatego wygodnie jest wprowadzić macierz transformacji M , która pozwala na konwersję z przestrzeni HKL do przestrzeni q .

$$M = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{21} & B_{31} \\ B_{12} & B_{22} & B_{32} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Mając zdefiniowaną macierz M , możemy zastosować proste operacje algebraiczne do obliczenia odwrotności M , umożliwiając konwersję między przestrzenią HKL a przestrzenią q w obu kierunkach.

$$q = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}, \quad (21)$$

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = M^{-1} \cdot \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}, \quad (22)$$

Atomowy Czynniki i Czynniki Struktury

Atomowy czynnik reprezentuje transformatę Fouriera gęstości elektronowej atomu. Zazwyczaj gęstość elektronowa atomu wykazuje symetrię sferyczną, co oznacza, że zależy wyłącznie od wielkości $Q \equiv |q|$ transferu wektora falowego. Ponadto na czynnik atomu wpływa energia fotonu E_{ph} i można go wyrazić w następujący sposób:

$$f(Q, E_{ph}) = f_0(Q) + f'(E_{ph}) + if''(E_{ph}), \quad (23)$$

Współczynniki korekcji dyspersji f' i f'' mają zauważalny wpływ na czynniki atomowe, głównie w pobliżu krawędzi absorpcji. Jednak dla celów tej pracy, gdzie wszystkie

eksperymenty przeprowadzono przy stałych energiach fotonów z dala od jakichkolwiek przejść atomowych, te składniki korekcji można pominąć. Stąd dobrym przybliżeniem jest użycie $f(Q, E_{ph}) = f_0(Q)$, gdzie wartości $f_0(Q)$ dla wszystkich atomów są dostępne w formie tabelarycznej. Alternatywnie, wartości te można wygodniej przybliżyć za pomocą:

$$f_0(Q) = c + \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \exp\left(-b_i \left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2\right), \quad (24)$$

Współczynniki c , a_i , b_i w powyższym wyrażeniu wyznaczono poprzez dopasowanie do wartości z tabeli [37].

W rzeczywistej sieci przestrzennej pozycje odwrotnych punktów sieci są określone przez symetrię sieci. Jednak względne intensywności w tych punktach sieci są określone przez współczynnik struktury. Współczynnik struktury uwzględnia symetrię podstawy i jest określony wzorem:

$$F(q, E_{ph}) = \sum_j \exp(iq \cdot r_j) f_j(Q, E_{ph}) \quad (25)$$

Położenie j -tego atomu w podstawie względem każdego punktu sieci jest określone za pomocą współrzędnych ułamkowych w odniesieniu do wektorów sieci. Współrzędne ułamkowe są podane przez:

$$r_j = x_j A_1 + y_j A_2 + z_j A_3, \quad (26)$$

Podstawiając wyrażenia na r_j i q (16) do Równania 25, otrzymujemy uproszczone i wygodne wyrażenie na współczynnik struktury:

$$F(H, K, L, E_{ph}) = \sum_j f_j(Q(H, K, L), E_{ph}) \cdot \exp(2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)) \quad (27)$$

Truncation Rod

W eksperymentach z powierzchniowym rozpraszaniem promieniowania rentgenowskiego powszechnie stosuje się monokryształy z powierzchnią, która jest specjalnie cięta wzdłuż określonego kierunku krystalicznego. Ta powierzchnia jest starannie polerowana, aby uzyskać bardzo płaską powierzchnię o znanej orientacji osi krystalicznej. Często przeprowadza się dodatkowe zabiegi, takie jak napyłanie katodowe i wyżarzanie, w

celu dalszego udoskonalenia powierzchni w skali długości atomowej. Na tej granicy występuje złamana symetria, co skutkuje niezerową intensywnością obserwowaną między refleksami Bragg'a wzdłuż kierunku normalnego powierzchni. Te wydłużone cechy są określane jako Truncation Rods (CTR). Rozkład intensywności między refleksami Bragg'a jest bardzo wrażliwy na charakterystykę powierzchni, a kształt CTR można analizować, dopasowując model struktury powierzchni kryształu. Jednak w przypadkach, gdy próbka nie jest wystarczająco jednorodna lub powierzchnia jest zbyt chropowata, CTR może być niewidoczny (niska intensywność rozpraszania rentgenowskiego) lub zbyt złożony, aby można go było dokładnie przeanalizować. W tej pracy zbadano tlenek kobaltu osadzony na dobrze zdefiniowanych monokryształach Au(111). Pomimo epitaksjalnego związku między filmami, a podłożem, próbki wykazywały niejednorodność, która uniemożliwiała wyraźną obserwację i analizę ROD'ów (CTR zmodyfikowany naniesieniem innej warstwy). W poniższej sekcji opisano alternatywne podejście do uzyskiwania informacji wrażliwych na powierzchnię dla takich systemów.

Dyfrakcja powierzchniowa nieidealnych cienkich filmów

Jeśli cienka warstwa epitaksjalna jest zbyt niejednorodna, aby wykazywać widoczny ROD, a na skanie obserwuje się tylko serię refleksów Bragg'a, nadal można uzyskać cenne informacje o warstwie, przeprowadzając szczegółowe analizy refleksów Bragg'a i ich kształtu. Aby ułatwić analizę danych, często wygodniej jest przekształcić współrzędne q na dwie składowe: q_{\parallel} (równoległa do powierzchni) i q_{\perp} (prostopadła do powierzchni). Transformacja ta pozwala na bezpośrednie porównanie danych uzyskanych z refleksów równoważnych symetrii. Co więcej, kierunki te są szczególnie istotne w analizie kształtów refleksów.

$$q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \quad (28)$$

$$q_{\perp} = q_z \quad (29)$$

Naprężenia

Naprężenie osadzonego filmu jest łatwo mierzalnym parametrem, ponieważ można je określić na podstawie pozycji refleksu. W tej pracy przyjmujemy konwencję definiowania odkształcenia w płaszczyźnie ε_{\parallel} i odkształcenia poza płaszczyzną ε_{\perp} w następujący sposób:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{q_{\parallel,b}}{q_{\parallel}} - 1 = \frac{a-a_b}{a_b} \quad (30)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{q_{\perp,b}}{q_{\perp}} - 1 = \frac{c-c_b}{c_b} \quad (31)$$

Naprężenia w płaszczyźnie ε_{\parallel} i odkształcenie poza płaszczyzną ε_{\perp} użyte w tej pracy są zdefiniowane w kategoriach charakterystycznych skal długości a/c kryształu odpowiednio w kierunkach w płaszczyźnie/poza płaszczyzną, oraz odpowiadającymi im $q_{\parallel/\perp}$ w przestrzeni odwrotnej. Indeks dolny „b” wskazuje odpowiednie wartości „bulk” uzyskane z literatury.

Wielkość kryształów

Szerokość refleksów Bragg’a dostarcza informacji o przestrzennym zasięgu materiału krystalicznego, który wykazuje dokładną symetrię translacyjną. Te charakterystyczne długości można wykorzystać do oszacowania grubości filmu i wymiarów poprzecznych kryształitów w filmie. Rozważając funkcję interferencji N -szczelin $|S_N(qa)|^2$ (Równanie 12), możemy wyjaśnić tę zależność. W idealnym przypadku intensywność wynosi zero dla wszystkich wartości q , które są wielokrotnościami $2\pi/N_a$, z wyjątkiem wielokrotności $2\pi/a$, które odpowiadają pozycjom maksimum pierwotnych (jak pokazano na rys. 10). Dlatego pełna szerokość w połowie maksimum (FWHM) głównych pików wynosi $4\pi/N_a$, a jako dobre przybliżenie FWHM Γ jest równe $2\pi/N_a$. Chociaż nie możemy określić analitycznego wyrażenia na szerokość funkcji N -szczeliny, możemy ją obliczyć numerycznie. Dla $N = 2$ FWHM Γ jest równe $2\pi/N_a$. Przy większych wartościach N szerokość maleje i nasycy się przy $\Gamma \approx 0,89 (2\pi/N_a)$. Wartości te są prawdziwe dla idealnych kryształów, w których kryształ jest doskonale skorelowany w ściśle określonym obszarze przestrzennym opisanym funkcjami kroku. Jednak w rzeczywistości funkcja korelacji wykazuje stopniowy spadek, modyfikując zależność między Γ i N . W tej pracy nie było możliwe wyznaczenie funkcji korelacji ze

względu na dominujące efekty niejednorodności filmu. Główne wyzwanie wynika z superpozycji wkładów z dużej liczby krystalitów o różnych rozmiarach i orientacji, co prowadzi do poszerzenia pików w różnych kierunkach i komplikuje ich kształt. Dla uproszczenia przyjęliśmy ostre obcięcie krystalitów i zastosowaliśmy zależność $\Gamma = 2\pi/N_a$ dla szerokości pików wynikającej ze skończonej wielkości krystalitów w całej tej pracy. Biorąc pod uwagę, że a reprezentuje długość rzeczywistej osi przestrzennej kryształu, zasięg kryształu w tym kierunku jest określony wzorem $d = N_a$. Otrzymujemy zatem $d = 2\pi/\Gamma$. Podobnie rozmiar kryształów w kierunkach w płaszczyźnie i poza płaszczyznę jest określony wzorem:

$$d_{\parallel} = 2\pi/\Gamma_{\parallel} \quad (32)$$

$$d_{\perp} = 2\pi/\Gamma_{\perp} \quad (33)$$

Tutaj Γ_{\parallel} i Γ_{\perp} reprezentują odpowiednio szerokości pików w kierunkach w płaszczyźnie i poza płaszczyznę. Dla wszystkich eksperymentów przedstawionych w tej pracy nie można było uzyskać funkcji rozkładu wielkości, więc Γ zinterpretowano jako średnią szerokość pików, a uzyskane wymiary krystalitów również zinterpretowano jako wartości średnie.

Teoria Funkcjonału Gęstości

Teoria funkcyjonału gęstości (DFT) to potężna metoda obliczeniowa używana do badania struktury elektronowej, właściwości i zachowania układów molekularnych i nowych materiałów. Zapewnia ramy teoretyczne do zrozumienia interakcji między atomami i elektronami, umożliwiając dokładne przewidywanie różnych właściwości i zjawisk.

Obliczenia Kohn'a-Sham'a (KS) są podobne do obliczeń Hartree-Fock'a, ale istnieje zasadnicza różnica. W podejściu KS potencjał efektywny definiuje się w taki sposób, że gęstość jednocząstkowa $\rho(\mathbf{r})$ jest dokładnie gęstością układu. Na podstawie twierdzenia Hohenberg'a-Kohn'a energię stanu podstawowego można wyrazić jako:

$$E = T_s + U + V_{nuc} + E_{xc}[\rho] \quad (34)$$

gdzie T_s to energia orbitali KS, U to energia Hartree (lub Coulomba), V_{nuc} reprezentuje przyciąganie do jąder atomowych, a $E_{xc}[\rho]$ obejmuje wszystkie inne wkłady, które sprawiają,

że powyższe równanie jest dokładne. Aby znaleźć orbitale minimalizujące energię, dochodzimy do dobrze znanych równań KS:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right)\varphi_j(r) = \epsilon_j\varphi_j(r) \quad (35)$$

i

$$v_s(r) = v_{nuc}(r) + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{XC}[\rho] \quad (36)$$

gdzie $v_s(r)$ to potencjał KS, $v_{nuc}(r)$ reprezentuje potencjał jądrowy, $\varphi_j(r)$ to orbitale KS, ϵ_j to odpowiadające im energie orbitalne, $\rho(r)$ to gęstość elektronów, a $v_{XC}(r)$ to pochodna funkcyjna energii wymiany-korelacji (XC) względem gęstości. Równania te tworzą zamknięty zestaw samospójnych równań, które można rozwiązać w celu uzyskania dokładnej struktury elektronowej bez konieczności bezpośredniego obliczania odpychania elektron-elektron.

Jedną z kluczowych zalet DFT jest możliwość przewidywania szerokiego spektrum właściwości, w tym geometrii molekularnych, energii, częstotliwości drgań i struktur elektronowych. Pozwala naukowcom badać stabilność różnych konformacji molekularnych, energetykę reakcji chemicznych oraz wpływ czynników zewnętrznych, takich jak temperatura i ciśnienie [38, 39].

DFT szczególnie dobrze nadaje się do badania układów krystalicznych, gdzie może dokładnie przewidywać struktury krystaliczne, parametry sieci i właściwości objętościowe. Może również zapewnić wgląd w powstawanie odmian polimorficznych i stabilność termodynamiczną różnych form krystalicznych.

Należy jednak zauważyć, że obliczenia DFT podlegają pewnym przybliżeniom i ograniczeniom. Obejmują one wybór funkcjonału wymiany-korelacji, traktowanie sił dyspersji i rozmiar badanego systemu. Aby rozwiązać niektóre z tych ograniczeń i poprawić dokładność wyników, można zastosować zaawansowane techniki obliczeniowe, takie jak funkcjonały hybrydowe lub poprawki post-DFT.

Podstawowe założenie i przybliżenia w DFT

Teoria funkcjonału gęstości (DFT) opiera się na kilku podstawowych zasadach i przybliżeniach, które pozwalają na wydajne i dokładne obliczenia struktury elektronowej cząsteczek i ciał stałych. Tutaj omówione zostaną kluczowe zasady i przybliżenia związane z DFT, w tym funkcjonał korelacji wymiany.

- Gęstość elektronów: W DFT nacisk kładziony jest na gęstość elektronów, a nie na funkcję falową poszczególnych elektronów. Gęstość elektronów jest łatwiejszą do oszacowania wielkością i zgodnie z twierdzeniem Hohenberg'a-Kohn'a jednoznacznie określa potencjał zewnętrzny i całkowitą energię układu [40].
- Równania Kohn'a-Sham'a: Równania Kohn'a-Sham'a są kluczowe dla obliczeń DFT. Wprowadzają zestaw pomocniczych nieoddziałujących elektronów, które mają taką samą gęstość elektronową jak rzeczywisty układ oddziałujący. Rozwiązywanie tych równań samospójnie zapewnia elektronowe funkcje falowe i energie [41].
- Funkcjonał korelacyjno-wymienny: Funkcjonał korelacyjno-wymienny przybliża efekty oddziaływań elektron-elektron, które nie są wyraźnie uwzględnione w równaniach Kohn'a-Sham'a. Łączy termin wymiany, który odpowiada za zasadę wykluczenia Pauliego, oraz termin korelacji, który opisuje oddziaływania elektron-elektron poza przybliżeniem pola średniego. Teoria średniego pola (MFT), znana również jako teoria pola samozgadniającego, to podejście teoretyczne stosowane do badania zachowania wielowymiarowych modeli losowych lub stochastycznych. Zapewnia uproszczony opis złożonych systemów poprzez przybliżenie interakcji między poszczególnymi komponentami za pomocą wartości średnich lub pól średnich.
- Lokalna aproksymacja gęstości (LDA) i uogólniona aproksymacja gradientu (GGA): Najprostszą formą funkcjonału korelacji wymiennej jest aproksymacja lokalnej gęstości (LDA), która zakłada, że energia korelacji wymiennej w każdym punkcie w przestrzeni zależy tylko od lokalnej gęstości elektronów. Funkcjonały uogólnionego przybliżenia gradientu (GGA) zawierają dodatkowe informacje o gradiencie gęstości, aby poprawić dokładność [42].
- Poza LDA i GGA: chociaż funkcjonały LDA i GGA są szeroko stosowane, mają one ograniczenia w dokładnym opisywaniu niektórych typów systemów, takich jak te z silnymi korelacjami elektronów lub siłami dyspersyjnymi. Zaawansowane

funkcjonały, takie jak funkcyjonały hybrydowe lub funkcyjonały meta-GGA, zawierają bardziej wyrafinowane przybliżenia w celu rozwiązania tych ograniczeń [43, 44].

- Siatka obliczeniowa: Obliczenia DFT wymagają dyskretyzacji elektronicznych funkcji falowych na siatce obliczeniowej. Wybór gęstości siatki wpływa na dokładność i wydajność obliczeniową obliczeń. Drobne siatki są potrzebne do dokładnego uchwycenia szybkich zmian gęstości elektronów, ale wiążą się one ze zwiększonymi kosztami obliczeniowymi.

Należy zauważyć, że obliczenia DFT mają charakter przybliżony i opierają się na różnych przybliżeniach, aby obliczenia były wykonalne w realnym czasie. Wybór funkcyjonału korelacji wymiany i gęstości siatki może mieć wpływ na dokładność wyników. Dokładna walidacja z danymi eksperymentalnymi i obliczeniami porównawczymi ma kluczowe znaczenie dla oceny wiarygodności uzyskanych wyników.

Zalety stosowania metod DFT

Korzyści z zastosowania teorii funkcyjonału gęstości (DFT) do przewidywania struktur, energii i właściwości molekularnych są następujące:

- Wydajność obliczeniowa: DFT jest bardziej wydajna obliczeniowo w porównaniu z innymi metodami mechaniki kwantowej, takimi jak podejścia oparte na funkcjach falowych. Pozwala na badanie większych systemów i dłuższych skal czasowych, dzięki czemu nadaje się do badania szerokiego zakresu struktur i właściwości molekularnych.
- Dokładność i niezawodność: DFT zapewnia dokładne przewidywania struktur molekularnych, energii i właściwości, zwłaszcza dla właściwości stanu podstawowego. Potrafi dokładnie określić długości wiązań, kąty, kąty skręcenia i inne parametry geometryczne cząsteczek, które są niezbędne do zrozumienia ich stabilności i reaktywności.
- Właściwości energetyczne: DFT umożliwia obliczanie energii molekularnych, w tym energii całkowitych, potencjałów jonizacji, powinowactwa elektronów i energii reakcji. Te właściwości energetyczne są kluczowe dla zrozumienia

stabilności i reaktywności cząsteczek, a także ich udziału w reakcjach chemicznych.

- Częstotliwości wibracyjne i właściwości spektroskopowe: DFT może przewidywać częstotliwości wibracyjne, które są ważne dla interpretacji widm w podczerwieni i widm Ramana. Może również zapewnić wgląd w inne właściwości spektroskopowe, takie jak widma absorpcyjne i emisyjne UV-Vis, umożliwiając interpretację i analizę danych eksperymentalnych.
- Reaktywność chemiczna: DFT może ocenić reaktywność chemiczną poprzez obliczenie energii reakcji, barier aktywacji i szybkości reakcji. Informacje te są cenne dla zrozumienia mechanizmów reakcji, projektowania katalizatorów i przewidywania wyników reakcji chemicznych.
- Projektowanie materiałów i optymalizacja właściwości: DFT odgrywa kluczową rolę w materiałoznawstwie poprzez przewidywanie i optymalizację właściwości materiałów. Może pomóc w odkrywaniu i projektowaniu nowych materiałów o pożądanych właściwościach, takich jak właściwości elektroniczne, magnetyczne, optyczne lub katalityczne. Obliczenia DFT mogą pokierować syntezą eksperymentalną i zapewnić wgląd w relacje struktura-właściwości materiałów.
- Wgląd w interakcje międzycząsteczkowe: DFT może opisywać interakcje międzycząsteczkowe, w tym siły van der Waalsa, wiązania wodorowe i interakcje π - π . Te interakcje są niezbędne do zrozumienia składania cząsteczek, upakowania kryształów i zachowania cząsteczek w fazach skondensowanych.
- Dokładność chemiczna dla wielu systemów: Chociaż istnieją ograniczenia dokładności DFT, zwłaszcza w przypadku systemów silnie skorelowanych lub systemów o znacznych siłach dyspersyjnych, wiele układów chemicznych można opisać z dużą dokładnością przy użyciu dobrze zweryfikowanych funkcjonałów DFT. Właściwy dobór funkcjonałów korelacji wymiany, takich jak funkcjonały hybrydowe lub funkcjonały z korekcją dyspersji, może jeszcze bardziej poprawić dokładność prognoz.

Walidacja i dokładność wybranych metod teorii funkcjonału gęstości (DFT)

Walidacja i dokładność metod stosowanych metod DFT: B3LYP [45], CAM-B3LYP [46] i WB97XD [47], są kluczowymi aspektami przy stosowaniu ich w badanym systemie. Te funkcjonały były szeroko stosowane w chemii obliczeniowej i wykazały różne poziomy dokładności w zależności od systemu i właściwości będących przedmiotem zainteresowania.

- B3LYP: Funkcjonał B3LYP łączy trójparametrową funkcjonal wymiany hybrydowej Becke'a z funkcjonalem korelacji Lee-Yang-Parr. Był szeroko stosowany w szerokim zakresie układów molekularnych i wykazał dobrą ogólną wydajność w przewidywaniu struktur cząsteczkowych, energii i właściwości reakcji. Jednak może mieć ograniczenia w dokładnym opisywaniu sił dyspersji i niektórych typów reakcji chemicznych.
- CAM-B3LYP: Funkcjonał CAM-B3LYP zawiera schemat korekcji dalekiego zasięgu zaproponowany przez Zhanga i Yanga w celu uwzględnienia interakcji dyspersji. Funkcjonalność ta poprawia dokładność B3LYP dla układów, w których siły dyspersji odgrywają znaczącą rolę, takich jak oddziaływania niekowalencyjne i kryształy molekularne. CAM-B3LYP jest szeroko stosowany w badaniu zespołów molekularnych, struktur krystalicznych i oddziaływań niekowalencyjnych.
- WB97XD: Funkcjonał WB97XD, opracowany przez Chai i Head-Gordon, łączy skorygowany funkcjonal dalekiego zasięgu Chai i Head-Gordon z empiryczną poprawką dyspersji Grimme'a (D2). Wykazano, że ten funkcjonal zapewnia dokładne opisy układów zdominowanych przez dyspersję, takich jak oddziaływania niekowalencyjne, słabo związane kompleksy i struktury supramolekularne.

Stosując te funkcjonały do badanego systemu, należy wziąć pod uwagę specyficzne właściwości i interakcje. Walidację wybranej metody DFT można przeprowadzić, porównując obliczone wyniki z danymi eksperymentalnymi lub obliczeniami ab initio wysokiego poziomu, jeśli są dostępne. Ten proces walidacji pomaga zapewnić dokładność i niezawodność wybranej metody dla konkretnego badanego systemu.

Warto zauważyć, że wybór najodpowiedniejszego funkcjonału DFT zależy od specyfiki systemu, pożądanego poziomu dokładności oraz dostępnych zasobów obliczeniowych. Powszechną praktyką jest porównywanie i porównywanie różnych funkcjonałów w celu wybrania tego, który najlepiej pasuje do danych eksperymentalnych lub referencyjnych i zapewnia najdokładniejszą reprezentację właściwości systemu.

Podsumowując, dokładność i walidację wybranych metod DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, WB97XD) dla badanego systemu można ocenić, biorąc pod uwagę ich wydajność w podobnych systemach, ich zdolność do odtwarzania danych eksperymentalnych oraz ich zgodność z wysokimi obliczenia poziomu ab initio. Zapewnia to, że wybrany funkcjonał jest odpowiedni do badania właściwości i zachowania danego systemu.

Dyspersja empiryczna GD3BJ

Oprócz opisu wybranych metod DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, WB97XD) należy zwrócić uwagę na zastosowanie poprawek dyspersji i znaczenie uwzględnienia ich w obliczeniach DFT.

Korekta D3 obejmuje funkcje tłumienia, które modulują energie dyspersji na krótkich i długich dystansach, zapobiegając nie fizycznemu przeszacowaniu lub niedoszacowaniu tych interakcji. Ta poprawka została szeroko przyjęta i wykazała znaczną poprawę w przechwytywaniu sił dyspersji w różnych systemach.

Z drugiej strony schemat tłumienia Becke-Johnsona koncentruje się na modyfikacji funkcjonału wymiany w celu uwzględnienia funkcji dumpingu. Ta funkcja skutecznie tłumie nadmierne przyciąganie między gęstościami elektronów na krótkich odległościach, rozwiązując w ten sposób przeszacowanie udziału wymiany często obserwowane w standardowych funkcjonałach DFT.

Łącząc poprawkę D3 z tłumieniem Becke-Johnsona [48], możliwe jest zwiększenie dokładności obliczeń DFT dla systemów, w których interakcje dyspersji odgrywają kluczową rolę. To połączone podejście zapewnia bardziej niezawodny i sensowny fizycznie opis układów zdominowanych przez dyspersję, takich jak oddziaływania niekowalencyjne, słabo związane kompleksy i struktury supramolekularne.

Zastosowanie D3 z tłumieniem Becke-Johnsona w obliczeniach DFT jest szczególnie ważne podczas badania cząsteczek organicznych, polimorfizmu kryształów i epitaksji, ponieważ zjawiska te często obejmują skomplikowane interakcje międzycząsteczkowe, na które mogą silnie wpływać siły dyspersji.

Główne odkrycia pracy

Główne odkrycie pracy dotyczy wzajemnych zależności między procesami samoorganizacji, polimorfizmem kryształów, epitaksją i wzrostem cienkich warstw zarówno w cząsteczkach organicznych, jak i tlenku kobaltu. Badania umożliwiły głębsze zrozumienie mechanizmów i czynników wpływających na te zjawiska, co prowadzi do istotnych spostrzeżeń dotyczących projektowania materiałów i zastosowań katalitycznych.

W szczególności praca ta wykazała udaną syntezę i charakterystykę wielu krystalicznych polimorfów cząsteczek organicznych, podkreślając znaczenie energii konformacyjnej i energii sieci krystalicznej w określaniu ich stabilności i preferencji podczas krystalizacji. Wyniki te przedstawione zostały zarówno w I Części Eksperymentalnej jak i II Części Eksperymentalnej. Badanie procesów samoorganizacji za pomocą symulacji dynamiki molekularnej rzuciło światło na powstawanie skomplikowanych struktur i ich znaczenie dla materiałów funkcjonalnych, które przedstawione zostały w I Części Eksperymentalnej.

Ponadto badanie epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw, szczególnie w przypadku tlenku kobaltu, ujawniło zmiany strukturalne i ich korelację z procesem utleniania alkoholu, które przedstawione zostały w III Części Eksperymentalnej. To zrozumienie otwiera drzwi do rozwoju modelowych katalizatorów i wglądu w zachowanie cienkich warstw w warunkach katalitycznych.

Ogólnie rzecz biorąc, praca ta wnosi cenny wkład w dziedzinę materiałoznawstwa, wyjaśniając podstawowe zasady rządzące samoorganizacją, polimorfizmem kryształów, epitaksją i wzrostem cienkich warstw. Odkrycia mają znaczący wpływ na projektowanie

materiałów, katalizę i konwersję energii, oferując nowe możliwości rozwoju materiałów funkcjonalnych o dostosowanych właściwościach i zwiększonej wydajności.

I Część Eksperymentalna

I Część Eksperymentalna rozprawy doktorskiej składa się z opisu procesu poszukiwania nowego modelowego związku wykazującego możliwość procesu samoorganizacji na powierzchni i w kryształach, przy pomocy metod chemii kwantowych i dynamiki molekularnej. Rozdział ten będzie poświęcony opisowi badań teoretycznych, syntezie wybranego związku, krystalizacją, badaniami dyfrakcyjnymi monokryształów oraz badaniami organizacji wybranego związku na powierzchni z wykorzystaniem technik skaningowej mikroskopii tunelowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na podstawie wyników z symulacji komputerowych oraz otrzymanych form polimorficznych i obliczeń kwantowych opublikowane zostały dwie prace naukowe [49, 50].

Dynamika Molekularna

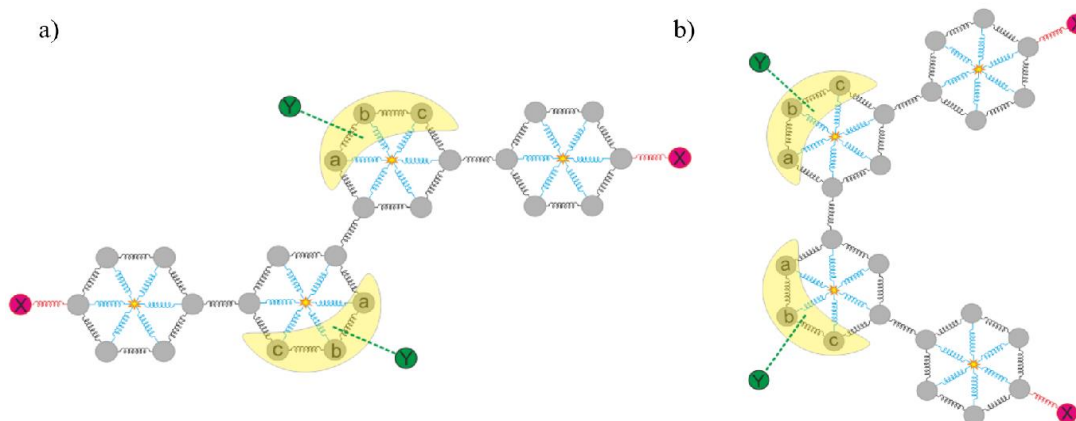
Wytwarzanie samoorganizujących supramolekularnych sieci z predefiniowanymi parametrami jest istotnym zagadnieniem, które cieszy się dużym zainteresowaniem naukowym, ze względu na możliwe zastosowanie w wytwarzaniu nowych materiałów. Zastosowanie zawady sterycznej w procesie projektowania związków, charakteryzujących się uporządkowaniem jedno i dwuwymiarowym pozwala na manipulowanie zdolnością do tworzenia określonej wymiarowości struktury i w znaczącym stopniu zależy od geometrii oraz rozmieszczenia wiążących grup funkcyjnych prekursorów charakteryzujących się zdolnościami do samoorganizacji cząsteczek na granicy faz ciec-ciało stałe [51-58]. Udowodnione zostało także, że powinowactwo rozpuszczalnika do grup funkcyjnych konkretnego związku chemicznego może wpływać na tworzenie się różnych uporządkowanych faz [59]. Z drugiej jednak strony dla jednego rozpuszczalnika tworzenie sieci porowatych lub wysoce upakowanych może być zaobserwowane w zależności od stężenia związku [60, 61]. W rezultacie możliwe jest ulokowanie w projektowanej cząsteczce grup funkcyjnych w specyficznych rejonach, tak aby otrzymać interesujące nas nanostruktury. Otrzymane w ten sposób materiały mogą znaleźć zastosowanie w optyce, elektronice [62], magazynowaniu gazów lub ogólnie w szeroko pojętej nanotechnologii [63].

Spontaniczny proces samoorganizacji często napędzany jest przez wysoce kierunkowe oddziaływania van der Waalsa [64], koordynacje metal-ligand [65, 66], wiązania wodorowe [67, 68] lub halogenowe [69]. Spośród nich słabe i odwracalne nie kowalencyjne wiązania zdają się być najbardziej istotne dla procesu projektowania samoorganizujących się struktur. Ze względu na ich słabą siłę wiązania, po zagregowaniu suma energii tych słabych oddziaływań daje materiały o właściwościach samoregeneracji [70].

Innym aspektem, który należy brać pod uwagę podczas projektowania związku jest natura substratu stosowanego w procesie depozycji. Synteza struktur na powierzchni jest głównie przeprowadzana na substratach metalicznych (Ag, Au, Cu, Pt) lub na kryształach Półprzewodników lub na wysoce zorientowanym graficie pirolitycznym. (HOPG). Rodzaj substratu wybranego do depozycji może wpływać na reaktywność prekursorów, ścieżkę reakcji i selektywność [71, 72]. Ogólnie zachowanie fazy powierzchniowej zależy od relatywnej siły i zasięgu oddziaływań adsorbowany atom-adsorbowany atom i adsorbowany atom-substrat. Dodatkowo orientacja krystalograficzna także jest istotnym czynnikiem wpływającym na reaktywność reakcji na powierzchni. Zostało udowodnione, że w zależności od indeksów powierzchni, proces samoorganizacji może zachodzić lub być zahamowany. Na przykład cząsteczka dibromo-biantrylu na powierzchni Cu(111) tworzy jednowymiarowe nanowstążki, podczas gdy na powierzchni Cu(110) powstanie warstwy powierzchniowej jest całkowicie zahamowane [73].

Szereg możliwych czynników wpływających na proces samoorganizacji stawia wyzwanie opracowania strategii, która pozwala na bezpośrednie wyjaśnienie zachowania się układu. Najlepszym podejściem jest połączenie wyników eksperymentalnych z badaniami *in silico* takimi jak: symulacje w pełnej reprezentacji (ang. *all-atom*) i gruboziarnistej (ang. *coarse-grained*) dynamiki molekularnej, Monte Carlo, czy metody DFT chemii kwantowej.

Model i szczegóły symulacji



Rysunek 11. Schemat związku chemicznego: (a) "zygzak" (b) "V-shape" stosowane w rozważaniach. -X i -Y odnoszą się do pozycji grup -OH i -COOH. Pozycja grupy funkcyjnej była także zmieniana na atomach węgla C_{a-c}.

Stworzony model został zaprojektowany tak, aby odzwierciedlać cztero-podstawiony aromatyczny związek chemiczny. Schemat modelu przedstawiony na Rysunku 11a odnosi się do konformacji „zygzaka”. W rozważaniach wyróżnione są grupy -CH (szare kółka), które tworzą pierścienie benzenu. Każdy z pierścieni aromatycznych jest podstawiony jedną z grup funkcyjnych: -OH lub COOH, w których każdy atom został wyróżniony. Pozycje tych grup funkcyjnych są oznaczone jako X i Y. Pozycja substytucji X jest zawsze na tym samym atomie węgla, natomiast pozycja substytucji Y była modyfikowana w pozycjach C_{a-c}. Dodatkowym elementem w symulacji jest fantomowy atom w środku każdego z pierścieni aromatycznych (żółta gwiazdka). Wprowadzony został, aby utrzymać sztywność i płaską konformację pierścieni aromatycznych. Rozważana była także druga konformacja (Rysunek 11b), która została nazwana „V-shape”.

Celowo zaprojektowany model jest możliwie najprostszy, jednak pozwala on na badanie topologii supramolekularnych sieci (kąty torsyjne, ładunek cząstkowy itp., które są obecne w bardziej realistycznych polach siłowych takich jak OPLS, czy MMFF, nie zostały uwzględnione).

Aby zapewnić długości wiązań pomiędzy poszczególnymi elementami w cząsteczce zastosowane zostały wiążące potencjały harmoniczne

$$U_{kl} = k_{kl}(r - r_{0,kl})^2 \quad (37)$$

Gdzie r to chwilowa odległość między dwoma jednostkami, $r_{0,kl}$ to równowagowa długość wiązania, a k_{kl} to stała potencjału harmonicznego.

W podobny sposób wszystkie niezbędne kąty zostały zachowane stosując kątowy potencjał harmoniczny

$$U_{\theta_{kl}} = k_{\theta}(\theta_{kl} - \theta_{0,kl})^2 \quad (38)$$

gdzie θ_{kl} to chwilowy kąt między danymi jednostkami, $\theta_{0,kl}$ to równowagowy kąt, a k_{θ} to stała potencjału harmonicznego.

Potencjał międzycząsteczkowy zastosowany w symulacjach to (12,6) potencjał Lennarda-Jonesa, który został odpowiednio przesunięty, aby zapewnić jego ciągłość [74].

$$U_{SF} = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_{cut}) + U'_{LJ}(r_{cut})(r - r_{cut}) & r < r_{cut} \\ 0 & \text{inaczej} \end{cases} \quad (39)$$

Gdzie $U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{kl}[(\sigma_{kl}/r)^{12} - (\sigma_{kl}/r)^6]$, $U'_{LJ}(r_{cut})$ jest pierwszą pochodną $U_{LJ}(r)$ w $r = r_{cut}$ i $k, l = Ch, C, O, H$.

Parametry potencjałów Lennarda-Jonesa, $\sigma_{CH} \equiv \sigma$ i $\epsilon_{CH-CH} \equiv \epsilon$, zostały odpowiednio ustawione jako jednostki długości i energii. Zredukowany czas i energia wynoszą $\tau^* = \sqrt{\epsilon/m\sigma^2}$, $T^* = kT/\epsilon_{CH}$. Gęstość liczbowa została zdefiniowana jako $\rho^* = N_{tot} * \sigma_{kl}/(L_x * L_y)$, gdzie $N_{tot} = N_{CH} + N_C + N_O + N_H$. Średnica wszystkich atomów była równa σ . Jedyne przyciągające oddziaływania były pomiędzy atomami O-H i ich energia była równa $\epsilon_{OH} = 5\epsilon$ oraz dystans obciążenia potencjału (ang. *cut off*) wynosił $r_{cut\ OH} = 2\sigma$. W pozostałych przypadkach ϵ_{kl} i „cut off” były równe jeden. Ponieważ nie były badane procesy dynamiczne w układzie masa jednostki również była równa jeden. Stałe potencjałów harmonicznym wynosiły $k_{kl} = 1000\epsilon/\sigma^2$ i $k_{\theta} = 1000\epsilon/(\text{rad})^2$.

Wszystkie symulacje dynamiki molekularnej zostały przeprowadzone w zespole kanonicznym *NVT*, przy zastosowaniu oprogramowania do symulacji LAMMPS [75]. Zastosowany został algorytm Verlet w celu rozwiązywania równań ruchu ze zredukowanym czasem rzędu $t = 0.001\tau$. Liczba cząsteczek wahała się od $N = 900$ do $N = 2500$. Jednakże, całkowita liczba „atomów” różniła się w zależności od stosowanego modelu i wielkości układu. Taka ilość cząsteczek (900 – 2500) jest wystarczająca dla większości układów wykazujących zdolności samoorganizujące. Pozwala to na tworzenie się uporządkowanych sieci, przy czym jest na tyle mała aby w stosunkowo krótkim czasie przeprowadzić symulacje.

Przeprowadzanie symulacji składało się z wstępnych obliczeń w zespole NPT w celu uzyskania pożądanej gęstości. Następnie wykonano równowagowe obliczenia dla 5×10^6 kroków czasowych korzystając z termostatu Berendsena [76], ze stałą tłumienia równą $\tau_B = 10\tau$. Dalsze równowagowanie układu dla 5×10^7 , jak i końcowe obliczenia były przeprowadzone z zastosowaniem algorytmów łańcuchowych Nosé-Hoovera [77], ze stałą tłumienia równą $\tau_{HN} = 10\tau$ i liczbą łańcuchów ustawioną na $N_{\text{chain}} = 3$. Każdy z układów był stopniowo studzony od temperatury, gdzie molekuł układ był nieuporządkowany do momentu, w którym proces samoorganizacji został zaobserwowany. Krok temperatury był stały i równy $\Delta T = 0.01$.

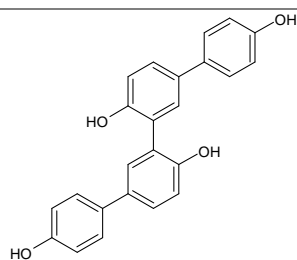
Dodatkowo do badań dynamiki molekularnej przeprowadzone zostały badania chemii kwantowej z zastosowaniem metod DFT (ang. *Density Functional Theory*) i MP2 metoda perturbacyjna Møllera-Plesseta drugiego rzędu [78-80] z wykorzystaniem oprogramowania Gaussian16 [81]. Obliczenia polegały na porównaniu energii konformerów w dwóch płaskich konformacjach „zygzaka” i „V-shape”. W tym celu wybrany został kąt torsyjny pomiędzy dwoma pierścieniami benzenowymi (dzielący molekułę na dwie symetryczne części). Następnie molekule zostały sprowadzone do płaskiej konformacji odnoszącej się do 0° – forma „zygzak” następnie molekula była obracana o 10° i ponownie optymalizowana. Skan przeprowadzono aż do przejścia do drugiej skrajnej płaskiej konformacji opisywanej jako 180° „V-shape”. Obliczenia przeprowadzane były w fazie gazowej.

Wyniki Badań Teoretycznych

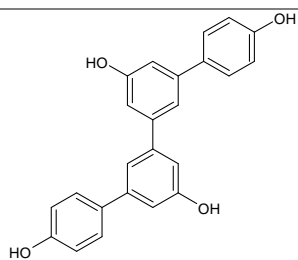
W Tabeli 2 przedstawione zostały struktury, które były rozważane na etapie badań teoretycznych.

Tabela 2. Struktura związku chemicznego z korespondującym do niej skrótem.

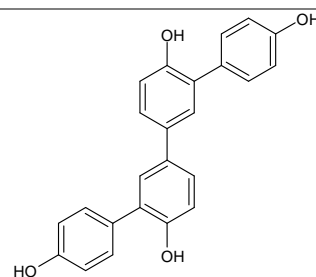
M1	M2	M3
----	----	----



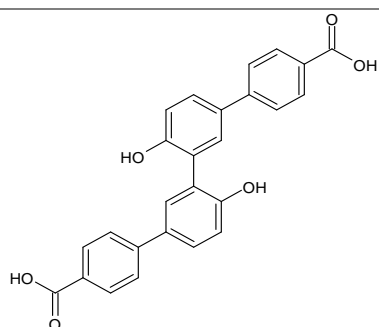
M4



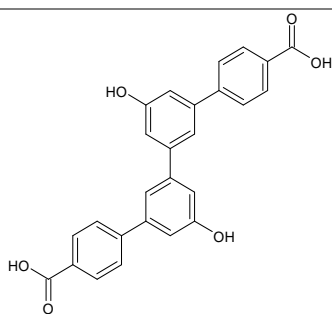
M5



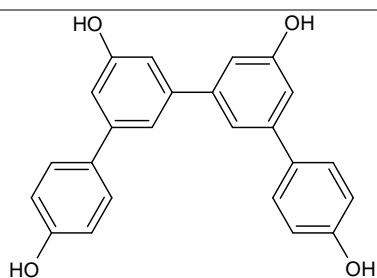
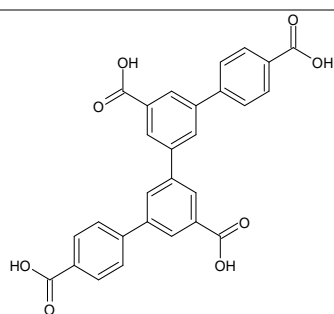
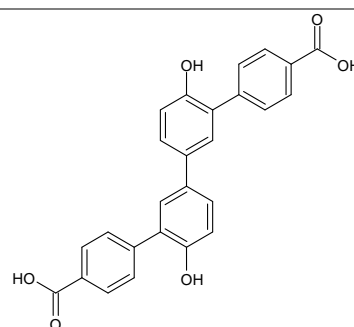
M6



M7

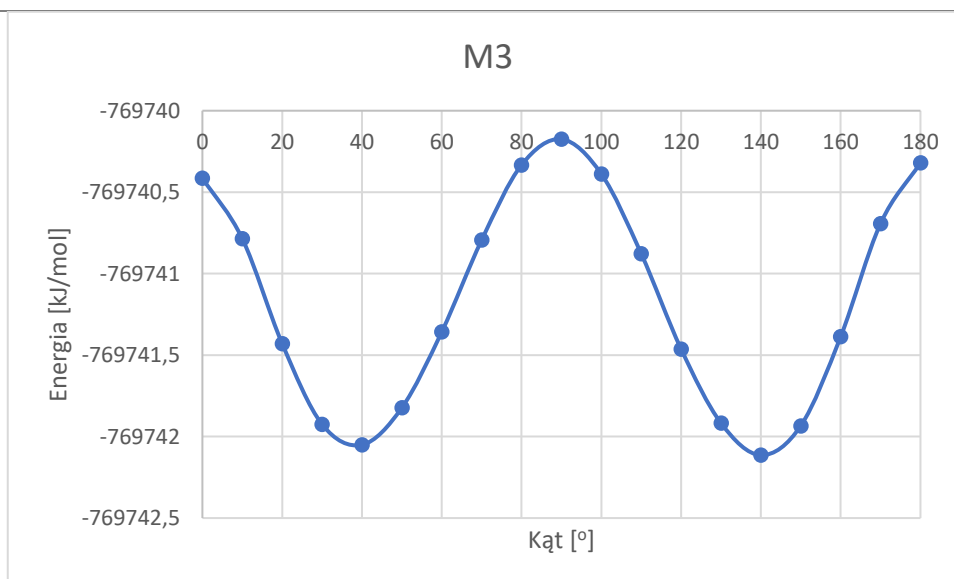
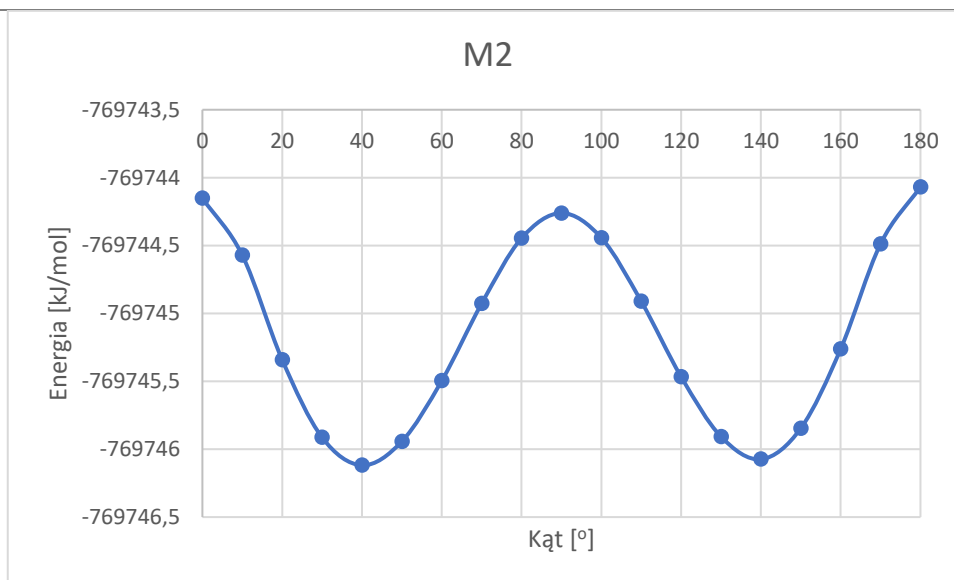
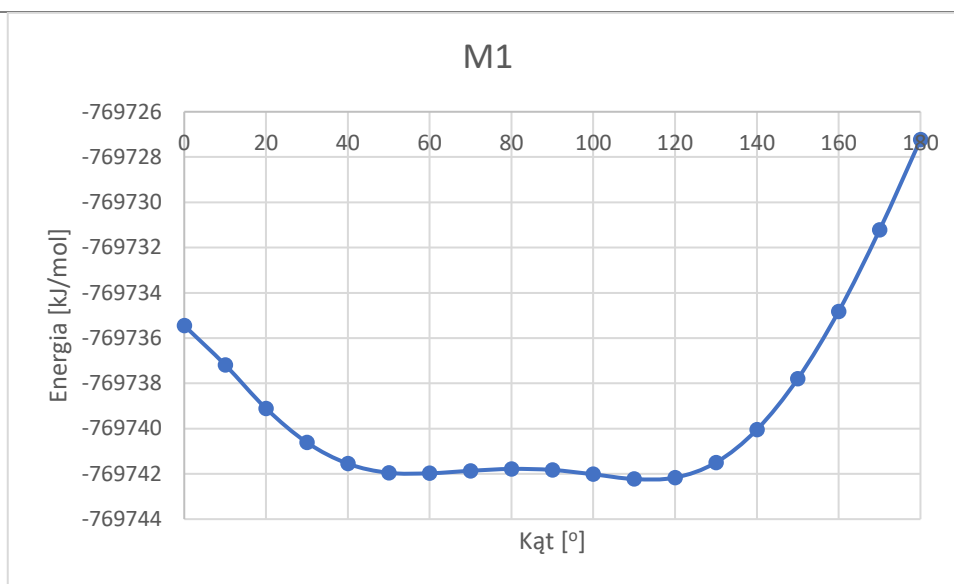


M2 "V-shape"

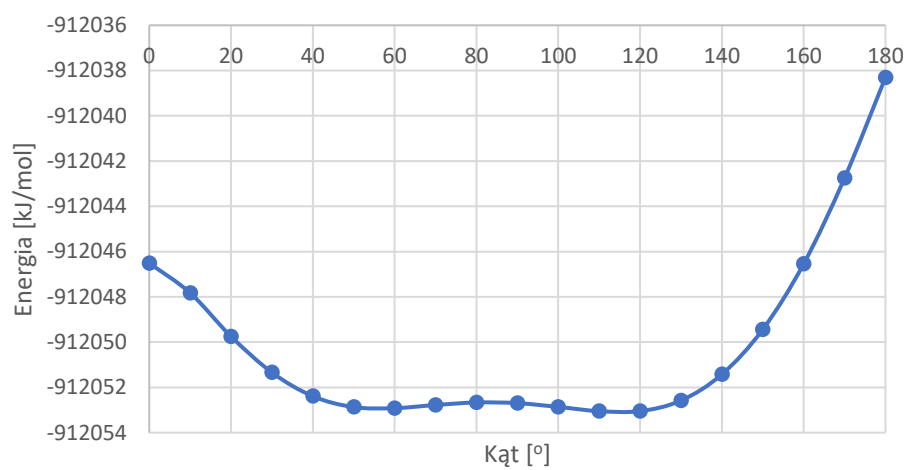


Dla każdego z przedstawionych modeli były przeprowadzone obliczenia konformacji według wcześniej opisanej procedury. Obliczenia w bazie funkcyjnej B3LYP [82], 6-311 + g(2d,p) dla powyższych modeli przedstawione w Tabeli 3.[76]

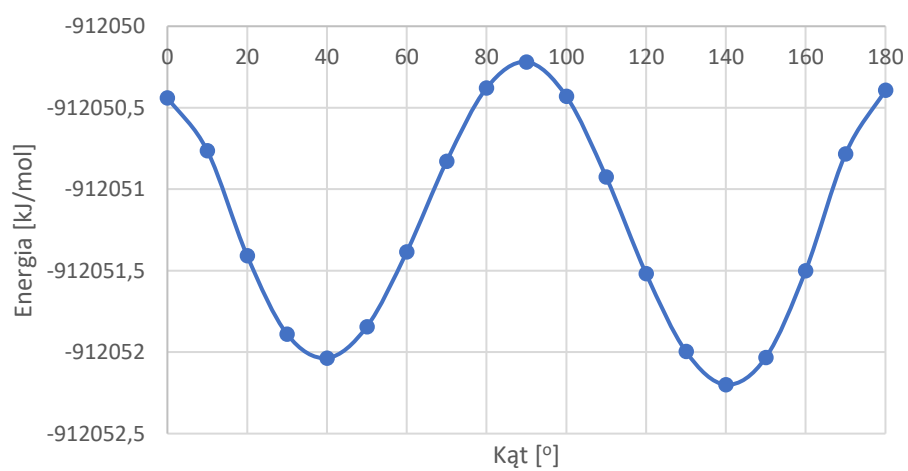
Tabela 3. Skany energii konformacji dla badanych modeli.



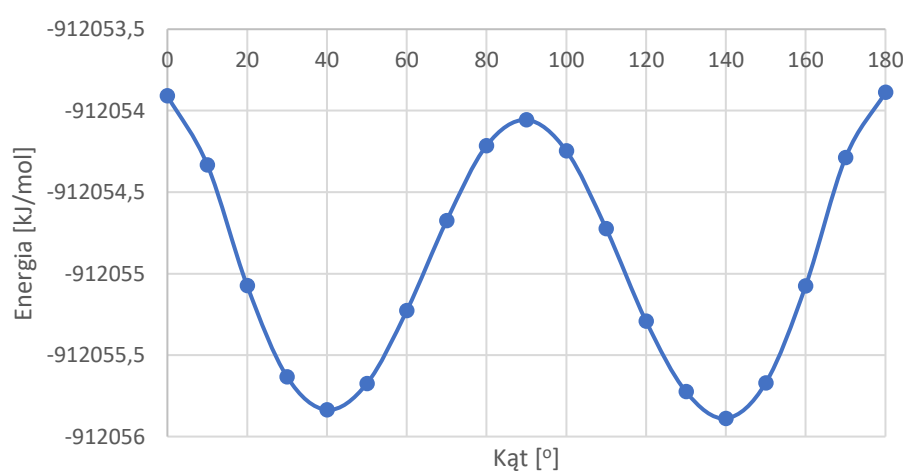
M4

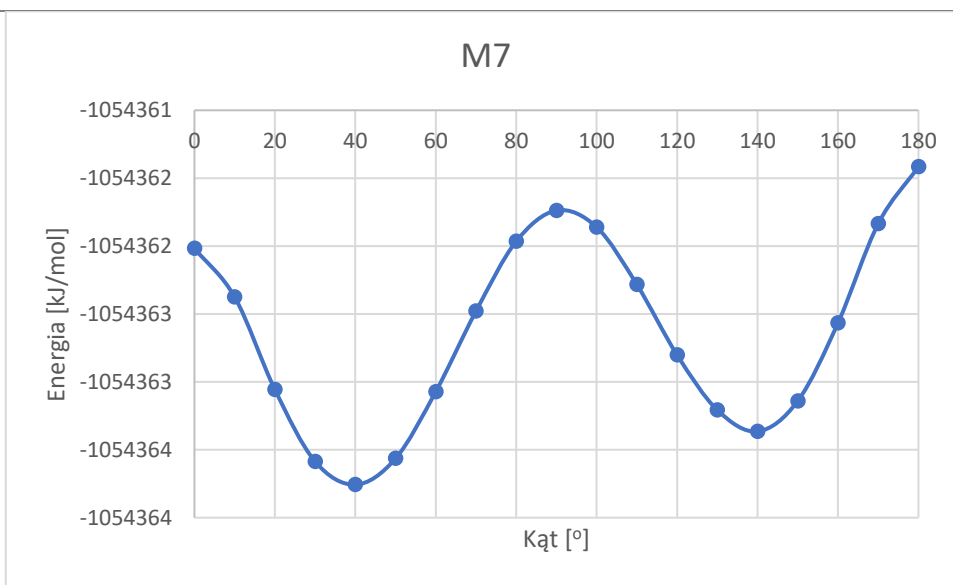


M5



M6

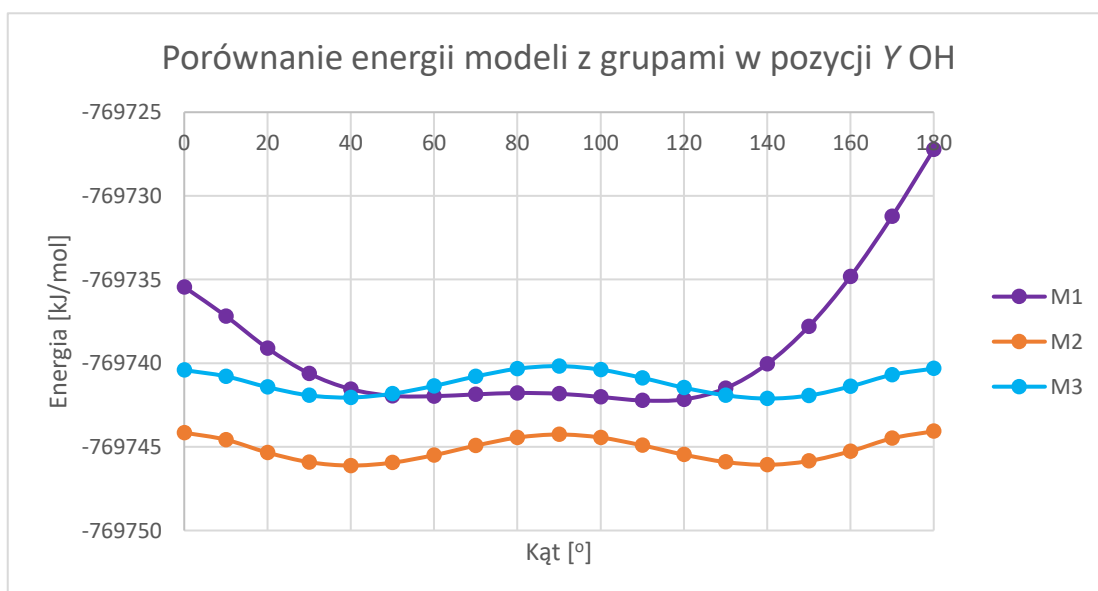




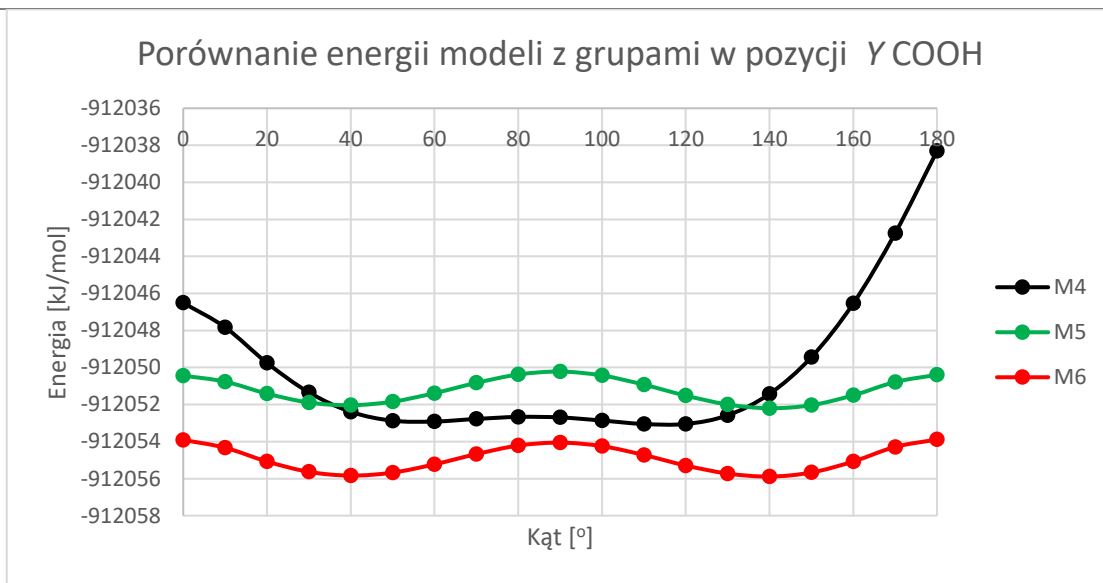
Następnie dla lepszej wizualizacji modele M1-M3 i M4-M6 (Tabela 4) zostały one przedstawione na dwóch oddzielnych wykresach, dzieląc modele ze względu na rodzaj podstawnika w pozycji Y.

Tabela 4. Porównanie energii konformacji w zależności od podstawnika w pozycji Y. (A) w pozycji Y grupy OH; (B) w pozycji Y grupy COOH.

(A)



(B)



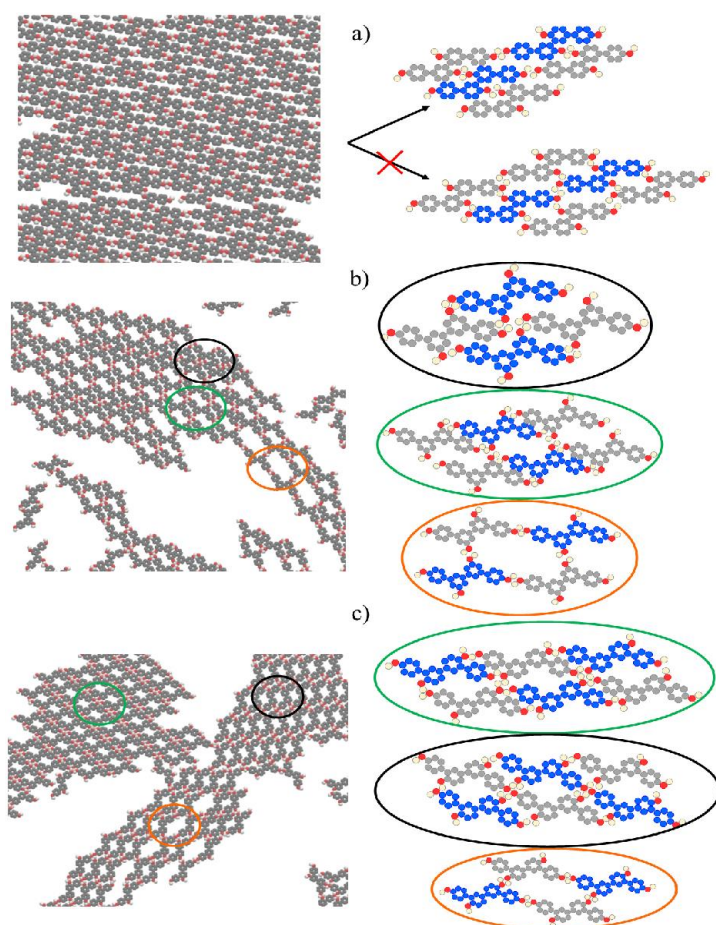
W przypadku gdy w pozycji Y model posiada podstawnik grupy będący grupą hydroksylową -OH, obserwujemy, że najbardziej korzystne energetycznie jest podstawienie w pozycji meta (M2). Z kolei jeżeli w modelu w pozycji Y podstawimy grupę karboksylową -COOH, mamy silniejszy wpływ oddziaływań przyciągających w cząsteczce i dla wszystkich modeli widzimy dużo bardziej ujemną energię niż w przypadku podstawienia pozycji Y grupami -OH w modelach 1-3. Dodatkowo można zaobserwować, że w przypadku grup -COOH mamy kolejność energetyczną modeli $M4 < M5 < M6$. Dla wszystkich badanych modeli optimum energetyczne znajdują się w okolicach 40° i 140° . Różnicę energii pomiędzy konformacją „zygzak” i „V-shape” przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Różnica energii pomiędzy minimami odpowiadającymi dwóm rozważanym konformacjom „zygzak” i „V-shape”.

Model	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
ΔE [kJ/mol]	0,21	-0,04	0,06	0,18	0,16	0,05	-0,39

Z wstępnych obliczeń kwantowych możemy zobaczyć, że dla większości modeli konformacja „zygzaka” jest energetycznie bardziej preferowana (dodatnie wartości różnicy energii) od konformacji „V-shape”. Ze względu na relatywnie duże różnice energii porównywalne ze wartościami dla wiązań wodorowych o średniej sile [83] modele M1 i M4 nie były rozpatrywane w konformacji „V-shape”.

Na początku rozważmy rezultaty otrzymane dla cząsteczek w konformacji „zygzaka”

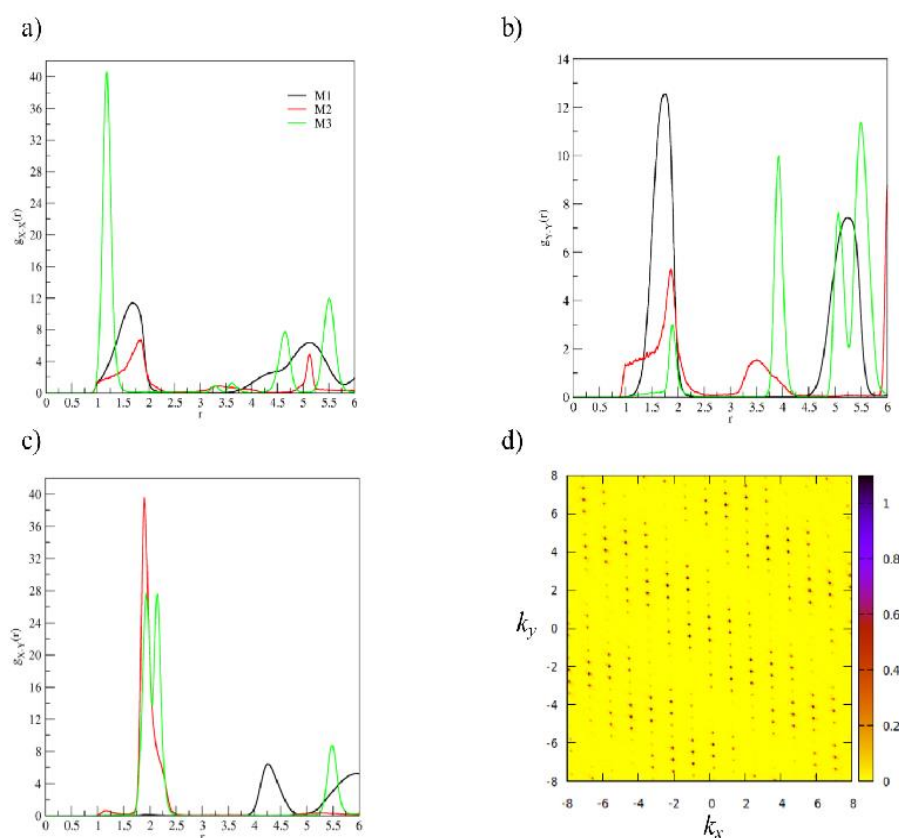


Rysunek 12. Części a, b, c przedstawiają konfiguracje otrzymane odpowiednio dla modeli M1, M2, M3 w $\rho^* = 0.2$ i $T^* = 1.0$. Po prawej stronie znajdują się schematyczne rysunki otrzymanych uporządkowanych sieci.

Na Rysunku 12a-c przedstawione są struktury utworzone z modeli M1-M3. Po prawej stronie każdego z paneli przedstawiona jest schematycznie obserwowana uporządkowana sieć. Dla modelu M1 przedstawiona została także alternatywny sposób asocjacji, która nie została zaobserwowana w przeprowadzonych symulacjach. Dla lepszej wizualizacji wyników molekuly zostały rozróżnione na molekuly szare i niebieskie. Pozwala to na lepszą obserwację sposobu w jaki molekuly oddziałują ze sobą.

Cząsteczki w strukturze M1 tworzą jedynie jeden typ uporządkowanej sieci (Rys. 12a), podczas gdy cząsteczki M2 i M3 tworzą trzy różne uporządkowane sieci. Struktura otrzymana z cząstek M1 tworzy gęstą sieć, w której jedynie dwie grupy hydroksylowe tego samego typu ale od innych molekuł biorą udział w asocjacji, co można udowodnić bazując na radialnej funkcji dystrybucji pokazanej na Rysunku 13a-c. Funkcja ta została policzona w odniesieniu

do pozycji atomów tlenu X i Y (Rys. 11). Na podstawie tych funkcji można zaobserwować, że występują tylko dwa rodzaje połączeń $X - X$ oraz $Y - Y$ w pierwszej warstwie koordynacyjnej, z maksimami w $r \approx 1.6 \pm 0.05$ dla obu typów. Odległość dla mieszanych zależności atomów tlenu $X - Y$ wynosi w przybliżeniu $r \approx 4.2 \pm 0.05$. Aby dodatkowo udowodnić, że tylko dwie grupy hydroksylowe oddziałują, zgodnie z wynikami z symulacji, przeprowadzona została analiza klastrow. Ten parametr był liczony dla tlenów do granicznej odległości $r = 2.5$. Odległość ta została wyznaczona na podstawie wcześniej wspomnianych radialnych funkcji gęstości i jest najdłuższą odległością dzielącą pierwszą powłokę koordynacyjną dla jakiegokolwiek funkcji korelacji. Średnio wymiar klastrow wynosił $ACS = 2$. Ponadto aby pokazać, że struktura jest dobrze zorganizowana i posiada oddziaływania pseudo dalekiego zasięgu [84], obliczone zostały dwuwymiarowe czynniki struktury, które są przedstawione na Rysunku 13d.



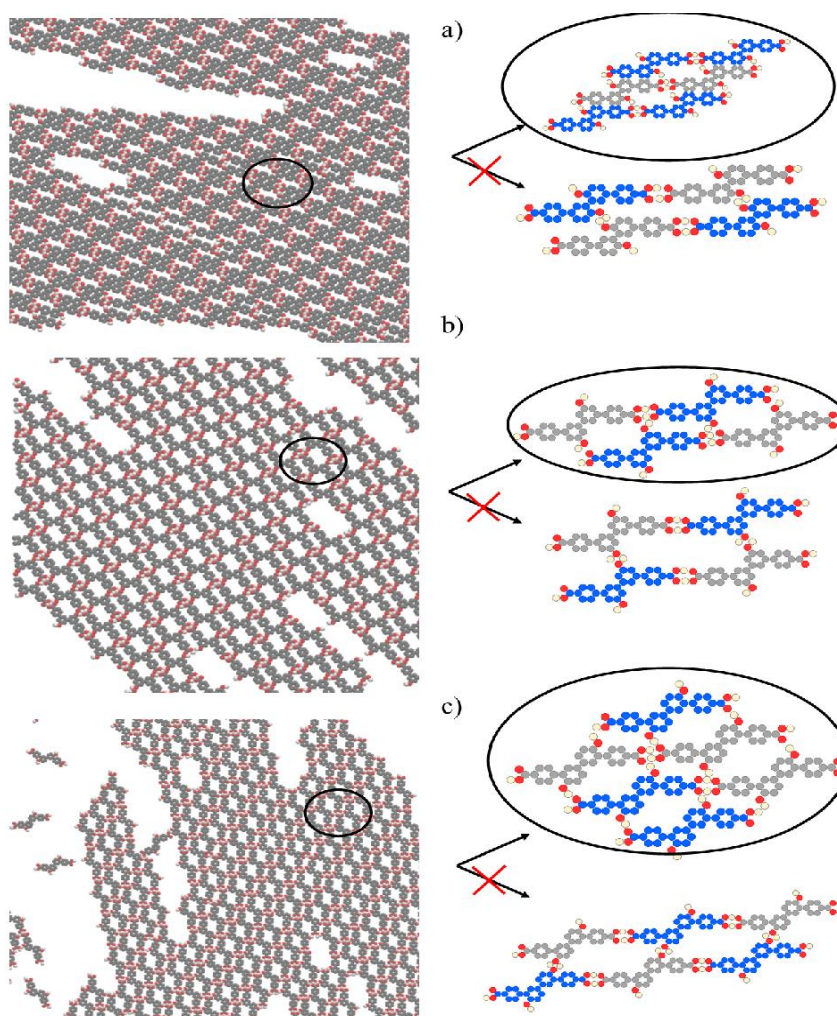
Rysunek 13. Części a, b, c przedstawiają funkcje radialnej dystrybucji obliczone odpowiednio dla modeli M1, M2 i M3 w $\rho^* = 0.2$ i $T^* = 1.0$. Panel d przedstawia dwuwymiarowy czynnik struktury obliczony dla M1 w tych samych warunkach.

Jak było wspomniane wcześniej, modele M2 i M3 (Rys. 12) tworzą trzy upakowane sieci. W przeciwieństwie do cząsteczki M1, w cząsteczce M2 najbardziej wyraźne oddziaływania pochodzą od oddziaływań „mieszanych” $X - Y$ atomów tlenu z maksimumami w $r \approx 1.9 \pm 0.05$. Sprawdza się to z obserwacjami z symulacji. Pozostałe oddziaływania $X - X$ i $Y - Y$ są w przybliżeniu pięć razy mniej prawdopodobne niż mieszane i ich pik jest rozproszony. Te wiązania mogą zostać wytłumaczone przez obecność rzadszej sieci zaznaczonej w pomarańczowym kółku na Rysunku 12b. Analiza klastrów obliczona do granicznej długości $r = 2.5$ pokazuje, że klastry o rozmiarze $CS = 2$, $CS = 3$ i $CS = 4$ istnieją z równym prawdopodobieństwem oraz średnia wielkość klastra wynosi $ACS = 3.01$. Wyniki te mogą wskazywać, że ilość dwóch gęstych faz (czarne i zielone kółka na Rysunku 12b) są w przybliżeniu takie same. Należy jednak podkreślić, że $CS = 3$ tak samo jak $CS = 2$ powiązane są również z defektami oraz istnieniem granic sieci w układzie.

W przypadku M3 dwie pierwsze uporządkowane sieci oznaczone są na zielono i czarno z prawej strony Rysunku 12c jakościowo wydają się być takie same na pierwszy rzut oka. Jednakże po głębszej analizie ułożenia atomów tlenu grup hydroksylowych, zaobserwować można niewielkie różnice pomiędzy nimi. W pierwszej strukturze molekuly są upakowane w nieznacznie gęstszą sieć w stosunku do poprzedniej. Jedyne poprzez zastosowanie alternatywnego kolorowania molekuł M3 można wyróżnić połączenia. Trzecia sieć oznaczona na pomarańczowo na Rysunku 2c jest podobna do odpowiadającej jej sieci w M2. Z radialnej funkcji dystrybucji dla tego modelu, można zauważyć, że najbardziej dominującymi oddziaływaniami są łączenia $X - X$ z maksimum w okolicy $r \approx 1.1 \pm 0.05$ (Rysunek 13a) oraz „mieszanymi $X - Y$ z maksimum w okolicy odpowiednio $r \approx 1.9 \pm 0.05$ i $r \approx 2.15 \pm 0.05$ (Rysunek 13b). Połączenia $Y - Y$ są dziesięć razy mniej prawdopodobne od najbardziej powszechnych $X - X$. Sugeruje to, że porowata sieć jest rzadko obserwowana, co zgadza się z symulacjami. Analiza klastrów przeprowadzona jak dla poprzednich przypadków, pokazuje że najbardziej prawdopodobny rozmiar klastra wynosi $CS = 4$. $CS = 2$ i $CS = 3$ są mniej prawdopodobne ale występują z równym prawdopodobieństwem. Średni rozmiar klastra wynosi w przybliżeniu $ACS = 3.31$. Wyniki te świadczą, że najbardziej prawdopodobne sieci są gęste (oznaczone na czarno i pomarańczowo na Rysunku 12c), kluczową rolę odgrywają jednak granice agregatów oraz rzadko obserwowana sieć porowata.

Na tym etapie jasne wydaje się, że zmiana substytucji grupy -OH w pozycji centralnej Y może prowadzić do tworzenia się zupełnie innych struktur. Dlatego w dalszych rozważaniach, pokazany zostanie wpływ zmiany substytucji w pozycji Y , przy jednoczesnej zmianie grupy X

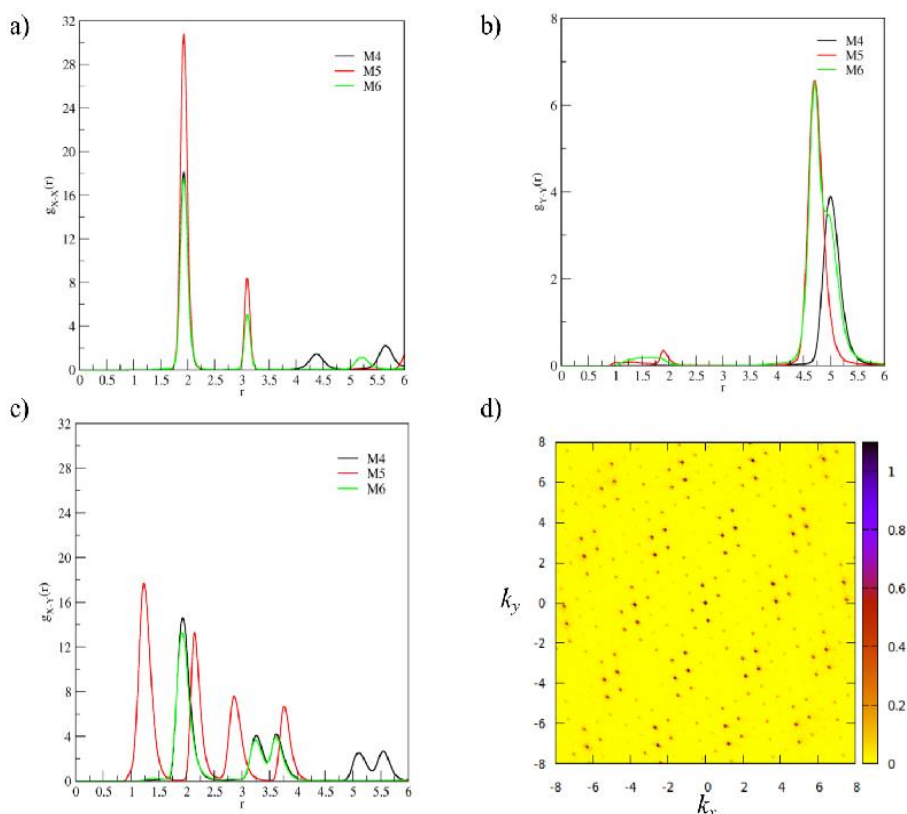
na grupę karboksylową -COOH. Wyniki dla modeli M4-M6 są przedstawione na Rysunku 14a-c. Podobnie jak w przypadku Rysunku 12 z lewej strony przedstawione są wyniki symulacji, a z lewej schematyczne przedstawienie uporządkowanych sieci. Ze względu na tworzenie jedynie jednej struktury przez cząsteczki M4-M6, przedstawiono również inne możliwe ścieżki tego jak molekuly mogą się wzajemnie łączyć, które nie były jednak obserwowane w symulacjach. Wyraźnie można zaobserwować odmienne zachowanie układu spowodowane zmianą substytucji na grupę -COOH w pozycji X dla każdego rozważanego przypadku. Cząsteczki M4-M6 tworzą jedynie jedną uporządkowaną sieć, co wcześniej było jedynie obserwowane w przypadku M1. Patrząc na wynik symulacji można zauważyć brak silnej zmiany idącej za zmianą położenia grupy Y .



Rysunek 14. Części a, b, c przedstawiają fragmenty konfiguracji otrzymanej dla modeli M4, M5, M6 w odpowiednio $\rho^* = 0.2$ i $T^* = 1.3$. Po prawej stronie rysunku przedstawiono schematyczną reprezentację otrzymanych uporządkowanych sieci.

Naprzemienne kolorowanie cząsteczek jest przeprowadzone w celach wizualizacyjnych.

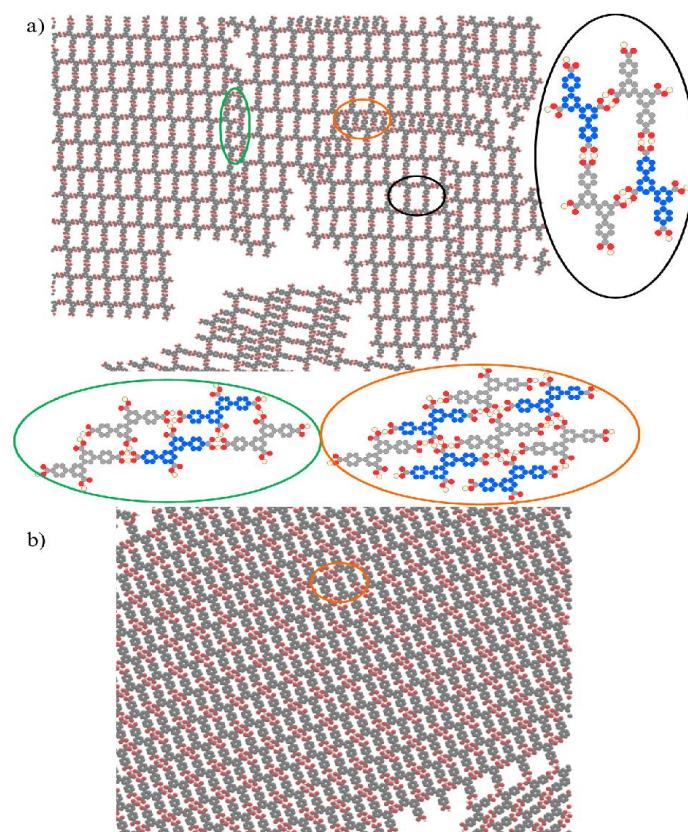
Tak samo jak poprzednio, ta sama analiza została przeprowadzona dla każdego z modeli M4-M6 dla lepszego zrozumienia obserwowanych motywów supramolekularnych. Z radialnej funkcji dystrybucji pokazanej na Rysunku 15a-c, widać że dla każdego rozważanego modelu jedynie są korelacje typu $X - X$ (Rysunek 15a) oraz „mieszane” $X - Y$ (Rysunek 15b) tlenów z grup $-OH$ i $-COOH$ w pierwszej powłoce koordynacyjnej. Połączenia $Y - Y$ (Rysunek 15b) w podobnych długościach separacji są znikome i obserwowane jedynie ze względu na niedoskonałości w strukturze sieci. Jednakże, połączenia typu $Y - Y$ są bardziej widoczne dla większych odległości $r \approx 4.5 - 5.5$ i powstają w skutek nie bezpośredniej asocjacji, która jest obserwowana w symulacji i widoczna na powiększonej sieci z prawej strony Rysunku 14. Należy nadmienić, że prawdopodobieństwo tego typu asocjacji jest od czterech do sześciu razy niższe niż wspomnianych wcześniej. W modelach M4 i M6 najbardziej prawdopodobny są odległości $r \approx 1.95 \pm 0.05$ dla korelacji $X - X$ i $X - Y$. Z kolei dla M5, dystans dla $X - X$ pozostaje ten sam co dla M4 i M6, natomiast funkcja dystrybucji dla połączeń typu $X - Y$ jest inna. Na Rysunku 15c widać pierwsze maksimum w okolicy $r \approx 1.2 \pm 0.05$ i druga powłoka koordynacyjna jest w okolicy $r \approx 2.2$. Jest to rzeczywiście zgodne z otrzymanymi strukturami (Rysunek 14b), gdzie można zobaczyć, że tleny z obu grup, tj. karboksylowej i hydroksylowej są niemal ze sobą „sklejone”.



Rysunek 15. Część a, b, c przedstawia radialną funkcję dystrybucji obliczoną dla odpowiednio atomów tlenu modeli M4, M5, M6 w $\rho^* = 0.2$ i $T^* = 1.3$. Panel d przedstawia dwuwymiarowy czynnik struktury dla modelu M4 w tych samych warunkach.

Dodatkowo przeprowadzona została analiza klastrow podobnie jak w poprzednim przypadku dla modeli M1-M3. Dla M4-M6 najbardziej prawdopodobny wymiar klastra wynosi $CS = 6$ i średnia wielkość jest w granicy $ACS = 4.9 - 5.2 \pm 0.2$. Ta ostatnia wartość wskazuje, że istnieją tam pewne niedoskonałości w strukturze, oraz że cząstki na granicy faz zaniżają średnią wartość.

Z przedstawionych dotychczas wyników nie jest jednoznacznie widoczne jak te struktury się różnią i przedstawiona poniżej analiza lepiej to pokazuje. Można zobaczyć, że wszystkie długości tak samo jak typy oddziaływań i rozmiary klastrow zmieniły się w porównaniu do modeli M1-M3. Pokazuje to, że substytucja przez określone grupy funkcyjne ma znaczący wpływ na proces samoorganizacji. Ze względu na to, sprawdzony został także wpływ cząsteczki podstawionej czterema grupami $-COOH$ w pozycjach X i Y tak jak jest to przedstawione na Rysunku 11. Cząsteczka ta została oznaczona jako M7. Rezultat dla tego modelu przedstawiony jest na Rysunku 16.

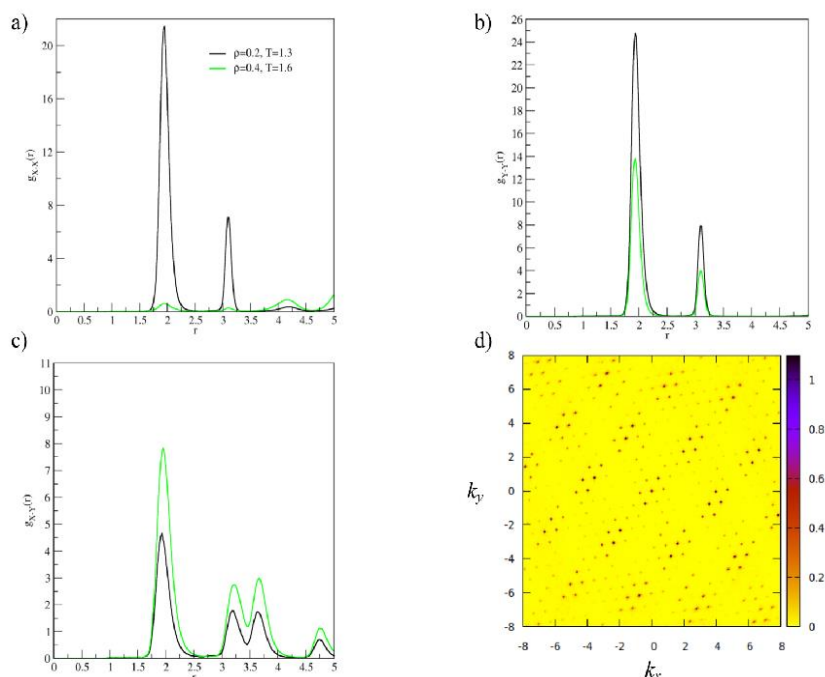


Rysunek 16. Części a, b przedstawiają konfiguracje otrzymaną dla modelu M7 w $\rho^* = 0.2$ w $T^* = 1.3$ (a) oraz $\rho^* = 0.4$ w $T^* = 1.6$ (b). Przedstawione zostały także schematy połączeń obserwowanych w uporządkowanych sieciach. Kolory są zmienione dla celów wizualizacji.

Część (a) Rysunku 16 jest przedstawiona w $\rho^* = 0.2$, gdzie obserwować można utworzenie się trzech różnych sieci. Schematyczne rysunki znajdują się obok wyników symulacji. Z kolei część (b) pokazuje gęstszą sieć $\rho^* = 0.4$, gdzie wszystkie inne sieci zanikły oprócz fazy gęstej zaznaczonej na pomarańczowo.

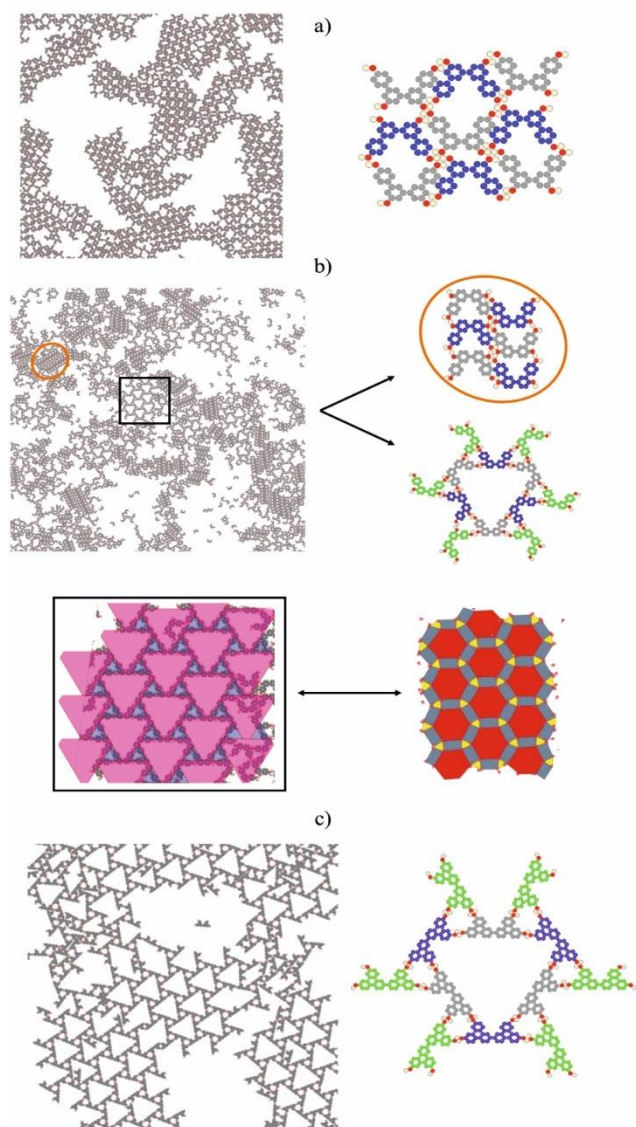
Na Rysunku 17 przedstawiona jest radialna funkcja dystrybucji policzona w odniesieniu atomów tlenu grupy karboksylowej. W gęstości $\rho^* = 0.2$, można głównie zaobserwować korelacje $X - X$ (Rysunek 17a) i $Y - Y$ (Rysunek 17b) w okolicach $r \approx 2 \pm 0.05$ w pierwszej powłoce koordynacyjnej, która odpowiada fazie zaznaczonej czarnym kółkiem na Rys. 16a. Asocjacja mieszana $X - Y$ (Rysunek 17c) jest prawie pięciokrotnie mniej prawdopodobna i wynika z defektów i rzadko obserwowanych dwóch pozostałych struktur (pomarańczowe i zielone kółka na Rys. 16a). Pokrywa się to z wynikami z symulacji. W gęstości $\rho^* = 0.4$ korelacje uzyskane z radialnej funkcji dystrybucji potwierdzają, utworzenie się jedynie gęstej sieci. Występuje tam jedynie asocjacja tlenów w pozycjach $Y - Y$ i $X - Y$ w okolicach $r \approx 2 \pm$

0.05. Jeżeli jedna z dwóch wcześniej obserwowanych sieci byłaby utworzona, wtedy również oddziaływania między tlenami w pozycjach $X - X$ powinny być obserwowane. Na Rysunku 17d w wyniku utworzenia się dobrze zdefiniowanej, uporządkowanej struktury gęstej fazy dwuwymiarowy czynnik struktury został przedstawiony.



Rysunek 17. Części a, b, c przedstawiają radialną funkcję dystrybucji w odniesieniu do atomów tlenu modelu M7 w $\rho^* = 0.2$ w $T^* = 1.3$ i $\rho^* = 0.4$ w $T^* = 1.6$. Część d jest to czynnik struktury policzony dla M7 w $\rho^* = 0.4$ w $T^* = 1.6$.

Po rozważeniu możliwej organizacji badanych modeli w konformacji „zygzak”, następnym etapem jest rozważeniem możliwej asocjacji w przypadku gdy molekuly przyjmują konformację „V-shape”. Biorąc pod uwagę wyniki obliczeń kwantowych przedstawionych na początku rozdziału, nie wszystkie modele będą rozważane. Wyniki dla M2 zostały przedstawione na Rysunku 18a. Na pierwszy rzut oka można zaobserwować liczne różniące się pory, jednak bez możliwości wskazania jednej konkretnej uporządkowanej sieci. Po prawej stronie Rysunku 18 przedstawione są schematyczne motywy uporządkowania. W tym przypadku nie są przedstawione żadne analizy dystrybucji ze względu na trudność w ich interpretacji.



Rysunek 18. Część a pokazuje konfiguracje dla układu M2 „V-shape” w $\rho^* = 0.3$ w $T^* = 0.8$. Po prawej stronie przedstawiono możliwą ścieżkę asocjacji molekuł. Część b w kierunku ruchu zegara przedstawia konfiguracje dla układu M3 „V-shape” w $\rho^* = 0.25$ w $T^* = 0.8$, dwa schematycznie narysowane typy struktur w układzie, atomy tlenu narysowane z różnie zabarwionymi wielokątami, powiększony fragment izogonalny struktury. Część c przedstawia konfiguracje dla wydłużonych konformacji M3 „V-shape” w $\rho^* = 0.15$ w $T^* = 0.8$. Po prawej stronie panelu c przedstawiono izogonalny schemat sieci. Zmiana kolorystyki służy jedynie celom wizualnym.

W części b Rys. 18 zaobserwować można konfigurację otrzymaną dla konformacji „V-shape” modelu M3. Można tam wyróżnić występowanie dwóch różnych sieci, z dominującą siecią zaznaczoną na pomarańczowo i rzadko obserwowane ułożenie izogonalne zaznaczone w czarnym kwadracie na rysunku. Dodatkowo do niego zbadane było rozmieszczenie atomów tlenu, które tworzy teselacje Archimedesesa 3.4.6.4. Otrzymana została ona w następujące str. 65

sposób: wydzielono dwa najbliższe występujące atomy tlenu i wyznaczono ich środek masy, następnie środki mas zostały połączone, co pozwoliło na otrzymanie wcześniej wspomnianej struktury. Należy zaznaczyć, że w zależności od wielkości układu zbudowanego z molekuł M3 „V-shape” obserwuje się, że wzrost wielkości układu nie przyczynia się do zanikania omawianej struktury. Przeprowadzona analiza klastrów dla tego układu według wcześniejszej procedury pozwoliła uzyskać dystrybucję $CS = 2, 3, 4$. $CS = 4$ jest związane z gęstą fazą, pozostałe dwie wartości są połączone z ułożeniem izogonalnym, defektami, granicami faz itp.

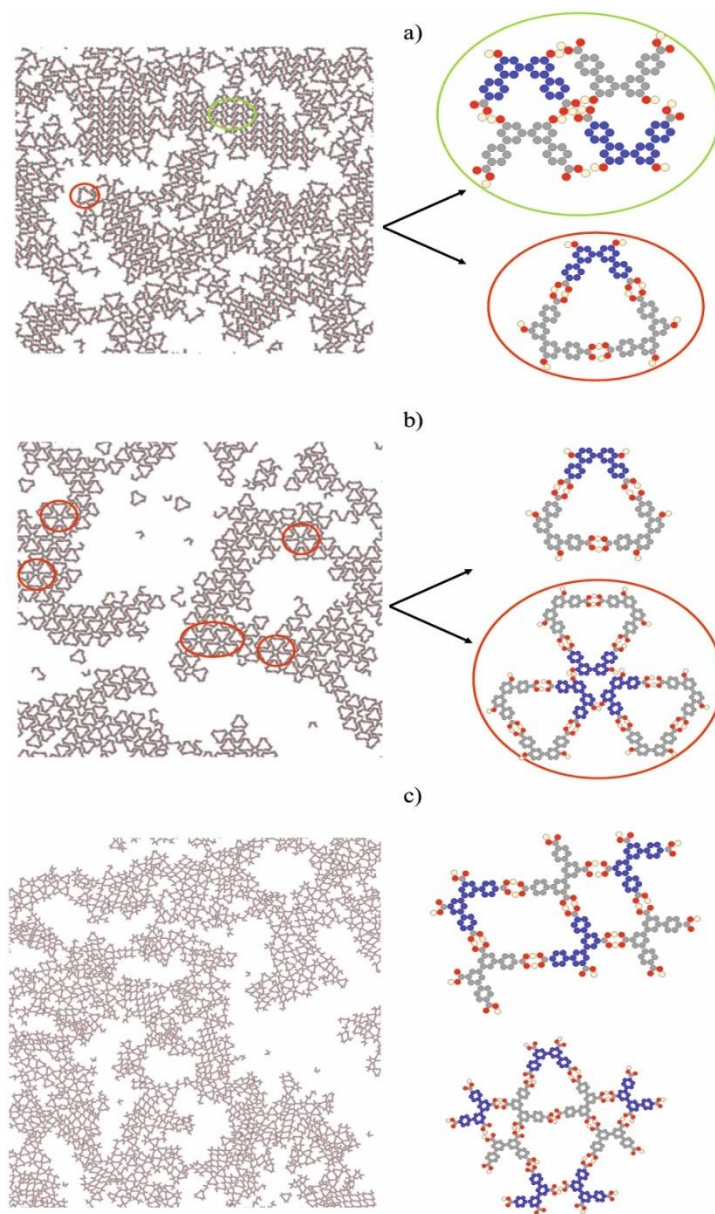
W wyniku tworzenia się nietypowych, izogonalnych struktur, przeprowadzona została dodatkowo symulacja dla wydłużonych cząsteczek. Oznacza to, że w pozycji *Y* podstawiono grupę karboksyfenylową. Wynik tego może być obserwowany na Rysunku 18c. Można zaobserwować, że formowanie się izogonalnej sieci jest preferowane w tym układzie. Z prawej strony przedstawiono schematyczną reprezentację motywu tej struktury. Warto podkreślić, że rozmieszczenie atomów tlenu tych cząsteczek, także prowadzi do uzyskania identycznej teselacji Archimedesesa. Można wnioskować, że struktura ta jest związana z wyciągnięciem cząsteczki poprzez podstawienie pozycji *Y*. W tym przypadku, ponieważ otrzymana została sieć izogonalna, analiza klastrów wykazała, że prawdopodobieństwo $CS = 2$ wynosi około 0.85 ± 0.05 ze średnią wielkością klastra $ACS = 2.12 \pm 0.02$, co zgadza się z tym, że ta faza dominuje w tym układzie. Wielkości te są zgodne z obserwacjami z symulacji, gdzie można obserwować występowanie niedoskonałości w sieci.

Następnymi rozważanymi modelami były M5-M7 w konformacji „V-shape”. Wyniki tych rozważań przedstawia Rysunek 19a-c. W panelu a Rys. 19 można zobaczyć, że większość układu tworzy jedna dobrze zdefiniowana, uporządkowana, gęsta struktura, która jest oznaczona przez zielone kółko po prawej stronie panelu. Dodatkowo można wyróżnić inną możliwą ścieżkę asocjacji cząsteczek oznaczoną na czerwono. Z analizy klastrów wynika, że najprawdopodobny rozmiar klastra wynosi $CS = 5$ i $CS = 6$ ze średnią wielkością klastra wynoszącą $ACS = 4.6$, co zgadza się z otrzymanym wynikiem z symulacji. Dla idealnej, gęstej struktury wymiar klastra powinien wynosić $CS = 6$, jednak w symulacji pokazanej na Rysunku 19a obserwuje się wiele niedoskonałości oraz wpływ brzegów jest wyraźny co powoduje zmniejszenie prawdopodobieństwa i jego średniej wielkości.

Wyniki dla cząsteczek M6 „V-shape” przedstawione są na Rysunku 19b z podobnym trójkątnym wzorem, który był już wcześniej obserwowany. Jednak w odróżnieniu do konformacji M5 „V-shape”, struktura znajduje się w całym układzie. Może to być udowodnione przez zastosowanie analizy klastrów która pokazuje takie same

prawdopodobieństwo dla rozmiarów dla klastrów $CS = i$ i $CS = 4$. Jednak zaskakujące może być to, że średnia wielkość klastra wynosi około $ACS = 3.96$. Pokazane dwie możliwe ścieżki tego jak molekuly mogą oddziaływać ze sobą po prawej stronie panelu b, wskazują, że najbardziej prawdopodobna wartość to $CS = 5$. Może to być wyjaśnione przez boczne wiązanie się różnie skręconych trójkątów. Chociaż rzeczywiście można przedstawić podejście dla cząsteczek, które tworzy bardziej regularną sieć, jest to trudne do otrzymania z powodu bardzo dużej możliwości możliwych połączeń. Trójkąty asocjują w przypadkowe wzory, co pokazane jest w prezentowanym wyniku.

Ostatecznie, na rysunku 19 przedstawiony jest rezultat dla cząsteczek M7 w konformacji „V-shape”. W tym układzie nie można wyróżnić jednoznacznie struktury, co oznacza, że układ jest zdegenerowany. Istnieje tam kilka energetycznie równych ścieżek asocjacji, z czego dwie z nich zostały schematycznie zaprezentowane z prawej strony panelu. Z analizy klastrów widać, że najbardziej prawdopodobny rozmiar to $CS = 4$, ze średnią wielkością około $ACS = 3.65$, co udowadnia obserwacja.



Rysunek 19. Części a, b, c przedstawiają konfiguracje dla układu M5-M7 w konformacji "V-shape" w $\rho^* = 0.2$ w $T^* = 1$ (M6 i M7) oraz w $\rho^* = 0.3$ w $T^* = 1$. (M5). Po prawej stronie przedstawione są możliwe ścieżki asocjacji cząsteczek.

Dla modeli w konformacji „Zygzak” podstawionych jedynie grupami hydroksylowymi w pozycjach X i Y (M1-M3) jedynie w przypadku pierwszego modelu obserwujemy jedną uporządkowaną sieć. W przypadku pozostałych istnieją trzy dobrze zdefiniowane sieci. W przeciwieństwie do poprzednich przypadków podstawienie grupy karboksylowej w pozycji X prowadzi do powstania jednej supramolekularnej sieci, różniącej się w zależności od modelu. Gdy z kolei grupy X i Y podstawimy grupami karboksylowymi w pozycjach takich jak w M2,

otrzymamy trzy uporządkowane sieci w niższej gęstości oraz jedną uporządkowaną sieć w wyższej gęstości.

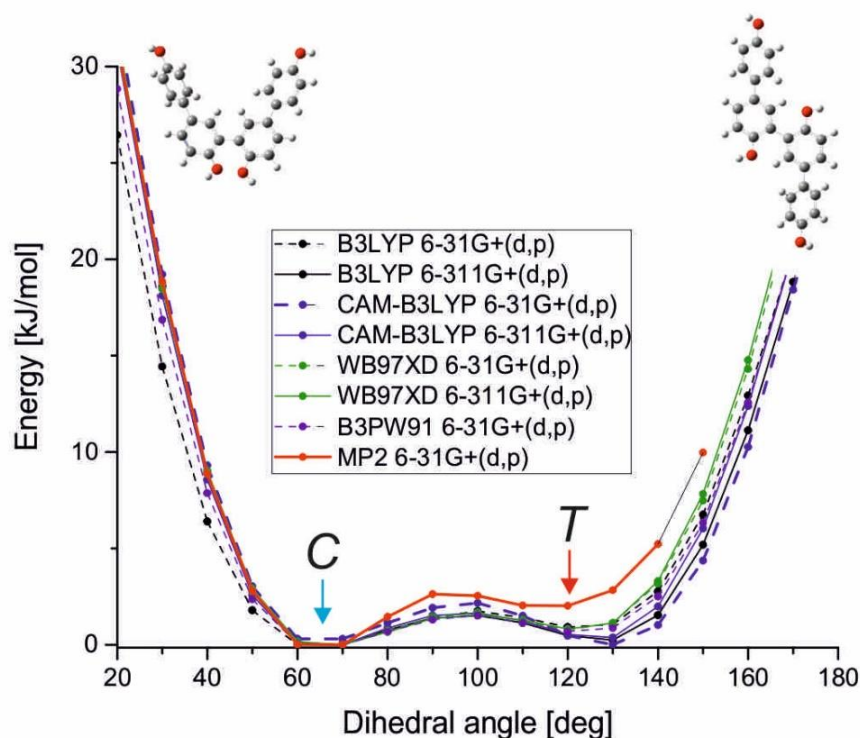
Nie tylko pozycja wpływa na otrzymanie uporządkowanych struktur dwuwymiarowych, również istotną rolę odgrywa grupa funkcyjna. Wprowadzenie do modelu grupy karboksylowej spowodowało podwyższenie temperatury tworzenia się uporządkowanej sieci.

Konformacja „V-shape”, która nie była badana dla dwóch modeli, ponieważ różnica energii była rzędu energii wiązania wodorowego. Tylko kilka modeli jest w stanie tworzyć uporządkowane sieci (M3, M5). Pozostałe modele w tej konformacji są wysoce zdegenerowane i mogą jedynie tworzyć jedną (lub więcej) uporządkowanych sieci, ze względu na liczne możliwości utworzenia się asocjacji między cząsteczkami.

Struktury utworzone przez cząsteczki M1-M7 tworzą pory o różnych rozmiarach i kształtach. Z tego względu mogą znaleźć zastosowanie aplikacyjne w selektywnej adsorpcji lub w chromatografii wykluczania.

Wstępnie do dalszych badań została wytypowana cząsteczka z modelu M2, ze względu na możliwość tworzenia trzech uporządkowanych struktur, co jest interesujące ze względu na możliwość badania wpływu oddziaływań substrat-cząsteczka na sposób tworzenia się struktury powierzchniowej. Również molekula ta jest interesująca ze względu na relatywnie niską barierę energetyczną pomiędzy dwoma badanymi konformacjami, co również klasyfikuje ją jako interesujący obiekt do dalszych rozważań.

Dla modelu M2 następnie zostały przeprowadzone dodatkowe obliczenia kwantowe mające na celu zweryfikowanie i udokładnienie różnicy między energiami rotamerów. W tym celu zastosowano szereg metod DFT z różnymi bazami funkcyjnymi, które również uwzględniają oddziaływania dyspersyjne oraz metodę perturbacyjną MP2. Pierwsze obliczenia przeprowadzane były korzystając z metody B3LYP z dwoma bazami funkcyjnymi 6-31G+(d, p) oraz rozszerzonej 6-311G+(d, p), która nie uwzględniała żadnych oddziaływań dyspersyjnych, natomiast sprawdzony był wpływ rozszerzonej bazy funkcyjnej. Następnie zastosowano modyfikację metody B3LYP: CAM-B3LYP [85], która uwzględnia korelacje dalekiego zasięgu, następnie metodę ω B97XD [86], która poza korelacją dalekiego zasięgu wprowadza również dyspersję, B3PW91 z nielokalnym funkcjonałem Perdew/Wang 91 oraz finalnie z zastosowaniem metody perturbacyjnej MP2. Zestawienie wyników dla obliczeń kwantowych dla modelu M2 zostało przedstawione na rysunku 20.



Rysunek 20. Zestawienie obliczeń kwantowych konformacji dla cząsteczki modelu M2. z przedstawionymi dwoma minimami korespondującymi do konformacji cisoidalnej (C) oraz transoidalnej (T).

Na Rysunku 20 w celach późniejszej analizy konformacja „zygzag” została zastąpiona przez konformację transoidalną (T), a z kolei konformacja „V-shape” została zamieniona na konformację cisoidalną (C). Wyniki analizy konformacji wskazują, że niższą energetycznie konformacją dla tej cząsteczki jest konformacja C. W Tabeli 6 przedstawione są wartości kątów torsyjnych pomiędzy dla konformacji Cis i Trans w danej metodzie i bazie funkcyjnej. Z obliczeń wynika, że kąt torsyjny dla konformacji typu Cis w minimum energetycznym wynosi 70° , z kolei dla konformacji typu trans kąt ten wynosi $120^\circ - 130^\circ$. Obliczenia te tak jak poprzednie były przeprowadzane w fazie gazowej, optymalizując geometrię cząsteczki na każdym kroku obliczeniowym. Jasno wynika z nich, że cząsteczka ta nie przyjmuje stricte płaskiej konformacji jak zakładane było to w symulacjach. Metody B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97XD oraz B3PW91 wskazują na różnicę energetyczną pomiędzy rotamerami pomiędzy $0.2 - 0.9$ kJ/mol. Różnice te zależne są od stosowanej bazy funkcyjnej, co najbardziej widoczne jest w przypadku metody B3LYP, gdzie różnica w energiach w zależności od bazy funkcyjnej jest różna o 0.7 kJ/mol. W przypadkach metod hybrydowych uwzględniających

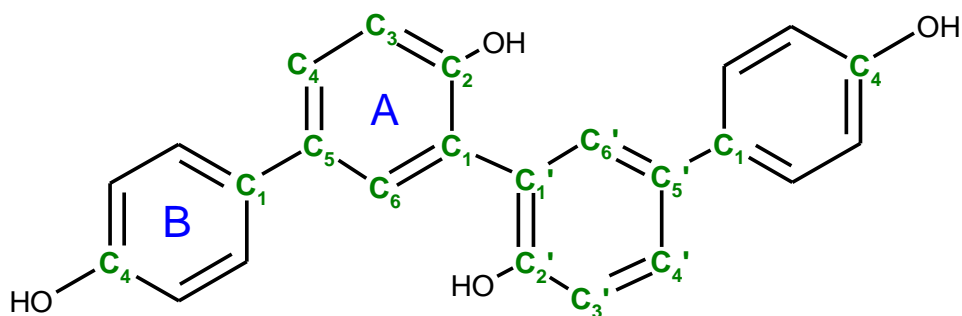
oddziaływania dalekiego zasięgu wpływ bazy funkcyjnej na różnice energetyczne między konformerami jest podobny. Tabela 6 pokazuje, że metody DFT w różnym stopniu biorą pod uwagę korelację elektronową, co silnie zależy od parametrów eksperymentalnych opisujących energie wymiany korelacji w każdej z metod DFT. W celu wyjaśnienia roli korelacji elektronowej zastosowana została metoda MP2, która wskazuje na różnice energetyczne jeszcze wyższe niż w przypadku obliczeń DFT. Prawie wszystkie obliczenia kwantowe wskazują na to, że konformacją o najniższej energii jest konformacja typu Cis, oprócz obliczeń DFT przeprowadzonych za pomocą metody CAM-B3LYP z zastosowaniem bazy funkcyjnej 6-31G+(d, p), która pokazuje, że niższą energetycznie konformacją jest konformacja typu Trans. Jednak rozszerzenie bazy funkcyjnej dla tej metody powoduje zmianę tej tendencji i zgadza się z wartościami otrzymanymi pozostałymi metodami chemii kwantowej.

Tabela 6. Podsumowanie obliczeń kwantowych dla cząsteczki M2.

Metoda	Baza funkcyjna	Kąt torsyjny [deg]	ΔE [kJ/mol]
B3LYP	6-31G+(d,p)	60, 120	0,92
	6-311G+(d,p)	70, 130	0,25
CAM-B3LYP	6-31G+(d,p)	70, 130	-0,31
	6-311G+(d,p)	70, 130	0,38
WB97XD	6-31G+(d,p)	70, 120	0,78
	6-311G+(d,p)	70, 120	0,83
MP2	6-31G+(d,p)	70, 120	2,02

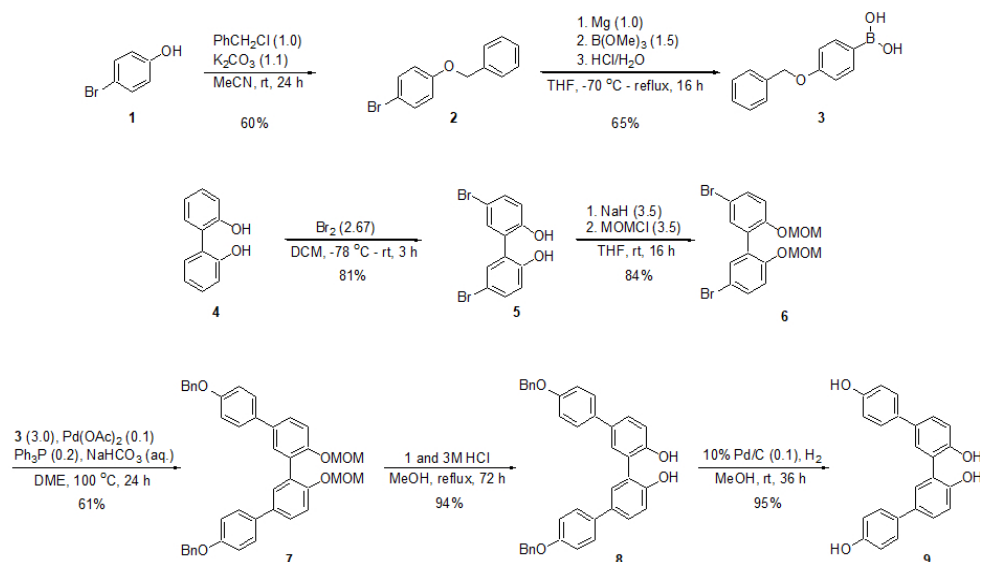
Synteza organiczna cząsteczki z modelu M2

Następnym krokiem w realizacji planowanych badań była synteza związku organicznego wybranego na podstawie rozważań teoretycznych. Jak było wspomniane w poprzednim rozdziale do dalszych badań została wybrana struktura cząsteczki z modelu M2 – Rysunek 21.



Rysunek 21. Schemat cząsteczki 5,5'-bis(4-hydroksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenolu.

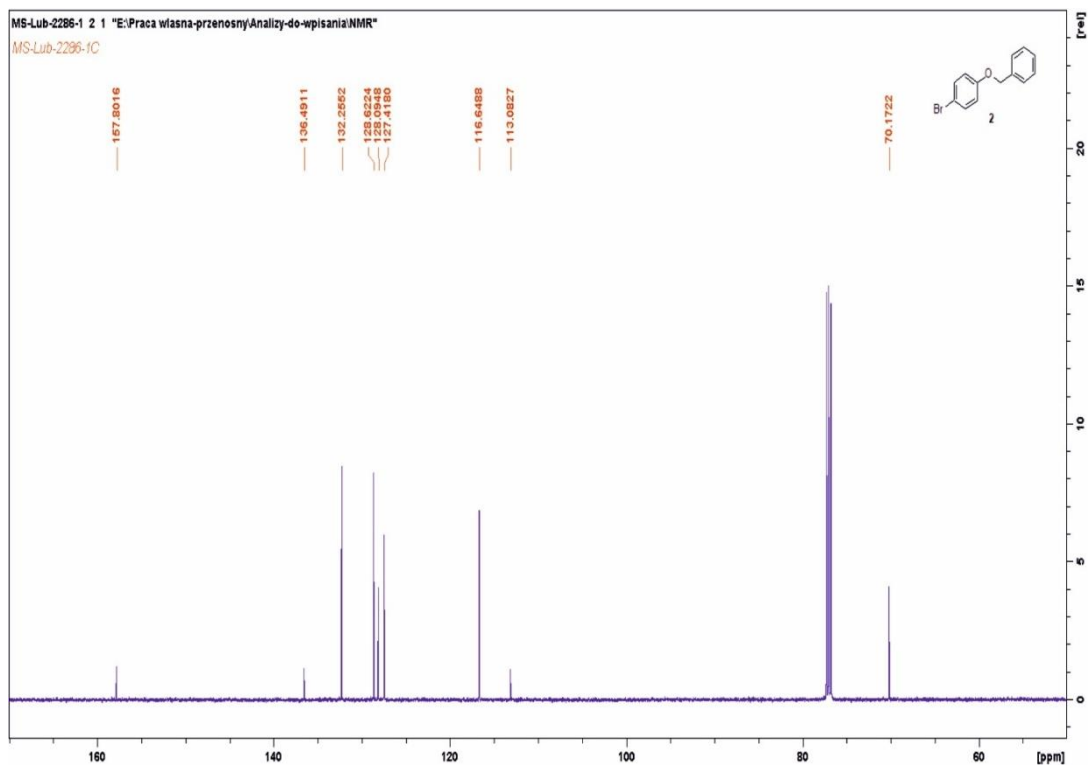
W celu otrzymania żądanej struktury związku organicznego, przeprowadzone były liczne próby syntezy organicznej, które w rezultacie pozwoliły na opracowanie ścieżki syntezy przedstawionej na Rysunku 22.



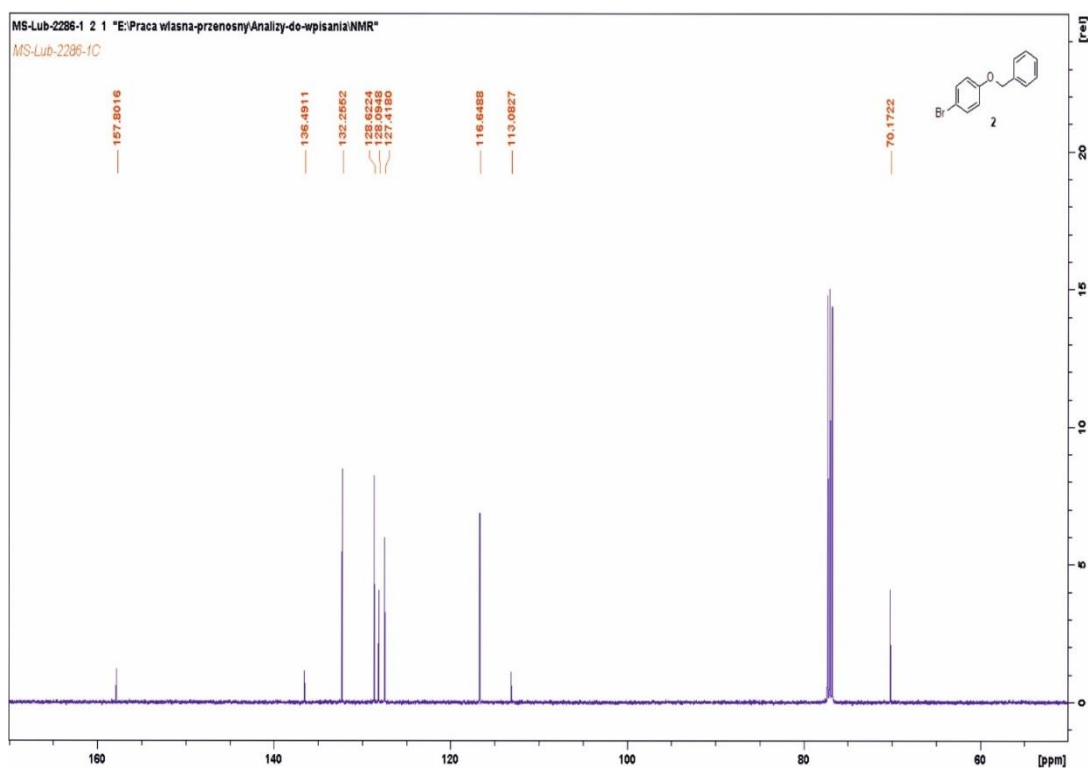
Rysunek 22. Opracowana ścieżka syntezy dla związku 5,5'-bis(4-hydroksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenolu wraz z wydajnościami reakcji przedstawionymi w procentach.

Synteza 5,5'-bis(4-hydroksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenolu składa się z cyklu 7 reakcji. Do syntezy jako pierwszy substrat stosowany był 4-bromofenol. Poszczególne etapy syntezy opisane są poniżej.

4-Benzyluksybromobenzen (2). W okrągłodennej kolbie o pojemności 100 mL, wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4-bromofenol (6.133 g, 34.8 mmola) w acetonitrylu (20 mL) z K_2CO_3 (5.297 g, 38.3 mmola) i chlorkiem benzylu (4.01 mL, 34.8 mmola). Opisana mieszanina była mieszana przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie mieszanina była przefiltrowana przez wkład z celitu, osad przemyty został acetonitrylem (10 mL) i frakcja organiczna została odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały osad został poddany oczyszczaniu na kolumnie chromatograficznej upakowanej żel krzemionkowym z użyciem roztworu Heksanu – Octanu Etylenu 10:1 (v/v) jako eluentu. Otrzymano związek 2 w postaci białego ciała stałego (548 g, 60%). $R_f = 0.75$ (Heksan – EtOAc 10:1 v/v); temperatura topnienia 62.6 – 63.4°C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.05 (s, 2H), 6.85-6.89 (m, 2H), 7.32-7.44 (m, 7H); ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 70.2, 113.1, 116.6, 127.4, 128.1, 128.6, 132.3, 136.5, 157.8; GC $t_R = 10.92$ min; GC-MS (EI, 70 eV) $m/z = 145$ (5), 143 (5), 92(9), 91 (100), 65 (32), 64 (9), 63 (22), 62 (7). Obliczenia analityczne dla $C_{13}H_{11}BrO$: C, 59.34; H, 4.21. Znalezione C, 59.50; H, 4.33.

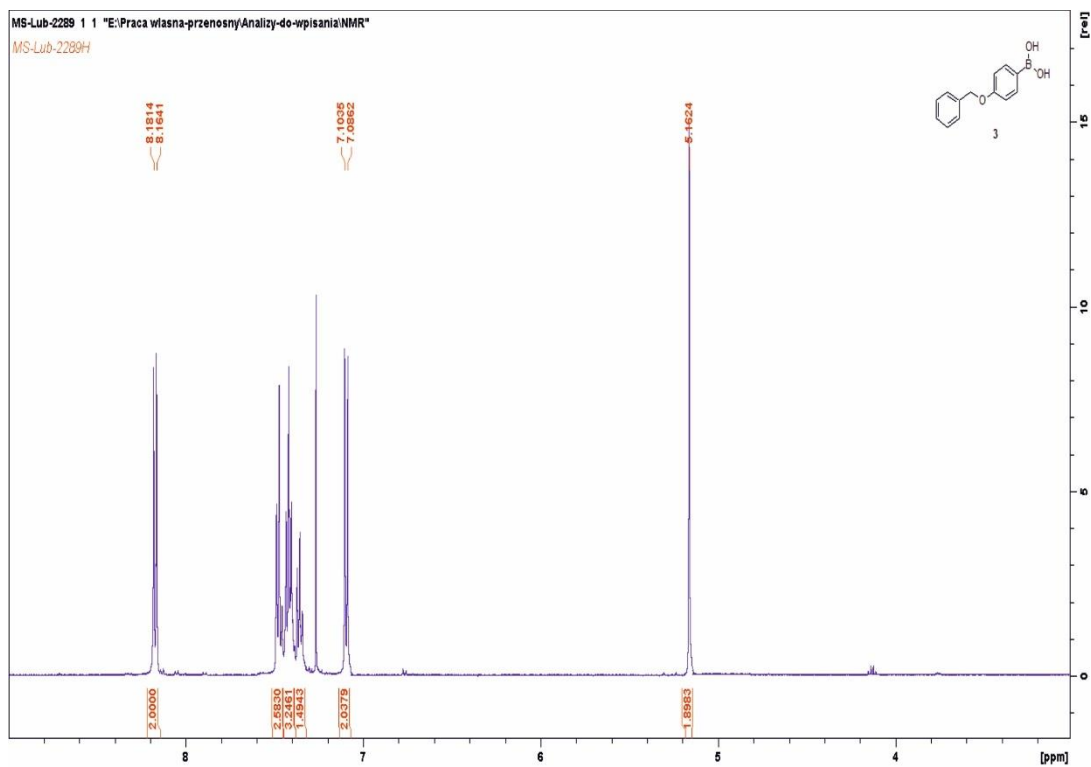


Rysunek 23. Widmo ^1H NMR 4-benzyloksybromobenzenu (**2**) (500 Hz, CDCl_3).

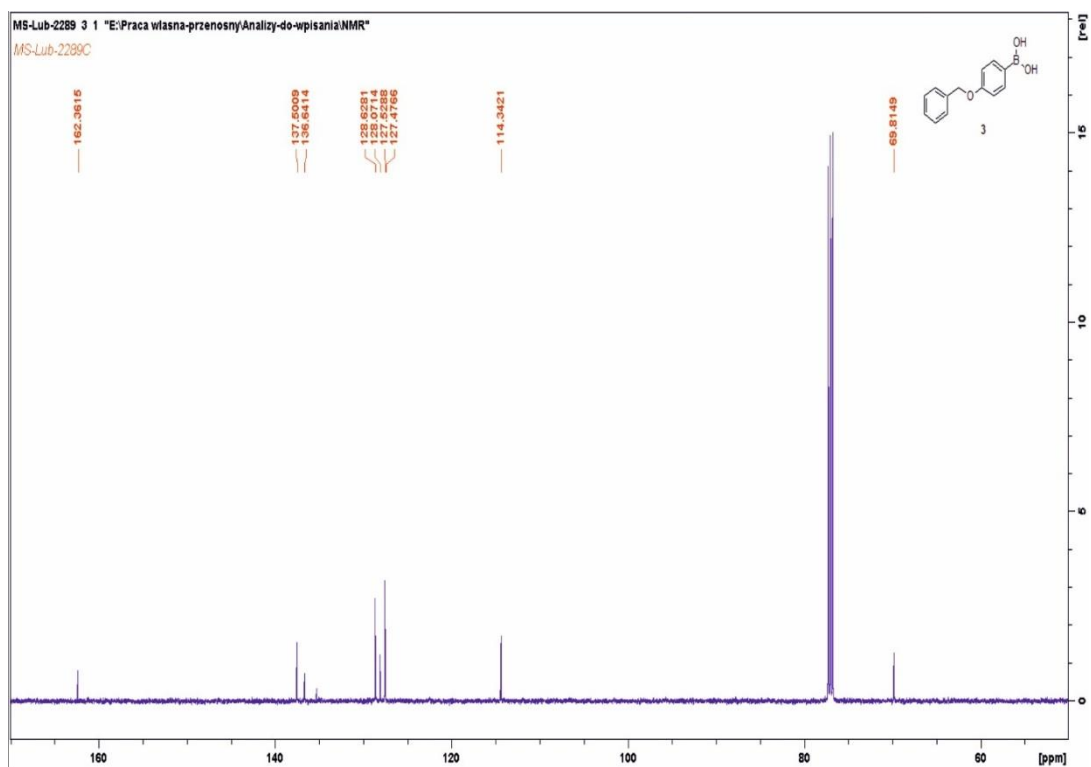


Rysunek 24. Widmo ^{13}C NMR 4-benzyloksybromobenzenu (**2**) (126 Hz, CDCl_3).

Kwas 4-Benzyloksyfenyloboranowy (3). W wygrzanej w płomieniu okrągłodennej dwu-szyjnej kolbie (100 mL) wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wlot inertnego gazu, umieszczono magnez (0.512 g, 21.1 mmola) w THF. Następnie katalityczna ilość jodu została dodana wraz z częściowym dodatkiem 4-benzyloksybromobenzenu (5.548 g, 21.1 mmol) w THF (20 mL). Po zapoczątkowaniu utworzenia odczynnika Grignarda, pozostały roztwór bromo arylu dodawany był kroplami. Gdy dodawanie odczynnika zostało zakończone, mieszanina pozostawiona była w refluksie przez 1 h, następnie ochłodzona do temperatury pokojowej. W kolejnej wygrzanej w płomieniu dwu-szyjnej kolbie okrągłodennej (250 mL) umieszczony został boran trimetylu (3.53 mL, 31.6 mmola) w THF (60 mL). Następnie kolba została umieszczona w łaźni lodowej aceton – suchy lód i odczynnik Grignarda z pierwszej kolby został do niej dodany przez kaniulę. Zaobserwowano tworzenia się białego osadu po dodaniu całego roztworu. Mieszanina została pozostawiona do zagrzania się do temperatury pokojowej i mieszana przez 12 h. Następnie dodano 1M HCl i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez kolejne 3h. Utworzona mieszanina została rozcieńczona wodą i ekstrahowana z eterem dietylowym (3×100 mL). Frakcja organiczna została osuszona stosując bezwodny MgSO₄, filtrowana i odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizowano z gorącego heksanu otrzymując kwas 4-benzyloksyfenyloboranowy (3) jako białe ciało stałe (3.140 g, 65%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.16 (s, 3H), 7.10 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.33-7.38 (m, 1H), 7.38-7.45 (m, 2H), 8.18 (d, J = 8.9 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 69.8, 114.3, 127.5, 128.1, 128.6, 136.6, 137.5, 162.4; ¹¹B NMR (160.4 MHz, CDCl₃) δ 19.6 (bs).

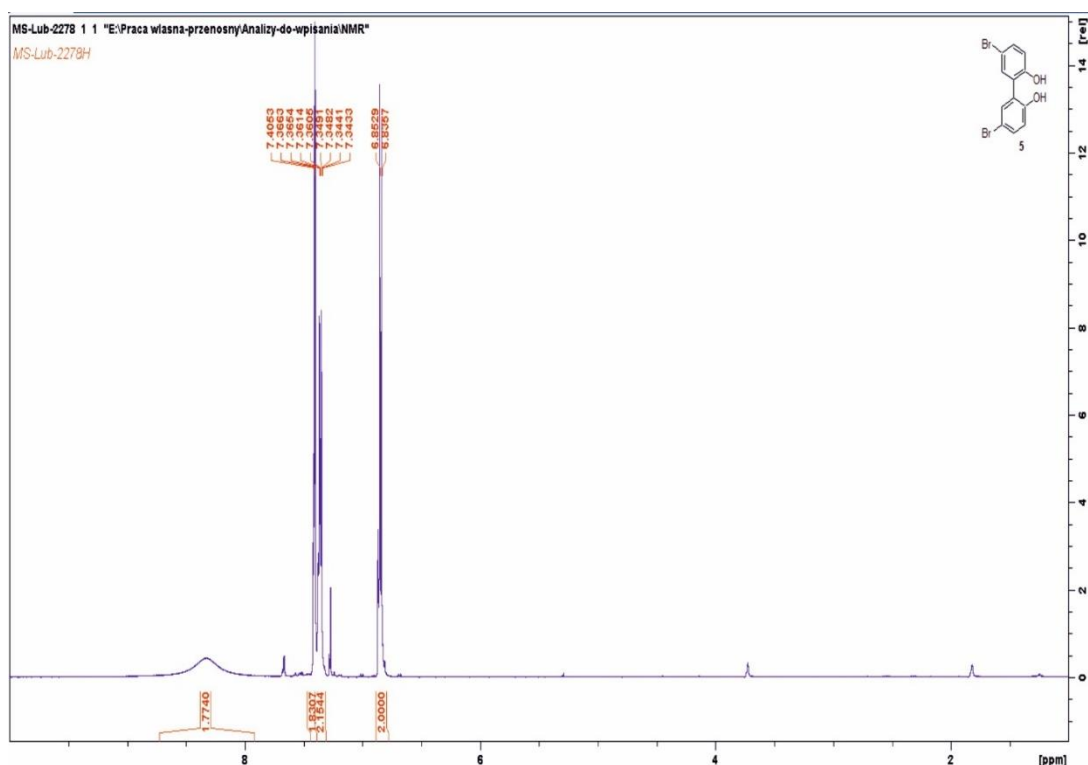


Rysunek 25. Widmo ^1H NMR kwasu 4-benzyloksyfenyloboranowego (**3**) (500 Hz, CDCl_3).

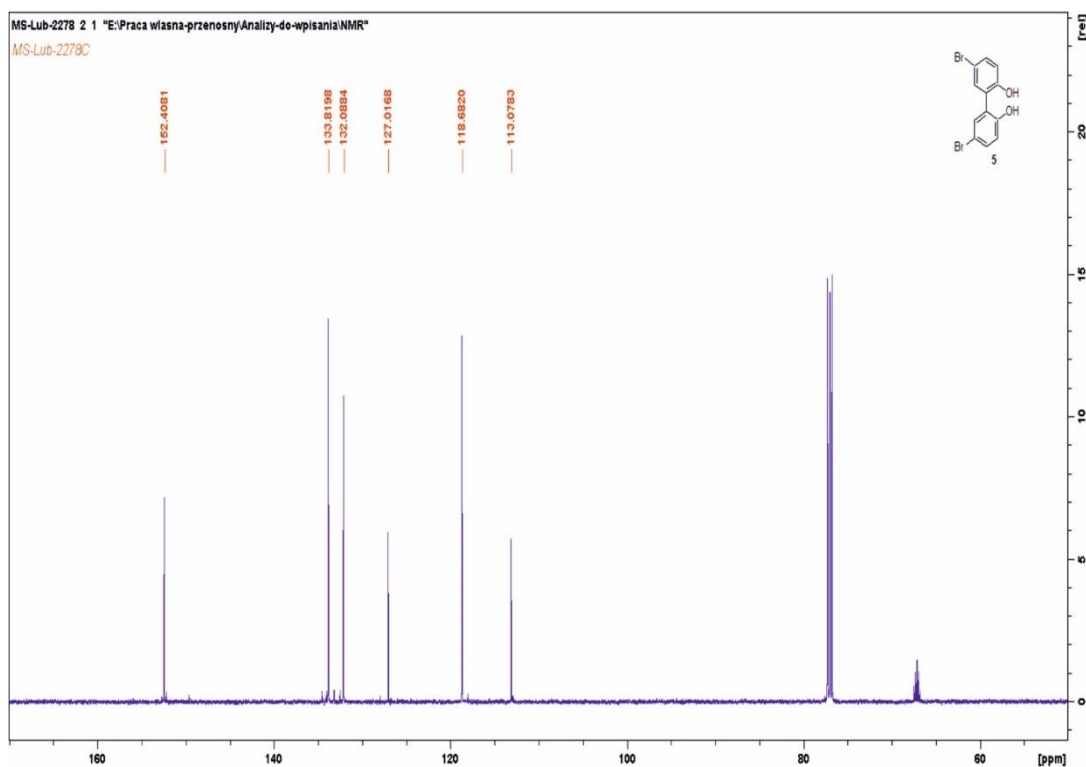


Rysunek 26. Widmo ^{13}C NMR kwasu 4-benzyloksyfenyloboranowego (**3**) (126 Hz, CDCl_3).

5,5'-Dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (5). W dwu-szyjnej okrągłodennej kolbie (100 mL), wyposażonej w mieszadło magnetyczne i wlot gazu obojętnego, umieszczono 2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (4.000 g, 12.5 mmola) w Dichlorometanie (20 mL). Kolba reakcyjna umieszczona została w łaźni lodowej aceton – suchy lód i schłodzona do -78°C. Następnie dodawano kroplami przez strzykawkę roztwór bromu (9.166 g, 57.4 mmola) w Dichlorometanie (20 mL). Po zakończeniu dodawania roztworu bromu, mikstura reakcyjna zostawiona została do osiągnięcia temperatury pokojowej i mieszana przez 3 h. Następnie mieszanina została umieszczona w rozdzielaczu i przemyta NaHSO₃ (3x30 mL). Warstwa organiczna została osuszona przy użyciu bezwodnego MgSO₄, przefiltrowana i odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość była oczyszczona na kolumnie chromatograficznej; faza stacjonarna żel krzemionkowy, z heksan:octan etylu jako eluent 2:1 (v/v) otrzymując **5** jako białe ciało stałe (6.008g, 81%). R_f = 0.76 (Heksan:Octan Etylu 2:1 (v/v)); temperatura topnienia = 156.5-187.6°C ; ¹H NMR (500 Hz, CDCl₃) δ 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 2.6 Hz, J = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 8.34 (bs, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 113.1, 118.7, 127.0, 132.1, 133.8, 152.4; obliczenia analityczne dla C₁₂H₈Br₂O₂: C, 41.90; H, 2.34. Znalezione C, 41.75; H, 2.33.

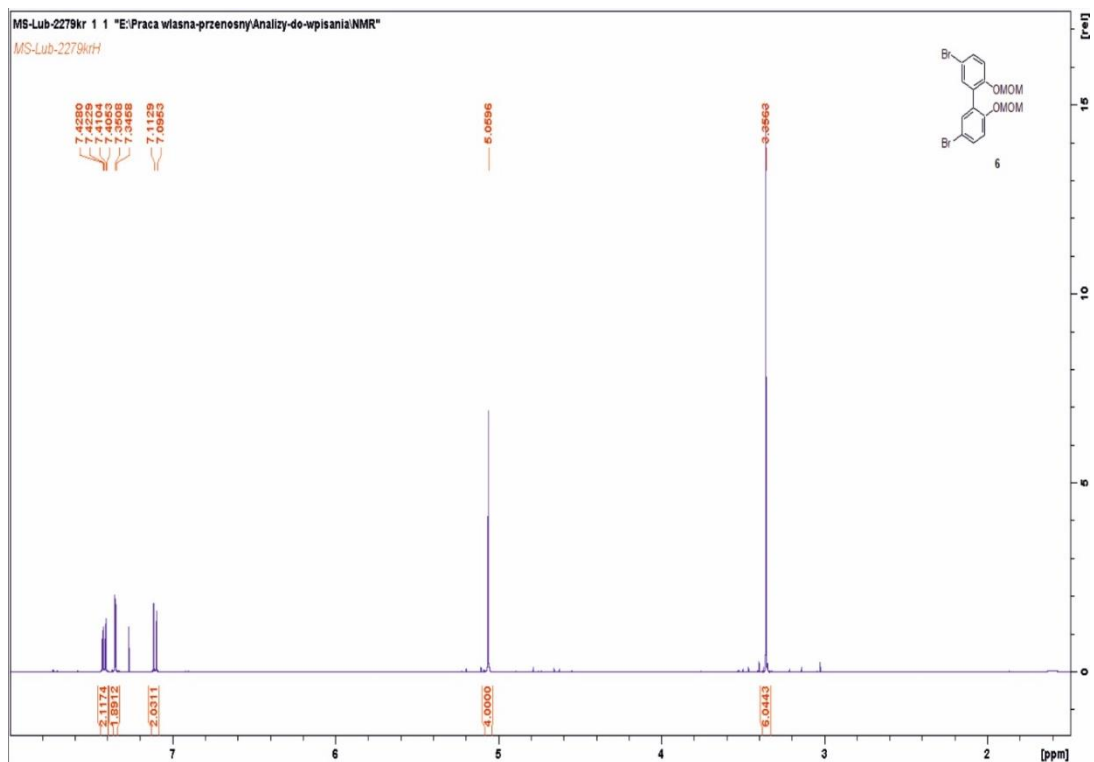


Rysunek 27. Widmo ¹H NMR 5,5'-Dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**5**) (500 Hz, CDCl₃).

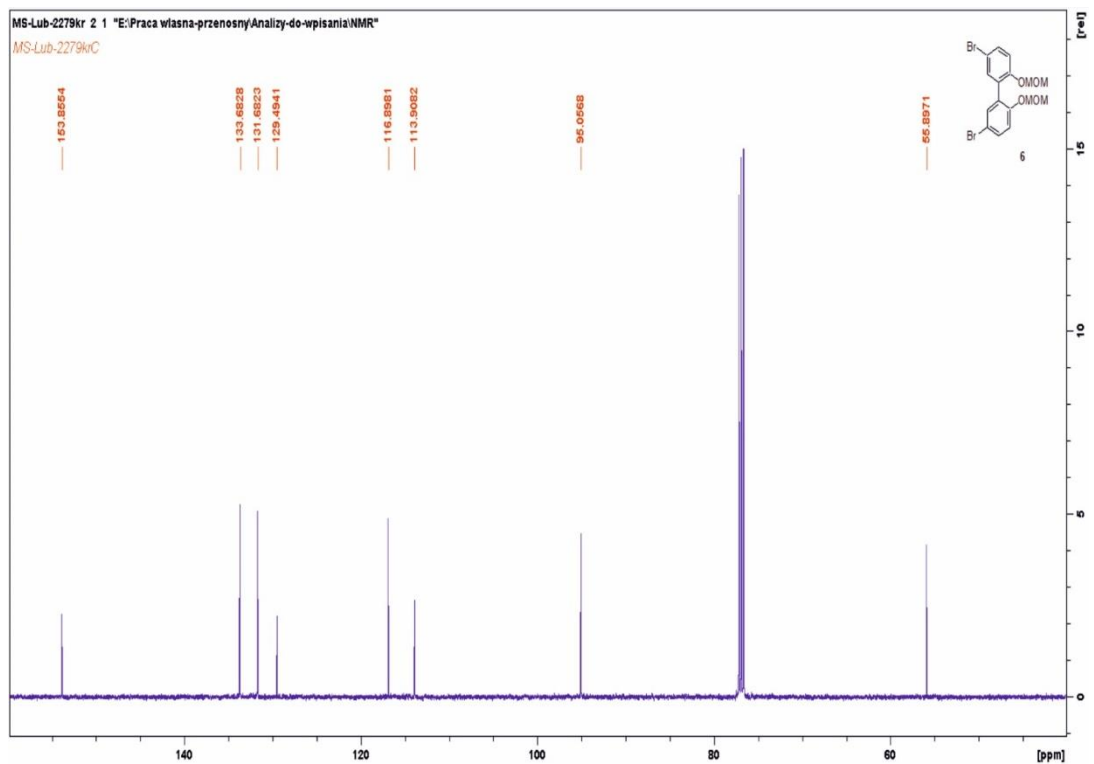


Rysunek 28. Widmo ^{13}C NMR 5,5'-Dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**5**) (126 Hz, CDCl_3).

5,5'-Dibromo-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (6**).** Do płomieniem wysuszonej, dwuszyjnej kolby okrągłodennej (100 mL), wyposażonej w mieszadło magnetyczne i wlot obojętnego gazu, umieszczono 5,5'-dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-biphenyl (**5**) (6.000 g, 17.4 mmola) w Tetrahydrofuranie (40 mL). Borowodorek sodowy (60% w oleju mineralnym, 2.442 g, 61.0 mmola) był dodawano powoli do naczynia reakcyjnego. Po zakończeniu wytwarzania się wodoru, dodano MOMCl (4.55 mL, 61.0 mmola) i mieszanina ekstrahowano z dichlorometanem (3x20 mL). Warstwę organiczną wysuszono z bezwodnym MgSO_4 , przefiltrowano i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym z mieszaniną heksan-octan etylu (6:1 v/v) jako faza ruchoma, otrzymując związek **6** w postaci bladego kremowego ciała stałego (6.357 g, 84%). $R_f = 0.59$ (Heksan-Octan Etylu 6:1 (v/v)); temperatura topnienia = 110.3-112.1°C; ^1H NMR (500 Hz, CDCl_3) δ 3.36 (s, 6H), 5.07 (s, 4H), 7.11 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.42 (dd, $J = 2.5$ Hz, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 56.0, 95.2, 114.0, 117.0, 129.6, 131.8, 133.8, 154.0; Obliczenia analityczne dla $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$: C, 44.47; H, 3.73. Znaleziono: C, 44.70; H, 3.90.

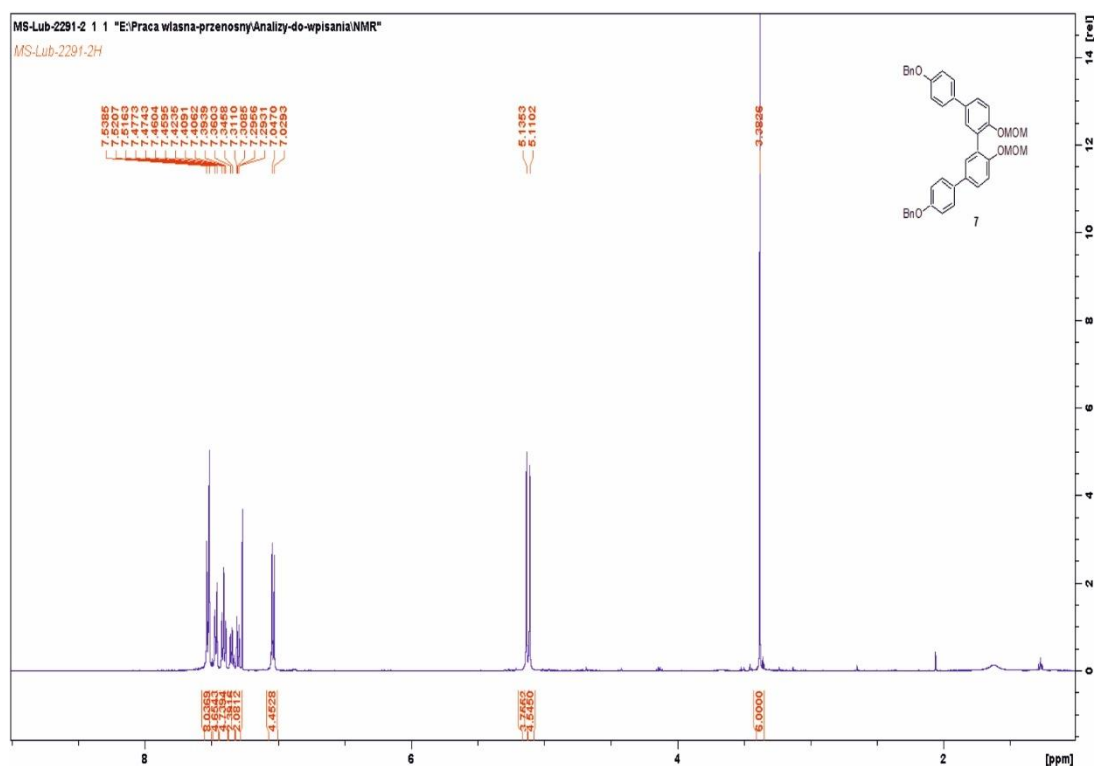


Rysunek 29. Widmo ¹H NMR 5,5'-Dibromo-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (**6**) (500 Hz, CDCl₃).

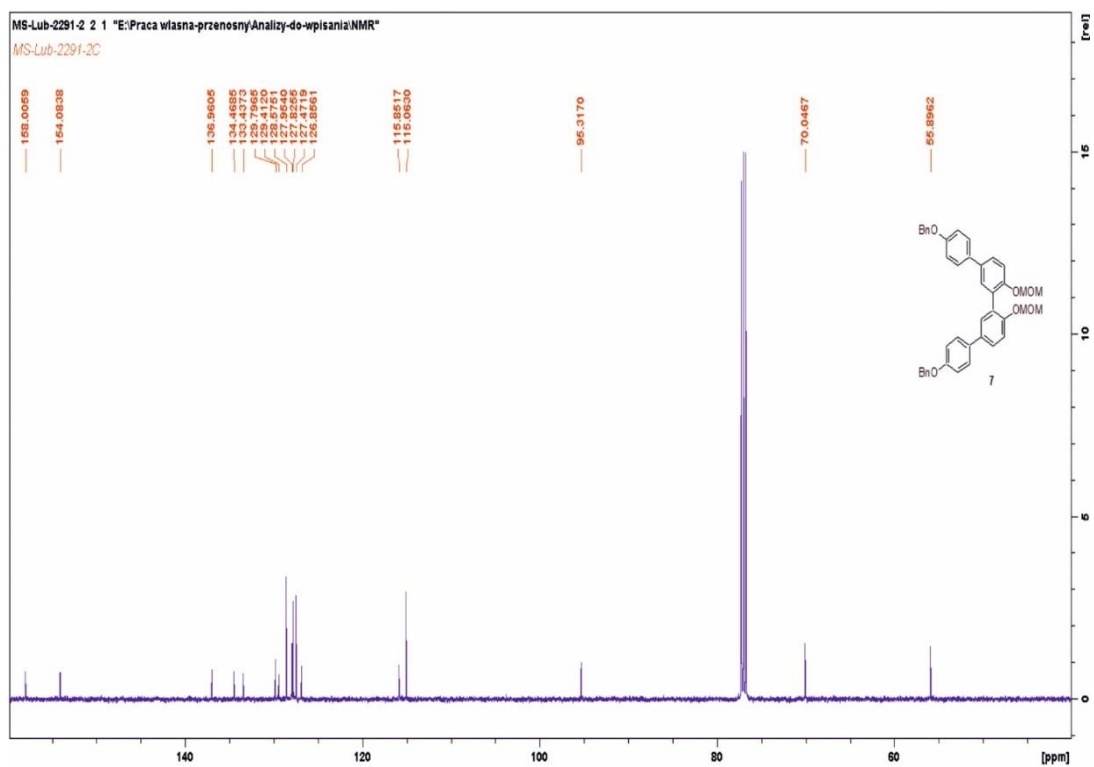


Rysunek 30. Widmo ¹³C NMR 5,5'-Dibromo-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (**6**) (126 Hz, CDCl₃).

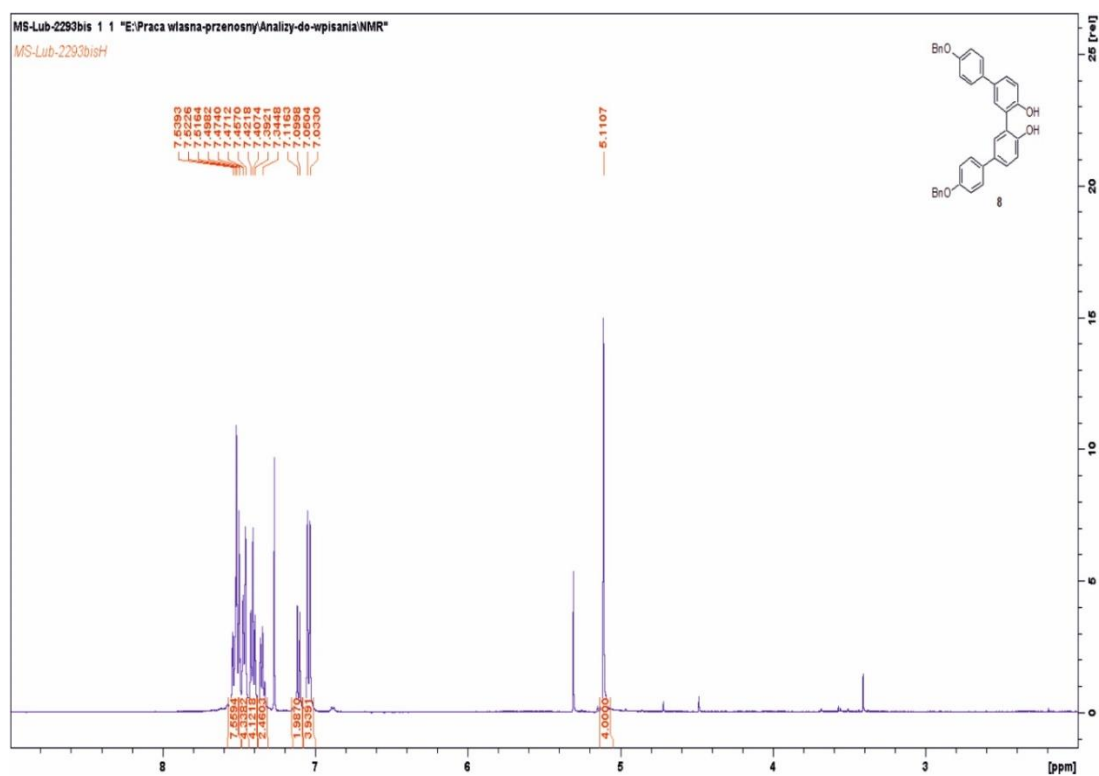
5,5'-Bis(4-benzylloksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (8). W okrągłodennej kolbie (100 mL) wyposażonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną, umieszczono 5,5'-bis(4-benzylloksyfenyl)-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (**7**) w metanolu (10 mL). Następnie dodano 1M HCl (10 mL) i frakcja była utrzymana w temperaturze refluksu przez 24 h. Po standardowej procedurze przygotowania próbki, surową mieszaninę poddano analizie NMR, która pokazała niekompletną konwersję. W związku z tym reakcja została powtórzona z 3M roztworem HCl i utrzymywana w temperaturze refluksu przez kolejne 48 h. Po ostudzeniu, dodano wodę (10 mL) i mieszaninę ekstrahowano z Dichlorometanem (3x20 mL). Warstwa organiczna zostało osuszona przy użyciu bezwodnego MgSO₄, przefiltrowana i odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując surowy związek (**8**), który posiadał wystarczającą czystość, aby użyć go w następnej reakcji bez dodatkowego oczyszczania. Wydajność reakcji 0.363 g (94%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.11 (s, 4H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.11 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.32-7.37 (m, 2H), 7.38-7.43 (m, 4H), 7.45-7.48 (m, 4H), 7.49-7.55 (m, 8H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 70.1, 115.2, 117.1, 124.0, 127.5, 127.5, 127.8, 128.0, 128.2, 128.6, 129.5, 133.1, 134.5, 136.9, 152.0, 158.1.



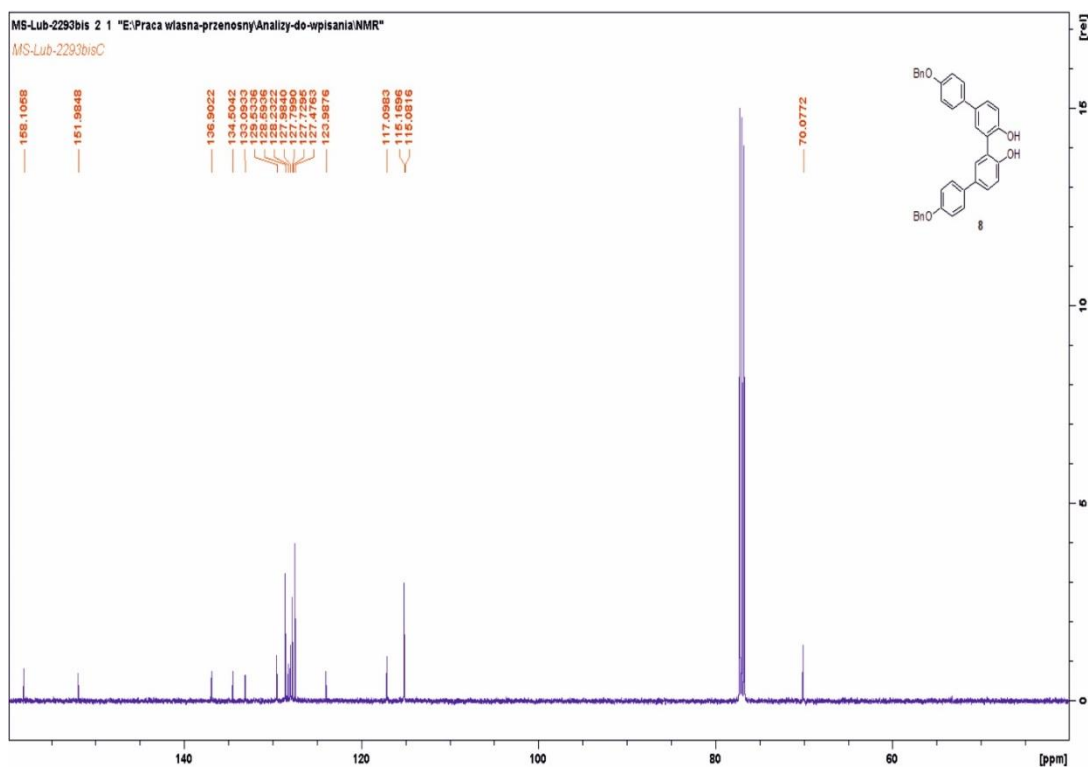
Rysunek 31. Widmo ¹H NMR 5,5'-bis(4-benzylloksyfenyl)-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (**7**) (500 Hz, CDCl₃).



Rysunek 32. Widmo ^{13}C NMR 5,5'-bis(4-benzyloksyfenyl)-2,2'-bis(metoksymetyl)-1,1'-bifenyl (**7**) (126 Hz, CDCl_3).

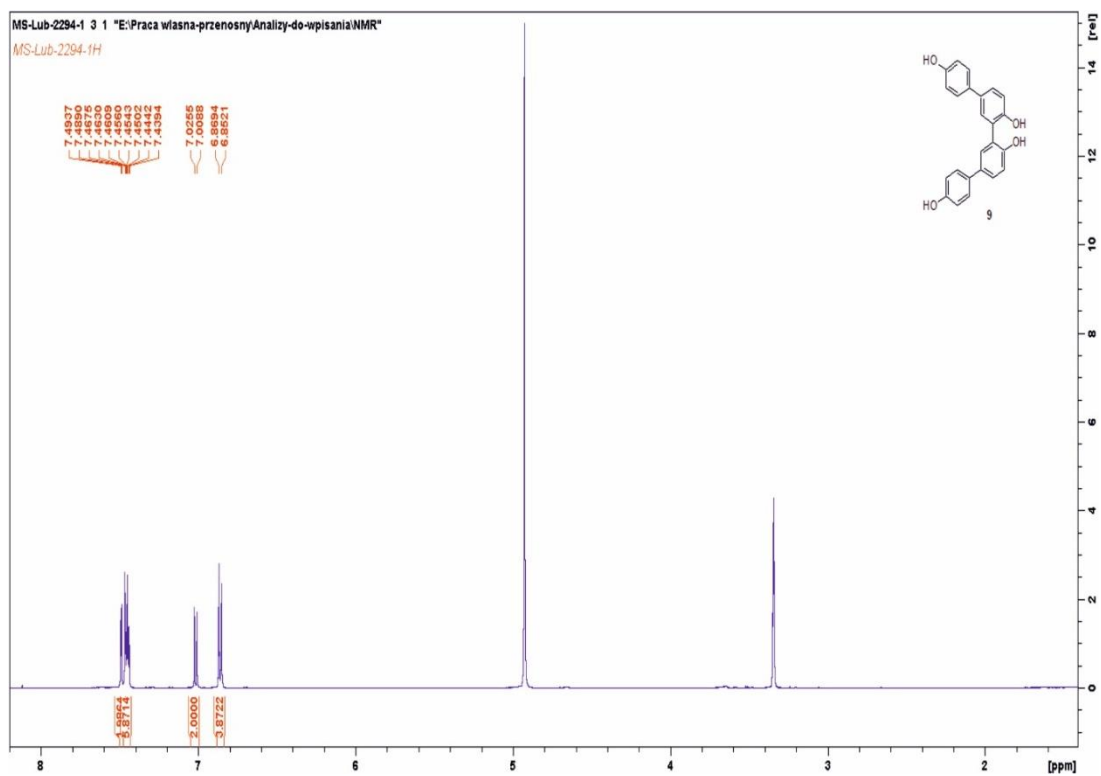


Rysunek 33. Widmo ^1H NMR 5,5'-Bis(4-benzyloksyfenyl)-2,2'-dihydrokso-1,1'-bifenyl (**8**) (500 Hz, CDCl_3).

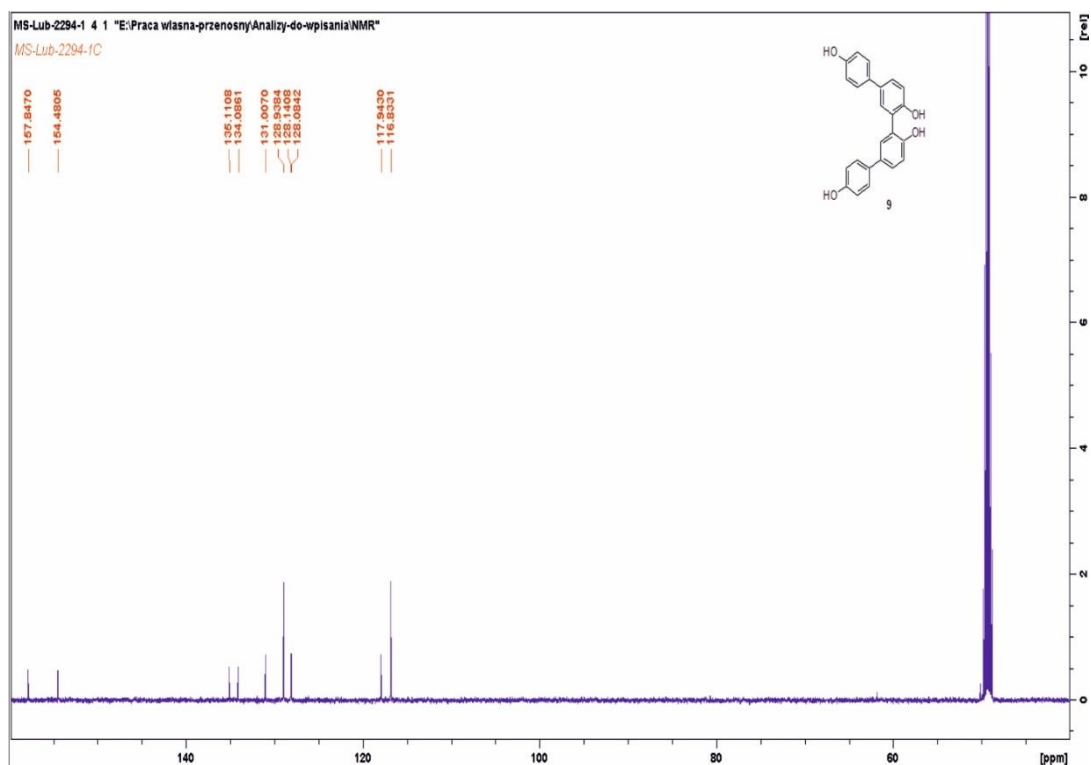


Rysunek 34. Widmo ^{13}C NMR 5,5'-Bis(4-benzyloksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**8**) (126 Hz, CDCl_3).

5,5'-Bis(4-hydroksyfebyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (9). W płomieniu wygrzanym naczyniu Schlenka (25 mL) wypusazonym w mieszadło magnetyczne i wlot gazu inertnego, umieszczono 5,5'-bis(4-benzyloksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**8**) (0.363 g, 0.66 mmola) w metanolu (10 mL). Następnie do naczynia dodano katalizator Pd/C (10% masy, 0.036 g) i w naczyniu Schlenka zrobiono zmniejszone ciśnienie. Następnie balon z wodorem został zamocowany do probówki i mieszaninę pozostawiono do mieszania w temperaturze pokojowej na 36 h. Po zakończeniu reakcji, dodatkowy metanol został dodany (10 mL) i mieszanina została przefiltrowana przez krótki wkład Celitu. Frakcja organiczna została odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość była oczyszczona stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym oraz mieszaniną Chloroform:Metanol 50:1 (v/v) stosowaną jako eluent otrzymując (**9**) jako brązowe ciało stałe (0.232 g, 95%). Rf = 0.21 (CHCl_3 :MeOH 50:1 (v/v)); temperatura topnienia > 250°C; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 6.84-6.88 (m, 4H), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 2H). 7.43-7.47 (m, 6H), 7.49 (d, J = 2.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CD_3OD) δ 116.8, 117.9, 128.08, 128.14, 128.9, 131.0, 134.1, 135.1, 154.5, 157.8. Obliczenia analityczne dla $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 77.82; H, 4.90. Znalezione C, 77.99; H, 5.11.



Rysunek 35. Widmo ^1H NMR 5,5'-Bis(4-hydroksyfebyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**9**) (500 Hz, CD_3OD).



Rysunek 36. Widmo ^{13}C NMR 5,5'-Bis(4-hydroksyfebyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenyl (**9**) (126 Hz, CD_3OD).

Krystalizacja i Badania Dyfrakcyjne Monokryształów

Zsyntetyzowany związek został następnie poddany próbom krystalizacji w celu otrzymania monokryształów o odpowiedniej jakości, które posłużyłyby do charakterystyki sieci krystalicznej dla badanego związku. Motywy, otrzymane w sieci krystalicznej mogą posłużyć jako pomoc w charakterystyce formowania się struktur dwuwymiarowych na powierzchni. Badania te pozwolą także zidentyfikować i porównać główne oddziaływania istniejące w kryształach z tymi otrzymanymi w symulacjach. Konformacja w kryształach nie jest płaska jak w rozważaniach teoretycznych, gdyż nie występują tam charakterystyczne oddziaływania substrat – cząsteczka, które mogą prowadzić do spłaszczenia się konformacji cząsteczki związku, jednakże w badaniach kryształów interesującym aspektem była preferowana konformacja jaką cząsteczka przyjmie w fazie stałej, gdyż projekt cząsteczki zakładał możliwość jej zmiany i perspektywę faworyzowania danej konformacji w odpowiednich warunkach.

W celu otrzymania monokryształów o odpowiedniej jakości przeprowadzona została seria procesów krystalizacji. W małej szklanej kolbce do krystalizacji (zaprojektowanej dla Katedry Krystalografii) umieszczono ok. 2 mg związku, a następnie rozpuszczano go w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Pierwsze próby krystalizacji prowadzono w roztworze, ograniczając ewaporacje par rozpuszczalnika poprzez zakrycie wylotu kolbki do krystalizacji parafilmem. Tak przygotowane naczynka pozostawiono do odparowania w temperaturze pokojowej. Podczas pierwszej serii krystalizacji jako rozpuszczalniki organiczne stosowano: aceton, kwas octowy, octan etylu, octan n-propylu, acetonitryl, etanol, izopropanol, DMSO, kwas mrówkowy, 1,4-dioksan, eter naftowy i heksanol. Jedynie kryształy o odpowiedniej jakości zostały otrzymane w procesie krystalizacji z acetonitrylu i zostały zachowane do dalszych badań strukturalnych.

Druga seria krystalizacji została przeprowadzona analogicznie jednak próbki pozostawione były w lodówce w temperaturze 283 K, co powinno zredukować czas odparowania bardziej lotnych rozpuszczalników organicznych i w lepszy sposób pozwolić na formowanie się załączków krystalizacji i ich wzrostu. W wyniku tego procesu udało się otrzymać monokryształy z roztworu acetonu (w późniejszych badaniach strukturalnych w strukturze widoczna jest woda, która mogła być obecna podczas procesu krystalizacji w tych warunkach).

Trzecia seria krystalizacji prowadzona była z mieszanin rozpuszczalników organicznych. Stosowane były mieszaniny metanol:woda 3:2 (v/v), octan etylu:dichlorometan 1:1 (v/v), acetonitril:octan etylu 1:1 (v/v).

Ostatnia próba krystalizacji przeprowadzona była w wyniku mechanochemicznego procesu mielenie związku z kwasem 1,3,5-tribenzenokarboksylowej z dodatkiem 2 μL acetonitrylu przez 30 minut. Próbka po mieleniu była rekrytalizowana w mieszaninie octan etylu-acetonitryl 1:1 (v/v) w temperaturze pokojowej przez 60 dni. W wyniku tego procesu otrzymane zostały sześciennie kryształy.

Podsumowując proces krystalizacji najlepszej jakości monokryształy otrzymane zostały w temperaturze pokojowej z acetonitrylu, te kryształy posłużyły do wyznaczenia struktury kryształu molekularnego, Rysunek 37a. Kryształy z acetonu, kwasu octowego, octanu propylu, mieszaniny octanu etylu i chloroformu 1:1 (v/v), 1,4-dioksanu, 1,3-dioksanu i mieszaniny metanol:woda 3:2 (v/v) również skutkowały otrzymaniem monokryształów jednak w badaniach dyfrakcyjnych jakość tych kryształów była gorsza. Porównanie parametrów sieci wskazywało na tą samą odmianę, co kryształ otrzymany z acetonitrylu. Co ciekawe próba krystalizacji z acetonu w 283 K również doprowadziła do otrzymania monokryształów, z których udało się wyizolować nową strukturę, jednak kryształ w trakcie pomiarów ulegał rozpadowi, co pewnie było związane z obecnością cząsteczek acetonu w kryształach, których obecność często prowadzi do otrzymania nietrwałych struktur, w wyniku utraty cząsteczek rozpuszczalnika z sieci krystalicznej. Trzecią formę udało się otrzymać w wyniku procesu krystalizacji próbki po jej mieleniu z dodatkiem kwasu 1,3,5-tribenzenokarboksylowego i acetonitrylu. Kryształy otrzymane w ten sposób miały kształt sześcienny oraz małe rozmiary, jednak możliwe było wyznaczenie ich struktury stosując silniejsze źródło promieniowania rentgenowskiego, Rysunek 37b przedstawia rezultaty tej krystalizacji.

a)



b)

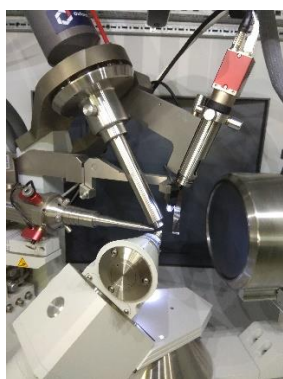


Rysunek 37. Widok kryształów **BHDB** pod mikroskopem optycznym. a) kryształy otrzymane w wyniku krystalizacji z acetonitrylu; b) kryształy otrzymane w wyniku mielenia.

W wyniku powyżej przedstawionych prób krystalizacji udało mi się otrzymać trzy różne struktury. Struktura **I** otrzymana z acetonitrylu, struktura **II** otrzymana w wyniku mielenie oraz struktura **III** otrzymana w wyniku krystalizacji z acetonu w 283 K.

Dane dyfrakcji rentgenowskiej dla struktur **I** oraz **III** zostały zarejestrowane w temperaturze 293 K i 120 K, przy użyciu dyfraktometru SuperNova z promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$ i detektorem CCD (Atlas S2), przedstawiony na Rysunku 38a. Ze względu na małe rozmiary kryształów **II** do zebrania danych rentgenograficznych wykorzystano dyfraktometr Rigaku XtaLAB z źródłem promieniowania wirującą anodą Cu, wielowarstwową skupiającą optyką oraz detektorem Pilatus (200K-A), przedstawiony na Rysunku 38b. Udokładnianie komórki jak i redukcja danych i analiza były przeprowadzone przy wykorzystaniu oprogramowania CRYCALIS^{PRO} (Rigaku Oxford Diffraction).

a)



b)



Rysunek 38. Część a) Dyfraktometr monokrystaliczny Oxford Diffraction Supernova; część b) Dyfraktometr Rigaku XtaLAB.

Wszystkie struktury zostały rozwiązane stosując metody bezpośrednie wbudowane w oprogramowanie SHELXT [87] oraz udokładnione stosując SHELXL [88]. W strukturze **II** istnieje nieporządek związany z obecnością nieuporządkowanych cząsteczek wody. Aby uwzględnić ten nieporządek została użyta funkcja Solvent Mask [89]. Atomy wodoru C-H dla wszystkich struktur zostały umieszczone w zależności od geometrii. Atomy wodoru O-H dla struktur **I** i **II** zostały wyznaczone z różnicowej mapy gęstości elektronowej (wszystkie uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych), z kolei atomy wodoru O-H ze struktury **III** zostały umieszczone w pozycji wynikającej z geometrii. Czynniki rozpraszania zostały wzięte z sekcji 6.1.1 w cytowaniu [90]. W Tabeli 7 przedstawiono szczegóły eksperymentu dla dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Przedstawione w struktury zostały zdeponowane w bazie CCDC (Cambridge Crystallographic Database) z numerami: **Ia** – 2063312 (293 K), **Ib** – 2063307 (120 K), **II** – 2061383, i **III** – 2061380.

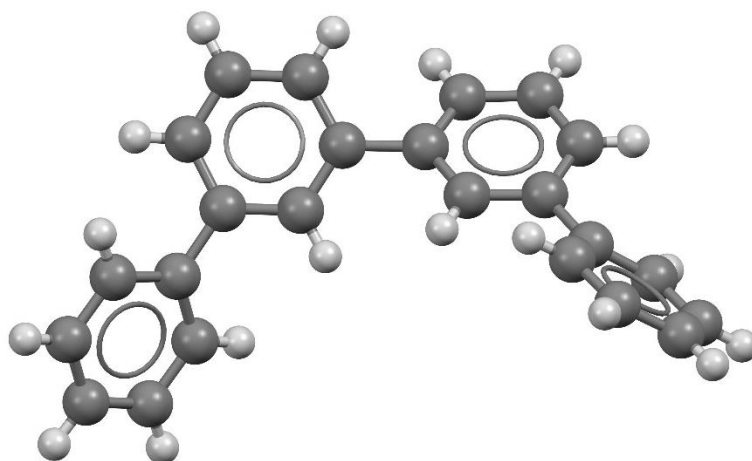
Tabela 7. Dane SCXRD dla Struktur **I**, **II** i **III** BHDB.

	Ia	Ib	II	III
Wzór empiryczny	C ₂₄ H ₁₈ O ₄	C ₂₄ H ₁₈ O ₄	C ₂₄ H ₁₈ O ₄	2x(C ₂₄ H ₁₈ O ₄)+2x(C ₃ H ₆ O)+3x(H ₂ O)
Temperatura [K]	293(2)	120(1)	293(2)	293(2)
Długość fali [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ	Jednoskośny	Jednoskośny	Rombowy	Trójskośny
Grupa przestrzenna	C 2/c	C 2/c	F d-3c	P1
a [Å]	20.3993(4)	20.3982(4)	36.4661(5)	10.4718(6)
b [Å]	8.8217(5)	8.7267(2)	36.4661(5)	10.6341(5)
c [Å]	9.7628(2)	9.6682(2)	36.4661(5)	11.1086(6)
α [deg]	90°	90°	90(0)°	80.520(4)°
β [deg]	95.13(1)°	95.154(2)°	90(0)	82.650(5)°
γ [deg]	90°	90°	90(0)	83.754(5)°
Objętość [Å³]	1749.84(5)	1714.08(6)	48491,8(12)	1205.24(11)
Z	4	4	96	2
Gęstość [g/cm⁻³] (obliczona)	1.406	1.435	1.218	1.236
Współczynnik absorpcji	0.774	0.790	0.670	0.715
F(000)	776	776	18624	474
Rozmiar Kryształu	0.4 x 0.03 x 0.3	0.4 x 0.03 x 0.3	0.2 x 0.2 x 0.18	0.4 x 0.05 x 0.3
Zakres Theta dla zbierania danych	8.704 to 152.51°.	8.71 to 152.46°.	3.43 to 68.77°	4.06 to 76.12°.

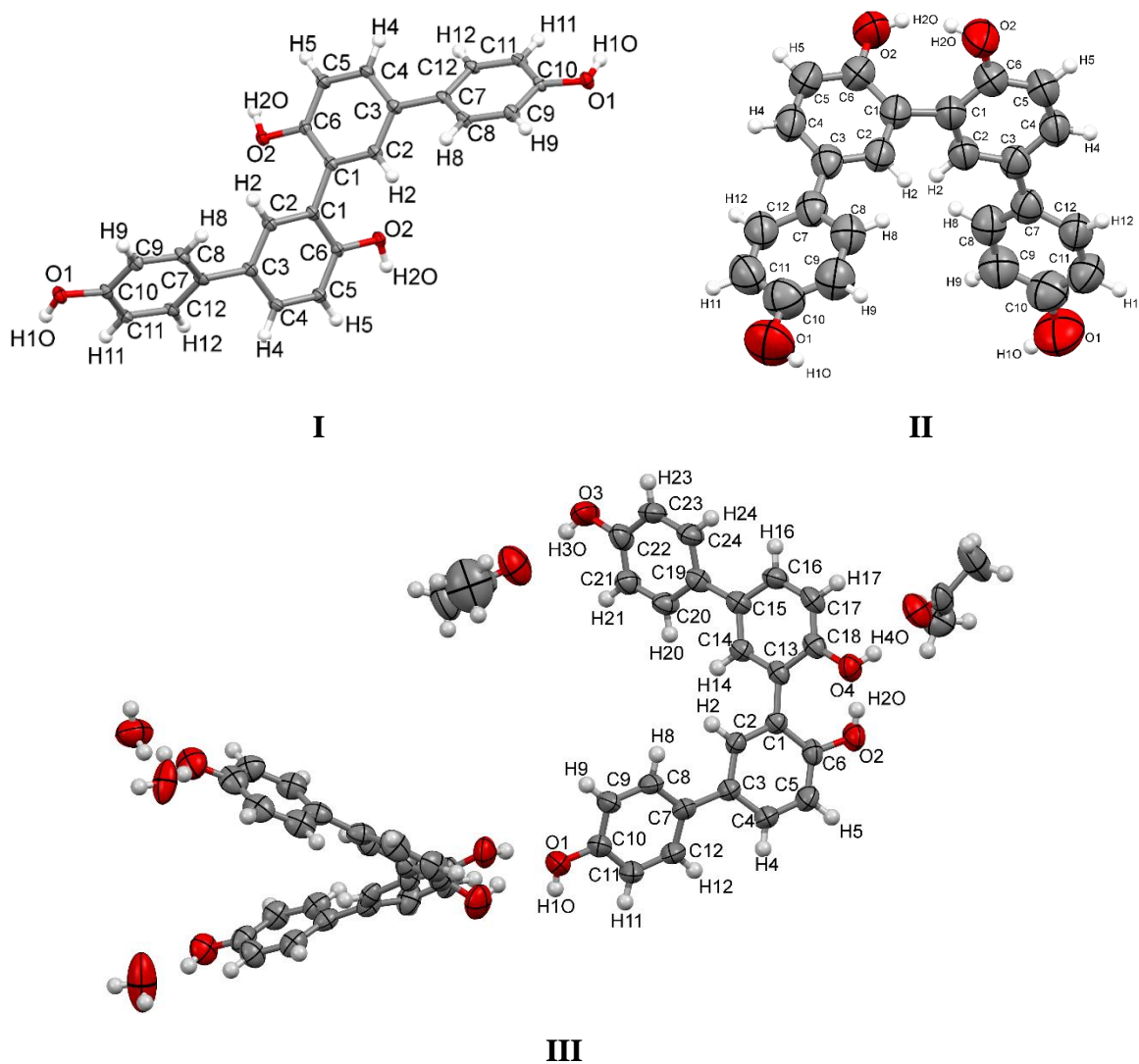
Zakres indeksów	-25<=h<=25, -11<=k<=10, -12<=l<=12	-17<=h<=25, -10<=k<=10, -12<=l<=12	-42<=h<=43 -43<=k<=43 -43<=l<=43	-13<=h<=13, -12<=k<=12, -12<=l<=13
Zebrane refleksy	12203	5339	125860	8362
Niezależne refleksy	1821 [R(int) = 0.0282]	1766 [R(int) = 0.0201]	1872 [R(int) = 0,0597]	5726 [R(int) = 0.0672]
Kompletność / do thety	100 % / 152.51°	99.9% / 152.46°	98.9% / 68.77	69 % / 76.12°
Data / parametry	1821 / 129	1766 / 132	1872 / 129	5726 / 625
Goodness-of-fit on F²	1.078	1.063	1,072	1.077
Końcowy indeks R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.03924	R1 = 0.03548	R1 = 0.0537	R1 = 0.0830
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1093	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0975	R1 0.0634, wR2 = 0.1811	R1 = 0.1020 wR2 = 0.2597
Największy pik różnicowy i dziura	0.22 and -0.20	0.31 and -0.22	0.14 and -0,18	0.32 and -0.34

Teoretyczne rozważania konformacji cząsteczki 5,5'-bis(4-hydroksyfenyl)-2,2'-dihydroksy-1,1'-bifenolu (**BHDB**) przedstawione na Rysunku 20 pokazują dwa minima energetyczne. Pierwsze z nich przy kącie torsyjnym C6-C1-C1'-C6' ('-centrum inwersji) wynoszącym 60°, które jest analogiczne to kąta molekuly w strukturze **II** i **III**. Drugie minimum energetyczne jest dla kąta torsyjnego 130°, ta wartość z kolei jest podobna do wartości kąta torsyjnego cząsteczki w sieci krystalicznej **I**.

Porównanie danych eksperymentalnych z teoretycznie otrzymanymi wynikami prowadzi do wniosku, że największe różnice są obserwowane w strukturze **II**, gdzie kąt torsyjny wynosi 75.2(2)°. Wartość ta może być związana z istnieniem dodatkowych wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, które nie są brane pod uwagę w obliczeniach dla fazy gazowej. Bez istnienia zawady sterycznej w postaci grup -OH w pozycji 2,2', kąt torsyjny powinien mieć możliwość zmiany bez żadnych ograniczeń. W bazie krystalograficznej CSD jedynie związek **PAZMIO** (Rysunek 39, 810355), spełnia te warunki. Kąt torsyjny cząsteczki z tej struktury wynosi 36.4(1)°, który jest zbliżony do kąta konformacji *C*. W tym przypadku kąt torsyjny zbliżony jest bardziej do 0° niż dla cząsteczki **BHDB**, co potwierdza efekt ograniczający rotację grup hydroksylowych.



Rysunek 39. Cząsteczka tetrafenyłu ze struktury PAZMIO.



Rysunek 40. Nazewnictwo atomów cząsteczek **BHDB** w strukturach **I**, **II** i **III**. Anizotropowy parametr przesunięcia znajduje się na poziomie 50%.

Trzy cząsteczki z otrzymanych struktur **BHDB** przedstawione są wraz z nazewnictwem atomów na Rysunku 40. Analiza strukturalna wskazuje, że we wszystkich strukturach długości wiązań są podobne. Długości wiązań zostały przedstawione w Tabeli 8. Długość wiązań aromatycznych C-C znajduje się w przedziale 1.35(1) Å - 1.42(1) Å, który jest typowym przedziałem dla układów aromatycznych. Pojedyncze wiązanie C3-C7 i C1-C1 (C1-C3 i C1'-C3' w cząsteczkach z części symetrycznie niezależnej struktury **III**), pomiędzy pierścieniami jest nieznacznie krótsze 1.478(10) Å - 1.489(12) Å od typowego wiązania pojedynczego C-C, co prawdopodobnie związane jest ze sprzężeniem w wyniku, którego ulega ono skróceniu. Wartość ta jest charakterystyczna dla podobnych układów [91].

Tabela 8. Długości wiązań w strukturach **I**, **II** i **III** **BHDB**.

Wiązanie	Ia	Ib	II	III						
				Cząsteczka A			Cząsteczka B			
Pierścień A	C1-C2	1.396(2)	1.401(2)	1.390(3)	1.389(8)	C13-C14	1.393(9)	1.390(10)	C13'-C14'	1.394(9)
	C2-C3	1.397(2)	1.399(2)	1.393(2)	1.398(9)	C14-C15	1.414(9)	1.378(10)	C14'-C15'	1.388(9)
	C3-C4	1.392(2)	1.393(2)	1.401(3)	1.391(9)	C15-C16	1.396(10)	1.407(11)	C15'-C16'	1.402(10)
	C4-C5	1.382(2)	1.386(2)	1.363(3)	1.388(10)	C16-C17	1.382(12)	1.366(15)	C16'-C17'	1.393(12)
	C5-C6	1.387(2)	1.391(2)	1.386(3)	1.372(11)	C17-18	1.356(11)	1.375(13)	C17'-C18'	1.371(12)
	C6-C1	1.399(2)	1.399(2)	1.395(3)	1.401(9)	C18-C13	1.415(8)	1.420(9)	C18'-C13'	1.406(9)
	C6-O2	1.377(1)	1.379(2)	1.363(3)	1.377(8)	C18-O4	1.372(9)	1.365(11)	C18'-O4'	1.365(10)
Pierścień B	C3-C7	1.486(1)	1.487(2)	1.481(3)	1.483(8)	C15-C19	1.478(10)	1.489(12)	C15'-C19'	1.488(10)
	C7-C8	1.391(2)	1.391(2)	1.394(3)	1.391(9)	C19-C20	1.406(9)	1.374(12)	C19'-C20'	1.354(11)
	C8-C9	1.387(2)	1.393(2)	1.370(3)	1.386(10)	C20-C21	1.370(11)	1.392(13)	C20'-C21'	1.369(12)
	C9-C10	1.382(2)	1.388(2)	1.381(4)	1.360(10)	C21-C22	1.359(12)	1.401(12)	C21'-C22'	1.419(11)
	C10-C11	1.387(2)	1.390(3)	1.378(4)	1.374(11)	C22-C23	1.388(11)	1.383(14)	C22'-C23'	1.358(12)
	C11-C12	1.385(2)	1.386(2)	1.373(3)	1.389(11)	C23-C24	1.394(12)	1.364(13)	C23'-C24'	1.376(11)
	C12-C7	1.397(2)	1.402(2)	1.387(3)	1.391(10)	C24-C19	1.385(11)	1.407(10)	C24'-C19'	1.415(10)
	C10-O1	1.377(1)	1.379(2)	1.369(3)	1.375(8)	C22-O3	1.378(10)	1.367(12)	C22'-O3'	1.371(10)

Analiza kątów walencyjnych grup hydroksylowych w cząsteczkach **BHDB** otrzymanych struktur, pokazuje, że kąt 116.25(1)^o znacząco różni się od kątów walencyjnych w grupach hydroksylowych pozostałych struktur. Wartości kątów walencyjnych przedstawione są w Tabeli 9. Wartość tego kąta związana jest z obecnością dodatkowego wiązania międzycząsteczkowego O4-H4O...O2AC. Również w strukturze **Ib** obserwujemy kąt walencyjny 106.69(3)^o, którego wartość jest mniejsza niż typowa, co ponownie związane jest z obecnością dodatkowego oddziaływania międzycząsteczkowego O2-H2O...O1.

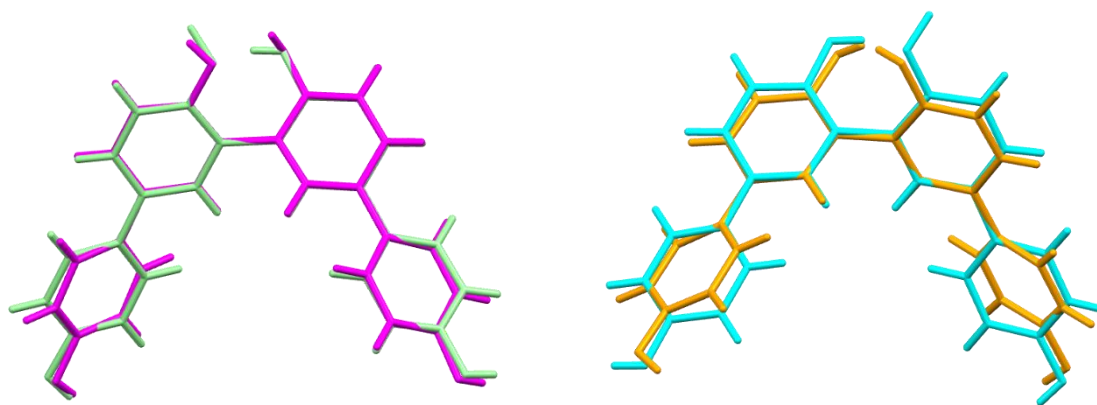
Tabela 9. Wartości kątów walencyjnych grup hydroksylowych w strukturach związku **BHDB**.

Kąt	Ia	Ib	II	III					
				Cząsteczka A			Cząsteczka B		
C10-O1-H10	107.28(2)	109.48(9)	109.46(5)	109.48(2)	C18-O4-H4O	116.25(1)	109.47(1)	C18'-O4'-H4O'	109.48(1)
C6-O2-H2O	105.56(2)	106.72(1.24)	109.49(5)	109.47(2)	C22-O3-H3O	109.47(2)	109.47(2)	C22'-O3'-H3O'	109.47(1)

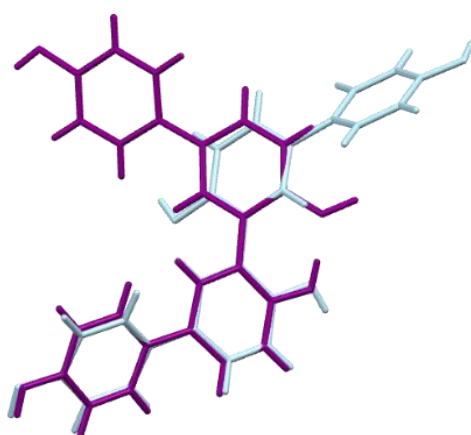
Określony projekt cząsteczki **BHDB** ogranicza rotacje kąta torsyjnego dla obu konformerów, przez wprowadzenie zawady sterycznej w postaci grup hydroksylowych O2-H2O, O2'-H2O'. Wszystkie badane cząsteczki dążą do uzyskania płaskiej konformacji, jednak obecność wspomnianych grup hydroksylowych wymusza odchylenia od idealnej wartości 0° i 180°. Cząsteczki przyjmują konformacje – *C* z kątem torsyjnym około 60° lub konformacje – *T* z kątem o wartości około 120°, Tabela 10. Kąt torsyjny w strukturze **I** wynosi ~116°, a z kolei w cząsteczkach z kryształów **II**, **IIIA** i **IIIB** kąty torsyjne wynoszą następująco: 75.2(2)°, 46.4(2)° i 51.6(2)°. Różnice w wartościach kątów torsyjnych spowodowane są różnym ułożeniem wewnątrz i między-cząsteczkowych oddziaływań. Kąt torsyjny pomiędzy dwoma pierścieniami aromatycznymi połączonymi wiązaniem C3-C7 oscyluje w okolicy 150° dla cząsteczek ze struktur **Ia**, **Ib**, **II**, **IIIB**. W cząsteczce **IIIA** wartość tego kąta jest wyższa o 10°, co może się wiązać z obecnością wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczką, a rozpuszczalnikiem w sieci krystalicznej struktury **III**. Porównanie cząsteczek z części symetrycznie niezależnej przedstawia Rysunek 41, na którym pokazany jest efekt nałożenia odpowiednich cząsteczek w celu wizualizacji różnic konformacyjnych wynikających z różnych wartości omawianych kątów torsyjnych.

a)

b)

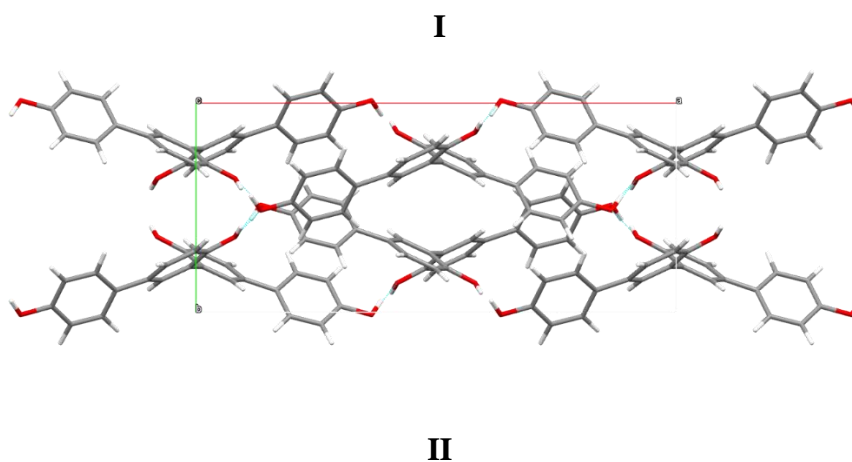


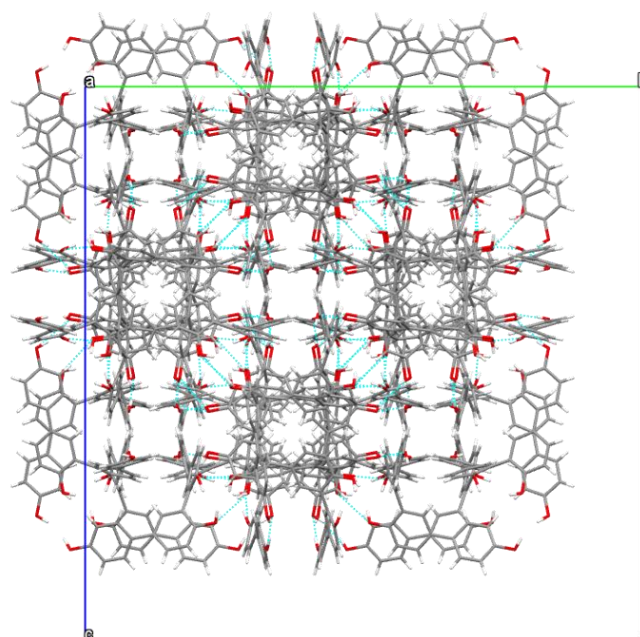
c)



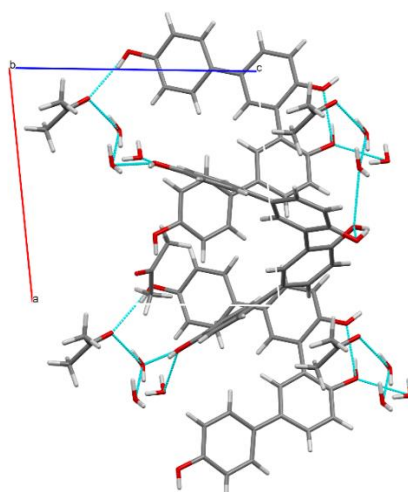
Rysunek 41. Nałożenie części symetrycznie niezależnej **BHDB** po odbiciu. Część a) cząsteczki ze struktury **III**, **III A** (różowa). **III B** (zielona); Część b) nałożenie cząsteczek **II** (pomarańczowa) z **III A** (cyjan); Część c) nałożenie cząsteczki ze struktury **I** i **II**.

Struktury krystaliczne i wiązania wodorowe dla trzech różnych otrzymanych kryształów **BHDB** przedstawione są na Rysunku 42.





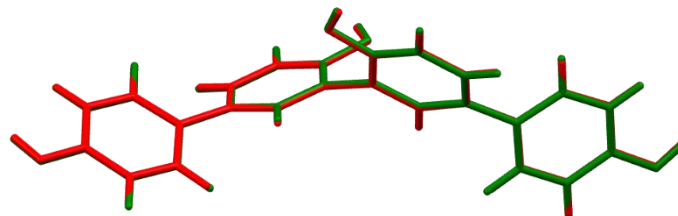
III



Rysunek 42. Upakowanie komórki elementarnej kryształów **BHDB** z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi: **I** wzdłuż osi krystalograficznej *c*, **II** wzdłuż osi krystalograficznej *a*, **III** wzdłuż osi krystalograficznej *b*.

W kryształach **I** można zaobserwować kolumny połączone wiązaniami wodorowymi w kierunku [101]. W każdej kolumnie, sąsiadujące cząsteczki są przekształcone przez obecność płaszczyzny ślizgowej *c* we wspomnianym kierunku. Z kolei sąsiadujące kolumny utworzone są poprzez przekształcenie powstałe w wyniku działania środka symetrii. Obniżenie temperatury pomiaru do 120 K nie zmienia uporządkowania w kryształach, co przedstawia nałożenie struktur cząsteczek z części symetrycznie niezależnej pomiarów w temperaturze pokojowej i 120 K, Rysunek 43. Jedynym obserwowanym efektem jest obniżania temperatury

pomiaru jest zmniejszenie oscylacji termicznych atomów i poprawienie jakości struktury. Sieci krystaliczne **Ia** i **Ib** są identyczne.

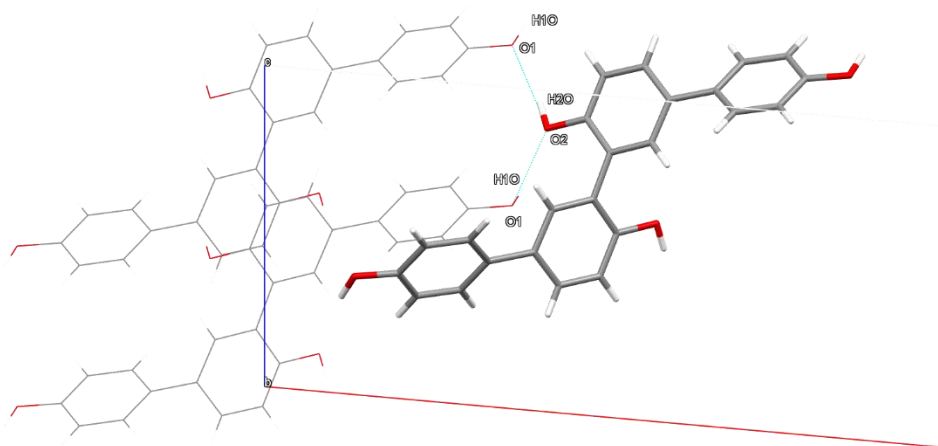


Rysunek 43. Nałożenie struktur z cząsteczek **BHDB** z części symetrycznie niezależnej kryształów po odbiciu lustrzanym: **Ia** - czerwona; **Ib** - zielona.

Głównymi międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi w strukturach **Ia** i **Ib** są: O1-H1O \cdots O2 i O2-H2O \cdots O1, Rysunek 34. Długości tych wiązań wodorowych wskazują, że wiązania te mają charakter słabych wiązań wodorowych [92]. Parametry tych wiązań przedstawione zostały w Tabeli 10.

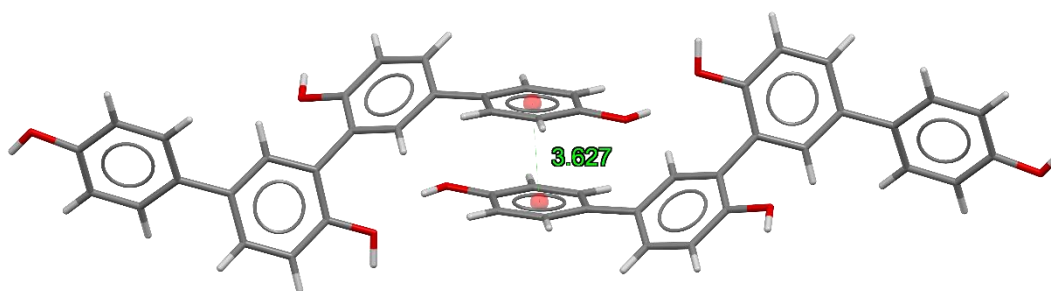
Tabela 10. Charakterystyka wiązań wodorowych w strukturze **Ia** i **Ib** **BHDB**.

	D-H\cdotsA	d(D-H)	d(H\cdotsA)	d(D\cdotsA)	<DHA
Ia	O1-H1O \cdots O2	0.820(1)	2.166(1)	2.980(1)	172.00(7)
	O2-H2O \cdots O1	0.820(1)	2.104(1)	2.910(1)	167.37(2)
Ib	O1-H1O \cdots O2	0.820(1)	2.076(1)	2.871(1)	163.34(6)
	O2-H2O \cdots O1	0.854(20)	2.092(1)	2.939(1)	171.1(18)



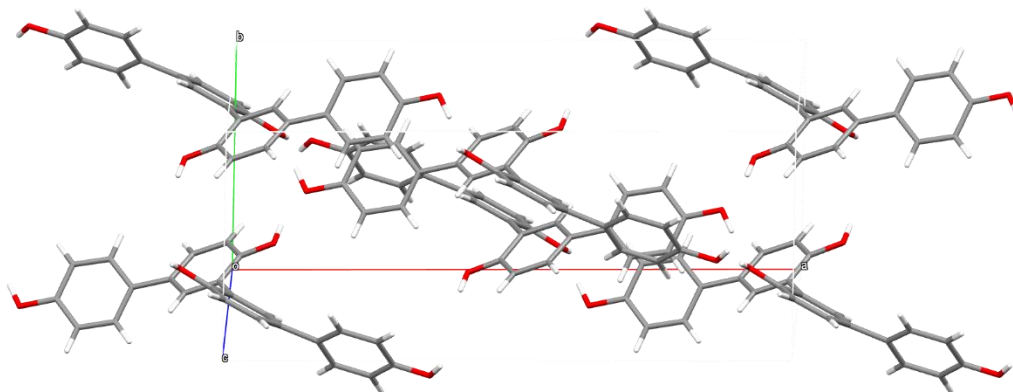
Rysunek 44. Wiązania wodorowe występujące w strukturach **I** BHDB.

Wiązania wodorowe zaznaczone na Rysunku 44 tworzą trójwymiarową sieć we wszystkich kierunkach krystalograficznych. W strukturze **I** oprócz wiązań wodorowych można także wyróżnić oddziaływania π -stackingu ($3.63(1)$ Å) oraz słabe oddziaływania typu $C-H \cdots \pi$, które dodatkowo odpowiadają za stabilizację sieci krystalicznej w strukturze **I** BHDB. Na Rysunku 45 przedstawione są oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ stacking pomiędzy dwoma molekułami w strukturze **I**.



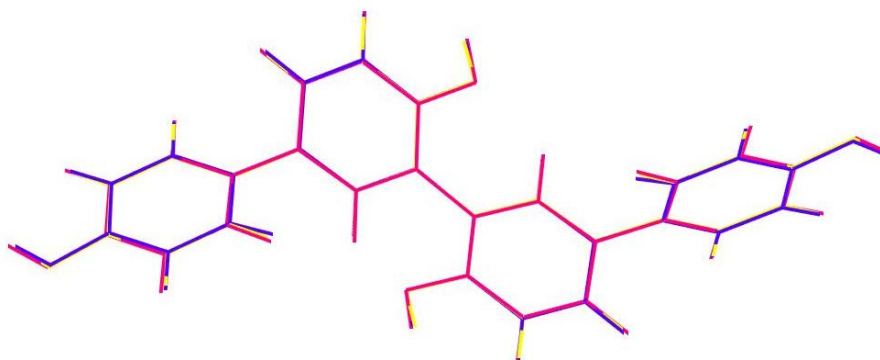
Rysunek 45. Stacking $\pi \cdots \pi$ w strukturze **Ib** BHDB.

W strukturze krystalograficznej **I**, można zaobserwować obecność warstw **BHDB** wzdłuż kierunku krystalograficznej $[110]$, gdzie pierścienie aromatyczne tworzą hydrofobowy rdzeń z grupami hydroksylowymi oddziaływującymi pomiędzy warstwami. Warstwy te przedstawione zostały na Rysunku 46.



Rysunek 46. Warstwy wzdłuż kierunku [110] w strukturze **I BHDB**.

Kryształ struktury **I** został także zoptymalizowany przy zastosowaniu metody periodycznego DFT przy użyciu oprogramowania CRYSTAL16. Wynik optymalizacji i obliczeń rozkładu gęstości elektronowej w komórce elementarnej **I** bardzo dobrze pokrywa się ze strukturą otrzymaną w temperaturze 120 K.

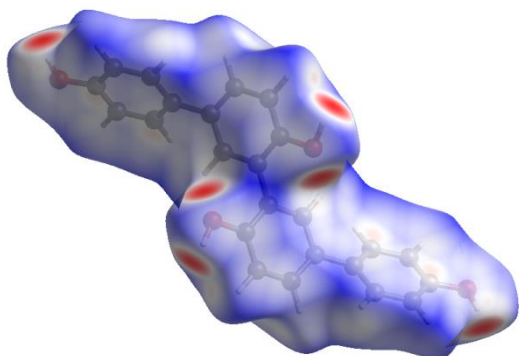


Rysunek 47. Porównanie struktur **I BHDB** otrzymanych w wyniku: **Ia** – żółty, **Ib** – fioletowy, wynik optymalizacji – różowy.

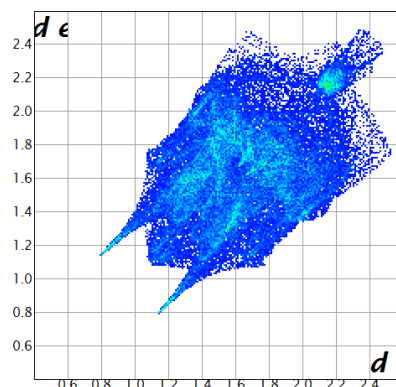
Dla struktury **I** został zarejestrowany również dyfraktogram proszkowy, który pokazuje obecność tylko jednej fazy krystalicznej – **I**.

Powierzchnia Hirszfelda dla cząsteczki struktury **I** przedstawiona jest na Rysunku 48. Wyraźnie widać na powierzchni skrócenie promieni sfer van der Waalsa dla oddziaływań wodorowego O-H \cdots O oraz oddziaływania typu C-H \cdots π .

a)



b)

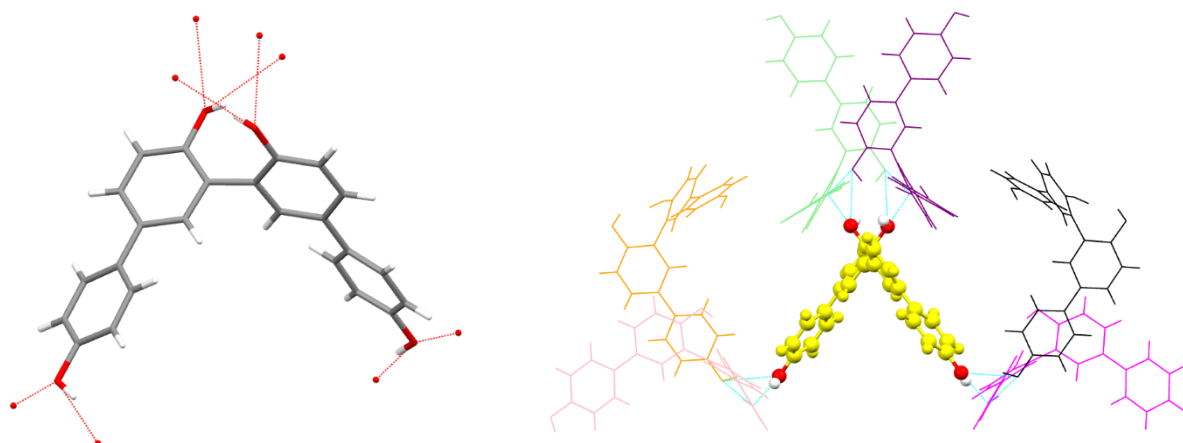


Rysunek 48. Powierzchnia Hirshfelda dla cząsteczki ze struktury **I BHDB**. Część a) obliczona powierzchnia Hirszfelda dla cząsteczki struktury **I**; b) wykres „fingerprint”.

W strukturze **II**, te same grupy funkcyjne uwikłane są w tworzenie motywów sieci trójwymiarowej. Dodatkowo oprócz wiązań analogicznych do struktury **I**, obecne jest także wiązanie wewnątrzcząsteczkowe O2-H2 \cdots O2, stabilizujące *C* – konformacje. Kąt i odległość tego wiązania wynoszą 124.27(5) $^\circ$ i d(D-H \cdots A) 2.376(9) Å. W tym kryształcie istnieją dwa główne oddziaływania międzycząsteczkowe O2-H2 \cdots O2 i O1-H1 \cdots O1, Tabela 11. W strukturze krystalicznej **II** każda molekula oddziałuje z sześcioma innymi przez wiązania wodorowe Rysunek 49. Również oprócz silnych wiązań wodorowych obecne są słabe oddziaływania elektrostatyczne typu C-H \cdots π , które dodatkowo stabilizują konformacje molekuly w tym kryształcie.

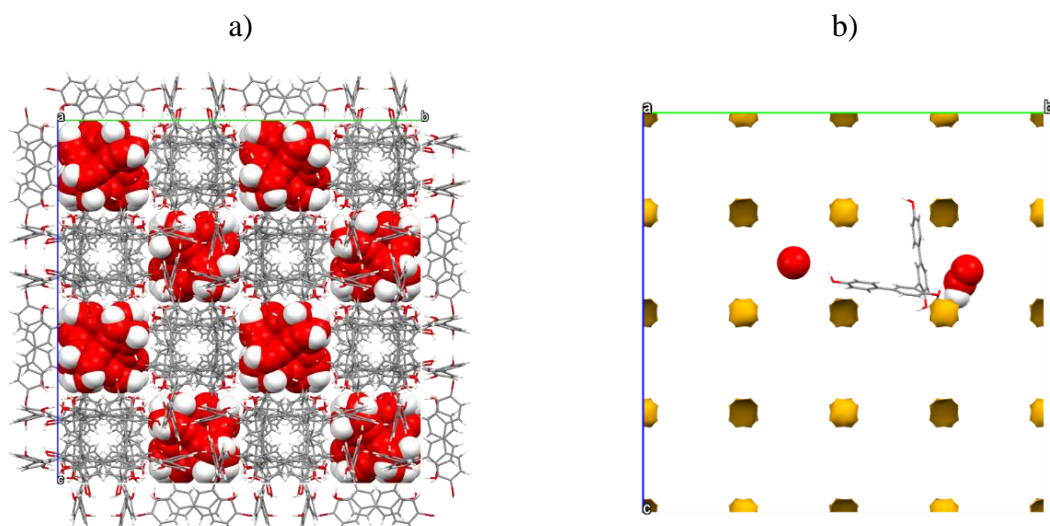
Tabela 11. Parametry wiązań wodorowych w kryształcie **II BHDB**.

D–H \cdots A	d(D–H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<DHA
O2–H2O \cdots O2	0.822(9)	2.376(9)	2.923(3)	124.27(5)
O1–H1O \cdots O1	0.820(9)	2.14(9)	2.940(3)	165.49(5)



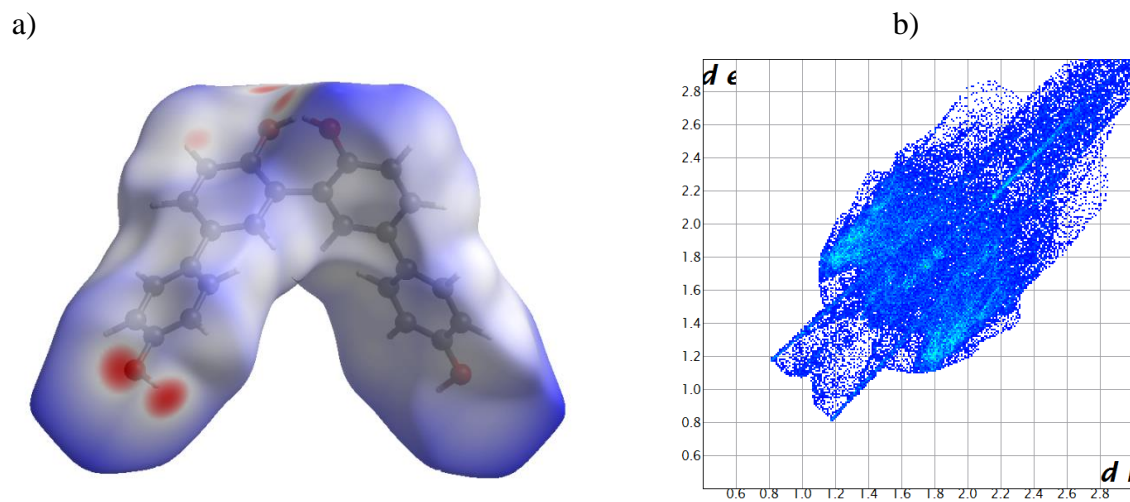
Rysunek 49. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami **BHDB** w strukturze **II**.

W strukturze **II** najbardziej interesujący jest aspekt obecności hydrofobowych oraz hydrofilowych porów. Do udokładnienia tej struktury zastosowano opcje solvent mask dostępną w oprogramowaniu Olex². Zastosowanie jej pozwala ukryć gęstości elektronowe, które znajdują się w strukturze w skutek obecności nieuporządkowanych cząsteczek wody w hydrofilowych porach struktury **II**, przedstawionych na Rysunku 50a. Zastosowanie tego podejścia pomaga w dalszej analizie kryształu molekularnego. Nieuporządkowane cząsteczki wody są gęsto upakowane w porach i tworzą wiązania wodorowe z sąsiednimi cząsteczkami **BHDB**, jednak nie tworzą one żadnego stałego motywu w porach, stąd wniosek, że nie mają one istotnego wpływu na stabilizację konformacji cząsteczki w tym kryształ. Drugi typ porów obecny w tej strukturze zajmują objętość 6.5 Å co stanowi 0.2% objętości komórki elementarnej; przedstawione są na Rysunku 50b. Przestrzenie te są puste, gdyż prawdopodobnie są one za małe, aby móc akceptować obecność cząsteczek gościa w strukturze.



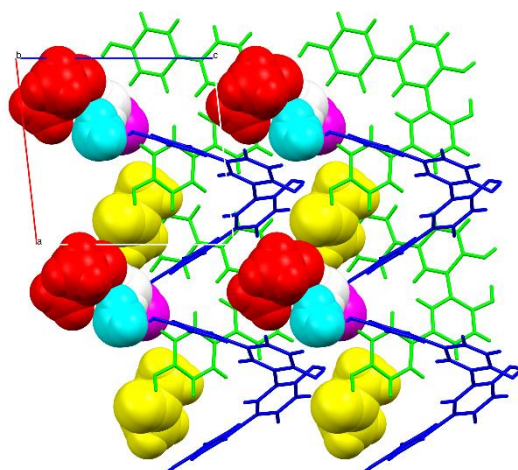
Rysunek 50. Upakowanie cząsteczek **BHDB** w strukturze **II**. a) z obecnością nieuporządkowanych cząsteczek wody; b) przedstawiające puste przestrzenie w kryształach w przypadku obecności cząsteczek wody w strukturze.

Analiza powierzchni Hirshfelda dla cząsteczki struktury **II** (Rys. 51) pokazuje silne oddziaływania wodorowe obecne w strukturze tego kryształu oraz liczne słabe oddziaływania elektrostatyczne H-H.



Rysunek 51. Część a) powierzchnia Hirshfelda dla cząsteczki struktury **II** **BHDB**; b) jej wykres "fingerprint".

Ostatnia otrzymana struktura **BHDB**, **III** jest solwatem, zawierającym w części symetrycznie niezależnej dwie cząsteczki acetonu oraz trzy cząsteczki wody. Podobnie jak w przypadku struktury **II**, konformacja typu *Cis* jest stabilizowana przez obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Dodatkowo obecność cząsteczek acetonu w strukturze stabilizuje kąt torsyjny C6-C1-C13-C16. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe istnieją głównie przez asocjację z obecnymi w strukturze cząsteczkami rozpuszczalnika i podobnie jak w poprzednio omawianej strukturze można w niej wydzielić część hydrofobową oraz hydrofilową. W strukturze **III** wzdłuż kierunku [100] znajdują się prostopadle ułożone cząsteczki związku, które oddziałują poprzez kontakty C-H \cdots π , przedstawione na Rysunku 52 wraz z przedstawionymi warstwami, w których znajdują się molekuly rozpuszczalników. Parametry obecnych wiązań wodorowych podzielone na wiązania wewnątrz i międzycząsteczkowe przedstawione są w Tabeli 12.



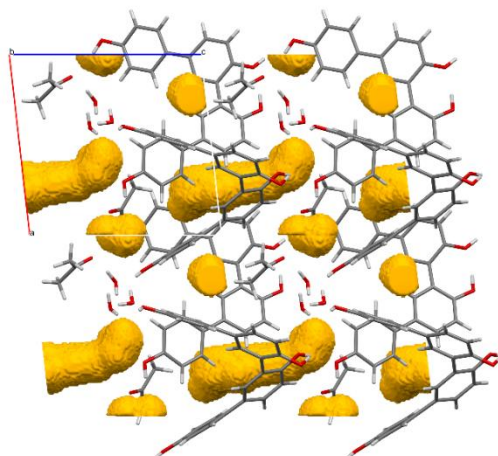
Rysunek 52. Komórka elementarna struktury **III BHDB** w kierunku krystalograficznym *b* przedstawiająca cząsteczki rozpuszczalnika jako sfery van der Waalsa i warstwową budowę kryształu.

Tabela 12. Wartości parametrów dla wiązań wodorowych obecnych w strukturze kryształu **III BHDB**.

Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe				
D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<DHA
O2-H2O \cdots O4	0.82	1.905(4)	2.617(4)	144.54(5)
O2'-H2O' \cdots O4'	0.82	2.216(4)	2.699(4)	117.83(5)

Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe				
O4–H4O…O2AC	0.82	1.930(3)	2.658(3)	147.50(5)
O4'–H4O'…O1	0.82	1.886(4)	2.684(3)	164.10(6)
O3'–H3O'…O7	0.82	1.836(3)	2.610(4)	156.91(5)
O1'–H1O'…O5	0.82	1.893(4)	2.693(3)	164.67(5)
O3–H3O…O1AC	0.82	1.952(3)	2.764(3)	170.26(6)
O7–H1O7…O1AC	0.85	2.701(3)	2.855(3)	91.63(5)
O1–H1O…O3	0.82	2.201(4)	2.778(4)	127.52(5)
O7–H1O7…O1AC	0.85	2.701(3)	2.855(3)	91.63(6)
O7–H1O7…O6	0.85	1.826(4)	2.555(3)	142.76(5)
O6–H1O6…O7	0.85	2.383(5)	2.555(3)	91.79(6)
O5–H1O5…O2	0.85	2.078(5)	2.814(3)	144.28(5)
O7–H2O7…O6	0.85	2.534(4)	2.555(4)	81.78(5)
O6–H2O6…O1'	0.85	1.960(5)	2.693(3)	143.60(5)
O5–H2O5…O1'	0.85	2.433(5)	2.693(3)	98.45(5)

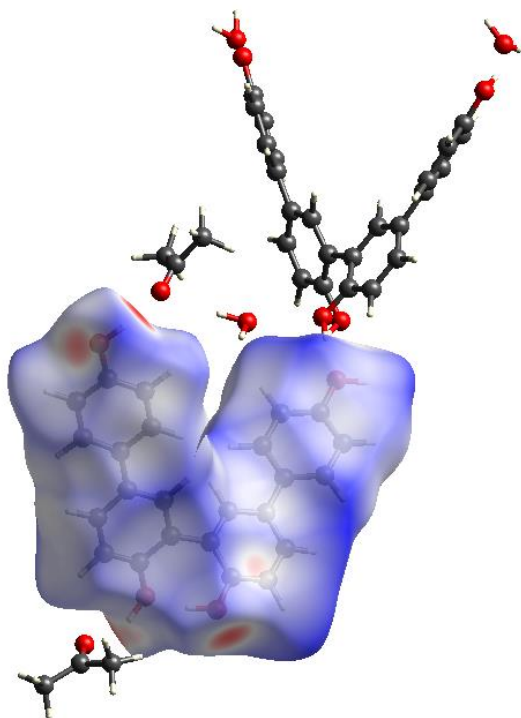
Podobnie jak w strukturze **II**, solwat **III** posiada w swojej strukturze wolne przestrzenie, które zajmują 5.1% objętość komórki elementarnej, przedstawione na Rysunku 53. Przestrzenie te są w części hydrofobowej, gdzie cząsteczki rozpuszczalnika nie mogą stabilizować jej poprzez obecność dodatkowych oddziaływań. Kryształ ten ulegał rozpadowi w trakcie pomiarów dyfrakcyjnych, co prawdopodobnie było związane ze słabą asocjacją cząsteczek acetonu w sieci krystalicznej.



Rysunek 53. Komórka elementarna struktury **III BHDB** z prezentacją wolnych przestrzeni.

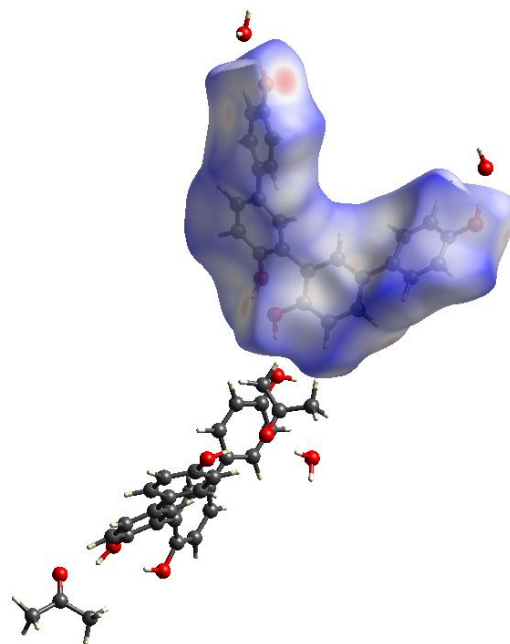
Analiza powierzchni Hirshfelda dla struktury **III** przedstawia Rysunek 54 wraz z wykresem „fingerprint”.

IIIa

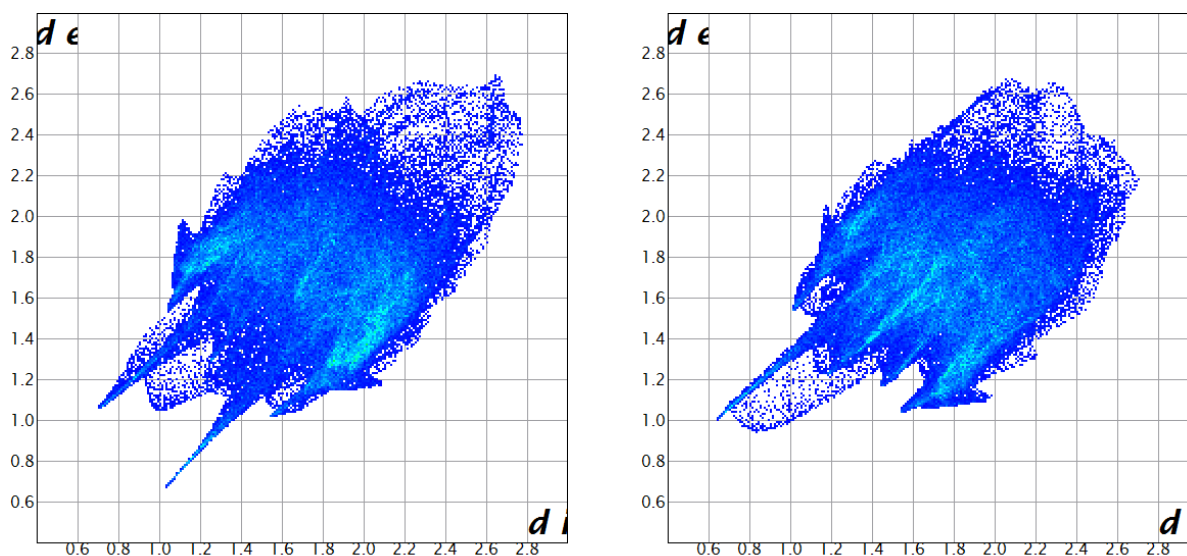


IIIa

IIIb



IIIb



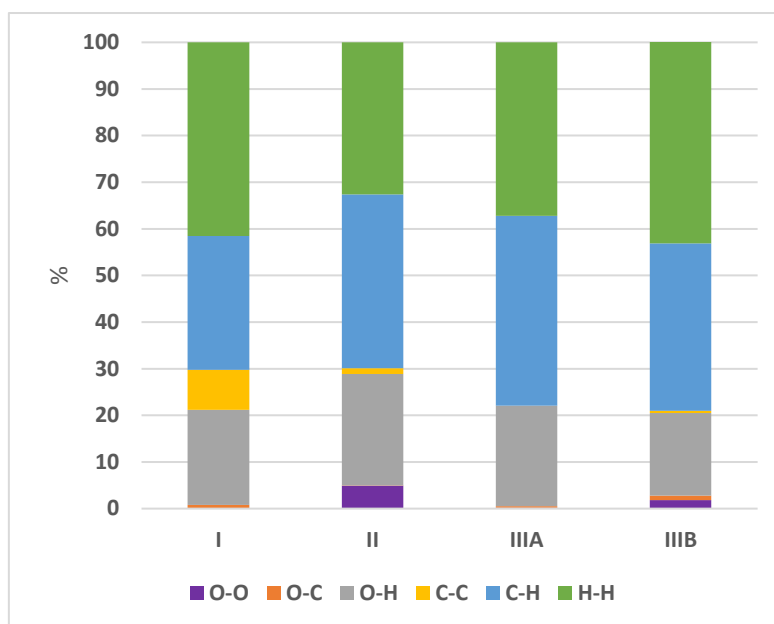
Rysunek 54. Powierzchnie Hirshfelda dla cząsteczek a i b struktury **III BHDB** wraz z odpowiadającymi im wykresami "fingerprint".

Mapy te pokazują silną asocjacje cząsteczek rozpuszczalnika w sieci krystalicznej tej struktury.

Głównym wnioskiem wynikającym z badań strukturalnych jest to, że pomimo, iż w obliczeniach kwantowych najniższą energią charakteryzuje się konformacja typu cisoidalnego, a różnica energetyczna pomiędzy konformacją *C* i *T* wynosi średnio około 0.8 kJ mol^{-1} ; należy podkreślić, że różnica ta jest różnicą w energii konformacji, a nie wartością bariery energetycznej rotacji; która związana jest z obecnością zawady sterycznej i uniemożliwia cząsteczce osiągnięcie płaskiej konformacji 0° lub 180° . Chodź oba konformery obecne są w strukturach krystalicznych to na podstawie prób krystalizacji można zauważyć, że konformacja typu *T* jest bardziej preferowana – struktura **I**. Struktury **II** i **III** z kolei były obserwowane tylko w dwóch próbach krystalizacji. Pierwsza otrzymana była w warunkach szybkiej krystalizacji w obniżonej temperaturze, a druga w wyniku ucierania mechanochemicznego, które zwykle prowadzi do otrzymania form mniej stabilnych energetycznie [93-96]. Pierwsze przybliżenie dystrybucji Boltzman'a sugeruje, że (bazując na energiach z obliczeń teoretycznych) w roztworze oba konformery są prawie w stosunku 1:1 (295 K *T*:*C* 43.8:56.2; 285 K *T*:*C* 43.5:56.5) a temperatura ma nieznaczny wpływ na stosunek między oboma konformerami. Kinetyka wzrostu kryształu odgrywa tutaj decydującą rolę w ustalanie się końcowej struktury krystalicznej. W celu zbadania tej hipotezy przeprowadzono krystalizację struktury **III** w ten sam sposób, przeprowadzając cały proces krystalizacji w temperaturze pokojowej, bez sukcesu. To zjawisko może być łatwo wytłumaczone jeżeli

weźmiemy pod uwagę energię sieci. W strukturze krystalicznej cząsteczek, które mogą zmieniać konformacje całkowita energia jest sumą składowych energii konformacji i energii sieci krystalicznej. Te dwie energie mają porównywalne wielkości w kryształach związków organicznych, ponieważ wiązania, kąty torsyjne i międzycząsteczkowe oddziaływania mają podobne energie wynoszące około kilku kcal mol⁻¹. Te dwie składowe mogą się dodać lub negować jedna drugą. Polimorfizm jest prawdopodobny w układach molekularnych, w których efekty energetyczne konformera molekularnego i sieci krystalicznej kompensują się nawzajem, to jest metastabilny konformer znajduje się w stabilnym układzie upakowania lub stabilny rotamer jest obecny w metastabilnym środowisku kryształu. W konsekwencji, różnice energii polimorfów konformacyjnych występują w małym przedziale <3 kcal mol⁻¹ [97].

Niestety, obliczenia teoretyczne energii sieci krystalicznej dla struktur **I**, **II** i **III** nie mogą być porównywane, ze względu na różnice w kompozycji komórki elementarnej (solvatacja). Jednakże analiza powierzchni Hirshfelda może dostarczyć niezbędnych danych jakościowych o ważnych wiązaniach występujących w badanych strukturach dla ich stabilności. Struktura **I** posiada 20.4% O-H wiązań wodorowych i 8.6% oddziaływań C-C, wliczając w to $\pi \cdots \pi$ stacking. Struktura ta nie ma repulsywnych oddziaływań typu O-O, które destabilizują sieć krystaliczną. Struktura **II** posiada 23.9% wiązań wodorowych O-H, co jest większą ilością niż w strukturze **I** ale zawiera oddziaływania typu O-O, które destabilizują strukturę. Ilość oddziaływań C-C jest nieznaczna w tym przypadku. Struktura **III** zawiera w części symetrycznie niezależnej dwie molekuly **BHDB** ze średnią ilością wiązań wodorowych 19.65% O-H. Jest to mniej niż w strukturze **I**. Również ilość oddziaływań C-C jest nieznaczna w tym przypadku. Średnia ilość oddziaływań odpychających typu O-O na cząsteczkę wynosi 1.0%. Porównanie wszystkich powyższych parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych sugeruje, że struktura **I** jest najbardziej stabilna. Zestawienie jakościowe oddziaływań jest przedstawione na Rysunku 55.



Rysunek 55. Procentowy udział międzcząsteczkowych oddziaływań w badanych strukturach BHDB.

Dodatkowo przeglądając bazę struktur krystalograficznych CCDC dla pochodnych bifenolowych, można zaobserwować dwie konformacje, powstałe na skutek obrotu tych cząsteczek wokół wiązania C1-C1'. Pierwszy kąt torsyjny o wartości ok 120° odpowiada konformacji *T* i drugi około 33-57° odpowiada konformacji *C*. Jedynie struktura NUTSUQ, która zawiera cząsteczki bifenolu jest podobna do struktury **III**. W innych przypadkach, cząsteczka „gościa” w sieci krystalicznej prowadzi do otrzymania konformacji *C* lub *T*, w zależności od motywów wiązań wodorowych. Potwierdza to dodatkowo, że głównym czynnikiem determinującym konformacje jest minimum energetyczne sieci krystalicznej, a nie jedynie konformacji. Zestawienie wartości kątów torsyjnych dla wybranych struktur z bazy CCDC przedstawione zostało w Tabeli 13.

Tabela 13. Zestawienie kątów torsyjnych dla wybranych kryształów pochodnych 2,2'-bifenolu.

CCDC Ref. code	Kąt torsyjny
NUTSUQ [98]	51.4(1)°
WIRTIA [99]	114.9(1)°
BOQBEO [100]	57.6(1)°
COBMEL [101]	43.6(0)°-52.5(0)°
GODTUO [102]	124.8(1)°

Badania z zastosowaniem elektronowej mikroskopii transmisyjnej

Wyniki z tej części eksperymentalnej należy traktować z dozą niepewności z powodu obecności w widmie EDX oprócz atomów C, O także atomy Ca, jednak ze względu na metodykę analizy i prawdopodobieństwo obserwacji uporządkowanych cząsteczek związku **BHDB** zostały one przedstawione w rozprawie.

Bardzo dobrze jest znany fakt, iż struktury uporządkowane w kryształach (sieć trójwymiarowa) mogą mieć zupełnie inne ułożenie niż to obserwowane dla filmów dwuwymiarowych [103, 104]. W celu zbadania zachowania się układu zbudowanego z cząsteczek związku **BHDB** przeprowadzono proces depozycji z roztworu **BHDB** w metanolu na powierzchni amorficznej. Intencją tych badań było uniknięcie wpływu substratu na proces samoorganizacji molekuł. Rozważane były różne stężenia, jednak najlepszy rezultat został otrzymany stosując stężenie 5×10^{-4} M. Pomiarów przeprowadzono stosując wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HR-TEM).

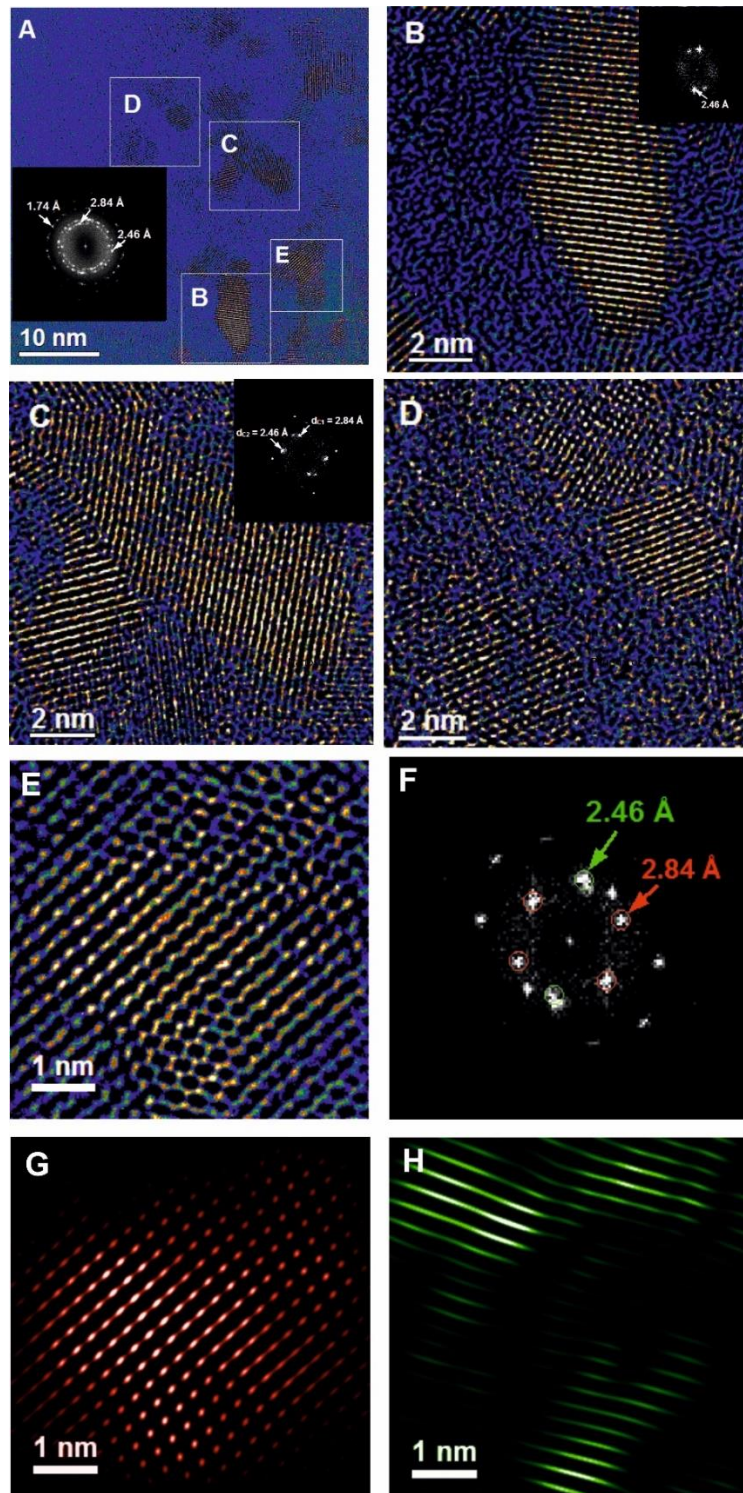
Jeden ze zmierzonych obrazów znajduje się na Rysunku 56A. Zaobserwować można na nim liczne -w i -poza płaszczyznowe zorientowane domeny. Oznacza to, że cząsteczki adsorbują pod pewnymi kątami w stosunku do powierzchni, gdzie pierwsza jest wypadkową relatywnej orientacji klastrów wobec siebie. Wkład na Rysunku 56A przedstawia transformację Fouriera otrzymaną dla całego obrazu. Można zobaczyć, że przedstawia ona refleksy tworzące trzy, czyste pierścienie związane z różną rotacją domen. Odległości te są porównywalne z charakterystycznymi odległościami dla układów utworzonych z cząsteczek **BHDB**. Wybrane fragmenty (Rysunek 56B-E), są najbardziej reprezentatywne dla próby zrozumienia uporządkowania tego układu.

Zaczynając dyskusję od części B (Rysunek 56B), na której można zaobserwować intensywny sygnał odpowiadający utworzeniu się pojedynczej warstwy **BHDB** z identyczną orientacją wszystkich cząsteczek. We wkładzie przedstawiona jest transformacja Fouriera tego obrazu. Refleks wskazany przez strzałkę odpowiada odległości w sieci rzeczywistej wynoszącej 2.46 Å, związana jest ona z odległością pomiędzy paskami o największej intensywności. Podobna sytuacja obserwowana jest w przypadku C, gdzie utworzone są dwie domeny o różnej wzajemnej orientacji. Ma to bezpośredni wpływ na transformację Fouriera, w związku z czym obserwujemy dwie pary refleksów odpowiadającym dwóm domenom. Odległość $d_{C2} = 2.46$ Å jest identyczna jak w poprzednim przypadku (Rysunek 56B), a z kolei druga wartość sygnału o wynosi $d_{C1} = 2.84$ Å odpowiada innej poza-płaszczyznowej orientacji. W przeciwieństwie

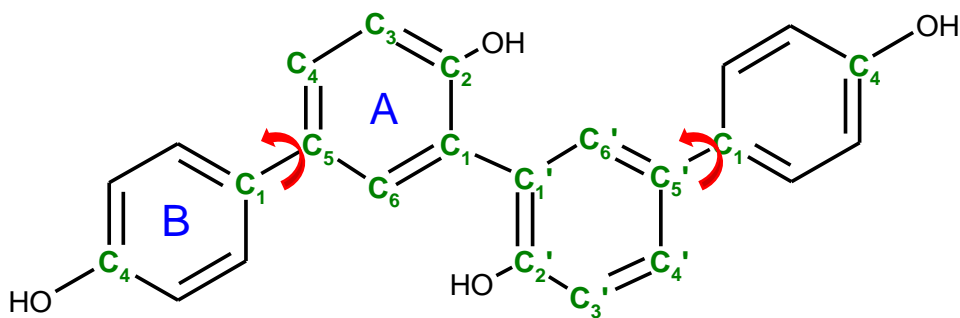
do poprzednich rysunków, w części D obserwujemy liczne domeny o różnej orientacji. Intensywności sygnału są słabsze niż dla wcześniej wspomnianych struktur. Odpowiadająca transformacja Fouriera była rozmyta, dlatego nie została umieszczona na panelu.

Na Rysunku 56E widzimy różne wzory prawdopodobnie tego samego związku chemicznego **BHDB**. Jednak po bliższej analizie, udało się ustalić, że jest to nałożenie dwóch odmiennie zorientowanych domen. W celu zweryfikowania tego założenie, powtórnie ewaluowano transformację Fouriera dla tego obrazu (Rysunek 56F). Pokazuje ona podobnie jak część C, dwie odległości, które odpowiadają dwóm różnym odległościom w- i poza-płaszczyźnie różnie zorientowanych domen. Po zastosowaniu filtrowania sygnału transformacji Fouriera, dwa oddzielne wzory zostały przedstawione na Rysunku 56G, H, które odpowiadają odległościom: odpowiednio 2.84 Å i 2.46 Å.

Aby wyjaśnić poszczególne odległości, związane z w- i poza-płaszczyznową orientacją zaadsorbowanych cząsteczek, zastosowano ponownie symulacje komputerowe. Zastosowano dwa modele. Pierwszy, gdzie wszystkie kąty torsyjne zostały ustalone tak, aby molekula była płaska i sztywna (DIH0). Drugi model był różnił się nieznacznie, ponieważ kąt torsyjny C5-C4-C7-C12 (Czerwona strzałka na Rysunku 57) został zmieniony na wartość 40° (DIH40), reszta parametrów została bez zmian.

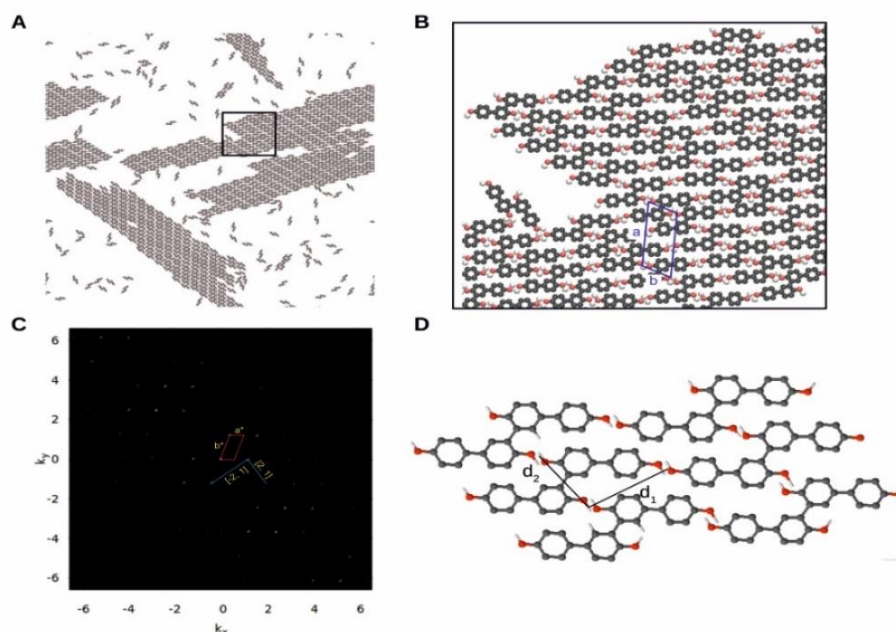


Rysunek 56. Część A, Obraz HR-TEM próbki w dużej skali, Część B-E powiększone fragmenty obrazu, wstawka pokazuje transformację Fouriera danego obrazu, Część F transformacja Fouriera fragmentu E, Część G, H: fragmenty otrzymane przez inwersję transformacji Fouriera po filtrowaniu kolowego sygnału z części F.



Rysunek 57. Schemat cząsteczki **BHDB** z zaznaczoną rotacją dla modelu symulacji DIH40.

Zaczynając od modelu DIH0, przedstawiającego jedną z samoorganizowanych sieci utworzonych przez badaną cząsteczkę jest przedstawiona na Rysunku 58. Powiększony fragment, zaznaczony przez kwadrat jest przedstawiony w części B Rysunku 58. W celu dokonania porównania obliczony został czynnik struktury, w odniesieniu do atomów tlenu, który może odnosić się do teoretycznie otrzymanego wzoru dyfrakcyjnego. Wynik tej analizy przedstawia Rysunek 58C oraz dwa wektory, b_1 i b_2 , wyznaczone dla sieci odwrotnej. Wektory te pozwoliły na wyznaczenie wektorów sieci rzeczywistej d_1 i d_2 i obliczenia ich długości l , która jest w zgodzie z radialną funkcją dystrybucji dla tego modelu. Powód przedstawienia współczynników struktury tylko dla atomów tlenu jest następujący: funkcję tę obliczono dla grup -CH- lub tylko dla atomów tlenu, a dla grup -CH i atomów tlenu razem i otrzymany obraz dyfrakcyjny był rozmyty w każdym przypadku, z wyjątkiem pokazanego na rysunku 58C. W części D Rysunku 58 przedstawiony został schemat otrzymanej sieci.

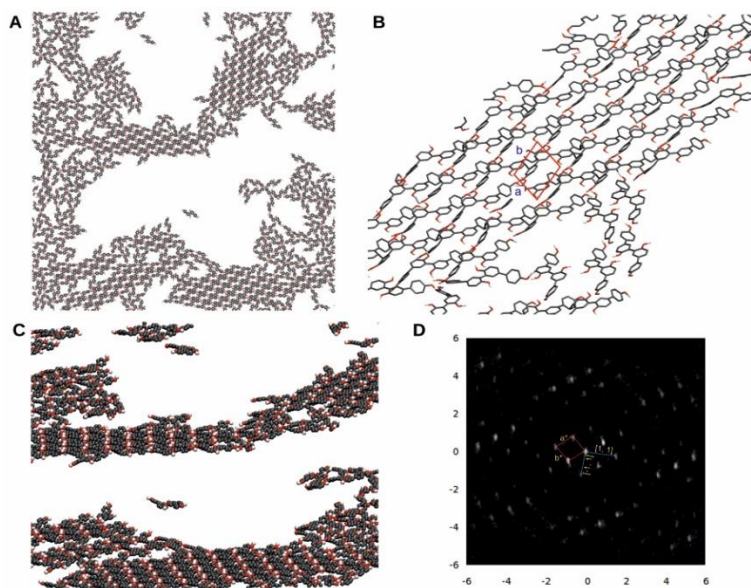


Rysunek 58. Część A: jedna z konfiguracji obserwowana w modelu DIH0 w niskiej temperaturze. Zaznaczony fragment jest powiększony w części B. Z niego została wyznaczona część komórki elementarnej. Część C: teoretycznie otrzymany wzór dyfrakcyjny uporządkowanej sieci. a^* i b^* reprezentują wektory w sieci odwrotnej. Wektory $b_1 = [-2,1]$ i $b_2 = [2,1]$ odpowiadają wektorom d_1 i d_2 w sieci rzeczywistej (część D). Część D schematyczna reprezentacja utworzonej uporządkowanej sieci. Odległości $d_1 = 7.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ i $d_2 = 6.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ odpowiadają charakterystycznym długościom w strukturze.

Warto zaznaczyć, że bliższe porównanie pomiędzy teoretycznymi i eksperymentalnymi transformacjami Fouriera obrazów pokazują różne wielkości długości. W ostatnim przypadku, odległości są związane z najbliższym otoczeniem, z kolei w drugim obserwujemy charakterystyczne długości. Teoretyczny obraz dyfrakcyjny obejmuje również mniejsze odległości, jednak ze względu na skalę nie są one widoczne. Powodem dla czego większe odległości nie są widoczne na obrazie z TEM jest niewystarczający rozmiar utworzonych klastrów, co nie jest problemem w symulacjach komputerowych. Możliwe że zastosowanie metody Cryo-TEM pozwoliłoby na zaobserwowanie większych klastrów i pochodzącej od ich obrazu transformacji Fouriera, która mogłaby bardziej przypominać tę z rozważań teoretycznych.

Następnym modelem jest DIH40. Jedna z konfiguracji przedstawia otrzymane samoorganizujące się struktury na rysunku 59A. Jak poprzednio, obserwuje się kilka domen o różnej orientacji w płaszczyźnie. Bliższa analiza fragmentów przedstawiona w części B i C pokazuje, że agregaty są dobrze uporządkowane podobnie jak w modelu DIH0, jednak dodatkowo występują one z różną poza-płaszczyznową orientacją. Ze względu na ten fakt,

struktura ta jest nieznacznie różna od tej przedstawionej na Rysunku 58A. Dla tego modelu także policzony został teoretyczny wzór dyfrakcyjny, który znajduje się w części D Rysunku 59. Wyznaczone zostały także dwa wektory b_1 i b_2 w sieci odwrotnej, które są zgodne z odpowiadającą wartością długości odległości w sieci rzeczywistej l , w radialnej funkcji dystrybucji.

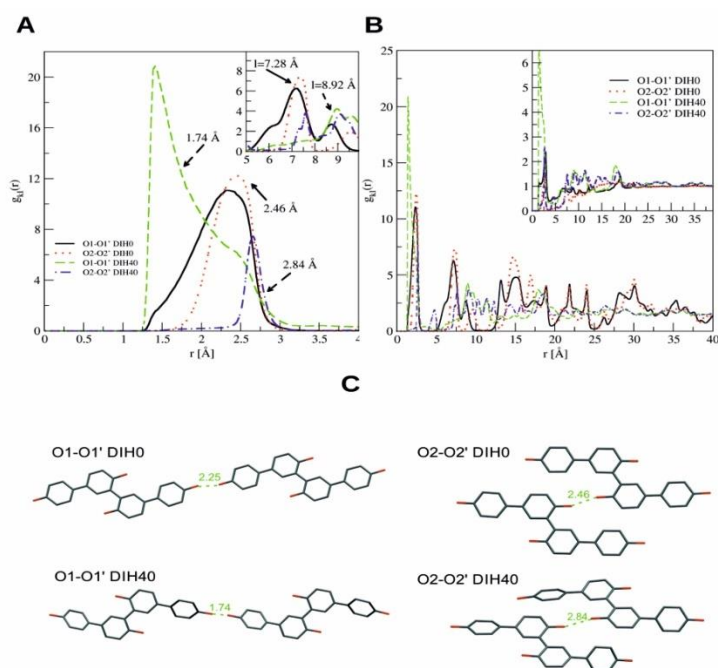


Rysunek 59. Część A: jedna z konfiguracji obserwowanych w układzie DIH40 w niskiej temperaturze. Część B i C przedstawia różne graficzne przedstawienie uporządkowanej struktury. Część D: teoretycznie otrzymany wzór dyfrakcyjny dla badanej sieci.

Aby udowodnić uporządkowanie i wytłumaczyć przedstawienie przeprowadzone w odniesieniu do atomów tlenu, obliczone zostały odpowiednie radialne funkcje dystrybucji dla obu modeli. W dodatku do tego również rozróżnione zostały atomy tlenu O1 i O2 w tej samej konwencji co na Rysunku 57. Na Rysunku 60A zaznaczone zostały charakterystyczne długości obserwowane w wynikach eksperymentalnych. Ciągłe i przerywane strzałki są odpowiednio dla modeli DIH0 i DIH40. Warto zaznaczyć, że odległości z HR-TEM nie są maksymalnymi wartościami tej funkcji, jednak w HR-TEM nie jesteśmy w stanie zmierzyć fluktuacji międzycząsteczkowych odległości. Dane eksperymentalne nie są wystarczające, aby przedstawić całość radialnej funkcji dystrybucji, ponieważ jest ona otrzymana z jednej „zamrożonej” konfiguracji. Z tego powodu możemy powiedzieć, że otrzymane wyniki długości z eksperymentu są w dobrej zgodzie z otrzymaną funkcją radialną. Jak wcześniej było wspomniane w danych eksperymentalnych, można potwierdzić, że zaadsorbowana

str. 111

warstwa molekuł tworzy uporządkowaną sieć o różnej orientacji w i poza-płaszczyzną. Wyraźnie jest to widoczne z radialnej funkcji dystrybucji przedstawionej na Rysunku 60A. Odległości obserwowane w eksperymencie są albo z płaskich lub przechylonych orientacji, mierzonych w odniesieniu do płaszczyzny. W pierwszym przypadku, związana z tym odległość wynosi około 1.74 Å, podczas gdy w przypadku drugim odległości te wynoszą około 2.46 Å i 2.84 Å.



Rysunek 60. Część A: Teoretycznie otrzymane międzycząsteczkowe radialne funkcje dystrybucji w odniesieniu do atomów tlenu w niskiej temperaturze. Charakterystyczne długości otrzymane eksperymentalnie zaznaczone są przez ciągłe (DIH0) i przerywane (DIH40) strzałki. Wkład do tego rysunku przedstawia charakterystyczne odległości uzyskane z teoretycznie oszacowanych wzorów dyfrakcyjnych. Część B przedstawia szerszy zakres radialnej funkcji dystrybucji z części A. Wstawka pokazuje, że korelacja rozpada się do jedności w wyższych temperaturach. Część C pokazuje charakterystyczne odległości obserwowane w części A odpowiadające różnym strukturalnym motywom otrzymanym z danych symulacyjnych.

Wstawka do Rysunku 60A pokazuje dalekie międzycząsteczkowe odległości, które mogą być otrzymane z teoretycznego wzoru dyfrakcyjnego. Jak poprzednio, charakterystyczne długości otrzymane dla układu związane są z orientacją molekuł w i poza-płaszczyzną. Na Rysunku 60B przedstawiony jest szerszy zakres badanej radialnej funkcji dystrybucji, który pokazuje, że korelacje są widoczne dla dalszych odległości. Odwrotna zależność pokazuje wkład na

Rysunku 60B, przedstawiający radialną funkcję dystrybucji w wyższej temperaturze, gdzie korelacja zanika i dąży do jedności w dalszych odległościach międzycząsteczkowych. Jest to w zgodzie z wynikami jakie były otrzymane w innych symulacjach. Część C rysunku 60 pokazuje charakterystyczne odległości obserwowane w części A tego samego rysunku, powiązane z różnymi motywami strukturalnymi, otrzymanymi z danych symulacyjnych. Można zaobserwować, że zmiana wartości kąta torsyjnego C5-C4-C7-C12 prowadzi do zmiany geometrii komórki elementarnej, co w konsekwencji powoduje zmianę w długościach międzycząsteczkowych (O1-O1', O2-O2').

Ponownie jak na początku tego podrozdziału pragnę podkreślić, że otrzymane wyniki mogą być błędne ze względu na duże prawdopodobieństwo obserwowania w wynikach eksperymentalnych zanieczyszczeń pochodzących od innych związków. Źródło zanieczyszczeń niestety nie zostało określone i możliwe, że występowało ono na poziomie samego instrumentu. Również wysoka energia wiązki elektronów mogła doprowadzić do zniszczenia bądź zmiany warstwy organicznej podczas pomiarów.

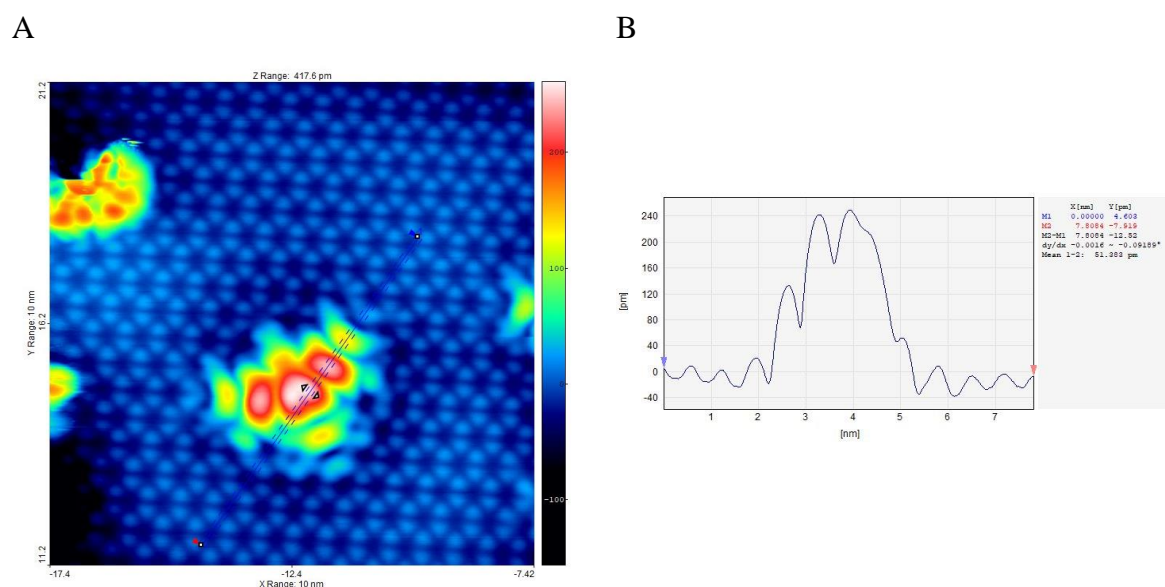
Badania z zastosowaniem skaningowej mikroskopii tunelowej

W badaniach skaningowej mikroskopii tunelowej wykorzystano dwa podłoża na bazie Si(111). Pierwsze Si(111)-6x6 Au i drugie Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Bi β . Oba wybrane podłoża mają charakter silnie metaliczny co jest warunkiem dla pomiarów z wykorzystaniem techniki STM oraz zapewnia zdolność cząsteczek do „rozpłaszczenia się”. Oba zastosowane podłoża są morfologicznie płaskie.

Molekuły nanoszone były przez sublimację związku w próżni rzędu 10^{-10} mBara. Temperatura tygla (cylinder Mo o średnicy około 5 mm i długości 8 mm przesłonięty siatką Mo w celu zapobieżenia wyprysnięcia ziaren molekuł) oszacowano na 150-200°C. Proces nanoszenia trwał około 20 minut. Podłoże w czasie nanoszenia było w temperaturze pokojowej. Pomiary STM wykonywano za pomocą mikroskopu LT STM/AFM firmy Omicron, w temperaturze ciekłego azotu w próżni rzędu 10^{-11} mBara. Ostrze wykonane było z Wolfranu.

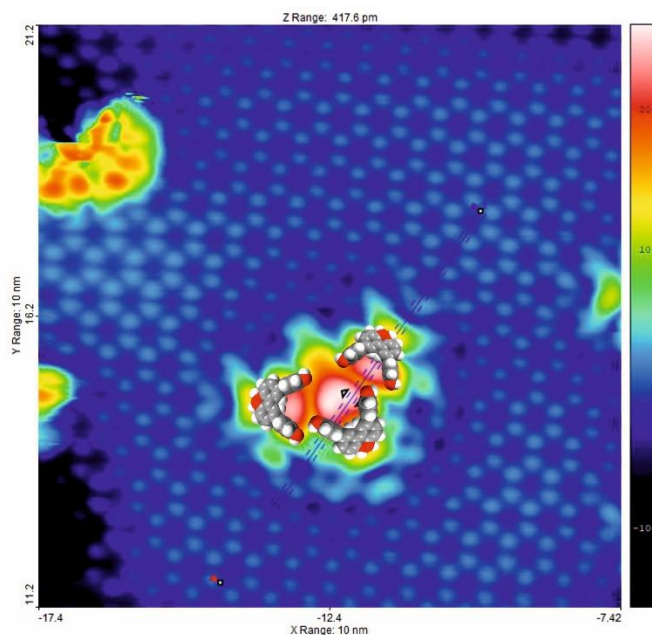
Wyniki otrzymane na podłożu Si(111)-6x6 Au nie tworzą żadnych uporządkowanych struktur. Z kolei na podłożu Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Bi β można zaobserwować formowanie się klastrów, które prawdopodobnie tworzyły się na etapie sublimacji lub przelotu do celi na powierzchnię substratu. Molekuły zaadsorbowane na tym podłożu nie tworzą struktur wyłącznie płaskich, jednak faworyzują one tworzenie trójwymiarowych struktur/agregatów o powtarzającym się wzorze.

Na Rysunku 61A przedstawiono wynik pomiarów STM na filmie Bi osadzonym na Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, widać na nim formowanie się klastrów, a nie jak początkowo było zakładane struktur dwuwymiarowych. Na podstawie analizy przekroju sekcji (Rysunek 61B) w zaznaczonym w części A miejscu widać, że obszar o największej wysokości ma wartość 2.3 Å, co odpowiada wysokości pierścienia aromatycznego. Długość przekroju wynosi około 30 Å, co sugerowałoby asocjacje dwóch molekuł.



Rysunek 61. Część A: Obraz STM cząsteczek **BHDB** na podłożu Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Bi β z polaryzacją próbki -2.5V, Część B przedstawia profil wysokości struktury.

Otrzymany obraz jest skomplikowany do interpretacji i wcześniejsze obliczenia nie zakładają formowania się lokalnych małych agregatów, a uporządkowanych sieci dwuwymiarowych. Jednak na podstawie otrzymanych obrazów można zaproponować wstępną interpretację ich w postaci Rysunku 62.



Rysunek 62. Proponowana interpretacja obrazu STM ułożenia cząsteczek **BHDB** na powierzchni Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Bi β .

Interpretacja ta zakłada, pierścienie od bifenolu przyjmują konformację płaską i układają się na zewnątrz utworzonego agregatu, natomiast grupy fenolowe są obrócone o 90° i oddziałują z dwoma sąsiednimi cząsteczkami poprzez tworzenie wiązań wodorowych. Taki sposób ułożenia cząsteczek na powierzchni, ogranicza tworzenie się większych uporządkowanych struktur ze względu na ograniczenie możliwości tworzenia kolejnych motywów wiązań wodorowych z sąsiednimi cząsteczkami. W proponowanej interpretacji molekuly **BHDB** przyjmują konformację *C*, co można wytłumaczyć odnosząc się do wcześniej przeprowadzonych obliczeń kwantowych fazy gazowej, z których wynikało, że konformacja typu *C* ma energię niższą w fazie gazowej niż konformacja typu *T*. Ze względu, że molekuly nanoszone były na powierzchnie w procesie sublimacji molekuly przyjmowały konformację energetycznie bardziej faworyzowaną i w niej zaczynały asocjować, jednak w przeciwieństwie do struktur otrzymanych w wyniku symulacji komputerowych dla cząsteczek typu „V-shape” nie obserwujemy dalekiego uporządkowania.

II Część Eksperymentalna

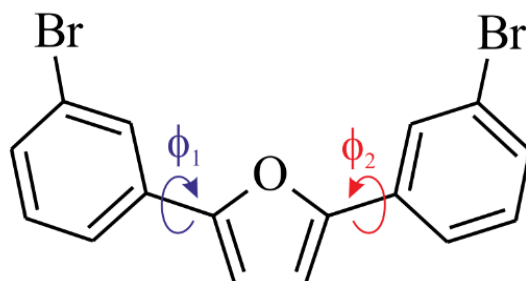
W drugiej części eksperymentalnej rozważam asocjację nowego organicznego związku. Nowy związek został zaprojektowany w taki sposób, aby specjalnie służyć do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. W tym celu w związku tym wprowadzone zostały atomy bromu w celu lepszego rozpraszania promieniowania rentgenowskiej w przeciwieństwie do przypadku **BHDB** zbudowanego jedynie z atomów C, H, O. Analogicznie do poprzedniej części na początku przedstawiony zostanie aspekt teoretyczny, a następnie synteza tej cząsteczki. W dalszej części będą rozważania wyników otrzymanych w wyniku eksperymentów dyfrakcji rentgenowskiej wspomaganych metodami teoretycznymi. Wyniki wpływu rozpuszczalnika na proces krystalizacji oraz wpływ obecności oddziaływania halogenkowego na struktury oraz ich właściwości posłużyły do przygotowania dwóch publikacji [105] oraz jednej w trakcie recenzji.

Rozważania teoretyczne

Celem zaprojektowania nowej cząsteczki było otrzymanie bardziej intensywnego sygnału z technik dyfrakcji rentgenowskiej, w tym celu do cząsteczki należało wprowadzić atom silnie rozpraszający promieniowanie rentgenowskie. Jaki taki atom wybrany został atom bromu. W dalszym projektowaniu założony był brak zawady sterycznej, aby mieć pewność, że nowa cząsteczka może przyjmować konformację jak najbliższą konformacji idealnie płaskiej. Kolejnym warunkiem była symetria cząsteczki. Ostatnim celem była relatywnie prosta synteza chemiczna.

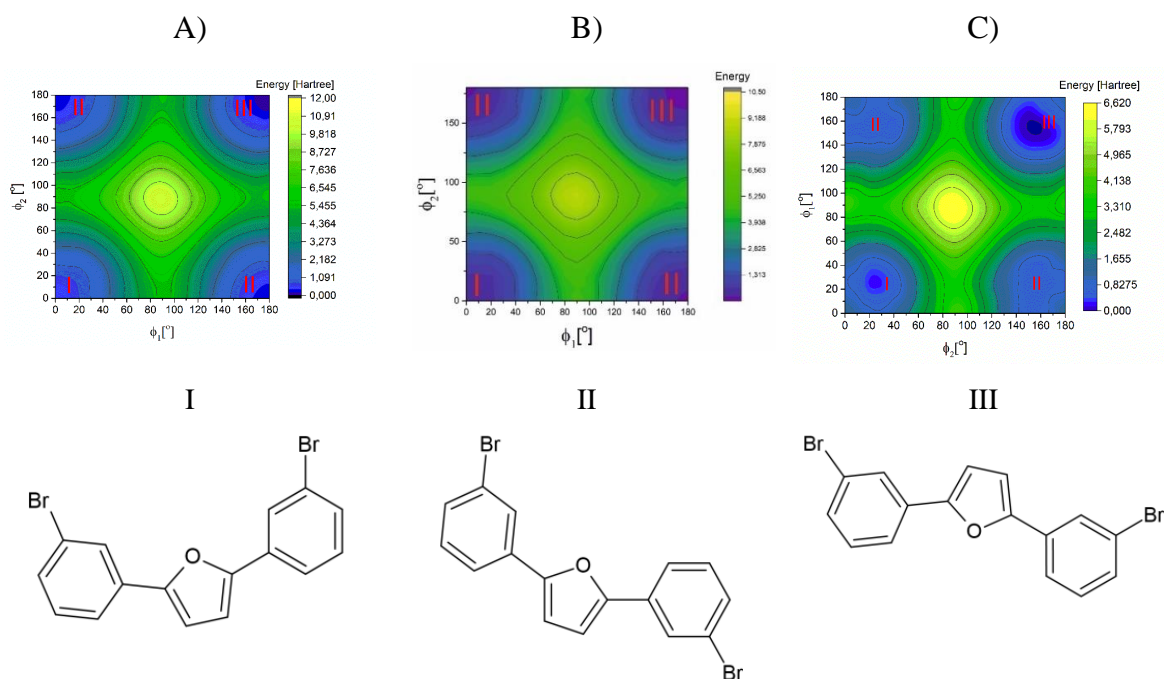
Na podstawie zadanych warunków wstępnie zaprojektowano cząsteczkę związku 2,5-bis(3-bromofenyl)furanu. W porównanie do poprzedniej badanej molekuly tutaj fragment bifenułu został zastąpiony przez pierścień furanowy. Z kolei w miejsce grup fenolowych podstawiony został 3-bromofenyl. Taki projekt cząsteczki zapewnia łatwą syntezę związku, symetrię, możliwość przyjmowania trzech płaskich konformacji oraz obecność atomu halogenkowego.

Zaprojektowany w ten sposób związek następnie został poddany pierwszym obliczeniom teoretycznym mającym na celu określenie najniższej energetycznie konformacji molekuly. W tym celu wyznaczone zostały dwa kąty torsyjne: ϕ_1 oraz ϕ_2 , przedstawionymi na Rysunku 63.



Rysunek 63. Schemat cząsteczki 2,5-bis(3-bromofenyl)furanu wraz z zaznaczonymi kątami rotacji rozważanymi w obliczeniach kwantowych. Schemat przedstawia cząsteczkę w sytuacji, gdy oba kąty wynoszą 0° .

Obliczenia DFT były przeprowadzone z zastosowaniem oprogramowania Gaussian16 [81]. W obliczeniach ponownie liczona była energia konformacji cząsteczki w fazie gazowej. Geometria cząsteczki była optymalizowana na każdym kroku obliczeniowym. Zastosowany został poziom teorii B3LYP z bazą funkcyjną 6-31G+ (d,p) ze standardowymi warunkami zbieżności. Kolejną zastosowaną metodą była metoda ω B97XD [86], która wprowadza poprawkę na dyspersję D2 oraz dodatkowo obliczenia zostały powtórzone z zastosowaniem metody perturbacyjnej MP2 [78], która odpowiednio opisuje oddziaływania korelacji elektronowej.

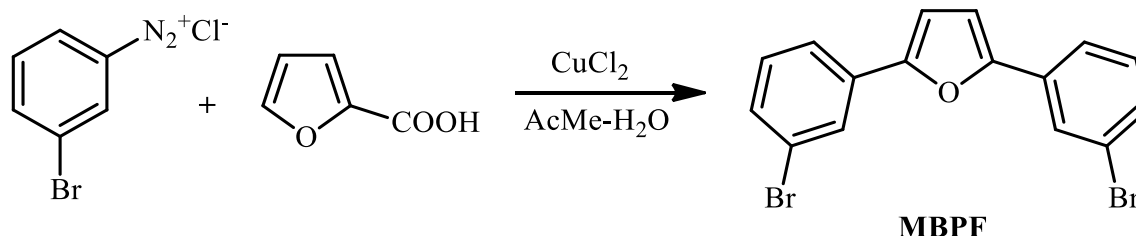


Rysunek 64. Mapy energii konformacji obliczone stosując różne teorie A) B3LYP, B) ω B97XD, C) MP2 oraz przedstawione schematy konformacji cząsteczki **MBPF** korespondujące do minimum energetycznych.

Na Rysunku 64 w części A-C przedstawione są dwuwymiarowe mapy konformacyjne dla badanej cząsteczki. Część A przedstawia wynik otrzymany stosując metodą B3LYP, B: ω B97XD, C: MP2. W części D-F przedstawiono schematy konformacji badanego związku w minimum energetycznym. Na podstawie otrzymanych rezultatów obliczeń kwantowych widać trzy minima energetyczne: **I** odpowiadające kątom ϕ_1 i ϕ_2 równym 0° , **II** $\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 180^\circ$ oraz **III** ϕ_1 i ϕ_2 wynoszą 180° . Wyniki otrzymane przez zastosowanie metod B3LYP i ω B97XD pokazują porównywalne wartości z najniższą energią dla konformacji **III**. Podobny efekt obserwowany jest w wynikach MP2, jednak w ich przypadku molekula ma minima energetyczne w kątach torsyjnych różnych od idealnie płaskiej konformacji tj. dla konformacji **I** kąty ϕ_1 i ϕ_2 wynoszą $\sim 30^\circ$, **II** $\sim 30^\circ$ i 160° , a **III** ϕ_1 i ϕ_2 równe są 160° . Różnica ta w obliczeniach pomiędzy metodami DFT i MP2 związana jest z korelacją elektronową, która lepiej opisywana jest na poziomie teorii MP2. Jednak można zaobserwować, że wszystkie teorie w sposób prawidłowy przewidują minima energetyczne z najniższą energią dla konformacji **III**. Teorie mają małe rozbieżności jeśli chodzi o najwyższą energię w DFT jest to konformacja **I**, gdzie stosując metodę MP2 najwyższą energetycznie konformacją jest konformacja **II**. Dodatkowo należy podkreślić, że różnicę w energii konformacji **I**, **II** i **III** są niewielkie.

Synteza organiczna cząsteczki 2,5-Bis(3-bromofenyl)furan

Roztwór azotanu sodu (6.38g, 92.5 mmola) w wodzie (14 mL) dodawano kroplami do mieszanej mieszaniny 3-bromianiliny (14.4 g, 83.7 mmola), wodnego kwasu solnego (36% 0,3 mola, 30 mL) i wody (15 mL) w temperaturze poniżej 5 °C. Zimny roztwór został przefiltrowany i następnie dodano powoli sól diazoniową do energetycznie mieszanego roztworu kwasu 2-furanowego (4.6 g, 41 mmola) i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 g, 5.9 mmola) w acetonie (70 mL) w temperaturze pokojowej. Stopień dodawania kontrolowany był poprzez wydzielanie się azotu i uwalniania dwutlenku węgla (3-4 bąbelki/s; 0.5-1 h). Na końcu reakcji, po zaniku uwalniania azotu i dwutlenku węgla, dodano 200 mL wody, a następnie mieszaninę ekstrahowano z dichlorometylenem. Warstwę organiczną przemyto 10% roztworem K_2CO_3 (2x200 mL), H_2O (3x200 mL). Warstwę organiczną wysuszono stosując bezwodny siarczan sodu. Produkt reakcji został oczyszczony stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym z heksanem jako eluentem. Wydajność wynosiła 23 % (3.56 g). Schemat syntezy przedstawiono na Rysunku 65.



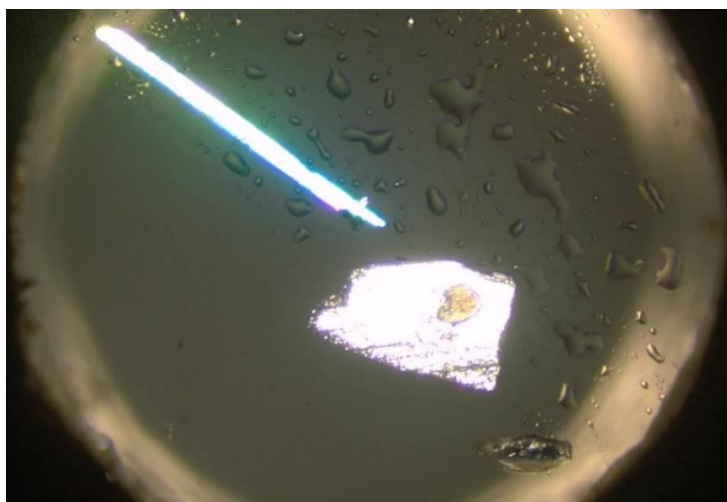
Rysunek 65. Schemat syntezy 2,5-Bis(3-bromofenyl)furan (**MBPF**).

Krystalizacja i Badania Dyfrakcyjne Monokryształów

W celu otrzymania kryształów o odpowiedniej jakości dla badań monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej zastosowano następującą procedurę. 10 mg badanego związku było rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych (czystość analityczna) lub w ich mieszaninie, a następnie podgrzane do temperatury wrzenia. Gdy całość próbki została rozpuszczona, roztwór został pozostawiony do krystalizacji w temperaturze pokojowej.

Ewaporacja rozpuszczalnika była spowolniona poprzez zakrycie naczynia do krystalizacji parafilmem.

W wyniku krystalizacji udało się otrzymać trzy różne formy krystaliczne. Pierwsza forma została otrzymana z etanolu, druga forma z acetonitrylu, a trzecia z mieszaniny aceton:woda:heksan 3:1:1 (v/v/v). Otrzymany kryształ z etanolu był bezbarwny prostokątny, z acetonitrylu otrzymano heksagonalne płytki, natomiast z mieszaniny rozpuszczalników otrzymano żółte wyciągnięte płytki. Otrzymane kryształy przedstawione są na Rysunku 66.



Rysunek 66. Morfologia otrzymanych kryształów badanego związku pod mikroskopem. Od lewej odpowiednio kryształ formy γ , β i α MBPF.

Badania monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej były przeprowadzone w temperaturze pokojowej i 100 K dla wszystkich struktur. Do badań struktur otrzymanych z etanolu (faza α) i acetonitrylu (faza β) stosowano dyfraktometr czterokołowy Xcalibur z promieniowaniem Mo $K\alpha$ i detektorem CCD Atlas. Dla struktury otrzymanej z mieszaniny rozpuszczalników (faza γ) ze względu na słabą dyfrakcję użyto dyfraktometru o silniejszym źródle i dłuższej fali. W tym przypadku stosowano dyfraktometr XtaLAB Synergy R z wirującą anodą, promieniowanie Cu $K\alpha$ i hybrydowym detektorem HyPix-Arc 150. Udokładnianie komórki, redukcja danych i analiza przeprowadzone były z zastosowaniem oprogramowania CRYSALIS^{PRO} (Rigaku Oxford Diffraction 2021, ver 1.171.41).

Wszystkie struktury rozwiązane były z zastosowaniem metod bezpośrednich implementowanych w oprogramowaniu SHELXT [106] i udokładnione stosując SHELXL [107]. Atomy wodoru C-H zostały umieszczone w pozycji wynikającej z geometrii. Czynniki

rozpraszania zostały wzięte z sekcji 6.1.1 w cytowaniu [90]. Struktura γ była udokładniona jako bliźniak z inwersji. W Tabeli 14 i 15 przedstawiono dane eksperymentalne dla przeprowadzonych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymane struktury zostały umieszczone w Krystalograficznej bazie danych CCDC dla struktur zmierzonych w temperaturze pokojowej α - 2172053, β - 2172056, γ - 2231826 i w 100 K α - 2172061, β - 2172060, γ - 2172059.

Tabela 14. Dane eksperymentalne dyfrakcji na monokryształach badanych struktur **MBPF** w temperaturze pokojowej.

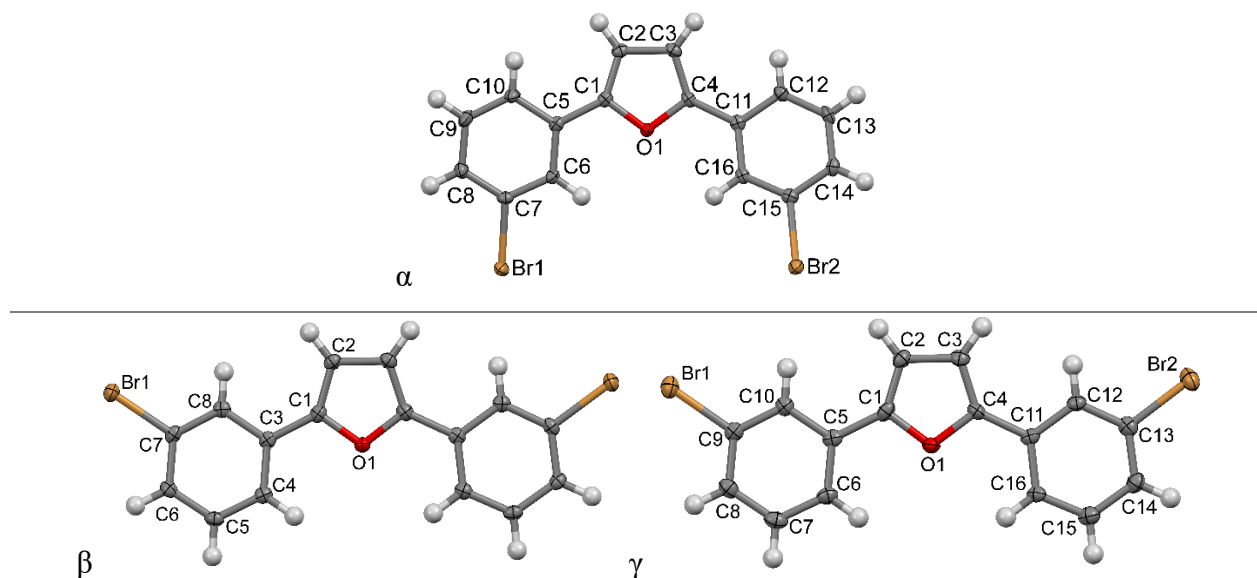
Polimorf	α	β	γ
Wzór empiryczny	$C_{16}H_{10}Br_2O$	$C_{16}H_{10}Br_2O$	$C_{16}H_{10}Br_2O$
Masa	378.06	378.06	378.06
Temperatura [K]	295	295	295
Układ krystalograficzny	Rombowy	Rombowy	Rombowy
Grupa przestrzenna	$Pna2_1$	$Pnma$	$P2_12_12_1$
a [Å]	8.278(3)	6.313(3)	4.1264(6)
b [Å]	13.527(4)	30.172(8)	10.791(16)
c [Å]	12.503(4)	7.294(3)	31.194(4)
Objętość [Å ³]	1400.09(6)	1389.25(11)	1388.8(3)
Z	4	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.794	1.808	1.808
μ [mm ⁻¹]	5.778	5.823	5.825
$F(000)$	736.0	736.0	736.0
Rozmiar kryształu [mm]	0.44 × 0.19 × 0.09	0.33 × 0.23 × 0.09	0.7 × 0.06 × 0.02
Promieniowanie	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zakres 2θ dla zebranych danych[°]	5.77 to 58.872	5.4 to 58.942	5.224 to 59.05
Zakres indeksów	$-11 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 16$	$-8 \leq h \leq 8, -41 \leq k \leq 40, -9 \leq l \leq 10$	$-5 \leq h \leq 5, -14 \leq k \leq 14, -41 \leq l \leq 42$
Zebrane refleksy	29 237	55 420	30 520
Niezależne refleksy	3626 [$R_{int} = 0.0341, R_{sigma} = 0.0266$]	1925 [$R_{int} = 0.0844, R_{sigma} = 0.0308$]	3598 [$R_{int} = 0.1968, R_{sigma} = 0.2106$]
Dane/ograniczenia/parametry	3626/1/172	1925/0/88	3598/0/167
Goodness-of-fit on F^2	1.027	1.108	1.006
Końcowe indeksy R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0541$	$R_1 = 0.0578, wR_2 = 0.1200$	$R_1 = 0.0966, wR_2 = 0.1438$
Końcowe Indeksy R [all data]	$R_1 = 0.0582, wR_2 = 0.0605$	$R_1 = 0.1015, wR_2 = 0.1354$	$R_1 = 0.265, wR_2 = 0.1874$
Największy pik różnicowy/dziura [e Å ⁻³]	0.43/-0.4	0.64/-0.32	0.42/-0.41

Tabela 15. Dane eksperymentalne dyfrakcji na monokryształe badanych struktur **MBPF** w 100 K.

Polimorf	α	β	γ
Wzór empiryczny	C ₁₆ H ₁₀ Br ₂ O	C ₁₆ H ₁₀ Br ₂ O	C ₁₆ H ₁₀ Br ₂ O
Masa	378.06	378.06	378.06
Temperatura [K]	100	100	100
Układ krystalograficzny	Rombowy	Rombowy	Rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pnma</i>	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁
<i>a</i> [Å]	8.226(3)	6.217(3)	3.977(2)
<i>b</i> [Å]	13.408(4)	30.110(8)	10.775(5)
<i>c</i> [Å]	12.222(4)	7.180(3)	31.239(8)
Objętość [Å ³]	1348.0(8)	1344.1(9)	1338.7(10)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.86	1.87	1.88
μ [mm ⁻¹]	6.00	6.02	7.57
<i>F</i> (000)	736	736	736
Rozmiar kryształu [mm]	0.44 × 0.19 × 0.09	0.42 × 0.22 × 0.06	0.7 × 0.06 × 0.02
Promieniowanie	Mo K α (λ = 0.71073)	Mo K α (λ = 0.71073)	Cu K α (λ = 1.54184)
Zakres 2 θ dla zebranych danych[°]	5.81 to 59.02	5.412 to 59.02	5.66 to 151.37
Zakres indeksów	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -40 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Zebrane refleksy	27898	53049	11796
Niezależne refleksy	3505 [R _{int} = 0.0374, R _{sigma} = 0.0275]	1831 [R _{int} = 0.0643, R _{sigma} = 0.0206]	2726 [R _{int} = 0.0336, R _{sigma} = 0.0253]
Dane/ograniczenia/parametry	3505/1/172	1831/0/88	2726/0/173
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.05	1.19	1.10
Końcowe indeksy <i>R</i> [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0218, wR ₂ = 0.039	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0880	R ₁ = 0.0305, wR ₂ = 0.0811
Końcowe Indeksy <i>R</i> [all data]	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0410	R ₁ = 0.0477, wR ₂ = 0.0941	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0815
Największy pik różnicowy/dziura [e Å ⁻³]	0.54/-0.34	0.73/-0.37	0.59/-0.90

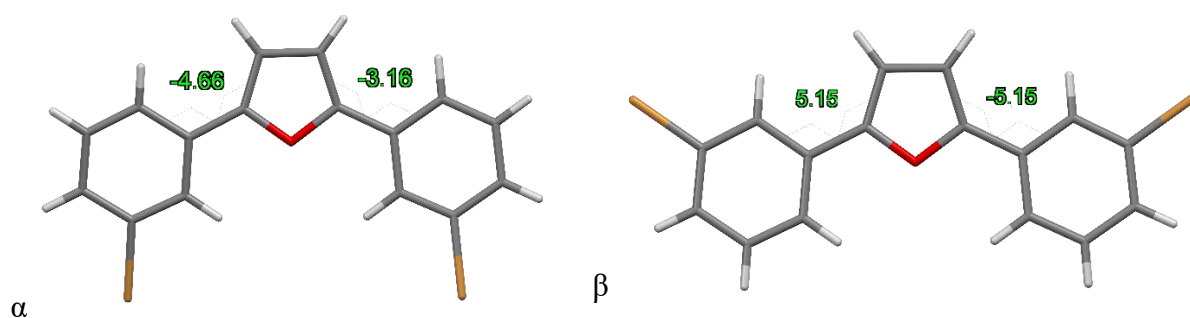
Na Rysunku 67 przedstawiono molekuly z trzech otrzymanych faz krystalicznych. W kryształach molekuly MBPF przyjmują dwie z trzech możliwych konformacji wynikających z obliczeń teoretycznych przedstawionych na Rysunku 64. W kryształach obserwujemy konformację **I** molekuly w fazie α oraz konformację **III** w fazach β i γ . Żadne próby krystalizacji nie doprowadziły do otrzymania konformacji **II**, pomimo jej niskiej energii.

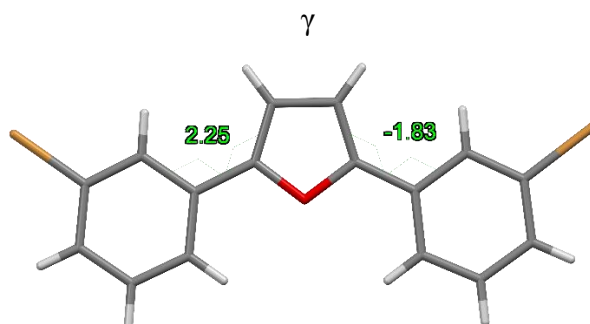
Geometria kątów i wiązań jest bardzo zbliżona dla wszystkich polimorfów **MBPF**. Najbardziej istotną różnicą pomiędzy polimorfami α , β i γ jest konformacja cząsteczki. W przypadku formy α , atomy bromu są po tej samej stronie co atom tlenu z pierścienia furanowego. W przypadkach β i γ atomy bromu znajdują się po przeciwnej stronie atomu tlenu z pierścienia furanowego.



Rysunek 67. Cząsteczka **MBPF** z otrzymanych faz krystalicznych wraz z numeracją atomów. Anizotropowe parametry nieporządku ustawione są na poziom 50% prawdopodobieństwa.

Kąty torsyjne C3/C4/C11/C12 i C2/C1/C5/C10 dla odmiany α wynoszą odpowiednio -3.16° i -4.66° . Te same kąty torsyjne dla odmiany β są równe 5.15° (obecność cząsteczki na środku symetrii – połowa cząsteczki jest symetrycznie niezależna) oraz dla γ wynoszą 2.25° i -1.83° . Kąty te przedstawione są na Rysunku 68.





Rysunek 68. Kąty torsyjne pomiędzy pierścieniem furanu, a grupami bromofenyłowymi w odmianach **MBPF**.

Kąty torsyjne w molekule z formy polimorficznej γ są najbardziej zbliżone do idealnie płaskiej konformacji równej 0° , jednak konformacje molekuly z form α i β nie odbiegają drastycznie od płaskiej konformacji molekuly z największą wartością kątów torsyjnych dla molekuly ze struktury β . Geometria molekuł wskazuje, że w tym przypadku niższa teoria B3LYP sprawdza się wystarczająco dobrze z przewidzeniem potencjalnej geometrii badanych molekuł w kryształach. W przeciwieństwie do MP2, które lepiej opisuje korelacje elektronową, jednak na podstawie obliczeń MP2 molekula powinna charakteryzować się większymi odchyleniami od kątów „płaskich”.

Długości wiązań w pierścieniu furanowym i fenyłowym są typowe dla tych układów i przedstawione w Tabeli 16. Długość wiązania pomiędzy węglem z pierścienia aromatycznego a bromem $C_{\text{arom}}\text{-Br}$ jest zbliżona we wszystkich zmierzonych strukturach i wynosi $\sim 1.9 \text{ \AA}$ [108-110].

Tabela 16. Długości wiązań w otrzymanych strukturach **MBPF** w 100 K.

	α		β		γ	
	Wiązanie	Długość [\AA]	Wiązanie	Długość [\AA]	Wiązanie	Długość [\AA]
Pierścień furanowy	O1-C1	1.379(4)	O1-C1	1.372(3)	O1-C1	1.374(6)
	C1-C2	1.357(4)	C1-C2	1.368(5)	C1-C2	1.340(7)
	C2-C3	1.419(5)	C2-C2*	1.413(9)	C2-C3	1.422(7)
	C4-C3	1.365(5)			C4-C3	1.365(7)
	O1-C4	1.374(4)			O1-C4	1.387(6)
	C5-C1	1.453(5)	C3-C1	1.457(4)	C1-C5	1.462(7)
Pierścień Fenyłowy	C5-C6	1.402(4)	C3-C4	1.403(4)	C6-C5	1.406(7)
	C7-C6	1.385(4)	C4-C5	1.387(4)	C6-C7	1.385(8)
	C7-C8	1.380(5)	C6-C5	1.384(4)	C8-C7	1.388(7)

	C8-C9	1.391(5)	C7-C6	1.390(5)	C8-C9	1.387(7)
	C9-C10	1.378(5)	C8-C7	1.386(4)	C10-C9	1.386(7)
	C5-C10	1.403(4)	C3-C8	1.402(4)	C10-C5	1.403(7)
	Br1-C7	1.915(3)	Br1-C7	1.901(3)	Br1-C9	1.907(5)
	C11-C4	1.456(5)			C4-C11	1.448(7)
Pierścień Fenyłowy	C11-C12	1.399(5)			C12-C11	1.405(7)
	C12-C13	1.373(5)			C12-C13	1.380(7)
	C14-C13	1.394(5)			C14-C13	1.386(7)
	C14-C15	1.388(5)			C14-C15	1.393(7)
	C16-C15	1.381(5)			C16-C15	1.389(7)
	C11-C16	1.405(5)			C16-C11	1.408(7)
	Br2-C15	1.904(3)			Br2-C13	1.894(5)

Kąty walencyjne są typowe dla hybrydyzacji atomów węgla sp^2 w pierścieniu fenyłowym jak i furanowym. Wartości kątów walencyjnych pomiędzy poszczególnymi atomami w temperaturze 100 K przedstawione są w Tabeli 17.

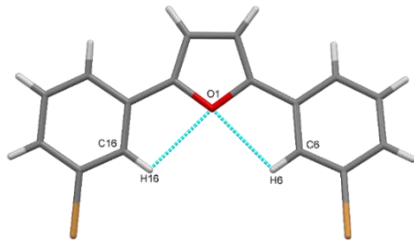
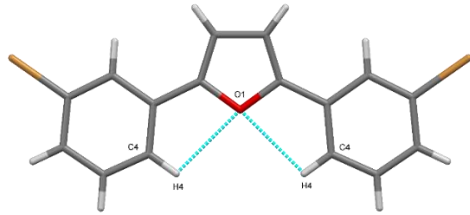
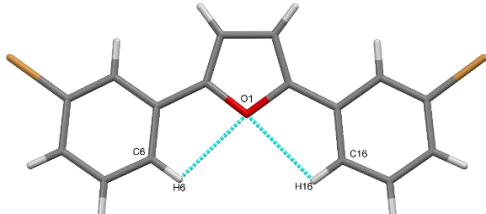
Tabela 17. Kąty walencyjne w otrzymanych strukturach MBPF w 100 K.

		α	β	γ		
		Kąt	Kąt	Kąt		
Pierścień Furanowy	O1-C1-C2	109.4(3)	O1-C1-C2	109.7(3)	O1-C1-C2	110.41(42)
	C1-C2-C3	107.3(3)	C1-C2-C2*	107.2(3)	C1-C2-C3	107.50(44)
	C4-C3-C2	106.7(3)	C1-O1-C1*	107.8(4)	C4-C3-C2	106.30(43)
	C4-O1-C1	107.1(2)			C1-O1-C4	106.25(34)
	O1-C4-C3	109.5(3)			O1-C4-C3	109.54(40)
	O1-C1-C5	116.6(3)	O1-C1-C3	117.3(3)	O1-C1-C5	116.53(39)
	C5-C1-C2	133.9(3)	C3-C1-C2	133.0(3)	C5-C1-C2	133.03(45)
Pierścień fenyłowy	C1-C5-C10	120.0(3)	C8-C3-C1	119.2(3)	C1-C5-C10	119.58(41)
	C1-C5-C6	121.1(3)	C1-C3-C4	121.5(3)	C1-C5-C6	121.73(43)
	C6-C5-C10	118.9(3)	C8-C3-C4	119.4(3)	C6-C5-C10	118.70(43)
	C7-C6-C5	118.8(3)	C3-C4-C5	120.3(3)	C5-C6-C7	120.60(46)
	C8-C7-C6	122.9(3)	C4-C5-C6	120.8(3)	C6-C7-C8	120.82(49)
	C7-C8-C9	117.7(3)	C7-C6-C5	118.3(3)	C9-C8-C7	118.38(46)
	C8-C9-C10	121.2(3)	C8-C7-C6	122.4(3)	C8-C9-C10	122.17(44)
	C5-C10-C9	120.5(3)	C3-C8-C7	118.6(3)	C5-C10-C9	119.30(41)
	Br1-C7-C6	117.8(2)	Br1-C7-C8	118.2(2)	Br1-C9-C8	119.45(36)
	Br1-C7-C8	119.2(2)	Br1-C7-C6	119.3(2)	Br1-C9-C10	118.36(34)
	O1-C4-C11	117.3(3)			O1-C4-C11	117.51(38)
	C4-C11-C16	121.3(3)			C16-C11-C4	121.90(42)
	C4-C11-C12	119.8(3)			C12-C11-C4	118.30(41)
	C11-C4-C3	133.0(3)			C11-C4-C3	132.96(44)
h_n	C11-C12-C13	120.9(3)			C11-C12-C13	119.25(42)
	C12-C13-C14	120.8(3)			C12-C13-C14	122.09(47)

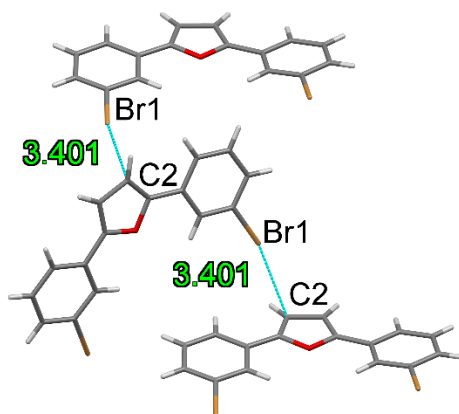
C15-C14-C13	118.1(3)	C13-C14-C15	118.21(48)
C16-C15-C14	122.2(3)	C16-C15-C14	121.75(48)
C11-C16-C15	119.1(3)	C11-C16-C15	118.91(45)
C16-C11-C12	118.8(3)	C16-C11-C12	119.80(43)
Br2-C15-C16	119.1(2)	Br2-C13-C12	118.05(36)
Br2-C15-C14	118.6(2)	Br2-C13-C14	119.86(38)

Badana cząsteczka nie może tworzyć silnych oddziaływań wodorowych stabilizujących strukturę krystaliczną, Głównymi oddziaływaniami wodorowymi są oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe typu C-H \cdots O, które odpowiadają za stabilizację „płaskiej” konformacji molekuł w otrzymanych strukturach polimorficznych, Tabela 18.

Tabela 18. Przedstawienie wewnątrz-cząsteczkowych wiązań wodorowych biorących udział w stabilizacji konformacji molekuł w otrzymanych strukturach krystalicznych **MBPF**.

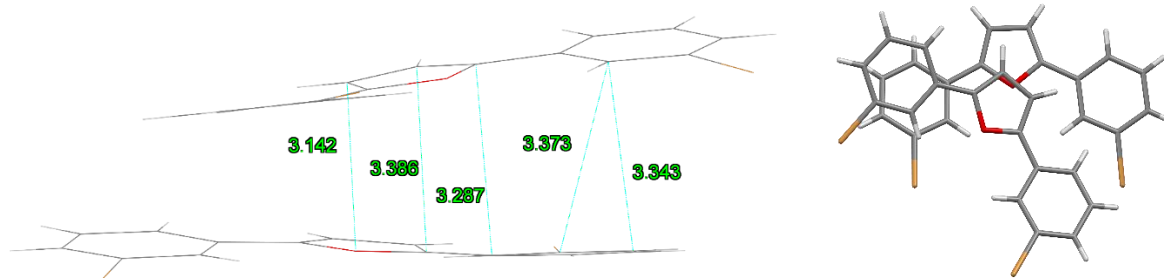
	D-H\cdotsA	d(H\cdotsA)	d(D\cdotsA)	\angleDHA	
α	C16-H16 \cdots O1	2.507(2)	2.817(4)	99.07(19)	
	C6-H6 \cdots O1	2.481(2)	2.796(4)	99.32(20)	
β	C4-H4 \cdots O1	2.505(2)	2.823(3)	99.57(18)	
γ	C16-H16 \cdots O1	2.530(3)	2.833(6)	99.34(30)	
	C6-H6 \cdots O1	2.499(3)	2.817(6)	100.21(33)	

W Strukturze α istnieją cztery główne oddziaływania elektrostatyczne: atom halogenowy $\cdots\pi$ pomiędzy pierścieniami furanowym i fenyłowym. C-H $\cdots\pi$, C-H \cdots Br, i $\pi\cdots\pi$.



Rysunek 69. C-Br $\cdots\pi$ oddziaływania w strukturze α MBPF pomiędzy atomami bromu i atomem węgla z pierścienia furanowego.

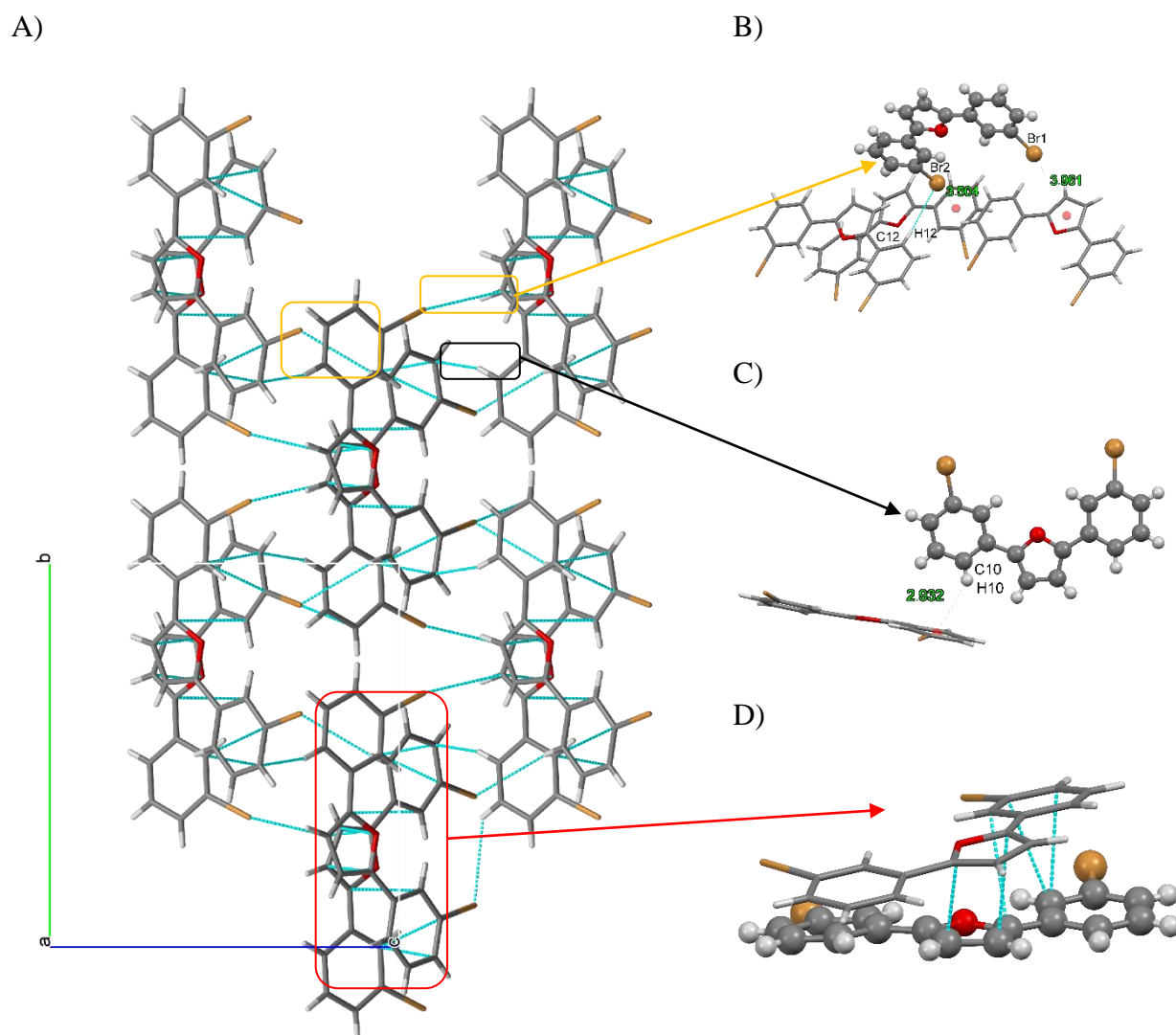
Na Rysunku 69 przedstawione są oddziaływania C-Br $\cdots\pi$, pomiędzy atomem bromu a atomem węgla C2 z pierścienia furanowego. Długość tego oddziaływania wynosi 3.401 Å, przy czym średnia długość tego wiązania w literaturze wynosi 3.3 Å [111]. W tym kryształcie istnieją oddziaływania $\pi\cdots\pi$, pomiędzy fragmentami pierścienia furanowego i fenyłowego. Dystans między nimi wynosi \sim 3.3 Å, co jest długością krótszą od typowej wynoszącej 3.5 Å obserwowanej dla tego typu oddziaływań [112]. Przesunięcie się wzajemnie dwóch pierścieni pokazuje, oddziałujące fragmenty o ładunku cząstkowym ujemnym oraz dodatnim. Oddziaływanie pomiędzy dwoma pierścieniami furanowymi, w których elektrostatycznie oddziałują ze sobą atom tlenu O1 o częściowym ładunku ujemnym z atomem C3 sąsiadującym cząsteczek. Opisane oddziaływania przedstawione są na Rysunku 70.



Rysunek 70. $\pi\cdots\pi$ w strukturze α MBPF.

Również w tym polimorfie można wyróżnić oddziaływania Br1 $\cdots\pi$ z pierścieniem furanowym oraz C12-H12 \cdots Br2. Oddziaływania te biorą udział w rozbudowie sieci

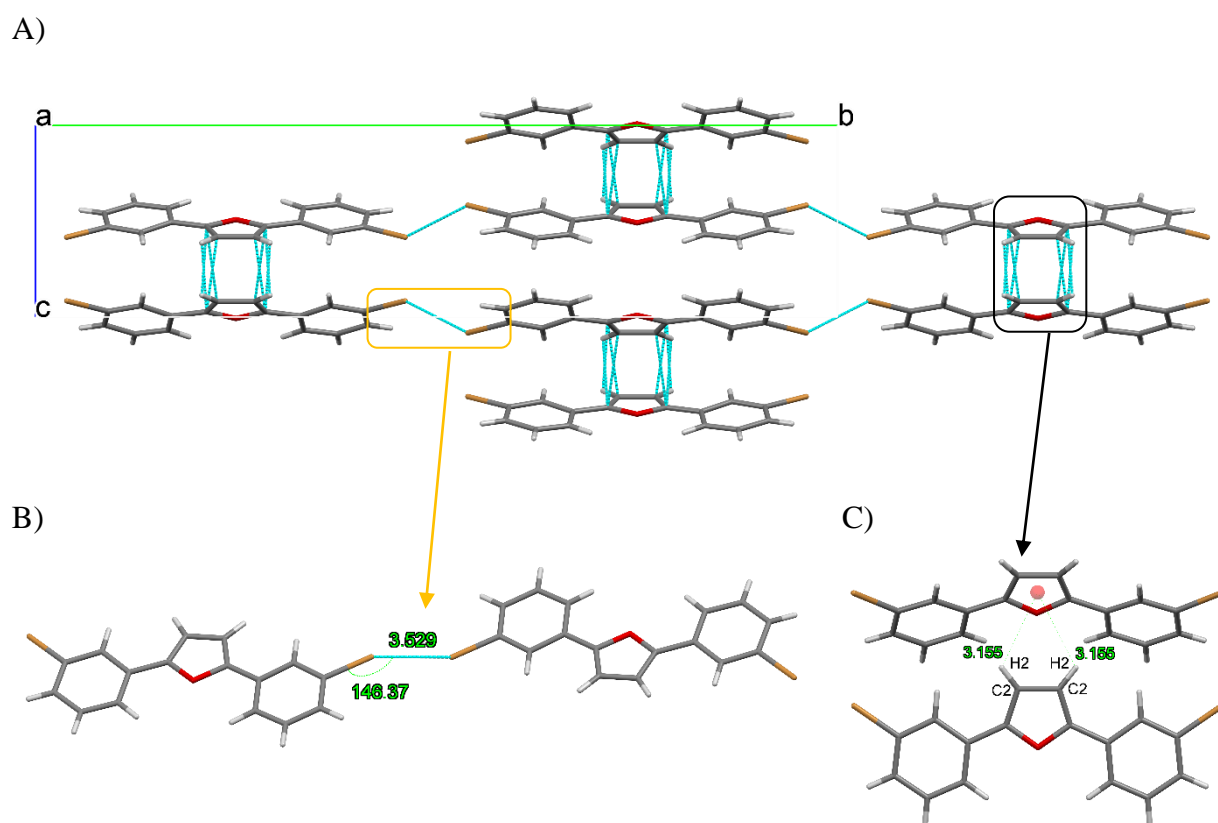
krystalicznej w kierunku krystalograficznym c . Z kolei obecne oddziaływania pierścienia fenylowego $\text{Br}2 \cdots \pi$ oraz $\text{C}10\text{-H}10 \cdots \pi$ rozbudowują strukturę w kierunku diagonalnym. Upakowanie sieci krystalicznej polimorfu α wraz z wyodrębnionymi oddziaływaniami opisanymi powyżej przedstawia Rysunek 71.



Rysunek 71. Międzycząsteczkowe oddziaływania w sieci krystalicznej polimorfu α MBPF. A) wszystkie oddziaływania w sieci krystalicznej; B) oddziaływania z udziałem atomów Br; C) oddziaływania typu $\text{C-H} \cdots \pi$; D) stacking $\pi \cdots \pi$.

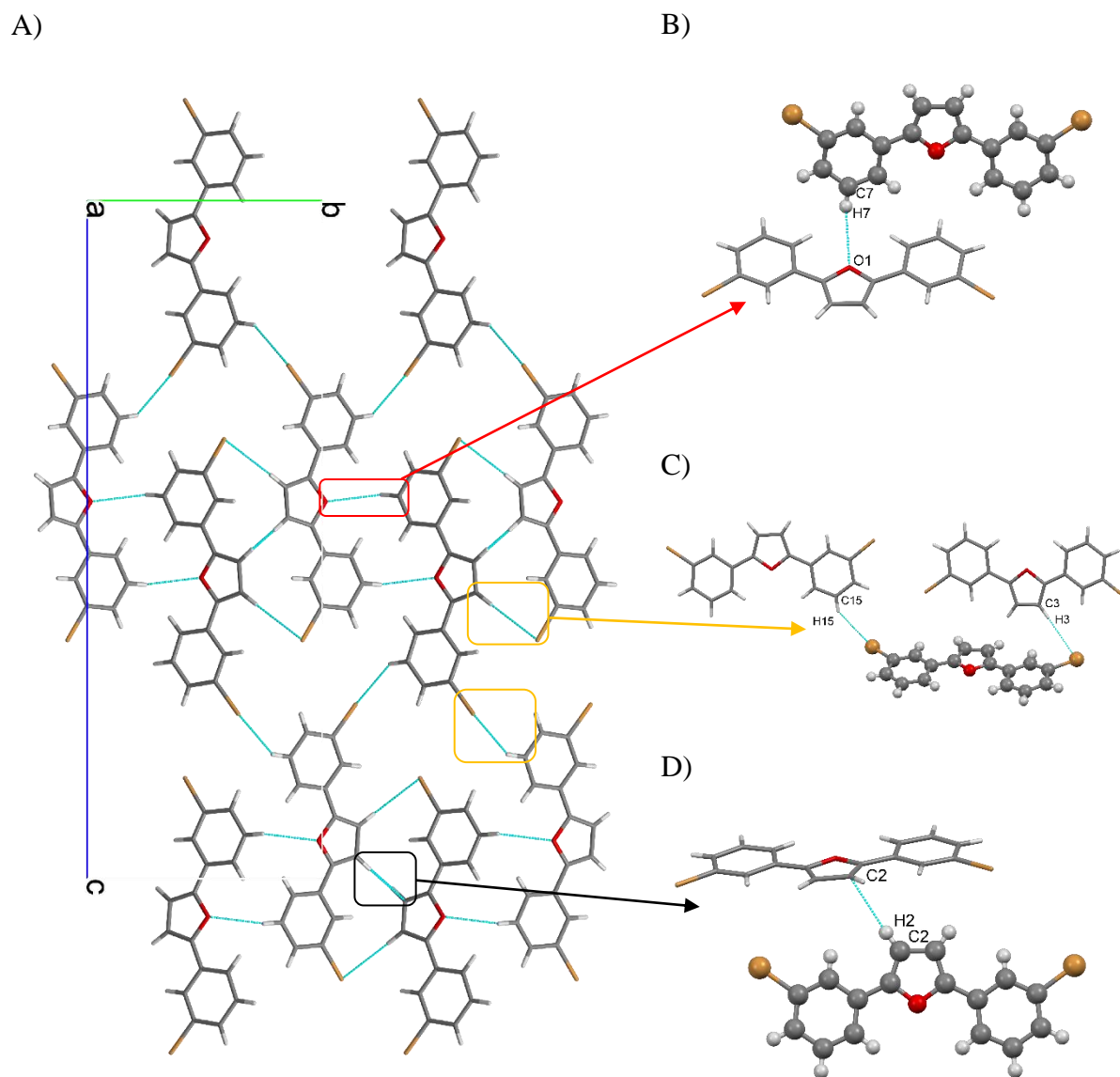
Oddziaływania międzycząsteczkowe obserwowane w kryształach β przedstawione są na Rysunku 10A. Oddziaływania typu $\text{Br} \cdots \text{Br}$ są obecne w tej strukturze w przeciwieństwie do poprzedniej. Oddziaływania $\text{Br} \cdots \text{Br}$ obserwowane w kryształach mogą mieć charakter przyciągający jak i odpychający, samym wpływając na stabilność kryształu. Geometria

wiązania $\text{Br}\cdots\text{Br}$ sugerują, że oddziaływania te są typu *I* (w odniesieniu do pracy T. Sakurai *et al.* [113] oraz G. R. Desiraju [114]). W Strukturze β oddziaływanie między atomami halogenkowymi posiada następującą geometrię: $\theta = 146^\circ$ oraz długość oddziaływania wynoszącą 3.53 \AA . Oddziaływanie to przedstawione jest na Rysunku 72B. Oddziaływania typu *i* są oddziaływaniami typu van der Waalsa. Dla przypadku oddziaływań $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ charakter odpychający oddziaływania pomiędzy atomami halogenkowymi pojawia się przy długości wiązania krótszej niż 3.3 \AA [115]. Atom bromu posiada większy promień od atomu chloru, co daje podstawę do założenia, że oddziaływania obserwowane w kryształach β mają charakter odpychający i negatywnie wpływają na stabilność formy polimorficznej. W tej strukturze, także obserwowane są interakcje $\text{C-H}\cdots\pi$, pomiędzy atomami C2-H2 z jednej cząsteczki a atomem C1 z pierścienia furanowego drugiej cząsteczki. Oddziaływanie to jest przedstawione w panelu C Rysunku 72. Kontakty $\text{Br}\cdots\text{Br}$ tworzą dimery w kierunku krystalograficznym *b*, natomiast oddziaływania $\text{C2-H2}\cdots\pi$ tworzą łańcuchy wzdłuż kierunku krystalograficznej *a*.



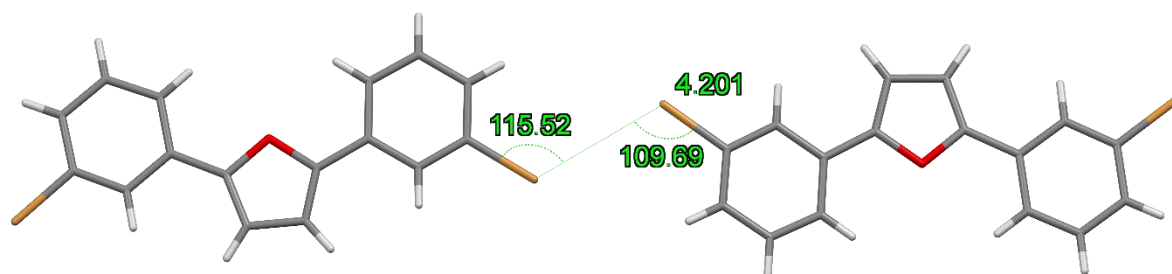
Rysunek 72. Oddziaływania międzycząsteczkowe w formie polimorficznej β **MBPF**; A) Wszystkie oddziaływania obecne w kryształach; B) Oddziaływania typu $\text{Br}\cdots\text{Br}$; C) Oddziaływania typu $\text{C-H}\cdots\pi$.

W kryształach γ obecne są słabe wiązania wodorowe C7-H7 \cdots O1, które tworzą łańcuchy w kierunku [100], przedstawione na Rysunku 73B. Długość oddziaływania Br \cdots C_{arom} w strukturze γ wynosi 3.545 Å, który może być traktowany jako krótkie międzycząsteczkowe oddziaływanie pomiędzy halogenkiem, a układem aromatycznym [116], jednak ich wpływ na stabilność struktury jest znikomy. Kontakty typu C-H \cdots Br tworzą łańcuchy w kryształach γ . C3-H3 \cdots Br1 obecne są wzdłuż kierunku [100], natomiast C15-H15 \cdots Br2 formują łańcuchy wzdłuż kierunku krystalograficznego b , przedstawia je Rysunek 73C. Forma polimorficzna γ posiada bardzo silne oddziaływania C2-H2 \cdots π . Oddziaływania te są obserwowane pomiędzy sąsiadującymi pierścieniami furanowymi dwóch cząsteczek i biorą udział w tworzeniu motywu łańcucha w kierunku krystalograficznym a . Przedstawione są na Rysunku 73D.



Rysunek 73. Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach γ MBPF; A) oddziaływania pomiędzy cząsteczkami w strukturze γ ; B) Oddziaływania C-H \cdots O; C) Oddziaływania pomiędzy atomami Br a sąsiednimi cząsteczkami; D) Oddziaływania C2-H2 \cdots π .

Oddziaływania halogen \cdots halogen w tej strukturze również określone są jako odpychające ze względu na geometrię wiązania przedstawioną na Rysunku 74. Kąty pomiędzy dwoma atomami halogenków są zbliżone. Odległość pomiędzy sąsiadującymi atomami w motywie Br w C-Br \cdots Br-C wynosi 4.01 Å i znajduje się w zakresie 3.0 – 4.5 Å, który został wyznaczony na podstawie danych zebranych na podstawie 39 dimerów z CSD.



Rysunek 74. Charakterystyka oddziaływania Br \cdots Br w strukturze γ MBPF.

Powierzchnie Hirshfelda wraz z wykresami „fingerprint” przedstawione są w Tabeli 19 oraz w Tabeli 20 przedstawione są podsumowane oddziaływania międzycząsteczkowe, zanalizowane w oparciu o otrzymane powierzchnie.

Tabela 19. Powierzchnie Hirshfelda dla otrzymanych odmian polimorficznych MBPF wraz z korespondującymi do nich wykresami "fingerprint".

Odmiana	Powierzchnia Hirshfeldae	Wykres Fingerprint
α		

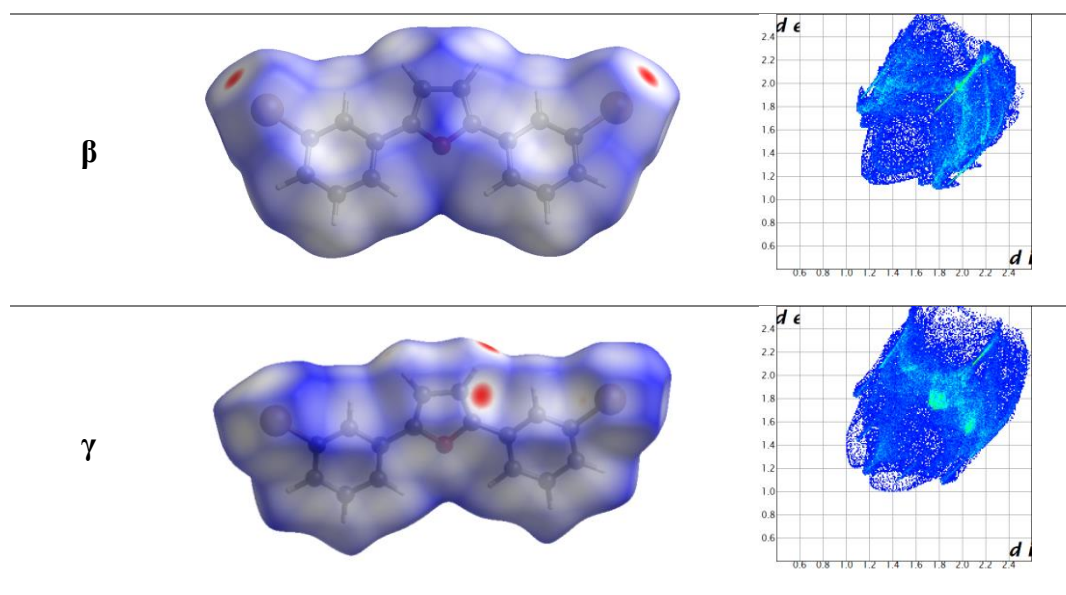
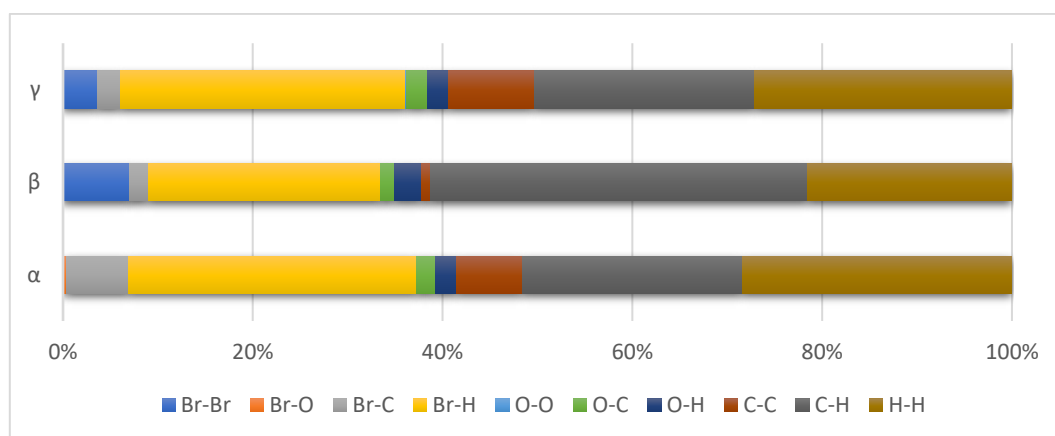


Tabela 20. Podsumowane oddziaływania międzycząsteczkowe w otrzymanych odmianach polimorficznych MBPF.

Odmiana	Oddziaływanie	Długość [Å]	Kąt [°]	Symetria	Motyw/kierunek
α	Br1 $\cdots\pi$ (furan)	3.961		1-x, 1-y, 1/2+z	Łańcuch wzdłuż <i>c</i>
	Br2 $\cdots\pi$ (fenyl)	3.504		1/2-x, 1/2+y, 1/2+z	Łańcuch w kierunku (0 $\bar{1}$ 1)
	C10-H10 $\cdots\pi$ (fenyl)	2.932	153.15	1/2+x, 1/2-y, z	Łańcuch w kierunku (0 $\bar{1}$ 1)
	C12-H12 \cdots Br2	3.053	150.54	-x, -y, 1/2+z	Łańcuch wzdłuż <i>c</i>
	$\pi\cdots\pi$	~3.3		1/2-x, 1/2+y, 1/2+z	Stosy wzdłuż <i>a</i>
β	Br1...Br1	3.529	146.37	-x, 1-y, 1-z	Łańcuch wzdłuż <i>b</i>
	C2-H2... π (furan)	3.155		x-1/2, y, 3/2-z	Łańcuch wzdłuż <i>a</i>
γ	C3-H3...Br1	3.058	175.54	x-1/2, 3/2-y, 1-z	Łańcuch wzdłuż <i>a</i>
	C15-H15...Br2	3.041	144.83	2-x, y-1/2, 3/2-z	Łańcuch wzdłuż <i>b</i>
	C2-H2... π	2.698		x-1/2, 3/2-y, 1-z	Łańcuch wzdłuż <i>a</i>

			z	
C7-H7...O1	2.688	162.60	$1/2+x, 1/2-y, 1-z$	Łańcuch wzdłuż a
			z	
Br1...Br2	4.455	97.82	$1/2-x, 1-y, z-1/2$	Łańcuch wzdłuż c

Na podstawie otrzymanych powierzchni Hirshfelda wyznaczono procentowy udział poszczególnych oddziaływań w strukturach polimorfów przedstawiony na Rysunku 75.

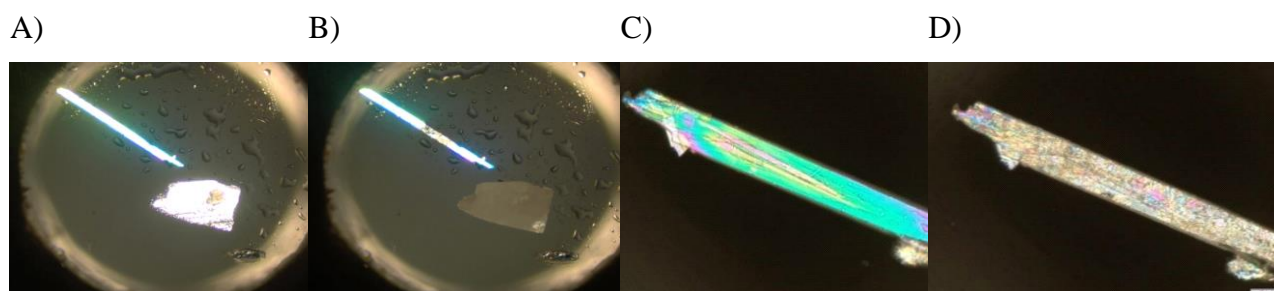


Rysunek 75. Względny udział wybranych oddziaływań międzycząsteczkowych w polu powierzchni Hirshfelda dla trzech polimorfów MBPF.

Analiza powierzchni Hirshfelda przedstawiona na Rysunku 75 wskazuje, że forma α ma największą liczbę oddziaływań $\text{Br}\cdots\text{H}$ i jest pozbawiona oddziaływań odpychających $\text{Br}\cdots\text{Br}$; których to brak może być odpowiedzialny za największą stabilność w porównaniu z pozostałymi dwiema odmianami polimorficznymi MBPF. Struktura β ma największy udział oddziaływań $\text{C}\cdots\text{H}$ na stabilność kryształu oraz największy udział oddziaływań $\text{Br}\cdots\text{Br}$, które mogą mieć charakter odpychający. Kryształ γ ma składowe ilościowe podobne do odmiany α i różni się jedynie oddziaływaniami obecnością kontaktów $\text{Br}\cdots\text{Br}$, które w strukturze α są zastępowane prawdopodobnie silniejszymi oddziaływaniami $\text{Br}\cdots\text{C}$. We wszystkich przypadkach dominującymi oddziaływaniami są kontakty $\text{Br}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ i $\text{H}\cdots\text{H}$.

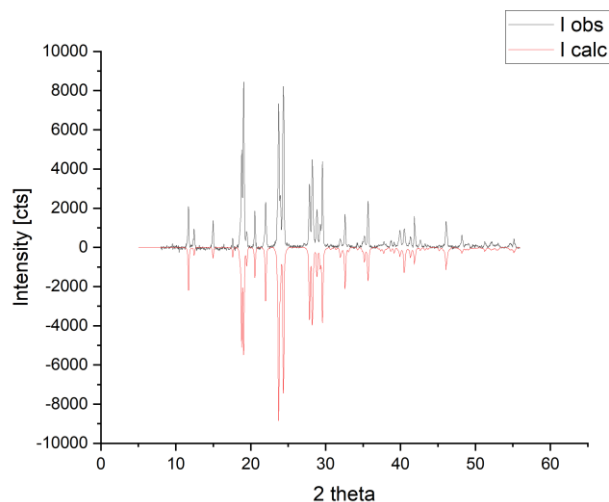
Badania stabilności form polimorficznych MBPF

Badanie przeprowadzone dla monokryształów otrzymanych form polimorficznych pod mikroskopem z przystawką temperaturową pokazały, że forma polimorficzna α jest formą stabilną, natomiast formy β i γ są formami metastabilnymi. Obrazy otrzymane w wyniku grzania kryształów przedstawione są na Rysunku 14. Obserwowana były przemiany dla form β i γ w odpowiednio w temperaturach 62-73.5 °C oraz 56-66°C. Prędkość grzania wynosiła 2 °C/min. Temperatura przemiany związana jest z kinetyką, gdzie metastabilna forma krystaliczna ulega przemianie do stabilnej formy krystalicznej. Polimorf α nie przechodził żadnej przemiany w całym zakresie temperatur, aż do temperatury topnienia, która wynosiła 116 – 125 °C. Pomiary przeprowadzone w zakresie temperatur 298 – 100 K nie wykazały widocznych zmian, co potwierdza także dyfrakcja z monokryształów w 100 K.



Rysunek 76. Wynik obserwacji kryształów związku MBPF przeprowadzonych pod mikroskopem z przystawką temperaturową. A) Kryształ β i γ przed przemianą; B) kryształ β po przemianie polimorficznej do formy α ; C) kryształ γ przed przemianą polimorficzną; D) kryształ γ po przemianie polimorficznej do formy α . W obu przypadkach zwiększały się defekty kryształów.

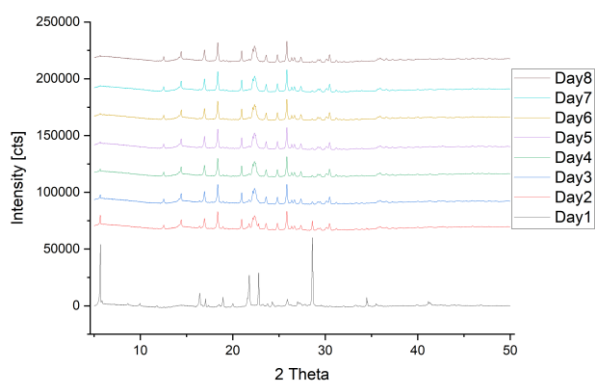
W celu potwierdzenia przejścia polimorficznej stosowano badania dyfrakcji proszkowej. Próbki poddano wcześniejszemu procesowi wygrzewania w temperaturze 70 °C, a następnie sprawdzono skład fazowy próbki. Otrzymany dyfraktogram wraz z wynikiem udokładniania metodą Retviolda przedstawia Rysunek 77.



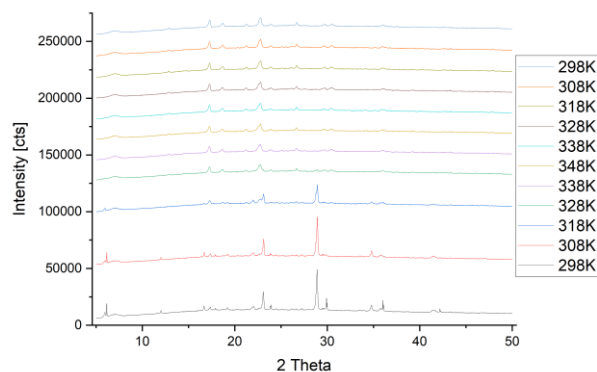
Rysunek 77. Dyfraktogram proszkowy mieszaniny kryształów β i γ **MBPF** po wygrzewaniu w 70 °C. Udokładnianie metodą Rietwolda (czerwona linia) przedstawia czystą fazę α , Szara linia przedstawia intensywności otrzymane z eksperymentu.

Dalsze badania z wykorzystaniem techniki dyfrakcji proszkowej prowadzone były z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego PANalytical X'Pert Pro z filtrem Ni oraz źródłem promieniowania Cu K α ($V = 40$ kV, $I = 30$ mA). Dyfraktogramy rejestrowane były w zakresie 2θ 5 – 50° z prędkością 0.027 °/min. Miały na celu sprawdzenie przejścia polimorficznego w zależności od czasu oraz temperatury. Utartą próbkę fazy γ umieszczono w uchwycie do pomiarów proszkowych pomiędzy dwoma warstwami poliamidowego filmu X-Ray (Kapton) i codziennie mierzono dyfrakcję. W wyniku tego eksperymentu zaobserwowano, że istotna przemiana dla utartej próbki zachodziła już po pierwszych 24h i po 6 dniach praktycznie była obserwowana w eksperymentach jedynie faza α . Pomiar dyfrakcji proszkowej w funkcji temperatury przeprowadzono stosując przystawkę Anton Paar HTK 1200N. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur 298 – 348 K. Wynik powyższych badań potwierdza przejście fazy γ w temperaturze ok. 338 K do fazy stabilnej α . Wyniki powyższych badań dyfrakcyjnych przedstawione są na Rysunku 78.

A)



B)



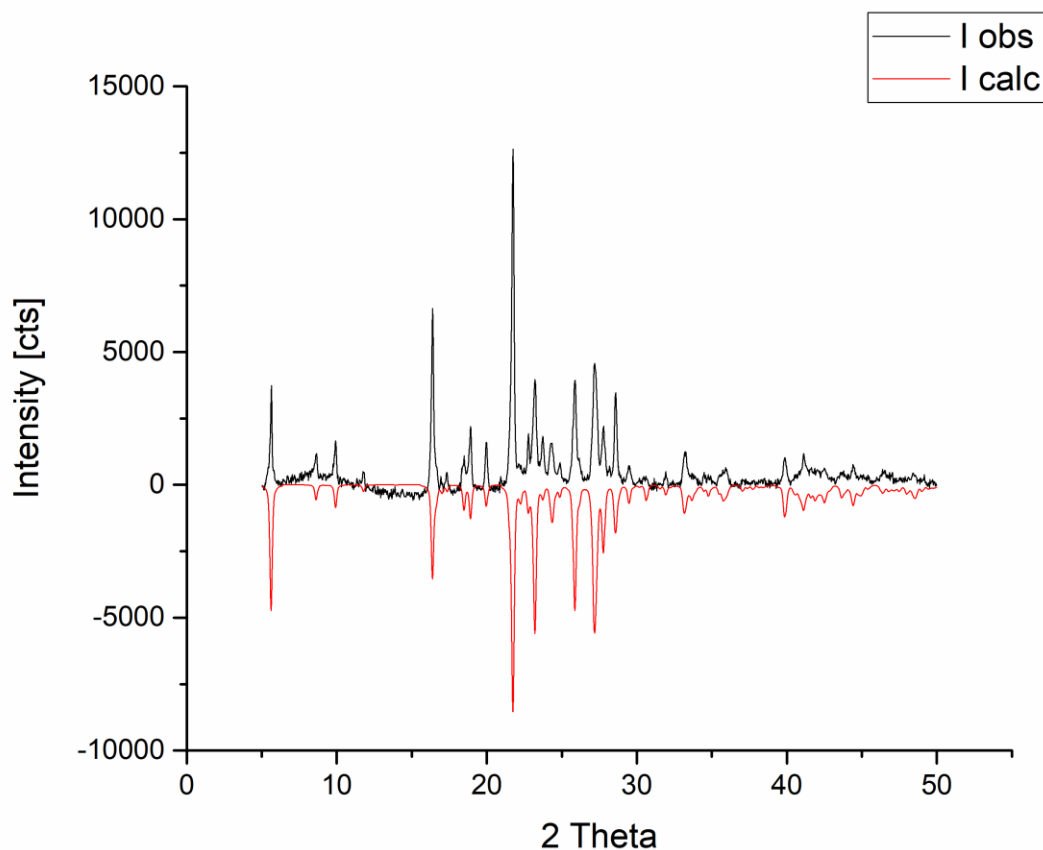
Rysunek 78. A) PXRD przejścia fazowego utartej próbki fazy γ **MBPF** w czasie; B) Dyfraktogramy zarejestrowane dla fazy γ w funkcji temperatury. Oba wyniki badań dyfrakcyjnych potwierdzają przejście metastabilnej fazy γ do fazy α .

Dodatkowo udało się wyznaczyć parametry sieci dla monokryształu β , po trzech miesiącach, które wskazywały, że kryształ ten uległ również przemianom w czasie do fazy α .

Badania krystalizacji w warunkach nierównowagowych

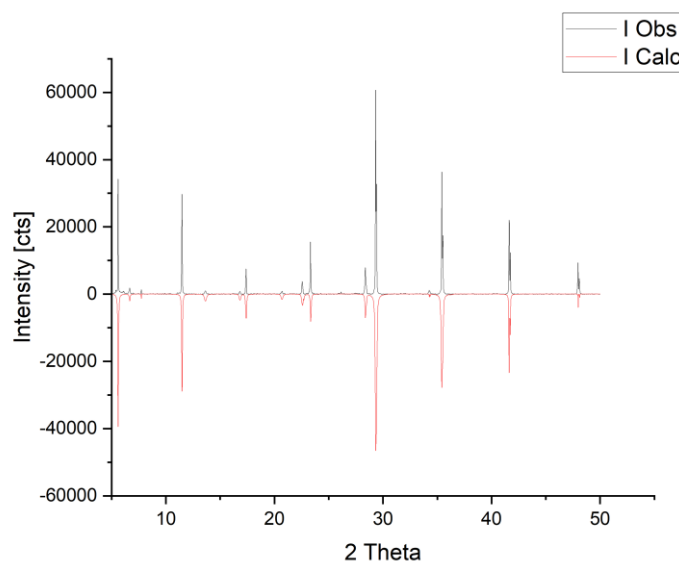
Poprzednie przeprowadzone badania wykazały, że formy krystaliczne β i γ są fazami metastabilnymi. Tak więc przeprowadzono próby krystalizacji w warunkach, które faworyzują powstawanie faz metastabilnych. Mianowicie przeprowadzone były próby krystalizacji ze stopionego związku **MBPF**, w wyniku sublimacji oraz szybkiego odparowania rozpuszczalnika. Dodatkowo przeprowadzono próbę „Slurry” dla kryształu α .

Próbkę związku **MPBF** wygrzewano do momentu całkowitego stopienia się substancji, a następnie pozostawiono do krystalizacji. Próbkę następnie utarto i umieszczono w dyfraktometrze proszkowym. W rezultacie procesu krystalizacji próbki ze stopu dyfraktogram proszkowy pokazał formowanie się fazy metastabilnej **MBPF** – polimorfu β , Rysunek 79.



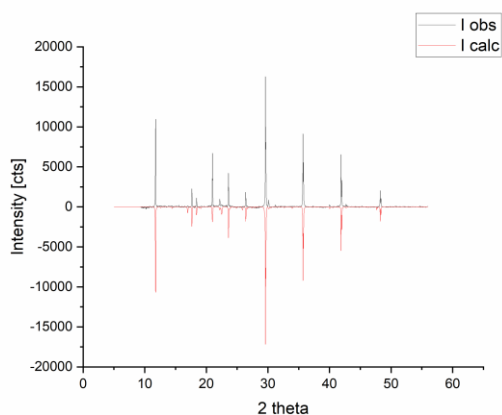
Rysunek 79. Dyfraktogram proszkowy związku **MPBF** po krystalizacji ze stopu. W tym przypadku otrzymany dyfraktogram wskazuje czystą fazę β . Intensywności obserwowane przedstawione są na szaro, wynik procesu udokładniania metodą Retvielta przedstawia intensywności w kolorze czerwonym.

W kolejnym przeprowadzonym kroku eksperyment krystalizacji był przeprowadzony dla procesu krystalizacji związku **MPBF** w wyniku sublimacji związku. W tym celu związek umieszczono w szklanym krystalizatorze (średnica ok. 2 cm), na płytce grzejnej i przykryto drugim szkiełkiem zegarkowym lub krystalizatorem, na powierzchni którego umieszczony był lód. W Procesie tej krystalizacji zaobserwowano tworzenie się długich igieł od powierzchni chłodzonej. Próbką otrzymana w tym procesie ponownie została zbadana korzystając z dyfrakcji proszkowej. W tym przypadku na powierzchni szkła zaobserwowano powstawanie mieszaniny dwóch faz krystalicznych: β i γ , przy czym pomiary dyfrakcji monokrystalicznej igieł powstałych poza powierzchnią szkła wskazują parametry sieci kryształu formy γ , co sugeruje, że faza β obecna była na powierzchni płytki szklanej. Dyfraktogram proszkowy próbki krystalicznej otrzymanej w wyniku sublimacji przedstawia Rysunek 80.

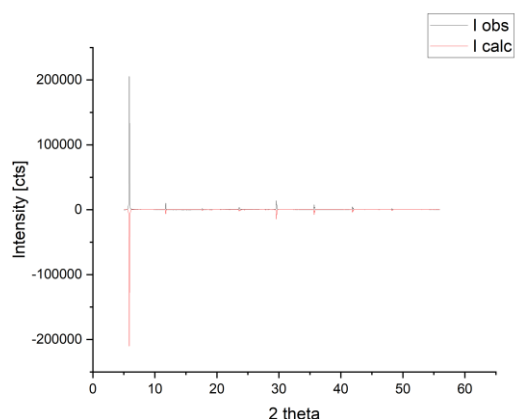


Rysunek 80. Dyfraktogram proszkowy otrzymany w wyniku krystalizacji próbki z par. Wynik procesu udokładniania metodą Retviolda wskazuje na obecność fazy β i γ **MBPF**, przy czym faza γ jest faza dominująca.

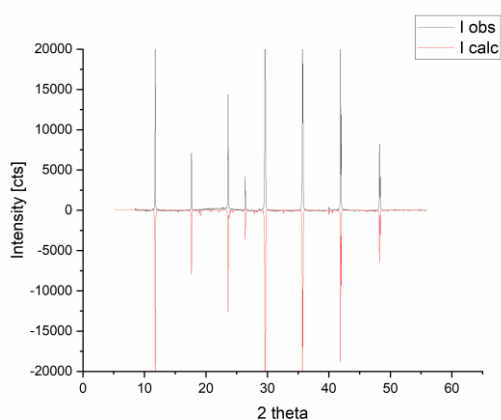
Eksperymenty przeprowadzone w wyniku procesu szybkiej krystalizacji prowadzone były z trzech rozpuszczalników: acetonitrylu, etanolu oraz chloroformu. Próbkę badanego związku rozтворzono w wyżej wymienionych lotnych rozpuszczalnikach organicznych, po czym niewielką ilość odparowywano na powierzchni szkła w czasie ok. 2 min. Dla każdego układu proces krystalizacji przeprowadzono 20 razy. Otrzymaną w ten sposób próbkę badano ponownie z wykorzystaniem PXRD. Dominującą formą we wszystkich przypadkach krystalizacji okazała się forma β . Polimorf α obecny był w 50% prób krystalizacji przeprowadzonej z acetonitrylu oraz etanolu, jednak jego zawartość zależała od warunków krystalizacji. Przykładowe trzy dyfraktogramy proszkowe przedstawia Rysunek 81. W przypadku krystalizacji przeprowadzonej z chloroformu, wszystkie próby prowadziły jedynie do otrzymania formy β . Podsumowanie prób szybkiej krystalizacji przedstawiono w Tabeli 21.



A) EtOH Forma α 57%; β 43%



B) ACN forma β



C) EtOH Forma α 7%; β 93%

Rysunek 81. Dyfraktogramy proszkowe otrzymane w wyniku procesu szybkiej krystalizacji MBPF: Część A i C przedstawia różną zawartość fazy α otrzymanej w wyniku krystalizacji z etanolu; część B przedstawia czystą fazę β otrzymaną w wyniku szybkiej krystalizacji z acetonitrylu.

Tabela 21. Podsumowanie rezultatów szybkiej krystalizacji MBPF z różnych rozpuszczalników na powierzchni szkła.

Rozpuszczalnik	Liczba prób	Zidentyfikowana/e formy polimorficzne
Etanol	10	β (50%)
Etanol	10	α , β (50%)
Acetonitryl	10	β (50%)
Acetonitryl	10	α , β (50%)
Chloroform	20	β (100%)

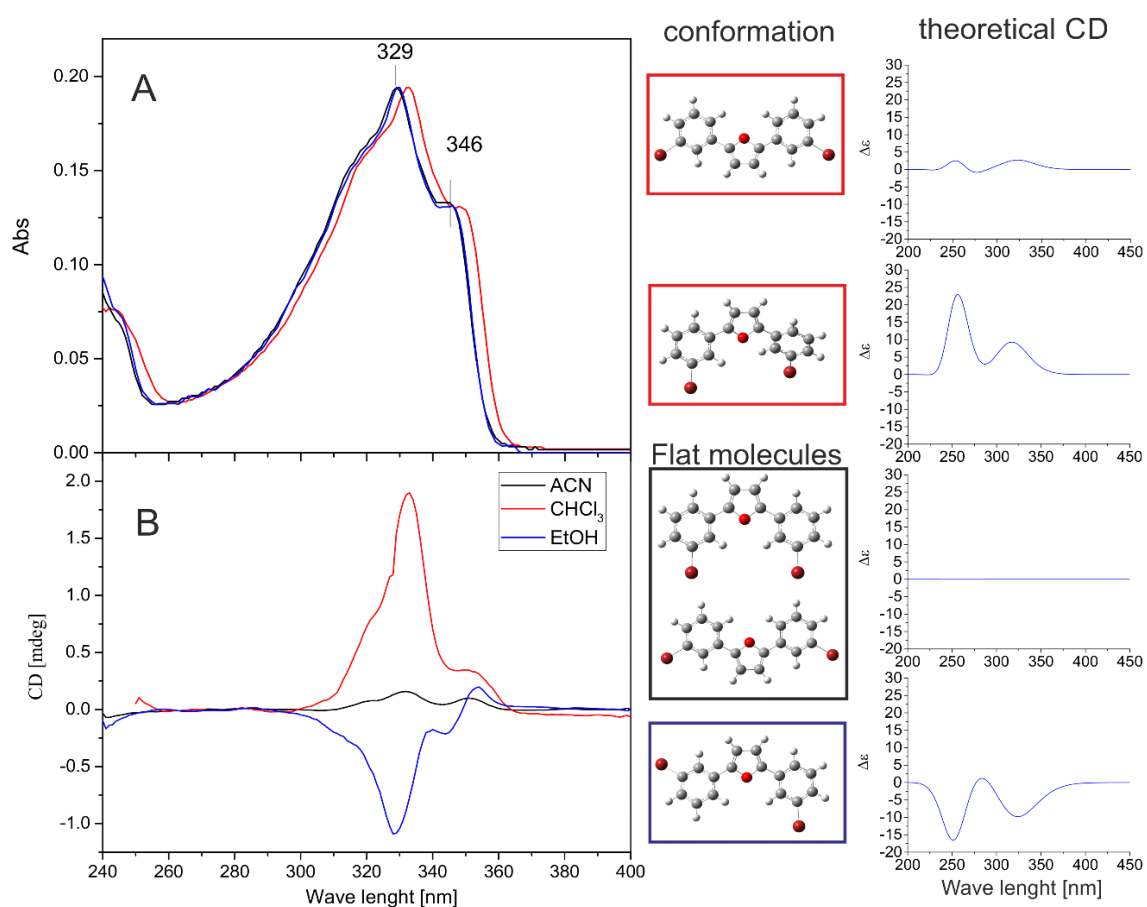
„Slurryng”, to metoda, w której próbkę materiału stałego zawiesza się, zwykle na dłuższy okres czasu, w ilości rozpuszczalnika niewystarczającej do jej całkowitego rozpuszczenia. Jego podstawową funkcją w badaniach przesiewowych postaci polimorficznych i stałych jest umożliwienie przekształcenia substancji stałej w bardziej stabilne formy przez środowisko rozpuszczalnika, co ostatecznie zapewnia „drabinę” w dół porządku stabilności. W zależności od zastosowanej techniki i informacji, które są wymagane do wygenerowania, tworzenie nowych postaci stałych może, ale nie musi, być zaszczerpiona. W tym wypadku kryształ formy α umieszczony został w kapilarze w nasyconym roztworze propanolu, a następnie kapilara została zamknięta płomieniem palnika. Kryształ był monitorowany pod mikroskopem przez okres 2 miesięcy oraz sprawdzony na dyfraktostrze monokrystalicznym. Nie zaobserwowano otworzenia się żadnej innej formy polimorficznej, co potwierdza stabilność kryształu formy α .

Badania teoretyczne procesu szybkiej krystalizacji

Wyniki otrzymane w procesie szybkiej krystalizacji z etanolu, acetonitrylu i chloroformu, zapoczątkowały proces rozważań nad możliwym mechanizmem tłumaczącym faworyzowanie fazy β i wpływu rozpuszczalnika na proces wzrostu kryształów. W tym celu przeprowadzono kilka badań spektroskopowych [117]. W tym celu stosowano spektrofotometr UV-Vis Shimadzu UV-1900i z dwoma wiązkami. Linia bazowa była automatycznie odejmowana od mierzonego widma. Widma były zapisywane przy długościach 200 – 550 nm z krokiem 1 nm w 1 cm zamkniętej kuwecie kwarcowej. Pomiaru prowadzone były w temperaturze 21 °C. W badaniach stosowano roztwory o stężeniu 1×10^{-5} M. Na Rysunku 20 panel A przedstawia widmo absorpcji UV-Vis roztworów MBPF w trzech badanych rozpuszczalnikach. Widmo przedstawiało dwie charakterystyczne piki obserwowane przy długościach ~ 329 nm oraz ~ 346 nm. Pierwsze z nich związane jest z monomerami, z kolei drugie koresponduje do dimerów. Małe różnice w maksimach absorpcji wielkości ok. 3 nm spowodowane było wpływem rozpuszczalnika. Zgadzało się to z obliczeniami teoretycznymi DFT, przeprowadzonymi w programie Gaussian16 dla monomerów i dimerów. Geometria dimerów była liczona w hybrydowej bazie ω B97XD, która uwzględnia empiryczną dyspersję GD2 [86]. Stany wzbudzone były traktowane

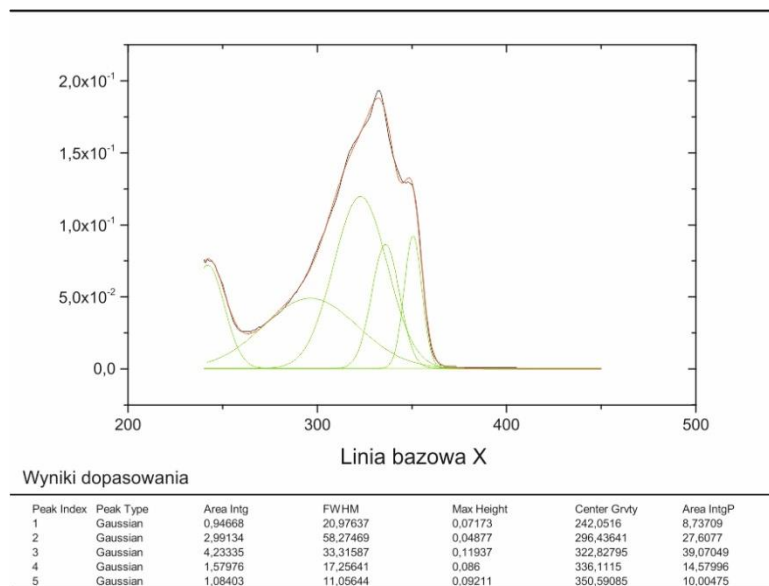
stosując strukturę TDDFT z metodą B3LYP i bazą funkcyjną 6.311G+(d,p). Aby zbadać wpływ rozpuszczalnika na przesunięcia w widmach UV-Vis zastosowano model rozpuszczalnika SMD. W obliczeniach stosowano te wyżej wymienione rozpuszczalniki. W metodzie SMD rozpuszczalnik traktowany jest jako kontinuum, więc specyficzne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami i rozpuszczalnikiem nie są brane pod uwagę w tym podejściu [118, 119]. W teoretycznych obliczeniach maksima absorpcji w acetonitrylu, etanolu i chloroformie wyniły kolejno: 325.1 nm, 325.5 nm oraz 326.5 nm. Analiza pików przedstawiona jest na Rysunku 82.

Dimer posiadał najsilniejsze obliczone pasmo absorpcji przy długości 350 nm. Pozycja pików zależała od geometrii cząsteczki, metody obliczeniowej oraz potencjału dalekiego zasięgu, który wpływa bezpośrednio na odległość pomiędzy cząsteczkami **MBPF**. Prowadziło to do różnic 4 nm pomiędzy teoretycznym a eksperymentalnym położeniu pików.



Rysunek 82. A) Widma UV-Vis **MBPF** w różnych rozpuszczalnikach; B) widma CD monomerów **MBPF**. Obliczone struktury dla różnych minimów energii konformacji oraz

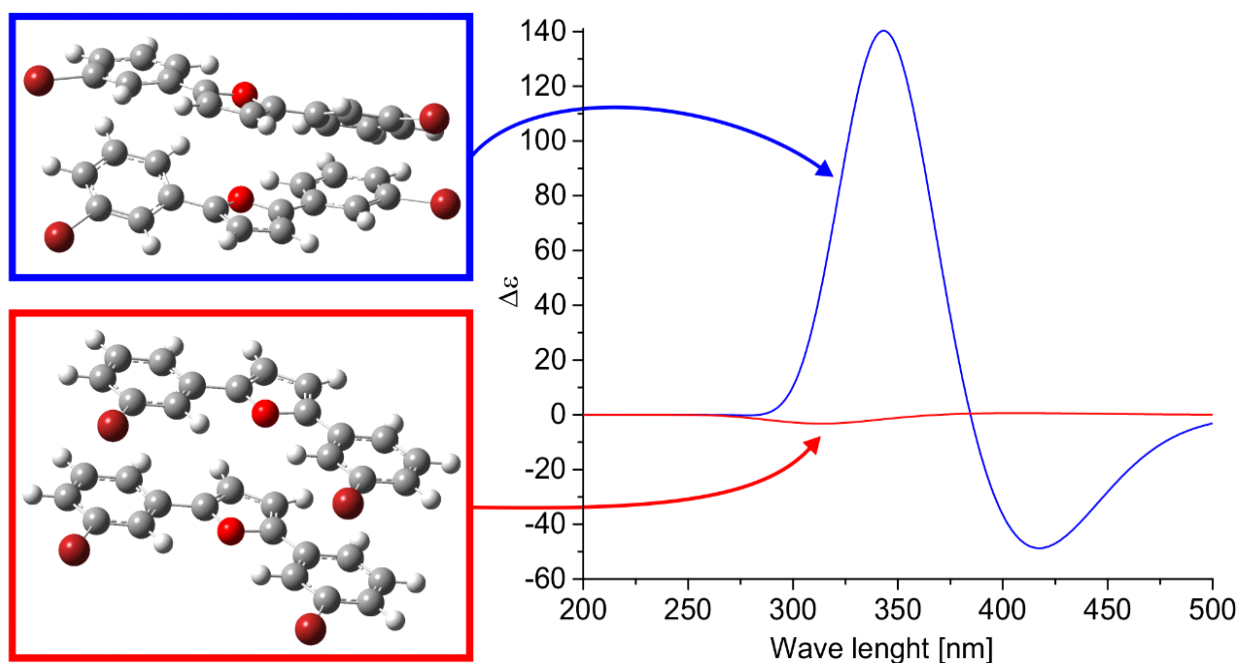
odpowiadające im widma CD przedstawione są z prawej strony. Zmierzone widma CD są silnie zaburzone poniżej 250 nm, ze względu na krawędziowe warunki absorpcji dla rozpuszczalników.



Rysunek 83. Widma UV-Vis **MBPF** z chloroform i jego składowe. Komponent przy 322 i 336 nm odpowiada monomerom. Składowa przy 350 nm odpowiada dimerom.

W celu lepszego zrozumienia roli rozpuszczalnika na konformacje **MBPF** seria badań dichronizmu kołowego (CD) była przeprowadzona z wykorzystaniem spektrometru Chirascan Plus (Applied Photophysics, U.K.). Widma były zapisywane w zakresie 240 - 400 nm w temperaturze pokojowej z rozdzielczością 1 nm w 1 cm zamkniętej kuwecie kwarcowej. Prędkość skanowania wynosiła 24 nm/min. Dla każdego widma, przeprowadzano pięć skanów dla tła (rozpuszczalnika) oraz roztworu. Po korekcji tła (dla czystego rozpuszczalnika), widma były wygładzane z 6 punktowym oknem. Wyniki tych eksperymentów przedstawia panel B Rysunku 82. Technika ta jest szczególnie wrażliwa na jakiegokolwiek zmiany konformacji cząsteczki (lub dimeru) w roztworze. Widma CD związku **MBPF** były zmierzone ponownie w trzech rozważanych rozpuszczalnikach. Zaobserwowano, że główne pasmo posiada sygnał dodatni w chloroformie oraz negatywny w etanolu. Aby zrozumieć to zjawisko kilka konformacji **MBPF** zostało policzone teoretycznie. Rysunek 84 z lewej strony przedstawia obliczone konformacje **MBPF** oraz odpowiadające im widma CD. Pierwsze dwie konformacje $35^\circ - 35^\circ$ oraz $150^\circ - 160^\circ$ (obrót dla obu pierścieni bromofenyłu w odniesieniu do pierścienia furanowego) są nierozróżnialne. Interesująco konformacja 160°

– 30° (gdzie atomy bromu są po przeciwnych stronach pierścienia furanowego) dawały sygnał CD odpowiadający temu otrzymanemu z etanolu. Widma z acetonitrylu oscylują blisko 0°, co wskazywało, że cząsteczki MBPF oddziałują słabo ze spolaryzowanym światłem i w związku z tym są blisko płaskiej konformacji lub tworzą pozytywną i negatywną interakcje ze światłem, która sumując się dawała wartość 0°. Jednakże bazując na obliczeniach teoretycznych możliwość ta wydawała się mniej prawdopodobna, ponieważ formy **I** i **III** (Rysunek 64, oba posiadają pozytywne sygnały w widmach CD) powinny dominować w roztworze w tym stężeniu.



Rysunek 84. Topologia dimerów **MBPF** wraz z widmami CD przy 350 nm. Dimery cząsteczek w konformacji **III** (niebieski kwadrat) posiadają silny pozytywny sygnał CD, gdzie dimery **I** (czerwony kwadrat) posiadają negatywny sygnał CD.

Pozytywny sygnał przy ~350 nm w widmie CD związany jest z topologią dimerów podobną do tej przedstawionej na Rysunku 84. Obie cząsteczki **MBPF** mają w nim konformacje **III**. Obserwowany sygnał CD jest sumą wszystkich oddziaływań ze światłem pochodzących od różnych form dimerów ale forma **III** w dimerach wydaje się najbardziej dominująca. Należy podkreślić, że niemożliwe jest określenie stężenia poszczególnych konformacji z widma CD, ponieważ amplitudy CD zależą znacząco od topologii dimerów.

dla trzech rozważanych rozpuszczalników wskazuje, że najwyższy pik odpowiadający dimerom obserwowany był w przypadku chloroformu. Sugerowało to, że w wyższym stężeniu **MBPF** w tym rozpuszczalniku, dominującą formą w roztworze są dimery z konformacją **III**, które są głównymi składnikami budulcowymi odpowiadającymi za szybko wzrost kryształów metastabilnego polimorfu β . Wysokie stężenie dimerów z konformacją **III** może wpływać na prędkość zarodkowania i prędkość wzrostu kryształu formy metastabilnej.

Uzasadnienie stabilności form polimorficznych MBPF

W celu zbadania energii sieci badanych odmian polimorficznych przeprowadzono obliczenia energii sieci każdej odmiany stosując oprogramowanie CRYSTAL17 [120]. Struktury krystalograficzne zmierzonym polimorfów były użyte jako pliki wejściowe dla obliczeń DFT. Rezultaty obliczeń zostały otrzymane stosując bazę funkcyjną TZVP ze zrelaksowanymi parametrami (parametry komórki elementarnej i pozycje atomów były optymalizowane) i nie-optymalizowanymi współrzędnymi (parametry komórki elementarnej i pozycje atomów wzięte ze struktury kryształu z atomami wodoru przesuniętymi do standardowych wartości z dyfrakcji neutronowej stosując oprogramowanie Mercury 2020.2.0). Całkowita energia, która odpowiada energii sieci została policzona dla trzech polimorfów zgodnie z równaniem $E_{\text{coh}} = E_{\text{bulk}}/Z - E_{\text{mol}}$, gdzie E_{bulk} jest całkowitą energią układu, Z jest liczbą cząsteczek połączonych symetrią w komórce elementarnej oraz E_{mol} jest energią cząsteczki otrzymaną z litego materiału. Błąd BSSE był oszacowany dla każdej struktury polimorficznej. Wszystkie obliczenia struktur krystalicznych stosowały korekcję dyspersji D3 zaproponowaną przez Grimme'go [121] i tłumieniem Becke-Johnson'a, która jest standardową opcją w programie CRYSTAL17.

Tabela 22. Teoretycznie obliczone energie sieci krystalicznych dla trzech badanych odmian polimorficznych **MBPF** z dwoma identycznymi bazami funkcyjnymi dla struktur zrelaksowanych i nie-zrelaksowanych.

Polimorf	Energia zrelaksowana TZVP [kJ/mol]	Energia nie-zrelaksowana TZVP [kJ/mol]
<i>α</i>	-1244.65	-175.53

β	-1253.81	-170.88
γ	-1236.27	-174.99

Wynik obliczeń całkowitej energii sieci krystalicznej przedstawione są w Tabeli 22. Dla wszystkich odmian polimorficznych wkład energetyczny energii punktu zerowego do energii sieci został pominięty, jedynie statyczny stan podstawowy został obliczony (który odpowiada lokalnemu minimum energii potencjalnego pola siłowego). Wyniki obliczeń bez składowych wibracyjnych do energii sieci pokazują, że polimorf β ma najniższą energię po optymalizacji parametrów, gdzie polimorf α posiada najniższą energię dla obliczeń przeprowadzonych dla układów nie-zrelaksowanych [122]. Dla prawidłowych przewidywań energii najbardziej stabilnej odmiany polimorficznej, niezbędne jest przeprowadzenie dynamicznych obliczeń dla kryształów [123]. Względnie niewielkie wkłady z małych wolnych energii wibracji są wystarczająco duże, aby spowodować zmiany w otrzymanych wartościach energetycznych i zreorganizować hierarchię stabilności polimorfów, które w przypadku polimorfów **MBPF** wynoszą ~ 5 kJ/mol dla parametrów nie-zrelaksowanych oraz ~ 17 kJ/mol dla struktur zrelaksowanych. Obliczenia te jasno wskazują, że energie wszystkich polimorfów są bardzo zbliżone. Wszystkie dane obliczeniowe zostały przedstawione w Tabeli 23.

Tabela 23. Dane obliczeniowe otrzymane z obliczeń periodycznych DFT w programie CRYSTAL17 dla różnych baz funkcyjnych oraz parametrów zrelaksowanych i nie-zrelaksowanych struktur **MBPF**.

E_{total} [kJ]	$E_{mol D}$ [kJ]	$E_{mol noD}$ [kJ]	$E_{mol cpc}$ [kJ]	BSSE [kJ]	Odmiana
DZVP					
-61302025,59	-15325134,36	-15324947,36	-15325136,74	189,3832338	α
Z	4	E_{coh} Bartolomeo = -372,0361295			
$E_{coh+BSSE}$ = -182,6528956					
-61302905,8	-15325283,45	-15325097	-15325360,46	263,4596354	
Z	4	E_{coh} Bartolomeo = -442,9998668			β
$E_{coh+BSSE}$ = -179,5402314					
-61302027,08	-15325132,4	-15324945,71	-15325139,42	193,711696	γ
Z	4	E_{coh} Bartolomeo = -374,367502			

$E_{\text{coh+BSSE}} = -180,6558059$				
TZVP				
-61317490,65	-15329049,25	-15328862,24	-15329010,12	147,878497
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -323,4132546$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -175,5347576$				
-61318075,1	-15329194,42	-15329007,97	-15329161,45	153,4765996
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -324,3599133$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -170,8833137$				
-61317491,03	-15329047,6	-15328860,91	-15329011,07	150,1674073
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -325,1592254$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -174,9918181$				
Optymalizacja - TZVP				
-61321672,73	-15329761,33	-15329576,05	-15328988,26	-587,7957436
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -656,8497117$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -1244,645455$				
-61321725,09	-15329761,78	-15329576,72	-1,53E+07	-584,321125
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -669,4925044$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -1253,813629$				
-61321729,37	-15329761,77	-15329576,77	-15329011,08	-565,695114
Z	4			
$E_{\text{coh Bartolomeo}} = -670,5760767$				
$E_{\text{coh+BSSE}} = -1236,27119$				

Następnie policzone zostały energie międzycząsteczkowe. Obliczenia te polegają na obliczeniu potencjałów międzycząsteczkowych przy zastosowaniu empirycznych parametrów par potencjałów „UNI” [124, 125]. W metodzie tej nie przeprowadza się optymalizacji geometrii, która w niektórych przypadkach może znacząco wpływać na wartości potencjałów międzycząsteczkowych. W strukturze α najsilniejsze oddziaływania występują w stosach wzdłuż kierunku krystalograficznego a ich potencjał wynosi -58.16 kJ/mol, pomiędzy warstwami potencjał od -16 do -10 kJ/mol. W strukturze β największe wartości potencjałów międzycząsteczkowych obserwowane są wzdłuż kierunku krystalograficznego c pomiędzy cząsteczkami powiązаныmi osią dwukrotną. Potencjał oddziaływań w tej strukturze wynosi -

46.9 kJ/mol oraz -39.3 kJ/mol. Oddziaływania w stosach cząsteczek wzdłuż kierunku 001 są silne, z kolei oddziaływania pomiędzy stosami są słabe rzędu ~ 3 kJ/mol. Wpływać na to może obecność składowej repulsywnej od oddziaływań $\text{Br}\cdots\text{Br}$, których potencjał wynosi 1.34 kJ/mol. W strukturze γ podobnie jak w poprzednich najsilniejsze oddziaływania występują w stosach cząsteczek wzdłuż kierunku krystalograficznego a . Pomiedzy dwoma cząsteczkami w stosie połączonymi translacją występuje potencjał -63.9 kJ/mol, pozostałe oddziaływania pomiedzy cząsteczkami związanymi osia dwukrotna mają potencjały rzędu ~ 20 kJ/mol. Pomiedzy stosami potencjał wynosi -4.8 kJ/mol. Oddziaływanie $\text{Br}\cdots\text{Br}$ w tej strukturze pomiedzy dwoma cząsteczkami posiada potencjał -1.3432 kJ/mol. Przy pomocy powyższej metody również policzony został potencjał pomiedzy centralną cząsteczką, a najbliższymi 200 otaczającymi ją cząsteczkami. Wartości energii przedstawione są w Tabeli 24. Należy podkreślić, że jest ona ograniczona przez liczbę sąsiadujących cząsteczek i nie jest to energia sieci. Wyniki tych obliczeń wskazują zaskakująco największą energię dla odmiany α , a najniższą dla formy γ , co jest odmienne od obserwowanego zachowania się badanych form oraz od obliczeń periodycznych DFT.

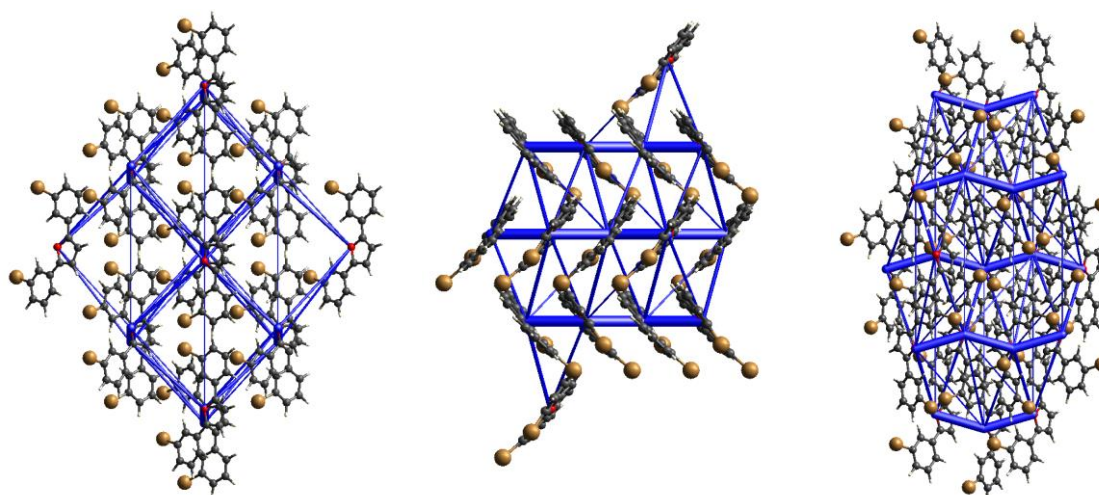
Tabela 24. Zestawienie całkowitych energii upakowania odmian MBPF.

Odmiana	Całkowita Energia upakowania [kJ/mol]
α	-133.3
β	-136.4
γ	-137.7

Aby lepiej zrozumieć oddziaływania i ich ułożenie w kryształach obliczone zostały energie międzycząsteczkowych oddziaływań stosując CE-B3LYP 6-31G(d,p) model w programie Crystal Explorer [126], gdzie zastosowano klaster cząsteczek wygenerowany stosując operacje symetrii w stosunku do centralnej cząsteczki w promieniu 6.8 Å. Całkowita energia międzycząsteczkowa jest sumą oddziaływań elektrostatycznych (E_{ele}), polaryzacyjnych (E_{pol}), dyspersyjnych (E_{disp}) i odpychających (E_{rep}). Na podstawie obliczonych wartości energii dla zbudowanego klastra, obliczono energię sieci jako połowa iloczynu liczby par cząsteczek w klastrze z określoną energią oddziaływań i E_{tot} [127]. Wartości te zależały od wielkości klastra wybranego klastra, co związane jest z określeniem warunków zbieżności. Dla klastra 3.8 Å wartości były zbliżone do energii upakowania otrzymanej wyżej z wartościami -121.2, -123.6,

-125,6 kJ/mol, jednak zwiększenie klastra o 3 Å, spowodowało drastyczne zmiany w powyższych energiach z wartością -129.2 kJ/mol dla odmiany α , -60.5 kJ/mol dla odmiany β oraz -70.5 kJ/mol dla odmiany γ . Wyniki te korespondują w dobry sposób z obserwacjami eksperymentalnymi, gdzie α jest formą trwałą, z kolei odmiany γ i β są metastabilne, a dodatkowo forma β jest mniej stabilna od formy γ (odmiana β ma niższą temperaturę przemiany).

Ramy (frameworks) energetyczne łączą obliczenia energii międzycząsteczkowych z graficznym przedstawieniem ich wielkości. Energie pomiędzy parami cząsteczek przedstawione są jako cylindry połączone z centroidami par cząsteczek z promieniem cylindra proporcjonalnym do relatywnej siły odpowiadającej energii interakcji.



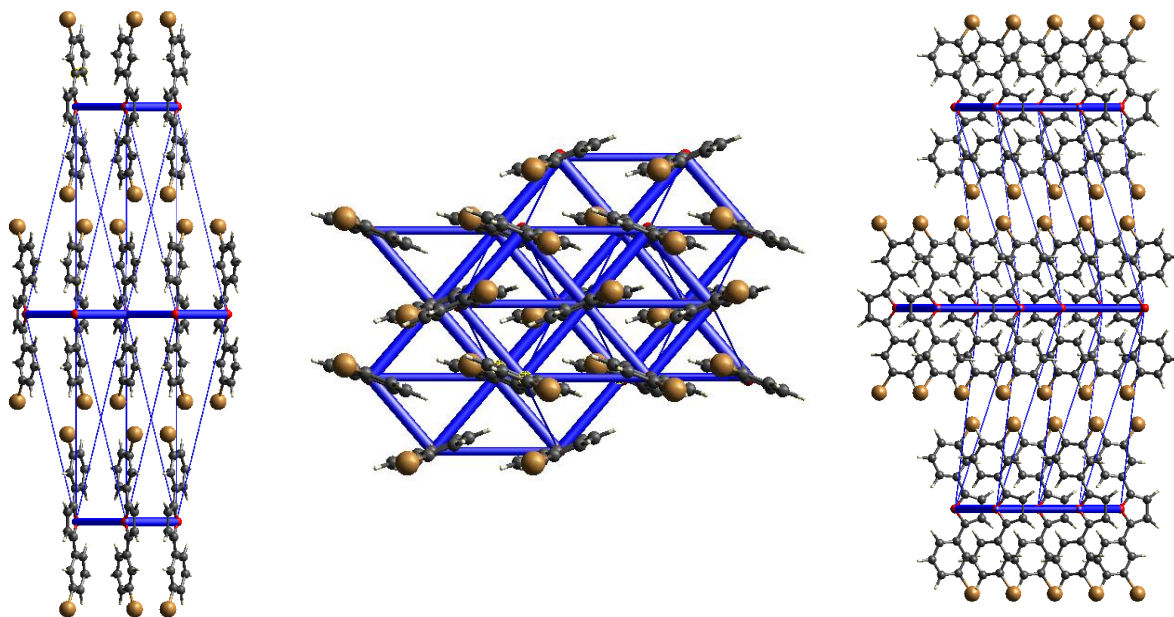
Widok wzdłuż osi a

Widok wzdłuż osi b

Widok wzdłuż osi c

Rysunek 85. Ramy energetyczne (E_{tot}) obliczone dla klastra odmiany α **MBPF**, przedstawione wzdłuż odpowiednich osi krystalograficznych. Promień cylindrów jest proporcjonalny do relatywnej siły odpowiadającej energiiom. Wielkość cylindrów jest znormalizowaną czynnikiem skali 80 oraz wartością odcinającą energie słabsze niż 3 kJ/mol.

Obliczone ramy energetyczne dla odmiany α , przedstawione na Rysunku 85 potwierdzają wcześniejsze obserwacje z badań teoretycznych i w sposób graficzny ilustrują rozkład energii w stosach cząsteczek tej formy krystalicznej. Widok ram wzdłuż kierunków b i c pokazuje najsilniejsze oddziaływania między cząsteczkami w stosach z kolei na widoku klastra wzdłuż osi a obserwujemy liczne słabsze oddziaływania między stosami. Sieć jest stabilizowana oddziaływaniami we wszystkich kierunkach krystalograficznych. Najsilniejszy charakter mają w tej strukturze oddziaływania dyspersyjne prostopadłe do kierunku krystalograficznego a .



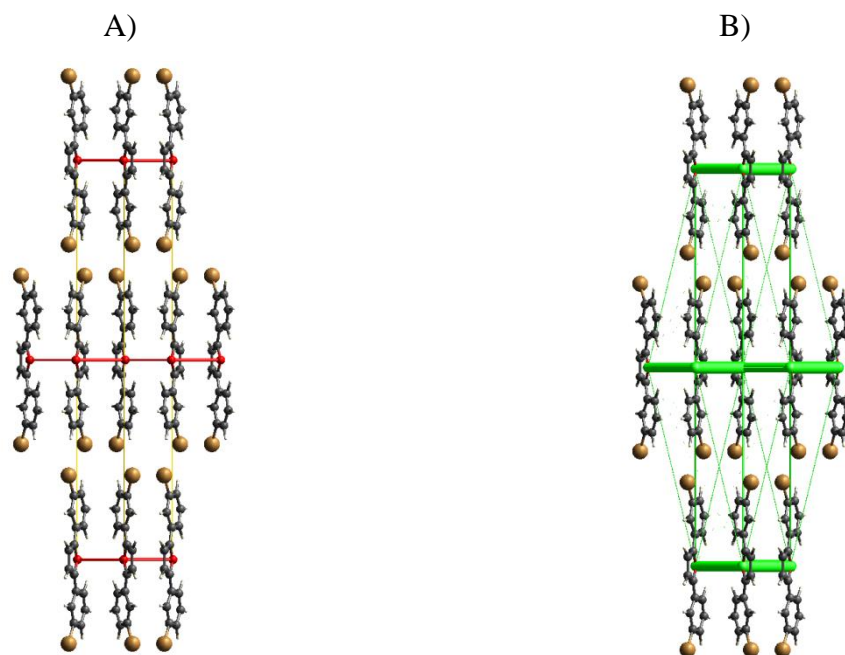
Widok wzdłuż osi *a*

Widok wzdłuż osi *b*

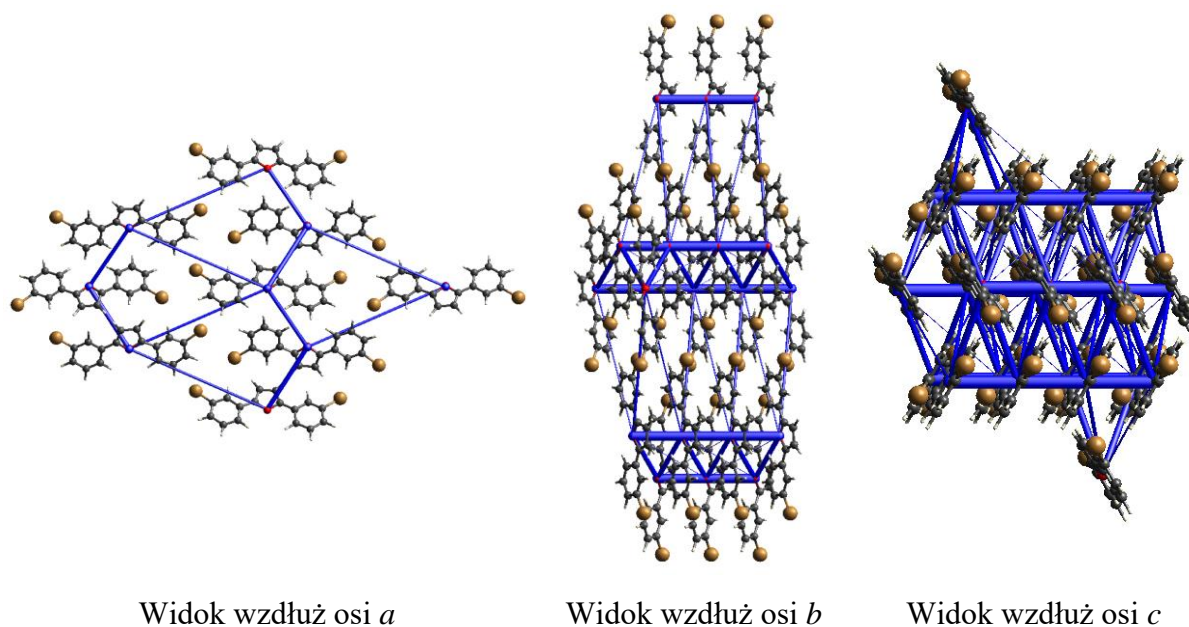
Widok wzdłuż osi *c*

Rysunek 86. Ramy energetyczne (E_{tot}) obliczone dla klastra odmiany β **MBPF**, przedstawione wzdłuż odpowiednich osi krystalograficznych. Promień cylindrów jest proporcjonalny do relatywnej siły odpowiadającej energiom. Wielkość cylindrów jest znormalizowaną czynnikiem skali 80 oraz wartością odcinającą energie słabsze niż 3 kJ/mol.

Ramy całkowitej energii dla struktury odmiany polimorficznej β przedstawia Rysunek 86. Polimorf ten jest głównie stabilizowany poprzez oddziaływania dyspersyjne występujące w warstwach cząsteczek ułożonych w stosy. Oddziaływania silnie stabilizują strukturę wzdłuż kierunków *a* i *b*. Pomędzy sąsiadującymi stosami można obserwować oddziaływania elektrostatyczne o charakterze repulsywnym – spowodowane obecnością atomu bromu, którego oddziaływanie ma charakter repulsywny i tym samym destabilizujący strukturę metastabilną polimorfu. Odpychający charakter oddziaływania elektrostatycznego $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ jest kompensowany poprzez oddziaływania o charakterze dyspersyjnym, pomiędzy warstwami. Oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne w strukturze β wzdłuż kierunku krystalograficznego *a* prezentuje Rysunek 87.



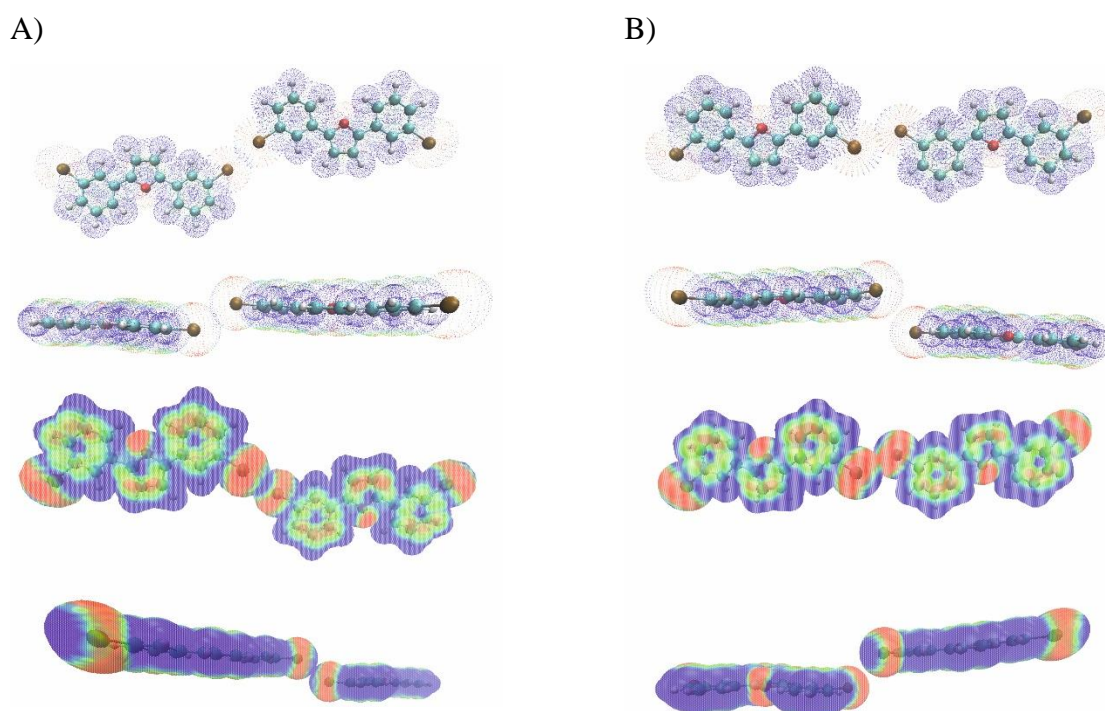
Rysunek 87. Ramy energetyczne w strukturze β MBPF. A) przedstawia oddziaływania elektrostatyczne w kryształach, gdzie w kolorze żółtym rozróżnione są oddziaływania o charakterze repulsywnym; B) prezentuje udział oddziaływań dyspersyjnych w kryształach badanej formy. Wielkość cylindrów jest znormalizowaną czynnikiem skali 80 oraz wartością odcinającą energie słabsze niż 3 kJ/mol.



Rysunek 88. Ramy energetyczne (E_{tot}) obliczone dla klastra odmiany γ MBPF, przedstawione wzdłuż odpowiednich osi krystalograficznych. Promień cylindrów jest proporcjonalny do relatywnej siły odpowiadającej energiom. Wielkość cylindrów jest znormalizowaną czynnikiem skali 80 oraz wartością odcinającą energie słabsze niż 3 kJ/mol.

Ramy całkowitej energii dla odmiany γ prezentuje Rysunek 88. W odmianie γ również za stabilizację struktury odpowiadają głównie oddziaływania o charakterze dyspersyjnym. Podobnie jak w poprzednich strukturach najsilniejsze oddziaływania obserwowane są w stosach cząsteczek, które układają się prostopadle do osi krystalograficznej a . Pomędzy stosami można zaobserwować słabe oddziaływania elektrostatyczne i o charakterze dyspersyjnym stabilizując strukturę nie tylko w kierunku c ale również w kierunkach a i b , co może być związane z niewiele większą stabilnością tej formy polimorficznej.

Aby dokładniej zrozumieć charakter oddziaływań o charakterze halogenkowym w strukturach metastabilnych, obliczone zostały mapy potencjałów elektrostatycznych (MEP) dla dimerów ze struktur krystalicznych β i γ , pomiędzy którymi obserwowane są powyższe oddziaływania. Obliczenia energii dimerów przeprowadzono w programie Gaussian16 stosując metodę CAM-B3LYP, która uwzględnia korelacje dalekiego zasięgu [85]. Geometria cząsteczki celowo nie była optymalizowana, aby jak najlepiej oddać charakter i wpływ oddziaływań w realnej strukturze kryształu.



Rysunek 89. Mapy potencjału elektrostatycznego dla dimeru zbudowanego z cząsteczek z sieci krystalicznej A) β , B) γ .

Obliczone mapy, Rysunek 89, pokazują dziury δ na atomach bromu (kolor niebieski) o cząstkowym charakterze dodatnim oraz czerwony pas ujemnego potencjału. Aby oddziaływanie miało charakter atrakcyjny musi zachodzić pomiędzy częścią o cząstkowym ładunku dodatnim z częścią ujemną. Jak było wspomniane we wcześniejszej części oddziaływania halogen-halogen w strukturach β i γ są kwalifikowane geometrycznie jako wiązania typu I, które mogą mieć zarówno charakter atrakcyjny jak i repulsywny. Oddziaływania te są oddziaływaniami typu van der Waalsa. Przypadek struktury β charakteryzuje się długością oddziaływania $\text{Br}\cdots\text{Br}$ krótsze od sumy promieni sfer van der Waalsa, Rysunek 27A. Oddziaływanie to w poprzednich rozważaniach zostało opisane jako repulsywne. Mapy MEP pokazują, nałożenie się sfer van der Waalsa dwóch części elektrofilowych, co może tłumaczyć charakter repulsywny tego oddziaływania w charakterze oddziaływań elektrostatycznych, jednak jak pokazały to obliczenia oddziaływania te są rekompensowane przez silniejsze oddziaływania dyspersyjne obecne w strukturze β . Z kolei w odmianie γ oddziaływanie to jest dłuższe od sumy promieni van der Waalsa. Pomiędzy kątami θ_1 i θ_2 występuje niewielka różnica, spowodowana generowaniem równoważnych cząsteczki przez dwukrotną oś śrubową. Na mapie potencjałów widać, że w tym przypadku oddziaływania halogenkowe mają charakter atrakcyjny i typowy, to jest część nukleofilowa oddziałuje z częścią elektrofilową atomu halogenkowego.

Powyższe rozważania teoretyczne jasno wyjaśniają hierarchię otrzymanych odmian polimorficznych określając ich stabilność: $\alpha > \gamma > \beta$. Forma α jest najtrwalsza oraz charakteryzuje się najsilniejszymi oddziaływaniami stabilizującymi strukturę nie tylko warstwowo ale również pomiędzy warstwami w kryształach. Brak oddziaływań halogenkowych w tej strukturze zastąpiony jest przez oddziaływania dyspersyjne typu $\text{C-H}\cdots\text{Br}$. Struktura krystaliczna β z kolei charakteryzuje się silnymi oddziaływaniami dyspersyjnymi jednak obserwowane są one jedynie w stosach cząsteczek, gdzie pomiędzy nimi oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy atomami bromu mają charakter repulsywny, który jest kompensowany przez obecność oddziaływań o charakterze dyspersyjnym. Struktura ta charakteryzuje się najniższą stabilnością, co pokrywa się z rozważaniami w tej części oraz obserwacjami eksperymentalnymi. Kryształ γ także jest formą metastabilną, jego energia różni się nieznacznie od odmiany β prawdopodobnie, przez fakt innej aranżacji cząsteczek, dzięki której nie obserwuje się w tej strukturze oddziaływań $\text{Br}\cdots\text{Br}$ o charakterze repulsywnym, a atrakcyjnym poprzez oddziaływania części elektrofilowych z nukleofilowymi.

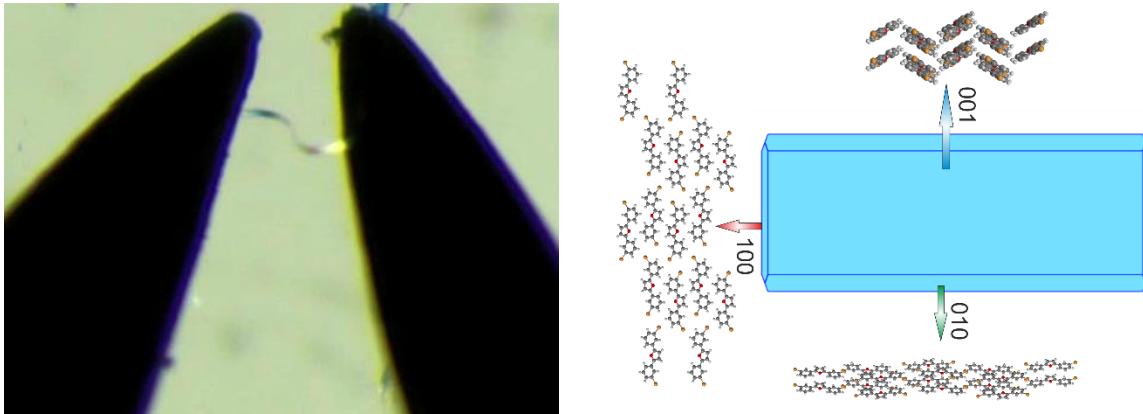
Elastyczne zginanie kryształu γ

Elastyczne kryształy, charakteryzujące się zdolnością do ulegania odwracalnym odkształceniom, przyciągają znaczną uwagę ze względu na swoje unikalne właściwości mechaniczne i potencjalne zastosowania w obszarach takich jak elastyczna elektronika, czujniki i siłowniki. Podczas gdy zginanie tradycyjnych elastycznych materiałów wynika głównie z interakcji międzycząsteczkowych i zniekształceń sieci, ostatnie badania ujawniły fascynujący mechanizm, w którym atomy halogenu odgrywają kluczową rolę w nadawaniu elastyczności strukturze krystalicznej.

Atomy halogenków, zwłaszcza chloru, bromu i jodu, posiadają odrębne cechy, które umożliwiają im angażowanie się w silne i kierunkowe oddziaływania z sąsiednimi atomami lub cząsteczkami. Te interakcje, często określane jako wiązania halogenkowe, mogą prowadzić do tworzenia wiązań halogenowych, interakcji halogen-halogen lub interakcji halogen- π , w zależności od natury i orientacji oddziałujących cząsteczek. Takie interakcje były szeroko badane i wykazano, że znacząco wpływają na strukturę, stabilność i właściwości różnych materiałów [128, 129].

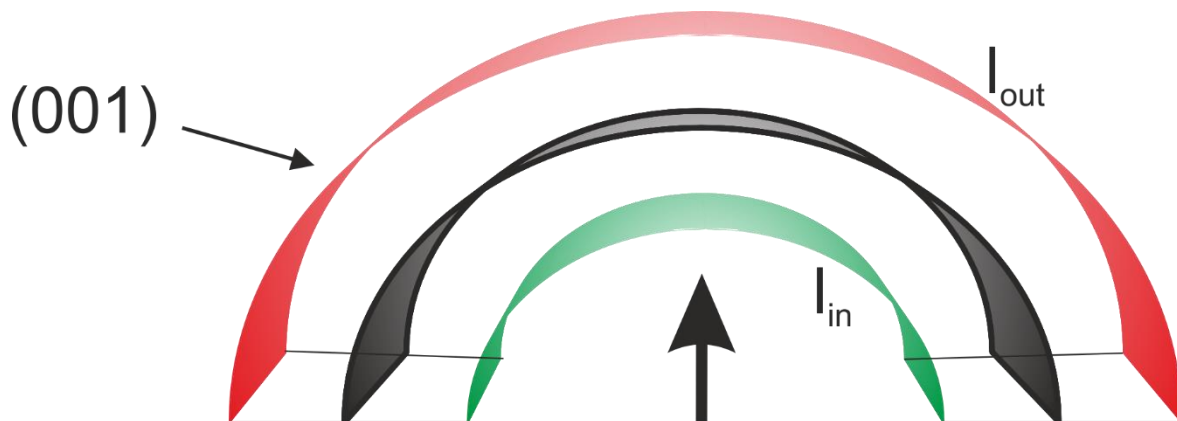
W kontekście elastycznych kryształów udział atomów halogenu w ich właściwościach elastycznych wprowadza nowy wymiar do zrozumienia ich zachowania mechanicznego. Oddziaływania halogenków w sieci krystalicznej mogą skutecznie działać jako „zawiasy”, które ułatwiają zginanie i wyginanie materiału. Te interakcje, które można dostroić, modyfikując rodzaje halogenów, ich położenie i otaczające środowisko molekularne, odgrywają istotną rolę w określaniu ogólnej elastyczności i sprężystości kryształu.

W moich badaniach zaobserwowałem elastyczne zginanie kryształów polimorfu γ . Kryształy te rosną jako wydłużone płytki w kierunku c .



Rysunek 90. Zginanie kryształu γ MBPF pomiędzy pęsetą i przedstawienie indeksów ścian z odpowiadającym im upakowaniem cząsteczek. Siła mechaniczna jest przykładana wzdłuż [100], a ściany (001) ulegają zginaniu.

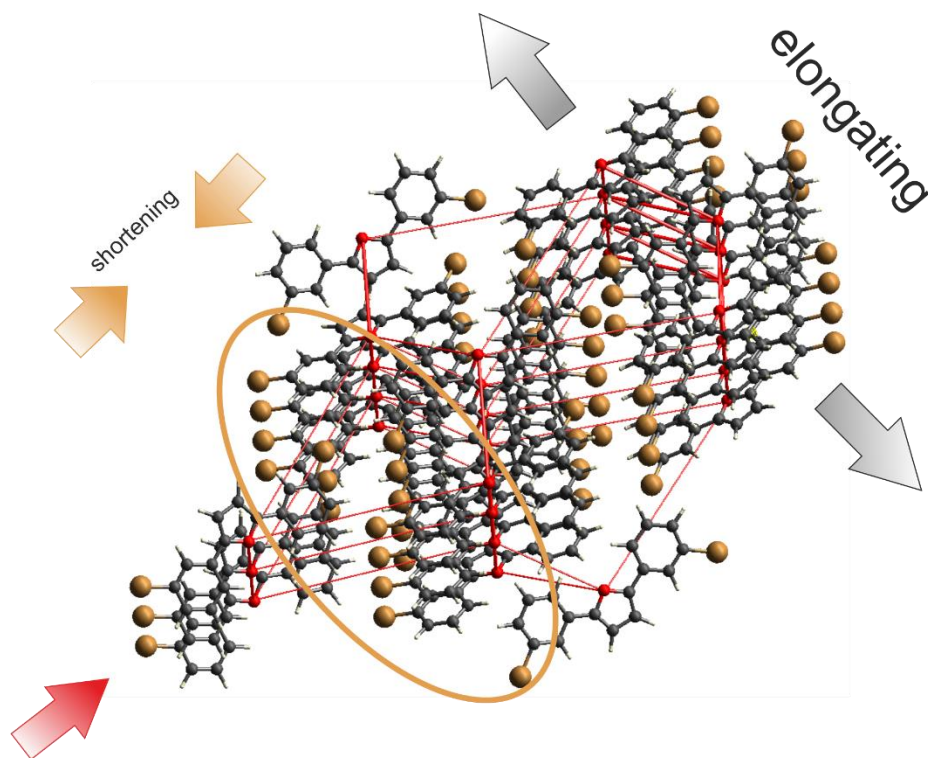
Na Rysunku 90 przedstawiamy obraz zginania kryształu pęsetą. Po prawej stronie tego rysunku znajduje się reprezentatywny schemat ścian z upakowaniem cząsteczkowym. Na podstawie indeksowania ścian, zginanie następuje równoległe do kierunku [100], a w pozostałych kierunkach kryształ pęka. To wyraźnie pokazuje, że właściwość ta jest anizotropowa.



Rysunek 91. Schemat przedstawia przyłożoną siłę w kierunku [100] oraz zginanie w wewnętrznej i zewnętrznej części płaszczyzny (001) kryształu γ MBPF.

Rysunek 91 przedstawia widok z boku zmian kryształu w kierunku prostopadłym do przyłożonej siły. Oczywiście jest, że przyłożenie siły w kierunku kryształu [100] powoduje zmiany w układzie w kierunku [001]. L_{in} implikuje region kryształu, w którym zachodzą

największe zmiany długości wiązań, podczas gdy L_{out} wskazuje ostatnią warstwę, w której zmiany są najgładsze. Na podstawie obliczeń ram energetycznych możemy dostrzec anizotropowy charakter sił budujących sieć krystaliczną.

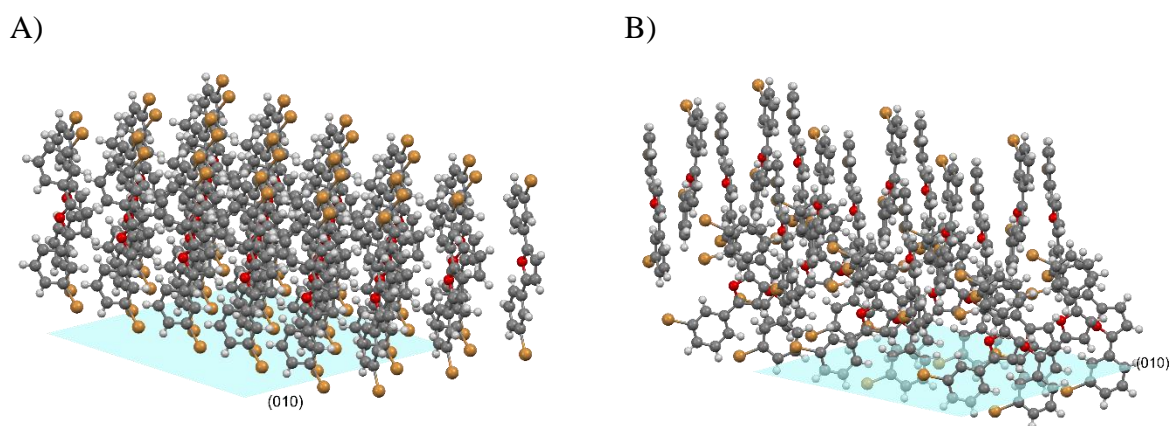


Rysunek 92. Strukturalne wyjaśnienie procesu zginania formy γ MBPF. Czerwona strzałka wskazuje przyłożoną siłę równoległą do kierunku [100]; pomarańczowe strzałki pokazują przesuwanie się i skracanie odległości na atomach halogenu; a szare strzałki pokazują, jak struktura musi się wydłużać między warstwami stosów. Czerwone cylindry reprezentują siły elektrostatyczne w kryształach.

Rysunek 92 jest graficznym wyjaśnieniem tego, co dokładnie dzieje się, gdy siła jest przyłożona do kryształu w kierunku [100]. Jak widać, oddziaływanie halogenu zaznaczone w pomarańczowym kółku musi zostać skrócone pomiędzy dopasowującymi się stosami molekuł, przy jednoczesnym zwiększeniu odległości oddziaływania między stosami, aby skompensować skrócenie w L_{in} , jak pokazano na Rysunku 91 Z tego obrazu jasno wynika, że przyłożenie siły do stosów cząsteczek w kierunku krystalograficznym b doprowadziłoby do pęknięcia kryształu. Na podstawie Rysunku 90 możemy zobaczyć znaczenie oddziaływań halogenu w inżynierii kryształu z właściwościami sprężystymi, ponieważ zapewniają one właściwość „ślizgania” się po wiązaniach.

Preferowany wzrost kryształów na powierzchni szkła

Wcześniej przeprowadzone eksperymenty szybkiej krystalizacji z rozpuszczalników spowodowały okrycie ciekawego efektu jakim jest preferowany wzrost kryształów związku **MBPF** na powierzchni szkła. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów zaobserwowano preferowaną orientację kryształów związku w formie β i α rosnącą na powierzchni szkła. Okazuje się, że kryształy te rosły na powierzchni szkła z preferowaną orientacją 0b0. Rysunek 93 przedstawia monowarstwy cząsteczek ze struktur α i β z preferowaną orientacją (010). Monowarstwa ta według wyników eksperymentalnych formuje się na powierzchni szkła, co oznacza, że cząsteczki na powierzchni szkła układają się do niej pionowo oraz znaczące wydaje się oddziaływanie między bromem, a powierzchnią.



Rysunek 93. Monowarstwy cząsteczek **MBPF** o preferowanej orientacji 010 formy A) β ; B) α .

Analogiczny rezultat otrzymano w wyniku krystalizacji związku na powierzchni Si(510). Tworzą się również kryształy o orientacji (010) co, sugeruje wzrost warstwy cząsteczek w kierunkach krystalograficznych b i c i dopasowywanie się komórki elementarnej formy β do powierzchni.

Analiza dyfraktogramu na powierzchni Si(510) sugeruje, że wielkość kryształów wynosi 1700 Å dla refleksu (020), co można uznać za ich wysokość a więc i grubość warstwy. Niestety nie ma danych, co do wielkości kryształów w płaszczyźnie. Zakładając terminację powierzchni szkła na atomach tlenu można zrozumieć oddziaływania tworzące się pomiędzy

atomami halogenu, a tlenem. Następnie następował wzrost kolejnych warstw i formowanie się kryształów.

III Część Eksperymentalna

III Część Eksperymentalna pracy poświęcona jest syntezie i charakterystyce strukturalnej cienkich epitaksjalnych warstw modelowego katalizatora Co_3O_4 na powierzchni monokryształu złota Au (111). Badania obejmują przygotowanie substratu do procesu depozycji, opracowanie zestawu do elektro-depozycji, charakterystyka otrzymanych próbek metodami dyfrakcji powierzchniowej i mikroskopii sił atomowych. Na koniec tego rozdziału omówiony zostanie aspekt praktyczny otrzymanych filmów podczas badań strukturalnych *in situ* w trakcie elektro-utleniania glikolu etylenowego. Wyniki z tej części eksperymentalnej zostaną opublikowane we współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej i Eksperymentalnej w Kilonii (Niemcy)

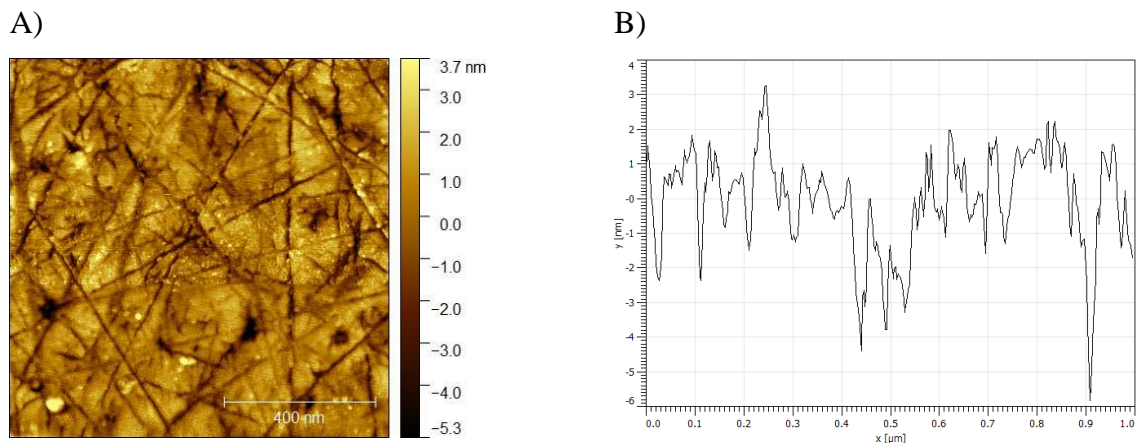
Przygotowanie powierzchni monokryształu Au(111)

Monokryształy złota o geometrii cylindra („hat-shape”, Rysunek 94) o orientacji (111) zostały zakupione w firmie MaTeck (Niemcy). Kryształy były analizowane pod kątem mozaikowatości, która określa odchylenie od idealnej struktury kryształu. Mozaikowatość jest rozkładem kątowym, który, reprezentuje orientację pojedynczych kryształitów w objętości kryształu. Mała wartość kątowej dystrybucji oznacza bliską idealnej strukturę kryształu. Według zapewnień producenta dostarczone kryształy charakteryzują się mozaikowatością rzędu $<0.1^\circ$ (typowa wartość $<0.05^\circ$). Pomiary te dokonane były przy zastosowaniu dyfraktometru gamma (źródło promieniowania ^{192}Ir , długość promieniowania emisyjnego 0.0992 \AA), który w odróżnieniu od dyfrakcji rentgenowskiej charakteryzuje się większą przenikalnością, która pozwala scharakteryzować strukturę w całej objętości kryształu, pozwalając na identyfikację ziaren, zbliźniaczeni, zniekształceń sieci itp. Podczas badania powierzchni kryształu szczególnie ważne jest precyzyjne ustawienie osi krystalograficznych względem powierzchni. Otrzymane kryształy charakteryzują się dokładnością orientacji $<0.1^\circ$ (miscut).



Rysunek 94. Geometria otrzymanych cylindrycznych kryształów Au(111).

Pierwsza charakteryzacja powierzchni została wykonana po dostarczeniu kryształów przez producenta przy wykorzystaniu techniki mikroskopii sił atomowych (AFM). Obraz AFM otrzymany dla próbki po dostarczeniu przez producenta został przedstawiony na Rysunku 95A wraz z przekrojem sekcji przez środek w części B.

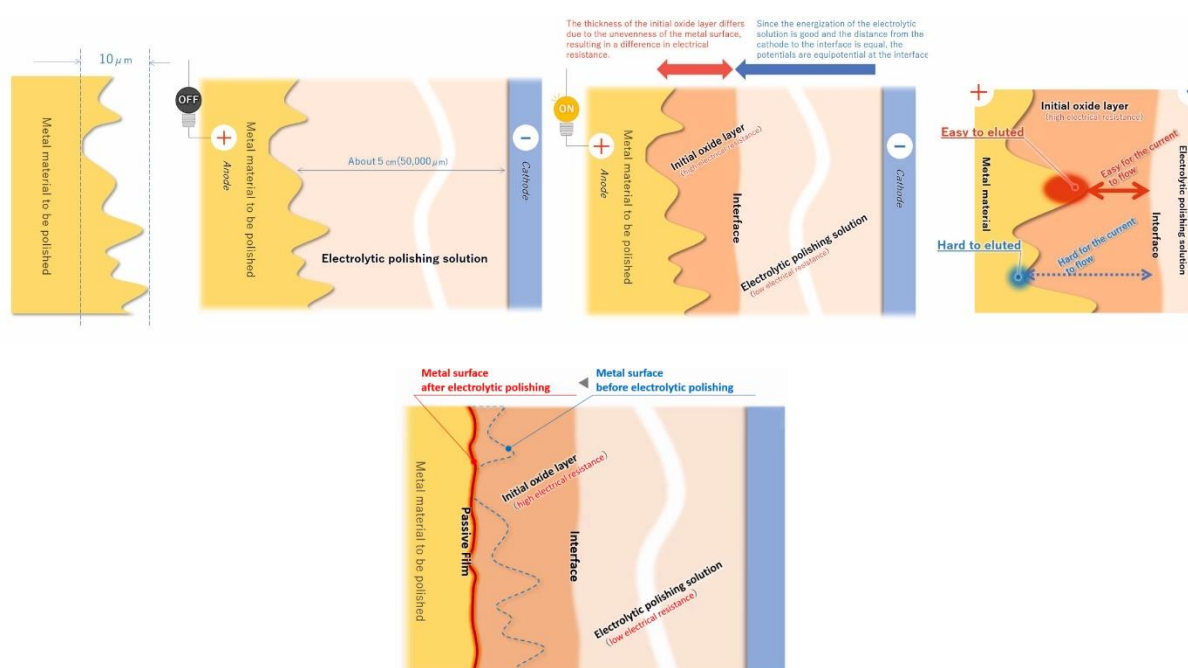


Rysunek 95. Przykład obrazu powierzchni kryształu Au(111) dostarczonego przez producenta. Część A) przedstawia obraz otrzymany przy użyciu techniki AFM skala $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$; B) przedstawia przekrój sekcji przez środek obrazu.

Jak widać na podstawie obrazu z AFM powierzchnia kryształu wymaga dalszego procesu przygotowywania, aby uzyskać odpowiednie tarasy na powierzchni złota (111) służące do depozycji. Powierzchnia dostarczona przez producenta charakteryzuje się chropowatością rzędu ok. 5 nm (RMS), co widać z analizy przekroju obrazu. Powierzchnia wygląda w ten sposób w wyniku procesu lustrzanego polerowania powierzchni monokryształu tlenkiem glinu (korundem) przez producenta (prawdopodobnie również znajdowały się tam domieszki tlenku krzemu).

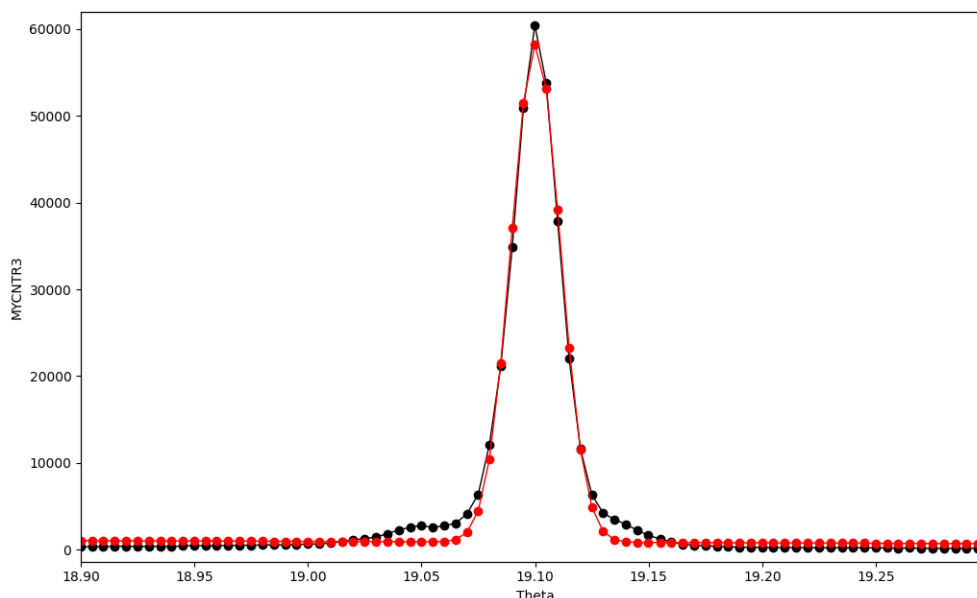
Proces przygotowania powierzchni złota rozpoczęty był od elektrochemicznego polerowania powierzchni złota. Proces elektro-polerowania pozwala na utlenienie bardziej podatnych „wystawionych” na działania prądu fragmentów powierzchni (morfologicznych nierówności),

z kolei bardziej wypłaszczone regiony na powierzchni są trudniejsze do utlenienia przez przepływający prąd. W wyniku tego bardziej chropowate fragmenty powierzchni zostają utlenione. W przypadku złota proces ten został przeprowadzony stosując 0.1 M roztwór H_2SO_4 z platyną jako katodą. Kryształ złota został zamontowany na koszyku zbudowanym z ringu teflonowego przeplecionego cienkim drutem platynowym i zanurzony w roztworze kwasu siarkowego. Następnie podłączono elektrody i przepuszczono przez układ prąd o napięciu 4 V przez 20 s. Napięcie prądu było kontrolowane przy wykorzystaniu miernika napięcia. Kryształ po tym procesie był przemywany wodą MiliQ (18.2 M Ω). Otrzymana warstwa tlenku była rozpuszczana stosując 0.1 M roztwór HCl. Kryształ umieszczony był w roztworze kwasu solnego na 4 minuty po czym ponownie przemywany był wodą MiliQ i suszony. Proces elektro-polerowania powtórzony był 10 razy. Schemat procesu elektro-polerowania metalu został przedstawiony na Rysunku 96. Pokazuje on początkowo chropowatą powierzchnię metalu przed procesem, następnie podłączenie katody i anody umieszczonych w elektrolicie, moment, w którym przez układ przepływa prąd elektryczny, wytłumaczenie procesu elektro-utleniania, pokazanie efektów procesu na powierzchnię metalu.



Rysunek 96. Schemat procesu elektro-polerowania powierzchni metalu. Źródło https://nissho-astec.com/business_top/manufacturing-process/electro_polishing/ [dostęp 27.04.23].

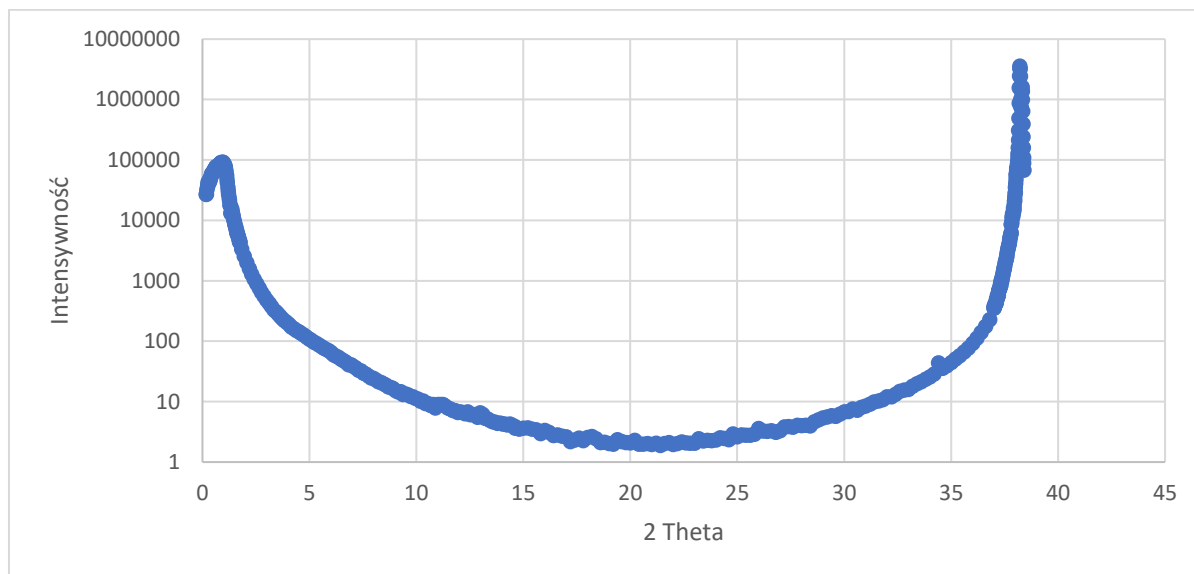
Monokryształ złota po procesie elektro-polerowania został najpierw wygrzewany przez 1 h w płomieniu palnika propan-butan i został pozostawiony do ochłodzenia w temperaturze pokojowej, a następnie był poddany badaniom XRD. Kryształ został umieszczony w cztero-kołowym dyfraktometrze do badań powierzchniowych w specjalnie przystosowanym do goniometrze. Następnie kryształ justowano w odniesieniu do powierzchni (cały proces dyfrakcji powierzchniowej będzie omówiony w części charakterystyki strukturalnej cienkich warstw Co_3O_4). Następnie zbadany został refleks (111) przy zastosowaniu Rocking Scan Curve (RSC), wynik tego skanu przedstawia Rysunek 97. Szerokość refleksu w połowie wysokości piku FWHM wynosi 0.025° , co wskazuje na wysoką jakość kryształu. Dopasowanie zostało przeprowadzone stosując funkcję Area Gaussians przy założeniu liniowego tła.



Rysunek 97. Rocking Scan Curve (RSC) refleksu Au (111). czarna linia wynik pomiaru; czerwona linia wynik dopasowania piku metodą Area Gaussians, przy założeniu liniowego tła.

Następnie dla tego samego kryształu przeprowadzono badania Reflektometrii Rentgenowskiej (RRF). Krzywa reflektometryczna (Rysunek 98) wskazuje na niewielką chropowatość powierzchni jednak nie udało jej się idealnie spasować z krzywą teoretyczną, w związku z czym wyniki te nie są przedstawione. Warto zaznaczyć, że w przypadku tym udało się zaobserwować sygnał od powierzchni dla próbki, aż do drugiego refleksu Bragg'owskiego z

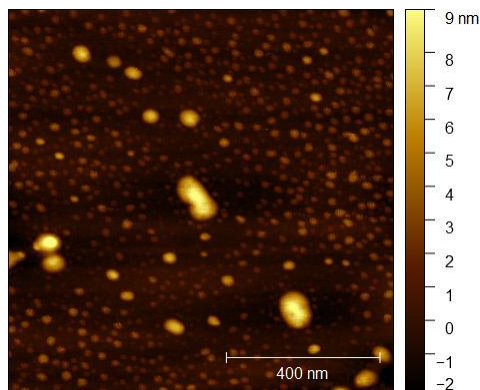
zastosowaniem źródła laboratoryjnego z wirującą anodą CuK α (40 kV, 30 mA), co dodatkowo potwierdza bardzo dobrą jakość otrzymanych kryształów.



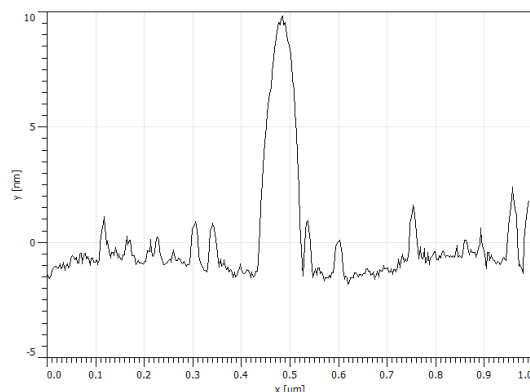
Rysunek 98. Krzywa Reflektometryczna dla badanego monokryształu złota (111).

Następnie próbkę scharakteryzowano w mikroskopie AFM aby ocenić jakość morfologii powierzchni monokryształu.

A)



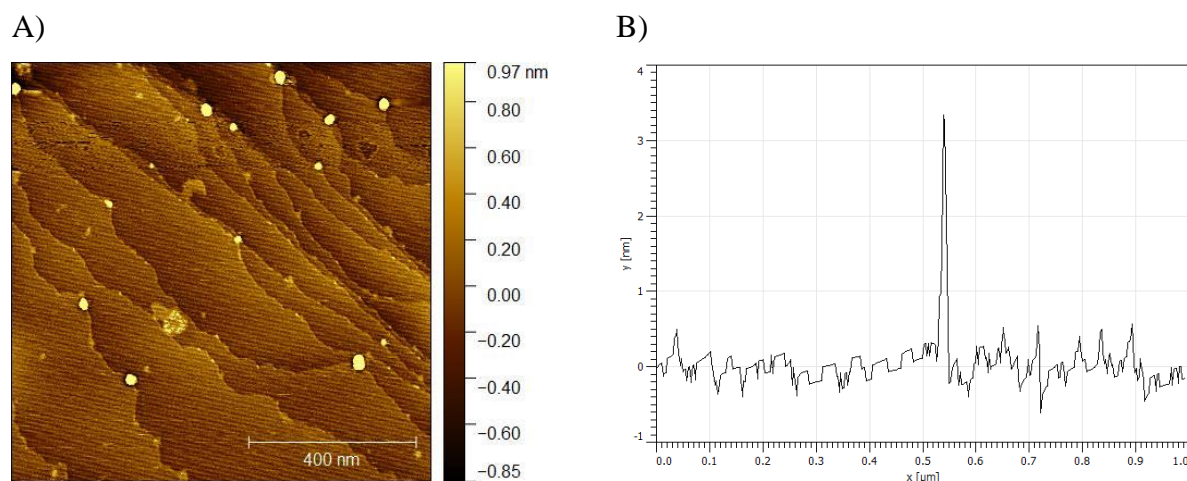
B)



Rysunek 99. Obraz 1 μm x 1 μm AFM próbki złota po procesie elektro-polerowania i wygrzewania; część B) przekrój sekcji obrazu.

Na obrazie AFM powierzchni badanego substratu po procesie elektro-polerowania i wygrzewania przez 1 h, Rysunek 99, widać liczne owalne pozostałości zanieczyszczeń prawdopodobnie z procesu mechanicznego polerowania powierzchni. Zanieczyszczenie te mają średnią wysokość ok. 2 nm jednak można zaobserwować także znacznie większe do ok.

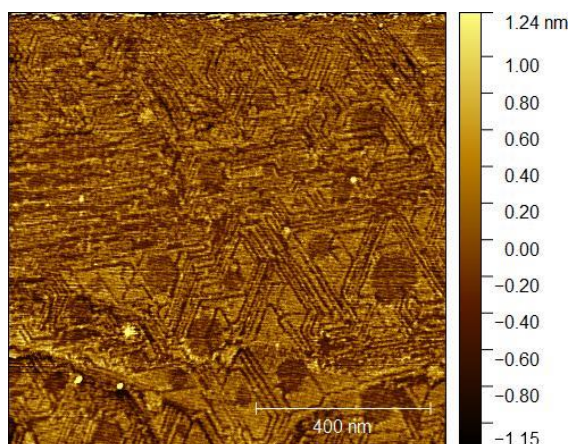
10 nm. W związku z ich obecnością próbka musiała zostać poddana dalszemu procesowi obróbki mającemu na celu zlikwidowanie pozostałości zanieczyszczeń obserwowanych w obrazie AFM. W tym celu próbkę złota potraktowaną mokrą chemią, przez zanurzenie jej w kwasie fluorowodorowym, który jest relatywnie nie reaktywny w stosunku do złota na 12 h. Po wyjęciu kryształu z HF przemyto go wodą MiliQ, po czym umieszczono go na 2 minuty w roztworze piranii (mieszanina stężonego kwasu siarkowego (VI) ze stężonym nadtlenkiem wodoru w stosunku 3:1 v/v) i wygrzewano przez 20 minut w ogniu palnika. Rezultat tego postępowania ponownie zweryfikowano przy zastosowaniu mikroskopii AFM. Otrzymany obraz AFM przedstawia Rysunek 100.



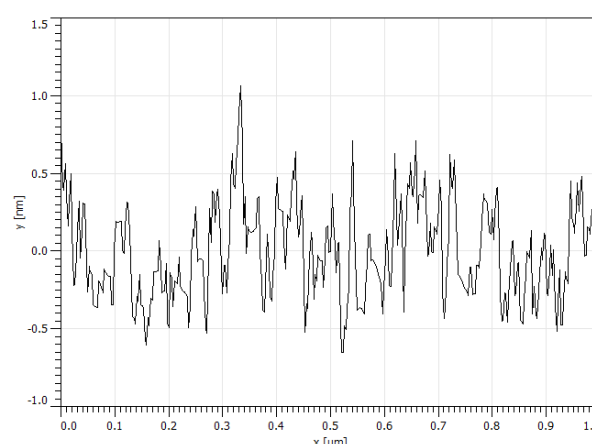
Rysunek 100. Część A) Obraz $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM monokryształu złota po zanurzeniu w roztworze HF oraz B) profil sekcji obrazu.

Otrzymany obraz AFM dla substratu tym razem charakteryzuje się obecnością tarasów (111), jednak nadal obserwowane są pojedyncze zanieczyszczenia. W celu ich usunięcia (założenie, że obserwowane zanieczyszczenia są tlenkiem glinu) kryształ został zanurzony w 1 M roztworze gorącego NaOH na 30 minut, następnie przemyty wodą MiliQ. Rezultaty tego procesu przedstawione są na Rysunku 101A. Obraz jasno wskazuje, że zanieczyszczenia zostały prawie całkowicie usunięte z powierzchni złota. Z kolei obserwacja profilu wysokości uzyskana z tego obrazu wskazuje na niewielką chropowatość powierzchni rzędu ok. 0.5 nm. Mimo to na obrazie AFM obserwowane są nietypowe struktury trójkątne, powstałe prawdopodobnie w procesie mechanicznego polerowania.

A)



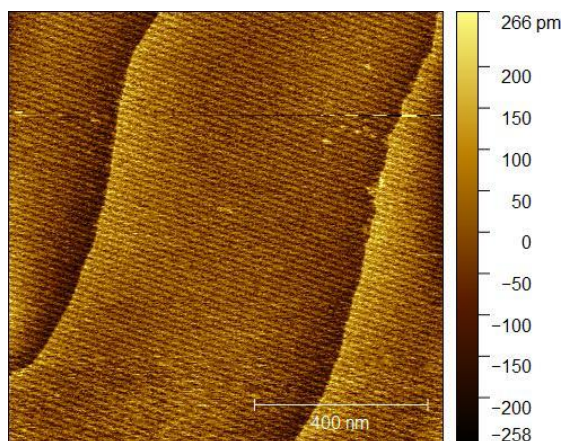
B)



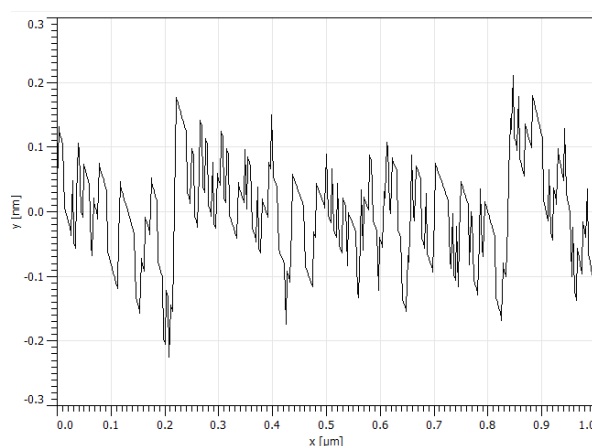
Rysunek 101. Część A) Obraz $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM próbki; część B) profil wysokości obrazu.

Aby zlikwidować obserwowane struktury i uwidocznic tarasy (111) złota kryształ w końcowym etapie poddano finalnemu wypalaniu w płomieniu palnika propan-butan przez 30 minut. W rezultacie przeprowadzonej procedury otrzymano powierzchnię złota przedstawioną na Rysunku 102.

A)



B)



Rysunek 102. Część A) Obraz $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM powierzchni złota po procesie przygotowywania substratu; B) profil wysokości obrazu.

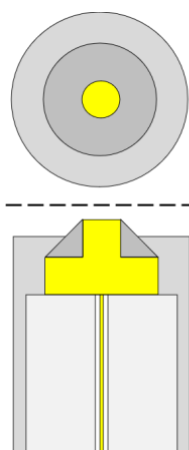
Otrzymana powierzchnia Au w wyniku przeprowadzonego procesu przygotowania substratu charakteryzuje się typową strukturą – obserwowane są schodowe tarasy. Chropowatość struktury również jest zadawalająca, gdyż wynosi ona ok. 0.2 nm (Rysunek 102B). W ten sposób przygotowany substrat jest gotowy do przeprowadzenia procesu depozycji.

Proces otrzymywania epitaksjalnych warstw Co_3O_4

Roztwory do depozycji przygotowywane były w następujący sposób w kolbie miarowej o pojemności 10 mL rozpuszczono 10 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ w stosując do tego wodę MiliQ. W drugiej kolbce 10 mL przygotowano roztwór kwasu winowego o stężeniu 12 mM. Kolby wypełnione wodę do $\frac{3}{4}$ objętości wstawione były do łaźni ultradźwiękowej, aby przyspieszyć proces mieszania. W procesie depozycji stosowano stosunek soli kobaltu do kwasu winowego 1:1.2. W kolbie miarowej o pojemności 200 mL przygotowany był roztwór 1 M NaOH. Odważkę NaOH umieszczono w kolbie i zalano do $\frac{3}{4}$ objętości kolbki wodą MiliQ następnie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej w celu lepszego rozpuszczania się substancji. Po czym roztwór pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej i dopełniano do kreski wodą MiliQ. Należy podkreślić, że bezpośrednio przed depozycją mieszano roztwór soli metalu z środkiem kompleksującym dodając roztwór metalu 1 mL do 1 mL roztworu kwasu winowego (stosunek stężeń 1:1.2). Bardzo ważne jest, aby metal przed dodaniem do elektrolitu (NaOH) był w postaci skompleksowanej, aby uniknąć wytrącania się osadu w środowisku zasadowym [130, 131]. Powyższe roztwory są sporządzone na podstawie literatury jak i modyfikowane w trakcie pracy doktorskiej [132]. Dodatkowo sprawdzono możliwość zmieszania soli kobaltu z kwasem winowym i przechowywanie go. Mieszanina ta jest stabilna i można ją w ten sposób przechowywać.

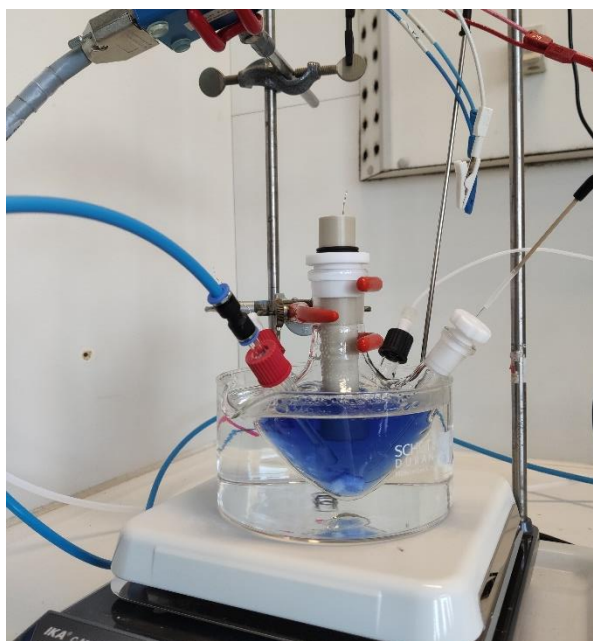
Proces depozycji zaczyna się zwykle od przygotowania substratu. W tym celu kryształ Au umieszcza się w świeżo przygotowanym kwasie Caro na 5 minut, następnie kryształ przemywa się wodą MiliQ i suszy w strumieniu argonu. Następnie kryształ wypala się przez 2 minuty w płomieniu palnika propan-butan (temperatura ok 900 °C). Zestaw do depozycji składa się z 5-szyjnej kolby. Górny otwór posiada spasowany gwint wykonany z teflonu, który ma odpowiedni teflonowy korek, w tym miejscu umieszczana jest w trakcie depozycji elektroda pracująca. Pozostałe szyjki kolby służą za połączenie przepływu Argonu przez szklaną rurkę, zakończoną spiekami aby formować jak najwięcej pęcherzyków Argonu, wylot Argonu wykonany z teflonowej, cienkiej rurki, której końcówka umieszczona jest w zlewce z wodą MiliQ. Pozostałe dwie szyjki służą do umieszczenia elektrody odniesienia – drucik platynowy oraz elektrody referencyjnej – elektroda Ag/AgCl , jest ona połączona z elektrolitem przez szklaną kapilarę zakończoną drucikiem platynowym, elektroda z kapilarą połączona jest przez teflonową rurkę, wewnątrz kapilary wypełnione jest 1 M NaOH. Kolba zaopatrzona jest w mieszadło magnetyczne.

Do tak przygotowanego układu wlewany był roztwór elektrolitu 150 mL, 1 M NaOH. Przez roztwór przepuszczano Argon przez 30 minut w celu eliminacji tlenu z roztworu. W tym czasie kryształ Au(111) umieszczany był w zaprojektowanym dla niego uchwycie wykonanym z PEEK (polieteroeteroketon). Na kryształ przed umieszczeniem w holderze nakładany był teflonowy stożek, w celu lepszego uszczelnienia kryształu w holderze. Jedynie górna powierzchnia kryształu była wystawiona na elektrolit. Kryształ połączony był drutem wykonanym z miedzi z potencjostatem, Rysunek 103.



Rysunek 103. Schemat holderu dla monokryształu Au(111).

Po 30 minutach przepuszczania Argonu przez elektrolitu, do roztworu dodawany jest kompleks kobaltu, zmieszany bezpośrednio przed dodaniem w stosunku molowym 1:1.2 lub z wcześniej przygotowanego zmieszanego roztworu. Następnie do kolby montuje się uchwyt z monokryształem Au(111) i zanurza się w roztworze elektrolitu kontynuując przepływ Argonu przez kolejne 10 minut. Kolbę umieszcza się w łaźni wodnej podgrzanej do 97°C. Przygotowany zestaw do depozycji jest przedstawiony na Rysunku 104.



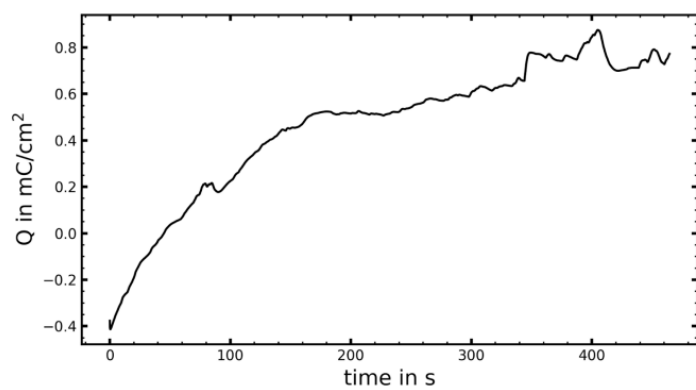
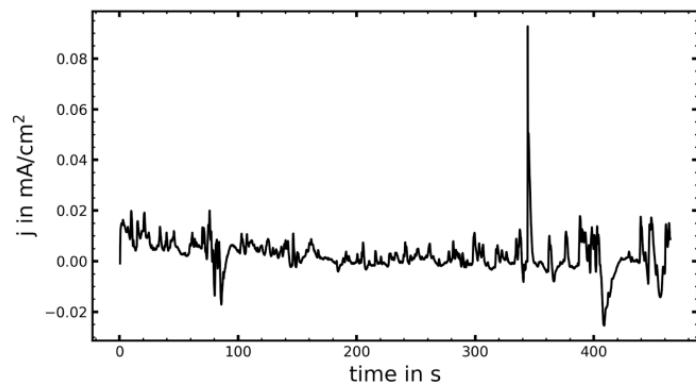
Rysunek 104. Zestaw do depozycji tlenku kobaltu, gotowy do przeprowadzenia procesu.

Przed samym procesem depozycji rurka z Argonem usuwana jest z roztworu (nie z kolby). Elektrody są podłączone do potencjostatu. Próbkę jest najpierw pre-polaryzowana w OCP (open circular potential) przez 10 s. przed zastosowaniem potencjału do depozycji. Potencjał do depozycji wybrany był na podstawie krzywej cyklicznej woltamperometrii i wynosił -0.115 vs Ag/AgCl. Depozycja trwa do czasu, aż przetransportowany zostanie zadany ładunek (zakres stosowanych ładunków wynosił od 1 do 8 mC/cm^2 w zależności od procesu). W czasie trwania anodowej elektro-depozycji, przejściowy metal jest utleniany i nowy związek kompleksowy staje się niestabilny, w wyniku czego tlenek wytrąca się na powierzchni monokryształu Au(111), użytego jako elektrody pracującej. Podobny proces zachodzi w przypadku katodowej elektro-depozycji, gdzie metal przejściowy jest redukowany, co prowadzi do elektro-depozycji. Niezwłocznie po procesie elektro-depozycji, elektroda pracująca usuwana jest z kolby i przemywana wodą MiliQ w celu usunięcia jakichkolwiek możliwych zanieczyszczeń z roztworu i jest suszony przy użyciu Argonu.

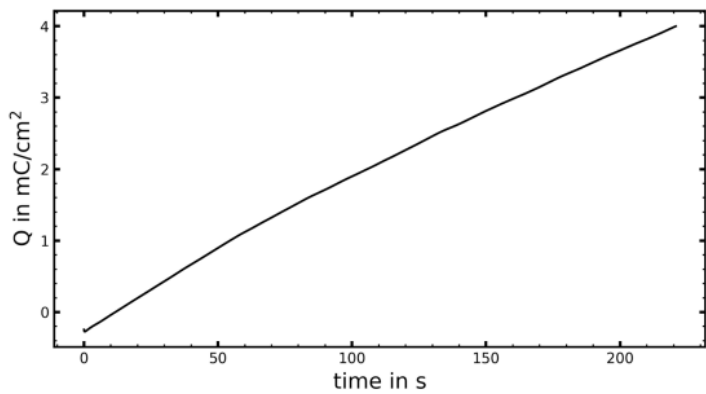
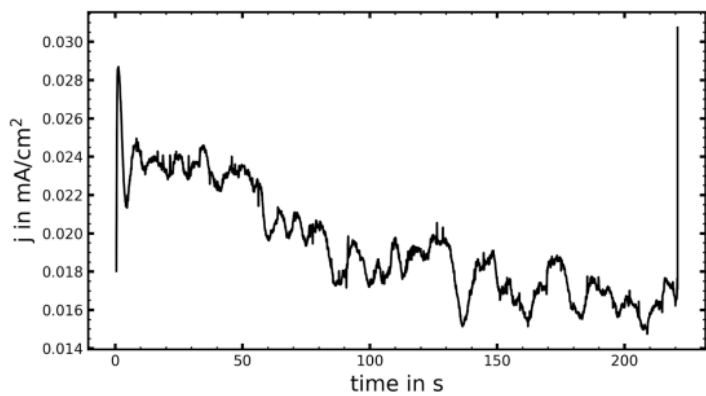
Wszystkie szklane części zestawu myte były kwasem Caro, z kolei części teflonowe i PEEK myte są w ok. 20% roztworze zimnego kwasu Caro. Wszystkie części po myciu w kwasie są płukane siedem razy wodą MiliQ, następnie zalewane całe wodą i gotowane przez 30 minut. Proces płukania powtarzany jest siedem razy. Proces ten jest wymagany, aby zapewnić najwyższą czystość elementów do procesów elektrochemicznych, gdyż układy te są bardzo wrażliwe na obecność zanieczyszczeń zwłaszcza jonowych.

Trzy skrajne przypadki depozycji przedstawione są na Rysunku 105.

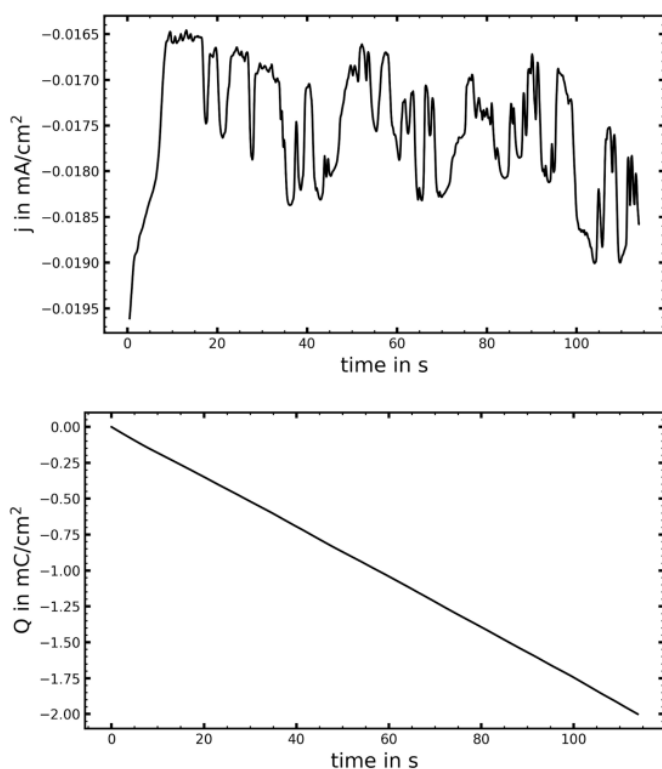
A)



B)



C)



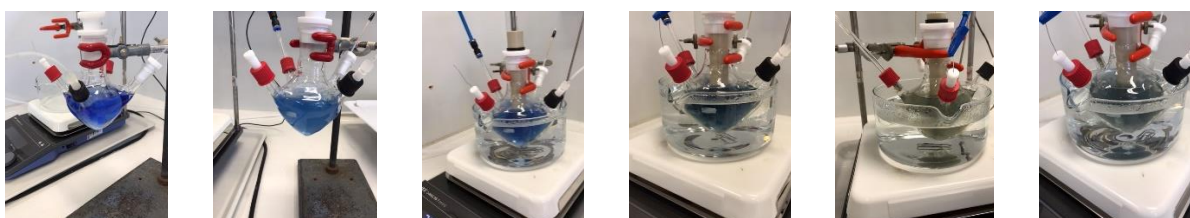
Rysunek 105. wykresy zależności gęstości prądu oraz ładunku w zależności od czasu depozycji w sekundach dla trzech skrajnych przypadków przeprowadzanego procesu depozycji.

Na Rysunku 105 przedstawiony jest efekt depozycji trzech różnych próbek. Na górnym wykresie znajduje się objętość prądu w zależności od czasu, z kolei na dolnym wykresie znajduje się ładunek w zależności od czasu. W Przypadku pierwszym widzimy niewielkie oscylacje objętości prądu, jednak ładunek ma nietypowe zachowanie, możliwe że związane z nieszczelnością uchwytu próbki lub problemem z połączeniem elektrod. To co jest najciekawsze w tym przypadku, to pomimo takiego zachowania się ładunku w trakcie depozycji udało się otrzymać film tlenku kobaltu o dobrej jakości. Przypadek B jest przypadkiem najbardziej faworyzowanym i przypadkiem jak prawidłowy proces depozycji powinien wyglądać. Depozycja przeprowadzana jest w trakcie utleniania, w którym w sposób liniowy przenoszony jest ładunek 4 mC/cm^2 . W Ostatnim przypadku otrzymany film katalizatora został w wyniku procesu redukcji, co wydaje się sprzeczne z logiką, jednak ponownie jak w przypadku depozycji przedstawionej w punkcie A) udało otrzymać się warstwę tlenku kobaltu o dobrej jakości. Z omawianymi przypadkami depozycji będą w

dalszej części pracy korespondować wyniki dyfrakcji powierzchniowej i AFM, gdyż są to przypadki skrajne i przez to też ciekawe do opisu.

Proces starzenia się elektrolitu

W trakcie opisanego wcześniej procesu depozycji obserwowany jest efekt starzenia się elektrolitu. W wyniku obecności tlenu w roztworze wytrąca się wodorotlenek kobaltu, a wysoka temperatura przyspiesza ten proces. Objawia się to zmianą koloru roztworu z granatowego na szary w trakcie procesu. Zwykle w jednym cyklu przygotowywane są dwie próbki, z czego druga na ogół jest już w roztworze o zmienionym kolorze. Przykładowy efekt starzenia się elektrolitu podczas procesu depozycji przedstawiony jest na Rysunku 106. Pokazuje on stan elektrolitu na różnych etapach procesu depozycji. Od lewej elektrolit po dodaniu kompleksu metalu przejściowego, po 30 minutach przepływu Argonu, przed pierwszą depozycją, po pierwszej depozycji, przed drugą depozycją i po drugiej depozycji.



Rysunek 106. Zdjęcia przedstawiające proces starzenia się elektrolitu w omawianym procesie depozycji.

W celu redukcji efektu starzenia się elektrolitu jak najbardziej ograniczony jest kontakt roztworu z tlenem. Dodatkowo przed depozycją układ został dodatkowo przez 30 minut przemywany Argonem, na wyjściu gazu obojętnego dodatkowo zamontowana została pułapka (podciśnienie w trakcie ruszania uchwytem powodowało zasysanie wody ze zlewki). Przepływ Ar nigdy nie jest przerywany, a także wszystkie roztwory przed dodaniem były dodatkowo degazowane, zredukowano objętość elektrolitu do 100 mL. W wyniku tych niewielkich usprawnień udało się znacząco zredukować efekt starzenia się elektrolitu, który przedstawiony jest na Rysunku 107, gdzie kolejno przedstawiono roztwór po zmieszaniu z

kompleksem kobaltu, po umieszczeniu holderu z monokryształem złota oraz po drugiej depozycji.



Rysunek 107. Efekt wprowadzenia opisanych w powyższym rozdziale zmian na redukcję efektu starzenia się elektrolitu.

Charakterystyka próbek

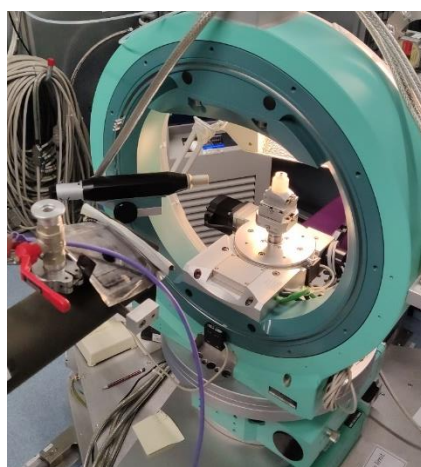
Otrzymane próbki były charakteryzowane pod kątem grubości warstwy filmu oraz wielkości kryształitów z zastosowaniem dyfrakcji powierzchniowej, morfologia otrzymanych warstw charakteryzowana była przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych. Przykładowe otrzymane próbki przedstawia Rysunek 108.



Rysunek 108. Przykładowe kryształy Au(111) z naniesionym filmem tlenku kobaltu. Próbką powinna być homogeniczna jak w pierwszych dwóch przypadkach, ostatnia próbka pokazuje warstwę, które charakteryzuje się heterogenicznością warstwy.

Pomiary dyfraktometryczne wykonywane były stosując dyfraktometr czterokołowy (Huber), promieniowanie rentgenowskie było generowane przez wirującą anodę Cu i skolimowane

przez wielowarstwowe lustro X-Ray. Na wyjściu wiązki pierwotnej znajduje się zmotoryzowany system szczelin, a następnie koło z zestawem atenuatorów. Próbka umieszczana jest w centrum czterokołowej kołyski Eulerowskiej i montowana na częściowo zmotoryzowanej stacji próbki. Po odbiciu wiązka przechodzi przez próżniową tubę (evacuated flight tube), która eliminuje rozpraszanie i absorpcję przez powietrze, która ogranicza jakość otrzymywanych danych i trafia do detektora. Stosowanym detektorem był detektor 1D MyThen (Dectris). Zdjęcie dyfraktometru z zamocowaną próbką przedstawione jest na Rysunku 109.



Rysunek 109. zdjęcie przedstawiające cztero-kołowy dyfraktometr stosowany podczas badań dyfrakcji powierzchniowej.

Proces justowania próbki przeprowadzany był częściowo manualnie. Celem tego procesu jest zrównanie normalnej do powierzchni kryształu Au(111) z osią z (pionowa oś). Wszystkie koła ustawione są na wartość 0° . Próbkę wstępnie justowano w kierunkach R_y i R_x przy zastosowaniu lasera w geometrii odbicia. Laser ustawiony był na powierzchnię próbki w $\varphi = 0^\circ$ i pozycja odbita lasera była zaznaczana, następnie obracano φ o 180° i ponownie zaznaczano pozycje lasera, na końcu ręcznie na goniometrze dostosowywano pozycję R_y tak, aby odbita wiązka lasera znajdowała się w centrum. Proces powtarzany był dla osi R_x . Justowanie było zakończone, gdy odpity punkt lasera nie zmieniał pozycji przy obrocie koła φ o 360° . Kolejnym krokiem było ustawienie próbki w centrum, wiązki. W tym celu na goniometrze korygowano ustawienie próbki x i y, przy użyciu mikroskopu ustawionego w centrum koła χ . Proces był podobny do procesu justowania z wykorzystaniem lasera. Po tym procesie przeprowadzano skan 2θ wiązki pierwotnej w zakresie $\pm 0.1^\circ$ z próbką usuniętą z

wiązki promieniowania rentgenowskiego. Następnie ramię 2θ ustawiane jest w pozycji maksimum sygnału i wybierany był zakres detektora do pomiarów, w tym przypadku było to 10 pikseli. Po wycentrowaniu wiązki pierwotnej ustawiana jest wysokość próbki w odniesieniu do wiązki pierwotnej. W tym celu wykonywany był skan osi z próbki. Próbkę ustawia się w połowie intensywności wiązki pierwotnej. Po tym kroku próbka była przemieszczana do geometrii odbicia $\chi = 90^\circ$. Na końcu centrowania przeprowadzano skan θ w zakresie $-4 - 4^\circ$ w celu weryfikacji procesu, w jego wyniku powinno się otrzymać symetryczny, trójkątny wykres.

Pierwszym krokiem pomiarowym było zmierzenie refleksu Au(111) w tym celu dyfraktometr ustawiano w geometrii tego refleksu i ponownie sprawdzano centrowanie próbki w odniesieniu do tego refleksu skanami θ , gdy próbka była ponownie wycentrowana przeprowadzano skan RSC (rocking scan curve) oraz skan 2-osiowy w geometrii Bragg'a. Pomiaru te wykonywane były z szczelinami wertykalną 3 mm i horyzontalną 1 mm. Na podstawie tych pomiarów szacowana była rozdzielczość dyfraktometru. Następnie dyfraktometr ustawiany był w geometrii refleksu tlenku kobaltu (111). Centrowanie odbywało się analogicznie do centrowania na refleksie złota. Następnie zmierzony był refleks w geometrii Bragg'a oraz RSC. Wyniki tych pomiarów stosowane były do szacowania grubości warstwy i wielkości krystalitów.

W przypadku filmów o pojedynczej orientacji, jedynie jedna rodzina refleksów Bragg'owskich jest obserwowana w skanie $\theta - 2\theta$. Płaszczyzny takich refleksów Bragg'owskich są prostopadłe do normalnej płaszczyzny próbki. Dlatego też poprzez porównanie wartości eksperymentalnych odległości międzypłaszczyznowych (d_{hkl}^{eksp}) z wartością teoretyczną czystego materiały (d_{hkl}^{teo}) jest możliwe obliczenie pozapłaszczyznowego naprężenie (ε_{\perp}) zaczynając z prawa Bragg'a.

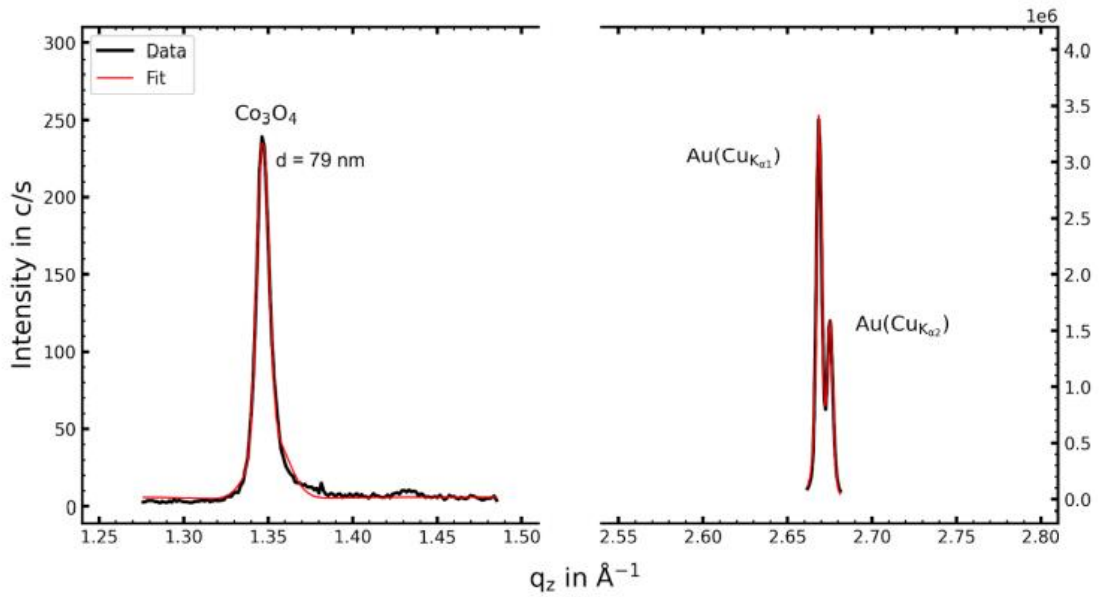
$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2d\sin\theta} \rightarrow \varepsilon_{\perp} = \frac{d_{hkl}^{eksp} - d_{hkl}^{teo}}{d_{hkl}^{teo}} \quad (40)$$

Średnia wysokość krystalitów (d_{\perp}) ma swój udział w eksperymentalnej pełnej szerokości w połowie maksimum (FWHM) odbitego refleksu. Jeżeli założy się brak mozaikowości, FWHM (w radianach) to dana jest przez równanie Sherrer'a, gdzie λ jest długością falową promieniowania X-Ray (1.5406 Å), d_{\perp} jest średnią wysokością krystalitów, θ jest kątem Bragg'a i K jest czynnikiem kształtu, za który brana była wartość 0.9. Na podstawie tego można obliczyć d_{\perp} ze skanu $\theta - 2\theta$.

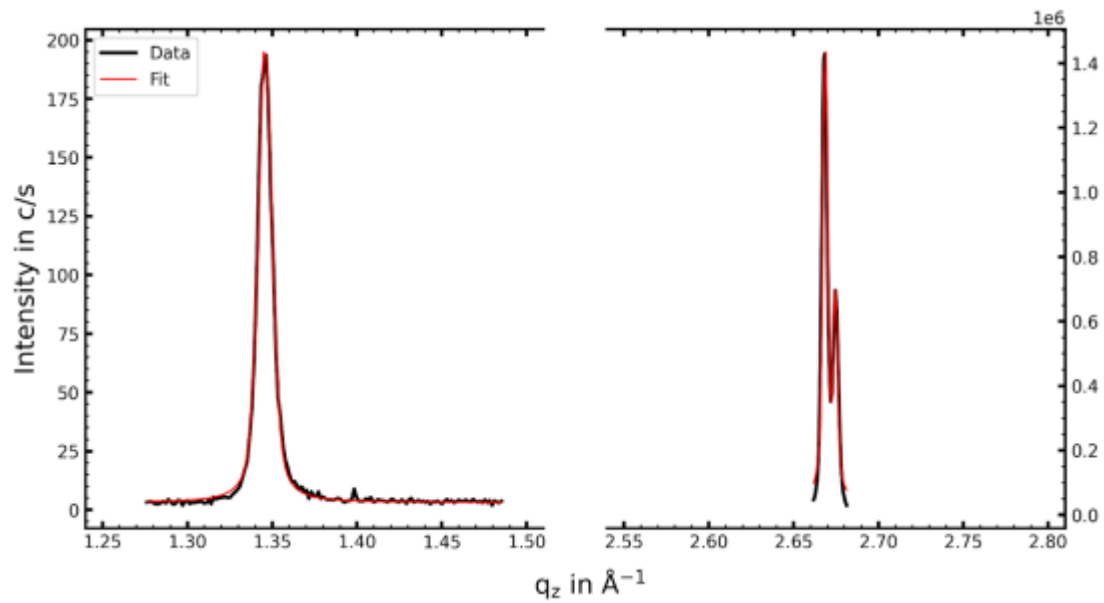
$$FWHM(2\theta) = \frac{K\lambda}{d_{\perp} \cos\theta} \rightarrow d_{\perp} = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (41)$$

Przykładowe wyniki dla trzech różnych próbek przedstawione są na Rysunku 110.

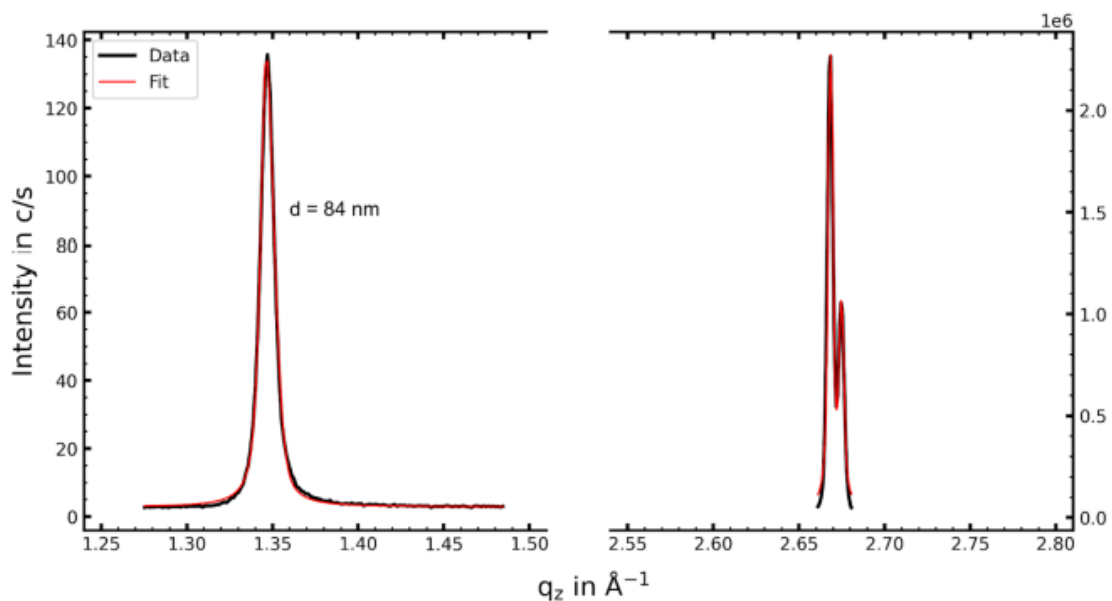
A)



B)



C)



Rysunek 110. Skany $\theta - 2\theta$ trzech wybranych próbek. Z lewej strony znajduje się skan tlenku kobaltu, obecność refleksu w jego okolicy oznacza obecność fazy $\text{CoO}(\text{OH})$; z prawej strony znajduje się skan dla refleksu złota. Na osi x wartości przedstawione są w odniesieniu do sieci odwrotnej.

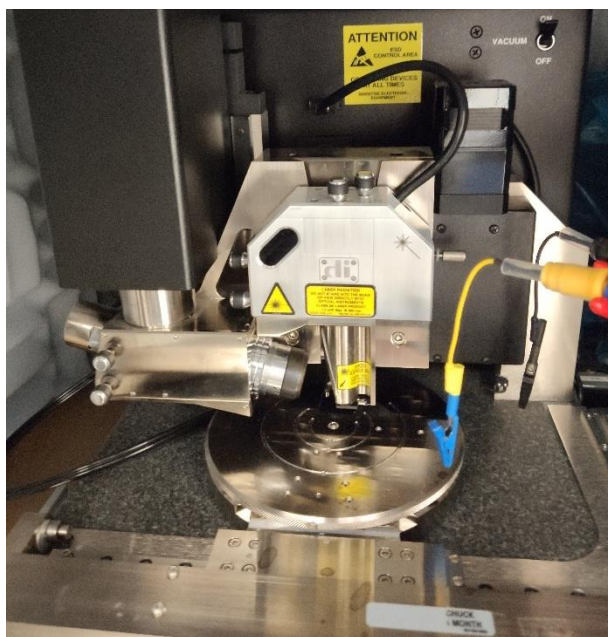
W rezultacie pomiarów udało się otrzymać próbki o średniej grubości warstwy wynoszącej ok. 60 nm. W przedstawionych wartościach wzięta była pod uwagę również składowa $K\alpha_2$ promieniowania Cu przy obliczeniach FWHM dla refleksu Co_3O_4 , co powodowało zmniejszenie szerokości refleksu, a zatem także skutkowało w zwiększeniu grubości warstwy wynikającej z obliczeń.

Na podstawie tych obliczeń wywnioskowano, że w tej depozycji grubość filmu nie zależała od ładunku przeniesionego, gdyż te same rezultaty otrzymane zostały dla ładunku $1 \text{ mC}/\text{cm}^2$, co dla $8 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Zachowanie to nie jest w zupełności zrozumiałe na ten moment i możliwe, że odpowiada za to nieszczelność uchwytu próbki, i zachodzi dodatkowa reakcja również między przewodem. Aby wyeliminować tą możliwość należy zastosować przewód wykonany ze złota oraz dodatkowo uszczelnić gwint mocowania próbki w uchwycie.

Średni rozmiar krystalitów w tych badaniach nie był znacząco istotny, gdyż głównie interesującym aspektem było otrzymanie filmów o określonej grubości i morfologii bez obecności fazy $\text{CoO}(\text{OH})$. Jednak wartości obliczone dla RSC wykazywały, że krystality znajdowały się w zakresie wielkości około 50 nm.

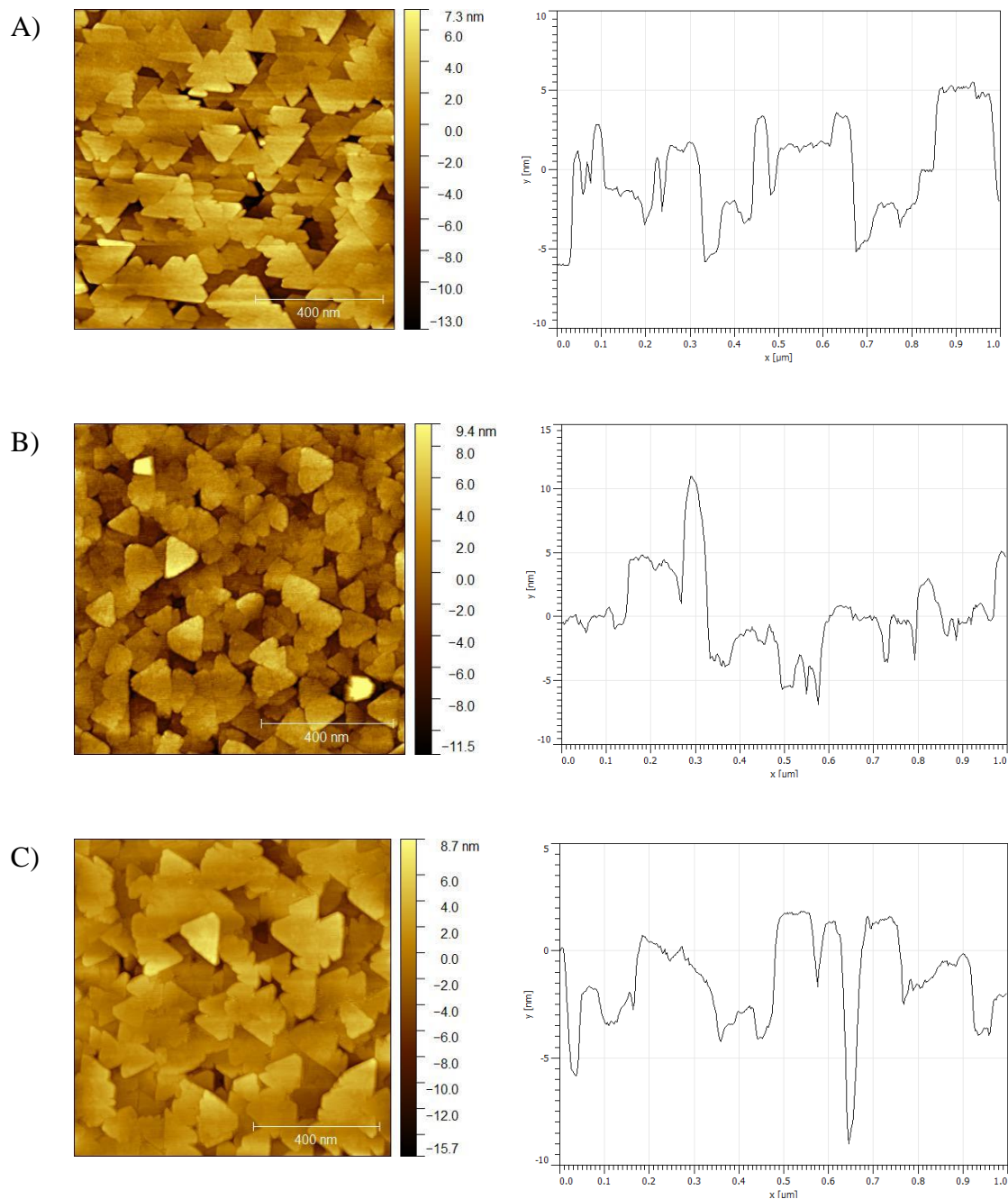
Badania przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych (Bruker) wyposażonego w sondy TapAl-G300 lub 150 w trybie dotykowym (tapping mode). Wspornik, który zawiera

końcówkę oscyluje ponad powierzchnią próbki i tapping zachodzi w stałych amplitudach. Kiedy skanuje się niepłaską powierzchnię, amplituda ulega zmianie i wysokość końcówki ponownie jest dopasowywana, aby otrzymać poprzednio wybraną amplitudę stosując pętlę zwrotną [133]. Obrazy AFM były obrabiane przy zastosowaniu oprogramowania „Gwyddion”. Rysunek 111 przedstawia zdjęcie mikroskopu AFM.



Rysunek 111. Zdjęcie mikroskopu AFM, na którym wykonano pomiary badanych próbek.

Obrazy dla próbek były standardowo robione w pięciu punktach: prawa, lewa strona próbki, góra, dół próbki oraz środek. Obrazy otrzymane dla korespondujących depozycji z Rysunku 105 przedstawione są na Rysunku 112. Obrazy otrzymane są dla fragmentów o wielkości $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.



Rysunek 112. Obrazy AFM w skali $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ wraz z odpowiadającymi im profilami wysokości dla wybranych próbek filmów tlenku kobaltu.

Rysunek 112 przedstawia typowy obraz AFM dla różnych warstw katalizatora na powierzchni Au(111). Wszystkie deponacje pokrywają cały substrat. Warstwa $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ zbudowana jest z krystalicznych ziaren o trójkątnym kształcie, co jest zgodne z ich sześcienną strukturą spinelu z orientacją (111). Dodatkowo obecność trójkątów z przeciwstawną rotacją potwierdza, że kryształy przyjmują dwie orientacje w płaszczyźnie różne o 180° . Ich średni

rozmiar wynosi ok. 60 nm. Profil wysokości wskazuje, że krystality są raczej płaskie na górze, stąd górna powierzchnia ziaren odkrywa płaszczyznę krystalograficzną (111) tlenku kobaltu. Różnica w wysokości zwykle nie przekracza 10 nm, co jest znacznie mniejsze od wysokości krystalitów otrzymanej z dyfrakcji rentgenowskiej. Prawdopodobnie nie ma możliwości obserwacji bezpośrednio miejsca, gdzie widoczna byłaby czysta powierzchnia złota i kobaltu tak, aby przy pomocy AFM zmierzyć jej grubość. Podobieństwa w wysokości, gdy obserwowana jest duża odległość pomiędzy krystalitami ze średnią wysokością (10 nm), sugeruje że film $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ składa się z pojedynczych krystalitów z pionowym kierunkiem. Obserwacje morfologii próbki wskazują, że próbka jest homogeniczna.

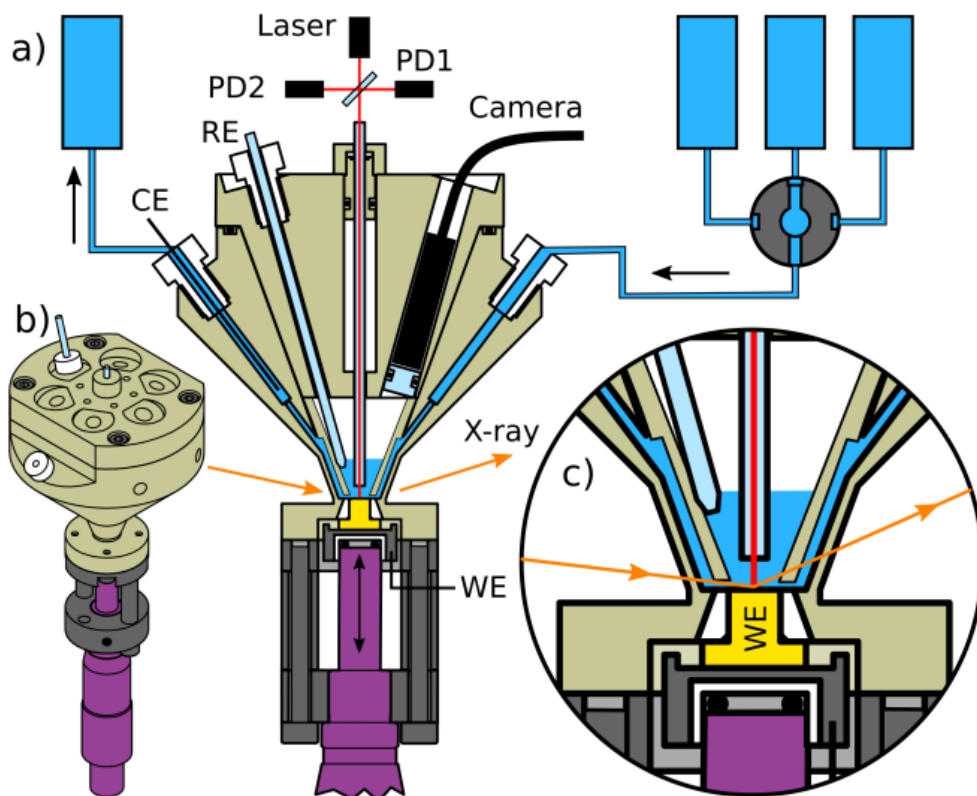
Charakterystyka elektrochemiczna

Do celów elektrochemicznych badań *operando* SXRD stosowana była specjalna komora do badań, która także była wykorzystana w trakcie pierwszych pomiarów elektrotleniania glikolu etylenowego. Rysunek 113 pokazuje trójwymiarowy schemat komory bez systemu laserowego. Przekrój przez komorę pokazuje, że części, które są w kontakcie z elektrolitem wykonane są z PEEK (khaki). Główny korpus (najniższa część wykonana z PEEK) ma dwa stożkowe otwory wzdłuż środkowej osi: mały na dole oraz duży na górze. Na górze elektrody pracującej (WE) znajduje się teflonowy stożek, który ma na celu uszczelnienie elektrody pracującej do niższego stożkowego otworu. Śrubokręt mikrometryczny (fioletowy) dociska elektrodę pracującą do głównego korpusu tworząc ścisłe połączenie. Pomiedzy kryształem złota a śrubokrętem znajduje się stalowa część (szary), służąca do połączenia elektrody pracującej z potencjostatem oraz jeżeli jest taka potrzeba jest ona również wyposażona w opcję kontroli temperatury dla pomiarów innych niż w temperaturze pokojowej.

Elektrolit jest umieszczony w celi przy zastosowaniu systemu czterech pomp strzykawkowych zapewniających możliwość ciągłej wymiany elektrolitu. Dwie pierwsze strzykawki połączone są z butelką zawierającą elektrolit, z ujściem do zlewki oraz z wejściem do komory celki. Z kolei dwie kolejne strzykawki połączone są z wyjściem z celki oraz z butelką na zlewki. Ze względu na geometryczne ograniczenia wlot i wylot elektrolitu z celi umieszczony jest ponad powierzchnią próbki. Aby zapewnić przepływ elektrolitu

umieszczony jest wkład w kształcie lejka z dwoma kanałami dla elektrolitu. Na górze lejka umieszczona jest górna pokrywa celki. Pokrywa ma 5 portów, które mogą służyć do podłączenia elektrod, argonu, itp. Szósty port posiada szklaną, uszczelnioną płytkę, gdzie można zamontować kamerę. W centralnym podłączeniu znajduje się szklany pręt, który służy do pomiarów optycznej refleksji. Bezpośrednio nad przewodnikiem wiązki znajduje się rozdzielacz wiązki i laser wraz z dwoma foto diodami. PD2 jest stosowany jako monitor dla intensywności, natomiast PD1 mierzy refleksje próbki.

Na Rysunku 113 pomarańczowymi strzałkami pokazana jest ścieżka promieniowania rentgenowskiego. W regionie ponad powierzchnią próbki, grubość ściany celki pomiarowej ma grubość 1 mm i służy za okno dla wiązki X-ray. Jest to powód, dla wykonania tej komory z PEEK, w przeciwieństwie do PTFE i PCTFE, PEEK jest bardzo stabilny w obecności intensywnego promieniowania rentgenowskiego. Dla eksperymentów rozpraszania, ścieżka wiązki przez elektrolit/PEEK wynosi ≈ 7 mm/ ≈ 3 mm dla $\gamma = 0^\circ$ i ≈ 11 mm/ ≈ 6 mm dla $\gamma = 45^\circ$, gdzie γ jest kątem ramienia detektora. Przy energii promieni X-Ray rzędu 22.5 keV, strata intensywności ze względu na absorpcje wynosi ≈ 40 % dla $\gamma = 0^\circ$ i ≈ 60 % dla $\gamma = 45^\circ$.

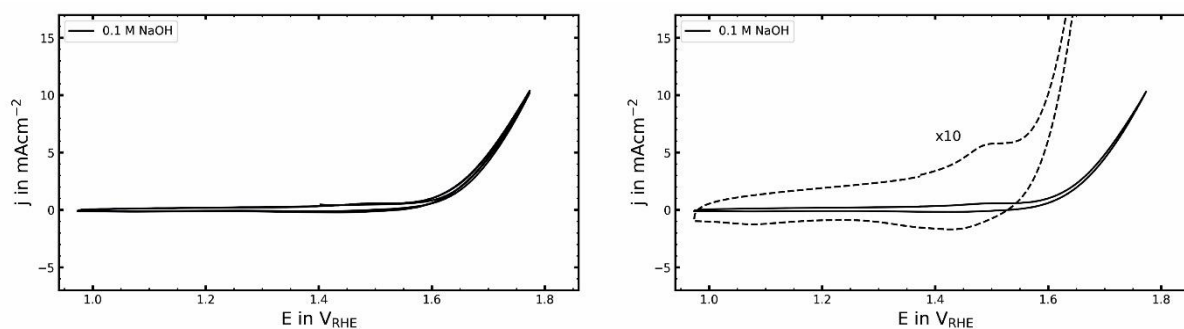
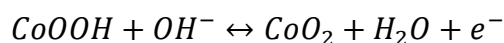
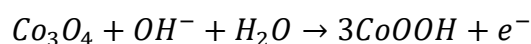


Rysunek 113. Schematyczny rysunek celi do pomiarów SXR. A) Przedstawia widok 3D; B) pokazuje przecięcie przez środek celi wraz z uproszczonym schematem wymiany elektrolitu; C) powiększona komora próbki.

W celu charakterystyki elektrochemicznej próbki, wybrano jedną wcześniej scharakteryzowaną próbkę wraz z nałożonym filmem katalizatora. Celem tego eksperymentu było sprawdzenie warunków elektro-utleniania glikolu etylenowego na powierzchni katalizatora Co_3O_4 oraz opracowanie warunków do badań elektrochemicznych w trakcie czasu pomiarowego w synchrotronie.

Pierwsze pomiary dla próbki w wyżej opisanej celce zostały przeprowadzone dla elektrolitu 0.1 M NaOH, aby sprawdzić krzywą cyklicznej voltamperometrii z pomiarami wcześniej wykonanymi przedstawione są na Rysunku 114. Pierwsza krzywa pokazuje wynik pomiaru dla trzech powtarzających się pomiarów voltamperometrycznych w zakresie potencjałów 0.95 – 1.75 V versus standardowej elektrodzie wodorowej z prędkością skanowania 10 mV/s. W elektrolicie o pH 13 nie jest obserwowany żaden efekt związany z roztwarzaniem się warstwy tlenku kobaltu. Na skanie anodowym obserwujemy jeden główny pik oraz dwa w katodowym. W skanie anodowym w przedziale potencjałów 1.45 – 1.55 V_{RHE} obserwujemy

utlenianie Co(III) do Co(IV). W wyższych potencjałach powyżej 1.6 V_{RHE} rozpoczyna się reakcja uwalniania tlenu (OER) i powoduje drastyczny wzrost prądu. Co(IV) jest często rozważany jako katalitycznie aktywna strona w OER i został zidentyfikowany przez spektroskopie Ramana [134] i EPR [135] w katalizatorach zawierających kobalt. W zakresie potencjałów 1.0 -1.35 V_{RHE} powinien być widoczny pik odpowiadający za przekształcanie Co₃O₄ w oksywodorotlenek, który to proces powoduje duże zmiany strukturalne powierzchni, jednak na poniższych CV w cyklu utleniania nie jest on widocznie obserwowany. Jednak oba procesy za to posiadają swoje odpowiedniki w procesie redukcji. Reakcje zachodzące w trakcie badań w 0.1 M NaOH przedstawione są poniżej. Pierwsza pokazuje tworzenie się warstwy oksywodorotlenku, natomiast druga proces utleniania się Co(III) do Co(IV).



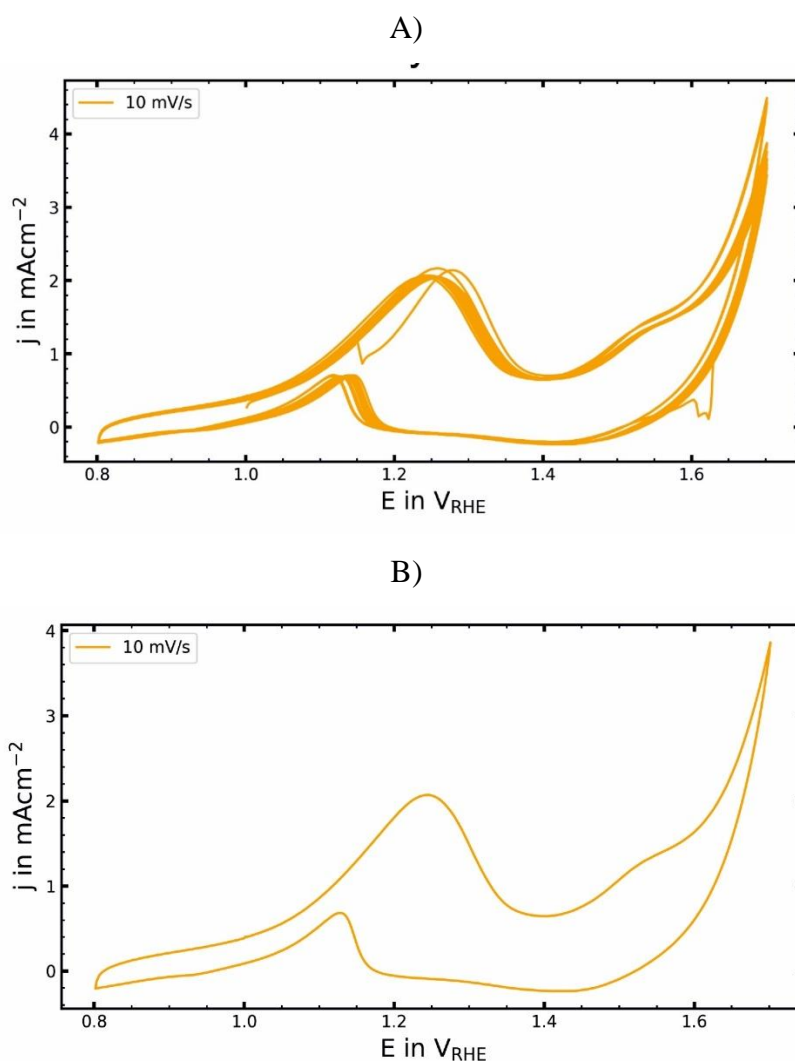
Rysunek 114. Z lewej strony przedstawiona jest krzywa cyklicznej voltamperometrii z wykonana z prędkością skanowania 10 mV/s, w zakresie 0.95 - 1.75 E versus standardowej elektrodzie wodorowej; z Prawej strony znajduje się cykl 2 czarna linia oraz jego 10-krotne powiększenie – przerywana linia.

W potencjałach poniżej 0.8 V_{RHE} warstwa katalizatora jest mniej stabilna i ulega procesowi roztwarzania. Aby uniknąć tego procesu pomiary nie są prowadzone w niższych potencjałach. Próbkę po pomiarach w niższych potencjałach przedstawia Rysunek 115. Jak widać na nim duża część filmu uległa rozpuszczeniu i jedynie niewielka część katalizatora pozostała na powierzchni monokryształu złota.



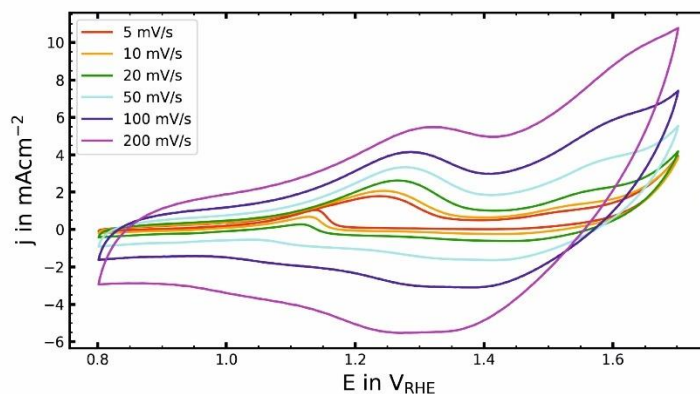
Rysunek 115. Próbka po pomiarach elektrochemicznych w zakresie potencjałów 0.6 - 1.8 V vs RHE.

Kolejnym krokiem były badania elektrochemiczne w trakcie elektro-utleniania etylenu glikolowego. Elektrolit składał się z 0.1 M NaOH ($\text{pH} = 13$) oraz dwóch stężeń glikolu etylenowego: 0.1 M oraz 0.5 M, podobnie do przypadków wcześniej opisanych w literaturze [136, 137]. Prędkość wymiany elektrolitu wynosiła $5 \mu\text{L/s}$. Badania przeprowadzone były w zakresie potencjałów $0.8 - 1.8 V_{\text{RHE}}$. CV były uzyskiwane przy prędkości skanowania 10 mV/s . W cyklu anodowym obserwowany jest pierwszy szeroki pik pochodzący od procesu utleniania glikolu etylenowego w zakresie potencjałów $1.1 - 1.4 V_{\text{RHE}}$, następnie obserwowany jest pik utleniania kobaltu przy potencjale ok. $1.5 V_{\text{RHE}}$ i proces OER z drastycznym wzrostem gęstości prądu. W cyklu odwrotnym obserwuje się słaby pik redukcji kobaltu, przy około $1.45 V_{\text{RHE}}$, a następnie drugi pik utleniania pochodzący od procesu utleniania glikolu etylenowego. Na Rysunku 116A przedstawione jest nałożenie 10 cykli utleniania i redukcji glikolu etylenowego (0.1 M) oraz B) powiększenie skanu numer 2. Wartość gęstości prądu dla pierwszego piku utleniania glikolu etylenowego wynosi ok. 2 mAcm^{-2} i jest przynajmniej trzy razy wyższy od prądu w odwrotnym procesie wynoszącym ok. 0.6 mAcm^{-2} . Proces utleniania jest stabilny i powtarzalny. Obecność dwóch pików utleniania alkoholu jest powszechnie obserwowana [138-140]. Pierwszy pik utleniania odpowiada za utlenianie chemisorbowanych cząsteczek alkoholu, gdzie pik w czasie skanu wstecz odpowiada za utlenienia nie kompletnie utlenionych rodzajów węglowodorów powstałych w pierwszym procesie utleniania.



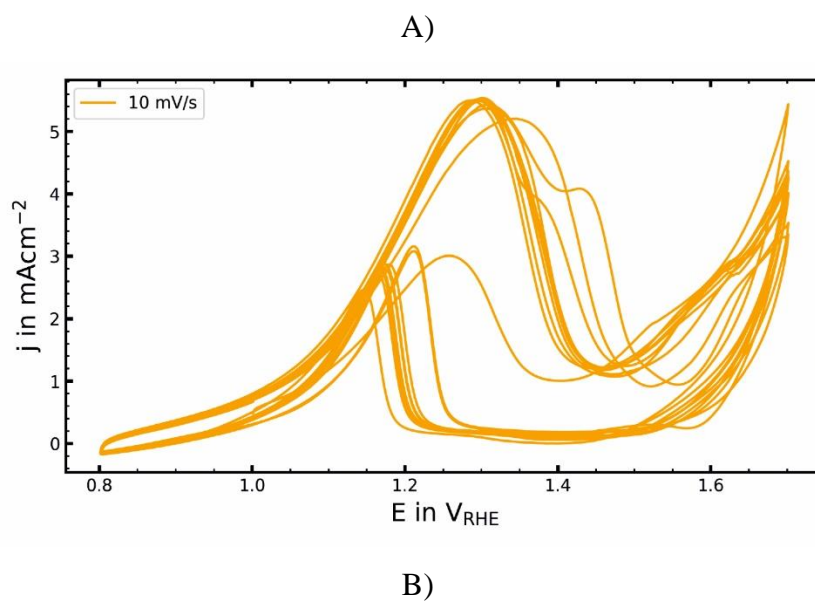
Rysunek 116. A) Cykl dziesięciu skanów CV w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.1 M EG w zakresie potencjałów 0.8 - 1.8 V z prędkością 10 mV/s; B) przedstawia drugi cykl CV.

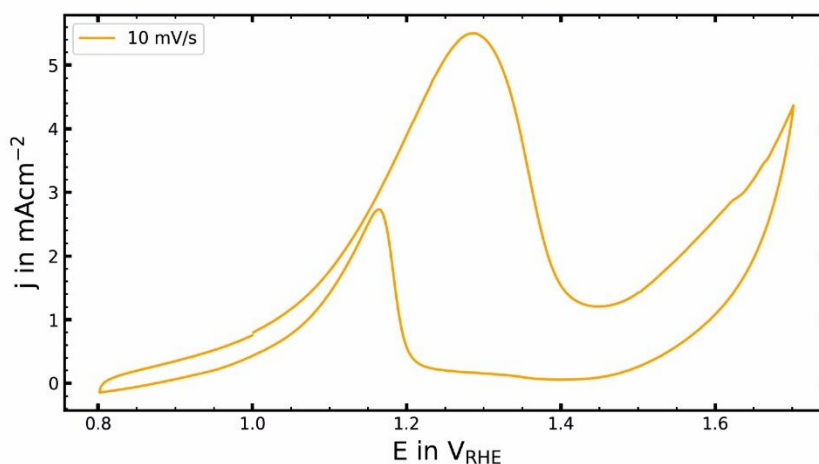
Również został zbadany efekt szybkości skanowania w zakresie 5 – 200 mV/s, Rysunek 117. Obserwowana jest tendencja: wraz ze wzrostem prędkości skanowania potencjału, pik anodowy nie ulega przesunięciu, a jego intensywność wzrasta. Wartości pierwiastka anodowego i katodowego prądu są liniową zależnością wraz z prędkością skanowania, co wskazuje, że proces jest procesem dyfuzyjnym.



Rysunek 117. Wpływ prędkości skanowania potencjału w zakresie 5 - 200 mV/s na piki utleniania glikolu etylenowego w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.1 M EG.

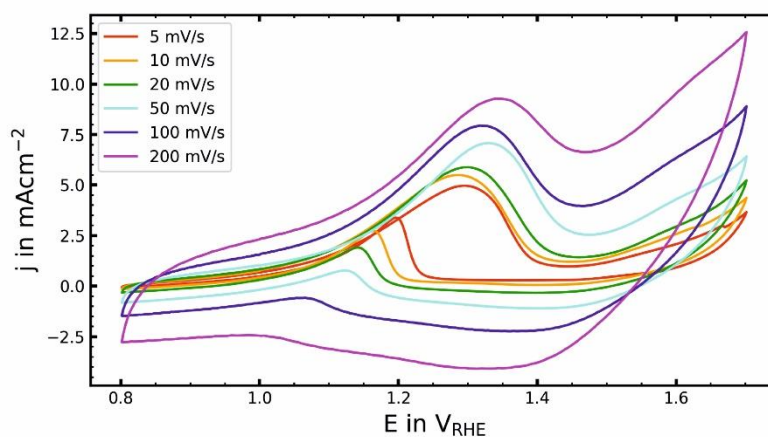
W przypadku stężenia elektrolitu 0.5 M EG obserwowano krzywe CV przedstawione na Rysunku 118A. Widać o wiele większe zmiany w cyklu 10 skanów, jednak możliwe, że pochodziły one jedynie od systemu, który ulegał ponownej stabilizacji ze względu na zmianę elektrolitu w systemie pomp strzykawkowych. Ponownie, jak w poprzednio opisanym przypadku obserwujemy te same sygnały w trakcie procesu anodowego oraz katodowego, z tym wyjątkiem, że prądy są znacznie wyższe. Dla procesu anodowego utleniania alkoholu gęstość prądu wynosiła ok. 5.5 mAcm^{-2} , a pik utleniania w procesie odwrotnym był ok. 2 razy mniejszy i wynosił ok. 2.5 mAcm^{-2} .





Rysunek 118. A) Cykl dziesięciu skanów CV w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.5 M EG w zakresie potencjałów 0.8 - 1.8 V z prędkością 10 mV/s; B) przedstawia drugi cykl CV.

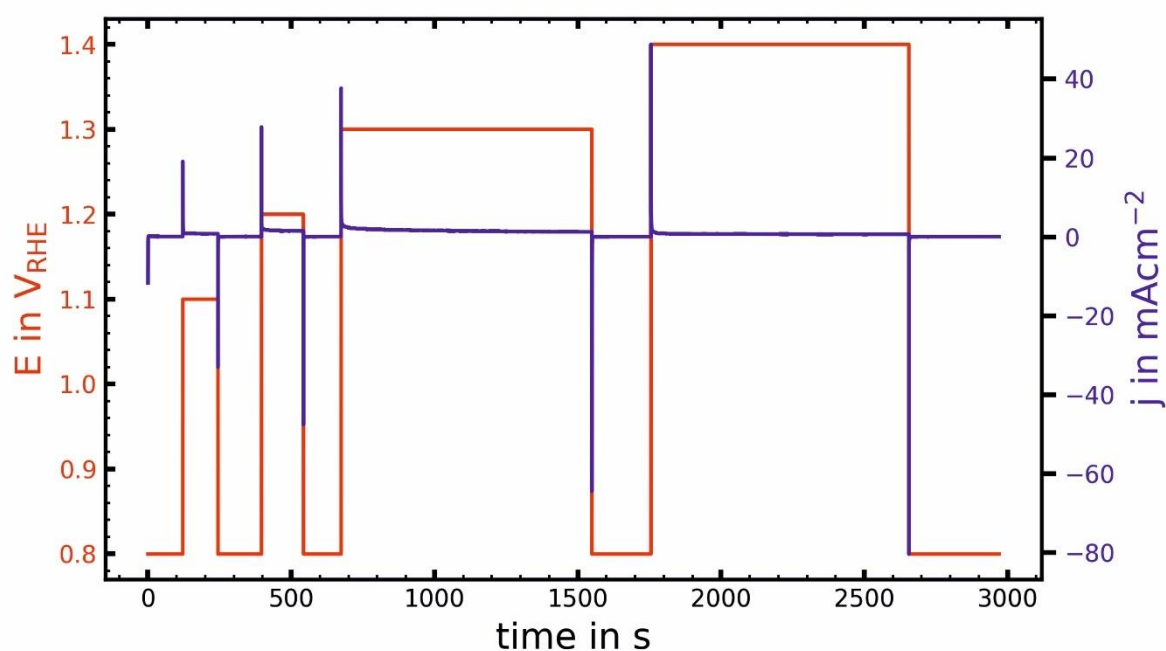
Ponownie przeprowadzone były badania zależności prędkości zmiany potencjału na piki utleniania alkoholu. Tendencja również w tym przypadku jest podobna, z tym, że obserwujemy przesunięcia się potencjałów utleniania alkoholi jednak przypisujemy to do ciągłego stabilizowania się układu w procesie ciągłej wymiany elektrolitu (Rysunek 119).



Rysunek 119. Wpływ prędkości skanowania potencjału w zakresie 5 - 200 mV/s na piki utleniania glikolu etylenowego w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.5 M EG.

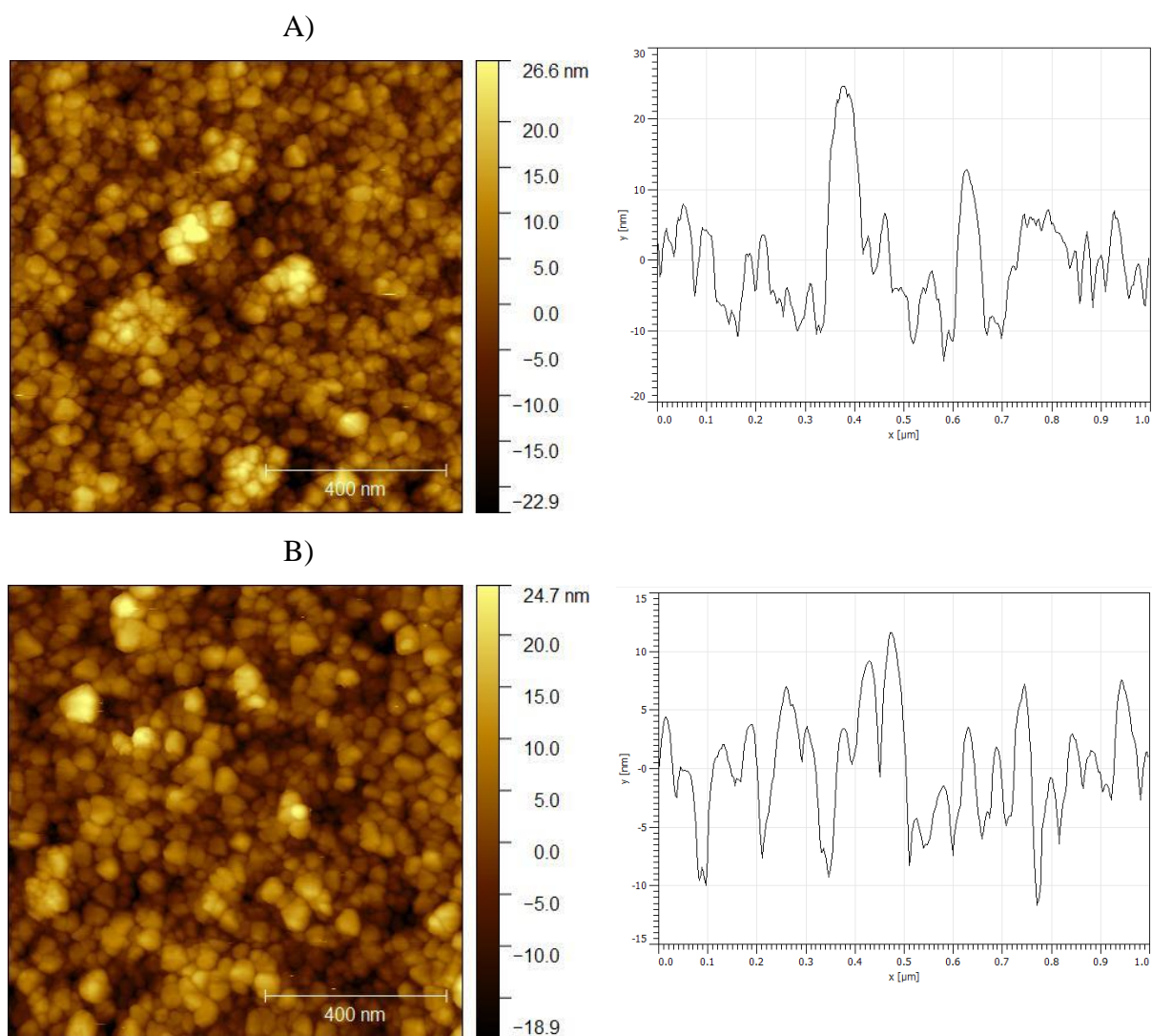
Oprócz tego wykonano krzywą chronoamperometryczną dla elektrolitu 0.1 M NaOH + 0.5 M EG, aby dodatkowo ocenić stabilność katalizatora. Sprawdzono zachowanie się katalizatora w czterech potencjałach, które odpowiadają potencjałom w trakcie procesu elektro-utleniania

glikolu etylenowego: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 V_{RHE} , Rysunek 120. Potencjał był utrzymywany do momentu osiągnięcia *platou*, następnie powracano do potencjału 0.8 V_{RHE} i aplikowano następny potencjał. W pierwszych sekundach katalizator wykazuje szybki spadek gęstości prądu w wyniku konsumpcji cząstek z podwójnej warstwie elektronowej [141], po czym obserwowana jest stała wartość gęstości prądu. Zachowanie to związane jest z krzywymi procesów dyfuzyjnych.



Rysunek 120. Chronoamperogram dla potencjałów 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 V_{RHE} w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.5 M glikol etylenowy.

Po przeprowadzonych badaniach elektrochemicznych próbka została ponownie zmierzona przy zastosowanie mikroskopu AFM w celu oszacowania, czy zaszły widoczne zmiany morfologiczne. Obraz próbki przed pomiarami elektrochemicznymi przedstawiony jest na Rysunku 121A, i po badaniach elektrochemicznych B. Na podstawie obrazów przed i po nie widać istotnych zmian strukturalnych próbki.

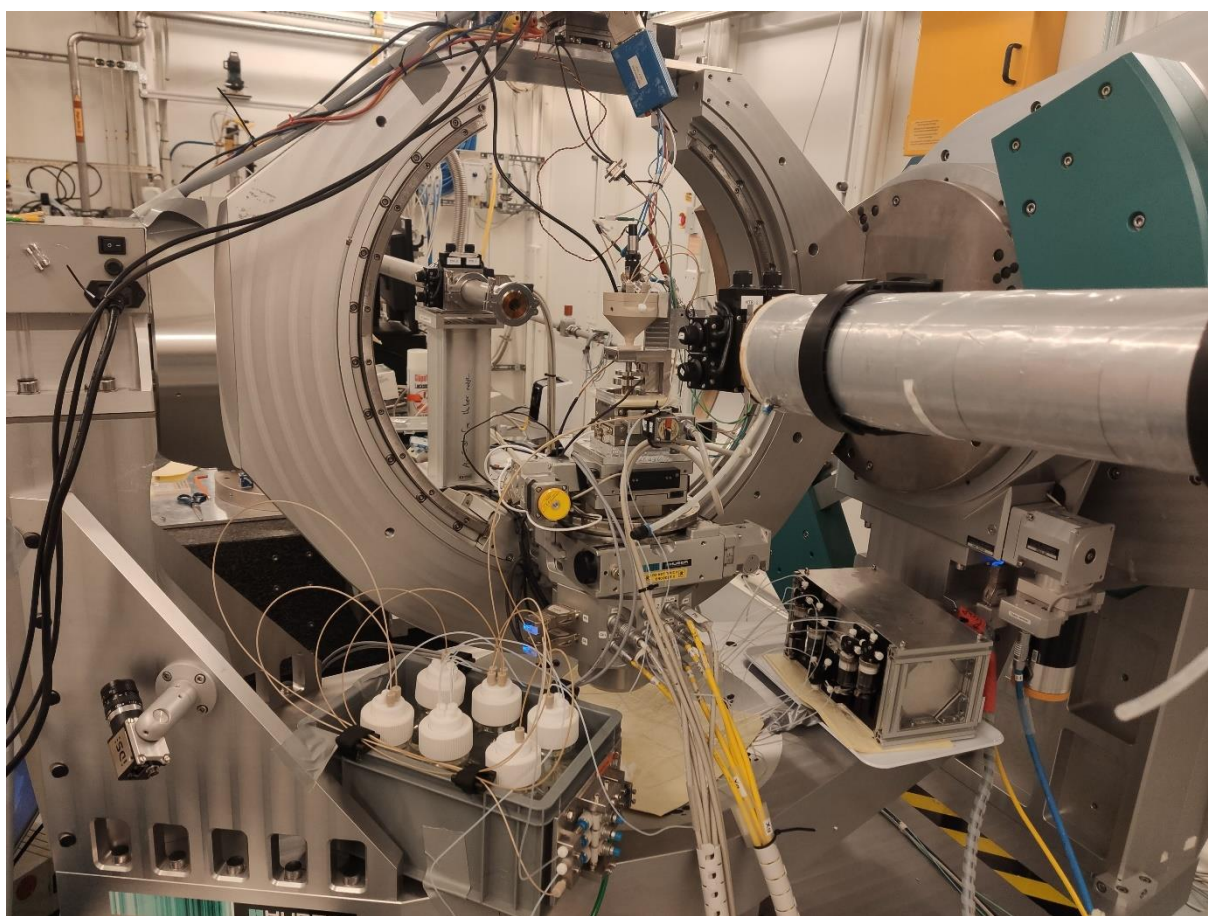


Rysunek 121. A) obraz AFM 1 μm x 1 μm próbki przed pomiarami elektrochemicznymi oraz B) po pomiarach elektrochemicznych wraz z odpowiadającymi im profilami wysokości.

Badania *operando* SXRД elektro-utleniania glikolu etylenowego

Badania SXRД były przeprowadzone w synchrotronie DESY na wiązce P23 z fotonami o energii 22.5 keV, strumieniem 6.6×10^{10} c/s, o wymiarach 250 (H) x 50 (V) μm . Pomiary przeprowadzone były na dyfraktometrze 6-cio kołowym (HUBER) z kołyską Eulerowską w geometrii horyzontalnej, aby zminimalizować straty intensywności spowodowane absorpcją promieniowania rentgenowskiego przez elektrolit stosowano kąt padania 1° , aby zapewnić stały footprint wiązki w różnych temperaturach. Jako detektor stosowany był detektor 2D 750k GaAs LAMBDA. Badania SXRД cienkich warstw Co_3O_4

przeprowadzone były w elektrolitach 0.1 M NaOH + 0.1 M EG, 0.1 M NaOH + 0.5 M EG, 0.1 M NaOH + 2 M EG w opisaney w poprzedniej części celi do badań *operando* SXR. Sprawdzono również zależność od temperatury: RT, 50 °C i 70 °C. Pomiary prowadzono poprzez obserwacje profilu horyzontalnego i wertykalnego refleksu Bragg'owskiego tlenku kobaltu w trakcie cykli elektro-utleniania glikolu etylenowego. Elektrolit był ciągle wymieniany z prędkością 5 $\mu\text{L/s}$ przez zastosowanie systemu pomp. Układ jak i elektrolity były ciągle przedmuchiwane gazem obojętnym - Ar. Zdjęcie złożonego układu do pomiarów SXR przedstawia Rysunek 122.



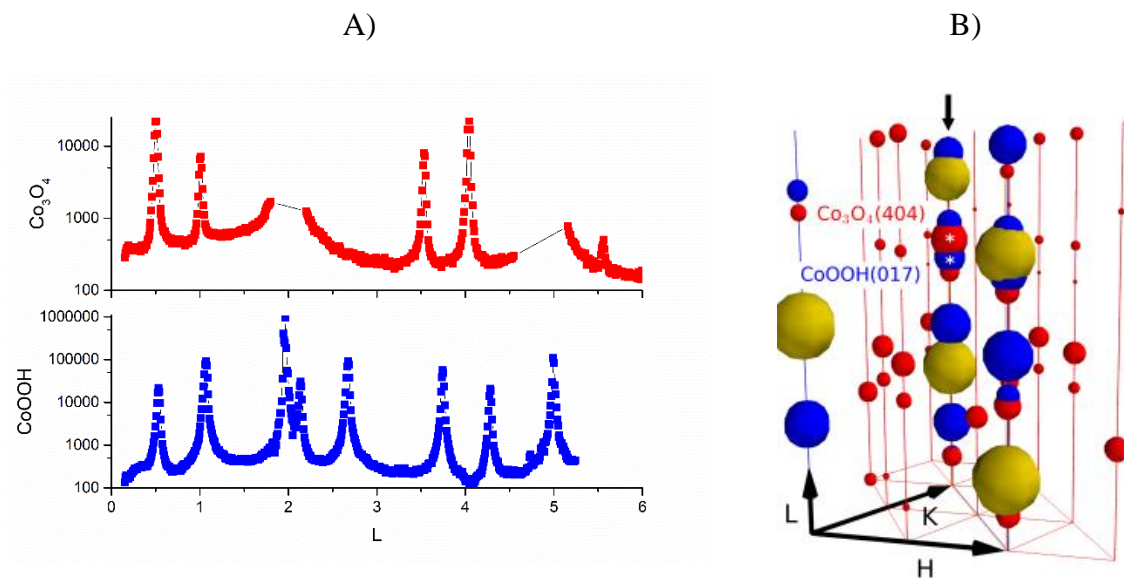
Rysunek 122. Układ do pomiarów elektro-utleniania glikolu etylenowego na powierzchni filmu $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$.

W pierwszym kroku pomiarowym próbkę centrowano w wiązce promieniowania. Próbkę w pozycji wszystkich kół dyfraktometru 0° ustawiano w połowie intensywności wiązki, następnie ustawiano pozycje x i y próbki w kątach φ 0° i 80° (80° było maksymalną wartością kąta φ o jaki można było rotować cele do pomiarów ze względu na połączenia celi

str. 188

pomiarowej z innymi układami), na koniec powtarzano centrowanie w geometrii odbicia przy kątach $\omega = 1^\circ$ i $\delta = 2^\circ$. Gdy próbka była wycentrowana przechodzono do poszukiwań refleksu Au (015) oraz $(\bar{1}11)$ i na podstawie położenia tych refleksów wyznaczona była macierz orientacji (UB matrix).

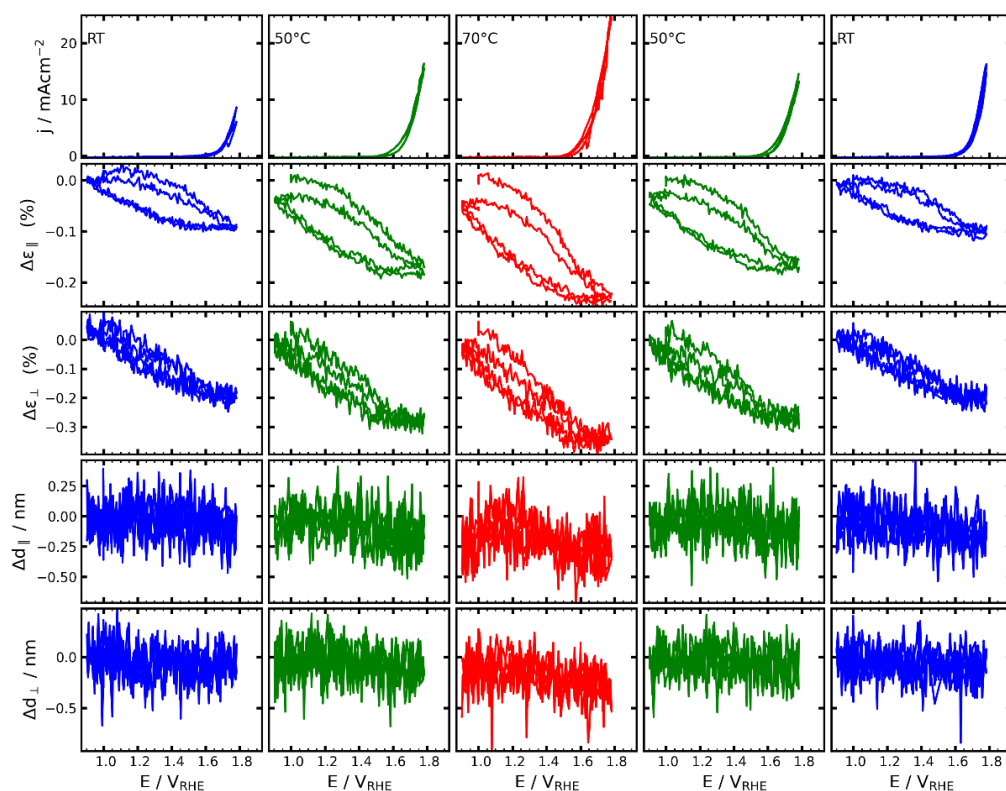
Pomiary rozpoczynano od skanu kierunku 011, w którym znajdują się refleksy pochodzące od substratu jak i faz tlenku kobaltu oraz oksywodorotlenku kobaltu – Rysunek 123B. Skan 011 próbki z warstwą tlenku kobaltu przedstawiony jest na Rysunku 123A (czerwony) oraz oksywodorotlenku kobaltu (niebieski). Otrzymane skany zgadzają się z wartościami literaturowymi. Dla otrzymanych próbek nie obserwuje się innych faz tlenku Co lub innej orientacji, oznacza to, że depozyt jest czysty i idealnie epitaksjalny w stosunku do powierzchni substratu Au(111).



Rysunek 123. A) L skan próbki z filmem Co_3O_4 (czerwony) oraz próbki z warstwą CoOOH (niebieski); B) Schemat sieci odwrotnej pokazujący refleksy Bragg'owskie oraz truncation rod kryształu Au(111) (żółty), Co_3O_4 (czerwony), CoOOH (niebieski), Osie H, K i L wskazują sieć heksagonalną kryształu Au(111). Strzałka przedstawia kierunek przeprowadzonych skanów.

Po przeprowadzonych skanach w kierunku l , celkę do pomiarów wypełniano elektrolitem, początkowo czystym 0.1 M NaOH i rozpoczynano ciągłą wymianę elektrolitu z prędkością 5 $\mu\text{L/s}$. Pomiary dla fazy Co_3O_4 prowadzone były na refleksach Bragg'owskich (404) oraz

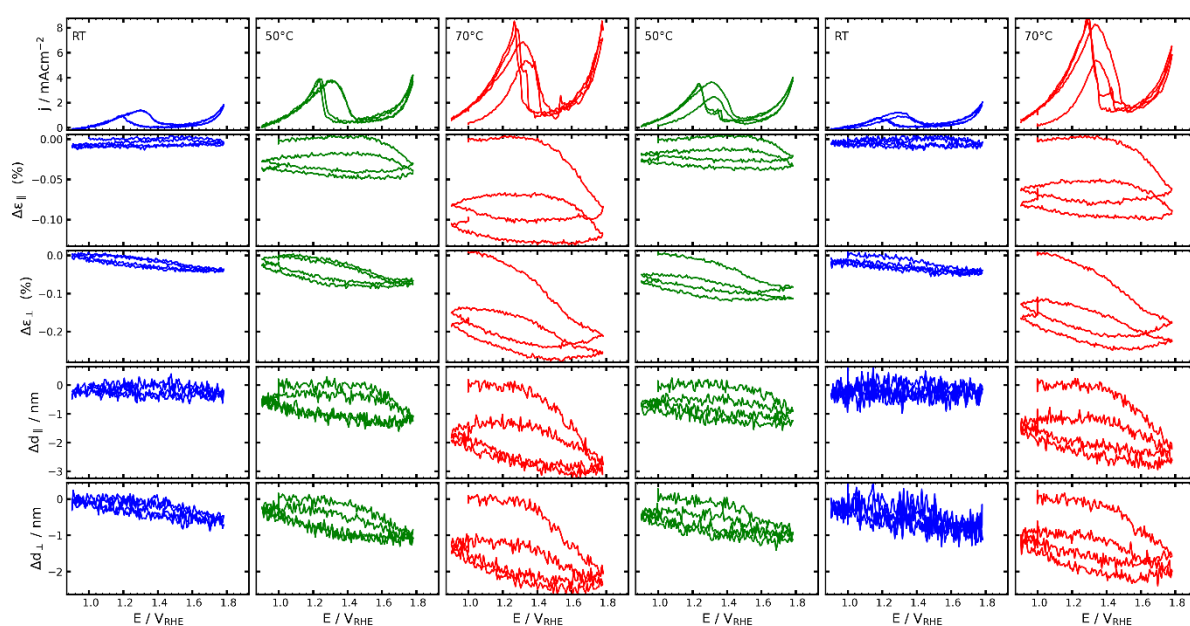
(11 $\bar{1}$ 3). Gdy dyfraktometr był ustawiony w geometrii odpowiedniego refleksu Bragg'owskiego rozpoczynano CV (skan CV była wykonywany dwa razy w trakcie pomiaru XRD) i skan refleksu w czasie z rejestracją refleksu co sekundę. Próbkę następnie ogrzewano do temperatury 40 °C i powtarzano CV oraz skan i analogicznie do 70 °C i z powrotem do RT (próbka po każdej zmianie temperatury była ponownie centrowana). Rysunek 124 przedstawia wynik powyżej omówionego pomiaru. Panel pierwszy od góry przedstawia skan CV, następnie pokazane są zmiany w naprężeniu w płaszczyźnie i poza-płaszczyzną, a po nim pokazane są zmiany w rozmiarach krystalitów w płaszczyźnie i poza-płaszczyzną. Faza Co₃O₄ w trakcie CV obserwuje się odwracalne zmiany w naprężeniu w płaszczyźnie i poza nią. Skan CV w kierunku dodatnich potencjałów i wstecz wykazuje histerezę. Oba naprężenia zmniejszają się w kierunku dodatnich potencjałów, wskazując na zmianę objętość komórki elementarnej o 0.1 % do ok 0.2 % w zależności od temperatury. Zmiany są anizotropowe ($\Delta\varepsilon_{\perp} > \Delta\varepsilon_{\parallel}$), co nie jest zaskakujące ze względu, że wyspy tlenku są w silnie zależne od parametrów strukturalnych substratu (epitaksja). W poniższych skanach nie widać wyraźnych zmian w wartościach d – wysokości i wielkości krystalitów badanego filmu.



Rysunek 124. Skany w refleksu Co_3O_4 z obserwowanymi zmianami parametrów w zależności od potencjału w roztworze elektrolitu 0.1 M NaOH, w różnych temperaturach. Prędkość skanowania 5 mV/s.

Następnie analogiczne pomiary zostały przeprowadzone z elektrolitem 0.1 M NaOH + 0.5 M EG, Rysunek 125. Skany przeprowadzone w temperaturze pokojowej nie wykazują dużych zmian parametrów strukturalnych. Jednak ogrzanie próbki do 50 °C, widać znaczący wzrost piku w skanie powrotnym CV, który odpowiada za reakcje utleniania cząstek otrzymanych po pierwszym procesie utleniania. W tym skanie widoczne są zmiany d , rzędu 1 nm. Zmiany w kierunku prostopadłym sugerują, że 1 nm warstwy Co_3O_4 ulega przemianie do innej fazy[142]. Zmiany w wartościach w płaszczyźnie sugerują, że w tym przypadku na bokach kryształitów jest następuje analogiczna zmiana w kierunku wertykalnym. Skanowanie powrotne do potencjału -0.8 V odwraca te zmiany. Oznacza to kompletne odwrócenie procesu tworzenia się „skin layer” z powrotem do czystej fazy krystalicznej Co_3O_4 bez żadnych strat w materiale. Ponownie obserwowana jest pewna histereza. W temperaturze 70 °C, próbka wykazywała mniejszą powtarzalność zmian równocześnie z dużym przesunięciem w wartościach naprężenia w trakcie pierwszego CV, po czym próbka staje się bardziej powtarzalna. Wraz ze wzrostem temperatury widzimy dalszy wzrost w efektywności procesu elektro-utleniania alkoholu. Zakładając, jako pomiar referencyjny drugi skan CV zmiany w

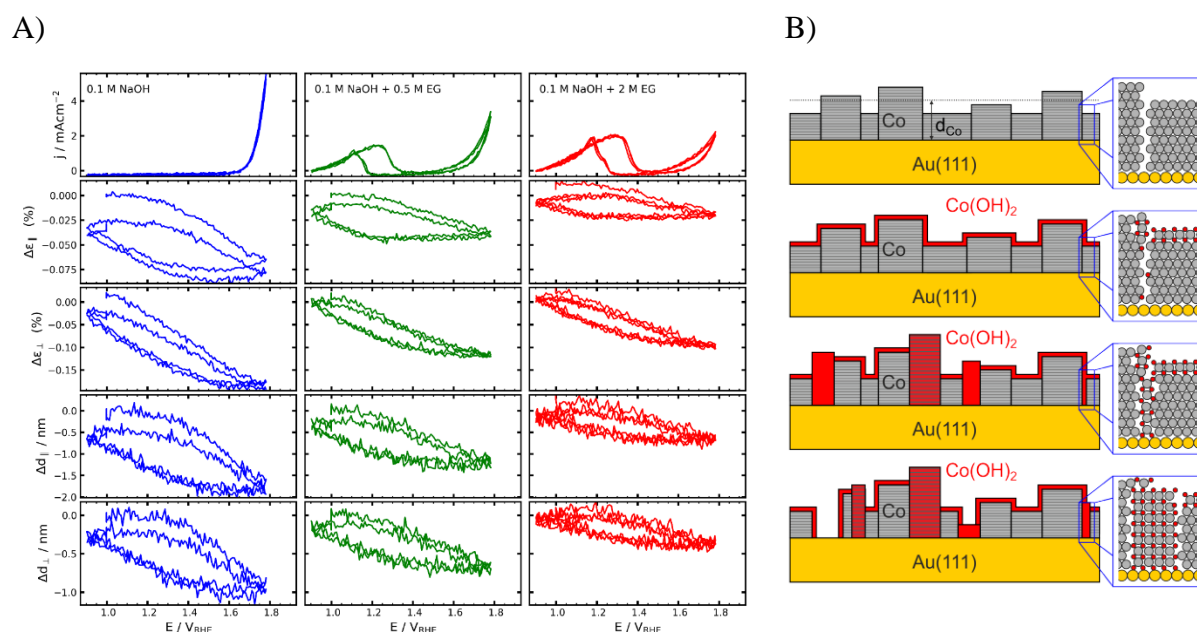
parametrach strukturalnych są bardzo zbliżone do tych obserwowanych w poprzedniej temperaturze, przy jednoczesnym wzroście efektywności samego procesu utleniania. W wyniku następnie chłodzenia próbki do 50 °C i temperatury pokojowej obserwować można analogiczne zmiany strukturalne dla wcześniejszych pomiarów w w/w warunkach. Ponowna próba ogrzania próbki do 70 °C daje identyczny rezultat, jak w przypadku wcześniejszego procesu ogrzewania próbki.



Rysunek 125. Zmiany parametrów strukturalnych Co_3O_4 w trakcie skanów potencjału w zależności od temperatury w elektrolicie 0.1 M NaOH + 0.5 M EG. Prędkość skanowania 5 mV/s.

Kolejną zbadaną kwestią był wpływ stężenia glikolu etylenowego na formowanie się „skin layer” na powierzchni cienkiej warstwy Co_3O_4 . W tym celu porównano skany przeprowadzone w następujących elektrolitach: 0.1 M NaOH, 0.1M NaOH + 0.5 M EG oraz 0.1 M NaOH + 2 M EG. Wynik tych pomiarów przedstawiony jest na Rysunku 126A. Porównując zmiany parametrów strukturalnych filmu tlenku kobaltu widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego tworzenie się „skin layer” jest coraz to bardziej zatrzymywane. Proces formowania się „skin layer” na warstwie Co_3O_4 przedstawiony jest na Rysunku 126B. Przedstawia on proces zastępowania cienkiej warstwy tlenku spinelu przez warstwę $\text{Co}(\text{OH})_2$, przy założeniu, że proces ten zachodzi w większym stopniu w płaszczyźnie (na bokach kryształitów). W czystym elektrolicie 0.1 M NaOH obserwuje się

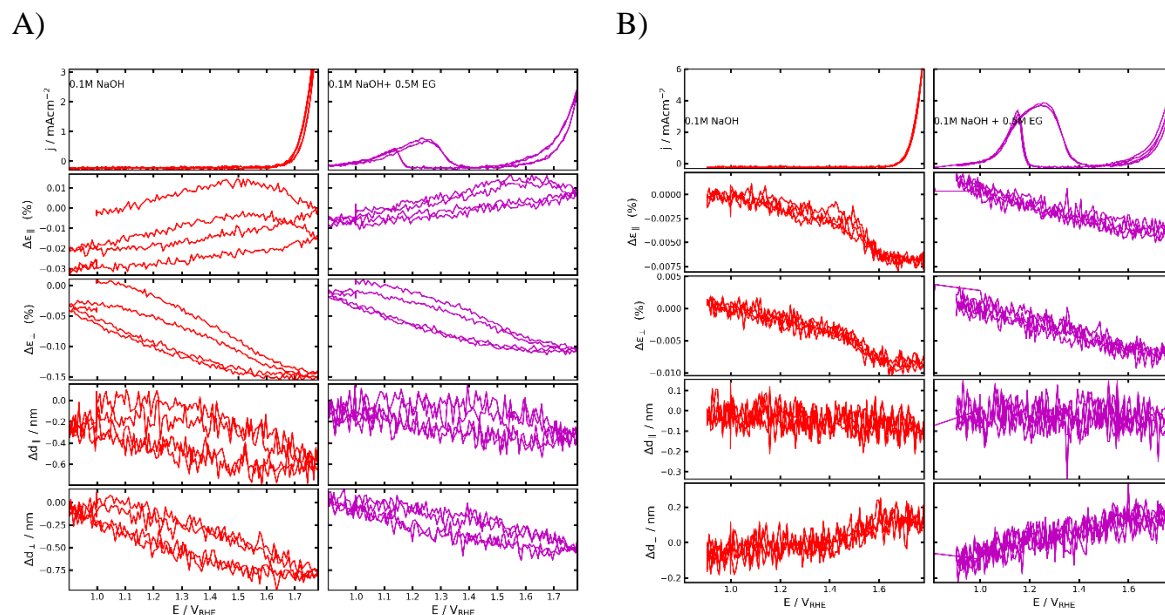
tworzenie się warstwy około 1 nm oraz grubszej warstwy w płaszczyźnie, gdzie film powstaje na bokach krystalitów ok. 2 nm. W momencie zmiany elektrolitu na elektrolit zawierający 0.5 M glikolu etylenowego zmiany te stają się mniejsze, mianowicie w płaszczyźnie jest to ok. 1.3 nm a poza-płaszczyzną ok. 0.7 nm. Co więcej dalsze zwiększenie stężenia glikolu etylenowego w elektrolicie jeszcze bardziej wpływa na zahamowanie powyższego procesu w rezultacie zmiany parametry strukturalne zmieniają się w trakcie cyklu o ok. Δd_{\perp} 0.4 nm oraz Δd_{\parallel} 0.5 nm. Ograniczenie tworzenia się „skin layer” może być związane z chemiadsorpcją alkoholu na powierzchni katalizatora, ograniczającą możliwość zmian strukturalnych. Porównanie gęstości prądu otrzymanego w pikie utleniania GE w skanie anodowym pomiędzy stężeniami 0.5 M i 2 M GE nie wykazuje znaczących zmian. Widać natomiast zmniejszenie się prądu otrzymanego w wyniku OER, co może być związane z blokowaniem powierzchni elektrody przez alkohol lub zwiększającym się stosunkiem GE do NaOH.



Rysunek 126. A) Zmiany parametrów strukturalnych Co₃O₄ w trakcie skanów potencjału w zależności od składu elektrolitu. Prędkość skanowania 5 mV/s; B) proces tworzenia się „skin layer” na powierzchni Co₃O₄. Schemat przedstawia formowanie się cienkiej warstwy Co(IV) na powierzchni katalizatora oraz w płaszczyźnie (na bokach krystalitów).

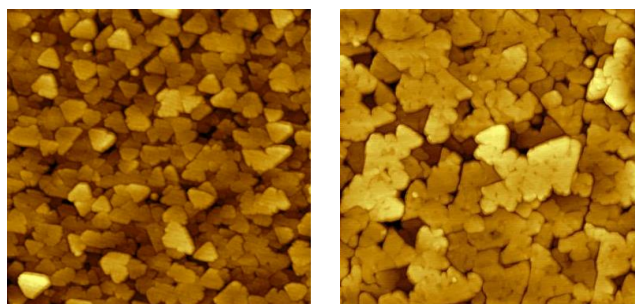
Ostatnim zbadanym parametrem na proces elektro-utleniania glikolu było wygrzanie próbki z warstwą katalizatora w 500 °C przez 2h. W wyniku tego procesu (Rysunek 127B) gęstość prądu utleniania glikolu etylenowego wzrosła przynajmniej trójrotnie oraz zanikła formacja

„skin layer” na powierzchni krystalicznego Co_3O_4 . Proces wygrzewania próbki spowodował także brak obecności histerezy w zmianach parametrów strukturalnych warstwy.



Rysunek 127. Porównanie zmian parametrów strukturalnych próbki przed A) i po B) 2h wygrzewaniu w 500 °C.

Próbkę przed i po wygrzewaniu porównano na Rysunku 128, także pod kątem zmian morfologicznych stosując AFM. Próbka przed i po przedstawia charakterystyczną morfologię krystalicznego filmu tlenku kobaltu. Tlenek kobaltu jest stabilny w tej temperaturze i nie ulega żadnym procesom termicznego rozkładu. Jedynym procesem, który może zachodzić w stosowanej temperaturze jest proces odparowania pozostałości wody z próbki.



Rysunek 128. Porównanie obrazów AFM 1 μm x 1 μm próbki przed i po ogrzewaniu przez 2h w 500 °C.

Na podstawie badań zachowania się próbek w trakcie procesu utleniania glikolu etylowego nie został zaobserwowany bezpośredni wpływ formowania się „skin layer” na właściwości katalityczne utleniania glikolu etylenowego. Obserwowany jest za to istotny wpływ wygrzewania próbki na właściwości katalityczne. Istotne jest scharakteryzowanie zmian strukturalnych obecnych w próbce i połączenie ich z aktywnością katalityczną. Skany dyfrakcyjne nie pokazały obecności żadnej nowej fazy po procesie wygrzewania. Możliwe, że w wyniku tego procesu powierzchnia próbki ulega reorganizacji, co polepsza jej właściwości katalityczne.

Podsumowanie Pracy

Badania przedstawione w tej pracy skutecznie zbadały i rzuciły światło na skomplikowane zjawiska samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw w kontekście cząsteczek organicznych i tlenku kobaltu. Dzięki połączeniu technik eksperymentalnych i metod obliczeniowych uzyskano cenne spostrzeżenia, które wnoszą wkład w dziedzinę materiałoznawstwa.

Badanie procesów samoorganizacji ujawniło zdolność cząsteczek organicznych do układania się w złożone struktury, napędzane wzajemnym oddziaływaniem interakcji molekularnych i czynników zewnętrznych. Chociaż sam proces udało się z sukcesem opisać teoretycznie proces samoorganizacji cząsteczek obserwowany na podłożu amorficznym w eksperymentach HR-TEM nie jest wynikiem jednoznacznie wskazującym na sposób organizacji się cząsteczek związku **BHDB**. Dodatkowo eksperymentu na powierzchni krystalicznej z zastosowaniem skaningowej mikroskopii tunelowej przedstawiły proces tworzenia się agregatów, co prowadzi do wniosku, że cząsteczki tego związku silniej oddziałują ze sobą niż z powierzchnią substratu.

Dogłębnie zbadano polimorfizm kryształów, odkrywając wpływ energii konformacyjnej i energii sieci krystalicznej na stabilność i preferencje określonych form krystalicznych. Zrozumienie tego zapewnia podstawę do kontrolowania i manipulowania strukturami krystalicznymi, umożliwiając rozwój materiałów o pożądanymi właściwościami do różnych zastosowań. W tym celu badane były procesy organizacji cząsteczek w kryształach. Informacje o sposobie organizacji cząsteczek w kryształach są zwłaszcza istotne w procesie organizacji cząsteczek na powierzchni. Określone zostały warunki krystalizacji dla odmian polimorficznych związku **MBPF**, wpływ rozpuszczalnika i kluczowa rola konformacji cząsteczek w roztworze. W pracy opisane zostały interesujące oddziaływania halogenkowe, które mają szerokie spektrum zastosowań i zrozumienie natury tych oddziaływań jest kluczowe dla projektowania nowych materiałów.

Epitaksję, kluczowe zjawisko we wzroście cienkich warstw, badano w kontekście tlenku kobaltu. Zmiany strukturalne były rejestrowane podczas procesu utleniania alkoholu rzuciły światło na zachowanie i potencjał katalityczny cienkich warstw tego katalizatora. Odkrycia

przyczyniają się do rozwoju modelowych katalizatorów cienkowarstwowych i dostarczają cennych informacji na temat dynamiki wzrostu cienkich warstw w warunkach katalitycznych.

Zastosowanie obliczeń teorii funkcyjności gęstości (DFT) odegrało kluczową rolę w tych badaniach, umożliwiając przewidywanie struktur, energii i właściwości molekularnych. Włączenie empirycznych poprawek dyspersji, takich jak wersja D3 z tłumieniem Becke-Johnsona, zwiększyło dokładność i wiarygodność tych obliczeń, umożliwiając pełniejsze zrozumienie badanych systemów.

Znaczenie tych badań wykracza poza laboratorium. Spostrzeżenia zdobyte na temat samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw mają głębokie implikacje dla projektowania materiałów, procesów katalitycznych i konwersji energii. Przyczyniają się do rozwoju innowacyjnych materiałów o ulepszonych właściwościach i wydajności, odpowiadając na wyzwania społeczne i rozwijając technologie w różnych dziedzinach.

Praca doktorska, otwiera także nowe możliwości dla przyszłych badań. Wiedza i metodologie opracowane w podczas przeprowadzonych badań zapewniają solidne podstawy do dalszych badań i postępów w materiałoznawstwie. Przedstawione tutaj odkrycia mają charakter innowacyjny i mogą prowadzić do otrzymywania nowych materiałów, ulepszonych systemów katalitycznych i nowych technologii.

Lista Osiągnięć Naukowych

Publikacje Naukowe:

“Interplay between the crystal stability and the energy of the molecular conformation”

CrystEngComm, 2021, DOI: 10.1039/d0ce01673j, **IF** 3.756 z roku 2021 punkty ministerialne 100.

Dyk, K.; Baran, Ł.; Rzyśko, W.; Stankevič, M.; Kamiński, D.M.

Wkład: synteza organiczna, badania strukturalne, obliczenia teoretyczne, koncepcja, przygotowanie manuskryptu, metodologia.

“Influence of the substitution position in the tetratopic building blocks on the self-assembly process”

Journal of Molecular Liquids, 2021, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117074, **IF** 6.633 z roku 2021 punkty ministerialne 100 .

Baran, Ł.; **Dyk, K.**; Kamiński, D.M.; Stankevič, M.; Rzyśko, W.; Tarasewicz, D.; Zientarski, T.

Wkład: obliczenia teoretyczne, wizualizacja wyników.

“Solvent induced conformational polymorphism”

CrystEngComm, 2023, DOI: 10.1039/D2CE01681H, **IF** 3.756 z roku 2023 punkty ministerialne 100 .

Konrad Dyk; Vasyl Kinzhybalo; Grzegorz Czernel; Wojciech Grudziński; Yuriy Horak; Serhii Butenko; Daniel M. Kamiński

Wkład: badania strukturalne, obliczenia teoretyczne, koncepcja, wizualizacja wyników, przygotowanie manuskryptu, metodologia

“Bending the Bonds: Unveiling Halogen Interactions in Elastic Polymorph of 2,5-bis(3-Bromophenyl)furan”

Journal of Applied Crystallography, 2023, w recenzji, **IF** 6.1 z roku 2022, punkty ministerialne 100, w recenzji.

Dyk Konrad, Kamiński Daniel, Kinzhybalo Vasyl, Horak Yuriy, Butenko Serhii, Siczek Miłosz

Wkład: badania strukturalne, obliczenia teoretyczne, koncepcja, wizualizacja wyników, przygotowanie manuskryptu, metodologia

Wystąpienia konferencyjne:

Wystąpienie ustne na 62 Konwersatorium Krystalograficznym; „**Interplay between the crystal stability and the energy of the molecular conformation**”

Wystąpienie ustne na 63 Konwersatorium Krystalograficznym: „**Role of the molecular conformation on the polymorphism during crystal growth**”

Poster z badań własnych przedstawiony na 64 Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego pt. „**Polimorfizm i dehydratacja pochodnej pirolo[3,4-f]indolu**”

Poster z badań własnych przedstawiony na 64 Konwersatorium Krystalograficznym pt. „**Bending the Bonds: Unveiling Halogen Interactions in Elastic Polymorph of 2,5-bis(3-Bromophenyl)furan**”. Dodatkowo byłem odpowiedzialny za współorganizowanie wydarzenia.

Współautorstwo posteru na 244th ECS Meeting pt. „**Operando X-Ray Diffraction Studies of Co Oxide Model Catalysts during Alcohol Oxidation and Oxygen Evolution Reaction**”

Prowadzenie seminarium Oddziału Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN pt. „**Synteza i charakterystyka strukturalna cienkich filmów modelowego katalizatora CoOx oraz jego potencjalne zastosowanie w elektro-utlenianiu glikolu etylenowego**”

Aktywność Grantowa:

Staż naukowy w ramach projektu NAWA "UMCS Doctoral Schools - Your Success in Globalize World of Science", który realizowałem w terminie od 1 października 2022 do 31 marca 2023 w Instytucie Fizyki Teoretycznej i Doświadczalnej, Uniwersytetu w Kilonii (Niemcy) pod opieką prof. Olafa Magnussena.

Curriculum Vitae

Konrad Dyk Dane osobowe

E-mail
konrad095@gmail.com

Numer telefonu
533096080

Adres
Wrocław

Publikacje Naukowe

2022-12

Solvent induced conformational polymorphism

CrystEngComm

10.1039/D2CE01681H

2022-01

Influence of the substitution position in the tetrapotic building blocks on the self-assembly process

Journal of Molecular Liquids

10.1016/j.molliq.2021.117074

2021-02

Interplay between the crystal stability and the energy of the molecular conformation

CrystEngComm

10.1039/d0ce01673j

Bending the Bonds: Unveiling Halogen Interactions in Elastic Polymorph of 2,5-bis(3-Bromophenyl)furan

Journal of Applied Crystallography

w recenzji

Kursy

2018-07

Euromaster Measurement Science in Chemistry: On analytical science, metrology and accreditation

Euromaster Measurement Science in Chemistry consortium

- Identyfikowalność w pomiarach chemicznych i bioanalitycznych,
- Walidacja procedur pomiarowych,
- Ocena niepewności pomiaru w pomiarach chemicznych; niepewność i zgodność,
- Statystyka i podstawy statystyczne kalibracji,
- Standardowy system jakości ISO/IEC-17025 i ocena laboratoryjna.

2018-05

Estimation of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis

University of Tartu (Estonia)

- Podstawowe pojęcia związane z wynikami pomiarów i niepewnością pomiaru, w tym ich zastosowanie w analizie chemicznej
- Główne pojęcia i narzędzia matematyczne w szacowaniu niepewności
- Główne źródła niepewności pomiaru w analizie chemicznej
- Główne podejścia do szacowania niepewności pomiaru

2018-07

LC-MS Method Validation

University of Tartu (Estonia)

- Główne parametry wydajnościowe metod analitycznych
- Podstawowe pojęcia i narzędzia matematyczne stosowane w walidacji metod
- Główne podejścia do oceny parametrów wydajnościowych w przypadku analizy LC/MS

2023-07

8th International Summer School on Crystal Growth

University of Parma, Italy,

- Kinetyka i Termodynamiczne aspekty wzrostu kryształów,
- Klasyczna i nieklasyczna nukleacja,
- Lity wzrost kryształów,
- Epitaksja
- Wzrost nanokryształów,
- Modelowanie wzrostu kryształów,
- Powierzchnia i oddziaływanie międzyfazowe,
- Bio-kryształizacja,
- Polimorfizm.

Doświadczenie

2023-04 - obecnie

Chemik

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Wrocław

- Przygotowywanie próbek do analizy techniką PXRD,
- Wyznaczanie składu jakościowego próbek krystalicznych,
- Badania dyfrakcji rentgenowskiej w funkcji temperatury,
- Badania procesu krystalizacji kryształów molekularnych w trakcie szybkiej krystalizacji,
- Oznaczanie stopnia krystaliczności próbek proszkowych i faz stałych,
- Bieżące prace konserwacyjne dyfraktometru,
- Synteza nowych faz krystalicznych,
- Przygotowanie publikacji naukowych i wystąpień konferencyjnych.

2022-10 - 2023-04

Staż Badawczy

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, (Niemcy)

- Przygotowywanie epitaksjalnych filmów tlenku kobaltu na monokryształ złota,
- Charakteryzacja próbek technikami dyfrakcji powierzchniowej - wyznaczenie grubości warstw epitaksjalnych filmów przy użyciu rocking scans i reflektometrii rentgenowskiej,
- Charakterystyka morfologii warstw epitaksjalnych przy użyciu mikroskopii AFM,
- Badania jakości substratu złota przy zastosowaniu dyfrakcji powierzchniowej; określanie jakości monokryształu i chropowatości powierzchni,
- Badania elektrochemiczne i elektrokatalityczne otrzymanych warstw katalizatora w procesie utleniania glikolu etylenowego,
- Operando SXRD powstającej "skin layer" i na powierzchni katalizatora w procesie elektrochemicznym przy wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego na wiązce Petra III, DESY, Hamburg oraz korelacja powstającej warstwy z aktywnością katalityczną.

2021-11 - 2022-09

Chemik

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Wrocław

- Przygotowywanie próbek do analizy techniką PXRD,
- Wyznaczanie składu jakościowego próbek krystalicznych,
- Badania dyfrakcji rentgenowskiej w funkcji temperatury,
- Badania procesu krystalizacji kryształów molekularnych w trakcie szybkiej krystalizacji,
- Oznaczanie stopnia krystaliczności próbek proszkowych i faz stałych,
- Bieżące prace konserwacyjne dyfraktometru.

2019-06 - 2019-11

Staż - Chemik analityk

Olimp Labs, Dębica

- Obsługa chromatografu GC, HPLC z detektorami: UV/VIS, FL, LC-MS/MS, spektrofotometru UV/VIS, ICP-OES, AAS, DMA oraz aparatu do uwalniania substancji czynnych
- Przygotowanie próbek do analizy chromatograficznej
- Oznaczenia witamin, WWA, kofeiny EGCG, rutyny kreatyny itp. przy użyciu metod chromatograficznych według wewnętrznych norm
- Badania fizykochemiczne m.in. oznaczanie wody, białka, cukrów i tłuszczu
- Raportowanie wyników

2017-06 - 2017-10

Staż naukowy

University of Pecs, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, Pecs (Węgry)

- Badanie produktów reakcji Fentona z pochodnymi kwasu salicylowego,
- Przygotowanie próbek metodami ekstrakcji do analizy techniką HPLC, spektroskopii UV/VIS i LC/MS,
- Synteza organiczna pochodnych kwasu salicylowego.

Wykształcenie

2019-10 - obecnie

Nauki Chemiczne, Doktorant

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

- Praca doktorska pod tytułem: "Rozwikłanie wzajemnego oddziaływania samoorganizacji, polimorfizmu kryształów, epitaksji i wzrostu cienkich warstw: wgląd w projektowanie materiałów i zastosowania katalityczne".
- Stworzenie struktury chemicznej związku o właściwościach przewidzianych teoretycznie, i kwantowych,
 - Modelowanie cząsteczek in silico z wykorzystaniem metod symulacji komputerowych głównie metod klasycznych i kwantowych,
 - Opracowanie syntezy i synteza organiczna i oczyszczanie (czystość powyżej 99%) i charakterystyka spektroskopowa otrzymanych nowych związków organicznych
 - Opracowanie metody przygotowania oraz charakterystyka powierzchni substratu wybranego do depozycji,
 - Kryształizacja i badania samoorganizacji cząsteczek w kryształach (układ trójwymiarowy)
 - Badania powierzchniowe otrzymanych somoorganizujących się struktur dwuwymiarowych z zastosowaniem różnych technik badawczych (metody dyfrakcyjne i mikroskopowe),
 - Korelacja otrzymanych wyników eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi i poprawa modelu, który lepiej pozwoli przewidywać powstające struktury dwuwymiarowe.

2014-10 - 2019-10

Chemia Kryminalistyczna, Magister

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

- Aktywny członek dwóch kół naukowych na Wydziale Chemii UMCS,
- Czterokrotny stypendysta Naukowego Stypendium Rektora,
- Dwukrotny Stypendysta Stypendium dla najzdolniejszych Studentów Marszałka Województwa Lubelskiego,
- Laureat III Ogólnopolskiej Olimpiady Krytalograficznej.

Języki obce

Język Angielski - C1

Język Polski - C1

Podziękowania

Chciałbym serdecznie podziękować:

Dr hab. Danielowi Kamińskiemu mojemu promotorowi za umożliwienie mi pracy nad tym ekscytującym projektem. Jego wskazówki i ciągłe wsparcie w połączeniu z rozległą wiedzą były nieocenione.

Dr hab. Wojciechowi Rżysko za merytoryczne wsparcie, cenne uwagi i pomoc w przeprowadzeniu symulacji dynamiki molekularnej.

Dr. Łukaszowi Baranowi za merytoryczne dyskusje nad aspektami teoretycznej organizacji cząsteczek organicznych i owocną współpracę naukową w trakcie studiów doktoranckich.

Dr hab. Markowi Stankievičowi za pomoc w zgłębianiu syntezy organicznej i cierpliwość na każdym etapie prowadzenia eksperymentu.

Dr Grzegorzowi Słowikowi za pomoc i przedstawienie metodyki pomiarów przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Dr Vasyłowi Kinzhybalo za merytoryczne dyskusje i wsparcie w trakcie pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych.

Prof. Olafowi Magnussenowi za cudowny staż naukowy odbytu w jego grupie badawczej w trakcie stażu badawczego w Niemczech oraz synchrotronie DESY.

Dr Joahimowi Stettnerze za zgłębianie zasad dyfrakcji powierzchniowej, dyskusje naukowe i merytoryczne dyskusje nad problemami badawczymi metod dyfrakcji powierzchniowej.

Prof. Fuad Marounowi za wspaniały czas i wspólne badania w trakcie czasu pomiarowego w synchrotronie DESY.

Dr hab. Piotrowi Borowskiemu za przygotowanie teoretyczne do obliczeń kwantowych.

Prof. Annie Kozioł za zbudowanie wspaniałych podstaw do bycia młodym krystalografem.

Serdecznie chciałbym podziękować administracji Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UMCS. Pani Magdzie Wątróbce oraz Annie Jędrzejowskiej za pomoc w codziennych problemach doktoranta i nieocenione wsparcie w każdej trudnej sytuacji.

Dyrektor SDNŚiP UMCS Dr hab. Aleksandrze Szczes za wyrozumiałość, wsparcie i pomoc w ciężkich sytuacjach.

Chciałbym bardzo podziękować na końcu mojej rodzinie oraz narzeczonemu za codzienne wspieranie mnie, poświęcenia i wiarę we mnie przez 4 lata doktoratu.

Spis Rysunków

RYSUNEK 1. SZEŚĆ KLAS KONWENCJONALNYCH MATERIAŁÓW.....	4
RYSUNEK 2. GŁÓWNE GAŁĘZIE ZASTOSOWAŃ NOWYCH MATERIAŁÓW.....	6
RYSUNEK 3. OBRAZ AFM CZĄSTECZEK DIIMIDU NAFTALENOTETRAKARBOKSYLOWEGO NA POWIERZCHNI SREBRA ODDZIAŁUJĄCYCH WIĄZANAMI WODOROWYMI W TEMPERATURZE 77 K [11].	8
RYSUNEK 4. POLIMORFIZM NA PRZYKŁADZIE KRYSZTAŁÓW REF. CODE TEPHTH W BAZIE CSD [13].	8
RYSUNEK 5. EPITAKSJALNY WZROST KRYSZTAŁÓW RUTYLU NA HEMATYCIE O DŁUGOŚCI PRAWIE 6 CM. BAHIA, BRAZYLIA. [DOSTĘP 26.05.2023 HTTPS://WWW.WIKIWAND.COM/EN/EPITAXY].	9
RYSUNEK 6. USTRUKTURYZOWANA WARSTWA W UKŁADZIE SCALONYM [19].	10
RYSUNEK 7. PRZEKROJE POPRZECZNE TRZECH GŁÓWNYCH MECHANIZMÓW WZROSTU CIENKOWARSTWOWEGO, A) VOLMER’A-WEBER’A (VW: TWORZENIE WYSP), B) FRANK’A-VAN DER MERWE (FM: WARSTWA PO WARSTWIE) ORAZ C) STRANSKI-KRASTANOV (SK: WARSTWA-PLUS-WYSPA). KAŻDY TRYB JEST POKAZANY DLA KILKU RÓŻNYCH WIELKOŚCI POKRYCIA POWIERZCHNI, Θ	20
RYSUNEK 8. SCHEMAT PRYMITYWNEJ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ KRYSZTAŁU. KOMÓRKA ZDEFINIOWANA JEST PRZEZ RÓWNOLEGŁOŚCIAN ZDEFINIOWANY WEKTORAMI A_1 , A_2 I A_3 . WEKTORY POSIADAJĄ ODPOWIEDNIO NORMALNE A , B , C . Z KOMBINACJĄ KĄTÓW $A = (A_2, A_3)$, $B = (A_1, A_3)$ ORAZ $\Gamma = (A_1, A_2)$ MOŻNA ZDEFINIOWAĆ DOWOLNĄ SIEĆ.....	29
RYSUNEK 9. RYSUNEK ILUSTRUJE SCHEMATYCZNE PRZEDSTAWIENIE ELEMENTU OBJĘTOŚCI D^3R UŻYTEGO W CAŁKOWANIU OPISANYM W RÓWNANIU 4. ELEMENT OBJĘTOŚCI JEST OKREŚLONY PRZEZ SUMĘ WEKTORÓW R_n , R_j I R . R_n REPREZENTUJE WEKTOR SKIEROWANY OD POCZĄTKU KRYSZTAŁU (O) DO N-TEGO PUNKTU SIECI, PRZEDSTAWIONY JAKO CZARNE KROPKI NA RYSUNKU. R_j WSKAZUJE POŁOŻENIE J-TEGO ATOMU, REPREZENTOWANEGO PRZEZ NIEBIESKIE KÓŁKO, WZGLĘDEM N-TEGO PUNKTU SIECI. WRESZCIE, R REPREZENTUJE	

POZYCJĘ ELEMENTU OBJĘTOŚCI D^3R UŻYWANEGO DO CAŁKOWANIA GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ ATOMU.	31
RYSUNEK 10. FUNKCJA INTERFERENCJI SZCZELINY N DLA $N = 6$. FUNKCJA MA MAKSIMA PIERWOTNE ODDALONE OD SIEBIE O $2\pi N - 2 $ MAKSIMA POMOCNICZE POMIĘDZY NIMI. NAJWYŻSZA INTENSYWNOŚĆ MAKSIMÓW PIERWOTNYCH WYNOŚI N^2 . MAKSIMA POMOCNICZE MAJĄ OKRES $2\pi/N$	33
RYSUNEK 11. SCHEMAT ZWIĄZKU CHEMICZNEGO: (A) "ZYGZAK" (B) "V-SHAPE" STOSOWANE W ROZWAŻANIACH. $-X$ I $-Y$ ODNOSZĄ SIĘ DO POZYCJI GRUP $-OH$ I $-COOH$. POZYCJA GRUPY FUNKCYJNEJ BYŁA TAKŻE ZMIENIANA NA ATOMACH WĘGLA C_{A-C}	49
RYSUNEK 12. CZĘŚCI A, B, C PRZEDSTAWIAJĄ KONFIGURACJE OTRZYMANE ODPOWIEDNIO DLA MODELI $M1, M2, M3$ W $P^* = 0.2$ I $T^* = 1.0$. PO PRAWEJ STRONIE ZNAJDUJĄ SIĘ SCHEMATYCZNE RYSUNKI OTRZYMANÝCH UPORZĄDKOWANYCH SIECI.	57
RYSUNEK 13. CZĘŚCI A, B, C PRZEDSTAWIAJĄ FUNKCJE RADIALNEJ DYSTRYBUCJI OBLICZONE ODPOWIEDNIO DLA MODELI $M1, M2$ I $M3$ W $P^* = 0.2$ I $T^* = 1.0$. PANEL D PRZEDSTAWIA DWUWYMIAROWY CZYNNIK STRUKTURY OBLICZONY DLA $M1$ W TYCH SAMYCH WARUNKACH.....	58
RYSUNEK 14. CZĘŚCI A, B, C PRZEDSTAWIAJĄ FRAGMENTY KONFIGURACJI OTRZYMANEJ DLA MODELI $M4, M5, M6$ W ODPOWIEDNIO $P^* = 0.2$ I $T^* = 1.3$. PO PRAWEJ STRONIE RYSUNKU PRZEDSTAWIONO SCHEMATYCZNĄ REPREZENTACJĘ OTRZYMANÝCH UPORZĄDKOWANYCH SIECI. NAPRZEMIENNE KOLOROWANIE CZĄSTECZEK JEST PRZEPROWADZONE W CELACH WIZUALIZACYJNYCH.	60
RYSUNEK 15. CZĘŚĆ A, B, C PRZEDSTAWIA RADIALNĄ FUNKCJĘ DYSTRYBUCJI OBLICZONĄ DLA ODPOWIEDNIO ATOMÓW TLENU MODELI $M4, M5, M6$ W $P^* = 0.2$ I $T^* = 1.3$. PANEL D PRZEDSTAWIA DWUWYMIAROWY CZYNNIK STRUKTURY DLA MODELU $M4$ W TYCH SAMYCH WARUNKACH.....	62
RYSUNEK 16. CZĘŚCI A, B PRZEDSTAWIAJĄ KONFIGURACJE OTRZYMANĄ DLA MODELU $M7$ W $P^* = 0.2$ W $T^* = 1.3$ (A) ORAZ $P^* = 0.4$ W $T^* = 1.6$ (B). PRZEDSTAWIONE ZOSTAŁY TAKŻE SCHEMATY POŁĄCZEŃ OBSERWOWANYCH W UPORZĄDKOWANYCH SIECIACH. KOLORY SĄ ZMIENIONE DLA CELÓW WIZUALIZACJI.....	63
RYSUNEK 17. CZĘŚCI A, B, C PRZEDSTAWIAJĄ RADIALNĄ FUNKCJĘ DYSTRYBUCJI W ODNIESIENIU DO ATOMÓW TLENU MODELU $M7$ W $P^* = 0.2$ W $T^* = 1.3$ I $P^* = 0.4$ W $T^* = 1.6$. CZĘŚĆ D JEST TO CZYNNIK STRUKTURY POLICZONY DLA $M7$ W $P^* = 0.4$ W $T^* = 1.6$	64
RYSUNEK 18. CZĘŚĆ A POKAZUJE KONFIGURACJE DLA UKŁADU $M2$ „V-SHAPE” W $P^* = 0.3$ W $T^* = 0.8$. PO PRAWEJ STRONIE PRZEDSTAWIONO MOŻLIWĄ ŚCIEŻKĘ ASOCJACJI MOLEKUŁ.	

CZEŚĆ B W KIERUNKU RUCHU ZEGARA PRZEDSTAWIA KONFIGURACJE DLA UKŁADU M3 „V-SHAPE” W $P^* = 0.25$ W $T^* = 0.8$, DWA SCHEMATYCZNIE NARYSOWANE TYPY STRUKTUR W UKŁADZIE, ATOMY TLENU NARYSOWANE Z RÓŻNIE ZABARWIONYMI WIELOKĄTAMI, POWIĘKSZONY FRAGMENT IZOGONALNY STRUKTURY. CZEŚĆ C PRZEDSTAWIA KONFIGURACJE DLA WYDŁUŻONYCH KONFORMACJI M3 „V-SHAPE” W $P^* = 0.15$ W $T^* = 0.8$. PO PRAWEJ STRONIE PANELU C PRZEDSTAWIONO IZOGONALNY SCHEMAT SIECI. ZMIANA KOLORYSTYKI SŁUŻY JEDYNI CELOM WIZUALNYM.....	65
RYSUNEK 19. CZEŚCI A, B, C PRZEDSTAWIAJĄ KONFIGURACJE DLA UKŁADU M5-M7 W KONFORMACJI "V-SHAPE" W $P^* = 0.2$ W $T^* = 1$ (M6 I M7) ORAZ W $P^* = 0.3$ W $T^* = 1$. (M5). PO PRAWEJ STRONIE PRZEDSTAWIONE SĄ MOŻLIWE ŚCIEŻKI ASOCJACJI CZĄSTECZEK.....	68
RYSUNEK 20. ZESTAWIENIE OBLICZEŃ KWANTOWYCH KONFORMACJI DLA CZĄSTECZKI MODELU M2. Z PRZEDSTAWIONYMI DWOMA MINIMAMI KORESPONDUJĄCYMI DO KONFORMACJI CISOIDALNEJ (C) ORAZ TRANSOIDALNEJ (T).	70
RYSUNEK 21. SCHEMAT CZĄSTECZKI 5,5'-BIS(4-HYDROKSYFENYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENOLU.	72
RYSUNEK 22. OPRACOWANA ŚCIEŻKA SYNTEZY DLA ZWIĄZKU 5,5'-BIS(4-HYDROKSYFENYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENOLU WRAZ Z WYDAJNOŚCIAMI REAKCJI PRZEDSTAWIONYMI W PROCENTACH.	72
RYSUNEK 23. WIDMO ^1H NMR 4-BENZYLOKSYBROMOBENZENU (2) (500 Hz, CDCl_3).....	74
RYSUNEK 24. WIDMO ^{13}C NMR 4-BENZYLOKSYBROMOBENZENU (2) (126 Hz, CDCl_3).....	74
RYSUNEK 25. WIDMO ^1H NMR KWASU 4-BENZYLOKSYFENYLOBORANOWEGO (3) (500 Hz, CDCl_3).....	76
RYSUNEK 26. WIDMO ^{13}C NMR KWASU 4-BENZYLOKSYFENYLOBORANOWEGO (3) (126 Hz, CDCl_3).....	76
RYSUNEK 27. WIDMO ^1H NMR 5,5'-DIBROMO-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (5) (500 Hz, CDCl_3).....	77
RYSUNEK 28. WIDMO ^{13}C NMR 5,5'-DIBROMO-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (5) (126 Hz, CDCl_3).....	78
RYSUNEK 29. WIDMO ^1H NMR 5,5'-DIBROMO-2,2'BIS(METOKSYMETYL)-1,1'-BIFENYL (6) (500 Hz, CDCl_3).....	79
RYSUNEK 30. WIDMO ^{13}C NMR 5,5'-DIBROMO-2,2'BIS(METOKSYMETYL)-1,1'-BIFENYL (6) (126 Hz, CDCl_3).....	79
RYSUNEK 31. WIDMO ^1H NMR 5,5'BIS(4-BENZYLOKSYFENYL)-2,2'-BIS(METOKSYMETYL)-1,1'-BIFENYL (7) (500 Hz, CDCl_3).	80

RYSUNEK 32. WIDMO ^{13}C NMR 5,5'-BIS(4-BENZYLOKSYFENYL)-2,2'-BIS(METOKSYMETYL)-1,1'-BIFENYL (7) (126 Hz, CDCl_3).	81
RYSUNEK 33. WIDMO ^1H NMR 5,5'-BIS(4-BENZYLOKSYFENYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (8) (500 Hz, CDCl_3).	81
RYSUNEK 34. WIDMO ^{13}C NMR 5,5'-BIS(4-BENZYLOKSYFENYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (8) (126 Hz, CDCl_3).	82
RYSUNEK 35. WIDMO ^1H NMR 5,5'-BIS(4-HYDROKSYFEBYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (9) (500 Hz, CD_3OD).	83
RYSUNEK 36. WIDMO ^{13}C NMR 5,5'-BIS(4-HYDROKSYFEBYL)-2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BIFENYL (9) (126 Hz, CD_3OD).	83
RYSUNEK 37. WIDOK KRYSZTAŁÓW BHDB POD MIKROSKOPEM OPTYCZNYM. A) KRYSZTAŁY OTRZYMANE W WYNIKU KRYSZTAŁIZACJI Z ACETONITRYLU; B) KRYSZTAŁY OTRZYMANE W WYNIKU MIELENIA.	86
RYSUNEK 38. CZĘŚĆ A) DYFRAKTOMETR MONOKRYSTALICZNY OXFORD DIFFRACTION SUPERNOVA; CZĘŚĆ B) DYFRAKTOMETR RIGAKU XTALAB.	86
RYSUNEK 39. CZĄSTECZKA TETRAFENYLU ZE STRUKTURY PAZMIO.	89
RYSUNEK 40. NAZEWNICTWO ATOMÓW CZĄSTECZEK BHDB W STRUKTURACH I , II I III . ANIZOTROPOWY PARAMETR PRZESUNIĘCIA ZNAJDUJE SIĘ NA POZIOMIE 50%.	89
RYSUNEK 41. NAŁOŻENIE CZĘŚCI SYMETRYCZNIE NIEZALEŻNEJ BHDB PO ODBICIU. CZĘŚĆ A) CZĄSTECZKI ZE STRUKTURY III , IIIA (RÓŻOWA). IIIB (ZIELONA); CZĘŚĆ B) NAŁOŻENIE CZĄSTECZEK II (POMARAŃCZOWA) Z IIIA (CYJAN); CZĘŚĆ C) NAŁOŻENIE CZĄSTECZKI ZE STRUKTURY I I II	92
RYSUNEK 42. UPAKOWANIE KOMÓRKI ELEMENTARNEJ KRYSZTAŁÓW BHDB Z ZAZNACZONYMI WIĄZANAMI WODOROWYMI: I WZDŁUŻ OSI KRYSZTALOGRAFICZNEJ C, II WZDŁUŻ OSI KRYSZTALOGRAFICZNEJ A, III WZDŁUŻ OSI KRYSZTALOGRAFICZNEJ B.	93
RYSUNEK 43. NAŁOŻENIE STRUKTUR Z CZĄSTECZEK BHDB Z CZĘŚCI SYMETRYCZNIE NIEZALEŻNEJ KRYSZTAŁÓW PO ODBICIU LUSTRZANYM: IA - CZERWONA; IB - ZIELONA.	94
RYSUNEK 44. WIĄZANIA WODOROWE WYSTĘPUJĄCE W STRUKTURACH I BHDB	95
RYSUNEK 45. STACKING $\pi \cdots \pi$ W STRUKTURZE IB BHDB	95
RYSUNEK 46. WARSTWY WZDŁUŻ KIERUNKU [110] W STRUKTURZE I BHDB	96
RYSUNEK 47. PORÓWNANIE STRUKTUR I BHDB OTRZYMANÝCH W WYNIKU: IA – ŻÓŁTY, IB – FIOLETOWY, WYNIK OPTYMALIZACJI – RÓŻOWY.	96

RYSUNEK 48. POWIERZCHNIA HIRSHFELDA DLA CZĄSTECZKI ZE STRUKTURY I BHDB . CZĘŚĆ A) OBLICZONA POWIERZCHNIA HIRSZFELDA DLA CZĄSTECZKI STRUKTURY I ; B) WYKRES „FINGERPRINT”	97
RYSUNEK 49. MIĘDZYCZĄSTECZKOWE WIĄZANIA WODOROWE POMIĘDZY CZĄSTECZKAMI BHDB W STRUKTURZE II	98
RYSUNEK 50. UPAKOWANIE CZĄSTECZEK BHDB W STRUKTURZE II . A) Z OBECNOŚCIĄ NIEUPORZĄDKOWANYCH CZĄSTECZEK WODY; B) PRZEDSTAWIAJĄCE PUSTE PRZESTRZENIE W KRYSTALE W PRZYPADKU OBECNOŚCI CZĄSTECZEK WODY W STRUKTURZE.	99
RYSUNEK 51. CZĘŚĆ A) POWIERZCHNIA HIRSZFELDA DLA CZĄSTECZKI STRUKTURY II BHDB ; B) JEJ WYKRES "FINGERPRINT".	99
RYSUNEK 52. KOMÓRKA ELEMENTARNA STRUKTURY III BHDB W KIERUNKU KRYSTALOGRAFICZNYM B PRZEDSTAWIAJĄCA CZĄSTECZKI ROZPUSZCZALNIKA JAKO SFERY VAN DER WAALSA I WARSTWOWĄ BUDOWĘ KRYSTAŁU.	100
RYSUNEK 53. KOMÓRKA ELEMENTARNA STRUKTURY III BHDB Z PREZENTACJĄ WOLNYCH PRZESTRZENI.	102
RYSUNEK 54. POWIERZCHNIE HIRSHFELDA DLA CZĄSTECZEK A I B STRUKTURY III BHDB WRAZ Z ODPOWIADAJĄCYMI IM WYKRESAMI "FINGERPRINT"	103
RYSUNEK 55. PROCENTOWY UDZIAŁ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH ODDZIAŁYWAŃ W BADANYCH STRUKTURACH BHDB	105
RYSUNEK 56. CZĘŚĆ A, OBRAZ HR-TEM PRÓBKII W DUŻEJ SKALI, CZĘŚĆ B-E POWIĘKSZONE FRAGMENTY OBRAZU, WSTAWKA POKAZUJE TRANSFORMACJĘ FOURIERA DANEGO OBRAZU, CZĘŚĆ F TRANSFORMACJA FOURIERA FRAGMENTU E, CZĘŚĆ G, H: FRAGMENTY OTRZYMANE PRZEZ INWERSJĘ TRANSFORMACJI FOURIERA PO FILTROWANIU KOŁOWEGO SYGNAŁU Z CZĘŚCI F.	108
RYSUNEK 57. SCHEMAT CZĄSTECZKI BHDB Z ZAZNACZONĄ ROTACJĄ DLA MODELU SYMULACJI DIH40.	109
RYSUNEK 58. CZĘŚĆ A: JEDNA Z KONFIGURACJI OBSERWOWANA W MODELI DIH0 W NISKIEJ TEMPERATURZE. ZAZNACZONY FRAGMENT JEST POWIĘKSZONY W CZĘŚCI B. Z NIEGO ZOSTAŁA WYZNACZONA CZĘŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ. CZĘŚĆ C: TEORETYCZNIE OTRZYMANY WZÓR DYFRAKCYJNY UPORZĄDKOWANEJ SIECI. A^* I B^* REPREZENTUJĄ WEKTORY W SIECI ODWROTNEJ. WEKTORY $B_1 = [-2,1]$ I $B_2 = [2,1]$ ODPOWIADAJĄ WEKTOROM D_1 I D_2 W SIECI RZECZYWISTEJ (CZĘŚĆ D). CZĘŚĆ D SCHEMATYCZNA REPREZENTACJA UTWORZONEJ UPORZĄDKOWANEJ SIECI. ODLEGŁOŚCI $D_1 = 7.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ I D_2 $= 6.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ODPOWIADAJĄ CHARAKTERYSTYCZNYM DŁUGOŚCIOM W STRUKTURZE.	110

RYSUNEK 59. CZĘŚĆ A: JEDNA Z KONFIGURACJI OBSERWOWANYCH W UKŁADZIE DIH40 W NISKIEJ TEMPERATURZE. CZĘŚĆ B I C PRZEDSTAWIA RÓŻNE GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE UPORZĄDKOWANEJ STRUKTURY. CZĘŚĆ D: TEORETYCZNIE OTRZYMANY WZÓR DYFRAKCYJNY DLA BADANEJ SIECI.	111
RYSUNEK 60. CZĘŚĆ A: TEORETYCZNIE OTRZYMANE MIĘDZYCZĄSTECZKOWE RADIALNE FUNKCJE DYSTRYBUCJI W ODNIESIENIU DO ATOMÓW TLENU W NISKIEJ TEMPERATURZE. CHARAKTERYSTYCZNE DŁUGOŚCI OTRZYMANE EKSPERYMENTALNIE ZAZNACZONE SĄ PRZEZ CIĄGŁE (DIH0) I PRZERYWANE (DIH40) STRZAŁKI. WKŁAD DO TEGO RYSUNKU PRZEDSTAWIA CHARAKTERYSTYCZNE ODLEGŁOŚCI UZYSKANE Z TEORETYCZNIE OSZACOWANYCH WZORÓW DYFRAKCYJNYCH. CZĘŚĆ B PRZEDSTAWIA SZERSZY ZAKRES RADIALNEJ FUNKCJI DYSTRYBUCJI Z CZĘŚCI A. WSTAWKA POKAZUJE, ŻE KORELACJA ROZPADA SIĘ DO JEDNOŚCI W WYŻSZYCH TEMPERATURACH. CZĘŚĆ C POKAZUJE CHARAKTERYSTYCZNE ODLEGŁOŚCI OBSERWOWANE W CZĘŚCI A ODPOWIADAJĄCE RÓŻNYM STRUKTURALNYM MOTYWOM OTRZYMANYM Z DANYCH SYMULACYJNYCH.....	112
RYSUNEK 61. CZĘŚĆ A: OBRAZ STM CZĄSTECZEK BHDB NA PODŁOŻU Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ BI B Z POLARYZACJĄ PRÓBKI -2.5V, CZĘŚĆ B PRZEDSTAWIA PROFIL WYSOKOŚCI STRUKTURY..	114
RYSUNEK 62. PROPONOWANA INTERPRETACJA OBRAZU STM UŁOŻENIA CZĄSTECZEK BHDB NA POWIERZCHNI Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ BI B.	115
RYSUNEK 63. SCHEMAT CZĄSTECZKI 2,5-BIS(3-BROMOFENYL)FURANU WRAZ Z ZAZNACZONYMI KĄTAMI ROTACJI ROZWAŻANYMI W OBLICZENIACH KWANTOWYCH. SCHEMAT PRZEDSTAWIA CZĄSTECZKĘ W SYTUACJI, GDY OBA KĄTY WYNOŚĄ 0°	117
RYSUNEK 64. MAPY ENERGII KONFORMACJI OBLICZONE STOSUJĄC RÓŻNE TEORIE A) B3LYP, B) ω B97XD, C) MP2 ORAZ PRZEDSTAWIONE SCHEMATY KONFORMACJI CZĄSTECZKI MBPF KORESPONDUJĄCE DO MINIMUM ENERGETYCZNYCH.....	118
RYSUNEK 65. SCHEMAT SYNTEZY 2,5-BIS(3-BROMOPHENYL)FURAN (MBPF).	119
RYSUNEK 66. MORFOLOGIA OTRZYMANYCH KRYSZTAŁÓW BADANEGO ZWIĄZKU POD MIKROSKOPEM. OD LEWEJ ODPOWIEDNIO KRYSZTAŁ FORMY Γ , B I A MBPF	120
RYSUNEK 67. CZĄSTECZKA MBPF Z OTRZYMANYCH FAZ KRYSZTALICZNYCH WRAZ Z NUMERACJĄ ATOMÓW. ANIZOTROPOWE PARAMETRY NIEPORZĄDKU USTAWIONE SĄ NA POZIOM 50% PRAWDOPODOBIEŃSTWA.....	123
RYSUNEK 68. KĄTY TORSYJNE POMIĘDZY PIERŚCIENIEM FURANU, A GRUPAMI BROMOFENYLOWYMI W ODMIANACH MBPF	124
RYSUNEK 69. C-Br \cdots H ODDZIAŁYWANIA W STRUKTURZE A MBPF POMIĘDZY ATOMAMI BROMU I ATOMEM WĘGLA Z PIERŚCIENIA FURANOWEGO.	127

RYSUNEK 70. $\Pi^{\cdots}\Pi$ W STRUKTURZE A MBPF	127
RYSUNEK 71. MIĘDZYCZĄSTECZKOWE ODDZIAŁYWANIA W SIECI KRYSTALICZNEJ POLIMORFU A MBPF . A) WSZYSTKIE ODDZIAŁYWANIA W SIECI KRYSTALICZNEJ; B) ODDZIAŁYWANIA Z UDZIAŁEM ATOMÓW BR; C) ODDZIAŁYWANIA TYPU C-H \cdots Π ; D) STACKING. $\Pi^{\cdots}\Pi$	128
RYSUNEK 72. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W FORMIE POLIMORFICZNEJ B MBPF ; A) WSZYSTKIE ODDZIAŁYWANIA OBECNE W KRYSZTALE; B) ODDZIAŁYWANIA TYPU BR \cdots BR; C) ODDZIAŁYWANIA TYPU C-H \cdots Π	129
RYSUNEK 73. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W KRYSZTALE Γ MBPF ; A) ODDZIAŁYWANIA POMIĘDZY CZĄSTECZKAMI W STRUKTURZE Γ ; B) ODDZIAŁYWANIA C-H \cdots O; C) ODDZIAŁYWANIA POMIĘDZY ATOMAMI BR A SĄSIEDNIMI CZĄSTECZKAMI; D) ODDZIAŁYWANIA C2-H2 \cdots Π	131
RYSUNEK 74. CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWANIA BR \cdots BR W STRUKTURZE Γ MBPF	131
RYSUNEK 75. WZGLĘDNY UDZIAŁ WYBRANYCH ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W POLU POWIERZCHNI HIRSHFELDA DLA TRZECH POLIMORFÓW MBPF	133
RYSUNEK 76. WYNIK OBSERWACJI KRYZTAŁÓW ZWIĄZKU MBPF PRZEPROWADZONYCH POD MIKROSKOPEM Z PRZYSTAWKĄ TEMPERATUROWĄ. A) KRYZTAŁ B I Γ PRZED PRZEMIANĄ; B) KRYZTAŁ B PO PRZEMIANIE POLIMORFICZNEJ DO FORMY A; C) KRYZTAŁ Γ PRZED PRZEMIANĄ POLIMORFICZNĄ; D) KRYZTAŁ Γ PO PRZEMIANIE POLIMORFICZNEJ DO FORMY A. W OBU PRZYPADKACH ZWIĘKSZAŁY SIĘ DEFEKTY KRYZTAŁÓW.....	134
RYSUNEK 77. DYFRAKTOGRAM PROSZKOWY MIESZANINY KRYZTAŁÓW B I Γ MBPF PO WYGRZEWANIU W 70 °C. UDOKŁADNIANIE METODĄ RETVIELDA (CZERWONA LINIA) PRZEDSTAWIA CZYSTĄ FAZĘ A, SZARA LINIA PRZEDSTAWIA INTENSYWNOŚCI OTRZYMANE Z EKSPERYMENTU.	135
RYSUNEK 78. A) PXRD PRZEJŚCIA FAZOWEGO UTARTEJ PRÓBKII FAZY Γ MBPF W CZASIE; B) DYFRAKTOGRAMY ZAREJESTROWANE DLA FAZY Γ W FUNKCJI TEMPERATURY. OBA WYNIKI BADAŃ DYFRAKCYJNYCH POTWIERDZAJĄ PRZEJŚCIE METASTABILNEJ FAZY Γ DO FAZY A.	136
RYSUNEK 79. DYFRAKTOGRAM PROSZKOWY ZWIĄZKU MBPF PO KRYSTALIZACJI ZE STOPU. W TYM PRZYPADKU OTRZYMANY DYFRAKTOGRAM WSKAZUJE CZYSTĄ FAZĘ B. INTENSYWNOŚCI OBSERWOWANE PRZEDSTAWIONE SĄ NA SZARO, WYNIK PROCESU UDOKŁADNIANIA METODĄ RETVIELDA PRZEDSTAWIA INTENSYWNOŚCI W KOLORZE CZERWONYM.....	137
RYSUNEK 80. DYFRAKTOGRAM PROSZKOWY OTRZYMANY W WYNIKU KRYSTALIZACJI PRÓBKII Z PAR. WYNIK PROCESU UDOKŁADNIANIA METODĄ RETVIELDA WSKAZUJE NA OBECNOŚĆ FAZY B I Γ MBPF , PRZY CZYM FAZA Γ JEST FAZA DOMINUJĄCĄ.	138

- RYSUNEK 81.** DYFRAKTOGRAMY PROSZKOWE OTRZYMANE W WYNIKU PROCESU SZYBKIEJ KRYSTALIZACJI **MBPF**: CZĘŚĆ A I C PRZEDSTAWIA RÓŻNĄ ZAWARTOŚĆ FAZY A OTRZYMANEJ W WYNIKU KRYSTALIZACJI Z ETANOLU; CZĘŚĆ B PRZEDSTAWIA CZYSTĄ FAZĘ B OTRZYMANĄ W WYNIKU SZYBKIEJ KRYSTALIZACJI Z ACETONITRYLU. 139
- RYSUNEK 82.** A) WIDMA UV-Vis **MBPF** W RÓŻNYCH ROZPUSZCZALNIKACH; B) WIDMA CD MONOMERÓW **MBPF**. OBLICZONE STRUKTURY DLA RÓŻNYCH MINIMÓW ENERGII KONFORMACJI ORAZ ODPOWIADAJĄCE IM WIDMA CD PRZEDSTAWIONE SĄ Z PRAWEJ STRONY. ZMIERZONE WIDMA CD SĄ SILNIE ZABURZONE PONIŻEJ 250 NM, ZE WZGLĘDU NA KRAWĘDZIOWE WARUNKI ABSORPCJI DLA ROZPUSZCZALNIKÓW..... 141
- RYSUNEK 83.** WIDMA UV-Vis **MBPF** Z CHLOROFORM I JEGO SKŁADOWE. KOMPONENT PRZY 322 I 336 NM ODPOWIADA MONOMEROM. SKŁADOWA PRZY 350 NM ODPOWIADA DIMEROM. 142
- RYSUNEK 84.** TOPOLOGIA DIMERÓW **MBPF** WRAZ Z WIDMAMI CD PRZY 350 NM. DIMERY CZĄSTECZEK W KONFORMACJI **III** (NIEBIESKI KWADRAT) POSIADAJĄ SILNY POZYTYWNY SYGNAŁ CD, GDZIE DIMERY **I** (CZERWONY KWADRAT) POOSIADAJĄ NEGATYWNY SYGNAŁ CD. 143
- RYSUNEK 85.** RAMY ENERGETYCZNE (E_{TOT}) OBLICZONE DLA KLASTRA ODMIANY A **MBPF**, PRZEDSTAWIONE WZDŁUŻ ODPOWIEDNICH OSI KRYSTALOGRAFICZNYCH. PROMIEŃ CYLINDRÓW JEST PROPORCJONALNY DO RELATYWNEJ SIŁY ODPOWIADAJĄCEJ ENERGIOM. WIELKOŚĆ CYLINDRÓW JEST ZNORMALIZOWANĄ CZYNNIKIEM SKALI 80 ORAZ WARTOŚCIĄ ODCINAJĄCĄ ENERGIE SŁABSZE NIŻ 3 KJ/MOL. 148
- RYSUNEK 86.** RAMY ENERGETYCZNE (E_{TOT}) OBLICZONE DLA KLASTRA ODMIANY B **MBPF**, PRZEDSTAWIONE WZDŁUŻ ODPOWIEDNICH OSI KRYSTALOGRAFICZNYCH. PROMIEŃ CYLINDRÓW JEST PROPORCJONALNY DO RELATYWNEJ SIŁY ODPOWIADAJĄCEJ ENERGIOM. WIELKOŚĆ CYLINDRÓW JEST ZNORMALIZOWANĄ CZYNNIKIEM SKALI 80 ORAZ WARTOŚCIĄ ODCINAJĄCĄ ENERGIE SŁABSZE NIŻ 3 KJ/MOL. 149
- RYSUNEK 87.** RAMY ENERGETYCZNE W STRUKTURZE B **MBPF**. A) PRZEDSTAWIA ODDZIAŁYWANIA ELEKTROSTATYCZNE W KRYSZTALE, GDZIE W KOLORZE ŻÓŁTYM ROZRÓŻNIONE SĄ ODDZIAŁYWANIA O CHARAKTERZE REPULSYWNYM; B) PREZENTUJE UDZIAŁ ODDZIAŁYWAŃ DISPERSYJNYCH W KRYSZTALE BADANEJ FORMY. WIELKOŚĆ CYLINDRÓW JEST ZNORMALIZOWANĄ CZYNNIKIEM SKALI 80 ORAZ WARTOŚCIĄ ODCINAJĄCĄ ENERGIE SŁABSZE NIŻ 3 KJ/MOL. 150
- RYSUNEK 88.** RAMY ENERGETYCZNE (E_{TOT}) OBLICZONE DLA KLASTRA ODMIANY Γ **MBPF**, PRZEDSTAWIONE WZDŁUŻ ODPOWIEDNICH OSI KRYSTALOGRAFICZNYCH. PROMIEŃ

CYLINDRÓW JEST PROPORCJONALNY DO RELATYWNEJ SIŁY ODPOWIADAJĄCEJ ENERGIOM. WIELKOŚĆ CYLINDRÓW JEST ZNORMALIZOWANĄ CZYNNIKIEM SKALI 80 ORAZ WARTOŚCIĄ ODCINAJĄCĄ ENERGIE SŁABSZE NIŻ 3 KJ/MOL.	150
RYSUNEK 89. MAPY POTENCJAŁU ELEKTROSTATYCZNEGO DLA DIMERU ZBUDOWANEGO Z CZĄSTECZEK Z SIECI KRYSZTALICZNEJ A) B, B) Г.....	151
RYSUNEK 90. ZGINANIE KRYSZTAŁU Г MBPF POMIĘDZY PĘSETĄ I PRZEDSTAWIENIE INDEKSÓW ŚCIAN Z ODPOWIADAJĄCYM IM UPAKOWANIEM CZĄSTECZEK. SIŁA MECHANICZNA JEST PRZYKŁADANA WZDŁUŻ [100], A ŚCIANY (001) ULEGAJĄ ZGINANIU.....	154
RYSUNEK 91. SCHEMAT PRZEDSTAWIA PRZYŁOŻONĄ SIŁĘ W KIERUNKU [100] ORAZ ZGINANIE W WEWNĘTRZNEJ I ZEWNĘTRZNEJ CZĘŚCI PŁASZCZYZNY (001) KRYSZTAŁU Г MBPF	154
RYSUNEK 92. STRUKTURALNE WYJAŚNIENIE PROCESU ZGINANIA FORMY Г MBPF . CZERWONA STRZAŁKA WSKAZUJE PRZYŁOŻONĄ SIŁĘ RÓWNOLEGLĄ DO KIERUNKU [100]; POMARAŃCZOWE STRZAŁKI POKAZUJĄ PRZESUWANIE SIĘ I SKRACANIE ODLEGŁOŚCI NA ATOMACH HALOGENKU; A SZARE STRZAŁKI POKAZUJĄ, JAK STRUKTURA MUSI SIĘ WYDŁUŻAĆ MIĘDZY WARSTWAMI STOSÓW. CZERWONE CYLINDRY REPREZENTUJĄ SIŁY ELEKTROSTATYCZNE W KRYSZTALE.....	155
RYSUNEK 93. MONOWARSTWA CZĄSTECZEK MBPF O PREFEROWANEJ ORIENTACJI 010 FORMY A) B; B) A.	156
RYSUNEK 94. GEOMETRIA OTRZYMANYCH CYLINDRYCZNYCH KRYSZTAŁÓW Au(111).	159
RYSUNEK 95. PRZYKŁAD OBRAZU POWIERZCHNI KRYSZTAŁU Au(111) DOSTARCZONEGO PRZEZ PRODUCENTA. CZĘŚĆ A) PRZEDSTAWIA OBRAZ OTRZYMANY PRZY UŻYCIU TECHNIKI AFM SKALA 1 MM X 1 MM; B) PRZEDSTAWIA PRZEKRÓJ SEKCJI PRZEZ ŚRODEK OBRAZU.	159
RYSUNEK 96. SCHEMAT PROCESU ELEKTRO-POLEROWANIA POWIERZCHNI METALU. ŹRÓDŁO HTTPS://NISSHO-ASTEC.COM/BUSINESS_TOP/MANUFACTURING-PROCESS/ELECTRO_POLISHING/ [DOSTĘP 27.04.23].	160
RYSUNEK 97. ROCKING SCAN CURVE (RSC) REFLEKSU Au (111). CZARNA LINIA WYNIK POMIARU; CZERWONA LINIA WYNIK DOPASOWANIA PIKU METODĄ AREA GAUSSIANS, PRZY ZAŁOŻENIU LINIOWEGO TŁA.....	161
RYSUNEK 98. KRZYWA REFLEKTOMETRYCZNA DLA BADANEGO MONOKRYSZTAŁU ZŁOTA (111).	162
RYSUNEK 99. OBRAZ 1 MM X 1 MM AFM PRÓBKII ZŁOTA PO PROCESIE ELEKTRO-POLEROWANIA I WYGRZEWANIA; CZĘŚĆ B) PRZEKRÓJ SEKCJI OBRAZU.	162
RYSUNEK 100. CZĘŚĆ A) OBRAZ 1 MM X 1 MM AFM MONOKRYSZTAŁU ZŁOTA PO ZANURZENIU W ROZTWORZE HF ORAZ B) PROFIL SEKCJI OBRAZU.....	163

RYSUNEK 101. CZĘŚĆ A) OBRAZ 1 MM X 1 MM AFM PRÓBKİ; CZĘŚĆ B) PROFIL WYSOKOŚCI OBRAZU.....	164
RYSUNEK 102. CZĘŚĆ A) OBRAZ 1 MM X 1 MM AFM POWIERZCHNI ZŁOTA PO PROCESIE PRZYGOTOWYWANIA SUBSTRATY; B) PROFIL WYSOKOŚCI OBRAZU.	164
RYSUNEK 103. SCHEMAT HOLDERU DLA MONOKRYSTAŁU AU(111).....	166
RYSUNEK 104. ZESTAW DO DEPOZYCJI TLENKU KOBALTU, GOTOWY DO PRZEPROWADZENIA PROCESU.	167
RYSUNEK 105. WYKRESY ZALEŻNOŚCI GĘSTOŚCI PRĄDU ORAZ ŁADUNKU W ZALEŻNOŚCI OD CZASU DEPOZYCJI W SEKUNDACH DLA TRZECH SKRAJNYCH PRZYPADKÓW PRZEPROWADZANEGO PROCESU DEPOZYCJI.	169
RYSUNEK 106. ZDJĘCIA PRZEDSTAWIAJĄCE PROCES STARZENIA SIĘ ELEKTROLITU W OMAWIANYM PROCESIE DEPOZYCJI.	170
RYSUNEK 107. EFEKT WPROWADZENIA OPISANYCH W POWYŻSZYM ROZDZIALE ZMIAN NA REDUKCJĘ EFEKTU STARZENIA SIĘ ELEKTROLITU.	171
RYSUNEK 108. PRZYKŁADOWE KRYSTAŁY AU(111) Z NANIESIONYM FILMEM TLENKU KOBALTU. PRÓBKA POWINNA BYĆ HOMOGENICZNA JAK W PIERWSZYCH DWÓCH PRZEPADKACH, OSTATNIA PRÓBKA POKAZUJE WARSTWĘ, KTÓRE CHARAKTERYZUJE SIĘ HETEROGENICZNOŚCIĄ WARSTWY.....	171
RYSUNEK 109. ZDJĘCIE PRZEDSTAWIAJĄCE CZTERO-KOŁOWY DYFRAKTOMETR STOSOWANY PODCZAS BADAŃ DYFRAKCJI POWIERZCHNIOWEJ.	172
RYSUNEK 110. SKANY $\theta - 2\theta$ TRZECH WYBRANYCH PRÓBEK. Z LEWEJ STRONY ZNAJDUJE SIĘ SKAN TLENKU KOBALTU, OBECNOŚĆ REFLEKSU W JEGO OKOLICY OZNACZA OBECNOŚĆ FAZY CoO(OH); Z PRAWEJ STRONY ZNAJDUJE SIĘ SKAN DLA REFLEKSU ZŁOTA. NA OSI X WARTOŚCI PRZEDSTAWIONE SĄ W ODNIESIENIU DO SIECI ODWROTNEJ.....	175
RYSUNEK 111. ZDJĘCIE MIKROSKOPU AFM, NA KTÓRYM WYKONANO POMIARY BADANYCH PRÓBEK.	176
RYSUNEK 112. OBRAZY AFM W SKALI 1 MM X 1 MM WRAZ Z ODPOWIEDAJĄCYMI IM PROFILAMI WYSOKOŚCI DLA WYBRANYCH PRÓBEK FILMÓW TLENKU KOBALTU.....	177
RYSUNEK 113. SCHEMATYCZNY RYSUNEK CELI DO POMIARÓW SXRD. A) PRZEDSTAWIA WIDOK 3D; B) POKAZUJE PRZECIĘCIE PRZEZ ŚRODEK CELKI WRAZ Z UPROSZCZONYM SCHEMATEM WYMIANY ELEKTROLITU; C) POWIĘKSZONA KOMORA PRÓBKİ.....	180
RYSUNEK 114. Z LEWEJ STRONY PRZEDSTAWIONA JEST KRZYWA CYKLICZNEJ WOLTAMPEROMETRII Z WYKONANA Z PRĘDKOŚCIĄ SKANOWANIA 10 mV/s, W ZAKRESIE 0.95 - 1.75 E VERSUS STANDARDOWEJ ELEKTRODZIE WODOROWEJ; Z PRAWEJ STRONY	

ZNAJDUJE SIĘ CYKL 2 CZARNA LINIA ORAZ JEGO 10-KROTNE POWIĘKSZENIE – PRZERYWANA LINIA.	181
RYSUNEK 115. PRÓBKA PO POMIARACH ELEKTROCHEMICZNYCH W ZAKRESIE POTENCJAŁÓW 0.6 - 1.8 V vs RHE.	182
RYSUNEK 116. A) CYKL DZIESIĘCIU SKANÓW CV W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.1 M EG W ZAKRESIE POTENCJAŁÓW 0.8 - 1.8 V Z PRĘDKOŚCIĄ 10 mV/s; B) PRZEDSTAWIA DRUGI CYKL CV.	183
RYSUNEK 117. WPŁYW PRĘDKOŚCI SKANOWANIA POTENCJAŁU W ZAKRESIE 5 - 200 mV/s NA PIKI UTLENIANIA GLIKOLU ETYLENOWEGO W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.1 M EG. .	184
RYSUNEK 118. A) CYKL DZIESIĘCIU SKANÓW CV W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.5 M EG W ZAKRESIE POTENCJAŁÓW 0.8 - 1.8 V Z PRĘDKOŚCIĄ 10 mV/s; B) PRZEDSTAWIA DRUGI CYKL CV.	185
RYSUNEK 119. WPŁYW PRĘDKOŚCI SKANOWANIA POTENCJAŁU W ZAKRESIE 5 - 200 mV/s NA PIKI UTLENIANIA GLIKOLU ETYLENOWEGO W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.5 M EG. .	185
RYSUNEK 120. CHRONOAMPEROGRAM DLA POTENCJAŁÓW 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 V _{RHE} W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.5 M GLIKOL ETYLENOWY.	186
RYSUNEK 121. A) OBRAZ AFM 1 MM X 1 MM PRÓBKI PRZED POMIARAMI ELEKTROCHEMICZNYMI ORAZ B) PO POMIARACH ELEKTROCHEMICZNYCH WRAZ Z ODPOWIADAJĄCYMI IM PROFILAMI WYSOKOŚCI.	187
RYSUNEK 122. UKŁAD DO POMIARÓW ELEKTRO-UTLENIANIA GLIKOLU ETYLENOWEGO NA POWIERZCHNI FILMU Co ₃ O ₄ /Au.	188
RYSUNEK 123. A) L SKAN PRÓBKI Z FILMEM Co ₃ O ₄ (CZERWONY) ORAZ PRÓBKI Z WARSTWĄ CoOOH (NIEBIESKI); B) SCHEMAT SIECI ODWROTNEJ POKAZUJĄCY REFLEKSY BRAGG'OWSKIE ORAZ TRUNCATION ROD KRYSZTAŁU Au(111) (ŻÓŁTY), Co ₃ O ₄ (CZERWONY), CoOOH (NIEBIESKI), OSIE H, K I L WSKAZUJĄ SIĘĆ HEKSAGONALNĄ KRYSZTAŁU Au(111). STRZAŁKA PRZEDSTAWIA KIERUNEK PRZEPROWADZONYCH SKANÓW.	189
RYSUNEK 124. SKANY W REFLEKSU Co ₃ O ₄ Z OBSERWOWANYMI ZMIANAMI PARAMETRÓW W ZALEŻNOŚCI OD POTENCJAŁU W ROZTWORZE ELEKTROLITU 0.1 M NaOH, W RÓŻNYCH TEMPERATURACH. PRĘDKOŚĆ SKANOWANIA 5 mV/s.	191
RYSUNEK 125. ZMIANY PARAMETRÓW STRUKTURALNYCH Co ₃ O ₄ W TRAKCIE SKANÓW POTENCJAŁU W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY W ELEKTROLICIE 0.1 M NaOH + 0.5 M EG. PRĘDKOŚĆ SKANOWANIA 5 mV/s.	192

RYSUNEK 126. A) ZMIANY PARAMETRÓW STRUKTURALNYCH Co_3O_4 W TRAKCIE SKANÓW POTENCJAŁU W ZALEŻNOŚCI OD SKŁADU ELEKTROLITU. PRĘDKOŚĆ SKANOWANIA 5 mV/s; B) PROCES TWORZENIA SIĘ „SKIN LAYER” NA POWIERZCHNI Co_3O_4 . SCHEMAT PRZEDSTAWIA FORMOWANIE SIĘ CIENKIEJ WARSTWY Co(IV) NA POWIERZCHNI KATALIZATORA ORAZ W PŁASZCZYŹNIE (NA BOKACH KRYSTALITÓW).....	193
RYSUNEK 127. PORÓWNANIE ZMIAN PARAMETRÓW STRUKTURALNYCH PRÓBKII PRZED A) I PO B) 2H WYGRZEWANIU W 500 °C.....	194
RYSUNEK 128. PORÓWNANIE OBRAZÓW AFM 1 MM X 1 MM PRÓBKII PRZED I PO OGRZEWANIU PRZEZ 2H W 500 °C.	194

Spis Tabel

TABELA 1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE, KTÓRE RÓŻNIĄ SIĘ MIĘDZY FORMAMI KRYSZTALEJNYMI SYSTEMU POLIMORFICZNEGO.	16
TABELA 2. STRUKTURA ZWIĄZKU CHEMICZNEGO Z KORESPONDUJĄCYM DO NIEJ SKRÓTEM.	51
TABELA 3. SKANY ENERGII KONFORMACJI DLA BADANYCH MODELI.	53
TABELA 4. PORÓWNANIE ENERGII KONFORMACJI W ZALEŻNOŚCI OD PODSTAWNIKA W POZYCJI Y. (A) W POZYCJI Y GRUPY OH; (B) W POZYCJI Y GRUPY COOH.	55
TABELA 5. RÓŻNICA ENERGII POMIĘDZY MINIMAMI ODPOWIADAJĄCYMI DWÓM ROZWAŻANYM KONFORMACJOM „ZYGZAK” I „V-SHAPE”	56
TABELA 6. PODSUMOWANIE OBLICZEŃ KWANTOWYCH DLA CZĄSTECZKI M2.	71
TABELA 7. DANE SCXRD DLA STRUKTUR I, II I III BHDB	87
TABELA 8. DŁUGOŚCI WIĄZAŃ W STRUKTURACH I, II I III BHDB	90
TABELA 9. WARTOŚCI KĄTÓW WALENCYJNYCH GRUP HYDROKSYLOWYCH W STRUKTURACH ZWIĄZKU BHDB	91
TABELA 10. CHARAKTERYSTYKA WIĄZAŃ WODOROWYCH W STRUKTURZE IA I IB BHDB	94
TABELA 11. PARAMETRY WIĄZAŃ WODOROWYCH W KRYSZTALE II BHDB	97
TABELA 12. WARTOŚCI PARAMETRÓW DLA WIĄZAŃ WODOROWYCH OBECNYCH W STRUKTURZE KRYSZTAŁU III BHDB	100
TABELA 13. ZESTAWIENIE KĄTÓW TORSYJNYCH DLA WYBRANYCH KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH 2,2'-BIFENOLU.	105
TABELA 14. DANE EKSPERYMENTALNE DYFRAKCJI NA MONOKRYSZTALE BADANYCH STRUKTUR MBPF W TEMPERATURZE POKOJOWEJ.	121
TABELA 15. DANE EKSPERYMENTALNE DYFRAKCJI NA MONOKRYSZTALE BADANYCH STRUKTUR MBPF W 100 K.	122
TABELA 16. DŁUGOŚCI WIĄZAŃ W OTRZYMANYM STRUKTURACH MBPF W 100 K.	124
TABELA 17. KĄTY WALENCYJNE W OTRZYMANYM STRUKTURACH MBPF W 100 K.	125
TABELA 18. PRZEDSTAWIENIE WEWNĄTRZ-CZĄSTECZKOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH BIORĄCYCH UDZIAŁ W STABILIZACJI KONFORMACJI MOLEKUŁ W OTRZYMANYM STRUKTURACH KRYSZTALEJNYCH MBPF	126
TABELA 19. POWIERZCHNIE HIRSHFELDA DLA OTRZYMANYM ODMIAN POLIMORFICZNYCH MBPF WRAZ Z KORESPONDUJĄCYMI DO NICH WYKRESAMI "FINGERPRINT"	131
TABELA 20. PODSUMOWANE ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W OTRZYMANYM ODMIANACH POLIMORFICZNYCH MBPF	132

TABELA 21. PODSUMOWANIE REZULTATÓW SZYBKIEJ KRYSTALIZACJI MBPF Z RÓŻNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW NA POWIERZCHNI SZKŁA.	139
TABELA 22. TEORETYCZNIE OBLICZONE ENERGIE SIECI KRYSTALICZNYCH DLA TRZECH BADANYCH ODMIAN POLIMORFICZNYCH MBPF Z DWOMA IDENTYCZNYMI BAZAMI FUNKCYJNYMI DLA STRUKTUR ZRELAKSOWANYCH I NIE-ZRELAKSOWANYCH.	144
TABELA 23. DANE OBLICZENIOWE OTRZYMANE Z OBLICZEŃ PERIODYCZNYCH DFT W PROGRAMIE CRYSTAL17 DLA RÓŻNYCH BAZ FUNKCYJNYCH ORAZ PARAMETRÓW ZRELAKSOWANYCH I NIE-ZRELAKSOWANYCH STRUKTUR MBPF	145
TABELA 24. ZESTAWIENIE CAŁKOWITYCH ENERGII UPAKOWANIA ODMIAN MBPF	147

Bibliografia

- [1] Regan A, O'Donoghue J, Poree C, Dunne PW. Introducing Materials Science: Experimenting with Magnetic Nanomaterials in the Undergraduate Chemistry Laboratory. *J Chem Educ.* 2023.
- [2] Ago H, Okada S, Miyata Y, Matsuda K, Koshino M, Ueno K, et al. Science of 2.5 dimensional materials: paradigm shift of materials science toward future social innovation. *Sci Technol Adv Mat.* 2022;23:275-99.
- [3] Schoen DT, Meister S, Peng HL, Chan C, Yang Y, Cui Y. Phase transformations in one-dimensional materials: applications in electronics and energy sciences. *J Mater Chem.* 2009;19:5879-90.
- [4] Asim N, Sopian K, Ahmadi S, Saeedfar K, Alghoul MA, Saadatian O, et al. A review on the role of materials science in solar cells. *Renew Sust Energ Rev.* 2012;16:5834-47.
- [5] Wang LG, Liu H, Zhuang JH, Wang DS. Small-Scale Big Science: From Nano- to Atomically Dispersed Catalytic Materials. *Small Sci.* 2022;2.
- [6] Chirikure S. Recycling and the material science tetrahedron: Everyday strategies of making in high temperature technologies of Iron Age southern Africa. *Archaeometry.* 2022;64:26-43.
- [7] Kanematsu H, Barry DM, Ikegai H, Mizunoe Y. Biofilm control on metallic materials in medical fields from the viewpoint of materials science - from the fundamental aspects to evaluation. *Int Mater Rev.* 2023;68:247-71.
- [8] Samu GF, Scheidt RA, Kamat PV, Janaky C. Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Lead Halide Perovskite Films: Materials Science Aspects and Boundary Conditions. *Chem Mater.* 2018;30:561-9.
- [9] Huie JC. Guided molecular self-assembly: a review of recent efforts. *Smart Mater Struct.* 2003;12:264-71.
- [10] Chen XM, Dong W, Zhang XR. Self-assembly of amphiphilic molecules: A review on the recent computer simulation results. *Sci China Chem.* 2010;53:1853-61.
- [11] Sweetman AM, Jarvis SP, Sang HQ, Lekkas I, Rahe P, Wang Y, et al. Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly. *Nat Commun.* 2014;5.
- [12] Borika L, Haleblan JK. Crystal Polymorphism of Pharmaceuticals. *Acta Pharm Jugosl.* 1990;40:71-94.

- [13] Quarez E, Deunf E, Cadiou V, Gutel T, Boucher F, Guyomard D, et al. Investigating the crystal structures of alkali and alkaline-earth metal salts of 2,5-(dianilino) terephthalic acid. *Crystengcomm*. 2017;19:6787-96.
- [14] Hasegawa Y, Egawa T, Jimbo T, Umeno M. GaAs-based LED on Si substrate with GaAs islands active region by droplet-epitaxy. *Appl Surf Sci*. 1996;100:482-6.
- [15] Aouassa M, Bouabdellaoui M, Yahyaoui M, Kallel T, Ettaghzouti T, Algarni SA, et al. Mn-Doped Ge Nanoparticles Grown on SiO₂ Thin Films by Molecular Beam Epitaxy for Photodetector and Solar Cell Applications. *Acs Appl Electron Ma*. 2023.
- [16] Hossain MI, Mansour S. A critical overview of thin films coating technologies for energy applications. *Cogent Eng*. 2023;10.
- [17] Lin ZD, Shen YD, Li YJ, You MM, Liu JQ. CrOxNy Thin Film Temperature Sensors for High-Precision Cryogenic Measurement in Strong Magnetic Field. *Ieee Electr Device L*. 2023;44:658-61.
- [18] Ghosh S, Yegnanarayanan S, Kharas D, Ricci M, Plant JJ, Juodawlkis PW. Wafer-scale heterogeneous integration of thin film lithium niobate on silicon-nitride photonic integrated circuits with low loss bonding interfaces. *Opt Express*. 2023;31:12005-15.
- [19] Birkholz M, Ehwald KE, Wolansky D, Costina I, Baristiran-Kaynak C, Frohlich M, et al. Corrosion-resistant metal layers from a CMOS process for bioelectronic applications. *Surf Coat Tech*. 2010;204:2055-9.
- [20] Hamley IW. Self-Assembling Nanostructured Molecular Materials and Devices. *Nanoscale Science and Technology* 2005. p. 343-76.
- [21] Hipps KW, Lu X, Wang XD, Mazur U. Metal d-orbital occupation-dependent images in the scanning: Tunneling microscopy of metal phthalocyanines. *J Phys Chem-US*. 1996;100:11207-10.
- [22] Theobald JA, Oxtoby NS, Phillips MA, Champness NR, Beton PH. Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies. *Nature*. 2003;424:1029-31.
- [23] Brittain HG. Polymorphism and solvatomorphism 2010. *J Pharm Sci-US*. 2012;101:464-84.
- [24] Brittain HG. ANYL 201-Overview of polymorphism in pharmaceutical solids. *Abstr Pap Am Chem S*. 2006;232.
- [25] Halebian J, Mccrone W. Pharmaceutical Applications of Polymorphism. *J Pharm Sci-US*. 1969;58:911-+.

- [26] Brittain HG. Effects of mechanical processing on phase composition. *J Pharm Sci-U.S.* 2002;91:1573-80.
- [27] Pohl UW. *Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles*: Springer Berlin Heidelberg; 2013.
- [28] Chen LX, He L, Wang HS, Wang HM, Tang SJ, Cong CX, et al. Oriented graphene nanoribbons embedded in hexagonal boron nitride trenches. *Nat Commun.* 2017;8.
- [29] K P, Bhat AP, S A, Ramadurai R. Grain to Grain Epitaxy-Like Nano Structures of (Ba,Ca)(ZrTi)O₃/ CoFe₂O₄ for Magneto–Electric Based Devices. *ACS Applied Nano Materials.* 2020;3:11098-106.
- [30] Frank FC, Vandermerwe JH. One-Dimensional Dislocations .1. Static Theory. *Proc R Soc Lon Ser-A.* 1949;198:205-16.
- [31] Stranski IN, Krastanow L. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.* 1937;71:351-64.
- [32] Volmer M, Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1926;119U:277-301.
- [33] Abadias G, Chason E, Keckes J, Sebastiani M, Thompson GB, Barthel E, et al. Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *J Vac Sci Technol A.* 2018;36.
- [34] Warren BE. *X-ray diffraction*. Dover ed ed. New York: Dover Publications; 1990.
- [35] Front Matter. *Elements of Modern X-ray Physics* 2011. p. i-xii.
- [36] Robinson IK, Tweet DJ. Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics.* 1992;55:599.
- [37] Waasmaier D, Kirfel A. New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions. *Acta Crystallogr A.* 1995;51:416-31.
- [38] Orto M, Pantazis DA, Neese F. Density functional theory. *Photosynth Res.* 2009;102:443-53.
- [39] Burke K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics.* 2012;136:150901.
- [40] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review.* 1964;136:B864-B71.
- [41] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review.* 1965;140:A1133-A8.

- [42] Hofmann M, Schaefer HF. Computational Chemistry. In: Meyers RA, editor. Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition). New York: Academic Press; 2003. p. 487-506.
- [43] Tao J, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta--Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters*. 2003;91:146401.
- [44] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*. 1992;46:6671-87.
- [45] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98:5648-52.
- [46] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*. 2004;393:51-7.
- [47] Chai J-D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008;10:6615-20.
- [48] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*. 2011;32:1456-65.
- [49] Dyk K, Baran L, Rysko W, Stankevic M, Kaminski DM. Interplay between the crystal stability and the energy of the molecular conformation. *Crystengcomm*. 2021;23:2683-94.
- [50] Baran L, Dyk K, Kaminski DM, Stankevic M, Rzyzsko W, Tarasewicz D, et al. Influence of the substitution position in the tetratopic building blocks on the self-assembly process. *J Mol Liq*. 2022;346.
- [51] Zhang YQ, Lin T, Cirera B, Hellwig R, Palma CA, Chen Z, et al. One-Dimensionally Disordered Chiral Sorting by Racemic Tiling in a Surface-Confined Supramolecular Assembly of Achiral Tectons. *Angew Chem Int Edit*. 2017;56:7797-802.
- [52] Ren JD, Larkin E, Delaney C, Song Y, Jin X, Amirjalayer S, et al. Chemistry of 4-[(4-bromophenyl)ethynyl]pyridine at metal surfaces studied by STM. *Chem Commun*. 2018;54:9305-8.
- [53] Ishiwari F, Nascimbeni G, Sauter E, Tago H, Shoji Y, Fujii S, et al. Triptycene Tripods for the Formation of Highly Uniform and Densely Packed Self-Assembled Monolayers with Controlled Molecular Orientation. *J Am Chem Soc*. 2019;141:5995-6005.

- [54] Sanchez-Molina M, Diaz A, Sauter E, Zharnikov M, Lopez-Romero JM. Tripod-shaped molecules: Synthesis and immobilization on Au(111) substrates. *Appl Surf Sci.* 2019;470:259-68.
- [55] Rohnacher V, Benneckendorf FS, Munch M, Sauter E, Asyuda A, Barf MM, et al. Functionalized Tetrapodal Diazatriptycenes for Electrostatic Dipole Engineering in n-Type Organic Thin Film Transistors. *Adv Mater Technol-Us.* 2021;6.
- [56] Xing SP, Zhang Z, Fei XY, Zhao W, Zhang R, Lin T, et al. Selective on-surface covalent coupling based on metal-organic coordination template. *Nat Commun.* 2019;10.
- [57] Ammon M, Sander T, Maier S. On-Surface Synthesis of Porous Carbon Nanoribbons from Polymer Chains. *J Am Chem Soc.* 2017;139:12976-84.
- [58] Liang RR, Xu SQ, Zhang L, Ru-Han A, Chen PH, Cui FZ, et al. Rational design of crystalline two-dimensional frameworks with highly complicated topological structures. *Nat Commun.* 2019;10.
- [59] Cebula I, Smith EF, Gimenez-Lopez MD, Yang SH, Schroder M, Champness NR, et al. Packing of Isophthalate Tetracarboxylic Acids on Au(111): Rows and Disordered Herringbone Structures. *J Phys Chem C.* 2013;117:18381-5.
- [60] Silly F. Concentration-Dependent Two-Dimensional Halogen-Bonded Self-Assembly of 1,3,5-Tris(4-iodophenyl)benzene Molecules at the Solid-Liquid Interface. *J Phys Chem C.* 2017;121:10413-8.
- [61] Ciesielski A, Szabelski PJ, Rzyso W, Cadeddu A, Cook TR, Stang PJ, et al. Concentration-Dependent Supramolecular Engineering of Hydrogen-Bonded Nanostructures at Surfaces: Predicting Self-Assembly in 2D. *J Am Chem Soc.* 2013;135:6942-50.
- [62] DiBenedetto SA, Facchetti A, Ratner MA, Marks TJ. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Adv Mater.* 2009;21:1407-33.
- [63] Barth JV, Costantini G, Kern K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature.* 2005;437:671-9.
- [64] Tahara K, Johnson CA, Fujita T, Sonoda M, De Schryver FC, De Feyter S, et al. Synthesis of dehydrobenzo[18]annulene derivatives and formation of self-assembled monolayers: Implications of core size on alkyl chain interdigitation. *Langmuir.* 2007;23:10190-7.
- [65] Shi ZL, Lin N. Structural and Chemical Control in Assembly of Multicomponent Metal-Organic Coordination Networks on a Surface. *J Am Chem Soc.* 2010;132:10756-61.

- [66] Urgel JI, Ecija D, Lyu GQ, Zhang R, Palma CA, Auwarter W, et al. Quasicrystallinity expressed in two-dimensional coordination networks. *Nat Chem*. 2016;8:657-62.
- [67] Ciesielski A, Cadeddu A, Palma CA, Gorczynski A, Patroniak V, Cecchini M, et al. Self-templating 2D supramolecular networks: a new avenue to reach control over a bilayer formation. *Nanoscale*. 2011;3:4125-9.
- [68] Dienstmaier JF, Mahata K, Walch H, Heckl WM, Schmittel M, Lackinger M. On the Scalability of Supramolecular Networks - High Packing Density vs Optimized Hydrogen Bonds in Tricarboxylic Acid Monolayers. *Langmuir*. 2010;26:10708-16.
- [69] Shang J, Wang YF, Chen M, Dai JX, Zhou X, Kuttner JL, et al. Assembling molecular Sierpinski triangle fractals. *Nat Chem*. 2015;7:389-93.
- [70] Samori P, Mullen K, Rabe HP. Molecular-scale tracking of the self-healing of polycrystalline monolayers at the solid-liquid interface. *Adv Mater*. 2004;16:1761-+.
- [71] Cardenas L, Gutzler R, Lipton-Duffin J, Fu CY, Brusso JL, Dinca LE, et al. Synthesis and electronic structure of a two dimensional pi-conjugated polythiophene. *Chem Sci*. 2013;4:3263-8.
- [72] Gutzler R, Cardenas L, Lipton-Duffin J, El Garah M, Dinca LE, Szakacs CE, et al. Ullmann-type coupling of brominated tetrathienoanthracene on copper and silver. *Nanoscale*. 2014;6:2660-8.
- [73] Simonov KA, Vinogradov NA, Vinogradov AS, Generalov AV, Zagrebina EM, Svirskiy GI, et al. From Graphene Nanoribbons on Cu(111) to Nanographene on Cu(110): Critical Role of Substrate Structure in the Bottom-Up Fabrication Strategy. *ACS Nano*. 2015;9:8997-9011.
- [74] Toxvaerd S, Dyre JC. Communication: Shifted forces in molecular dynamics. *J Chem Phys*. 2011;134.
- [75] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics. *J Comput Phys*. 1995;117:1-19.
- [76] Berendsen HJC, Postma JPM, Vangunsteren WF, Dinola A, Haak JR. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J Chem Phys*. 1984;81:3684-90.
- [77] Martyna GJ, Klein ML, Tuckerman M. Nose-Hoover Chains - the Canonical Ensemble Via Continuous Dynamics. *J Chem Phys*. 1992;97:2635-43.
- [78] Frisch MJ, Headgordon M, Pople JA. A Direct Mp2 Gradient-Method. *Chem Phys Lett*. 1990;166:275-80.
- [79] Headgordon M, Pople JA, Frisch MJ. Mp2 Energy Evaluation by Direct Methods. *Chem Phys Lett*. 1988;153:503-6.

- [80] Saebo S, Almlöf J. Avoiding the Integral Storage Bottleneck in Lcao Calculations of Electron Correlation. *Chem Phys Lett.* 1989;154:83-9.
- [81] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 16 Rev. C.01.* Wallingford, CT2016.
- [82] Becke AD. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. *J Chem Phys.* 1993;98:5648-52.
- [83] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chem Int Edit.* 2002;41:48-76.
- [84] Mermin ND, Wagner H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or 2-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys Rev Lett.* 1966;17:1133-&.
- [85] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett.* 2004;393:51-7.
- [86] Chai JD, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys Chem Chem Phys.* 2008;10:6615-20.
- [87] Sheldrick GM. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr A.* 2015;71:3-8.
- [88] Sheldrick GM, Schneider TR. SHELXL: High-resolution refinement. *Method Enzymol.* 1997;277:319-43.
- [89] Vandersluis P, Spek AL. Bypass - an Effective Method for the Refinement of Crystal-Structures Containing Disordered Solvent Regions. *Acta Crystallographica Section A.* 1990;46:194-201.
- [90] Brown PJ, Fox AG, Maslen EN, O'Keefe MA, Willis BTM. Intensity of diffracted intensities. *International Tables for Crystallography.* p. 554-95.
- [91] Bocelli G, Cantoni A, Righi L. Crystal structures of two substituted biphenyl derivatives: 5,5'-di-*t*-butyl-2,2'-biphenyldiol and 5,5'-dimethyl-2,2'-biphenyldiol. *J Chem Crystallogr.* 1999;29:157-61.
- [92] Brown ID. On the geometry of O–H···O hydrogen bonds. *Acta Crystallographica Section A.* 1976;32:24-31.
- [93] Branham ML, Moyo T, Govender T. Preparation and solid-state characterization of ball milled saquinavir mesylate for solubility enhancement. *Eur J Pharm Biopharm.* 2012;80:194-202.
- [94] Colombo I, Grassi G, Grassi M. Drug Mechanochemical Activation. *J Pharm Sci-US.* 2009;98:3961-86.
- [95] Chavan RB, Shastri NR. Polymorphic transformation as a result of atovaquone incompatibility with selected excipients. *J Therm Anal Calorim.* 2018;131:2129-39.

- [96] Belenguer AM, Lampronti GI, Cruz-Cabeza AJ, Hunter CA, Sanders JKM. Solvation and surface effects on polymorph stabilities at the nanoscale. *Chem Sci*. 2016;7:6617-27.
- [97] Nangia A. Molecular conformation and crystal lattice energy factors in conformational polymorphs. *Models, Mysteries and Magic of Molecules*. 2008:63-+.
- [98] Byrne JJ, Chavant PY, Averbuch-Pouchot MT, Vallee Y. 2,2'-Biphenol. *Acta Crystallogr C*. 1998;54:1154-6.
- [99] Chen XM, Luo GB, Tong ML, Zhou ZY. 2,2'-biphenol monohydrate. *Acta Crystallogr C*. 1996;52:1727-9.
- [100] MacLean EJ, Glidewell C, Ferguson G, Gregson RM, Lough AJ. Hexamethylenetetramine is a fourfold acceptor of O-H center dot center dot center dot N hydrogen bonds in its 1 : 2 adduct with 2,2 '-biphenol. *Acta Crystallogr C*. 1999;55:1867-70.
- [101] Glidewell C, Ferguson G, Gregson RM, Lough AJ. 2,2 '-Biphenol-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (2/1), a three-dimensional framework built from O-H center dot center dot center dot O, O center dot center dot center dot N, N-H center dot center dot center dot O and C-H center dot center dot center dot pi(arene) hydrogen bonds. *Acta Crystallogr C*. 1999;55:2136-40.
- [102] Lavender ES, Ferguson G, Glidewell C. Self-assembled triple helices in the hydrogen-bonded structure of 2,2 '-biphenol-4,4 '-bipyridyl (1/1). *Acta Crystallogr C*. 1999;55:430-2.
- [103] Gasser U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *J Phys-Condens Mat*. 2009;21.
- [104] Franzrahe K, Nielaba P, Ricci A, Binder K, Sengupta S, Keim P, et al. Field-induced ordering phenomena and non-local elastic compliance in two-dimensional colloidal crystals. *J Phys-Condens Mat*. 2008;20.
- [105] Dyk K, Kamiński DM, Kinzhybalov V, Czernel G, Grudziński WM, Horak Y, et al. Solvent induced conformational polymorphism. *CrystEngComm*. 2023.
- [106] Sheldrick G. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution. *Acta Crystallogr A*. 2014;70:C1437-C.
- [107] Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C*. 2015;71:3-8.
- [108] Christensen AT, Stromme KO. Crystal Structure of 2,4,6-Tribromoaniline. *Acta Crystall B-Stru*. 1969;B 25:657-+.
- [109] Birnbaum KB, Ferguson G. Crystal and Molecular Structure of a P-Bromobenzoyl Derivative of Epsilon-Caesalpin. *Acta Crystall B-Stru*. 1969;B 25:720-&.

- [110] Matthews BW. Crystal Structure of Condensation Product of Alloxan Hydrate and Bromo Derivative of O-Aminodiethylaniline. *Acta Crystallogr.* 1965;18:151-&.
- [111] Capdevila-Cortada M, Novoa JJ. The nature of the C-Br ... Br-C intermolecular interactions found in molecular crystals: a general theoretical-database study. *Crystengcomm.* 2015;17:3354-65.
- [112] Riwar LJ, Trapp N, Kuhn B, Diederich F. Substituent Effects in Parallel- Displaced pi-pi Stacking Interactions: Distance Matters. *Angew Chem Int Edit.* 2017;56:11252-7.
- [113] Sakurai T, Sundaralingam M, Jeffrey GA. A Nuclear Quadrupole Resonance and X-Ray Study of Crystal Structure of 2,5-Dichloroaniline. *Acta Crystallogr.* 1963;16:354-&.
- [114] Desiraju GR, Parthasarathy R. The Nature of Halogen ... Halogen Interactions - Are Short Halogen Contacts Due to Specific Attractive Forces or Due to Close Packing of Nonspherical Atoms. *J Am Chem Soc.* 1989;111:8725-6.
- [115] Bui TTT, Dahaoui S, Lecomte C, Desiraju GR, Espinosa E. The Nature of Halogen center dot center dot center dot Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angew Chem Int Edit.* 2009;48:3838-41.
- [116] Eriksson J, Eriksson L, Hu JW. 4-Bromophenyl 2,6-dibromophenyl ether. *Acta Crystallogr E.* 2002;58:o263-o5.
- [117] Kulkarni SA, McGarrity ES, Meekes H, ter Horst JH. Isonicotinamide self-association: the link between solvent and polymorph nucleation. *Chem Commun.* 2012;48:4983-5.
- [118] Esme A, Sagdinc SG. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Vis) analysis, conformational, HOMO-LUMO, NBO and NLO calculations on monomeric and dimeric structures of 4-pyridazinecarboxylic acid by HF and DFT methods. *J Mol Struct.* 2017;1147:322-34.
- [119] Castro ME, Percino MJ, Chapela VM, Soriano-Moro G, Ceron M, Melendez F. Comparative theoretical study of the UV/Vis absorption spectra of styrylpyridine compounds using TD-DFT calculations. *J Mol Model.* 2013;19:2015-26.
- [120] Dovesi R, Erba A, Orlando R, Zicovich-Wilson CM, Civalieri B, Maschio L, et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wires Comput Mol Sci.* 2018;8.
- [121] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem.* 2006;27:1787-99.
- [122] Karamertzanis PG, Pantelides CC. Ab initio crystal structure prediction - I. Rigid molecules. *J Comput Chem.* 2005;26:304-24.

- [123] Nyman J, Day GM. Static and lattice vibrational energy differences between polymorphs. *Crystengcomm*. 2015;17:5154-65.
- [124] Gavezzotti A, Filippini G. Geometry of the Intermolecular X-H...Y (X, Y=N, O) Hydrogen-Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials. *J Phys Chem-Us*. 1994;98:4831-7.
- [125] Gavezzotti A. Are Crystal-Structures Predictable. *Accounts Chem Res*. 1994;27:309-14.
- [126] Spackman PR, Turner MJ, McKinnon JJ, Wolff SK, Grimwood DJ, Jayatilaka D, et al. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis o molecular crystals. *J Appl Crystallogr*. 2021;54:1006-11.
- [127] Mackenzie CF, Spackman PR, Jayatilaka D, Spackman MA. CrystalExplorer model energies and energy frame-works: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. *Iucrj*. 2017;4:575-87.
- [128] Lin JW, Cao YC, Liu YB, Li ML, Chen YF, Zhou JM, et al. Structural origins of two-dimensional elastic bending in a nonaromatic organic molecular crystal. *Chem Commun*. 2023;59:619-22.
- [129] Mukherjee A, Desiraju GR. Halogen bonds in some dihalogenated phenols: applications to crystal engineering. *Iucrj*. 2014;1:49-60.
- [130] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston, Texas, USA: NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS; 1974.
- [131] Schweitzer GKP, L. L. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University Press: Oxford; 2010.
- [132] Reikowski F, Maroun F, Pacheco I, Wiegmann T, Allongue P, Stettner J, et al. Operando Surface X-ray Diffraction Studies of Structurally Defined Co₃O₄ and CoOOH Thin Films during Oxygen Evolution. *Acs Catal*. 2019;9:3811-21.
- [133] Voigtlander B. Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *Nanosci Technol*. 2015:1-382.
- [134] Yeo BS, Bell AT. Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J Am Chem Soc*. 2011;133:5587-93.
- [135] McAlpin JG, Surendranath Y, Dinca M, Stich TA, Stoian SA, Casey WH, et al. EPR Evidence for Co(IV) Species Produced During Water Oxidation at Neutral pH. *J Am Chem Soc*. 2010;132:6882-+.
- [136] Sitta E, Nagao R, Varela H. The Electro-Oxidation of Ethylene Glycol on Platinum over a Wide pH Range: Oscillations and Temperature Effects. *Plos One*. 2013;8.

- [137] Falase A, Main M, Garcia K, Serov A, Lau C, Atanassov P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. *Electrochim Acta*. 2012;66:295-301.
- [138] He Q, Shen Y, Xiao KJ, Xi JY, Qiu XP. Alcohol electro-oxidation on platinum-ceria/graphene nanosheet in alkaline solutions. *Int J Hydrogen Energ*. 2016;41:20709-19.
- [139] Wu ZR, Zhong YT, Wang ZG, Li L, Liu XG. PdPbAg alloy NPs immobilized on reduced graphene oxide/In₂O₃ composites as highly active electrocatalysts for direct ethylene glycol fuel cells. *Rsc Adv*. 2022;12:19929-35.
- [140] Lamy C, Belgsir EM, Leger JM. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J Appl Electrochem*. 2001;31:799-809.
- [141] Arjona N, Guerra-Balcazar M, Cuevas-Muniz FM, Alvarez-Contreras L, Ledesma-Garcia J, Arriaga LG. Electrochemical synthesis of flower-like Pd nanoparticles with high tolerance toward formic acid electrooxidation. *Rsc Adv*. 2013;3:15727-33.
- [142] Bergmann A, Martinez-Moreno E, Teschner D, Chernev P, Gliech M, de Araujo JF, et al. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution. *Nat Commun*. 2015;6.