

Streszczenie



Głównym celem pracy jest poznanie struktury mono- i bi-metalicznych FCC (sieć regularna ściennie centrowana) nanocząstek i wnikięcie w podstawowe mechanizmy jej ewolucji. Analiza wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) sugeruje, że nanocząstki FCC uzyskane na drodze chemicznej najczęściej mają złożoną strukturę wielozbliźniaczonych domen o perfekcyjnej strukturze FCC i ta złożoność może mieć wpływ na ich właściwości, np. katalityczne czy optyczne. Wpływa ona również na ewolucję temperaturową struktury. Dyfrakcyjny wgląd w te elementy nanostruktury jest nowym wynikiem pracy. Osiągnięcie tego celu w pracy jest realizowane przez trzy podstawowe zadania: (a) zbudowanie metody analizy wielozbliźniaczonych struktur FCC, (b) wnikięcie w mechanizmy powstawania błędów ułożenia w trzech wymiarach, i (c) analiza ewolucji temperaturowej tych elementów struktury w mono- i bi-metalicznych nanokrystalicznych próbkach. Zadania te były realizowane przez szerokie wprowadzenie do analizy dyfraktogramów nanoproszkowych, wyników symulacji atomistycznych nanocząstek FCC, obejmujących budowę złożonych nanostruktur, ich relaksację energetyczną i ewolucję temperaturową w toku symulacji dynamiki molekularnej oraz analizę ewolucji obliczanych dyfraktogramów proszkowych.

W literaturze naukowej rolę nanocząstek metali szlachetnych w katalizie, medycynie, ogniowach paliwowych, sensorach etc. najczęściej analizuje się zwracając uwagę na średni rozmiar cząstek FCC, kształt i rozkład rozmiarów tych cząstek. Subtelna struktura nanodomenowa w objętości nanocząstek jest zwykle zanedbywana. Częściowy w nią wgląd może oferować wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa, choć mająca własne, istotne problemy związane z transportem energii i ładunku. Odziaływanie wiązki rentgenowskiej (choć z założenia słabsze) ma wpływ na ewolucję tej nanostruktury analizowanej w pracy. Zaproponowaną w pracy metodę można stosować jako rutynowe i łatwo dostępne narzędzie analizy.

Podstawom metodologicznym analizy wielozbliźniaczonych struktur FCC poświęcona jest część pierwsza pracy. Analizuje ona wpływ na proszkowy dyfraktogram rtg. zbliźniaczeń idealnych nanokryształów (przez wprowadzenie płaszczyzny odbicia zwierciadlanego), jak i lokalnych zbliźniaczeń obecnych w znanych idealnych i zrelaksowanych energetycznie nanostrukturach jak dekaedry czy ikozaedry lub w ich fragmentach. Można w ten sposób analizować zarówno efekty zaburzenia symetrii jak i pojawienia się mikronaprężeń związanych z przesunięciami atomów z węzłów sieci idealnej na skutek relaksacji energetycznej, np. w pobliżu pięciokrotnej osi symetrii. Wyniki rozszerzają formalną analizę Warrena z lat 60-tych ub. wieku na struktury bardziej zdefektowane i o błędach ułożenia rozłożonych w trzech wymiarach. Zaproponowano praktyczną metodę wyznaczania średniego rozmiaru nanodomeny oraz średniej liczby takich nanodomen w typowej nanocząstce FCC. Metodę zweryfikowano na próbkach szeregu mono- i bi-metalicznych materiałów porównując jej wyniki z wynikami pomiarów mikroskopowych i rozpraszania niskokątowego promieniowania rtg.

Druga część pracy poświęcona jest mechanizmom powstawania błędów ułożenia w strukturach FCC. Obok analizy literaturowej, zaproponowano metodę generowania takich struktur w symulacjach atomistycznych poprzez usunięcie przypadkowych atomów struktury (tworzenie

wakancji sieciowych) w zadanym stężeniu i relaksację energetyczną całej struktury. Powyżej pewnego progowego stężenia wakancji struktura przechodzi w wielozbliźniaczoną i podlega charakterystycznej ewolucji temperaturowej. Dyfraktogramy takich struktur są podobne do dyfraktogramu dekaedru a struktury oferują realny model, w którym można analizować zarówno efekt pojawienia się nowych odległości międzyatomowych jak i ich rozrzutu związanego z naprężeniami. Struktury takie mogą np. ilustrować powstawanie lokalnych obszarów o ułożeniu płaszczyzn (111) w sekwencji struktury heksagonalnej ciasnego upakowania (HCP).

Ostatnia, trzecia część pracy skupiona jest na analizie temperaturowej ewolucji struktury fazowej i nanodomenowej bimetalicznych nanostopów Au-Pt, makroskopowo niemieszalnych. Znane z literatury diagramy fazowe przewidują rozkład termiczny stopu i ewolucję struktury fazowej do układów typu rdzeń-powłoka (ang. core-shell) czy typu Janus. Jednak elementarne mechanizmy są w literaturze słabo opisane a wpływ struktury nanodomenowej dotychczas nie był analizowany. Zastosowanie opracowanej metody analizy pozwala wniknąć w mechanizmy atomistyczne ewolucji temperaturowej i zmian struktury fazowej.