

Warszawa, 11.03.2018 r

Mgr Marcin Stachowicz
Pracownia Krystalochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Międzywydziałowe Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie w zakresie nauk Matematyczno-Przyrodniczych

Autoreferat rozprawy doktorskiej pod tytułem:

X-ray studies of structure and quantitative distribution of electron density of model minerals

Tytuł w języku polskim:

Rentgenowskie badania struktury modelowych minerałów i ilościowych rozkładów ich gęstości elektronowej

Promotorzy:

prof. dr hab. Krzysztof Woźniak, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

prof. dr hab. Jan Parafiniuk, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski

Informacja o strukturze krystalicznej jest jednym z kluczowych elementów w badaniach minerałów. W ostatnich latach współpraca mineralogów i krystalografów na Uniwersytecie Warszawskim odrodziło się po kilkudziesięciu latach przerwy. Rozprawa doktorska powstała pod opieką prof. dr hab. Krzysztofa Woźniaka, reprezentującego Pracownię Krystalochemii na Wydziale Chemii oraz prof. dr hab. Jana Parafiniuka z Instytutu Geochemii Mineralogii i Petrologii na Wydziale Geologii UW.

Tematyka badań przedstawiona w niniejszej rozprawie skoncentrowana jest na tym, co współczesna krystalografia ma do zaoferowania w badaniach monokrystalicznych minerałów.

Pierwszym zagadnieniem, które omawiam w rozprawie, było wyznaczenie nieznanego dotąd struktury alumohydrokalcytu. Niezwykle małe wymiary kryształów rzędu $1\mu\text{m}$ wymagały bardzo silnego źródła promieniowania rentgenowskiego dostępnego jedynie w ośrodkach synchrotronowych.

Kolejnym celem badawczym była charakterystyka minerałów grupy czewkinitu, których kryształy są złożonymi roztworami stałymi. Rozpraszają one promieniowanie rentgenowskie w wystarczającym stopniu do przeprowadzenia eksperymentu na klasycznym dyfraktoметры monokrystalicznym z lampą rentgenowską. Wyniki badań zostały wzbogacone o wykorzystanie metod komplementarnych. Analiza składu została wykonana za pomocą mikrosondy elektronowej. Wyzaczyłem również stopnie utlenienia ceru, żelaza oraz tytanu, poprzez analizę widm spektroskopii fotoelektronów.

Ostatnie zagadnienie dotyczyło badań rozkładu gęstości elektronowej w kryształach fluorytu CaF_2 , który charakteryzował się niemal idealną budową, pozbawiony był defektów strukturalnych. Wysokorozdzielcze rentgenowskie dane dyfrakcyjne wysokiej jakości, uzyskane z pomiaru fluorytu, posłużyły do zbudowania asferycznego modelu rozkładu gęstości elektronowej jonów występujących w sieci krystalicznej fluorytu.

W kolejnych akapitach przedstawiam najważniejsze aspekty dotyczące każdego z trzech omówionych w dysertacji zagadnień.

Najmniejszym kryształem, jaki przebadalem w ramach doktoratu, był alumohydrokalcyt. Po rozwiązaniu struktury krystalicznej, stwierdziłem niezgodność wzoru sumarycznego ze wzorem podawanym w literaturze. Dotychczas stosowany wzór, $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ okazał się być błędny, brakuje w nim jednej cząsteczki wody krystalizacyjnej. Prawidłowy wzór sumaryczny alumohydrokalcytu jest następujący: $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eksperyment rentgenowski został wykonany w ośrodku synchrotronowym *Diamond Light Source*, Chilton, UK. Przeprowadziłem analizę termiczną (TGA), która potwierdziła wyniki rentgenowskie. Jedna cząsteczka wody (w części asymetrycznej komórki elementarnej) strukturalnie związana jest jedynie poprzez słabe oddziaływania wodorowe, podczas gdy pozostałe trzy stanowią część sfer koordynacyjnych atomów wapnia i glinu. Analiza termiczna wykazała, że jedna cząsteczka wody odparowuje w niższej temperaturze, w porównaniu do trzech pozostałych. Proces zaczyna się już w temperaturze 105 °C. Struktura krystaliczna alumohydrokalcytu charakteryzuje się nową topologią, niewystępującą wcześniej w innych minerałach. Zdefiniowałem wspólne motywy ułożenia atomów w sieci krystalicznej dla wszystkich minerałów o ogólnym wzorze sumarycznym $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, których struktura krystaliczna jest znana. Stworzyłem diagram hipotetycznej reorganizacji struktury krystalicznej pod kątem zmienności ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej ($n=1, 3, 4$). Na podstawie odnalezionych zależności zaproponowałem reklasyfikację grupy dundasytu, w której skład wchodzi następujące minerały: dundasyt, dresseryt, petterdyt, strontiodresseryt, kochsándoryt, hydrodresseryt i alumohydrokalcyt.

Minerały grupy czewkinitu stanowią wyzwanie dla krystalografa, będąc złożonymi roztworami stałymi. Ich wzór sumaryczny można przedstawić w postaci $\text{A}_4\text{BC}_2\text{D}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, gdzie pozycje A, B, C, D najczęściej są zajmowane przez następujące pierwiastki: A = (REE, Ca, Sr); B = (Fe^{2+} , Mg, Mn, Zr); C = (Fe^{3+} , Ti, Al); oraz D = Ti.

Komplementarne metody analityczne zostały wykorzystane do uzupełnienia wiedzy na temat jonów występujących w sieciach krystalicznych grupy czewkinitu. Seria pomiarów mikrosondą elektronową dostarczyła precyzyjnej informacji o składzie pierwiastkowym kryształów. Powiązanie informacji strukturalnych tj., odległości międzyatomowych, objętości sfer koordynacyjnych oraz uśrednionych czynników rozpraszania poszczególnych pozycji w sieci krystalicznej z całkowitym składem chemicznym, uzyskanym z analizy mikrosondą elektronową, umożliwiły racjonalne rozlokowanie jonów w poszczególnych pozycjach komórki elementarnej.

W skład grupy czewkinitu wchodzi również perrieryty, różniące się wielkością kąta β komórki elementarnej ($\sim 100^\circ\text{C}$ lub $\sim 110^\circ\text{C}$ odpowiednio dla czewkinitów i perrierytów). Dodatkową różnicą strukturalną jest dystorsja kationu centralnego jednej ze sfer koordynacyjnych (pozycja D we wzorze ogólnym), występująca we wszystkich perrierytach. Po przeprowadzeniu strukturalnej analizy monokryształu perrierytu-(Ce) bogatego w stront i cyrkon przedstawiłem związek dystorsji atomu centralnego z położeniem atomów zajmujących pozycje A we wzorze ogólnym. Określiłem również szczegółowy wzór strukturalny badanego kryształu: $(\text{Ce}_{1.2}\text{La}_{1.0}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.15})_{\Sigma 4}(\text{Zr}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})(\text{Ti}_{1.3}\text{Fe}_{0.7})_{\Sigma 2}\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$.

W literaturze nie ma zgodności, co do grupy przestrzennej, w jakiej minerały grupy czewkinitu krystalizują ($C2/m$ czy $P2_1/a$). Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań wskazują występowanie zależności między obiema grupami przestrzennymi. Czewkinit bogaty w niob, spontanicznie krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/m$. Pod wpływem wygrzewania w próżni, w temperaturze 750°C nastąpiła reorganizacja atomów w strukturze krystalicznej. Zaobserwowałem zmianę symetrii na $P2_1/a$. W warunkach naturalnych minerał krystalizuje w bardzo wysokiej temperaturze, w której stabilna forma to $C2/m$. Gwałtowne schłodzenie zamroziło go w tej grupie przestrzennej, która jest metastabilna w warunkach naturalnych. Proces wygrzewania w piecu dostarczył dostateczną ilość energii do pokonania bariery kinetycznej, wstrzymującej spontaniczną reorganizację atomów do formy stabilnej w warunkach naturalnych.

Częściowa metamiktyzacja kryształu czewkinitu-(Ce) bogatego w niob uniemożliwiła mi precyzyjne, ilościowe przypisanie jonów do poszczególnych pozycji w sieci krystalicznej. Spektroskopia fotoelektronów posłużyła do zbadania stopni utlenienia żelaza, tytanu oraz ceru. Informacja ta jest niezwykle trudna do wyznaczenia innymi metodami, szczególnie w przypadku bardzo niewielkiej ilości próbki (poniżej 1g). Cer występuje na trzecim stopniu utlenienia, żelazo na drugim i trzecim stopniu utlenienia w stosunku 1:2. Tytan występuje w trzech postaciach walencyjnych, jako Ti^{2+} , Ti^{3+} oraz Ti^{4+} w stosunku 2:5:5. Informacja o stopniach utlenienia jonów posłużyła do przypisania odpowiednich promieni jonowych. Następnie wyznaczyłem, preferencyjne pozycje w sieci krystalicznej dla poszczególnych jonów.

Struktura krystaliczna fluorytu CaF_2 znana jest od ponad stu lat. Wybrałem bardzo dobrze wykształcone kryształy praktycznie wolne od defektów sieciowych. W części asymetrycznej występują tylko dwa atomy, wapń i fluor, wolne od nieporządku obsadzeniowego. Otrzymane

dane rentgenowskie (kompletność do 1.63 \AA^{-1}) posłużyły do zbudowania modelu rozkładu gęstości elektronowej we fluorycie. Ważnym aspektem była analiza asferycznego rozkładu walencyjnej gęstości elektronowej w jonie fluorkowym. W obszarze jonu F^- występuje odpływ gęstości elektronowej w kierunkach kationów Ca^{2+} (w porównaniu do standardowego modelu sferycznego). Akumulację gęstości elektronowej zaobserwowałem w kierunkach pozostałych jonów F^- i pustych przestrzeni w sieci krystalicznej. Przeanalizowałem ponadto oddziaływanie $\text{F} \dots \text{F}$ pomiędzy sąsiadującymi anionami. W celu dokładniejszego zbadania tego zjawiska wykonałem analizę topologiczną według formalizmu Badera. Do określenia charakteru oddziaływania wykorzystałem również Funkcję Lokalizacji Elektronów oraz funkcję Oddziaływań Niekowalencyjnych. Otrzymane wyniki sugerują istnienie wiązania $\text{F} \dots \text{F}$ w sieci krystalicznej fluorytu. Przedstawiłem argumenty, na podstawie których zakwalifikowałem to oddziaływanie jako wiązanie typu *charge-shift*. Jest to odkryta w ostatnich latach trzecia klasa wiązań międzyatomowych, komplementarna do powszechnie znanych oddziaływań typu kowalencyjnego i jonowego.