

Autoreferat przedstawiający osiągnięcie naukowe

Karolina Jurkiewicz

**Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego
Wydział Nauk Scisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach**

Chorzów, wrzesień 2025

1. Imię i nazwisko

Karolina Jurkiewicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Stopień doktora w dziedzinie nauk fizycznych, w dyscyplinie fizyka

podmiot	Uniwersytet Śląski w Katowicach (UŚ), Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
rok	2018
promotor	Prof. dr hab. Andrzej Burian
tytuł	Preparation, properties and structure of hard carbon materials for medical applications
<i>Rozprawa wyróżniona</i>	

Tytuł magistra w specjalności fizyki ciała stałego na kierunku fizyka techniczna

podmiot	Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
rok	2013
promotor	Prof. dr hab. Czesław Kapusta
tytuł	Structural, magnetic, electronic and optical properties of TiO ₂ :Cr nanoparticles
<i>Praca wyróżniona</i>	

Tytuł inżyniera na kierunku fizyka techniczna

podmiot	Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
rok	2012
promotor	Prof. dr hab. Czesław Kapusta
tytuł	Badania nanoproszków na bazie TiO ₂ do zastosowań fotokatalitycznych

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

stanowisko	okres	
profesor uczelni	2024 - teraz	
adiunkt badawczo-dydaktyczny	2022 - 2024	
adiunkt badawczy	2020 - 2022	zatrudnienie w ramach grantu Lider finansowanego z NCBiR
fizyk, pracownik inżynierjno-techniczny	2016 - 2019	

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

Jako główne osiągnięcie naukowe przedstawiam cykl 9 powiązanych tematycznie artykułów naukowych zatytułowany:

**„Struktura materiałów o różnym stopniu nieporządku
– badania z wykorzystaniem metod rozpraszania promieni X i komplementarnych”**

Na cykl składają się artykuły opublikowane w latach 2018 – 2025, wykazane chronologicznie na liście poniżej jako pozycje [H1-H9]. Dla każdej pozycji z listy zamieszczono dane bibliograficzne, aktualną liczbę cytowań, impact factor (IF) czasopisma dla roku ukazania się publikacji/aktualny IF oraz punktację Ministerstwa Edukacji i Nauki (MEiN) z 2024 r.

Lp.	Dane bibliograficzne	Liczba cytowań	Punktacja IF	MEiN
H1	Jurkiewicz, K.,* Kamiński, M., Glajcar, W., Woźnica, N., Julianne, F., Bartczak, P., Polański, J., Lełątko, J., Zubko, M. & Burian, A. (2018). Paracrystalline structure of gold, silver, palladium and platinum nanoparticles. <i>Journal of Applied Crystallography</i> , 51(2), 411-419.	15	3.1/5.2	100
H2	Jurkiewicz, K.,* Pawlyta, M., & Burian, A. (2018). Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. <i>C</i> , 4(4), 68.	157	–/4.1	20
H3	Jurkiewicz, K.,* Hachuła, B., Kamińska, E., Grzybowska, K., Pawlus, S., Wrzalik, R., Kamiński, K. & Paluch, M. (2020). Relationship between nanoscale supramolecular structure, effectiveness of hydrogen bonds, and appearance of Debye process. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , 124(4), 2672-2679.	19	4.1/3.3	140
H4	Kamiński, M., Jurkiewicz, K.,* Burian, A., & Bródka, A. (2020). The structure of gold nanoparticles: Molecular dynamics modeling and its verification by X-ray diffraction. <i>Journal of Applied Crystallography</i> , 53(1), 1-8.	16	3.3/5.2	100

H5	<u>Jurkiewicz, K.,*</u> Kołodziej, S., Hachuła, B., Grzybowska, K., Musiał, M., Grelska, J., Bielas, R., Talik, A., Pawlus, S., Kamiński, K. & Paluch, M. (2020). Interplay between structural static and dynamical parameters as a key factor to understand peculiar behaviour of associated liquids. <i>Journal of Molecular Liquids</i> , 319, 114084.	24	6.2/5.3	140
H6	<u>Jurkiewicz, K.,*</u> Glajcar, W., Kamiński, K., Temleitner, L., & Burian, A. (2021). Structure of 1, 6-anhydro-β-d-glucopyranose in plastic crystal, orientational glass, liquid and ordinary glass forms: molecular modeling and X-ray diffraction studies. <i>Acta Crystallographica Section B; Structural Science</i> , 77(1), 138-149.	2	2.7/1.3	140
H7	<u>Jurkiewicz, K.,*</u> Kamiński, M., Bródka, A., & Burian, A. (2022). Atomistic origin of nano-silver paracrystalline structure: molecular dynamics and x-ray diffraction studies. <i>Journal of Physics: Condensed Matter</i> , 34(37), 375401.	1	2.8/2.3	70
H8	<u>Jurkiewicz, K.,*</u> Liszka, B., Gancarz, P., Smykała, S., Zygadło, D., Nokielski, P., Lamrani, T., Talik, E. Wrzałik, R., Walkowiak, M. & Ilavsky, J. (2024). Sucrose-based dense, pure, and highly-crystalline graphitic materials for lithium-ion batteries. <i>Advanced Functional Materials</i> , 34(51), 2410409.	3	18.5	200
H9	<u>Jurkiewicz, K.,*</u> Shabbir, M. J., Lamrani, T., Liszka, B., Szubka, M., Hachuła, B., Smykała, S. & Ilavsky, J. (2025). Graphite crystals in catalytically-graphitized glass-like carbon. <i>Diamond and Related Materials</i> , 112236.	0	4.3	100

*autor korespondencyjny

Do wniosku dołączono kopie artykułów [H1-H9] oraz oświadczenia współautorów o wkładzie habilitantki w ich powstanie.

4.1 Wprowadzenie w tematykę struktury atomowej materiałów nieuporządkowanych

Struktura atomowa materiałów może przyjmować różne układy, zależne od warunków i metody ich wytwarzania, temperatury, ciśnienia, itp. Periodyczne uporządkowanie atomów lub cząsteczek w sieci krystalicznej jest cechą wspólną wielu ciał stałych. Obecne techniki dyfrakcji promieniowania X/neutronów i klasycznej krystalografii umożliwiają precyzyjne określenie odległości międzyatomowych oraz wyznaczenie rozmieszczenia atomów i cząsteczek w sieci krystalicznej, co pozwala na skuteczne przewidywanie różnorodnych właściwości strukturalnych. Jednak w wielu przypadkach struktura atomowa materiałów stanowiących podstawę nowych technologii energetycznych, środowiskowych i medycznych, jest złożona i nie posiada uporządkowania krystalicznego. Materiały niekrystaliczne nie posiadają ściśle zdefiniowanych komórek elementarnych, które periodycznie powtarzając się w przestrzeni tworzą krystality, ale wykazują odstępstwa od budowy krystalicznej, np. periodyczność ułożenia atomów w co najwyżej jednym lub dwóch wymiarach przestrzennych, uporządkowanie ciekło- lub plastyczno-krystaliczne, jedynie lokalny porządek bliskiego lub średniego zasięgu, domeny uporządkowane jedynie w nanoskali, defekty topologiczne. Mogą też tworzyć wysoce nieuporządkowane struktury amorficzne lub małe klastry supramolekularne, w szczególności kiedy mowa o materiałach w stanach cieczy i szkiele. W takich przypadkach, scharakteryzowanie struktury atomowej wykracza poza metody krystalografii i często wymaga zastosowania połączenia zaawansowanych metod fizyko-chemicznych, promieniowania synchrotronowego oraz modelowania komputerowego.

Przedstawiony powyżej cykl publikacji prezentuje mój wkład naukowy w charakterystykę struktury i powiązanych z nią właściwości materiałów nieuporządkowanych atomowo, tzn. wykazujących w różnym stopniu odstępstwa od struktury krystalicznej. Materiały będące przedmiotem badań można podzielić na trzy główne grupy: nieuporządkowane materiały węglowe, nanocząstki metali i związki molekularne tworzące wiązania wodorowe i formujące stan szklisty. Wspólną cechą wszystkich prac jest wykorzystanie rozpraszania promieniowania X jako głównej metody charakterystyki struktury na poziomie atomowym. Jednak ze względu na trudność jednoznacznego rozwiązania struktury atomowej i nanostruktury tego typu układów na bazie jedynie podejścia krystalografii, do tego celu wykorzystano różne metody badawcze bazujące na rozpraszaniu promieniowania X (takie jak dyfrakcja proszkowa promieniowania X, szerokokątowe rozpraszanie promieniowania X i badanie tzw. „całkowitego” rozpraszania, niskokątowe rozpraszanie promieniowania X, formalizm funkcji rozkładu par atomów), inne metody

eksperymentalne takie jak mikroskopia elektronowa, spektroskopia ramanowska i w podczerwieni, spektroskopia dielektryczna, oraz modelowanie i symulacje komputerowe.

4.2 Najważniejsze wyniki badań składających się na osiągnięcie naukowe

4.2.1 Przemiany struktury atomowej i mikrostruktury nieuporządkowanych materiałów węglowych grafityzowanych katalitycznie

Prowadzone badania nad strukturą materiałów węglowych uzyskiwanych metodami pirolizy organicznych prekursorów węglowych (np. żywic fenolowych i furanowych, sacharydów) stanowią częściowo kontynuację tematyki mojej rozprawy doktorskiej. Przedmiotem badań mojej pracy doktorskiej były przemiany struktury węgla szklanego wygrzewanego w różnych temperaturach, aż do temperatur bliskich 3000°C, które są obecnie limitem konstruowanych piecy przemysłowych. Węgiel szklany jest przedstawicielem całej rodziny tzw. nieuporządkowanych materiałów węglowych, nazywanych też węglami twardymi. W przeciwieństwie do tzw. miękkich materiałów węglowych, które grafityzują, czyli przekształcają się w krystaliczny grafit w temperaturach powyżej około 2000°C, węgle niegrafityzujące wykazują w pewnym stopniu porządkowanie się struktury w kierunku układu grafitu i wzrost domen grafito-podobnych w miarę wzrostu temperatury wygrzewania, ale nie wykształca się w nich periodyczny porządek warstwowy, typowy dla grafitu. Dzięki badaniom przeprowadzonym w ramach pracy doktorskiej metodami rozpraszania promieniowania X i symulacji komputerowych udało mi się opracować modele struktury fulereno-podobnej węgla szklanego obrazujące w jaki sposób zmieniają się defekty topologiczne, krzywizna struktury oraz związana z nią mikroporowatość zamknięta, gdy materiał ten jest wygrzewany w atmosferze chroniącej przed utlenianiem do temperatur sięgających 2500 – 2700°C [1,2]. Dodatkowo, wykazałam zależność pomiędzy zmianami stopnia zakrzywienia struktury atomowej i twardości oraz modułu Younga węgla szklanego [3]. Po zdobyciu stopnia doktora, wiedzę na temat badań struktury niekrystalicznych materiałów węglowych, takich jak pirolizowane węgle nieuporządkowane i nanomateriały węglowe, wykorzystałam do napisania artykułu przeglądowego [H2]. Zawarto w nim przekrojowe zestawienie informacji o strukturze materiałów węglowych możliwych do uzyskania za pomocą metod proszkowej dyfrakcji promieniowania X (XRD – z ang. X-ray diffraction), dyfrakcji neutronów (ND – z ang. neutron diffraction) oraz za pomocą

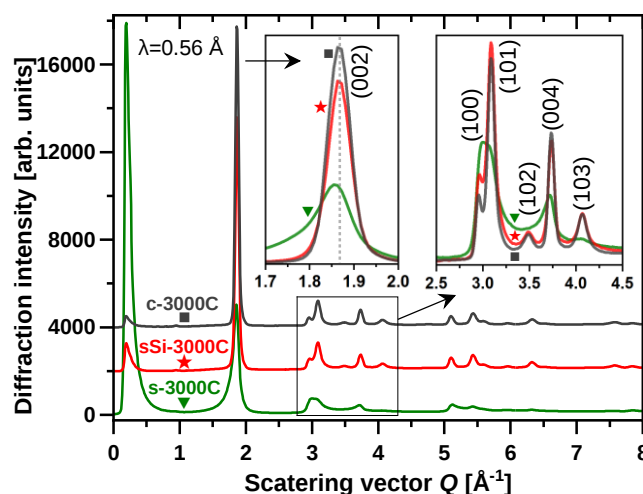
transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM – z ang. transmission electron microscopy). W artykule tym zaprezentowano, że w przypadku metod XRD/ND, kiedy badana jest próbka składająca się z dużej liczby cząstek o wszystkich możliwych orientacjach przestrzennych względem kierunku padającej wiązki, można uzyskać globalną, statystyczną charakterystykę struktury atomowej materiału. Jednakże metody te nie dostarczają bezpośrednich informacji o poszczególnych elementach budujących strukturę w nanoskali. Z drugiej strony, zademonstrowano, że bardzo drobne struktury o wielkości rzędu nanometrów można badać indywidualnie za pomocą TEM. Technika ta nie gwarantuje jednak, że ograniczona ilość próbki poddawanej badaniu jest reprezentatywna dla całego materiału. Obecnie nie dysponujemy jeszcze indywidualnymi narzędziami badawczymi, które umożliwiają poznanie wielu cech strukturalnych jednocześnie w różnych skalach wielkości. TEM i XRD/ND dostarczają uzupełniających się danych strukturalnych i zastosowanie ich połączenia jest pożądane w przypadku rozwiązywania złożonych struktur atomowych. W pracy [H2] pokazano przykłady jakie informacje strukturalne można uzyskać z badań eksperymentalnych przy użyciu obu technik i jak można je uwzględnić w komputerowym modelowaniu struktury. Wykorzystanie połączenia metod TEM i XRD/ND umożliwia jednoczesną korelację lokalnych i globalnych informacji strukturalnych oraz weryfikację modeli strukturalnych zaproponowanych w oparciu o wyniki uzyskane tylko jedną metodą. Na przykład, obrazowanie za pomocą TEM ujawniło, że domeny grafitopodobne w cząsteczkach sadzy są ułożone koncentrycznie wokół rdzenia [5], podczas gdy pierwsze modele strukturalne sadzy zbudowane na podstawie XRD zakładały losową orientację domen grafitopodobnych [4]. W innym przykładzie przedstawiono, że metoda TEM wykazała obecność elementów fulereno-podobnych i defektów topologicznych w strukturze węgla niegrafityzujących [6,7], podczas gdy metody XRD i ND początkowo nie były w stanie określić krzywizny i źródła nieporządku warstw grafenopodobnych [8,9]. W artykule [H2] przedstawiono także nieopublikowane wcześniej obrazy wykonane techniką wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), ukazujące przemiany mikrostruktury niegrafityzującego węgla szklanego wytworzonego poprzez pirolizę polimeru alkoholu furfurylowego w temperaturach z zakresu 800 – 2500°C. Obrazy te pokazują wzrost rozmiarów domen składających się początkowo z 2 – 3 ułożonych w stosy warstw grafeno-podobnych w większe pakiety grafito-podobne o wymiarach podłużnych sięgających 10 – 20 nm i zawierających do kilkunastu warstw grafeno-podobnych, gdy materiał ten jest poddany obróbce termicznej w 2500°C. Przy czym, warstwy grafeno-podobne i całe ich pakiety

pozostają zakrzywione i okalają pory o wielkościach sięgających kilku nm. Wyniki te podkreślają niegrafityzujący charakter węgla szklistego. Z tego względu, że w ostatnim czasie rozwinęło się ogromne zainteresowanie wykorzystaniem tego typu porowatych, nieuporządkowanych materiałów węglowych, np. w katalizie i elektrochemii [10,11,12], poszukując tanich i przyjaznych środowisku prekursorów do ich produkcji, naukowcy wykazali, że można w tym celu wykorzystać wiele ekstraktów roślinnych i rodzajów biomasy [13,14]. Cechy struktury materiałów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy tego typu prekursorów, takie jak wielkość uporządkowanych obszarów grafito-podobnych, stopień zdefektowania, rodzaj, frakcja i kształt porowatości, rozwinięcie powierzchni, itp., zależą w głównej mierze od początkowego składu chemicznego oraz warunków pirolizy [15,16]. Od wielu dziesięcioleci znane są też prekursory węglowe, które grafityzują w procesie wysokotemperaturowej obróbki termicznej, w temperaturach 2000 – 3000°C, np. koksy węglowe naftowe i antracyt [17]. Aktualnie, metoda grafityzacji koksu naftowego w temperaturach bliskich 3000°C jest najczęściej stosowaną metodą wielkoskalowej produkcji grafitu syntetycznego. Ze względu na dynamiczny rozwój sektora baterii litowo-jonowych i ogromnego zapotrzebowania na grafit, przy jednoczesnym znacznym zubożeniu złoża grafitu naturalnego, rozpoczęto intensywne badania nad możliwością wykorzystania tanich, odnawialnych i przyjaznych środowisku prekursorów do produkcji grafitu oraz nad możliwością obniżenia ekstremalnych temperatur grafityzacji, które wiążą się z ogromnym zużyciem energii elektrycznej. Tak zrodziło się moje zainteresowanie tematyką grafityzacji katalitycznej węgla niegrafityzujących, której dotyczą artykuły [H8 i H9]. Badania w tym zakresie były realizowane w ramach otrzymanego grantu z programu Lider X, pt. „Alternatywne materiały węglowe grafityzowane katalitycznie z przeznaczeniem na anody do akumulatorów litowo-jonowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR).

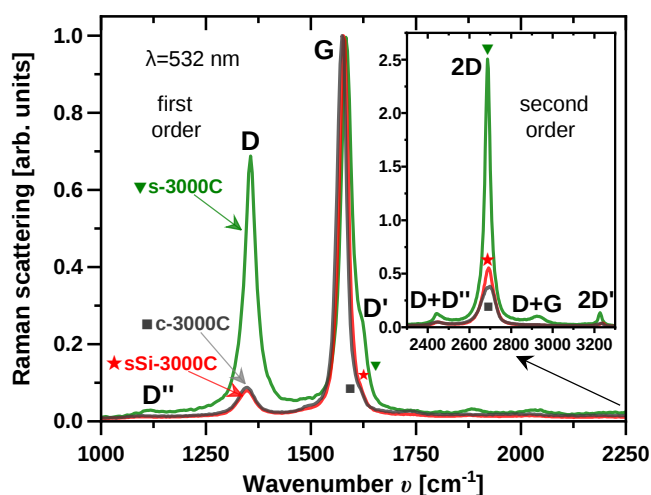
Grafityzacja katalityczna jest procesem polegającym na przemianie nieuporządkowanych struktur węglowych w krystaliczny grafit w wyniku działania katalizatora w wysokich temperaturach. Najczęściej sugerowanymi mechanizmami grafityzacji katalitycznej jest proces rozpuszczania-wytrącania oraz formowania-rozkładu węglików [18]. Pierwszy polega na rozpuszczeniu amorficznych struktur w stopionym katalizatorze i wytrąceniu krystalitów grafitu. Drugi mechanizm tłumaczony jest reakcjami atomów węgla z katalizatorami, prowadzącymi do utworzenia węglików i następnie ich rozkładu w wyższej temperaturze, skutkującego również wytrąceniem krystalitów grafitu. Najbardziej efektywnymi katalizatorami grafityzacji są metale przejściowe Fe, Ni, Co

[18,19,20], ale są trudne do usunięcia z matrycy węglowej bez użycia procedur oczyszczania kwasami [21]. W artykule [H8] wykorzystano jako katalizator grafityzacji cząstki krzemu (Si). Wykazano, że ma on działanie wspierające proces grafityzacji pirolizowanej sacharozy, która powszechnie stosowana jest jako prekursor materiałów węglowych niegrafityzujących. Badania metodą TEM zademonstrowały, że materiał węglowy wytworzony w wyniku pirolizy sacharozy po dalszej obróbce termicznej w 3000°C tworzy strukturę przypominającą wielościennie nanocebunki węglowe o średnicach sięgających 10 – 50 nm, których ścianki złożone są z pakietów grafito-podobnych i okalają puste rdzenie cebulek, które są źródłem mikroporowatości zamkniętej. Te przypuszczenia, bazujące na obserwacjach TEM, potwierdziły wyniki uzyskane metodą niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS – z ang. small-angle X-ray scattering), dzięki którym oszacowano średnicę porów na ~4 nm oraz frakcję objętości porowatości ~26% w stosunku do objętości całego materiału (objętości matrycy węglowej i porów). Warto dodać, że takich informacji nie można uzyskać powszechnie stosowanymi metodami pomiarów izoterm adsorpcji gazów, ponieważ tego typu porowatość zamknięta przez zakrzywione warstwy grafenowe nie jest dostępna dla gazów. Uzyskane wyniki zostały potwierdzone badaniami powierzchni właściwej wykonanymi metodą adsorpcji BET (z ang. Brunauer–Emmett–Teller) par N₂, które wskazały na bardzo niską powierzchnię aktywną tego typu materiału węglowego (0.8 m²/g), co oznacza, że materiał ten nie wykazuje porowatości otwartej, oraz badaniami gęstości helowej, które wskazały z kolei na znacznie niższą gęstość (1.63 g/cm³) niż krystalograficzna gęstość grafitu (2.26 g/cm³). Tym samym, wykazały, że jest to materiał posiadający zamkniętą porowatość. Jednym z moich najważniejszych osiągnięć naukowych z zakresu tematyki badań nad przemianami struktury węgla niegrafityzujących było wykazanie, że w obecności cząstek Si (w ilości ~10% w/w, w stosunku do materiału węglowego) nieuporządkowany, porowaty materiał węglowy z sacharozy ulega przemianie w krystaliczny grafit o wysokiej gęstości (2.16 g/cm³). Badania SAXS wykazały zanik porowatości zamkniętej w materiale z sacharozy z dodatkiem krzemu po grafityzacji w 3000°C w piecu Achesona (sSi-3000C). Analogicznie grafityzowano w piecu czysty materiał węglowy z sacharozy (s-3000C), jednak bez obecności katalizatora grafityzacji. Otrzymany materiał o akronimie s-3000C wykazywał cechy materiału nieuporządkowanego i porowatego. Badania wykonane metodami XRD, fluorescencji rentgenowskiej XRF (z ang. X-ray fluorescence spectroscopy) i spektroskopii dyspersji energii EDS (z ang. energy dispersive spectroscopy) nie wykazały obecności Si w otrzymanym tą metodą materiale grafitowym sSi-3000C (z dokładnością do ~0.1% w/w). Badania TEM pokazały, że materiał grafitowy z sacharozy, sSi-3000C, składa się ze znacznie

większych niż materiał s-3000C, sięgających 500 nm, wielościennych cząstek o budowie warstwowej jak w graficie.



Rysunek 1. Porównanie danych XRD dla grafitu z koksu węglowego (c-3000C), węgla z czystej sacharozy i grafitu z sacharozy grafityzowanego katalitycznie. Wszystkie materiały były poddane analogicznej obróbce termicznej w 3000°C . Wstawione panele pokazują kilka pierwszych refleksów dyfrakcyjnych oznaczonych wskaźnikami Millera. Źródło: [H8].



Rysunek 2. Widma rozpraszania Ramana dla materiałów c-3000C, s-3000C i sSi-3000C). Wstawiony panel pokazuje zakres liczb falowych gdzie występują pasma rozpraszania II rzędu. Źródło: [H8].

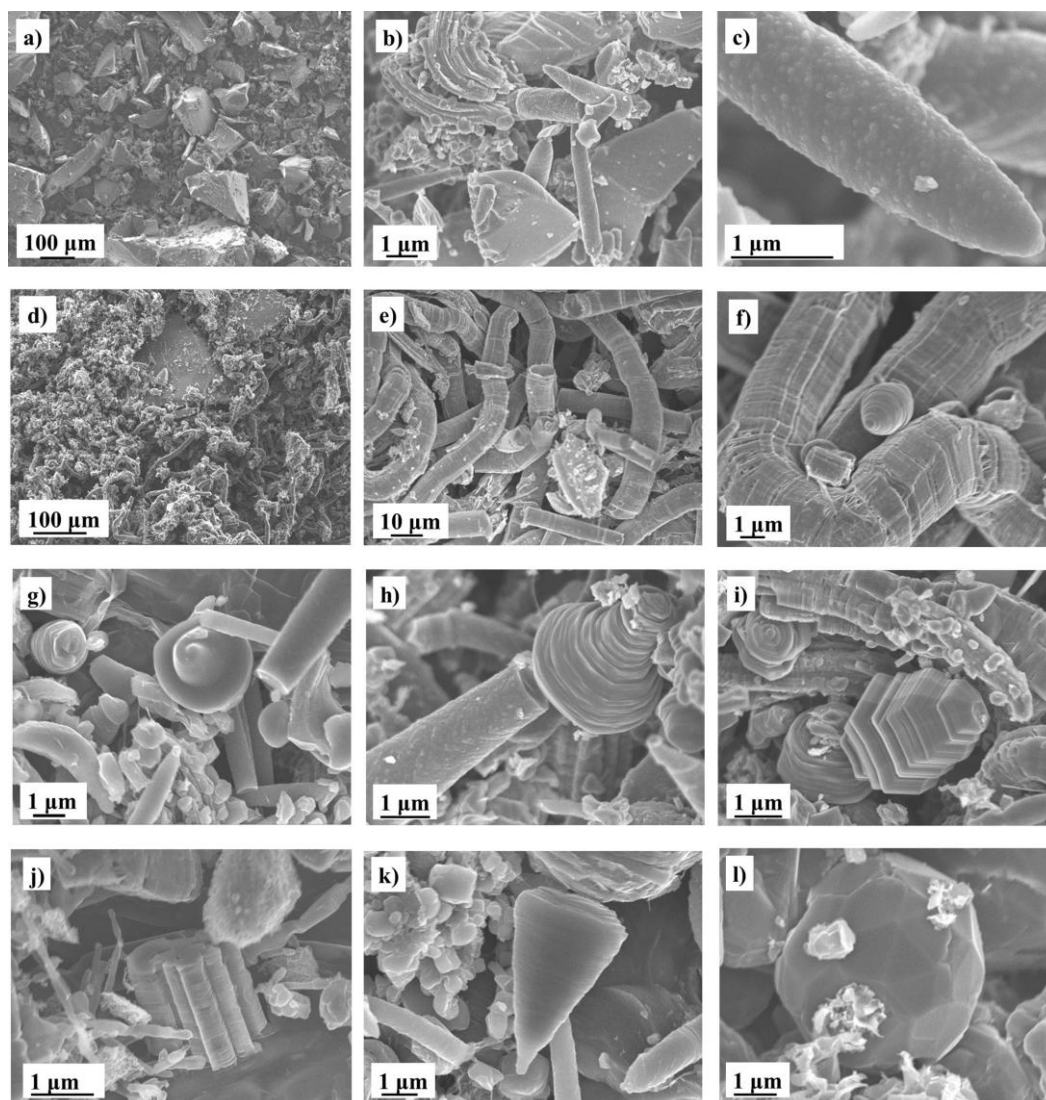
Dane dyfrakcyjne dla materiału s-3000C, sSi-3000C i referencyjnego materiału wytworzonego z grafityzującego koksu węglowego poddanego analogicznemu procesowi obróbki termicznej w 3000°C (c-3000C) porównano na Rys. 1. Odległość międzypłaszczyznowa wyznaczona z położenia refleksu grafitowego (002) dla materiału sSi-

3000C wynosi 3.35 Å, tyle samo ile dla grafitu z koksu węglowego c-3000C, co oznacza wysoki stopień grafityzacji struktury materiału węglowego wytworzonego z sacharozy i grafityzowanego katalitycznie Si.

Widma rozpraszania Ramana (Rys. 2) potwierdziły wysoki stopień uporządkowania struktury atomowej o ybrydzacji typu sp^2 materiału sSi-3000C. Stosunek I_D/I_G powierzchni pasma ramanowskiego typu D do powierzchni pasma typu G, często stosowany w literaturze do określenia stopnia uporządkowania materiału węglowego w stosunku do struktury monokryształu grafitu, dla materiału c-3000C wynosi 0,07; a dla materiału sSi-3000C – 0,1. Przy czym, w monokryształach grafitu występuje jedynie pasmo G, pasmo D jest nieaktywne, uaktywnia się, gdy obecne są defekty strukturalne [22]. Z kolei dla materiału s-3000C, który wykazywał brak wykształconych refleksów dyfrakcyjnych związanych z periodycznym porządkiem warstwowym grafitu, stosunek I_D/I_G wynosi 0,69. Dodatkowe badania metodami XRD i spektroskopii ramanowskiej dla materiałów z sacharozy (bez i z dodatkiem Si) po obróbce termicznej w niższych temperaturach 950, 1400 i 1750°C, zasugerowały, że Si ma działanie katalityczne na proces przemian struktury węgla nieuporządkowanego w grafit już w 950°C. Z tego względu, że w próbkach węglowych po pirolizie w 950°C Si było obserwowane w fazie półmetal, sugerowało to mechanizm rozpuszczania-wytrącania. Po wygrzewaniu w 1400°C, Si było z kolei obecne w fazie węgliku (SiC), a zatem proces grafityzacji w wyższych temperaturach może być w tym przypadku związany z formowaniem-rozkładem węglików. Z tego względu, że Si paruje w temperaturze ~2800°C, w materiale z sacharozy po grafityzacji w 3000°C, sSi-3000C, metodą XRD nie wykryto obecności faz związanych z Si.

Podsumowując, przeprowadzone różnymi komplementarnymi metodami badania struktury atomowej i mikrostruktury materiałów węglowych wytworzonych z sacharozy i grafityzowanych katalitycznie cząstkami Si wskazały na możliwość otrzymania tym sposobem materiału grafitowego o wysokiej czystości, gęstości i krystaliczności. Tego typu materiały mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych syntetycznych grafitów. Dostrzegając potencjał aplikacyjny materiału grafitowego z sacharozy do zastosowań w bateriach litowo-jonowych (obecnie najczęściej stosowanym przemysłowo materiałem aktywnym anod takich baterii jest grafit naturalny lub syntetyczny), przygotowano na jego bazie materiały elektrodowe i wykonano badania galwanostatycznego ładowania-rozładowania, woltamperometrii cyklicznej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w półogniwach litowo-jonowych. Podobne badania wykonano dla materiału odniesienia – grafitu wytworzonego z koksu (c-3000C). Otrzymane wyniki potwierdziły potencjał grafitu

z sacharozy, sSi-3000C, do zastosowania jako materiał aktywny anod baterii litowo-jonowych. Szczegóły zostały opisane w pracy [H8]. Opracowany sposób otrzymywania materiałów grafitowych na bazie organicznych prekursorów węgla niegrafityzujących, w tym sacharozy został zgłoszony do ochrony patentowej [opisy pt. „Sposób otrzymywania materiałów grafitowych na bazie organicznych prekursorów węgla niegrafityzujących”, numer UŚ 698 i 699, zgłoszone do Urzędu Patentowego RP 27.12.2023, wkład twórczy habilitantki 60%].

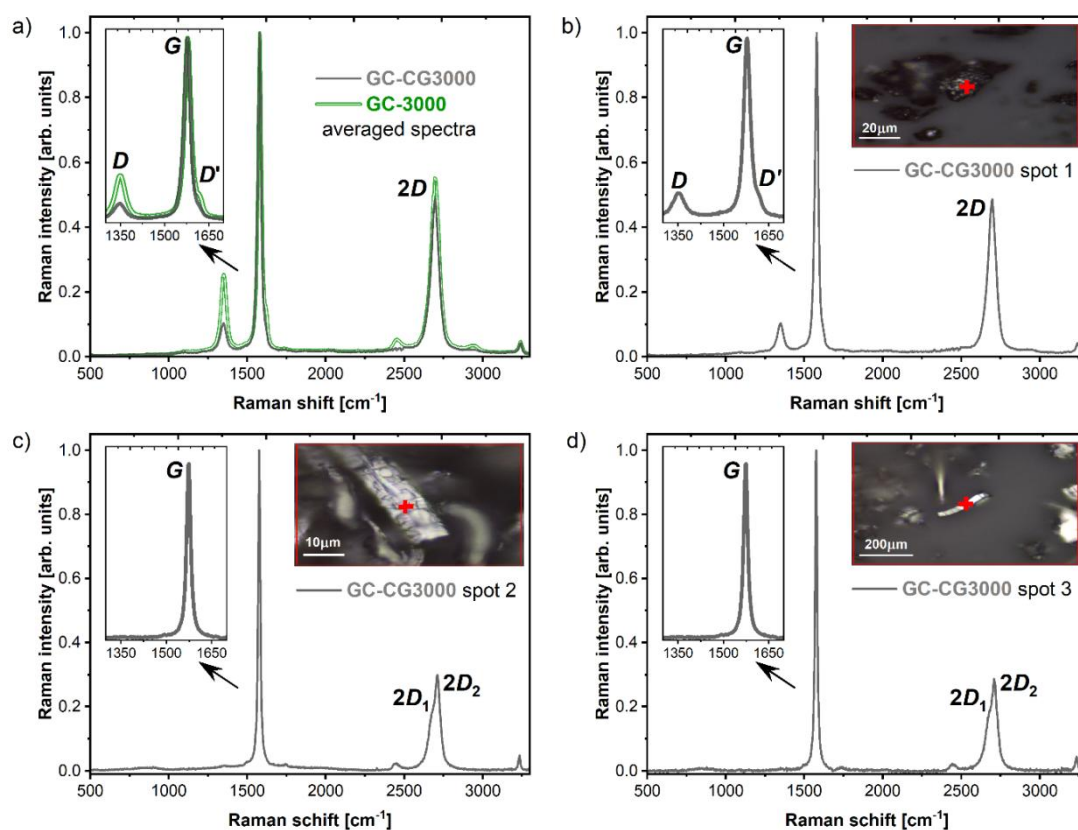


Rysunek 3. Obrazy SEM morfologii cząstek węgla szklatego po grafityzacji w 3000°C (GC-3000, a-c) i węgla szklatego grafityzowanego katalitycznie w 3000°C (GC-CG3000, d-l). Źródło: [H9].

Warto dodać, że materiał grafitowy otrzymany z sacharozy sposobem opisanym w powyżej wspomnianych zgłoszeniach patentowych i pracy [H8] charakteryzował się

morfologią odmienną od tej, która jest typowa dla większości materiałów grafitowych naturalnych i uzyskiwanych syntetycznie. Mianowicie, mają one najczęściej morfologię płatkową. Z kolei materiał grafitowy z sacharozy posiada bardziej zaokrąglone, sferyczne cząstki, które są preferowane do produkcji materiałów elektrodowych, ponieważ zapewniają większą gęstość upakowania. Prowadząc badania nad grafityzacją katalityczną różnych prekursorów węglowych postawiłam hipotezę, że kształt krystalitów wytwarzanego grafitu może zależeć od morfologii materiału/prekursora węglowego poddawanego grafityzacji. Wyniki badań przedstawione w artykule [H9] zaprezentowały z kolei niestandardową morfologię krystalitów grafitu wytworzonych, poprzez katalityczną grafityzację przy udziale Si, z węgla szklatego. Pierwsze modele węgla szklatego sugerowały, że posiada on budowę wstęgową [23]. Co ciekawe, przeprowadzony proces grafityzacji katalitycznej skutkowało otrzymaniem w proszkowej próbce węgla szklatego mikrokrytalitów o kształcie włókien, rurek, prętów, itp., jak wynika z obrazów skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang. scanning electron microscopy) zaprezentowanych na Rys. 3, panele d-l, podczas gdy materiał poddany „zwykłej” grafityzacji zawierał raczej nieregularne, kanciaste cząstki. Co ciekawe, w próbce węgla szklatego bez dodatku katalizatora grafityzacji po procesie obróbki termicznej w 3000°C zachowana została morfologia materiału sprzed tego procesu (Rys. 3, panele a-c). Pojawiały się również mikrocząstki o wydłużonym kształcie, ale były rzadko spotykane i nie posiadały wyraźnej struktury warstwowej, jak w przypadku materiału z dodatkiem katalizatora grafityzacji. Wykonano charakterystykę struktury obu typów węgla szklatego: bez dodatku Si po procesie obróbki termicznej w 3000°C (GC-3000) oraz analogicznie wygrzanego węgla szklatego z dodatkiem 10% w/w cząstek Si (GC-CG3000). W tym przypadku cząstki katalizatora grafityzacji były dodane na etapie przygotowania żywicy alkoholu furfurylowego. Zostały zmieszane z płynnym alkoholem, następnie całość została utwardzona i poddana procesowi pirolizy w 950°C. Otrzymany w wyniku pirolizy węgiel szklisty został zmielony w młynku wibracyjnym. W podobny sposób otrzymano węgiel szklisty bez dodatku Si. Następnie obie próbki proszkowe zostały poddane procesowi grafityzacji w przemysłowym piecu Achesona. Osiągnięcie temperatury 3000°C trwało 30 h, próbki przebywały w tej temperaturze 6 h i następnie piec chłodził się do temperatury pokojowej przez 7 dni. Wykonano badania struktury atomowej i mikrostruktury otrzymanych materiałów GC-3000 i GC-CG3000 za pomocą metod: XRD, spektroskopii Ramana, TEM i SAXS. Analiza XRD ujawniła, że w próbce zawierającej początkowo Si nastąpiło wykształcenie się porządku krystalicznego heksagonalnego grafitu – na dyfraktogramach widoczne były wszystkie refleksy typu grafitowego (002l), (hk0) i (hkl) o jednocześnie

niezerowych wskaźnikach Millera h i l , k i l oraz h i k i l ; chociaż stopień uporządkowania struktury był niższy niż w przypadku badanej w pracy [H8] katalitycznie grafityzowanej sacharozy. Nie zarejestrowano refleksów pochodzących od Si, co oznacza, że po procesie wygrzania w 3000°C, Si uległo odparowaniu. Natomiast „czysty” węgiel szklisty po wygrzaniu w 3000°C na obrazach dyfrakcyjnych wykazywał nadal cechy węgla nieuporządkowanych – widoczne były jedynie refleksy typu $(002l)$ i $(hk0)$, co wskazywało na brak wykształconego porządku warstwowego grafitu. Materiał ten posiadał strukturę turbostratyczną w kierunku prostopadłym do warstw grafenowych, a porządek atomowy w warstwach grafenowych był mniej wykształcony w GC-3000 w porównaniu do GC-CG3000.



Rysunek 4. Porównanie uśrednionych widm ramanowskich dla materiału GC-3000 i GC-CG3000 (a) i widm uzyskanych dla lokalizacji wskazanych czerwonym znacznikiem na dołączonych obrazach mikroskopowych (b-d). Źródło: [H9].

Synchrotronowe badania XRD o lepszej zdolności rozdzielczej niż wykonane laboratoryjne badania XRD dodatkowo ujawniły, że refleks (002) dla GC-3000 składa się z trzech składowych, które odpowiadają trzem fazom: 1) węgla nieuporządkowanego o największym udziale, 2) grafitu turbostratycznego oraz 3) krystalicznego grafitu

o najmniejszym udziale. Oznacza to, że struktura węgla szklistego po wygrzaniu w 3000°C uległa w niewielkiej części grafityzacji, czego przyczyną mogła być obecność resztkowych atomów katalizujących grafityzację lub osiągnięcie wystarczająco wysokiej temperatury pozwalającej na aktywację tego procesu. Z kolei materiał GC-CG3000 wykazywał jedynie jedno maksimum typu (002), którego położenie odpowiadało refleksowi (002) krystalicznego grafitu, co oznaczało, że wraz z porządkowaniem się i periodyczną organizacją warstw nastąpiło zmniejszenie się odległości międzypłaszczyznowej. Dokładny opis zmian struktury węgla szklistego na skutek katalitycznej grafityzacji przy pomocy Si można znaleźć w artykule [H9].

Warto przytoczyć jeszcze wyniki badań ramanowskich, które zostały wykonane za pomocą mikroskopii ramanowskiej, sondując lokalnie obszary o średnicy 1,5 μm . Badania te wykazały, że w węglu szklistym po grafityzacji katalitycznej wykształcone struktury typu włókien i prętów nie wykazują obecności ramanowskiego pasma D, a w zakresie pasm rozpraszania I-wszego rzędu występuje jedynie silne pasmo G (Rys. 4), co jest typową cechą struktury monokryształów grafitu.

Podsumowując, w pracy [H9] wykazano, że metodą grafityzacji katalitycznej węgla szklistego można otrzymać cząstki grafitu o morfologii włókien i prętów, w których warstwy grafenowe układają się w stosy w kierunku prostopadłym do długiej osi takich cząstek. Tego typu morfologia może być atrakcyjna w wielu zastosowaniach przemysłowych grafitu. Warto dodać, że obecnie kontynuuję badania naukowe nad przemianami struktury grafityzowanych katalitycznie prekursorów węglowych pochodzących z biomasy. Uzyskane wstępne wyniki wskazują na możliwość wytwarzania z biomasy kryształów grafitu o różnych kształtach, np. prostopadłościanu, w temperaturach już poniżej 2000°C.

4.2.2 Nieporządek w strukturze atomowej nanocząstek metali szlachetnych

Następną klasą badanych przeze mnie materiałów wykazujących nieporządek i defekty struktury atomowej były nanocząstki (czyli cząstki o średnicach $< 100\text{ nm}$) metali, które wykazują szereg interesujących właściwości, np. katalitycznych, różnych od tych obserwowanych dla ich makroskopowych odpowiedników. Nanocząstki metali będące przedmiotem artykułów [H1, H4 i H7] zostały wytworzone metodą zol-żel opisaną dokładniej w pracy [H1]. Przez kolegów z Instytutu Chemii UŚ wykonane zostały także badania ich aktywności katalitycznej w różnych reakcjach chemicznych. Celem moich badań

było scharakteryzowanie ich struktury na poziomie atomowym i znalezienia potencjalnego podłoża ich wzmożonej aktywności katalitycznej.

Obrazy dyfrakcyjne badanych nanocząstek metali Au, Ag, Pd i Pt wykazywały poszerzone refleksy braggowskie, a także podwyższone rozpraszanie dyfuzyjne, w porównaniu do ich mikrokrystalicznych odpowiedników, ze względu na ich mniejsze rozmiary i obecność nieporządku strukturalnego. Takie cechy nanocząstek metali zostały wcześniej opisane w literaturze [24,25]. W celu rozwiązania struktury tego typu materiałów zaproponowano alternatywne dla konwencjonalnych technik krystalograficznych podejścia umożliwiające uzyskanie ilościowych informacji o defektach strukturalnych i zniekształceniach sieci krystalicznej, bazujące na interpretacji danych dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej — za pomocą równania Debye’a [26] lub w przestrzeni rzeczywistej — za pomocą funkcji rozkładu par [27]. Badania te wykazały, że sieć atomów nanocząstek metali szlachetnych może być generalnie opisana jako struktura sześcienna ściennie centrowana (fcc), ale jest ona zniekształcona, co prowadzi do występowania odchyłeń położenia atomów od tych raportowanych dla większych cząstek o strukturze krystalicznej typu fcc, oraz do skrócenia lub wydłużenia średnich stałych sieciowych. Zastosowane przeze mnie podejście ilościowej charakterystyki struktury atomowej badanych nanocząstek polegało na analizie szerokokątowego rozpraszania promieniowania X oraz modelowaniu struktury uwzględniając nieporządek atomowy, tak, aby opisywał jednocześnie jak najlepiej dane dyfrakcyjne o obu przestrzeniach, odwrotnej i rzeczywistej, które są czułe bardziej na strukturę, odpowiednio, daleko- i blisko-zasięgową. Dodatkowo, niektóre parametry startowe modeli strukturalnych, np. kształt i rozkłady wielkości cząstek, zostały wyznaczone w oparciu o wyniki obrazowania techniką HRTEM. Wstępną analizę danych dyfrakcyjnych wykonano za pomocą metody Rietvelda. Na tej podstawie ustalono, że wszystkie typy badanych nanocząstek (Au, Ag, Pd i Pt) wykazują typ sieci atomowej fcc, a ich stałe sieciowe są krótsze niż ich odpowiedników krystalicznych. Przy założeniu naprężeń sieci krystalicznej, zgodność pomiędzy zmierzonymi natężeniami refleksów dyfrakcyjnych a obliczonymi była lepsza niż dla modeli nie zakładających naprężeń, ale wykazywały one nadal pewne rozbieżności. Dlatego, w następnym kroku, zastosowano analizę danych dyfrakcyjnych w przestrzeni rzeczywistej w oparciu o modelowanie dostępne w oprogramowaniu PDFGui [28]. Szerokokątowe dane dyfrakcyjne zostały unormowane do czynnika struktury:

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{f^2(Q)} \quad (1)$$

gdzie: $I_{coh}(Q)$ to natężenie całkowitego zmierzonego rozpraszania, skorygowane na tło, polaryzację i absorpcję i unormowane do jednostek elektronowych, Q to wektor rozpraszania, który związany jest z kątem rozpraszania 2θ w następujący sposób: $Q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, λ jest długością fali padającej na próbkę w eksperymencie, a $f(Q)$ to atomowy czynnik rozpraszania dla atomów Au, Ag, Pd lub Pt – w zależności od składu chemicznego badanych nanocząstek. Następnie dane w postaci $S(Q)$ zostały transformowane do przestrzeni rzeczywistej, w postaci funkcji rozkładu par atomów, według wzoru:

$$PDF(r) = G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dr \quad (2)$$

gdzie: Q_{max} oznacza maksymalny zakres wektora rozpraszania danych dyfrakcyjnych, funkcja $4\pi r^2 \rho(r) dr$ wyznacza ilość atomów w obrębie powłoki sferycznej o promieniu r i grubości dr , a ρ_0 to tzw. gęstość atomowa.

Stosując model struktury krystalicznej i zakładając średnie rozmiary krystalitów wyznaczone z obrazów HRTEM nie udało się jednak w zadowalającym stopniu zrekonstruować amplitud maksimów eksperymentalnych funkcji $PDF(r)$, przy założeniu jedynie nieporządku termicznego atomów, uwzględnionego poprzez czynnik Debye'a-Waller'a. Dlatego, w następnym kroku skonstruowano modele struktury zakładające dodatkowy nieporządek statyczny typu parakrystalicznego zniekształcenia sieci atomowej. Teoretyczne czynniki struktury dla modelu składającego się z N atomów obliczono stosując równanie Debye'a:

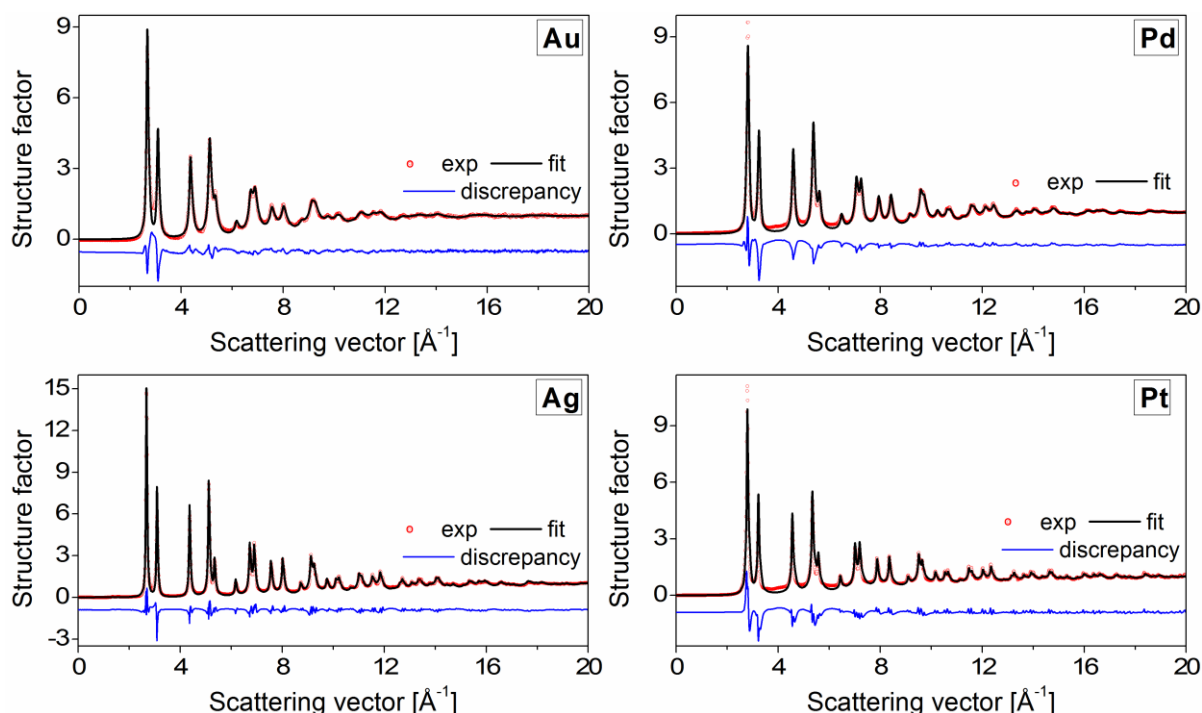
$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{f_i f_j \sin(Qr_{ij})}{\langle f \rangle^2 (Qr_{ij})} \exp\left(-\frac{Q^2 \sigma_{ij}^2}{2}\right) \right]_{i \neq j} \quad (3)$$

gdzie: f_i, f_j oznaczają atomowe czynniki rozpraszania atomów i i j ; w przypadku, gdy w badanym układzie obecny jest tylko jeden rodzaj atomów, to ułamek $\frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} = 1$, r_{ij} oznacza odległość między atomami i i j , a σ_{ij}^2 to średnie odchylenie odległości r_{ij} od wartości równowagowej. Parametr σ_{ij}^2 został użyty do wprowadzenia nieporządku termicznego (σ_{temp}^2) oraz statycznego nieporządku parakrystalicznego ($\sigma_{paracrystal}^2$) w następującej postaci:

$$\sigma_{ij}^2 = \sigma_{temp}^2 \left(1 - \frac{\delta_1}{r_{ij}}\right) + \sigma_{paracrystal}^2 r_{ij} \quad (4)$$

gdzie: parametr δ_1 umożliwił uwzględnienie korelacji ruchów atomów. Nieporządek parakrystaliczny propaguje się proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego odległości

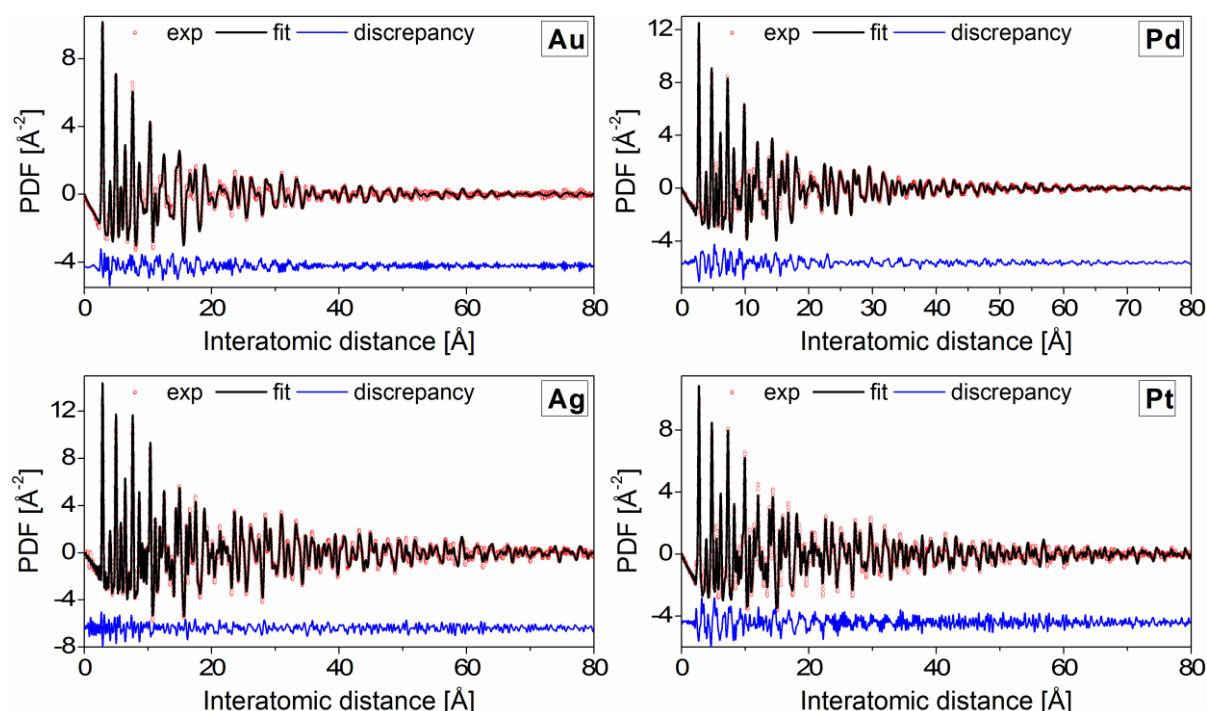
międzyatomowych, przy założeniu, że odległości od dowolnego atomu do jego najbliższych sąsiadów fluktuują bez statystycznych korelacji. Koncept parakrystaliczności został wprowadzony przez Hosemanna [29].



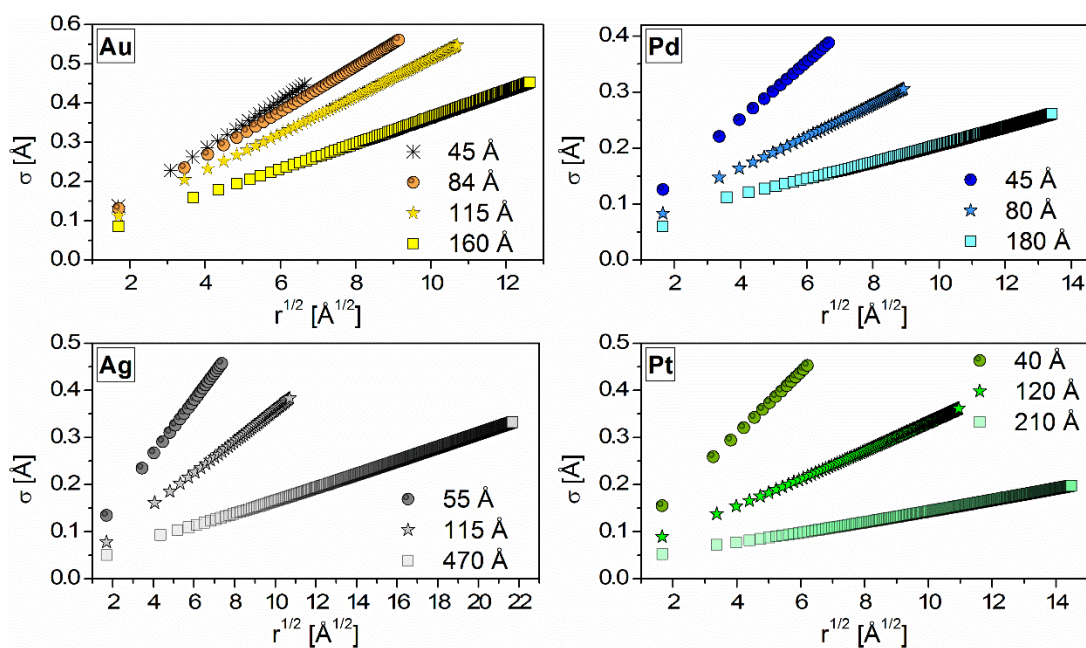
Rysunek 5. Porównanie czynników struktury obliczonych na podstawie modeli parakrystalicznych i eksperymentalnych dla nanocząstek Au, Ag, Pd i Pt. Źródło: [H1].

Modele parakrystaliczne testowano sprawdzając zgodność obliczonych na ich podstawie funkcji $S(Q)$ i $G(r)$ z funkcjami wyznaczonymi z danych doświadczalnych. Porównanie uzyskanych na bazie zoptymalizowanych modeli funkcji $S(Q)$ i $G(r)$ z danymi doświadczalnymi przedstawiono odpowiednio na Rys. 5 i 6. Założono sferyczny kształt cząstek, określony na podstawie obrazów HRTEM, oraz rozmiary będące położeniami maksimów rozkładów Gaussa dopasowanych do rozkładów wielkości cząstek wyznaczonych z obrazów HRTEM. W przypadku nanocząstek Au były to 4 różne wielkości krystalitów, a w przypadku pozostałych nanocząstek — 4 różne wielkości krystalitów. Dla każdego rozmiaru obliczono $S(Q)$ i następnie średni ważony $S(Q)$ uwzględniając różne rozmiary i ich wagi. Parametrami modeli były stałe sieci fcc a , σ_{temp}^2 , $\sigma_{paracrystal}^2$, δ_1 oraz wagi poszczególnych modeli o różnych wielkościach nanocząstek określone proporcjonalnie do powierzchni rozkładu Gaussa. Wykazano, że struktura mniejszych nanocząstek jest bardziej nieuporządkowana niż większych, dla każdego z typów badanych metali, a stopień nieuporządkowania rośnie wraz z pierwiastkiem kwadratowym odległości międzyatomowych (Rys. 7), czyli badane nanocząstki wykazują parakrystaliczny typ nieporządku sieci

atomowej. Zgodność danych dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej i rzeczywistej dla zoptymalizowanych modeli parakrystalicznych była znacznie lepsza niż dla poprzednio testowanych modeli nie zakładających nieporządku statycznego atomów.

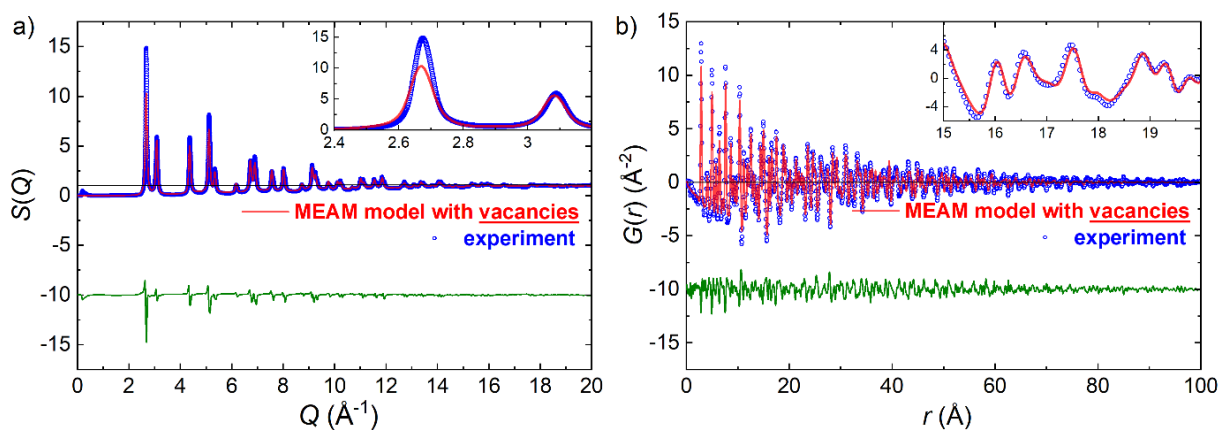


Rysunek 6. Porównanie funkcji rozkładu par atomów obliczonych na podstawie modeli parakrystalicznych i eksperymentalnych dla nanocząstek Au, Ag, Pd i Pt. Źródło: [H1].



Rysunek 7. Wartości parametru σ przedstawione jako funkcja pierwiastka kwadratowego odległości międzyatomowych dla nanocząstek Au, Ag, Pd i Pt. Źródło: [H1].

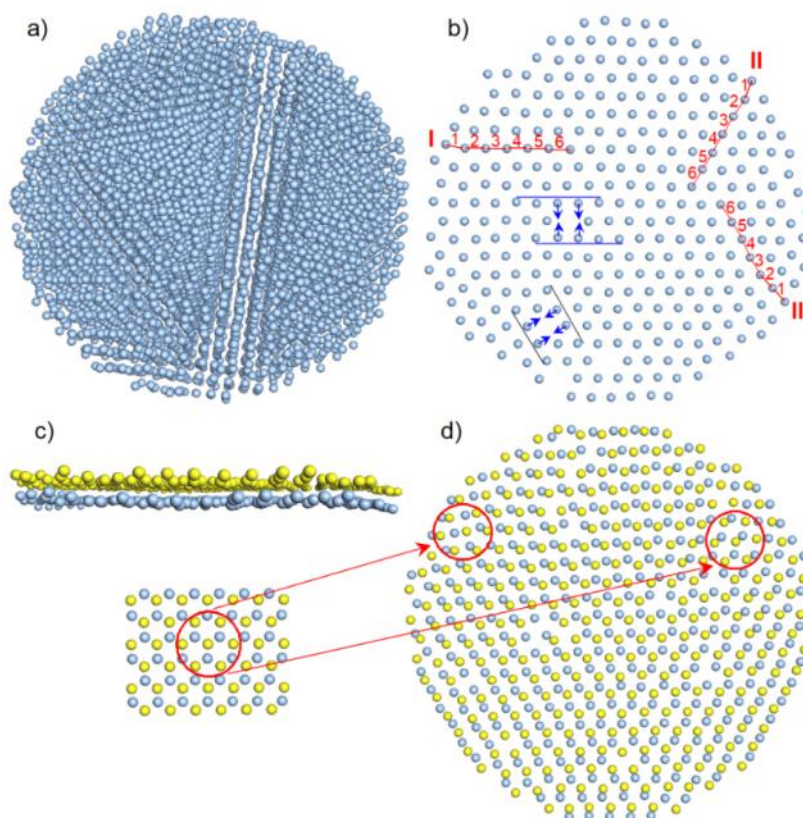
Na dalszym etapie badań nad strukturą atomową nanocząstek metali szlachetnych zweryfikowano czy źródłem cechującego je nieporządku parakrystalicznego może być występowanie defektów punktowych w postaci wakansów, czyli defektów Schottky’ego [H4, H7]. Tego typu defekty, poza dyslokacjami i błędami ułożenia, były wcześniej sugerowane w literaturze dotyczącej metali [30,31]. Wcześniejsze badania wykazały również poprawność modeli oddziaływań międzyatomowych EAM i MEAM (z ang. embedded-atom method i modified embedded-atom method) do opisu wielu właściwości układów nanocząstek metali szlachetnych [32]. Dlatego postanowiono wykorzystać je do zoptymalizowania modeli wybranych nanocząstek, Au [H4] oraz Ag [H7]. Wygenerowano sferyczne modele nanocząstek o różnych rozmiarach, jakie założono wcześniej dla modeli parakrystalicznych, zdefiniowane przez współrzędne kartezjańskie atomów o sieci fcc i wykonano dla nich symulacje metodą dynamiki molekularnej w pakiecie LAMMPS [33]. Dla układów złożonych z atomów Au potencjał EAM dostarczył lepszej zgodności pomiędzy obliczonymi na podstawie modeli funkcjami $S(Q)$ i $G(r)$ a odpowiadającymi im funkcjami doświadczalnymi. Natomiast dla nanocząstek składających się z atomów Ag, doświadczalne dane dyfrakcyjne, zarówno w przestrzeni odwrotnej jak i rzeczywistej, były lepiej odwzorowane przez modele wygenerowane z MEAM. Wykazano, że modele, które uwzględniają jedynie nieporządek termiczny i nieporządek związany z relaksacją struktury na powierzchni klastrow o nanorozmiarach nie opisują poprawnie doświadczalnych funkcji $S(Q)$ i $G(r)$.



Rysunek 8. Porównanie czynników struktury (a) i funkcji rozkładu par atomów (b) uzyskanych eksperymentalnie dla nanocząstek Ag i obliczonych na podstawie ich modelu zawierającego wakanse. Źródło: [H7].

Wprowadzenie do modeli defektów w postaci losowo rozmieszczonych w całej objętości nanocząstek pojedynczych wakansów, w ilości 5% wszystkich atomów dla klastrow

Au i 3% wszystkich atomów dla klastrow Ag, spowodowało tłumienie porządku atomowego o podobnym charakterze jak w zaproponowanych wcześniej modelach zakładających nieporządek parakrystaliczny [H1] i skutkowało bardzo dobrą zgodnością obliczonych na podstawie tych modeli funkcji $S(Q)$ i $G(r)$ i ich odpowiednikami wyznaczonymi z eksperymentów dyfrakcyjnych (Rys. 8). Wizualizację modelu nanocząstek Ag o średnicy 55 Å przedstawiono na Rys. 9.



Rysunek 9. Model nanocząstki Ag o średnicy 55 Å i 3% koncentracji wakansów (a). Środkowa warstwa atomowa modelu, gdzie linie I, II i III z zaznaczonymi odległościami międzyatomowymi 1-6 pokazują propagację zniekształcenia parakrystalicznego z powierzchni do rdzenia (b). Dwie środkowe warstwy atomowe (c). Rzut płaski tych warstw (d). Czerwone okręgi pokazują zniekształcenie sieci fcc, a wstawka po lewej stronie przedstawia idealną strukturę fcc. Źródło: [H7].

Poza oszacowaniem ilości wakansów w badanych nanocząstkach Au i Ag (co jest bardzo trudne na podstawie innych metod badania struktury atomowej, np. TEM) pokazano, że na powierzchni nanocząstek występuje szerszy rozkład odległości międzyatomowych niż w ich rdzeniach, niezależnie czy wakanse są obecne czy nie i największe różnice pomiędzy średnimi odległościami na powierzchni i we wnętrzu występują dla klastrow o najmniejszych

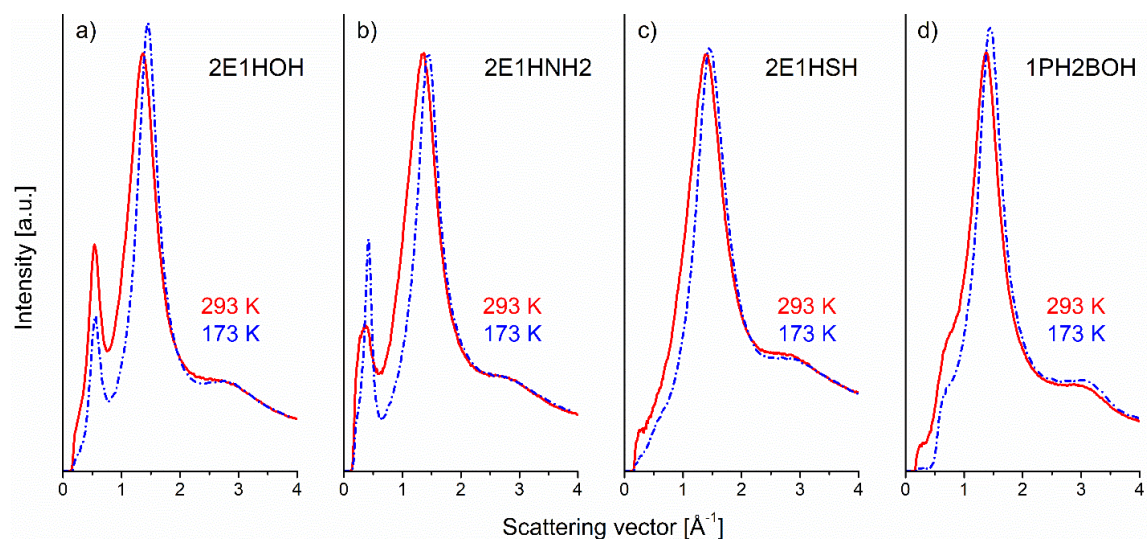
rozmiarach, z uwagi na największy udział atomów powierzchniowych. Oznacza to, że właściwości katalityczne i inne właściwości fizykochemiczne na powierzchni i we wnętrzu takich nanocząstek mogą bardzo się różnić. Wzmożona aktywność katalityczna na powierzchni badanych nanocząstek może być wynikiem nagromadzenia w tym rejonie nieporządku statycznego i naprężeń sieci. Dodatkowo, dla mniejszych nanocząstek, średnie odległości międzyatomowe w pierwszej strefie koordynacyjnej są krótsze niż dla większych nanocząstek, zarówno w rdzeniu jak i na powierzchni. Otrzymane wyniki są istotne z punktu widzenia projektowania i syntezy nanocząstek metali o kontrolowanych właściwościach.

4.2.3 Struktura supramolekularna związków tworzących wiązania wodorowe i formujących stan szklisty

Ostatnią szeroką grupą materiałów będących przedmiotem niniejszego autoreferatu są materiały molekularne formujące stan szklisty. Moje badania do tej pory skupiały się na związkach molekularnych o niewielkich cząsteczkach tworzących wiązania wodorowe i struktura międzycząsteczkowa tego typu układów była przedmiotem artykułów [H3, H5 i H6]. Dwie pierwsze publikacje [H3 i H5] dotyczą alkoholi monohydroksylowych i ich pochodnych, w których grupa hydroksylowa –OH została zastąpiona grupą –NH₂ lub –SH [H3], albo, w których obecny jest w cząsteczce pierścień fenyłowy [H5]. Z tego względu, że alkohole monohydroksylowe posiadają jedną grupę –OH w cząsteczce, są one modelowymi układami do badania procesów asocjacji poprzez wiązania wodorowe, które stanowią ważną rolę w zarówno prostych związkach, jak woda, a także w bardziej skomplikowanych układach biologicznych, jak DNA, determinując ich właściwości. Wiele badań naukowych przy użyciu alkoholi monohydroksylowych dotyczy wpływu geometrii cząsteczki i umiejscowienia grupy hydroksylowej na stopień asocjacji cząsteczek przez wiązania wodorowe oraz strukturę i dynamikę tworzonych przez wiązania wodorowe klastrów supramolekularnych [34-38]. Tego typu klastry/agregaty/asocjaty odróżniają strukturę alkoholi w postaci cieczy od „prostych” cieczy, które nie asocjują i wykazują jedynie porządek bliskiego zasięgu. Formujące się w alkoholach klastry cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi tworzą porządek średniego zasięgu [39,40]. Struktury te są bardzo wrażliwe na warunki termodynamiczne i z uwagi na fakt, że bardzo rozwinęły się badania dynamiki molekularnej tego typu układów w różnej temperaturze i ciśnieniu za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS – z ang. broadband dielectric spectroscopy), to wiele pośrednich informacji o zależnych od warunków termodynamicznych

przemianach struktury supramolekularnej alkoholi pochodzi z analizy ich widm relaksacji molekularnej. Na widmach dielektrycznych wielu alkoholi monohydroksylowych można zaobserwować dwa procesy o zbliżonych czasach relaksacji. W oparciu o dodatkowe wyniki badań wykonanych za pomocą innych technik, takich jak spektroskopia reologiczna, szybszy proces relaksacyjny jest zazwyczaj identyfikowany jako relaksacja strukturalna (tzw. proces α), której źródłem są kolektywne ruchy całych cząsteczek [34,41]. Drugi, wolniejszy proces relaksacyjny, ma kształt funkcji eksponencjalnej Debye'a, i w związku z tym, przyjęło się go nazywać relaksacją Debye'a [34,41]. Pochodzenie tego procesu jest najczęściej korelowane z obecnością klastrów supramolekularnych tworzonych przez wiązania wodorowe. Ostatnie prace sugerują, że przyczyną relaksacji Debye'a jest reorientacja sub-supramolekularna ułatwiona pękaniem wiązań wodorowych, analogicznie jak to się dzieje w przypadku agregatów polimerów [42], w przeciwieństwie do proponowanego wcześniej modelu dynamicznego przyłączania-odłączania cząsteczek do klastrów supramolekularnych za pomocą wiązań wodorowych (tzw. transient-chain model) [43]. Warto dodać, że do niedawna większość badań metodą BDS była przeprowadzona wyłącznie w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym. W trakcie zmian temperatury zmienia się zarówno energia termiczna molekuł jak i gęstość układu i oba te czynniki wpływają na dynamikę molekularną badanych związków. Trudno zatem jest ocenić jaki jest wpływ poszczególnych czynników na lokalną strukturę. Dzięki dużym zasługom grupy badawczej kierowanej przez Prof. Mariana Palucha w Instytucie Fizyki UŚ udało się w ostatnich latach rozwinąć aparaturę do badań BDS w warunkach wysokiego ciśnienia. Możliwe stały się badania izotermiczne dynamiki molekularnej, w czasie których zmienia się jedynie gęstość układu, bez zmiany energii termicznej, co ma duże znaczenie dla projektowania materiałów o pożądanych właściwościach. Ponadto, warto dodać, że w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie środowiska naukowego zrozumieniem zachowania się wiązań wodorowych w warunkach wysokiego ciśnienia [44,45,46]. W pracy [47] na podstawie wysokociśnieniowych badań BDS wykazano, że wysokie ciśnienie zmienia budowę asocjatów tworzonych przez wiązania wodorowe i dynamikę molekularną 4-metyl-3-heptanolu w szerokim zakresie temperatur, także w pobliżu przejścia szklistego. Transformacja architektury klastrów wiązań wodorowych była zasugerowana na podstawie zmian wartości tzw. czynnika Kirkwooda (g_K). g_K znacznie > 1 charakteryzuje silny proces relaksacji Debye'a i zakłada łańcuchowy typ ułożenia wiązań wodorowych w klastrach, który skutkuje dużym wypadkowym momentem dipolowym [34]. Z kolei $g_K < 1$ świadczy o niskim efektywnym momencie dipolowym, który może wynikać z cyklicznego ułożenia wiązań

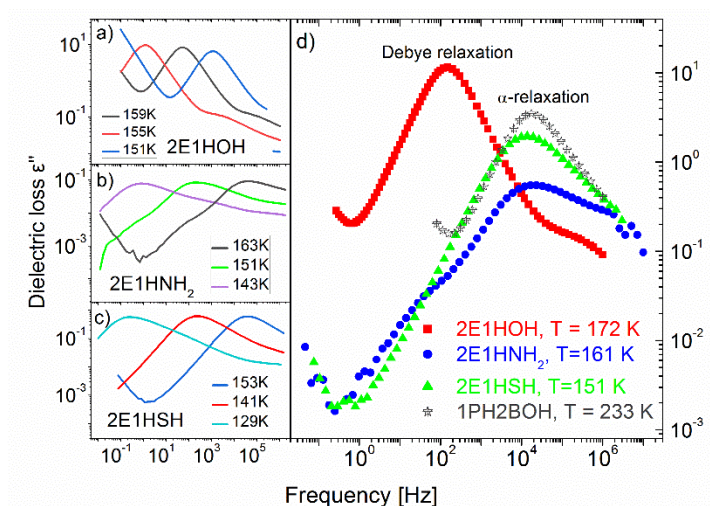
wodorowych w asocjatach supramolekularnych. Dla badanego 2-etyl-1-heksanolu, dla którego w ciśnieniu atmosferycznym rejestrowano silny proces relaksacji Debye'a, postulowano tworzenie się liniowych asocjatów wiązań O-H...O. Tymczasem dla 4-metyl-3-heptanolu, na podstawie badań BDS, w ciśnieniu atmosferycznym postulowano tworzenie się asocjatów cyklicznych, które przekształcają się w liniowe wraz ze wzrostem ciśnienia w fazie cieczy, aż do ciśnienia zeszklenia, kiedy struktura cieczy zostaje „zamrożona” w stanie szklistym. Hipotezy te zostały potwierdzone za pomocą wyników badań rozpraszania/dyfrakcji promieni X i neutronów wspartych wynikami symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej. Wykazały one, że alkohole monohydroksylowe posiadające grupę –OH na końcu łańcucha alkilowego (tak jak np. 2-etyl-1-heksanol) tworzą preferencyjnie łańcuchowe połączenia poprzez wiązania wodorowe. Tymczasem alkohole monohydroksylowe posiadające grupę –OH ulokowaną w środku łańcucha (tak jak np. 4-metyl-3-heptanol) organizują się raczej w klastry cykliczne lub rozgałęzione, z uwagi na zawadę steryczną tworzoną przez ogony cząsteczki [48,49,50]. Otrzymane wyniki były motywacją do badań w tej tematyce w naszej grupie naukowej.



Rysunek 10. Dyfraktogramy związków: 2E1HOH (a), 2E1HNNH₂ (b), 2E1HSH (c) i 1PH2BOH (d) zmierzone w 293 K (czerwone ciągłe linie) i 173 K (niebieskie przerywane linie). Źródło: [H3].

W pracy [H3] zbadano jaki wpływ na dynamikę i strukturę supramolekularną ma modyfikacja cząsteczki 2-etylo-1-heksanolu (2E1HOH) i zamiana grupy hydroksylowej –OH na grupę –NH₂ (2-etylo-1-heksyloamina, 2E1HNNH₂) i –SH (2-etylo-1-heksanotiol, 2E1HSH), które mogą również tworzyć wiązania wodorowe, ale o mniejszej sile. Dodatkowo zbadano również fenyłową pochodną 2E1HOH, czyli związek 1-fenyl-2-butanol (1PH2BOH),

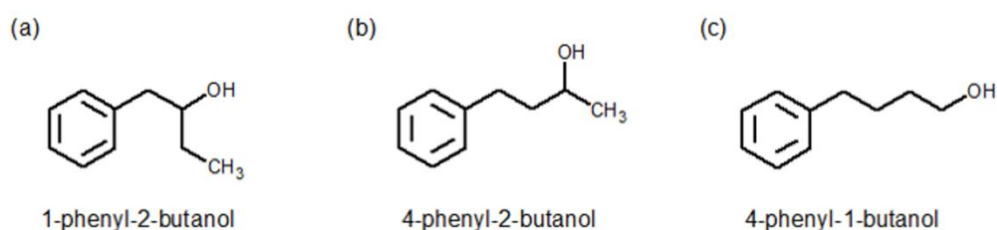
aby ocenić wpływ obecności pierścienia fenyłowego na asocjację cząsteczek przez wiązania wodorowe. Założono hipotezę, że istnieje związek pomiędzy dynamiką molekularną a strukturą supramolekularną badanej grupy cząsteczek, determinowany ich budową wewnątrzcząsteczkową i rodzajem posiadanej grupy funkcyjnej. Wykonano badania metodami BDS i XRD, a dodatkowo interpretacja tych wyników została wsparta badaniami spektroskopii w podczerwieni (IR), która jest jedną z podstawowych technik charakteryzowania struktury wiązań wodorowych i stopnia asocjacji cząsteczek w układach tworzących wiązania wodorowe. Pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej (293 K) oraz w temperaturze 173 K lub w jej okolicy, czyli w okolicy temperatur przejść szklistych wszystkich badanych związków. Zauważono związek pomiędzy występowaniem i amplitudą procesu relaksacji Debye'a na widmach BDS a występowaniem i amplitudą tzw. „pre-piku”, czyli maksimum dyfrakcyjnego występującego w zakresie mniejszych wartości wektora rozpraszania Q niż główne halo amorficzne (zazwyczaj dla $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$). Wcześniejsze badania zademonstrowały, że występowanie takich „pre-pików” w danych XRD/SAXS lub ich neutronowych odpowiednikach związane jest z tworzeniem się w ich strukturze atomowej porządku średniego zasięgu, jako konsekwencja łączenia się cząsteczek poprzez wiązania wodorowe w klastry [40]. W pracy [H3] pokazano, że związki 2E1HOH i 2E1HNNH₂ charakteryzują się obecnością na dyfraktogramach „pre-pików” i zarazem obecnością procesu Debye'a na widmach strat dielektrycznych (Rys. 10 i 11).



Rysunek 11. Widma strat dielektrycznych związków 2E1HOH (a), 2E1HNNH₂ (b), 2E1HSH (c) dla różnych temperatur powyżej temperatury zeszklenia oraz porównanie widm wszystkich badanych związków wyznaczonych dla podobnych czasów relaksacji strukturalnej (d). Źródło: [H3].

Dla dwóch pozostałych związków, 2E1HSH i 1PH2BOH, dane BDS ujawniły występowanie jedynie procesu relaksacji α , a dyfraktogramy tych związków w 293 K nie wykazywały obecności wyraźnych maksimów, poza głównym maksimum dyfrakcyjnym, które wynika z obecności porządku bliskiego zasięgu i jego pozycja związana jest ze średnią najbliższą odległością między centrami cząsteczek. Dyfraktogram 2E1HSH w temperaturze pokojowej przypominał typowy dyfraktogram cieczy nieasocjującej. Dla 1PH2BOH na dyfraktogramie w 293 K widoczne było jedynie bardzo słabe maksimum przed głównym halo amorficznym. Wyniki badań uzyskane metodami BDS i XRD spajały informacje wynikające z badań IR. Mianowicie, widma IR pokazały, że 2E1HOH tworzy silne wiązania wodorowe i w 293 K wykazuje wysoki stopień asocjacji cząsteczek poprzez wiązania wodorowe. 2E1HNNH₂ charakteryzuje się niższą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych i mniejszą ich siłą niż 2E1HOH, a w przypadku 2E1HSH z kolei pasma od związanych grup —SH były praktycznie niewidoczne, co potwierdziło, że jest to ciecz nieasocjująca lub bardzo słabo asocjująca. W przypadku 1PH2BOH pasmo od związanych grup —OH było widoczne, ale było ono znacznie przesunięte w stronę wyższych liczb falowych względem pasma występującego dla 2E1HOH, co wskazywało na niższą siłę wiązań wodorowych w fenyłowej pochodnej alkoholu. Taka interpretacja była zgodna z późniejszymi wynikami badań uzyskanymi w naszej grupie za pomocą połączenia metod dyfrakcji promieniowania X i symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej, które wykazały, że obecność pierścienia fenyłowego w cząsteczce ogranicza wielkość tworzonych przez wiązania wodorowe klastrów i charakterystycznymi klastrami dla fenyłowych pochodnych innego prostego monohydroksyalkoholu – n-butanolu są dimery i trimery [A46]. Dodatkowe analizy szerokości połówkowej maksimów dyfrakcyjnych pozwoliły na oszacowanie średnich zakresów porządku bliskiego i średniego zasięgu. Co ciekawe, obniżenie temperatury z 293 K do 173 K, skutkowało znacznym wzrostem porządku średniego zasięgu w 2E1HNNH₂, tymczasem zmiany szerokości połówkowej „pre-piku” w 2E1HOH wraz z obniżeniem temperatury były marginalne, co sugerowało różną architekturę klastrów supramolekularnych w tych dwóch związkach i zostało to zweryfikowane obliczeniami DFT (z ang. density functional theory), które potwierdziły, że w 2E1HOH energetycznie preferowane jest tworzenie się klastrów liniowych, a w 2E1HNNH₂ – bardziej rozgałęzionych. Podsumowując, przeprowadzone badania nad pochodnymi 2E1HOH wykazały, że istnieje związek pomiędzy ich strukturą chemiczną, siłą i efektywnością tworzenia się wiązań wodorowych, strukturą powstających w ich rezultacie klastrów supramolekularnych i obecnością oraz amplitudą relaksacji Debey’a.

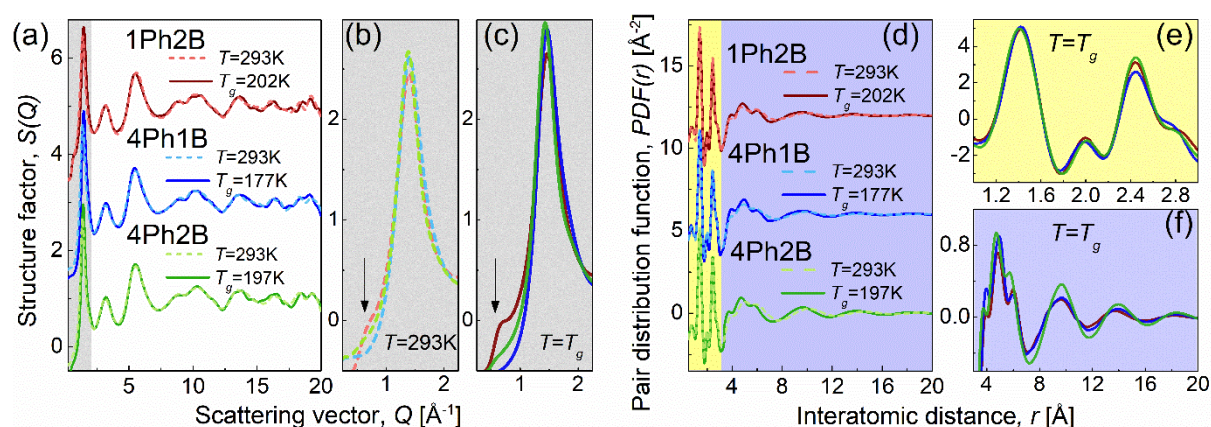
W kolejnym artykule [H5] kontynuowałam badania nad zależnościami pomiędzy strukturą a dynamiką fenylowych pochodnych alkoholi monohydroksylowych. Badanymi związkami były: 1-fenylo-2-butanol (1Ph2B), 4-fenylo-2-butanol (4Ph2B) i 4-fenylo-1-butanol (4Ph1B), które różniły się położeniem grupy —OH w łańcuchu alkilowym cząsteczki, przy czym wszystkie cząsteczki posiadały w budowie, na drugim końcu łańcucha, pierścień fenylowy (Rys.12). Badania wykonano w temperaturze 293 K oraz w okolicy temperatury przejść szklistych badanych związków, w ciśnieniu atmosferycznym.



Rysunek 12. Schematy struktury chemicznej fenylowych pochodnych butanoli: 1Ph2B (a), 4Ph2B (b) i 4Ph1B (c). Źródło: [H5].

Analiza widm IR wykazała obecność dla wszystkich badanych cieczy w 293 K dwóch pasm związanych z drganiami grup —OH, które można było zidentyfikować jako pochodzące od frakcji grup związanych wiązaniami wodorowymi i od frakcji grup niezwiązanych – czyli „wolnych”. Położenie pasma pochodzącego od grup związanych różniło się jednak w zależności od związku, wskazując, że najsilniejsze wiązania wodorowe tworzą się w 4Ph1B, który charakteryzuje się terminalnym położeniem grupy —OH w cząsteczce, natomiast najslabsze wiązania wodorowe występują w 1Ph2B, gdzie grupa —OH leży najbliżej pierścienia fenyłowego, a zatem istnieje największa zawada steryczna utrudniająca tworzenie wiązań wodorowych między cząsteczkami. Dla 1Ph2B, pasmo pochodzące od „wolnych” grup —OH cechowało się również największą amplitudą, w stosunku do amplitudy pasma od grup związanych, wskazując jednocześnie, że 1Ph2B cechuje się równocześnie najmniejszym stopniem asocjacji cząsteczek przez wiązania O-H···O. Po obniżeniu temperatury do temperatury w okolicy przejścia szklistego zaobserwowano wzrost siły wiązań wodorowych i spadek amplitudy pasma związanego z „wolnymi” grupami —OH dla każdej z badanych fenylowych pochodnych butanoli. Pomiary wykonane metodą szerokokątowej dyfrakcji promieni X pozwoliły na wyznaczenie czynników struktury i funkcji rozkładu par atomów badanych związków w różnych temperaturach (Rys. 13) i ilościową analizę korelacji strukturalnych w zakresie porządku bliskiego i średniego zasięgu.

Czynniki struktury badanych pochodnych alkoholi nie uwidaczniały wyraźnych pre-pików, ale w 293 K dla 1Ph2B można było zauważyć słabe maksimum położone przed głównym maksimum dyfrakcyjnym, którego amplituda wzrastała po obniżeniu temperatury, co sugerowało wzrost stopnia uporządkowania średniego zasięgu. Jednocześnie, 4Ph2B wykazywał największy stopień korelacji strukturalnych związanych z uporządkowaniem cząsteczek bliskiego zasięgu, spośród badanych trzech związków. Analiza $PDF(r)$ wskazała, że istnieją subtelne różnice w strukturze na odległościach około 2.6-2.8 Å, które mogą pochodzić zarówno od organizacji atomów wewnątrz cząsteczek jak i pomiędzy cząsteczkami — gdyż są to typowe odległości pomiędzy donorem i akceptorem w wiązaniu O-H...O w tego typu związkach [51].



Rysunek 13. Czynniki struktury fenylowych pochodnych butanoli: 1Ph2B, 4Ph1B i 4Ph2B (a), porównanie zakresu niskich wartości wektorów rozpraszania w 293 K (b) i w okolicy temperatury przejścia szklistego (c). Funkcje rozkładu par atomów w całym zakresie odległości gdzie występują korelacje strukturalne (d) oraz w węższych wybranych zakresach (e,f). Źródło: [H5].

Widma strat dielektrycznych pokazywały tylko jeden proces relaksacyjny dla wszystkich badanych systemów. Kształt tego procesu dla tych samych czasów relaksacji był bardzo podobny i nie zmieniał się znacząco ze zmianą temperatury. Analiza kształtu procesu relaksacyjnego wskazała, że ma on charakter funkcji eksponencjalnej, a analiza siły dielektrycznej w okolicy temperatury przejścia szklistego zasugerowała, że główny wkład w obserwowany proces relaksacyjny może stanowić relaksacja Debye’a. Dalsze pogłębione badania nad naturą obserwowanego procesu relaksacyjnego wskazały, że może on być złożeniem dwóch procesów o bardzo zbliżonych czasach relaksacji – relaksacji strukturalnej i relaksacji Debye’a. Taka przesłanka mogłaby być uzasadniona, gdyby w badanych pochodnych alkoholi tworzyły się bardzo niewielkie klastry supramolekularne. Taka

koncepcja byłaby też zgodna z wynikami badań XRD i IR, które sugerowały, że wprowadzić badane cząsteczki wykazują w pewnym stopniu asocjację przez wiązania wodorowe, to jednak nie tworzą dużych klastrów i porządku średniego zasięgu. Jednak na podstawie takiego obrazu struktury, nie można było wytłumaczyć znacznego wzrostu wartości czynnika Kirkwooda po obniżeniu temperatury z 293 K do temperatury w okolicy przejścia szklistego. A mianowicie, wartości g_k zmieniały się z: 1.1, 1.75, 2.7 na 2.3, 2.3 i 3.6 dla odpowiednio: 1Ph2B, 4Ph1B and 4Ph2B, co sugerowało znaczny wzrost wielkości klastrów łańcuchowych lub stopnia ich organizacji, która powodowałaby porządkowanie momentów dipolowych. Jednak badania IR i XRD nie potwierdzały takiego scenariusza. Dlatego, aby zrozumieć tę rozbieżność przeprowadzone zostały wysokociśnieniowe pomiary BDS. Dzięki nim wyznaczone zostały ciśnieniowe wartości zmian temperatury przejścia szklistego dotyczące procesu relaksacyjnego przypominającego proces Debye'a ($\frac{dT_{gD}}{dp}$), które okazały się znacznie wyższe niż te obserwowane dla alkoholi alifatycznych i innych związków tworzących sieci wiązań wodorowych. Ponadto, wyznaczone zostały wartości objętości aktywacji, które odpowiadały fluktuacjom czynnika g_k .

Złożenie wszystkich informacji o asocjacji supramolekularnej fenyłowych pochodnych butanoli uzyskanych różnymi metodami w pracy [H5], pozwoliło na postawienie tezy, że proces relaksacji molekularnej tych cieczy, oprócz relaksacji strukturalnej, zawiera wkład od relaksacji Debye'a pochodzącej od małych klastrów supramolekularnych. Późniejsze badania wykonane przez ówczesną doktorantkę Joannę Grelską (pełniłam funkcję jej promotora pomocniczego) metodami dyfrakcji promieniowania X i symulacji metodą dynamiki molekularnej wykłarowały obraz struktury supramolekularnej fenyłowych pochodnych izomerów butanolu [A46]. W pracy tej zademonstrowano, że obecność pierścienia fenyłowego stanowi zawadę steryczną dla tworzenia wiązań wodorowych, niezależnie od umiejscowienia grupy —OH w cząsteczkach izomerów butanolu. W porównaniu do odpowiedników alifatycznych, aromatyczne pochodne butanolu cechują się mniejszą frakcją wiązań wodorowych (większą frakcją cząsteczek nie ulegających asocjacji przez wiązania wodorowe) oraz mniejszymi klastrami supramolekularnymi. Najbardziej liczną grupę klastrów wśród fenyłowych butanoli stanowią dimery. Co ciekawe, modele struktury wykazały także na możliwość tworzenia małych klastrów poprzez oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$. Tego typu agregaty wprowadzają większą heterogeniczność struktury i utrudniają tworzenie się porządku średniego zasięgu. Całkowite czynniki struktury fenyłowych odpowiedników alifatycznych butanoli nie wykazywały obecności „pre-pików”,

w przeciwieństwie do ich alifatycznych odpowiedników. Jednak analiza cząstkowych czynników struktury, wyznaczonych na bazie zoptymalizowanych modeli, wskazała, że istnieje porządek średniego zasięgu atomów O w fenyłowych związkach, jednak „pre-piki” pochodzące od cząstkowego czynnika struktury O-O są wygaszone w całkowitych czynnikach struktury poprzez przeciwnie zwrócone korelacje O-C. Tak więc, podsumowując, mimo obecności małych klastrów supramolekularnych i porządku średniego zasięgu, tzw. „całkowite dane dyfrakcyjne” fenyłowych pochodnych butanolu nie wykazują cech typowych dla cieczy asocjujących i bez analizy parcjalnych wkładów rozpraszania przez poszczególne pary atomów do całkowitych dyfraktogramów, mogą być błędnie uznane za proste ciecze nieasocjujące, w których obecny jest jedynie porządek bliskiego zasięgu.

Ostatnie zagadnienie włączone do omawianego osiągnięcia naukowego jako artykuł [H6] dotyczy struktury związku o nazwie lewoglukoza o wzorze sumarycznym $C_6H_{10}O_5$ i sztywnej, sześcioczłonowej cząsteczce bicyklicznej. Specyficzna budowa wewnątrzcząsteczkowa sprawia, że lewoglukoza może tworzyć fazę plastyczną, zwaną również fazą rotacyjną, w której cząsteczki posiadają pewien stopień swobody orientacyjnej, co skutkuje istnieniem nieporządku orientacyjnego. Wcześniejsze badania nad dynamiką molekularną i strukturą tej substancji wykonane w naszej grupie badawczej wykazały, że jest to drugi jak dotąd znany w literaturze związek, poza etanolem, zdolny do tworzenia zarówno fazy cieczy, cieczy przechłodzonej, plastycznego kryształu, a ponadto formy tzw. „zwykłego” szkła lub orientacyjnie nieuporządkowanego szkła (w którym istnieje porządek translacyjny cząsteczek, ale ich orientacje są zamrożone w różnych ustawieniach), w zależności od witrifikacji, odpowiednio, fazy cieczy lub plastycznego kryształu [52]. We wcześniej opublikowanym artykule [52] wykonane zostały przeze mnie badania WAXS różnych form lewoglukozy i na ich podstawie obliczone zostały całkowite czynniki struktury oraz funkcje rozkładu par atomów ($S(Q)$ i $PDF(r)$) zdefiniowane odpowiednio przez równania 1 and 2). Analizie poddano: komercyjną formę polikrystaliczną lewoglukozy w 295 K, ciecz (LQ – z ang. liquid) w 470 K, plastyczny kryształ (PC – z ang. plastic crystal) w 450 K, zwykłe szkło (OG – z ang. ordinary glass) w 230 K i orientacyjnie nieuporządkowane szkło (OTG – z ang. orientational glass) w 230 K. Funkcje $S(Q)$ i $PDF(r)$ w zakresie korelacji wewnątrzcząsteczkowych dla wszystkich tych form nie wykazywały wyraźnych różnic, sugerując, że struktura wewnątrzcząsteczkowa lewoglukozy nie ulega znaczącej transformacji na skutek przejść pomiędzy nimi wywołanych zmianami temperatury. W przypadku formy krystalicznej, dane dyfrakcyjne w przestrzeni odwrotnej wskazywały na

obecność ostrych refleksów braggowskich, objawiających się również jako ostre maksima w funkcji $PDF(r)$. Natomiast funkcje $S(Q)$ form PC i OTG wykazywały zredukowaną liczbę refleksów braggowskich oraz silniejsze rozpraszanie dyfuzyjne, w porównaniu z formą krystaliczną, świadczące o obecności porządku translacyjnego, ale nieporządku orientacyjnego molekuł w tych formach. Funkcje $PDF(r)$ form PC i OTG wykazywały oscylacyjny charakter i korelacje strukturalne w zakresie nawet do 100 Å. Natomiast dla form LQ i OG takie oscylacje sięgały jedynie odpowiednio 30 i 40 Å. Tak daleki zakres korelacji strukturalnych dla związków molekularnych o podobnej strukturze cząsteczkowej w fazie cieczy lub szkła był jak dotąd bardzo rzadko raportowany w literaturze. Ponadto, badania BDS wskazywały, że lewoglukoza w fazie PC charakteryzuje się bardzo wysokim parametrem kruchości (~ 86), który jest miarą jak łatwo układ przechodzi w stan szklisty, czyli jak bardzo jest podatny na zmiany lepkości w zależności od temperatury. Otrzymane wyniki były motywacją do głębszego wglądu w strukturę i charakter nieporządku molekularnego różnych form lewoglukozy. Ponadto celem dalszych badań było przybliżenie, na poziomie molekularnym, podstaw przejść szklistych $PC \rightarrow OTG$ i $LQ \rightarrow OG$. Niektóre doniesienia naukowe wskazują, że dynamika molekularna struktur PC tworzących OTG wykazuje wiele zagadkowych właściwości charakterystycznych dla kanonicznych substancji tworzących stan szklisty. Dlatego plastyczne kryształy są często uważane za układy modelowe dla cieczy. Poznanie zależności między ich strukturą wewnętrzną a właściwościami dynamicznymi może przybliżyć nas do zrozumienia specyficznego zachowania cieczy podczas zjawiska zeszklenia oraz mikroskopowych mechanizmów rządzących naturą tego zjawiska.

W artykule [H6] przedstawiono wyniki badań struktury lewoglukozy w różnych formach niekrystalicznych: LQ, OG, PC i OTG, za pomocą szerokokątowego rozpraszania promieniowania X i modelowania komputerowego. Struktura formy krystalicznej lewoglukozy została rozwiązana w 1971 r. metodą dyfrakcji monokryształów [53]. Lewoglukoza krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ i posiada cztery cząsteczki w komórce elementarnej o parametrach sieciowych: $a=6.687$ Å, $b=13.295$ Å, $c=7.542$ Å. Smrčok et al. [54] opisali później strukturę wiązań wodorowych w kryształach lewoglukozy – cząsteczki tworzą skończone sieci poprzez oddziaływania $O-H\cdots O$, które są wspierane przez słabsze oddziaływania $C-H\cdots O$. Warto zaznaczyć, że struktura PC lewoglukozy nie została wcześniej rozwiązana. Dlatego, w pierwszym kroku badań nad artykułem [H6] ustalono, że położenia najsilniejszych trzech maksimów braggowskich na dyfraktogramach form PC i OTG mogą być indeksowane jako refleksy (100), (002) i (101) struktury heksagonalnej gęstego upakowania (hcp, z ang. hexagonal close-packed).

Oszacowano parametry sieciowe struktury hcp dla PC w 450 K: $a=6.40 \text{ \AA}$, $c=10.45 \text{ \AA}$. W przypadku OTG w 230 K: $a=6.24 \text{ \AA}$ i $c=10.18 \text{ \AA}$. Zidentyfikowano również kolejne refleksy dyfrakcyjne, ale ze względu na obecność nieporządku rotacyjnego molekuł, ich amplitudy były znacznie niższe. W dalszej części badań, wykazano, że w formach PC i OTG obecny jest również nieporządek translacyjny. W modelowaniu założono postać czynnika struktury daną równaniem Debye’a (równanie 3). Parametr σ_{ij}^2 w eksponencjalnym czynniku Debye’a-Wallera został użyty do wprowadzenia nieporządku termicznego $(\sigma_{ij}^2)_t$ oraz statycznego $(\sigma^2)_s$:

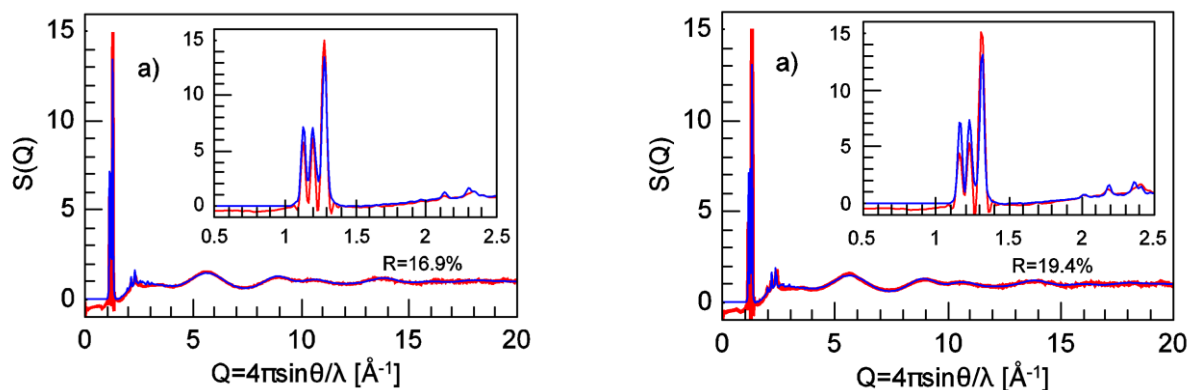
$$\sigma_{ij}^2 = (\sigma_{ij}^2)_t + (\sigma^2)_s \quad (5)$$

Funkcje $S(Q)$ i $PDF(r)$ obliczone na podstawie utworzonych trójwymiarowych modeli współrzędnych kartezjańskich atomów, zgodnie z równaniami 3 i 2, posłużyły do weryfikacji zgodności modeli z danymi doświadczalnymi. W modelach, geometryczne środki cząsteczek umieszczono w węzłach sieci hcp o podanych wyżej stałych sieciowych. W celu ułatwienia obliczeń, stałe sieciowe oraz położenia atomów w systemie hcp zostały zapisane w systemie rombowym. Parametrami fitowanymi modeli były: wielkość modelu wzdłuż osi x , y , i z układu współrzędnych oraz σ_{ij}^2 . Wielkość modelu była dopasowana tak, aby odzwierciedlić szerokości maksimów $S(Q)$ w zakresie $1 - 1.4 \text{ \AA}^{-1}$. Wartości średnich odchyień atomów i i j z położen równowagi, $\langle u_i^2 \rangle$, $\langle u_j^2 \rangle$, determinujących wartość $(\sigma_{ij}^2)_t = \langle u_i^2 \rangle + \langle u_j^2 \rangle$, dopasowano tak, aby pierwsze maksima obliczonej na podstawie modelu $PDF(r)$ pasowały do danych doświadczalnych. Pierwsze tak utworzone modele formy PC posiadały porządek orientacyjny cząsteczek i obliczone na bazie tych modeli $S(Q)$ i $PDF(r)$ wyraźnie nie pasowały do ich odpowiedników doświadczalnych. Dlatego w kolejnym kroku, na układ nałożono nieporządek orientacyjny molekuł i każda cząsteczka lewoglukozy została obrócona o losowy kąt Eulera z maksymalnie połowy całego dostępnego zakresu (φ, ψ, θ) w układzie sferycznym zdefiniowanym względem niezmiennego układu koordynacyjnego całego modelu. Pełny zakres dla kątów φ and ψ obejmuje 2π radianów. Dla kąta θ pełny zakres obejmuje π radianów. Tego typu model z nieporządkiem orientacyjnym molekuł pasował znacznie bardziej do danych doświadczalnych dla formy PC niż model z porządkiem orientacyjnym. Natomiast, amplitudy obliczonych na jego podstawie maksimów funkcji $S(Q)$ były nadal zbyt wysokie względem danych eksperymentalnych. Model z całkowicie losową orientacją cząsteczek z całego dostępnego zakresu kątów Eulera tylko nieznacznie poprawił zgodność z danymi doświadczalnymi. Zasugerowało to obecność

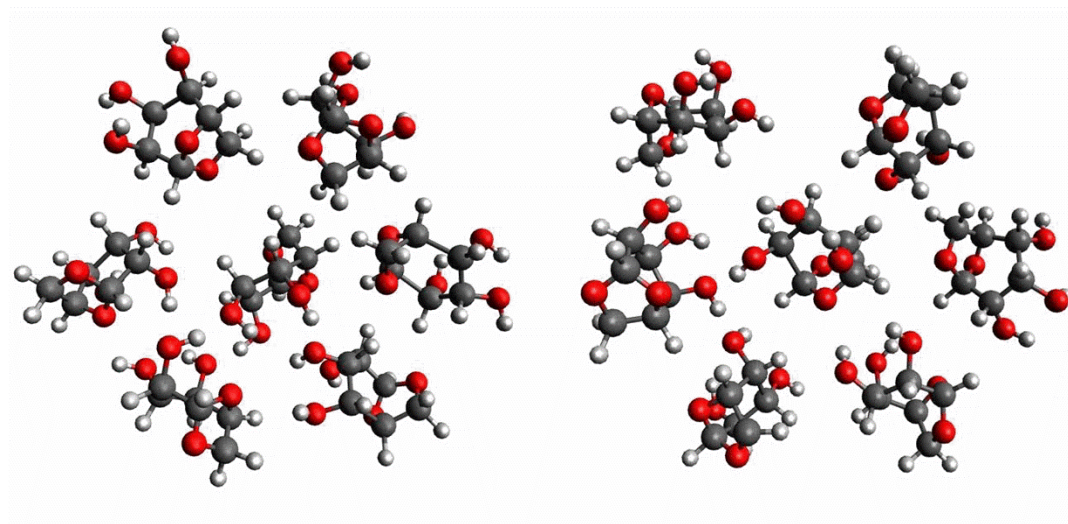
w strukturze PC lewoglukozy dodatkowego typu nieporządku strukturalnego, poza nieporządkiem orientacyjnym molekuł. Dlatego do modelu wprowadzono, poza nieporządkiem termicznym, także nieporządek statyczny za pomocą parametru $(\sigma^2)_s$. Założono, że ma on naturę nieporządku parakrystalicznego. Model ten dostarczał znacznie lepszej zgodności obliczonej na jego podstawie funkcji $S(Q)$ z danymi doświadczalnymi (Rys. 14). Podobne podejście modelowania struktury zastosowano do formy OTG otrzymanej poprzez szybkie przechłodzenie formy PC do 230 K. Modelem najlepiej pasującym do danych doświadczalnych OTG był układ hcp o losowej orientacji cząsteczek i wykazujący parakrystaliczną deformację sieci hcp, ale o mniejszym stopniu niż forma PC.

W przypadku form LQ i OG lewoglukozy, pierwsze próby modelowania struktury wykonano zakładając analogię do modeli form PC i OTG, ale zmniejszając rozmiary modeli. Co ciekawe, otrzymano dobrą zgodność takich modeli z danymi doświadczalnymi. Niemniej jednak, widoczne były drobne rozbieżności między teoretycznymi a doświadczalnymi danymi dyfrakcyjnymi, zwłaszcza w zakresie niskich wartości Q funkcji $S(Q)$ i w zakresie dużych odległości r funkcji $PDF(r)$. Skłoniło to mnie i współautorów artykułu [H6] do poszukiwania modelu, który byłby bardziej zgodny z danymi doświadczalnymi. Założono układ regularny ściennie centrowany fcc o parametrze sieciowym $a = 8.60 \text{ \AA}$, zakładając, że główne maksimum dyfrakcyjne to refleks (111). Środki geometryczne cząsteczek zostały umieszczone w pozycjach sieci fcc i wszystkie cząsteczki zostały losowo obrócone. Dodatkowo wprowadzono nieporządek parakrystaliczny położeń atomów. Rozbieżności między obliczonymi na bazie takiego modelu nieuporządkowanej struktury fcc funkcjami $S(Q)$ i $PDF(r)$ a funkcjami wyznaczonymi eksperymentalnie były mniejsze niż dla modelu nieuporządkowanej struktury hcp, ale różnice te były bardzo subtelne. W przypadku formy OG otrzymanej poprzez szybkie przechłodzenie formy LQ do 230 K zaobserwowano podobną zależność, ale zgodność modelu o typie struktury hcp była w tym przypadku wyraźniej gorsza niż modelu o typie struktury fcc. W przypadku form LQ i OG zastosowano także podejście symulacji struktury metodą Reverse Monte Carlo (RMC), poprzedzonych symulacjami układów 2000 cząsteczek metodą klasycznej dynamiki molekularnej (MD – z ang. molecular dynamics) w pakiecie GROMACS. Wykorzystano pole siłowe OPLS-AA i termostat NVT. W symulacjach RMC odległości międzycząsteczkowe i orientacje cząsteczek zostały zmienione tak, aby jak najlepiej odzwierciedlić doświadczalne $S(Q)$ i $PDF(r)$, które były zadane jako dane wejściowe. Otrzymane modele po optymalizacji MD i RMC wykazywały bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Fragmenty

zoptymalizowanych modeli form LQ i OG zostały pokazane na Rys. 15. Ukazują one małe klastry supramolekularne z cząsteczkami upakowanymi w układzie hcp i przyjmującymi losowe orientacje przestrzenne, zgodnie z sugestiami wcześniej opisanego modelowania struktury.



Rysunek 14. Porównanie eksperymentalnych czynników struktury dla form plastycznego kryształu PC (po lewej) i szkła orientacyjnego OTG (po prawej) lewoglukoza (czerwone linie) z czynnikami struktury obliczonymi na podstawie modeli zakładających losową orientację cząsteczek oraz translacyjny nieporządek parakrystaliczny (niebieskie linie). Źródło: [H6].



Rysunek 15. Fragmenty płaszczyzn wybrane z konfiguracji molekularnych uzyskanych z symulacji RMC dla fazy cieczy LQ lewoglukoza (po lewej) i fazy szkła OG (po prawej). Źródło: [H6].

Podsumowując, w pracy [H6] rozwiązano strukturę różnych niekryształicznych form lewoglukoza – związku tworzącego fazę plastyczną. Dla formy plastycznego kryształu,

dobrą zgodność z doświadczalnymi danymi dyfrakcyjnymi w przestrzeni odwrotnej i rzeczywistej dostarczył model struktury hcp o losowych orientacjach molekuł oraz parakrystalicznym nieporządku translacyjnym. Struktura cieczy również wykazywała losowe orientacje cząsteczek, ale większy stopień nieporządku translacyjnego niż struktura fazy plastycznej. Natomiast formy szkła orientacyjnego i „zwykłego” szkła wykazywały cechy struktury form, z których zostały otrzymane metodą witrifikacji, odpowiednio: plastycznego kryształu i cieczy. Opracowana metoda modelowania układów wykazujących nieporządek orientacyjny molekuł może być zastosowana w celu rozwiązania struktury innych związków formujących fazy plastyczne.

4.3 Podsumowanie

Przedstawiony powyżej cykl publikacji [H1-H9] obejmuje badania powiązanych tematycznie zagadnień związanych ze strukturą atomową i molekularną różnych form materiałów, których cechą wspólną jest wykazywanie pewnego stopnia nieporządku strukturalnego o różnorodnej naturze. Subiektywnie, najważniejszymi osiągnięciami udokumentowanymi w pracach [H1-H9] są:

- wykazanie związku między obecnością, wielkością i architekturą klastrów supramolekularnych połączonych wiązaniami wodorowymi wybranych cząsteczek alkoholi monohydroksylowych i ich pochodnych zawierających zamiast grupy funkcyjnej –OH, grupy –NH₂ i –SH, a także pierścień fenyłowy, a obecnością i siłą procesu relaksacji molekularnej o kształcie funkcji Debye’a;
- rozwiązanie struktury lewoglukozy w formie cieczy, plastycznego kryształu oraz, w powstających poprzez ich witrifikację, szkła i szkła orientacyjnym; pokazanie, że organizacja cząsteczek w obu typach szkieł może być „dziedziczona” po strukturze faz poddanych witrifikacji; wykazanie, że w fazie plastycznego kryształu oprócz nieporządku orientacyjnego molekuł obecny jest także nieporządek translacyjny atomów o charakterze parakrystalicznym; wykazanie, że ciecz lewoglukozy tworzy małe klastry supramolekularne, gdzie cząsteczki tworzą układ typu hcp, który jest charakterystycznym układem cząsteczek w fazie plastycznej;
- wykazanie obecności parakrystalicznego typu nieporządku w nanocząstkach metali szlachetnych oraz zaproponowanie jego fizycznego źródła w obecności defektów punktowych w postaci wakansów; a ponadto określenie różnic w strukturze atomowej

tego typu nanocząstek na ich powierzchni i w rdzeniach, mających zasadnicze znaczenie dla zrozumienia ich aktywności katalitycznej;

- przeprowadzenie procesu grafityzacji katalitycznej materiałów węglowych powszechnie uznawanych za niegrafityzujące – węgla otrzymanego w wyniku pirolizy sacharozy oraz węgla szklatego otrzymanego w wyniku pirolizy polimeru alkoholu furfurylowego; wykazanie, że ich nieuporządkowana, fulereno-podobna struktura atomowa w procesie grafityzacji katalitycznej przekształca się w strukturę krystalicznego grafitu, a mikroporowatość zamknięta zanika; wykazanie, że materiał grafitowy otrzymany z sacharozy może stanowić materiał aktywny anod baterii litowo-jonowych jako alternatywa dla tradycyjnego grafitu syntetycznego produkowanego z koksu węglowego; wykazanie, że grafityzacja katalityczna węgla z różnych prekursorów, z użyciem katalizatora w postaci cząstek Si, może być sposobem otrzymywania włóknistej, pręcikowej, lub sferycznej morfologii kryształów grafitu – odmiennej od najczęściej spotykanej morfologii płatkowej, co może być atrakcyjną cechą dla przemysłu.

We wszystkich wymienionych powyżej zagadnieniach uzyskano znaczący postęp naukowy dzięki zastosowaniu analizy struktury badanych systemów wieloma komplementarnymi metodami, ale w każdym przypadku podstawą były badania za pomocą dyfrakcji promieni X.

4.4 Literatura

- [1] Jurkiewicz, K., Duber, S., & Burian, A. (2016). Paracrystalline structure of glass-like carbons. *International Journal of Applied Glass Science*, 7(3), 355-363.
- [2] Jurkiewicz, K., Duber, S., Fischer, H. E., & Burian, A. (2017). Modelling of glass-like carbon structure and its experimental verification by neutron and X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 50(1), 36-48.
- [3] Jurkiewicz, K., Pawlyta, M., Zygałło, D., Chrobak, D., Duber, S., Wrzałik, R., Ratuszna, A. & Burian, A. (2018). Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 53(5), 3509-3523.
- [4] Biscoe, J., & Warren, B. E. (1942). An X-ray study of carbon black. *Journal of Applied Physics*, 13(6), 364-371.
- [5] Heidenreich, R. D., Hess, W. M., & Ban, L. L. (1968). A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Applied Crystallography*, 1(1), 1-19.
- [6] Harris, P. J. (2013). Fullerene-like models for microporous carbon. *Journal of Materials Science*, 48(2), 565-577.

- [7] Guo, J., Morris, J. R., Ihm, Y., Contescu, C. I., Gallego, N. C., Duscher, G., ... & Chisholm, M. F. (2012). Topological defects: origin of nanopores and enhanced adsorption performance in nanoporous carbon. *small*, 8(21), 3283-3288.
- [8] Franklin, R. E. (1951). The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallographica*, 4(3), 253-261.
- [9] Franklin, R. E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196-218.
- [10] Matos, I., Bernardo, M., & Fonseca, I. (2017). Porous carbon: A versatile material for catalysis. *Catalysis Today*, 285, 194-203.
- [11] Shao, H., Wu, Y. C., Lin, Z., Taberna, P. L., & Simon, P. (2020). Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 3005-3039.
- [12] De La Torre, P., An, L., & Chang, C. J. (2023). Porosity as a design element for developing catalytic molecular materials for electrochemical and photochemical carbon dioxide reduction. *Advanced Materials*, 35(40), 2302122.
- [13] Sun, L., Gong, Y., Li, D., & Pan, C. (2022). Biomass-derived porous carbon materials: synthesis, designing, and applications for supercapacitors. *Green Chemistry*, 24(10), 3864-3894.
- [14] Ashok Kumar, S. S., Bashir, S., Pershaanaa, M., Kamarulazam, F., Saidi, N. M., Goh, Z. L., ... & Manikam, R. (2023). A review on the recent progress of the plant-based porous carbon materials as electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 58(15), 6516-6555.
- [15] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Su, S., & Wang, J. (2012). Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 177-183.
- [16] Roberts, A. D., Li, X., & Zhang, H. (2014). Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials. *Chemical Society Reviews*, 43(13), 4341-4356.
- [17] Nyathi, M. S., Burgess Clifford, C., & Schobert, H. H. (2014). Comparative study on structural parameters of graphitized coal–petroleum co-cokes and Pennsylvania anthracites, with implications for their use. *Energy & fuels*, 28(3), 2280-2285.
- [18] Tang, L., Mao, Q., You, Z., Yao, Z., Zhu, X., Zhong, Q., & Xiao, J. (2022). Catalytic graphitization in anthracite by reduced iron particles and investigating the mechanism of catalytic transformation via molecular dynamics. *Carbon*, 188, 336-348.
- [19] Xia, S., Yang, H., Lu, W., Cai, N., Xiao, H., Chen, X., ... & Chen, H. (2022). Fe–Co based synergistic catalytic graphitization of biomass: Influence of the catalyst type and the pyrolytic temperature. *Energy*, 239, 122262.

- [20] Ōya, A., & Ōtani, S. (1979). Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon*, 17(2), 131-137.
- [21] Banek, N. A., Abele, D. T., McKenzie Jr, K. R., & Wagner, M. J. (2018). Sustainable conversion of lignocellulose to high-purity, highly crystalline flake potato graphite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10), 13199-13207.
- [22] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20), 14095.
- [23] Jenkins, G. M., & Kawamura, K. (1971). Structure of glassy carbon. *Nature*, 231(5299), 175-176.
- [24] Billinge, S. J., & Kanatzidis, M. G. (2004). Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical communications*, (7), 749-760.
- [25] Egami, T., & Billinge, S. J. (2003). *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials* Oxford: Elsevier.
- [26] Debye, P. (1915). Scattering from non-crystalline substances. *Ann. Physik*, 46, 809-823.
- [27] Billinge, S. (2008). *Local structure from total scattering and atomic pair distribution function (PDF) analysis*. RSC eTextbook Collection.
- [28] Farrow, C. L., Juhas, P., Liu, J. W., Bryndin, D., Božin, E. S., Bloch, J., ... & Billinge, S. J. L. (2007). PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(33), 335219.
- [29] Hosemann, R. (1963). Crystalline and paracrystalline order in high polymers. *Journal of Applied Physics*, 34(1), 25-41.
- [30] Kaatz, F. H., Bultheel, A., & Ori, O. (2017). Kinetic Monte Carlo approach to Schottky defects in noble metal nanoclusters. *Journal of Mathematical Chemistry*, 55(1), 34-49.
- [31] Müller, M., & Albe, K. (2007). Concentration of thermal vacancies in metallic nanoparticles. *Acta materialia*, 55(9), 3237-3244.
- [32] Mishin, Y. (2005). Interatomic potentials for metals. *Handbook of Materials Modeling: Methods*, 459-478.
- [33] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., & Crozier, P. S. (2022). PJ in't Veld, A. Kohlmeyer, SG Moore, TD Nguyen, et al., LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun*, 271, 108171.
- [34] Böhmer, R., Gainaru, C., & Richert, R. (2014). Structure and dynamics of monohydroxy alcohols—Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Physics Reports*, 545(4), 125-195.

- [35] Wieth, P., & Vogel, M. (2014). Dynamical and structural properties of monohydroxy alcohols exhibiting a Debye process. *The Journal of Chemical Physics*, 140(14).
- [36] Wikarek, M., Pawlus, S., Tripathy, S. N., Szulc, A., & Paluch, M. (2016). How different molecular architectures influence the dynamics of H-bonded structures in glass-forming monohydroxy alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(25), 5744-5752.
- [37] Kiefer, J., Wagenfeld, S., & Kerlé, D. (2018). Chain length effects on the vibrational structure and molecular interactions in the liquid normal alkyl alcohols. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 57-65.
- [38] Böhmer, T., Richter, T., Gabriel, J. P., Zeißler, R., Weigl, P., Pabst, F., & Blochowicz, T. (2023). Revealing complex relaxation behavior of monohydroxy alcohols in a series of octanol isomers. *The Journal of Chemical Physics*, 159(5).
- [39] Tomšič, M., Jamnik, A., Fritz-Popovski, G., Glatter, O., & Vlček, L. (2007). Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol: Comparing Monte Carlo simulations with experimental SAXS data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(7), 1738-1751.
- [40] Pozar, M., Bolle, J., Sternemann, C., & Perera, A. (2020). On the x-ray scattering pre-peak of linear mono-ols and the related microstructure from computer simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(38), 8358-8371.
- [41] Wang, L. M., & Richert, R. (2004). Dynamics of glass-forming liquids. IX. Structural versus dielectric relaxation in monohydroxy alcohols. *The Journal of Chemical Physics*, 121(22), 11170-11176.
- [42] Patil, S., Sun, R., Cheng, S., & Cheng, S. (2023). Molecular mechanism of the Debye relaxation in monohydroxy alcohols revealed from rheo-dielectric spectroscopy. *Physical Review Letters*, 130(9), 098201.
- [43] Gainaru, C., Meier, R., Schildmann, S., Lederle, C., Hiller, W., Rössler, E. A., & Böhmer, R. (2010). Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols. *Physical Review Letters*, 105(25), 258303.
- [44] Meier, T., Trybel, F., Khandarkhaeva, S., Laniel, D., Ishii, T., Aslandukova, A., ... & Dubrovinsky, L. (2022). Structural independence of hydrogen-bond symmetrisation dynamics at extreme pressure conditions. *Nature Communications*, 13(1), 3042.
- [45] Liu, R., & Chen, M. (2023). Characterization of the hydrogen-bond network in high-pressure water by deep potential molecular dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(16), 5602-5608.
- [46] Ward, M. R., Bull, C. L., Funnell, N. P., Warren, M. R., & Oswald, I. D. (2023). Exploring the effects of high pressure on hydrogen bonding in pharmaceutical cocrystals: A systematic study of pyridine dicarboxylic acid systems using synchrotron and neutron diffraction. *International Journal of Pharmaceutics*, 647, 123514.
- [47] Pawlus, S., Wikarek, M., Gainaru, C., Paluch, M., & Böhmer, R. (2013). How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol?. *The Journal of Chemical Physics*, 139(6).

- [48] Zoranić, L., Sokolić, F., & Perera, A. (2007). Microstructure of neat alcohols: a molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 127(2).
- [49] Lehtola, J., Hakala, M., & Hamalainen, K. (2010). Structure of liquid linear alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(19), 6426-64
- [50] Vrhovsek, A., Gereben, O., Jamnik, A., & Pusztai, L. (2011). Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol, and 1-propanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(46), 13473-13488.
- [51] Jindal, A., & Vasudevan, S. (2020). Hydrogen bonding in the liquid state of linear alcohols: molecular dynamics and thermodynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(17), 3548-3555.
- [52] Madejczyk, O., Kaminski, K., Kaminska, E., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Burian, A., & Paluch, M. (2017). Interplay between the static ordering and dynamical heterogeneities determining the dynamics of rotation and ordinary liquid phases in 1, 6-anhydro- β -D-glucose. *Scientific Reports*, 7(1), 42103.
- [53] Park, Y. J., Kim, H. S., & Jeffrey, G. A. (1971). The crystal structure of 1, 6-anhydro- β -d-glucopyranose. *Structural Science*, 27(1), 220-227.
- [54] Smrčok, L., Sládkovičová, M., Langer, V., Wilson, C. C., & Kooš, M. (2006). On hydrogen bonding in 1, 6-anhydro- β -d-glucopyranose (levoglucosan): X-ray and neutron diffraction and DFT study. *Structural Science*, 62(5), 912-918.

4.5 Pozostałe osiągnięcia naukowe

4.5.1 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje zainteresowania badawcze koncentrują się na zgłębianiu struktury atomowej niekryształicznych form materiałów oraz poszukiwaniu korelacji pomiędzy warunkami/metodami wytwarzania materiałów i ich strukturą wewnętrzną oraz wpływem struktury na poziomie atomowym na właściwości użytkowe. Ze względu na dość szeroki zakres tematyczny badanych w czasie mojej kariery naukowej materiałów (materiały węglowe, nanocząstki i nanowłókna metaliczne, polimery i wielkocząsteczkowe substancje tworzące stan szklisty, aktywne substancje farmaceutyczne, ciecze jonowe, alkohole monohydroksylowe i ich pochodne) i poruszanych zagadnień naukowych, poniżej omówię dwa główne wątki, którymi zajmowałam się w ostatnich latach.

W ostatnich latach skupiałam się na badaniu związków pomiędzy strukturą supramolekularną i dynamiką molekularną a stabilnością fizyko-chemiczną i rozpuszczalnością w amorfizowanych różnymi sposobami aktywnych substancjach

farmaceutycznych (ang. active pharmaceutical ingredients, APIs). Wewnętrzna struktura takich układów, jest kluczowym elementem wpływającym na zrozumienie ich właściwości. Jednak w przypadku „amorficznych” farmaceutyków zagadnienie struktury atomowej jest bardzo powierzchownie poruszane w literaturze naukowej i często ich analiza metodą dyfrakcji sprowadza się do stwierdzenia, że „struktura jest amorficzna”. Jednak ostatnie badania, także uzyskane w naszej grupie badawczej [A2, A9, A13, A18, A20, A21, A24, A27] sugerują, że wiele APIs wykazuje lokalną organizację molekularną w nanoskali, tworząc klastry sumpramolekularne lub porządek ciekło- lub plastyczno-krystaliczny. Dlatego określenie struktura „amorficzna” jest celowo w tym kontekście użyte w cudzysłowie. W ramach kierowanego przeze mnie aktualnie grantu Opus pt. „Korelacje między strukturą supramolekularną, dynamiką molekularną, stabilnością fizyko-chemiczną i rozpuszczalnością w czystych farmaceutycznych substancjach aktywnych (APIs) oraz systemach binarnych API-substancja pomocnicza”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, zajmuję się badaniem fascynujących aspektów asocjacji supramolekularnej i uporządkowania średniego zasięgu, których znajomość może posłużyć do przewidywania i modelowania stabilności fizycznej amorficznych systemów API, a także rozpuszczalności/szybkości rozpuszczania. Kilka ostatnich moich osiągnięć naukowych dotyczy modyfikacji struktury itrakonazolu – substancji o działaniu antygrzybicznym, o bardzo niskiej rozpuszczalności w wodzie, która jest modelowym termotropowym ciekłym kryształem. Dzięki badaniom wykonanym w ramach projektu udało się wykazać, że w wyniku zastosowania kriomielenia możliwa jest konwersja struktury formy krystalicznej lub smektycznej itrakonazolu do bardzo stabilnej formy wykazującej niższy porządek nematyczny, podczas gdy w wyniku witrifikacji, czyli najpowszechniej stosowanej metody otrzymywania APIs w amorficznej formie stałej, otrzymuje się szkło wykazujące porządek smektyczny, o dużo mniejszej stabilności fizycznej w temperaturze pokojowej [A66]. Wykazano, że rozpuszczalność kriomielonego itrakonazolu w formie nematycznej jest kilkukrotnie wyższa niż jego postaci krystalicznej. Rozwiązanie to zostało zgłoszone do ochrony patentowej [opis „Sposób otrzymywania itrakonazolu w stabilnej fazie nematycznej”, numer UŚ 710, zgłoszony w UŚ 29.02.2024, mój wkład twórczy 50%]. Ponadto, wykazano, że nawet bardzo subtelne różnice w porządku międzycząsteczkowym bliskiego zasięgu, wygenerowane manipulując odpowiednio parametrami procesu mielenia przekładają się na znaczny wzrost stabilności fizycznej itrakonazolu w postaci niekrystalicznej [A66]. Z kolei w badaniach nad mieszaninami binarnymi itrakonazolu z polimerami PVP o różnej topologii [A63] udało się pokazać, że topologia matrycy polimerowej ma zasadnicze znaczenie w stabilizacji amorficznej struktury

itakonazolu, kiedy mieszanina jest witrifikowana. Dla gwieżdzistej topologii PVP i odpowiedniego stężenia, w czasie chłodzenia cieczy możliwe jest całkowite pominięcie przejścia itakonazolu do fazy nematycznej i smektycznej i uzyskanie szkła „izotropowego”, co nie jest możliwe, kiedy przechładza się API bez substancji pomocniczej. Co ciekawe, wykazano, że rozpuszczalność mieszaniny zawierającej API w postaci „izotropowego” szkła jest lepsza niż mieszanin zawierających taką samą ilość API, ale w postaci szkła nematycznego lub smektycznego, czyli o wyższym porządku supramolekularnym. W dalszych badaniach w ramach realizowanego grantu udało się opracować metodę wytwarzania cząstek itakonazolu o znacznie wyższym stopniu uporządkowania smektycznego, niż uzyskiwany w wyniku witrifikacji. Artykuł dotyczący tego zagadnienia pt. „Effect of solvent evaporation on the liquid-crystalline order of itraconazole” jest aktualnie w recenzji w czasopiśmie Scientific Reports.

Z kolei w ramach innego grantu Opus pt. „Wysokociśnieniowe badania spektroskopowe i dyfrakcyjne jako klucz do zrozumienia osobliwego zachowania asocjujących cieczy z wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, jako wykonawca zajmowałam się badaniami struktury supramolekularnej cieczy asocjujących. Byłam odpowiedzialna m.in. za wykonanie synchrotronowych wysokociśnieniowych pomiarów dyfrakcyjnych oraz ich analizę. Warto wspomnieć, że tego typu pomiary ciekłych faz molekularnych w diamentowych kowadłach są rzadkością (badane są raczej ich formy krystaliczne, ze względu na trudność w uzyskaniu sygnału dla słabo rozpraszających ciekłych form substancji molekularnych i jego interpretację), i uzyskane dane są unikatowe. Podobnie jak w przypadku „amorficznych” farmaceutyków, struktura cieczy asocjujących o różnej zdolności tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych, m.in. wodorowych, $\pi \cdots \pi$, halogenowych i van der Waalsa, wykazuje organizację supramolekularną, która jest bardzo wrażliwa na warunki termodynamiczne i determinuje ich dynamikę molekularną, wpływając na wiele właściwości makroskopowych i proces zeszklenia. Wykonane analizy metodami dyfrakcji promieniowania X i symulacji komputerowych stanowią znaczny postęp w zrozumieniu procesów asocjacji badanych alkoholi i ich pochodnych. Udało się m.in. pokazać, że: 1) obecność pierścieni fenylowych i cyklicznych w cząsteczkach pochodnych alkoholi monohydroksylowych działa jak zawada steryczna i utrudnia tworzenie się klastrów supramolekularnych poprzez wiązania wodorowe, jednak to pierścień fenyłowy ma zdecydowanie silniejszy wpływ na ten efekt niż pierścień cykliczny o takiej samej wielkości, ponieważ w fenyłowych pochodnych alkoholi monohydroksylowych mogą tworzyć się także klastry o innej architekturze poprzez

konkurencyjne do $\text{OH}\cdots\text{O}$ oddziaływania $\pi\cdots\pi$ i $\text{OH}\cdots\pi$ [A30, A46, A54]; 2) w halogenowych pochodnych alkoholi monohydroksylowych zdolność do tworzenia klastrów supramolekularnych jest mniejsza niż w ich odpowiednikach nie zawierających w cząsteczce atomów halogenów, a dodatkowo mogą tworzyć się, konkurencyjne do klastrów wiązań wodorowych, małe klastry supramolekularne poprzez asocjację atomów halogenowych i efekt ten jest wzmocniony w warunkach wysokiego ciśnienia [A57, A69, A71]; 3) temperatura kontroluje głównie strukturę międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w 2-etylo-1-heksanolu, ale efekt działania ciśnienia na wiązania wodorowe wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i osłabieniem siły wiązań wodorowych [A52]; 4) przesunięcie pozycji pasm od związanych grup $-\text{OH}$ na widmach podczerwonych 2-etylo-1-heksanolu w wyniku kompresji jest przede wszystkim wynikiem wzrostu kooperatywności wiązań wodorowych, a nie tylko ich siły [A58]; 5) w układach o tej samej gęstości makroskopowej, ale osiągniętych poprzez inne warunki termodynamiczne, architektura klastrów supramolekularnych monohidroksy alkoholi może przyjmować zupełnie różne oblicza, a wzrost ciśnienia dla alkoholi o cząsteczkach o różnej lokalizacji grupy $-\text{OH}$ prowadzi nie tylko do wzrostu stopnia asocjacji przez wiązania $\text{OH}\cdots\text{O}$, ale także do reorganizacji architektury klastrów supramolekularnych [A60].

4.6 Lista pozostałych artykułów opublikowanych po otrzymaniu stopnia doktora

A1 Śmiszek-Lindert, W. E., Kamińska, E., Minecka, A., Heczko, D., Madejczyk, O., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Dziania, A., Kamiński, K. & Paluch, M. (2018). Studies on dynamics and isomerism in supercooled photochromic compound Aberchrome 670 with the use of different experimental techniques. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(26), 18009-18019.

A2 Heczko, D., Kamińska, E., Minecka, A., Dziania, A., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Talik, A., Kamiński, K. & Paluch, M. (2018). High-pressure dielectric studies on 1, 6-anhydro- β -D-mannopyranose (plastic crystal) and 2, 3, 4-tri-O-acetyl-1, 6-anhydro- β -D-glucopyranose (canonical glass). *The Journal of Chemical Physics*, 148(20).

A3 Burian, A., Dore, J. C., & Jurkiewicz, K. (2018). Structural studies of carbons by neutron and x-ray scattering. *Reports on Progress in Physics*, 82(1), 016501.

A4 Wolnica, K., Dulski, M., Kamińska, E., Tarnacka, M., Wrzalik, R., Zięba, A., Kasprzycka, A., Nowak, M., Jurkiewicz, K., Szeja, W., Kamiński, K. & Paluch, M. (2019). Dramatic slowing down of the conformational equilibrium in the silyl derivative of glucose in the vicinity of the glass transition temperature. *Soft Matter*, 15(37), 7429-7437.

- A5** Jedrzejowska, A., Hensel-Bielowka, S., Koperwas, K., Jurkiewicz, K., Chmiel, K., Jacquemin, J., Kruk, D. & Paluch, M. (2019). Peculiar relaxation dynamics of propylene carbonate derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 150(4).
- A6** Knapik-Kowalczyk, J., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Wojnarowska, Z., Kurek, M., Jachowicz, R., & Paluch, M. (2019). Influence of polymeric additive on the physical stability and viscoelastic properties of aripiprazole. *Molecular Pharmaceutics*, 16(4), 1742-1750.
- A7** Knapik-Kowalczyk, J., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Correia, N. T., Sawicki, W., & Paluch, M. (2019). Physical stability and viscoelastic properties of co-amorphous ezetimibe/simvastatin system. *Pharmaceutics*, 12(1), 40.
- A8** Minecka, A., Kamińska, E., Heczko, D., Jurkiewicz, K., Wolnica, K., Dulski, M., Hachuła, B., Pisarowski, W., Tarnacka, M., Talik, A., Kamiński, K. & Paluch, M. (2019). Studying structural and local dynamics in model H-bonded active ingredient—Curcumin in the supercooled and glassy states at various thermodynamic conditions. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 135, 38-50.
- A9** Heczko, D., Kamińska, E., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Dulski, M., Bębenek, A., Garbacz, G., Kamiński, K. & Paluch, M. (2019). Varying thermodynamic conditions as a new way to tune the molecular order in glassy itraconazole. *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110920.
- A10** Pacult, J., Rams-Baron, M., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Antosik, A., Szafraniec, J., Kurek, M., Jachowicz, R. & Paluch, M. (2019). How can we improve the physical stability of co-amorphous system containing flutamide and bicalutamide? The case of ternary amorphous solid dispersions. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 136, 104947.
- A11** Knapik-Kowalczyk, J., Gündüz, M. G., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Kurek, M., Tajber, L., Jachowicz, R. & Paluch, M. (2020). Molecular dynamics, viscoelastic properties and physical stability studies of a new amorphous dihydropyridine derivative with T-type calcium channel blocking activity. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 141, 105083.
- A12** Minecka, A., Kamińska, E., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Talik, A., Wolnica, K., Dulski, M., Kasprzycka, A., Szychalska, P., Garbacz, G., Kamiński, K. & Paluch, M. (2020). Does the molecular mobility and flexibility of the saccharide ring affect the glass-forming ability of naproxen in binary mixtures?. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 141, 105091.
- A13** Minecka, A., Kamińska, E., Jurkiewicz, K., Heczko, D., Hachuła, B., Pisarski, W., Kamiński, K. & Paluch, M. (2020). Studies on the internal medium-range ordering and high pressure dynamics in modified ibuprofens. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(1), 295-305.
- A14** Jedrzejowska, A., Matussek, M., Ngai, K. L., Grzybowska, K., Jurkiewicz, K., & Paluch, M. (2020). New paradigm of dielectric relaxation of sizable and rigid molecular glass formers. *Physical Review E*, 101(1), 010603.

- A15** Musiał, M., Cheng, S., Wojnarowska, Z., Yao, B., Jurkiewicz, K., & Paluch, M. (2020). Thorough studies of tricyanomethanide-based ionic liquids—the influence of alkyl chain length of the cation. *Soft Matter*, 16(41), 9479-9487.
- A16** Heczko, D., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Grelska, J., Wrzalik, R., Kamiński, K., Paluch, M. & Kamińska, E. (2020). The impact of chemical structure on the formation of the medium-range order and dynamical properties of selected antifungal APIs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(48), 28202-28212.
- A17** Knapik-Kowalczyk, J., Jurkiewicz, K., Kocot, A., & Paluch, M. (2020). Rheo-dielectric studies of the kinetics of shear-induced nematic alignment changes in itraconazole. *Journal of Molecular Liquids*, 302, 112494.
- A18** Minecka, A., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Hachuła, B., Kaminski, K., Paluch, M., & Kamińska, E. (2020). Influence of the internal structure and intermolecular interactions on the correlation between structural (α) and secondary (β -JG) relaxation below the glass transition temperature in neat probucol and its binary mixtures with modified saccharides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(23), 4821-4834.
- A19** Heczko, D., Kamińska, E., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Merkel, K., Kamiński, K., & Paluch, M. (2020). The impact of various azole antifungals on the liquid crystalline ordering in itraconazole. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112959.
- A20** Jamróz, W., Pyteraf, J., Kurek, M., Knapik-Kowalczyk, J., Szafraniec-Szczęsny, J., Jurkiewicz, K., Leszczyński, B., Wróbel, A., Paluch, M. & Jachowicz, R. (2020). Multivariate design of 3D printed immediate-release tablets with liquid crystal-forming drug—itraconazole. *Materials*, 13(21), 4961.
- A21** Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Hachuła, B., Wojnarowska, Z., Wrzalik, R., Bielas, R., Talik, A., Maksym, P., Kamiński, K. & Paluch, M. (2020). Correlation between locally ordered (hydrogen-bonded) nanodomains and puzzling dynamics of polymethylsiloxane derivative. *Macromolecules*, 53(22), 10225-10233.
- A22** Heczko, D., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Kamiński, K., Paluch, M., & Kamińska, E. (2020). Influence of high pressure on the local order and dynamical properties of the selected azole antifungals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(52), 11949-11961.
- A23** Rams-Baron, M., Jedrzejowska, A., Jurkiewicz, K., Matussek, M., Ngai, K. L., & Paluch, M. (2020). Broadband Dielectric Study of Sizable Molecular Glass Formers: Relationship between Local Structure and Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(1), 245-249.
- A24** Minecka, A., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Hachuła, B., Wrzalik, R., Kamiński, K., Paluch, M. & Kamińska, E. (2020). Impact of the chain length and topology of the acetylated oligosaccharide on the crystallization tendency of naproxen from amorphous binary mixtures. *Molecular Pharmaceutics*, 18(1), 347-358.

- A25** Minecka, A., Hachuła, B., Jurkiewicz, K., Kamiński, K., Paluch, M., & Kamińska, E. (2021). High pressure aging studies on the low-molecular weight glass-forming pharmaceutical–Probutol. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114626.
- A26** Soszka, N., Hachuła, B., Tarnacka, M., Kamińska, E., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Geppert-Rybczyńska, M., Wrzalik, R., Grzybowska, K., Pawlus, S., Paluch, M. & Kamiński, K. (2021). The impact of the length of alkyl chain on the behavior of benzyl alcohol homologues—the interplay between dispersive and hydrogen bond interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(41), 23796-23807.
- A27** Tarnacka, M., Geppert-Rybczyńska, M., Dulski, M., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Grzybowska, K., Kamiński, K. & Paluch, M. (2021). Local structure and molecular dynamics of highly polar propylene carbonate derivative infiltrated within alumina and silica porous templates. *The Journal of Chemical Physics*, 154(6).
- A28** Tu, W., Jurkiewicz, K., & Adrjanowicz, K. (2021). Confinement of pyrrolidinium-based ionic liquids [C_nMPyrr]⁺[Tf₂N][–] with long cationic alkyl side chains (n= 10 and 16) to nanoscale pores: Dielectric and calorimetric studies. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 115115.
- A29** Talik, A., Tarnacka, M., Minecka, A., Hachuła, B., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Kamiński, K., Paluch, M. & Kamińska, E. (2021). Anormal thermal history effect on the structural dynamics of probutol infiltrated into porous alumina. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(7), 3901-3912.
- A30** Nowok, A., Dulski, M., Grelska, J., Szeremeta, A. Z., Jurkiewicz, K., Grzybowska, K., Musiał, M. & Pawlus, S. (2021). Phenyl ring: a steric hindrance or a source of different hydrogen bonding patterns in self-organizing systems?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(8), 2142-2147.
- A31** Nowok, A., Jurkiewicz, K., Dulski, M., Hellwig, H., Małecki, J. G., Grzybowska, K., Grelska, J. & Pawlus, S. (2021). Influence of molecular geometry on the formation, architecture and dynamics of H-bonded supramolecular associates in 1-phenyl alcohols. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115349.
- A32** Pacult, J., Rams-Baron, M., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Antosik, A., Szafraniec, J., Kurek, M., Jachowicz, R. & Paluch, M. (2019). How can we improve the physical stability of co-amorphous system containing flutamide and bicalutamide? The case of ternary amorphous solid dispersions. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 136, 104947.
- A33** Pyteraf, J., Jamróz, W., Kurek, M., Szafraniec-Szczęsny, J., Kramarczyk, D., Jurkiewicz, K., Kanpik-Kowalczyk, J., Tarasiuk, J., Wroński, S., Paluch, M. & Jachowicz, R. (2021). How to obtain the maximum properties flexibility of 3d printed ketoprofen tablets using only one drug-loaded filament?. *Molecules*, 26(11), 3106.
- A34** Bielas, R., Maksym, P., Tarnacka, M., Minecka, A., Jurkiewicz, K., Talik, A., Geppert-Rybzyńska, M., Grelska, J., Mielanczyk, Ł., Bernat, R., Kamiński, K., Paluch, M. &

Kamińska, E. (2021). Synthetic strategy matters: The study of a different kind of PVP as micellar vehicles of metronidazole. *Journal of Molecular Liquids*, 332, 115789.

A35 Nowok, A., Dulski, M., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Szeremeta, A. Z., Grzybowska, K., & Pawlus, S. (2021). Molecular stiffness and aromatic ring position—Crucial structural factors in the self-assembly processes of phenyl alcohols. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116426.

A36 Rams-Baron, M., Jędrzejowska, A., Jurkiewicz, K., Matussek, M., Musiał, M., & Paluch, M. (2021). The dielectric response of phenothiazine-based glass-formers with different molecular complexity. *Scientific Reports*, 11(1), 15816.

A37 Heczko, D., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Spychalska, P., Kasprzycka, A., Kamiński, K., Paluch, M. & Kamińska, E. (2021). Anomalous narrowing of the shape of the structural process in derivatives of trehalose at high pressure. The role of the internal structure. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 116321.

A38 Knapik-Kowalczyk, J., Kramarczyk, D., Jurkiewicz, K., Chmiel, K., & Paluch, M. (2021). Ternary Eutectic Ezetimibe–Simvastatin–Fenofibrate System and the Physical Stability of Its Amorphous Form. *Molecular Pharmaceutics*, 18(9), 3588-3600.

A39 Minecka, A., Chmiel, K., Jurkiewicz, K., Hachuła, B., Łunio, R., Żakowiecki, D., Hyla, K., Milanowski, B., Koperwas, K., Kamiński, K., Paluch, M. & Kamińska, E. (2021). Studies on the vitrified and cryomilled Bosentan. *Molecular Pharmaceutics*, 19(1), 80-90.

A40 Krajewski, M., Liou, S. C., Jurkiewicz, K., Brzózka, K., Chiou, W. A., Kubacki, J., & Burian, A. (2021). The glass-like structure of iron–nickel nanochains produced by the magnetic-field-induced reduction reaction with sodium borohydride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(1), 326-335.

A41 Paturej, J., Koperwas, K., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Maksym, P., Grelska, J., Paluch, M. & Kamiński, K. (2022). Supramolecular structures of self-assembled oligomers under confinement. *Soft Matter*, 18(26), 4930-4936.

A42 Tranová, T., Pyteraf, J., Kurek, M., Jamróz, W., Brniak, W., Spálovská, D., Loskot, J., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Kramarczyk, D., Muzikova, J., Paluch, M. & Jachowicz, R. (2022). Fused deposition modeling as a possible approach for the preparation of orodispersible tablets. *Pharmaceutics*, 15(1), 69.

A43 Hachuła, B., Grelska, J., Soszka, N., Jurkiewicz, K., Nowok, A., Szeremeta, A. Z., Pawlus, S., Paluch, M. & Kamiński, K. (2022). Systematic studies on the dynamics, intermolecular interactions and local structure in the alkyl and phenyl substituted butanol isomers. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117098.

A44 Nowok, A., Cieślik, W., Dulski, M., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Aleman, J., Musioł, R., Szeremeta, A. & Pawlus, S. (2022). Glass-forming Schiff bases: Peculiar self-organizing systems with bifurcated hydrogen bonds. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118052.

A45 Heczko, D., Jesionek, P., Hachuła, B., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Tarnacka, M., Kamiński, K., Palych, M. & Kamińska, E. (2022). Variation in the local ordering, H-bonding

pattern and molecular dynamics in the pressure densified ritonavir. *Journal of Molecular Liquids*, 351, 118666.

A46 Grelska, J., Jurkiewicz, K., Burian, A., & Pawlus, S. (2022). Supramolecular Structure of Phenyl Derivatives of Butanol Isomers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126(19), 3563-3571.

A47 Nowok, A., Cieřlik, W., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Makieieva, N., Kupka, T., Aleman, J., Musiol, R. & Pawlus, S. (2022). Simple Rules for Complex Near-Glass-Transition Phenomena in Medium-Sized Schiff Bases. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(9), 5185.

A48 Soszka, N., Hachuła, B., Tarnacka, M., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Geppert-Rybczyńska, M., Wrzałik, R., Grzybowska, K., Pawlus, S., Paluch, M. & Kamiński, K. (2022). Aromaticity effect on supramolecular aggregation. Aromatic vs. cyclic monohydroxy alcohols. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 276, 121235.

A49 Jesionek, P., Hachuła, B., Heczko, D., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Zubko, M., Paluch, M., Kamiński, K. & Kamińska, E. (2022). The impact of H/D exchange on the thermal and structural properties as well as high-pressure relaxation dynamics of melatonin. *Scientific Reports*, 12(1), 14324.

A50 Minecka, A., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Hachuła, B., Wrzałik, R., Bródka, A., Kamiński, K. & Kamińska, E. (2022). The impact of the size of acetylated cyclodextrin on the stability of amorphous metronidazole. *International Journal of Pharmaceutics*, 624, 122025.

A51 Zieba, W., Jurkiewicz, K., Burian, A., Pawlyta, M., Boncel, S., Szymanski, G. S., Kubacki, J., Kowalczyk, P., Krukiewicz, K. Furuse, A., Kaneko, K. & Terzyk, A. P. (2022). High-surface-area graphene oxide for next-generation energy storage applications. *ACS Applied Nano Materials*, 5(12), 18448-18461.

A52 Hachuła, B., Kamińska, E., Koperwas, K., Wrzałik, R., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Scelta, D., Fanetti, S., Pawlus, S., Paluch, M. & Kamiński, K. (2022). A study of OH... O hydrogen bonds along various isolines in 2-ethyl-1-hexanol. Temperature or pressure-which parameter controls their behavior?. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 283, 121726.

A53 Pawlyta, M., Smykała, S., Liszka, B., Blacha-Grzechnik, A., Krzywiecki, M., Jurkiewicz, K., & Jakóbić-Kolon, A. Influence of Carbon Support Structure on Cathode Catalysts Durability the Authors Declare No Competing Interests. *Available at SSRN* 4201269.

A54 Grelska, J., Jurkiewicz, K., Nowok, A., & Pawlus, S. (2023). Computer simulations as an effective way to distinguish supramolecular nanostructure in cyclic and phenyl alcohols. *Physical Review E*, 108(2), 024603.

A55 Minecka, A., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Zakowiecki, D., Kaminski, K., & Kaminska, E. (2023). Mesoporous matrices as a promising new generation of carriers for

multipolymorphic active pharmaceutical ingredient aripiprazole. *Molecular Pharmaceutics*, 20(11), 5655-5667.

A56 Jesionek, P., Hachuła, B., Heczko, D., Lamrani, T., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Książek, M., Kamiński, K. & Kamińska, E. (2023). Studies on the nature and pressure evolution of phase transitions in 1-adamantylamine and 1-adamantanol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 299, 122794.

A57 Łucak, K., Szeremeta, A. Z., Wrzalik, R., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Soszka, N., Hachuła, B., Kramarczyk, D., Grzybowska, K., Yao, B., Kamiński, K. & Pawlus, S. (2023). Experimental and Computational Approach to Studying Supramolecular Structures in Propanol and Its Halogen Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(42), 9102-9110.

A58 Hachuła, B., Włodarczyk, P., Jurkiewicz, K., Grelska, J., Scelta, D., Fanetti, S., Paluch, M., Pawlus, S. & Kamiński, K. (2023). Pressure-Induced Aggregation of Associating Liquids as a Driving Force Enhancing Hydrogen Bond Cooperativity. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(1), 127-135.

A59 Orszulak, L., Lamrani, T., Tarnacka, M., Hachuła, B., Jurkiewicz, K., Ziola, P., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Kamińska, E. & Kamiński, K. (2024). The impact of various poly (vinylpyrrolidone) polymers on the crystallization process of metronidazole. *Pharmaceutics*, 16(1), 136.

A60 Grelska, J., Temleitner, L., Park, C., Jurkiewicz, K., & Pawlus, S. (2024). High-Pressure and Temperature Effects on the Clustering Ability of Monohydroxy Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(11), 3118-3126.

A61 Jesionek, P., Hachuła, B., Jurkiewicz, K., Włodarczyk, P., Hreczka, M., Kaminski, K., & Kaminska, E. (2024). Variation of activation volume as an indicator of the difference in clusterization phenomenon induced by H-bonding and F– π stacking interactions in enantiomers and a racemate of flurbiprofen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 128(16), 4021-4032.

A62 Nowok, A., Grelska, J., Dulski, M., Szeremeta, A. Z., Łucak, K., Jurkiewicz, K., Hellwig, H. & Pawlus, S. (2024). Normal-to-supercooled liquid transition in molecular glass-formers: a hidden structural transformation fuelled by conformational interconversion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 128(20), 5055-5063.

A63 Orszulak, L., Lamrani, T., Bernat, R., Tarnacka, M., Zakowiecki, D., Jurkiewicz, K., Ziola, P., Mrozek-Wilczkiewicz, A., Zięba, A. & Kaminska, E. (2024). The Influence of PVP Polymer Topology on the Liquid Crystalline Order of Itraconazole in Binary Systems. *Molecular Pharmaceutics*, 21(6), 3027-3039.

A64 Rams-Baron, M., Błażytko, A., Jurkiewicz, K., Lodowski, P., Książek, M., Kusz, J., Fordymacka, M., Teymouri, M., Krzywik, J. & Paluch, M. (2024). Image of the solid-state rotary motion encoded in the dielectric response. *Reports on Progress in Physics*, 87(10), 108002.

- A65** Jesionek, P., Hachuła, B., Tarnacka, M., Jurkiewicz, K., Kamiński, K., & Kamińska, E. (2024). Comparative studies on the nature and kinetics of phase transitions in plastic crystals: Hydrogen-bonded adamantane derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 413, 125907.
- A66** Lamrani, T., Jesionek, P., Tarnacka, M., Zakowiecki, D., Włodarczyk, P., Zubko, M., Kaminska, E., Kaminski, K. & Jurkiewicz, K. (2024). Generation of nematic order in itraconazole by cryo-milling. *Journal of Molecular Liquids*, 414, 126106.
- A67** Grelska, J., Grzybowska, K., Błażytko, A., Jurkiewicz, K., & Pawlus, S. (2024). Temperature dependence of structural evolution and fragility of glass-forming monohydroxy alcohols. *Journal of Molecular Liquids*, 414, 126206.
- A68** Orszulak, L., Włodarczyk, P., Hachuła, B., Lamrani, T., Jurkiewicz, K., Tarnacka, M., Hreczka, M., Kamiński, K. & Kamińska, E. (2025). Inhibition of naproxen crystallization by polymers: The role of topology and chain length of polyvinylpyrrolidone macromolecules. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 207, 114581.
- A69** Łucak, K., Szeremeta, A. Z., Grelska, J., Jurkiewicz, K., Kołodziej, S., Wrzałik, R., Kamiński, K. & Pawlus, S. (2025). Effect of high pressure on the molecular dynamics of halogen monoalcohols. *Journal of Molecular Liquids*, 423, 127045.
- A70** Potaś-Stobiecka, J., Wach, R. A., Jurkiewicz, K., Basa, A., Wróblewska, M., & Winnicka, K. (2025). How to proceed with easily recrystallizing secnidazole in designing polyelectrolyte complex-based films for periodontitis treatment?. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 107115.
- A71** Łucak, K., Szeremeta, A. Z., Janowska, A., Jurkiewicz, K., Grzybowska, K., Kamiński, K., & Pawlus, S. (2025). Influence of molecular structure and thermodynamic conditions on the dynamics, halogen bonding, and self-assembly of halogenated monoalcohols. *Journal of Molecular Liquids*, 127787.
- A72** Jesionek-Ratka, P., Hachuła, B., Tarnacka, M., Lamrani, T., Jurkiewicz, K., Kamiński, K., & Kamińska, E. (2025). Insights into the nature of phase transitions and relaxation dynamics in memantine—An active substance forming orientationally disordered crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 126427.

4.7 Wskaźniki bibliometryczne

Wskaźniki naukowe na dzień 10 września 2025:

Według bazy Web of Science:

Łączna liczba publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora: **21**

Łączna liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: **79**

Łączna liczba cytowań: **1380**

Łączna liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: **1158**

Indeks Hirscha: **19**

Według bazy Opus – repozytorium Uniwersytetu Śląskiego:

Łączna liczba publikacji: **107**

Sumaryczny IF: **410,022**

Sumaryczny SNIP: **97,741**

Sumaryczna punktacja ministerialna: **10 615**

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

W okresie po uzyskaniu stopnia doktora uzyskałam finansowanie przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grantu „Lider X” pt. „Alternatywne materiały węglowe grafityzowane katalitycznie z przeznaczeniem na anody do akumulatorów litowo-jonowych”, nr projektu: LIDER/24/0131/L-10/18/NCBR/2019, okres realizacji: 2020-2024, kwota finansowania: 1 468 187.50 zł, w ramach którego zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta badawczego w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Realizacja zadań zaplanowanych w grantie była możliwa dzięki współpracy z otoczeniem przemysłowym – firmami SGL Graphite Solutions sp. z o.o. oraz Tokai Cobex sp. z o.o., które specjalizują się w produkcji wyrobów węglowych i grafitowych. Poza wspomnianymi artykułami naukowymi [H8 i H9] będącymi efektem realizacji grantu, wypracowane rozwiązania techniczne dotyczące sposobu grafityzacji katalitycznej węgla niegrafityzujących zostały zgłoszone do ochrony patentowej (opisy „Sposób otrzymywania materiałów grafitowych na bazie

organicznych prekursorów węgla niegrafityzujących”, numer UŚ 698 i 699, zgłoszone do Urzędu Patentowego RP dnia 27.12.2023, wkład twórczy 60%). Byłam również kierownikiem grantu na realizację prac przedwdrożeniowych, pt. „Ocena charakterystyk elektrochemicznych ogniw technologii litowo-jonowej z anodami na bazie niegrafityzujących materiałów węglowych” w ramach projektu konsorcjum Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, SPINUS Sp. z o.o. i Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach: Inkubator Innowacyjności 4.0, nr projektu: UŚ/19/II 4.0/2021, okres realizacji: 2021-2022, kwota finansowania: 99 810 zł, będących efektem rozwiązań wypracowanych w granicie Lider. W czasie pracy nad grantem udało mi się zdobyć stypendium z programu START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, w ramach którego w 2022 roku odbyłam miesięczny staż w ośrodku synchrotronowym Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, USA, w ramach którego wykonałam pomiary porowatości badanych materiałów węglowych techniką niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS) i nawiązałam współpracę naukową z dr Janem Ilavskim, która trwa nadal i planujemy kolejne badania nad zjawiskiem transformacji porowatości w wyniku katalitycznej grafityzacji materiałów węglowych wytwarzanych z biomasy, którymi aktualnie zajmuję się wraz z doktorantem Muhammadem Jamshaidem Shabbirem (aktualnie pełnię rolę jego promotora pomocniczego).

W 2021 roku zdobyłam finansowanie Narodowego Centrum Nauki grantu „Opus” pt. „Korelacje między strukturą supramolekularną, dynamiką molekularną, stabilnością fizykochemiczną i rozpuszczalnością w czystych farmaceutycznych substancjach aktywnych (APIs) oraz systemach binarnych API-substancja pomocnicza”, nr projektu: UŚ/19/II 4.0/2021, okres realizacji: 2022-2026, kwota finansowania: 2 514 176 zł, który realizowany jest w konsorcjum ze Śląskim Uniwersytetem Medycznym. W ramach badań zaplanowanych do grantu byłam również głównym wnioskodawcą i wykonawcą eksperymentu synchrotronowego pt. „The structure of pharmaceuticals subjected to cryo-milling and compression” nr wniosku HC-5404, European Synchrotron Radiation Facility, Francja, 2024, w ramach którego wykonałam badania dyfrakcyjne wybranych substancji farmaceutycznych amorfizowanych metodami witrifikacji, przeciśnieniowania i kriomielenia. Uzyskane wyniki dostarczają wiedzy na temat subtelnych różnic w lokalnej strukturze, które wpływają na np. ich stabilność fizyczną i są w trakcie analizy. Wcześniej byłam również głównym wnioskodawcą i wykonawcą kilku innych eksperymentów synchrotronowych skupiających się na badaniach struktury różnych materiałów nieuporządkowanych, np. „Influence of high pressure on the supramolecular structures in alcohols” nr wniosku SC-5158, European Synchrotron Radiation Facility, Francja, 2021; „Correlations of porosity with local structure

in carbon foams” nr wniosku GUP-58205, Advanced Photon Source, USA, 2018, jak również współwnioskodawcą i współwykonawcą innych eksperymentów, np. „High pressure studies of the molecular self-assembly in alcohols” nr wniosku GUP-77265, Advanced Photon Source, USA, 2021; „Supramolecular association of alcohols under high pressure”, nr wniosku LENS002738, LENS- European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy, Włochy, 2021. Ostatnim doświadczeniem naukowym związanym z badaniami synchrotronowymi była opieka merytoryczna nad stażem i projektem naukowym pt. „Effect of high pressure on the supramolecular structure of pharmaceuticals in amorphous-like states” realizowanym przez magistrantkę Annę Janowską w European Synchrotron Radiation Facility, w maju 2025 r., która od października 2026 r. będzie realizować pracę doktorską pod moją opieką merytoryczną (będę pełnić funkcję promotora pomocniczego), dotyczącą badań nad strukturą i oddziaływaniami międzymolekularnymi w binarnych systemach substancji farmaceutycznych stabilizowanych w postaci amorficznej różnymi substancjami pomocniczymi. Aktualnie jestem promotorem pomocniczym jeszcze jednego doktoranta, Taoufika Lamrani, który realizuje pracę doktorską dotyczącą wpływu różnych metod amorfizacji na strukturę supramolekularną substancji tworzących fazy ciekłokrystaliczne.

Poza wymienionymi powyżej działaniami naukowymi chciałabym dodać jeszcze kilka wybranych istotnych faktów potwierdzających moją szeroką aktywność naukową:

- od 2024 r. pełnię funkcję współedytora czasopisma Journal of Applied Crystallography;
- jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Synchrotronowego (od 2021 r.) oraz Polskiego Towarzystwa Węglowego (od 2013 r.);
- od 2022 r. pełnię funkcję kordynatora Instytutu Fizyki um. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w Krajowym Konsorcjum Jednostek Naukowych Zainteresowanych Korzystaniem z Europejskiego Centrum Promieniowania Synchrotronowego w Grenoble;
- od 2025 r. pełnię funkcję członka dodatkowego Sekcji Fizycznej Komitetu Krystalografii PAN;
- uzyskałam serię wyróżnień Rektora Śląskiego Uniwersytetu Medycznego za cykle publikacji nad dynamiką molekularną i kinetyką krystalizacji substancji farmaceutycznych w ramach współpracy z grupą naukowców kierowaną przez prof. dr hab. Ewę Oziminę-Kamińską (w 2016, 2017, 2019 i 2020 r.);

- otrzymałam nagrodę zespołową II stopnia Rektora Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach za osiągnięcia naukowo-badawcze uzyskane w 2019 r.;
- uzyskałam stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców na lata 2020-2022;
- w 2023 r. byłam recenzentem pracy doktorskiej „Evolution of the structural properties of disordered carbon at high pressure” autorstwa Xingshuo Huang, realizowanej w Research School of Physics, The Australian National University, Australia, pod opieką Prof. Jodie Bradby;
- byłam recenzentem ponad dziesięciu artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR takich jak: Journal of Physical Chemistry, Science Advances, Materialia, Journal of Applied Crystallography, Applied Nano Materials, Scientific Reports, Minerals, Carbon;
- prezentowałam wyniki badań w formie prezentacji ustnych na ponad dwudziestu krajowych i międzynarodowych konferencjach i seminariach naukowych, np. konferencji The World Conference on Carbon w 2017, 2018, 2023 i 2025 r., konferencji International Conference on Diamond and Carbon Materials w 2019 r., konferencji International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids w 2018 i 2024 r., konferencji International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems w 2023 r., konferencji International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Sciences w 2022 i 2025 r.; w tym kilku wykładów zaproszonych, np. na Szkole i Warsztatach z Zakresu Dyfrakcji Rentgenowskiej organizowanej przez firmę Testchem w 2021 i 2023 r. (prezentacje pt. „Applications of the X-ray Diffraction and the Pair Distribution Function: From Pharmaceuticals to Materials for Electrochemistry”, „Badania farmaceutycznych substancji aktywnych metodami rozpraszania promieniowania X”), na Seminarium Rentgenowskim organizowanym przez Instytut Fizyki PAN w 2024 r. (prezentacja pt. „Badania struktury atomowej układów niekryształicznych – pirolizowanych materiałów węglowych „amorficznych” farmaceutyków i alkoholi monohydroksylowych – metodami rozpraszania promieniowania X i komplementarnymi”), na konferencji Torunian Carbon Symposium w 2024 r. (prezentacja pt. „Catalytic graphitization of non-graphitizing carbons”).

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Jestem zatrudniona na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach jako adiunkt badawczo-dydaktyczny od października 2022 r., jednak doświadczenia dydaktyczne zaczęłam zdobywać dużo wcześniej. W latach 2015 – 2024 prowadziłam konwersatoria i laboratoria z przedmiotu Optyka geometryczna i fizyczna dla słuchaczy studiów podyplomowych kwalifikacyjnych Optometria. Byłam też w tym czasie współtwórcą instrukcji do ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu optyki i promotorem pięciu prac dyplomowych z tematyki związanej z optyką i optometrią. Aktualnie moja działalność dydaktyczna związana jest z kształceniem studentów studiów stacjonarnych UŚ na kierunkach takich jak Biofizyka i Fizyka. Prowadziłam zajęcia z następujących przedmiotów:

- Optyka geometryczna i fizyczna;
- Między fizyką a medycyną;
- Współczesne metody fizyki doświadczalnej;
- Master thesis laboratory;
- Wstęp do biofizyki molekularnej;
- Laboratorium z biofizyki;
- Seminarium dyplomowe;
- Metody wytwarzania nanomateriałów.

Byłam promotorem siedmiu prac inżynierskich i magisterskich studentów Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych UŚ. Ponadto pełniłam funkcję opiekuna merytorycznego pięciomiesięcznych staży magisterskich dwóch studentów francuskiego Le Mans University (Taoufik Lamrani i Marie Roger Noah Noah). Jak już wspomniałam, byłam również promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim Pani dr Joanny Grelskiej, aktualnie jestem promotorem pomocniczym Pana mgr Taoufika Lamrani i Pana mgr Muhammada Jamshaida Shabbira, od października 2025 r. będę również promotorem pomocniczym Pani mgr Anny Janowskiej.

Jeżeli chodzi o działalność organizacyjną — jestem aktualnie kierownikiem projektu „Opus” NCN (2022-2026), a wcześniej grantu Lider NCBiR (2020-2024) oraz Preludium NCN (2016-2020). Jestem członkinią Rady Naukowej Instytutu Fizyki w kadencji 2024 – 2028. Zajmowałam się również organizacją kilku wydarzeń naukowych i popularyzujących naukę, np. dni otwartych Instytutu Fizyki UŚ w lutym 2020 r., wizyty noblistki Prof. Donny

Strickland w październiku 2022 r., wizyty dr Macieja Jankowskiego z Europejskiego Centrum Promieniowania Synchrotronowego w listopadzie 2024 r. Entuzjastycznie podchodzę również do popularyzacji nauki i w ostatnich latach brałam udział w wielu wydarzeniach o takim charakterze, np. prowadziłam warsztaty z techniki badania struktury materiałów metodą dyfrakcji promieniowania X podczas Dni Otwartych Instytutu Fizyki UŚ w lutym 2020 r., prowadziłam wykład „Sekretne życie naukowca” podczas Święta Liczby π w marcu 2025 r., a także przygotowałam krótkie artykuły popularnonaukowe, np. do Gazety Uniwersyteckiej: „Badania farmaceutyków i materiałów węglowych”, nr 8 (278) maj 2020, publikacja z cyklu Kartka z kalendarza: „Dzień Klejnotów”, 13.03.2022; publikacja z cyklu Ciekawizja: „Materiały do baterii”, 01.09.2022. Ponadto w październiku 2024 r. odbyłam wyjazd studyjny do grupy naukowej The Carbon Materials and The Environment Research Group kierowanej przez Prof. Diego Cazorlę w University of Alicante (Hiszpania), w czasie którego wygłosiłam wykład na temat prowadzonych przeze mnie badań materiałów węglowych i promowałam program konsorcjum Transform4Europe, w którym uczestniczy Uniwersytet Śląski w Katowicach.

.....*Jankiewicz*.....

(podpis wnioskodawcy)