

Autoreferat

Załącznik nr 2 do wniosku habilitacyjnego dr Anny Gągor

Dr Anna Gągor

Wykształcenie	2002-2007	Studia doktoranckie w zakładzie Krystalografii Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu ukończone obroną pracy doktorskiej pt. „ <i>Oznaczanie struktur krystalicznych i mechanizmu transportu w wybranych kryształach przewodników superjonowych z nośnikami ładunku na jonach miedzi, srebra i tlenu</i> ”
	2000–2002	Uniwersytet Rzeszowski, studia dwuletnie magisterskie uzupełniające, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Fizyki zakończone obroną pracy magisterskiej pt. „ <i>Stabilne i krótko-żyjące centra barwne w kryształach LiNbO₃</i> ”
	1997–2000	Studia wyższe zawodowe Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Fizyki Uniwersytetu Rzeszowskiego ukończone obroną pracy licencjackiej pt. „ <i>Relatywistyczne modele kosmologiczne</i> ”
Zatrudnienie	Obecnie	Specjalista w Oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN, Wrocław
	02.2008-02.2018	Adiunkt w Oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN, Wrocław
	09.2007-2008	Asystent w Oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN, Wrocław
	urlopy	Urlop macierzyński od 26-04-2016 do 26-04-2017 Urlop macierzyński od 31-03-2007 do 01-10-2007

Anna Gągor

I. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

A) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Strukturalne przemiany fazowe w nieuporządkowanych hybrydach organiczno-nieorganicznych

B) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- h1** Gągor, A.; *Phase transitions in ferroelectric 4-aminopyridinium tetrachloro-antimonate(III) – revisited*; ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE (2018) 74, 215-225
- h2** Gągor, A., Banach, G., Weclawik, M., Piecha-Bisiorek, A., Jakubas, R.; *The lone-pair-electron-driven phase transition and order-disorder processes in thermochromic (2-MIm)SbI₄ organic-inorganic hybrid*; DALTON TRANSACTIONS (2017) 46, 16605-16614
- h3** Weclawik, M., Gągor, A., Jakubas, R., Piecha-Bisiorek, A., Medycki, W., Baran, J., Zielinski, P., Galazka, M.; *Structure-property relationships in hybrid (C₃H₅N₂)₃Sb₂I₉ and (C₃H₅N₂)₃Bi₂I₉ isomorphs*; INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS (2016) 3, 10, 1306-1316
- h4** Wojtaś, M., Bil, A., Gągor, A., Medycki, W., Kholkin; *Phase stability and dynamics of hybrid organic-inorganic crystals ((CH₃)₃PH)SbCl₄ and ((CH₃)₃PH)SbBr₄: a computational and NMR approach*; CRYSTENGCOMM (2016) 18, 14, 2413-2424
- h5** Gągor, A., Węclawik, M., Bondzior, B., Jakubas, R.; *Periodic and incommensurately modulated phases in a (2-methylimidazolium) tetraiodobismuthate(III) thermochromic organic-inorganic hybrid*; CRYSTENGCOMM (2015) 17, 3286-3296
- h6** Piecha, A., Gągor, A., Węclawik, M., Jakubas, R., Medycki, W.; *Anomalous dielectric behaviour in centrosymmetric organic-inorganic hybrid chlorobismuthate(III) containing functional N,N-dimethylethylammonium ligand. Crystal structure and properties*. MATERIALS RESEARCH BULLETIN (2013) 48, 1, 151-157
- h7** Gągor, A., Waśkowska, A., Czapla, Z., Dacko, S.; *Structural phase transitions in tetra(isopropylammonium) decachlorotricadmate(II), ((CH₃)₂CHNH₃)₄Cd₃Cl₁₀, crystal with a two-dimensional cadmium(II) halide network*; ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE (2011) 67, 122-129
- h8** Piecha, A., Gągor, A., Pietraszko, A., Jakubas, R.; *Unprecedented solid-state chemical reaction-from (C₃N₂H₅)₃SbBr₆·H₂O to (C₃N₂H₅)₅Sb₂Br₁₁. From centrosymmetric to non-centrosymmetric crystal structure*; JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY (2010) 183, 12, 3058-3066
- h9** Gągor, A., Wojtaś, M., Pietraszko, A., Jakubas, R.; *From six- to five-coordinated Sb(III) in ((CH₃)₃PH)₃Sb₂Cl₉: transition pathways from single-crystal X-ray diffraction*; ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE (2008) 64, 558- 566

Całkowity IF dla wymienionych prac **25.80**.

Liczba cytowań prac stanowiących osiągnięcie: **95**

(2.87 IF na pracę, 10.6 cytowań na pracę)

Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników oraz przedstawienie ich ewentualnego wykorzystania

Celem naukowym przedstawionych w postępowaniu habilitacyjnym prac było poznanie mechanizmu strukturalnych przemian fazowych oraz wyjaśnienie na poziomie molekularnym właściwości fizycznych faz polimorficznych w hybrydach organiczno-nieorganicznych. Badania przeprowadzane były dla grupy związków, w których podsieć nieorganiczna zbudowana jest z halogenków Bi(III), Sb(III) oraz Cd(II) natomiast podsieć organiczna złożona jest z małych cząsteczek organicznych, które wykazują duży stopień nieuporządkowania reorientacyjnego. Podstawową metodą badawczą, jaka została użyta jest dyfrakcja rentgenowska na monokryształach oraz proszkach przeprowadzona w szerokim zakresie temperatur, dodatkowo dla wybranych związków analiza uzupełniona została pomiarami kalorymetrycznymi, spektroskopii dielektrycznej, IR, UV-vis oraz obliczeniami DFT.

Badaniami objęto następujące związki:

- $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})\text{SbCl}_4$ (kation 4-aminopirydyniowy)
- $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (kation imidazoliowy)
- $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (kation imidazoliowy)
- $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{BiI}_4$ (kation 2-metyloimidazoliowy)
- $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{SbI}_4$ (kation 2-metyloimidazoliowy)
- $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbCl}_4$ (kation trimetylofosfoniowy)
- $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbBr}_4$ (kation trimetylofosfoniowy)
- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_3\text{BiCl}_6$ (kation dimetyloetyloamoniowy)
- $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kation imidazoliowy)
- $((\text{CH}_3)_3\text{PH})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (kation trimetylofosfoniowy)
- $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (kation izopropyloamoniowy)

dla których łącznie przedstawiono pełną charakterystykę strukturalną 24 faz oraz określono zmiany zachodzące w strukturze dla 21 polimorficznych przemian fazowych.

Wprowadzenie

Hybrydy organiczno-nieorganiczne bazujące na halogenkach metali (Sn(II), Sn(IV), Pb(II), Bi(III), Sb(III), Cd(II)) charakteryzują się wyjątkową różnorodnością struktur krystalicznych oraz bogatymi sekwencjami przemian fazowych. Część z tych przemian prowadzi do powstania faz z uporządkowaniem dalekiego zasięgu (ferroelektrycznych, ferroelastycznych, piroelektrycznych) [1,2]. Dlatego połączenia te zalicza się do tzw. materiałów „inteligentnych” (ang. smart materials), które mogą zostać wykorzystane w obszarze nowoczesnych technologii, jako materiały optoelektroniczne i elektrooptyczne, do magazynowania i przetwarzania informacji, jako polimery funkcjonalne, przetworniki dielektryczne i czujniki.

Podstawowym elementem strukturalnym omawianych związków są oktaedry MX_6 lub piramidy o podstawie kwadratowej MX_5 , które łącząc się poprzez naroża, krawędzie i ściany mogą tworzyć różnorodne anionowe struktury polimeryczne, zero-(0D), jedno-(1D) dwu-(2D) lub trzywymiarowe-(3D), w których luki wbudowują się kationy równoważące ładunek elektryczny. Budowa struktury polianionowej zależy między innymi od rozmiaru i symetrii kationu organicznego, ilości i rozkładu centrów protonodonorowych i protonoakceptorowych w cząsteczce oraz rozmiaru atomu halogenowca.

Łatwość modyfikacji struktur krystalicznych, a więc i pożądaných właściwości fizykochemicznych determinuje szerokie możliwości zastosowań połączeń hybrydowych. Jedną z dotychczas najbardziej poszukiwanych własności w grupie halogenkowych połączeń metali trójwartościowych (Sb(III) i Bi(III)) było uporządkowanie ferroelektryczne. Okazało się, że fazy ferroelektryczne ograniczone są do kilku możliwych typów podsieci anionowej: $[M_2X_9]^{3-}$ [3], $[M_2X_{11}]^{5-}$ [4], sporadycznie dla $[MX_5]^{2-}$ [5] oraz $[MX_4]^-$ [6]. Poszukiwanie materiałów ferroelektrycznych w grupie halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) z prostymi aminami alifatycznymi zapoczątkował prof. Ryszard Jakubas na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W kierowanym prze niego zespole Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów, otrzymano i scharakteryzowano ponad trzynaście nowych kryształów ferroelektrycznych o różnej stechiometrii bazujących na różnych typach amin (alifatycznych, aromatycznych). Badania te stały się inspiracją poszukiwań nowych związków funkcjonalnych w grupie halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) dla wielu międzynarodowych grup badawczych. Wszystkie otrzymane w tej grupie ferroelektryki wykazują właściwości ferroelastyczne. Ferroelastyczność związana jest z deformacją podsieci anionowej, natomiast sprzężenie polaryzacji deformacyjnej (elektronowej), z polaryzacją orientacyjną (dipolową od kationów) odgrywa istotną rolę w indukowaniu ferroelektryczności.

¹ S. A. Adonin, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, Coord. Chem. Rev., 2016, 312, 1. *Bi(III) polybromides: a new chapter in coordination chemistry of bismuth*

² C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos; Science, 286 (1999) 945.

³ J. Zaleski and A. Pietraszko, Acta Cryst. B, 1996, 52, 287.

⁴ A. Piecha, A. Białońska and R. Jakubas, J. Phys. Condensed Matter, 2008, 20, 325224.

⁵ A. Piecha, A. Białońska and R. Jakubas, J. Mater. Chem., 2012, 22, 333.

⁶ W. Bi, N. Leblanc, N. Mercier, P. Auban-Senzier and C. Pasquier, Chem. Mater., 2009, 21, 4099.

Obserwowany w ostatnich latach gwałtowny wzrost zainteresowania hybrydami bazującymi na halogenkach metali (Sn(II), Pb(II), Bi(III)) związany jest jednak z ich aplikacyjnym zastosowaniem w ogniwach fotowoltaicznych.

Ogniwa fotowoltaiczne są jednym ze źródeł energii odnawialnej, które bezpośrednio przekształcają energię słoneczną w prąd elektryczny. Pomimo że od 2000 roku produkcja ogniw fotowoltaicznych na świecie rozwija się w tempie około 40% rocznie, problemem ciągle pozostaje koszt ogniw, wydajność, a także dostępność materiałów do ich produkcji. Jedną z najszybciej rozwijających się technologii fotowoltaicznych są ogniwa perowskitowe, oparte na hybrydowym związku organiczno-nieorganicznym: metyloamoniowym jodku ołowiu(II) - $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ o strukturze krystalicznej perowskitu ABX_3 , z 3D wymiarową podsięcią anionową. Charakteryzują się one przede wszystkim najszybszym wzrostem sprawności ze znanych w historii rozwoju ogniw (od zaledwie 2% w 2006 r. do 20,1% w 2015 r.), niską ceną, wysoką zdolnością pochłaniania światła oraz szeroką możliwością zastosowań. Metyloamoniowy jodek ołowiu można nanosić na folie PCV tworząc elastyczne i półprzezroczyste cienkie warstwy.

Największym problemem, jaki stoi przed powszechnym zastosowaniem tego związku, jest niska stabilność. Szybka degradacja pod wpływem wilgoci pozostaje główną barierą w rozwoju technologii, a zanik właściwości polarnych po przemianie fazowej w temperaturze 327 K (54°C) zdecydowanie obniża sprawność ogniwa w warunkach zbyt dużego nasłonecznienia. Dodatkową wadą jest obecność toksycznego ołowiu. W związku z powyższym bardzo istotne są badania nowych materiałów, które zachowując wszystkie zalety $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$, będą posiadać lepszą stabilność, pomogą zmniejszyć jego szkodliwy wpływ na środowisko naturalne poprzez eliminację ołowiu oraz poprawią parametry pracy ogniwa poprzez rozszerzenie zakresu występowania fazy polarnej.

Niedawno inne połączenia jodkowe, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ i $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, zostały przedstawione jako potencjalne absorbery dla fotowoltaiki [7]. Ich niewątpliwą zaletą jest brak toksycznego ołowiu w strukturze i lepsza stabilność w warunkach normalnych. Najnowsze badania wskazują, że hybrydy organiczno-nieorganiczne bazujące na jodkach metali (Bi(III), Sb(III)) to materiały o doskonałych właściwościach absorpcyjnych światła w zakresie widzialnym oraz transportowych wzbudzonych ładunków i z powodzeniem mogą zastąpić używany w fotoogniwach trzeciej generacji $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$. Najbardziej obiecujące są połączenia posiadające wielowymiarowe struktury anionowe, jednocześnie wykazujące właściwości polarne, które korzystnie wpływają na średnią drogę swobodną nośników ładunku. Spontaniczna polaryzacja pojawia się jednak zdecydowanie częściej w chlorkach i bromkach.

Analizę strukturalną wielu hybryd organiczno-nieorganicznych bazujących na halogenkach metali utrudnia duży stopień nieuporządkowania części organicznej w strukturze krystalicznej. Nieuporządkowanie to związane jest z dużą swobodą ruchu kationów, na którą decydujący wpływ

⁷ B.-W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo and E. M. J. Johansson, Adv. Mater., 2015, 27, 6806.

ma symetria lokalna oraz struktura najbliższego otoczenia warunkująca wielkość luk w podsieci nieorganicznej. Reorientować mogą zarówno całe kationy, jak i ich fragmenty. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na dynamikę kationów jest duża elastyczność struktur polianionowych związana z aktywnością wolnej pary elektronowej na atomach antymonu(III) $5s^2$ i bizmutu(III) $6s^2$ oraz obecność wiązań wodorowych N-H...X. Zmiana konfiguracji tych wiązań, która zwykle obserwowana jest w trakcie przemiany fazowej, jest istotnym czynnikiem warunkującym stan dynamiczny i sposób uporządkowania kationów w fazach niskotemperaturowych.

Omówienie wyników zawartych w pracach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.

Tematem wszystkich przedstawionych w postępowaniu habilitacyjnym prac są związki, w których występuje złożony nieporządek w strukturze krystalicznej [h1-h9] oraz indukowane zmianą temperatury przemiany fazowe [h1-h5, h7-h9], prowadzące także do struktur modulowanych. Przedstawiony w pracach [h1, h2, h5] pełen opis struktury w kryształach, w których pojawiają się fazy modulowane niewspółmiernie jest pierwszym spotkaniem w literaturze w rodzinie halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) i jednym z niewielu, które publikowane są dla wszystkich rodzajów związków, nawet w specjalistycznych czasopismach krystalograficznych. Stan ten podkreślił jeden z recenzentów pracy [h5]:

*“Incommensurates are observed in all known classes of compounds but nevertheless only few satisfactorily refined structures have been published. Thus it is important to **“get the word out”** and on this basis alone these results should be published”*

Pomimo bogatej literatury oraz wielu systematycznych badań rola słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności wiązań wodorowych między grupami NH, NH_2 kationów a jonami szkieletu anionowego nie została do tej pory dobrze poznana. Analizę tego typu oddziaływań utrudnia obecność w strukturze ciężkich atomów metali, chlorowców oraz nieporządek położeniowy cząsteczek organicznych, które uniemożliwiają oznaczenie właściwej pozycji lekkich atomów wodoru. Dodatkowo często pomijane w analizie struktury są niewielkie zmiany deformacyjne szkieletu oraz ich wpływ na przemiany fazowe. Charakterystyczne dla przemian typu porządek-nieporządek duże efekty entropowe oraz obecność szerokiej i rozmytej odpowiedzi dielektrycznej ekranują zmiany związane z niewielkimi deformacjami struktury. Dodatkowo, otwartym zagadnieniem pozostaje wpływ doboru chlorowca na powstanie określonych jednostek polianionowych oraz rola wolnej pary elektronowej antymonu(III) $5s^2$ i bizmutu(III) $6s^2$ w kształtowaniu poszczególnych faz. Przedstawione w postępowaniu habilitacyjnym prace stanowią dodatkowy wkład w krystalochemię nowych połączeń organiczno-nieorganicznych o nieuporządkowanej strukturze krystalicznej. Poniżej przedstawiona została charakterystyka poszczególnych związków.

Polimorfizm i przemiana typu *lock-in* w ferroelektrycznych kryształach (4-NH₂C₅H₄NH)SbCl₄ [h1]

Kryształy (4-NH₂C₅H₄NH)SbCl₄ (4-APCA) to hybrydy o unikalnym charakterze przemian fazowych. Pierwsze dane strukturalne dotyczące tego związku zostały opublikowane roku 2003, wraz z właściwościami dielektrycznymi [8]. Odnotowano 4 przemiany fazowe w temperaturach $T_{c1}=304\text{K}$, $T_{c2}=270.5\text{K}$, $T_{c3}=248\text{K}$, $T_{c4}=240\text{K}$. Faza III okazała się fazą ferroelektryczną, z nadstrukturą **3b** w porównaniu do fazy prototypowej. Ówczesna analiza strukturalna, na podstawie, której określono symetrie poszczególnych faz, jako $C2/c$, $C2/c$, Cc , Cc oraz $P2_1/n$, za mechanizm przemiany ze stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego wskazała zmianę uporządkowania jonów 4-aminopirydyniowych. Ta interpretacja nie potrafiła wytłumaczyć jednak danych wynikających z pomiarów ciepła właściwego oraz zjawiska dwójłomności, które jednoznacznie wskazywały na jej dystorsyjny charakter, natomiast zjawiska porządkowania się cząsteczek z dużą zmianą entropii, rzędu 6.23 J/mol K , pokazywały dla pierwszej przemiany fazowej w temperaturze $T_{c1}=304\text{K}$. W celu wyjaśnienia tych rozbieżności przeprowadzona została kolejna analiza strukturalna, której wyniki zostały zaprezentowane w publikacji [h1].

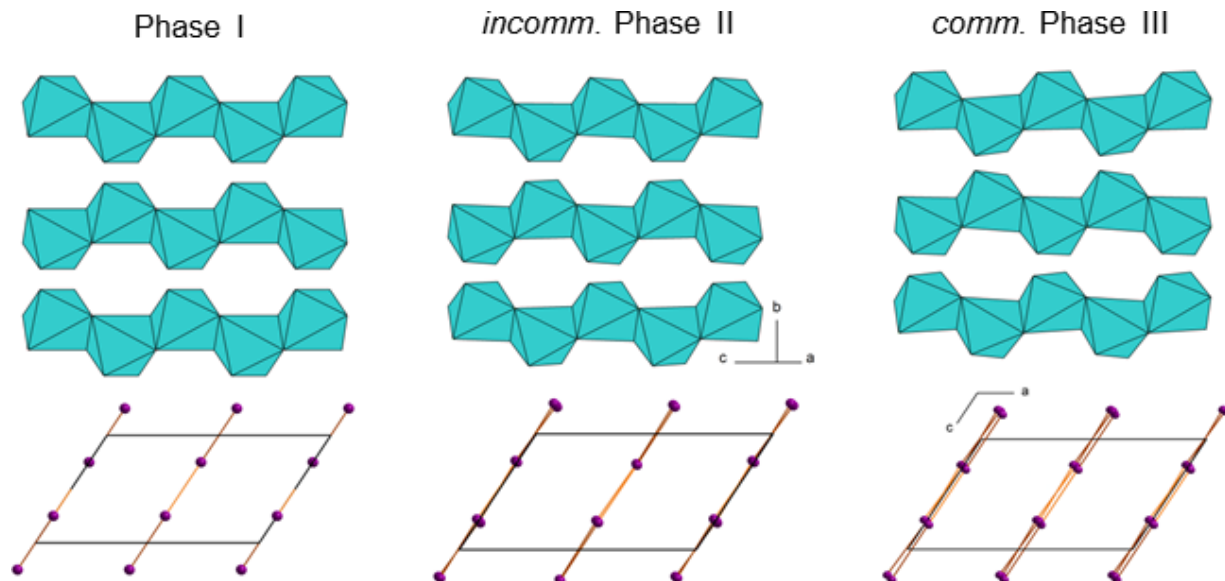
W kryształach 4-APCA poniżej fazy prototypowej pojawia się niewspółmiernie modulowana faza centrosymetryczna, o symetrii jednoskośnej $C2/c(0,\beta,0)s0$, której towarzyszy pojawienie się w obrazie dyfrakcyjnym refleksów satelitarnych wskaźnikowanych wektorem $\mathbf{q}=\beta\mathbf{b}^*$, β zmienia się wraz z temperaturą w zakresie $0.6-0.66$ i w przemianie fazowej typu *lock-in* w T_{c2} przyjmuje wartość współmierną w zakresie całej ferroelektrycznej fazy III. Faza III jest modulowana współmiernie, w formalizmie grup nadprzestrzennych opisana jest symetrią $Cc(0,\beta,0)0$; $\beta=2/3$. Przemiana do fazy IV, związana jest z ponowną utratą współmierności, $\beta>2/3$, której towarzyszy generacja gęstej, warstwowej struktury domenowej. Ponieważ faza IV jest nadal polarna poszczególne domeny strukturalne mogą reprezentować rejony o przeciwnym zwrocie polaryzacji. W fazie V zanikają efekty związane z modulacją, wszystkie refleksy wskaźnikują się w komórce o metryce fazy prototypowej o symetrii $P2_1/n$. Należy podkreślić, że we wszystkich trzech fazach modulowanych metryka komórki bazowej jest zgodna z metryką fazy prototypowej.

Mechanizm przemian fazowych obserwowanych w 4-APCA jest złożony. Poszczególne fazy różnią się stopniem uporządkowania kationów, ale również budową jednostek polianionowych, które łatwo odkształcają się podczas przemian fazowych. Z odkształceniami łańcuchów związane są przegrupowania kationów, które oddziałują z częścią nieorganiczną siecią słabych wiązań wodorowych. W fazie prototypowej kationy 4-AP⁺ są nieuporządkowane, w tym samym czasie aniony przyjmują najwyższą symetrię. Pierwsza przemiana fazowa do struktury modulowanej niewspółmiernie o symetrii $C2/c(0,\beta,0)s0$ związana jest z uporządkowaniem kationów, które przyjmują jeden z dwóch dostępnych w fazie wysokotemperaturowej stanów

⁸ Jakubas, R., Ciunik, Z. & Bator, G. (2003). Phys. Rev. B, 67, 024103.

pozycyjnych. W fazie drugiej pojawia się także modulacja podsieci nieorganicznej w wyniku sinusoidalnych wychyleń atomów z pozycji obsadzanych w fazie prototypowej.

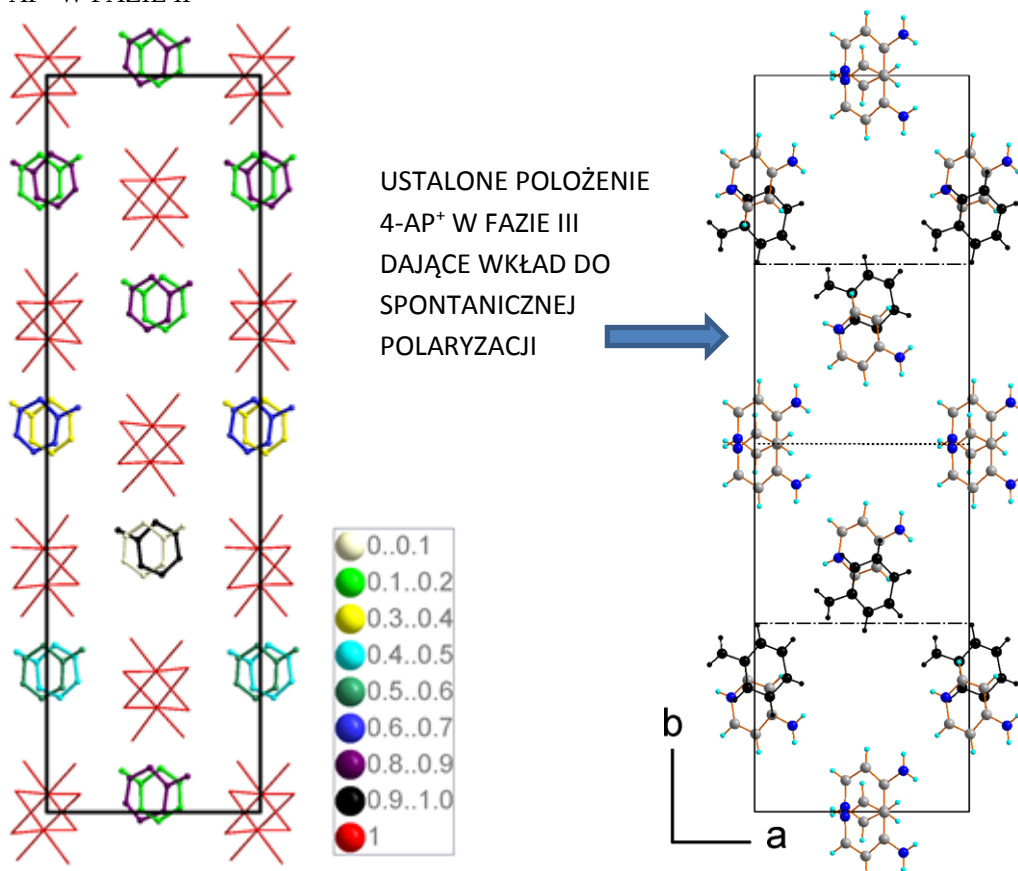
ZMIANY DEFORMACYJNE SZKIELETU W FAZACH: PROTOTYPOWEJ (I), NIEWSPÓŁMIERNIE MODULOWANEJ (II) ORAZ FERROELEKTRYCZNEJ MODULOWANEJ WSPÓŁMIERNIE (III)



Przemiana z modulowanej fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej ma w głównej mierze charakter dystorsyjny. Wychylenia atomów pogłębiają się, dochodzi do dalszej deformacji oktaedrów SbCl_6 i związanym z nią wzrostem dystorsyjnego oraz kąowego parametru odkształcenia oktaedrów. Dodatkowo modulacja struktury prowadzi do zmiany we wzajemnej odległości łańcuchów. Struktura krystaliczna fazy ferroelektrycznej złożona jest z oddziałujących ze sobą warstw, pomiędzy którymi występują słabe oddziaływania wodorowe, mieszczące się na granicy kryterium Jeffrye'a [9]. Stanowi to podłoże do kolejnych zmian w strukturze krystalicznej. Kolejne przemiany fazowe prowadzą do reorientacji grupy cząsteczek i powstania stabilnej konfiguracji wiązań wodorowych w niskotemperaturowej fazie V.

⁹ Jeffery, G. A. (1997). An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press.

HARMONICZNA MODULACJA OBSADZEŃ
4-AP⁺ W FAZIE II



Połączenia jodkowe, prace [h2, h3, h5]

Połączenia jodków metali z aminami alifatycznymi i aromatycznymi wyróżniają się spośród innych układów halogenkowych przede wszystkim właściwościami optycznymi, takimi jak termochromizm i fotochromizm [10]. Metyloamina z jodkiem bizmutu (CH₃NH₃)₃BiI₉, badana jest obecnie w kontekście właściwości absorpcyjnych i potencjalnego wykorzystania do budowy ogniw słonecznych [11].

W układach zawierających niewielkie kationy heteroaromatyczne (pochodne imidazoliowe, pirydyniowe) czy też kationy alkiloamoniowe w strukturze krystalicznej stabilizowane są izolowane bioktaedry [M₂I₉]³⁻ lub łańcuchy [MI₄]⁻. Właściwości fizykochemiczne określono do tej pory dla kilku połączeń z kationami metyloamoniowymi oraz guanidyniowymi [12, 13, 14].

¹⁰ A.M. Ganose, Ch.N. Savory and D.O. Scanlon Chem. Commun., 2017, 53, 20.

¹¹ Kai Eckhardt, Volodymyr Bon, Jurgen Getzschmann, Julia Grothe, Florian M. Wisser and Stefan Kaskel; Chem. Commun., 2016, 52, 3058

¹² J. Zaleski, R. Jakubas, L. Sobczyk, J. Mróz, Ferroelectrics, 103 (1990) 83.

¹³ R. Jakubas, J. Zaleski, L. Sobczyk, Ferroelectrics, 108 (1990) 109.

¹⁴ P. Szklarz, A. Pietraszko, R. Jakubas, G. Bator, P. Zieliński, M. Gałązka, J. Phys.

Analogi metyloamoniowe, guanidyniowe oraz imidazoliowe posiadają bogaty polimorfizm oraz właściwości ferroiczne. Faza prototypowa wymienionych układów posiada symetrię heksagonalną, $P6_3/mmc$. W kryształach metyloamoniowych oddziaływania dipolowe prowadzą do niskotemperaturowych faz z uporządkowaniem antyferroelektrycznym i ferroelektrycznym, podczas gdy w układach z guanidyną i imidazolem pojawiają się struktury ferroelastyczne. Pochodne guanidyniowe oraz imidazoliowe wykazują podobne właściwości strukturalne oraz zbliżoną dynamikę kationów [14, h3]. Obniżenie symetrii prowadzi do przemiany ferroelastycznej typu $6/mmmFmmm$. W obu układach podobny jest także, mieszany charakter tej przemiany, w której występują zarówno procesy porządkowania oraz przesunięcia atomów. Przy czym wkład przesunięciowy związany jest ze względną zmianą położenia kationów i jednostek polianionowych.

W pochodnych imidazoliowych $(C_3N_2H_5)_3Bi_2I_9$ oraz $(C_3N_2H_5)_3Sb_2I_9$ przemiana fazowa związana z obniżeniem symetrii do $Cmcm$ prowadzi do zmiany upakowania kationów. Zarówno w fazie I oraz II kationy mogą wykonywać rotacje i libracje wzdłuż osi prostopadłej do pierścienia. W trakcie przemiany fazowej dochodzi jednak do obrotu całej cząsteczki o 90° . Zmiana ta prowadzi do wzrostu parametru b_{orto} oraz kompresji kryształu w pozostałych kierunkach. Dodatkowo, brak stabilizujących kationy oddziaływań wodorowych sprawia, że cały układ podatny jest na aktywowane termicznie przesunięcia atomów i upakowanie kryształu w fazie I i II kształtowane jest przez efekty steryczne. Przemiana fazowa z układu $P6_3/mmc$ do $Cmcm$ zmienia objętość przestrzeni dostępnej w strukturze dla poszczególnych kationów. Oznaczenie uporządkowania w fazie II wraz z danymi kalorymetrycznymi oraz 1H NMR pozwoliło na wyjaśnienie mechanizmu przemiany z fazy II do III, który polega na zamrożeniu ruchów cząsteczek w płaszczyźnie pierścienia. Niewielkie ruchy libracyjne kationów dają wkład do procesów relaksacji dielektrycznej nawet poniżej przemiany, co wskazuje na obecność słabych oddziaływań wodorowych w niskich temperaturach. Należy dodać, że oznaczenie struktury fazy III komplikował jej ferroelastyczny charakter i związana z nim bardzo drobna struktura domenowa.

W odróżnieniu od opisanych powyżej związków pochodne 2-metyloimidazoliowe z jodkiem bizmutu(III) lub antymonu(III) [h2, h5] tworzą struktury, w których podsieć nieorganiczna zbudowana jest z łańcuchów $[MI_4]^-_\infty$, natomiast kationy układają się w stosy w przestrzeniach między łańcuchami. To stosunkowo luźne upakowanie wpływa na dynamikę kationów i prowadzi do przemian fazowych w niskich temperaturach. Halobizmutany(III) oraz haloantymoniany(III) z rodziny RMX_4 charakteryzują się różnorodnością odmian polimorficznych. W związkach takich jak $(PyH)BiCl_4$ [15], $(4-NH_2PyH)SbBr_4$ [16] $(4-HN_2PyH)BiCl_4$ [17] przemiany fazowe związane są ze zmianą dynamiki kationów.

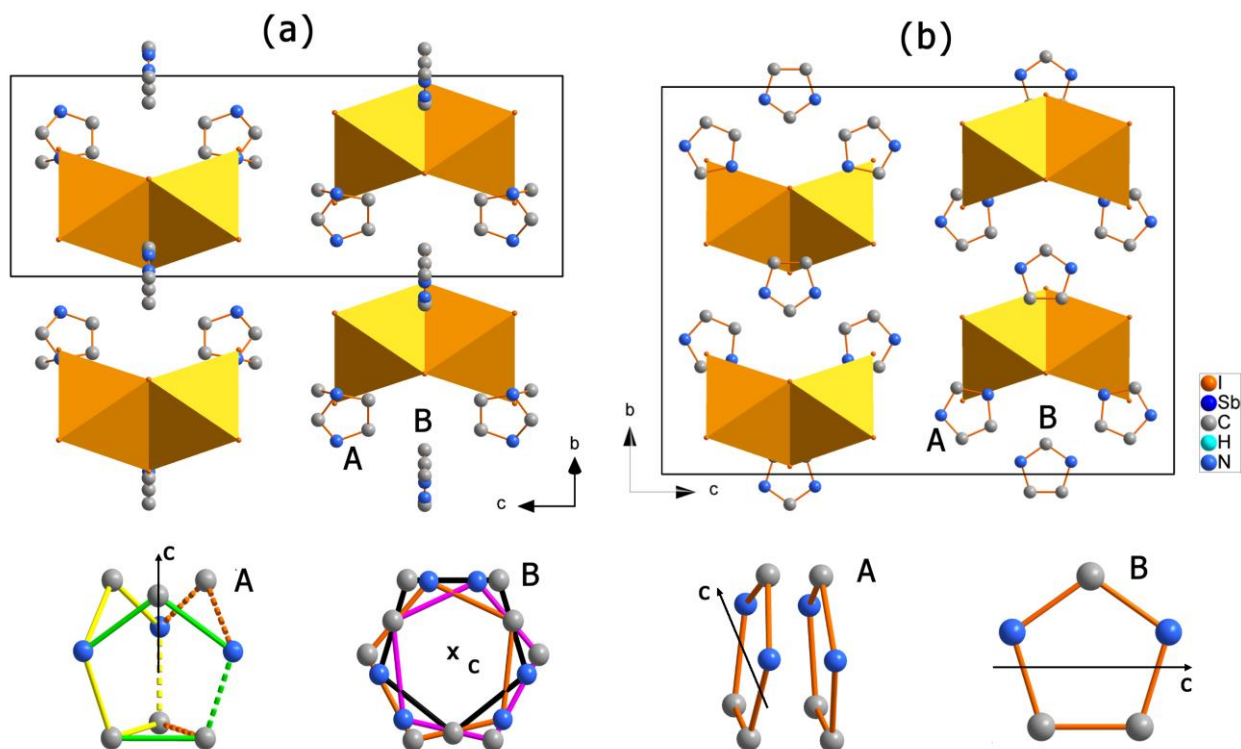
Condens. Matter, 20 (2008) 255221.

¹⁵ J. Józków, W. Medycki, J. Zaleski, R. Jakubas, G. Bator and Z. Ciunik, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 3222.

¹⁶ M. Hashimoto, H. Terao, H. Fuess, I. Svoboda and H. Ehrenberg, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2003, 76, 749.

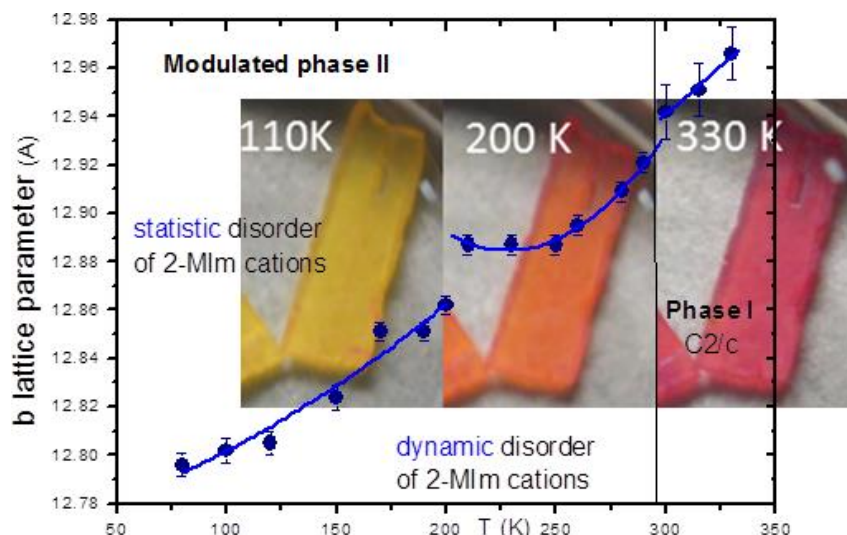
¹⁷ B. Kulicka, V. Khinzybalo, R. Jakubas, Z. Ciunik, J. Baran and W. Medycki, J. Phys.: Condens. Matter, 2006, 18, 5087.

ZMIANY UPAKOWANIA ORAZ UPORZĄDKOWANIA KATIONÓW IMIDAZOLIOWYCH W
KRYSZTAŁACH $(C_3N_2H_5)_3Bi_2I_9$ ORAZ $(C_3N_2H_5)_3Sb_2I_9$ (a) FAZA I; (b) FAZA II



W pochodnych $(2-MeIm)BiI_4$ i $(2-MeIm)SbI_4$ występuje jedna przemiana fazowa w temperaturze odpowiednio 308K oraz 294K [h2, h5]. Kryształy te posiadają w obu fazach izomorficzne struktury krystaliczne. Fazę wysokotemperaturową o symetrii $C2/c$ charakteryzuje brak uporządkowania kationu $2-MIm^+$, który może obsadzać dwie pozycje z anty-równoległe skierowaną grupą metylową. Przejście między nimi może zostać zrealizowane przez obrót całej cząsteczki w płaszczyźnie pierścienia. Wielkość obsadzanych przestrzeni w strukturze jest podobna i wynosi 274 Å (Sb) oraz 279 Å (Bi). Połączone krawędziami *cis* oktaedry MI_6 tworzą łańcuchy rozwijające się w kierunku *c*. Przemiana fazowa zachodząca w tych związkach charakteryzuje się niewielkimi zmianami entropowymi oraz relaksacją dielektryczną w szerokim zakresie temperatur, która w jodkach bizmutu pojawia się poniżej T_c , natomiast w jodkach antymonu rozciąga się kilkadziesiąt stopni poniżej przemiany. W obu związkach trudno określić także charakter tej przemiany, ponieważ wykazuje cechy zarówno przemiany ciągłej jak i pierwszego rodzaju. Temperaturowy pomiar parametrów sieci $(2-MIm)BiI_4$ pokazuje niewielkie zmiany deformacyjne w kierunkach *a* i *b*, które są prostopadłe do łańcuchów, kierunek *c*, nie podlega zmianom. Kryształy $(2-MIm)SbI_4$ zachowują się w odmienny sposób. Przemiana fazowa ma wpływ na parametry sieci w każdym kierunku, dodatkowo w okolicach 207 K dochodzi do znacznej kontrakcji całej próbki, która nie wykazuje anomalii cieplnej.

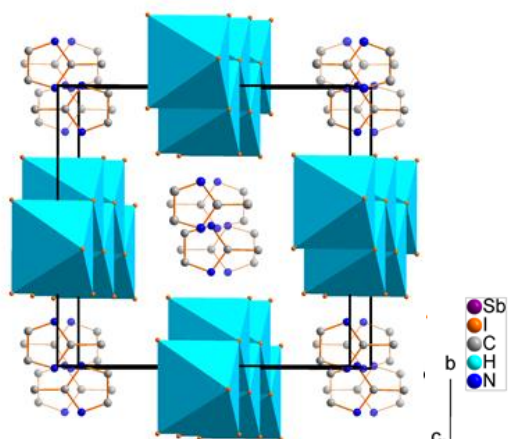
DIAGRAM PODSUMOWUJĄCY ZMIANY W STRUKTURZE I TERMOCHROMIZM KRYSZTAŁÓW (2-MIm)SbI₄



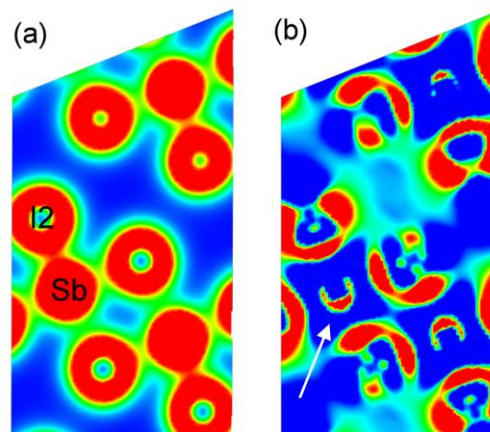
W wyniku przemiany fazowej rozwija się modulacja niewspółmierna struktury krystalicznej. Pojawiają się dodatkowe refleksy satelitarne, które wskaźnikowane są odpowiednio wektorami modulacji $\mathbf{q}=0.605(1)\mathbf{b}^*$ oraz $\mathbf{q}=0.575(2)\mathbf{b}^*$ (Sb/Bi). Symetria struktury krystalicznej została oznaczona w oparciu o formalizm grup nadprzestrzennych jako $C2/c(0\beta0)s0$ z komórką bazową fazy wysokotemperaturowej.

Analiza strukturalna pokazała, że w obu związkach modulacja ma charakter przesunięciowy (dotyczy on głównie podsieci polianionowej) oraz obsadzeniowy, związany z porządkowaniem się kationów. Zmiany przenikalności dielektrycznej pokazały, że zmiany reorientacyjne kationów w (2-MIm)BiI₄ zachodzą w temperaturach tuż poniżej przemiany. Natomiast udokładnienia struktury potwierdziły statyczny nieporządek podsieci organicznej w temperaturze 225 K, który dobrze opisuje funkcja schodkowa (*crenel function*). W każdej luce realizowany jest tylko jeden stan orientacyjny. W kryształach (2-MIm)SbI₄ porządkowanie cząsteczek przebiega w szerszym zakresie temperatur, relaksacja dielektryczna zanika dopiero ok. 200 K. Modulacja obsadzeniowa w temperaturze 270 K jest lepiej opisana funkcją harmoniczną, która pozwala na częściowe uporządkowanie kationów. W każdej luce jeden ze stanów orientacyjnych może być realizowany z większym prawdopodobieństwem. W 200 oraz 140 K obsadzenie w każdej z luk jest ustalone i lepiej opisuje je funkcja schodkowa. Wynika z tego, że obecna w ok 207 K kontrakcja wymiarów kryształu związana jest ze zmianą w dynamice ruchu kationów, która ulega zamrożeniu. Nieporządek dynamiczny zamienia się w statystyczny i w wyniku oddziaływania kationów z łańcuchami poprzez wiązania wodorowe typu N-H...I dochodzi do skokowej zmiany parametrów sieci.

UPAKOWANIE STRUKTURY (2-MIm)SbI₄ W FAZIE PROTOTYPOWEJ



GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWA CAŁKOWITA (a) I RÓŻNICOWA (b) Z ZAZNACZONĄ WOLNĄ PARĄ ELEKTRONOWĄ 5s² Sb(III)



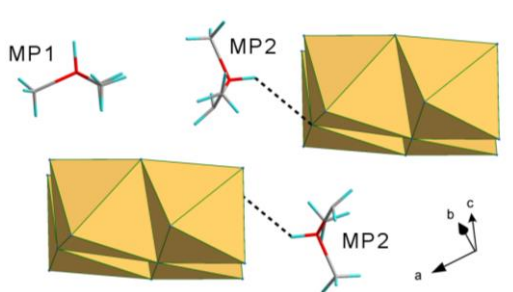
Zmiany zachodzące w podsieci organicznej nie są jednak głównym przyczynkiem przemiany fazowej. Okazuje się, że w układach (2-MIm)BiI₄ i (2-MIm)SbI₄ obniżenie temperatury związane jest z istotną deformacją podsieci nieorganicznej. Podczas przemiany odkształceniu ulega zarówno otoczenie atomów bizmutu oraz antymonu następuje także wzajemna zmiana w upakowaniu łańcuchów. W obu związkach atomy metali oraz jodu wychylają się z pozycji obsadzanych w fazie I, przesunięcia te mają charakter fali sinusoidalnej. Amplituda wychYLENIA jest prawie dwa razy większa dla pozycji atomów w kryształach (2-MIm)BiI₄. Podsieć jodowa jest w nich dodatkowo nieuporządkowana, pozycja terminalnego jonu jodu jest rozszczepiona na dwie nierównoważne z obsadzeniem 0.75/0.25. Łańcuchy [BiI₄]⁻_∞ są bardziej podatne na odkształcenia, co może być związane z większą polaryzowalnością jonów Bi³⁺, w związku z tym podsieć nieorganiczna potrafi w ciągły sposób dostosować się do zmian spowodowanych porządkowaniem kationów i nie doświadcza nagłej kontrakcji w wyniku całkowitego uporządkowania cząsteczek.

Można postawić pytanie, jakie jest źródło deformacji zachodzącej w obu kryształach w temperaturze pokojowej. Żeby uzyskać na nie odpowiedź musimy przyjrzeć się z bliska strukturze elektronowej jonów Bi³⁺ oraz Sb³⁺. Oba te jony posiadają słabo oddziałującą z rdzeniem wolną parę elektronową. Obecność aktywnej wolnej pary elektronowej prowadzi do wysunięcia atomów metalu ze środka sfery koordynacyjnej, natomiast zmiana tej aktywności może indukować przemiany fazowe. Ponieważ za deformacje związane z wolną parą elektronową odpowiadają oddziaływania kation-anion wymagające mieszanych stanów elektronowych metodami DFT zostały obliczone struktury elektronowe w fazie I oraz dla przybliżenia 5b komórki modulowanej. W obu kryształach w fazie modulowanej zwiększa się udział elektronów s i p bizmutu oraz antymonu w gęstości stanów w górniej części pasma walencyjnego, co wskazuje na zwiększone mieszanie się stanów s i p elektronowych metali i ligandów jodkowych w fazach modulowanych. W kryształach (2-MIm)SbI₄ zobrażowano obecność wolnej pary elektronowej wokół jonów Sb³⁺ na mapach rozkładu ładunku elektrycznego. W pracy pokazano także, że oddziaływania I[⋯]I między łańcuchami nie wpływają na właściwości termochromowe.

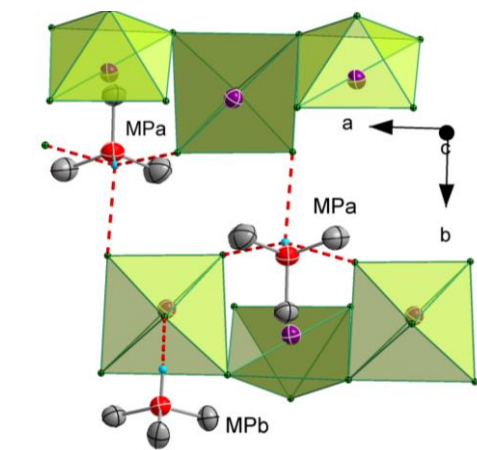
Stabilność fazowa w układach 1-D i 0-D [h4]

Strukturę krystaliczną $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbCl}_4$ (PSbCl) oraz $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbBr}_4$ (PSbBr) wyróżniają dwa rzadko spotykane motywy podsieci polianionowej. PSbCl posiada budowę polimeryczną, jednowymiarową w postaci łańcuchów $[\text{SbCl}_4]_n^-$ złożonych z połączonych wierzchołkami piramid o podstawie kwadratu SbCl_5 , natomiast PSbBr wyróżniają dyskretne jednostki tetrameryczne $[\text{Sb}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ złożone z połączonych krawędziami oktaedrów SbBr_6 . W obu kryształach ładunek kompensowany jest przez kationy $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$. W PSbCl cząsteczki trimetylofosfiny są uporządkowane i oddziałują z częścią nieorganiczną przez wiązania wodorowe $\text{P-H}\dots\text{Cl}$ oraz $\text{C-H}\dots\text{Cl}$. Pomimo tego, że oddziaływania te są słabe, pozycje kationów w temperaturze pokojowej są uporządkowane. Stabilna temperaturowo jest też podsieć anionowa $[\text{SbCl}_4]_n^-$, nie wykazuje żadnych deformacji do 100 K. W kryształach PSbBr oddziaływanie tetramerów z cząsteczkami $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ ma charakter głównie elektrostatyczny. Połowa wszystkich kationów jest uporządkowana i co ciekawe nie tworzy oddziaływań wodorowych z jonami bromu. Pozostałe cząsteczki obsadzają dwie pozycje z współczynnikiem obsadzenia 0.5 i oddziałują z podsiecią tetramerów poprzez słabe wiązania $\text{P-H}\dots\text{Br}$. Ze względu na stosunkowo niewielki rozmiar cząsteczek $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ oraz niską energię aktywacji obrotów w strukturze krystalicznej nieporządek ten ma najprawdopodobniej charakter dynamiczny. Obroty cząsteczek fosfoniowych wokół osi P-H oraz obroty grup metylowych zostały potwierdzone pomiarami ^1H NMR. Wyniki jądrowego rezonansu magnetycznego wskazują także na aktywację nieporządku kationów organicznych w kryształach PSbCl powyżej 320 K.

TETRAMERY $[\text{Sb}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ I ODDZIAŁYWUJĄCE Z NIMI CZĄSTECZKI $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$



ŁAŃCUCHY $[\text{SbCl}_4]_n^-$ I ODDZIAŁYWUJĄCE Z NIMI CZĄSTECZKI $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$



Oba związki przechodzą przemianę fazową w temperaturze 373/426 K (analog chlorkowy/bromkowy), której towarzyszy częściowy rozkład związany z uwalnianiem cząsteczek 3-metylofosfiny. Pomiary rentgenowskie faz wysokotemperaturowych nie wniosły istotnej informacji w interpretację zjawisk wysokotemperaturowych, kryształy obu związków ulegały

sublimacji, nawet podczas pomiarów w kapilarze. W celu interpretacji tych zjawisk wykorzystano obliczenia funkcjonału gęstości. Obliczenia DFT pokazały, że dla układów chlorkowych najbardziej stabilną formą polianionową są łańcuchy $[\text{SbCl}_4]^-$, z kolei w układach bromkowych w temperaturach powyżej 490 K forma $[\text{SbBr}_4]^-$ jest bardziej stabilna energetycznie od tetrametrów $[\text{Sb}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$. Wyniki ^1H NMR pokazały dodatkowo, że dynamika kationów w kryształach PSbCl nie odgrywa żadnej roli w obserwowanych procesach wysokotemperaturowych, kationy w obu związkach uzyskują pełen stopień swobody rotacji poniżej temperatury przemiany fazowej.

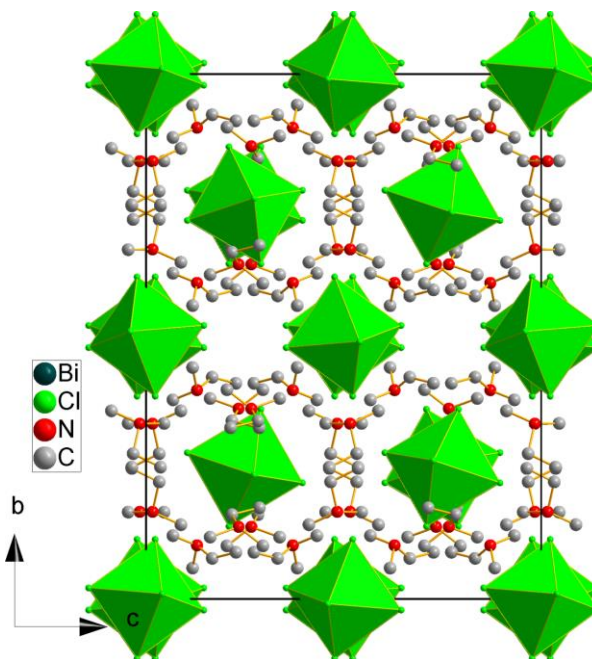
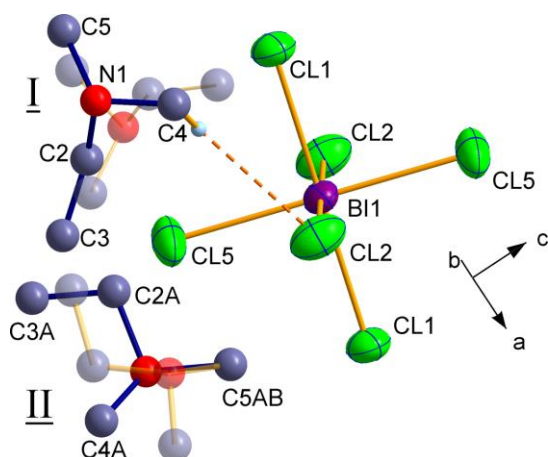
Anomalne właściwości dielektryczne w centrosymetrycznych kryształach ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2$) $_3\text{BiCl}_6$ (DCB) [h6]

Duża przenikalność dielektryczna materiałów odgrywa istotne znaczenie w projektowaniu nowych układów pojemnościowych i przetwarzania informacji. Bezpośrednim czynnikiem wpływającym na wartość stałej dielektrycznej jest polaryzowalność materiałów, dlatego najwyższe wartości stałej dielektrycznej charakteryzują układy polarne, bez środka symetrii, ferroelektryki oraz relaksory. W kryształach DCB podatność dielektryczna przyjmuje wartości niespotykane w niepolarnych układach organiczno-nieorganicznych; $\epsilon_{\text{max}} \sim 90$ w temperaturze 240 K (dla 135kHz).

Związki DCB krystalizują w układzie tetragonalnym o symetrii $I4_1/acd$. Komórka elementarna jest bardzo duża, jej objętość wynosi $9598 \text{ \AA}^3$ w temperaturze pokojowej. Podsięć anionowa zbudowana jest z izolowanych oktaedrów BiBr_6 , pomiędzy którymi znajdują się cząsteczki DMEA^+ . Analiza strukturalna wykazała złożony charakter nieporządku obecnego w podstrukturze organicznej.

Rozróżnionych zostało dwa rodzaje kationów. Kationy I, które wykazują nieporządek statystyczny, obsadzają dwa symetrycznie zależne położenia w sieci krystalicznej z obsadzeniem równym 1/2. Obsadzenie to nie zmienia się w całym mierzonym zakresie temperatur (tak samo jak symetria kryształu), a wzajemne antyrównoległe ułożenie łańcuchów etylowych wskazuje na brak możliwości przejścia (reorientacji) cząsteczki między tymi położeniami. Kationy II, które mogą obsadzać dwa niezależne symetrycznie położenia, a przejście między nimi odbywa się poprzez obrót wokół osi NC_2H_5 . Obniżenie temperatury skutkuje zmianą wartości współczynnika obsadzenia, co oznacza dynamiczny charakter nieporządku w obsadzeniu tych pozycji, przynajmniej w temperaturach powyżej 220 K. Poniżej następuje zamrożenie ruchów reorientacyjnych. Analiza potencjalnych wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ oraz $\text{C-H}\dots\text{Cl}$ pokazuje, że frustracja położeniowa kationów II jest spowodowana istnieniem równoważnych centrów protonoakceptorowych w obu położeniach cząsteczki. Zmiana prędkości przeskoków jest przyczynkiem do wyjątkowo wysokiej stałej dielektrycznej, a statystyczne rozmieszczenie kationów musi prowadzić od obszarów, w których pojawiają się odstępstwa od centrosymetryczności. Model struktury został potwierdzony wynikami pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR.

PO PRAWEJ – STRUKTURA KRystaliczna DCB
 PONIŻEJ – Nieporządek kationów DMEA⁺



Izostrukturalna przemiana fazowa oraz rekonstrukcja podsieci anionowej w kryształach $(C_3N_2H_5)_3SbBr_6 \cdot H_2O$ (TIBA) [h8]

Haloantymoniany(III) oraz halobizmutany(III) krystalizujące w stechiometrii $R_5M_2X_{11}$, gdzie R to kation imidazoliowy, pyrrolidyniowy, metyloamoniowy wykazują właściwości ferroelektryczne [18, 19], natomiast ich uwodnione analogi krystalizują w fazach centrosymetrycznych [20, 21]. Podobnie kryształy o stechiometrii R_3MX_6 , w których część nieorganiczna zbudowana jest z najmniejszych jednostek strukturalnych, izolowanych oktaedrów, nie wykazują faz ferroicznych [h8]. W przypadku tych połączeń w stabilizacji poszczególnych faz dużą rolę odgrywa dynamika części organicznej. W kryształach TIBA dodatkowo stabilizującą rolę w strukturze pełni woda, jako centrum protonoakceptorowe i protonodonorowe.

Związki $(C_3N_2H_5)_3SbBr_6 \cdot H_2O$ krystalizują w układzie jednoskośnym o symetrii $P2_1/c$. Komórka asymetryczna złożona jest izolowanego oktaedru $[SbBr_6]^{3-}$, ładunek którego równoważony jest obecnością trzech kationów imidazoliowych. Wszystkie atomy w tym układzie leżą na pozycjach ogólnych, dodatkowo jeden z kationów wykazuje nieporządek dynamiczny z obrotami wokół osi prostopadłej do płaszczyzny pierścienia, który został potwierdzony badaniami przenikalności dielektrycznej. W temperaturze $T_{c1}=212/221$ K pojawia się przemiana fazowa, charakteryzująca się skokową zmianą parametrów sieci oraz zmianą entropii rzędu $14.6 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, wskazująca na porządkowanie się układu. Analiza struktury potwierdza te obserwacje, w nowej

¹⁸ A. Piecha, A. Białońska, R. Jakubas, J. Phys.: Condens. Matter 20(2008) 325224 (9pp).

¹⁹ A. Piecha, A. Pietraszko, G. Bator, R. Jakubas, J. Solid State Chem. 181(2008) 1155–1166.

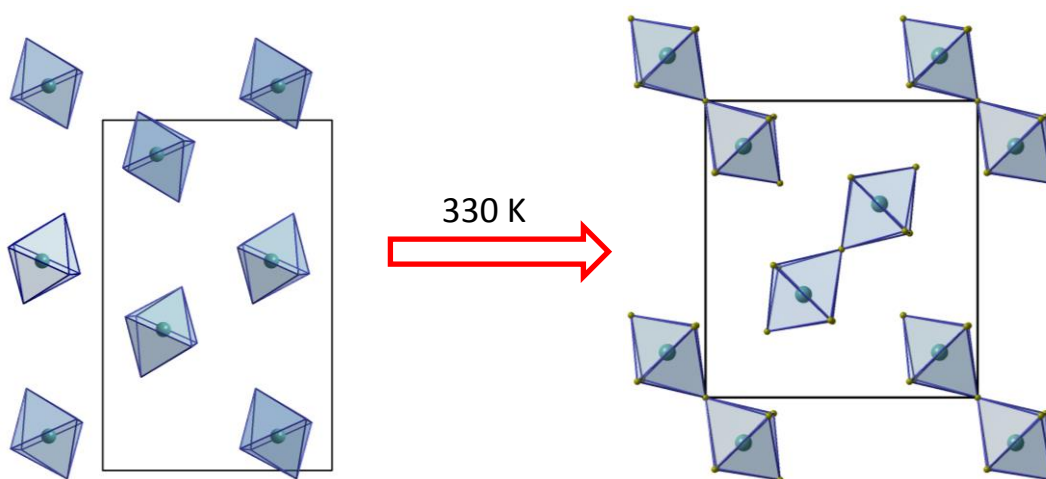
²⁰ S. Chaabouni, S. Kamoun, A. Daoud, T. Jouini, J. Chem. Crystallogr. 27 (1997) 401–404.

²¹ S. Chaabouni, S. Kamoun, J. Jaoud, Mat. Res. Bull. 33 (1998) 377–388.

fazie przestrzenna orientacja wszystkich cząsteczek zostaje ustalona. Dochodzi do przesunięcia cząsteczek wody i związanej z nią rekonstrukcji wiązań wodorowych. Symetria układu nie zmienia się a przemiana fazowa jest przemianą izostrukturną.

Podgrzanie TIBA powyżej 330 K prowadzi do rekonstrukcji podsieci anionowej. Oktaedry $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ łączą się w izolowane bioktaedry o wspólnych narożach i stechiometrii $[\text{Sb}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$. Przemianie towarzyszy wydzielenie bromku imidazolu $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)\text{Br}$ oraz wody. Obecność produktów została potwierdzona metodami proszkowej rentgenowskiej analizy fazowej połączonej z pomiarami DSC oraz dielektrycznymi. Ponieważ kryształy $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_5\text{Sb}_2\text{Br}_{11}$ porządkują się ferroelektrycznie poniżej 140K, wyniki pomiaru prądu piroelektrycznego jednoznacznie wskazują na obecność fazy ferroelektrycznej w próbce. Rekonstrukcja struktury polianionowej jest pierwszą tego typu przemianą obserwowaną w rodzinie halobizmutanów(III) i antymonianów(III) w ciele stałym.

REKONSTRUKCJA PODSIECI NIEORGANICZNEJ Z IZOLOWANYCH OKTAEDRÓW $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ DO DIMERÓW $[\text{Sb}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$



Polimorfizm i deformacja struktury nieorganicznej [h9,h7]

- *Kryształy $((\text{CH}_3)_3\text{PH})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$*

Przykładem hybrydy organiczno-nieorganicznej w której przemiany fazowe związane są z istotną deformacją struktury nieorganicznej jest $((\text{CH}_3)_3\text{PH})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. Związek ten wykazuje bogaty polimorfizm, z czterema przemianami fazowymi w temperaturach $T_{c1}=375\text{K}$, $T_{c2}=272\text{K}$, $T_{c3}=223\text{K}$ oraz $T_{c4}=212\text{K}$. Struktura krystaliczna została oznaczona w fazie I ($P6_3/mmc$), II ($Pnam$) oraz V ($Pna2_1$). Struktura faz III i IV (jednoskośnej $P2_1/a$ i modulowanej jednoskośnej) nie została rozwiązana ze względu na złożone zbliżniaczenie badanych próbek związane z

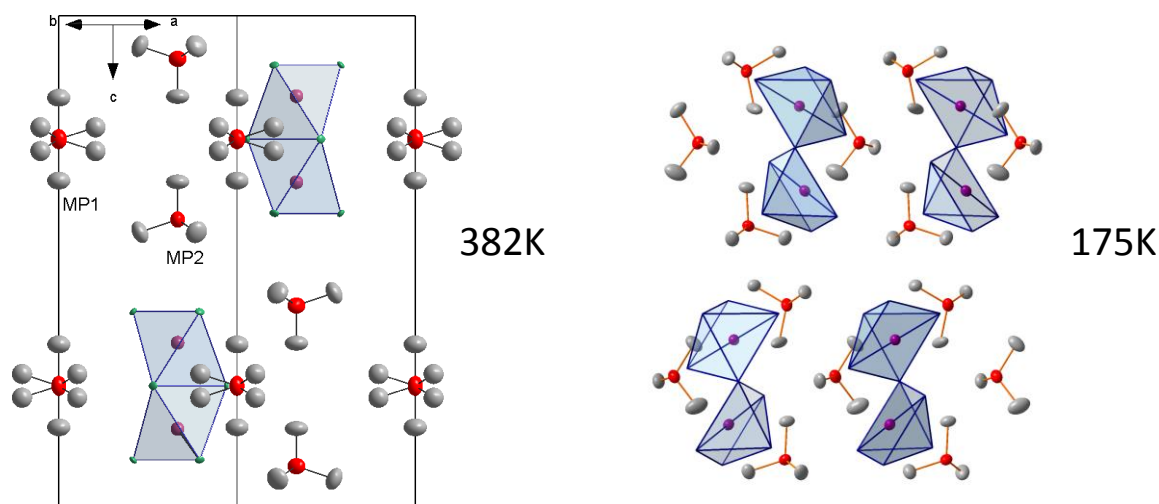
obniżeniem symetrii do układu jednoskośnego (faza III) oraz nadstruktury 3c w układzie jednoskośnym zwiększającej parametr c do ~ 66 Å (faza IV). Podczas gdy dominującym procesem zachodzącym podczas I przemiany fazowej jest porządkowanie się kationów, kolejne przemiany fazowe związane są głównie z deformacjami zachodzącymi w obrębie $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.

Struktura fazy prototypowej złożona jest z izolowanych bioktaedrów $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ o symetrii $-6m2$, które powstały w wyniku połączenia ścianami dwóch oktaedrów SbCl_6 oraz dwóch niezależnych symetrycznie, nieuporządkowanych cząsteczek kationu trimetylofosfoniowego (MP1, MP2) równoważących ładunek elektryczny. Kation MP1 w fazie I może przyjmować 6 różnych stanów orientacyjnych, natomiast MP2 trzy stany. Przejścia między dostępnymi konfiguracjami związane są z obrotem całych cząsteczek. W fazie II MP2 porządkuje się całkowicie, podczas gdy MP1 przecięty płaszczyzną zwierciadlaną wzdłuż atomów CPH wykazuje dwa stany orientacyjne i nadal może wykonywać niewielkie libracje. W fazie V wszystkie kationy wykazują pełne uporządkowanie. Obserwacje wynikające z analizy strukturalnej potwierdzają badania termiczne (DSC). Pierwsza przemiana fazowa charakteryzuje się dużą zmianą entropii ($\sim 18(1) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) wskazującą na znaczną redukcję stopni swobody kationów.

Pierwsza przemiana fazowa przynosi także niespodziewane zmiany w strukturze $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Atomy antymonu z sąsiadujących oktaedrów oddalają się od siebie i następuje rozdzielanie bioktaedrów realizowane poprzez rozszczepienie dwóch z trzech mostkujących atomów chloru łączących oktaedry w fazie I. Każdy z nich obsadza z prawdopodobieństwem $\frac{1}{2}$ dwie nowe pozycje znajdujące się w odległości ~ 0.9 Å od siebie. W ten sposób koordynacja atomów antymonu zmienia się z oktaedrycznej do piramidy o podstawie kwadratu. Nieporządek MP1 w fazie II związany jest właśnie z obecnością dwóch równoważnych centrów protonoakceptorowych $\text{Cl}(2)$ oraz $\text{Cl}(2)'$ powstałych w wyniku rozszczepienia mostkującego atomu chloru. W polarnej fazie V układ kationów jest całkowicie uporządkowany a struktura nieorganiczna zbudowana jest z izolowanych połączonych narożem piramid o podstawie kwadratu. Niewielkie zmiany entropii zachodzące wraz z obniżeniem temperatury wskazują na pogłębiającą się deformację otoczenia antymonu. Dodatkowo trzem pierwszym przemianom towarzyszy zawsze wzrost parametru c komórki elementarnej (ujemna rozszerzalność cieplna), wzdłuż którego położone są atomy antymonu tworzące poszczególne bioktaedry.

Należy podkreślić, że koordynacja atomów Sb(III) złożona z piramid o podstawie kwadratu nie była dotąd spotykana w układach o stechiometrii $\text{R}_3\text{M}_2\text{X}_9$. Obserwowana jest natomiast w układach RMX_4 oraz R_2MX_5 . Tak istotna zmiana koordynacji, zachodząca pod ciśnieniem normalnym nie była dotychczas obserwowana.

ZMIANY ZACHODZĄCE W STRUKTURZE W KRYSTALACH $((\text{CH}_3)_3\text{PH})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$



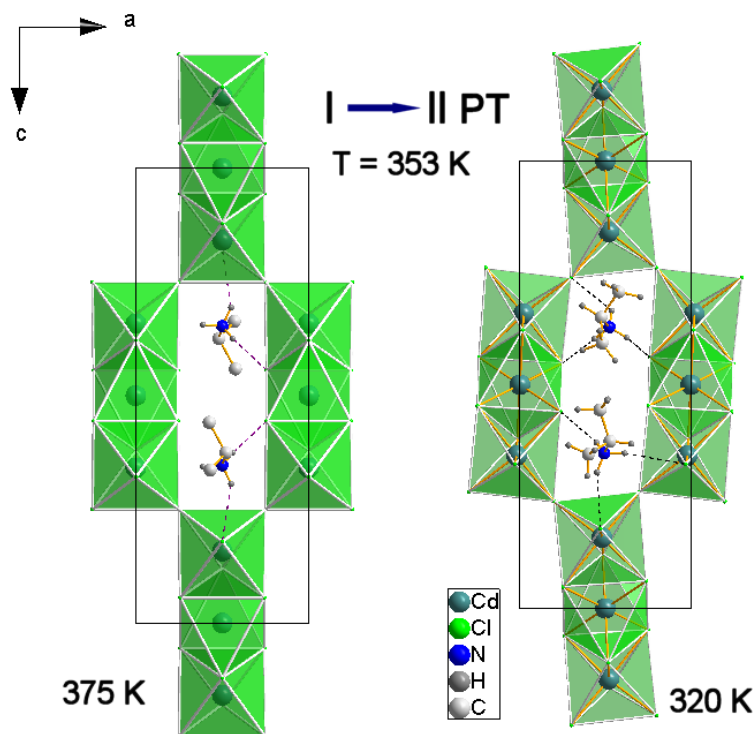
• Krysztaly $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$

Krysztaly $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ posiadają bardzo rzadko spotykaną, warstwową budowę podsieci nieorganicznej, która dotychczas obserwowana była jedynie w chlorku kadmu z tetraaniliną oraz jego bromkowym analogu [22, 23]. Oktaedry CdCl_6 łączą się ścianami w jednostki $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$, które powiązane narożami tworzą 4-członowe pierścienie budujące dwuwymiarowe struktury polianionowe $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]_n^{4-}$. Kation izopropyloamoniowy (IPA^+), równoważący ładunek elektryczny, lokuje się między warstwami, grupy NH_3 skierowane są w stronę jonów chloru będących potencjalnymi akceptorami dla wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. Krysztaly $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ wykazują polimorfizm w stosunkowo wąskim zakresie temperatur. Trzy przemiany fazowe w temperaturze 353K, 294K oraz 259K prowadzą do strukturalnych przemian fazowych związanych z obniżeniem symetrii w obrębie tej samej metryki. Struktura krystaliczna została oznaczona dla fazy I o symetrii $Cmce$, fazy II $Pbca$ oraz fazy III $P2_12_12_1$. W wyniku trzeciej przemiany związanej z obniżeniem symetrii do układu jednoskośnego doszło do zbliżniaczenia i popękania próbki, co uniemożliwiło analizę danych dyfrakcyjnych.

²² Costin-Hogan, Ch. E., Chen, E., Hughes, Ch.-L., Pickett, A., Valencia, R., Rath, N. P. & Beaty, A. (2008). CrystEngComm, 10, 1910–1915.

²³ Ishihara, H., Krishnan, V. G., Dou, S., Paulus, H. & Weiss, A. (1994). Z. Naturforsch. A Phys. Sci. 49, 213–222.

DYSTORSYJNA PRZEMIANA FAZOWA $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$



Stosunkowo luźne upakowanie struktury sprzyja aktywowanym termicznie zmianom orientacji kationu. W fazie I oraz II, kationy mogą swobodnie rotować wokół wiązania C-N, w fazach niskotemperaturowych współzawodniczą ze sobą termicznie aktywowane obroty i słabe oddziaływania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ stabilizujące cząsteczki IPA^+ . Analiza przesunięć atomów szkieletu $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]_n^{4-}$ przeprowadzona w programie Amplitudes jednoznacznie wskazuje na deformacyjny charakter pierwszej przemiany fazowej. Całkowita amplituda deformacji wynosi $1.583(1)\text{\AA}$, z dominującym wkładem od przesunięć atomów o symetrii $Pbca$. Największe przesunięcia obserwowane są dla chlorów łączących trymery, wynoszą one $0.437(1)\text{\AA}$. Niewielkie zmiany w entropii ($3(1)\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) potwierdzają przesunięciowy charakter przemiany. Podczas gdy oktaedryczna koordynacja poszczególnych atomów kadmu nie zmienia się zasadniczo w fazie II dochodzi do zmiany upakowania trymerów $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$. Druga przemiana fazowa, związana z obniżeniem symetrii do $P2_12_12_1$ nie przynosi istotnych zmian w strukturze polianionowej. Zostaje zachowany kształt i sposób upakowania poszczególnych jednostek, a zmiany w położeniu atomów szkieletu wynikają głównie z obniżenia symetrii punktowej. Całkowita amplituda deformacji o symetrii $P2_12_12_1$ wynosi ok $1.008(3)\text{\AA}$.

Zmiany typu porządek–nieporządek odgrywają rolę w kształtowaniu struktury faz niskotemperaturowych. Brak uporządkowania IPA^+ w fazie I i II może wynikać z dwóch przyczyn, wiązania wodorowe są za słabe, aby przeciwstawić się termicznie aktywowanym rotacjom lub wręcz przeciwnie, to obecność oddziaływań wodorowych może prowadzić do orientacyjnej frustracji kationów związanej z obecnością wielu równoważnych centrów protono-akceptorowych.

Nieporządek mogą także indukować oba te procesy. Z pomocą w rozstrzygnięciu tego zagadnienia przychodzą pomiary podczerwieni [24]. Pomimo obecności w fazie I dwóch niezależnych symetrycznie kationów IPA^+ , a w fazie II czterech, na widmie podczerwieni w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających szkieletu $\nu_s(\text{CCC})$ widać w obu fazach tylko jedno, bardzo intensywne pasmo przy 796 cm^{-1} wskazujące na strukturalne podobieństwo wszystkich kationów. Wskazuje to na słabe oddziaływanie IPA^+ z otoczeniem oraz ich swobodną rotację aktywowaną temperaturą. W fazie III następuje częściowe uporządkowanie kationów. Dozwolone są jednak ruchy libracyjne o stosunkowo dużej amplitudzie. Dopiero trzecia przemiana fazowa w $T_c=259\text{ K}$ charakteryzująca się największą zmianą entropii ($9(3)\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) prowadzi do uporządkowania podsieci organicznej.

Kryształy $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ są rzadkim przykładem hybryd w rodzinie halogenków metali w których przemiany fazowe prowadzą do istotnej zmiany upakowania struktury nieorganicznej (przemiana I-II) oraz znacznej jej deformacji (przemiana II – III). Szczególnie w rodzinie halogenków kadmu procesy porządkowania się części organicznej dominują nad zmianami deformacyjnymi, niezależnie od wymiarowości struktur polianionowych [25, 26, 27].

²⁴ B. Staśkiewicz J. Baran Z. Czapla Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74, 12, 1848-1858

²⁵ Bonamartini-Corradi, A., Bruckner, S., Cramarossa, M. R., Manfredini, T., Menabue, L., Saladini, M., Scani, A., Sandrolini, F. & Giusti, J. (1993). J. Chem. Mater. 5, 90–97.

²⁶ Chapuis, G. & Zuniga, F. J. (1980). Acta Cryst. B36, 807–812.

²⁷ Battaglia, L. P., Bonamartini-Corradi, A., Pelosi, G., Cramarossa, M. R., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Motori, A., Saccani, A., Sandrolini, F. & Brigatti, M. F. (1992). Chem. Mater. 4, 813–818.

Podsumowanie najważniejszych wyników

- Wyjaśniony został mechanizm przemian fazowych w kryształach $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})\text{SbCl}_4$, w szczególności niewłaściwej przemiany ferroelektrycznej typu *lock-in*, z niewspółmiernie modulowanej fazy paraelektrycznej do fazy modulowanej współmiernie. Po raz pierwszy dokładnie określono wkład deformacji podsięci nieorganicznej w generowanie właściwości polarnych oraz rolę wiązań wodorowych w generowaniu przemian fazowych
- Analiza strukturalna nieporządku podsięci nieorganicznej w kryształach $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ oraz $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ pozwoliła na prześledzenie mechanizmu przemian fazowych oraz makroskopowego zachowania kryształów, które charakteryzuje ujemna rozszerzalność termiczna w jednym z kierunków krystalograficznych oraz właściwości ferroelastyczne w fazach II i III
- Pokazano, że modulowana niewspółmiernie struktura krystaliczna faz niskotemperaturowych w związkach $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{BiI}_4$ oraz $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{SbI}_4$, jest wynikiem współzawodnictwa krótko-zasięgowych oddziaływań międzycząsteczkowych, elastyczności oraz labilności jednostek polianionowych oraz związanych z nimi efektów sterycznych. Zmiany w aktywności wolnej pary elektronowej $5s^2$ antymonu(III) i $6s^2$ bizmutu(III) są odpowiedzialne za deformację struktury polianionowej prowadzącą do przemiany fazowej. Na procesy porządek-nieporządek wpływa temperaturowo indukowana dynamika kationów. W $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{SbI}_4$ wiązania wodorowe nie są w stanie stabilizować cząsteczek powyżej ~ 210 K. Dowiedziono także, że oddziaływania $\text{I}\cdots\text{I}$ między łańcuchami nie wpływają na właściwości termochromowe.
- Na podstawie analizy strukturalnej, obliczeń DFT oraz ^1H NMR wykazano, że dla kryształów $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbCl}_4$ oraz $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbBr}_4$ najbardziej stabilną formą polianionową w wysokich temperaturach są łańcuchy $[\text{SbX}_4]^-$. Dynamika kationów w kryształach $((\text{CH}_3)_3\text{PH})\text{SbCl}_4$ nie odgrywa żadnej roli w procesach wysokotemperaturowych. Kationy w obu związkach uzyskują pełen stopień swobody rotacji poniżej temperatury przemiany fazowej.
- Wyjaśniono na poziomie mikroskopowym mechanizm indukowania bardzo dużych wartości stałej dielektrycznej w centrosymetrycznych kryształach $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_3\text{BiCl}_6$.
- Pokazano molekularne mechanizmy prowadzące do izostrukturalnej przemiany fazowej w kryształach $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ oraz prześledzono proces rekonstrukcji podsięci anionowej z izolowanych oktaedrów do dimerów zachodzący w ciele stałym
- Określono wpływ deformacji struktury nieorganicznej na przemiany fazowe w kryształach $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$, w wyniku których dochodzi do istotnej zmiany upakowania

warstw polianionowych (przemiana I-II) oraz odkształceń oktaedrów CdCl_6 (przemiana II – III).

- Oznaczono zmiany koordynacji atomów Sb(III) wraz z temperaturą w kryształach $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, która zmienia się z oktaedrycznej do piramidy kwadratowej o podstawie kwadratu – koordynacji, która nie była dotąd spotykana w układach o stechiometrii $\text{R}_3\text{M}_2\text{X}_9$. Zmiany te zachodzą podczas 4 przemian fazowych w trakcie, których pojawia się (fazy II, III i IV) i zanika (faza V) struktura domenowa.

II. Wykaz innych (niewchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt I) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych

Dorobek naukowy Habilitanta obejmuje łącznie **101 artykułów**, w tym:

96 prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora, z czego 93 prace ukazały się w regularnych czasopismach.

Sumaryczny IF wszystkich prac Habilitanta: **289.048**

Całkowita liczba cytowań (bez autocytowań): **1085**

Ilość cytowań na artykuł wynosi **12.24**

Współczynnik Hirscha Habilitanta: **18**

(dane z bazy Web of Science Core Collection, (2018. 04. 30))

Lista wszystkich opublikowanych prac znajduje się w Załączniku nr 4.

Badania prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora.

Początek mojej pracy naukowej przypada na okres studiów doktoranckich (2002-2007) w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w czasie których, pracowałam nad oznaczaniem struktury faz polimorficznych oraz określaniem mikroskopowego mechanizmu przenoszenia ładunku i trajektorii ruchu nośników ładunku w związkach szybkich przewodników jonowych z rodziny argyrodytu: $\text{Cu}_6\text{P}(\text{Y}'\text{Y}'')_5\text{X}'\text{X}''$, gdzie $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$, $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$; Ag_3AsS_3 oraz rodziny BIMEVOX, gdzie $\text{ME}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mg}$ i Zn . Związki te charakteryzują się dużym stopniem nieuporządkowania struktury, co z jednej strony determinuje ich własności fizyczne a z drugiej sprawia, że wymagają one zastosowania niekonwencjonalnych metod opisu struktury. Wymienione związki to interesujące materiały z potencjalnym zastosowaniem w postaci stałych elektrolitów do baterii o dużych gęstościach energii (przewodniki oparte na Cu^+ , Ag^+) oraz w konstrukcji selektywnych pomp oraz sensorów tlenu (BIMEVOX, z tlenem O^{2-} jako nośnik ładunku). Promotorem mojej pracy doktorskiej był profesor dr hab. Adam Pietraszko.

Dodatkowo w ramach współpracy z zakładem Spektroskopii Molekularnej INTiBS PAN pracowałam nad oznaczeniem struktury oraz mechanizmu przemian fazowych w kompleksach

(Sarkozyna)₃BaBr₂; (Sarkozyna)₂HClO₄; (Sarkozyna)₃Cd(NO₃)₂·2H₂O; (Sarkozyna)₃BaI₂; (Sarkozyna)₃SrI₂. Otrzymane wyniki weszły w skład pracy doktorskiej dr. M.Gusowskiej-Trzebiatowskiej pt. „Zależność między strukturami dyfrakcyjnymi a widmami osylacyjnymi kryształów kompleksów aminokwasów z kwasami nieorganicznymi i halogenkami metali. W ramach współpracy z zakładem Spektroskopii Materiałów Laserowych INTiBS PAN pracowałam nad oznaczeniem struktury nowych dziesięciofluorków oraz sześćciofluorków z jonami ziem rzadkich K₅LnLi₂F₁₀, Ln: Pr, Gd, Sm; oraz K₃YF₆, K₃GdF₆.

Badania prowadzone po uzyskaniu stopnia doktora oraz plany naukowe

Po uzyskaniu stopnia doktora poszerzyłam obszar badań o nową klasę materiałów multiferroicznych, w których dipole elektryczne indukowane są poprzez specyficzne uporządkowanie magnetyczne. Duża wartość sprzężenia między magnetycznym i elektrycznym parametrem porządku otwiera zupełnie nowe możliwości zastosowań tych związków a w szczególności otrzymania wielostanowych układów przechowywania informacji. Na poznanie strukturalnych uwarunkowań tego zjawiska uzyskałam cztery granty badawcze na Europejskich stacjach neutronowych i synchrotronowych oraz grant Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na badania własne pt. „Korelacja pomiędzy strukturą krystaliczną a własnościami magnetoelektrycznymi monokryształów i nanoceramik multiferroików z indukowaną fazą ferroelektryczną”. Wynikiem badań jest odkrycie nowego materiału multiferroicznego CsFe(MoO₄)₂ z fazą ferroelektryczną indukowaną przemianą magnetyczną. Poznanie mikroskopowego mechanizmu indukowania fazy ferroelektrycznej w kryształach CuCrSe₂, w których występuje sprzężenie magnetoelektryczne. Pokazanie, że magnetycznym przemianom fazowym zachodzącym w sztandarowym multiferroiku typu drugiego - MnWO₄ towarzyszy sprzężenie magneto-elastyczne, związane ze zmianą symetrii układu, którego rola w generacji fazy ferroelektrycznej nie była do tej pory uwzględniana. Rozpatrując zjawisko magneto-elektryczne należy uwzględniać również oddziaływania magneto-elastyczne, które w istotny sposób wpływa na zakres występowania faz ferroicznych. Dodatkowo, pokazano wpływ wielkości kryształitów MnWO₄ na właściwości magnetyczne.

Obecnie zaangażowana jestem w badania celem, których jest pozyskanie nowych materiałów funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych o właściwościach ferroicznych lub multiferroicznych. Moją rolą jest określenie struktury krystalicznej oraz mechanizmów przemian fazowych na poziomie mikroskopowym. Informacje te stanowią jeden z najistotniejszych wkładów do zrozumienia oddziaływań w nowych materiałach oraz przewidywania ich własności. Stanowią bazę na podstawie, której można poprawnie interpretować właściwości fizyczne.

Poznaję dwie „rodziny” związków. Jedną z nich są materiały hybrydowe na bazie halogenobismutanów(III) i halogenoantymonianów(III) oraz proste sole organiczno-nieorganiczne, których badania prowadzę wraz z Zakładem Chemii Fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. Drugą rodzinę stanowią materiały metalo-organiczne typu MOF na bazie kwasu mrówkowego, których badania prowadzę przy współpracy z Oddziałem Spektroskopii Optycznej

INTiBS PAN. Wynikiem tej współpracy jest szereg prac opublikowanych w czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Na szczególną uwagę w pierwszej grupie związków zasługują nowe ferroelastyki $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ oraz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Inorganic Chemistry Frontiers 2016), wydajne piezoelektryki $(\text{H}-\beta-(2\text{-pyridyl})\text{-Ala-OH})\text{BF}_4$ oraz $(\text{H}-\beta-(2\text{-pyridyl})\text{-Ala-OH})\text{ClO}_4$ (Journal of Materials Chemistry C 2016); nowy ferroelektryk organiczny bromowodorek diizopropylaminy, który wykazuje parametry dielektryczne zbliżone do obserwowanych w ferroelektrykach tlenkowych, dodatkowo jest tani i prosty w hodowli oraz wykazuje trwałość w wysokich temperaturach (CrystEngComm 2013).

Dodatkowo zaangażowana jestem w badania związków kompleksowych miedzi(II) w ramach współpracy z Wydziałem Chemii Politechniki Wrocławskiej. Ich wynikiem, oprócz publikacji jest współudział w 5 zgłoszeniach patentowych oraz uzyskanie jednego patentu. W ramach współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Śląskiego biorę udział w projekcie „*New complexing membranes in adsorption and determination of metal ions*”

Plany naukowe obejmują dalsze badania związków hybrydowych, szczególnie jodobizmutanów(III) oraz jodoantymonianów(III). W tym celu złożyłam projekt w konkursie OPUS14 zatytułowany „Nowe hybrydy organiczno-nieorganiczne dla fotowoltaiki”. Przeszedł on pozytywnie pierwszy etap weryfikacji. Podjęłam także prace nad związkami perowskitowymi zawierającymi w strukturze połączenia dicyjanoamidowe oraz cyjankowe w ramach współpracy z profesorem Mirosławem Mączką z Oddziału Spektroskopii Optycznej INTiBS PAN.

Szczegółowa lista opublikowanych prac oraz innych osiągnięć naukowych i dydaktycznych (informacja o wystąpieniach konferencyjnych, realizowanych grantach, patentach i zgłoszeniach patentowych, opiece nad studentami, współpracy naukowej) przedstawiona została w załącznikach 4 i 5.

Anna Gępcor