

Autoreferat w języku polskim

**Strukturalne przemiany fazowe indukowane temperaturą i ciśnieniem, stabilność
oraz właściwości fononowe i luminescencyjne wybranych polimerów koordynacyjnych
z ligandem mrówczanowym**

dr Maciej Wojciech Ptak

Autoreferat w języku polskim



Polska Akademia Nauk
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

Wrocław 2019

1. Dane kontaktowe

Imiona i nazwisko: Maciej Ptak
Miejsce pracy: Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
Telefon: 713954162
E-mail: m.ptak@intibs.pl

2. Posiadane dyplomy oraz stopnie naukowe

- 22.11.2013 Doktor nauk chemicznych
Praca dyplomowa pt. Synteza i właściwości fizykochemiczne wybranych multiferroików wykonana w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, promotor: prof. dr hab. Mirosław Mączka
- 02.07.2009 Magister chemii
Praca dyplomowa pt. Synteza i badania konformacyjne nowych analogów peptydu przeciwnowotworowego Any-GS modyfikowanych w pozycji 4 łańcucha peptydowego wykonana w Zakładzie Stereochemii Peptydów i Białek Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, promotor: dr Mariola Kuczer

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- 02.01.2014 – Adiunkt
Oddział Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
- 01.10.2013 – 31.12.2013 Pracownik techniczny Laboratorium Spektroskopii Ciała Stałego
Oddział Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Strukturalne przemiany fazowe indukowane temperaturą i ciśnieniem, stabilność oraz właściwości fononowe i luminescencyjne wybranych polimerów koordynacyjnych z ligandem mrówczanowym

4.2. Wykaz prac stanowiących osiągnięcie naukowe

- [H1] **M. Ptak, K.L. Svane, A. Walsh, W. Paraguassu, Stability and flexibility of heterometallic formate perovskites with the dimethylammonium cation: pressure-induced phase transitions**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 2019, 4200–4208
IF^a=3,906 LC^b=0
- [H2] **M. Ptak, B. Zarychta, D. Stefańska, A. Ciupa, W. Paraguassu, Novel bimetallic MOF phosphors with an imidazolium cation: structure, phonons, high- pressure phase transitions and optical response**, *Dalt. Trans.*, 48, 2019, 242–252
IF=4,099 LC=1
- [H3] **M. Ptak, B. Dziuk, D. Stefańska, K. Hermanowicz, Structural, phonon and optical properties of [CH₃NH₃]M_{0.5}Cr_xAl_{0.5-x}(HCOO)₃ (M=Na, K; x=0, 0.025, 0.5) metal-organic framework perovskites for luminescence thermometry**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 2019, 7965–7972
IF=3,906 LC=0
- [H4] **M. Ptak, D. Stefańska, A. Gągor, K.L. Svane, A. Walsh, W. Paraguassu, Heterometallic perovskite-type metal-organic framework with an ammonium cation: Structure, phonons, and optical response of [NH₄]Na_{0.5}Cr_xAl_{0.5-x}(HCOO)₃ (x=0, 0.025 and 0.5)**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 2018, 22284–22295
IF=3,906 LC=2
- [H5] **M. Ptak, A. Gągor, A. Sieradzki, B. Bondzior, P. Dereń, A. Ciupa, M. Trzebiatowska, M. Mączka, The effect of K⁺ cations on the phase transitions, and structural, dielectric and luminescence properties of [cat][K_{0.5}Cr_{0.5}(HCOO)₃], where cat is protonated dimethylamine or ethylamine**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 2017, 2156–2166
IF=3,906 LC=9
- [H6] **A. Sieradzki, S. Pawlus, S. N. Tripathy, A. Gągor, M. Ptak, M. Paluch, M. Mączka, Dielectric relaxation and anhydrous proton conduction in [C₂H₅NH₃][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)₃] metal-organic frameworks**, *Dalt. Trans.*, 46, 2017, 3681–3687
IF=4,099 LC=6
- [H7] **M. Ptak, K. Pasińska, P. Głuchowski, A. Łukowiak, A. Ciupa, Structural, optical and phonon properties of formate-based MOF phosphors with ethylammonium cations**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 2017, 22733–22742
IF=3,906 LC=0

^aImpact Factor; dla prac opublikowanych w 2019 r. podano ostatnią znaną wartość IF^bLiczba cytowań wg Web of Science; stan na dzień 03.04.2019 r.

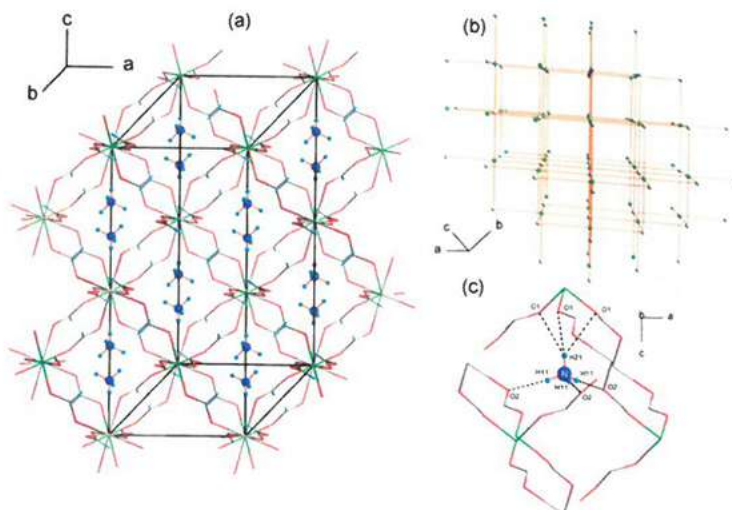
- [H8] **M. Ptak, E. Kucharska, Vibrational studies of non-centrosymmetric $[N_2H_5][M(HCOO)_4]$ ($M=Dy, Er$ and Y) supported by DFT calculations and analysis of IR reflectance spectra using three different methods, *Vib. Spectrosc.*, 87, 2016, 40–52**
IF=1,740 LC=3
- [H9] **M. Ptak, M. Mączka, A. Gągor, P. Głuchowski, L. Macalik, Synthesis, structure and optical properties of two novel luminescent polar dysprosium metal-organic frameworks: $[(CH_3)_2NH_2][Dy(HCOO)_4]$ and $[N_2H_5][Dy(HCOO)_4]$, *J. Mater. Chem. C*, 4, 2016, 1019–1028**
IF=5,256 LC=9
- [H10] **M. Ptak, M. Mączka, A. Gągor, A. Sieradzki, A. Stroppa, D. Di Sante, J.M. Perez-Mato, L. Macalik, Experimental and theoretical studies of structural phase transition in a novel polar perovskite-like $[C_2H_5NH_3][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$ formate, *Dalt. Trans.*, 45, 2016, 2574–2583**
IF=4,029 LC=55
- [H11] **M. Ptak, M. Mączka, A. Gągor, A. Sieradzki, B. Bondzior, P. Dereń, S. Pawlus, Phase transitions and chromium(III) luminescence in perovskite-type $[C_2H_5NH_3][Na_{0.5}Al_{0.5-x}Cr_x(HCOO)_3]$ ($x=0, 0.025, 0.5$), correlated with structural, dielectric and phonon properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 2016, 29629–29640**
IF=4,123 LC=15
- [H12] **A. Sieradzki, J. Trzmiel, M. Ptak, M. Mączka, Unusual electronic behavior in the polycrystalline metal organic framework $[(CH_3)_2NH_2][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$, *Electron. Mat. Lett.*, 11, 2015, 1033–1039**
IF=2,057 LC=5

Całkowity IF prac H1–H12 :	44,933
Średni IF na pracę:	3,744
Całkowita LC prac H1–H12 :	105
Średnia LC na pracę:	8,75

Oświadczenia habilitanta znajdują się w **Załączniku nr 4**, natomiast współautorów prac **H1–H12** w **Załączniku nr 5**. Kopie artykułów **H1–H12** stanowią **Załącznik nr 6**.

4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników

4.3.1. Wprowadzenie



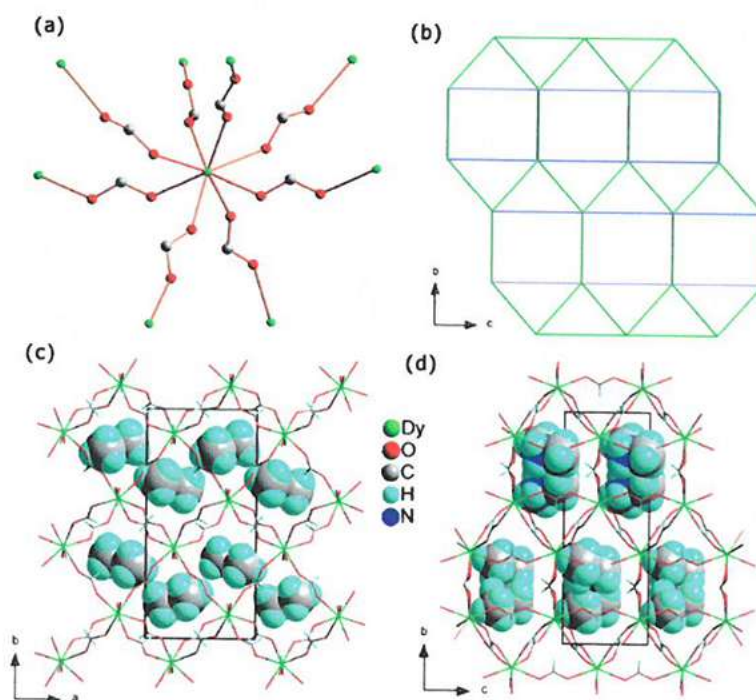
Rys. 1 Struktura typu perowskitu na przykładzie związku AmNaCr: (a) upakowanie, (b) pseudokubiczna sieć szkieletu typu perowskitu oraz (c) wiązania wodorowe pomiędzy kationem Am^+ a ligandami HCOO^- (H4)

Trójwymiarowe mrówczanowe polimery koordynacyjne są to związki, których skład można wyrazić ogólnym wzorem $[\text{A}]\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3$, gdzie A oznacza protonowaną aminę (Am^+ , NH_4^+ , kation amoniowy; HYD^+ , NH_2NH_3^+ , hydrazyniowy, MeA^+ , CH_3NH_3^+ , kation metyloamoniowy; DMA^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, kation dimetyloamoniowy; EtA^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, kation etyloamoniowy; Im^+ , $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$, kation imidazoliowy, itd.), a M^{II} oznacza dwuwartościowe kationy metalu. Związki te nazywa się związkami typu perowskitu lub perowskitami hybrydowymi organiczno-nieorganicznymi, gdyż ich wzór oraz struktura krystalograficzna bezpośrednio nawiązują do struktur perowskitowych ABX_3 , w której A i B oznaczają kationy, natomiast X aniony, przy czym mniejszy kation B tworzy sieć oktaedryczną z anionami X, a większe kationy A zajmują powstałe luki w sieci.

Jony metalu wraz z anionowymi łącznikami (mrówczanowymi) tworzą właściwy polimer koordynacyjny, którego całkowity ujemny ładunek skompensowany jest przez kationy amoniowe zajmujące powstałe w szkielecie luki (Rys. 1). Związane są one siecią wiązań wodorowych i w zależności od rozmiaru luki mogą mieć pewną swobodę zmian orientacyjnych w określonych warunkach temperatury lub ciśnienia. Ze względu na posiadany trwały moment dipolowy cząsteczek amin i ich kationów, możliwe jest ich uporządkowanie w sieci krystalicznej, co pozwala na występowanie trwałego porządku ferroelektrycznego i pojawienie się spontanicznej polaryzacji.^{1,2} Warto dodać, że w przeciwieństwie do wielu znanych ferroelektryków, te oparte na sieciach mrówczanowych pozwalają na pojawienie się porządku elektrycznego w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej, co ma ogromne znaczenie z punktu aplikacyjnego.³ Gdy polimer koordynacyjny zbudowany jest z kationów metali, które mają trwałe momenty magnetyczne, możliwe jest również ich uporządkowanie w wyniku magnetycznych przemian fazowych.^{4,5} Najbardziej pożądaną cechą w tego typu układach jest współwystępowanie obu typów porządków w jednej fazie. Zjawisko to nosi nazwę multiferroizmu i do tej pory zostało odkryte jedynie dla kilkunastu mrówczanowych polimerów koordynacyjnych.^{1,2,6-10} Pojawienie się porządku elektrycznego jest

bezpośrednio związane z przemianami strukturalnymi typu porządek-nieporządek zachodzących pod wpływem temperatury lub ciśnienia. Warunkiem koniecznym do pojawienia się porządku elektrycznego w centrosymetrycznym kryształcie jest strukturalna przemiana fazowa, w wyniku której zanika środek symetrii. Zwykle ma to miejsce wtedy, gdy obniżenie temperatury hamuje dynamiczne ruchy kationu w sieci lub powoduje zmiany ich orientacji w luce.

Mrówczanowe polimery koordynacyjne typu perowskitu mogą stać się wydajnymi luminoforami, gdy w sieci krystalicznej znajdzie się aktywny optycznie jon. Do tej pory pojawiło się kilka doniesień badanych właściwości optycznych tego typu układów. Pierwszy z nich stanowiły związki $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ domieszkowane jonami Cr^{3+} , Eu^{3+} i Er^{3+} , które nie są dopasowane walencyjnie do matrycy, dlatego domieszkowanie możliwe jest w małych ilościach.⁸ Najbardziej interesującym związkiem jest heterometaliczny układ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Na}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$, gdyż równomolowa mieszanina jonów jedno- i trójwartościowych umożliwia zachowanie struktury typu perowskitu przy znacznej koncentracji jonów chromu.¹¹ Dodatkowo związek ten jest wyjątkowy pośród luminoforów opartych na jonach chromu, ponieważ wykazuje relatywnie niskie wygaszanie koncentracyjne ze względu na duże odległości pomiędzy centrami optycznymi.



Rys. 2 Nieperowskitowa struktura krystaliczna DMADy: (a) koordynacja kationu Dy^{3+} , (b) rzut podsieci Dy^{3+} -ligand ukazujący pseudoheksagonalne luki, (c i d) położenie kationów DMA^+ w lukach (H9)

Drugim sposobem otrzymywania mrówczanowych polimerów koordynacyjnych o właściwościach luminescencyjnych jest użycie jonów ziem rzadkich (Ln^{III}), ale struktury tego typu nie są już strukturami typu perowskitu i ich ogólny wzór wyraża się wzorem $[\text{A}]\text{Ln}^{\text{III}}(\text{HCOO})_4$ (Rys. 2). Nieliczne dane wskazują natomiast, że mogą one wykazywać silną emisję, wysoką wydajność kwantową emisji oraz konwertować energię w górę lub w dół (ang. *up- and down-conversion*).^{12–15}

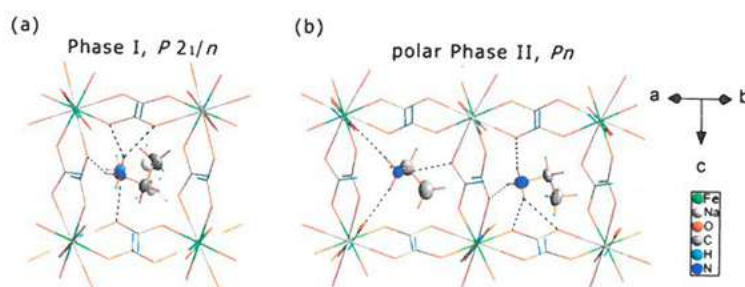
Ponadto niektóre z nich mogą krystalizować w strukturach chiralnych, czyli mogą potencjalnie wykazywać nieliniowe efekty optyczne.¹⁵

4.3.2. Przedmiot i cel badań

Mrówczanowe polimery koordynacyjne mogą wykazywać interesujące właściwości fizykochemiczne, tj.: ferroelektryczność, multiferroizm, właściwości dielektryczne, magnetyczne lub optyczne. Stąd od kilku lat pojawił się nurt projektowania nowych, wielofunkcyjnych materiałów, które mogłyby łączyć te zjawiska w tej samej fazie. Jak wcześniej wspomniano, najbardziej pożądane są układy niecentrosymetryczne, a wśród nich fazy polarne. Dlatego ciągle poszukuje się nowych związków, które będą miały strukturalne przemiany fazowe możliwie blisko temperatury pokojowej. Celem nadrzędnym tego typu badań jest pełne zrozumienie mechanizmów występujących strukturalnych przemian fazowych indukowanych temperaturą lub ciśnieniem oraz wszystkich czynników wpływających na stabilizację szkieletu, tj. siły wiązań wodorowych i ich przestrzenna organizacja, wielkość luki w której osadzony jest kation amoniowy, entropia wibracyjna, dopasowanie strukturalne itd. Ważne jest również zrozumienie, dlaczego w niektórych przypadkach przemiana fazowa nie zachodzi. Badania tego typu są niezbędne do projektowania przyszłych polimerów koordynacyjnych o zadanych i pożądanych właściwościach fizykochemicznych oraz ich aplikacji.

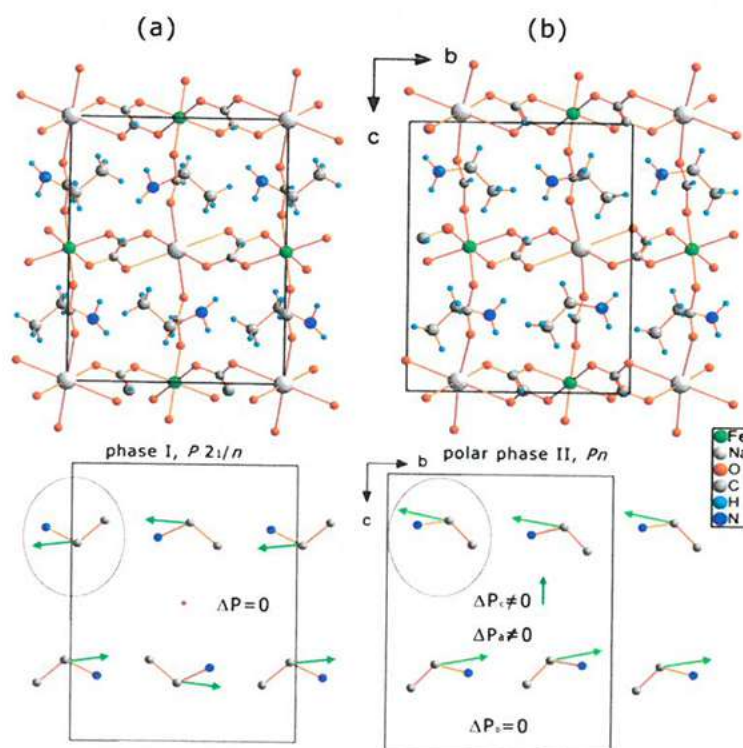
Przedmiotem moich badań w ostatnich latach stały się dwie grupy materiałów. Pierwszą z nich stanowią związki heterometaliczne $[A][M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5}(HCOO)_3]$, gdzie A oznacza kation Am^+ , MeA^+ , EtA^+ , DMA^+ , Im^+ , $M^I=Na^+$, K^+ oraz $M^{III}=Al^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} (prace **H1–H6** i **H10–H12**). Wykonano dla nich pomiary rentgenowskie (na monokryształach i/lub proszkowe), pomiary właściwości cieplnych i dielektrycznych oraz przeprowadzono analizę widm w podczerwieni i Ramana, również w funkcji temperatury i ciśnienia. Wykonano ponadto obliczenia metodą DFT w celu zweryfikowania założeń zaproponowanych modeli. Przeprowadzono pomiary widm rozproszonego odbicia, wzbudzenia oraz emisji w szerokim zakresie temperatur. Na podstawie tych wyników wyznaczono parametry siły pola krystalicznego oraz zmierzono czasy zaniku luminescencji. Aby zrozumieć wpływ siły pola krystalicznego na właściwości luminescencyjne jonów chromu otrzymano również kryształy o składzie $[A][M^{I}_{0.5}Al_{0.475}Cr_{0.025}(HCOO)_3]$, które odpowiadają 5 % zawartości molowej jonów Cr^{3+} .

Drugą grupę badanych związków (prace **H7–H9**) stanowią te o budowie nieperowskitowej, tj. o składzie $[A]Ln^{III}(HCOO)_4$, gdzie A oznacza kation HYD^+ , EtA^+ , DMA^+ , natomiast $Ln^{III}=Y^{3+}$, Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} . Dla tej mniejszej grupy polimerów koordynacyjnych również przeprowadzono pomiary rentgenowskie w celu określenia struktur krystalicznych, zbadano szczegółowo ich właściwości fononowe stosując metody obliczeniowe oraz analizę widm odbiciowych IR przy użyciu różnych modeli. Pozwoliło to na uzyskanie informacji o rozszczepieniu LO-TO. Wykonano oprócz tego pomiary widm emisji, wzbudzenia oraz zmierzono czasy zaniku luminescencji. Dla związków z jonami Dy^{3+} zbadano także właściwości luminescencyjne na monokryształach i wyznaczono szereg parametrów optycznych.



Rys. 3 Kationy EtA^+ w sieci EtANaFe : (a) wysokotemperaturowa faza $P2_1/n$ oraz (b) polarna faza Pn (H10)

4.3.3. Mechanizmy strukturalnych przemian fazowych indukowanych temperaturą w heterometalicznych mrówczanowych polimerach koordynacyjnych typu MOF

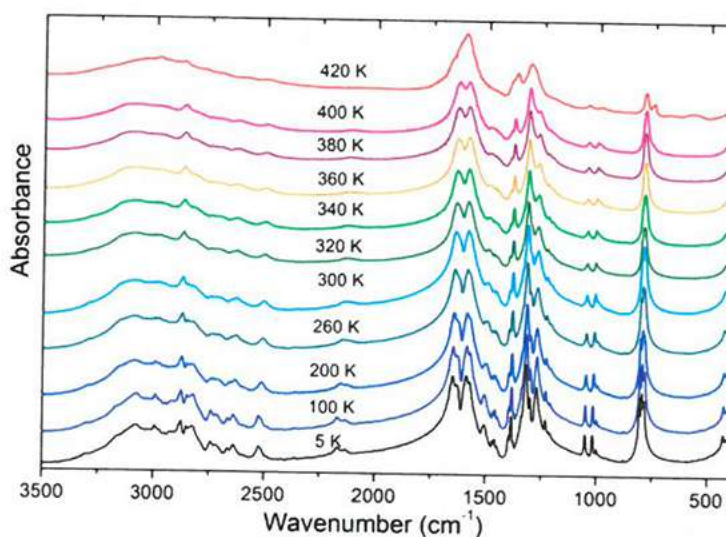


Rys. 4 Struktura krystaliczna EtANaFe w fazie (a) $P2_1/n$ oraz (b) Pn wraz z momentami dipolowymi kationów EtA^+ tłumaczącymi powstawanie niezerowej spontanicznej polaryzacji w fazie Pn (H10)

Strukturalne przemiany fazowe indukowane temperaturą zostały znalezione za pomocą metod kalorymetrycznych (DSC) dla związków z kationami etyloamoniowym oraz dimetyloamoniowym. W pracy H10 traktującej o związku $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (EtANaFe) odnotowano obecność strukturalnej przemiany fazowej drugiego rodzaju przy ok. 360 K. Niezgodność eksperymentalnej zmiany entropii towarzyszącej przemianie i teoretycznej wskazuje na bardziej złożony mechanizm tej przemiany niż zakładany wyłącznie przez model typu porządek-nieporządek.

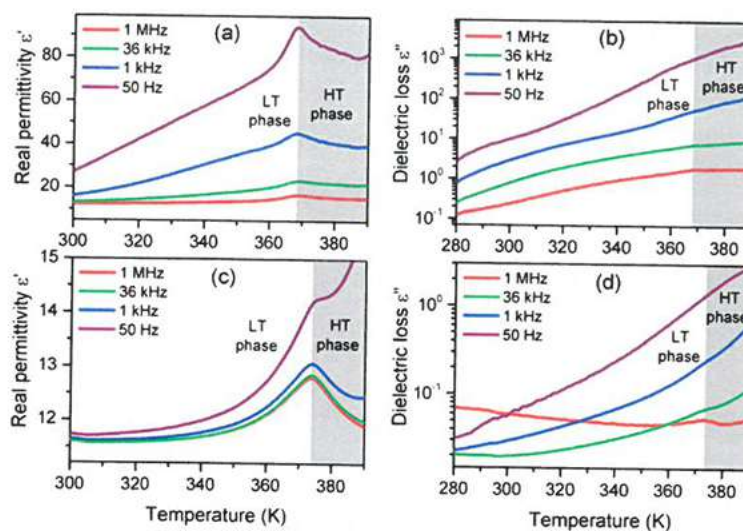
Wysokotemperaturowa faza została zindeksowana w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. W strukturze tej kationy EtA^+ są dynamicznie nieuporządkowane pomiędzy dwiema orientacjami w luce (Rys. 3). Każda z nich występuje z około 50 % prawdopodobieństwem.

Obniżenie temperatury poniżej 360 K powoduje transformację kryształu do innej jednoskośnej symetrii opisywanej niecentrosymetryczną grupą przestrzenną Pn . W fazie tej kationy EtA^+ są uporządkowane i zajmują dwie nierównocenne pozycje krystalograficzne. Przemianie fazowej towarzyszy zniekształcenie szkieletu, powodujące zmniejszenie się μ i, co za tym idzie, ograniczenie swobody ruchów kationów EtA^+ . Zanik środka symetrii powoduje, że przestrzenne ułożenie kationów umożliwia pojawienie się spontanicznej polaryzacji w płaszczyźnie (a , c). Przeprowadzone symulacje metodami DFT pozwoliły potwierdzić możliwość występowania i oszacować wielkość oczekiwanej spontanicznej polaryzacji na $(0.2, 0, 0.8) \mu\text{Ccm}^{-2}$ (Rys. 4). Przedstawione badania metodami IR oraz Ramana w szerokim zakresie temperatur potwierdzają wyraźnie obecność i charakter przemiany (Rys. 5). Widoczne rozszczepienia i silne zwięzanie się pasm wraz z obniżaniem temperatury dostarczają informacji na temat zniekształcenia szkieletu, który towarzyszy porządkowaniu się kationów EtA^+ . Ustalono również, że porządkowanie kationów EtA^+ jest niemal zakończone poniżej 200 K.



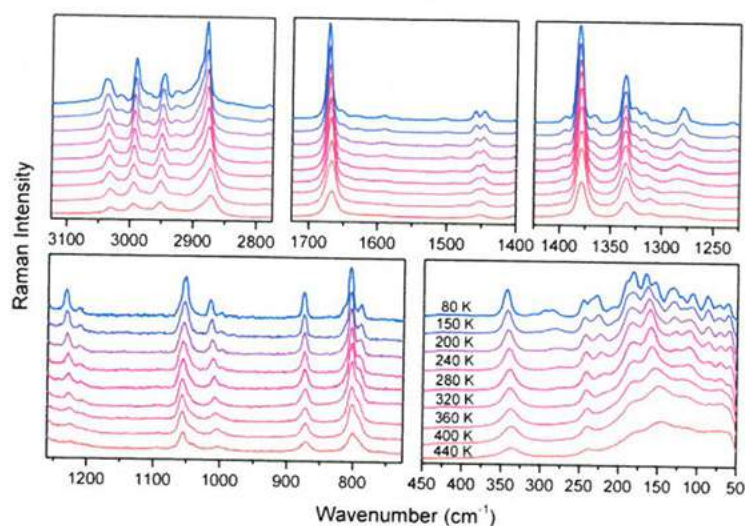
Rys. 5 Zmiany widma IR EtNaFe w szerokim zakresie temperatury

Badania właściwości dielektrycznych przedstawione w pracach **H6** i **H10** potwierdzają obecność przemiany fazowej typu porządek-nieporządek. Wyznaczone parametry również wskazują, że faza Pn może być fazą ferroelektryczną. Zaobserwowano, że przejściu z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej w ok. 360 K towarzyszy duża zmiana energii aktywacji. Znalezione również anomalię przy ok. 330 K przypisaną częściowemu porządkowaniu się kationów EtA^+ .



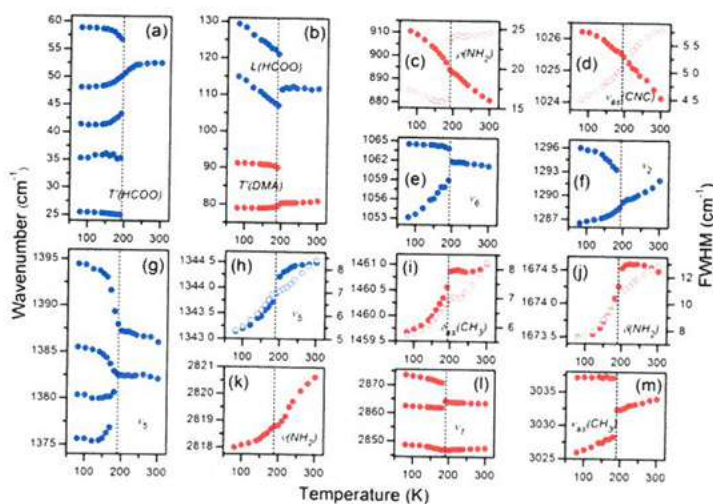
Rys. 6 Temperaturowe zależności części rzeczywistej (a, c) oraz urojonej (b, d) przenikalności dielektrycznej EtANaAl (a, b) oraz EtANaCr (c, d) przy wybranych częstotliwościach (H11)

Kontynuację badań stanowi praca **H11** traktująca o właściwościach izomorficznych materiałów o składach: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Na}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (EtANaCr), $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (EtANaAl) oraz $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (EtANaAlCr). Za pomocą metod krystalograficznych ustalono, że związki te krystalizują w tych samych grupach przestrzennych co EtANaFe, zarówno w fazie wysoko- jak i niskotemperaturowej. Badania DSC pozwoliły określić temperatury przemian na 369 K (EtANaAl i EtANaAlCr) oraz 373 K (EtANaCr). Towarzysząca przemianom fazowej wartość entropii również wskazuje na złożony mechanizm przemiany. Badania dielektryczne potwierdzają obecność przemiany o charakterze polarnym (Rys. 6). Metody rentgenograficzne oraz badania widm oscylacyjnych w funkcji temperatury wskazują, że charakter przemiany jest niemalże identycznym, jak w przypadku polimeru EtANaFe. Wykonano analizę właściwości fononowych tych związków w oparciu o teorię grup oraz zaproponowano przypisania do obserwowanych pasm IR oraz Ramana. Analiza widm temperaturowych Ramana i IR potwierdziła przemianę fazową o silnej dynamice kationów EtA^+ (Rys. 7). Ustalono również, że zmniejszenie kationu M^{III} w sieci, powoduje znaczny spadek długości i wzrost siły wiązań wodorowych, co zgodnie z oczekiwaniami powinno przełożyć się na znaczną zmianę temperatury przemiany fazowej. Niezgodność eksperymentu z przewidywaniami wynika z wkładu innych czynników, np. elastyczności szkieletu polimeru koordynacyjnego oraz entropii wibracyjnej. Właściwości elastyczne szkieletu przedstawiono za pomocą parametru deformacji jednostek oktaedrycznych NaO_6 oraz $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$, obrazującego odchylenie kształtu danej jednostki od oktaedru idealnego. Ustalono, że ośmiościany NaO_6 są silniej zniekształcone niż ośmiościany $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$. Tak mały wpływ kationu M^{III} na temperaturę przemiany wyjaśniono znacznie silniejszymi wiązaniami wodorowymi pomiędzy kationami EtA^+ a ośmiościanami NaO_6 oraz podobną elastycznością szkieletu dla wszystkich trzech analogów $\text{EtANaM}^{\text{III}}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$).



Rys. 7 Widma Ramana EtANaCr w funkcji temperatury (H11)

W pracy **H5** badano wpływ substytucji jonów K^+ za jony Na^+ w układach z kationem etyloamoniowym oraz dimetyloamoniowym. Udowodniono, że w polimerze koordynacyjnym o składzie $[CH_3CH_2NH_3][K_{0.5}Cr_{0.5}(HCOO)_3]$ (EtAKCr) nie występuje żadna strukturalna przemiana fazowa. Wykonane pomiary rentgenograficzne na monokryształach pozwoliły na rozwiązanie struktury jako jednoskośnej o symetrii $P2_1/n$. Charakteryzuje ją uporządkowanie kationów EtA^+ w przeciwieństwie do fazy $P2_1/n$ analogów sodowych, w których obserwowany był ich nieporządek dynamiczny. Potwierdzono to temperaturowymi badaniami widm Ramana, które dowodzą jedynie ciągłego zamarzania ruchów kationów w trakcie ochładzania. Ustalono, że pojawianie się pewnych pasm w niskich temperaturach nie jest związane z przemianą fazową, a z osłabieniem anharmonicznych oddziaływań fonon-fonon. Ustalono również, że przemianie w polimerach sodowych, poza porządkowaniem kationów EtA^+ , towarzyszy silna dystorsja podsieci oktaedrów NaO_6 . Dlatego też tak znaczne różnice w zachowaniu pod wpływem temperatury wyjaśniono większą elastycznością szkieletów z jonami potasowymi.

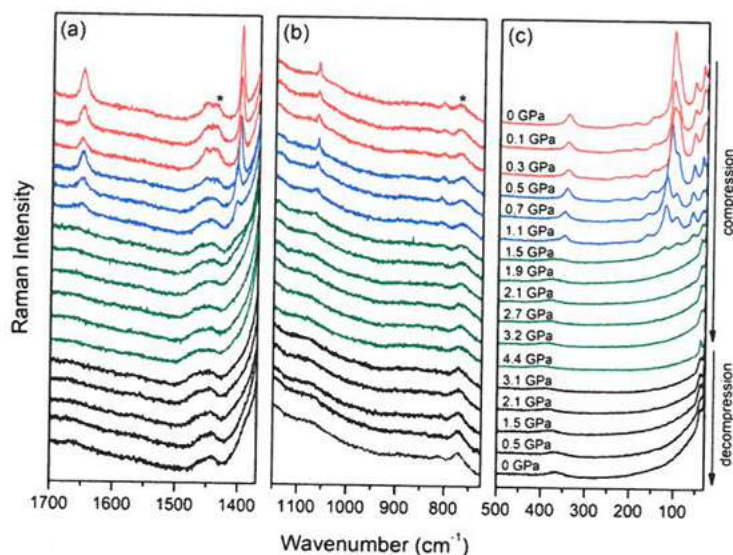


Rys. 8 Zależności położenia oraz szerokości połówkowej (FWHM) wybranych pasm Ramana dla DMAKCr w funkcji temperatury (H5)

Ostatnim związkiem również badanym w pracy **H5**, dla którego znaleziono strukturalną przemianę fazową, jest $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{K}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (DMAKCr). Jego analog sodowy nie wykazuje obecności przemian fazowych.¹⁶ DMAKCr w temperaturze pokojowej posiada symetrię trygonalną (grupa przestrzenna $R\bar{3}$) z silnie nieuporządkowanymi kationami DMA^+ wykazującymi dynamiczny nieporządek. Zajmują one trzy równoważne pozycje wokół osi trójkrotnej, każdą z takim samym prawdopodobieństwem. W trakcie ochładzania kryształu rośnie siła wiązań wodorowych, co powoduje zamrożenie termicznych ruchów kationów DMA^+ i transformację kryształu do symetrii trójskośnej (grupa przestrzenna $P\bar{1}$) z częściowo uporządkowanymi kationami DMA^+ obsadzającymi dwie nierównocenne pozycje krystalograficzne z prawdopodobieństwem 55 % i 45 %. W wyniku przemiany obserwuje się redukcję rozmiaru luk, co wskazuje również na zniekształcenie szkieletu. Pomiar DSC dowodzą, że jest to nieciągła przemiana fazowa. W jej przypadku różnica pomiędzy entropią eksperymentalną a teoretyczną okazała się najbardziej rozbieżna. Podczas badań dielektrycznych nie zaobserwowano żadnej anomalii świadczącej o zachodzącej przemianie fazowej, a uzyskana odpowiedź dielektryczna wskazuje na zachowanie typu relaksorowego. Asymetria piku części urojonej sugeruje odejście od typowego mechanizmu relaksacji typu Debye'a. Obliczona energia aktywacji jest niższa niż dla prezentowanego wcześniej analogu DMANaCr ,¹⁶ co przypisano słabszemu oddziaływaniu kationów DMA^+ w sieci DMAKCr. Badania widm oscylacyjnych potwierdzają naturę przemiany typu porządek-nieporządek pierwszego rodzaju i jej silnie dynamiczną naturę (Rys. 8). Dywagacje na temat elastyczności izostrukuralnych szkieletów DMANaCr , DMAKCr (również prezentowanego wcześniej w literaturze $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$, DMANaFe)¹⁷ oraz ich różnego zachowania przy obniżaniu temperatury przeprowadzono w oparciu o te same czynniki, co w przypadku związków z kationem EtA^+ . Dla związków z kationem DMA^+ rozmiar luki znacząco rośnie, gdy jony Na^+ są zastąpione jonami K^+ . Wyjaśniono to symetryczną organizacją wiązań wodorowych.

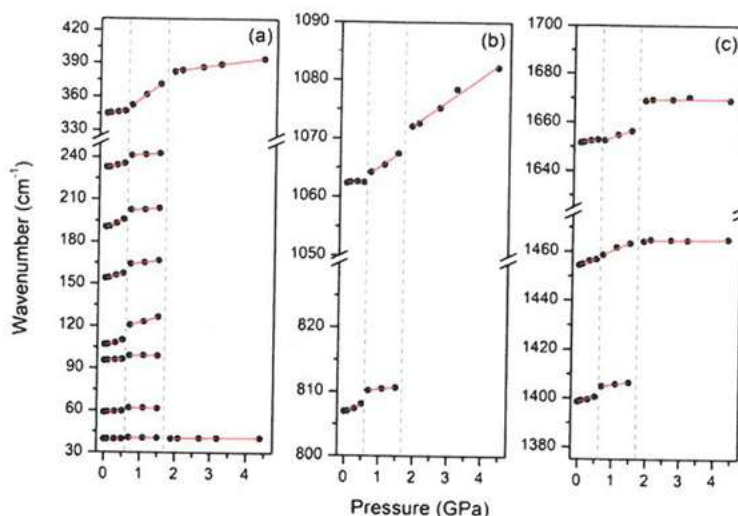
Właściwości dielektryczne DMAKCr zostały porównane z właściwościami uzyskanymi w pracy **H12** dla (DMANaFe). W związku tym zachodzi ferroelastyczna przemiana fazowa przy ok. 167 K a przy 98 K następuje zatrzymanie się ruchów orientacyjnych kationów DMA^+ w lukach. Wykazano, że podwójnie potęgowy charakter relaksacji wskazuje na obecność klastrów oddziaływań w DMANaFe .

4.3.4. Mechanizmy strukturalnych przemian fazowych indukowanych ciśnieniem w heterometalicznych mrówczanowych polimerach koordynacyjnych typu MOF



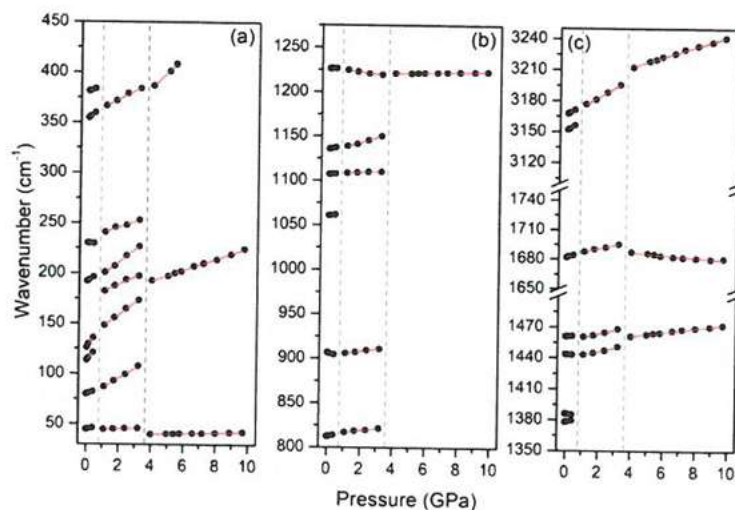
Rys. 9 Zmiany widma Ramanowskiego kryształu AmNaCr podczas kompresji i dekompresji (H4)

Strukturalne przemiany fazowe indukowane przyłożonym ciśnieniem badano w pracach **H1**, **H2** oraz **H4** za pomocą spektroskopii Ramana. W pracy **H4** badaniom poddano związek $[\text{NH}_4][\text{Na}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (AmNaCr), który nie wykazuje obecności przemian fazowych indukowanych temperaturą. Krystalizuje on w symetrii trygonalnej (grupa przestrzenna $R\bar{3}$) z uporządkowanymi kationami Am^+ , związanymi ze szkieletem trzema krótszymi wiązaniami wodorowymi oraz jednym dłuższym, łączącym proton z trzema różnymi akceptorami. Wykonano obliczenia fononów w przybliżeniu harmonicznym dla tego związku, co pozwoliło na dokładne przypisanie obserwowanych pasm na widmach IR i Ramana, szczególnie w zakresie drgań sieciowych, które mają skomplikowany charakter ze względu na udział wielu różnych drgań. Temperaturowe widma Ramana potwierdzają brak przemian fazowych a pewne zaobserwowane anomalie wynikają z anharmonizmu. Przeprowadzona analiza ewolucji widm Ramana w funkcji przyłożonego ciśnienia (Rys. 9 i 10) pozwoliła na znalezienie dwóch strukturalnych przemian fazowych. Na podstawie zaobserwowanych zmian na widmach ustalono, że pierwsza z nich przy ok. 0.5 GPa związana jest ze zniekształceniem szkieletu, natomiast druga przy ok. 1.5 GPa angażuje zarówno zmiany szkieletu jak również kationów Am^+ i przyczynia się do częściowej i nieodwracalnej amorfizacji kryształu. Przeprowadzona symulacja podwyższonego ciśnienia metodami DFT zoptymalizowanych struktur pozwoliła na ustalenie, że kryształ AmNaCr jest najbardziej podatny na ściskanie w kierunku osi c , co powoduje skrócenie najsłabszego wiązania wodorowego. Uzyskane wyniki porównano z dostępnymi danymi literaturowymi dla analogu $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ (AmZn), w którym występuje przemiana fazowa indukowana temperaturą.¹⁸ Obliczone energie wiązań wodorowych dla związków AmNaCr i AmNaAl są znacznie większe niż dla AmZn, co powoduje zmniejszenie rozmiaru luki oraz prowadzi do braku przemiany fazowej wynikającej ze zmiany orientacji kationów Am^+ . Obliczone parametry tolerancji (ang. *tolerance factor*) struktur perowskitowych są znacznie mniejsze dla analogów heterometalicznych i wskazują na większe niedopasowanie strukturalne, ograniczające ruchy kationów Am^+ .

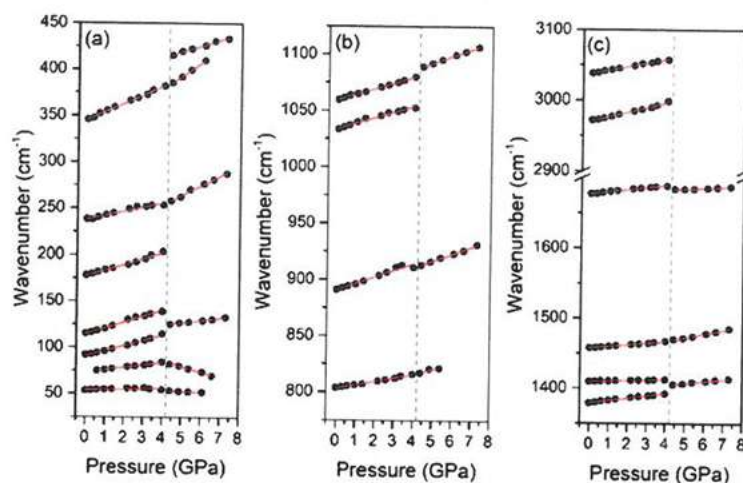


Rys. 10 Przesunięcia pasm Ramana kryształu AmNaCr pod wpływem ciśnienia (H4)

Kolejne badania ciśnieniowe prowadzono nad związkiem $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][\text{Na}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ (ImNaCr) w pracy H2. W temperaturze pokojowej ImNaCr występuje w symetrii jednoskośnej, w grupie przestrzennej $P2_1/n$, w której kationy Im^+ stabilizowane są w lukach przez wiązania wodorowe typu $\text{NH}\cdots\text{O}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{O}$. Po raz pierwszy pokazano, że zmiana jonów Cr^{3+} na jony Al^{3+} powoduje zmianę symetrii na $P2_1/n$ dla ImNaAl. Wiąże się ona z podwojeniem komórki elementarnej, co również wpływa na zmianę właściwości fononowych oraz podwojenie ilości oczekiwanych pasm na widmach Ramana oraz IR. Wysokociśnieniowe badania rozpraszania Ramanowskiego pozwoliły na znalezienie dwóch strukturalnych przemian fazowych (Rys. 11). Pierwsza, obserwowana w zakresie 0.4–1.1 GPa, jest analogiczna do przemiany strukturalnej obserwowanej dla AmNaCr przy 0.5 GPa i związana jest ze zniekształceniem szkieletu polimeru koordynacyjnego. Druga, przy 4 GPa, związana jest częściową i odwracalną amorfizacją struktury krystalicznej.

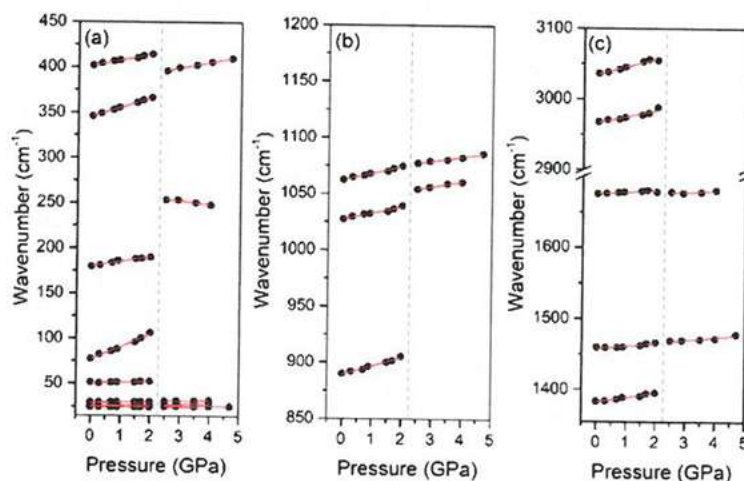


Rys. 11 Przesunięcia pasm Ramana kryształu ImNaCr pod wpływem ciśnienia (H2)



Rys. 12 Przesunięcia pasm Ramana kryształu DMANaCr pod wpływem ciśnienia (H1)

Ponieważ dla DMAKCr zachodzi przemiana strukturalna indukowana temperaturą, a dla jego analogu DMANaCr nie, podjęto próbę dokładnego zrozumienia obserwowanych różnic w stabilności struktur i wykonano badania rozpraszania Ramana pod zwiększonym ciśnieniem, o czym traktuje praca H1. W przypadku analogu sodowego znaleziono transformację strukturalną w zakresie 4.0–4.4 GPa (Rys. 12) a w przypadku analogu potasowego przy znacznie niższym ciśnieniu, pomiędzy 2.0 i 2.5 GPa (Rys. 13). Stwierdzono, że mechanizm obu przemian jest podobny, a zachodząca przemiana wynika ze zmian strukturalnych szkieletu połączonych ze znaczą kompresją kationów DMA⁺.

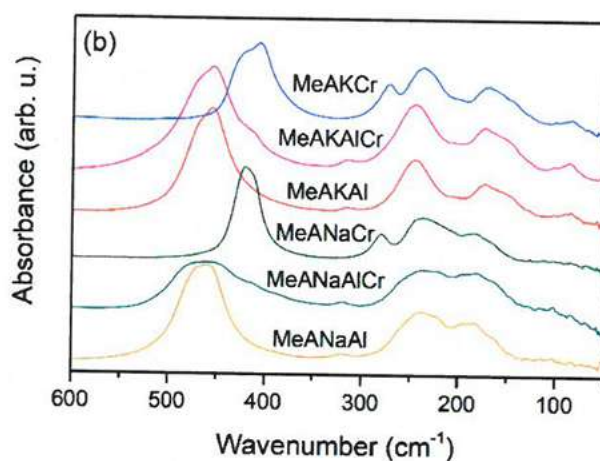


Rys. 13 Przesunięcia pasm Ramana kryształu DMAKCr pod wpływem ciśnienia (H1)

Symulacja podwyższonego ciśnienia dla DMANaCr przy użyciu metod DFT pozwoliła określić, że najsilniejsza kompresja tego kryształu występuje wzdłuż osi trójkrotnej, co powoduje minimalną zmianę wiązań wodorowych pomiędzy szkieletem a kationami DMA⁺. Obliczone energie wiązań wodorowych oraz objętości luki przypadające na kation rosną w szeregu: DMAZn, DMANaCr, DMAKCr, co przypisano wzrostowi siły wiązania jonowego metal-tlen. Obliczone parametry tolerancji są dla wszystkich związków wysokie i wskazują na mniejszą możliwość ruchów orientacyjnych, przy czym luka w sieci DMAKCr jest największa. Największą elastyczność szkieletu

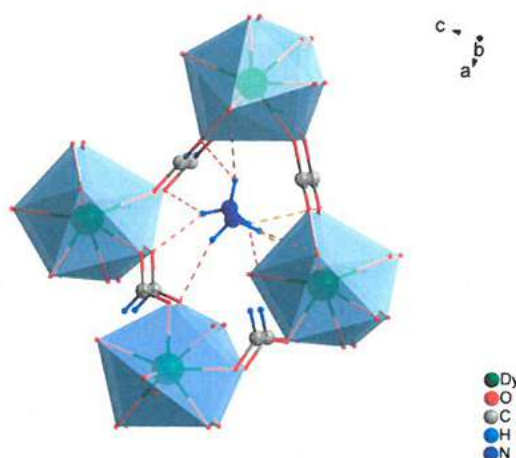
DMAKCr potwierdzono również najwyższą obliczoną entropią wibracyjną. W pracy **H1** podsumowano wyniki ciśnieniowe Ramana i stwierdzono, że dla każdego kationu zastąpienie dwuwartościowych jonów metali w sieci mieszaniną jonów Na^+ i Cr^{3+} prowadzi do destabilizacji struktury. Wśród związków heterometalicznych stabilność rośnie w szeregu kationów: Am^+ , Im^+ oraz DMA^+ .

4.3.5. Związki heterometaliczne niewykazujące obecności strukturalnych przemian fazowych



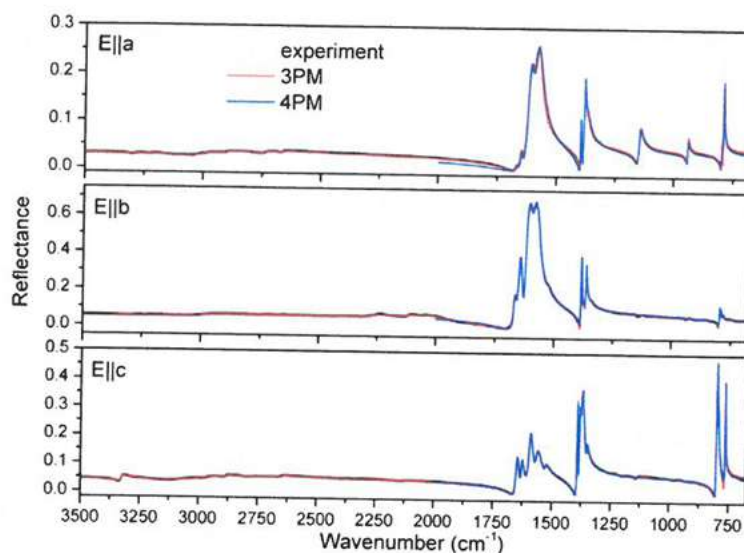
Rys. 14 Widma dalekiej podczerwieni polimerów z kationem MeA^+ (H3)

Praca **H3** traktuje o podgrupie związków z kationem MeA^+ o ogólnym składzie $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}^{\text{I}}_{0.5}\text{M}^{\text{III}}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$, $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}^+, \text{K}^+$ oraz $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$. Wszystkie krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$, przy czym struktura MeANaAl bardzo nieznacznie różni się od pozostałych pozycjami jonów trójwartościowych. Brak strukturalnych przemian fazowych indukowanych temperaturą wyjaśniono średnią siłą wiązań wodorowych oraz obliczonymi parametrami tolerancji. Ustalono, że luki w sieci polimeru są zbyt małe, by mogły nastąpić ruchy orientacyjne kationów MeA^+ . Dzięki danym strukturalnym obliczono objętości i deformację poszczególnych ośmiościanów w badanych strukturach krystalicznych i stwierdzono, że ich zniekształcenie rośnie w szeregu: NaO_6 , KO_6 , CrO_6 oraz AlO_6 . Wykonano analizę właściwości fononowych tych związków w oparciu o teorię grup oraz zaproponowano przypisania do obserwowanych pasm IR (Rys. 14) oraz Ramana.

Rys. 15 Kation HYD^+ w luce sieci HYDDy (H8)

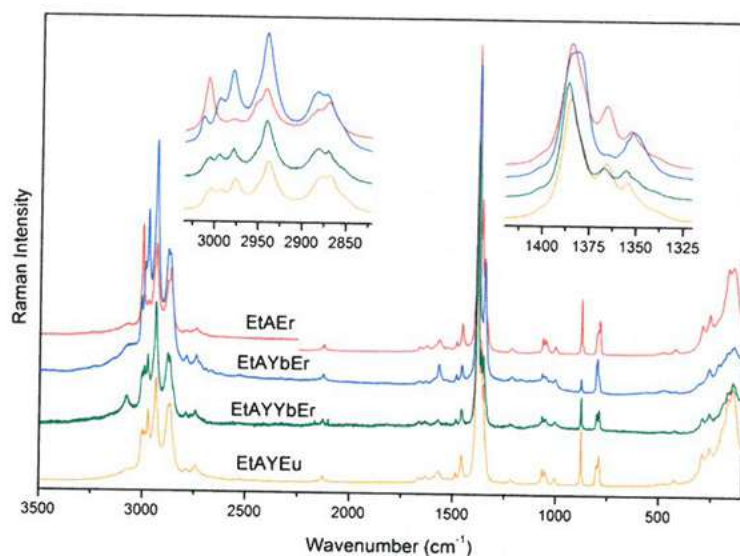
4.3.6. Związki oparte na jonach lantanowców

Polimery koordynacyjne oparte na jonach ziem rzadkich oraz jonach Y^{3+} badano w pracach **H7–H9**. Praca **H9** traktuje o właściwościach dwóch nowych polimerów koordynacyjnych opartych na jonach Dy^{3+} o składach: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Dy}(\text{HCOO})_4$ (DMADy) (Rys. 2) oraz $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Dy}(\text{HCOO})_4$ (HYDDy). Badania rentgenowskie pokazały, że oba krystalizują w polarnych grupach przestrzennych, $Pna2_1$ (DMADy) i $Pca2_1$ (HYDDy). Ich polarny charakter wynika głównie z trwałych momentów dipolowych na kationach DMA^+ oraz HYD^+ , przy czym szkielet w HYDDy ma również symetrię polarną. Wykonano analizę właściwości fononowych jak również obliczono liczbę drgań dla obu związków w oparciu o teorię grup oraz wykonane diagramy korelacyjne. Zaproponowano dokładne przypisania pasm do odpowiednich ruchów atomów w sieci krystalicznej oraz symetrię pasm na podstawie zmierzonych polaryzacyjnych widm Ramana. Szczególną uwagę poświęcono drganiu rozciągającemu wiązania N–N w kationie HYD^+ , które jest bardzo czułe na zmiany koordynacji. Dzięki jego położeniu ustalono, że cząsteczka hydrazyny w lukach jest pojedynczo protonowana.



Rys. 16 Widma odbiciowe IR monokryształu HYDDy oraz wyniki ich fitowania modelem trój (3PM) oraz czteroparametrowym (4PM) (H8)

W pracy **H8** szczegółowym badaniom fononowym poddano trzy związki, HYDDy (Rys. 15), HYDEr oraz HYDY. W celu potwierdzenia przypisania pasm w pracy **H9** przeprowadzono obliczenia widma IR oraz Ramana metodą DFT dla obojętnej cząsteczki hydrazyny oraz kationu HYD^+ w przybliżeniu harmonicznym oraz anharmonicznym. Dzięki temu wskazano drgania oraz odpowiadające im pasma na widmach najbardziej wrażliwych na koordynację protonu i tworzenie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Obliczenia dowiodły również silnie anharmonicznej natury pasma rozciągającego N–H. Dla monokryształu HYDDy zmierzono widma IR techniką odbiciową przy różnych orientacjach i analizowano je różnymi modelami tj. modelem czteroparametrowym i trójparametrowym (Rys. 16) oraz transformacją Kramersa-Kroniga. Dla każdego modelu wyznaczono energie fononów LO, TO, rozszczepienie LO–TO oraz siłę poszczególnych oscylatorów. Model trójparametrowy pozwolił określić również współczynniki tłumienia fononów TO, natomiast model czteroparametrowy współczynniki tłumienia zarówno dla fononów TO oraz LO. Porównanie wyników pozwoliło ustalić, że model Kramersa-Kroniga jest szybki, łatwy, ale najmniej dokładny. Model trójparametrowy nie daje pełnej informacji, ale analiza z jego pomocą jest znacznie łatwiejsza niż przy zastosowaniu modelu czteroparametrowego i jest wystarczająca do opisu właściwości oscylatorów badanych polimerów koordynacyjnych.

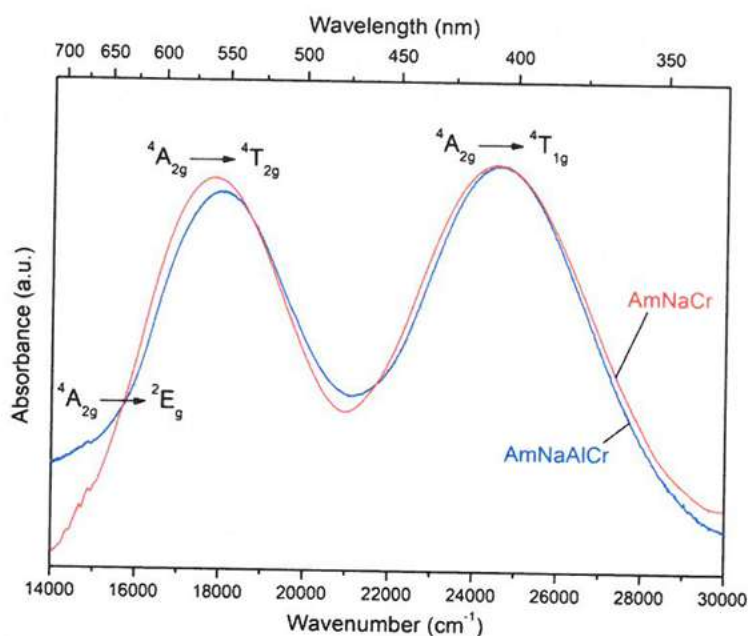
Rys. 17 Widma Ramana luminoforów z kationem EtA⁺ (H7)

Praca **H7** przedstawia właściwości polimerów koordynacyjnych zawierających kationy EtA⁺ w lukach: [CH₃CH₂NH₃]Er(HCOO)₄ (EtAEr), [CH₃CH₂NH₃]Y_{0.92}Eu_{0.08}(HCOO)₄ (EtAYEu), [CH₃CH₂NH₃]Y_{0.91}Yb_{0.07}Er_{0.02}(HCOO)₄ (EtAYbEr) oraz [CH₃CH₂NH₃]Yb_{0.80}Er_{0.20}(HCOO)₄ (EtAYbEr). Przeprowadzone badania metodami rentgenowskimi dowiodły, że wszystkie związki są izostrukturalne i krystalizują w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *P*2₁ w układzie jednoskośnym. Przeprowadzono analizę widm IR oraz Ramana (Rys. 17) w oparciu o diagramy korelacyjne oraz teorię grup. Zaproponowano przypisania pasm do poszczególnych ruchów w sieci krystalicznej oraz przeanalizowano dokładne zależności położenia pasm od składu chemicznego polimeru koordynacyjnego. Na widmach rozproszonego odbicia w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) oddzielono pasma elektronowe od nadtonów przejść oscylacyjnych pochodzących od szkieletu poszczególnych polimerów koordynacyjnych.

4.3.7. Właściwości luminescencyjne jonów Cr³⁺

Właściwości luminescencyjne jonów Cr³⁺ badano w pracach **H2–H5** oraz **H11**. Aby zrozumieć wpływ siły pola krystalicznego na emisję jonów Cr³⁺, przygotowano każdorazowo próbki pełnokoncentracyjne o składzie [A][M^I_{0.5}Cr_{0.5}(HCOO)₃], A=EtA⁺, DMA⁺, Im⁺, Am⁺, MeA⁺, M^I=Na⁺, K⁺ oraz takie, w których stężenie molowe jonów Cr³⁺ wynosiło 5 % w stosunku do optycznie nieaktywnych jonów Al³⁺, tzn. o składzie [A][M^I_{0.5}Al_{0.475}Cr_{0.025}(HCOO)₃], M^I=Na⁺, K⁺ oraz M^{III}=Al³⁺, Cr³⁺. Dla wszystkich związków wykonano pomiary rozproszonego odbicia (jedynie dla związków EtANaCr oraz EtANaAlCr wykonano widma wzbudzenia) w celu obliczenia parametrów pola krystalicznego (Dq) oraz parametrów Racaha (B, C) a także określenia siły pola krystalicznego we wszystkich badanych polimerach. Jony Cr³⁺ w związkach z kationem Am⁺, badane w pracy **H4**, znajdują się w silnym polu krystalicznym (Dq/B=2.43 dla AmNaCr oraz 2.55 dla AmNaAlCr) (Rys. 18). Stabilność temperaturowa emisji została zbadana przy użyciu temperaturowych widm emisji. Ustalono, że w pełnokoncentracyjnej próbce ważną rolę odgrywają pary chromu Cr–Cr generujące częściowo procesy niepromieniste a w najniższej temperaturze obserwuje się przejścia wibronowe.

Wraz ze wzrostem temperatury rośnie energia fononów, co również powoduje niepromieniste transfery energii. Potwierdzono, że poziom 2E_g leży niżej niż poziom $^4T_{2g}$ i że różnica energii pomiędzy nimi jest niewielka. Pomiary czasu zaniku luminescencji potwierdzają udział niepromienistych transferów energii w przypadku AmNaCr.

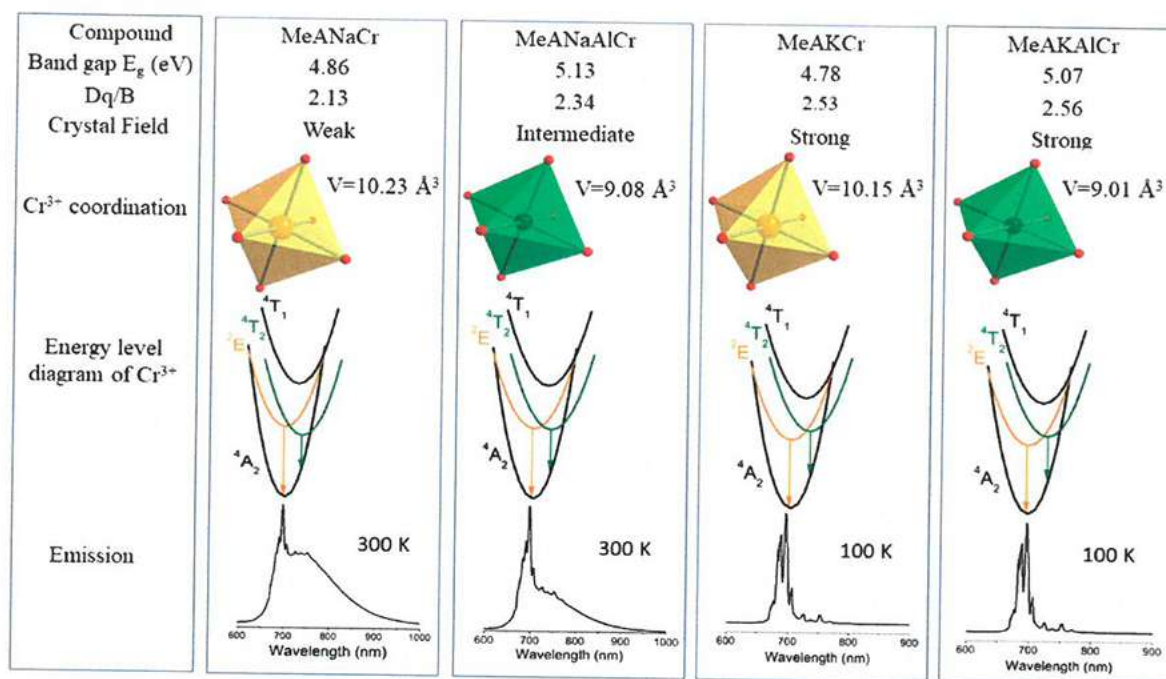


Rys. 18 Widma rozproszonego odbicia kryształów AmNaCr oraz AmNaAlCr (H4)

W pracy **H3** badano właściwości luminescencyjne dla polimerów z kationem MeA^+ , który jest większy (217 pm)¹⁹ niż kation Am^+ (146 pm). W przypadku pełnokoncentracyjnej próbki (MeANaCr) obliczony parametr Dq/B znacznie się obniża (2.13) i charakteryzuje jony Cr^{3+} w średnim polu krystalicznym. Rozcieńczenie jonów chromu w matrycy glinowej powoduje wzrost siły pola do wartości 2.34. Zastąpienie jonów Na^+ jonami K^+ wyraźnie wpływa na dalsze zwiększenie parametru Dq/B (2.53 dla MeAKCr oraz 2.56 dla MeAKAlCr), co odpowiada silnemu polu krystalicznemu (Rys. 19). Badania stabilności wygaszania emisji pozostają w zgodności z uzyskanymi wartościami. Niższa emisja dla próbek MeANaCr oraz MeAKCr związana jest z wygaszaniem koncentracyjnym, przy czym należy zauważyć, że badane polimery koordynacyjne stanowią wyjątek, gdyż w matrycach nieorganicznych wygaszanie to jest już bardzo silne dla bardzo małych stężeń jonów Cr^{3+} (rzędu kilku procent). Dlatego też badane trójwymiarowe polimery koordynacyjne oparte na ligandzie mrówczanowym zostały zaproponowane jako materiały do termometrii luminescencyjnej. Wykazują one silne zmiany właściwości emisyjnych w zależności od temperatury, co **predysponuje je** do pomiarów temperatury w zakresie 225–400 K.

Dalsze zwiększenie kationu organicznego do 258 pm (praca **H2**, kation Im^+) praktycznie nie powoduje zmniejszenia siły pola krystalicznego w polimerze pełnokoncentracyjnym ($Dq/B=2.13$), natomiast powoduje jej obniżenie w polimerze z rozcieńczonymi jonami Cr^{3+} (ImNaAlCr). Zauważono empiryczną zależność pomiędzy rozmiarem kationu a siłą pola krystalicznego w przypadku matryc z rozcieńczonymi jonami Cr^{3+} . Ustalono, że trend ten jest zaburzony dla próbek pełnokoncentracyjnych ze względu na konkurujące niepromieniste transfery energii spowodowane zbyt małymi odległościami pomiędzy jonami chromu. Temperaturowe zależności emisji (Rys. 20)

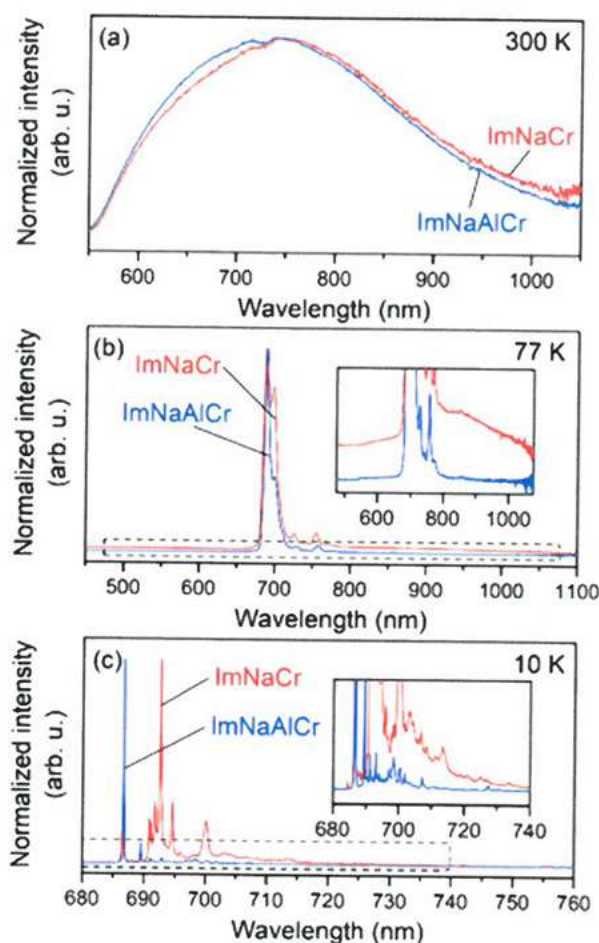
oraz pomiary czasów zaniku luminescencji potwierdzają obecność niepromienistych transferów energii przy większym stężeniu jonów Cr^{3+} .



Rys. 19 Porównanie właściwości jonów Cr^{3+} w polimerach koordynacyjnych z kationem MeA^+ (H3)

Właściwości optyczne polimerów z największymi kationami, DMA^+ (272 pm) oraz EtA^+ (274 pm), badano w pracach **H5** oraz **H11** i porównano z danymi literaturowymi dla DMANaCr .¹¹ Ustalono, że w przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla kationu MeA^+ , zastąpienie jonów Na^+ większymi jonami K^+ w analogach z kationem DMA^+ powoduje niewielkie zmniejszenie siły pola krystalicznego. Wskazano również fonony jako przyczynę silnego wygaszania emisji DMAKCr w temperaturze pokojowej.

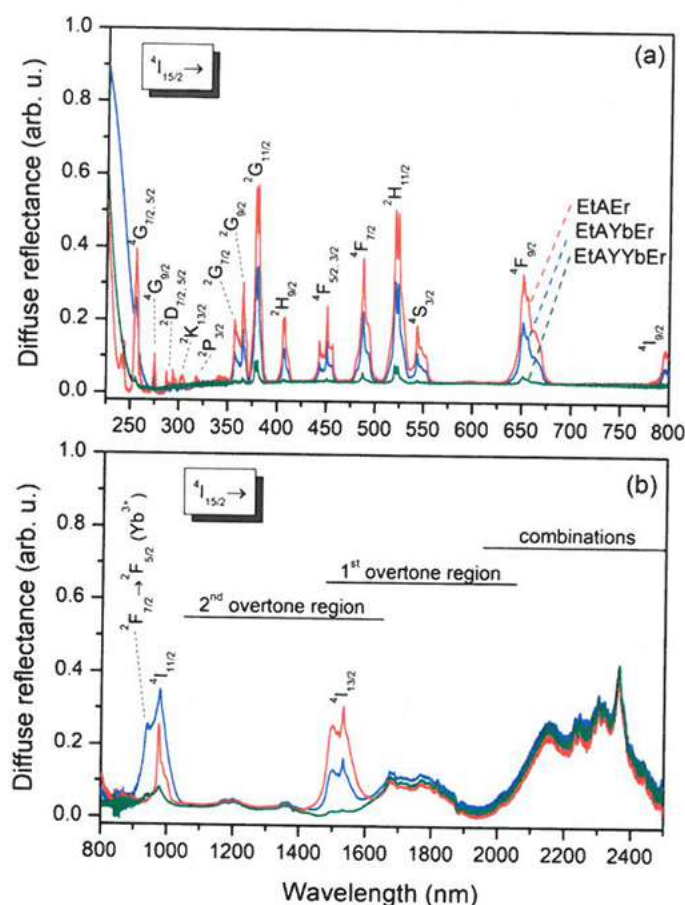
Dla związków z kationem EtA^+ siła pola krystalicznego jest praktycznie niezmienna w przypadku próbki stężonej (EtANaCr), rozcieńczonej (EtANaAlCr) oraz z jonami K^+ w sieci (EtAKCr), natomiast nieco niższa niż w przypadku DMANaCr . Pomimo tego wskazano podobne jak wcześniej mechanizmy, powodujące wygaszanie intensywności emisji dla próbek o wyższym stężeniu jonów Cr^{3+} . Pomiary zaniku czasu luminescencji potwierdzają niepromieniste mechanizmy transferu energii par Cr-Cr w próbkach EtANaCr oraz EtAKCr .



Rys. 20 Widma emisji ImNaCr oraz ImNaAlCr mierzone w 300 K (a), 77 K (b) oraz 10 K (c) (H2)

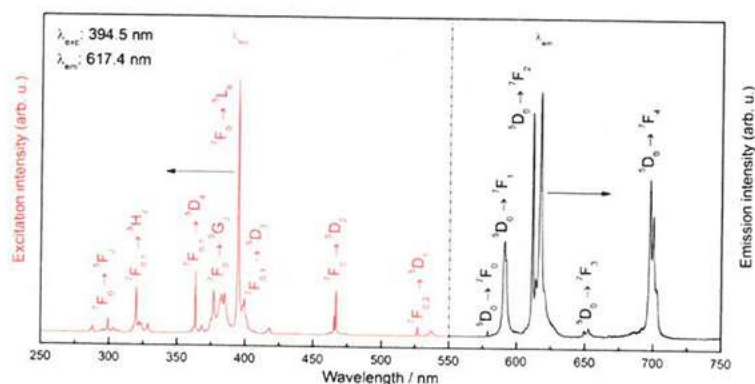
4.3.8. Właściwości luminescencyjne jonów ziem rzadkich

Luminescencję opartą na jonach lantanowców (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} oraz Yb^{3+}) w trójwymiarowych sieciach mrówczanowych badano w pracach **H7** oraz **H9**. W pracy **H7** podjęto próbę zarejestrowania konwersji energii w górę dla związków zawierających mieszaninę jonów Er^{3+} oraz Yb^{3+} . W tym celu wykonano porównanie widm rozproszonego odbicia związku EtAEr (Rys. 21) oraz związków z mieszaniną jonów ziem rzadkich, EtAYbEr oraz EtAYbEr. Wykazano, że przy około 980 nm jony Yb^{3+} powodują wzmocnienie przejścia $^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ jonów Er^{3+} . Wpływ jonów Yb^{3+} na przejście $^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} przy około $1.54 \mu\text{m}$ studiowano za pomocą pomiarów emisji przy wzbudzeniu 975 nm. Zwiększenie stężenia jonów erbu powoduje poszerzenie pasm, co przypisano populacji poziomów Starka w temperaturze pokojowej. Nie zaobserwowano konwersji energii w górę, ale emisja jonów Er^{3+} w polimerach koordynacyjnych jest możliwa nawet przy dużych stężeniach ze względu na dużą odległość $\text{Er}^{3+} \cdots \text{Er}^{3+}$.



Rys. 21 Widma rozproszonego odbicia luminoforów z kationem EtA⁺ w zakresie UV-Vis (a) oraz NIR (b) (H7)

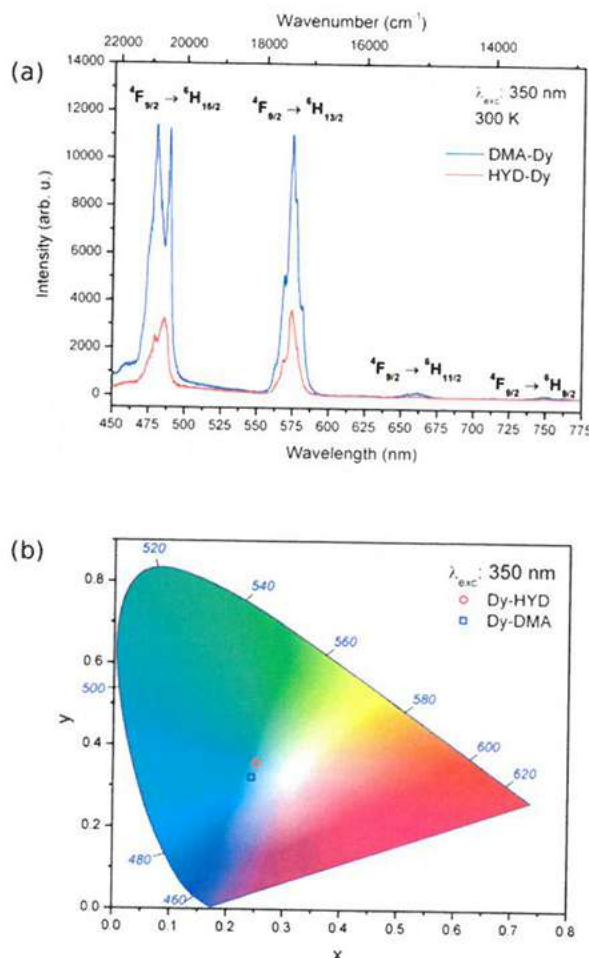
Emisję jonów Eu^{3+} wykorzystano do analizy właściwości strukturalnych. W tym celu zmierzono widma wzbudzenia oraz widma emisji (Rys. 22), które dowiodły, że jony te zajmują wyłącznie jedną pozycję w sieci krystalicznej o symetrii C_1 . Ustalono, że wymiana energii nie występuje pomiędzy jonami Eu^{3+} a innymi jednostkami strukturalnymi w EtAYEu . Zarejestrowana luminescencja tego związku ma barwę pomarańczową, a zarejestrowany czas zaniku luminescencji (rzędu milisekund) dowodzi, że emisja następuje wyłącznie z poziomu $^5\text{D}_0$ bez dodatkowych procesów nieradiacyjnych.



Rys. 22 Widmo wzbudzenia oraz emisji EtAYEu (**H7**)

W pracy **H9** badano właściwości emisyjne jonów Dy^{3+} w monokryształach DMADy oraz HYDDy. Wykazano, że intensywność emisji polimeru DMADy jest niezwykle wysoka już w temperaturze pokojowej. Przypisano to dużej odległości pomiędzy jonami Dy^{3+} , która utrudnia nieradiacyjne procesy konkurencyjne. Oba związki wykazują niemalże białą barwę emisji (Rys. 23). Zmierzone czasy zaniku luminescencji potwierdzają wyłącznie jedną pozycję jonów Dy^{3+} w sieciach DMADy oraz HYDDy i wskazują na brak dodatkowych transferów energii zmniejszających wydajność luminescencji. Wydajność kwantową HYDDy oszacowano na 22.1%. Obserwowana intensywność emisji DMADy jest dużo wyższa, ale nie było możliwe oszacowanie jej wartości.

Cienkie monokrystały HYDDy zostały poddane bardziej szczegółowej analizie ze względu na morfologię umożliwiającą pomiary absorpcyjne. Dokonano szczegółowego przypisania przejść oraz, stosując teorię Judda-Ofelta, wyznaczono siły oscylatorów odpowiednich przejść dipoli elektrycznych. Wyznaczono parametry czułości i intensywności przejść charakteryzujące wpływ matrycy na właściwości spektroskopowe, spektroskopowy współczynnik jakości (ang. *spectroscopic quality factor*), prawdopodobieństwo przejść radiacyjnych i inne.



Rys. 23 Porównanie intensywności luminescencji DMADy oraz HYDDy (a) oraz diagram chromatyczności (b) (**H9**)

4.3.9. Podsumowanie i omówienie wykorzystania

Badane trójwymiarowe polimery koordynacyjne oparte na ligandzie mrówczanowym są tzw. materiałami multifunkcjonalnymi, które ze względu na skład pozwalają na połączenie właściwości elektrycznych, dielektrycznych oraz luminescencyjnych. W pracach **H1–H12** zaprezentowano spektrum tych cech oraz badano wpływ czynników strukturalnych i bodźców zewnętrznych (temperatura i ciśnienie) na ww. właściwości. Szczególną uwagę poświęcono związkom wykazującym przemiany fazowe typu porządek-nieporządek, gdyż bardzo często to one determinują możliwość wystąpienia porządku typu ferroicznego związanego z brakiem środka symetrii. Wykazano, że EtANaFe oraz jego analogi z jonami Cr^{3+} i Al^{3+} są fazami polarnymi i ferroelektrycznymi już w temperaturze pokojowej, dlatego mogą znaleźć zastosowanie w przyszłości jako inteligentne materiały elektryczne. Obecność jonów optycznie czynnych w strukturze pozwala na współistnienie luminescencji. Przedstawione związki są świetnymi kandydatami do zastosowań, ponieważ w tego typu polimerach koordynacyjnych wygaszanie koncentracyjne jest zminimalizowane poprzez odpowiednio długie odległości pomiędzy centrami optycznymi oraz brak przekazywania energii z i do liganda czy kationu organicznego. Ze względu na silne zmiany emisji w funkcji temperatury zaproponowano wykorzystać badane polimery koordynacyjne z jonami Cr^{3+} jako termometry luminescencyjne.

W cyklu prac **H1–H12** pokazano, że wszystkie z wyżej wymienionych właściwości mogą być łatwo modyfikowane poprzez substytucję elementów strukturalnych. Wykazano to za pomocą szeregu współczesnych metod fizykochemicznych (oraz metod obliczeniowych) służących do badania ciała stałego. Zaprezentowane badania pozwoliły na zrozumienie mechanizmów przemian fazowych indukowanych temperaturą i ciśnieniem. Pełne zrozumienie wpływu struktury na właściwości strukturalne, fononowe, elektryczne oraz emisyjne pozwoli na projektowanie materiałów o pożądanych właściwościach do konkretnych potrzeb i zastosowań.

4.3.10. Cytowana literatura

- 1 P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10450–10451
- 2 P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13625–13627
- 3 Y. Tian, A. Stroppa, Y.-S. Chai, P. Barone, M. Perez-Mato, S. Picozzi, Y. Sun, *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, 2015, **9**, 62–67
- 4 M. Mączka, A. Gągor, B. Macalik, A. Pikul, M. Ptak, J. Hanuza, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 457–467
- 5 M. Mączka, A. Ciupa, A. Gągor, A. Sieradzki, A. Pikul, B. Macalik, M. Drozd, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5260–5268
- 6 A. Stroppa, P. Jain, P. Barone, M. Marsman, J. M. Perez-Mato, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, S. Picozzi, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 5847–5850
- 7 D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 18126–18130
- 8 M. Mączka, A. Sieradzki, B. Bondzior, P. Dereń, J. Hanuza, K. Hermanowicz, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 9337–9345

- 9 D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, Y. Zhang, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. D. Huang, T. Nakamura, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 11947–11951
- 10 M. Mączka, A. Gągor, M. Ptak, W. Paraguassu, T. A. Da Silva, A. Sieradzki, A. Pikul, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2264–2275
- 11 M. Mączka, B. Bondzior, P. Dereń, A. Sieradzki, J. Trzmiel, A. Pietraszko, J. Hanuza, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6871–9
- 12 P. Samarasekera, X. Wang, W. Kaveevivitchai, A. J. Jacobson, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 1119–1128
- 13 A. Rossin, G. Giambastiani, M. Peruzzini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6962–6968
- 14 X. Ma, J. Tian, H.-Y. Yang, K. Zhao, X. Li, *J. Solid State Chem.*, 2013, **201**, 172–177
- 15 B. Liu, H.-B. Zheng, Z.-M. Wang, S. Gao, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5285–5288
- 16 M. Mączka, B. Bondzior, P. Dereń, A. Sieradzki, J. Trzmiel, A. Pietraszko, J. Hanuza, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 6871–6879
- 17 M. Mączka, A. Pietraszko, L. Macalik, A. Sieradzki, J. Trzmiel, A. Pikul, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 17075–17084
- 18 M. Mączka, P. Kadłubański, P. T. C. Freire, B. Macalik, W. Paraguassu, K. Hermanowicz, J. Hanuza, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9615–9624
- 19 G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4712–4715

5. Omówienie wybranych pozostałych osiągnięć naukowych

5.1. Dorobek naukowy w liczbach

Indeks Hirsha (wg WoS ^b):	18
Liczba wszystkich publikacji:	93
Sumaryczny IF ^a wszystkich publikacji (wg JCR ^c):	281,065
Sumaryczna liczba cytowań (wg WoS ^b):	996
Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań (wg WoS ^b):	882
Liczba projektów badawczych:	2 (kierownik) + 5 (wykonawca)
Liczba konferencji (aktywny udział):	4 (wystąpienia) + 13 (postery)

Szczegółowe informacje na temat dorobku naukowego znajdują się w **Załączniku nr 4**.

5.2. Okres przed zdobyciem stopnia naukowego doktora

W latach 2009–2013 moje zainteresowania naukowe skupiały się wokół związków multiferroicznych, tj. takich, w których współwystępują co najmniej dwa uporządkowania typu ferroicznego w tej samej fazie. Związkami, którym poświęciłem najwięcej uwagi, były MnWO₄ oraz spinel CoCr₂O₄. Stanowiły one tematykę mojej rozprawy doktorskiej. W przypadku MnWO₄ podjąłem się próby wyjaśnienia powstawania zjawiska multiferroizmu oraz określiłem wpływ

^cJournal Citation Reports

domieszkowania wybranych jonów metali przejściowych na występowanie i zakres temperaturowy faz z różnym typem porządkowania magnetycznego. Określiłem właściwości strukturalne i fononowe domieszkowanych materiałów, zarówno w formie monokrystalicznej oraz nanokrystalicznych proszków składających się z krystalitów o różnej morfologii (prace **P5**, **P6**, **P9**, **P10**, **P12^d**). W przypadku drugiego materiału, nanokrystalicznego CoCr_2O_4 , próbowałem znaleźć dowody na istnienie porządku multiferroicznego w nanokrystalach, zrozumieć mechanizm jego powstawania oraz określić wpływ wybranych jonów metali na ich właściwości magnetyczne oraz fononowe i strukturalne. Stanowią o tym prace **P17**, **P18** oraz **P30**. Równolegle uczestniczyłem w badaniach spektroskopowych nad multiferroikiem $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ (**P7**).

W latach 2009–2013 aktywnie uczestniczyłem w pracy badawczej zespołu kierowanego przez prof. dr hab. Jerzego Hanuzy nad wieloma innymi materiałami tlenkowymi. Były to m. in. wolframiany (**P1**, **P22**), molibdeniany (**P19**, **P21**), niobany (**P2**), pirochlory (**P3**), germaniany (**P4**), krzemiany (**P11**), spinele (**P20**) oraz inne (**P8**, **P14**). W tym czasie specjalizowałem się w metodach syntezy materiałów mono-, poli- oraz nanokrystalicznych oraz sposobach badania ich właściwości stosując wiele specjalistycznych metod, w tym pomiarów widm odbiciowych IR, widm temperaturowych, widm ATR, widm Ramana w komorze ciśnieniowej, widm Ramana w świetle spolaryzowanym, widm Brillouina, widm w funkcji temperatury, itd. Do analizy stosowałem również metody obliczeniowe.

Poza klasycznymi materiałami nieorganicznymi uczestniczyłem również w badaniach spektroskopowych materiałów pochodzenia biologicznego, włókien lnu (**P13**, **P15**) oraz ludzkiej skóry (**P16**, **P80**).

5.3. Okres po zdobyciu stopnia naukowego doktora

Od 2014 roku należę do grupy badawczej prof. dr hab. Mirosława Mączki. Jest to okres, kiedy rozpoczęliśmy badania nad polimerami koordynacyjnymi typu MOF (ang. *metal-organic frameworks*) opartych na jonach mrowczanowych. Zainteresowanie tymi materiałami pojawiło się, ponieważ dla niektórych z nich znaleziono właściwości multiferroiczne. Wiele z nich ma związek ze strukturalnymi przemianami fazowymi typu porządek-nieporządek. Ponieważ spektroskopia IR oraz Ramana dostarczają wiele informacji na temat dynamiki przemian fazowych, zsyntezowaliśmy oraz wyjaśniliśmy wiele mechanizmów przemian fazowych w tego typu związkach analizując pomiary widm oscylacyjnych w funkcji temperatury i/lub ciśnienia. Spośród ogromnej liczby zbadanych trójwymiarowych mrowczanowych polimerów koordynacyjnych najwięcej uwagi poświęciliśmy związkowi o strukturze typu perowskitu (**P28**, **P29**, **P35**, **P49**, **P52**, **P55**, **P59**, **P65**). Badania nad tymi materiałami skupiały się wokół wyjaśnienia mechanizmów występujących strukturalnych przemian fazowych i ich wpływu na właściwości strukturalne, dielektryczne, ferroelektryczne, itp. Najistotniejsze wyniki zawarte są w pracach **P28** oraz **P55**, w których zaprezentowaliśmy nowe materiały multiferroiczne, ulegające przemianom fazowym typu porządek-nieporządek. Praca **P28** traktuje o związkach z kationem DMA^+ (również w formie deuterowanej, dDMA^+) o ogólnym wzorze $[\text{DMA}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$, w którym $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Mn^{2+} . Udowodniliśmy, że obserwowana przemiana pierwszego rodzaju typu porządek-nieporządek przy ok. 190 K następuje do fazy ferroelektrycznej,

^dPełna lista publikacji znajduje się w Załączniku nr 4.

a poniżej 40 K współistnieje z ferromagnetycznym porządkiem. W pracy **P55** opisaliśmy związki opisane wzorem $[mHYD][M(HCOO)_3]$, gdzie $mHYD^+$ oznacza kation metylohydrazyniowy oraz $M = Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$. Wszystkie analogi przechodzą dwie przemiany fazowe, przy czym faza występująca w temperaturze pokojowej jest fazą polarną i ferroelektryczną, co bezpośrednio potwierdzono pomiarami prądu piroelektrycznego. W niskich temperaturach następuje transformacja do innej polarnej fazy, w której obserwowany jest również porządek magnetyczny.

Innymi przykładami badanych mrówczanowych polimerów koordynacyjnych są struktury chiralne (**P31**), związki o strukturze nikolitu (**P47, P79**) oraz struktury heterometaliczne z jonami dwu i trójwartościowymi (**P40, P46**).

W ostatnim czasie skupiliśmy się również nad polimerami koordynacyjnymi opartymi na innych ligandach, tj. anionie azydkowym (**P76**) oraz dicyjanoamidowym (**P61, P78**). Związki z ostatnim z kationów ze względu na duży rozmiar liganda stabilizują powstawanie dużych luk. Prowadzi to do współistnienia nieporządku kationów w lukach oraz samych ligandów jak również sekwencji kilku strukturalnych przemian fazowych. W ostatnim czasie pokazaliśmy rzadkie zjawisko występowania dwóch odmian polimorficznych dla $[(C_3H_7)_4N][Cd(N(CN)_2)_3]$, dwu- (2D) i trójwymiarowej (3D) oraz rekonstrukcyjnej przemiany fazowej ze struktury 2D do 3D w 380 K.

Poza polimerami koordynacyjnymi znaczną część mojej działalności naukowej stanowią badania nad materiałami nieorganicznymi. Od zakończenia studiów doktorskich kontynuuję badania za pomocą spektroskopii IR oraz Ramana nad wieloma typami materiałów tlenkowych, m. in. nad fosforanami (**P27, P32, P38, P39, P45, P51, P56, P77**), molibdenianami (**P23, P41**), wolframianami (**P26, P66, P69**), cyrkonianami i hafnianami (**P25, P36, P42, P57, P70**), żelazianami (**P37**), boranami (**P44**), tytanianami (**P73**), spinelami (**P24, P34**) oraz innymi związkami (**P33, P43, P48, P50, P64, P71, P72, P74**). Uczestniczyłem również w badaniach strukturalnych, fononowych i optycznych kompleksów jonów lantanowców oraz metali przejściowych z ligandami organicznymi (**P53, P54, P60, P63, P67, P68, P75**).

We współpracy z pracownikami Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu oraz Politechniki Wrocławskiej pogłębiam swoje zainteresowania wokół zastosowania spektroskopii oscylacyjnej w badaniach materiałów pochodzenia biologicznego i białek (**P62, P81**).