

Związki typu MOF są to połączenia metaloorganiczne, w których anion (najczęściej mrowczanowy) tworzy stabilny szkielet z kationami metalu. W szkielecie tym, w odpowiedniej wielkości wolnych przestrzeniach znajdują się kationy organiczne, które kompensują ładunek ujemny szkieletu. Mnogość różnorodności kationów metali, reszt organicznych oraz anionów tworzących szkielet pozwala na manipulowanie właściwościami otrzymywanego materiału poprzez ich kombinację oraz uzyskiwanie szkieletów o różnej stabilności. W ostatnich latach zainteresowanie tego typu związkami wzrosło ze względu na ich ciekawe właściwości oraz interesujące potencjalne zastosowania. Związki typu MOF nazywane są czysto materiałami multifunkcyjnymi, ponieważ czysto występuje w nich kilka fizycznych zjawisk jednocześnie. Należy tu wymienić przede wszystkim właściwości magnetyczne, elektryczne, strukturalne, luminescencyjne (luminescencja to zjawisko emisji fal świetlnych) oraz dielektryczne. Ze względu na multifunkcyjność, związki MOF są aktualnie szeroko badane pod kątem ich przyszłych zastosowań w katalizie, tworzeniu sensorów, magazynowaniu gazów ze względu na ich porowatość oraz w bioobrazowaniu.

W niniejszym projekcie do badań wybrano dwie grupy związków typu MOF, które będą wykazywały właściwości luminescencyjne. Związki te zostaną zsyntezowane z zastosowaniem metod solwotermalnych, dyfuzyjnych oraz krystalizacji z roztworu. Pierwszą grupą badanych związków stanowią będą materiały o ogólnym składzie $[\text{cat}][\text{M}^I_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$, w których cat oznacza kation organiczny – amoniowy, etyloamoniowy, hydrazoniowy, imidazolowy, itd., natomiast M^I oznacza jednowartościowy kation metalu – Na(I) i K(I). Związki te zostaną otrzymane w postaci czystej oraz domieszkowanej jonami chromu(III). Nasze pierwsze próby wskazują, że związki tego typu wykazują interesujące właściwości strukturalne, dielektryczne i luminescencyjne.

Drugą grupę stanowią będą związki MOF o ogólnym składzie $[\text{cat}]\text{Ln}(\text{HCOO})_4$, w których Ln oznacza trójwartościowy kation metalu ziem rzadkich, tj. Er(III), Lu(III) oraz Y(III) domieszkowane jonami erbu(III) oraz europu(III). Istniejące doniesienia wskazują, że tego typu materiały krystalizują w strukturach nieposiadających rodzaju symetrii. Jest to warunek konieczny, by móc obserwować ciekawe zjawiska, takie jak nieliniowość optyczna, czy tak bardzo pożądana w ostatnich czasach uporządkowanie elektryczne i/lub magnetyczne. Mamy nadzieję, że spośród zsyntezowanych związków, w których zachodzi będą strukturalne przemiany fazowe. Kombinacja kationów organicznych o różnych rozmiarach z różnymi metalami pozwoli nam na określenie zależności pomiędzy strukturą i funkcjami. Stabilność tego typu układów zależy od siły tworzących się wiązań wodorowych.

Celem projektu jest określenie właściwości strukturalnych, optycznych, dielektrycznych oraz fononowych zsyntezowanych związków. Wszystkie badane związki zostaną przebadane za pomocą nowoczesnych technik fizykochemicznych służących do badania nowych materiałów o strukturze ciała stałego. Po pierwsze, za pomocą technik rentgenowskich zostaną rozwinięte struktury krystaliczne oraz zostanie określona czystość fazowa poszczególnych związków. Po drugie, zostaną zastosowane pomiary DSC, by stwierdzić obecność strukturalnych przemian fazowych w szerokim zakresie temperatur. W przypadku stwierdzenia ich obecności, zostaną wyznaczone struktury w fazie wysoko- jak i nisko-temperaturowej. Następnie zostaną przeprowadzone badania dielektryczne oraz spektroskopowe otrzymanych związków. Badania te będą obejmowały pomiary widm w zakresie podczerwieni oraz Ramana, w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury. Na monokryształach wykonane zostaną badania w świetle spolaryzowanym, które dostarczą więcej informacji na temat właściwości fononowych związków. Zostaną wykonane widma wzbudzenia, emisji oraz absorpcji, a także pomiary czasów życia. Finalnie, dla najciekawszych związków zostaną wykonane widma Ramana w podwyższonym ciśnieniu. Spodziewamy się również, że niektóre z otrzymanych związków będą wykazywały właściwości optycznie nieliniowe lub ferroelektryczne. Prowadzone badania pozwolą nam na lepsze zrozumienie mechanizmów powstawania porządku ferroelektrycznego w tych materiałach. Bardzo mało jest takich doniesień o materiałach typu MOF zawierających jony lantanowca i wykazujących zjawisko konwersji energii w górę (ang. up-conversion). Tego typu materiały mogą znaleźć zastosowanie w wyświetlaczach i bioobrazowaniu, i nasze badania będą istotnym wkładem w dziedzinie badań materiałów wykazujących to zjawisko.