

POPULARNONAUKOWY OPIS BADAŃ

Ciśnienie obok temperatury jest czynnikiem, który może wywołać drastyczne zmiany w zachowaniu materiału. Obniżenie temperatury lub zwiększenie ciśnienia powoduje, że cząsteczki zbliżają się do siebie i gdy mamy do czynienia z cieczą staje się ona ciałem stałym. Kiedy ściskamy lub chłodzimy ciało stałe zaczyna się ono kurczyć i może dojść do granicznej sytuacji, gdy atomy bądź cząsteczki w kryształach znajdują się tak blisko siebie, że energetycznie korzystniej będzie przearanżować taki układ, dojdzie zatem do przemiany fazowej. Z taką sytuacją spotykamy się w przypadku węgla, który może występować w dwóch odmianach jako grafit lub diament (można go uzyskać sztucznie poprzez ogrzewanie i ściskanie grafitu). Przemiana fazowa wiąże się ze zmianą symetrii kryształu, a co za tym idzie z nowymi, często unikalnymi właściwościami. Mogą to być właściwości magnetyczne, elektryczne, mechaniczne, cieplne czy optyczne. Jedna faza może przewodzić prąd, inna być izolatorem albo fazy mogą różnić się barwą.

Badane przeze mnie związki należą do grupy polimerów koordynacyjnych. Związki te składają się z kationów metali połączonych ze sobą mostkami złożonymi z organicznych cząsteczek (ligandów) i tworzyć mogą struktury 1D, 2D oraz 3D (Rys. 1a). Co więcej, użycie niektórych ligandów może w strukturze pozostawić puste przestrzenie, które w zależności od objętości mogą być wypełnione cząsteczkami „gościa” (gazami: CO₂, CH₄, NH₃ itp., bądź większymi: benzen, ibuprofen). Związki te to tzw. sieci metalo-organiczne, (ang. metal-organic frameworks, MOFs) trójwymiarowe porowate struktury, które intensywnie są badane od końca lat 90-tych pod kątem wykorzystania pustych przestrzeni w kryształach.

W ostatnich latach rozpoczęły się badania strukturalne MOFów w funkcji temperatury oraz ciśnienia. Dowiedziono, że niektóre z tych związków pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego, zamiast kurczyć się, mogą rozszerzać się w jednym (ujemna liniowa ściśliwość) lub w dwóch (ujemna powierzchniowa ściśliwość) (Rys. 1b). Analogicznie, w przypadku zmiany temperatury zjawisko to nazywamy liniową bądź powierzchniową ujemną termiczną ekspansją. Anomalia ta jest niezwykle rzadka, potwierdzona dla kilkunastu substancji, a materiały takie można wykorzystać jako czujniki ciśnienia, siłowniki, a nawet układy sterujące sztucznymi mięśniami.

W moich badaniach do konstrukcji struktury jako kationu użyłem kobaltu, natomiast organiczne linkery to sztywne cząsteczki: kwasu benzeno-1,4-dikarboksylowego, 1,4-diazabicyklo-(2.2.2)-oktan, a także elastyczny: 1,3-bis(4-pirydylo)propan. W jednym ze związków zbadanych w niskiej temperaturze odkryłem, że dochodzi do ujemnej termicznej ekspansji jednego z parametrów. Dużo bardziej ciekawe były badania w wysokim ciśnieniu. Okazało się, że w dwóch związkach dochodzi do wymuszonych ciśnieniem przemian fazowych, które nie tylko powodują zmianę symetrii kryształu, ale także jego barwę (Rys. 1c). Zjawisko to zwane piezochromizmem jest rzadkie, a co za tym idzie poznane w mniejszym stopniu. Badanie przeze mnie wykonane dostarcza nowych informacji na temat zachowania kryształów w wysokim ciśnieniu, a zmieniające kolor materiały mogą posłużyć jako czujniki ciśnienia. Badania strukturalne wykonane zostaną w komorze wysokociśnieniowej z kowadełkami diamentowymi, która pozwala na poddanie materiałów ciśnieniu rzędu kilku tysięcy kbar. Dodatkowo kryształy zbadane zostaną przy pomocy technik spektroskopii UVVIS, podczerwieni i Ramana.

