

Mgr inż. Jan Zaręba

Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych,

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-320 Wrocław

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska pt. „Investigations of nonlinear optical properties of coordination polymers” (w jęz. polskim "Badania nieliniowych właściwości optycznych polimerów koordynacyjnych") została zrealizowana w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Marcina Nyka, prof. nadzw. PWr. Rozprawa została przygotowana w języku angielskim.

Ogólnym celem pracy była szerokospektralna charakterystyka nieliniowych właściwości optycznych wybranych polimerów koordynacyjnych. Badano zarówno procesy parametryczne, takie jak generacja drugiej i trzeciej harmonicznej promieniowania (w jęz. ang. odpowiednio: *Second Harmonic Generation* – SHG, *Third Harmonic Generation* – THG) jak i nieparametryczne, takie jak absorpcja dwu- i trójfotonowa (z ang. odpowiednio: *Two-Photon Absorption* – 2PA, *Three-Photon Absorption* – 3PA).

W przedstawionej rozprawie można wyróżnić dwie główne części: teoretyczną (literaturową) i badawczą. Część teoretyczna przedstawia wprowadzenie do tematyki polimerów koordynacyjnych i ich podklasy, czyli struktur metaloorganicznych (z ang. odpowiednio: *Coordination Polymer* – CP i *Metal-Organic Framework* – MOF), a także bieżącą klasyfikację tych związków oraz ich budowę. Dodatkowo zaprezentowano krótki rys historyczny rozwoju dziedziny nauki zajmującej się badaniem polimerów koordynacyjnych. Kolejnym elementem części teoretycznej rozprawy jest opis podstawowych zjawisk optyki nieliniowej oraz charakterystyka czynników strukturalnych, które mogą wpływać na nieliniowe właściwości optyczne polimerów koordynacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem struktury ligandów i tzw. efektów agregacyjnych. Przedstawiono także przegląd literatury, która opisuje generację harmonicznych promieniowania oraz absorpcję dwu- i wielofotonową, a także zastosowania tych procesów w badaniach polimerach koordynacyjnych.

Część badawcza rozprawy podzielona została na dwa obszary. Pierwszy z nich obejmuje charakteryzację zjawiska generacji drugiej i trzeciej harmonicznej polimerów koordynacyjnych w szerokim zakresie fal. Spektralno-rozdzielcze pomiary obu tych zjawisk zostały wykonane dla

polimerów koordynacyjnych opartych na jonach kobaltu(II) i tetraedrycznym estrze fosfonowym o szkielecie tetrafenylometanu. Wykazano, że zarówno w przypadku generacji drugiej jak i trzeciej harmonicznej zależności spektralne są zdominowane przez efekty absorpcji promieniowania pompującego i odpowiednich częstości harmonicznych. Obserwacje te są wynikiem przeprowadzonej analizy porównawczej widm wzbudzenia drugiej i trzeciej harmonicznej z widmami absorpcyjnymi ciał stałych.

Drugi obszar badań obejmuje charakteryzację absorpcji dwu- i wielofotonowej polimerów koordynacyjnych w szerokim zakresie fal. Pomiary przeprowadzono dla polimerów koordynacyjnych w postaci zawiesin nanocząstek w rozpuszczalnikach. Przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych za pomocą techniki Z-skan dla nanocząstek jednego z najstarszych znanych polimerów koordynacyjnych – błękitu pruskiego. W przypadku nanocząstek błękitu pruskiego zawieszonych w D₂O zaobserwowano silną absorpcję trójfotonową w zakresie podczerwonym (z maksimum przy ok. 1375 nm (σ_3 równe $0.41 \cdot 10^{-80} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$), o porównywalnej intensywności do związków takich jak dendrymery organometaliczne. Mechanizm obserwowanej nieliniowej absorpcji ma charakter kaskadowy. Tę samą technikę wykorzystano do badań nieliniowych właściwości optycznych nanocząstki ZIF-8 i Co/ZIF-8. Pomiary wykonane dla zawiesin nanocząstek ZIF-8 w dimetylosulfotlenku przy długości fali 600 nm i nanocząstek 50Co/ZIF-8 przy długości fali 950 nm wskazały, że przekrój na absorpcję dwufotonową tych materiałów jest niewielki (σ_2 równe, odpowiednio 8 i 18 GM).

Następnym aspektem poruszonym w ramach części badawczej rozprawy były pomiary nieliniowej absorpcji polimerów koordynacyjnych w postaci mikrokrystalicznych ciał stałych. Seria izomorficznych struktur metaloorganicznych opartych na jonach glinu, galu, indu, i kwasie 4,4',4'',4'''-(pireno-1,3,6,8-tetrailo)tetrabenzoowym została scharakteryzowana za pomocą metody ISTPEF (z ang. *Internal Standard Two-photon Excited Fluorescence*). Zaobserwowano silną absorpcję dwufotonową z maksimum przy ok. 690 nm (na przykład 325 GM dla struktury zawierającej gal). Materiały zostały również zbadane pod kątem wygaszania fluorescencji przez nitrozwiązki, zarówno przy wzbudzeniu jednofotonowym jak i dwufotonowym. Odkryto znaczne różnice w parametrach kinetycznych wygaszania fluorescencji w tych materiałach, silnie zależne od typu wzbudzenia. Zaproponowanym wytłumaczeniem tych różnic jest mniejsze tłumienie i rozpraszanie wzbudzenia długofalowego w porównaniu do krótkofalowego, ale także wynika z płytkiej penetracji badanych materiałów przez cząsteczki nitrozwiązków.

Ponadto w rozprawie przedstawiono syntezę oraz badania w funkcji temperatury jedno- i trójfotonowo wzbudzonej emisji polimerów koordynacyjnych zbudowanych z jonów lantanowców: Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , a także 1,10-fenantroliny i kwasu 1,3,5-trimezowego jako ligandów. Przeprowadzone pomiary spektroskopowe wykazały, że polimery koordynacyjne zawierające lantanowce, które są zwykle wzbudzane z użyciem promieniowania ultrafioletowego, mogą być z powodzeniem wzbudzone z użyciem promieniowania laserowego o femtosekundowych impulsach z zakresu podczerwieni (800 nm). To podejście umożliwia zastosowanie polimerów koordynacyjnych badanych w ramach rozprawy doktorskiej oraz podobnych materiałów w spektroskopowych, bezkontaktowych pomiarach temperatury. Zaobserwowano też systematyczne różnice w wartościach parametrów termometrycznych otrzymanych przy wzbudzeniu jedno- i trójfotonowym, co stwarza konieczność niezależnego wyznaczania krzywych kalibracyjnych.

Za pomocą techniki SSTPEF (z ang. *Solid State Two-Photon Excited Fluorescence*) przeprowadzono pomiary nieliniowej absorpcji dwóch struktur metaloorganicznych opartych na jonach cynku, 4,4'-bipirydynie i kwasie tetrakarboksyłowym o szkielecie tetrabifenylometanu. Pomiary te wykonano też dla samych ligandów w postaci ciał stałych. Zaobserwowano, że struktury metaloorganiczne wykazują zmniejszone przekroje na absorpcję dwufotonową w porównaniu do ligandów, co wyjaśniono na podstawie porównania ich konformacji w strukturach krystalicznych w/w materiałów. W szczególności, własności spektroskopowe struktur metaloorganicznych są przypisane dużej dynamice rotorów fenylenowych.

Podsumowując, w ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania o dużym znaczeniu poznawczym, metodologicznym i potencjale aplikacyjnym. Badania te były realizowane w ramach projektu Maestro Narodowego Centrum Nauki pt. "Nowe kierunki w badaniach nieliniowych zjawisk optycznych i ich fizykochemicznych następstw", kierowanego przez prof. dr. hab. inż. Marka Samocia. Znaczna część badań zaprezentowanych w niniejszej rozprawie została opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym z dziedziny chemii i inżynierii materiałowej.