

Praca doktorska: Synteza i charakterystyka porowatych układów fotomagnetycznych

Autor: mgr Michał Magott

Promotor: dr hab. Dawid Pinkowicz, prof. UJ

Streszczenie w języku polskim

Oddziaływania światła z materią od stuleci stanowią obiekt zainteresowań nauk ścisłych. W przypadku szczególnej klasy związków chemicznych, określanych zbiorczo jako *układy fotomagnetyczne*, absorpcja światła może wywołać zmianę momentu magnetycznego, którą następnie można odwrócić poprzez podniesienie temperatury. Materiały wykazujące zdefiniowany w ten sposób *efekt fotomagnetyczny* w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w zapisie i przetwarzaniu informacji, albo zostać wykorzystane jako molekularne sensory.

W niniejszej pracy doktorskiej opisane zostały próby otrzymania nowych układów wykazujących efekt fotomagnetyczny, w których wpływ światła byłby sprzężony ze stanem chemicznym materii, uzależnionym od jej właściwości porowatych. W zawartym cyklu **publikacji P1-P5** opisane zostały trzy różne strategie syntetyczne, prowadzące do otrzymania polimerów koordynacyjnych łączących fotomagnetyzm i porowatość. W ramach pierwszych prób wykorzystano liniowy anion nieorganiczny, który pełnił rolę fotomagnetycznego bloku budulcowego w konstrukcji trójmetalicznych sieci koordynacyjnych, zawierających w swojej strukturze znaczne przestrzenie wypełnione rozpuszczalnikiem. Alternatywna strategia polegała na użyciu długiego łącznika organicznego, faworyzującego powstawanie porowatych organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych. Ostatecznie, wykorzystano inherentny fotomagnetyzm oktacyjanomolibdenianu(IV) i oktacyjanowolframianu(IV), aby wprowadzić funkcjonalność fotomagnetyczną do znanych porowatych polimerów koordynacyjnych opartych na oktacyjanianobianie(IV).

W trakcie realizacji pracy doktorskiej opisano szereg nowych odkryć dotyczących układów fotomagnetycznych i porowatych. Przeprowadzono szczegółowe pomiary dla anionu $[(CN)_7Mo^{IV}-CN-Pt^{IV}(NH_3)_4-NC-Mo^{IV}(CN)_7]^{4-}$, dzięki czemu po raz pierwszy zaobserwowano jego właściwości fotomagnetyczne, a następnie wykazano jego potencjał jako drugorzędowego bloku budulcowego w konstrukcji fotomagnetycznych polimerów koordynacyjnych. Dla rodziny układów $Fe^{II}-M^{IV}(CN)_8$ ($M = Nb, Mo, W$) zademonstrowano przełączanie za pomocą światła pomiędzy stanem oddziałującym antyferromagnetycznie, a stanem oddziałującym ferromagnetycznie. Dla tej serii związków zaobserwowano odmienny przebieg procesu relaksacji w układach opartych na oktacyjanomolibdenianie(IV) lub oktacyjanowolframianie(IV), wskazujący na większy potencjał aplikacyjny tego drugiego, dla którego efekt fotomagnetyczny był całkowicie odwracalny. Dokładne badania sorpcyjne i strukturalne dla wcześniej opisanego w literaturze układu $\{[Mn^{II}(imH)(H_2O)_2]_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 4H_2O\}_n$ wykazały, że polimery koordynacyjne oparte na mostkach cyjankowych stanowią konkurencję dla szkieletów metalo-organicznych w zastosowaniach opartych na adsorpcji wody. Dla tego układu zademonstrowano znaczną zmianę objętości związaną z tzw. procesem „gate-opening”, całkowitą stabilność sieci krystalicznej w ponad 50 cyklach odwadniania-nawadniania, detekcję stopnia hydratacji za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego i ponadprzeciętną adsorpcję pary wodnej, której towarzyszyła niskotemperaturowa desorpcja. Dodatkowo, w temperaturach helowych zaobserwowano dla tego związku efekt gąbki magnetycznej w stanie naświetlonym – w zależności od stopnia hydratacji, temperatura krytyczna wywołanego światłem uporządkowania magnetycznego ulega przesunięciu, co zostało zaobserwowane po raz pierwszy dla fotomagnesu.

Najważniejsze odkrycie opisane w tej pracy doktorskiej stanowi obserwacja efektu gąbki fotomagnetycznej – w przypadku dwóch przebadanych polimerów koordynacyjnych efekt fotomagnetyczny skutkujący uporządkowaniem magnetycznym był aktywowany dopiero po całkowitym usunięciu cząsteczek gości ze struktury krystalicznej. Tego typu zachowanie nie zostało nigdy wcześniej przedstawione w literaturze. Wobec tego można oczekiwać, że część opisanych dotychczas układów, które zostały zaklasyfikowane jako niewykazujące efektu fotomagnetycznego, może stać się fotomagnetykami w wyniku usunięcia lub wymiany cząsteczek gości. Jednocześnie, w przypadku pozbawionego aktywności fotomagnetycznej związku $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{imH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, przekształcenie w fazę bezwodną $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{imH})]_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}_n$ poskutkowało pojawieniem się wywoływanego światłem uporządkowania magnetycznego o rekordowo wysokiej temperaturze krytycznej $T_c = 93$ K. Stanowi to pierwszy przykład wysokotemperaturowego fotomagnesu, w którym pętla histerezy magnetycznej może zostać wyindukowana przez naświetlanie nawet w temperaturach wyższych niż temperatura wrzenia ciekłego azotu (77 K).

Podsumowując, niniejsza praca otwiera nowe ścieżki syntezy porowatych układów fotomagnetycznych oraz opisuje pierwszą demonstrację chemicznej kontroli nad fotomagnetyzmem poprzez adsorpcję/desorpcję cząsteczek gości w polimerze koordynacyjnym. W efekcie rozprawa w dominującej części traktuje o właściwościach magnetycznych materii (zwykle znajdujących się poza typowym obszarem zainteresowań chemików), jednakże badania przeprowadzono dla wrażliwych na czynniki środowiskowe związków chemicznych otrzymywanych na drodze syntezy z roztworu (wyraźnie odmiennych od układów typowo analizowanych przez fizyków). W celu uczynienia pracy bardziej przystępną dla obu potencjalnych grup odbiorców, w rozdziale czwartym przedstawiono zwięzły opis fotomagnetyzmu, tak jak jest on rozumiany w tej pracy, oraz krótkie wprowadzenie do badań porowatości, w zakresie w jakim dotyczy ona polimerów koordynacyjnych. Rozdział piąty i szósty pełnią rolę uściślającą, pozwalając czytelnikowi zorientować się w jaki sposób przeprowadzono charakterystykę badanych związków. W rozdziale siódmym opisane zostały w języku polskim najważniejsze wyniki zawarte w **publikacjach P1-P5**, które stanowią trzon tej rozprawy doktorskiej. Ostatecznie, w rozdziale ósmym dokonano podsumowania osiągniętych efektów oraz zarysowano plany dalszych badań, które stanowią rozwinięcie wyników przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej.