

Maciej Wojtaś

Piezoelektryczność i piroelektryczność
w organiczno–nieorganicznych solach
hybrydowych kwasów nadchlorowego i
fluoroborowego.

Wydział Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego



Wrocław (2019)

1 Omówienie celu naukowego i uzyskanych wyników w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe

1.1 Wprowadzenie

Piroelektryczność to jedna z najstarszych cech fizycznych materiałów znanych człowiekowi. Już w starożytnej Grecji zaobserwowano, iż podgrzany kryształ turmalinu – minerału należącego do grupy borokrzemianów – przyciąga niewielkie przedmioty, np. źdźbła trawy¹. W XIX wieku stwierdzono, że ogrzanie turmalinu powoduje pojawienie się na jego powierzchni ładunków elektrycznych o przeciwnym znaku.

Piezoelektryczność została odkryta przez Pierre’a i Jacques’a Curie w 1880 r.² Zaobserwowali oni, że po przyłożeniu naprężenia do niektórych kryształów na ich powierzchni pojawia się ładunek elektryczny, który jest proporcjonalny do przyłożonej siły. To zjawisko nosi nazwę efektu piezoelektrycznego prostego, bo już rok później Gabriel Lippmann na gruncie rozważań teoretycznych przewidział efekt odwrotny, czyli zmiany wymiarów kryształów piezoelektrycznych pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Niedługo później zjawisko to zostało eksperymentalnie potwierdzone przez braci Curie. Zostało ono nazwane efektem piezoelektrycznym odwrotnym.

Zaprezentowana w 1910 r. przez Waldemara Voigta analiza teoretyczna tego zjawiska pozwoliła określić jakie materiały można uznać za piezoelektryczne. Okazało się, że do tej grupy zaliczyć można wszystkie substancje, które w stanie krystalicznym nie posiadają środka symetrii. Na gruncie tych samych rozważań udowodniono, że jedynym wyjątkiem są kryształy należące do grupy punktowej 432.

Piezoelektryki i piroelektryki znalazły od tej pory powszechne zastosowanie, poczynszyszy od sonaru poprzez generatory ultradźwięków na matrycach termowizyjnych bądź czujnikach ruchu i przeciwpożarowych kończąc. Jednym z naj-

¹E. R. Caley and J. F. C. Richards. *Theophrastus on stones: Introduction, Greek text, English translation, and commentary*. Graduate School monographs. Contributions in physical science. Ohio State University Press Publications, 1956

²J. Curie and P. Curie. Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées [development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces]. *Bull. Soc. Min de France*, 3:90–93, 1880

nowszych zastosowań materiałów piezoelektrycznych jest generowanie energii elektrycznej. Obok materiałów wykorzystujących efekt termoelektryczny, fotowoltaiczny i tryboelektryczny piezoelektryki należą do najbardziej obiecujących w tym zakresie. Są one również wolne od niektórych wad materiałów wykorzystujących pozostałe efekty wytwarzania energii, jak np.: duża powierzchnia kontaktu (tryboelektryczność), duży gradient temperatury (efekt Seebecka) lub obecność światła (fotowoltaika). Skalowanie w dół rozmiaru materiałów piezoelektrycznych sprawia, że konsumpcja energii jest coraz mniejsza, a co za tym idzie, ich wydajność rośnie. Wydaje się, że najefektywniejszym rozwiązaniem może być wykorzystanie wszystkich wyżej wymienionych efektów oraz piroelektryczności, która to generuje prąd w wyniku zmiany temperatury.

1.2 Cel badań

Zasadniczym celem prowadzonych przeze mnie badań była synteza i charakteryzacja właściwości piezo- i piroelektrycznych soli hybrydowych powstałych w wyniku reakcji kwasu nadchlorowego lub tetrafluoroborowego z dużymi kationami organicznymi. Ponadto badałem sytuację fazową otrzymanych związków w celu ustalenia zakresu występowania zjawiska piezoelektrycznego oraz piroelektrycznego i zaproponować mechanizm ewentualnych przemian fazowych typu ciało stałe–ciało stałe.

Zsyntezowane związki podzieliłem na dwie grupy. Pierwszą z nich tworzą sole kwasów nadchlorowego i tetrafluoroborowego z heteroaromatycznymi i heterocyklicznymi alifatycznymi molekułami organicznymi, do których należały: 2,4,6-trimetylopirydyna, 2-aminopirymidyna, 2-cyjanopirydyna, 4-cyjanopirydyna i piperazyna. Do drugiej grupy zaklasyfikowałem pochodne aminokwasu 3-(x-pirydylo)-L-alaniny (x= 2, 3, 4).

W celu określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych soli wykorzystałem następujące techniki badawcze:

- a) rentgenografia strukturalna w celu określenia struktury krystalicznej;
- b) różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) do określenia sytuacji fazowej;
- c) termograwimetria (TGA/DTA) w celu określenia stabilności związków;
- d) dylatometria do detekcji przemian fazowych ciągłych i nieciągłych, wyznaczenia liniowej rozszerzalności termicznej kryształów i jej ewentualnej anizotropii;

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

- e) spektroskopia dielektryczna do określenia dynamiki grup dipolowych w funkcji temperatury;
- f) spektroskopia IR i Ramana do pełniejszego opisu wpływu poszczególnych jonów na przemianę fazową;
- g) ^1H , ^{35}Cl , ^{19}F NMR do badania ruchów molekularnych cząsteczek zawierających protony/chlory/fluory;
- h) mikroskop polaryzacyjny wyposażony w stolik temperaturowy i kamerę cyfrową do obserwacji struktur ferroelastycznych;
- i) pomiar prądu piroelektrycznego do wyznaczania wartości polaryzacji spontanicznej i jej zachowania (odwracalności) w polu elektrycznym;
- j) generacja drugiej harmonicznej (SHG) w celu potwierdzenia nieliniowych właściwości optycznych materiału i ich temperaturowa zależność;
- k) wyznaczenie parametrów piezoelektrycznych kryształów metodami akustycznymi;
- l) mikroskopia odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM) do określenia wielkości efektu piezoelektrycznego.

Pomiary rentgenograficzne, NMR, SHG, część pomiarów IR oraz pomiary parametrów piezoelektrycznych metodami akustycznymi wykonane zostały przez współpracujących ze mną badaczy i rezultaty tych badań były z nimi dyskutowane. Wszystkie pomiary wykonane z wykorzystaniem pozostałych, wyżej wymienionych metod badawczych wykonałem samodzielnie.

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

1.3.1 Lista publikacji wchodzących w skład osiągnięcia badawczego

H1. M. Wojtaś, A. Gągor, O. Czupiński, A. Pietraszko, R. Jakubas, „2,4,6-Trimethylpyridinium perchlorate: Polar properties and correlations with molecular structure of organic—inorganic hybrid crystal”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182, 3021–3030

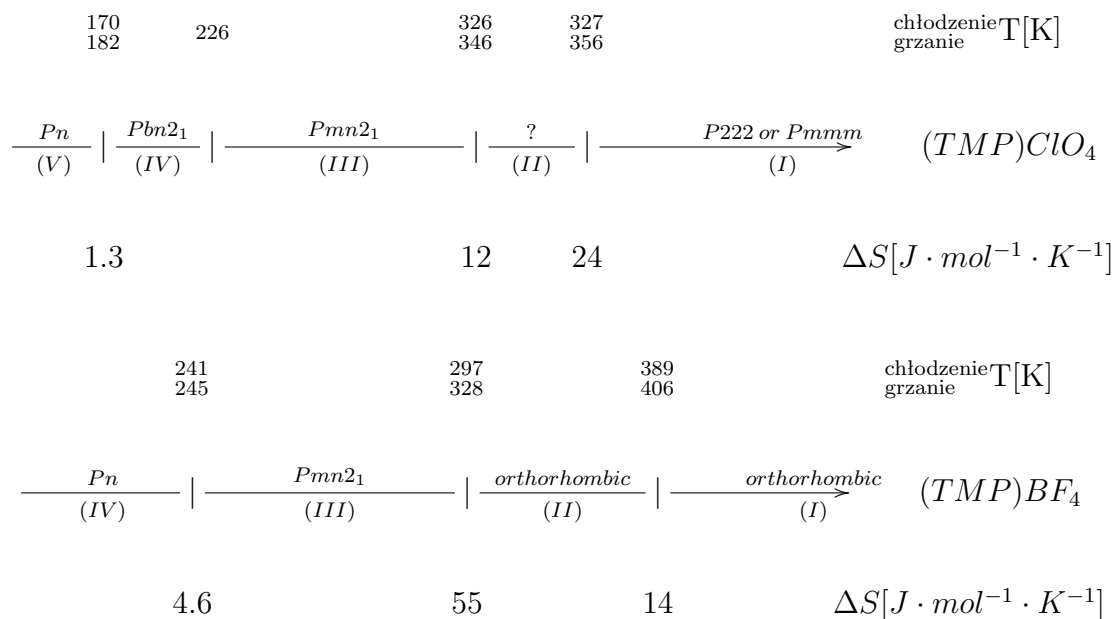
H2. M. Wojtaś, O. Czupiński, Z. Tylczyński, D. Isakov, M. Belsley, R. Jakubas, „Optical nonlinearity and piezoelectricity in 2,4,6-trimethylpyridinium

-
- perchlorate”, Chemical Physics, 2014, 441, 59–65
- H3.** M. Wojtaś, A. Bil, O. Czupiński, R. Jakubas, A. Gągor, A. Pietraszko, Z. Tylczyński, D. Isakov, „Organic–inorganic compounds with strong nonlinear optical properties based on 2,4,6–trimethylpyridinium and tetrahedral BF_4^- networks”, Physical Review B, 2011, 83, 144103-1–144103-13
- H4.** O. Czupiński, M. Wojtaś, Z. Ciunik, R. Jakubas, „Structure, phase transitions, dielectric and spectroscopic studies of the 2–aminopyrimidinium salts: $[\text{2-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3]_2\text{H}^+[\text{ClO}_4]^-$ and $[\text{2-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ ”, Solid State Sciences, 2006, 8, 86–96
- H5.** O. Czupiński, M. Wojtaś, J. Zaleski, R. Jakubas, W. Medycki, „Structure and properties of 2–cyanopyridinium perchlorate $[\text{2-CNPyH}]^+[\text{ClO}_4]^-$ ”, Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18, 3307–3324
- H6.** O. Czupiński, M. Wojtaś, A. Pietraszko, R. Jakubas, „Structural characterization, phase transition and dielectric properties of 4–cyanopyridinium perchlorate monohydrate: $[(\text{4-CNC}_5\text{H}_4\text{NH})]^+[\text{ClO}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”, Solid State Sciences, 2007, 9, 108–115
- H7.** M. Wojtaś, A. Gągor, O. Czupiński, A. Piecha–Bisiorek, D. Isakov, W. Medycki, R. Jakubas, Polar and antiferroelectric behaviour of a hybrid crystal – piperazinium perchlorate”, Crystal Engineering Communications, 2015, 17, 3171–3180
- H8.** M. Wojtaś, A. Gągor, O. Czupiński, W. Medycki, R. Jakubas, „Crystal structure and characterization of the novel $\text{NH}_4^+ \cdots \text{N}$ hydrogen bonded polar crystal $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}]^+[\text{BF}_4]^-$ ”, Journal of Solid State Chemistry, 2012, 187, 35–44
- H9.** M. Wojtaś, A. Gągor, A. L. Kholkin, „Strong piezoelectricity in $[\text{H}-\beta-(2\text{-pyridyl})-\text{Ala}-\text{OH}]^+[\text{BF}_4]^-$ and $[\text{H}-\beta-(2\text{-pyridyl})-\text{Ala}-\text{OH}]^+[\text{ClO}_4]^-$: new amino acid based hybrid crystals”, Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 7622–7631
- H10.** M. Wojtaś, V. Kinzhybalo, I. Bdikin, A. L. Kholkin, „Crystal structure and strong piezoelectricity of new amino acid based hybrid crystals: $[\text{H}-\beta-(3\text{-Pyridyl})-\text{Ala}-\text{OH}]^+[\text{ClO}_4]^-$ and $[\text{H}-\beta-(4\text{-Pyridyl})-\text{Ala}-\text{OH}]^+[\text{ClO}_4]^-$ ”, Crystal Growth & Design, DOI:0.1021/acs.cgd.8b01611

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

1.3.2 Nadchloran i tetrafluoroboran 2,4,6-trimetylopirydyniowy (publikacje H1, H2, H3)

Wśród przebadanych przeze mnie kryształów jednymi z najciekawszych pod względem ich właściwości okazały się nadchloran i tetrafluoroboran 2,4,6-trimetylopirydyniowy (odpowiednio (TMP)ClO₄ i (TMP)BF₄). Oba związki wykazywały bogaty polimorfizm w fazie stałej, co prezentuje poniższy diagram:



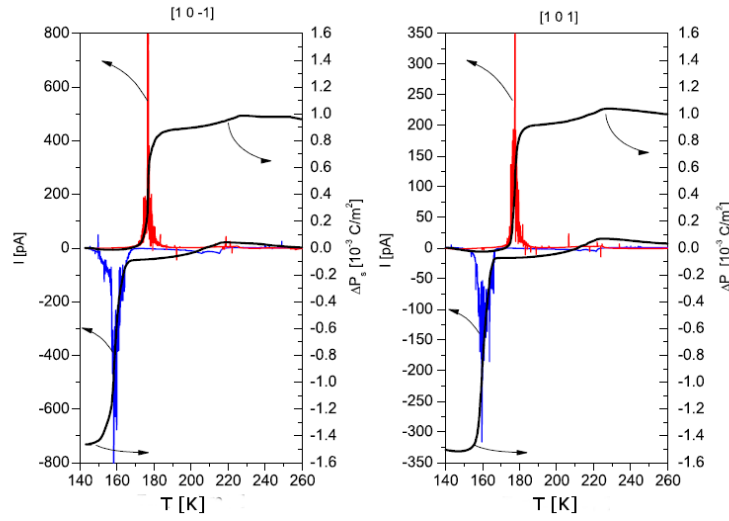
Obie pochodne trimetylopirydyniowe są izomorficzne w temperaturze pokojowej – ich struktura jest opisana w ramach grupy przestrzennej $Pmn2_1$, ich sekwencje przemian fazowych są do siebie zbliżone.

(TMP)ClO₄ Najważniejszym rezultatem prowadzonych przeze mnie badań jest dokładny opis faz występujących w tej soli. Poza określeniem struktury kryształu w każdej z faz (z wyjątkiem wysokotemperaturowych faz I i II, co związane było z proszkowaniem kryształu tj. przemianą monokryształu w materiał polikrystaliczny) wyznaczyłem szereg właściwości fizycznych tej pochodnej:

1. **polarność.** Właściwości polarne zostały potwierdzone poprzez pomiar prądu piroelektrycznego. Zmiana polaryzacji spontanicznej, ΔP_s , została wyznaczona zarówno w obszarze wysoko i niskotemperaturowym. W

okolicy przemian fazowych III→II→I zaobserwowałem przepływ prądu piroelektrycznego. Związana z nim ΔP_s w cyklu grzania wyniosła $8 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$. W cyklu chłodzenia również udało się zaobserwować anomalię prądową w punktach przemian fazowych, jednakże efekt ten był znacznie mniejszy niż podczas grzania próbki, co najprawdopodobniej związane było z proszkowaniem kryształu.

W przypadku przemian niskotemperaturowych (III→IV→V) również zaobserwowałem przepływ prądu piroelektrycznego, tym razem w pełni odwracalny, co prezentuje poniższy wykres:

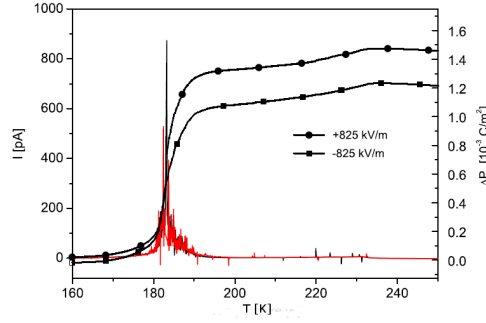


Rysunek 1: Prąd piroelektryczny i zmiana polaryzacji spontanicznej zmierzona wzdłuż kierunków $[1\ 0\ -1]$ i $[1\ 0\ 1]$.

Podkreślić należy to, że obie przemiany fazowe, III→IV i IV→V są widoczne na przebiegu prądu piroelektrycznego jak i zmianach polaryzacji, ΔP_s . Wartość ΔP_s podczas przemiany IV→V osiąga wartość $1.5 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ w cyklu chłodzenia i $1.0 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ w cyklu grzania. Należy zaznaczyć, że przemiana fazowa IV→V charakteryzuje się histerezą temperaturową, która nie jest obserwowana dla wyżej temperaturowej przemiany III→IV, której ΔP_s jest o rząd mniejsza niż dla transformacji IV→V.

W celu potwierdzenia bądź wykluczenia ferroelektryczności w badanym kryształach przeprowadziłem badania odwracalności kierunku polaryzacji spontanicznej w zależności od kierunku przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Wyniki tych starań ilustruje poniższy wykres zależności

ΔP_s od temperatury zarejestrowanych po polaryzacji próbki.

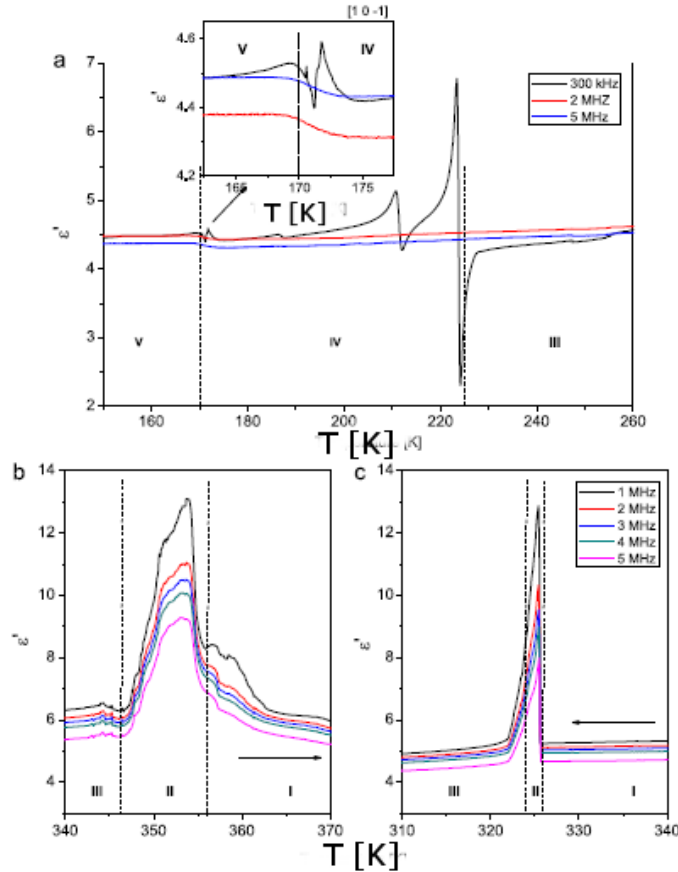


Rysunek 2: Prąd piroelektryczny i zmiana polaryzacji spontanicznej zmierzona wzdłuż kierunku $[1\ 0\ -1]$ po polaryzacji polem elektrycznym o wartości ± 825 kV/m (kółka/kwadraty).

Wykres ten potwierdza, że całkowite odwrócenie kierunku polaryzacji spontanicznej za pomocą pola elektrycznego o natężeniu ± 825 kV/m nie było możliwe, jednak wartości polaryzacji spontanicznej znacznie różnią się w zależności od kierunku pola polaryzującego. Biorąc pod uwagę wielkość ΔP_s zaobserwowane przy przemianie $IV \rightarrow V$ oraz jej zmianę w zależności od kierunku pola elektrycznego można (TMP)ClO₄ zaklasyfikować jako potencjalny, tzw. słaby (ang. „weak”) ferroelektryk z grupy niewspółmiernych ferroelektryków o wzorze ogólnym A₂BX₄ o dużej wartości pola koercji³.

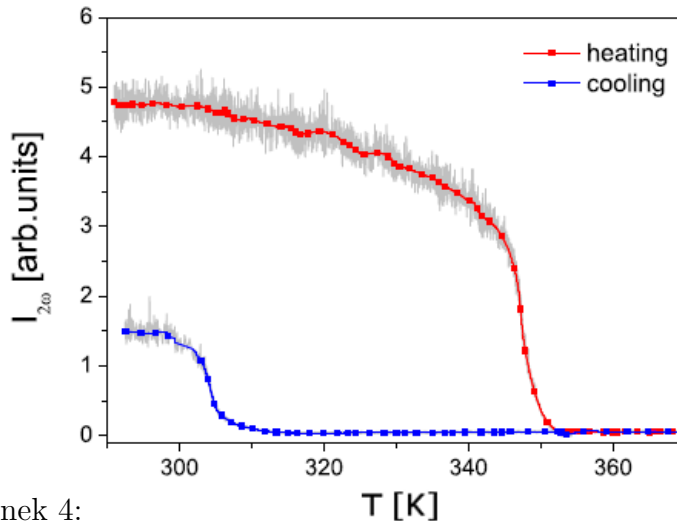
2. **właściwości dielektryczne.** Wszystkie przemiany fazowe obserwowane w (TMP)ClO₄ miały swoje odzwierciedlenie w zależności przenikalności elektrycznej od temperatury. Generalnie rzecz biorąc wszystkie były odwracalne z jedynym odstępstwem od tej zależności w przypadku przemian wysokotemperaturowych, które związane były z proszkowaniem próbki. Wykres 3 ilustruje odpowiedź elektryczną (TMP)ClO₄.

³S. Sawada, M. Takashige, F. Shimizu, H. Suzuki, and T. Yamaguchi. Ferroelectricity in A₂BX₄-type halide compounds. *Ferroelectrics*, 169(1):207–214, 1995



Rysunek 3: Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej podczas chłodzenia w niskich temperaturach (a) i w wysokotemperaturowym obszarze podczas grzania (b) i chłodzenia (c). Wykres wstawiony jest powiększeniem okolic przemiany fazowej IV→V z widocznym rezonansem piezoelektrycznym dla częstotliwości 300 kHz.

3. **generacja drugiej harmonicznej (SHG)** zastosowana w celu weryfikacji polarnego charakteru faz wysokotemperaturowych II i I. Obserwowany (patrz rysunek 4) duży spadek natężenia drugiej harmonicznej do wartości 0 w temperaturze przemiany III→II świadczy o transformacji do fazy centrosymetrycznej, a więc i niepolarnej. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku badań dielektrycznych wielkość sygnału SHG nie była powtarzalna co miało związek z proskowaniem próbek w fazach wysokotemperaturowych. Należy podkreślić, że wydajność generacji drugiej harmonicznej kryształu (TMP)ClO₄ jest 1,7 raza większa niż ta, która jest charakterystyczna dla KDP czyli powszechnie używanego wzorca dla tej metody.

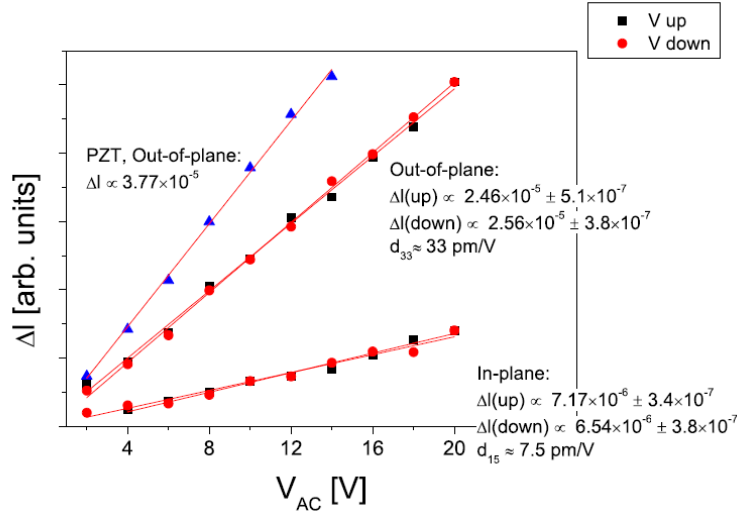


Rysunek 4:

Temperaturowa zależność sygnału SHG w cyklach grzania i chłodzenia dla kryształu (TMP)ClO₄.

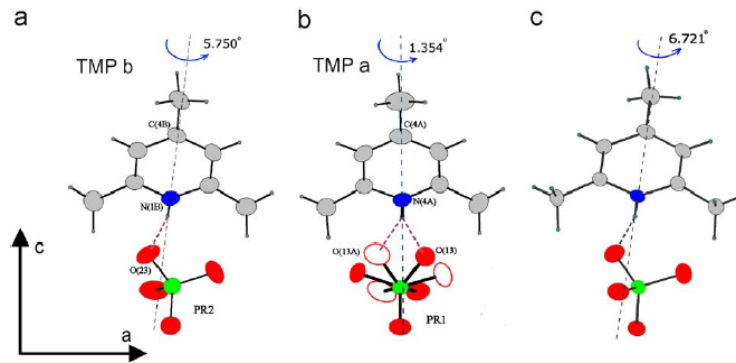
4. **piezoelektryczność.** Pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej wykonalem za pomocą mikroskopu odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM – piezo-response force microscopy). Liniowa zależność zmiany parametrów geometrycznych próbki w zależności od natężenia przyłożonego pola elektrycznego potwierdziła piezoelektryczne właściwości, a więc i brak środka symetrii w fazie III. Z kolei porównanie ze sobą odpowiedzi piezoelektrycznej próbki i wzorca (tutaj PZT, którego $d_{33\text{eff}}$ wynosi ok. 50 pm/V)⁴ pozwoliło mi oszacować wielkość piezoeffectu (patrz rys. 5).

⁴J.-S. Yang, S.-H. Kim, J.-H. Yeom, C.-Y. Koo, C.S. Hwang, E. Yoon, D.-J. Kim, and J. Ha. Piezoelectric and pyroelectric properties of pb(zr,ti)o₃ films for micro-sensors and actuators. *Integr. Ferroelectr.*, 54:515, 2003



Rysunek 5: Odkształcenia, Δl , rozciągające (out-of-plane) i ściskające (in-plane) kryształu (TMP)ClO₄ w funkcji zmiennego pola mierzącego. Niebieskimi trójkątami oznaczono odkształcenie rozciągające wzorca (PZT).

Warto podkreślić, że pomiary polaryzacji spontanicznej wraz ze strukturalnymi pozwoliły na określenie mechanizmu przemian fazowych w obszarze niskotemperaturowym. Okazało się, że za zmiany polaryzacji odpowiedzialna była zmiana orientacji kationów 2,4,6-trimetylopirydyniowych, co pokazuje poniższy rysunek 6.

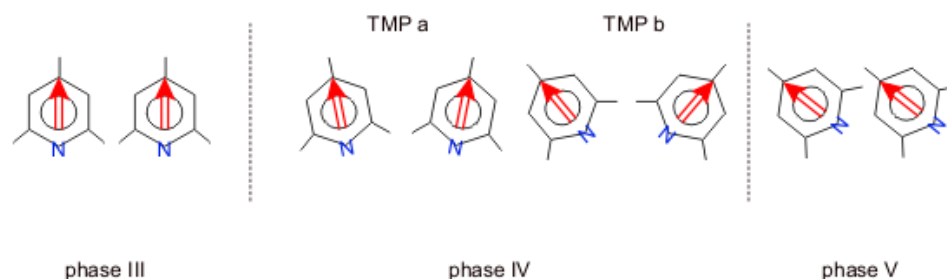


Rysunek 6: Struktura molekularna (TMP)ClO₄ w fazie IV (a,b) 180 K i w fazie V (c) 115 K.

W fazie IV część asymetryczna kryształu składa się z 2 niezależnych kationów oznaczonych TMP a i TMP b oraz dwóch niezależnych anionów ClO₄⁻ oznaczonych jako PR1 i PR2. W fazie V mamy już do czynienia z tylko jednym

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

typem kationu trimetylopirydyniowego, podsieć anionowa też jest reprezentowana przez jeden typ, w pełni uporządkowany jon nadchloranowy. Mając na uwadze, że komórka elementarna fazy IV była czterokrotnie większa od komórek elementarnych w fazach III i V (spowodowane to było czterokrotnym wzrostem stałej b) udało się zaproponować mechanizm molekularny, który prowadził do zmian polaryzacji (Rys. 7).

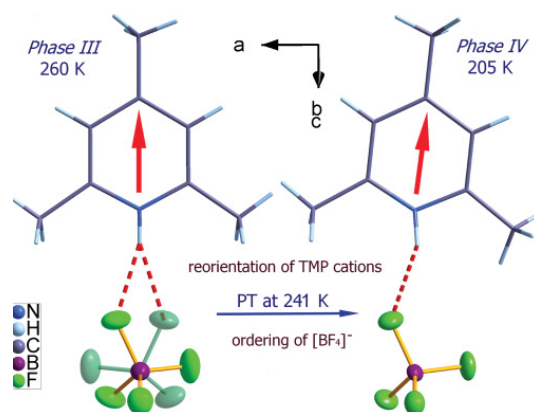


Rysunek 7: Schematyczne ułożenie kationów 2,4,6-trimetylopirydyniowych w fazach III, IV i V. Strzałki oznaczają kierunek momentu dipolowego.

Przemiana z fazy III do IV jest związana jedynie z odchyleniem kierunku ułożenia kationów w sieci i dlatego ΔP_s obserwowana w tej przemianie jest stosunkowo niewielka. Dalsze obniżanie temperatury prowadzące do przemiany IV $\rightarrow$ V powoduje większą zmianę w usytuowaniu kationów w sieci krystalicznej i co za tym idzie większą zmianę polaryzacji.

(TMP)BF₄ Podobnie jak to miało miejsce w przypadku kryształu (TMP)ClO₄ przejście fazowe wysokotemperaturowe III $\rightarrow$ II połączone jest z proszkowaniem próbki, jednak pozostało to bez wpływu na powtarzalność pomiarów kalorymetrycznych. Sytuacja fazowa została zaprezentowana już wcześniej na stronie 7. Pomiary rentgenograficzne na monokryształach jak i proszkowe nie umożliwiły wyznaczenia dokładnej struktury faz wysokotemperaturowych, jednakże brak właściwości ferroelastycznych fazy III sugeruje, iż obie wysokotemperaturowe fazy II i I należą do symetrii rombowej.

Pomiary X-ray umożliwiły jednakże wyznaczenie struktury (TMP)BF₄ w fazach III i IV oraz określenie mechanizmu przemiany fazowej III $\rightarrow$ IV (z rombowej fazy $Pmn2_1$ do jednoskośnej Pn). Okazało się, że przejście fazowe jest związane z wychyleniem kationów w tym samym kierunku co powinno powodować wzrost polaryzacji spontanicznej w kierunku a i niewielki jej spadek w kierunku c , co ilustruje rysunek 8.

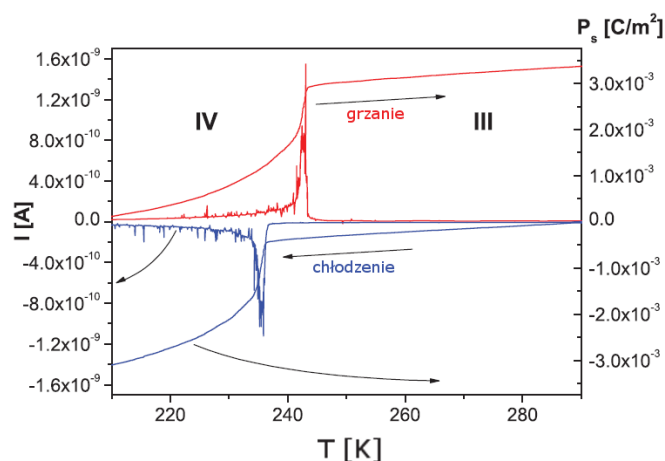


Rysunek 8: Reorientacja kationów podczas PF w 241 K z fazy rombowej III do fazy jednoskośnej IV. Czerwone strzałki oznaczają moment dipolowy.

Te obserwacje zostały potwierdzone przez badania:

1. **piroelektryczne.** Badania prądu piroelektrycznego zostały przeprowadzone zarówno w wysokich jak i niskich temperaturach. Aczkolwiek prąd piroelektryczny w temperaturach powyżej temperatury pokojowej nie był całkowicie maskowany przez wzrost przewodnictwa jak często ma to miejsce, szczególnie w zdefektowanych (w wyniku proszkowania) próbkach nie był to efekt w pełni odwracalny. Najprawdopodobniej związane to było z postępującą degradacją elektrod w wyniku wspomnianego proszkowania kryształu.

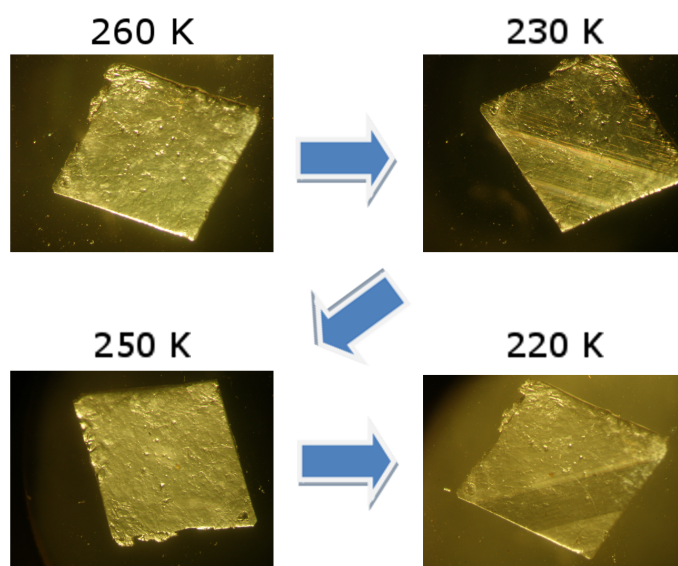
Rysunek 9 prezentuje wyniki pomiarów piroefektu w niskich temperaturach.



Rysunek 9: Prąd piroelektryczny i zmiana P_s mierzone wzdłuż kierunku [1 0 -1] podczas chłodzenia i grzania w obszarze przemiany fazowej III $\leftrightarrow$ IV.

W przypadku przemiany $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$ również obserwowany jest przepływ prądu piroelektrycznego co potwierdza polarny charakter tych faz. Wartości prądu, a więc i polaryzacji spontanicznej są powtarzalne i odwracalne w zależności od kierunku zmian temperatury. Wartość $\Delta s P_s$ osiąga wartość $3 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$, czyli 2 razy tyle co w przypadku nadchloranowego analogu i jest niespotykane wysoką wartością dla materiałów piroelektrycznych. Sugeruje to, że faza IV jest ferroelektryczna, ale nie udało się zmienić kierunku polaryzacji zewnętrznym polem elektrycznym.

2. **piezoelektryczne.** Pomiar piezoelektryczny zostały wykonane w okolicy przemiany fazowej $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$ i potwierdziły niecentrosymetryczność faz III i IV. Wykryto silny rezonans piezoelektryczny w zakresie 50–150 kHz, którego źródłem były zarówno drgania podłużne jak i ścinające. Warto zauważyć, że przejście fazowe $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ związane było z czterokrotnym wzrostem wartości modułów piezoelektrycznych.
3. **generacji drugiej harmonicznej (SHG).** Pomiar przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej i wyniki tych badań również potwierdziły brak centrum symetrii w fazie III. Generacja drugiej harmonicznej w tej fazie III okazała się być równie efektywna jak ta wyznaczona dla $(\text{TMP})\text{ClO}_4$, czyli 1,7 wydajności KDP.
4. **obserwacje za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego.** Rysunek 10 prezentuje sekwencję przemian fazowych $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$ i obraz ferroelastycznej struktury domenowej próbki kryształu $(\text{TMP})\text{BF}_4$ w fazie IV. Obecność tej struktury wskazuje, że faza IV jest ferroelastyczna i potwierdza fakt, że przejście fazowe $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ jest związane z obniżeniem symetrii kryształu ($mm2 \rightarrow m$). Godnym odnotowania jest fakt, iż przemiana $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$, czyli paraelastyk $\leftrightarrow$ ferroelastyk jest odwracalna.



Rysunek 10: Sekwencja przemian fazowych paraelastyk $\leftrightarrow$ ferroelastyk kryształu (TMP)BF₄ i obserwowana ferroelastyczna struktura domenowa.

Reasumując można zauważyć, że kryształy (TMP)ClO₄ i (TMP)BF₄ wykazują właściwości polarne. Pomiary PFM pokazały, że (TMP)ClO₄ wykazuje znaczne wartości współczynników piezoelektrycznych w temperaturze pokojowej. Istotnym wnioskiem jaki może być wyciągnięty ze streszczonych powyżej badań jest potencjalna ferroelektryczność obu kryształów.

1.3.3 Nadchloran i tetrafluoroboran 2-aminopirymidyniowy (publikacja H4)

Nadchloranowa i tetrafluoroboranowa pochodne 2-aminopirymidyny, w skrócie odpowiednio (2AP2)ClO₄ i (2AP)BF₄, są kolejną grupą kryształów scharakteryzowaną poprzez wykorzystanie komplementarnych metod, których wyniki dla obu kryształów są przedstawione poniżej.

Pierwszym rezultatem uzyskanym dla obu pochodnych było określenie sytuacji fazowej, którą przedstawia poniższy diagram:

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

250 275	390 410	chłodzenie grzanie	T[K]
— (III)	$\xrightarrow[P2/c]{(II)}$	— (I)	$\rightarrow (2AP2)ClO_4$
2.2	14		$\Delta S[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
	343 385	chłodzenie grzanie	T[K]
	$\xrightarrow[P2_1/n]{(II)}$	— (I)	$\rightarrow (2AP)BF_4$
	15		$\Delta S[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$

$[(2-NH_2C_4N_2H_3)_2H][ClO_4]$ Ta sól (w skrócie $(2AP2)ClO_4$) krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2/c$ i została scharakteryzowana za pomocą:

1. **spektroskopii dielektrycznej.** Temperaturowe badania przenikalności elektrycznej pozwoliły określić sytuację dynamiczną w kryształach $(2AP2)ClO_4$. Okazało się, że za obecność relaksacji dielektrycznej odpowiedzialna jest dynamika kationów. Ten proces udało się opisać równaniem Cole–Cole.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta},$$

gdzie ε_0 i ε_∞ są odpowiednio przenikalnością elektryczną przy dolnej i górnej granicy częstotliwości, ω jest częstotliwością kątową, τ jest makroskopowym czasem relaksacji i β jest parametrem dystrybucji czasu relaksacji. Na podstawie otrzymanych diagramów Cole–Cole korzystając z równania Arrheniusa,

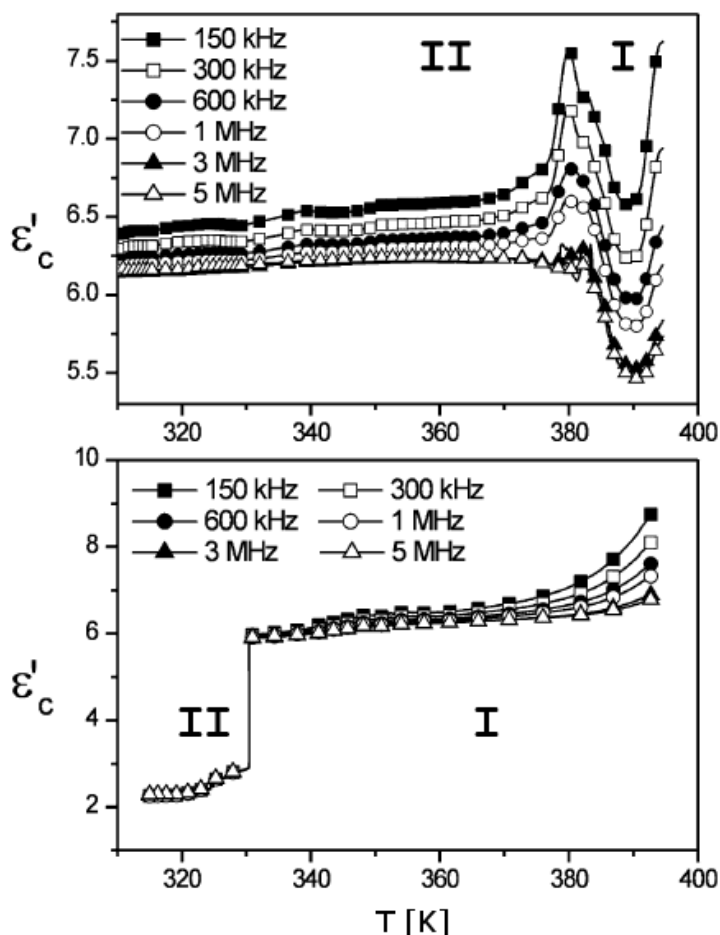
$$\tau = C \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

oszacowałem energię aktywacji badanego procesu relaksacji, E_a , która wyniosła blisko 100 kJ/mol.

Niskotemperaturowa przemiana fazowa przy 250/275 K jest manifestowana jedynie przez nieznaczne przegięcie na przebiegu przenikalności elektrycznej vs. temperatura mierzonej próbki wzdłuż kierunku c . W mierzonym zakresie częstotliwości (75 kHz–10 MHz) nie zaobserwowałem procesu relaksacji dielektrycznej. Na podstawie badań relaksacji dielektrycznej, jak i kalorymetrycznych można wyciągnąć wniosek, że to zmiany w dynamice anionów ClO_4^- są powodem pojawienia się przemiany fazowej $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$.

[2-NH₂C₄N₂H₄][BF₄] Ta sól krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. W przypadku [2-NH₂C₄N₂H₄][BF₄] ((2AP)BF₄), poza badaniami krystalograficznymi i kalorymetrycznymi, zastosowałem następujące metody badawcze:

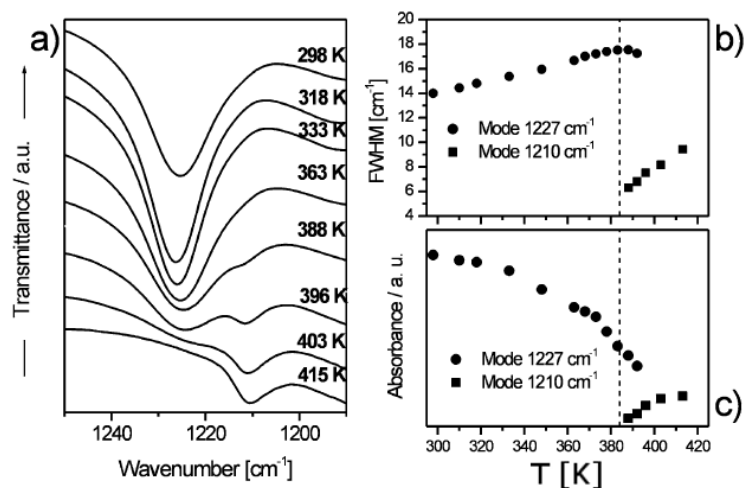
1. **spektroskopia dielektryczna.** Najciekawsze rezultaty tych badań związane były z przejściem fazowym $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ i są zaprezentowane na rysunku 11.



Rysunek 11: Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej mierzonej w kierunku c , ϵ'_c podczas grzania (górna część) i podczas chłodzenia (dolna część).

W cyklu grzania, w okolicach przemiany fazowej obserwuje się ostry wzrost wartości przenikalności elektrycznej, aczkolwiek charakteryzowany przez małą wartość inkrementu dielektrycznego, $\Delta\epsilon'$. Dalszy wzrost przenikalności, który ma miejsce tuż powyżej pierwszej anomalii dielektrycznej związany jest z drastycznym wzrostem przewodnictwa. Odpowiedź elektryczna próbki w cyklu chłodzenia dostarcza więcej informacji. W temperaturze przemiany fazowej obserwuje się spadek przenikalności elektrycznej z inkrementem dielektrycznym wynoszącym ok. 3 jednostki. Taki typ odpowiedzi jest charakterystyczny dla zamrażania reorientacji grup dipolowych w fazie wysokotemperaturowej I. Brak relaksacji w badanym zakresie częstotliwości sugeruje, że ten proces jest przesunięty do zakresu mikrofalowego.

2. **spektroskopia IR.** Najbardziej istotne zmiany w temperaturowej ewolucji widma IR miały miejsce w zakresie 1200–1100 cm^{-1} , to jest w zakresie rozciągających drgań $\nu(\text{C—NH}_2)$ – patrz poniższy rysunek 12.



Rysunek 12: Temperaturowa ewolucja widm $[2\text{-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4][\text{BF}_4]$ w zakresie przypisanym do rozciągających drgań $\nu(\text{C—NH}_2)$ (a); temperaturowa zależność szerokości połówkowej (b) i absorbancji (c) dwóch wybranych drgań przy 1227 cm^{-1} i 1210 cm^{-1} .

Obserwowany ciągły wzrost szerokości połówkowej pasma przy 1227 cm^{-1} wraz z jednoczesnym spadkiem intensywności podczas zbliżania się do temperatury przemiany fazowej II→I wskazuje na uwolnienie ruchów reorientacyjnych kationów 2-aminopirymidyniowych. Poza zaprezentowanymi na rysunku 12 pasmami większość drgań kationów i anionów wykazuje podobną zależność temperaturową – dotyczy to głównie pasm odpowiadających deformacyjnym drganiom NH_2 (w zakresie 1700–1600 cm^{-1} , kołyszącym NH_2 (642 cm^{-1}) i rozciągającym $[\text{BF}_4]^-$. Oznacza to, że konfiguracja wiązań wodorowych znacznie zmienia się podczas przemiany fazowej w 385 K oraz, że wzrost temperatury powoduje wzrost swobody reorientacji tak anionów jak i kationów.

W oparciu o przeprowadzone badania ustaliłem mechanizm przemian fazowych występujących w tych kryształach. Wysokotemperaturowe przemiany fazowe charakteryzowane są przez znaczne zmiany entropii, ΔS_{tr} , które ilustrują wzrost swobody reorientacji kationów i anionów. Taki wniosek udało się poprzeć wynikami badań dielek-

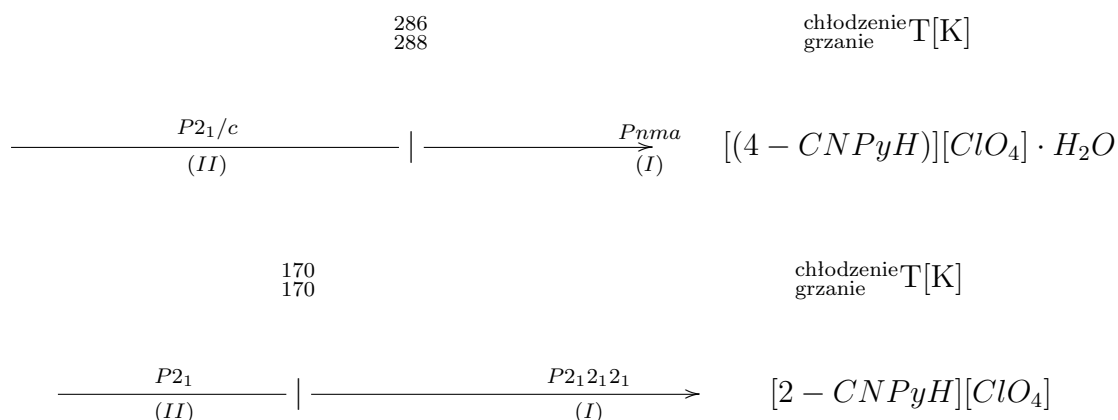
trycznych i spektroskopii IR (w przypadku $[2\text{-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4][\text{BF}_4]$).

Zarówno $[2\text{-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4][\text{ClO}_4]$ jak i $[2\text{-NH}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4][\text{BF}_4]$ krystalizują w centrosymetrycznych grupach punktowych, a więc pozbawione są interesujących mnie właściwości piezoelektrycznych, mimo iż są kolejnymi przykładami soli hybrydowych zbudowanych z polarnego dużego kationu organicznego oraz prostego anionu nieorganicznego.

1.3.4 Jednowodny nadchloran 4–cyjanopirydyniowy

$[(4\text{-CNP}y\text{H})][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i nadchloran 2–cyjanopirydyniowy $[2\text{-CNP}y\text{H}][\text{ClO}_4]$ (publikacje H5, H6)

Poniższy diagram przedstawia sytuację fazową w obu tytułowych solach. Wynik ten otrzymałem badając kryształy metodą kalorymetrii skaningowej, metodą termogravimetryczną oraz dylatometryczną. Struktura krystaliczna została wyznaczona metodą rentgenografii strukturalnej na monokryształach.



$[(4\text{-CNP}y\text{H})][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Pochodna czterocyjanopirydyniowa (4-CNCl) zarówno w fazie wysokotemperaturowej (I) jak i niskotemperaturowej (II) jest centrosymetryczna w związku z tym ta sól nie może posiadać właściwości piezoelektrycznych. Z tego powodu badania zostały skoncentrowane na określeniu dynamiki molekularnej tego związku. Poza wspomnianymi wcześniej metodami mającymi na celu detekcję i strukturalną charakterystykę przemian fazowych

zastosowałem następujące techniki:

1. **spektroskopię dielektryczną.** Pomiary wykonałem w zakresie częstotliwości 1 kHz–25 MHz. W temperaturze przemiany fazowej obserwuje się spadek wartości przenikalności elektrycznej. W kierunkach a i c inkrement dielektryczny był nie większy niż 0.5 jednostki, podczas gdy w kierunku b wyniósł ok. 4 jednostek. Co ważne kierunek b odpowiada kierunkowi rozciągania się łańcucha utworzonego z molekuł wody i anionów ClO_4^- połączonych poprzez wiązania wodorowe.
2. **pomiar przewodnictwa stałoprądowego.** Badania wykonałem w zakresie temperaturowym od 270 K do 370 K i wyznaczyłem energię aktywacji przewodnictwa korzystając z równania Arrheniusa:

$$\ln(\sigma_{DC}) = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),$$

gdzie σ_{DC} , A_0 , E_a , k to odpowiednio przewodnictwo stałoprądowe, czynnik przedeksponencjalny, energia aktywacji i stała Boltzmanna. Energia aktywacji wyniosła ok. 10 kJ/mol, co jest wartością relatywnie wysoką, ale spotykaną w literaturze^{5,6,7,8}. Najważniejszą obserwacją jednak wydaje się być fakt iż przemiana fazowa II→I nie znajduje swojego odzwierciedlenia w przebiegu σ_{DC} vs. temperatura, co oznacza że przemiana fazowa jest związana z subtelnymi zmianami w strukturze sieci wiązań wodorowych.

Wyniki powyższych pomiarów wskazują na złożony mechanizm przemiany fazowej. Z jednej strony mamy do czynienia z mechanizmem typu „przesunięcie” związanym z niewielkimi zmianami w strukturze wiązań wodorowych w 4-CNCl, a z drugiej strony z mechanizmem typu „porządek–nieporządek”, który może być przypisany do dynamiki anionów ClO_4^- . Warto nadmienić, że przejście fazowe związane jest ze zmianą symetrii układu krystalograficznego czyli kryształ 4-CNCl powinien wykazywać właściwości ferroelastyczne w fazie II.

⁵V. V. Sinitin, A. I. Baranov, E. G. Ponyatovsky, and L. A. Shuvalov. Pressure effect on phase transitions and protonic conductivity in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. *Solid State Ionics*, 77:118, 1995

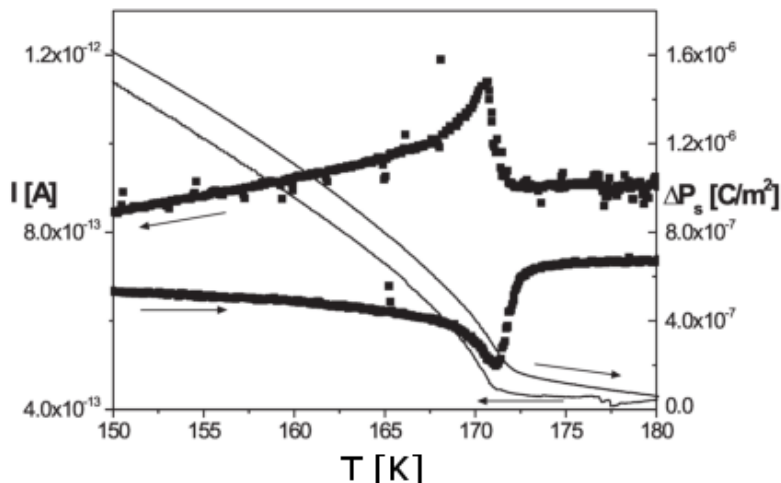
⁶M. E. Lasser and H. Levinstein. Optical properties of lead telluride. *Phys. Rev.*, 96:47, 1954

⁷J. Oberschmidt and D. Lazarus. Ionic conductivity, activation volumes, and high-pressure phase transitions in PbF_2 and SrCl_2 . *Phys. Rev. B*, 21(7):2952, 1980

⁸S. K. Sinha, S. N. Choudhary, and R. N. P. Choudhary. Structural, electrical and dielectric behavior of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *J. Electrocer.*, 7:121, 2001

[2-CNP_yH][ClO₄] Ta pochodna (2-CNCl) została scharakteryzowana szerszym spektrum technik eksperymentalnych niż 4-CNCl. Poza DSC, TGA i dylatometrią oraz badaniami X-ray wykorzystałem następujące metody:

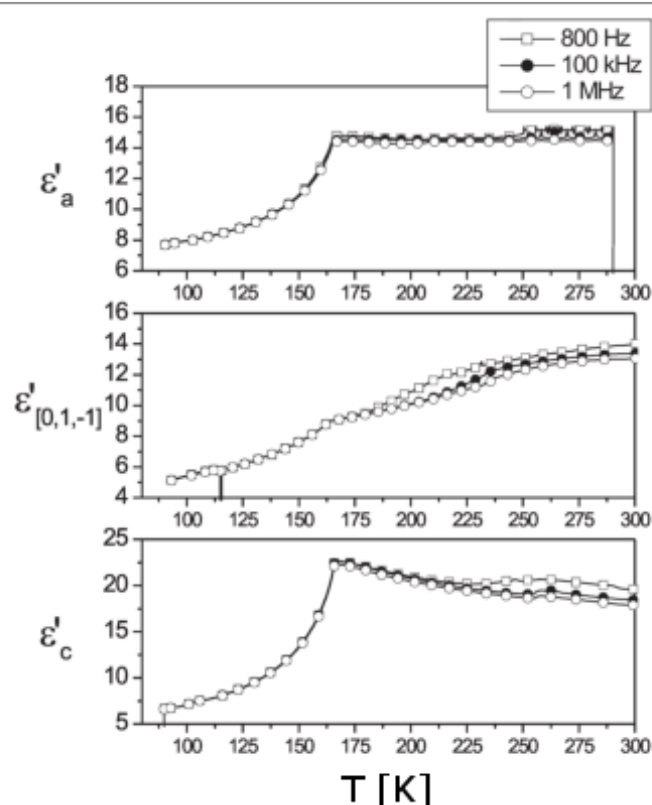
1. **pomiar prądu piroelektrycznego.** Rysunek 13 prezentuje temperaturową zależność prądu piroelektrycznego wraz z odpowiadającymi mu zmianami polaryzacji, ΔP_s w okolicach przemiany fazowej.



Rysunek 13: Temperaturowa zależność prądu piroelektrycznego, I , oraz zmiany polaryzacji spontanicznej, ΔP_s , mierzona w kierunku a (faza I) kryształu [2-CNP_yH][ClO₄].

Jak można zaobserwować przemiana fazowa związana jest z anomalią prądową w postaci pików i jest w pełni odwracalna w cyklu chłodzenia i grzania. Odpowiadająca prądowej anomalii zmiana polaryzacji wynosi ok. $1.6 \cdot 10^{-6}$ C/m² co jest wartością typową dla materiałów piroelektrycznych. Warto nadmienić, że pomiary piroelektryczne jednoznacznie potwierdziły zmianę symetrii kryształu z niepolarnej na polarną (222 → 2).

2. **spektroskopia dielektryczna.** Rysunek 14 przedstawia odpowiedź dielektryczną kryształu zarejestrowaną w trzech różnych kierunkach krystalograficznych (odniesionych do symetrii rombowej kryształu).



Rysunek 14: Temperaturowy przebieg przenikalności elektrycznej, ε' , mierzony w cyklu chłodzenia wzdłuż kierunków: a , $[0\ 1\ -1]$ i c .

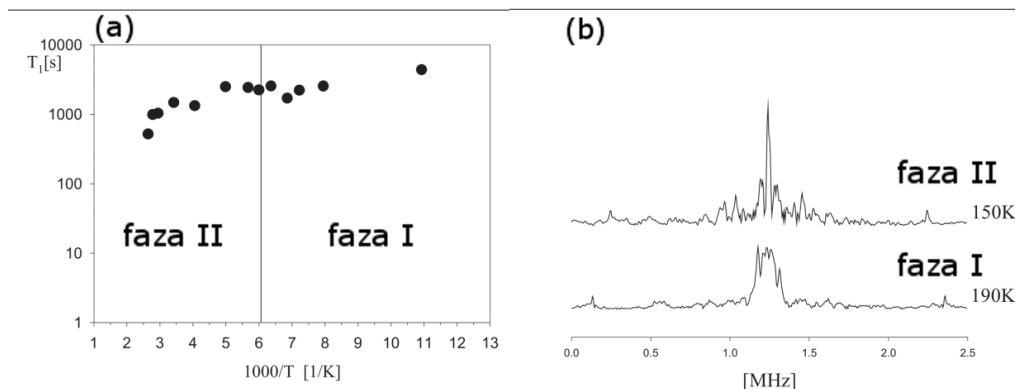
Cechą najbardziej rzucającą się w oczy wydaje się być anizotropia właściwości dielektrycznych kryształu 2-CNCl związana z różnym kształtem odpowiedzi dielektrycznej próbki oraz wielkością inkrementu dielektrycznego próbki. Największą wartość inkrementu obserwuje się dla kierunku c gdzie wynosi on ok. 18 jednostek (spadek od 24 w temperaturze przemiany fazowej do wartości 6 jednostek w 90 K). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że kierunek c jest zgodny z kierunkiem rozciągania się łańcucha 2-cyjanopirydyna— ClO_4^- —2-cyjanopirydyna...połączonych za pomocą wiązań wodorowych.

Należy dodać, że odpowiedź elektryczna próbki w kierunku $[01-1]$ odpowiadała modelowi Cole–Cole, a dopasowane wartości czasu relaksacji spełniały równanie Arrheniusa. Wyznaczona energia aktywacji wyniosła 47 kJ/mol czyli wartość typową dla molekularno-jonowych kryształów

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

zawierających duże kationy organiczne^{9,10}.

3. **spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego.** Wykonano pomiary protonowego ^1H NMR i chlorowego ^{35}Cl NMR w celu weryfikacji jak dynamika kationów i/lub anionów wpływa na mechanizm przemiany fazowej. Wyniki przedstawione zostały na poniższym rysunku 15.



Rysunek 15: (a) Zależność czasu relaksacji spin–sieć ^1H NMR od odwrotności temperatury; (b) ^{35}Cl NMR spektrum w 190 K (faza I) i 150 K (faza II).

Można zauważyć, że czas relaksacji spin–sieć, T_1 , otrzymany na podstawie badań ^1H NMR praktycznie nie zmienia się w temperaturze przemiany fazowej, natomiast widmo ^{35}Cl NMR jest znacząco różne w fazie I (rombowa) i II (jednoskośna). Te obserwacje jednoznacznie wskazują na dominujący wkład dynamiki anionów nadchloranowych na mechanizm przemiany fazowej.

4. **spektroskopia IR.** Najważniejszym wnioskiem płynącym z tych badań wydaje się być fakt, że najbardziej czułe na strukturalne zmiany zachodzące w kryształach podczas przemiany fazowej są drgania $\text{C}\equiv\text{N}$ grup nitrylowych, drgania $\text{C}-\text{C}$ i zginające drgania anionów nadchloranowych co pokazała temperaturowa ewolucja widm FT–IR w zakresie przypisanym do drgań $[\text{ClO}_4]^-$ i wybranych drgań $[\text{ClO}_4]^-$.

⁹B. Bednarska-Bolek, Z. Ciunik, R. Jakubas, G. Bator, and P. Ciąpała. Structure and phase transitions in chloroantimonate(v) crystals: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{SbCl}_6$ and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{SbCl}_6 \cdot \frac{1}{2}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$. *J. Phys. Chem. Solids*, 63:507, 2002

¹⁰J. Tarasiewicz, R. Jakubas, J. Baran, and A. Pietraszko. Thermal, dielectric properties and vibrational spectra of $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]_2[\text{BiBr}_5]$ crystal. *J. Mol. Struct.*, 697:161, 2004

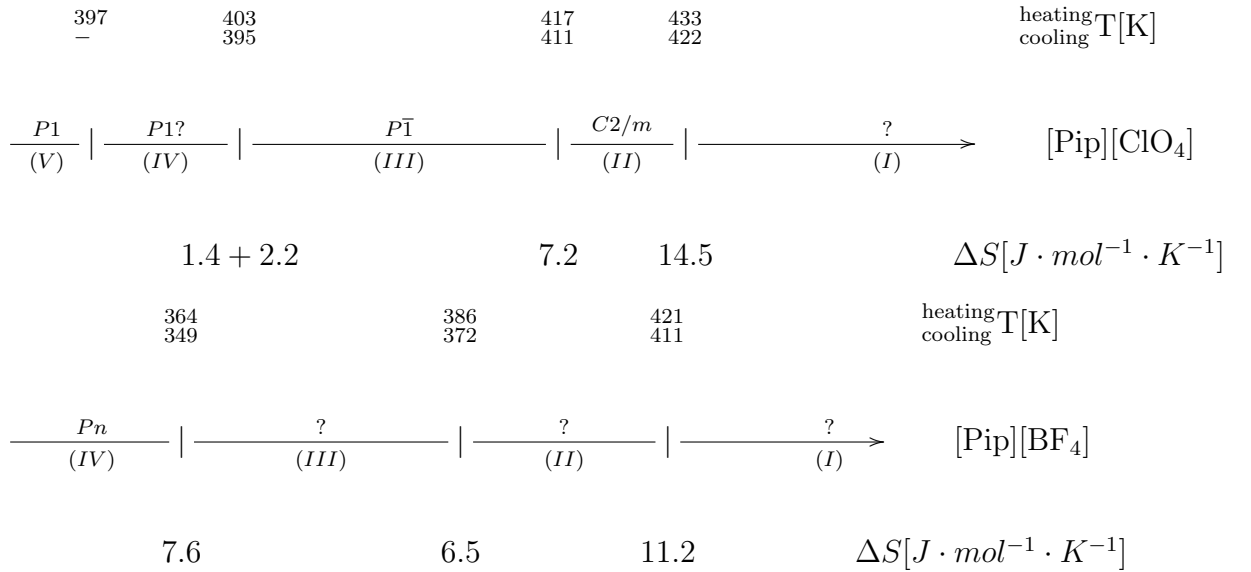
Konkludując warto zaznaczyć, że kryształ 2–CNCl jest piroelektrykiem poniżej 170 K, przemiana fazowa jest typu ferroicznego (ferroelastycznego) typu $222F2$ w klasyfikacji Sapriela¹¹. Ponadto jest materiałem o właściwościach piezoelektrycznych w całym zakresie występowania w fazie stałej. Zmiany w konfiguracji wiązań wodorowych wydają się być odpowiedzialne za występowanie tego efektu.

Generalnie rzecz ujmując oba omówione w tym dziale kryształy wykazują znaczne podobieństwo biorąc pod uwagę ich skład chemiczny i mechanizm przemiany fazowej. Mimo tego jednak wykazują całkowicie odmienne właściwości fizyczne, szczególnie biorąc pod uwagę obecność faz polarnych.

1.3.5 Tetrafluoroboran i nadchloran piperazynowy:

$[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}][\text{BF}_4]$ i $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}][\text{ClO}_4]$ (publikacje H7, H8)

Na podstawie badań kalorymetrycznych oraz rentgenograficznych wyznaczylem następujący diagram opisujący sytuację fazową obu kryształów: $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}][\text{BF}_4]$ (w skrócie $[\text{Pip}][\text{BF}_4]$) i $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}][\text{ClO}_4]$ ($[\text{Pip}][\text{ClO}_4]$).



Oba kryształy wykazują bogaty polimorfizm i, co bardzo istotne, krysta-

lizują w polarnych grupach przestrzennych: Pn i $P1$ w przypadku, odpo-

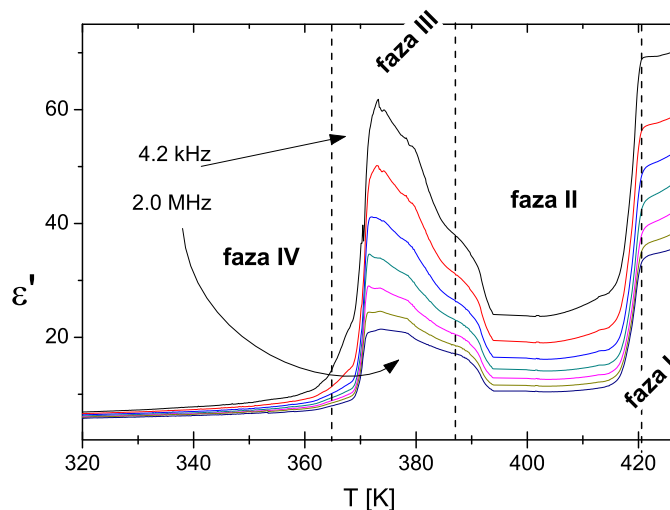
¹¹J. Sapriel. Domain-wall orientations in ferroelastics. *Phys. Rev. B*, 12(11):5128–5140, 1975

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników

wiednio, $[\text{Pip}][\text{BF}_4]$ i $[\text{Pip}][\text{ClO}_4]$. Należy zwrócić uwagę, że przejście z fazy II do I kryształu $[\text{Pip}][\text{BF}_4]$ wiąże się z jego proszkowaniem, podobnie jak miało to miejsce w przypadku omawianych na początku pochodnych 2,4,6-trimetylopirydyniowych.

$[\text{Pip}][\text{BF}_4]$ Poza wspomnianymi wcześniej technikami kryształ ten przebadłem takimi metodami jak:

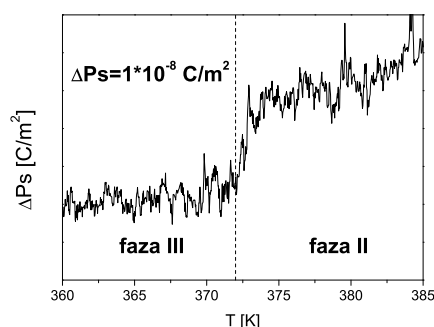
- **spektroskopia dielektryczna.** Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej zmierzona w kierunku $[2\ 0\ -1]$ jest pokazana na rysunku 16.



Rysunek 16: ε' vs. temperatura w cyklu grzania kryształu $[\text{Pip}][\text{BF}_4]$ zmierzone wzdłuż kierunku $[2\ 0\ -1]$.

Generalnie rzecz biorąc wszystkie przemiany fazowe są manifestowane anomaliami dielektrycznym. Odpowiedź elektryczna w punkcie przemiany fazowej IV→III przypomina swoim kształtem przemianę ferroelektryczną. Z kolei skokowy wzrost ε' w punkcie przemiany II→I jest charakterystyczny dla kryształów, których faza wysokotemperaturowa wykazuje silne nieuporządkowanie (np. fazy plastyczne/rotacyjne). Potwierdzeniem takiego charakteru fazy I jest odpowiedź dielektryczna w cyklu chłodzenia, podczas którego przejście I→II charakteryzuje się inkrementem dielektrycznym rzędu 50 jednostek.

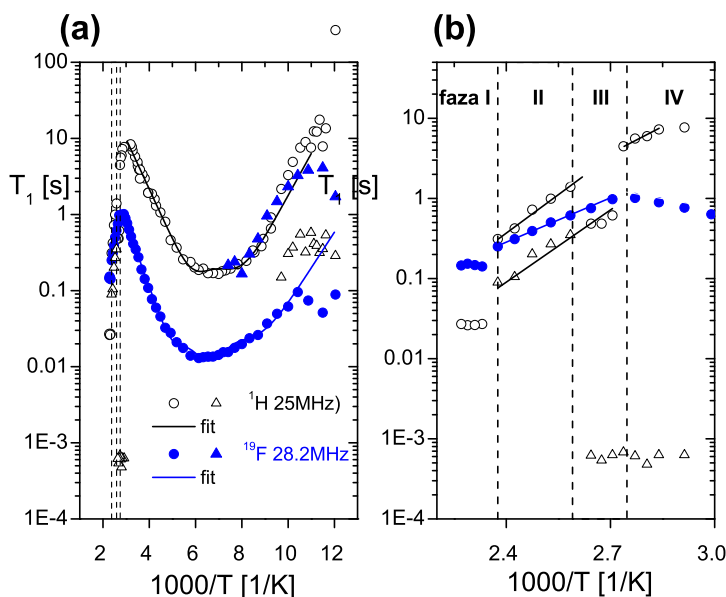
- **pomiary przewodnictwa zmiennoprądowego.** Te badania ilustrują obecność dwóch wyraźnych anomalii w okolicy 364 K i 421 K. Duża wartość przewodnictwa powyżej 421 K potwierdza obecność fazy superjonowej.
- **pomiary efektu piezoelektrycznego.** Pomiary piezoeffectu wykonalem w temperaturze pokojowej aby potwierdzić niecentrosymetryczny charakter fazy IV. Rezonans piezoelektryczny obserwuje się przy kilku częstotliwościach, jego obecność jednoznacznie wyklucza obecność środka symetrii w fazie IV.
- **pomiary piroelektryczne.**



Rysunek 17: Względna zmiana polaryzacji spontanicznej, ΔP_s w okolicy przemiany fazowej II→III zarejestrowana w cyklu chłodzenia w kierunku [2 0 -1].

Zmiana polaryzacji spontanicznej obserwowana w przemianie fazowej II→III jest rzędu $1 \times 10^{-8} \text{ C/m}^2$ co wskazuje na słaby charakter piroelektryczny [Pip][BF₄]. Należy jednak zauważyć, że kierunek [2 0 -1] nie jest równoległy do wektora polaryzacji, który leży w płaszczyźnie *ac*, czyli nie odzwierciedla w pełni maksymalnej możliwej zmiany polaryzacji spontanicznej.

- **magnetyczny rezonans jądrowy ¹H NMR i ¹⁹F NMR.** Rysunek 18 prezentuje zależność czasu relaksacji spin–sieć, T_1 od odwrotności temperatury dla jąder wodoru, ¹H i fluoru ¹⁹F.



Rysunek 18: Czas relaksacji spin–sieć, T_1 , w funkcji odwrotności temperatury w (a) zakresie od 83 K do 445 K i (b) w okolicy przemian fazowych.

Obserwuje się, że T_1 jąder ^1H i ^{19}F ma dwie składowe, tzw. krótką (o krótszym czasie relaksacji) i długą (dłuższy czas relaksacji). W przypadku protonów te dwie składowe są obserwowane w prawie całym rejestrowanym obszarze temperatury, podczas gdy w przypadku jąder ^{19}F druga składowa znika powyżej ok. 135 K.

Do interesujących wniosków prowadzi analiza czasów relaksacji w obszarze wysokich temperatur. Najważniejszymi są wykazanie, że relaksacja protonów w faza I wykazuje charakter zbliżony do cieczy oraz zaproponowanie mechanizmu przemian fazowych. Dynamika podsieci kationowej może być opisana poprzez ruch protonów biorących udział w wiązaniach wodorowych $\text{N}_2\text{--H}\cdots\text{N}$, a dynamika podsieci kationowej jest związana z reorientacją grup $[\text{BF}_4]^-$, które w niższych temperaturach wykonują anizotropową reorientację wzdłuż trój- lub dwukrotnej osi symetrii i wraz ze wzrostem temperatury coraz szybszą, prowadzącą do izotropowej, reorientację.

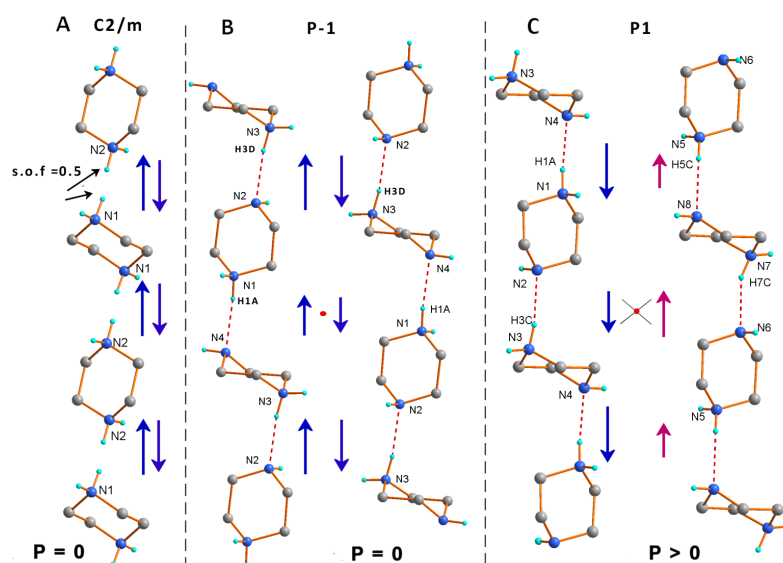
- **spektroskopia IR.** Najbardziej spektakularne zmiany w widmie IR obserwowane są w zakresie $625\text{--}575\text{ cm}^{-1}$, czyli obszarze gdzie występują oscylacje związane z drganiami rozciągającymi $[\text{BF}_4]^-$, deformacyjnymi NH i deformacyjnymi (CH_2) . Sugeruje to, że zarówno aniony jak i katio-

ny mają istotny wkład w mechanizm przemian fazowych co zostało już zasugerowane poprzez badania NMR.

Trzeba podkreślić, że [Pip][BF₄] był pierwszą organiczno–nieorganiczną solą zawierającą w swojej strukturze pojedynczo protonowaną piperazynę, która została scharakteryzowana przez szerokie spektrum technik badawczych. Przegląd bazy Cambridge Structural Database (CSD wersja 5.32 (November 2010) & uaktualnienie (May 2011)) pokazał, że spośród wszystkich struktur zawierających kation piperazyny(+) i (2+) zaledwie 5% to pojedynczo protonowane kationy. Spośród tych soli tylko jeden organiczno–nieorganiczny związek został znaleziony – azotan piperazyny, dla którego jedynie struktura została wyznaczona¹². Warto wspomnieć też, że najwyżej temperaturowa faza wykazuje właściwości charakterystyczne dla przewodnictwa protonowego. Z kolei faza IV jest niecentrosymetryczna i polarna co powoduje, że taki materiał może być szeroko stosowany (np. jako nieliniowy materiał optyczny). Te właściwości wynikają z unikalnej struktury jaką tworzą łańcuchy N–H...N, które są równoległe i skierowane w takim samym kierunku.

[Pip][ClO₄] Podobnie do analogu tetrafluoroborowego sól nadchloranowa wykazuje bogaty polimorfizm. W przeciwieństwie jednak do wcześniej omawianego związku, w którym udało się rozwiązać strukturę tylko w najniższej temperaturowej uporządkowanej fazie, dla [Pip][ClO₄] struktura została wyznaczona dla trzech faz: II (grupa przestrzenna *C2/m*), III (*P1*) i V (*P1*). Poniższy rysunek 19 jest ilustracją ułożenia łańcuchów wiązań wodorowych N–H...N tworzonych przez kationy piperazyny i związanych z tym wypadkowy moment dipolowy w fazach II, III i V.

¹²G.J. Perpetuo and J. Janczak. Piperazinium nitrate. *Acta Crystallogr. E*, 61:o2531, 2005

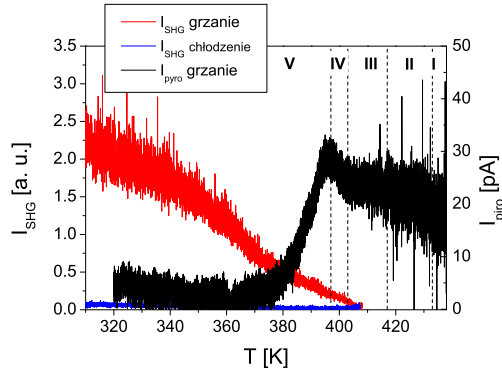


Rysunek 19: Łańcuchy wiązań wodorowych w [Pip][ClO₄] w fazach II, III i V. W fazie II atomy wodoru wzdłuż łańcucha są statystycznie nieuporządkowane z czynnikiem obsadzenia 0,5.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż we wszystkich fazach jest jednakowa ilość wiązań wodorowych skierowanych (spolaryzowanych) w przeciwne strony łańcucha. W centrosymetrycznych fazach II i III odpowiednie momenty dipolowe o przeciwnych zwrotach są jednakowe, znoszą się i wypadkowa polaryzacja wynosi 0. W niecentrosymetrycznej fazie V wartości niektórych przeciwnie skierowanych momentów dipolowych są różne i wypadkowa polaryzacja jest większa od 0.

Zaproponowany model strukturalny został potwierdzony poprzez dodatkowe badania:

- **piroelektryczność i generacja drugiej harmonicznej (SHG).** Rysunek 20 przedstawia sygnał SHG podczas grzania i chłodzenia oraz przepływ prądu piroelektrycznego w [Pip][ClO₄].



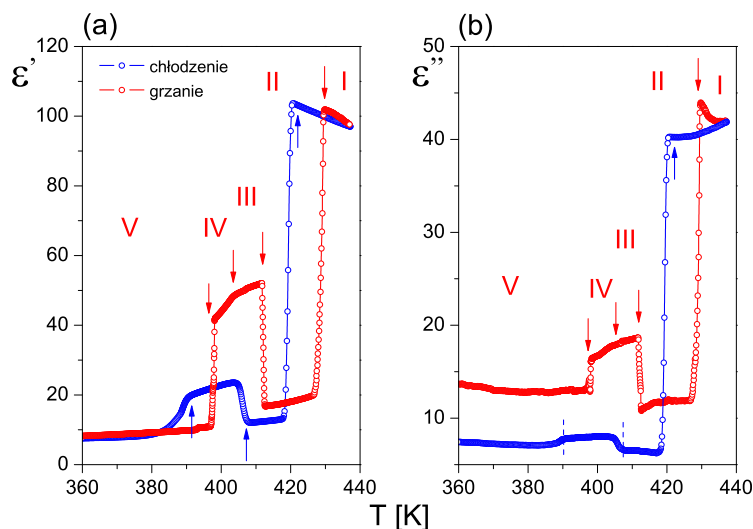
Rysunek 20: Prąd piroelektryczny, I_{piro} , zmierzony w kierunku $[2 -1 0]$ oraz sygnał SHG.

Pik związany z przepływem prądu piroelektrycznego jest relatywnie niewielki jednak jego położenie w pełni zgadza się z temperaturą przemiany fazowej $V \rightarrow IV$. Dodatkowo można zaobserwować jeszcze jedną anomalię na wykresie $I_{\text{piro}} = f(T)$ w temperaturze 403 K, czyli w temperaturze przemiany fazowej $IV \rightarrow III$. Dobrze to odpowiada zasugerowanej przez pomiary rentgenograficzne subtelnej deformacji układu wiązań wodorowych podczas przemian fazowych $V \rightarrow IV \rightarrow III$.

Należy nadmienić, że nie udało się odwrócić kierunku polaryzacji spontanicznej za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego, czyli $[\text{Pip}][\text{ClO}_4]$ jest piroelektrykiem w fazach IV i V.

Pomiary SHG potwierdzają niecentrosymetryczny charakter fazy V. Wraz ze wzrostem temperatury sygnał SHG maleje i spada do 0 w fazie III. Sygnał SHG nie jest w pełni powtarzalny – intensywność sygnału drugiej harmonicznej zarejestrowanej w trakcie chłodzenia jest ok. jednego rzędu mniejsza niż w kierunku grzania. Najprawdopodobniej jest to związane z częściowym rozkładem próbki pod wpływem promieniowania laserowego. Nawiasem mówiąc podobny efekt wywoływało promieniowanie rentgenowskie, co zaobserwowano w trakcie pomiarów krystalograficznych.

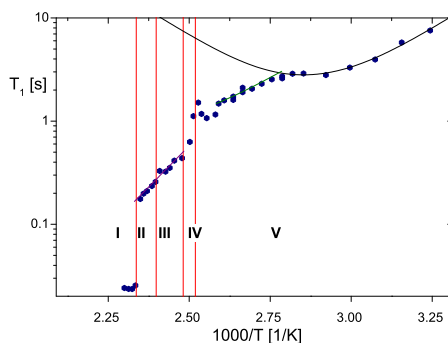
- **spektroskopia dielektryczna.** Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawione zostały na rysunku 21. Przedstawione zostały wyniki dla jednej tylko częstotliwości, jako że nie zaobserwowałem efektu relaksacji dielektrycznej w badanym zakresie 500 Hz–2 MHz.



Rysunek 21: Odpowiedź dielektryczna próbki [Pip][ClO₄] zarejestrowana wzdłuż kierunku [1 -1 0] przy częstotliwości $f = 2$ MHz w cyklach grzania i chłodzenia. (a) temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej, ϵ' ; temperaturowa zależność urojonej części przenikalności elektrycznej, ϵ'' . Strzałki wskazują temperatury przemian fazowych w kierunku grzania (czerwone) i chłodzenia (niebieskie).

Na wykresach wyraźnie widoczne są 4 anomalie dielektryczne, które odzwierciedlają przemiany fazowe kryształu [Pip][ClO₄]. Najciekawszą wydaje się być odpowiedź dielektryczna w okolicach przemiany fazowej II→I – skokowy wzrost ϵ' i potem łagodny spadek w fazie I. Taka odpowiedź przenikalności elektrycznej jest typowa dla kryształów antyferroelektrycznych w punkcie przemiany fazowej antyferroelektryk→paraelektryk. Z kolei wzrost wartości ϵ'' w fazie I świadczy o dużym przewodnictwie elektrycznym w tej fazie.

- **protonowy magnetyczny rezonans jądrowy, ^1H NMR.** Na rysunku 22 przedstawiona jest zależność protonowego czasu relaksacji spin-sieć, T_1 , od odwrotności temperatury w okolicach przemian fazowych kryształu [Pip][ClO₄].



Rysunek 22: Zależność czasu relaksacji spin–sieć protonu ^1H od $1000/T$ [K^{-1}] zarejestrowana przy częstotliwości pola 25 MHz i w zakresie temperatur 300–450 K.

Czas relaksacji, T_1 , stopniowo maleje przechodząc przez przemiany fazowe w 397, 403, 417 and 433 K (podczas grzania). Raptowny spadek T_1 do wartości ok. 24 ms obserwuje się w punkcie przemiany $\text{II} \rightarrow \text{I}$, co w połączeniu z wysoką wartością energii aktywacji wskazuje że charakter translacyjny procesu relaksacji (np. przewodnictwo protonowe) przeważa nad reorientacyjnym ruchem kationów piperazynowych. Generalnie rzecz biorąc zachowanie czasu relaksacji spin–sieć dla przemiany $\text{II} \rightarrow \text{I}$ jest w znacznym stopniu podobna do tej zaobserwowanej dla kryształu $[\text{Pip}][\text{BF}_4]$.

Reasumując przedstawione wyniki udało się za pomocą szeregu metod eksperymentalnych zaproponować i wyjaśnić mechanizm przemian fazowych w kryształach $[\text{Pip}][\text{ClO}_4]$. Pojedynczo protonowana piperazyna jest zaangażowana w liniowy układ wiązań wodorowych $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, które są źródłem polarnego charakteru faz IV i V oraz prawdopodobnej antyferroelektryczności fazy II. Kryształ $[\text{Pip}][\text{ClO}_4]$ wykazuje dużą stabilność termiczną, koszt otrzymania jest niewielki i jest materiałem, który może być wykorzystany w optyce nieliniowej.

Należy podkreślić, że hybrydowe sole zawierające pojedynczo protonowaną piperazynę i aniony prostych nieorganicznych kwasów są bardzo rzadkie. Obecnie w bazie CSD znajduje się dokładnie 1000 piperazyn, ale tylko 53 pojedynczo protonowanych (baza CSD wersja 5.40, zaktualizowana w sierpniu 2018), zaś soli pojedynczo protonowanej piperazyny z prostymi kwasami nieorganicznymi zaledwie 6.

Są to: (fosfonian)–difluoro–di–tytanu–(1,4–diazobicyklo[2.2.2]oktanu)¹³, tetratiowolframian i tetratiomolibdenian piperazynowy¹⁴ i cytowany już wcześniej azotan piperazynowy a także dwie sole mojego autorstwa: tetrafluoroboran i nadchloran piperazynowy. Ponadto antyferroelektryczne kryształy organiczne są równie rzadko spotykane, pomijając ciekłe kryształy w literaturze udało mi się znaleźć tylko kryształy hybrydowe o strukturze perowskitów.

1.3.6 Pochodne [H- β -(x-pirydylo)-Ala-OH] (x= 2, 3, 4) (publikacje H9, H10)

Kontynuacją moich badań na nanorurkach peptydowych na bazie difenylalaniny¹⁵ była synteza i charakteryzacja fizykochemiczna kryształów zbudowanych z aminokwasu H- β -(2-pirydylo)-Ala-OH (3-(2-pirydylo)-L-alaniny¹⁶. Obiecujące wartości odpowiedzi piezoelektrycznej sprawiły, że dokonałem syntezy i charakterystyki następujących pochodnych:

- [H- β -(2-pirydylo)-Ala-OH][BF₄] i [H- β -(2-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄],
- [H- β -(3-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄] i [H- β -(4-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄].

[H- β -(2-pirydylo)-Ala-OH][BF₄] (2AlaBF₄) i [H- β -(2-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄] (2AlaClO₄) Najbardziej spektakularnym wynikiem okazały się wielkości odpowiedzi piezoelektrycznej pochodnej tetrafluoroboranowej, 2AlaBF₄. Ten związek krystalizuje w trójskośnej polanej grupie przestrzennej *P*1. Niska symetria sprawia, że wypadkowa odpowiedź piezoelektryczna jest wypadkową odkształceń rozciągających i ścinających, czyli dotyczy to też odpowiedzi tzw. 'w płaszczyźnie' (ang. in-plane (IP)) i 'poza płaszczyznę' (ang. out-of-plane

¹³J. Rouse, K.V. Redrup, E. Kotsapa, and M.T. Weller. Controlling dimensionality in templated layer, chain and framework structures by combining metal fluorides with oxotetrahedra. *Chem. Comm.*, pages 7209–7211, 2009

¹⁴B.R. Srinivasan, A.R.Naik, M.Poisot, C.Nather, and W.Bensch. Bis(piperazin-1-ium) tetrasulfidometalates: Solid state synthesis, thermal studies and structural characterization. *Polyhedron*, 28:1379, 2009

¹⁵I. Bdikin, V. Bystrov, I. Delgadillo, J. Gracio, S. Kopyl, M. Wojtaś, E. Mishina, A. Sigov, and A. L. Kholkin. Polarization switching and patterning in self-assembled peptide tubular structures. *J. Appl. Phys.*, 111:074104, 2012

¹⁶M. Wojtaś, A. Gągor, and A. L. Kholkin. Piezoelectricity and crystal structure of H- β -(2-Pyridyl)-Ala-OH amino acid microcrystals. *J. Mol. Struct.*, 1075:213–219, 2014

(OOP)). W przypadku pochodnej nadchloranowej, 2AlaClO_4 , która krystalizuje w niepolarnej i niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ macierz modułów piezoelektrycznych jest następująca¹⁷:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & d_{14} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{25} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{36} \end{pmatrix}$$

W związku z tym obserwowana może być tylko ścinająca deformacja próbki manifestowana przez odpowiedź IP co zostało potwierdzone przez badania PFM, których wyniki zostały przedstawione na poniższym rysunku (patrz rysunek 23).

Na zdjęciu wykonanym za pomocą mikroskopu optycznego (rysunek 23(a)) przedstawiony jest obraz kryształów 2AlaBF_4 . Obserwuje się zarówno kryształy w postaci „igieł” lub „płytek” wyraźnie wydłużonych w jednym kierunku. Rysunek 23(b) i (c) prezentuje przykładowe wyniki badań wykonane za pomocą mikroskopu AFM z jednoczesną rejestracją odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM). Przekrój poprzeczny wykonany wzdłuż linii 1 widocznej na tych obrazach pozwala na wygodną analizę tych wyników (rysunek 23(d)). Widać wyraźnie, że topografia badanej próbki koreluje z jej odpowiedzią piezoelektryczną. Linia ciągła (wysokość) informuje nas o rozmiarach mikrokryształów a linia ze znacznikiem o ich odpowiedzi piezoelektrycznej. Badane mikrokryształy wykazują dodatnią (kryształ po lewej stronie) bądź ujemną (kryształy pomiędzy 10 i 25 μm oraz 40 i 60 μm) odpowiedź piezo. Warto zauważyć, że absolutna wartość sygnału odpowiedzi piezoelektrycznej jest praktycznie taka sama dla całej próbki i, co oczywiste, równa jest 0 w obszarze gdzie nie ma mikrokryształów 2AlaBF_4 .

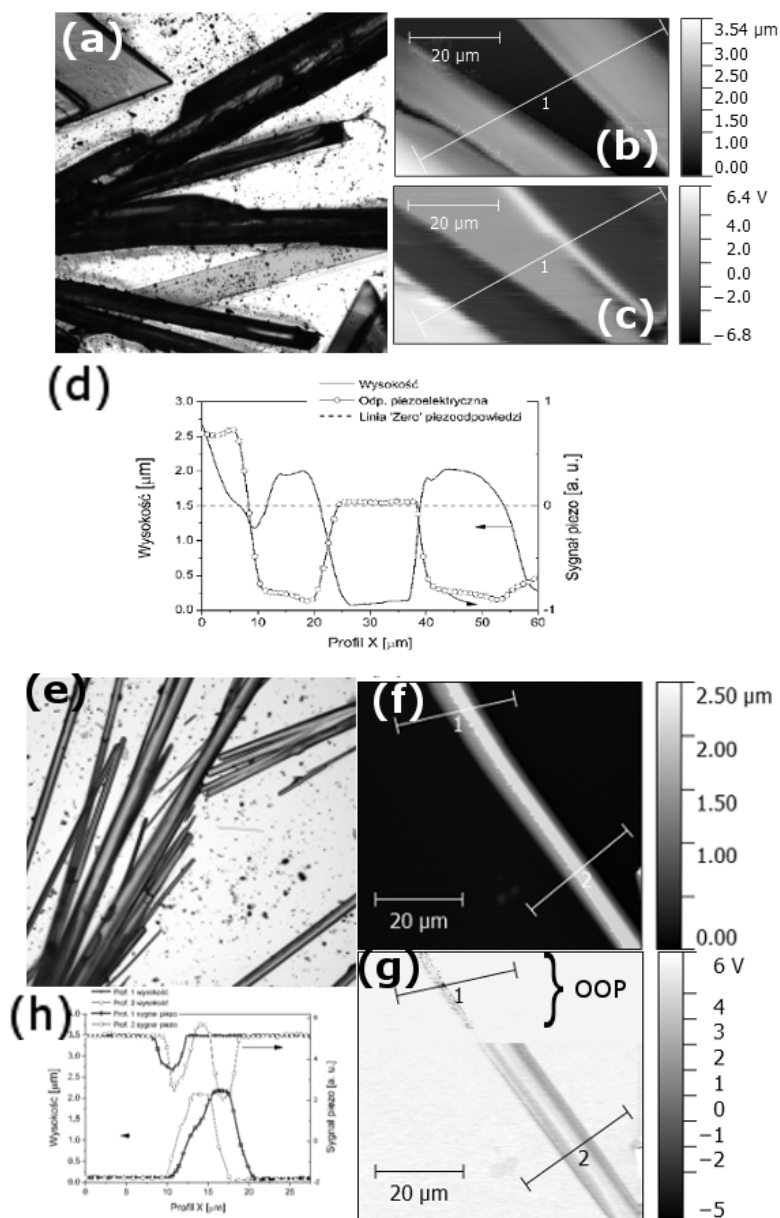
Podobne badania wykonałem także dla 2AlaClO_4 . Rysunek 23(f) i (g) przedstawia topografię badanej próbki i sygnał PFM zarejestrowany w płaszczyźnie próbki (IP, dolna część obrazu, profil 2) i ponad płaszczyznę (OOP, górny fragment skanu, profil 1).

W celu określenia wielkości piezoeffectu w badanych kryształach przeprowadziłem pomiar zależności wielkości sygnału piezo od zmiennego pola elektrycznego. Jako odnośnika wykorzystałem komercyjnie dostępny kryształ niobianu litu (LNO), którego moduł piezoelektryczny d_{33} wynosi 17 pm/V¹⁸. Wyniki

¹⁷J. F. Nye. *Własności fizyczne kryształów*. PWN, 1962

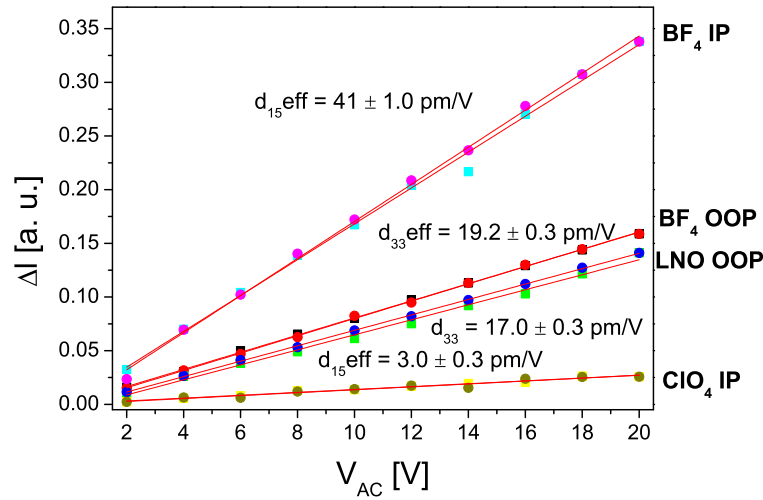
¹⁸K. K. Wong, editor. *Properties of Lithium Niobate*. Emis Datareviews Series, 28. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2002

1.3 Przedstawienie celu badawczego, jego realizacji i uzyskanych wyników



Rysunek 23: (a) Zdjęcie próbki 2AlaBF₄ wykonane pod mikroskopem optycznym, (b) topografia i (c) odpowiedź piezoelektryczna próbki 2AlaBF₄ oraz (d) przekrój wzdłuż linii 1. (e) Zdjęcie próbki 2AlaClO₄ wykonane pod mikroskopem optycznym, (f) topografia i odpowiedź piezoelektryczna (g) próbki 2AlaClO₄ oraz (h) przekrój wzdłuż linii 1 i 2.

przedstawia poniższy wykres (rysunek 24).



Rysunek 24: Zależność odkształcenia, Δl , IP i OOP próbki 2AlaBF4 oraz IP próbki 2AlaClO4 od napięcia zmiennoprądowego AC porównane z odkształceniem OOP próbki LiNbO₃. d_{15} i d_{33} są umownie przyjęte jako odpowiedź piezoelektryczna, odpowiednio, IP i OOP.

W przypadku kryształów 2AlaBF4 i 2AlaClO4 odpowiedź piezoelektryczna jest funkcją ścinających i podłużnych (pochodna BF₄) oraz ścinających (pochodna ClO₄) modułów piezoelektrycznych, więc zostały one oznaczone jako efektywne (eff.). Najważniejszym wynikiem jest fakt, że ścinający sygnał odpowiedzi piezoelektrycznej okazał się być 2-krotnie większy niż ten, który charakteryzował LNO. Trzeba też zaznaczyć, że obie pochodne 3-(2-pirydylo)-L-alaniny wykazywały stabilną i odwracalną odpowiedź piezoelektryczną.

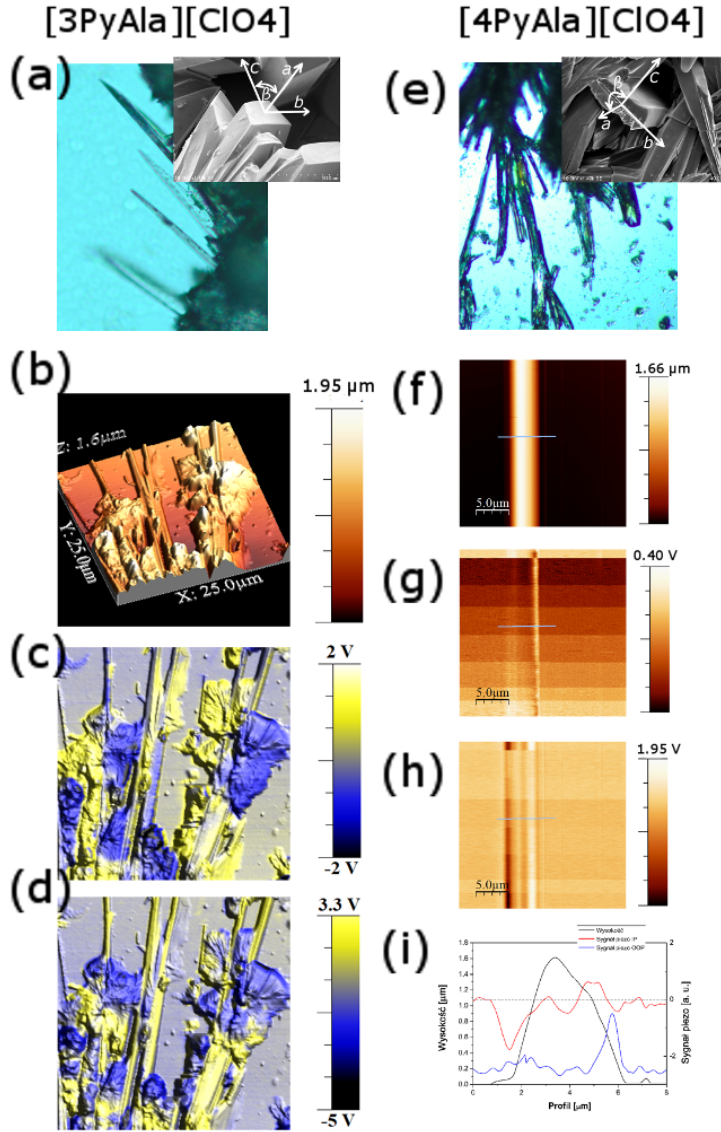
[H-β-(3-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄] (3AlaClO4) i [H-β-(4-pirydylo)-Ala-OH][ClO₄] (4AlaClO4) Obie wyżej wymienione sole nadchloranowe krystalizują w niecentrosymetrycznej, polarnej grupie przestrzennej *P*2₁ należącej do układu jednoskośnego. Badania PFM potwierdziły słuszność wybrania grupy przestrzennej pozbawionej środka symetrii i pozwoliły określić wielkość odpowiedzi piezoelektrycznej badanych pochodnych.

Na rysunku 25(a) przedstawione zostały wyniki obserwacji za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) próbki 3AlaClO4. Zdjęcie SEM zostało wzbogacone o kierunki stałych sieciowych

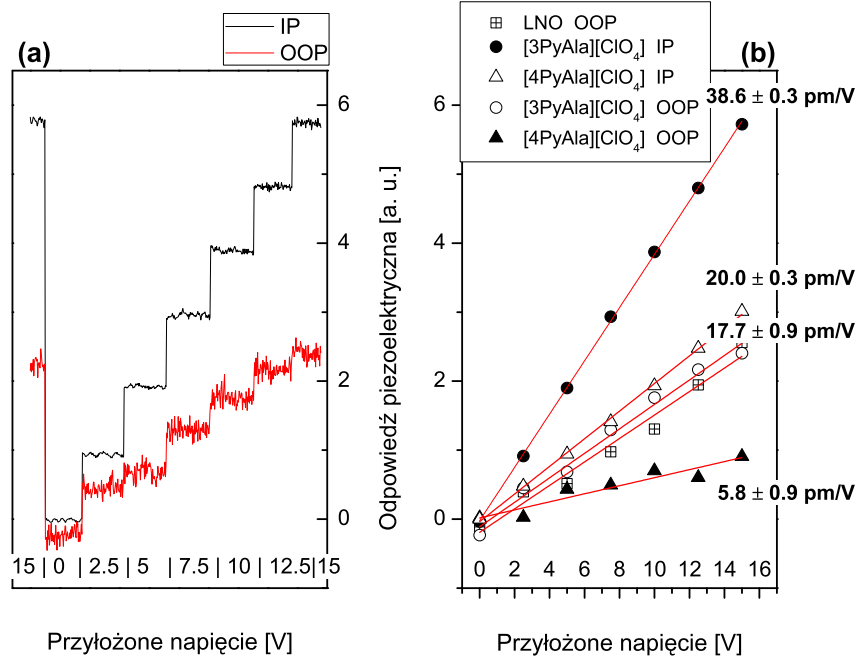
kryształu. Mikrokryształy mają kształt „igieł” lub płytek. Obrazy AFM (rysunki 25 zostały zebrane w trybie kontaktowym a topografia i odpowiedzi piezoelektryczne OOP i IP zostały zarejestrowane równocześnie, w trakcie tego samego skanu. Obraz topografii zarejestrowanej przy pomocy AFM dobrze zgadza się z tym, który przedstawiony jest na rysunku 25(a) – widoczne są zarówno polikrystaliczne „wyspy” i odseparowane mikrokryształy o kształcie „igieł”. Odpowiedź piezoelektryczna OOP „wysp” jest pozytywna albo negatywna, w zależności od kierunku polaryzacji, podczas gdy sygnał piezo „igieł” w porównaniu do sygnału „wysp” jest nieco bardziej pozytywny. Obraz odpowiedzi piezoelektrycznej IP ma zdecydowanie mniejszy kontrast niż to miało miejsce w powyższym przypadku (OOP) chociaż sygnał IP jest kilkakrotnie większy niż OOP. Tym niemniej obserwuje się zarówno pozytywny jak i negatywny sygnał.

Rysunek 25(e) przedstawia obraz próbki 4LaClO_4 pod mikroskopem optycznym, ramka to obraz SEM. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku pochodnej 3-Pirydyłowej mikrokryształy mają kształt płytek lub „igieł”. Obrazy (f), (g) i (h) prezentują odpowiednio topografię, sygnał OOP, sygnał IP wybranego kryształu. Rysunek 25(i) to przekrój poprzeczny topografii próbki oraz jej odpowiedzi piezoelektrycznej przeprowadzony wzdłuż linii zaznaczonej na rysunku.

W celu oszacowania wielkości odpowiedzi piezoelektrycznej przeprowadziłem badania zależności sygnału odpowiedzi piezoelektrycznej od przyłożonego napięcia zmiennoprądowego, co ilustruje rysunek 26.



Rysunek 25: (a) Zdjęcie próbki 3AlaClO₄ wykonane pod mikroskopem optycznym z powiększeniem 200× razem ze zdjęciem SEM (pow. 470×), (b) topografia (c) topografia z odpowiedzią piezoelektryczną OOP i (d) topografia z odpowiedzią piezoelektryczną IP próbki 3AlaClO₄. (e) Zdjęcie próbki 4AlaClO₄ wykonane pod mikroskopem optycznym z powiększeniem 40× razem ze zdjęciem SEM (pow. 1400×), (f) topografia (g) odpowiedź piezoelektryczna OOP i (h) odpowiedź piezoelektryczna IP próbki 4AlaClO₄. Paski widoczne na (g) i (h) są wynikiem związanym z różnymi wartościami pola elektrycznego przyłożonego do próbki. (i) Przekrój wzdłuż linii zaznaczonej na (f), (g) i (h). Linia przerywana przecinająca ten wykres oznacza sygnał piezoelektryczny o wartości 0.



Rysunek 26: (a) Przykładowa zależność odpowiedzi piezo IP i OOP piezoresponse od przyłożonego napięcia dla próbki 3AlaClO₄. (b) Zależność uśrednionego sygnału odpowiedzi piezoelektrycznej próbek 3AlaClO₄ oraz 4AlaClO₄ od napięcia zmiennoprądowego AC porównane z odpowiedzią OOP próbki LiNbO₃.

Wykorzystując poniższy diagram modułów piezoelektrycznych dla grupy punktowej 2 o standardowej orientacji osi, gdzie kropki oznaczają 0, przeprowadziłem dokładniejszą analizę otrzymanych wyników.

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & d_{14} & \cdot & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & \cdot & d_{25} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d_{34} & \cdot & d_{36} \end{pmatrix}$$

Jednoczesna podłużna i ścinająca deformacja badanych próbek może być związana z polem elektrycznym skierowanym równolegle do kierunku *b*. Porównując sygnał piezo badanych kryształów z sygnałem dla próbki LiNbO₃ mogłem oszacować wielkości modułów *d*₂₂ (dla odkształcenia rozciągającego) i *d*₂₅ dla odkształcenia ścinającego.

Najważniejszym wynikiem wydaje się być fakt, że odpowiedź piezoelektryczna IP jest 2-razy większa od odpowiedzi próbki LNO. Zauważyć też trzeba, że odpowiedź piezoelektryczna badanych kryształów jest stabilna i powtarzalna

w zakresie stosowanych napięć. Ponadto wielkości modułów odpowiedzialnych za odkształcenia ścinające są większe niż te, które odpowiadają za odkształcenia rozciągające i ogólnie rzecz biorąc 3AlaClO₄ wykazuje lepsze parametry piezoelektryczne niż 4AlaClO₄.

1.4 Podsumowanie

W dokumentacji i uzasadnieniu wniosku o wszczęcie procedury habilitacyjnej przedstawiłem 10 wybranych z mojego dorobku naukowego publikacji. Opisałem w nich łącznie 12 różnych związków: 8 soli kwasu nadchlorowego i 4 sole kwasu tetrafluoroborowego, w których kationami były: protonowane układy heteroaromatyczne lub cykliczne heteroalifatyczne. Oznaczyłem te sole jako przynależące do grupy I, w odróżnieniu do czterech soli, pochodnych 3-(x-pirydylo)-L-alaniny (x= 2, 3, 4). W związku z tym, że alanina jest aminokwasem ich podsumowanie znalazło się w osobnym ustępie.

W grupie I jedynie 3 kryształy nie mają faz piezoelektrycznych, w przypadku pochodnych alaniny tylko nadchloran pochodnej z pierścieniem 2-pirydylowym nie jest polarny.

W tabeli 1 zawarłem wybrane informacje dotyczące wszystkich przebadanych soli. Należy zwrócić uwagę, że w kolumnie 'Faza/Symetria', o ile to możliwe podałem grupę przestrzenną dla każdej z faz lub najbardziej prawdopodobną grupę punktową/układ krystalograficzny jeżeli nie udało się wyznaczyć struktury. W pozostałych przypadkach widnieje '?'.

Tabela 1: Wybrane informacje dla przebadanych kryształów.

Związek	Metody badawcze	Faza: Symetria	Piezoelektrycz- ność/Polarność	Prace
Nadchloran 2,4,6-trimetylopirydyniowy [(CH ₃) ₃ C ₅ H ₂ NH][ClO ₄]	DSC, TGA/DTA Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach i proszkowa Generacja drugiej harmonicznej (SHG) Pomiary piroelektryczne Spektroskopia dielektryczna Badania piezoelektryczne makro- i mikroskopowe (PFM) Mikroskopia optyczna polaryzacyjna	I: <i>Pmmm</i> II: ? III: <i>Pmn</i> 2 ₁ IV: <i>Pbn</i> 2 ₁ V: <i>Pn</i>	Fazy III,IV,V polarne	H1, H2

Związek	Metody badawcze	Faza: Symetria	Piezoelektrycz- ność/Polarność	Prace
Tetrafluoroboran 2,4,6-trimetylopirydyniowy [(CH ₃) ₃ C ₅ H ₂ NH][BF ₄]	DSC, TGA/DTA Dylatometria Dyfrakcja rentgenowska na monokryształe i proszkowa Generacja drugiej harmonicznej (SHG) Pomiary piroelektryczne Spektroskopia dielektryczna Badania piezoelektryczne Obliczenia DFT Mikroskopia optyczna polaryzacyjna	I: rombowa II: rombowa III: <i>Pmn2₁</i> IV: <i>Pn</i>	Fazy III,IV polarne	H3
Tetrafluoroboran 2-aminopirydyniowy [(2-NH ₂ C ₄ N ₂ H ₃) ₂ H][BF ₄] Nadchloran 2-aminopirydyniowy [(2-NH ₂ C ₄ N ₂ H ₃) ₂ H][ClO ₄]	DSC, TGA/DTA Dylatometria Dyfrakcja rentgenowska na monokryształe Spektroskopia dielektryczna Spektroskopia IR	sól HBF ₄ I: ? II: <i>P2₁/n</i> sól HClO ₄ I: ? IV: <i>P2/c</i>	centro- symetryczne	H4
Nadchloran 2-cyjanopirydyniowy [CNC ₅ H ₄ NH][ClO ₄]	DSC, TGA/DTA Dylatometria Dyfrakcja rentgenowska na monokryształe Pomiary piroelektryczne Spektroskopia dielektryczna ¹ H i ³⁵ Cl NMR ciała stałego Spektroskopia IR	I: <i>P2₁2₁2₁</i> II: <i>P2₁</i>	Faza I: piezoelektryczna Faza II: polarna	H5
Jednowodny nadchloran 4-cyjanopirydyniowy [(4-CNC ₅ H ₄ NH)][ClO ₄] · H ₂ O	DSC, TGA/DTA Dylatometria Dyfrakcja rentgenowska na monokryształe Spektroskopia dielektryczna Przewodnictwo stałoprądowe	I: <i>Pnma</i> II: <i>P2₁/c</i>	centro- symetryczne	H6
Tetrafluoroboran piperazynowy [NH ₂ (CH ₂) ₄ NH][BF ₄]	DSC, TGA/DTA Dylatometria Dyfrakcja rentgenowska na monokryształe i proszkowa Pomiary piroelektryczne Pomiary piezoelektryczne Spektroskopia dielektryczna ¹ H i ¹⁹ F NMR ciała stałego Spektroskopia IR	I: ? II: ? III: ? IV: <i>Pn</i>	Faza IV polarna	H7

Związek	Metody badawcze	Faza: Symetria	Piezoelektrycz- ność/Polarność	Prace
Nadchloran piperazynowy [NH ₂ (CH ₂) ₄ NH][ClO ₄]	DSC, TGA/DTA Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach Pomiary piroelektryczne Generacja drugiej harmonicznej (SHG) Spektroskopia dielektryczna ¹ H NMR ciała stałego	I: ? II: <i>C</i> 2/ <i>m</i> III: <i>P</i> 1̄ IV: <i>P</i> 1 (?) V: <i>P</i> 1	Faza II anty- ferroelektryczna Faza V polarna	H8
Nadchloran 3-(x-pirydylo)-L-alaninowy (x=2,3,4) [(C ₅ H ₆ N)CHNH ₂ CH ₂ COOH][ClO ₄] Tetrafluoroboran 3-(2-pirydylo)-L-alaniny [(C ₅ H ₆ N)CHNH ₂ CH ₂ COOH][BF ₄]	DSC, TGA/DTA Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach Pomiary piezoelektryczne (PFM) Spektroskopia IR Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	Sól HClO ₄ ,x=2 I: <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Sól HClO ₄ ,x=3,4 I: <i>P</i> 2 ₁ Sól HBF ₄ I: <i>P</i> 1	Sól HClO ₄ ,x=2 piezoelektryczna Sól HClO ₄ ,x=3,4 polarna Sól HBF ₄ polarna	H9, H10

1.4.1 Sole heteroaromatycznych i cyklicznych heteroalifatycznych molekuł organicznych. Grupa I.

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie badań pokazałem, iż zsyntezowane sole w przeważającej mierze wykazywały bogaty polimorfizm oraz obecność faz o właściwościach piezoelektrycznych, piroelektrycznych jak i ferroicznych. Wykorzystując takie techniki jak: spektroskopię dielektryczną, spektroskopię IR oraz metodę NMR ustaliłem wpływ dynamiki podsieci kationowej (organicznej) i podsieci anionowej (nieorganicznej) na mechanizm przemiany fazowej. Okazało się, że występowanie faz polarnych jest w dużym stopniu determinowane dynamiką podsieci kationowej. Rezultat ten uważam za swoje główne osiągnięcie naukowe.

Istotną obserwacją jest to, że moment dipolowy związany z kationami nie jest czynnikiem jednoznacznie determinującym obecność faz polarnych. Mimo tego, że wszystkie cząsteczki organiczne w badanych solach mają niezerowy moment dipolowy o zbliżonych wartościach (2 ± 0.5 D, wg CRC Handbook of Chemistry and Physics (85th Edition)) to struktura niektórych pochodnych jest centrosymetryczna. Wśród zbadanych materiałów obecność faz polarnych jest zarezerwowana dla:

1. nadchloranu i tetrafluoroboranu 2,4,6-trimetylopirydyniowego;
2. nadchloranu 2-cyjanopirydyniowego;
3. nadchloranu i tetrafluoroboran piperazyniowego.

3 pozostałe sole grupy I, czyli nadchloran i tetrafluoroboran 2-aminopyrymidyny i jednowodny nadchloran 4-cyjanopirydyny są centrosymetryczne, przy czym pochodna 4-cyjanopirydyniowa jest ferroikiem (ferroelastykiem).

Wartym odnotowania jest fakt, że obie sole 2,4,6-trimetylopirydyniowe oraz tetrafluoroboran piperazynowy są potencjalnymi ferroelektrykami. Dodatkowo badania generacji drugiej harmonicznej pokazały, że te sole mogą znaleźć zastosowanie jako tzw. materiały nieliniowe. Z kolei nadchloran piperazynowy można zaklasyfikować do grupy antyferroelektryków. Takie materiały znajdują zastosowanie jako superkondensatory^{19,20}.

1.4.2 Sole 3-(x-pirydylo)-L-alaniny (x= 2, 3, 4). Grupa II.

Jako drugie najważniejsze osiągnięcie uważam określenie wielkości odpowiedzi piezoelektrycznej metodą mikroskopii PFM. Chociaż zsyntezowane sole tetrafluoroboranu 3-(2-pirydylo)-L-alaniny i nadchloranów 3-(x-pirydylo)-L-alaniny (x= 2, 3, 4) nie są pierwszymi solami hybrydowymi, w których kationy są aminokwasami (patrz np. M. Fleck and A. M. Petrosyan. *Salts of Amino Acids*. Springer International Publishing, 2014) to według mojej najlepszej wiedzy badania PFM, które wykonałem są pierwszą taką analizą soli hybrydowych, pochodnych aminokwasów.

Godnym podkreślenia jest fakt, że wszystkie otrzymane związki okazały się być piezoelektryczne (i polarne z wyjątkiem nadchloranowej pochodnej 2-pirydylowej). Należy zauważyć, że w badanym zakresie temperaturowym związki te nie przechodziły żadnych przemian fazowych, więc te właściwości są obecne w szerokim zakresie temperatur aż do ich rozkładu (ok. 450 K).

¹⁹B. Xu, J. Íñiguez, and L. Bellaiche. Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage. *Nat. Comm.*, 8:15682, 2017

²⁰Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, and Y. Liu. Antiferroelectrics for energy storage applications: a review. *Adv. Mater. Technol.*, 3:1800111, 2018

Niezwykłe spektakularną cechą fizyczną tetrafluoroboranu 3-(2-pirydylo)-L-alaniny i nadchloranu 3-(3-pirydylo)-L-alaniny jest wielkość odpowiedzi piezoelektrycznej, która dwukrotnie przewyższa tą, jaką charakteryzuje się LiNbO_3 . Sprawia to, że te sole mogą stać się konkurencją dla tzw. „zielonych piezoelektryków” jakimi są piezorurki peptydowe (A. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, and G. Rosenman. Strong piezoelectricity in bioinspired peptide nanotubes. *ACS Nano*, 4:610, 2010) i alternatywą dla nieorganicznych soli takich jak $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT).

1.5 Najważniejsze osiągnięcia

Reasumując, za najważniejsze wyniki badań nad zsyntezowanymi kryształami hybrydowymi organiczno-nieorganicznymi uważam:

1. detekcję faz piezoelektrycznych/polarnych:
 - a. wśród kryształów soli grupy I metodą pomiaru prądu piroelektrycznego;
 - b. wśród pochodnych alaniny metodą mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej.
2. Wyjaśnienie molekularnych mechanizmów przemian fazowych dla kryształów grupy I.
3. Znalezienie fazy antyferroelektrycznej w kryształach nadchloranu piperazyniowego.
4. Wyznaczenie wielkości odpowiedzi piezoelektrycznej kryształów grupy II. Pochodne $[\text{H}-3-(2\text{-pirydylo})\text{-L-alanina}][\text{BF}_4]$ i $[\text{H}-3-(3\text{-pirydylo})\text{-L-alanina}][\text{ClO}_4]$ wykazują wyższą wartość piezoodpowiedzi niż LiNbO_3 .

Maciej Wojcik