

Polimery koordynacyjne i struktury typu MOF jako nowe materiały dla optyki nieliniowej

Marek Samoć, Jan K. Zaręba, Marcin Nyk

*Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych, Wydz. Chemiczny
Politechniki Wrocławskiej*

W poszukiwaniu nowych, bardziej wydajnych materiałów dla zastosowań związanych z nieliniowymi efektami optycznymi badano już wiele grup materiałów i nanomateriałów. Jak się wydaje, nie w pełni jednak wykorzystano do tej pory silne efekty jakie występują przy agregacji chromoforów, nawet takich, które w postaci niezagregowanej wykazują tylko słabe nieliniowe właściwości optyczne [1]. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że nieliniowe efekty optyczne mogą być jeszcze bardziej wzmocnione w pewnych układach o charakterze hybrydowym (zawierających dwa lub więcej składników o diametralnie różnych właściwościach), w tym w metamateriałach.

W tym kontekście interesujące też są układy również noszące charakter hybrydowy, ale na poziomie atomowo-molekularnym, zwane polimerami koordynacyjnymi, lub tzw. z ang. „metal-organic frameworks” (MOFs). Twory takie, zbudowane z rdzeni, którymi mogą być jony lub klasterki metali oraz ligandów tworzących sieć poprzez wiązania koordynacyjne do tych rdzeni, mają charakter krystaliczny. Wstępne badania nieliniowych właściwości optycznych takich układów zostały ostatnio podsumowane w artykule przeglądowym [2]. Nasze prace dotyczą zarówno kwestii metodyki określania parametrów nieliniowych układów typu MOF, jak i charakterystyki tych układów w szerokim zakresie spektralnym przy użyciu krótkich (femtosekundowych) impulsów laserowych. Metodyka badań nie jest sprawą trywialną, gdyż układy MOF są na ogół bezpośrednio dostępne jedynie w postaci monokryształów lub drobnokrystalicznych proszków, co utrudnia pomiary optyczne i ich interpretację, a także, ze względu na obecność wielu typów przejść elektronowych, w tym przejść z udziałem elektronów (d lub f) z jonów nieorganicznych.

Interpretacja badań prowadzonych na proszkach polimerów koordynacyjnych technikami generacji drugiej i trzeciej harmonicznej (SHG i THG) musi być prowadzona z najwyższą ostrożnością, ze względu na efekty absorpcji zarówno częstości fundamentalnej jak i odpowiednich harmonicznych [3,4]. Z kolei pomiary nieliniowej absorpcji są możliwe w standardowy sposób (metodą Z-skan) dla tych polimerów koordynacyjnych, które można otrzymać w postaci koloidalnych nanocząstek: takie pomiary przeprowadziliśmy dla *Błękitu Pruskiego* [5], który okazał się bardzo efektywnym absorberem nieliniowym w obszarze telekomunikacyjnym (1300-1600 nm). W innych przypadkach, do wyznaczenia przekroju czynnych na absorpcję dwufotonową dla rozpraszających materiałów drobnokrystalicznych zastosowaliśmy metodę fluorescencyjną używającą wewnętrznego wzorca (ISTPEF – z ang. *Internal Standard Two-photon Excited Fluorescence*) [2].

[1] P. Hanczyc, M. Samoc, B. Norden, *Nat. Photon.*, **7**, 969 (2013)

[2] R. Medishetty, J. K. Zaręba, D. Mayer, M. Samoć, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* (2017)
<http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00162b>

[3] J. K. Zaręba, M. Białek, J. Janczak, M. Nyk, J. Zoń, M. Samoć, *Inorg. Chem.*, **54**, 10568 (2015)

[4] J. K. Zaręba, J. Janczak, M. Samoć, M. Nyk, *Dalton Trans.* (2017)
<http://dx.doi.org/10.1039/c7dt01518f>

[5] J. K. Zaręba, J. Szeremeta, M. Waszkielewicz, M. Nyk, and M. Samoć, *Inorg. Chem.* **55**, 9501 (2016)