

FUNKCJONALNE ZWIĄZKI METALI F-ELEKTRONOWYCH: STRUKTURA, LUMINESCENCJA, MAGNETYZM — OD UKŁADÓW MOLEKULARNYCH PO NANOMATERIAŁY

FUNCTIONAL F-ELECTRON METAL COMPOUNDS:
STRUCTURE, LUMINESCENCE, AND MAGNETISM -
FROM MOLECULAR SYSTEMS TO NANOMATERIALS

**Paula Gawryszewska¹, Ewa Kasprzycka¹, Aneta
Lipa¹, Justyna Nasalska¹, Maria Korabik¹, Marcin
Sobczyk¹, Mirosław Karbowski^{1,*}**

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław*

**e-mail: miroslaw.karbowski@uwr.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Związki koordynacyjne lantanowców

2. Nanofluorki

3. Spektroskopia jonów dwuwartościowych Ln^{2+} i struktura elektronowa konfiguracji $4f^05d^1$

4. Funkcjonalne nanomateriały i układy hybrydowe

5. Magnetyzm molekularny i relaksacja magnetyczna w związkach koordynacyjnych lantanowców

6. Szkła i szkło-ceramiki tellurowe: zależności struktura - właściwości i parametry luminescencyjne

7. Podsumowanie i perspektywy

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. inż. Paula Gawryszewska – uzyskała stopień doktora na Wydziale Chemii UWr pod kierunkiem prof. dr hab. Janiny Legendziewicz. Staż podoktorski odbyła w grupie prof. James P. Riehla na Michigan Technological University, USA, gdzie zajmowała się kołowo spolaryzowaną luminescencją układów racemicznych generowaną przez wzbudzenie kołowo spolaryzowane. Jej badania koncentrują się na procesach transferu energii wzbudzenia w związkach koordynacyjnych lantanowców w fazie stałej, roztworach i polimerach, multifunkcjonalnych materiałach luminescencyjnych oraz na emisji lantanowców wzmacnianej poprzez sprzężenie plazmonowe z nanocząstkami srebra i złota. Ostatnio rozwija technikę fs i ns absorpcji przejściowej na Wydziale Chemii UWr.



<https://orcid.org/0000-0002-4514-6877>

Dr Ewa Kasprzycka – uzyskała stopień doktora z wyróżnieniem na Wydziale Chemii UWr pod kierunkiem prof. dr hab. Pauli Gawryszewskiej. Staż podoktorski odbyła w Fachhochschule Münster w zespole prof. Ulricha Kynasta, gdzie zajmowała się syntezą związków koordynacyjnych terbu, ich inkorporacją do polimerów oraz funkcjonalizacją i biokonjugacją materiałów z przeciwciałami rozpoznającymi CRP i neopterynę. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i charakterystykę spektroskopową związków koordynacyjnych lantanowców w materiałach polimerowych i nanocząstkach.



<https://orcid.org/0000-0002-6887-1078>

Mgr Aneta Lipa – doktorantka ostatniego roku studiów doktoranckich realizująca pracę doktorską pod kierunkiem prof. P. Gawryszewskiej. Zajmuje się silnie emitującymi materiałami na bazie jonów lantanowców w fazie stałej (monokryształy i polimery) o właściwościach jednojonowych magnesów molekularnych (SIM).



<https://orcid.org/0000-0002-0036-3261>

Mgr Justyna Nasalska - doktorantka ostatniego roku studiów doktoranckich realizująca pracę doktorską pod kierunkiem prof. P. Gawryszewskiej. Zajmuje się multifunkcjonalnymi materiałami na bazie jonów lantanowców wykazującymi luminescencję stymulowaną temperaturą i ciśnieniem oraz właściwościami SIM.



<https://orcid.org/0000-0001-8712-9058>

Dr hab. Maria Korabik, prof. UWr., absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora otrzymała w 1993 r., stopień doktora habilitowanego w 2012 r. Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół tematyki magnetyków i magnesów molekularnych, w oparciu o badania w stałym i zmiennym polu magnetycznym związków koordynacyjnych metali d- i f-elektronowych. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Od 2012 r. pełni funkcję Kierownika Zakładu Dydaktyki Chemii a od 2020 r. funkcję Prodziekana ds. nauczania Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



<https://orcid.org/0000-0002-9970-9743>

Dr hab. Marcin Sobczyk, prof. UWr, absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora uzyskał w 2006 r., a stopień doktora habilitowanego w 2016 r. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na chemii materiałowej, w szczególności na materiałach luminescencyjnych. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Od roku 2021 jest kierownikiem Zakładu Analityki Instrumentalnej. W latach 2023–2024 pełnił funkcję Prodziekana ds. innowacji i rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, a od 2024 r. jest Dziekanem Wydziału Chemii i Przewodniczącym Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne na Uniwersytecie Wrocławskim.



<https://orcid.org/0000-0002-4024-2624>

Prof. dr hab. Mirosław Karbowski jest chemikiem nieorganikiem, którego zainteresowania naukowe obejmują spektroskopię, modelowanie właściwości związków pierwiastków f-elektronowych oraz nanomateriały luminescencyjne. Jako stypendysta Fulbrighta odbył staż naukowy w Lawrence Berkeley National Laboratory w USA, ponadto przebywał kilkakrotnie w Instytucie Fizyki Jądrowej CNRS w Orsay we Francji oraz na Uniwersytecie Kolońskim w Niemczech. Obecnie kieruje Zespołem Nanochemii i Dynamiki Stanów Wzbudzonych na Wydziale Chemii UWr.



<https://orcid.org/0000-0001-7077-8481>

ABSTRACT

This article provides a concise review of research on functional f-electron metal compounds developed at the interface of coordination chemistry, spectroscopy, magnetochemistry and materials chemistry. It discusses molecular systems, nanomaterials, heterostructures and glassy matrices, with particular emphasis on lanthanide coordination compounds, nanofluorides, divalent lanthanide ions, hybrid materials, molecular magnets, and tellurite glasses and glass-ceramics. The central theme is the relationship between chemical structure, local symmetry of the metal centre, ligand-field interactions, coordination geometry, distribution of optically active ions, energy transfer and excited-state dynamics, and the resulting luminescent, magnetic and multifunctional properties. Special attention is given to the mechanisms of Ln^{3+} emission sensitization, the role of singlet, triplet and ligand-to-metal charge-transfer states, upconversion and downconversion processes, thermometric behaviour, and magnetic relaxation in single-ion and single-molecule systems. The examples discussed demonstrate that even subtle changes in the first and second coordination spheres, crystal packing, matrix composition or nanoparticle surface chemistry may substantially modify emission quantum yields, lifetimes, magnetic anisotropy, optical sensitivity and the functional stability of the materials. Systems based on lanthanide ions and other f-electron elements show considerable potential as efficient radiation converters, luminescent labels and probes, temperature, pressure and chemical-environment sensors, materials for bioimaging, optoelectronic components, and molecular magnetic systems. The review emphasizes that rational design of f-electron materials requires the integration of synthesis, crystal and nanostructural engineering with quantitative analysis of photophysics and magnetic relaxation. This approach not only enables interpretation of structure-property relationships, but also supports the deliberate development of a new generation of multifunctional materials for optics, sensing, bioanalysis and molecular magnetism.

Keywords: lanthanides, coordination compounds, luminescence, nanomaterials, molecular magnetism

Słowa kluczowe: lantanowce, związki koordynacyjne, luminescencja, nanomateriały, magnetyzm molekularny

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

A_{nr}	– szybkość przejść nieradiacyjnych
A_r	– szybkość przejść radiacyjnych
acac	– acetyloacetonian
bpy	– 2,2'-bipirydyna
DMF	– N,N-dimetyloformamid
fen	– 1,10-fenantrolina
hfa	– heksafluoroacetyloacetonian
η_{ef}	– efektywność sensybilizacji emisji
ICT	– wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku
ISC	– przejście międzysystemowe
LMCT	– przeniesienie ładunku od liganda do jonu metalu
Ln^{2+}	– jony lantanowców na drugim stopniu utlenienia
Ln^{3+}	– jony lantanowców na trzecim stopniu utlenienia
OTf	– anion triflanowy (anion kwasu trifluorometanosulfonowego) [CF ₃ SO ₃] ⁻
PK	– pole krystaliczne
PMAO	– ko-polimer bezwodnika maleinowego i 1-oktadecenu
PMMA	– polimetakrylan metylu
PVP	– poliwinylpirolidon
R_L	– odległość donor-akceptor
S_1	– stan singletowy liganda
T_1	– stan trypletowy liganda
SIM	– magnesy jednocentrowe
SMM	– magnesy jednocząsteczkowe
TEMPO	– 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl
UCNP	– nanocząstki upkonwertujące
W_{ET}	– szybkość wewnątrzcząsteczkowego niepromienistego transferu energii
W_{ETS1}	– szybkość wewnątrzcząsteczkowego niepromienistego transferu energii ze stanu S_1
W_{ETT1}	– szybkość wewnątrzcząsteczkowego niepromienistego transferu energii ze stanu T_1
Q_{Ln}^L	– całkowita wydajność kwantowa emisji
Q_{Ln}^{Ln}	– wewnętrzna wydajność kwantowa emisji
QTM	– tłumienie kwantowego tunelowania magnetyzacji
τ_{rad}	– promienisty czas życia
τ	– czas życia emisji
β	– współczynnik rozgałęzienia luminescencji
Ω_λ	– parametry Judda-Ofelta

WPROWADZENIE

Niniejszy artykuł podsumowuje wyniki uzyskane mniej więcej w ciągu ostatniej dekady przez badaczy tworzących obecnie Zespół Nanochemii i Dynamiki Stanów Wzbudzonych, powołany w 2024 roku. Choć formalnie nowa, grupa kontynuuje dorobek zespołów wcześniej aktywnych w dziedzinach fizykochemii pierwiastków d- i f-elektronowych, spektroskopii molekularnej oraz magnetochemii, i skupia wiedzę oraz doświadczenie w zakresie fotofizyki lantanowców, struktury elektronowej metali przejściowych oraz zjawisk relaksacji magnetycznej. Wspólny program badawczy koncentruje się na spektroskopii i magnetyzmie pierwiastków f- i d-elektronowych na wielu poziomach strukturalnych, obejmując związki koordynacyjne, szkła i szkło-ceramikę, materiały krystaliczne i nanokrystaliczne, heterostruktury oraz wielofunkcyjne materiały hybrydowe. Szczególny nacisk kładzie się na zrozumienie dynamiki stanów wzbudzonych w układach przetwarzających promieniowanie elektromagnetyczne w tym konwersję w górę i w dół (*upconversion*, *downconversion*), migrację energii oraz procesy fototermiczne znajdujących zastosowanie w wysokosprawnych konwerterach promieniowania, sondach luminescencyjnych i wielofunkcyjnych czujnikach optycznych służących do detekcji temperatury, ciśnienia oraz gazów. Równolegle prowadzone są badania nad racjonalnym projektowaniem i charakterystyką magnesów jednocentrowych (SIM) oraz magnesów jednocząsteczkowych (SMM), w których właściwości magnetyczne są determinowane przez współdziałanie pola krystalicznego, oddziaływań wymiennych oraz mechanizmów relaksacji. Dodatkowe kierunki badań obejmują plazmonowo wzmacnianą emisję lantanowców, polimerowe znaczniki luminescencyjne, szkła tellurowe zawierające nanofazy, materiały do magazynowania energii cieplnej oparte na przemianach fazowych, nanociecze do konwersji energii słonecznej i mikrofal na ciepło, materiały do magazynowania wodoru w stanie stałym, absorbenty promieniowania jonizującego oraz fotoaktywne klastry Cu(I). Wspólnie obszary te tworzą szeroką i spójną przestrzeń badawczą, w której struktura, symetria, transfer energii i dynamika stanów wzbudzonych stanowią wspólny element, z którego wynikają właściwości optyczne i magnetyczne różnych rodzin materiałów nieorganicznych i hybrydowych.

Chociaż prowadzone badania obejmują różnorodne kierunki, oś prac zespołu wyznaczają układy f-elektronowe. Jony lantanowców zajmują wciąż kluczową pozycję we współczesnej chemii nieorganicznej, materiałowej i koordynacyjnej ze względu na zróżnicowaną strukturę elektronową wynikającą z częściowo ekranowanych orbitali 4f. Ich właściwości optyczne i magnetyczne charakteryzujące się przejściami typu f–f, długimi czasami życia stanów wzbudzonych, dużymi momentami magnetycznymi oraz silnym sprzężeniem spin–orbita stanowią wszechstronną podstawę zastosowań obejmujących oświetlenie, wyświetlacze, znaczniki biologiczne, przetwarzanie informacji kwantowej, czujniki oraz magnetyzm jednocentrowy. Zdolność lantanowców do przyjmowania różnych stopni utlenienia, tworzenia związków koordynacyjnych z ligandami o różnym charakterze oraz wbudowywania w matryce krystaliczne,

amorficzne i nanostrukturalne istotnie poszerza spektrum dostępnych właściwości fotofizycznych i magnetycznych.

Charakterystyczną cechą chemii lantanowców jest wrażliwość konfiguracji elektronowych $4f$ i $5d$ na lokalne otoczenie koordynacyjne. Ponieważ elektrony $4f$ są skutecznie ekranowane przez wypełnione orbitale $5s$ i $5p$, oddziaływanie pola ligandów jest subtelne, lecz wywołuje istotne efekty: niewielkie zmiany symetrii, siły donorowej ligandów lub stopnia kowalencyjności wiązania prowadzą do mierzalnych różnic w rozszczepieniu multipletów, prawdopodobieństwach przejść promienistych, ścieżkach transferu energii oraz anizotropii magnetycznej. Jednocześnie elektrony na bardziej zewnętrznych orbitalach $5d$ silnie reagują na pole ligandów, szczególnie w przypadku lantanowców dwuwartościowych, co umożliwia sterowanie strukturą energetyczną przejść $f-d$, rozkładem intensywności między składowymi wibronowymi oraz dynamiką relaksacji na drodze modyfikacji struktury koordynacyjnej. Współwystępowanie tych zróżnicowanych zachowań elektronowych sprawia, że jony lantanowców stanowią znakomite sondy symetrii lokalnej w szerokim zakresie środowisk chemicznych.

W ostatnich dekadach obserwuje się dynamiczny rozwój projektowania materiałów opartych na lantanowcach, napędzany postępowaniem w syntezie, inżynierii materiałów krystalicznych, nanotechnologii oraz technikach spektroskopowych. W związkach koordynacyjnych lantanowców stosuje się obecnie ligandy projektowane tak, aby optymalizować dopasowanie energetyczne ich stanów singletowych i trypletowych w celu efektywnej sensybilizacji emisji, ograniczać procesy bezpromieniste, indukować anizotropię magnetyczną lub łączyć wiele funkcji w jednej sferze koordynacyjnej. Nanokrystaliczne matryce obejmujące fluorki, tlenosiarczki oraz hybrydowe materiały typu półprzewodnik-lantanowiec umożliwiają precyzyjne sterowanie rozmieszczeniem domieszek, środowiskiem fononowym i chemią powierzchni, co prowadzi do kontrolowanej konwersji energii wzbudzenia w górę lub dół, właściwości termometrycznych oraz zdolności do bioobrazowania.

Pojawienie się magnesów jednocentrowych opartych na lantanowcach istotnie zmieniło rozumienie relaksacji magnetycznej w układach molekularnych, ukazując możliwości tworzenia wysokoanizotropowych układów z powolną relaksacją poprzez racjonalne kształtowanie pola krystalicznego i oddziaływań wymiennych. Równoległe postępy w badaniu szkieletów, zwłaszcza układów opartych na tlenkach telluru, uwydatniły znaczenie nieuporządkowanych lub częściowo krystalicznych matryc w stabilizowaniu emisji lantanowców oraz w uzyskiwaniu funkcjonalnych odpowiedzi na zmiany temperatury lub ciśnienia. Wreszcie, rosnące zainteresowanie lantanowcami dwuwartościowymi stabilizowanymi w halogenkowych matrycach dzięki precyzyjnie kontrolowanej chemii ciała stałego przyniosło układy o referencyjnej jakości struktur elektronowych, w których efekty pola krystalicznego, sprzężenie wibronowe oraz oddziaływania spin-orbita można odwzorować z wysoką dokładnością.

Te różnorodne kierunki badań spaja kilka wspólnych wątków naukowych. Procesy przekazywania energii zarówno wewnątrzcząsteczkowe, międzyjonowe, jak i zależne od matrycy kontrolują obsadzenie stanów wzbudzonych i decydują o wydajności

luminescencji, czystości barwy oraz czułości termometrycznej. Oddziaływania pola krystalicznego określają strukturę elektronową, z której wynikają właściwości optyczne i magnetyczne, stanowiąc podstawę interpretacji rozszczepień Starkowskich, struktury energetycznej poziomów $5d$ oraz ścieżek relaksacji zarówno w lantanowcach trój-, jak i dwuwartościowych. Korelacje struktura–właściwości łączą projektowanie molekularne, architekturę sieci krystalicznej, chemię powierzchni oraz modyfikację składu z efektami funkcjonalnymi obserwowanymi w odpowiedziach optycznych, magnetycznych lub wielofunkcyjnych. Postępy w metodach spektroskopowych i magnetometrycznych umożliwiają ilościową analizę tych zjawisk, dostarczając szczegółowych informacji o współzależnościach między strukturą elektronową a zachowaniem materiałów.

Celem niniejszej pracy przeglądowej jest umiejscowienie szerokiego spektrum układów zawierających jony lantanowców obejmujących zarówno związki koordynacyjne, nanostruktury, jak i materiały o strukturze sieciowej w ramach jednolitego podejścia koncepcyjnego. Analizując w jaki sposób struktura, symetria, transfer energii oraz cechy spektroskopowe zmieniają się w różnych klasach tych materiałów, praca podkreśla fundamentalne zasady determinujące fotofizykę i magnetyzm lantanowców. Uzyskane wnioski pogłębiają nie tylko wiedzę dotyczącą struktury elektronowej lantanowców na różnych stopniach utlenienia i w różnego rodzaju materiałach, lecz także stanowią podstawę do projektowania kolejnej generacji materiałów funkcjonalnych przeznaczonych do zastosowań optycznych, magnetycznych i hybrydowych.

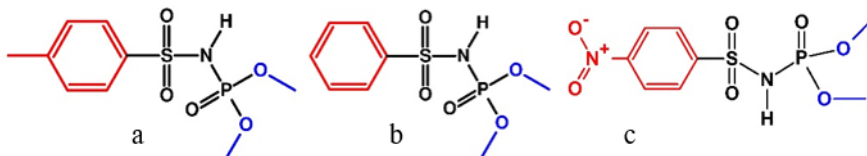
1. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE LANTANOWCÓW

Emisja trójwartościowych jonów lantanowców (Ln^{3+}) charakteryzuje się małą jasnością (*ang. brightness*) ze względu na zabroniony charakter ich przejść absorpcyjnych typu dipola elektrycznego i wymaga sensybilizacji. Jednym ze sposobów jest generowanie emisji Ln^{3+} poprzez wzbudzenie ligandów organicznych i wewnątrzmolekularny niepromienisty transfer energii ligand- Ln^{3+} (tzw. efekt anteny), co jest motywem przewodnim serii prac poświęconych związkom koordynacyjnym Ln^{3+} . Badania nad związkami koordynacyjnymi lantanowców obejmują kilka rodzin ligandów projektowanych tak, aby zapewniały efektywny transfer energii do Ln^{3+} oraz modyfikowały właściwości fotofizyczne poprzez kontrolowane środowisko koordynacyjne. W tych pracach szczególną uwagę poświęca się czynnikom odpowiedzialnym za efektywny transfer energii wzbudzenia ligand- Ln^{3+} , identyfikacji cech ligandów sprzyjających wydajnej sensybilizacji, analizie promienistych i bezpromienistych dróg relaksacji na podstawie ilościowych parametrów fotofizycznych, a także wykazaniu, w jaki sposób specyficzne oddziaływania ligand–metal prowadzą do powstania układów o bardzo dużej wydajności kwantowej emisji lub o charakterze wielofunkcyjnym. Zebrane wyniki tworzą spójne podstawy do rozumienia i projektowania molekularnych układów o precyzyjnie regulowanych właściwościach luminescencyjnych.

Analizując właściwości fotofizyczne związków koordynacyjnych Ln^{3+} należy rozróżnić wewnętrzną wydajność kwantową emisji (*ang. intrinsic emission quantum yield*), Q_{Ln}^{Ln} , od całkowitej wydajności kwantowej emisji (*ang. overall emission quantum yield*) Q_{Ln}^L . Q_{Ln}^{Ln} dotyczy emisji w wyniku bezpośredniego wzbudzenia Ln^{3+} , a Q_{Ln}^L emisji poprzez pośrednie wzbudzenie liganda organicznego. Każdy z tych parametrów może być dostrajany, co przejawia się w efektywności sensybilizacji (η_{ef}) definiowanej jako stosunek Q_{Ln}^L do Q_{Ln}^{Ln} . Związki zawierające *N*-fosforylowane ligandy sulfonamidowe i karboksamidowe wykazują luminescencję jonów Ln^{3+} o bardzo dużej wewnętrznej wydajności kwantowej. Struktura tych ligandów została zaprojektowana tak, żeby zastąpić drgania o wysokiej energii, typowe dla klasycznych układów koordynacyjnych z β -diketonami [1], wiązaniami P=O i S=O (sulfonamidy) oraz wyeliminować z tworzonego pierścienia chelatowego ugrupowania C-H, co ogranicza wygaszanie multifononowe i prowadzi do istotnego zwiększenia intensywności emisji. Przeprowadzona charakterystyka fotofizyczna pokazała, że ligandy te mogą być efektywnymi sensybilizatorami emisji Ln^{3+} . Badania wykazały ponadto, że subtelne modyfikacje: podstawników w szkieletie ligandu; upakowania w strukturze krystalicznej; drugiej sfery koordynacyjnej w istotny sposób wpływają na wydajność emisji, poprzez zmianę położenia stanów energetycznych ligandu oraz oddziaływań metal–ligand. Należy podkreślić, że związki koordynacyjne należące do tych dwóch rodzin są bardzo trwałe i nie ulegają degradacji pod wpływem promieniowania UV.

Dla związków koordynacyjnych Eu^{3+} , Gd^{3+} i Tb^{3+} z *N*-fosforylowanymi sulfonamidami [2 , 3 , 4], wyniki eksperymentalne zostały z powodzeniem zracjonalizowane przez teoretyczny model zaproponowany przez Małtę i współautorów [5, 6, 7], uzyskano bardzo dobrą korelację wydajności kwantowej emisji i parametrów intensywności przejść Ω_λ (tzw. parametry Judda-Ofelta). Analiza danych eksperymentalnych (parametrów Ω_λ [8 , 9], czasów życia luminescencji (τ), szybkości przejść radiacyjnych (A_r) i nieradiacyjnych (A_{nr}) oraz Q_{Ln}^{Ln} , Q_{Ln}^L i η_{ef}) w połączeniu z wartościami szybkości wewnątrzcząsteczkowego, niepromienistego transferu energii W_{ETS1} (szybkość transferu energii ze stanu singletowego $S_1 \rightarrow ff^*$) i W_{ETT1} (szybkość transferu energii ze stanu trypletowego $T_1 \rightarrow ff^*$) pozwoliła na nowy wgląd w zjawisko efektu anteny. Osiągnięcia badań nad związkami koordynacyjnymi Ln^{3+} z *N*-fosforylowanymi sulfonamidami typu $X[LnL_4]$ (gdzie X – jednododatni kation, HL – *N*-fosforylowany sulfonamid) dotyczą wykazania i wyjaśnienia ważnych zjawisk fotofizycznych zachodzących w nowej klasie związków lantanowców. Zjawiska te mają charakter ogólny, a umiejętność ich rozpoznania i wyjaśnienia jest kluczowa dla prawidłowej interpretacji właściwości fotofizycznych chelatów lantanowców. Jest również przydatna w projektowaniu i optymalizacji wydajnych konwerterów promieniowania elektromagnetycznego innych grup związków Ln^{3+} .

Kilka lat temu większość artykułów dotyczących efektu antenowego zakładała transfer energii poprzez metastabilny stan trypletowy liganda. Nasze badania nad związkami Eu^{3+} i Tb^{3+} z ligandami sulfonamidofosforylowymi jako pierwsze wykazały, w oparciu o dane eksperymentalne i teoretyczne, że transfer energii zachodzi głównie poprzez stan singletowy liganda, w którym pośredniczy głównie mechanizm multipolowy. Wybrane dane dla związków koordynacyjnych Eu^{3+} (1Eu) i Tb^{3+} (1Tb) z dimetylo[(4-metylo)fenylosulfonylo]amidofosforanem pokazane są w Tabeli 1, a wzory wybranych ligandów z grupy *N*-fosforylowanych sulfonamidów na Rysunku 1. Wykorzystując dane eksperymentalne i teoretyczne, przedstawiono metodę analizy wyników pozwalającą na badanie udziału stanu singletowego liganda w niepromienistym transferze energii ligand-metal [2, 3]. Po raz pierwszy wykazano również ważną rolę udziału poziomów wzbudzonych o wyższej energii w procesie transferu energii dla jonu Eu^{3+} ($^5\text{D}_J$, $^5\text{L}_J$, $^5\text{G}_J$) i Tb^{3+} ($^5\text{D}_J$, $^5\text{G}_J$, $^5\text{L}_J$, $^5\text{H}_J$, $^5\text{F}_J$, $^5\text{I}_J$) oraz istotną rolę populowania stanu $^7\text{F}_5$ jonu Tb^{3+} [2]. Badania udowadniają, że ze względu na długi czas życia poziomu $^7\text{F}_5$ [10, 11] ma on kluczowy udział w kanale akceptorowym, co zademonstrowano w [4, 12]. Uwzględnienie populowania tego poziomu w obliczeniach teoretycznych pozwala na wyjaśnienie wielu właściwości związanych z wydajnością kwantową emisji związków Tb^{3+} .



Rysunek 1. Wzory ligandów z grupy *N*-fosforylowanych sulfonamidów a) dimetylo[(4-metylo)fenylosulfonylo]amidofosforan, b) dimetylo(fenylosulfonylo)amidofosforan, c) dimetylo[(4-nitro)fenylosulfonylo]amidofosforan (współpraca z prof. V.M. Amirkhanovem).

Figure 1. Formulas of ligands from the group of *N*-phosphorylated sulfonamides a) dimethyl[(4-methyl)phenylsulfonyl]amidophosphate, b) dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate, c) dimethyl[(4-nitrophenyl)sulfonyl]amidophosphate (collaboration with prof. V.M. Amirkhanov).

Badania wyjaśniają również, jak niewielka modyfikacja struktury krystalicznej związków koordynacyjnych Ln^{3+} może skutkować dużymi zmianami w ich właściwościach fotofizycznych [4], takich jak Q_{Ln}^L , widmach emisji i wzbudzenia emisji czy mechanizmie transferu energii. Takie zmiany właściwości luminescencyjnych osiągnięto stosując inżynierię krystaliczną. Pozwoliła ona na otrzymanie monokryształów związków Ln^{3+} z dimetylo[(4-metylo)fenylosulfonylo]amidofosforanem o identycznej pierwszej sferze koordynacyjnej, które w przeciwieństwie do tych omawianych powyżej, nie zawierały cząsteczek rozpuszczalnika w przestrzeni międzycząsteczkowej (2Eu oraz 2Tb). Niewielka zmiana symetrii punktowej Ln^{3+} i upakowania w kryształach

Tabela 1. Obliczone wartości sumarycznej szybkości transferu energii ze stanu singletowego (W_{ETSI}) i trypletowego (W_{ETTI}) liganda, wybrane szybkości transferu energii i % udziału każdej z nich w sumarycznym transferze energii dla 1Eu i 1Tb, różnica energii pomiędzy barycentrami stanów ligandów i stanami lantanowców (Δ) [2].

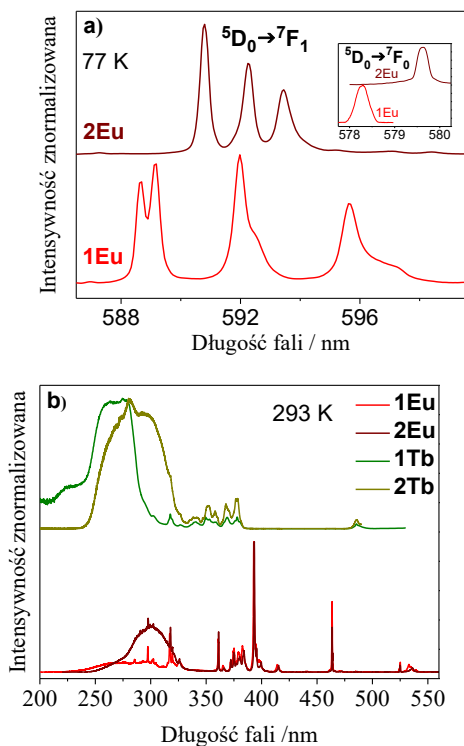
Table 1. Calculated values of total energy transfer rate from ligand singlet (W_{ETSI}) and triplet (W_{ETTI}) states, selected energy transfer rates and % contribution of each in overall energy transfer for 1Eu and 1Tb, the energy difference between barycenter of ligands states and lanthanide states (Δ) [2].

1Eu	Δ /cm ⁻¹	W /s ⁻¹	Mechanizm	%
W_{ETSI}	-	1.28×10^6	-	
$S_1 \rightarrow {}^5L_6$	975	3.81×10^5	Multipolowy	30
$S_1 \rightarrow {}^5G_3$	8834	2.21×10^5	Multipolowy	17
$S_1 \rightarrow {}^5D_3$	11045	2.09×10^5	Multipolowy	16
$S_1 \rightarrow {}^5G_6$	8235	1.61×10^5	Multipolowy	13
W_{ETTI}	-	4.06×10^2	-	0.03
$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	4216	2.47×10^2	Wymienny	0.02
1Tb	Δ /cm ⁻¹	W/s ⁻¹	Mechanizm	%
W_{ETSI}	-	7.53×10^6	-	
$S_1 \rightarrow {}^5G_6$	8420	2.93×10^6	Obydwa	39
$S_1 \rightarrow {}^5G_5$	7132	1.36×10^6	Obydwa	18
$S_1 \rightarrow {}^5L_7$	5556	1.15×10^6	Obydwa	15
W_{ETTI}	-	2.11×10^3	-	0.03
$T_1 \rightarrow {}^5D_4$	2642	7.98×10^2	Obydwa	0.01
${}^5G_6 \rightarrow T_1$	3412	7.20×10^2	Obydwa	0.01

spowodowała znaczący wzrost Q_{Ln}^L , dla związku Tb³⁺ i obniżenie dla związku Eu³⁺, a także nietypowe zmiany w zakresie spektralnym i kształcie pasm w widmach emisji i wzbudzenia emisji, co pokazuje Rysunek 2. Na podstawie danych eksperymentalnych i teoretycznych wykazano większy udział mechanizmu wymiennego i kluczową rolę ${}^7F_5$ jako stanu akceptorowego dla związku 2Tb oraz istotne znaczenie depopulacji stanu singletowego ligandu przez stan LMCT (przeniesienie ładunku od ligandu do jonu metalu) dla związku 2Eu, co okazało się kluczowe również dla innych związków europu z ligandami sulfonamidofosforylowymi [13]. Należy również podkreślić, że nieuwzględnienie w obliczeniach teoretycznych populowania poziomu ${}^7F_5$, który aktywuje dodatkowe

ścieżki transferu energii, pokazało brak zgodności wyników teoretycznych z eksperymentalnymi [4].

Analiza wyników [2-4, 13] doprowadziła do wniosku, że oprócz odpowiedniego doboru chromoforów, właściwości luminescencyjne związków można znacząco modyfikować poprzez niewielkie zmiany strukturalne z wykorzystaniem inżynierii krystalicznej. Wykazano również, że związki koordynacyjne Ln^{3+} , w których dominuje transfer energii ze stanu singletowego, mogą charakteryzować się dużą całkowitą wydajnością kwantową emisji. Ponadto analiza właściwości luminescencyjnych związków Eu^{3+} pozwoliła na wykazanie pewnych ograniczeń dotyczących stosowania Eu^{3+} jako sondy strukturalnej dla związków, w których jon ten jest dobrze izolowany przez cząsteczki ligandów. Udowodniono, że ograniczenie stosowania Eu^{3+} jako sondy strukturalnej wynika z obecności efektu rezonansowego, który powoduje dodatkowe rozszczepienie poziomu $^7F_1$ (Rysunek 2a) [4].



Rysunek 2. a) Pasma emisyjne 1Eu i 2Eu ($\lambda_{exc} = 394,5$ nm), odpowiadające przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($J = 0, 1$) w 77 K. b) Widma wzbudzenia emisji 1Eu, 2Eu, 1Tb i 2Tb w 293 K. 1Ln i 2Ln są związkami koordynacyjnymi z taką samą sferą koordynacyjną, dodatkowo 2Ln posiada cząsteczki rozpuszczalnika, CH_3CN , w drugiej sferze koordynacyjnej [4].

Figure 2. a) Emission bands of 1Eu and 2Eu ($\lambda_{exc} = 394.5$ nm), corresponding to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($J = 0, 1$) transitions at 77K. b) The emission excitation spectra of 1Eu, 2Eu, 1Tb and 2Tb at 293 K. 1Ln and 2Ln are coordination compounds with the same coordination sphere, additionally 2Ln has solvent molecules, CH_3CN , in the second coordination sphere [4].

Korzystając z danych eksperymentalnych i teoretycznych [2-4, 13], wykazano, że wielkością, która wpływa na szybkość i mechanizm wewnątrzcząsteczkowego transferu energii, poza regułami wyboru, jest odległość donor-akceptor (R_L), która może eliminować udział mechanizmu wymiennego. Te dwa aspekty wraz ze współczynnikiem nakładania widmowego donor-akceptor określają ścieżki wewnątrzcząsteczkowego transferu energii. Należy podkreślić, że takie czynniki jak odległość donor-akceptor oraz reguły wyboru są bardzo często pomijane przez autorów analizujących proces sensybilizacji emisji Ln^{3+} przez cząsteczki organiczne. Autorzy odwołują się do pracy Latva i współpracowników [14], którzy na podstawie analizy roztworów wodnych 41 luminescencyjnych aminokarboksylianów Eu^{3+} i Tb^{3+} wykazali, że wydajności kwantowe emisji są największe, gdy różnica energii między stanem trypletowym liganda a emisyjnym poziomem Tb^{3+} ($^5D_4$) wynosi około 2000 cm^{-1} . Wiele autorów traktuje te wyniki jako regułę przy analizie czy projektowaniu luminescencyjnych związków koordynacyjnych lantanowców.

Uzupełnieniem badań jest praca dotycząca związków koordynacyjnych Eu^{3+} i Tb^{3+} z ligandem dimetylo(fenylosulfonylo)amidofosforanowym wykazujących wzmocnienie emisji w obecności zasad Lewisa jako koligandów (1,10-fenantrolina – fen i 2,2'-bipirydyna – bpy), które modyfikują otoczenie koordynacyjne oraz zmieniają mechanizmy i dostępne ścieżki transferu energii [15]. Powszechnie wiadomo, że bpy i fen uwrażliwiają emisję Eu^{3+} i Tb^{3+} . Dotychczasowe dostępne dane literaturowe postulowały transfer energii poprzez stan trypletowy liganda. Jednak na podstawie korelacji danych eksperymentalnych i teoretycznych wykazaliśmy dominującą rolę stanu singletowego z kluczową rolą populowanego stanu $^7F_5$ Tb^{3+} . Różnice w szybkościach transferu energii oraz wydajnościach kwantowych emisji odzwierciedlają wpływ nawet niewielkich zmian strukturalnych na efektywność sensybilizacji i wydajność kwantową luminescencji. Wyniki te podkreślają kluczowe znaczenie struktury ligandów oraz oddziaływań koligandów w kontrolowaniu wewnątrzcząsteczkowego transferu energii.

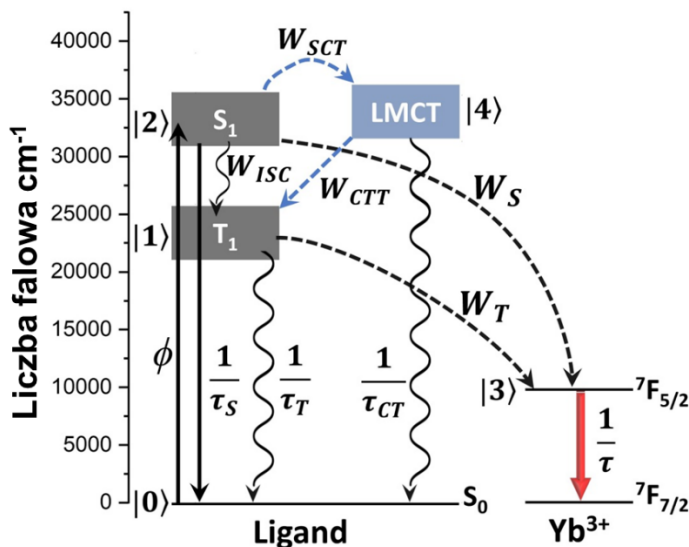
N-fosforylowane sulfonamidy są również doskonałymi sensybilizatorami Ln^{3+} emitujących w zakresie NIR. W przypadku związków Nd^{3+} obliczone parametry Ω_λ posłużyły do obliczenia współczynników Einsteina dla emisji spontanicznej, promienistego czasu życia (τ_{rad}), a następnie współczynników rozgałęzienia luminescencji β ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$), które dla jonów Nd^{3+} są funkcją stosunku Ω_4/Ω_6 . Określono główne drogi transferu i zaproponowano dominujący mechanizm transferu energii ligand-metal [16].

Interesujące wyniki uzyskano również w badaniach związków koordynacyjnych jonów Yb^{3+} , typu $Na[YbL_4]$, koordynowanych przez metylo- i nitro-podstawione ligandy sulfonyloamidofosforanowe (dimetylo[(4-metylofenylo)sulfonylo]amidofosforan – HL^1 , dimetylo[(4-nitrofenylo)sulfonylo]amidofosforan – HL^2), które wykazują dobrze zdefiniowaną

i stabilną strukturę krystaliczną [17, 18]. W tych układach pole ligandów sprzyja efektywnej promienistej dezaktywacji wzbudzonego stanu Yb^{3+} , prowadząc do wąskopasmowej i stabilnej emisji w zakresie NIR odpowiedniej dla zastosowań w telekomunikacji optycznej oraz bioobrazowaniu. Badania relaksacji magnetycznej wskazują ponadto, że związki te mogą wykazywać jednocześnie właściwości optyczne i magnetyczne, zależnie od geometrii koordynacyjnej.

Badania związku $\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$ miały na celu zrozumienie i zaproponowanie mechanizmu niepromienistego transferu energii ligand-metal w związkach Yb^{3+} o dużej przerwie energetycznej między wzbudzonymi stanami ligandu a stanem emitującym lantanowca [17]. Jest to pierwszy w literaturze przykład zastosowania modelu teoretycznego dla związku koordynacyjnego Yb^{3+} , który jednocześnie wykazuje znaczącą, jak na związki Yb^{3+} z niefluorowanymi i niedeuterowanymi ligandami, wewnętrzną i całkowitą wydajność kwantową emisji. Analiza danych eksperymentalnych i teoretycznych wykazała, że przejście międzysystemowe $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ (ISC) nie jest zbyt wydajne dla $\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$, i że konkurencja między ISC a szybkościami luminescencji odgrywa znaczącą rolę w wydajności wewnątrzcząsteczkowego, nieradiacyjnego transferu energii ligand- Yb^{3+} . Udowodniono, że LMCT działa jako dodatkowy kanał wspomagający ISC w zasilaniu T_1 , co demonstruje Rysunek 3. Efektywność sensybilizacji jest wysoka (40 %), a W_{ETT} jest duża ($W_{\text{ETT}} = 6.28 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) pomimo znacznej przerwy energetycznej między T_1 a poziomem emitującym $\text{Yb}^{3+} {}^7\text{F}_{5/2}$. Wynika to z dużej wartości kwadratów elementów macierzowych operatora spinowego $\langle \psi' | J' | S | \psi \rangle^2$ w oddziaływaniu wymiennym. Wiedza na temat mechanizmu transferu energii jest istotna nie tylko z punktu widzenia wyjaśnienia tego zjawiska, ale także projektowania nowych związków koordynacyjnych Yb^{3+} – efektywnych konwerterów promieniowania UV/Vis-NIR.

Zastąpienie w pozycji para grupy $-\text{CH}_3$ ($\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$) grupą $-\text{NO}_2$ ($\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^2)_4]$) ma konsekwencje strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne [18]. Największe implikacje dotyczą jednak tworzenia stanów wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT) w wyniku przeniesienia ładunku z pierścienia aromatycznego do grupy $-\text{NO}_2$, które w $\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^2)_4]$ depopulują się niepromieniście do stanu podstawowego. Obecność ciężkiego jonu w związku koordynacyjnym Ln^{3+} $\text{Na}[\text{La}(\text{L}^2)_4]$ nie zmienia niepromienistego charakteru procesu relaksacji stanów wzbudzonych ligandu, a powstałe stany ICT odpowiadają za brak sensybilizacji emisji Yb^{3+} przez ligand $[\text{L}^2]$, natomiast nie przyczyniają się do wygaszania emisji Yb^{3+} podczas bezpośredniego wzbudzenia. Zmiana podstawnika/podstawników w pierścieniach aromatycznych to jedna ze strategii modyfikacji właściwości strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych układów. Poznanie kierunków tych zmian i zależności między strukturą a właściwościami pozwala na kontrolę luminescencji i właściwości magnetycznych.

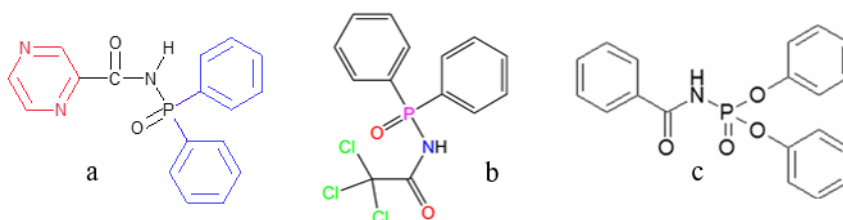


Rysunek 3. Schematyczny diagram poziomów energetycznych typu diagramu Jabłońskiego dla związku koordynacyjnego $\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$. Układ równań szybkości został oparty na powyższym diagramie, gdzie każdy stan $|i\rangle$ ma odpowiadającą mu populację reprezentowaną przez η_i . W_{ISC} , W_S , W_T , W_{SCT} , and W_{CTT} to odpowiednio szybkości nieradiacyjnego transferu energii $S_1 \rightarrow T_1$ (przejście międzysystemowe), $S_1 \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, $T_1 \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, $S_1 \rightarrow \text{LMCT}$ i $\text{LMCT} \rightarrow T_1$. Czasy życia τ_S , τ_T , τ_{CT} , i τ odpowiadają stanom S_1 , T_1 , LMCT, i ${}^7\text{F}_{5/2}$. ϕ to szybkość pompowania. Dla zachowania przejrzystości na wykresie nie uwzględniono szybkości powrotnego transferu energii [17].

Figure 3. Schematic Jablonski-type energy levels diagram for the $\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$ coordination compound. The system of rate equations was based on the diagram above, where each state $|i\rangle$ has a corresponding population represented by η_i . W_{ISC} , W_S , W_T , W_{SCT} , and W_{CTT} are the $S_1 \rightarrow T_1$ (intersystem crossing), $S_1 \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, $T_1 \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, $S_1 \rightarrow \text{LMCT}$, and $\text{LMCT} \rightarrow T_1$ non-radiative energy transfer rates, respectively. The decay lifetimes τ_S , τ_T , τ_{CT} , and τ correspond to the S_1 , T_1 , LMCT, and ${}^7\text{F}_{5/2}$ states. ϕ is the pumping rate. The backward rates are not exhibited in the diagram for the sake of clarity [17].

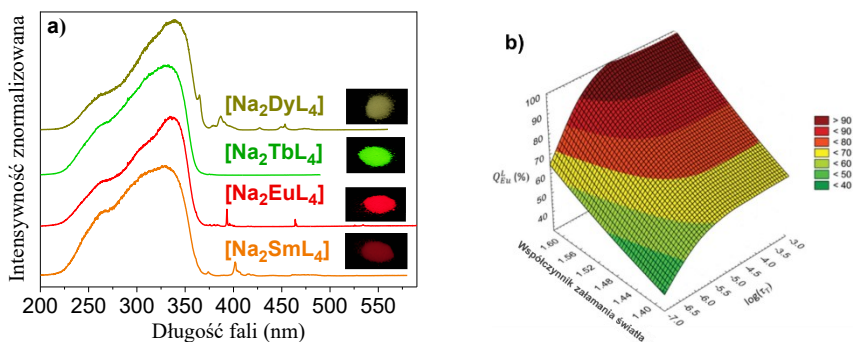
Z kolei, do osiągnięć badań nad związkami koordynacyjnymi Ln^{3+} z N -fosforylowanymi karboksamidami (wzory ligandów – Rysunek 4) należy wykazanie, że zaprojektowanie sensybilizatora (N -(difenylfosforylo)pirazyno-2-karboksamid) o odpowiednich właściwościach energetycznych i strukturalnych, jak również wprowadzenie nadmiaru jonów Na do struktury związków koordynacyjnych Ln^{3+} pozwala na otrzymanie niezwykle wydajnych molekularnych konwerterów promieniowania elektromagnetycznego typu $[\text{Na}_2\text{Ln}(\text{L})_4(\text{OTf})(\text{DMF})]$, gdzie $\text{OTf} = [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $\text{DMF} = N,N$ -dimetyloformamid (oznaczane dalej jako $[\text{Na}_2\text{LnL}_4]$) [19, 20]. Budowa ligandu oraz silne usztywnienie struktury krystalicznej związków dzięki liczным mostkom $\text{Ln}-\text{O}-\text{Na}$ i $\text{Na1}-\text{O}-\text{Na2}$, oddziaływaniom $\pi \dots \pi$ i $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ stakingowym oraz wiązaniami wodorowym są odpowiedzialne za istotną redukcję multifononowego wygaszania emisji. Wprowadzenie pierścienia pirazynowego jako chromoforu powoduje znaczne zmniejszenie przerwy energetycznej między stanem

singletowym i trypletowym liganda. Skutkuje to zwiększoną efektywnością przejścia ISC, co w połączeniu z dobrze spełnionym warunkiem rezonansu pomiędzy stanem trypletowym liganda a wzbudzonymi poziomami lantanowców przełożyło się na bardzo dużą wartość η_{ef} oraz ekstremalnie wysoką Q_{Ln}^L , która dla Eu^{3+} i Tb^{3+} jest rzędu 98%. Znakomita efektywność sensybilizacji emisji Ln^{3+} odzwierciedlają widma wzbudzenia emisji widoczne na Rysunku 5a. Należy podkreślić, że jest to pierwszy przykład związków koordynacyjnych, w których dla tego samego sensybilizatora i takiej samej długości fali promieniowania wzbudzającego uzyskano tak ekstremalne wartości całkowitej wydajności kwantowej emisji dla różnych jonów lantanowców. Ponadto, po raz pierwszy pokazano jak, dla danej odległości donor – akceptor, wygląda zależność całkowitej wydajności kwantowej emisji związków z efektem antenowym w funkcji czasu zaniku stanu trypletowego liganda i współczynnika załamania światła (Rysunek 5b) i jak kluczowe są to parametry. Pokazano również, że materiały te wykazują powolną relaksację magnetyczną dla wybranych jonów (Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) (zobacz podrozdział 6) [19, 20], co dowodzi możliwości łączenia właściwości luminescencyjnych i magnetycznych w związkach uzyskanych na bazie tych samych ligandów. Dobrze zdefiniowane układy molekularne typu $[\text{Na}_2\text{LnL}_4]$ w połączeniu z analizą właściwości spektroskopowych i magnetycznych wpisują się w poszukiwanie układów dwufunkcyjnych, które są w stanie skutecznie sensybilizować emisję lantanowców w połączeniu z maksymalizacją anizotropii magnetycznej. Wyniki te wskazują, że ligandy o odpowiednio zaprojektowanej budowie umożliwiają precyzyjne sterowanie luminescencją, pozwalając na otrzymywanie emiterów o wysokiej wydajności oraz wielofunkcyjnych układów molekularnych w obrębie szeregu lantanowców.



Rysunek 4. Wzory ligandów z grupy *N*-fosforylowanych karboksamidów a) *N*-(difenylfosforylo)pirazyno-2-karboksamid, b) 2,2,2-trichloro-*N*-(difenylfosforylo)acetamid, c) difenyl-*N*-benzoilamidofosforan (współpraca z prof. V.M. Amirkhanovem).

Figure 4. Formulas of ligands from the group of *N*-phosphorylated carboxamides a) *N*-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide, b) 2,2,2-trichloro-*N*-(diphenylphosphoryl)acetamide, c) diphenyl-*N*-benzoylamidophosphate (collaboration with prof. V.M. Amirkhanov).



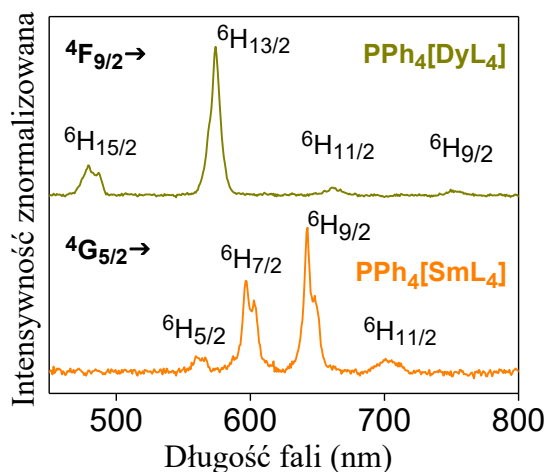
Rysunek 5. a) Widma wzbudzenia emisji $[\text{Na}_2\text{LnL}_4]$ w 295 K; b) Q_{Eu}^L (%); jako funkcja zmian współczynnika załamania światła i czasu zaniku stanu trypletowego ligandu τ_T (w s) [19].

Figure 5. a) The emission excitation spectra of $[\text{Na}_2\text{LnL}_4]$ at 295 K; b) Q_{Eu}^L (%) as a function of the variations on the refractive index and the ligand triplet state decay time τ_T (in s) [19].

Kolejnym cennym wynikiem było pokazanie, że związki koordynacyjne należące do tej samej grupy ligandów, karboksamidofosforanów, ujawniają różnice w luminescencji wynikające z rodzaju podstawników oraz obecności różnych przeciwjonów [21, 22]. W badanych układach zmiany w budowie ligandów oraz rodzaju przeciwjonów prowadzą do mierzalnych różnic w kształcie widm emisji i wzbudzenia emisji, względnych intensywnościach pasm i wydajnościach kwantowych emisji, co odzwierciedla wrażliwość właściwości luminescencyjnych na geometrię koordynacyjną oraz siłę pola ligandów.

Interesującym przypadkiem są związki koordynacyjne Ln^{3+} z 2,2,2-trichloro-*N*-(difenylfosforylo)acetamidem, gdzie zmiana przeciwjonu z Na^+ na $[\text{PPh}_4]^+$, pomimo zachowania wewnętrznej sfery koordynacyjnej, bardzo silnie wpływa na ich właściwości fotofizyczne [21]. Drastyczne obniżenie efektywności sensybilizacji emisji Eu^{3+} i Tb^{3+} dla związków z kationem $[\text{PPh}_4]^+$ znajduje odzwierciedlenie w widmach wzbudzenia emisji oraz wartościach szybkości transferu energii ze stanów singletowych i trypletowych ligandu. Obliczenia teoretyczne wskazują, że zarówno S_1 , jak i T_1 wykazują podobne właściwości, z przesunięciem gęstości elektronowej z obszarów ligandu do organicznego przeciwjonu. Wykazano, że przyczyną redukcji η_{ET} jest wpływ kationu w zewnętrznej sferze koordynacyjnej, który przyczynia się do zwiększenia odległości donor - akceptor w porównaniu do układów z kationem Na^+ . Przypisuje się to gęstości elektronowej $[\text{PPh}_4]^+$, która bezpośrednio uczestniczy w tworzeniu stanów wzbudzonych S_1 i T_1 . Wykazano, że przeciwjon w drugiej sferze koordynacyjnej może odgrywać kluczową rolę w efektywności niepromienistego transferu energii ligand-jon lantanowca i modyfikować właściwości fotofizyczne związków. Wyniki pokazały, że można dostroić właściwości fotofizyczne związków Ln^{3+} również poprzez odpowiednie zaprojektowanie II sfery koordynacyjnej.

Natomiast związki koordynacyjne $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$, gdzie HL = difenilo-*N*-benzoilamidofosforan, są efektywnymi konwerterami promieniowania elektromagnetycznego w serii lantanowców, a związki Sm^{3+} , Dy^{3+} i Tm^{3+} charakteryzują się podwójną emisją Vis i NIR w zakresie pierwszego, drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego, a także pierwszego i drugiego okna biologicznego, co czyni je interesującymi z punktu widzenia aplikacyjnego [22]. Ponadto wykazują one intensywną mechanoluminescencję w zakresie Vis widoczną „gołym okiem” (Rysunek 6), a związki Nd^{3+} , Dy^{3+} i Tm^{3+} powolną relaksację magnetyczną indukowaną polem magnetycznym. Według naszej wiedzy było to pierwsze doniesienie o mechanoluminescencji związku koordynacyjnego Tm^{3+} . Te związki koordynacyjne oprócz interesujących właściwości aplikacyjnych są też dobrymi układami modelowymi do badań zależności parametrów ilościowych mechanoluminescencji i zachowania SIM od właściwości strukturalnych związków, w tym obejmującymi również zmianę przeciwjonu, jak również układami do badań korelacji właściwości magnesów molekularnych z właściwościami optycznymi.



Rysunek 6. Widma mechanoluminescencji $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ [22].

Figure 6. Mechanoluminescence spectra of $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ [22].

Zebrane wyniki badań wyraźnie obrazują zależności między budową a właściwościami spektroskopowymi i magnetycznymi związków koordynacyjnych lantanowców oraz pozwalają zweryfikować i udoskonalać funkcjonujące modele teoretyczne. Uzyskane wnioski stanowią podstawę racjonalnego projektowania wysoko wydajnych konwerterów promieniowania elektromagnetycznego, układów w których transfer energii wzbudzenia konkuruje z wieloma promienistymi i niepromienistymi procesami oraz otoczenia koordynacyjnego pozwalającego na uzyskanie zarówno funkcjonalności optycznej, jak i magnetycznej.

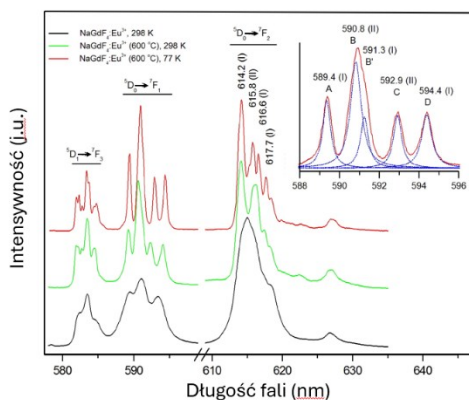
2. NANOFLUORKI

Materiały fluorkowe zapewniają środowisko o niskiej energii fononów i precyzyjnie zdefiniowanej strukturze krystalicznej, co czyni je wyjątkowo wartościowymi w badaniach efektów pola krystalicznego, symetrii miejscowej, procesów upkonwersji oraz emisji zależnej od temperatury. Zestawienie wyników uzyskanych dla nanokrystalicznych fluorytów BaF-YF_3 , krystalicznych faz NaLnF_4 oraz nanoplatform termometrycznych opartych na lantanowcach dostarcza pełnego obrazu zależności między mikrostrukturą a odpowiedzią optyczną jonów lantanowców w matrycach fluorkowych. Szczególnie istotną rolę odgrywają układy NaYF_4 współdomieszkowane jonami Yb^{3+} i Er^{3+} , w których obserwuje się najbardziej efektywny proces upkonwersji $\text{NIR} \rightarrow \text{VIS}$ wśród konwencjonalnych materiałów nieorganicznych. Wysoka wydajność konwersji wynika z dużego przekroju czynnego na absorpcję oraz korzystnego położenia poziomów energetycznych Yb^{3+} jako sensybilizatora oraz dobrze zdefiniowanych ścieżek populacji stanów $^4\text{S}_{3/2}$ i $^2\text{H}_{11/2}$ jonu Er^{3+} odpowiedzialnych za emisję w obszarze zielonym i czerwonym. W rezultacie materiały te znajdują szerokie zastosowanie jako sondy luminescencyjne, a także jako komponenty luminescencyjnych termometrów optycznych, gdzie stosunek intensywności termicznie sprzężonych poziomów Er^{3+} dostarcza precyzyjnej i nieniszczącej informacji o temperaturze.

Z drugiej strony, układy współdomieszkowane parą jonów $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ wykorzystują silną absorpcję jonów Yb^{3+} w bliskiej podczerwieni oraz efektywny transfer energii do jonów Nd^{3+} , prowadząc do wydajnej konwersji energii promieniowania NIR na ciepło. Zjawisko to umożliwia projektowanie nanoplatform o właściwościach fototermicznych, potencjalnie przydatnych w termoterapii i kontrolowanym podgrzewaniu na poziomie nano- i mikroskopowym. W połączeniu z wysoką stabilnością chemiczną i niską energią fononów matryc fluorkowych, systemy te stanowią silną podstawę do tworzenia wielofunkcyjnych materiałów integrujących emisję luminescencyjną, odczyt temperatury oraz generację ciepła w jednej nanostrukturze.

Przeprowadzona analiza spektroskopowa nanokryształów $\beta\text{-NaLnF}_4$ pozwoliła rozstrzygnąć długo dyskutowaną kwestię strukturalną dotyczącą symetrii tej technologicznie istotnej klasy matryc fluorkowych [23]. We wcześniejszych pracach proponowano dwie niekompatybilne pod względem symetrii grupy przestrzenne, $P6$ oraz $P6_3/m$, co prowadziło do odmiennych interpretacji wzorów rozszczepienia Starka oraz lokalnego otoczenia koordynacyjnego domieszkowych jonów Ln^{3+} . Na podstawie wysokiej jakości widm wzbudzenia i emisji (Rysunek 7), wykazano, że jony domieszkowe w $\beta\text{-NaGdF}_4$ i $\beta\text{-NaYF}_4$ zajmują dwie krystalograficznie nieekwiwalentne pozycje sieciowe, co jest w pełni zgodne z grupą przestrzenną $P6$ i niezgodne z $P6_3/m$. Badania wyjaśniają również źródło rozbieżności obecnych

w literaturze. Próbkę otrzymywane w wyniku reakcji w fazie stałej lub poddawane wygrzewaniu charakteryzują się niskim stopniem nieuporządkowania strukturalnego, co pozwala jednoznacznie rozdzielić sygnały odpowiadające dwóm pozycjom sieciowym i prowadzi do widm zgodnych z symetrią $P6$. Natomiast materiały wytrącane z roztworów wykazują większe rozmycie i nakładanie się pasm emisyjnych, co maskuje obecność dwóch pozycji i może skutkować błędnym przypisaniem wyższej symetrii $P6_3/m$. Wyniki uzyskane dla układu $\beta\text{-NaLnF}_4$ w sposób modelowy pokazują możliwości wysokorozdzielczej spektroskopii lantanowców połączonej z analizą pola krystalicznego w pozyskiwaniu informacji strukturalnych, które mogą pozostać niedostępne lub niejednoznaczne na podstawie samej dyfrakcji rentgenowskiej. Zdolność do precyzyjnego powiązania starkowskiego rozszczepienia multipletów z pozycjami krystalograficznymi oraz do odtworzenia tych przypisań poprzez modelowanie pola krystalicznego pokazuje, że sygnatury spektroskopowe jonów 4f mogą pełnić funkcję bardzo czułych sond symetrii lokalnej, deformacji sieci oraz liczby pozycji miejscowych. Praca ta ilustruje, że świadome połączenie eksperymentalnych danych fotoluminescencyjnych z teoretycznym opisem pola krystalicznego prowadzi do strukturalnie spójnego opisu złożonych matryc fluorkowych, a jednocześnie podkreśla szerokie zastosowanie spektroskopii lantanowców jako narzędzia diagnostycznego do ujawniania subtelnych cech strukturalnych w materiałach nieorganicznych.



Rysunek 7. Widma fotoluminescencji (PL; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) zarejestrowane w temperaturze 298 K oraz 77 K dla próbek $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$: świeżo wytrąconej z roztworu oraz wygrzewanej w 600°C . Oznaczenia (I) i (II) wskazują pasma przypisane do jonów Eu^{3+} obsadzających dwie krystalograficznie nierównoważne pozycje sieciowe [23].

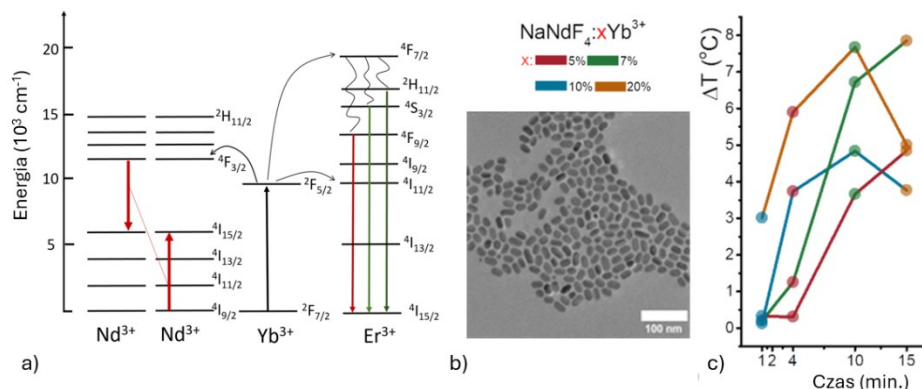
Figure 7. Photoluminescence spectra (PL; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) recorded at temperature 298 K and 77 K for $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ samples: freshly precipitated from solution and annealed at 600°C . Markings (I) and (II) indicate the bands assigned to Eu^{3+} ions occupying two crystallographically inequivalent lattice positions [23].

Kontynuacją prac nad zastosowaniem metod modelowania pola krystalicznego była reanaliza parametrów PK jonu Eu^{3+} w α - i $\beta\text{-NaYF}_4$, która podkreśliła znaczenie

doboru parametrów początkowych zgodnych z rzeczywistym otoczeniem koordynacyjnym jonów Eu^{3+} w tej matrycy [24]. Analiza wykazuje, że parametryzacje oparte na niepełnych przypisaniach poziomów Starka lub na początkowych zestawach parametrów niezgodnych ze strukturalnym otoczeniem Eu^{3+} prowadzą do niespójnych wartości parametrów pola krystalicznego. W pracy zaproponowano także kryteria oceny wiarygodności modeli pola krystalicznego. Opracowanie to dostarcza metodologicznych wskazówek dotyczących wyznaczania parametrów CF w matrycach fluorkowych o niskiej symetrii oraz wskazuje ograniczenia wynikające ze stosowania niepełnych zbiorów danych.

Spektroskopia fluorescencyjna pozwoliła również wykazać, że materiały nanokrystaliczne powszechnie opisywane jako „ BaYF_3 ” są w rzeczywistości roztworami stałymi typu fluorytu $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, a nie związkami stechiometrycznymi [25]. W badaniu wyróżniono dwa zakresy składu odpowiadające dwóm różnym fazom o strukturze fluorytu. Intensywności emisji Eu^{3+} , kształt widm oraz czasy zaniku zmieniają się w sposób regularny w szeregu próbek o różnym stosunku BaF_2 – YF_3 , co odzwierciedla zmiany w rozmieszczeniu kationów i strukturze defektów w sieci fluorytowej. W nanokryształach domieszkowanych $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ względne intensywności zielonych i czerwonych pasm upkonwersji zależą silnie od składu, co pokazuje, że procesy wielofotonowe oraz migracja energii są wysoce wrażliwe na strukturę fazową. Wyniki te podkreślają konieczność precyzyjnej identyfikacji fazy przy interpretacji luminescencji w układach BaF_2 - YF_3 .

Właściwości funkcjonalne nanomateriałów fluorkowych wykazano na przykładzie nanokryształów NaREF_4 domieszkowanych $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, projektowanych do jednoczesnych zastosowań w termometrii luminescencyjnej i zastosowań fototermicznych (Rysunek 8) [26]. Zmiany stosunku intensywności termicznie sprzężonych poziomów Er^{3+} umożliwiają ratiometryczny pomiar temperatury przy wzbudzeniu 980 nm. Analogiczne układy domieszkowane parą jonów $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ wykazują wydajną konwersję promieniowania NIR na ciepło, pozwalając na kontrolowane, lokalne nagrzewanie nanocząstek. Odpowiedź termiczna silnie zależy od powłok powierzchniowych (SiO_2 , PEG, CTAB), które wpływają na przekazywanie ciepła do otoczenia. Wyniki te pokazują, że możliwe jest wykorzystanie jednej nanoplatformy o podwójnej funkcjonalności, w której ogrzewanie i odczyt temperatury uzyskuje się przy użyciu pojedynczej długości fali wzbudzenia.



Rysunek 8. a) Schematyczny diagram procesów transferu energii prowadzących do upkonwersji NIR→VIS oraz generowania ciepła pod wpływem wzbudzenia wiązki o długości fali 980 nm; b) obraz TEM nanocząstek NaNdF₄:Yb³⁺(20%); c) wzrost temperatury (ΔT) zarejestrowany dla nanocząstek NaNdF₄:x%Yb³⁺@ SiO₂ po różnym czasie naświetlania [26].

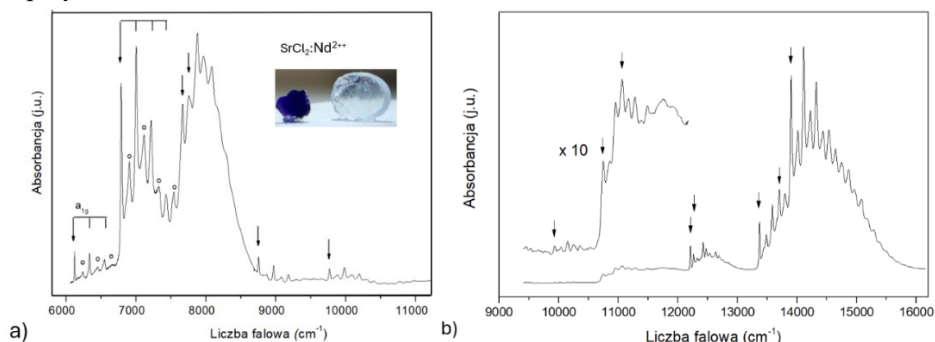
Figure 8. a) Schematic diagram of the energy transfer processes leading to NIR→VIS upconversion and heat generation under the influence of 980 nm excitation; b) TEM image of NaNdF₄:Yb³⁺(20%) nanoparticles; c) temperature increase (ΔT) recorded for NaNdF₄:x%Yb³⁺@ SiO₂ nanoparticles after different exposure times [26].

Przedstawione wyniki badań nad materiałami fluorkowymi dostarczają pełnego obrazu zależności między strukturą, symetrią i składem a fotofizyką lantanowców. Do najważniejszych osiągnięć należą: identyfikacja roztworów stałych typu fluorytu w układzie BaF₂-YF₃, ilościowe wyznaczenie parametrów pola krystalicznego w fazach NaLnF₄, udoskonalenie metod modelowania CF oraz wykazanie, że nanokryształy fluorkowe mogą pełnić jednocześnie funkcje czujników temperatury i materiałów fototermicznych.

3. SPEKTROSKOPIA JONÓW DWUWARTOŚCIOWYCH Ln^{2+} I STRUKTURA ELEKTRONOWA KONFIGURACJI $4f^n5d^1$

Badania jonów lantanowców na stopniu utlenienia +2 stanowią unikatowy obszar spektroskopii jonów *f*-elektronowych, ponieważ konfiguracja $4f^n5d^1$ jest znacznie bardziej podatna na oddziaływanie pola krystalicznego niż konfiguracje $4f^n$ typowe dla jonów trójwartościowych. Elektron $5d$, charakteryzujący się dużym zasięgiem przestrzennym i stosunkowo słabym ekranowaniem, reaguje bezpośrednio na zmiany geometrii koordynacyjnej. W rezultacie widma jonów Ln^{2+} stanowią doskonałe narzędzie do analizy strukturalnej i energetycznej materiałów fluorkowych, halogenkowych i tlenkowych. Natomiast elektrony powłoki $4f$ zachowują swoją typową słabą podatność na oddziaływanie z otoczeniem, co sprawia, że konfiguracje $4f^{n-1}5d^1$ ujawniają złożoną wzajemną zależność oddziaływań elektrostatycznych, spinowo-orbitalnych oraz pola krystalicznego.

Istotny postęp w ostatnich latach w badaniach jonów lantanowców Ln^{2+} nastąpił dzięki uzyskaniu wysokorozdzielczych widm absorpcyjnych w 4K dla układów, w których jony Ln^{2+} w matrycach halogenkowych stabilizowano bezpośrednio podczas wzrostu kryształów. Kluczowy wkład w rozwój tej dziedziny stanowi praca dotycząca Nd^{2+} w $SrCl_2$, w której po raz pierwszy opisano wysokiej jakości widma absorpcyjne kryształów zawierających neodym wprowadzony od razu w postaci jonu dwuwartościowego [27]. W widmach tych obserwuje się wyraźne linie zero-fononowe oraz dobrze rozdzielone progresje wibronowe odpowiadające modowi $\nu_1(a_{1g})$ kompleksu $NdCl_8^{6-}$ (Rysunek 9a), co umożliwiło jednoznaczne wyznaczenie energii pierwszego przejścia f–d, pełną rekonstrukcję poziomów $4f^35d^1$ oraz szczegółową parametryzację hamiltonianu obejmującego oddziaływania elektron–elektron, sprzężenie spin-orbita i udział pola krystalicznego. Uzyskanie tak szczegółowego widma absorpcyjnego Nd^{2+} umożliwia zastosowanie metody „odcisku palca” w celu identyfikacji obecności jonów Nd^{2+} zarówno w widmach już istniejących, lecz nie w pełni zinterpretowanych, jak i tych które będą zarejestrowane w przyszłości.



Rysunek 9. a) Widmo absorpcyjne o wysokiej rozdzielczości zarejestrowane w temperaturze 4,2 K dla $SrCl_2:Nd^{2+}$ (0,15%) w zakresie przejścia $4f^3(^3I_4) \rightarrow 4f^25d(e_g)^1$. Wstawka pokazuje zdjęcia monokryształów $SrCl_2$ domieszkowanych jonami Nd^{2+} (lewy) i Nd^{3+} (prawy); b) Widmo absorpcyjne o wysokiej rozdzielczości zarejestrowane w temperaturze 4,2 K dla $SrCl_2:Dy^{2+}$ (0,2%), przedstawiające przejścia z podstawowego multipletu $4f^9(^6I_8)$ do stanów o najniższej energii konfiguracji $4f^95d^1$ [27].

Figure 9. a) High-resolution absorption spectrum recorded at 4,2 K for $SrCl_2:Nd^{2+}$ (0,15%) in the $4f^3(^3I_4) \rightarrow 4f^25d(e_g)^1$ transition range. The inset shows images of $SrCl_2$ single crystals doped with Nd^{2+} (left) and Nd^{3+} (right); b) High-resolution absorption spectrum recorded at temperature 4,2 K for $SrCl_2:Dy^{2+}$ (0,2%), showing transitions from the ground multiplet $4f^9(^6I_8)$ to the lowest-energy configuration states $4f^95d^1$ [27].

Porównywalny poziom szczegółowości osiągnięto w badaniach jonu Dy^{2+} w $SrCl_2$, gdzie dysproz na drugim stopniu utlenienia został również wprowadzony bezpośrednio podczas wzrostu kryształu, co wyeliminowało konieczność redukcji Dy^{3+} po syntezie [28]. Widma absorpcyjne w niskich temperaturach ujawniają bogatą strukturę pasm f–d, liczne linie zero-fononowe oraz charakterystyczną progresję wibronową przypisaną do modów $\nu_1(a_{1g}) \sim 212\text{ cm}^{-1}$ kompleksu $DyCl_8^{6-}$ (Rysunek

9b). Połączenie danych eksperymentalnych z półempirycznymi obliczeniami przeprowadzonymi w ramach teorii pola krystalicznego umożliwiło identyfikację przejść spinowo dozwolonych oraz formalnie spinowo wzbronionych, a także wykazanie, że silne mieszanie stanów wysokospinowych i niskospinowych prowadzi do znaczącego wzmocnienia przejść normalnie słabych. Praca ta stanowi jak dotąd najdokładniejszą charakterystykę spektroskopową Dy^{2+} w matrycy halogenkowej.

Dodatkowe informacje o właściwościach neodymu na drugim stopniu utlenienia uzyskano w badaniach jonów Nd^{2+} w monokryształach $SrCl_2$, $SrBr_2$ oraz SrI_2 , które pozwoliły powiązać charakter otoczenia anionowego i lokalną symetrię z kształtem widm f-d [29]. Choć energia najniższego przejścia f-d zmienia się wzdłuż szeregu jedynie w umiarkowanym stopniu, struktura widmowa ulega istotnym modyfikacjom wskutek obniżenia symetrii (od O_h w $SrCl_2$ do C_4 oraz C_1/C_2 w $SrBr_2$ i SrI_2) i wzrostu polaryzowalności anionów. Podczas gdy $SrCl_2:Nd^{2+}$ wykazuje wyraźne linie zero-fononowe i dobrze rozdzielone progresje wibronowe, w $SrBr_2$ i SrI_2 cechy te stają się mniej widoczne, a niższa symetria umożliwia większą liczbę przejść elektronowych, prowadząc do poszerzonych i nałożonych pasm. Zastosowanie jednolitego hamiltonianu parametrycznego dla całej serii wykazało, że różnice widm wynikają przede wszystkim ze zmian siły i symetrii pola krystalicznego, przy relatywnie niewielkich zmianach parametrów jonu swobodnego.

$Sm(II)$ domieszkowany do monokryształów $SrCl_2$, $SrBr_2$ i SrI_2 wykazuje wyraźnie odmienne zachowanie spektroskopowe, odzwierciedlające zarówno symetrię miejscową, jak i naturę ligandów w sieci krystalicznej [30]. We wszystkich matrycach obserwuje się w temperaturze pokojowej szerokie pasmo emisji pochodzące od dozwolonych przejść międzykonfiguracyjnych $4f^55d^1 \rightarrow 4f^6$ $Sm(II)$. Charakter widm w niskich temperaturach zależy jednak silnie od anionu otaczającego jon metalu. W $SrCl_2:Sm^{2+}$ obniżenie temperatury do 5 K prowadzi do całkowitego zaniku szerokiego pasma $4f^55d^1 \rightarrow 4f^6$. Widmo składa się wówczas z szeregu wąskich linii odpowiadających przejściom wewnątrzkonfiguracyjnym $4f^6-4f^6$, pochodzących od centrów $Sm(II)$ zajmujących niemal centrosymetryczne pozycje sieciowe. Dobrze rozdzielona struktura subtelna wskazuje na niewielkie mieszanie konfiguracji oraz stosunkowo sztywne lokalne otoczenie jonów $Sm(II)$. W $SrBr_2:Sm^{2+}$ widma niskotemperaturowe również ujawniają dominujące przejścia wewnątrzkonfiguracyjne. Poniżej ok. 25 K pojawia się wiele wąskich linii odpowiadających przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$). Analiza czasów zaniku emisji wskazuje, że $Sm(II)$ obsadza co najmniej dwie nieekwiwalentne pozycje sieciowe o symetrii C_4 i C_1 , co tłumaczy większą liczbę składowych widmowych w porównaniu z $SrCl_2$. W $SrI_2:Sm(II)$ obserwuje się zasadniczo odmienny przebieg zjawiska: nawet w 4,2 K nie występuje długotrwała emisja $^5D_0$ ($4f^6$). Wynika to z niższego położenia energetycznego konfiguracji $4f^55d^1$, która skutecznie wygasza

stan $^5D_0$. W efekcie widmo $SrCl_2:Sm^{2+}$ składa się wyłącznie z przejść $4f^55d^1 \rightarrow 4f^6$ o krótkich czasach zaniku, bez udziału przejść wewnątrzkonfiguracyjnych.

Zgodność między strukturą widm a temperaturową zależnością czasów życia pokazuje, że w $SrCl_2$ i $SrBr_2$ różnica energetyczna między najniższymi poziomami $4f^55d^1$ a metastabilnym stanem $^5D_0$ ($4f^6$) jest porównywalna, co umożliwia regulowaną temperaturą konkurencję między kanałami emisji międzykonfiguracyjnej i wewnątrzkonfiguracyjnej. W $SrCl_2$ natomiast stabilizacja poziomu $5d$ całkowicie wygasza emisję $^5D_0$. Różnice te dowodzą wysokiej wrażliwości $Sm(II)$ na symetrię lokalną i siłę pola ligandów oraz pokazują, że rodzaj halogenku jednoznacznie determinuje równowagę między konfiguracjami $4f^6$ i $4f^55d^1$.

W $SrB_4O_7:Sm(II)$ szczegółowe pomiary absorpcyjne i emisyjne w niskich temperaturach, wsparte analizą czasów zaniku emisji zarejestrowanych w funkcji temperatury, umożliwiły wyznaczenie wiarygodnych parametrów Hamiltonianu opisującego oddziaływanie jonu swobodnego i pola krystalicznego dla konfiguracji $4f^6$ [31]. Widma wskazują, że cechy strukturalne matrycy tlenkowej silnie wpływają na położenie poziomów elektronowych $Sm(II)$, co potwierdza wysoką wrażliwość tego jonu na lokalne otoczenie oraz jego przydatność jako czulej sondy strukturalnej w matrycach tlenkowych

Wyjątkowo interesujący przykład stanowi Tm^{2+} w $CsCaI_3$, gdzie zaobserwowano zarówno luminescencję w bliskiej podczerwieni, jak i wydajne procesy up-konwersji obejmujące konfigurację $4f^{12}5d^1$ [32]. Widma wzbudzenia jednofotonowego ujawniają szerokie pasma odpowiadające przejściom z poziomu $^2F_{7/2}(4f^{13})$ do stanów $4f^{12}5d^1$. Struktura konfiguracji $4f^{12}5d^1$ jest określana przez rozszczepienie orbitali $5d$ na poziomy t_{2g} i e_g w polu oktaedrycznym oraz dodatkowego sprzężenia z multipletami zrębu $4f^{12}$. Dwukolorowa spektroskopia wzbudzenia pozwoliła zaobserwować przejścia między różnymi stanami $4f^{12}5d^1$ oraz zidentyfikować ścieżki absorpcji dwufotonowej odpowiedzialne za zieloną luminescencję anty-Stokesowską (~ 550 nm). Zależność czasów życia od temperatury umożliwiła określenie energii aktywacji procesów wygaszania przejścia $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$ oraz wyznaczenie przekrojów czynnych emisji w zakresie NIR, co dało pierwszy pełny opis eksperymentalno-teoretyczny procesów konwersji energii w układzie z Tm^{2+} .

Uzupełnienie badań stanowią prace, w których opracowano ujednolicony formalizm analizy widm f-d dla jonów Ln^{2+} w matrycach halogenkowych. W pierwszej z nich zastosowano parametryzowany Hamiltonian do sześciu jonów (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+} , Nd^{2+} , Dy^{2+}) wprowadzonych jako domieszki do monokryształów do $SrCl_2$, umożliwiając systematyczne porównanie parametrów jonu swobodnego i pola krystalicznego oraz wyznaczenie energii stanów $4f^55d^1$ jonów Nd^{2+} [33]. Kolejna praca rozszerzyła tę metodologię na szereg $CaCl_2:Ln^{2+}$,

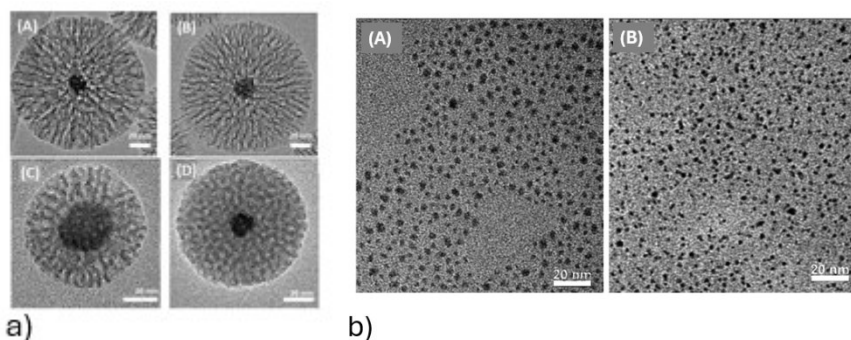
pokazując, że zestawy parametrów Hamiltonianu uzyskane dla SrCl_2 mogą służyć jako wiarygodne wartości początkowe do modelowania widm w chemicznie pokrewnych matrycach [34]. Wreszcie, szersza analiza trendów parametrów Hamiltonianu wzdłuż szeregu Ln^{2+} wykazała, że dane eksperymentalne dla jednego jonu w matrycy o danej strukturze pozwalają z dużą dokładnością przewidywać położenie pasm f-d dla innych jonów Ln^{2+} w tej samej matrycy [35].

Podjęte systematyczne badania pozwoliły na rozwój współczesnej spektroskopii jonów Ln^{2+} i przejście od badań pojedynczych, słabo rozdzielonych widm do spójnego, ilościowego opisu opartego na wysokorozdzielczych pomiarach i zunifikowanych modelach Hamiltonianu. Szczególnie pouczające okazały się układy z Nd^{2+} , Dy^{2+} , Sm^{2+} i Tm^{2+} , które pozwoliły przetestować modele teoretyczne i opracować ogólne zależności wiążące siłę pola krystalicznego, polaryzowalność anionów i symetrię lokalną ze strukturą energetyczną stanów $4f^{n-1}5d^1$. Rezultaty te umożliwiają nie tylko zrozumienie mechanizmów przejść f-d w znanych materiałach, lecz także przewidywanie na podstawie modeli parametrycznych właściwości optycznych nowych układów zawierających jony Ln^{2+} .

4. FUNKCJONALNE NANOMATERIAŁY I UKŁADY HYBRYDOWE

Nanomateriały oparte na lantanowcach wykazują zróżnicowane właściwości optyczne kontrolowane przez chemię powierzchni na poziomie nanometrowym, oddziaływania matryca-gość oraz skład matrycy. Badania dotyczące upkonwertujących nanocząstek powleczonych mezoporowatą krzemionką, kropek kwantowych stabilizowanych polimerami, oddziaływań kompleks-polimer oraz polimerowych znaczników luminescencyjnych na bazie Eu^{3+} pokazują, że luminescencję lantanowców można modulować, stabilizować lub wzmacniać poprzez odpowiednie zaprojektowanie struktury nanomateriałów.

Pokrycie upkonwertujących nanocząstek NaYF_4 (UCNP) powłoką mezoporowatej krzemionki umożliwia przeniesienie hydrofobowych UCNP do środowisk wodnych przy zachowaniu ich aktywności optycznej i stabilności koloidalnej [36]. Morfologia i porowatość uzyskiwanej powłoki krzemionkowej zależą od rodzaju surfaktantu, długości łańcucha alkilowego, rozpuszczalnika oraz katalizatora (Rysunek 10a). Surfaktanty kationowe są niezbędne do otrzymywania jednorodnych struktur typu $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ z pojedynczym rdzeniem, natomiast krótsze łańcuchy alkilowe sprzyjają agregacji. Rozkład rozmiarów porów (zwykle 2–5,5 nm) oraz powierzchnię właściwą można regulować, co pozwala na efektywne wprowadzenie barwników organicznych, takich jak rodamina B, do mezoporowatej powłoki. Otrzymane nanostruktury zachowują wydajną upkonwertowaną emisję i stanowią wszechstronną platformę do enkapsulacji barwników czy leków, obrazowania lub dalszej funkcjonalizacji powierzchni.



Rysunek 10. a) Obrazy TEM nanocząstek UCNP@SiO₂ otrzymanych przy użyciu: (A) cykloheksanu, (B) heptanu, (C) eteru dietylowego, lub (D) octanu etylu jako rozcieńczalnika TEOS [36]; b) Obrazy TEM nanocząstek Ag₂S w chloroformie (A) oraz po przeniesieniu do wody z użyciem PMAO (B) [37].

Figure 10. a) TEM images of UCNP@SiO₂ nanoparticles prepared using: (A) cyclohexane, (B) heptane, (C) diethyl ether, or (D) ethyl acetate as a TEOS diluent [36]; b) TEM images of Ag₂S nanoparticles in chloroform (A) and after transfer to water using PMAO (B) [37].

Alternatywne podejście polega na stabilizacji kropek kwantowych Ag₂S w środowisku wodnym z wykorzystaniem polimerów amfifilowych, np. długołańcuchowego ko-polimeru bezwodnika maleinowego i 1-oktadecenu (PMAO) (Rysunek 10b) [37]. Powłoka polimerowa PMAO wnika w hydrofobową warstwę ligandów, a następnie ulega hydrolizie, wytwarzając ujemnie naładowane grupy na powierzchni, co umożliwia przeniesienie kropek do wody bez konieczności wymiany pierwotnych ligandów, która odsłania powierzchnię nanokryształu i generuje pułapki powierzchniowe powodujące silne wygaszanie emisji. Otrzymane koloidy Ag₂S–PMAO zachowują około 60% pierwotnej wydajności kwantowej, co stanowi wartość istotnie wyższą niż w układach otrzymywanych metodą wymiany ligandów, i pozostają stabilne koloidalnie przez długi czas, wykazując potencjały zeta niższe niż -30 mV. Badania cytotoksyczności potwierdzają ich przydatność do obrazowania biologicznego w zakresie bliskiej podczerwieni.

Hybrydowe nanostruktury półprzewodnik–lantanowiec ukazują współzależność między procesami ekscytonowymi w matrycy a emisją jonów lantanowców. W kropkach kwantowych ZnSe oraz w strukturach rdzeń–powłoka ZnSe/ZnS domieszkowanych jonami Tb³⁺ badania fotoluminescencyjne wykazują współlistnienie rekombinacji ekscytonów w półprzewodniku oraz transferu energii do Tb³⁺ [38]. Wprowadzenie powłoki ZnS istotnie wzmacnia emisję Tb³⁺ poprzez pasywację powierzchniowych pułapek, które w przeciwnym razie konkurowałyby z procesem sensybilizacji. Pomiar emisji czasoworozdzielczej ujawniają, że luminescencja jonów Tb³⁺ jest opóźniona względem emisji matrycy, co potwierdza, że jony lantanowca są wzbudzone wskutek transferu energii ze stanów ekscytonowych półprzewodnika. Wyniki podkreślają, że pasywacja powierzchni oraz projektowanie struktur rdzeń–powłoka są kluczowe dla uzyskania efektywnego

sprężenia ekscytonów z jonami Tb^{3+} . Takie układy hybrydowe stanowią podstawę opracowywania nanomateriałów umożliwiających kontrolę transferu energii ze stanów ekscytonowych półprzewodnika do jonów lantanowców poprzez modyfikację warunków powierzchniowych i obecność powłoki pasywującej, prowadząc do wzmocnienia emisji Ln^{3+} .

Dodatkowych informacji na temat zachowania lantanowców w nanokrystalicznych matrycach nieorganicznych dostarczają badania fosforów $Gd_2O_3:S:Eu^{3+}$, w których właściwości emisyjne są silnie determinowane przez warunki syntezy oraz stężenia domieszki [39]. Widmo emisji jest zdominowane przez przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, którego intensywność odzwierciedla zmiany symetrii lokalnego otoczenia jonów Eu^{3+} zastępujących Gd^{3+} . Zmiany atmosfery wypalania, wielkości cząstek i efektywności wprowadzania domieszki prowadzą do mierzalnych różnic w uporządkowaniu strukturalnym, co bezpośrednio koreluje z intensywnością luminescencji i czasami życia stanów emisyjnych. Pomiary czasów życia wskazują, że poprawa krystaliczności sprzyja efektywności procesów promienistych jonu Eu^{3+} , co jest zgodne ze wzrostem uporządkowania lokalnego ograniczającym bezpromienne ścieżki wygaszania. Wyniki te identyfikują $Gd_2O_3:S$ jako wydajną i strukturalnie stabilną nanokrystaliczną matrycę dla jonów Eu^{3+} oraz ukazują, że właściwości optyczne oksysilorków są kształtowane przez współdziałanie stężenia domieszki, warunków syntezy i stopnia uporządkowania sieci.

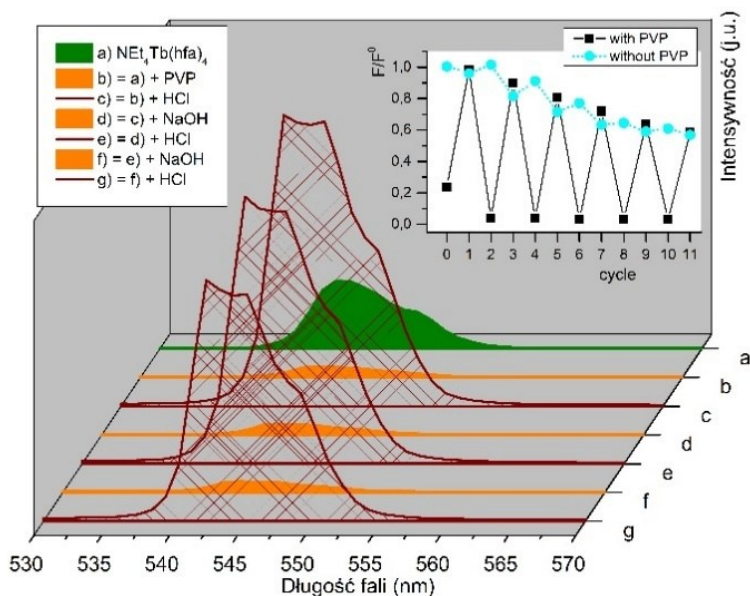
Silnie luminescencyjne sferyczne nanocząstki polimerowe zawierające β -diketonianowe związki koordynacyjne Eu^{3+} stanowią wysoce wydajne znaczniki luminescencyjne wykorzystywane w diagnostyce immunologicznej, testach immunochromatograficznych przepływu bocznego oraz mikroskopii luminescencyjnej z rozdzielczością czasową. Wśród badanych związków najkorzystniejsze właściwości do inkorporacji w polimerowe matryce wykazuje $Eu(tffa)_3(TOPO)_2$ (tffa – tenoilotrifluoroacetonian, TOPO - tlenek trioktylofosfiny), gdzie mechanizm luminescencji opiera się na efekcie anteny z wzbudzeniem ligandu w nadfiolecie i transferem energii do jonów Eu^{3+} , prowadząc do charakterystycznej czerwonej emisji [40]. Po immobilizacji związków koordynacyjnych w nanocząstkach polistyrenowych typu rdzeń-płaszcz z funkcjonalizowaną powierzchnią, ich wydajności kwantowe osiągają powyżej 80% przy długich czasach życia emisji rzędu setek mikrosekund. Sfunkcjonalizowany płaszcz chroni związki koordynacyjne przed kontaktem z wodą, zwiększa stabilność dyspersji oraz umożliwia kowalencyjne sprzęganie z biomolekułami z wysoką wydajnością przy niskiej adsorpcji niespecyficznej.

Testy czułości w płytkach mikrotitracyjnych z pomiarami luminescencji z rozdzielczością czasową wykazują granice detekcji rzędu 10^{-18} mol, podczas gdy w testach immunochromatograficznych przepływu bocznego nanocząstki wykazują wyraźny sygnał porównywalny lub przewyższający komercyjne rozwiązania przy

minimalnym osadzaniu niespecyficznym. Kluczowe zalety obejmują efekt amplifikacji sygnału wynikający z dużej liczby cząsteczek luminoforu w pojedynczej nanocząstce, eliminację autofluorescencji poprzez długie czasy życia emisji oraz wysoką jasność z wydajnością kwantową i absorpcją przekraczającymi 90%. Opracowane nanocząstki łączą doskonałe parametry optyczne ze stabilnością w środowisku biologicznym i możliwością efektywnego sprzęgania z biomolekułami, stanowiąc obiecujące narzędzie w nowoczesnej diagnostyce bioanalitycznej.

Dobrym przykładem hybrydowego układu kompleks–polimer są β -diketonianowe kompleksy lantanowców oddziałujące z poliwinylpirolidonem (PVP). W takim środowisku pojawiają się silne efekty matrycowe, które mogą zarówno wygaszać, jak i wzmacniać luminescencję, w zależności od rodzaju ligandu i stopnia protonacji [41]. Kompleksy Tb^{3+} z ligandami hfa (heksafluoroacetyloacetonian) ulegają niemal całkowitemu wygaszeniu w roztworach PVP obojętnych lub zasadowych, natomiast wzrost stężenia jonów H^+ powoduje ponad trzydziestokrotne zwiększenie intensywności emisji (Rysunek 11). Odwrotne zachowanie obserwuje się dla kompleksów opartych na acac (acetyloacetonian), które w obecności H^+ wykazują zwiększone wygaszanie. Efekty te wynikają z oddziaływań jon-dipol oraz wiązań wodorowych między grupami karbonyłowymi ligandów a PVP, z dodatkową stabilizacją związaną z podstawnikami CF_3 lub CH_3 . Odpowiedź luminescencyjna jest całkowicie odwracalna, co umożliwia przełączanie OFF-ON wyzwalane poprzez zmianę pH i wskazuje na możliwość wykorzystania takich układów jako elementów molekularnych urządzeń optycznych.

Oddziaływanie jonów lantanowców z matrycami polimerowymi dobrze ilustruje zachowanie Tb^{3+} w roztworach poliwinylpirolidonu (PVP) [42]. Pomiar spektroskopowe pokazują, że PVP nie pełni funkcji obojętnego ośrodka, lecz tworzy dobrze zdefiniowane struktury koordynacyjne z Tb^{3+} poprzez wiązania wodorowe oraz oddziaływania kowalencyjne, w których kluczową rolę odgrywa grupa karbonyłowa polimeru. Siła tych oddziaływań zależy od stężenia polimeru, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury, prowadząc do mierzalnych zmian w widmach emisji Tb^{3+} . Luminescencja Tb^{3+} jest wyraźnie modyfikowana wskutek tworzenia różnych form Tb^{3+} związanych z PVP: zmiany intensywności i względnego udziału pasm $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ wskazują, że polimer wpływa na lokalne pole wytwarzane przez ligandy otaczające jon. Wyniki te pokazują, że PVP może modulować fotofizykę lantanowców w roztworach poprzez modyfikowanie lokalnego otoczenia koordynacyjnego jonów Tb^{3+} . Badanie to podkreśla, że oddziaływania polimer–lantanowiec stanowią istotny czynnik determinujący właściwości emisyjne jonów Ln^{3+} w środowiskach solwatujących i powinny być uwzględniane podczas projektowania luminescencyjnych materiałów polimerowych.



Rysunek 11. Zmiany widm emisji etanowego roztworu $\text{NEt}_4\text{Tb(hfa)}_4$ (1×10^{-2} mM) (a), tego samego roztworu w obecności PVP (0,55 mM) (b) oraz podczas naprzemiennego dodawania HCl (c, e, g) lub NaOH (d, f). Wstawka przedstawia porównanie zmian względnej intensywności emisji $\text{NEt}_4\text{Tb(hfa)}_4$ w obecności (■) oraz w nieobecności (○) PVP. Cykl 0 — roztwór początkowy; cykle 1, 3, 5, 7, 9, 11 — dodatek HCl; cykle 2, 4, 6, 8, 10 — dodatek NaOH [41].

Figure 11. Changes in the emission spectra of an ethanolic solution of $\text{NEt}_4\text{Tb(hfa)}_4$ (1×10^{-2} mM) (a), the same solution in the presence of PVP (0,55 mM) (b), and during alternate addition of HCl (c, e, g) or NaOH (d, f). The inset shows a comparison of changes in the relative emission intensity of $\text{NEt}_4\text{Tb(hfa)}_4$ in the presence (■) and in the absence (○) of PVP. Cycle 0 — initial solution; cycles 1, 3, 5, 7, 9, 11 — addition of HCl; cycles 2, 4, 6, 8, 10 — addition of NaOH [41].

Potwierdzeniem oddziaływania matrycy polimerowej z wprowadzonymi związkami koordynacyjnymi Ln^{3+} są właściwości fotofizyczne cienkich warstw PMMA zawierające $[\text{Na}_2\text{Ln(L)}_4(\text{OTf})(\text{DMF})]$ (patrz rozdział 1) [43]. Wykazano zróżnicowanie wpływu PMMA w zależności od rodzaju Ln^{3+} , dotyczy ono jonów o małej (Sm^{3+} , Dy^{3+}) i dużej (Eu^{3+} , Tb^{3+}) przerwie energetycznej pomiędzy poziomami emitującym a kolejnym o mniejszej energii. Badania pokazują, że modyfikacja wartości Q_{Ln}^{L} i $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ (redukcja) oraz długości czasów zaniku emisji (wzrost) dla PMMA-Eu i PMMA-Tb w stosunku do monokryształów wynika głównie ze zmiany współczynnika załamania światła (1,49 dla PMMA i 1,6 dla monokryształów). To pozwoliło na opracowanie nowego modelu do teoretycznego oszacowania całkowitej wydajności kwantowej emisji dla cienkich warstw PMMA z wprowadzonymi związkami koordynacyjnymi Eu^{3+} lub Tb^{3+} , którego użyteczność zweryfikowano poprzez porównanie z danymi eksperymentalnymi. Należy podkreślić, że model ten nie może być stosowany dla Sm^{3+} i Dy^{3+} ze względu na interakcję wygaszającą PMMA. Pomimo zmniejszenia całkowitej wydajności kwantowej emisji w PMMA

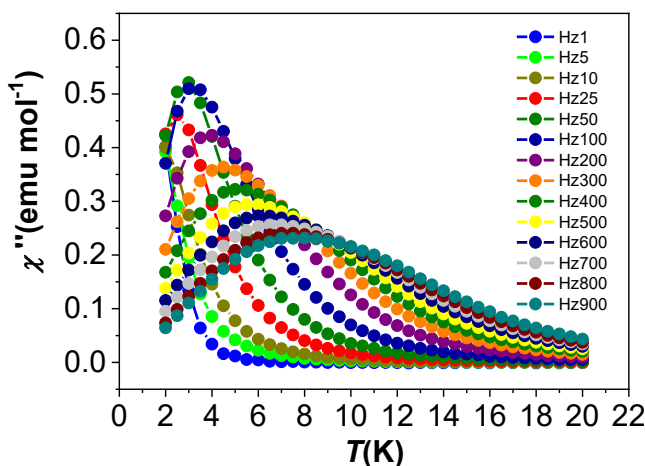
w porównaniu z monokryształami, cienkie warstwy zawierające mieszaninę związków Ln^{3+} mają potencjał do wykorzystania jako zabezpieczenia luminescencyjne w tym kolorowe kody kreskowe.

5. MAGNETYZM MOLEKULARNY I RELAKSACJA MAGNETYCZNA W ZWIĄZKACH KOORDYNACYJNYCH LANTANOWCÓW

Badania relaksacji magnetycznej w związkach koordynacyjnych lantanowców obejmują różnorodne układy o zróżnicowanej budowie i strukturze elektronowej, ukazując, w jaki sposób architektura cząsteczkowa, pole ligandów oraz oddziaływania wymienne prowadzą do powstawania układów wykazujących właściwości magnesów jednocentrowych (SIM) lub magnesów molekularnych (SMMs). Szczególną uwagę poświęca się identyfikacji źródeł powolnej relaksacji magnetycznej w monojądrowych centrach lantanowców, ilościowemu określaniu barier i mechanizmów relaksacji oraz analizie cech strukturalnych odpowiedzialnych za silną anizotropię magnetyczną i tłumienie kwantowego tunelowania magnetyzacji (QTM). Uzyskane wyniki prowadzą do spójnego zbioru zasad projektowych, które łączą geometrię koordynacyjną, właściwości elektronowe ligandów oraz sprzężenia z rodnikami z wydajnością układów typu SIM.

Najwcześniejsze z tych badań dotyczy właściwości magnetycznych związku koordynacyjnego Er^{3+} z nitroksylowymi ligandami rodnikowymi o wzorze $Er(hfac)_3(TEMPO)_2$, który wykazuje charakterystyczne cechy magnesu molekularnego (SMM) mimo monojądrowej budowy [44]. Pomiary podatności w polu magnetycznym przemiennym AC ujawniają temperaturowo- i częstotliwościowo zależne sygnały składowej poza-fazowej podatności magnetycznej χ'' , przy zerowym polu stałym, co potwierdza powolną relaksację magnetyzacji. Jon Er^{3+} wykazuje szczególną predyspozycję do generowania cech SMM, gdyż jako jon Kramersa o wysokim $m_J = \pm 15/2$ w polu ligandów o silnej anizotropii posiada dobrze rozdzielone, dwukrotnie zdegenerowane podpoziomy, co hamuje tunelowanie kwantowe magnetyzacji i sprzyja stabilizacji bistabilności magnetycznej. Analiza pokazuje, że obecność rodników nitroksylowych silnie wpływa na anizotropię magnetyczną poprzez oddziaływania wymienne pomiędzy centrum Er^{3+} a skoordynowanymi ligandami rodnikowymi. Dynamika relaksacji jest kształtowana zarówno przez rozszczepienie pola krystalicznego, jak i przez ścieżkę sprzężenia wymiennego obecną dzięki skoordynowanym rodnikom, zgodnie z mechanizmem obejmującym współudział procesów Orbacha i Ramana. Wyniki te pokazują, że koordynacja rodników stanowi skuteczną strategię indukowania zachowania typu magnesów molekularnych SMM w monojądrowych układach $4f$ poprzez wzmacnianie anizotropii i modyfikację kanałów relaksacji.

Bardziej złożone otoczenie koordynacyjne występuje w związkach kooordynacyjnych $[\text{Na}_2\text{LnL}_4(\text{OTf})(\text{DMF})]$ z $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} (oznaczane jako $[\text{Na}_2\text{LnL}_4]$), zawierających cztery ligandy *N*-fosforylowane amidokarboksylowe, łączących wysoką efektywność luminescencji z właściwościami magnesów jednocentrowych (SIM) [19]. Pomiary dynamicznej podatności AC pokazują, że w zerowym polu magnetycznym tunelowanie kwantowe magnetyzacji dominuje dla wszystkich badanych kompleksów i nie obserwuje się powolnej relaksacji dla Dy^{3+} , Gd^{3+} ani Tb^{3+} . Po nałożeniu stałego pola magnetycznego w badaniach w polu przemiennym AC związki $[\text{Na}_2\text{DyL}_4]$ i $[\text{Na}_2\text{GdL}_4]$ (Rysunek 12) wykazują częstotliwościowo i temperaturowo zależne składowe podatności magnetycznej poza fazą χ'' , charakterystyczne dla indukowanej polem powolnej relaksacji, natomiast $[\text{Na}_2\text{TbL}_4]$ nie wykazuje tej zależności mierzalnego sygnału χ'' [19].



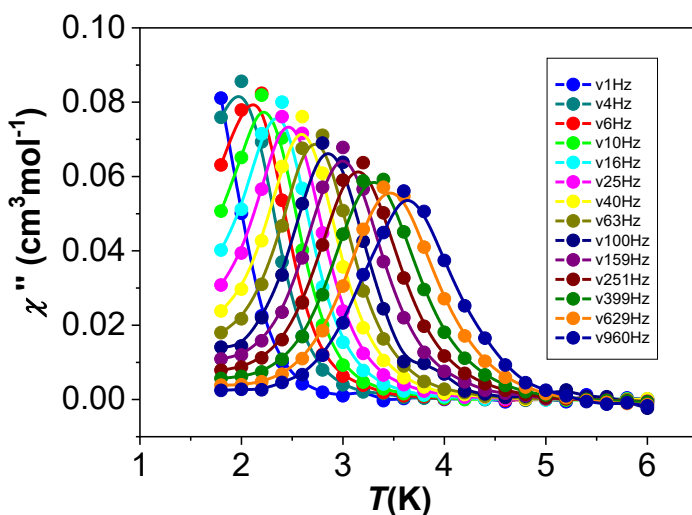
Rysunek 12. Temperaturowa zależność składowej podatności magnetycznej poza fazą χ'' dla związku $[\text{Na}_2\text{GdL}_4]$ [19].

Figure 12. Temperature dependence of the out-of-phase component of magnetic susceptibility χ'' for the compound $[\text{Na}_2\text{GdL}_4]$ [19].

Czasy relaksacji wyznaczone dla związków z jonami Dy^{3+} i Gd^{3+} dopasowano modelem obejmującym relaksację Ramanowską i mechanizm Orbacha. Dla Dy^{3+} analiza daje $U_{\text{eff}}/k \approx 48,4$ K, $\tau_0 \approx 3,3 \times 10^{-10}$ s oraz wykładnik Ramanowski $n \approx 2,1$. Dla związku z Gd^{3+} zależność $\tau(T)$ jest zgodna z mechanizmem relaksacji Orbacha w badanym zakresie temperatury. Wyniki te pokazują, że nieznacznie zaburzone otoczenie koordynacyjne zbliżone do antypryzmatu kwadratowego, dodatkowo stabilizowane przez dwa kationy Na^+ w strukturze związku, wystarcza do indukowania zależnych od pola właściwości magnesów molekularnych jednocentrowych w przypadku Dy^{3+} , a nawet nominalnie izotropowego Gd^{3+} ,

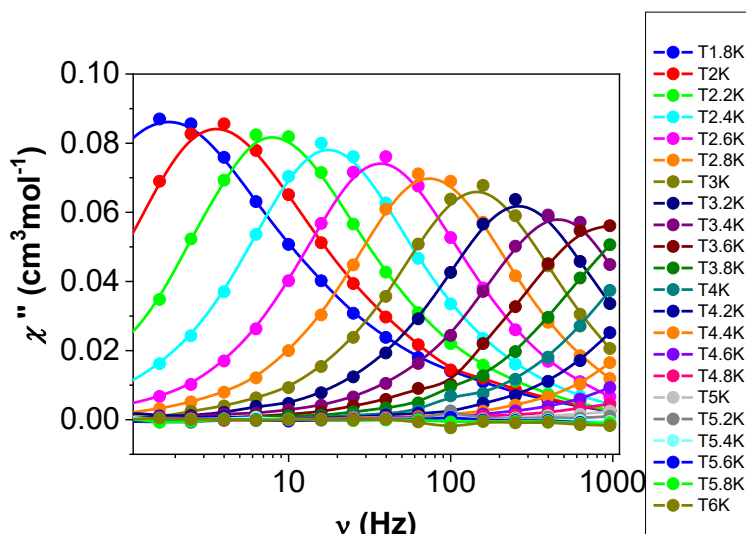
podczas gdy jon Tb^{3+} nie wykazuje obserwowalnej powolnej relaksacji w badanych warunkach.

Kontynuacją tych prac były badania związków koordynacyjnych Nd^{3+} i Yb^{3+} , które wykazują indukowane polem, podobne właściwości magnesów jednocentrowych (SIM) pomimo różnic w charakterze samych jonów (jon Yb^{3+} jest jonem wydłużonym a jon Nd^{3+} jonem spłaszczonym), a jednocześnie posiadają bardzo korzystne właściwości spektroskopowe [20]. Indukowana polem składowa podatności magnetycznej poza fazą χ'' wykazuje zależność od temperatury (Rysunek 13) i od częstotliwości (Rysunek 14) zmian pola. Analiza Cole'a–Cole'a podatności zmiennoprądowej AC ujawniła wąskie rozkłady czasów relaksacji, co umożliwiło precyzyjne wyznaczenie parametrów relaksacyjnych dla obu jonów.



Rysunek 13. Temperaturowa zależność składowej podatności magnetycznej poza fazą χ'' dla związku $[\text{Na}_2\text{NdL}_4]$ [20].

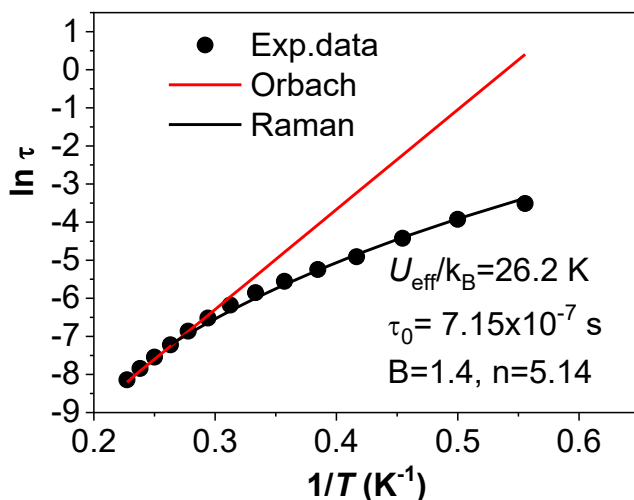
Figure 13. Temperature dependence of the out-of-phase component of magnetic susceptibility χ'' for the compound $[\text{Na}_2\text{NdL}_4]$ [20].



Rysunek 14. Zależność składowej podatności magnetycznej poza fazą χ'' od częstości zmian pola dla związku $[\text{Na}_2\text{NdL}_4]$ [20].

Figure 14. Dependence of the out-of-phase component of magnetic susceptibility χ'' on the field change frequency for the compound $[\text{Na}_2\text{NdL}_4]$ [20].

W przypadku Yb^{3+} silne sprzężenie spin–orbita, w połączeniu z polem ligandów, prowadzi do temperaturowej zależności relaksacji zgodnej z mechanizmem głównie Ramanowskim, z tłumieniem tunelowania kwantowego magnetyzacji (QTM) przy zastosowaniu niewielkiego pola magnetycznego stałego o wartości 0,1 T (Rysunek 15).



Rysunek 15. Dopasowanie parametrów relaksacji magnetyzacji zgodnie z mechanizmem Ramana dla związku $[\text{Na}_2\text{YbL}_4]$ [20].

Figure 15. Fitting the magnetization relaxation parameters according to the Raman mechanism for the compound $[\text{Na}_2\text{YbL}_4]$ [20].

Nd^{3+} również wykazuje stabilizowaną polem powolną relaksację, a dopasowane parametry Cole'a–Cole'a, parametr α około 0,2 w temperaturze 3K, potwierdzają jednocentrową dynamikę zdominowaną przez relaksację poniżej temperatury 5 K. Wyniki te pokazują, że odpowiednie zaprojektowanie ligandu oraz wprowadzenie dwóch kationów Na^+ do struktury krystalicznej kompleksów Ln^{3+} pozwala otrzymać bifunkcyjne materiały magnetyczno-luminescencyjne. Ligand pełni rolę sensybilizatora emisji, a jednocześnie zapewnia magnetyczną izolację jonów Ln^{3+} , a wybrany układ ligandów indukuje anizotropię magnetyczną nie tylko w przypadku jonu Dy^{3+} , ale także w jonach Kramersa takich jak Nd^{3+} i Yb^{3+} , rozszerzając zakres stosowalność zasad określonych dla układów opartych na Dy^{3+} przy projektowaniu SIM.

Postęp w projektowaniu magnesów jednocentrowych (SIM) lantanowców ilustrują strukturalnie pokrewne związki kompleksowe, w których można jednocześnie analizować właściwości luminescencyjne i magnetyczne, co umożliwia bezpośrednie powiązanie budowy elektronowej z dynamiką spinową [21]. Pomiaru podatności AC ujawniają powolną relaksację magnetyczną dla wybranych jonów, charakterystyczną dla układów typu SIM. Czasy relaksacji wyznaczone na podstawie zależności częstotliwościowych i temperaturowych odpowiadają mechanizmom Orbacha lub relaksacji Ramanowskiej, zależnie od jonu, a nałożenie w badaniach dodatkowego pola magnetycznego stałego skutecznie tłumi tunelowanie kwantowe magnetyzacji (QTM). Analiza strukturalna wskazuje, że środowisko koordynacyjne narzuca silne osiowe oddziaływania pola ligandów, stabilizujące podpoziomy m_J odpowiedzialne za bistabilność magnetyczną. Badania te pokazują, że luminescencyjne związki koordynacyjne lantanowców mogą jednocześnie wykazywać powolną relaksację magnetyczną, tworząc materiały wielofunkcyjne, w których odczyt optyczny i własności magnetyczne wynikają z tej samej konfiguracji elektronowej.

Podsumowując, przedstawione wyniki badań pokazują, że powolna relaksacja magnetyczna w mononuklearnych związkach koordynacyjnych lantanowców wynika z połączenia silnego sprzężenia spin-orbita, anizotropii wywołanej polem ligandów oraz, w niektórych przypadkach, oddziaływań wymiennych ze skoordynowanymi rodnikami. Układy mostkowane rodnikami, pole ligandów generowane przez ligandy fosforylokarboksamidowe oraz zaburzenie struktury i obniżenie symetrii otoczenia koordynacyjnego reprezentują odmienne sposoby modulowania anizotropii magnetycznej i kontrolowania dróg relaksacji. Wyniki te dowodzą, że efektywne zachowanie typu SIM i SMM może być osiągnięte dla różnych lantanowców - w tym Er^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} i Yb^{3+} a nawet Gd^{3+} - poprzez kontrolowane kształtowanie siły i charakteru (symetria, osiowość) pola ligandów, geometrii koordynacyjnej oraz ścieżek sprzężenia magnetycznego. Ustalenia te są przydatne przy formułowaniu zasad projektowania molekularnych magnesów jednojonowych

opartych na lantanowcach i stanowią podstawę do dalszego rozwoju układów wielofunkcyjnych, łączących powolną relaksację magnetyczną z właściwościami luminescencyjnymi lub elektronowymi.

6. SZKŁA I SZKŁO-CERAMIKI TELLUROWE: ZALEŻNOŚCI STRUKTURA-WŁAŚCIWOŚCI I PARAMETRY LUMINESCENCYJNE

Szkła tellurowe stanowią ważną grupę niskofononowych materiałów optycznych, zapewniającą korzystne warunki dla przejść promienistych trójwartościowych jonów lantanowców. Wysoki współczynnik załamania, szerokie okno transmisji, dobra stabilność mechaniczna oraz stosunkowo niskie stałe szybkości dezaktywacji bezpromienistej czynią je doskonałymi matrycami dla emiterów w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. W badanych układach tellurowych szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu składu szkła, stężenia domieszki, procesów krystalizacji oraz czynników zewnętrznych - takich jak temperatura czy ciśnienie - na mechanizmy i właściwości luminescencyjne. Zestawione wyniki pokazują, że modyfikacja składu i struktury szkła umożliwia kontrolę intensywności emisji, dynamiki zaniku oraz parametrów spektroskopowych istotnych z punktu widzenia zastosowań optycznych.

Badania szkła $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-TeO}_2$ domieszkowanego jonami Dy^{3+} dostarczają szczegółowych informacji o zależnych od stężenia właściwościach optycznych oraz o zjawisku wygaszania termicznego [45]. Systematyczne pomiary widm absorpcji, emisji oraz kinetyki zaniku pokazują, że wzrost stężenia Dy_2O_3 prowadzi do pojawienia się nieeksponencjalnych krzywych zaniku, które z powodzeniem opisano przy użyciu modelu Inokuti-Hirayamy. Analiza ta wskazuje, że oddziaływania dipol-dipol odgrywają kluczową rolę w procesie wygaszania stężeniowego stanu wzbudzonego $^4\text{F}_{9/2}$. Parametry intensywności Judda-Ofelta (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6), wyznaczone na podstawie widm absorpcji, posłużyły do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych, stosunków rozgałęzień oraz promienistych czasów życia stanów jonu Dy^{3+} , co umożliwiło określenie przekrojów czynnych emisji dla charakterystycznych przejść w zakresie niebieskim i żółtym. Pomiary zależności czasów zaniku od temperatury (291-653 K) ujawniły postępujące wygaszanie termiczne, a uzyskane dane potwierdzają termicznie aktywowany mechanizm dezaktywacji bezpromienistej. Wyniki te jednoznacznie określają zależności pomiędzy stężeniem Dy^{3+} , strukturą lokalną a procesami dezaktywacji w szklach bogatych w TeO_2 , dostarczając ilościowych parametrów spektroskopowych niezbędnych do projektowania materiałów optycznych opartych na jonach Dy^{3+} .

Przekształcenie szkieł tellurowych domieszkowanych jonami Sm^{3+} w przezroczyste szkło-ceramiki pokazuje, w jaki sposób kontrolowana krystalizacja wpływa jednocześnie na cechy strukturalne i optyczne materiału [46]. Obróbka cieplna prowadzi do jednorodnego wytrącania nanokryształów ZnTeO_3 i $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

w matrycy szklanej, co potwierdzono metodami dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wzbudzenie do poziomu $^6P_{3/2}$ jonów Sm^{3+} powoduje silną emisję pomarańczową i czerwoną pochodzącą z poziomu $^4G_{5/2}$, przy czym wyraźne różnice obserwuje się pomiędzy szkłem prekursorowym, fazami krystalicznymi oraz nanokrystalicznymi centrami $\text{Sm}^{3+}:\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Widma luminescencji i wydajności emisji odzwierciedlają zmiany w symetrii lokalnej i środowisku fononowym związane z formowaniem nanokryształów. Wyniki te pokazują, że szkło-ceramiki tellurowe stanowią wszechstronną platformę do kształtowania odpowiedzi optycznej jonów lantanowców poprzez wprowadzanie do przezroczystej matrycy faz krystalicznych o kontrolowanych cechach strukturalnych.

Wpływ zewnętrznego ciśnienia na właściwości luminescencyjne szkieł tellurowych uwidacznia się w układach $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3$ domieszkowanych jonami Tm^{3+} [47]. Pomiary prowadzone pod zmiennym ciśnieniem wykazują systematyczne zmiany stosunku intensywności przejść pochodzących z poziomów $^3P_0$ i $^1D_2$ jonów Tm^{3+} . Zmiany te umożliwiają ilościowe określenie czułości luminescencji na ciśnienie i stanowią podstawę do potencjalnego wykorzystania tych materiałów jako optycznych czujników ciśnienia. Obserwowane zmiany intensywności indukowane ciśnieniem przypisuje się modyfikacjom lokalnego otoczenia jonów Tm^{3+} , wpływającym zarówno na ścieżki populacji poziomów wzbudzonych, jak i na prawdopodobieństwa przejść promienistych. Wyniki te pokazują, że wieloskładnikowe szkła tellurowe mogą pełnić rolę funkcjonalnych materiałów, których właściwości emisyjne reagują w przewidywalny sposób na bodźce mechaniczne, co poszerza zakres ich zastosowań poza typowe układy luminescencyjne.

Podsumowując, przeprowadzone badania szkieł tellurowych domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Sm^{3+} i Tm^{3+} pokazują, w jaki sposób projektowanie składu, kontrolowana krystalizacja oraz zewnętrzne oddziaływania determinują zachowanie luminescencyjne matryc opartych na TeO_2 . Połączenie systematycznej analizy spektroskopowej z charakterystyką strukturalną pozwala jednoznacznie powiązać chemię szkła, strukturę lokalną i funkcjonalność optyczną, ukazując potencjał układów tellurowych w zastosowaniach do wyświetlaczy, laserów, czujników ciśnienia oraz zaawansowanych technologii fotonicznych.

7. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY

Opisane badania dotyczą szerokiego spektrum analizowanych materiałów zawierających jony lantanowców - obejmujące związki koordynacyjne, fluorki krystaliczne, materiały nanostrukturalne, hybrydowe nanostruktury, halogenkowe matryce stabilizujące lantanowce dwuwartościowe, szkła tellurowe oraz magnesy jednocentrowe - które jednak łączy kilka wspólnych wątków. Pomimo różnic w wymiarowości, składzie chemicznym i przeznaczeniu funkcjonalnym, we

wszystkich tych układach wyłaniają się wspólne zasady dotyczące mechanizmów transferu energii, struktury pola krystalicznego, zależności struktura-właściwości oraz metodologii opartej na spektroskopii elektronowej oraz pomiarach magnetycznych. Zgromadzony dorobek badawczy tworzy spójne i całościowe ramy opisu zależności między lokalnym otoczeniem chemiczno-strukturalnym a właściwościami optycznymi i magnetycznymi jonów lantanowców, umożliwiając przewidywanie ich zachowania i formułowanie ogólnych wniosków dotyczących projektowania i interpretacji materiałów zawierających lantanowce.

Migracja energii i drogi obsadzania stanów wzbudzonych stanowią kluczowy czynnik decydujący o właściwościach fotofizycznych zarówno w molekularnych układach lantanowców, jak i w stałych materiałach zawierających jony lantanowców, a wyniki pokazują, że ścieżki transferu energii można w szerokim zakresie kontrolować niezależnie od tego, czy zachodzą one poprzez stan trypletowy liganda, stany ekscytonowe w półprzewodnikach, migrację z udziałem fononów w materiałach krystalicznych, czy relaksację krzyżową zależną od stężenia domieszki w szkło. W związkach koordynacyjnych jonów Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} i Dy^{3+} wzbudzenie jest zazwyczaj przekazywane poprzez singletowe i trypletowe stany ligandów (efekt anteny), a ich położenie energetyczne względem poziomów jonów Ln^{3+} oraz czasy życia determinują efektywność sensybilizacji emisji. Systematyczne badania pokazują, że ligandy zawierające grupy fosforylowe i sulfonyle, a także sztywne układy karboksamido-fosforylowe, dostarczają korzystnie położonych energetycznie stanów singletowych i trypletowych, ograniczając dezaktywację bezpromienistą i umożliwiając uzyskanie wysokich wydajności kwantowych; precyzyjna modyfikacja podstawników pozwala regulować efektywność ISC i energie stanów trypletowych, odległość donor-akceptor oraz modulować wewnętrzne i międzycząsteczkowe szlaki transferu energii. W materiałach fluorkowych oraz nanokrystalicznych procesy transferu energii przebiegają według mechanizmów odmiennych niż w układach molekularnych, a dominującą rolę odgrywają oddziaływania matryca-domieszka, migracja z asystą fononów oraz wzbudzenie wielofotonowe; sprawność tych procesów jest silnie uzależniona od rozmieszczenia kationów, struktury defektów, chemii powierzchni oraz budowy sieci krystalicznej. W materiałach o strukturze fluorytu domieszkowanych układem $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ efektywność upkonwersji zależy w sposób krytyczny od lokalnego uporządkowania, natomiast w nanokryształach $\beta\text{-NaLnF}_4$ jony Yb^{3+} pełnią funkcję wydajnych sensybilizatorów NIR dla Er^{3+} i Nd^{3+} , co pozwala na wykorzystanie tych układów jako luminescencyjnych termometrów oraz do konwersji promieniowania w ciepło. W materiałach hybrydowych pojawiają się dodatkowe mechanizmy kontroli fotofizyki lantanowców: w półprzewodnikowych kropkach kwantowych sensybilizacja jonów Tb^{3+} zachodzi poprzez stany ekscytonowe, w związkach koordynacyjnych Tb^{3+} w obecności PVP przełączanie OFF-ON emisji jest sterowane

oddziaływaniami polimer-ligand, natomiast w nanocząstkach upkonwertujących odpowiednio zaprojektowane powłoki powierzchniowe chronią centra emisyjne przed wygaszaniem, co pokazuje, że poprzez odpowiednie kształtowanie nanostruktury można selektywnie kierować lub wzmacniać przepływ energii pomiędzy różnymi składowymi układów hybrydowych. Chociaż emisja obserwowana dla badanych dwuwartościowych jonów lantanowców nie była efektem sensybilizacji przez ligandy, ich zachowanie spektroskopowe również odzwierciedla szlaki transferu energii kontrolowane przez rozszczepienie pola krystalicznego, stopień kowalencyjności wiązań oraz sprzężenie z drganiami sieci. Wzajemna zależność między konfiguracjami $4f^n$ i $4f^{n-1}5d^1$ oraz wysoka wrażliwość przejść f-d na otoczenie lokalne pokazują, że nawet bez udziału mechanizmu antenowego migracja energii pozostaje zjawiskiem determinowanym przez strukturę materiału.

Przeprowadzone badania pokazały, że dopasowanie poziomów energetycznych donorów i akceptorów, między stanami liganda i poziomami $4f$ w związkach molekularnych lub między jonami sensybilizującymi i optycznie aktywnymi w materiałach stałych, jest bardzo ważne, ale w przypadku związków koordynacyjnych nie gwarantuje efektywnej sensybilizacji. Wpływ drugiej sfery koordynacyjnej jest istotny i może generować duże zmiany w efektywności sensybilizacji emisji poprzez zmianę rozkładu gęstości elektronowej i odległości donor-akceptor, energii stanu LMCT (związki Eu^{3+}) oraz poprzez udział stanu $^7\text{F}_5$ jako stanu akceptorowego (związki Tb^{3+}) przy zachowaniu wartości wewnętrznej wydajności kwantowej. Niezależnie od typu materiału, wyniki te pokazują, że transfer energii można regulować przez kontrolę składu chemicznego, uporządkowania strukturalnego i symetrii otoczenia, właściwości elektronowych oraz wpływ czynników zewnętrznych, co pozwala świadomie kształtować procesy emisji i dostosowywać je do określonych zastosowań.

Oddziaływania pola krystalicznego oraz lokalna symetria koordynacyjna jawią się jako kluczowe czynniki wspólne dla optycznych i magnetycznych właściwości jonów lantanowców we wszystkich analizowanych układach. Zgromadzone wyniki pokazują, że niewielkie różnice w rodzaju ligandów, w budowie sieci krystalicznej lub w typie anionów halogenkowych przekładają się na systematyczne i obserwowalne zmiany schematów rozszczepienia stanów $4f$ i $5d$, uporządkowania poziomów pola krystalicznego, prawdopodobieństwo przejść promienistych oraz dynamiki relaksacji stanów wzbudzonych, determinując szybkości procesów promienistych, kształt widm, rozszczepienie multipletów oraz odpowiedź magnetyczną materiałów zawierających lantanowce. We fluorkach krystalicznych wysokorozdzielcze widma emisji Eu^{3+} jednoznacznie potwierdzają symetrię $P6$ fazy $\beta\text{-NaLnF}_4$ oraz ujawniają obecność jonów Ln^{3+} w dwóch krystalograficznie odrębnych pozycjach, co znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w podwojonej

liczbie przejść emisyjnych i dwóch zestawach poziomów dla każdego multipletu ^7F_J . Prawidłowe przyporządkowanie symetrii okazuje się kluczowe dla uzyskania spójnych parametrów pola krystalicznego oraz dla interpretacji widm elektronowych, które przez długi czas pozostawały błędnie interpretowane w przypadku próbek nanokrystalicznych. Podobny obraz wyłania się w układach molekularnych, w których pole ligandów wywierane przez ligandy fosforylowane sulfon- i karboksyamidy oraz o charakterze rodnikowym określa względne energie podpoziomów $4f$, intensywność przejść nadezułych, stosunki rozgałęzień przejść promienistych i – w niektórych przypadkach – anizotropię prowadzącą do powolnej relaksacji magnetycznej. W związkach koordynacyjnych erbu(III) z ligandami rodnikowymi rozszczenie pola krystalicznego stanu podstawowego współdziała ze sprzężeniem wymiennym, stabilizując anizotropię osiową i tłumiąc kwantowe tunelowanie magnetyzacji, co pokazuje, że odpowiednie projektowanie cząsteczek bezpośrednio przekłada się na charakter relaksacji magnetycznej.

Halogenkowe matryce stabilizujące jony lantanowców na drugim stopniu utlenienia pokazują w bardzo przejrzysty sposób zależności pomiędzy symetrią, polaryzowalnością ligandów a strukturą elektronową jonów. W sieciach SrCl_2 , CaCl_2 i CsSrBr_3 domieszkowanych jonami Ln^{2+} położenie i rozszczenie najniższych stanów $5d$ bardzo wiernie odzwierciedlają symetrię węzła sieci, prowadząc do dobrze rozdzielonych składowych progresji wibronowych i umożliwiając jednoznaczną identyfikację przejść elektronowych. Systematyczne zmiany siły pola krystalicznego w szeregu halogenkowym ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$) skutkują przesunięciem ku podczerwieni pasm $4f^{\text{fn}} \rightarrow 4f^{\text{fn}}-5d^1$ oraz zmianami parametrów pola krystalicznego i stałych sprzężenia spin-orbita. Wysokorozdzielcze badania jonów Sm^{2+} , Dy^{2+} i Nd^{2+} ujawniają regularne, periodyczne trendy w parametrach Hamiltonianu, pokazując, że strukturę elektronową jonów Ln^{2+} można opisać spójnym modelem pola krystalicznego, opartym na jednolitych parametrach w całej serii jonów, w sposób porównywalny pod względem dokładności z dobrze ugruntowanym opisem lantanowców trójwartościowych.

Wyniki prowadzonych prac pokazują, że znaczenie symetrii wykracza poza poszczególne klasy materiałów: zarówno w związkach molekularnych, kryształach fluorkowych, matrycach halogenkowych, jak i w amorficznych szklach tellurowych to pole krystaliczne decyduje o dostępności podpoziomów odpowiedzialnych za emisję lub odpowiedź magnetyczną, o charakterze stanów wykazujących emisję i o udziale konkurujących mechanizmów relaksacji magnetycznej, a w konsekwencji – o właściwościach funkcjonalnych materiału. Regularne trendy w parametrach Hamiltonianu w obrębie serii lantanowców potwierdzają, że niewielkie różnice strukturalne prowadzą do przewidywalnych, ilościowych zmian w strukturze elektronowej, tym samym podkreślając uniwersalność i wiarygodność teorii pola

krystalicznego jako narzędzia interpretacji właściwości optycznych i magnetycznych materiałów na bazie lantanowców.

Uzyskane wyniki jednoznacznie ujawniają zależności między strukturą a właściwościami: zmiany strukturalne - na poziomie molekularnym, nanometrycznym lub krystalicznym - przekładają się bezpośrednio na obserwowalne modyfikacje właściwości optycznych i magnetycznych. W związkach molekularnych rodzaj, konfiguracja i sztywność grup koordynujących określają siłę i symetrię pola ligandów, energie stanów trypletowych, szybkości procesów bezpromienistych, barwę emisji oraz, w niektórych układach, anizotropię magnetyczną. Modyfikacje elektronowego charakteru ligandów fosforylowanych sulfon- i karboksamidów poprzez wprowadzenie podstawników oraz poprzez zmiany w drugiej sferze koordynacyjnej, prowadzą do zmian efektywności sensybilizacji i kształtu widm emisji, natomiast koordynacja ligandów rodnikowych wprowadza drogi sprzężenia wymiennego, istotne zarówno dla dynamiki relaksacji, jak i dla zachowania magnesów jednocentrowych. W materiałach krystalicznych i nanostrukturalnych wpływ budowy jest równie wyraźny: rozkład kationów, stopień nieuporządkowania sieci, rozmieszczenie domieszki i pasywacja powierzchni determinują intensywność emisji, sprawność konwersji wielofotonowej, czułość temperaturową oraz odporność termiczną emisji. W matrycach o strukturze typu fluorytu rozmieszczenie jonów Ba^{2+} i Y^{3+} decyduje o stopniu nieuporządkowania lokalnego, a w nanokryształach $NaLnF_4$ kontrolowane warunki syntezy pozwalają systematycznie kształtować rozmiar, morfologię i rozmieszczenie domieszki, z których każdy czynnik wpływa na właściwości optyczne. Chemia powierzchni - w tym powlekanie krzemionką lub enkapsulacja polimerowa - modyfikuje lokalne środowisko fononowe jonów lantanowców, a tym samym wydajność procesów promienistych.

Szkła tellurowe dostarczają dodatkowego przykładu zależności wynikających ze składu i warunków obróbki termicznej: domieszkowanie jonami Dy^{3+} , Sm^{3+} lub Tm^{3+} pokazuje, w jaki sposób skład chemiczny szkła, stopień nieuporządkowania lokalnego, temperatura oraz kontrolowana krystalizacja wpływają na przekroje czynne emisji, kinetykę zaniku i zjawiska wygaszania. Wytrącanie nanokryształów w matrycy tellurowej prowadzi do wzrostu uporządkowania strukturalnego wokół jonów o właściwościach optycznych, różniącego się od rozmytego otoczenia lokalnego amorficznych centrów w szkle macierzystym.

Halogenkowe matryce stabilizujące jony Ln^{2+} stanowią jeden z najczytelniejszych przykładów bezpośredniego przełożenia lokalnej struktury na właściwości elektronowe. Konfiguracja $5d$ jonów Ln^{2+} jest wyjątkowo czuła na lokalne warunki koordynacji, a niewielkie różnice w symetrii węzła sieci oraz w polaryzowalności anionów prowadzą do zupełnie odmiennych schematów rozszczepienia poziomów w polu krystalicznym, zmian w rozkładzie intensywności poszczególnych członów progresji wibronowych i wyraźnie różniących się widm

elektronowych. Tym samym, zarówno w klasycznych układach Ln^{3+} , jak i w matrycach Ln^{2+} , lokalna symetria i charakter wiązań jednoznacznie określają strukturę elektronową stanów $4f^n$ oraz $4f^{n-1}5d^1$, decydując o ich właściwościach optycznych i magnetycznych. Co ciekawe, jon Yb^{2+} , ze względu na znacznie większą wrażliwość elektronów $5d$ na wpływ najbliższego otoczenia niż w przypadku ekranowanych stanów $4f$, może być jeszcze lepszą sondą strukturalną, wskazującą symetrię lokalnego otoczenia, niż powszechnie stosowany Eu^{3+} .

Całość przedstawionych wyników podkreśla znaczenie metod badawczych spektroskopowych i magnetometrycznych w analizie właściwości jonów lantanowców. Techniki takie jak: niskotemperaturowa wysokorozdzielcza spektroskopia elektronowa, czasowo-rozdzielcza spektroskopia emisyjna, pomiary kinetyki luminescencji czy pomiary podatności AC, w połączeniu z odpowiednią analizą oraz teoretycznym modelowaniem wyników dostarczają precyzyjnych, ilościowych informacji o procesach promienistych i bezpromienistych, sprzężeniu elektron–fonon, drogach transferu energii oraz dynamice spinowej. Wykorzystanie charakterystycznych cech widm do analizy intensywności Judda-Ofelta, wyznaczania parametrów hamiltonianu pola krystalicznego, identyfikacji symetrii lokalnego otoczenia czy mechanizmów relaksacji i transferu energii pokazuje, że obecne metody spektroskopii lantanowców stanowią wiarygodne narzędzie do projektowania materiałów o określonych właściwościach optycznych i magnetycznych.

Podsumowując, wyniki przedstawionych badań pokazują, że optyczne i magnetyczne właściwości materiałów na bazie lantanowców wynikają bezpośrednio z określonych cech strukturalnych, a świadome kształtowanie geometrii koordynacyjnej, struktury sieci krystalicznej lub symetrii lokalnego otoczenia stanowi racjonalną drogę do projektowania materiałów o wymaganych właściwościach. Całość badań ukazuje spójny obraz, w którym transfer energii i struktura pola krystalicznego wspólnie definiują zachowanie jonów lantanowców - zarówno w związkach molekularnych, materiałach nanorozmiarowych, monokryształach czy szklach, a zaawansowane metody spektroskopowe pozwalają te zależności ilościowo opisać i stanowią podstawę racjonalnego projektowania układów molekularnych oraz układów krystalicznych.

Perspektywicznie, uzyskane wyniki wskazują na kilka obiecujących kierunków rozwoju. Ustalone zależności między strukturą lokalnego otoczenia a strukturą elektronową jonów Ln^{3+} i Ln^{2+} stanowią podstawę racjonalnego projektowania materiałów wielofunkcyjnych, w których sygnały optyczne, odpowiedź termiczna oraz charakterystyki relaksacji magnetycznej mogą być jednocześnie optymalizowane w jednej platformie molekularnej lub w matrycy stałej. Przewidywalne systematyczne zmiany parametrów pola krystalicznego wzdłuż szeregu lantanowców stwarzają możliwości projektowania ich właściwości

wspomaganych obliczeniami. Postęp w syntezie nanomateriałów i w kontrolowaniu chemii powierzchni umożliwia tworzenie układów hybrydowych, w których transfer energii można regulować poprzez odpowiedni dobór składowych układu, co pozwala precyzyjnie sterować konwersją emisji (w górę lub w dół) oraz funkcjami sensorycznymi. Wysokorozdzielcze spektroskopowe badania dwuwartościowych jonów lantanowców podkreślają potencjał w kierunku eksploracji mniej typowych konfiguracji elektronowych 4f, i ich wykorzystania jako źródła sygnałów optycznych szczególnie wrażliwych na symetrię otoczenia, sprzężenie spin-orbita oraz polarowalność ligandów - cech nieosiągalnych w układach trójwartościowych.

Współwystępowanie właściwości luminescencyjnych i magnetycznych w wybranych układach wskazuje na możliwość projektowania materiałów, w których sygnał optyczny odzwierciedla zmiany w strukturze poziomów związanych z relaksacją magnetyczną lub lokalnymi przejściami strukturalnymi, co tworzy perspektywę dla czujników reagujących na bodźce magnetyczne lub mechaniczne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N. S. Kariaka, A. Lipa, A. N. Carneiro Neto, O. L. Malta, P. Gawryszewska, V. M. Amirkhanov, *Front. Chem.*, 2023, **11**, 1.
- [2] E. Kasprzycka, V. A. Trush, V. M. Amirkhanov, L. Jerzykiewicz, O. L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 1318
- [3] E. Kasprzycka, V. A. Trush, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, A. Watras, J. Sokolnicki, O. L. Malta, P. Gawryszewska, *Dyes Pigm.*, 2019, **160**, 439.
- [4] E. Kasprzycka, A. N. Carneiro Neto, V. A. Trush, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, O. L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, *J. Rare Earths*, 2020, **38**, 552.
- [5] O. L. Malta, *J. Lumin.*, 1997, **71**, 229.
- [6] O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 1998, **54**, 1593.
- [7] O. L. Malta, *J. Non. Cryst. Solids*, 2008, **354**, 4770.
- [8] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 750.
- [9] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 511.
- [10] U. N. Roy, R. H. Hawrami, Y. Cui, S. Morgan, A. Burger, K. C. Mandal, C. C. Noblitt, S. A. Speakman, K. Rademaker, S. A. Payne, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 151911.
- [11] K. Rademaker, W. F. Krupke, R. H. Page, S. A. Payne, K. Petermann, G. Huber, A. P. Yeliseyev, L. I. Isaenko, U. N. Roy, A. Burger, K. C. Mandal, K. Nitsch, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2004, **21**, 2117.
- [12] A. N. Carneiro Neto, E. Kasprzycka, A. S. Souza, P. Gawryszewska, M. Suta, L. D. Carlos, O. L. Malta, *J. Lumin.*, 2022, **248**, 118933.
- [13] A. N. Carneiro Neto, E. E. S. Teotonio, G. F. de Sá, H. F. Brito, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M. C. F. C. Felinto, P. Gawryszewska, R. T. Moura, R. L. Longo, W. M. Faustino, O. L. Malta, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances*, Elsevier, 2019.
- [14] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.*, 1997, **75**, 149.
- [15] A. N. Carneiro Neto, J. Nasalska, P. Gawryszewska, V. A. Trush, J. Sokolnicki, O. L. Malta, J. Legendziewicz, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2025, **324**, 124875.

- [16] E. Kasprzycka, V. A. Trush, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, J. Lumin., 2015, 170, 348.
- [17] E. Kasprzycka, A. N. Carneiro Neto, V. A. Trush, O. L. Malta, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2022, 274, 121072.
- [18] A. Lipa, E. Kasprzycka, V. A. Trush, M. Korabik, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, J. Lumin., 2023, 264, 120152.
- [19] Y. H. Pham, V. A. Trush, A. N. Carneiro Neto, M. Korabik, J. Sokolnicki, M. Weselski, O. L. Malta, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 9993.
- [20] Y. H. Pham, V. A. Trush, M. Korabik, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, Dyes Pigm., 2021, 186, 108986.
- [21] Ł. Michnik, A. N. Carneiro Neto, V. A. Trush, M. Korabik, O. L. Malta, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, Opt. Mater.:X, 2024, 23, 100332.
- [22] N. Kariaka, D. Panasiuk, V. Trush, S. Smola, N. Rusakova, V. Dyakonenko, S. Shishkina, A. Lipa, A. Bienko, J. Nasalska, P. Gawryszewska, V. Amirkhanov, Molecules, 2025, 30, 1.
- [23] M. Karbowski, J. Cichos, C. Rudowicz, Polyhedron, 2016, 105, 42.
- [24] M. Karbowski, J. Cichos, C. Rudowicz, Angew. Chemie - Int. Ed., 2015, 54, 1074.
- [25] M. Karbowski, J. Cichos, J. Alloys Compd., 2016, 673, 258.
- [26] K. Maciejewska, M. Krzystek-Korpacka, I. Krauze, M. Karbowski, J. Alloys Compd., 2025, 1044, 183190.
- [27] M. Karbowski, C. Rudowicz, J. Cichos, Angew. Chemie - Int. Ed., 2017, 56, 10721.
- [28] M. Karbowski, C. Rudowicz, J. Cichos, J. Phys. Chem. A, 2018, 122, 923.
- [29] M. Karbowski, C. Rudowicz, Eur. J. Inorg. Chem., 2018, 2018, 1660.
- [30] M. Karbowski, P. Solarz, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Lumin., 2018, 195, 159.
- [31] P. Solarz, M. Karbowski, M. Głowacki, M. Berkowski, R. Diduszko, W. Ryba-Romanowski, J. Alloy. Compd. J., 2016, 661, 419.
- [32] M. Karbowski, R. Lisiecki, P. Solarz, J. Komar, W. Ryba-Romanowski, J. Alloys Compd., 2018, 740, 1165.
- [33] M. Karbowski, C. Rudowicz, J. Lumin., 2018, 199, 116.
- [34] M. Karbowski, C. Rudowicz, J. Lumin., 2018, 197, 66.
- [35] M. Karbowski, K. Maciejewska, C. Rudowicz, J. Lumin., 2019, 215, 116622.
- [36] K. Wiercigroch-Walkosz, J. Cichos, M. Karbowski, Colloids Surf. A, 2019, 572, 1.
- [37] G. Rotko, J. Cichos, E. Wysokińska, M. Karbowski, W. Kałas, Colloids Surf. B, 2019, 181, 119.
- [38] J. Cichos, M. Karbowski, D. Hreniak, W. Stręć, J. Rare Earths, 2016, 34, 828.
- [39] J. Cichos, M. Karbowski, D. Hreniak, W. Stręć, J. Rare Earths, 2016, 34, 850.
- [40] D. K. Dinga, E. Kasprzycka, I. P. Assunção, F. Winterstein, A. Alizade, V. Caliskanyürek, D. Blödmann, J. Winkle, U. Kynast, M. Lezhnina, Front. Chem., 2023, 11, 1.
- [41] M. Karbowski, J. Cichos, K. Buczek, J. Phys. Chem. B, 2014, 118, 226.
- [42] M. Karbowski, J. Cichos, K. Buczek, J. Rare Earths, 2014, 32, 282.
- [43] . Lipa, Y. H. Pham, A. N. Carneiro Neto, V. A. Trush, H. Li, O. L. Malta, V. M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, J. Mater. Chem. C, 2024, 13, 2142.
- [44] M. Karbowski, C. Rudowicz, T. Nakamura, R. Murakami, T. Ishida, Chem. Phys. Lett., 2016, 662, 163.
- [45] Ł. Marek, M. Sobczyk, J. Non. Cryst. Solids, 2022, 576, 121238/1.
- [46] M. Sobczyk, Ł. Marek, K. Korzeniowski, Mater. Lett., 2018, 221, 175.
- [47] Ł. Marek, M. Sobczyk, Mater. Lett., 2021, 290, 3.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 lipca 2026 r.