



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii

Autoreferat

*„Komplementarne badania przemian fazowych  
i reorientacji molekularnej  
w krystalicznych związkach kompleksowych  
 $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  z ligandami  $H_2O$ ”*

dr Joanna Hetmańczyk

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk  
chemicznych, dyscyplina naukowa chemia

**Kraków, 2018**

## SPIS TREŚCI

<b>1. Dane osobowe i kontaktowe</b> .....	3
<b>2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe</b> .....	3
<b>3. Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych</b> .....	4
<b>4. Inne kwalifikacje</b> .....	4
<b>5. Praktyki, staże zagraniczne i szkolenia</b> .....	4
<b>6. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)</b> .....	5
<b>6.1. Tytuł osiągnięcia naukowego</b> .....	5
<b>6.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego</b> .....	5
<b>6.3. Dane bibliometryczne publikacji wybranych do postępowania habilitacyjnego</b> .....	8
<b>6.4. Opis osiągnięcia naukowego</b> .....	8
6.4.1. Wprowadzenie i przedmiot badań.....	8
6.4.2. Cel badań i stosowane metody badawcze.....	10
6.4.3. Opis prac oryginalnych stanowiących osiągnięcie naukowe.....	11
6.4.4. Najważniejsze osiągnięcia.....	31
6.4.5. Podsumowanie.....	32
<b>7. Szczegółowy wykaz całkowitego dorobku naukowego</b> .....	35
<b>7.1. Dane bibliometryczne</b> .....	35
<b>7.2. Wykaz pozostałych prac naukowych opublikowanych poza cyklem wymienionym w pkt. 6.2</b> .....	35
7.2.1. Publikacje ujęte w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz w wykazie A listy MNiSW.....	35
7.2.2. Publikacje nie ujęte w bazie Journal Citation Reports (JCR).....	40
7.2.3. Współautorstwo rozdziałów w książkach.....	41
<b>8. Inne osiągnięcia naukowo-badawcze</b> .....	42
<b>8.1. Udział w konferencjach naukowych (postery i wystąpienia ustne)</b> .....	42
<b>8.2. Projekty badawcze (zakończone, realizowane)</b> .....	45
<b>8.3. Zaakceptowane wnioski na pomiary neutronowe na spektrometrze NERA</b> .....	46
<b>8.4. Recenzje artykułów naukowych</b> .....	47
<b>8.5. Współpraca naukowa</b> .....	48
<b>9. Działalność dydaktyczna</b> .....	48
<b>9.1. Prowadzone zajęcia dydaktyczne</b> .....	48
<b>9.2. Opieka i promotorstwo prac studenckich</b> .....	48
<b>9.3. Pozostała działalność dydaktyczna</b> .....	49
<b>10. Działalność organizacyjna</b> .....	49

## 1. Dane osobowe i kontaktowe

Imię i nazwisko: **Joanna Hetmańczyk**  
Data i miejsce urodzenia: 2 kwietnia 1978 r., Kraków  
Stan cywilny: mężatka, jedno dziecko  
Aktualne miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład  
Dydaktyki Chemii, Zespół Badań Przemian Fazowych,  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,  
e-mail: [serwonsk@chemia.uj.edu.pl](mailto:serwonsk@chemia.uj.edu.pl),  
[joanna.hetmanczyk@uj.edu.pl](mailto:joanna.hetmanczyk@uj.edu.pl)  
telefon służbowy +48 12 686 24 31

## 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 20.09.2007 **Obrona pracy doktorskiej**, tytuł doktora nauk chemicznych
- 2003 – 2007 **Środowiskowe Studia Doktoranckie, Uniwersytet Jagielloński**, Wydział Chemii, Zakład Fizyki Chemicznej, Praca doktorska wykonana pod kierunkiem Pani dr hab. Anny Migdał-Mikuli pt. *„Przemiany fazowe i reorientacja molekularna w wybranych krystalicznych związkach kompleksowych heksaamina- i tetraakwawapnia”*.
- 1997 – 2002 **Uniwersytet Jagielloński**, Wydział Chemii, Zakład Fizyki Chemicznej, wykształcenie wyższe chemiczne.  
Praca magisterska wykonywana pod kierunkiem Pani dr hab. Anny Migdał-Mikuli pt. *„Badanie przejść fazowych w związku kompleksowym  $[Cd(DMSO)_6](ClO_4)_2$ ”*.

### **Dodatkowo:**

2000 – 2002 Studium Pedagogiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego, Dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

W okresie od marca 2010 do października 2010 przerwa w aktywności zawodowej związana ze zwolnieniem lekarskim i urlopem macierzyńskim.

### 3. Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych

3.03.2013 – 30.09.2015:	pracownik naukowy w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej, Laboratorium Fizyki Neutronowej im. I.M. Franka, grupa nieelastycznego rozpraszania neutronów
1.04.2012 – 30.09.2012:	
od 1.10.2010 – nadal:	adiunkt w Zakładzie Dydaktyki Chemii na Wydziale Chemii UJ
1.10.2007 – 30.09.2010:	asystent w Zakładzie Dydaktyki Chemii na Wydziale Chemii UJ
01.10.2003 – 30.09.2007	doktorant na Wydziale Chemii UJ

### 4. Inne kwalifikacje

10.01.2007 – 30.04.2007	nauczyciel chemii w Zespole Szkół Salezjańskich w Krakowie
01.09.2008 – 31.08.2010	nauczyciel chemii w VII LO w Krakowie

### 5. Praktyki, staże zagraniczne i szkolenia

17.08 – 18.09.2003	Praktyka w Rafinerii Nafty Glimar w Gorlicach
16.05 – 27.05.2005	staże naukowe w <b>Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej</b> (Rosja) w zakresie wykorzystania metod neutronowych do badania struktury związków i dynamiki molekularnej.
03.09 – 15.09.2006	
22.06 – 21.09.2016	
03.04 – 16.04.2017	<b>Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej</b> (Rosja), szkolenie z zakresu analizy termicznej, obsługa skaningowego kalorymetru DSC 204 <i>FI</i> Phoenix firmy Netzsch oraz termograwimetru firmy Netzsch TG 209 <i>FI</i> Libra

## 6. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl **11 publikacji** połączonych tematycznie, opublikowanych w latach 2009-2018 w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, ujętych w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz w wykazie A listy MNiSW.

### 6.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

*„Komplementarne badania przemian fazowych i reorientacji molekularnej w krystalicznych związkach kompleksowych  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  z ligandami  $H_2O$ ”*

### 6.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

**H1.** A. Migdał-Mikuli, **J. Hetmańczyk**, E. Mikuli<sup>\*a</sup>, Ł. Hetmańczyk, *Thermal behaviour of polycrystalline  $[Ba(H_2O)_3](ClO_4)_2$  and  $[Ba(NH_3)_4](ClO_4)_2$* , Thermochim. Acta **487** (2009) 43–48.

IF<sub>2009</sub> = 1.742<sup>b</sup>; cyt. 8/11<sup>c</sup>

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **50%**; koncepcja badań i pracy, synteza próbek, analiza ich składu (widma IR i RS), zaplanowanie i wykonanie pomiarów TG i DSC dla obydwu próbek, opracowanie i interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji całości manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, wspólna redakcja końcowego tekstu publikacji.

**H2.** **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk<sup>\*</sup>, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, A. Wesełucha-Birczyńska, *Raman light scattering, infrared absorption and differential scanning calorimetry studies of the phase transition and vibrational & reorientational dynamics of  $H_2O$  ligands and  $ClO_4^-$  anions in  $[Ba(H_2O)_3](ClO_4)_2$* , J. Raman Spectrosc. **43** (2012) 1118–1125.

IF<sub>2012</sub> = 2.679; cyt. 4/6

Punktacja MNiSW (lista A) = 35

Ocena wkładu własnego: **60%**; koncepcja badań i pracy, opracowanie pomiarów widm RS w funkcji temperatury, wykonanie i opracowanie pomiarów widm IR w funkcji temperatury oraz pomiarów TG i DSC, opracowanie widma IINS (z pomiarów neutronowych), interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel wspólna redakcja końcowego tekstu publikacji.

**H3.** **J. Hetmańczyk**<sup>\*</sup>, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Vibrational and reorientational motions of  $H_2O$  ligands, phase transition and thermal properties of*

<sup>a</sup> Symbolem\* zaznaczono autora korespondującego

<sup>b</sup> Impact Factor (IF) podano z roku wydania.

<sup>c</sup> Źródło: Web of Knowledge/SCOPUS na dzień 27 marca 2018 r.

[*Sr(H<sub>2</sub>O*)<sub>6</sub>]*Cl*<sub>2</sub>, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **115** (2013) 504–510.

IF<sub>2013</sub> = 2.129; cyt 3/5

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **60%**; koncepcja badań i pracy, wykonanie i opracowanie pomiarów widm IR w funkcji temperatury oraz opracowanie pomiarów TG i DSC, opracowanie widma IINS (z pomiarów neutronowych), interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, wspólna redakcja końcowego tekstu publikacji, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H4.** Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk\***, E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, K. Hołderna-Natkaniec, I. Natkaniec, W. Nitek, *Crystal structure of two [Ba(H<sub>2</sub>O*)<sub>3</sub>](*ClO*<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phases and H<sub>2</sub>O ligands reorientational motions studied by X-ray single crystal, inelastic and quasielastic incoherent neutron scattering and proton magnetic resonance, *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 1775–1782.

IF<sub>2013</sub> = 1.594; cyt. 0/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **40%**; koncepcja badań i pracy, współudział w wykonaniu i opracowaniu pomiarów rozpraszania neutronów (ND, QENS), opracowanie widm IINS (z pomiarów neutronowych), wykonanie obliczeń widm neutronowych IINS metodą DFT, interpretacja wyników, współudział w napisaniu manuskryptu, wykonanie czterech rysunków i czterech tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H5.** **J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, M. Florek-Wojciechowska, H. Harańczyk, *Vibrations and reorientations of H<sub>2</sub>O molecules in [Sr(H<sub>2</sub>O*)<sub>6</sub>]*Cl*<sub>2</sub> studied by Raman light scattering, incoherent inelastic neutron scattering and proton magnetic resonance, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **124** (2014) 429–440.

IF<sub>2014</sub> = 2.353; cyt. 3/5

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: **50%**; koncepcja badań i pracy, zlecenie i opracowanie pomiarów widm RS w funkcji temperatury, wykonanie obliczeń widm IR, RS i IINS metodą DFT, interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji manuskryptu (z wyjątkiem opisu metody NMR), wykonanie rysunków Fig.1-Fig.8 i wszystkich tabel, współudział w wykonaniu i opracowaniu pomiarów dyfrakcji neutronów na próbce polikrystalicznej, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H6.** **J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, Edward Mikuli, *Vibrational and reorientational dynamics, crystal structure and solid–solid phase transition studies in [Ca(H<sub>2</sub>O*)<sub>6</sub>]*Cl*<sub>2</sub> supported by theoretical (DFT) calculations, *J. Raman Spectrosc.* **47** (2016) 591–601.

IF<sub>2015</sub> = 2.395; cyt. 1/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: **60%**; koncepcja badań i pracy, zlecenie i opracowanie pomiarów widm RS w funkcji temperatury oraz pomiarów TG i DSC, wykonanie i opracowanie pomiarów widm IR w funkcji temperatury, współudział w wykonaniu i opracowaniu danych uzyskanych z rozpraszania neutronów, wykonanie obliczeń widm IR, RS i IINS metodą DFT w periodycznych warunkach brzegowych w programie CASTEP, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H7. J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, *Raman light scattering, infrared absorption and neutron scattering studies of the phase transition and reorientational dynamics of H<sub>2</sub>O ligands and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions in [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, Vib. Spectrosc. 83 (2016) 26–35.

IF<sub>2016</sub> = 1.682; cyt. 1/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **70%**; koncepcja badań i pracy, zlecenie i opracowanie pomiarów widm RS w funkcji temperatury i opracowanie pomiarów widm MIR w funkcji temperatury, opracowanie danych uzyskanych z rozpraszania neutronów, wykonanie obliczeń widm IR, RS i IINS metodą DFT w periodycznych warunkach brzegowych w programie CASTEP, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H8. J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, Edward Mikuli, *Crystal structure, solid-solid phase transition and thermal properties of [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, J. Coord. Chem. 70 (2017) 1190–1206.

IF<sub>2017</sub> = 1.795; cyt. 0/1

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **70%**; koncepcja badań i pracy, synteza próbki, wykonanie i opracowanie pomiarów TG i DSC, wykonanie pomiarów widm IR funkcji temperatury, analiza widm IR i RS, wykonanie i opracowanie pomiarów dyfrakcji neutronów, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H9. J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, Wojciech Nitek, *Crystal structure, phase transitions and vibrations of H<sub>2</sub>O molecules in [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, J. Therm. Anal. Calorim. 131 (2018) 479–489.<sup>d</sup>

IF<sub>2016</sub> = 1.953; cyt. -/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **75%**; koncepcja badań i pracy, synteza próbki, wykonanie i opracowanie pomiarów TG i DSC, wykonanie i opracowanie pomiarów widm IR w funkcji temperatury, opracowanie pomiarów widm RS w funkcji temperatury, wykonanie i opracowanie pomiarów dyfrakcji neutronów, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

<sup>d</sup> Publikacja jeszcze nie ujęta w bazie Web of Science

**H10. J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, *Dynamics of H<sub>2</sub>O ligands and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions at the phase transition in [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> studied by complementary spectroscopic methods*, J. Raman Spectrosc. DOI: 10.1002/jrs.5281.<sup>d</sup>

IF<sub>2016</sub> = 2.969; cyt. -/-

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: **80%**; koncepcja badań i pracy, synteza próbki, zaplanowanie, wykonanie i opracowanie wszystkich pomiarów i obliczeń, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

**H11. J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, *Vibrational and reorientational dynamics and thermal properties in [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> supported by Periodic DFT study*, Vib. Spectrosc. 94 (2018) 49–60.<sup>d</sup>

IF<sub>2016</sub> = 1.740; cyt. -/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: **90%**; koncepcja badań i pracy, synteza próbki, zaplanowanie, wykonanie i opracowanie wszystkich pomiarów i obliczeń, interpretacja wyników, napisanie manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i tabel, korespondencja z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

### 6.3. Dane bibliometryczne publikacji wybranych do postępowania habilitacyjnego

1. Sumaryczny IF wybranych publikacji: **23.031**
2. Sumaryczna liczba punktów wg klasyfikacji MNiSW: **300**

### 6.4. Opis osiągnięcia naukowego

#### 6.4.1. Wprowadzenie i przedmiot badań

Wiele substancji chemicznych obecnych w przyrodzie występuje w różnych fazach, czyli cechuje je wielofazowość tzw. polimorfizm. Przemiana fazowa może być związana bądź ze zmianą stanu skupienia (topnienie – krystalizacja, parowanie – skraplanie), bądź ze zmianą struktury krystalicznej, bądź też ze zmianą charakteru uporządkowania atomów lub molekuł w fazie niskotemperaturowej w stosunku do fazy wysokotemperaturowej. Uporządkowanie to może mieć charakter zarówno statyczny (różny rozkład atomów w węzłach sieci krystalicznej) jak i dynamiczny (zmiana szybkości ruchów reorientacyjnych molekuł). W przejściu fazowym



występują skokowe zmiany wielu własności fizycznych substancji, takich jak na przykład: objętość, przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, przenikalność elektryczna lub przenikalność magnetyczna. W przejściu fazowym może również następować zmiana struktury krystalicznej oraz dynamiki molekularnej substancji. Zmiany te z kolei powodują na ogół określone zmiany mierzonych przez poszczególne metody badawcze charakterystycznych dla nich obserwacji. I tak na przykład w przejściu fazowym obserwuje się: rozszczenie lub zmianę szerokości pasm spektroskopowych, zmianę szerokości linii oraz wartości czasów relaksacji w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i elektronowego rezonansu paramagnetycznego, anomalie temperaturowej zależności ciepła właściwego.

Ruchy molekularne występujące w różnych fazach badanego układu podlegają na ogół pewnym zaburzeniom podczas zachodzących przemian fazowych. Badanie tych ruchów może przyczynić się do wyjaśnienia mechanizmu sytuacji fazowej.

Badanie polimorfizmu substancji jest ciągle zagadnieniem aktualnym, a ze względu na dużą różnorodność tych zjawisk także bardzo ciekawym. Zainteresowanie badaniami polimorfizmu odnosi się także do intensywnie badanych ostatnio nowych, rokujących dobrze z punktu widzenia przyszłych zastosowań, materiałów takich jak: ciekłe kryształy, kryształy plastyczne, kryształy molekularne, związki koordynacyjne oraz szkła.

Motywacją do podjętych przeze mnie badań było występowanie ciekawej sytuacji fazowej w związkach zawierających ligandy H<sub>2</sub>O.

Głównie były to związki typu [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>1-4</sup> oraz [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>5</sup>, dla których wyznaczano barierę na reorientację ligandów H<sub>2</sub>O różnymi metodami komplementarnymi.

Moja tematyka badawcza obejmuje badania przejść fazowych w związkach kompleksowych metali dwuwartościowych (głównie należących do drugiej grupy układu okresowego pierwiastków tj. Ca, Ba, Sr ale także Mn) i koordynowanych przez ligandy H<sub>2</sub>O (liczba

---

<sup>1</sup> I. Svare, B. O. Fimland, K. Otnes, J. A. Janik, J. M. Janik, E. Mikuli, and A. Migdał-Mikuli, *Physica B+C* 106 (1981) 195.

<sup>2</sup> C. Nöldeke, B. Asmussen, W. Press, H. Buttner, G. Kearley, *Chem. Phys.* 289 (2003) 275.

<sup>3</sup> J. A. Janik, J. M. Janik, K. Otnes, and T. Stanek, *Acta Phys. Pol., A* 59 (1981) 815.

<sup>4</sup> C. Nöldeke, B. Asmussen, W. Press, H. Bütner, and G. Kearley, *Chem. Phys.* 289 (2003) 275.

<sup>5</sup> J. M. Janik, E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, M. Rachwalska, T. Stanek, J.A. Janik, K. Notes, I. Svare, *Physica Scripta* 28 (1983) 569.

koordynacyjna od 2 – 6) natomiast anionem są jednowujemne jony takie jak  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{ReO}_4^-$ . Związki, w których kation należy do drugiej grupy są o tyle ciekawe, że nie powinny tworzyć kompleksów, gdyż nie posiadają zapełnionych podpowłok d, jak to ma miejsce w kompleksach w których jonem centralnym jest metal przejściowy. Badane połączenia charakteryzują się występowaniem w nich orientacyjnego, dynamicznego nieporządku.

#### 6.4.2. Cel badań i stosowane metody badawcze

Celem prowadzonych badań jest próba znalezienia korelacji między obserwowanymi przemianami fazowymi a zmianami struktury krystalicznej i/lub dynamiki reorientacyjnej ligandów i anionów.

Dodatkowym celem było zbadanie stabilności analizowanych próbek, określenie temperatur topnienia, rozkładu i przeanalizowanie produktów tego rozkładu metodami analizy termicznej (DSC, TG, SDTA i QMS).

Przeprowadzałam również optymalizację geometrii i wykonywałam obliczenia widm oscylacyjnych (IR, RS i IINS) dla kryształów związków nieorganicznych w periodycznych warunkach brzegowych przy użyciu kodu CASTEP<sup>6-7</sup> (*Periodic Boundary Conditions, planewave*). Obliczenia kwantowo-chemiczne stanowią cenne uzupełnienie wyników eksperymentalnych pomagając w ich interpretacji i analizie.

Prowadzone przeze mnie badania należą do badań podstawowych. Służą one zdobywaniu nowej wiedzy o podstawach zjawisk bez nastawienia na bezpośrednie praktyczne zastosowanie lub użytkowanie.

Do osiągnięcia postawionych celów wykorzystuję szereg metod eksperymentalnych. I tak do detekcji przejść fazowych stosuję metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Metody dyfrakcji neutronów (ND) i dyfrakcji promieni X (XRD) pozwalają powiązać obserwowane przemiany fazowe ze zmianą struktury krystalicznej związków. Natomiast metody nieelastycznego, niespójnego rozpraszania neutronów (IINS) wraz z kwazielastycznym

<sup>6</sup> S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.

<sup>7</sup> K. Refson, S.J. Clark, P.R. Tulip, *Phys. Rev. B* 73 (15) (2006) 155114.

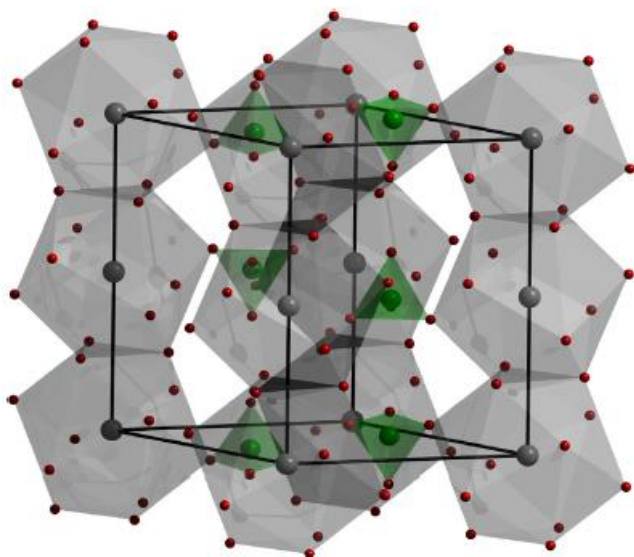
rozpraszaniem neutronów (QENS) a także metody spektroskopii w podczerwieni (IR), ramanowskiej (RS) i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) stanowią główne narzędzie do określenia zmian w dynamice molekularnej związanych z obserwowanymi przejściami fazowymi. Szeroki wachlarz stosowanych metod pozwala dogłębnie poznać naturę przemian fazowych oraz towarzyszące im zmiany własności.

Metody rozpraszania neutronów znajdują liczne zastosowania w badaniach fazy skondensowanej materii. Wyróżniają się one na tle innych technik eksperymentalnych, ponieważ można poprzez ich zastosowanie uzyskiwać informacje zarówno o dynamice molekularnej jak i strukturze badanych związków. Jest to możliwe dzięki właściwościom neutronów oraz procesom rozpraszania neutronów na jądrach atomów. W moich pracach metody neutronowe zostały szeroko zastosowane do badania przejść fazowych związków koordynacyjnych. Do badań dynamiki molekularnej nadaje się zwłaszcza metoda niespójnego, kwazielastycznego rozpraszania neutronów QENS. Jest ona szczególnie użyteczna w badaniach tych związków, które zawierają w swej budowie atomy wodoru, a to z racji dużego przekroju czynnego na rozpraszanie niespójne przez te atomy.

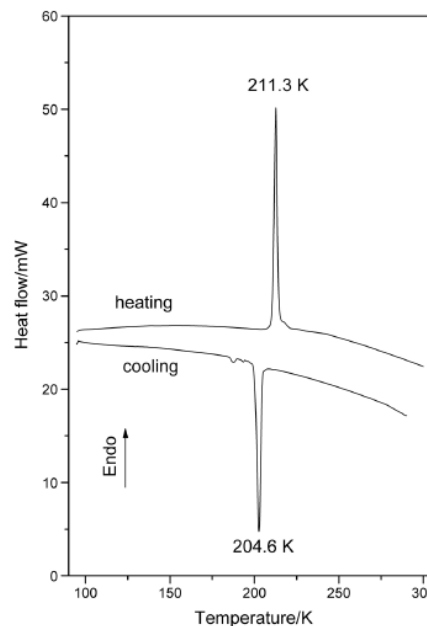
### 6.4.3. Opis prac oryginalnych stanowiących osiągnięcie naukowe

#### **[Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [H1, H2, H4]**

W temperaturze pokojowej chloran(VII) triakwabaruu krystalizuje w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej P<sub>63</sub>/m (Nr = 176; C<sub>6h</sub>) z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej (Z = 2). Parametry komórki elementarnej wynoszą:  $a = b = 7,290 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,673 \text{ \AA}$ . Jony baru w tej strukturze są koordynowane przez sześć atomów tlenu należących do cząsteczek wody i sześć atomów tlenu należących do anionów chloranowych(VII). Koordynacja jonów Ba<sup>2+</sup> jest zbliżona do dwudziestościanu foremnego, w którym średnia odległość Ba–O wynosi ~ 2,923 Å. Aniony ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> tworzą w strukturze prawie regularny tetraedr, ze średnią długością wiązania Cl–O wynoszącą 1,438 Å. Rysunek 1 prezentuje strukturę krystaliczną związku [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



**Rys. 1.** Struktura krystaliczna związku  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ .



**Rys. 2.** Krzywe DSC zarejestrowane podczas ochładzania i ogrzewania próbki.

Proces rozkładu termicznego  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$  przebiega w trzech głównych etapach. W etapie I (330-520 K) następuje całkowita dehydratacja  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$  do bezwodnego  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ . Dehydratacja zachodzi dwustopniowo, gdzie kolejno uwalniane jest 1/3 i 2/3 wszystkich cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ . W etapie II (520-740 K) bezwodny  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  posiada dwa przejścia fazowe w fazie stałej, w temperaturach  $T_{C1} = 566,6 \text{ K}$  i  $T_{C2} = 641,7 \text{ K}$ . Następnie  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  topi się w temperaturze  $T_m = 760 \text{ K}$ . Trzeci etap (powyżej 770 K) wiąże się z rozkładem chloranu(VII) baru do wolnego tlenu i stałego  $\text{BaCl}_2$ .

Metodą DSC wykryto, występowanie w związku  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$  jednego przejścia fazowego w temperaturach odpowiednio:  $T_C^h = 211,3 \text{ K}$  (podczas ogrzewania) i  $T_C^c = 204,6 \text{ K}$  (podczas ochładzania). Na rysunku 2 przedstawiono krzywe DSC zarejestrowane podczas ochładzania i ogrzewania próbki. Obecność histerezy temperaturowej dla obserwowanego przejścia fazowego  $\sim 7 \text{ K}$  oraz ostry kształt anomalii na krzywych DSC wskazuje na to, że dane przejście faza I – faza II jest przejściem I rodzaju. Duża wartość zmiany entropii ( $\Delta S \approx 15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), obserwowanej przemiany fazowej, wskazuje na pewien rodzaj dynamicznego nieporządku w fazie wysokotemperaturowej.

Dynamika ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  i anionów  $\text{ClO}_4^-$ , w fazie wysoko i niskotemperaturowej, została zbadana za pomocą analizy kształtu wybranych pasm w widmie w podczerwieni

i w widmie rozpraszania ramanowskiego<sup>8-9</sup>. Z temperaturowej zależności szerokości połówkowej pasma (FWHM) związanego z drganiem wachlarzowym (wagging):  $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$  wynika, że ligandy reorientują szybko (czas korelacji rzędu pikosekund) zarówno w fazie wysoko jak i niskotemperaturowej.

Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  wynosi:  $E_a(\text{I/II}) = 5,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla fazy wysoko i niskotemperaturowej. Poniżej temperatury 120 K obserwuje się stałą szerokość FWHM, świadczącą o zahamowaniu reorientacji molekuł  $\text{H}_2\text{O}$  (z punktu widzenia okienka czasowego charakterystycznego dla spektroskopii optycznej), a związaną już tylko z tak zwaną relaksacją wibracyjną. Oznacza to, że w badanym przejściu fazowym dynamika reorientacyjna ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  nie ulega zmianie.

Analiza temperaturowej zależności szerokości połówkowej pasma związanego z drganiem deformacyjnym  $\delta(\text{OCIO})$  przy  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  i pasma rozciągającego  $\nu_{\text{as}}(\text{ClO})$  przy  $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$ , wykazała szybką reorientację grup  $\text{ClO}_4^-$  w obydwu fazach. Ruch ten jest jednak nieznacznie zaburzony w temperaturze przejścia fazowego. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację anionów  $\text{ClO}_4^-$ , wynosi:  $E_a(\text{I}) = 8,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $E_a(\text{II}) = 6,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  odpowiednio dla fazy wysoko i niskotemperaturowej. Poniżej temperatury 120 K obserwuje się stałą szerokość FWHM, świadczącą o zahamowaniu reorientacji anionów  $\text{ClO}_4^-$ . Dynamika grup  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{ClO}_4^-$  nie ulega istotnej zmianie w przejściu fazowym. W obydwu fazach (faza I i faza II) zarówno ligandy jak i aniony wykonują szybkie ruchy reorientacyjne z czasem korelacji rzędu  $10^{-11}$ – $10^{-13}$  s.

Pomiary dyfrakcji promieni X na próbce monokrystalicznej zostały wykonane dla dwóch temperatur: 297 K i 150 K. Z pomiarów dyfrakcji promieni X (XRSCD) oraz z dyfrakcji neutronów (NPD) wynika, że w obydwu fazach (wysoko i niskotemperaturowej) badany związek krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Widoczne są jednak niewielkie zmiany orientacji cząsteczek wody i zmiany w układzie wiązań wodorowych.

Dynamikę molekularną ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$  badano również metodą nieelastycznego, niespójnego i kwazielastycznego rozpraszania neutronów (IINS/QENS) oraz metodą  $^1\text{H}$  NMR. Widma IINS/QENS zostały zarejestrowane w czterech temperaturach: 21, 175, 225 i 270 K. Poszerzenie kwazielastyczne (dla dostępnej zdolności rozdzielczej spektrometru)

<sup>8</sup> C. Carabatos-Nédelec, P. Becker, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 663.

<sup>9</sup> G. Bator, R. Jakubas, J. Baran, *Vib. Spectrosc.* 25 (2001) 101.

jest widoczne jedynie dla temperatury 270 K (faza wysokotemperaturowa). Pojawienie się składowej kwazielastycznej w widmie IINS może świadczyć o występowaniu szybkich stochastycznych ruchów molekularnych. Prawdopodobnie są to ruchy reorientacyjne molekuł H<sub>2</sub>O wokół dwukrotnej osi symetrii o czasach korelacji rzędu 10<sup>-12</sup>–10<sup>-13</sup> s.

Pomiary NMR wskazują z kolei, że w przemianie fazowej w  $T_c$  zmienia się dynamika reorientacyjna ligandów H<sub>2</sub>O, a wraz ze obniżaniem temperatury zmienia się również charakter ruchu. Powyżej przejścia fazowego pojawiają się trzy składowe linii absorpcyjnej <sup>1</sup>H NMR (dwie szerokie i jedna wąska). Pole powierzchni sygnału absorpcyjnego wąskiej składowej stanowi 1/3 całkowitej powierzchni pod wszystkimi składowymi. Z pomiarów <sup>1</sup>H NMR wynika, że powyżej przejścia fazowego następuje uruchamianie szybkich ruchów reorientacyjnych tylko jednego z trzech ligandów H<sub>2</sub>O. Bariera energetyczna dla przeskoków o kąt 180° dla 1/3 cząsteczek wody w fazie I (wysokotemperaturowej) wynosi 8 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Obliczone teoretycznie widma IINS metodą DFT (funkcjonał: B3LYP; bazy: LANL2DZ ECP na atomie Ba; 6–311+G(d,p): na H, O, Cl)<sup>10-11</sup> dla izolowanego modelu Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, wykazują dobrą zgodność z eksperymentalnym widmem gęstości stanów fononowych G( $\nu$ ).

### [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> [H3, H5]

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w związku [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> wykryto w zakresie temperatur 123–295 K jedno niskotemperaturowe przejście fazowe zachodzące w obrębie fazy stałej. Temperatura obserwowanego przejścia fazowego podczas ogrzewania wynosi  $T_C^h = 252,9$  K, natomiast podczas ochładzania  $T_C^c = 226,5$  K. Obecność histerezy temperaturowej dla obserwowanego przejścia fazowego (26,4 K) oraz ostry kształt anomalii na krzywych DSC wskazuje na to, że dane przejście można zaliczyć do przejść I rodzaju.

Rozkład termiczny związku przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie następuje całkowita dehydratacja chlorku heksaakwastrontu do chlorku strontu, w której kolejno uwalniane jest 2/6, 3/6 i 1/6 cząsteczek H<sub>2</sub>O. W drugim etapie bezwodny SrCl<sub>2</sub> pozostaje niezmienny do ok. 900 K.

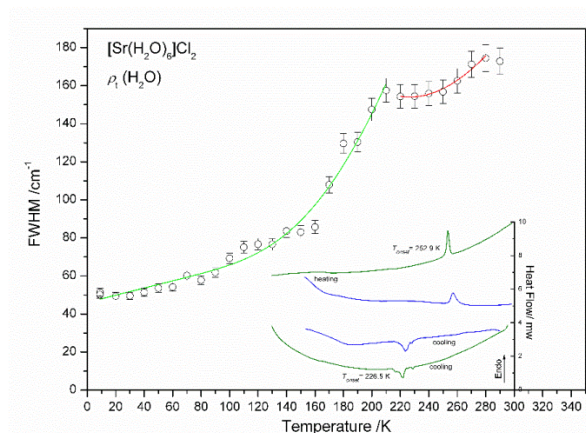
<sup>10</sup> L.E. Roy, P.J.Hay, R.L.Martin, Revised basis sets for the LANL effective core potentials, *J.Chem.Theory Comput.* 4 (2008) 1029.

<sup>11</sup> K.T.Schuchardt, B.T.Didier, T.Elsethagen, L.Sun, V.Gurumoorthi, J.Chase, J.Li, T.L.Windus, Basis set exchange: a community data base for computational sciences, *J.Chem. Inf. Model.* 47 (2007) 1045.

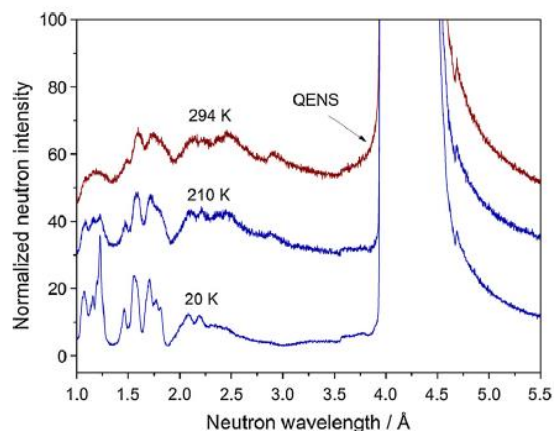
Neutronogramy zarejestrowane dla temperatury 294 K są prawie takie same jak w temperaturze 210 K. Świadczy to o tym, że z punktu widzenia metody dyfrakcji neutronów (ND) w przejściu fazowym  $T_C$  struktura krystaliczna  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  nie zmienia się (lub zmiana ta jest bardzo mała). W obydwu fazach (wysoko i niskotemperaturowej) badany związek krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej P321 (Nr 150) z jedną cząsteczką w komórce elementarnej.

Z temperaturowej zależności szerokości połówkowej pasm (FWHM) w podczerwieni związanych z drganiem: twisting  $\rho_t(\text{H}_2\text{O})$  i drganiem deformacyjnym  $\delta_{as}(\text{HOH})$  wynika, że ligandy reorientują szybko (czas korelacji rzędu pikosekund) zarówno w fazie wysoko jak i niskotemperaturowej. Nagła zmiana zależności FWHM od temperatury w temperaturze  $T_C$  sugeruje, że obserwowane przejście fazowe (PT) połączone jest ze zmianą szybkości ruchów reorientacyjnych  $\text{H}_2\text{O}$ . Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  jest bardzo niska i dla fazy wysokotemperaturowej wynosi  $1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a dla fazy niskotemperaturowej wynosi około  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Poniżej temperatury 140 K czas korelacji  $\tau_R$  na ruch reorientacyjny molekuł  $\text{H}_2\text{O}$  ulega wydłużeniu i obserwuje się stałą szerokość FWHM. W badanym przejściu fazowym dynamika reorientacyjna ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  ulega zmianie.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność szerokości połówkowej od temperatury dla pasma  $\rho_t(\text{H}_2\text{O})$  uzyskaną podczas ochładzania próbki. Wstawka na rysunku 3 prezentuje krzywe DSC zarejestrowane podczas ochładzania i ogrzewania próbki.



**Rys. 3.** Zależność szerokości połówkowej od temperatury dla pasma  $\rho_t(\text{H}_2\text{O})$ . Krzywe DSC zarejestrowane podczas ochładzania i ogrzewania próbki.



**Rys. 4.** Widmo nieelastycznego, niespójnego rozpraszania neutronów (IINS) wraz z maksimum kwazielastycznym (QENS), znormalizowane do tej samej intensywności.

Z zależności temperaturowej FWHM pasma związanego z drganiem rozciągającym  $\nu_s(\text{OH})$  w widmach rozproszenia Ramana można wnioskować, że reorientacyjny ruch ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  jest zaburzony w przejściu fazowym. Ligandy wykonują szybkie ( $\tau_R \approx 10^{-11}$ – $10^{-13}$  s) stochastyczne ruchy reorientacyjne w fazie nisko i wysokotemperaturowej badanego związku. W okolicy temperatury przejścia fazowego (PT) obserwuje się niewielki spadek FWHM. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji dla reorientacji ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w obydwu fazach wynosi około  $8,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Wyniki pomiarów IINS/QENS wykazały, że przejście fazowe  $T_C$  związane jest z uruchomieniem (zahamowaniem) szybkich ruchów reorientacyjnych ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w kationie kompleksowym  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Pojawienie się składowej kwazielastycznej w widmie IINS w temperaturze 294 K (faza wysokotemperaturowa) może świadczyć o występowaniu szybkich stochastycznych ruchów molekularnych. Prawdopodobnie są to reorientacje grup  $\text{H}_2\text{O}$  wokół dwukrotnej osi symetrii (oś wiązania Ca-O) o kąt  $180^\circ$  o czasach korelacji rzędu  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  s. Poniżej temperatury przejścia ligandy  $\text{H}_2\text{O}$  mogą dalej reorientować, ale nieco wolniej, tak że ruch ten nie mieści się już w okienku czasowym dostępnym na spektrometrze NERA (ze względu na dostępną rozdzielczość), na którym wykonywane były pomiary. Pomiary  $^1\text{H}$  NMR wykazały, że istnieją dwa nierównocenne rodzaje cząsteczek wody w sieci krystalicznej  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , a średnie odległości między protonami wynoszą odpowiednio: 1,39 i 1,18 Å. Jednak dynamika reorientacyjna obydwu rodzajów cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  jest podobna ( $\tau_c = 3,3\cdot 10^{-10}$  s i  $E_a = 40,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Obliczone teoretycznie widma IINS metodą DFT (funkcjonał: B3LYP; bazy: LANL2DZ ECP na atomie Sr; 6–311+G(d,p): na H, O) dla izolowanego modelu  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ , wykazują dobrą zgodność z widmami eksperymentalnymi IR, RS i G(v).

Zestawienie wyników uzyskanych metodami spektroskopii optycznej (IR, RS), neutronowej (QENS) oraz  $^1\text{H}$  NMR wskazuje na to, że w strukturze krystalicznej związku  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  istnieją dwa rodzaje cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ .



**[Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> [H6]**

W temperaturze pokojowej [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> krystalizuje w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej P321 (Nr 150) z jedną cząsteczką w komórce elementarnej. Parametry sieci wynoszą:  $a = b = 7,867 \text{ \AA}$  i  $c = 3,945 \text{ \AA}$ . Związek [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> jest izostrukturalny ze związkiem [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> oraz [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Br<sub>2</sub>. Każdy kation Ca<sup>2+</sup> koordynuje dziewięć atomów tlenu pochodzących od molekuł H<sub>2</sub>O. Struktura [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> zawiera dwie nierównoważne molekuly H<sub>2</sub>O, gdzie odległości Ca–O wynoszą odpowiednio 2,448 i 2,589 Å.

[Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> posiada w zakresie temperatur 90–330 K jedno niskotemperaturowe przejście fazowe zachodzące w obrębie fazy stałej. Temperatura obserwowanego przejścia fazowego podczas ogrzewania wynosi  $T_c^h = 218,0 \text{ K}$ , natomiast podczas ochładzania  $T_c^c = 208,0 \text{ K}$ . Histereza temperaturowa dla obserwowanego przejścia fazowego oraz ostry kształt anomalii na krzywych DSC wskazuje na to, że dane przejście należy do przejść I rodzaju. Wartość zmiany entropii [ $\Delta S = 8,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $R\ln(2,8)$ )] wskazuje na pewien rodzaj dynamicznego nieporządku w fazie wysokotemperaturowej.

Pomiary FT-MIR i FT-RS dla [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> wykazały, że w obserwowanym przejściu fazowym dynamika reorientacyjna ligandów H<sub>2</sub>O ulega istotnej zmianie. Ligandy H<sub>2</sub>O wykonują szybkie ( $\tau_R \approx 10^{-11} - 10^{-13} \text{ s}$ ) ruchy reorientacyjne tylko w fazie wysokotemperaturowej (faza I) badanego związku. Poniżej temperatury około 210 K ruchy reorientacyjne są „zamrożone” z punktu widzenia obu stosowanych metod. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację ligandów H<sub>2</sub>O w fazie I wynosi:  $E_a(\text{I}) = 11,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $E_a(\text{I}) = 11,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  odpowiednio z pomiarów IR i RS. Poniżej temperatury przejścia fazowego czas korelacji  $\tau_R$  na ruch reorientacyjny ligandów H<sub>2</sub>O jest znacznie dłuższy od  $10^{-10} \text{ s}$ .

Pomiary dyfrakcji promieni X na próbce monokrystalicznej potwierdziły, że badany związek posiada taką samą strukturę w obydwu fazach. Występują natomiast niewielkie różnice między kątami torsyjnymi w strukturze badanego związku w fazie wysoko i niskotemperaturowej. Widoczne są także niewielkie różnice w układzie wiązań wodorowych, co może świadczyć o zmianach orientacji cząsteczek wody.

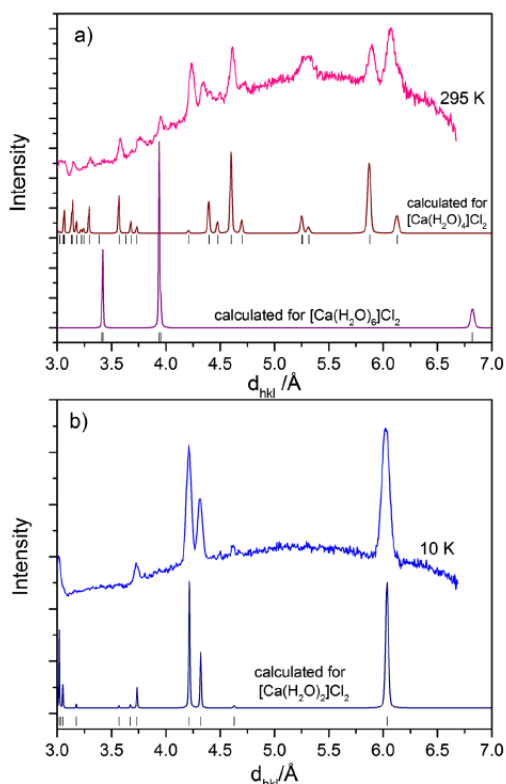
Dla próbki [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> wykonano pomiary metodą dyfrakcji neutronów (NPD) oraz metodą niespójnego, nieelastycznego/kwazielastycznego rozpraszania neutronów (IINS/QENS) w kilku temperaturach: 10 K, 200 K, 250 K i 295 K. Analizując wyniki dyfrakcji neutronów w

temperaturze 295 K, stwierdzono że otrzymany neutronogram różni się od neutronogramu wygenerowanego teoretycznie dla struktury  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ . W celu wyjaśnienia tych rozbieżności obliczono przy użyciu pakietu Fullprof<sup>12</sup> teoretyczne neutronogramy dla następujących związków:  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  i  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . Dane strukturalne zaczerpnięto z literatury<sup>13,14</sup>. Porównanie neutronogramów uzyskanych eksperymentalnie w dwóch temperaturach pomiaru z neutronogramami obliczonymi teoretycznie dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  i  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  przedstawiono na Rys. 5. Analizując te dane stwierdzono, że badany związek traci stopniowo w trakcie pomiaru ligandy wody tworząc najpierw związek zawierający w swym składzie 4 ligandy wody a następnie po odszczepieniu kolejnych dwóch molekuł ostatecznie powstaje  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , który jest trwały i nie ulega dalszej destrukcji. Warto w tym momencie zaznaczyć, że pomiary rozpraszania neutronów trwają w danej temperaturze zazwyczaj od kilku do kilkunastu godzin (znacznie dłużej niż w przypadku innych metod eksperymentalnych). Jednocześnie w czasie całego pomiaru próbka zamknięta w kasecie aluminiowej nie zapewniającej idealnej szczelności umieszczona jest w warunkach wysokiej próżni. Analizując nieco dokładniej obrazy dyfrakcyjne stwierdzono, że wyjściowy związek  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  jest w tych warunkach trwały przez ok. 6 godzin. Dopiero po tym czasie zaobserwowano na rejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych degradację próbki na skutek wyciągania z niej molekuł  $\text{H}_2\text{O}$ . Porównując dane zebrane na Rys. 5 widać, że na podstawie danych dyfrakcyjnych udało się zidentyfikować poszczególne formy chlorku wapnia różniące się ilością ligandów. Widoczna jest bardzo dobra zgodność pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi neutronogramami. Z powyższego widać wyraźnie jak cenna jest możliwość jednoczesnego rejestrowania pomiarów dyfrakcyjnych i nieelastycznego rozpraszania neutronów. Pomiary neutronowe wskazują na nierównocенność ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  otaczających jon centralny  $\text{Ca}^{2+}$ . Wynik ten jest w pełni zgodny z wnioskami wyciągniętymi na podstawie analizy TG.

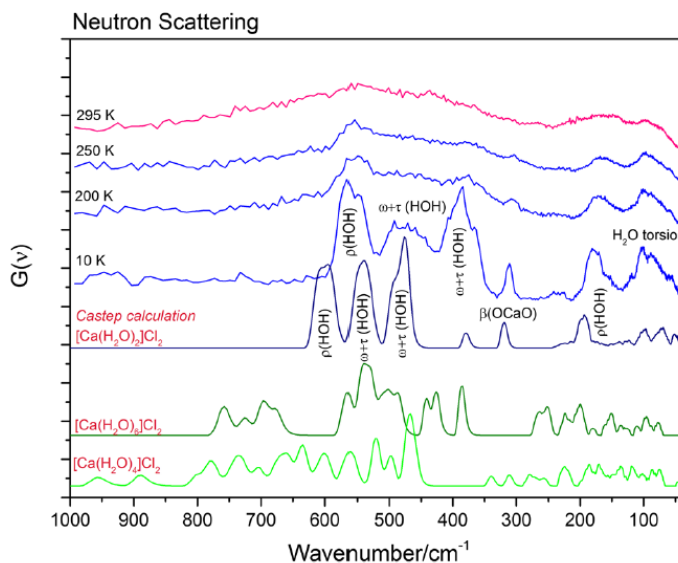
<sup>12</sup> J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. B* 192 (1993) 55.

<sup>13</sup> A. Leclaire, M. Borel, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 33 (1977) 1608.

<sup>14</sup> A. Leclaire, M. Borel, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35 (1979) 585.



**Rys. 5.** Porównanie eksperymentalnych i obliczonych neutronogramów NPD dla chlorku wapnia o różnej liczbie ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w dwóch temperaturach pomiarów: (a) 295 i (b) 10 K.



**Rys. 6.** Eksperymentalne i obliczone (za pomocą metod DFT zaimplementowanych w programie CASTEP) widma gęstości stanów fononowych  $G(\nu)$  dla chlorku wapnia z różną liczbą ligandów  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dynamika wibracyjna związku  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  została zbadana przy użyciu spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii rozpraszania ramanowskiego. Widma eksperymentalne IR i RS zostały porównane z widmami obliczonymi teoretycznie w periodycznych warunkach brzegowych przy pomocy kodu CASTEP.

Program CASTEP oparty jest na bazie teorii funkcjonału gęstości (DFT), pseudopotencjałów i fal płaskich. W obliczeniach zastosowano przybliżenie gradientowe (GGA) z funkcjonałem autorstwa Perdew-Becke-Enzerhoff'a (PBE)<sup>15</sup> o energii kinetycznej fal płaskich (cutoff) 880 eV. Otrzymano bardzo dobrą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi, a obliczonymi widmami IR i RS.

Rysunek 6 przedstawia gęstość fononową (funkcję rozkładu częstości)  $G(\nu)$  w zakresie 1000–30  $\text{cm}^{-1}$  obliczoną w przybliżeniu harmonicznym, jednofononowym na podstawie widm

<sup>15</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

IINS dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}]\text{Cl}_2$ . Obliczone teoretycznie widma  $G(\nu)$  (program CASTEP) dla chlorku wapnia z różną liczbą ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  zostały również przedstawione na rysunku 6. Dla najniższej temperatury 10 K, pomiary neutronowe zostały wykonane dla związku  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , który jest stabilny w danych warunkach. Uzyskano bardzo dobrą zgodność między obliczonym widmem  $G(\nu)$  a widmem eksperymentalnym dla związku z dwoma ligandami wody  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ .

### **$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ [H7]**

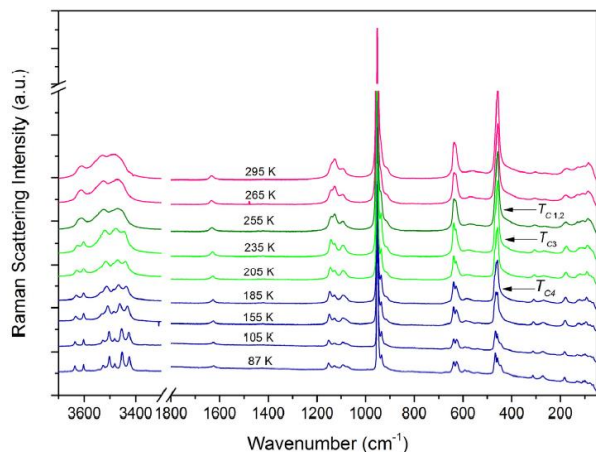
Badania zawarte w pracy [H7] są kontynuacją badań przedstawionych w pracach<sup>16,17</sup>.  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$  posiada w zakresie temperatur 95 – 295 K cztery przejścia fazowe obserwowane podczas ogrzewania odpowiednio w temperaturach:  $T_{c1}^h = 267,1\text{ K}$ ,  $T_{c2}^h = 258,8\text{ K}$ ,  $T_{c3}^h = 254,1\text{ K}$  i  $T_{c4}^h = 195,4\text{ K}$ .

Badany kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1 (Nr 2) we wszystkich fazach związku. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio:  $a = 5,578(5)\text{ \AA}$ ,  $b = 7,813(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 11,761(5)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100,740(5)^\circ$ ,  $\beta = 89,658(5)^\circ$ ,  $\gamma = 91,069(5)^\circ$ . Przejścia fazowe obserwowane w temperaturach:  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$ ,  $T_{C3}$  są związane z nieznaczną zmianą struktury krystalicznej.

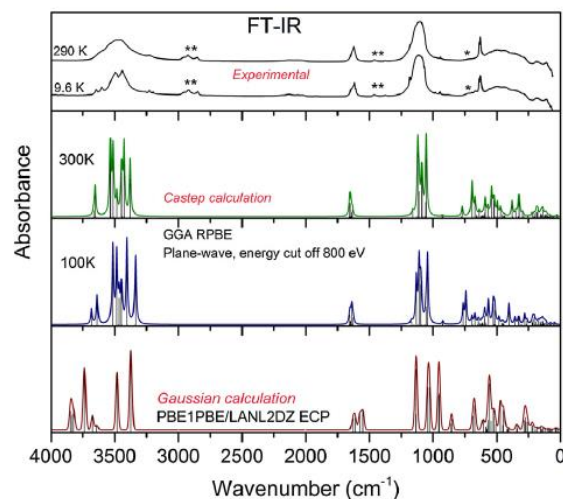
Do badania zmiany dynamiki reorientacyjnej grup molekularnych zachodzącej w przejściach fazowych, zastosowano metodę spektroskopii absorpcyjnej w środkowej podczerwieni (FT-MIR) oraz spektroskopii rozproszenia ramanowskiego (RS). W tym celu, śledzono zmiany widma w funkcji temperatury. Rysunek 7 prezentuje widma rozpraszania ramanowskiego w zakresie  $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  i  $1800\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  w kilku wybranych temperaturach pomiaru podczas ochładzania związku  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ .

<sup>16</sup> J. Hetmancyk, Ł. Hetmancyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, W. Nitek, *J. Mol. Struct.* 891 (2008) 233.

<sup>17</sup> J. Hetmancyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, K. Hołderna-Natkaniec, Ł. Hetmancyk, I. Natkaniec, *J. Mol. Struct.* 923 (2009) 103.



**Rys. 7.** Widma RS w funkcji temperatury dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$  zarejestrowane podczas ochładzania związku.



**Rys. 8.** Porównanie widm eksperymentalnych oraz widm obliczonych metodą DFT.

Interesujące zmiany na widmach można zaobserwować dla pasm przy:  $457\text{ cm}^{-1}$ ,  $634\text{ cm}^{-1}$ ,  $955\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ . Pasma te związane są odpowiednio z drganiami: deformacyjnymi  $\delta(\text{OCIO})$ , libracyjnymi wody (twisting  $\tau(\text{H}_2\text{O})$  i rocking  $\rho(\text{H}_2\text{O})$ ) i deformacyjnymi  $\delta(\text{OCIO})$ , symetrycznymi rozciągającymi ClO i rozciągającymi OH. Rozszczepienie pasm przy  $634\text{ cm}^{-1}$  i  $955\text{ cm}^{-1}$ , jest wyraźnie widoczne poniżej przejścia fazowego  $T_{C1,2}$  (poniżej temperatury 260 K).

Ligandy  $\text{H}_2\text{O}$  wykonują szybkie stochastyczne ruchy reorientacyjne w fazie wysokotemperaturowej. Podczas ochładzania następuje zwężenie pasm na widmach w podczerwieni i na widmach rozpraszania ramanowskiego oraz obserwuje się także rozszczepienia pasm w okolicy przejścia fazowego. Obserwowane przejścia fazowe mają zarówno charakter strukturalny i dynamiczny.

Dla związku  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$  wykonano również obliczenia widm IR, RS i IINS metodą DFT w programie Gaussian 09<sup>18</sup> oraz w periodycznych warunkach brzegowych przy

<sup>18</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A.

użyciu kodu CASTEP. Optymalizacja geometrii w programie Gaussian 09 prowadzona była dla izolowanego modelu  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2$  dla funkcjonału PBE1PBE. Początkowa geometria została zaczerpnięta z danych krystalograficznych dla fazy wysokotemperaturowej. Do obliczeń użyto bazy funkcyjnej: LANL2DZ na atomie Ca oraz bazy 6-311+G(d,p) na atomach H, O, Cl.

W obliczeniach przy użyciu kodu CASTEP zastosowano przybliżenie gradientowe (GGA) z funkcjonałem autorstwa Perdew-Becke-Enzerhoff'a (rPBE)<sup>19</sup> o energii kinetycznej fal płaskich (cutoff) 800 eV. Dla przykładu na rysunku 8 przedstawiono porównanie widm eksperymentalnych IR oraz widm obliczonych metodą DFT dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ . Otrzymano bardzo dobrą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi, a obliczonymi dla kryształu widmami IR i RS.

### **$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ [H8, H10]**

Badany  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  jest związkiem bardzo ciekawym ze względu na sytuację fazową oraz zmianę dynamiki i struktury. Inne związki kompleksowe zawierające jako jon centralny  $\text{Mn}^{2+}$  z innymi ligandami:  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ <sup>20</sup> i  $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$ <sup>21</sup> również posiadają interesujący polimorfizm.

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w związku  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  wykryto w zakresie temperatur 120 – 295 K jedno niskotemperaturowe przejście fazowe zachodzące w obrębie fazy stałej. Temperatura obserwowanego przejścia fazowego podczas ogrzewania wynosi  $T_c^h = 285,0 \text{ K}$ , natomiast podczas ochładzania  $T_c^c = 284,5 \text{ K}$ . Ostry kształt anomalii na krzywych DSC wskazuje na to, że dane przejście można zaliczyć do przejść I rodzaju (Rys. 9). Uzyskano następujące wartości parametrów termodynamicznych dla przejścia faza II  $\leftrightarrow$  faza I:  $\Delta H \approx 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  oraz  $\Delta S \approx 7,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Wartość zmiany entropii wynosząca około  $R \ln 2$  wskazuje na pewien rodzaj dynamicznego nieporządku w fazie wysokotemperaturowej.

---

Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2013.

<sup>19</sup> Y. Zhang, W. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 890.

<sup>20</sup> J. Hetmańczyk\*, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Spectrochim. Acta A* 136 (2015) 1515.

<sup>21</sup> E. Szostak, J. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, *Spectrochim. Acta A* 145 (2015) 368.

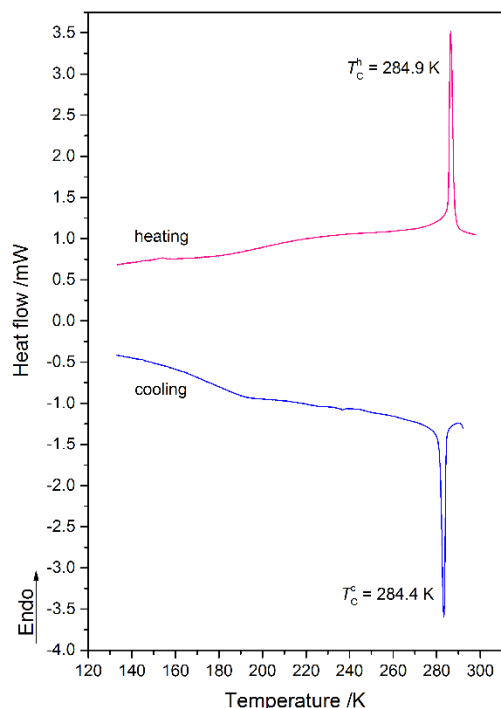
Z przeprowadzonych badań analizy termicznej za pomocą pomiarów DSC oraz pomiarów termogravimetrycznych (TG/QMS) wynika, że rozkład termiczny badanego kompleksu  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  zachodzi w trzech etapach: I, II, III. W pierwszym etapie rozkładu (w zakresie temperatur (300–473 K)) następuje całkowita dehydratacja do bezwodnego renianu(VII) manganu(II). W etapie II powstały  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$  pozostaje termicznie stabilny do temperatury 938 K. Etap III (powyżej 940 K) jest związany z całkowitym rozkładem  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$ . Najprawdopodobniej tworzy się i uwalniany jest tlenek renu(VII)  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

Wykonano pomiary dyfrakcji promieni X na próbce monokrystalicznej  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  w temperaturze 297 K (faza wysokotemperaturowa – faza I) oraz w 100 K (faza niskotemperaturowa – faza II). W temperaturze pokojowej renian(VII) diakwamanganu(II) krystalizuje w centrosymetrycznym, jednoskośnym układzie w grupie przestrzennej  $I2/m$  (Nr. 12) z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej.

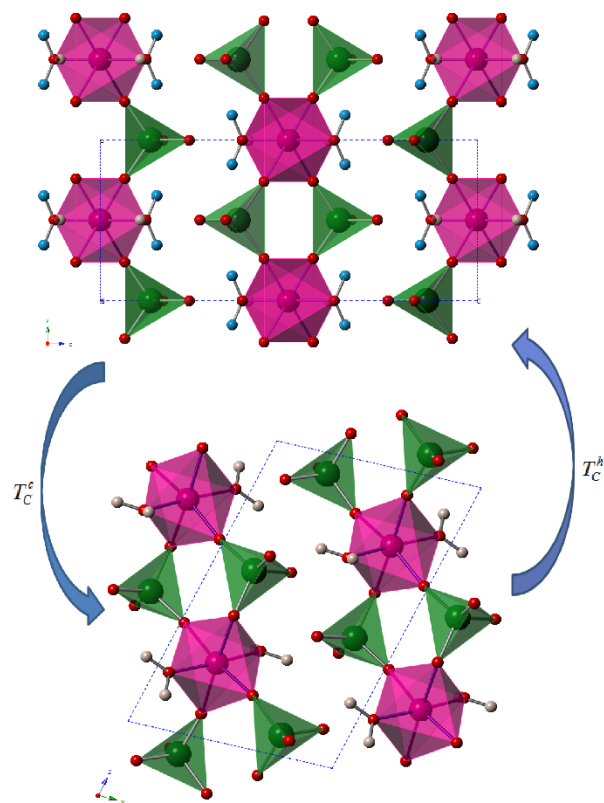
Parametry sieci wyznaczone w pracy [H8] wynoszą:  $a = 5,5412(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,8572(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,756(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,215(3)^\circ$ ,  $V = 446,36(15) \text{ \AA}^3$ . Jony manganu  $\text{Mn}^{2+}$  w tej strukturze są koordynowane przez sześć atomów tlenu. Koordynacja jonu manganu(II) jest zbliżona do regularnego ośmiościanu  $\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Aniony  $\text{ReO}_4^-$  mają regularną geometrię tetraedryczną ze średnią długością wiązania  $\text{Re}-\text{O}$  wynoszącą  $1,7 \text{ \AA}$ .

Metoda dyfrakcji promieni X na próbce monokrystalicznej wykazała, że w fazie niskotemperaturowej następuje obniżenie symetrii kryształu z jednoskośnego układu krystalograficznego ( $I2/m$ , Nr. 12) do układu trójskośnego ( $P-1$ , Nr. 2). Rysunek 10 przedstawia widok komórki elementarnej dla  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  w 297 K i 100 K w kierunku  $[100]$ . Neutronogramy zarejestrowane dla  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  w temperaturze 295 K (faza I – wysokotemperaturowa) wyraźnie różnią się od neutronogramów uzyskanych dla 200 i 5 K (faza II – niskotemperaturowa). Otrzymane wyniki potwierdzają strukturalny charakter wykrytego przejścia fazowego.

Należy również podkreślić fakt, że w fazie wysokotemperaturowej, jeden z atomów wodoru w cząsteczce wody jest nieuporządkowany i może znajdować się w dwóch alternatywnych położeniach (obsadzenie 0,5).



**Rys. 9.** Krzywe DSC zarejestrowane podczas ochładzania i ogrzewania.



**Rys. 10.** Widok komórki elementarnej dla temperatury 297 K i 100 K w kierunku [100]. Nieuporządkowane atomy wodoru (obsadzenie 0,5) oznaczono kolorem niebieskim.

W miarę obniżania temperatury, w widmach FT-FIR obserwuje się natomiast rozszczenie pasma w okolicy temperatury przejścia fazowego. Dodatkowo można zaobserwować pojawienie się kilku nowych pasm w zakresach liczb falowych: 500 – 350 i 170–125  $\text{cm}^{-1}$ .

Dynamikę cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{ReO}_4^-$  w fazie wysoko (I) i niskotemperaturowej (II) zbadano za pomocą analizy kształtu pasm dla widm rozproszenia Ramana i widm IR. Z temperaturowych zależności szerokości połówkowych pasm Ramana przy 874 ( $\nu_{\text{as}}(\text{ReO})$ ) i 943  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{ReO})$ ) wynika, że obserwowane przejście fazowe wiąże się ze zmianą reorientacyjnej dynamiki  $\text{ReO}_4^-$ . Jednak aniony wykonują również szybkie ( $\tau_{\text{R}} \approx 10^{-11} - 10^{-13}$  s) stochastyczne ruchy reorientacyjne w fazie II. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na ruch reorientacyjny dla anionów  $\text{ReO}_4^-$  w fazie niskotemperaturowej wynosi  $E_a(\text{II}) = 8,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Z analizy kształtu pasma w podczerwieni stwierdzono, że ligandy  $\text{H}_2\text{O}$  wykonują szybkie ruchy reorientacyjne w



obydwu fazach ze średnią wartością energii aktywacji  $7,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . W badanym przejściu fazowym dynamika reorientacyjna ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  nie ulega zmianie.

Dynamika ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  została zbadana także metodą QENS. Poszerzenie kwazielastyczne (QENS) dla widm IINS badanego związku obserwuje się jedynie w temperaturze 295 K (faza wysokotemperaturowa). Analiza kwazielastycznego poszerzenia wykazała, że ruchy ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w związku  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  dobrze opisywane są modelem dla przeskoków o kąt  $180^\circ$  wokół dwukrotnej osi symetrii Mn – O z pikosekundową skalą czasową.

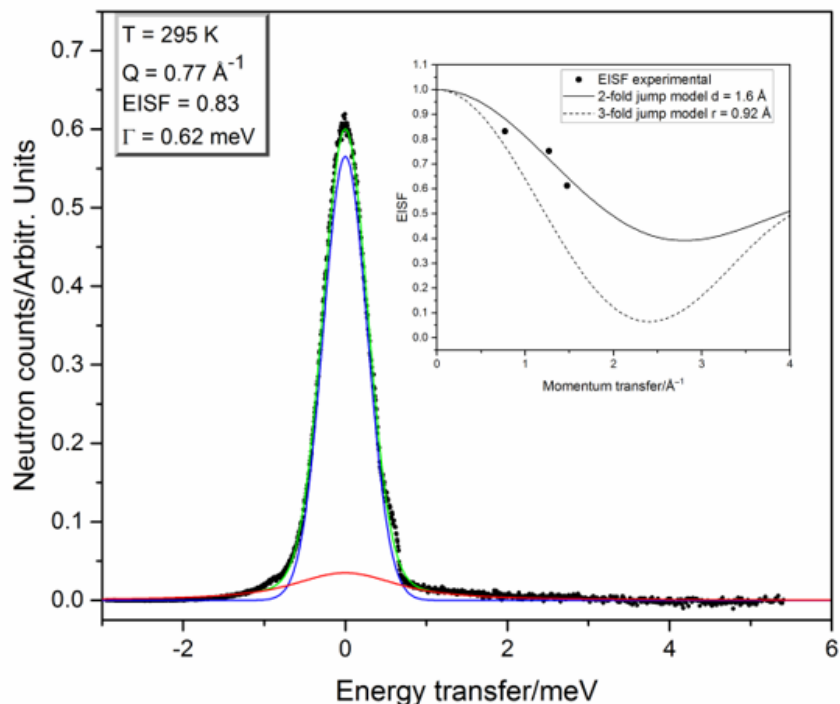
Rysunek 11 przedstawia przykład dopasowania modelowego prawa rozpraszania do wyników eksperymentalnych QENS w temperaturze 295 K i zależność czynnika EISF od przekazu pędu  $Q$ . Porównanie elastycznego niespójnego czynnika struktury *EISF* (z ang. Elastic Incoherent Structure Factor) wyliczonego z założonego modelowego prawa rozpraszania z wartością *EISF* uzyskaną z eksperymentu, daje informacje o geometrii ruchu. Elastyczny niespójny czynnik struktury *EISF*<sup>22,23,24</sup> dla przeskoków o kąt  $180^\circ$  wyraża się

wzorem:  $EISF = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\sin(2Qd)}{2Qd} \right]$ , gdzie  $2d$  oznacza odległość między protonami.

<sup>22</sup> M. Bee, Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science, Adam Hilger IOP Publishing Ltd, Boston and Philadelphia 1988.

<sup>23</sup> R. Hempelmann, Quasi-elastic neutron scattering and solid state diffusion, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter 13, Clarendon Press, Oxford 2000.

<sup>24</sup> S. Mitra, R. Mukhopadhyay, *Curr. Sci.* 84 (2003) 653.



**Rys. 11.** Przykład dopasowania modelowego prawa rozpraszania do wyników eksperymentalnych QENS w temperaturze 295 K (• punkty eksperymentalne, — całkowite dopasowanie, — składowa elastyczna, — QENS).

Dla związku  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  wykonano również obliczenia widm IR i RS metodą DFT w programie Gaussian 09. Optymalizacja geometrii w programie Gaussian 09 prowadzona była dla izolowanego modelu  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ReO}_4)_2$  dla funkcjonału B3LYP. Początkowa geometria została zaczerpnięta z danych krystalograficznych dla fazy wysokotemperaturowej. Do obliczeń użyto bazy funkcyjnej: LANL2TZ na atomie Mn, LANL2DZ ECP na atomie Re oraz bazy 6-311+G(d,p) na atomach H oraz O. Obliczone teoretycznie widma IR i RS wykazują dobrą zgodność z widmami eksperymentalnymi.

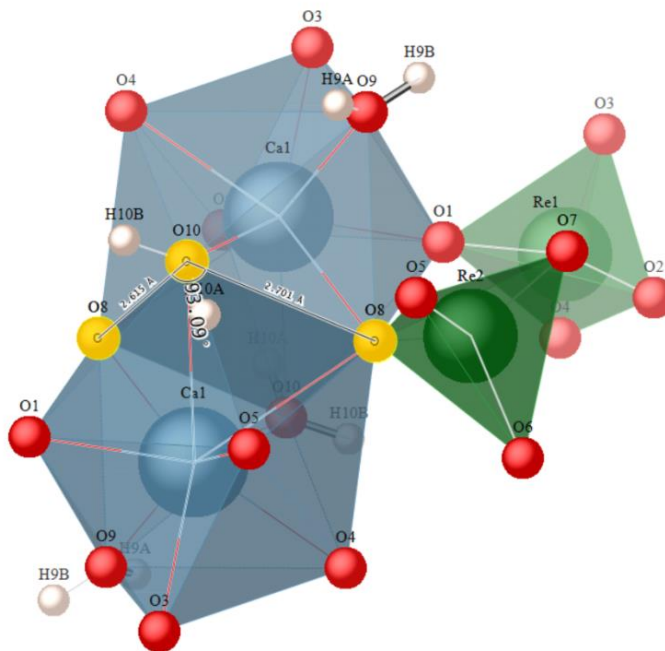
### $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ [H9]

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  wykryto w zakresie temperatur 300-120 K jedno odwracalne przejście fazowe w temperaturze:  $T_c^h = 261,2 \text{ K}$  (podczas ogrzewania) i  $T_c^c = 231,2 \text{ K}$  (podczas ochładzania). Obecność histerezy temperaturowej dla obserwowanego przejścia fazowego w  $T_c$  (~30 K) oraz ostry kształt anomalii

potwierdza, że dane przejście jest przejściem I rodzaju. Wartość zmiany entropii ( $1,6 \pm 0,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) towarzyszącej przemianie fazowej, sugeruje mechanizm "porządek-nieporządek".

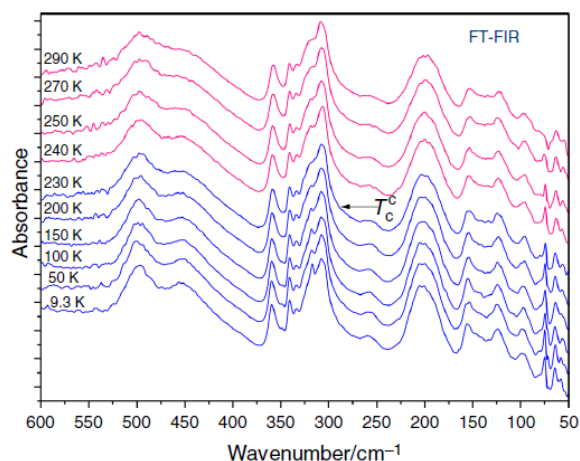
Proces termicznego rozkładu  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  przebiega w trzech głównych etapach. W pierwszym etapie (300 – 550 K) następuje całkowita jednoetapowa dehydratacja  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  do bezwodnego  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ . W drugim etapie bezwodny  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  pozostaje niezmienny do ok. 1180 K. Etap III (powyżej 1185 K) jest związany z rozkładem  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ .

Pomiary dyfrakcyjne na próbce monokrystalicznej (XRSCD) i pomiary dyfrakcji neutronów wykazały, że w obydwu fazach (wysoko i niskotemperaturowej) badany związek krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej (I 2/a, Nr 15) z ośmioma cząsteczkami w komórce elementarnej. Jony wapnia w tej strukturze są koordynowane przez dziewięć atomów tlenu. Koordynacja jonów  $\text{Ca}^{2+}$  jest zbliżona do antypryzmy kwadratowej jednostronnie przykrytej  $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_3$  (Rys. 12). W temperaturze 105 K parametry sieciowe wynoszą:  $a = 18,1160(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,01260(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,1104(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 110,386^\circ$ . Parametry sieciowe są w obydwu fazach bardzo podobne, natomiast obserwuje się różnice w wartościach kątów torsyjnych dla struktury  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  wyznaczonej w temperaturze 293 K i 105 K. Widoczne są również niewielkie różnice w sieci wiązań wodorowych. Może to być związane ze zmianami orientacji cząsteczek wody.

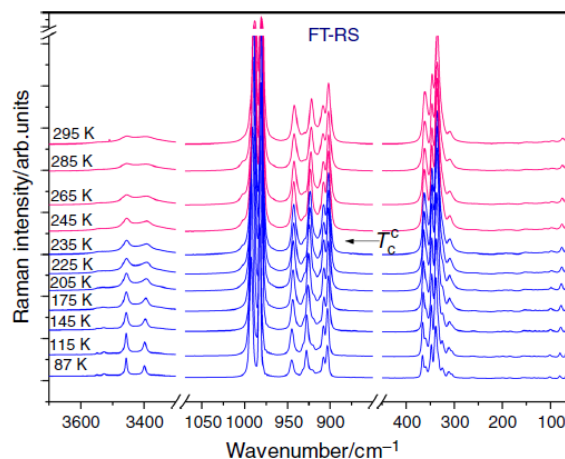


**Rys. 12.** Dwa sąsiadujące antypryzmy kwadratowe jednostronnie przykryte dla struktury krystalicznej  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  w temperaturze 105 K.

Rysunek 13 przedstawia widma FT-FIR dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ , w zakresie liczb falowych 600–50  $\text{cm}^{-1}$ , zarejestrowane podczas ochładzania próbki od 290 do 9,3 K. W miarę obniżania temperatury, w widmach FT-MIR obserwuje się w okolicy temperatury przemiany fazowej zmiany w intensywności i szerokości pasm związanych z drganiami libracyjnymi wody (mody twisting  $\rho_t(\text{H}_2\text{O})$  i rocking  $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ ). Ponadto, w miarę obniżania temperatury zaobserwowano zwięzanie się pasm pochodzących od drgań deformacyjnych anionów  $\delta(\text{OReO})$  (zakres 360 – 317  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Rys. 13.** Wybrane widma FT-FIR w zakresie liczb falowych 600–50  $\text{cm}^{-1}$  zarejestrowane w różnych temperaturach podczas ochładzania.



**Rys. 14.** Widma RS w zakresie przesunięć ramanowskich 3700–3300, 1070–850 and 450–50  $\text{cm}^{-1}$  w wybranych temperaturach.

Na widmach rozproszenia ramanowskiego (Rys. 14) również można zaobserwować ciekawe zmiany zachodzące podczas ochładzania. Zwięża się pasmo pochodzące od drgania rozciągającego, symetrycznego dla cząsteczek wody  $\nu_s(\text{OH})$ . Ponadto, w okolicy temperatury  $T_c$  pojawiają się dodatkowe słabe pasma, co może świadczyć o zmianie symetrii kationu kompleksowego lub anionu w przejściu fazowym.

### $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ [H11]

W związku  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$  wykryto w zakresie temperatur 295–120 K jedno przejście fazowe (PT) w temperaturze  $T_c^h = 285,1 \text{ K}$  podczas ogrzewania i  $T_c^c = 256,5 \text{ K}$  (przy ochładzaniu). Obecność dużej histerezy temperaturowej dla obserwowanego przejścia fazowego

(29 K) oraz ostry kształt anomalii na krzywych DSC wskazuje na to, że dane przejście można zaliczyć do przejść I rodzaju. Wartość zmiany entropii ( $\Delta S \approx 4,32(5) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dla przemiany faza II  $\leftrightarrow$  faza I, sugeruje mechanizm przejścia typu "porządek-nieporządek".

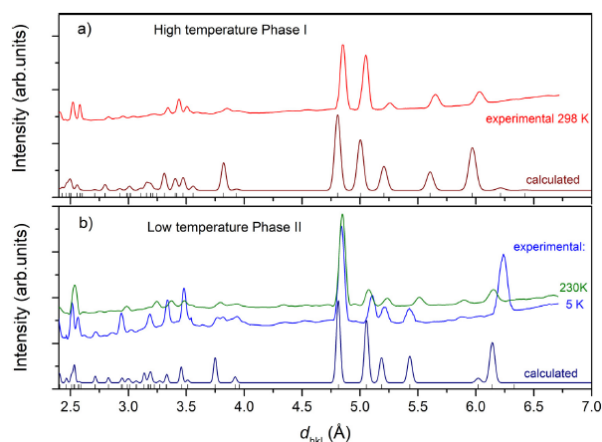
Rozkład termiczny związku  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$  jest podobny jak dla  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  i zachodzi w trzech etapach. W zakresie temperatur 293–440 K zachodzi całkowita dehydratacja i powstaje renian(VII) magnezu. Powyżej 1055 K związek  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$  ulega całkowitemu rozkładowi, podczas którego tworzy się i jest wydzielany  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

W temperaturze pokojowej badany związek krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 (Nr 2) z jedną cząsteczką w komórce elementarnej. Parametry komórki elementarnej wyznaczone w pracy [H11] wynoszą:  $a = 6,473 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,031 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,333 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 64,368^\circ$ ,  $\beta = 70,215^\circ$ ,  $\gamma = 71,684^\circ$ . Jon magnezu w strukturze jest otoczony przez cztery atomy tlenu od molekuł  $\text{H}_2\text{O}$  i dwa atomy tlenu od anionów  $\text{ReO}_4^-$ . Koordynacja jonów  $\text{Mg}^{2+}$  jest zbliżona do regularnego oktaedru, w którym odległości Mg–O wynoszą  $\sim 2,036 \text{ \AA}$  i  $2,081 \text{ \AA}$ . Aniony  $\text{ReO}_4^-$  tworzą w strukturze prawie regularny tetraedr, ze średnią długością wiązania Re–O wynoszącą  $1,730 \text{ \AA}$ .

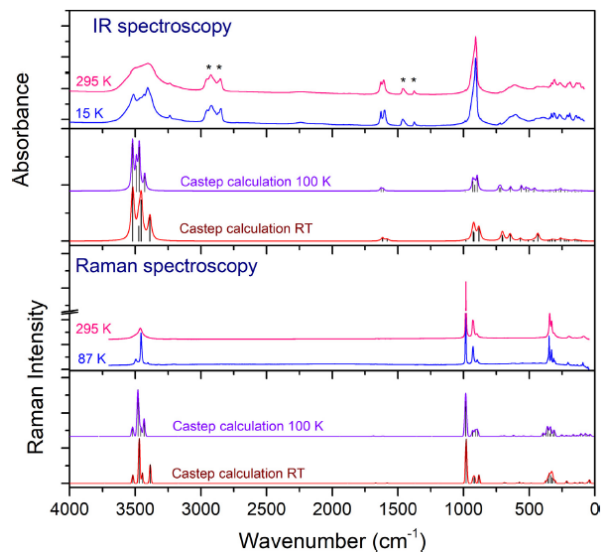
Pomiary dyfrakcyjne na próbce monokrystalicznej (XRSCD) i pomiary dyfrakcji neutronów wykazały, że we obydwu fazach (wysoko i niskotemperaturowej) badany związek krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej P-1, jednak przejście fazowe jest związane z małą zmianą struktury krystalicznej. Widoczne są wyraźne zmiany w orientacji ligandów wody oraz różnice w wartościach kątów torsyjnych pomiędzy strukturą w 298 K i 100 K. Ponadto, parametr sieci  $a$  ulega wydłużeniu podczas ochładzania. Na rysunku 15 przedstawiono neutronogramy zmierzone (w trzech temperaturach 298, 230 i 5 K) i wygenerowane teoretycznie przy pomocy programu CrystalDiffract<sup>25</sup> dla dwóch faz związku  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ .

---

<sup>25</sup> CrystalDiffract Interactive Powder Diffraction Software for Windows v.6.5.3, 2017 and CrystalMaker Interactive Crystal & Molecular Modelling for Windows v. 9.2.4, CrystalMaker Software Ltd., 2017.



**Rys. 15.** Porównanie neutronogramów zmierzonych i wyznaczonych teoretycznie dla dwóch faz związku  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ .



**Rys. 16.** Eksperymentalne widma IR i RS zmierzone w dwóch skrajnych temperaturach pomiaru i porównanie ich z widmami obliczonymi metodą DFT.

Widma teoretyczne były modelowane w periodycznych warunkach brzegowych przy pomocy kodu CASTEP dla dwóch struktur związku  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$  (298 K i 100 K). Na rysunku 16 przedstawiono eksperymentalne widma IR i RS zmierzone w dwóch skrajnych temperaturach pomiaru i porównanie ich z widmami obliczonymi metodą DFT. Otrzymano bardzo dobrą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi, a obliczonymi teoretycznie widmami IR i RS.

Z temperaturowej zależności szerokości połówkowej pasm (FWHM) związanych z drganiem: deformacyjnym  $2\delta(\text{H}_2\text{O})$  (przy  $3236\text{ cm}^{-1}$ ; IR) oraz rozciągającym  $\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{O})$  (przy  $3463\text{ cm}^{-1}$ ; RS) wynika, że ligandy wykonują szybkie stochastyczne ruchy reorientacyjne ( $\tau_{\text{R}} \approx 10^{-11}\text{--}10^{-13}\text{ s}$ ) zarówno w fazie wysoko jak i niskotemperaturowej. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  wynosi:  $E_a(\text{I/II}) = 8,5 \pm 0,37\text{ kJmol}^{-1}$  dla fazy wysoko i niskotemperaturowej. Poniżej temperatury 150 K szybkie ruchy reorientacyjne stają się zbyt wolne aby można było je rejestrować za pomocą spektroskopii optycznej.

Analiza temperaturowej zależności szerokości połówkowej pasma związanego z drganiem deformacyjnym  $\delta(\text{OReO})$  przy  $\sim 345\text{ cm}^{-1}$ , wykazała szybką reorientację grup  $\text{ReO}_4^-$  w obydwu fazach. Oszacowana średnia wartość energii aktywacji na reorientację anionów  $\text{ReO}_4^-$ , wynosi:  $E_a(\text{I/II}) = 6,78 \pm 0,56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Spektroskopia optyczna (IR i RS) sugeruje, że dynamika grup  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{ReO}_4^-$  nie ulega istotnej zmianie w przejściu fazowym. W obydwu fazach (faza I i faza II) zarówno ligandy jak i aniony wykonują szybkie ruchy reorientacyjne z czasem korelacji rzędu  $10^{-11}$ – $10^{-13}$  s.

#### 6.4.4. Najważniejsze osiągnięcia

##### **Do najważniejszych osiągnięć prezentowanych przeze mnie badań należy zaliczyć:**

✚ zsyntetyzowanie po raz pierwszy związku kompleksowego  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$  oraz wykrycie po raz pierwszy przejść fazowych w ciele stałym;

✚ wykrycie po raz pierwszy odwracalnych przejść fazowych w ciele stałym w badanych związkach koordynacyjnych:  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$  oraz wyznaczenie ich parametrów termodynamicznych,

✚ powiązanie przejścia fazowego obserwowanego podczas ochładzania w temperaturze  $T_C = 284,5$  K dla związku  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  ze zmianą struktury krystalicznej, polegającą na obniżeniu symetrii kryształu w fazie niskotemperaturowej (z układu jednoskośnego  $I2/m$  do trójskośnego  $P-1$ );

✚ wykazanie subtelnych zmian w strukturze krystalicznej dla przejść fazowych obserwowanych w  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  i  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ ;

✚ wyznaczenie wartości energii aktywacji dla reorientacyjnego ruchu ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  dla związków:  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ , na podstawie analizy kształtu pasm z widm absorpcyjnych w podczerwieni;

✚ wyznaczenie wartości energii aktywacji dla reorientacyjnego ruchu ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  dla związków:  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ , na podstawie analizy kształtu pasm z widm ramanowskiego rozpraszania światła;

✚ wyznaczenie wartości energii aktywacji dla reorientacyjnego ruchu anionów  $\text{ClO}_4^-$  i  $\text{ReO}_4^-$  dla związków:  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ReO}_4)_2$ , na podstawie analizy kształtu pasm z widm ramanowskiego rozpraszania światła;

✚ wykazanie, na podstawie analizy widm kwazielastycznie rozproszonych neutronów w funkcji temperatury, że ruch molekuł H<sub>2</sub>O dla związku [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> może być dobrze opisany modelowym prawem rozpraszania dla przeskoków o duże kąty (180°);

✚ wykazanie nierównocенności jednego ligandu wody dla związku [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> z pomiarów szerokości linii <sup>1</sup>H NMR;

✚ wykonanie obliczeń widm oscylacyjnych (IR, RS i IINS), dla kryształów wybranych związków nieorganicznych, metodami DFT i porównanie ich z wynikami eksperymentalnymi.

### 6.4.5. Podsumowanie

W tabeli 1 oraz w tabeli 2 zestawiono jedynie wybrane wielkości wyznaczone w pracach [H1–H11] dla badanych związków koordynacyjnych.

**Tabela 1.** Zestawienie parametrów termodynamicznych dla obserwowanych przejść fazowych w badanych związkach koordynacyjnych.

Wzór związku	Temperatury przejść fazowych		Histereza Temperaturowa	Wartość zmiany entalpii	Wartość zmiany entropii
	Podczas ogrzewania	Podczas ochładzania			
	[K]	[K]	~ ΔT [K]	ΔH [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	ΔS [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
[Ba(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	211,3	204,6	7,0	3,26	15,37
[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	218,0	208,0	10,0	1,85	8,5
[Sr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	252,9	226,5	26,4	0,408	1,61
[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	261,2	231,2	30,0	0,415	1,59
[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	285,0	284,5	0,5	2,007	7,04
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	285,1	256,5	28,6	1,23	4,32



**Tabela 2.** Zestawienie energii aktywacji na reorientację ligandów wody oraz anionów w odpowiednich fazach dla badanych związków koordynacyjnych.

Wzór związku	$E_a$ (180° jumps of H <sub>2</sub> O) [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$E_a$ (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> lub ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
[Ba(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$E_a$ (I/II) = 4,9 (RS) $E_a$ (I/II) = 5,4 (IR)	$E_a$ (I) = 6,7 (RS) $E_a$ (I) = 8,9 (IR) $E_a$ (II) = 5,7 (RS) $E_a$ (II) = 9,4 (IR) $E_a$ (I/II) = 10,3 (RS) $E_a$ (I/II) = 7,4 (IR)
[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$E_a$ (I) = 11,4 (RS) $E_a$ (I) = 11,9 (IR)	–
[Sr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$E_a$ (I) = 1,9 (IR) $E_a$ (II) ≈ 8,0 (IR)	–
[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$E_a$ (I/II) = 7,68 (IR)	$E_a$ (II) ≈ 8,1 (RS)
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$E_a$ (I/II) = 7,96 (IR) $E_a$ (I/II) = 8,98 (RS)	$E_a$ (I/II) = 6,78 (RS)

$E_a$ (I/II) – energia w obydwu fazach,  $E_a$ (I),  $E_a$ (II) – energia odpowiednio w fazie I lub II.

Reasumując, we wszystkich badanych związkach kompleksowych zaobserwowano poniżej temperatury pokojowej jedno przejście fazowe zachodzące w obrębie fazy stałej. Jest to jedyna cecha łącząca badane związki. Rodzaj metalu lub anionu, a także liczba koordynacji znacząco wpływa na polimorfizm związków kompleksowych oraz na dynamikę reorientacyjną ligandów H<sub>2</sub>O lub anionów o symetrii tetraedrycznej (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> lub ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Najwyższe temperatury przejść fazowych podczas ogrzewania, posiadają związki z anionem ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Najniższą temperaturę przemiany fazowej posiada związek z anionem ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, natomiast wartość zmiany entropii towarzysząca tej przemianie jest największa (15 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

Analiza szerokości pasm IR i RS w funkcji temperatury wykazała, że w obserwowanych przejściach fazowych dla związków: [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oraz [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, dynamika reorientacyjna ligandów H<sub>2</sub>O nie ulega istotnej zmianie. Ligandy H<sub>2</sub>O wykonują szybkie ruchy reorientacyjne (czasy korelacji są rzędu 10<sup>-12</sup>-10<sup>-13</sup> s) we wszystkich fazach badanych kompleksów. Inaczej jest w przypadku związków [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> i [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, gdzie dynamika reorientacyjna ligandów H<sub>2</sub>O ulega zmianie w przejściu fazowym. Dla [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> molekuly wody reorientują w obydwu fazach (wysoko i

## Joanna Hetmańczyk, Autoreferat w języku polskim

niskotemperaturowej), jednak z różną energią aktywacji. W przypadku kompleksu  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  ligandy  $\text{H}_2\text{O}$  wykonują szybkie ( $\tau_R \approx 10^{-11} - 10^{-13}$  s) ruchy reorientacyjne tylko w fazie wysokotemperaturowej (faza I). Podczas ochładzania, w przejściu fazowym obserwuje się zahamowanie tego ruchu.

Metody dyfrakcyjne określiły, że jedynym związkiem dla którego wykryte przejście fazowe wyraźnie związane jest ze zmianą struktury krystalicznej jest  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ . W fazie niskotemperaturowej następuje obniżenie symetrii kryształu z układu jednoskośnego do układu trójskośnego. Ponadto, metoda IINS/QENS wykazała, że ruchy ligandów  $\text{H}_2\text{O}$  w  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  dobrze opisywane są modelem dla przeskoków o kąt  $180^\circ$  wokół dwukrotnej osi symetrii Mn–O. W fazie wysokotemperaturowej (295 K) molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  wykonują szybkie ruchy reorientacyjne, a wyznaczony średni czas  $\tau$  pomiędzy przeskokami wynosi  $2,1 \cdot 10^{-12}$  s.

Przebadane dotąd przeze mnie związki koordynacyjne, w których kationem jest metal dwuwartościowy (Ca, Mn, Mg, Sr, Ba), a ligandem cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$ , charakteryzują się interesującym polimorfizmem fazowym. W okolicach przemiany fazowej często zmianie ulega struktura krystaliczna i dynamika poszczególnych grup molekularnych. Obecne są w nich także wiązania wodorowe o różnej sile. W końcu znaczne wartości zmian entalpii towarzyszące często obserwowanym przemianom mogą stanowić dalszą podstawę do badania tych związków jako akumulatorów energii cieplnej (Phase Changing Materials).

Do realizacji postawionych celów wykorzystuję szereg komplementarnych technik eksperymentalnych, które są stosowane w szerokim zakresie temperatur. Analiza widm oscylacyjnych jest dodatkowo wspierana przez obliczenia kwantowochemiczne dla kryształu. W najbliższej przyszłości chciałabym kontynuować i rozszerzyć badania nad polimorfizmem nieorganicznych połączeń z ligandem  $\text{H}_2\text{O}$  i nowym jednoujemnym anionem o symetrii tetraedrycznej np.  $\text{FeCl}_4^-$ . Rozszerzenie badań na nową rodzinę akwakompleksów pozwoli na porównanie wyników z już uzyskanymi i głębsze poznanie mechanizmu przejść fazowych.

## 7. Szczegółowy wykaz całkowitego dorobku naukowego

### 7.1. Dane bibliometryczne<sup>c</sup>

1. Całkowita liczba publikacji: **42** (35 z IF + 4 bez IF + 3 rodz. w książkach)
2. Sumaryczny IF **35** publikacji (wg roku wydania): **68.442**
3. Sumaryczna liczba punktów wg klasyfikacji MNiSW: **937**
4. Liczba cytowań: **126/165<sup>e</sup>**
5. Liczba cytowań bez autocytowań: **60/49<sup>f</sup>**
6. Indeks Hirscha: **7<sup>g</sup>/7**
7. Udział w konferencjach naukowych: **30**

### 7.2. Wykaz pozostałych prac naukowych opublikowanych poza cyklem wymienionym w pkt. 6.2

#### 7.2.1. Publikacje ujęte w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz w wykazie A listy MNiSW

##### Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

1. A. Migdał-Mikuli\*, E. Mikuli, E. Szostak, **J. Serwońska**, *Phase Polymorphism of [Cd(DMSO)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Studied by Differential Scanning Calorimetry*, Z. Naturforsch. A: Phys. Sci 58 (2003) 341–345.

IF = 0.681; cyt. 20/20

Punktacja MNiSW (lista A) = 20

Ocena wkładu własnego: 15 %; współudział w wykonaniu i opracowaniu danych DSC, współuczestnictwo w redakcji tekstu publikacji.

<sup>e</sup> Z uwzględnieniem cytowań pracy 1 z rozdziału 7.2.1 (panieńskie nazwisko Serwońska).

<sup>f</sup> Z wyłączeniem autocytowań wszystkich współautorów publikacji

<sup>g</sup> Indeks H z uwzględnieniem pracy 1 z rozdziału 7.2.1 (panieńskie nazwisko Serwońska)..

## Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

2. A. Migdał-Mikuli, **J. Hetmańczyk**, W. Nitek, E. Mikuli, Ł. Hetmańczyk\*, *Phase transitions in  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$  studied by differential scanning calorimetry, X-ray single crystal diffraction and neutron powder diffraction. Part I*, J. Alloys Compd. **432** (2007) 232–240.

IF = 1.455; cyt. 2/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 32

Ocena wkładu własnego: 30%; wykonanie i opracowanie pomiarów DSC, napisanie części manuskryptu, udział w dyskusji wyników, współudział w wykonaniu pomiarów neutronowych i ich opracowaniu.

3. A. Migdał-Mikuli\*, **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Thermal behaviour of  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$* , J. Therm. Anal. Calorim. **89** (2007) 499–503.

IF = 1.483; cyt. 9/9

Punktacja MNiSW (lista A) = 27

Ocena wkładu własnego: 40%; wykonanie i opracowanie pomiarów DSC i TG, napisanie wstępnej wersji manuskryptu, udział w dyskusji wyników, wykonanie wszystkich rysunków i tabel.

4. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk\*, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, W. Nitek, *Phase transitions in  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$  studied by differential scanning calorimetry, X-ray single crystal diffraction and neutron powder diffraction*, J. Mol. Struct. **891** (2008) 233–241.

IF = 1.594; cyt. 4/5

Punktacja MNiSW (lista A) = 20

Ocena wkładu własnego: 25%; wykonanie i opracowanie pomiarów DSC, napisanie części manuskryptu, udział w dyskusji wyników, współudział w wykonaniu pomiarów neutronowych i ich opracowaniu.

5. A. Migdał-Mikuli\*, **J. Hetmańczyk**, *Thermal behavior of  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$  and  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$* , J. Therm. Anal. Calorim. **91(2)** (2008) 529–534.

IF = 1.630; cyt. 0/21

Punktacja MNiSW (lista A) = 27

Ocena wkładu własnego: 45%; synteza badanych związków, wykonanie i opracowanie pomiarów TG i DSC, wykonanie rysunków i tabel, współuczestnictwo w przygotowaniu tekstu publikacji.

6. A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk\*, K. Hołderna-Natkaniec, I. Natkaniec, *Phase transitions and  $H_2O$  motions in  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$  studied by infrared spectroscopy, inelastic/quasi-elastic incoherent neutron scattering and proton magnetic resonance, Part II*, J. Alloy Compd. **469** (2009) 73–81.

IF = 2.135; cyt. 3/3

Punktacja MNiSW (lista A) = 32

Ocena wkładu własnego: 25 %; wykonanie i opracowanie temperaturowych widm FT-MIR, napisanie części tekstu publikacji, udział w dyskusji wyników, współudział w wykonaniu pomiarów neutronowych i ich opracowaniu.

## Joanna Hetmańczyk, Autoreferat w języku polskim

7. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, K. Hołderna-Natkaniec, Ł. Hetmańczyk\*, I. Natkaniec, *Phase transitions and H<sub>2</sub>O motions in [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> studied by infrared spectroscopy, inelastic/quasielastic incoherent neutron scattering and proton magnetic resonance. Part II*, J. Mol. Struct. **923** (2009) 103–109.

IF = 1.551; cyt. 4/4

Punktacja MNiSW (lista A) = 20

Ocena wkładu własnego: 30 %; wykonanie i opracowanie temperaturowych widm FT-MIR, napisanie części tekstu publikacji, udział w dyskusji wyników, współudział w wykonaniu pomiarów neutronowych i ich opracowaniu.

8. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk\*, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, K. Druźbicki, A. Wesełucha-Birczyńska, L.M. Proniewicz, *Vibrations and reorientations of H<sub>2</sub>O molecules and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions in [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> studied by incoherent inelastic and quasielastic neutron scattering, Raman light scattering and infrared absorption spectroscopy*, J. Chem. Phys. **131** (2009) 094506–094509.

IF = 3.093; cyt. 6/6

Punktacja MNiSW (lista A) = 35

Ocena wkładu własnego: 30%; opracowanie temperaturowych widm RS, napisanie części tekstu publikacji, udział w dyskusji wyników.

9. M. Liszka-Skoczylas, E. Mikuli, J. Szklarzewicz, **J. Hetmańczyk\***, *Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, Thermochim. Acta **496** (2009) 38–44.

IF = 1.742; cyt. 10/11

Punktacja MNiSW (lista A) = 27

Ocena wkładu własnego: 25%; wykonanie i opracowanie temperaturowych widm FT-MIR, napisanie części tekstu publikacji, udział w dyskusji wyników, autor korespondujący z edytorem i recenzentami.

10. E. Mikuli\*, M. Liszka-Skoczylas, **J. Hetmańczyk**, J. Szklarzewicz, *Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of [Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, J. Therm. Anal. Calorim. **102** (2010) 889–897.

IF = 1.752; cyt. 5/6

Punktacja MNiSW (lista A) = 27

Ocena wkładu własnego: 20%; wykonanie i opracowanie temperaturowych widm FT-MIR, napisanie części tekstu publikacji, udział w dyskusji wyników.

11. R. Bujakiewicz-Korońska\*, Ł. Hetmańczyk, B. Garbarz-Głos, A. Budziak, J. Koroński, **J. Hetmańczyk**, M. Antonova, A. Kalvane & D. Nałęcz, *Investigations of Low Temperature Phase Transitions in BiFeO<sub>3</sub> Ceramic by Infrared Spectroscopy*, Ferroelectrics **417(1)** (2011) 63-69.

IF = 0.391; cyt. 3/3

Punktacja MNiSW (lista A) = 15

Ocena wkładu własnego: 10%; współudział w opracowaniu temperaturowych widm FT-MIR, współudział w napisaniu części tekstu publikacji.

12. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk\*, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, I. Natkaniec, *Phase transition in  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$  studied by neutron scattering methods and far infrared spectroscopy*, J. Alloy Compd. **509** (2011) 6545–6550.

IF = 2.289; cyt. 11/11

Punktacja MNiSW (lista A) = 35

Ocena wkładu własnego: 20%; synteza badanego związku oraz wykonanie widm FT-FIR w funkcji temperatury.

13. Ł. Hetmańczyk\*, N. Górską, **J. Hetmańczyk**, E. Mikuli, I. Natkaniec; *Phase transitions in  $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$  investigated by neutron scattering methods*; Chem. Phys. **412** (2013) 1–6.

IF = 2.028; cyt. 2/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 10%; współdział w wykonywaniu pomiarów rozpraszania neutronów i analiza wyników.

14. **J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Thermal properties of polycrystalline  $[Mn(NH_3)_6](ClO_4)_2$ . Crystal structure and phase transitions*, J. Therm. Anal. Calorim. **118** (2014) 1049–1056.

IF = 2.042; cyt. 6/6

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 30%; synteza badanego związku, wykonanie i opracowanie pomiarów TG oraz korespondencja z edytorem i recenzentami.

15. **J. Hetmańczyk\***, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Vibrations and reorientations of  $NH_3$  molecules in  $[Mn(NH_3)_6](ClO_4)_2$  studied by Infrared spectroscopy and theoretical (DFT) calculations*, Spectrochim. Acta A **136** (2015) 1515–1522.

IF = 2.653; cyt. 5/5

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: 40%; wykonanie obliczeń widm oscylacyjnych metodą DFT dla dwóch geometrycznych modeli związku, napisanie części manuskryptu oraz korespondencja z edytorem i recenzentami.

16. Ł. Hetmańczyk\*, **J. Hetmańczyk**, *Comparison of vibrational dynamics, thermal behaviour and phase transition in  $[Ni(NH_3)_4](ReO_4)_2$  and  $[Ni(NH_3)_6](ReO_4)_2$* , J. Therm. Anal. Calorim. **119** (2015) 1415–1428.

IF = 1.781; cyt. 7/8

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 30%; opracowanie pomiarów TG wykonanych w kilku tempach ogrzewania próbki oraz wyznaczenie z tych pomiarów energii aktywacji towarzyszącej poszczególnym etapom rozkładu związku.

17. E. Szostak\*, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, *Inelastic and elastic neutron scattering studies of the vibrational and reorientational dynamics, crystal structure and solid-solid phase transition in  $[Mn(OS(CH_3)_2)_6](ClO_4)_2$  supported by theoretical (DFT) calculations*, Spectrochim. Acta A **145** (2015) 368–375.

## Joanna Hetmańczyk, Autoreferat w języku polskim

IF = 2.653; cyt. 3/3

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: 40%; opracowanie wszystkich danych uzyskanych z metod rozpraszania neutronów (widma INS/QENS,  $G(v)$ , dyfrakcja neutronów), wykonanie obliczeń widm oscylacyjnych (IR, RS,  $G(v)$ ) metodą DFT i dokonanie ich analizy, napisanie części manuskryptu dotyczących metod rozpraszania neutronów i obliczeń teoretycznych widm.

18. E. Mikuli\*, **J. Hetmańczyk**, B. Grad, A. Kozak, J.W. Wąsicki, P. Bilski, K. Hołderna-Natkaniec, W. Medycki, *The relationship between reorientational molecular motions and phase transitions in polycrystalline  $[Mg(H_2O)_6](BF_4)_2$ , studied with the use of  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR and FT-MIR*, J. Chem. Phys. **142** (2015) 064507.01–064507.10.

IF = 2.894; cyt. 1/1

Punktacja MNiSW (lista A) = 35

Ocena wkładu własnego: 25%; wykonanie i opracowanie temperaturowych widm FT-MIR, napisanie części tekstu publikacji i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów dotyczące opracowywanej przez mnie części.

19. E. Szostak\*, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, *Low-temperature phase transition in  $[Cd(OS(CH_3)_2)_6](ClO_4)_2$  studied by inelastic and elastic neutron scattering, Raman light scattering, and infrared absorption spectroscopy*, Vib. Spectrosc. **84** (2016) 83–91.

IF = 1.682; cyt. 0/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 25%; opracowanie danych uzyskanych z metod rozpraszania neutronów (widma INS/QENS,  $G(v)$ , dyfrakcja neutronów), współudział w napisaniu części manuskryptu dotyczącego metod rozpraszania neutronów.

20. Ł. Hetmańczyk\*, **J. Hetmańczyk**, *Phase transition and  $NH_3$  dynamics in  $[Ni(NH_3)_4](ReO_4)_2$  studied by infrared absorption, X-ray powder diffraction and neutron scattering methods*, Chem. Phys. **469-470** (2016) 9-15.

IF = 1.767; cyt. 2/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 30%; wykonanie obliczeń widm IR, RS i IINS metodą DFT dla izolowanego kationu kompleksowego i anionu, napisanie części manuskryptu.

21. Ł. Hetmańczyk\*, **J. Hetmańczyk**, *Phase transition, thermal dissociation and dynamics of  $NH_3$  ligands in  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$* , Spectrochim. Acta A **164** (2016) 24–32.

IF = 2.563; cyt. 2/3

Punktacja MNiSW (lista A) = 30

Ocena wkładu własnego: 30%; opracowanie pomiarów TG wykonanych w kilku tempach ogrzewania próbki oraz wyznaczeniu z tych pomiarów energii aktywacji towarzyszącej poszczególnym etapom rozkładu związku.

22. Ł. Hetmańczyk\*, **J. Hetmańczyk**, *Phase transition and dynamics of  $NH_3$  ligands in  $[Zn(NH_3)_4](ReO_4)_2$* , Vib. Spectrosc. **86** (2016) 40–49.

IF = 1.740; cyt. 1/2

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 20%; opracowanie pomiarów TG wykonanych w kilku tempach ogrzewania próbki oraz wyznaczenie z tych pomiarów energii aktywacji towarzyszącej poszczególnym etapom rozkładu związku.

23. Ł. Hetmańczyk\*, **J. Hetmańczyk**, *Dynamics of NH<sub>3</sub> ligands and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions in the phase transition in [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> studied by x-ray powder diffraction, neutron scattering methods and infrared spectroscopy*, J. Phys. Chem. Solids **101** (2017) 34–44.

IF = 2.059; cyt. 0/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 25

Ocena wkładu własnego: 20%. Mój udział polegał na pomocy przy wykonywaniu temperaturowych pomiarów widm IR, wykonaniu jednego rysunku (Fig. 3) oraz sporządzeniu Tabeli 2.

24. A. Pawlukojć\*, **J. Hetmańczyk**, J. Nowicka-Scheibe, Jan K. Maurin, W. Schilf, Z. Rozwadowski, *Spectroscopic, thermal and structural studies of new L-leucine and D-leucine complexes with chloranilic acid*, J. Mol. Struct. **1133** (2017) 464–471.

IF = 1.753; cyt. 0/0

Punktacja MNiSW (lista A) = 20

Ocena wkładu własnego: 25%; wykonanie i opracowanie pomiarów analizy termicznej (TG i DSC), napisanie części manuskryptu i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów dotyczące mojej części.

### 7.2.2. Publikacje nie ujęte w bazie Journal Citation Reports (JCR)

25. A. Migdał-Mikuli, **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Phase transition and molecular motions in [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, Annals Polish Chem. Soc. (2007) ISBN 978-83-922424-7-5, str. 358-361.

Ocena wkładu własnego: 50%; wykonanie pomiarów DSC oraz temperaturowych widm FT-MIR, opracowanie i interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji całości artykułu oraz wykonanie rysunków i tabel, wspólna redakcja końcowego tekstu.

26. E. Szostak, **J. Hetmańczyk**, *Rozwój wiedzy o budowie atomów*, Niedziałki 2/2010 (79) 39-42, wyd. Fundacja PRO CHEMIA Kraków 2009. ISSN 1425-8994.

Ocena wkładu własnego: 50%; koncepcja własnej części artykułu, wykonanie rysunków, wspólna redakcja tekstu końcowego publikacji.

27. **J. Hetmańczyk**, *Konspekt lekcji: Teorie kwasów i zasad*, Niedziałki 4/2010 (89) 91-96, wyd. Fundacja PRO CHEMIA Kraków 2009. ISSN 1425-8994.

Ocena wkładu własnego: 100%; koncepcja artykułu, napisanie artykułu.



28. **J. Hetmańczyk**, *Różne spojrzenia na wodę. Woda i jej struktura molekularna w różnych stanach skupienia*, Niedziałki 3 (2009) 54-63, wyd. Fundacja PRO CHEMIA Kraków 2009. ISSN 1425-8994.

Ocena wkładu własnego: 100%; koncepcja artykułu, napisanie artykułu, wykonanie rysunków.

### 7.2.3. Współautorstwo rozdziałów w książkach

29. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, *Przemiany fazowe i reorientacja molekularna w  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$* , [w:] "Na pograniczu chemii i biologii", pod red. H. Koroniaka i J. Barciszewskiego, Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań, Tom XIII, Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Doktorantów Wydziałów Chemicznych.

Ocena wkładu własnego: 70%; koncepcja pracy, synteza próbki, zaplanowanie i wykonanie pomiarów DSC wraz z ich interpretacją, napisanie wstępnej wersji całości artykułu oraz wykonanie wszystkich rysunków i tabel, wspólna redakcja końcowego tekstu.

30. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, *Przemiany fazowe i reorientacja molekularna w  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$* , [w:] "Na pograniczu chemii i biologii", pod red. H. Koroniaka i J. Barciszewskiego, Tom XVI, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2006, ISBN 83-232-1730-0, str. 125-132.

Ocena wkładu własnego: 70%; koncepcja pracy, synteza próbki, zaplanowanie i wykonanie pomiarów DSC wraz z ich interpretacją, napisanie wstępnej wersji całości artykułu oraz wykonanie wszystkich rysunków i tabel, wspólna redakcja końcowego tekstu.

31. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Komplementarne badania przemian fazowych, zmian struktury krystalicznej i dynamiki molekularnej w  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$* , [w:] Metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych pod red. J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zając, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008, Monografie nr 101, Pl ISSN 0860-2719, str. 147-172.

Ocena wkładu własnego: 50%; koncepcja pracy, synteza próbki, zaplanowanie i wykonanie pomiarów DSC oraz temperaturowych widm FT-MIR, interpretacja wyników, napisanie wstępnej wersji całości artykułu.

## 8. Inne osiągnięcia naukowo-badawcze

### 8.1. Udział w konferencjach naukowych (postery i wystąpienia ustne)

1. A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, E. Szostak, **J. Serwońska**, *Badanie przemian fazowych w kompleksie  $[Cd(DMSO)_6](ClO_4)_2$* , S02, 306, Materiały XLV Zjazdu Naukowego PTCh, 9-13 września 2002, Kraków, poster.
2. **J. Serwońska**, A. Migdał-Mikuli, *Badanie przejść fazowych w aminowych związkach kompleksowych baru i wapnia*, Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe "Przez pryzmat chemii", Wrocław, 24-26 marca 2004, **komunikat**.
3. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, Ł. Hetmańczyk, *Przemiany fazowe i reorientacja molekularna w  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$* , IV Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów Wydziałów Chemicznych Na Pograniczu Biologii i Chemii, Nachod, 11 – 14 czerwca 2006, **komunikat**.
4. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, Ł. Hetmańczyk, *Badanie przemiany fazowej w  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$* , S3, P17, 94, XLIX Zjazd Naukowy PTChem i SiTPChem, Gdańsk, 18.09-22.09.2006, poster.
5. A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, I. Natkaniec, *Phase transitions, molecular motion and structural changes in  $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$  studied by neutron scattering and complementary methods*, V Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach fazy skondensowanej", Chlewiska k/Siedlec. 3.06-6.06.2007, współautor wystąpienia ustnego.
6. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, K. Hołderna-Natkaniec, I. Natkaniec, *Phase transitions and molecular motions in  $[Ca(H_2O)_6](ClO_4)_2$  studied by quasielastic neutron scattering and nuclear magnetic resonance methods*, XL Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Report No. 2002/AP, P17, 27-28, 3.12-4.12.2007 Kraków, poster.
7. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Phase transition and  $H_2O$  motions in  $[Ba(H_2O)_4](ClO_4)_2$  studied by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and inelastic/quasielastic incoherent neutron scattering*, XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy EUCMOS 2008, P1-29 64. Opatija, Croatia, 31.08-5.09.2008, poster.
8. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Phase transition and  $NH_3$  motions in polycrystalline  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$  studied by infrared spectroscopy and inelastic/quasielastic incoherent neutron scattering*, XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy EUCMOS 2008, P8-4, 287, Opatija, Croatia, 31.08-5.09.2008, poster.
9. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Komplementarne badania przejść fazowych i reorientacji ligandów w  $[Ca(H_2O)_6](ClO_4)_2$  i  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$* , VI Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach

## Joanna Hetmańczyk, Autoreferat w języku polskim

faz skondensowanych", Chlewiska k. Siedlec 14.06 – 18.06.2009, współautor wystąpienia ustnego.

10. **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Badanie przemian fazowych w  $Ba(NO_3)_2$* , P 1.03, 171-172, XL Zjazd Fizyków Polskich, 06 - 11 września 2009, Kraków, poster.
11. R. Bujakiewicz-Korońska, Ł. Hetmańczyk, B. Garbarz-Glos, A. Budziak, J. Koroński, J. Hetmańczyk, M. Antonova, A. Kalvane, *Investigations of Low Temperature Phase Transitions in  $BiFeO_3$  Ceramic by Infrared Spectroscopy*, I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics, LUP I, P-24, 58, Vilnius, Lithuania, 12.09-16.09.2010, poster.
12. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, K. Hołderna-Natkaniec, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Phase Transition and Molecular Motions in  $[Ba(H_2O)_3](ClO_4)_2$  Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Complementary Methods*, XLIII Polish Seminar on Nuclear Magnetic Resonance and Its Applications, Report No. 2046/AP, No 13, 15-16, 1.12-2.12.2010, Kraków, poster.
13. N. Górka, Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, I. Natkaniec, *Phase transition in  $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$  studied by neutron scattering methods*, 5<sup>th</sup> European Conference on Neutron Scattering, ECNS 2011, M89 D-326, 58, Prague, Czech Republic, 17.07-22.07.2011, poster.
14. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Phase transition, thermal properties and reorientational motions of  $NH_3$  ligands in polycrystalline  $[Mn(NH_3)_6](ClO_4)_2$* , The 2<sup>nd</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, PS3.58, 408, Vilnius, Lithuania, 27.08-30.08.2013, poster.
15. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Thermal properties of  $[Ni(NH_3)_4](ReO_4)_2$  and  $[Ni(NH_3)_6](ReO_4)_2$* , XIV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC - 2013), 12, 98-100, St. Petersburg, Rosja, 23.09-29.09.2013, poster.
16. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, I. Natkaniec, *Structural phase transition in  $[Cd(NH_3)_6](ClO_4)_2$  studied with neutron scattering methods and infrared spectroscopy*, International Conference QENS/WINS 2014, P-14, Autrans, France, 11.05-16.05.2014, poster.
17. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, E. Mikuli, *Low temperature phase transition in  $[Ni(NH_3)_4](ReO_4)_2$  studied by infrared spectroscopy and neutron scattering*, International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 47, Dubna, Moscow region, Russia, 24.06-27.06.2014, poster.
18. E. Szostak, **J. Hetmańczyk**, A. Migdał-Mikuli, *Dynamical properties and phase transition in  $[Mn(DMSO)_6](ClO_4)_2$  studied by vibrational spectroscopies (IR and IINS)*, РНСИ-КС-2014, Сoвeщaниe пo иcпoльзoвaнию рaссeяния нейтpoнoв и синхpoтpoннoгo излучeния в кoндeнсирoвaнныx сpeдax, 27.10-31.10.2014, St. Petersburg, Old Petergof, poster.

19. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, *Comparison of dynamical properties of  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$  and  $[Ca(NH_3)_6](ClO_4)_2$  compounds studied by vibrational spectroscopies (IR and IINS)*, International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 49, Dubna, Moscow region, Russia, 24.06-27.06.2014, poster.
20. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, *Low temperature phase transition in  $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$  studied by infrared and Raman spectroscopy and neutron scattering*, The 32<sup>nd</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2014), Po1.30, 198, The Heinrich-Heine-University, Düsseldorf, Germany, 24.08-29.08.2014, poster.
21. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Vibrations and reorientations of  $H_2O$  molecules and  $ReO_4^-$  anions and phase transition in  $[Ca(H_2O)_2](ReO_4)_2$* , 8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy ICAVS-8, A109 Material Science 1, 220-221, VIENNA, Austria, 12.07-17.07.2015, poster.
22. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, Anna Migdał-Mikuli, *Raman light scattering, infrared absorption and neutron scattering studies of the phase transition and reorientational dynamics of  $H_2O$  ligands and  $ClO_4^-$  anions in  $[Ca(H_2O)_4](ClO_4)_2$* , 8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy ICAVS-8, C052 Material Science 2, 586-587, VIENNA, Austria, 12.07-17.07.2015, poster.
23. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, *Crystal structure and  $NH_3$  dynamics in  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$  studied by neutron scattering methods*, Raman light scattering and infrared spectroscopies, VI European Conference on Neutron Scattering ECNS2015, 14, Zaragoza, Spain, 30.08 – 4.09.2015, poster.
24. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Phase transition, structural changes and  $H_2O$  reorientational motion in  $[Ca(H_2O)_2](ReO_4)_2$  studied by neutron scattering methods*, International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 117-118, Dubna, Moscow region, Russia, 11.10-15.10.2015, poster.
25. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, *Phase transitions, crystal structure and dynamics of  $NH_3$  ligands and  $XO_4$  anions in  $[M(NH_3)_{4,6}](XO_4)_2$  compounds,  $M=Zn, Cd, X = Cl, Re$* , 18<sup>th</sup> International Seminar on Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter Poznań - May 12-14.2016, współautor referatu na zaproszenie.
26. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Thermal properties, phase transition and vibrational dynamics of polycrystalline  $[Ca(H_2O)_2](ReO_4)_2$* , XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16 – 23 September, 2016 Saint-Petersburg, Russia, poster PS1.07.
27. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał Mikuli, E. Mikuli, *Struktura krystaliczna, przejście fazowe i właściwości termiczne związku koordynacyjnego  $[Mn(H_2O)_2](ReO_4)_2$* , P22, 85, III Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 07.12.-09.12.2016 Kraków, poster.

28. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał Mikuli, *Raman light scattering and infrared absorption studies of the phase transition and reorientational dynamics of H<sub>2</sub>O ligands and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions in [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, PP20, 521, International Conference CSI XL Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, CSI XL-Pisa 2017, 11.06-16.06.2017 Pisa, Italy, poster.
29. **J. Hetmańczyk**, Ł. Hetmańczyk, *Changes of crystal structure, ligand and anion dynamics in [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> studied by IR, RS and neutron scattering methods*, International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 57-58, Dubna, Moscow region, Russia, 09.10-12.10.2017, **komunikat**.
30. Ł. Hetmańczyk, **J. Hetmańczyk**, *Complementary studies of thermal and vibrational properties of [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", P70, 196-197, Dubna, Moscow region, Russia, 09.10-12.10.2017, poster.

## 8.2. Projekty badawcze (zakończone, realizowane)

- Złożony wniosek o finansowanie projektu badawczego własnego nr N N204 027638 w ramach 38 konkursu projektów badawczych pt. „Właściwości termiczne i polimorfizm fazowy nowych kryształów mezomorficznych oraz kryształów koordynacyjnych z dynamicznym orientacyjnym nieuporządkowaniem”. Decyzją Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr 0276/B/H03/2009/38 z dnia 14 stycznia 2010 r wniosek nie został zaklasyfikowany do finansowania.
1. Grant badawczy Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ w Dubnej i Dyrekcji ZIBJ z dnia 26.04.2012. Nr 235, p.9 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials and novel iodonium photoinitiators for cationic polymerization”; temat grantu 04-4-1069-2009/2014; wykonawca.
  2. Grant badawczy (kontynuacja) Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ z Dyrekcją ZIBJ z dnia 11.02.2013 Nr 61 p.9 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials and novel iodonium photoinitiators for cationic polymerization”; temat grantu 04-4-1069-2009/2014; wykonawca.
  3. Grant badawczy Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ w Dubnej i Dyrekcji ZIBJ z dnia 25.02.2014. Nr 118, p.7 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic materials”; temat grantu 04-4-1069-2009/2014; wykonawca.
  4. Program badawczy (kontynuacja) Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ z Dyrekcją ZIBJ z dnia 27.01.2015 Nr 45 p.17 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials”; temat grantu 04-4-1121-2015/2017; wykonawca.

5. Grant badawczy Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ w Dubnej i Dyrekcji ZIBJ z dnia 27.01.2015. Nr 44, p.8 „Создание химической лаборатории для синтеза новых кристаллических материалов и наноматериалов”; temat grantu 04-4-1121-2015/2017, wykonawca.
6. Grant badawczy Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds. ZIBJ w Dubnej i Dyrekcji ZIBJ z dnia 27.01.2015. Nr 44, p.15 „Создание химической лаборатории для синтеза новых кристаллических материалов и наноматериалов”; temat grantu 04-4-1121-2015/2017; wykonawca.
7. Program badawczy (kontynuacja) Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds ZIBJ z Dyrekcją ZIBJ z dnia 22.01.2016 Nr 47 p.18 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials”; temat grantu 04-4-1121-2015/2017; wykonawca.
8. Program badawczy (kontynuacja) Pełnomocnego Przedstawiciela Rządu RP ds ZIBJ z Dyrekcją ZIBJ z dnia 07.06.2017 Nr 389 p.20 „Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials”; temat grantu 04-4-1121-2015/2017; wykonawca.
9. Grant ICM – Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling Warsaw, G58-22 “Studies of the structure, phase transitions and dynamics in the series of inorganic phase change materials”, **kierownik**.
10. **Grant Narodowego Centrum Nauki – MINIATURA** „Badania Przemian fazowych, struktury, dynamiki reorientacyjnej i wibracyjnej w nieorganicznym związku kompleksowym  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  metodami analizy termicznej (DSC), dyfrakcji (ND, XRD), spektroskopii oscylacyjnej (IR, RS) i neutronowej (IINS/QENS). Numer umowy o finansowanie: DEC-2017/01/X/ST4/00920, numer elementu PSP:K/MNT/000017, **kierownik**.

### 8.3. Zaakceptowane wnioski na pomiary neutronowe na spektrometrze NERA

**Jestem głównym wnioskodawcą 7 wniosków o przyznanie czasu pomiarowego na wiązce neutronów na spektrometrze NERA przy reaktorze IBR-2.**

1. Phase transition, structural changes and  $\text{NH}_3$  reorientational motions in  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{XY}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cd}$ ;  $\text{XY}_4=\text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ) studied by neutron scattering methods, 2012-01-10-13-43-17, przyznany czas na wiązce: 5 dni, współwnioskodawca.
2. Crystal structure and molecular dynamics in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ , 2012-11-01-10-37-42, przyznany czas na wiązce: 3 dni, współwnioskodawca.
3. Phase transition, structural changes and  $\text{H}_2\text{O}$  reorientational motion in  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  studied by neutron scattering methods, 2012-11-01-12-04-34, przyznany czas na wiązce: 3 dni, główny wnioskodawca.

4. Crystal structure and NH<sub>3</sub> reorientational motions in [Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2013-04-26-14-25-31, przyznany czas na wiązce: 6 dni, główny wnioskodawca.
5. Low temperature dynamics of water molecules and phase transition in [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2014-04-10-11-17-06, przyznany czas na wiązce: 6 dni, główny wnioskodawca.
6. Low temperature vibration dynamics in [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2014-04-15-19-15-53, przyznany czas na wiązce: 6 dni, współwnioskodawca.
7. Neutron spectroscopy of crystalline, deuterated and glassy tetraaquacalcium nitrate(V) and theoretical (DFT) calculations, 2014-10-15-22-40-57, przyznany czas na wiązce: 5,5 dni, główny wnioskodawca.
8. Neutron scattering studies of the phase transition and reorientational dynamics of H<sub>2</sub>O ligands in [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2015-10-15-12-34-53, przyznany czas na wiązce: 5 dni, główny wnioskodawca.
9. Dynamics of water molecules and phase transition in [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2015-10-5-13-07-10, przyznany czas na wiązce: 4 dni, współwnioskodawca.
10. Dynamics of tetramethylurea (TMU) ligands in complexes of Zn and Cd and tetrahedral ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion, 2016-10-14-21-03-27, przyznany czas na wiązce: 4 dni współwnioskodawca.
11. Dynamics of water molecules and phase transition in [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2016-10-14-21-07-30, przyznany czas na wiązce: 4 dni, główny wnioskodawca.
12. Dynamics of water molecules, structure and phase transition in [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2017-10-15-21-48-40, przyznany czas na wiązce: 5 dni, główny wnioskodawca.
13. Dynamics of trimethylamine (TMA) ligands in complexes of Zn and Cd and tetrahedral ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion, 2017-10-15-22-07-02, przyznany czas na wiązce: 3 dni, współwnioskodawca.

#### 8.4. Recenzje artykułów naukowych

Od roku 2012 na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie JCR wykonałam 17 recenzji artykułów naukowych:

- ✓ Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1 artykuł
- ✓ Thermochemica Acta, 1 artykuł
- ✓ Journal of Molecular Structure, 4 artykuły
- ✓ Journal: Journal of Molecular Liquids, 1 artykuł
- ✓ Spectrochimica Acta Part A, 3 artykuły
- ✓ Journal of Nuclear Materials, 2 artykuły
- ✓ Journal of Coordination Chemistry, 1 artykuł
- ✓ Vibrational Spectroscopy, 2 artykuły
- ✓ Contributions (*Macedonian Academy of Sciences and Arts - Section of Natural, Mathematical and Biotechnical Sciences*), 1 artykuł
- ✓ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1 artykuł

## 8.5. Współpraca naukowa

- Wydział Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu
- Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie
- Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie
- Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej, Laboratorium Fizyki Neutronowej im. I.M. Franka, grupa nieelastycznego rozpraszania neutronów (NERA)
- Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
- Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytet Warszawski
- Wydziałowe Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego, Wydział Chemii UW

## 9. Działalność dydaktyczna

### 9.1. Prowadzone zajęcia dydaktyczne

- ♦ Podstawy chemii z elementami chemii fizycznej, kierunek Biofizyka, laboratorium i ćwiczenia rachunkowe
- ♦ Spektroskopia molekularna, kierunek Chemia, laboratorium
- ♦ Chemia ogólna i nieorganiczna, kierunek Biologia
- ♦ Chemia ogólna i nieorganiczna, kierunek Ochrona Środowiska
- ♦ Metodyka nauczania chemii
- ♦ Dydaktyka chemii I
- ♦ Dydaktyka Chemii II
- ♦ Dydaktyka chemii A, kierunek Chemia
- ♦ Dydaktyka Chemii B, kierunek Chemia

### 9.2. Opieka i promotorstwo prac studenckich

#### Opieka nad pracą magisterską:

Małgorzata Pagacz „Odczyn, przewodnictwo właściwe oraz właściwości fizykochemiczne gleb leśnych na terenie Nadleśnictwa Gorlice”, 2009, promotor dr hab. Anna Migdał-Mikuli.

#### Opieka naukowa nad studentami poza Wydziałem Chemii UJ

W latach 2012 i 2013 opiekowałam się naukowo dwoma studentami, którzy odbywali miesięczne praktyki w ramach międzynarodowych Letnich Praktyk Studenckich w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej. Pod moim kierownictwem zrealizowane zostały dwa projekty naukowe, które były następnie prezentowane (w języku angielskim) na zakończenie praktyk:

- \* 1 – 22 lipca 2012; Kamil Goc “Molecular reorientation in triaquabarium chlorate(VII)”; AGH Kraków, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego



- ✘ 7 – 28 lipca 2013; Michał Bobruk, “Crystal structure, vibrations and reorientations of H<sub>2</sub>O molecules in [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>]”; Wydział Chemii UJ.

### Praca magisterska 2017/2018 (w trakcie)

2017/2018; Katarzyna Gąssowska, "Badanie dynamiki wody w związku [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> metodami analizy termicznej (DSC, TG) oraz spektroskopii oscylacyjnej (IR, RS, IINS)".

### 9.3. Pozostała działalność dydaktyczna

1. Opracowywanie konspektów lekcji chemii i materiałów edukacyjnych;
2. Ekspert Komisji Stypendialnej oceniającej wnioski o przyznanie stypendium w ramach projektu „Doctus – Małopolski fundusz stypendialny dla doktorantów” w ramach PO KL Priorytet VIII Regionalne kadry gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałanie 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji. Ocena merytoryczna i recenzje wniosków o 2010/2011 (6 wniosków) i 2011/2012 (6 wniosków);
3. Wdrażanie nowego programu ćwiczeń laboratoryjnych z chemii ogólnej z elementami chemii fizycznej dla kierunku biofizyka (w latach 2010-2012);
4. Czynny udział w kształceniu polskich studentów odbywających miesięczne praktyki w ramach międzynarodowych Letnich Praktyk Studenckich w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej;
5. Opracowanie Skryptu dla studentów oraz pracowników naukowych, do opracowywania wyników uzyskanych z pomiarów dyfrakcji neutronów na spektrometrze NERA (zainstalowanym przy reaktorze IBr-2) w programie NuVis (dr hab. J. Krawczyk);
6. Udział w prezentacji stanowiska pomiarowego „Polskiej Grupy Neutronowej” przy spektrometrze neutronowym NERA w ZIBJ dla uczestników Letniej Szkoły dla Polskich Nauczycieli Fizyki 22.06 – 30.06.2013 r;
7. Uczestnictwo w przygotowaniu fakultatywnego wykładu z historii chemii dla studentów studiów I i II stopnia Chemii i Ochrony Środowiska

### 10. Działalność organizacyjna

- Uczestnictwo w przygotowaniu projektu dotyczącego zakupu próżniowego spektrometru do środkowej i dalszej podczerwieni *Bruker Vertex 70v*, z kriostatem, kompresorem helowym i prasą hydrauliczną, w ramach projektu "Badanie układów w skali atomowej: nauki ścisłe dla innowacyjnej gospodarki (ATOMIN) POIG.02.01.00-12-023/08"
- Członek Komitetu Organizacyjnego Wojewódzkiego Konkurs Wiedzy Chemicznej organizowanego przez Zakład Dydaktyki Chemii oraz Fundację PRO CHEMIA przy Wydziale Chemii UJ
  - Od 2015 roku do chwili obecnej – członek zespołu oceniającego prace uczestników Wojewódzkiego Konkursu Wiedzy Chemicznej.
  - od 2015 roku jeden z autorów zadań do konkursu (klasa II i III LO)

## Joanna Hetmańczyk, Autoreferat w języku polskim

Członek Komitetu Organizacyjnego sesji naukowych dla nauczycieli organizowanych przez Zakład Dydaktyki Chemii UJ oraz Sekcję Dydaktyczną Polskiego Towarzystwa Chemicznego

- Udział w organizacji XI Festiwalu Nauki w Krakowie w 2011;
- Członek Komitetu Organizacyjnego I Ogólnopolskiego Forum Młodych Chemików, 2011;
- Od 2012 roku do chwili obecnej – członek zespołu oceniającego prace uczestników olimpiady chemicznej;
- Pomoc przy organizacji próbnej matury z chemii z UJ i „Dziennikiem Polskim” 2017;
- Poprawa zadań uczniów podczas Wrześniowej Diagnozy Maturalnej 2017 organizowanej przez Wydział Chemii UJ.

Joanna Hetmańczyk