

УДК 543.424

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОР В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА И ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ, ОСНОВАННЫХ НА ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

© Н. В. Слюсаренко¹, И. Д. Юшина², Е. А. Слюсарева¹,
Е. В. Головкина³, С. Н. Крылова³, А. Н. Втюрин³, А. С. Крылов³

¹Сибирский федеральный университет,
660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79

²Южно-Уральский государственный университет,
454080, г. Челябинск, ул. Ленина, 76

³Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/38
E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Предложен метод определения ориентации направления пор в металлоорганических каркасных структурах по спектрам поляризованного комбинационного рассеяния света. В методе используется чувствительность интенсивности линий комбинационного рассеяния света к геометрии распространения в кристалле. Работоспособность метода показана на кристаллах DUT-8 (Ni, Co). Интерпретация полученных результатов выполнена на основе анализа симметрии и направления колебаний в рамках периодических вычислений теории функционала электронной плотности. Одновременный подход позволил описать колебания и найти главную ориентацию кристалла, коллинеарную направлению пор. Знание ориентации пор необходимо для задач адсорбции и конструирования сложных многокомпонентных материалов на базе металлоорганических каркасных соединений.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, металлоорганические каркасные соединения, ориентация пор, теория функционала электронной плотности.

DOI: 10.15372/AUT20230605

EDN: MZBZTW

Введение. Поляризованные измерения широко используются для изучения анизотропных веществ, особенно для двумерных материалов [1–3]. Кроме того, поляризационная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) может выявить кристаллографическую ориентацию [4], распределение ориентации молекул [5, 6] и азимутальный угол материалов в трёх измерениях [2]. Значительный успех уже достигнут для слоёв MoS₂ [7], WTe₂ [4], графена [8] и изолированных нанотрубок [9]. Многие современные функциональные материалы, такие как оптические кристаллы [10], металлоорганические каркасы (МОК) [11], также являются анизотропными, поэтому их физические свойства иногда существенно зависят от ориентации конкретного кристалла. В некоторых случаях ориентация кристаллов может быть определена на основе рентгеновской дифракции. Но для малых размеров кристаллов (менее 0,1 мм) такие измерения можно проводить только с использованием сильных синхротронных источников, что зачастую необходимо для исследований металлоорганических каркасов.

Металлоорганические каркасы представляют собой перспективный класс гибридных материалов с упорядоченной структурой, состоящих из ионов/кластеров металлов и органических линкеров [12]. Благодаря пористой структуре этот класс композитов используется для адсорбции [13] и разделения газов [14], катализа [15], накопления энергии [16],

систем доставки лекарств [17] и других приложений. Для некоторых МОК [18–20] характерны структурные переходы, связанные с изменением пористости в ответ на внешние воздействия. Одним из таких гибких металлоорганических каркасов является соединение DUT-8 (Ni) (DUT, Dresden University of Technology — Дрезденский технологический университет; $\text{Ni}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})$, ndc — 2,6-нафталиндикарбоксилат, dabco — 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) [21]. Исследование спектров комбинационного рассеяния света на этом МОК показывает существенное различие в низкочастотной области открытой и закрытой фаз DUT-8 (Ni) [22]. На переход из фазы с закрытыми порами в фазу с открытыми порами в DUT-8 (Ni) влияют размер и морфология [23], температура [24], проникновение газов [25, 26], повышение гидростатического давления [27]. Для DUT-8 (Ni) была выполнена также частичная замена ионов Ni ионами Co [28].

Однако в некоторых приложениях требуется правильная ориентация кристаллитов, чтобы канал поры был доступен для молекул газа. Малый размер кристаллов и низкая интенсивность дифракции требуют проведения синхротронных исследований для таких измерений морфологии кристаллов и правильной ориентации. Однако выполнение экспериментов спектроскопии КРС может частично решить эту задачу при очень малых размерах кристаллов с различной ориентацией поляризации падающего и рассеянного света, а также в сочетании с вращением кристалла. Вышеупомянутая процедура в сочетании с расчётом, основанным на теории функционала электронной плотности (ТФП) активных мод комбинационного рассеяния, и соответствующей интерпретацией может выявить направление пор в разных кристаллитах. В этой работе мы демонстрируем результаты такого подхода для кристаллов DUT-8 (Ni, Co) в открытой и закрытой фазах. Особенность данной работы связана с возможностью фазового перехода открытые/закрытые поры в каркасе DUT-8 (Ni, Co), поэтому здесь демонстрируются результаты такого подхода в обеих фазах кристаллов DUT-8 (Ni, Co).

Эксперимент. Синтез, кристаллическую структуру и химическую характеристику кристаллов DUT-8 (Ni, Co) можно найти в работе [26].

Спектры КРС получены в геометрии обратного рассеяния на тройном спектрометре Horiba Jobin-Yvon T64000 (Horiba, Франция), работающем в режиме вычитания дисперсии. В качестве источника возбуждения спектра использовался твердотельный непрерывный одномодовый лазер видимого диапазона Spectra-Physics Excelsior-532-300 (США) с диодной накачкой 532 нм и мощностью 5 мВт на образце. Падающий лазерный пучок фокусировался на образец через объектив Olympus MPlan 50 с числовой апертурой $N.A. = 0,75$ и рабочим расстоянием 1 мм. Тот же объектив собирал рассеянный свет.

Геометрическая конфигурация эксперимента для образца МОК со случайной кристаллической плоскостью показана на рис. 1.

Слева для закрытой и справа для открытой фаз указаны предположительные фрагменты кристаллической упаковки, ориентированные вдоль длинной морфологической оси игольчатого кристалла.

Проведены две серии экспериментов с параллельной и перекрёстно-параллельной поляризациями падающего и рассеянного излучений для изучения угловой зависимости интенсивностей линий спектров КРС. Смещение точки падения возбуждающего излучения всегда находилось в пределах окружности диаметром 3 мкм при полном обороте на 2π . Полное вращение имеют 60 точек измерения с шагом $\pi/30$.

В эксперименте использовался монокристалльный образец, ориентированный вдоль длинной оси кристалла игольчатой формы с линейными размерами кристалла порядка 70–100 мкм. Направление кристаллографических осей для данного кристалла неизвестно. При анализе в лабораторной системе координат, отличной от кристаллографической поворотами на углы Эйлера, можно провести следующие преобразования.

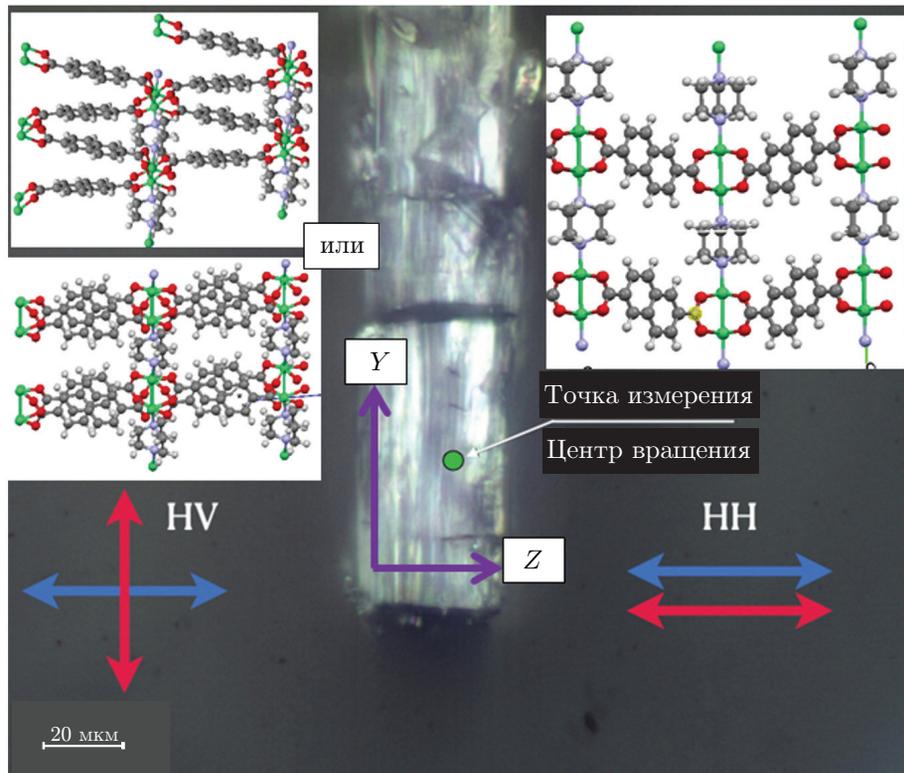


Рис. 1. Фотография исследуемого кристалла. Поляризация возбуждающего лазерного луча отмечена синей стрелкой. Поляризация рассеянного света отмечена красной стрелкой. Зелёная точка — точка измерения и центр вращения. Фрагмент кристаллической структуры в правой верхней части рисунка соответствует фазе с открытыми порами, а в левой верхней части — фазе с закрытыми порами в начальной точке измерения при вертикальной ориентации игольчатого кристалла. Кристаллические структуры незамещённого образца DUT-8 (Ni) были взяты в качестве примера, так как эти структуры рассматривались для квантово-химического моделирования

Относительная интенсивность мод КРС может быть представлена как

$$I \sim (e_i R e_s)^2,$$

где I — интенсивность комбинационного рассеяния; R — тензор КРС; e_i и e_s — поляризованные единичные векторы падающего и рассеянного света [29–31].

Параллельные конфигурации e_i и e_s в декартовых координатах можно определить как $e_i = (0, 1, 0)$, $e_s = (0, 1, 0)$; e_s в кроссконфигурации в декартовых координатах можно найти как $e_s = (1, 0, 0)$.

Принимая во внимание матрицу Эйлера Φ_{xyz} и обратную ей матрицу Φ_{Rxyz} , которая преобразует координаты кристалла в экспериментальные, тензор комбинационного рассеяния определяется выражением

$$R_{xyz} = \Phi_{xyz} R \Phi_{Rxyz}.$$

Расчёт. Численные расчёты в рамках периодических граничных условий проводились по программе CRYSTAL17 [32]. Рассмотрены кристаллические структуры с откры-

тыми и закрытыми порами незамещённого DUT-8 (Ni). Необходимо было пренебречь влиянием атомов Co, поскольку спектры обоих веществ демонстрируют сходное положение полос [26].

Оптимизацию атомных позиций (DFT/V3LYP) с фиксированными параметрами ячейки проводили с использованием базисного набора 6-311G для атомов C, H, N, O и TZVP для атомов Ni. Выборка K-точки была сделана с помощью сетки Монкхорста — Пака $4 \times 4 \times 4$. Критерии усечения для биэлектронных интегралов были установлены следующие: порог перекрытия для кулоновских интегралов и обменных интегралов Хартри — Фока равен 10^{-8} а. е., порог проникновения для кулоновских интегралов равен 10^{-8} а. е., первый и второй критерии псевдоперекрытия равны 10^{-8} и 10^{-16} а. е. соответственно, эти значения выше значений по умолчанию в целях повышения качества расчётов. Положения активных в КРС мод рассчитывались в соответствии с методологией Кона — Шэма с парными возмущениями. В матрице Гессе в форме с закрытыми порами отрицательных мод не наблюдалось, но для формы с открытыми порами были получены две отрицательные моды (23 и 8 см^{-1}) из-за начального беспорядка в экспериментальной кристаллической структуре при отсутствии в порах молекул растворителя. Вследствие беспорядка в структуре с открытыми порами была понижена симметрия кристалла до пространственной группы P1, что привело к 132 независимым атомам в элементарной ячейке. Поляризованные данные КРС были получены для направлений xx , xy , xz , yy , yz и zz для обеих фаз. В этих направлениях проанализирован тензор поляризуемости, а также интенсивность мод.

Метод определения ориентации пор металлоорганического каркаса основан на работе [4]. Все линии поляризованных спектров КРС, измеренные в геометриях HH и HV, были проанализированы аналогичным образом и подогнаны функцией Лоренца, угловые зависимости интенсивностей линий строились в полярной системе координат. Сложные линии разлагались на составляющие также с помощью функции Лоренца. На основании полученных угловых зависимостей интенсивностей были определены линии, для которых полярные диаграммы имеют вид «двухлепестковых» диаграмм. Далее были выбраны пары линий с противоположной ориентацией «двухлепестковых» диаграмм и найдены отношения интенсивностей линий в зависимости от вращения макрокристалла. По соотношению интенсивностей соответствующих линий можно было оценить кристаллографическую ориентацию макрокристалла.

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены избранные результаты поляризационных спектров комбинационного рассеяния для DUT-8 (Ni) с 25-процентным замещением ионами Co.

Учитываются две различные поляризации: параллельная и перекрёстная, а также две фазы с открытыми и закрытыми порами. Такое разнообразие данных позволило выявить несколько наблюдений, которые становятся заметными только при переходе к поляризованным спектрам. С одной стороны, только в поляризованных спектрах КРС ориентированных кристаллов наблюдается отчётливое противофазное поведение полос, соответствующих линкерам и колебаниям dabco , ориентированным ортогонально друг другу в кристаллической структуре фазы с открытыми порами. С другой стороны, хорошо видно, что частичная замена атомов никеля кобальтом для большинства линий не приводит к достоверно регистрируемому изменению положения линий (анализ основан на ранее выполненной детальной характеристике спектров чистых DUT-8 (Ni) в разных условиях [22, 27]).

Ранее было показано, что теоретические спектры хорошо согласуются с неполяризованными данными КРС [27], однако в представленной работе этот анализ применяется к поляризованным данным для ориентированных кристаллов в попытке поставить в прямое соответствие тенденции изменения интенсивности по отношению к разным направлениям внутри экспериментального и моделируемого кристаллов (рис. 3).

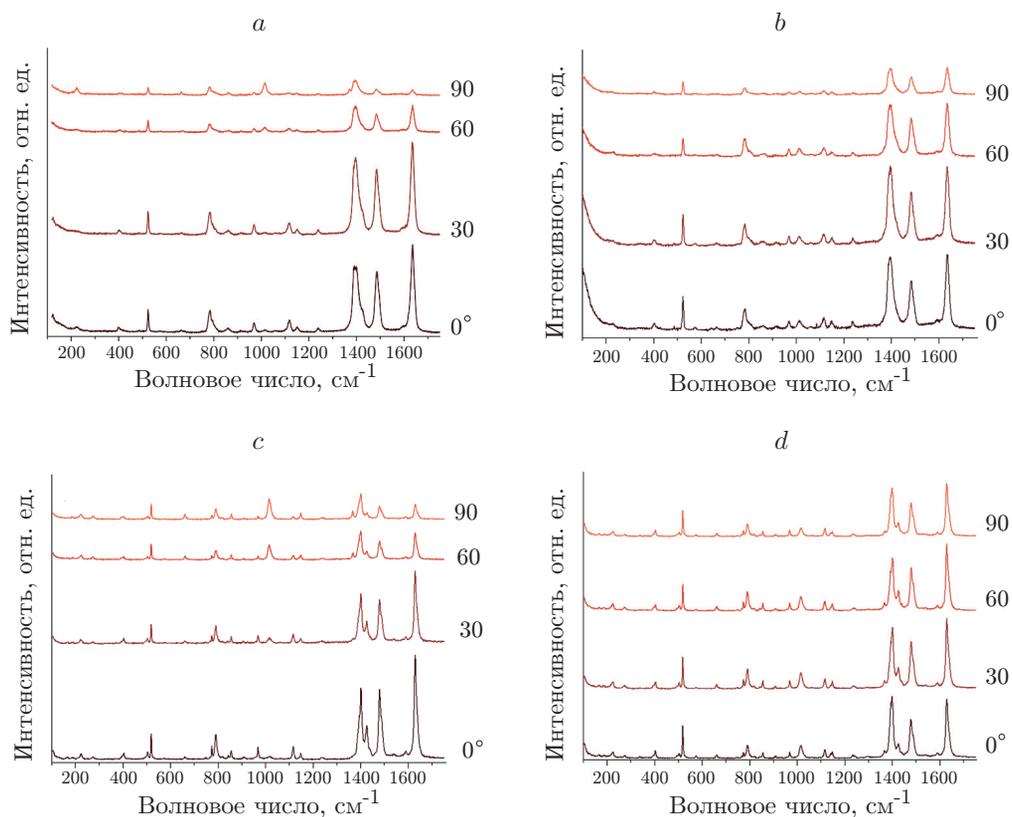


Рис. 2. Поляризованные спектры КРС для DUT-8 (Ni, Co): в фазе с открытыми порами (*a*, *b*) и фазе с закрытыми порами (*c*, *d*) для параллельной поляризации НН падающего и рассеянного света относительно ориентации кристалла (*a*, *c*) и скрещённая поляризация НВ (*b*, *d*)

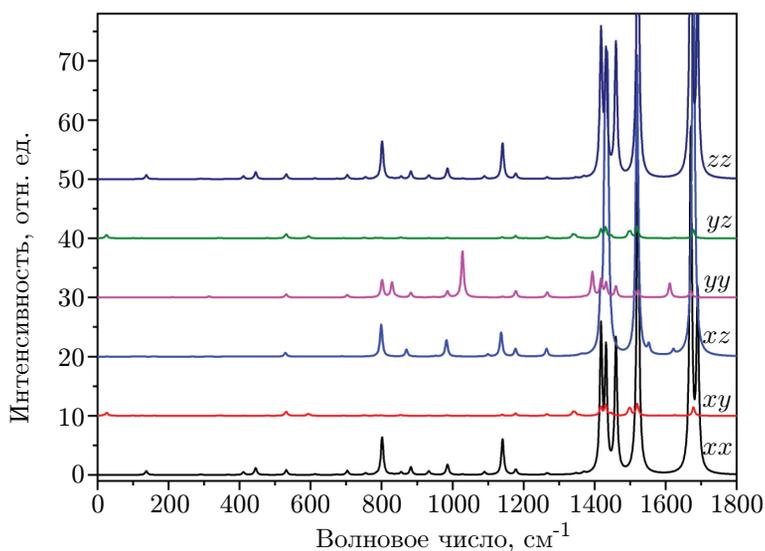


Рис. 3. Вычисленные спектры КРС соединения DUT-8 (Ni) с открытыми порами в направлениях *xx*, *xy*, *xz*, *yy*, *yz*, *zz*

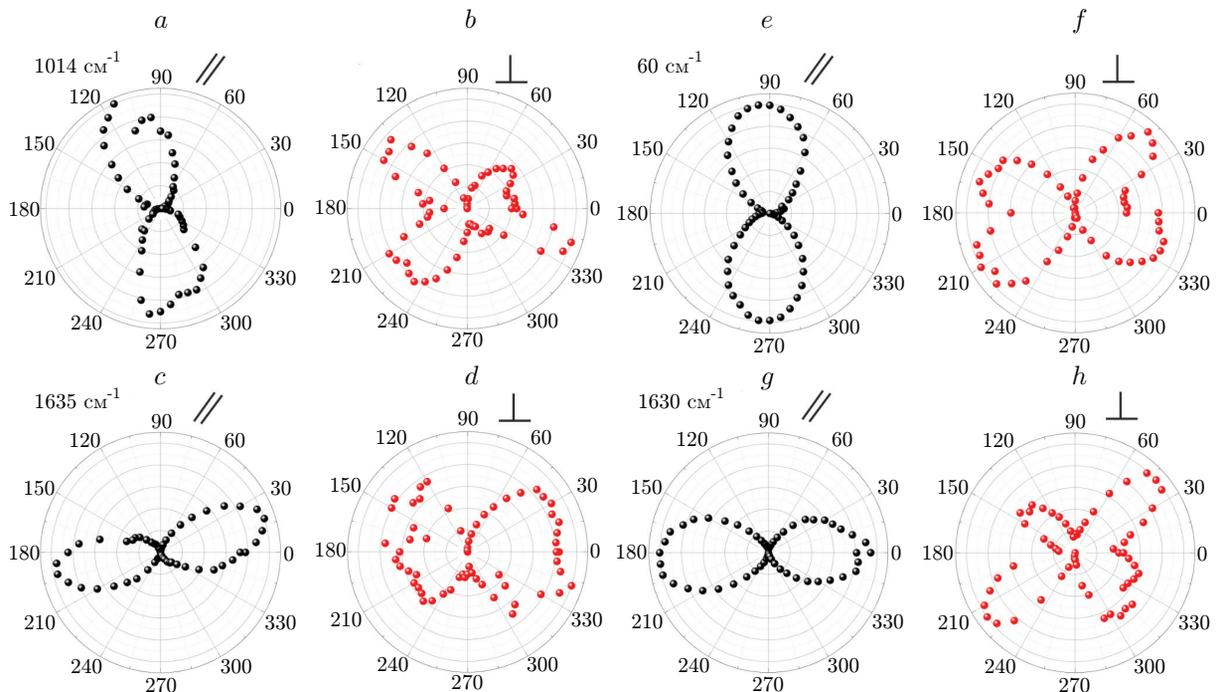


Рис. 4. Угловые зависимости интенсивностей линий относительно вращения кристалла для фазы с открытыми порами: линия 1014 см^{-1} (*a, b*) и 1635 см^{-1} (*c, d*) для параллельной (*a, c*) и скрещённой поляризаций (*b, d*) в полярной системе координат

Для обеих фаз как в эксперименте, так и в расчётах интенсивность полос и мод в кросс-поляризованном режиме ниже, чем в соответствующем параллельном. Наиболее заметное различие интенсивностей полос и мод различных направлений наблюдается для фазы с открытыми порами, что связано с особенностями её кристаллической структуры.

Проанализируем угловые зависимости поляризованных спектров КРС фазы с открытыми порами в полярной системе координат. Всего для этого этапа аппроксимировано несколько линий. В параллельной поляризации только одна линия 1014 см^{-1} демонстрирует характерное вертикальное распределение интенсивностей (рис. 4, *a*). Горизонтальная форма наблюдалась у линий 1115 , 1485 и 1635 см^{-1} . Все остальные проанализированные линии имели четырёхлепестковую или даже более сложную форму. Перекрёстная поляризация HV привела к почти четырёхлепестковой форме всех линий, как это показано на рис. 4, *b, d* для линий 1014 и 1635 см^{-1} .

Согласно теоретическим расчётам и интерпретации, приведённым в [27], моды при 1014 , 1115 , 1485 и 1635 см^{-1} относятся к валентным колебаниям C-C во фрагменте *da*bc, колебаниям дельта C-H в ароматических линкерах, к валентным колебаниям C-C в линкерах и к удлинению связи C=O в карбоксильной группе линкеров соответственно. Хорошо видно, что в ориентациях *yy* и *zz* (и эквивалентном ему направлении *xx*) спектры хорошо разделяют приращения полос *da*bc (направление *yy*) и полос, соответствующих колебаниям ароматических линкеров (направление *zz*), расположенных ортогонально друг к другу согласно кристаллографической схеме и теоретическим данным (см. рис. 1). Таким образом, горизонтальная и вертикальная формы двухлепестковых кривых в экспериментальных данных в полярной системе координат и теоретических спектрах КРС в конкретных направлениях полностью согласуются друг с другом. Такая ортогональность в структуре кристалла и связанное с этим чёткое разделение приращений, принадлежа-

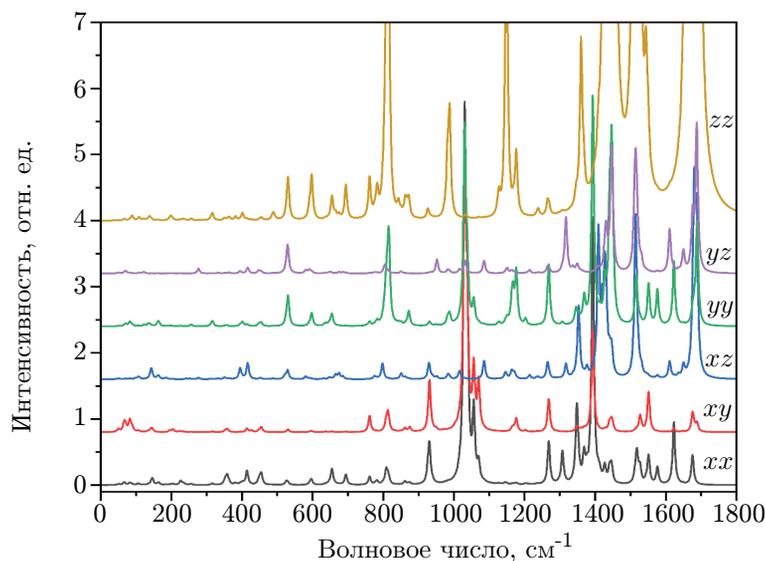


Рис. 5. Вычисленные спектры КРС соединения DUT-8 (Ni) с закрытыми порами в направлениях xx , xy , xz , yy , yz , zz

ских разным структурным единицам, даёт возможность использовать ратиометрический сигнал для условий ориентации кристалла относительно направления пор внутри него. Аналогично фазе с открытыми порами были проанализированы угловые зависимости данных интенсивностей линий для фазы с закрытыми порами (рис. 5).

Рассмотрен список из 21 спектральной линии, все из которых были интенсивными и легко аппроксимировались кривой Лоренца. Диаграммы в полярных координатах для параллельной поляризации представляют собой двух- или четырёхлепестковую форму. Однако только линии 60, 660 и 1014 см^{-1} демонстрируют вертикальную ориентацию распределения интенсивностей (см. рис. 5 для линии 60 см^{-1}), а 13 линий при 401, 503, 518, 774, 791, 968, 1116, 1392, 1401, 1426, 1480, 1489 и 1630 см^{-1} — горизонтальную ориентацию, как это показано на рис. 5 для строки 1630 см^{-1} . Остальные проанализированные линии характеризовались четырёхлепестковой формой. Перекрестная поляризация NV обычно приводила к четырёхлепестковой форме кривой, а в некоторых случаях не наблюдалось строгой зависимости интенсивностей линий от ориентации кристалла.

Согласно рассчитанным поляризованным спектрам комбинационного рассеяния наблюдается противофазное поведение интенсивностей полос, принадлежащих колебаниям ароматических линкеров и фрагментов дабсо, даже несмотря на то, что характерный мотив квадратной сетки для фазы с открытыми порами больше не существует в фазе с закрытыми порами. Наиболее интенсивным направлением для полос колебаний линкеров является zz , тогда как направления xx и yy почти одинаково интенсивны для валентных колебаний дабсо, наблюдаемых при 1030 см^{-1} в расчётных спектрах. Следует отметить, что в фазе с открытыми порами соотношение соответствующих интенсивностей линкеров по отношению к колебаниям дабсо менее заметно, чем в случае фазы с закрытыми порами, где колебания линкеров становятся ещё более интенсивными в направлении zz из-за ортогональности.

Ситуация усложняется, когда мы переходим в область малых волновых чисел. В [27] упоминалось, что трудно отнести точную расчётную моду к наиболее характерной экспериментальной полосе 60 см^{-1} , так как существует множество расчётных мод в области ниже 100 см^{-1} (51, 68, 82, 89 см^{-1}), но не было дано однозначного определения. Однако когда рассматриваем поляризованные экспериментальные данные, становится ясно, что

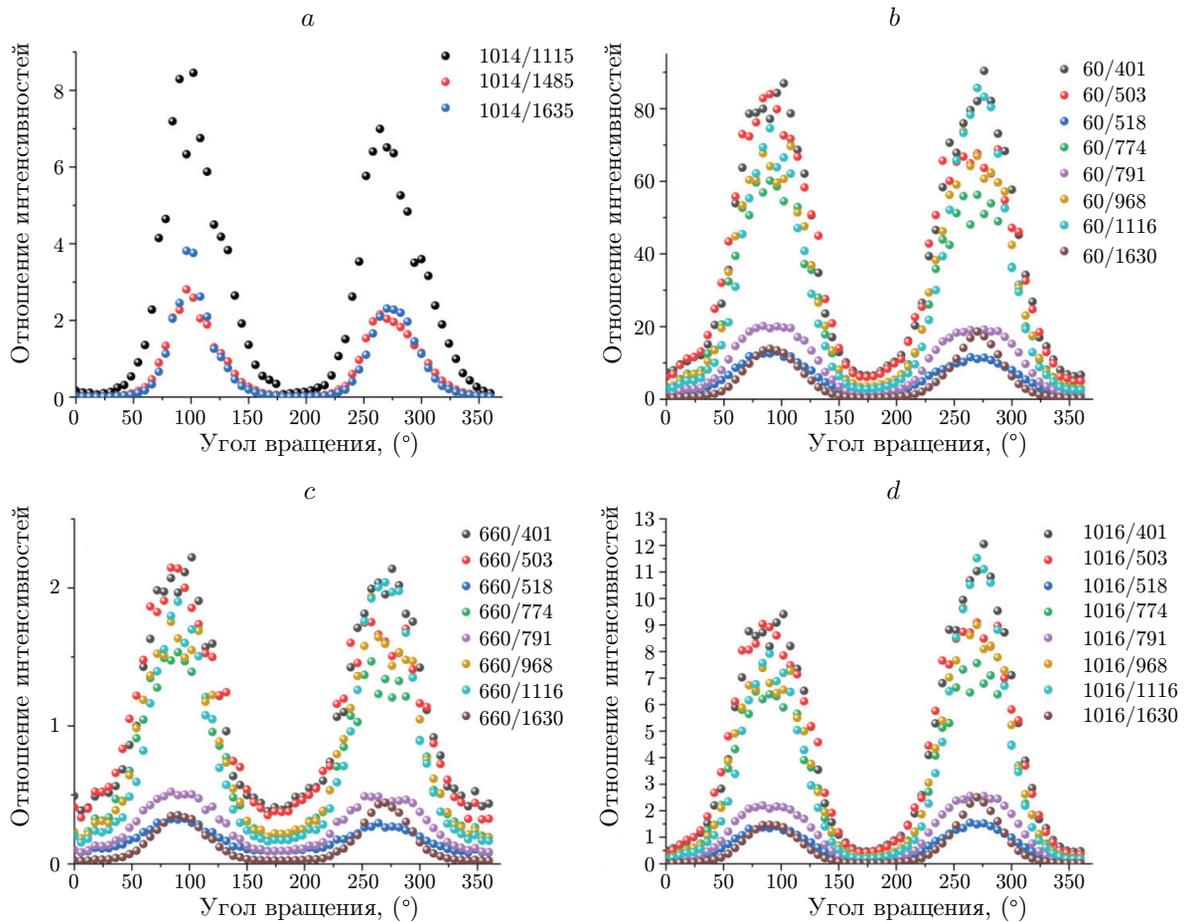


Рис. 6. Ратиометрический сигнал, рассчитанный как отношение интенсивностей линий: в фазе с открытыми порами (a) и фазе с закрытыми порами (b, c, d)

экспериментальная полоса 60 см^{-1} имеет ту же двухлепестковую форму и ориентацию, что и полоса при 1014 см^{-1} из-за растяжения *dabco*. Таким образом, опираясь на рис. 4, e, можно предположить, что искомая расчётная мода, с которой можно было бы прямо сопоставить экспериментальную полосу 60 см^{-1} , — это, скорее, полоса 51 см^{-1} , так как только эта мода демонстрирует чёткое противофазное поведение с полосами в направлении *zz* (см. рис. 3, синяя кривая). Таким образом, использование поляризованных спектров может не только решить задачи ориентации кристаллов относительно направления пор, но и существенно приблизить задачи отнесения полос в сложных случаях по множественным расчётным данным.

Выявленные различия полярных диаграмм для разных типов линий легли в основу ратиометрических соотношений для фазы с открытыми порами (рис. 6, a) и фазы с закрытыми порами (рис. 6, b–d). Для этих целей были рассчитаны отношения интенсивностей линий из первой группы к интенсивности линии из второй группы. Так как в фазе закрытых пор интенсивность линии 660 см^{-1} довольно низкая, то предпочтительным выбором является использование линий 60 и 1016 см^{-1} . Выбор линий из второй группы следует ограничить теми, которые не требуют разложения сложных кривых, так как это вносит возможные дополнительные ошибки в амплитуды линий. Таким образом, из 13 проанализированных можно выделить 8 линий: $401, 503, 518, 774, 791, 968, 1116$ и 1630 см^{-1} .

Линия около 1014 см^{-1} может быть использована как представитель первой группы линий, отнесённых к колебаниям *dabco* (эталон) как для закрытой, так и для открытой

формы пор, так как положение этой линии практически не изменяется, оно имеет высокую интенсивность и не зависит от окружения кристалла. В качестве линии сравнения для ратиометрического сигнала можно выбрать линии 1115–1116 и 1630–1635 см^{-1} , которые относятся к колебаниям Δ C–H и C=O связей соответственно согласно теоретическим расчётам. Эти полосы также практически идентичны в фазах с открытыми и закрытыми порами и не требуют дополнительного разложения сложных контуров при анализе интенсивности. Такой подход привёл к определению положения кристалла с точностью до $\pi/2$ в фазе с закрытыми порами по данным анализа интенсивности спектральных линий в поляризованных спектрах КРС в параллельной поляризации. Дополнительные исследования в фазе с открытыми порами позволили окончательно определить направление пор. Согласно исследованиям поры в DUT-8 (Ni, Co) в нашем эксперименте направлены вдоль оси Y (см. рис. 1). Однозначно удалось идентифицировать направление поры для открытой фазы в связи с эквивалентностью двух из трёх направлений в кристалле, в то время как для закрытой фазы из-за структурной близости мотивов в разных направлениях и неэквивалентности всех трёх направлений в кристалле установить однозначно направление пор не представляется возможным и на рис. 1 приведены две альтернативные ориентации.

Заключение. На основе поляризованных спектроскопических измерений комбинационного рассеяния света ориентированных кристаллов было показано, что в общем случае можно определить направление пор внутри кристалла благодаря ортогональности мотива. Рассмотрено специфическое противофазное поведение полос 1015 см^{-1} (колебания *dabco*) и 1630–1635 см^{-1} (колебания *линкер*ов), которое остаётся стабильным независимо от фазы с открытыми или закрытыми порами, что позволило выбрать серию линий, подходящую для построения ратиометрической модели сигнала. На основании этого было определено направление пор.

На базе детального сопоставления экспериментальных и теоретических данных в области малых волновых чисел мы решили отнести моду 51 см^{-1} к моде, соответствующей экспериментальной чувствительной к фазовому переходу полосе 60 см^{-1} . Проблема спектрального отнесения является существенной как в эксперименте, так и в теории, поскольку многочисленные атомы в элементарной ячейке порождают серии экспериментальных полос и расчётных мод, а ещё более сложный случай состоит в том, что многие из этих полос всё ещё сложны и их трудно аппроксимировать единичными кривыми Лоренца. Таким образом, комбинированный подход сравнения экспериментальных и теоретических, поляризованных и неполяризованных спектров, а также правильный выбор ратиометрических уравнений могут обеспечить взаимную проверку данных, правильное отнесение полос и идентификацию конкретных направлений в кристаллах и плёнках на их основе. Знание ориентации пор используется для реализации многих практически важных анизотропных свойств, таких как оптические, механические применения, требующие оптимальной ориентации кристаллов или плёнок.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (РЦНИ) (проект № 21-52-12018). Эксперименты выполнены в ЦКП Красноярского научного центра СО РАН.

Благодарность. Авторы благодарны Dr. Irena Senkowska за предоставленные образцы DUT-8 (Ni).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J., Lee J. U., Cheong H. Polarized Raman spectroscopy for studying two-dimensional materials // Journ. Phys.: Condensed Matter. 2020. **32**, N 34. P. 343001.

2. **Xu B., Mao N., Zhao Y. et al.** Polarized Raman spectroscopy for determining crystallographic orientation of low-dimensional materials // *The Journ. Phys. Chem. Lett.* 2021. **12**, N 31. P. 7442–7452.
3. **Pimenta M. A., Resende G. C., Ribeiro H. B. et al.** Polarized Raman spectroscopy in low-symmetry 2D materials: angle-resolved experiments and complex number tensor elements // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. **23**, N 48. P. 27103–27123.
4. **Song Q., Pan X., Wang H. et al.** The in-plane anisotropy of WTe₂ investigated by angle-dependent and polarized Raman spectroscopy // *Sci. Rep.* 2016. **6**, N 1. P. 1–9.
5. **Svenningsson L., Nordstierna L.** Polarized Raman spectroscopy strategy for molecular orientation of polymeric fibers with Raman tensors deviating from the molecular frame // *ACS Appl. Polymer Mater.* 2020. **2**, N 11. P. 4809–4813.
6. **Окотруб К. А., Зыкова В. А., Адищев С. В., Суровцев Н. В.** Определение ориентации фосфолипидных молекул в планарных структурах по спектрам комбинационного рассеяния света // *Автометрия.* 2019. **55**, № 5. С. 86–92. DOI: DOI: 10.15372/AUT20190512.
7. **Wang Y., Cong Ch., Qiu C., Yu T.** Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS₂ under uniaxial strain // *Small.* 2013. **9**, N 17. P. 2857–2861.
8. **Li Z., Young R., Kinloch I.** Quantitative determination of the spatial orientation of graphene by polarized Raman spectroscopy // *Carbon.* 2015. **88**. P. 215–224.
9. **Duesberg G. S., Loa I., Burghard M. et al.** Polarized Raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2000. **85**, N 25. P. 5436.
10. **Thyr J., Österlund L., Edvinsson T.** Polarized and non-polarized Raman spectroscopy of ZnO crystals: Method for determination of crystal growth and crystal plane orientation for nanomaterials // *Journ. Raman Spectroscopy.* 2021. **52**, N 8. P. 1395–1405.
11. **Liu X., Zhang L., Wang J.** Design strategies for MOF-derived porous functional materials: Preserving surfaces and nurturing pores // *Journ. Materiomics.* 2021. **7**, N 3. P. 440–459.
12. **Safaei M., Foroughi M., Ebrahimpoor N. et al.** A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2019. **118**. P. 401–425.
13. **Li Y., Yang R. T.** Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177 // *Langmuir.* 2007. **23**, N 26. P. 12937–12944.
14. **Qian Q., Asinger P., Lee M. et al.** MOF-based membranes for gas separations // *Chem. Rev.* 2020. **120**, N 16. P. 8161–8266.
15. **Wang Q., Astruc D.** State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis // *Chem. Rev.* 2019. **120**, N 2. P. 1438–1511.
16. **Baumann A. E., Burns D., Liu B., Thoi S.** Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices // *Communications Chemistry.* 2019. **2**, N 1. P. 86.
17. **Lawson H. D., Walton S. P., Chan C.** Metal-organic frameworks for drug delivery: A design perspective // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2021. **13**, N 6. P. 7004–7020.
18. **Schneemann A., Bon V., Schwedler. I. et al.** Flexible metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43**, N 16. P. 6062–6096.
19. **Li Y., Wang Y., Fan W., Sun D.** Flexible metal-organic frameworks for gas storage and separation // *Dalton Transactions.* 2022. **51**, N 12. P. 4608–4618.
20. **Yuan S., Zou L., Li H. et al.** Flexible zirconium metal-organic frameworks as bioinspired switchable catalysts // *Angewandte Chemie.* 2016. **128**, N 36. P. 10934–10938.
21. **Bon V., Klein N., Senkovska I. et al.** Exceptional adsorption-induced cluster and network deformation in the flexible metal-organic framework DUT-8 (Ni) observed by in situ X-ray diffraction and EXAFS // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**, N 26. P. 17471–17479.

22. Krylov A., Vtyurin A., Petkov P. et al. Raman spectroscopy studies of the terahertz vibrational modes of a DUT-8 (Ni) metal–organic framework // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**, N 47. P. 32099–32104.
23. Abylgazina L., Senkovska I., Engemann R. et al. Impact of crystal size and morphology on switchability characteristics in pillared-layer metal-organic framework DUT-8 (Ni) // *Frontiers in Chemistry*. 2021. **9**. P. 293.
24. Ehrling S., Senkovska I., Efimova A. et al. Temperature driven transformation of the flexible metal–organic framework DUT-8 (Ni) // *Chemistry – A European Journal*. 2022. **28**, N 55. P. e202201281.
25. Mendt M., Gutt F., Kavoozi N. et al. EPR insights into switchable and rigid derivatives of the metal–organic framework DUT-8 (Ni) by NO adsorption // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120**, N 26. P. 14246–14259.
26. Ehrling S., Senkovska I., Bon V. et al. Crystal size versus paddle wheel deformability: Selective gated adsorption transitions of the switchable metal–organic frameworks DUT-8 (Co) and DUT-8 (Ni) // *Journ. of Mater. Chem. A*. 2019. **7**, N 37. P. 21459–21475.
27. Krylov A., Yushina I., Slyusareva E. et al. Structural phase transitions in flexible DUT-8 (Ni) under high hydrostatic pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. **24**, N 6. P. 3788–3798.
28. Miura H., Bon V., Senkovska I. et al. Spatiotemporal design of the metal–organic framework DUT-8 (M) // *Adv. Mater.* 2023. **35**, N 8. P. 2207741.
29. Chang Y., He S., Sun M. et al. Angle-resolved intensity of in-axis/off-axis polarized micro-Raman spectroscopy for monocrystalline silicon // *Journ. Spectroscopy*. 2021. **2021**. P. 1–17.
30. Nafie L., Stein P., Franconi B., Peticolas W. et al. Angular dependence of Raman scattering intensity // *The Journal of Chemical Physics*. 1970. **52**, N 3. P. 1584–1588.
31. Choi Y., Kim K., Lim S. et al. Complete determination of the crystallographic orientation of ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) by polarized Raman spectroscopy // *Nanoscale Horizons*. 2020. **5**, N 2. P. 308–315.
32. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *Wiley Interdisciplinary Rev.: Computational Molecular Science*. 2018. **8**, N 4. P. e1360.

Поступила в редакцию 15.07.2023

После доработки 01.08.2023

Принята к публикации 02.08.2023
