

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Taikomosios elektrodinamikos ir
telekomunikacijų institutas

Laisvydas Giriūnas

HIBRIDINIO PEROVSKITO $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ STRUKTŪRINIO
FAZINIO VIRSMO BMR TYRIMAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos
studijų programa

Studentas

Laisvydas Giriūnas

Darbo vadovas

Dr. Vidmantas Kalendra

Instituto direktorius

Prof. Dr. Jonas Matukas

Vilnius 2020

Turinys

Įvadas	3
1 Struktūriniai faziniai virsmai	4
2 Hibridiniai švino halido perovskitai	6
2.1 Hibridiniai perovskitai	6
2.2 Švino halido perovskitai	6
2.3 Tyrimo objektas – $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$	7
3 Branduolių magnetinis rezonansas	10
3.1 Branduolio sąveika su magnetiniu lauku	10
3.2 Cheminis poslinkis	11
3.3 Branduolių įmagnetėjimas	13
3.4 Įmagnetėjimo sužadėjimas ir relaksacija	14
3.5 Impulsinis BMR eksperimentas	16
3.6 Sukininis hamiltonianas	18
3.6.1 Tiesioginis dipolinis ryšys	18
3.6.2 Cheminio poslinkio anizotropija	20
3.7 Sukimas magiškuoju kampu	23
4 Eksperimento metodika	26
5 Rezultatai ir jų aptarimas	27
5.1 ^1H BMR rezultatai	27
5.2 ^{207}Pb BMR rezultatai	29
Išvados	35
Literatūros sąrašas	36
Summary	40

Įvadas

Pastarajame dešimtmetyje išskirtinio mokslininkų bei industrijos dėmesio dėl potencialaus jų pritaikymo fotovoltinių prietaisų gamyboje sulaukė trimačiai švino halido perovskitai APbX_3 , kur A yra organinis arba šarminio metalo katijonas ir X – halogenas [1–4]. Šios junginių grupės saulės elementai jau gali siekti daugiau nei 20 % galios konversijos efektyvumą [4, 5]. Patys populiariausi švino halido perovskitai yra jodido ar bromido junginiai. Nors mažiau populiarūs švino chloridai turi per didelį draustinės juostos plotį viengubos *pn* sandūros elementams kurti, jie gali būti sėkmingai naudojami kitiems optoelektronikos taikymams, kaip ultravioletiniams šviestukams ar fotodetektoriams [6]. Norint suformuoti trimačius perovskitus, yra labai svarbu pasirinkti tinkamą A katijoną. Iš didelės įvairovės organinių ir neorganinių molekulių, iki šių metų trimates švino halidų struktūras buvo įmanoma suformuoti tik su metilamonio CH_3NH_3^+ , formamidinio $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2^+$ bei cezio Cs^+ katijonais [2, 3]. Tačiau šiais metais sėkmingai buvo susintetinti nauji trimačiai švino bromido bei švino chlorido perovskitai su metilhidrazinio $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ katijonais [7, 8].

Švino halido perovskituose dažnai stebimi struktūriniai faziniai virsmai, kurių metu kinta šių junginių fizikinės bei cheminės savybės [2, 3]. Šiose medžiagose faziniai virsmai dažnai yra stipriai susiję su katijonų dinamika. Dėl šios priežasties didelė dalis struktūrinių tyrimų yra paskirtų tirti šiuos junginius metodais, kurie yra jautrūs struktūriniams faziniams virsmams bei dinaminiam efektams [9–12]. Vienas iš šių metodų yra branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija [13].

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR) – tai spektroskopijos metodas, tiriantis medžiagoje esančių branduolių magnetinius momentus ir jų sąveiką su išoriniu magnetiniu lauku. Magnetinį momentą, arba branduolio sukinį, turi tik izotopai sudaryti iš nelyginio protonų ir neutronų skaičiaus [14, 15]. Didžioji dalis kristaluose esančių atomų turi bent vieną stabilų izotopą, kurį galima tirti naudojant BMR spektroskopiją. BMR jau praeityje buvo sėkmingai naudojamas tirti švino halido perovskitų struktūrinius pokyčius bei katijonų dinamiką [16–18].

Šio darbo tikslas yra pasitelkti ^1H ir ^{207}Pb kieto kūno BMR spektroskopiją siekiant iširti struktūrinį fazinį virsmą bei katijonų dinamiką naujame metilhidrazinio švino chlorido $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ perovskite.

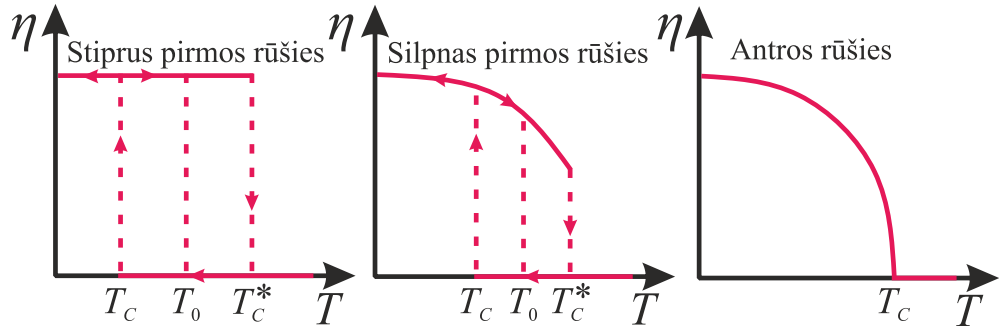
1 Struktūriniai faziniai virsmai

Didžioji dalis kietųjų kūnų gali egzistuoti keliose kristalinėse fazėse [19, 20]. Keičiant išorinius faktorius, kaip temperatūrą ar slėgį, galima pasiekti tam tikros fazės stabilumo ribą, kurią peržengus kristalas yra linkęs transformuotis į kitokią fazę vykstant vadinamajam struktūriniam faziniam virsmui. Tokio virsmo metu dažnai stebimi staigūs kristalinės simetrijos pokyčiai, fizikinių parametrų anomalijos bei tvarkos parametro η atsiradimas [21].

Pirmiausia, visi faziniai virsmai gali būti skirstomi į poslinkio bei tvarkos–netvarkos tipo. Pirmojo iš jų metu stebimas bendras dalies gardelės atomų poslinkis iš aukštos kristalinės simetrijos padėties. Tvarkos–netvarkos virsmo metu sistema pereina iš būsenos, kurioje dėl šiluminio jonų judėjimo struktūroje vyrauja dinaminė netvarka, į būseną, kurioje jonų judėjimas sumažėja arba dingsta ir dėl to kristale stebima toliasiėkė tvarka. Realybėje šis klasifikavimas yra idealistinis, nes didžioji dalis kristalų turi savybių, būdingų abiem tipams [20].

Eksperimentų metu fazinio virsmo aplinkoje stebimi tokių kristalo parametrų, kaip tūrio, šiluminės talpos ir dielektrinės skvarbos, anomalūs pokyčiai. Remiantis šių parametrų temperatūrine priklausomybe fazinio virsmo aplinkoje, vykstantys virsmai yra skirstomi į pirmos bei antros rūšies [20]. Bendru atveju, trūkus ir staigus kristalo parametrų pokytis rodo pirmos rūšies fazinį virsmą. Pirmos rūšies virsmas taip pat charakterizuojamas abiejų struktūrinių fazių sambūviu fazinio virsmo aplinkoje. Dėl šios priežasties pirmos rūšies faziniai virsmai pasižymi temperatūrine histereze. Antros rūšies fazinio virsmo metu plačiame temperatūros arba slėgio diapazone stebimas tolydus kristalo parametrų pokytis [21]. Antros rūšies virsmo metu fazės kartu egzistuoti negali. Silpnas pirmos rūšies fazinis virsmas turi savybių, artimų antros rūšies virsmui ir siaurą histerezę. Šios rūšies fazinis virsmas galėtų virsti antros rūšies pakeitus tokias išorines savybes, kaip slėgį [19].

Šiame skyriuje minimi eksperimentiniai parametrai siejasi su minėtuoju tvarkos parametru η . Bendru atveju, tvarkos parametras rodo, ar struktūrinė fazė yra simetriška ($\eta = 0$) ar nesimetriška ($\eta \neq 0$) [19]. Šio parametro temperatūrinė priklausomybė stipriam ir silpnam pirmos rūšies bei antros rūšies faziniams virsmams schematiškai pateikta 1 pav. Šiame paveiksle Kiuri temperatūra T_C žymi struktūrinio fazinio virsmo temperatūrą. Pirmos rūšies fazinio virsmo metu, η sparčiai šoka virsmo temperatūroje ir nesimetrinėje fazėje nepriklauso nuo temperatūros. Antros rūšies fazinis virsmas rodo tolydų η augimą. Silpnas pirmos rūšies fazinis virsmas taip pat vyksta šuoliškai, bet kartu stebima ir η temperatūrinė priklausomybė [19].



1 pav. Tvarkos parametro temperatūrinės priklausomybės schema pirmos rūšies (netolygiam) ir antros rūšies (tolygiam) faziniam virsmui. Abu pirmos rūšies virsmai vyksta T_0 temperatūroje, kuri yra tarp šiluminės histerezės ribų T_C ir T_C^* . Sukurta remiantis [19] šaltiniu.

Tvarkos parametro pokyčiui antros rūšies arba silpno pirmos rūšies fazinio virsmo metu aprašyti sėkmingai naudojama Landau fazinių virsmų teorija [21]. Šios teorijos esmė yra kristalo laisvosios energijos potencialo invariantiškumas bet kokiems simetrijos virsmams bei prielaida, jog norint sužadinti fizikinių parametrų anomalijas fazinio virsmo metu pakanka kristalo simetrijos pokyčio [21]. Tvarkos parametro η temperatūrinės priklausomybės išraiškai antros rūšies faziniam virsmui gauti, pirmiausia, reikia laisvosios energijos potencialą $\Phi(T, \eta)$ išskleisti eilute [19]:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \dots, \quad (1)$$

kur $\alpha, \gamma > 0$ ir $\beta < 0$ yra skleidimo koeficientai. Pusiausvyros būsenoje, laisvosios energijos potencialas turi būti minimalus. Minimumo sąlyga užrašoma kaip:

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\Phi(T, \eta) = 0. \quad (2)$$

I šią lygtį įsistačius 1 išraišką gaunama tvarkos parametro pusiausvyroji reikšmė η_0 :

$$\alpha(T - T_C)\eta_0 + \beta\eta_0^3 = 0 \quad (3)$$

Ši lygtis turi sprendinį $\eta_0 = 0$, atitinkantį aukštos temperatūros (AT) fazę $T > T_C$ ir $\eta \neq 0$ sprendinį, kuris atitinka žemos temperatūros (ŽT) fazę ($T < T_C$), ir yra išreiškiamas kaip:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\alpha(T_C - T)}{\beta}}. \quad (4)$$

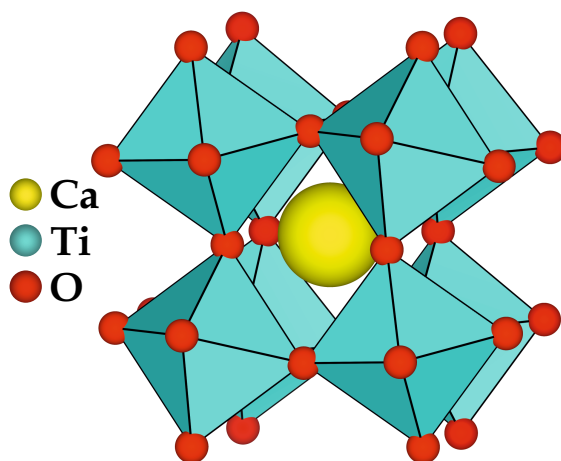
Kaip ir matoma 1 pav., antros rūšies fazinio virsmo metu tvarkos parametras ŽT (nesimetrinėje) fazėje didėja laipsnine funkcija. Norint gauti silpno pirmos rūšies fazinio virsmo parametro η temperatūrinę priklausomybę 1 lygtyje reikia įskaityti daugiau skleidimo eilutės narių ir tada lygties sprendimas tampa sudėtingesnis [19].

2 Hibridiniai švino halido perovskitai

Šis skyrius skirtas aptarti hibridinius perovskitus, išsamiai apibūdinti švino halido perovskitus bei šio darbo tyrimo objektą – $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ kristalą.

2.1 Hibridiniai perovskitai

Pastaruoju metu daug dėmesio mokslinėje bendruomenėje skiriama hibridiniams organiniams ir neorganiniams perovskitams. Platus šių medžiagų naudingų fizikinių ir cheminių savybių spektras kyla dėl sintezėje naudojamų skirtingų organinių bei neorganinių elementų [2, 3]. Šiems junginiams yra keletas siektinų taikymų, kaip didelio efektyvumo saulės elementai, dujų saugojimo prietaisai, multiferoinė atmintis ir kt. [2, 3]. Bendru atveju, perovskitinė struktūra žymima ABX_3 , kur A ir B yra katijonai, iš kurių antrasis yra mažesnis, ir X yra anijonas. Tipinio perovskito CaTiO_3 kristalo struktūra pavaizduota 2 pav.



2 pav. CaTiO_3 perovskito kristalinė struktūra [22].

2.2 Švino halido perovskitai

Praeitame dešimtmetyje nauja hibridinių kristalų grupė – švino halido perovskitai – mokslininkų tarpe sulaukia vis daugiau dėmesio dėl išskirtinių šių medžiagų savybių, tinkamų fotovoltiniams taikymams [1–4]. Šios savybės yra didelis sugerties koeficientas, maža eksitonų ryšio energija, ilgas eksitonų difuzijos kelias, didelės dielektrinės konstantos bei vidinė feroelektrinė poliarizacija [23–26].

Švino halido perovskituose, A žymi organinį (CH_3NH_3^+ , $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$, kt.) arba

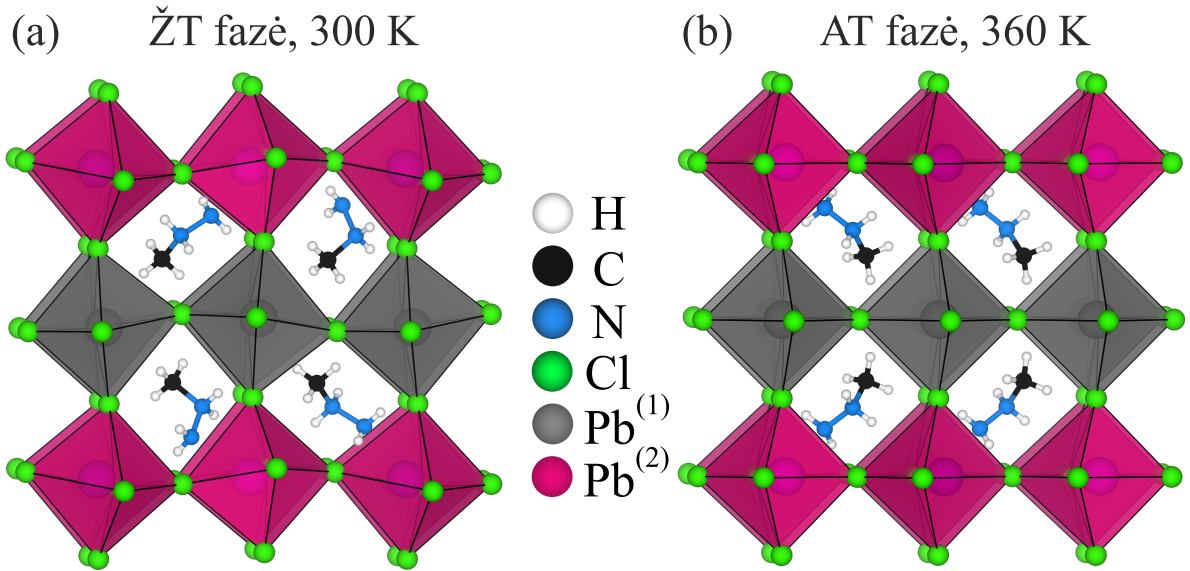
neorganinį (Cs^+) katijoną, B yra divalentis Pb^{2+} katijonas ir X yra halidinis anijonas (Cl^- , Br^- or I^-) [2, 3, 5]. Iki šiol labiausiai ištirtas metilamonio CH_3NH_3^+ švino jodidas yra vienas daugiausiai žadančių junginių, kurio galios konversijos efektyvumas jau siekia daugiau nei 20% [4]. Puikios trimačių perovskitų optoelektroninės savybės stipriai skatina mokslininkus ieškoti naujų struktūrų [2]. Teoriškai manoma, jog stabilios trimatės švino halidų struktūros gali susiformuoti tik su mažiausiais organiniais katijonais [2]. Tačiau eksperimentiniuose tyrimuose buvo parodyta, jog trimatės švino halidų struktūros susiformuoja tik su cezio Cs^+ , metilamonio CH_3NH_3^+ ir formamidinio $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2^+$ katijonais [2, 3]. Kaip išimtis šiai taisyklei, šiemet pirmą kartą buvo sėkmingai susintetinti nauji trimačiai perovskitai – švino bromido bei švino chlorido junginiai su metilhidrazinio $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ katijonais [7, 8]. Šios medžiagos susiformavo trimatėje perovskitinėje struktūroje, nors ir $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ katijono joninis spindulys (264 pm) yra didesnis nei vieno iš didžiausiųjų, formamidinio, spindulys (253 pm) [2].

Didelė dalis naudingų hibridinių švino halidų savybių yra susijusios su struktūriniais faziniais virsmis bei organinių katijonų dinamika [9–12, 17]. Taigi, daug dėmesio mokslinėje bendruomenėje yra skiriama ištirti fazinio virsmo mechanizmus šiuose perovskituose, pasitelkiant tokius metodus, kaip rentgeno spinduliuotės difrakciją, skirtuminę žvalgomąją kalorimetriją, dielektrinę bei BMR spektroskopiją [9–12, 16–18]. Visos minėtos savybės bei galimybė palengvinti bei atpiginti šių medžiagų sintezę užtikrina, kad šios medžiagos ateityje gali praktiškai būti naudojamos inovatyviems taikymams [27].

2.3 Tyrimo objektas – $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$

Šio darbo tyrimo objektas – tik pastaraisiais metais sėkmingai susintetintas [8] metilhidrazinio švino chloridas $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ (toliau – MHyPbCl_3). Hibridiniai švino chlorido junginiai yra mažiau populiarūs nei jodido ar bromido junginiai, nes chlorido perovskitai turi per didelį draustinės juostos plotį ($> 2,8$ eV), kad būtų tinkami klasikinės viengubos *pn* sandūros saulės elementams, tačiau šie junginiai galėtų būti sėkmingai naudojami ultravioletiniams šviestukams ar fotodetektoriams gaminti [6]. MHyPbCl_3 kristalo draustinės juostos plotis (3,4 eV) yra didesnis už kitų žinomų švino chlorido perovskitų, kaip $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ($\sim 2,9$ eV) ar $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ ($\sim 3,0$ eV) [8].

MHyPbCl_3 junginio kristalinė struktūra pateikta 3 pav. Kiekvienoje PbCl_3^- karkaso erdmėje yra vienas MHy^+ katijonas, kuris vandenilniais ryšiais jungiasi su Cl^- bei Pb^{2+} jonais. Dėl dvejų neekvivalenčių švino jonų padėčių, ši trimatė struktūra yra itin anizotropinė



3 pav. MHyPbCl₃ kristalinė struktūra (a) AT ir (b) ŽT struktūrinėse fazėse. Fazinis virsmas šildymo metu vyksta 342 K temperatūroje. Pilka spalva žymi Pb⁽¹⁾Cl₆ oktaedrus, o rožinė spalva – Pb⁽²⁾Cl₆. Kristalo duomenys paimti iš [8].

(žr. 3 pav.). Tiriamasis bandinys yra sudarytas iš dviejų skirtingų neorganinių sluoksnių. Pirmąjį sluoksnį sudaro šiek tiek iškreipti Pb⁽¹⁾Cl₆ oktaedrai, o antrasis yra sudarytas iš gerokai labiau deformuotų Pb⁽²⁾Cl₆ oktaedrų. Didelė Pb⁽²⁾Cl₆ oktaedrų sluoksnio deformacija kyla dėl išskirtinio MHy⁺ katijono dydžio bei dėl suformuoto koordinacinio kovalentinio ryšio tarp kraštinių NH₂⁺ grupių ir Pb²⁺ centrų [8]. Dėl šių skirtingai deformuotų perovskitinių sluoksnių MHyPbCl₃ kristalas turi kitokias optines bei elektrines charakteristikas lyginant su kitais žinomais trimačiais švino halidais [8].

Šildant MHyPbCl₃ junginį $T_C^* = 342$ K temperatūroje stebimas struktūrinis fazinis virsmas iš monoklininės polinės $P2_1$ erdvinės grupės žemos temperatūros (ŽT) fazėje ($T < T_C^*$) į rombinę $Pb2_1m$ aukštos temperatūros (AT) fazėje ($T > T_C^*$). Pereinant iš AT į ŽT fazę tokie

1 lentelė. MHyPbCl₃ junginio PbCl₆ oktaedrų ryšio ilgio iškreipimų parametro Δd verčių palyginimas žemos ir aukštos temperatūros fazėse. Duomenys paimti iš [8] šaltinio.

Fazė	Centrinis atomas	Δd (Å)
ŽT	Pb ⁽¹⁾	22
	Pb ⁽²⁾	114
AT	Pb ⁽¹⁾	8
	Pb ⁽²⁾	146

ryškūs pokyčiai, kurie yra stebimi artimoje MHyPbBr_3 struktūroje [7], neįvyksta. Šio virsmo metu MHyPbCl_3 struktūroje Pb-NH_2 ryšiai, švino oktaedrų deformacija bei toliasiekė MHy^+ katijonų tvarka išlieka. Remiantis skirtuminės žvalgomosios kalorimetrijos tyrimais yra iškelta hipotezė, jog dėl mažo MHy^+ katijonų dinamikos pokyčio fazinis virsmas yra poslinkio tipo [8]. Vienintelis parametras, kuris fazinio virsmo metu stipriai kinta yra deformuotų PbCl_6 oktaedrų Pb-Cl ryšio ilgio iškreipų parametras Δd [8]. Nenulinė šio parametro vertė rodo, kiek stebimi PbCl_6 oktaedrai yra deformuoti lyginant su idealiu oktaedru (kai $\Delta d = 0$), kurio visi Pb-Cl ryšio ilgiai yra vienodi. Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimų analizę gautos Δd parametro vertės pateiktos 1 lentelėje. Šioje lentelėje pateikti rezultatai rodo, jog $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrai ŽT fazėje yra labiau deformuoti nei AT fazėje, o $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrai atvirkščiai – tampa labiau deformuoti AT fazėje nei ŽT.

3 Branduolių magnetinis rezonansas

Efektyvus metodas struktūrinius pokyčius bei dinامينius efektus hibridiniuose perovskituose tirti yra kietojo kūno BMR spektroskopija. Šiame skyriuje pateikiami šio metodo pagrindai.

3.1 Branduolio sąveika su magnetiniu lauku

Iš klasikinės elektrodinamikos žinoma, kad magnetinio dipolio $\boldsymbol{\mu}$ sąveikos su išoriniu magnetiniu lauku \mathbf{B}_0 energija aprašoma [14]:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0, \quad (5)$$

kur μ_z yra magnetinio dipolio projekcija į \mathbf{B}_0 . Šiame darbe bus laikoma, kad \mathbf{B}_0 yra nukreiptas z ašimi. Šiame magnetiniame lauke laisvo branduolio, kurio sukinio kvantinis skaičius yra $I = \frac{1}{2}$, energija bus kvantuota į dvi energijos būsenas, kurios aprašomos sukinio projekcija $m_I = \pm \frac{1}{2}$. Šie du energijos lygmenys: viršutinis α ($m_I = -\frac{1}{2}$) bei apatinis β ($m_I = +\frac{1}{2}$), pateikti 4 pav. $I = \frac{1}{2}$ sukinį turi daug branduolių, bet svarbiausia, jog jį turi šiame darbe tiriami protonai (^1H) bei švino (^{207}Pb) branduoliai. Įskaitant m_I vertę, protono magnetinio momento projekcija μ_z užrašoma kaip [28]:

$$\mu_z = \gamma_p \hbar m_I, \quad (6)$$

kur γ_p yra protono giromagnetinis santykis, o \hbar – redukuota Planko konstanta. Bendru atveju, parametras γ nurodo santykį tarp branduolio magnetinio momento $\boldsymbol{\mu}$ ir judesio kiekio momento \mathbf{L} ir priklauso nuo branduolio krūvio q bei jo masės m pagal priklausomybę [14]:

$$\gamma = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{L}|} = \frac{q}{2m}. \quad (7)$$

Įrašius 6 išraišką į 5 lygtį, gaunama protono energija

$$E = -m_I \gamma \hbar B_0. \quad (8)$$

Taigi, energijos skirtumas tarp viršutinio α bei apatinio β protono sukinio būsenų išreiškiamas kaip [14, 28]:

$$\Delta E = \Delta m_I \gamma \hbar B_0 = \gamma \hbar B_0. \quad (9)$$

Šis energijos lygmenų skilimas išoriniame magnetiniame lauke \mathbf{B}_0 yra vadinamasis branduolinis Zėmano efektas. Ši sąveika ir sukuria reikiamas sąlygas gauti BMR spektrą. Norint sukelti

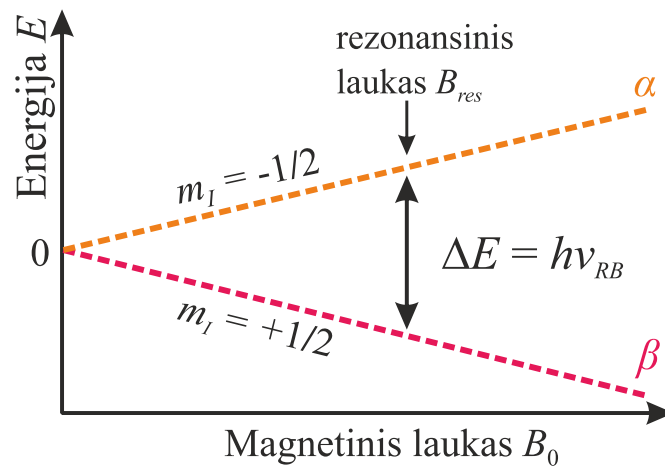
protono sukinių šuolį iš žemesniojo energijos lygmens į aukštesnįjį, reikalingas radijo bangų kvantas, kurio energija yra

$$h\nu_0 = \Delta E = \gamma\hbar B_0, \quad (10)$$

o dažnis:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \text{ arba } \omega_0 = \gamma B_0. \quad (11)$$

Pastaroji lygtis apibūdina rezonansinę sąlygą, kai į sukinių turintį bandinį spinduliuojamų radijo bangų dažnis turi sutapti su skirtumu tarp energijos lygmenų. BMR spektroskopijoje dažnis ω_0 vadinamas Larmoro dažniu [28]. Rezonansinė sąlyga 4 pav. pažymėta rodykle.



4 pav. Kvantuotos protono energijos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos B_0 . Šią energijos priklausomybę aprašo branduolinis Zėmano efektas. Rodyklė žymi rezonansinį šuolį. Sukurta remiantis [28] šaltiniu.

Realiose sistemose, sudarytose iš daugelio sukinių, branduoliai taip pat sąveikauja su aplinka bei tarpusavyje, todėl išmatuojami BMR spektrai tampa gerokai sudėtingesni. Neskaitant to, didžioji dalis branduolinių sąveikų gali būti sėkmingai matematiškai aprašomos ir jų poveikis spektrui gali būti apskaičiuojamos pasitelkus vadinamąjį sukinių hamiltonianą, apie kurį plačiau aptariama 3.6 skyriuje.

3.2 Cheminis poslinkis

BMR spektroskopija gali būti sėkmingai naudojama struktūrinėje analizėje pirmiausia dėl to, kad išmatuotas rezonansinis dažnis ω_0 , kaip ir nuo γ bei B_0 , taip pat priklauso ir nuo branduolio molekulinės aplinkos. Kiekvieną branduolį supantis elektronų apvalkalas turi krūvį

ir juda uždara trajektorija. Tai reiškia, kad elektronų apvalkalas taip pat turi magnetinį momentą ir jų sukurtas magnetinis laukas artimojoje branduolio aplinkoje iškreipia B_0 lauką [28]. Ši elektronų sukurta B_0 lauko moduliacija vadinama branduolio ekranavimu ir matematiškai yra apibūdinama σ parametru. Ekranavimo stipris priklauso nuo molekulių cheminės grupės ir cheminės aplinkos, todėl tai suteikia puikios informacijos apie tiriamojo sukinių magnetinę aplinką [15]. Taigi, branduolys iš tiesų sąveikauja su vietiniu magnetiniu lauku B_{viet} , kuris nuo σ bei B_0 priklauso sąryšiu [14]:

$$B_{viet} = B_0(1 - \sigma). \quad (12)$$

Čia σ įprastai yra teigiamas dydis. 11 lygtyje vietoj B_0 įrašius B_{viet} lauko išraišką gaunama rezonansinio dažnio ω priklausomybė nuo branduolio ekranavimo [14]:

$$\omega = \gamma B_0(1 - \sigma). \quad (13)$$

Jei ekranavimo konstanta σ padidėja išlaikant pastovų B_0 , tai ω sumažėja. Rezonansinio dažnio pokytis dėl elektroninio ekranavimo yra vadinamas cheminiu poslinkiu [15].

Branduolio ekranavimas sukuria labai mažus pokyčius nuo Larmoro dažnio. Įprastai branduolio Larmoro dažnis yra matuojamas MHz, o cheminis poslinkis – Hz. Dėl šios priežasties mokslinėje bendruomenėje buvo labai svarbu įvesti santykinį cheminio poslinkio apibrėžimą. Taigi, kiekvienam cheminiam elementui ar izotopui yra priskiriamas kontrolinis bandinys, kurio dažnis puikiai žinomas ir BMR eksperimento metu priskiriamas nuliui. Pavyzdžiui, matuojant vandenilio ar anglies branduolius dažniausiai naudojamas kontrolinis bandinys yra tetrametilsilanas (TMS) $(CH_3)_2Si$, kuris yra tirpus daugelyje organinių tirpiklių ir nereaktyvus [29].

Ekspimento metu išmatuotas cheminis poslinkis kaip dažnio skirtumas nuo kontrolinio bandinio gali būti išreiškiamas užrašius 13 lygtį tiriamajam branduoliui [14]:

$$\omega_{tir} = \gamma B_0(1 - \sigma_{tir}) \quad (14)$$

ir kontroliniam bandiniui (pvz. TMS):

$$\omega_{kont} = \gamma B_0(1 - \sigma_{kont}). \quad (15)$$

Tada skirtumas tarp šių rezonansinių dažnių, išreiškiamas Hz, yra:

$$\Delta\omega = \omega_{tir} - \omega_{kont} = \gamma B_0(\sigma_{kont} - \sigma_{tir}) = \gamma B_0\Delta\sigma. \quad (16)$$

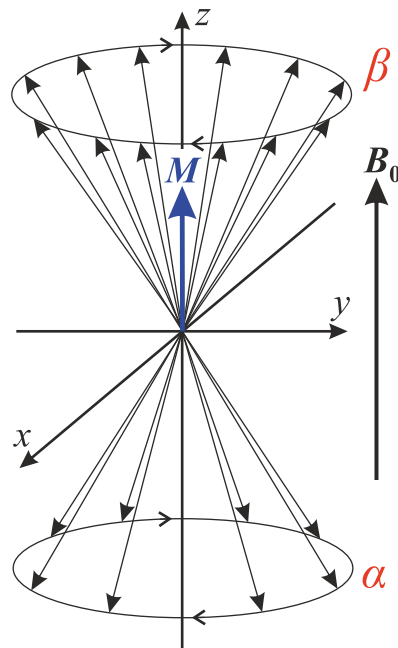
Deja, ši cheminio poslinkio išraiška vis dar priklauso nuo magnetinio lauko B_0 , kuris kiekvienoje laboratorijoje gali būti skirtingas. Siekiant turėti absoliutų dydį įvairios indukcijos B_0 laukams, cheminis poslinkis i branduoliui yra išreiškiamas kaip:

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_{kont}} = \frac{\sigma_{kont} - \sigma_{tir}}{1 - \sigma_{kont}} \sim \sigma_{kont} - \sigma_{tir}. \quad (17)$$

Šis parametras δ yra matuojamas Hz/MHz arba milioninėmis dalimis (angl. *parts per million* (ppm)). Šiame darbe toliau naudojamas pastarojo matavimo vieneto trumpinys – ppm).

3.3 Branduolių įmagnetėjimas

BMR tyrimuose realios sistemos yra sudarytos iš daugelio branduolių. Išoriniame magnetiniame lauke B_0 patalpinta sistema, sudaryta iš $20 I = \frac{1}{2}$ sukinių, pavaizduota 5 pav. Šiame paveiksle pavaizduoti $m_I = +\frac{1}{2}$ sukiniai precesuoja aplink $+z$ ašį, o $-\frac{1}{2}$ sukiniai – aplink $-z$ ašį. Šie sukiniai žymi 4 pav. pavaizduotus α ir β energijos lygmenis. Termodinaminėje pu-



5 pav. $I = \frac{1}{2}$ sukinių ansamblis išoriniame magnetiniame lauke B_0 . Sistema yra termodinaminėje pusiausvyroje. Sukurta remiantis [14] šaltiniu.

siausvyroje stebima tendencija branduolių magnetiniams momentams dažniau orientuotis pagal išorinį magnetinį lauką ($+z$ kryptimi) negu prieš jį ($-z$ kryptimi). Šį efektą aprašo Bolemano pasiskirstymo dėsnis:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (18)$$

kur n_β ir n_α atitinkamai žymi sukininės būsenos populiaciją viršutiniame (α) bei apatiniame (β) energijos lygmenyje (žr. 4 pav.), o k yra Bolcmano konstanta, ΔE yra energijos skirtumas tarp dviejų sukininių būsenų (žr. 9 lygtį) ir T – absoliuti temperatūra [28]. Sukinių santykis, pavaizduotas 5 pav., kur 12 sukinų priklauso $+\frac{1}{2}$ ir $8 - \frac{1}{2}$ būsenai, yra hiperbolizuotas. Realiu atveju, remiantis Bolcmano pasiskirstymu, sukinų skaičius abejose būsenose yra gerokai artimesnis [14].

Nagrinėjant sistemas, sudarytas iš daugelio branduolių, yra labai patogu įvesti suminį magnetinį momentą aprašantį dydį – įmagnetėjimo vektorių $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i$. Šis vektorius termodinaminėje pusiausvyroje yra nukreiptas $+z$ kryptimi (žr. 5 pav.). Šioje būsenoje įmagnetėjimo projekcija į z ašį yra $M_z = |\mathbf{M}| = M_0$, o xy plokštumoje $M_x, M_y = 0$.

3.4 Įmagnetėjimo sužadimas ir relaksacija

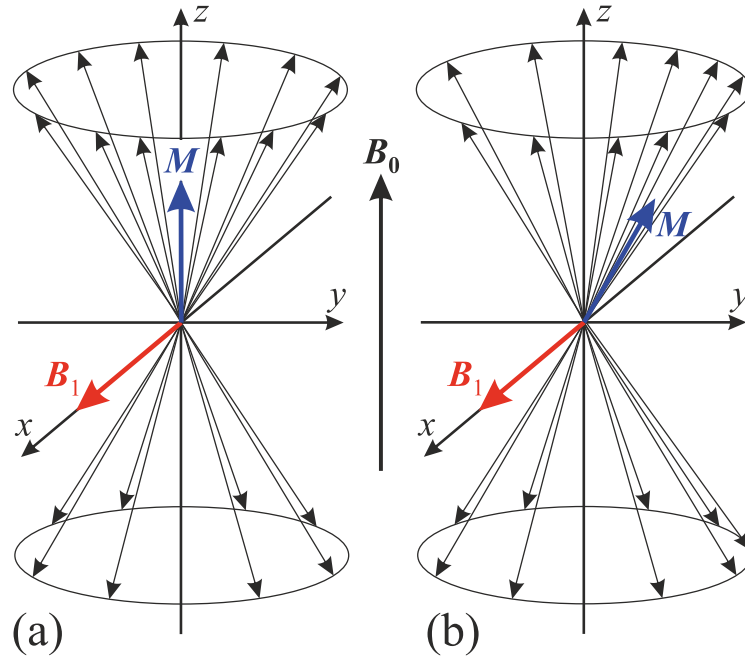
Ankstesniame skyriuje aprašytos sukinų sistemos įmagnetėjimą galima išvesti iš termodinaminės pusiausvyros sukūrus osciliuojantį magnetinį lauką \mathbf{B}_1 , statmeną \mathbf{B}_0 (žr. 6a pav.). Galima įsivaizduoti, kad \mathbf{B}_1 laukas osciliuoja tiesiškai x ašimi arba juda apskritimu xy plokštumoje kampiniu dažniu ω_1 . Norint lengviau įsivaizduoti sukinų sistemoje vykstančius pokyčius, patogu laikyti, jog 6a pav. pateikta koordinačių sistema sukasi xy plokštuma, ω_1 dažniu. Tokioje sistemoje \mathbf{B}_1 išlieka pastovioje padėtyje, o individualūs sukiniai bei įmagnetėjimo vektorius \mathbf{M} yra stacionarūs tol, kol branduolių Larmoro dažnis sutampa su \mathbf{B}_1 dažniu (t.y. $\omega_0 = \omega_1$). Tolimesnėse įmagnetėjimo schemose taip pat bus taikoma besisukanti koordinačių sistema.

Remiantis 11 lygtimi, rezonansas šioje sistemoje vyksta tada, kai \mathbf{B}_1 lauko dažnis yra lygus precesuojančių branduolių Larmoro dažniui. Rezonanso metu, įmagnetėjimo vektorius \mathbf{M} yra veikiamas jėgos momentu $\boldsymbol{\tau}$, statmenu abiejų vektorių plokštumai:

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \frac{d}{dt} \mathbf{M}(t) = \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}_1. \quad (19)$$

Dėl šio jėgos momento, dalis $+\frac{1}{2}$ sukinų apsiverčia tapdami $-\frac{1}{2}$ sukiniais ir todėl M_z vertė sumažėja. Jei \mathbf{B}_1 laukas yra įjungiamas labai trumpai, tai įmagnetėjimo vektorius \mathbf{M} šiek tiek pakrypsta link y ašies (žr. 6b pav.). Šioje situacijoje, individualių sukinų padėtys ant precesijos apskritimų, arba fazės, nebėra atsitiktinės, o daugiau jų yra arčiau y ašies ir dėl šios priežasties M_x ir M_y projekcijos nebėra lygios nuliui.

Rezonanso metu, \mathbf{B}_1 lauko įjungimas sukinų sistemoje nulemia ir energijos sugertį (šuoelis iš $+\frac{1}{2}$ į $-\frac{1}{2}$ energijos lygmenį), ir spinduliavimą (šuoelis iš $-\frac{1}{2}$ į $+\frac{1}{2}$). Kadangi, pradinėje



6 pav. Osciliuojančiu išoriniu magnetiniu lauku \mathbf{B}_1 veikiamas $I = \frac{1}{2}$ sukinių ansamblis. Koordinatinių sistema sukama ω_1 dažniu. Sukinių sistema (a) prieš \mathbf{B}_1 lauko įjungimą ir (b) po šiek tiek laiko. Sukurta remiantis [14] šaltiniu.

būsenoje turima daugiau $+\frac{1}{2}$ branduolių nei $-\frac{1}{2}$, tai atstojamasis efektas yra sugertis. Ilgiau išlaikant \mathbf{B}_1 lauką įjungtą, $+\frac{1}{2}$ sukinių perteklius dingsta ir sugertis bei emisija tampa lygūs. Ši sąlyga yra vadinama sotimi. Pasiekus sotį branduolių sukiniai iš lėto grįžta atgal į pusiausvyros būseną. Bet koks procesas, kuris grąžina įmagnetėjimo projekciją M_z į jos pradinę vertę yra vadinamas išilgine relaksacija. Tai įprastai yra pirmos eilės procesas, kur M_z projekcijos dydis grįžta į pradinę vertę eksponentiškai [15]:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right], \quad (20)$$

kur M_0 žymi \mathbf{M} vektoriaus modulį, o T_1 yra išilginės relaksacijos laiko konstanta. Išilginė relaksacija atsiranda dėl bandinyje esančių lokalių osciliuojančių magnetinių laukų. Šiuos laukus, kurie gali būti nukreipti įvairiausiomis kryptimis, kuria elektronai ir branduoliai, kurie virpa dėl šiluminio judėjimo. Taigi, kiekvienu momentu sukiniai precesuoja aplink statinio magnetinio lauko ir labai silpno mikroskopinio lauko superpoziciją. Išilginė relaksacija taip pat yra atsakinga už pradinio $+\frac{1}{2}$ sukinių pertekliaus sukūrimą bandinyje, kai tik jis yra patalpinamas į išorinį magnetinį lauką. Nesant B_0 lauko, visi sukiniai turi tą pačią energiją. Kai bandinys yra patalpinamas į \mathbf{B}_0 lauką, įmagnetėjimas auga pagal tą pačią 20 priklausomybę, kai sąveikaudami su aplink virpančiais magnetiniais laukais sukiniai persiskirsto kol sukurama termodinaminė

pusiausvyra [14].

Norint, kad sukinių sistema pilnai grįžtų į pusiausvyros būseną, taip pat reikia sunaikinti ir M_x bei M_y projekcijas. Bet koks procesas, kuris grąžina šias projekcijas į pradinę būseną, kai jos yra lygios nuliui, yra vadinamas skersine relaksacija. Šis procesas įprastai taip pat yra pirmos eilės, kur M_x ir M_y projekcijų priklausomybės nuo laiko t yra:

$$M_x(t) = M_0 \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (21)$$

$$M_y(t) = -M_0 \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (22)$$

Akivaizdu, jog M_x ir M_y projekcijos gesdamos precesuoja Larmoro dažniu ω_0 . Šiose priklausomybėse T_2 žymi skersinės relaksacijos laiko konstantą.

Skersinė relaksacija iš esmės atsiranda dėl skirtingų sukinių precesijos fazių. Sukinių fazės gali išsiskirti dėl dviejų priežasčių. Pirmą, dėl priešingų sukinių tarpusavio sąveikos, kai tuo pačiu metu vienas iš sukinių pereina iš $+\frac{1}{2}$ į $-\frac{1}{2}$ būseną, o kitas pereina iš $-\frac{1}{2}$ į $+\frac{1}{2}$ būseną. Kiekvieno šuolio tarp energijos lygmenų metu sukinių fazė pasikeičia [14]. Skersinės relaksacijos procesui besitęsiant visų sukinių fazės aplink z ašį tampa atsitiktinės ir todėl xy plokštumoje įmagnetėjimas dingsta. Antra priežastis yra tai, kad \mathbf{B}_0 laukas bandinyje nėra idealiai homogeniškas. Taigi, jei sukiniai jaučia skirtingą magnetinį lauką, tai jų Larmoro dažniai taip pat bus skirtingi. Kai visi sukiniai precesuoja šiek tiek skirtingais dažniais, ilgainiui jų santykinės fazės tampa atsitiktinės. Kai branduoliai rezonuoja plačiame Larmoro dažnių diapazone, išmatuoto BMR signalo linijos plotis išauga. BMR spektro linijos plotis pusės maksimumo aukštyje $w_{\frac{1}{2}}$ su skersine relaksacija siejasi tokiu sąryšiu:

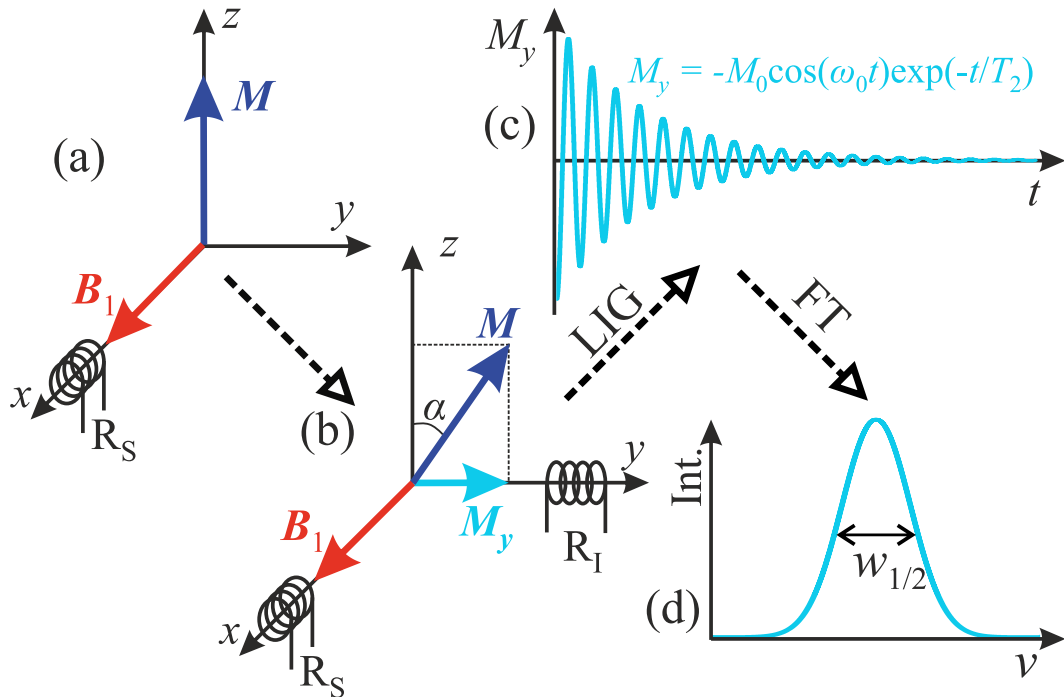
$$w_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (23)$$

3.5 Impulsinis BMR eksperimentas

BMR eksperimento metu registruojama įmagnetėjimo vektoriaus \mathbf{M} precesija aplink išorinį magnetinį lauką \mathbf{B}_0 . Precesuojantis magnetinis momentas sukuria osciliuojantį magnetinį lauką, kuris indukuoja elektrinį lauką, netoli tiriamojo bandinio esančioje indukcinėje ritėje. Šioje ritėje indukuota osciliuojanti elektros srovė ir yra detektuojama [29]. Jei \mathbf{B}_0 yra nukreiptas koordinačių sistemos z ašimi, tada galima detektuoti išilginės M_z bei skersinės M_x ir M_y įmagnetėjimo vektoriaus komponentių precesiją. Kadangi, išilginis įmagnetėjimas yra labai

silpnas, jį užregistruoti nėra praktiška [15]. Taigi, norint gauti BMR signalą, reikia indukcinę ritę patalpinti statmenai \mathbf{B}_0 , xy plokštumoje. Tada įmagnetėjimo vektorius besisukdamas indukuoja osciliuojantį signalą ritėje, kuris yra pastiprinamas ir užregistruojamas [29].

BMR eksperimentas gali būti dviejų rūšių: nuolatinės veikos ir impulsinis arba Furjė transformacijos (FT). Pastaruosiuose dešimtmečiuose FT BMR metodas dėl gerokai didesnės spartos naudojamas išimtinai. Šiame darbe detaliau aptariamas tik impulsinis BMR eksperimentas, kuris schematiškai pavaizduotas 7 pav. Impulsinio BMR eksperimento metu, pastovia-



7 pav. Impulsinio BMR eksperimento schema. Sukurta remiantis [28] šaltiniu.

me magnetiniame lauke \mathbf{B}_0 esančiam bandiniui indukcinė rite R_S yra išsiunčiamas intensyvus ir labai mažos trukmės radijo bangų dažnio impulsas, kurio magnetinio lauko komponentė yra \mathbf{B}_1 (žr. 7a pav.). Kaip buvo minėta praeitame skyriuje, kai impulsas yra įjungtas, įmagnetėjimo vektorius \mathbf{M} sukasi yz plokštumoje (žr. 7b pav.). Norint lengviau pavaizduoti šiuos efektus, 7a,b pav. pateiktas tik atstojamasis įmagnetėjimo vektorius be jį sudarančių individualių sukinių. Kol stiprus \mathbf{B}_1 laukas yra įjungtas, tol \mathbf{M} vektorius precesuoja aplink šį lauką dažniu $\omega = \gamma B_1$. Kampas α tarp \mathbf{M} bei \mathbf{B}_0 vektorių (žr. 7b pav.) tiesiogiai priklauso nuo radijo impulso trukmės t_{imp} sąryšiu [14]:

$$\alpha = \gamma B_1 t_{imp}. \quad (24)$$

Impulsui nutrūkus, sistema pradeda relaksuoti praeitame skyriuje minėtais procesais

ir įmagnetėjimo vektoriaus precesija yra detektuojama indukcinė rite R_{\perp} . Dėl skersinių įmagnetėjimo komponentių M_x ir M_y judėjimo imtuvo ritėje indukuotas signalas yra vadinamas laisvosios indukcijos gesimu (LIG) (žr. 7c pav.). Šis signalas eksponentiškai slopsta dėl skersinės relaksacijos (žr. 21 ir 22 lygtis). Atlikus šio signalo Furjė transformaciją, gaunamas BMR spektras su viena smaile ties Larmoro dažniu (žr. 7d pav.). Siekiant BMR eksperimento metu gauti stipriausią signalą naudojant paprasčiausią vieno impulso seką, būtina nustatyti tokias B_1 bei t_{imp} vertes, kad $\alpha = 90^\circ$. Tokiu atveju, signalas pradeda gesti nuo maksimalios skersinės įmagnetėjimo vertės M_0 [29].

3.6 Sukininis hamiltonianas

Norint geriau suprasti kiekvieną BMR eksperimentą, naudinga pasitelkti kvantinės mechanikos formalizmu. BMR eksperimente kvantmechaninis atitikmuo 19 lygčiai būtų Šrėdingerio lygtis, kurioje įskaitomos tik sukininės branduolių būsenos $|\psi_{suk}\rangle$:

$$\frac{d}{dt}|\psi_{suk}(t)\rangle \simeq -i\hbar\mathcal{H}_{suk}|\psi_{suk}(t)\rangle, \quad (25)$$

kur \mathcal{H}_{suk} yra sukininis hamiltonianas. Šiuo atveju, rezonansinę sugertį galima suprasti kaip sukinių šuolius tarp dviejų šio hamiltoniano tikrinių būsenų (žr. 4 pav.). Šiame operatoriuje yra informacija tik apie sukinių sąveikas, kurių svarbiausios $I = \frac{1}{2}$ branduolių sistemai užrašomos hamiltoniane [30]:

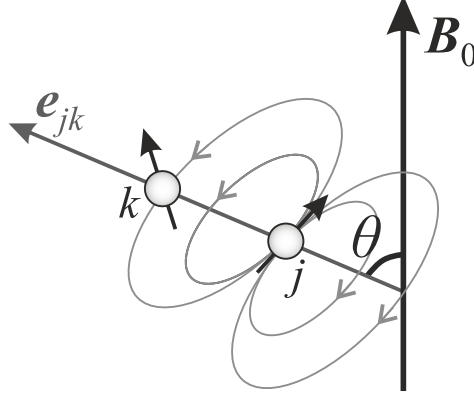
$$\mathcal{H}_{suk} = \mathcal{H}_{BZ} + \mathcal{H}_{RB} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{CP}. \quad (26)$$

Čia du pirmieji nariai žymi sąveikas tarp branduolio sukinių bei išorinių magnetinių laukų, o paskutiniai du nurodo vidinės sistemos sąveikas tarp elektronų bei branduolių. Pirmasis dėmuo \mathcal{H}_{BZ} yra branduolinis Zėmano efektas, aptartas 3.1 skyriuje. Antrasis dėmuo apibūdina radijo dažnio impulso sukurtą lauką B_1 , kuris BMR eksperimento metu kreipia sistemos įmagnetėjimą (žr. 3.5 skyrių). Trečiasis narys \mathcal{H}_D nurodo dipolinį ryšį tarp branduolių sukinių. Ketvirtasis narys \mathcal{H}_{CP} yra cheminio poslinkio hamiltonianas, kuris bendru atveju apibūdina anizotropinę sąveiką tarp branduolio sukinių bei jį supančio elektronų apvalkalo. Pastarosios dvi sąveikos detalčiau aptariamos 3.6.1 ir 3.6.2 skyriuose.

3.6.1 Tiesioginis dipolinis ryšys

Dipolinį ryšį tarp dviejų sukinių yra nesunku iliustruoti. Kiekvienas iš sukinių yra magnetinis dipolis, kurio magnetinio lauko jėgų linijos yra pasklidusios artimoje aplinkoje. Kaip

matoma 8 pav., pirmojo dipolio j sukurtą magnetinį lauką jaučia antrasis dipolis k ir sąveikauja su juo. Svarbu pabrėžti, jog j sukinyš taip pat sąveikauja su k sukinio sukurtu lauku. Ši



8 pav. Dviejų branduolių sukinių sistema išoriniame magnetiniame lauke B_0 . k dipolis taip pat yra ir j dipolio sukurtame magnetiniame lauke.

sąveika vadinama tiesioginiu dipoliniu ryšiu, nes magnetiniai laukai tarp branduolinių sukinių sklinda nepaliečiant elektronų apvalkalų. Ši sąveika yra viena iš stipriausių vidinių sąveikų ir ji pasireiškia arba molekulių viduje, arba tarp molekulių. Pilna tiesioginės dipolinės sąveikos tarp I_j ir I_k sukinių hamiltoniano išraiška yra [15]:

$$\mathcal{H}_D = b_{jk}(3(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{e}_{jk})(\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{e}_{jk}) - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k), \quad (27)$$

kur \mathbf{e}_{jk} atitinka vienetinį vektorių, lygiagretų tiesei, jungiančiai abiejų j ir k branduolių centrus (žr. 8 pav.), o b_{jk} yra dipolinio ryšio konstanta, kuri nusako dipolinės sąveikos dydį. Ji apskaičiuojama taip:

$$b_{jk} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar}{r_{jk}^3}, \quad (28)$$

kur μ_0 yra magnetinė konstanta ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$), γ_j ir γ_k abiejų branduolių giromagnetiniai santykiai, o r_{jk} – atstumas tarp branduolių sukinių [15]. Kadangi, dipolinė sąveikos konstanta yra atvirkščiai proporcinga r_{jk}^3 , ši sąveika yra BMR struktūrinės analizės pagrindas.

Kai I_j ir I_k sukiniai priklauso tam pačiam izotopui, tai sekuliarioji dipolinio ryšio lygtis išreiškiamą kaip [15]:

$$\hat{\mathcal{H}}_D(\theta) = b_{jk} \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) (3I_{j,z}I_{k,z} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k), \quad (29)$$

kur θ yra kampas tarp \mathbf{e}_{jk} vektoriaus ir išorinio magnetinio lauko (žr. 8 pav.). $I_{j,z}$ ir $I_{k,z}$ atitinkamai žymi \mathbf{I}_j ir \mathbf{I}_k sukinių projekcijas į z ašį. Tiriame $I = \frac{1}{2}$ sukinių turinčius branduolius,

dipolinė sąveika dažniausiai vyksta tarp skirtingų izotopų branduolių (pvz. tarp ^1H ir ^{13}C branduolių). Kai I_j ir I_k sukinių priklauso skirtingiems izotopams, sekuliarioji dipolinio ryšio lygtis užrašoma [15]:

$$\hat{\mathcal{H}}_D(\theta) = b_{jk}(3\cos^2(\theta) - 1)I_{j,z}I_{k,z}. \quad (30)$$

Akivaizdu, jog abi dipolinio ryšio išraiškos priklauso molekulių orientacijos, kuri šiuo atveju aprašoma kampu θ .

3.6.2 Cheminio poslinkio anizotropija

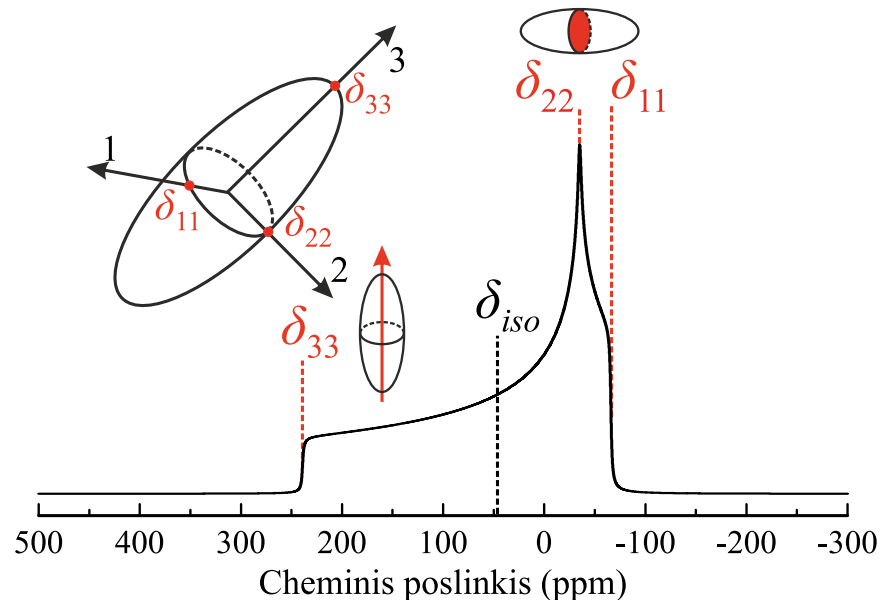
Bendru atveju, cheminio poslinkio hamiltonianas užrašomas taip [30]:

$$\mathcal{H}_{CP} = -\gamma\hbar\mathbf{I}\boldsymbol{\delta}\mathbf{B}_0, \quad (31)$$

kur $\boldsymbol{\delta}$ yra antrojo rango cheminio poslinkio tenzorius, kuris laboratorijos koordinatinių sistemoje yra užrašomas kaip [15]:

$$\boldsymbol{\delta}^{lab} = \begin{pmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & \delta_{zz} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Čia x , y ir z atitinka laboratorijos koordinatinių sistemos ašis. BMR eksperimentuose dažnai



9 pav. Sumodeliuotas tipinis ^{31}P miltelių spektras su cheminio poslinkio anizotropija. Branduolio sukiny $I = \frac{1}{2}$. Svarbiausias spektro dalis žymi įstrižieji $\boldsymbol{\delta}$ tenzoriaus elementai. Tenzoriaus elementų vertės: $\delta_{xx} = -66$, $\delta_{yy} = -35$ ir $\delta_{zz} = 240$ ppm, atitinka P_4O_{10} junginį [31] šaltinyje.

matuojamas bandinio miltelių spektras, kuriame galimos visos molekulių orientacijos. Kiekviena kitokia molekulės orientacija pagal lauką \mathbf{B}_0 reiškia ir kitokią išmatuoto cheminio poslinkio vertę spektre. Dėl šios priežasties, miltelių spektras yra išplitęs, t.y. sudarytas iš daugybės linijų, kurių kiekviena atitinka vis kitokią molekulės orientaciją [32]. Tipinis miltelių spektras su įstrižaisiais δ tenzorius elementais pateiktas 9 pav.

Pagrindinės ašies (PA) koordinačių sistemoje δ tenzorius yra diagonalus:

$$\delta^{PA} = \begin{pmatrix} \delta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{33} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

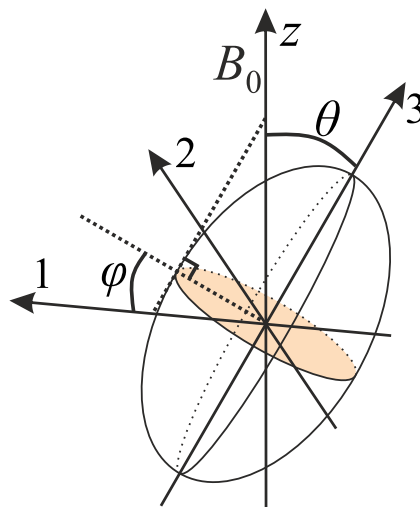
Skaičiais 1, 2 ir 3, pažymėtos ašys, priklausančios δ tenzorius PA koordinačių sistemai pavaizduotos 9 pav. Šiame paveiksle cheminio poslinkio (arba ekranavimo) tenzorius vaizduojamas kaip molekulėje fiksuotas elipsoidas, kurio centre – branduolys. Šio elipsoido pagrindinė ašis tiesiogiai priklauso nuo δ tenzorius pagrindinės ašies. Svarbu pabrėžti, jog šio tenzorius įstrižieji elementai turi atitikti šią sąlygą:

$$\delta_{33} \geq \delta_{22} \geq \delta_{11}. \quad (34)$$

Kadangi, išorinis magnetinis laukas \mathbf{B}_0 yra nukreiptas išilgai z ašies, tai 31 lygtis tampa:

$$\mathcal{H}_{CP} = -\hbar\gamma m_I \delta_{zz} B_0, \quad (35)$$

kur lieka tik zz cheminio poslinkio tenzorius komponentė, nukreipta \mathbf{B}_0 kryptimi. Cheminio



10 pav. Polinių kampų θ ir ϕ apibrėžimas. Skaičiai 1, 2 ir 3 žymi ašis cheminio poslinkio tenzorius pagrindinės ašies koordinačių sistemoje. Sukurta remiantis [32] šaltiniu.

poslinkio tenzorius δ_{zz} komponentė PA koordinatinių sistemoje yra užrašoma kaip:

$$\delta_{zz} = \mathbf{b}_0^{PA} \boldsymbol{\delta}^{PA} \mathbf{b}_0^{PA}, \quad (36)$$

kur \mathbf{b}_0^{PA} yra vienetinis vektorius PA koordinatinių sistemoje, nukreiptas \mathbf{B}_0 kryptimi. Poliniais kampais θ ir ϕ , kurie pateikti 10 pav., šis vektorius užrašomas taip:

$$\mathbf{b}_0^{PA} = (\sin \theta \cos \phi \quad \sin \theta \sin \phi \quad \cos \theta). \quad (37)$$

Tada 36 lygtis tampa:

$$\delta_{zz} = \delta_{11} \sin^2 \cos^2 \phi + \delta_{22} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \delta_{33}. \quad (38)$$

Norint toliau suprastinti šią išraišką, patogiu įsivesti tris dydžius [33]:

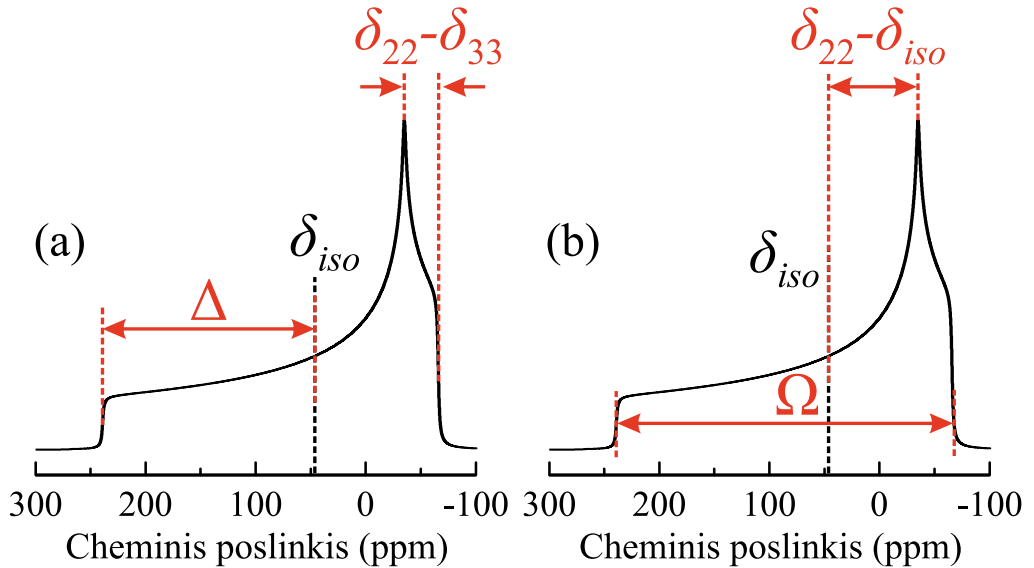
$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}), \quad (39)$$

$$\Delta = \delta_{33} - \delta_{iso}, \quad (40)$$

$$\eta = \frac{\delta_{22} - \delta_{11}}{\delta_{33} - \delta_{iso}}, \quad (0 \leq \eta \leq 1), \quad (41)$$

kur δ_{iso} yra izotropinis cheminis poslinkis, o Δ ir η yra atitinkamai $\boldsymbol{\delta}$ tenzorius anizotropijos ir asimetrijos parametrai. Šių parametru apibrėžimai schematiškai pavaizduoti 11a pav. Naudojant šiuos parametrus ir įsistačius 38 išraišką į 35 lygtį gaunama galutinė cheminio poslinkio hamiltoniano išraiška [32]:

$$\mathcal{H}_{CP} = -\hbar \gamma B_0 m_I \left[\delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta \left((3 \cos^2 \theta - 1) + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \right) \right]. \quad (42)$$



11 pav. Cheminio poslinkio tenzorius parametrų: (a) anizotropijos Δ ir asimetrijos η bei (b) maksimalaus linijos pločio Ω bei asimetrijos κ , apibrėžimai. Originalus spektras – 9 pav.

Jeigu tiriamas kristalas turi ašinę simetriją, kai $\delta_{11} = \delta_{22}$, tada hamiltonianas virsta:

$$\mathcal{H}_{CP} = -\hbar\gamma B_0 m_I \delta_{33} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (43)$$

Abejose hamiltoniano išraiškose matoma priklausomybė nuo kampo θ yra analogiška dipolinio ryšio hamiltoniano apibrėžimuose (žr. 29 ir 30 lygtis).

Parametrai, pateikti 39–41 lygtyse yra labai patogūs atliekant rezultatų modeliavimą, tačiau svarbiausio parametro Δ ženklas gali kisti fazinio virsmo metu, kas apsunkina temperatūrinę spektrų analizę. Tokiu atveju, patogiau aprašyti kitus du dažnai naudojamus parametrus: maksimalų spektro linijos plotį Ω bei asimetriją κ . Šie parametrai įstrižaisiais δ^{PA} tenzorius elementais išreiškiami taip [33]:

$$\Omega \simeq \delta_{11} - \delta_{33}, \quad (\Omega \geq 0) \quad (44)$$

$$\kappa = \frac{3(\delta_{22} - \delta_{iso})}{\Omega}, \quad (-1 \leq \kappa \leq 1). \quad (45)$$

Šiuo atveju, mažiau svarbesnio parametro κ ženklas gali kisti. Parametras $\kappa = 0$, kai $\delta_{22} = \delta_{iso}$, o $\kappa = \pm 1$, kai δ_{22} bus lygus δ_{11} arba δ_{33} . Šių dviejų parametrų ryšys su δ^{PA} tenzorius elementais schematiškai pavaizduotas 11b pav.

3.7 Sukimas magiškuoju kampu

Skysčių BMR spektroskopijoje cheminio poslinkio anizotropijos ar dipolinio ryšio efektai yra matomi labai retai, nes dėl nevaržomo molekulių judėjimo kampų θ ir ϕ (žr. 10 pav.) vertės yra išvidurkinamos ir lieka tik viena isotropinė δ_{iso} spektro linija [15]. Kietojo kūno BMR spektroskopijoje panašių rezultatų galima pasiekti pasitelkiant inovatyvų eksperimentinį metodą – bandinio sukimą magiškuoju kampu (angl. *magic angle spinning* (MAS)) [28]. Anksčiau skyriuose pateiktose dipolinio ryšio bei cheminio poslinkio hamiltoniano išraiškose (žr. 30 ir 43 lygtis) matoma bendra šių sąveikų priklausomybė nuo kampo θ tarp sąveikos elipsoido pagrindinės ašies bei išorinio magnetinio lauko \mathbf{B}_0 (žr. 10 pav.):

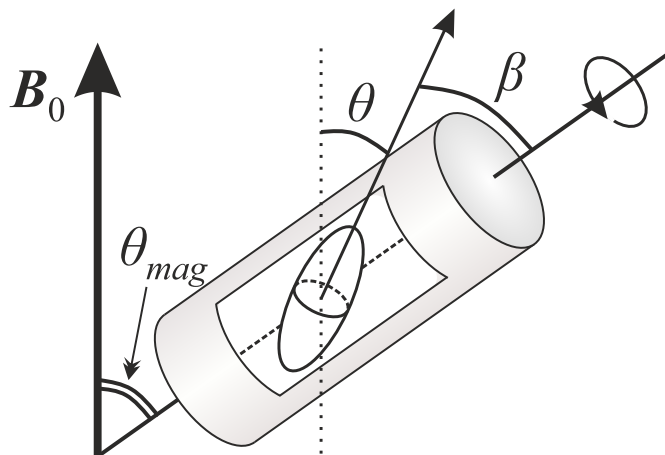
$$\mathcal{H}_D, \mathcal{H}_{CP} \sim (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (46)$$

Šių sąveikų hamiltonianai priartės prie nulio tada, kai tenkinama ši sąlyga [15]:

$$3 \cos^2 \theta - 1 = 0. \quad (47)$$

Šios lygties sprendinys ir yra vadinamasis magiškas kampas:

$$\theta_{mag} = \arctan(\sqrt{2}) \simeq 54,74^\circ. \quad (48)$$



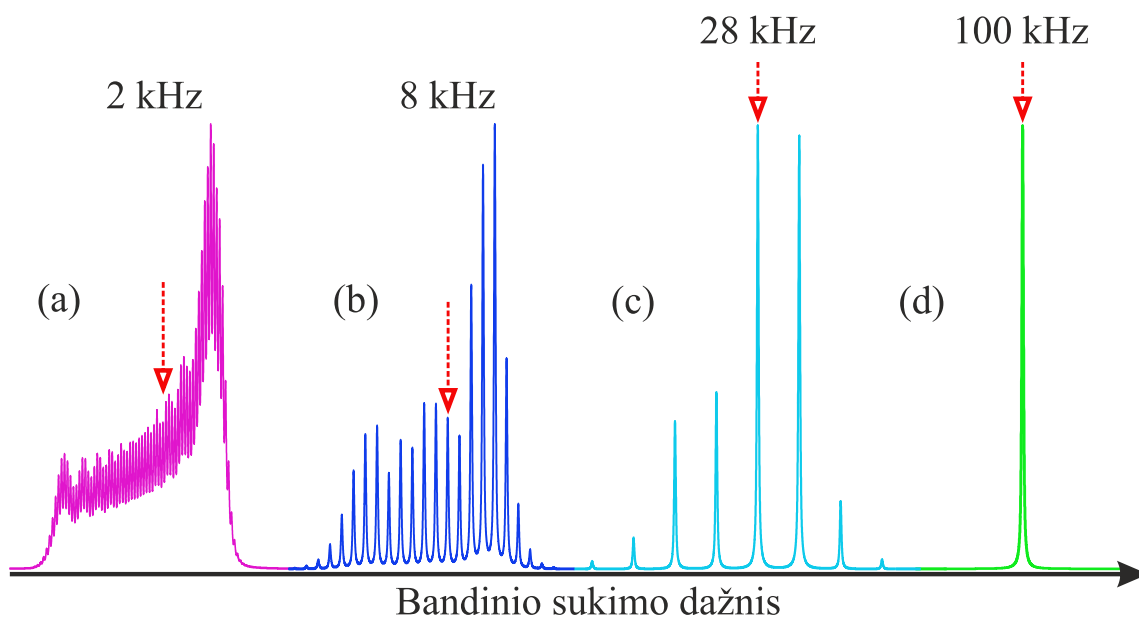
12 pav. MAS veikimo principas. Pilkas cilindras atitinka rotorių, kuriame patalpintas bandinys. Čia rotoriaus viduje esantis elipsoidas, kaip ir 10 pav., žymi molekulę, kurios centre yra tiriamasis branduolys. Sukurta remiantis [32] šaltiniu.

MAS veikimo principas pavaizduotas 12 pav. Šio eksperimento metu specialus rotorius su bandiniu yra nuo B_0 palenktas kampu θ_S ir aplink savo ašį sukamas aukštais (kHz eilės) dažniais. Tada molekulė, kuri 12 pav. vaizduojama kaip elipsoidas, ir jos orientaciją apibūdinantis kampas θ sukasi kartu su rotoriumi. Tokiu atveju, vidutinė $(3 \cos^2 \theta - 1)$ nario vertė priklausys nuo kampų θ_S ir kampo β tokiu sąryšiu [32]:

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_S - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (49)$$

Akivaizdu, jog kampas β , taip pat yra fiksuotas kristale ir kaip ir θ turės visas įmanomas vertes kristalo milteliuose, o kampas θ_S rotoriaus sukimo metu išlieka pastovus ir gali būti keičiamas eksperimento metu. Kai $\theta_S = \theta_{mag}$, tada yra tenkinama 47 lygtis ir $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ narys virsta nuliu. Taigi, suteikus rotoriumi pakankamai aukštą sukimo dažnį, kad kampas θ būtų suvidurkintas, dipolinio ryšio ar cheminio poslinkio sąveikos anisotropija taip pat bus suvidurkinama [32].

Tipiniai MAS eksperimento metu išmatuoti BMR spektrai pavaizduoti 13 pav. Jei bandinio sukimo sparta yra pakankamai didelė, visos vidinės sąveikos suvidurkinamos, informacija apie struktūrą prarandama ir lieka tik $I = \frac{1}{2}$ branduolio sukinio spektras su smailėmis ties izotropine signalo verte bei raiška, prilygstančia skysčių BMR signalams (žr. 13d pav.). Jei anisotropinės sąveikos yra stipresnės nei MAS vidurkinimas, tada miltelių spektras skyla į daug šoninių sukimo juostų, kurios grubiai atkartoja statinį spektrą (žr. 13a,b,c pav.). Šios šoninės juostos atsiranda $\omega_{iso} + n\omega_{suk}$ dažniuose, kur ω_{iso} yra izotropinės smailės dažnio vertė, ω_{suk}



13 pav. Sumodeliuoto miltelių spektro priklausomybė nuo bandinio rotoriaus sukimo dažnio. Raudonos rodyklės žymi izotropinę cheminio poslinkio liniją δ_{iso} . Spektų intensyvumas yra sunormuotas pagal maksimalę vertę. Stacionaraus bandinio spektros pateiktas 9 pav.

atitinka rotoriaus sukimo dažnį, o n – sveikasis skaičius [15]. Keičiant MAS dažnį izotropinė linija δ_{iso} niekada nepakeičia savo padėties. Svarbu pabrėžti, jog šoninės sukimo juostos gali būti sėkmingai naudojamos spektro parametrų gauti modeliavimo metu, ir šis metodas net gali būti tikslesnis nei modeliuojant statinį spektrą [15].

4 Eksperimento metodika

Šiam darbui hibridinį perovskitą MHyPbCl_3 susintetino prof. Mirosław Maćzka grupė dirbanti *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences*, Vroclave, Lenkijoje. Šio junginio sintezė detalai aprašyta [8] šaltinyje.

MHyPbCl_3 junginio faziniam virsmui ištirti buvo naudojama ^1H ir ^{207}Pb BMR spektroskopija. Pirmieji BMR eksperimentai buvo atlikti Erasmus+ praktikos metu *Felix Bloch Institute for Solid State Physics, Leipzig University*, Leipcige, Vokietijoje. Praktikos vadovas šiame institute buvo Dr. Marko Bertmer. Šiame institute eksperimentai buvo atlikti su Bruker Avance 400 ($B_0 = 9,4$ T) ir Bruker Avance 750 ($B_0 = 17,6$ T) spektrometrais. ^1H ir ^{207}Pb branduolių Larmoro dažniai buvo atitinkamai 400,17 ir 83,72 MHz (Avance 400) ir 748,58 bei 156,61 MHz (Avance 750). Pakartotiniai ^{207}Pb BMR eksperimentai buvo atlikti Fizikos fakulteto BMR laboratorijoje naudojant Bruker Avance III HD spektrometrą esant 83,72 MHz dažniui ($B_0 = 9,4$ T). Leipcige ir Vilniuje buvo naudojami skirtingi 4 mm skersmens MAS zondai, į kuriuos buvo dedami MAS rotorai, užpildyti MHyPbCl_3 milteliais. Abiem atvejais bandinio temperatūra buvo išmatuota zonde esančiu temperatūros jutikliu. Dėl skirtingų MAS zondu šiose laboratorijose, ^{207}Pb BMR tyrimų metu išmatuotos temperatūros vertės nesutapo, todėl galutiniuose rezultatuose pateikti tik Vilniuje atlikti matavimai.

297–365 K temperatūros diapazone MHyPbCl_3 ^1H MAS spektrai buvo registruojami sukant bandinį 9 ir 10 kHz dažniu, o ^{207}Pb MAS spektrai buvo gauti esant 8 ir 10 kHz dažniams. Kontroliniam bandiniui ^1H ir ^{207}Pb matavimams atitinkamai buvo pasirinkti polidimetil-siloksano (PDMS) milteliai bei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tirpalas. Šiame darbe spektrų modeliavimas buvo atliktas naudojantis *dmfit* programa [34]. Svarbu pabrėžti, jog šiame darbe neanalizuojamas BMR spektrų intensyvumas, todėl paveikslėliuose intensyvumo vertės nebuvo žymimos.

^1H ir ^{207}Pb BMR spektrai buvo gauti naudojant vieno impulso LIG seką. MHy^+ katijono protonų išilginės relaksacijos trukmės T_1 matavimai buvo atlikti naudojant soties atsikūrimo impulsų seką. Šio eksperimento metu detektuojamas signalas K_{SA} nuo atsikūrimo laiko τ priklauso pagal išraišką [35]:

$$K_{SA} = 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right). \quad (50)$$

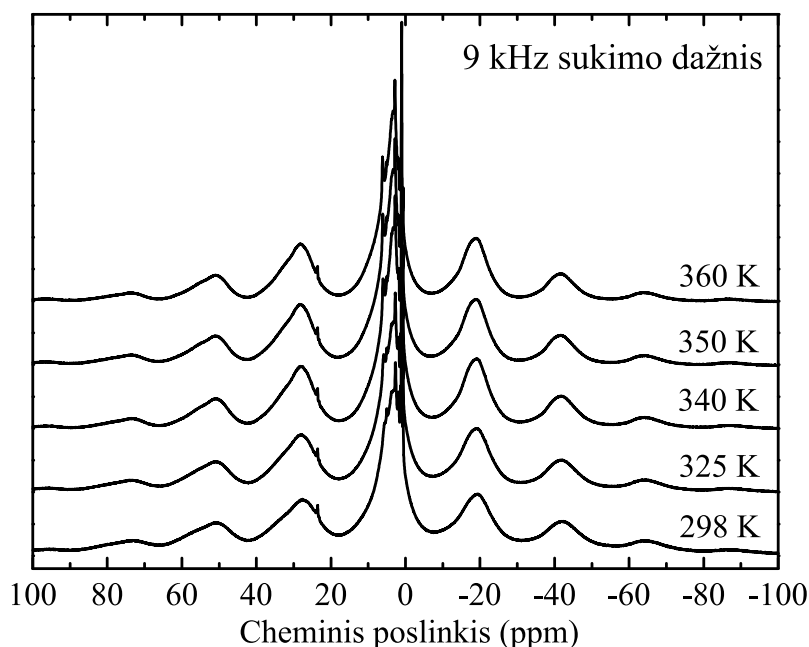
Keičiant τ išmatuotų protonų BMR spektrų intensyvumų priklausomybė nuo τ ir yra aproksimuojama 50 lygtimi. Iš šios aproksimacijos gaunama T_1 vertė.

5 Rezultatai ir jų aptarimas

Šiame skyriuje pristatomi ir aptariami hibridinio perovskito MHyPbCl_3 ^1H ir ^{207}Pb kietojo kūno BMR eksperimentiniai bei modeliavimo rezultatai.

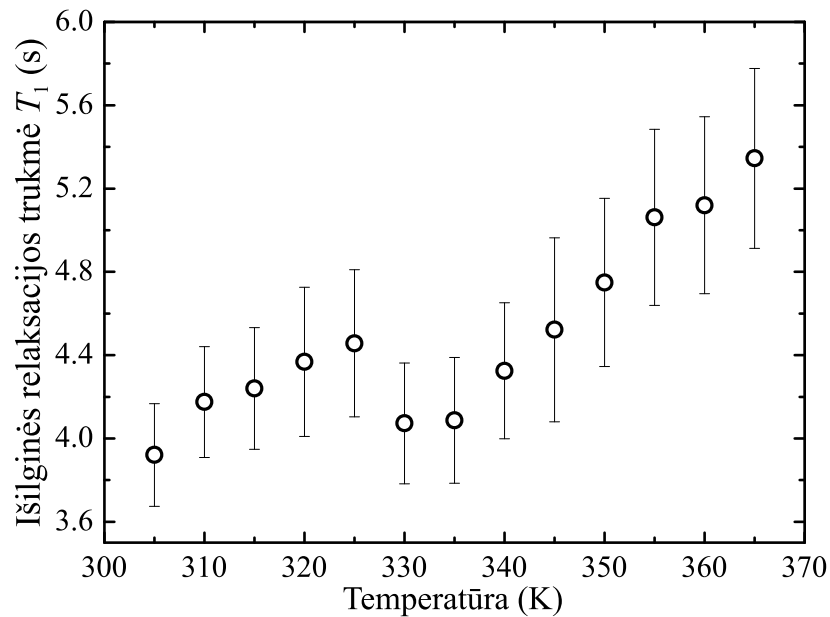
5.1 ^1H BMR rezultatai

MHy^+ katijonuose esančių protonų artimosios aplinkos pokyčiams fazinio virsmo metu ištirti ^1H BMR spektrai buvo užregistruoti 298–365 K temperatūros diapazone naudojant 9 kHz MAS dažnį. Gauta BMR spektrų temperatūrinė priklausomybė pateikta 14 pav. Visi spektrai rodo vieną plačią izotropinę liniją ties $\delta_{iso} = 3$ ppm, kurios šonuose matomos sukimo juostos, viena nuo kitos atskirtos 9 kHz dažniu ($\sim 22,5$ ppm). MHy^+ katijone esantys protonai priklauso dviems cheminėms aplinkoms: metilo CH_3 bei azanido NH_2 grupėms [7, 8]. Dėl šios priežasties 14 pav. pavaizduoti spektrai turėtų būti sudaryti iš dviejų pagrindinių protonų signalų, kurie dėl dipolinės bei kitų vidinių sąveikų yra gerokai išplitę. Kadangi, 9 kHz MAS dažnio nepakako metilhidrazinio signalams izoliuoti, protonai gana stipriai sąveikauja tarpusavyje. Gauta MHyPbCl_3 junginio CH_3 grupės cheminio poslinkio $\delta_{iso} = 3$ ppm vertė artima CH_3 grupei $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskituose [9, 17], o NH_2 grupės cheminio poslinkio vertės arti-



14 pav. MHyPbCl_3 junginio ^1H BMR spektrų temperatūrinė priklausomybė. Rotoriaus sukimo dažnis – 9 kHz.

mos R–NH₂ junginiams, kur R – alkilo radikalas [36]. Svarbu atkreipti dėmesį, jog spektruose matomos itin siauros linijos priklauso įvairioms menkoms priemaišoms. Kaitinimo metu, peržengus 342 K fazinio virsmo temperatūrą, šiuose spektruose nepastebimi itin ryškūs pokyčiai. Tai galėtų reikšti, jog MHy⁺ katijonuose esantys protonai nėra itin jautrūs faziniam virsmui. Kitose švino halidų sistemose, kaip CH₃NH₃PbI₃, yra stebimas labai ryškus ¹H BMR spektrų pokytis fazinio virsmo metu [17]. Tai yra siejama su tuo, kad CH₃NH₃PbI₃ junginyje vyksta aiškus tvarkos–netvarkos fazinis virsmas [37]. Kadangi MHyPbCl₃ kristalas abejose fazėse pasižymi toliausie tvarka, ryškus ¹H BMR spektrų pokytis ir nėra stebimas.

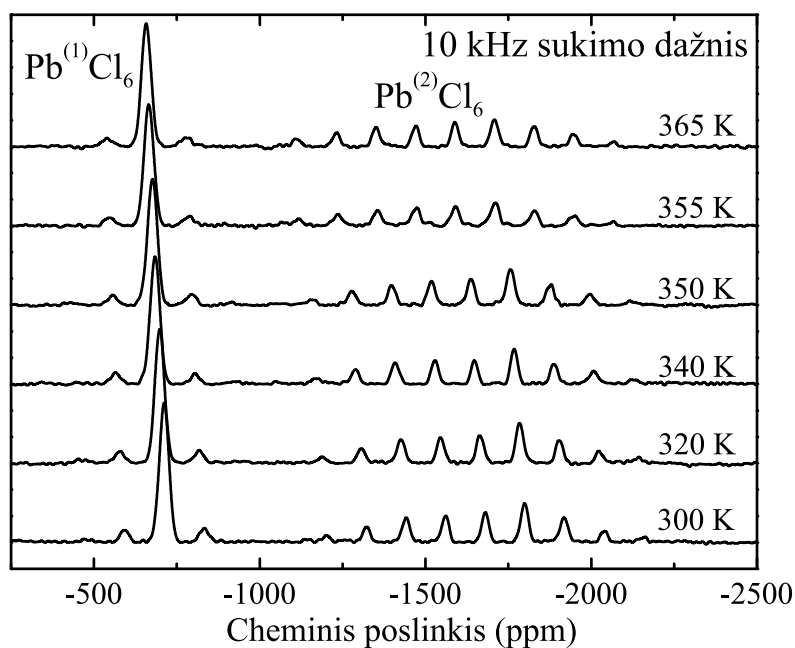


15 pav. MHyPbCl₃ junginio protonų išilginės relaksacijos T_1 temperatūrinė priklausomybė.

Siekiant įdėmiau išanalizuoti protonų aplinką bei MHy⁺ katijono dinamiką, buvo atlikti išilginės sukinio–gardelės relaksacijos trukmės T_1 matavimai. Šio parametro temperatūrinė priklausomybė pateikta 15 pav. Paveiksle matoma tipinė T_1 priklausomybė, kur relaksacijos trukmė, didėjant temperatūrai, didėja [9, 17, 38, 39], tačiau ties 330–335 K stebima maža anomalija, kada T_1 šiek tiek sumažėja ir toliau kylant temperatūrai iki 360 K galiausiai sugrįžta į pradinę tiesinę priklausomybę. Čia 330 K turėtų atitikti fazinio virsmo temperatūrą. Artimose hibridinių švino halidų sistemose, kaip CH₃NH₃PbCl₃ stebimas gerokai didesnis T_1 šuolis fazinio virsmo aplinkoje [9, 17, 38, 39]. Tai rodo, jog fazinio virsmo metu vykstantis MHy⁺ katijonų persiorientavimas labai mažai veikia fazinį virsmą. Taigi, MHyPbCl₃ junginyje vykstantis fazinis virsmas nėra grynas tvarkos–netvarkos tipo ir, remiantis skirtuminės žvalgomosios kalorimetrijos bei termogravimetrijos rezultatais [8], šis virsmas galėtų būti poslinkio tipo.

5.2 ^{207}Pb BMR rezultatai

Šiame darbe esančiame 2.3 skyriuje buvo parodyta, jog MHyPbCl_3 perovskite esantys PbCl_6 oktaedrai abejose struktūrinėse fazėse yra labai stipriai deformuoti dėl palyginus su kitais kristalais, didelio centrinio MHy^+ katijono bei esamo Pb-NH_2 kovalentinio ryšio [8]. Siekiant ištirti PbCl_3^- karkaso deformaciją ir jos pokytį fazinio virsmo metu, buvo atlikti ^{207}Pb BMR eksperimentai.

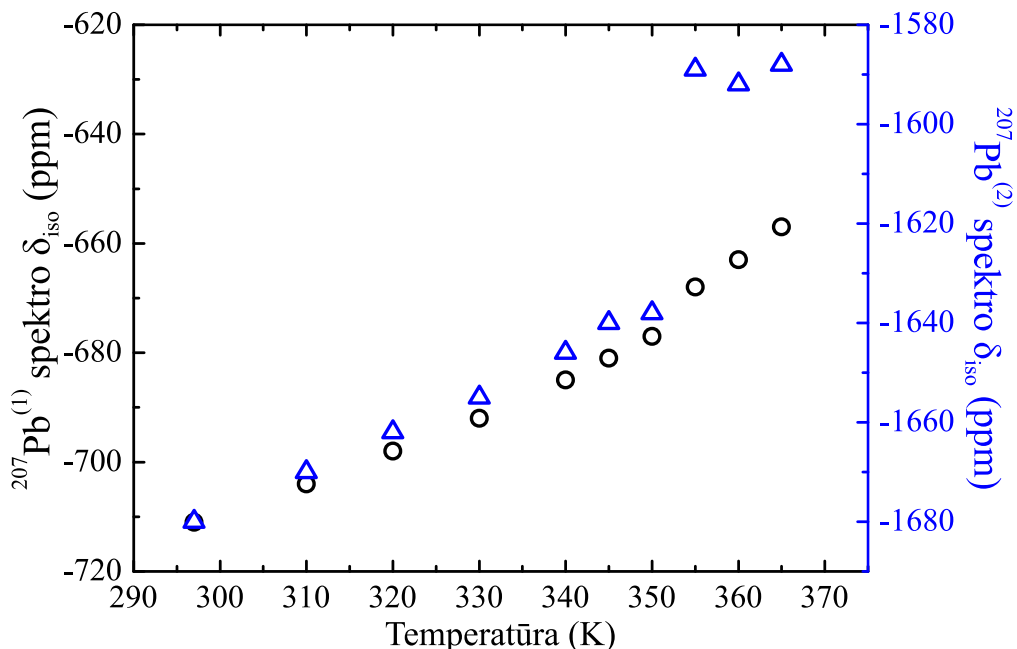


16 pav. MHyPbCl_3 junginio ^{207}Pb BMR spektrų temperatūrinė priklausomybė. Rotoriaus sukimo dažnis – 10 kHz.

PbCl_6 oktaedruose esančių ^{207}Pb branduolių BMR spektrų temperatūrinė priklausomybė pateikta 16 pav. Matavimuose naudotas 10 kHz bandinio sukimo dažnis. Šiame paveiksle matomi du signalai, nurodantys skirtingus perovskitinius sluoksnius atitinkamai sudarytus iš $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ ir $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrų, kurie matomi kristalo struktūroje 3 pav. Abu signalai turi po izotropinę liniją ir 10 kHz (apie 120 ppm) žingsniu nuo jos išdėstytas šonines sukimo juostas. Remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimais [8] siauresnės juostos, t.y. mažesnės anizotropijos, signalas nuo -500 iki -800 ppm cheminio poslinkio ribose atitinka mažiau deformuotus $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrus, o plačios juostos signalas esantis nuo -1100 iki -2250 ppm atitinka gerokai labiau deformuotus $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrus (žr. 3 pav.). Artimiausios sistemos, kurios turi trimatį PbCl_3^- karkasą ir kurioms literatūroje buvo atlikti ^{207}Pb BMR tyrimai yra CsPbCl_3 [40] ir $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ [18, 41]. Abi šios sistemos turi tik vidutiniškai deformuotus PbCl_6 okta-

edrus, kurių δ_{iso} vertės, kambario temperatūroje atitinkamai -728 [40] ir -646 ppm [18, 41], yra labai artimos gautoms $Pb^{(1)}$ spektro vertėms. Artimiausios $Pb^{(2)}$ spektro δ_{iso} vertės, kurias pavyko rasti literatūroje, atitinka $PbCl_2$ halidą, kurio $\delta_{iso} = -1721$ ppm [42]. Kaitinimo metu 16 pav. matomas gana aiškus abiejų švino aplinkų BMR spektrų pokytis ties $350\text{--}355$ K. Šie spektrai galėtų rodyti $PbCl_3^-$ karkase vykstančius pokyčius, kurie buvo aptarti 2.3 skyriuje.

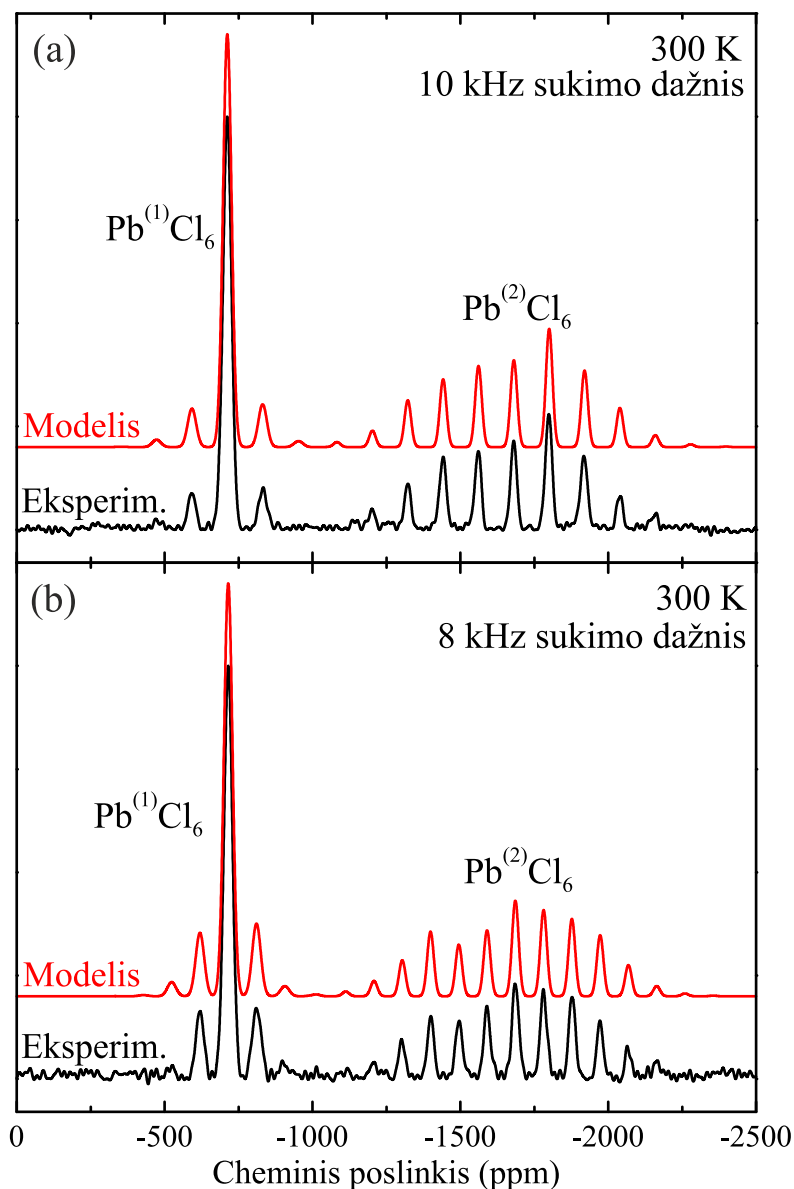
Siekiant įdėmiau išanalizuoti švino chlorido karkase vykstančius struktūrinius pokyčius, abiem $Pb^{(1)}$ ir $Pb^{(2)}$ BMR signalams buvo išmatuotos izotropinės linijos cheminio poslinkio vertės δ_{iso} . Abiejų ^{207}Pb BMR spektro linijų δ_{iso} verčių temperatūrinė priklausomybė pavaizduota 17 pav. Didėjant temperatūrai teigiama kryptimi slenkantys ^{207}Pb BMR spektrai yra labai būdingas bruožas hibridiniams švino halido junginiams [16–18, 40, 41], dėl šios priežasties jie netgi gali būti naudojami kaip tikslūs BMR termometrai [41]. Kaip matoma 17 pav., $350\text{--}355$ K temperatūroje $Pb^{(1)}$ ir $Pb^{(2)}$ spektrų izotropinis cheminis poslinkis staiga padidėja ir pastarajam iš šių spektrų itin ženkliai. Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad $Pb^{(2)}Cl_6$ oktaedrų atomai stipriai pakeičia savo padėtį fazinio virsmo metu. Svarbu pabrėžti, jog šiuose matavimuose bandinį kaitinant gauta fazinio virsmo temperatūra yra apie 10 K didesnė nei skirtuminės žvalgomosios kalorimetrijos, termogravimetrijos bei dielektrinės spektroskopijos tyrimų rasta 342 K temperatūra [8]. Toks skirtumas matomas dėl to, nes MAS BMR zonde bandinio



17 pav. ^{207}Pb BMR spektro linijų $Pb^{(1)}$ ir $Pb^{(2)}$ izotropinio cheminio poslinkio δ_{iso} temperatūrinė priklausomybė. Matavimų paklaidos yra mažesnės už taškų dydį.

temperatūrą matuojantis prietaisas yra gana toli nuo bandinio ir gaunamas pakankamai didelis temperatūros gradientas.

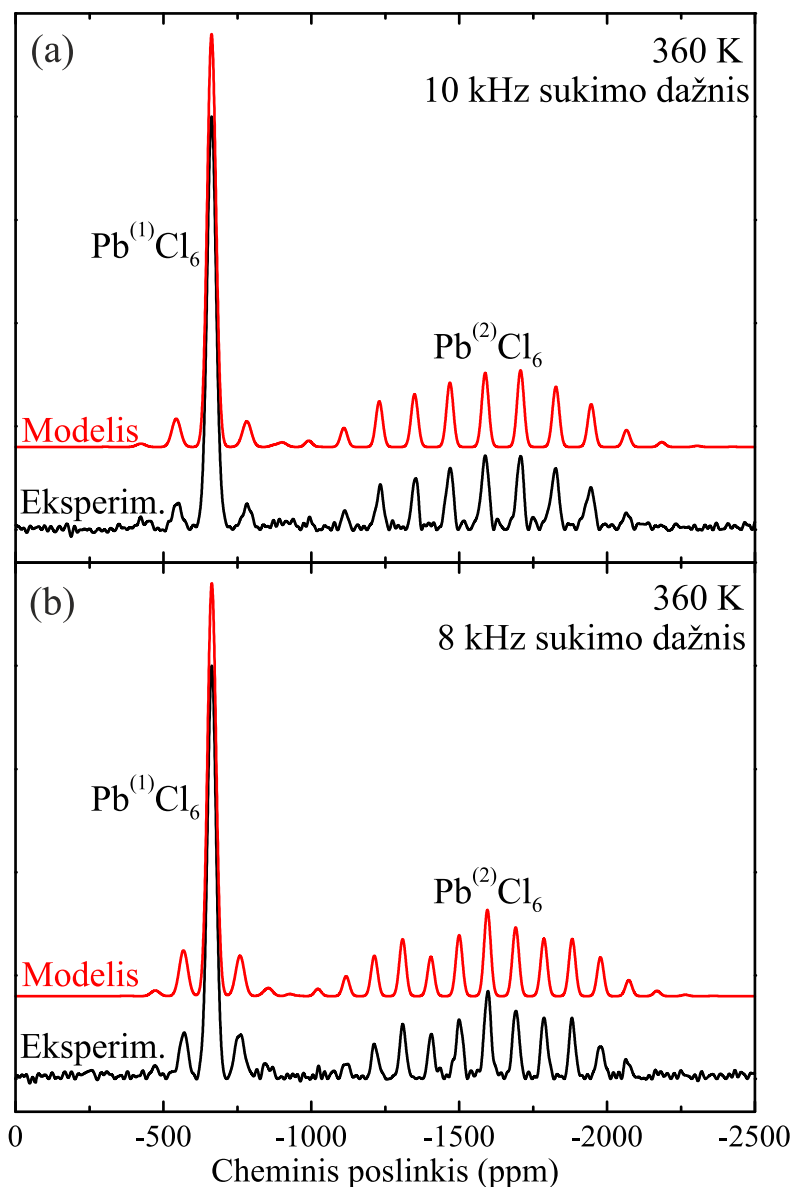
Siekiant tiksliau charakterizuoti MHyPbCl_3 kristale esančius PbCl_6 oktaedrus, buvo atliktas eksperimentinių ^{207}Pb BMR spektrų modeliavimas naudojantis 3.6.2 skyriuje minėtais cheminio poslinkio tenzoriaus Ω bei κ parametrais (žr. 44–45 lygtis). Modeliavimo metu visos kitos sąveikos, kurios prisideda prie signalo išplatėjimo buvo įskaitytos į Gauso linijos plotį, apskaičiuotą pusės maksimumo aukštyje. Šiame darbe, maksimalus juostos plotis Ω (žr. 44 lygtį) tiesiogiai atspindi PbCl_6 oktaedrų anizotropijos arba deformacijos dydį, o parametras



18 pav. Eksperimentiniai (juodi) bei modeliuoti (raudoni) ^{207}Pb BMR spektrai, esant 300 K temperatūrai, bei 8 kHz ir 10 kHz rotoriaus sukimo dažniui.

κ (žr. 45 lygtį) nurodo tos anizotropijos asimetrijos vertę ir kryptį.

Eksperimentiniai ^{207}Pb BMR spektrai, išmatuoti 300 K temperatūroje (ŽT fazėje) esant 8 bei 10 kHz MAS dažniams, ir modeliavimo metu gauti spektrai pateikti 18 pav. Pasirinkti du skirtingi sukimo dažniai, nes tos pačios parametrų vertės, naudotos skirtingo sukimo dažnio spektrams rodo modeliavimo tikslumą. Modeliai, pateikti 18 pav., buvo gauti naudojant dvi atskiras δ tenzorius parametrų grupes kiekvienam iš švino centrų ($\text{Pb}^{(1)}$ ir $\text{Pb}^{(2)}$). Siauresniajam $\text{Pb}^{(1)}$ signalui, esančiam ties $\delta_{iso} = -711 \pm 2$ ppm, gauti linijos pločio bei asimetrijos parametrai yra atitinkamai $\Omega = 241 \pm 5$ ppm ir $\kappa = -0,183 \pm 0,010$. Platesniajam signalui

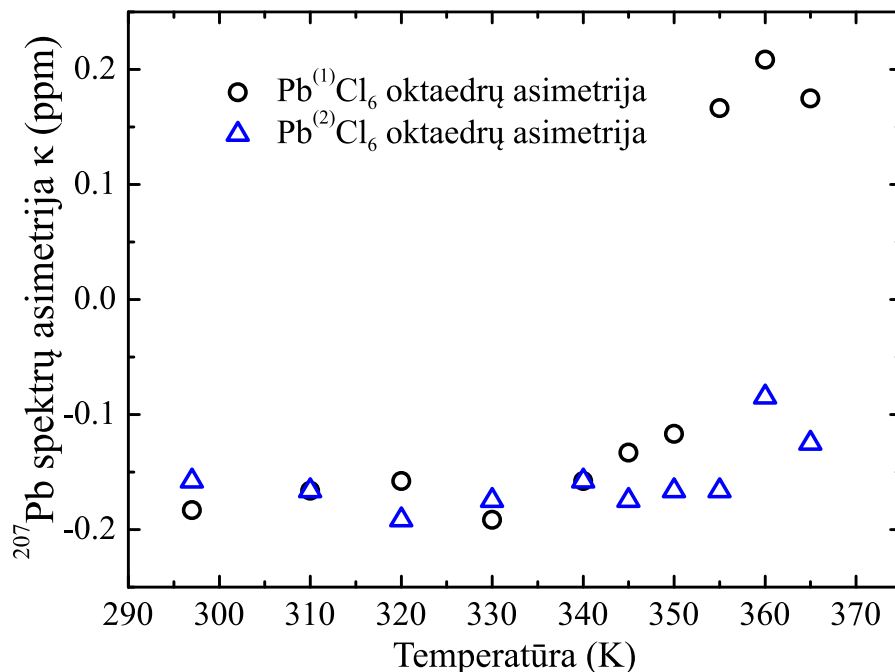


19 pav. Eksperimentiniai (juodi) bei modeliuoti (raudoni) ^{207}Pb BMR spektrai, esant 360 K temperatūrai, bei 8 kHz ir 10 kHz rotoriaus sukimo dažniui.

$\text{Pb}^{(2)}$, kurio $\delta_{iso} = -1680 \pm 2$ ppm, tinkamas modelis buvo gautas naudojant $\Omega = 931 \pm 6$ ppm bei $\kappa = -0,158 \pm 0,005$ vertes. Šie rezultatai patvirtina, jog $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrai yra gerokai labiau deformuoti nei $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrai.

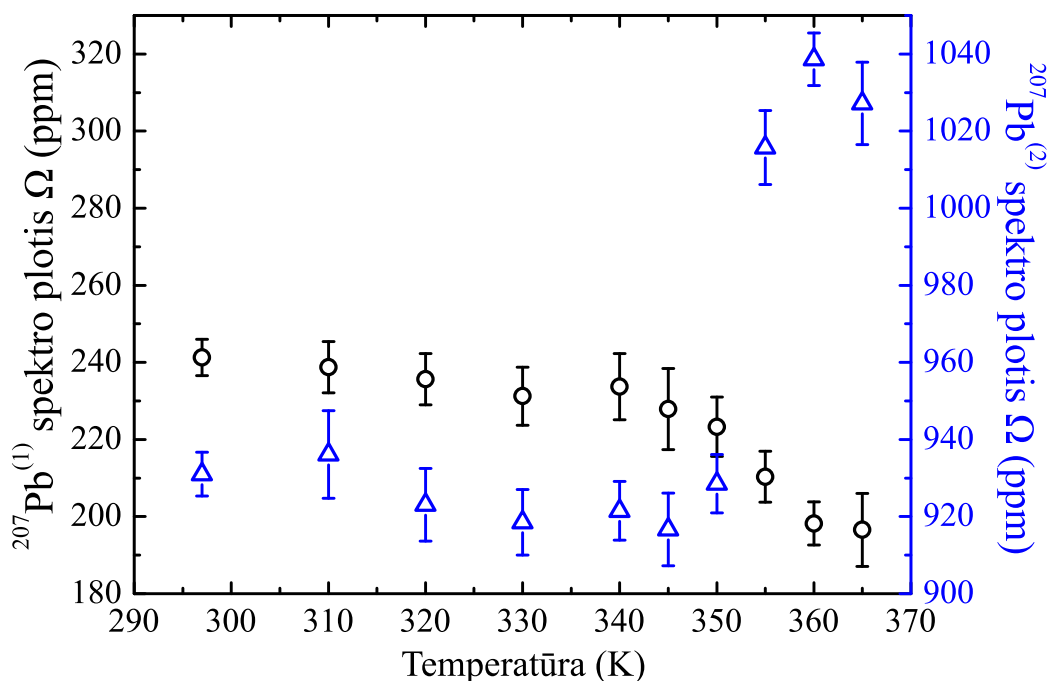
Eksperimentiniai ^{207}Pb BMR spektrai, išmatuoti 360 K temperatūroje (AT fazėje) esant 8 bei 10 kHz MAS dažniams, ir modeliavimo metu gauti spektrai pateikti 19 pav. $\text{Pb}^{(1)}$ signalui, esančiam ties $\delta_{iso} = -663 \pm 2$ ppm, gauti parametrai yra $\Omega = 198 \pm 6$ ppm ir $\kappa = 0,209 \pm 0,014$. $\text{Pb}^{(2)}$ signalui ties $\delta_{iso} = -1592 \pm 2$ ppm, tinkamiausias modelis buvo gautas naudojant $\Omega = 1039 \pm 7$ ppm bei $\kappa = -0,085 \pm 0,003$ vertes. Taigi, ^{207}Pb BMR spektrų modeliavimo rezultatai rodo, jog fazinio virsmo metu abi švino aplinkos ($\text{Pb}^{(1)}$ ir $\text{Pb}^{(2)}$) deformuojasi skirtingai. Šie rezultatai sutampa su rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimų [8] metu gautomis Pb–Cl ryšio ilgio iškreipijų Δd vertėmis, kurios pateiktos 1 lentelėje. Abu Ω ir Δd parametrai rodo, jog $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrai ŽT fazėje yra labiau deformuoti nei AT fazėje, o $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrai yra labiau deformuoti AT nei ŽT fazėje.

Siekiant ištirti, kaip PbCl_6 oktaedrų anizotropija kinta fazinio virsmo metu, eksperimentinių rezultatų modeliavimas buvo atliktas visiems spektrams 297–365 K intervale. Modeliavimo metu apskaičiuotų asimetrijos κ ir maksimalaus juostos pločio Ω parametru temperatūrinės priklausomybės atitinkamai atidėtos 20 ir 21 pav. Kaitinimo metu parametro κ



20 pav. ^{207}Pb BMR spektro linijų $\text{Pb}^{(1)}$ ir $\text{Pb}^{(2)}$ asimetrijos κ temperatūrinė priklausomybė. Matavimų paklaidos yra mažesnės už taškų dydį.

priklausomybė nuo temperatūros rodo gana ryškų $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrų simetrijos pokytį, kai κ vertė įgyja priešingą ženklą 355 K temperatūroje. Šis rezultatas galėtų būti susijęs su rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimuose AT fazėje stebimu $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrų pakrypimu, kuris ŽT fazėje išnyksta [8]. Esant 350–355 K temperatūrai 21 pav. stebimas gana tolydus $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$ oktaedrų deformacijos Ω sumažėjimas ir labai staigus $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrų anizotropijos padidėjimas pereinant iš ŽT fazės į AT fazę. Kartu su šiais rezultatais įskaičius ir δ_{iso} temperatūrinę priklausomybę, akivaizdu, jog fazinio virsmo metu $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrai pakinta gerokai stipriau nei $\text{Pb}^{(1)}\text{Cl}_6$. Tai rodo, jog fazinio virsmo metu $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrų sluoksnio deformacija yra dominuojantis fazinio virsmo mechanizmas. $\text{Pb}^{(2)}\text{Cl}_6$ oktaedrų deformacijos parametro Ω temperatūrinė priklausomybė artima tvarkos parametro pokyčiui stipraus pirmos rūšies fazinio virsmo metu (žr. 1 pav.). Taigi, remiantis ^1H ir ^{207}Pb BMR rezultatais galima pritarti [8] šaltinyje iškeltai hipotezei, kad MHyPbCl_3 junginyje stebimas fazinis virsmas yra pirmos rūšies poslinkio tipo.



21 pav. ^{207}Pb BMR spektro linijų $\text{Pb}^{(1)}$ ir $\text{Pb}^{(2)}$ maksimalaus juostos pločio Ω temperatūrinė priklausomybė.

Išvados

- ^1H BMR eksperimentai rodo, kad $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ junginyje $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ katijonų dinamika nėra dominuojantis fazinio virsmo mechanizmas.
- ^{207}Pb BMR spektruose matomi du signalai, kurie kyla iš dviejų švino aplinkų su skirtinga anizotropija $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ perovskite. Šie rezultatai patvirtina rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimuose stebimą sluoksniuotą švino chlorido struktūrą.
- ^{207}Pb BMR tyrimai patvirtina hipotezę, jog $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ perovskito struktūrinis fazinis virsmas yra artimas pirmos rūšies poslinkio tipo faziniam virsmui, kurio dominuojantis mechanizmas yra švino chlorido karkaso deformacija.

Literatūros sąrašas

- [1] M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8** (2014), 506.
- [2] B. Saparov and D. B. Mitzi. Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical Reviews* **116** (2016), 4558.
- [3] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao *et al.* Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews Materials* **2** (2017), 16099.
- [4] F. Wang, Y. Cao, C. Chen, Q. Chen *et al.* Materials toward the upscaling of perovskite solar cells: progress, challenges, and strategies. *Advanced Functional Materials* **28** (2018), 1803753.
- [5] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science* **9** (2016), 1989.
- [6] V. Adinolfi, O. Ouellette, M. I. Saidaminov, G. Walters *et al.* Fast and sensitive solution-processed visible-blind perovskite UV photodetectors. *Advanced Materials* **28** (2016), 7264.
- [7] M. Mączka, M. Ptak, A. Gağor, D. Stefanska *et al.* Methylhydrazinium lead bromide: noncentrosymmetric three-dimensional perovskite with exceptionally large framework distortion and green photoluminescence. *Chemistry of Materials* **32** (2020), 1667.
- [8] M. Mączka, A. Gağor, J. K. Zaręba, D. Stefanska *et al.* Methylhydrazinium lead chloride is a three-dimensional perovskite that features two polar phases and unusual second-harmonic generation bistability above room temperature. *Chemistry of Materials* **32** (2020), 4072.
- [9] T. Baikie, N. S. Barrow, Y. Fang, P. J. Keenan *et al.* A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ and Cl). *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015), 9298.
- [10] D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, P. Pechy *et al.* Cation dynamics in mixed-cation $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ hybrid perovskites from solid-state NMR. *Journal of the American Chemical Society* **139** (2017), 10055.

- [11] I. Anusca, S. Balčiūnas, P. Gemeiner, Š. Svirskas *et al.* Dielectric response: Answer to many questions in the methylammonium lead halide solar cell absorbers. *Advanced Energy Materials* **7** (2017), 1700600.
- [12] M. Šimėnas, S. Balčiūnas, M. Maćzka, J. Banys *et al.* Exploring the antipolar nature of methylammonium lead halides: a Monte Carlo and pyrocurrent study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8** (2017), 4906.
- [13] C. Odin. NMR studies of Phase Transitions. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **59** (2006), 117.
- [14] J. B. Lambert and E. P. Mazzola. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods* (Prentice Hall, 2003).
- [15] M. H. Levitt. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. 2nd ed.* (John Wiley & Sons, 2008).
- [16] W. M. J. Franssen, S. G. D. van Es, R. Dervisoglu, G. A. de Wijs *et al.* Symmetry, dynamics, and defects in methylammonium lead halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8** (2017), 61.
- [17] A. Senocrate, I. Moudrakovski and J. Maier. Short-range ion dynamics in methylammonium lead iodide by multinuclear solid state NMR and ^{127}I NQR. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2018), 20043.
- [18] G. M. Bernard, R. E. Wasylishen, C. I. Ratcliffe, V. Terskikh *et al.* Methylammonium cation dynamics in methylammonium lead halide perovskites: A solid-state NMR perspective. *The Journal of Physical Chemistry A* **122** (2018), 1560.
- [19] B. Strukov and A. Levanyuk. *Ferroelectric phenomena in crystals: Physical foundations* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [20] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Oxford University Press, 2001).
- [21] L. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical physics, Volume 5, Part 1* (Pergamon, 1969).
- [22] T. Yamanaka, N. Hirai and Y. Komatsu. Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure. *American Mineralogist* **87** (2002), 1183.

- [23] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* **342** (2013), 341.
- [24] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced Materials* **26** (2014), 1584.
- [25] Q. Lin, A. Armin, P. L. Burn and P. Meredith. Organohalide perovskites for solar energy conversion. *Accounts of Chemical Research* **49** (2016), 545.
- [26] D. A. Egger, A. M. Rappe and L. Kronik. Hybrid organic–inorganic perovskites on the move. *Accounts of Chemical Research* **49** (2016), 573.
- [27] B. A. Rosales, M. P. Hanrahan, B. W. Boote, A. J. Rossini *et al.* Lead halide perovskites: Challenges and opportunities in advanced synthesis and spectroscopy. *ACS Energy Letters* **2** (2017), 906.
- [28] H. Günther. *NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry* (John Wiley & Sons, 2013).
- [29] J. Keller. *Understanding NMR spectroscopy* (John Wiley & Sons, 2002).
- [30] U. Haeberlen. *High resolution NMR in solids. Selective averaging.* (Academic Press, 1976).
- [31] T. Duncan and D. Douglas. On the ^{31}P chemical shift anisotropy in condensed phosphates. *Chemical Physics* **87** (1984), 339.
- [32] M. J. Duer. *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications* (Blackwell Science, 2002).
- [33] J. Mason. Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shielding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2** (1993), 285.
- [34] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King *et al.* Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **40** (2002), 70.

- [35] H. Wang, M. Zhao, J. L. Ackerman and Y. Song. Saturation-inversion-recovery: A method for T_1 measurement. *Journal of Magnetic Resonance* **274** (2017), 137.
- [36] L. S. Starkey. ^1H chemical shifts – general guide. California State Polytechnic University, Pomona (2018):
<https://www.cpp.edu/~lsstarkey/courses/NMR> [žiūrēta 2020-05-19].
- [37] P. Whitfield, N. Herron, W. Guise, K. Page *et al.* Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide. *Scientific Reports* **6** (2016), 1.
- [38] Y. Furukawa and D. Nakamura. Cationic dynamics in the crystalline phases of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ (X: Cl, Br) as studied by proton magnetic resonance techniques. *Zeitschrift für Naturforschung A* **44** (1989), 1122.
- [39] Q. Xu, T. Eguchi, H. Nakayama, N. Nakamura *et al.* Molecular motions and phase transitions in solid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, Br, I) as studied by NMR and NQR. *Zeitschrift für Naturforschung A* **46** (1991), 240.
- [40] A. Karmakar, M. S. Dodd, X. Zhang, M. S. Oakley *et al.* Mechanochemical synthesis of 0D and 3D cesium lead mixed halide perovskites. *Chemical Communications* **55** (2019), 5079.
- [41] G. M. Bernard, A. Goyal, M. Miskolzie, R. McKay *et al.* Methylammonium lead chloride: A sensitive sample for an accurate NMR thermometer. *Journal of Magnetic Resonance* **283** (2017), 14.
- [42] O. Dmitrenko, S. Bai, P.A. Beckmann, S. van Bramer *et al.* The relationship between ^{207}Pb NMR chemical shift and solid-state structure in Pb(II) compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* **112** (2008), 3046.

NMR STUDY OF STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN CH₃NH₂NH₂PbCl₃ HYBRID PEROVSKITE

Summary

In recent years, hybrid lead halide perovskites have received exceptional attention in the scientific community due to their potential application in photovoltaic devices. Solar cells based on these hybrid compounds have already reached the power conversion efficiency of more than 20 %. Some of their useful properties are influenced by the structural phase transitions and cation dynamics. Many efforts have been devoted to study these materials with methods that are sensitive to structural changes and dynamic effects.

Among many techniques used for characterization of crystal properties, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is an exceptionally effective method in studying structural phase transitions and dynamics. In general, NMR is used to study the local magnetic and electric fields around atomic nuclei. This spectroscopic method has been successfully used multiple times to investigate lead halide perovskites.

The aim of this work was to study the structural phase transition and cation dynamics in methylhydrazinium lead chloride (CH₃NH₂NH₂PbCl₃) perovskite. In order to achieve this goal, solid-state ¹H and ²⁰⁷Pb NMR spectroscopy was used. The results of this study were enough to prove the hypothesis about the order and type of the structural phase transition in CH₃NH₂NH₂PbCl₃ hybrid perovskite. ¹H NMR experiments demonstrate that the ordering of CH₃NH₂NH₂⁺ cations is not the dominant phase transition mechanism in CH₃NH₂NH₂PbCl₃. This suggests a displacive type of the phase transition. ²⁰⁷Pb NMR measurements show two signals, confirming two different lead-sites in the lead-chloride framework. This confirms the interesting two-layer structure of the lead chloride framework. And lastly, ²⁰⁷Pb NMR experiments confirm that the phase transition is of the first-order with a displacive character and is mostly caused by the deformation of the lead-chloride framework.