Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Taikomosios elektrodinamikos ir
telekomunikacijų institutas

Gediminas Usevičius

STRUKTŪRINIŲ FAZINIŲ VIRSMŲ HIBRIDINIUOSE KARKASUOSE TYRIMAS ELEKTRONŲ PARAMAGNETINIO REZONANSO SPEKTROSKOPIJA

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Fizikos studijų programa

Studentas	Gediminas Usevičius
Leista ginti	2019-05-23
Darbo vadovas	dr. Mantas Šimėnas
Recenzentas	prof. dr. Vytautas Balevičius
Instituto direktorius	prof. dr. Jonas Matukas

Vilnius 2019

Turinys

Įvadas **1**

1 Hibridiniai metalo-organiniai karkasai **2**

1.1 Perovskitiniai hibridiniai karkasai 2

1.2 Struktūriniai faziniai virsmai 3

2 Elektronų paramagnetinis rezonansas **5**

2.1 Sukininis hamiltonianas 5

2.2 EPR spektrometro veikimo principas 8

3 Eksperimento metodika **10**

3.1 Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija 10

3.2 Tiriamieji bandiniai 10

4 Rezultatai ir jų aptarimas **11**

4.1 DMACr 11

4.2 TrMACr 12

4.3 TPrACd 14

Išvados **19**

Literatūros šaltinių sąrašas **20**

Santrauka **24**

Įvadas

Pastaruoju metu fizikų, medžiagotyrininkų ir industrijos dėmesį patraukė hibridiniai metalo-organiniai karkasai (angl. metal-organic frameworks) [1–3]. Šios medžiagos yra tiriamos dėl jų potencialaus praktinio pritaikymo atsinaujinančios energetikos pramonėje [4], dujų adsorbcijai bei atskirimui [5], bioinžinerijoje [6], feroinės atminties įrenginiams [7, 8].

Dalis metalo-organinių karkasų pasižymi struktūriniais faziniais virsmais, kurių metu pakinta šių junginių fizikinės ir cheminės savybės [9]. Šie jugniai dažnai turi ferodistorcinį struktūrinį virsmą, kurio metu susidaro tolimoji elektrinė tvarka ir pasireiškia spontaninė elektrinė poliarizacija – medžiaga pereina į piroelektrinę fazę [2, 10]. Medžiagos virsmui iš vienos fazės į kitą lemiamą įtaką turi išoriniai veiksniai kaip temperatūra, slėgis ir elektrinis laukas [11]. Struktūrinius fazinius virsmus galima tirti daugybe metodų, ir vienas iš jų yra elektronų paramagnetinis rezonansas.

Elektronų paramgnetinis rezonansas (EPR) – spektroskopijos metodas, skirtas tirti medžiagoje esančių elektrinės kilmės paramagnetinius centrų magnetinius momentus bei jų sąveika su išoriniu magnetiniu lauku. Šiuo metodu galima nustatyti paramagnetinių centrų magnetinių savybių pokyčius, vykstančius dėl strūktūrinių fazinių virsmų. Tokiu būdu tiriame fazinio virsmo mikroskopinį mechanizmą, struktūrinės fazės prigimtį bei kristalo gardelės dinamiką.

Šio darbo tikslas yra EPR metodu ištirti struktūrinius fazinius virsmus perovskito struktūrą turinčiuose hibridiniuose karkasuose su ciano grupės struktūriniais elementais. Dalis mokslinių tyrimų, apžvelgtų šiame darbe, yra išpublikuoti dviejuose straipsniuose recenzuojamuose žurnaluose – *„Dalton Transactions“* [12] ir *„Journal of Materials Chemistry C“* [13].

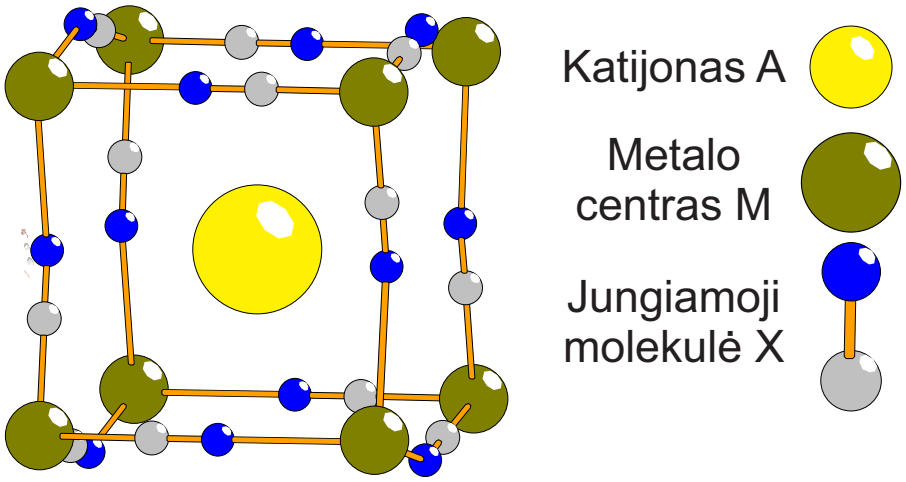
1 Hibridiniai metalo-organiniai karkasai

Šiame skyriuje pristatomi tiriamieji hibridiniai metalo-organiniai karkasai bei juose vykstantys struktūriniai faziniai virsmai.

1.1 Perovskitiniai hibridiniai karkasai

Hibridiniai organinės-neorganinės kilmės junginiai susilaukė didelio mokslinio pasaulio dėmesio dėl patrauklių fizikinių ir cheminių savybių [1–3]. Šios savybės yra itin plačios hibridinius junginius sudarančių struktūrinių dalių įvairovės pasekmė [14].

Populiari hibrinių junginių klasė yra perovskito struktūrą AMX_3 turintys metalo-organiniai karkasai [2], kur A yra organinis katijonas, įterptas į narvelį, sudaryta iš metalo jonų M ir jungiamųjų molekulių X (1 pav.). Dėl aukšto koordinacinio laipsnio pereinamųjų metalų jonai dažnai yra naudojami kaip metalo centrai, o organinis katijonas įprastai yra molekulinio alkilamonio jonas (pvz. $[(CH_3)_2NH_2]^{2+}$). Daugiausiai dėmesio yra skiriama hibridiniams formiato ($X = HCOO^-$) karkasams [15–17], tačiau vis didesnį susidomėjimą pritraukia sistemos, turinčios N_3^-, SCN^-, CN^-, $N(CN)_2^-$ arba halogenus (Cl^-, Br^-, I^-), kaip jungiamąjį ligandą [12, 13, 18–20]. Šiame darbe kiekvienas tirtas metalo centras yra apsuptas šešių ciano arba dicianoamido grupės jungiamųjų dalių ir sudaro MN_6 oktaedrus (2a pav.). Šie oktaedrai suformuoja stačiakampio gretasienio formos metalo-organinus karkasus su ertme viduje. Kiekvienoje iš šių ertmių yra tik vienas organinis katijonas A, kuris vandeniliniais ryšiais yra surišamas su hibridiniu karkasu. Dėl A katijonų susitvarkymo bei metalo-organinio karkaso deformacijos šie hibridiniai junginiai dažnai pasižymį struktūriniais faziniais virsmais [15].

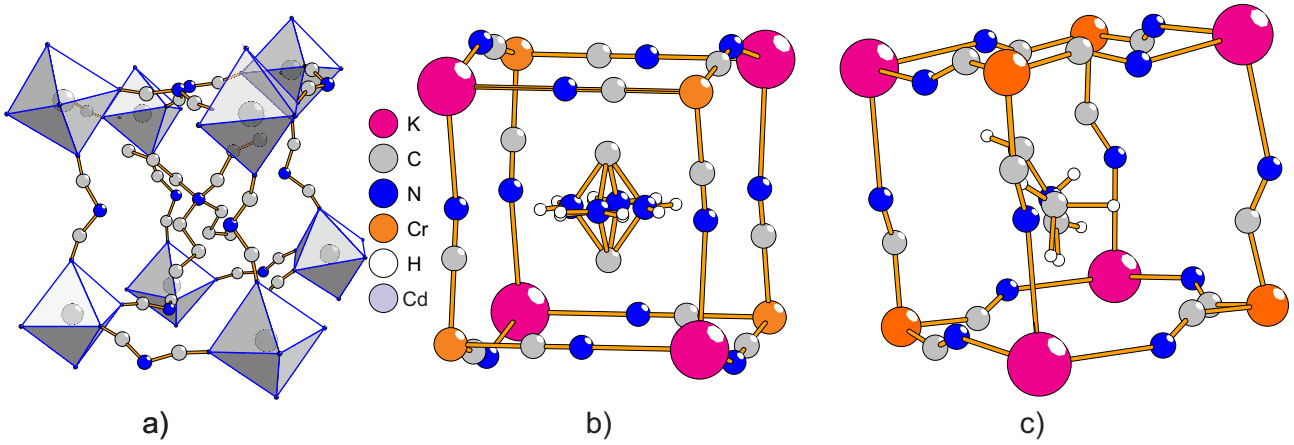


1 pav.: Hibridinis metalo-organinis karkasas, turintis perovskito AMX_3 struktūrą.

Šiame darbe tirti trys hibridinai metalo-organiniai karkasai, turintys perovskito tipo struktūras, su ciano grupe arba jos analogu kaip jungiamąja dalimi: tetrapropilamonio kadmio dicianamidas $[(C_3H_7)_4N][Cd(N(CN)_2)_3]$ (TPrACd), dimetilamonio kalio-chromo heksacianatas $[(CH_3)_2NH_2]_2KCr(CN)_6$ (DMACr) ir trimetilamonio kalio-chromo heksacianatas $[(CH_3)_3NH]_2KCr(CN)_6$ (TrMACr). Jų struktūros aukštos temperatūros fazėje yra pavaizduotos 2 pav.

TPrACd yra nauja perspektyvi barokalorinė [13, 21] medžiaga, pasižyminti keturiais struktūriniais faziniais virsmais ties 387, 363, 241 ir 228 K [21], iš kurių žemiausias virsmas (228 K) iki šiol nebuvo užfiksuota [13]. 387 ir 363 K faziniai virsmai buvo už eksperimente pasiekiamo temperatūros intervalo, todėl šiame darbe jie nebus analizuojami.

DMACr ir TrMACr turi dvigubo perovskito AB'B"CN_6 struktūrą. Čia B'–CN–B" sudaro neorganinį karkasą, kuriame įdėtas organinis alkilamonio katijonas. Šios medžiagos iki šiol nebuvo tiriamos, bet yra žinoma, kad DMACr ir TrMACr junginių analogai su Fe vietoj Cr kambario temperatūroje yra feroelastinėje fazėje bei pasižymi vienu faziniu virsmų 100-350 K temperatūros intervale [22].



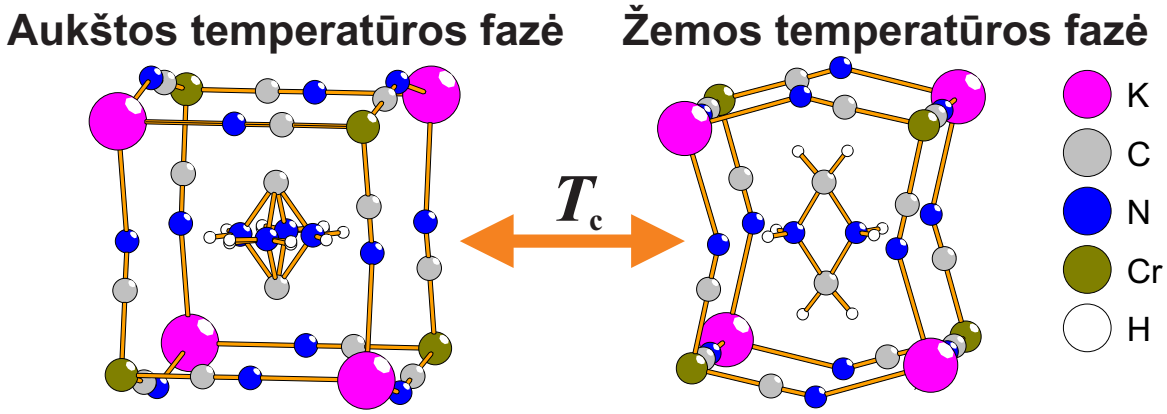
2 pav.: Tirtų metalo-organinių karkasų struktūros aukštos temperatūros fazėje: a) TPrACd, b) DMACr ir c) TrMACr. b) dalyje yra pavaizduota katijono DMA^+ superpozicija visų galimų būsenų. Dėl aiškumo katijono $TPrA^+$ vandenilio atomai nepavaizduoti.

1.2 Struktūriniai faziniai virsmai

Kristalinės medžiagos dažnai gali egzistuoti keliose struktūrinėse fazėse [15, 16]. Pasiekus tokios fazės stabilumo ribą medžiaga pereina į labiau stabilią fazę. Toks reiškinys vadinamas struktūriniu faziniu virsmu. Fazių stabilumą lemia įvairūs išoriniai aplinkinos veiksniai – temperatūra, slėgis ir elektrinis laukas [11]. Struktūrinio fazinio virsmo metu gali kisti medžiagos

simetrija, atsirasti fizikinių parametrų anomalijos [9].

Aukštos temperatūros fazė yra dažnai apsprendžiama jonų dinamikos, atsirandančios dėl jų šiluminio judėjimo [15]. Esant tvarkos-netvarkos struktūriniam faziniam virsmui medžiagos simetrija sumažėja, susidaro ilgo nuotolio tvarka - tokia sistema pereina į stabilesnę, tvarkingesnę fazę [9]. Šiame darbe nagrinėti hibridiniai karkasai taip pat pasižymį tvarkos-netvarkos faziniais virsmais. Kaip pavyzdį panagrinėkime DMACr karkaso struktūrinį fazinį virsmą (DMACr. Šio proceso metu DMA^+ katijonas aukšos temperatūros fazėje gali užimti keturias ekvivalenčias būsenas, tačiau sistemai perėjus į tvarkingesnę, žemos temperatūros fazę organinis katijonas gali užimti tik dvi ekvivalenčias pozicijas 3 pav.) [12].



3 pav.: DMACr aukštos (kairėje) ir žemos (dešinėje) temperatūrų fazių struktūros pereinant fazinio virsmo temperatūrą T_c.

Struktūriniai faziniai virsmai taip pat pasižymi fizikinių savybių anomaliais pokyčiais [9]. Pagal tvarkos parametro pokytį fazinio virsmo aplinkoje struktūriniai faziniai virsmai yra skirstomi į pirmos ir antros rūšies fazinius virsmus [23]. Staigus, diskretinis medžiagos savybės pokytis indikuoja pirmos rūšies fazinį virsmą. Jos metu sistema sugeria arba išskyria tam tikrą slaptąją šilumą. Pirmos rūšies faziniam virsmui būdinga temperatūrinė histerizė. Antros rūšies fazinis virsmas pasižymi tolygiu medžiagos savybės pokyčiu plačiame temperatūros intervale aplink fazinio virsmo temperatūrą T_c. Tokio fazinio virsmo metu struktūroje atsiranda tolimoji tvarka (koreliacijos ilgis tampa begalinis), o visa kristalo struktūra yra vienos fazės [9]. Antros rūšies fazinį virsmą detaliai apibūdina Landau teorija faziniams virsmas, kuri nusako tvarkos parametro priklausomybę nuo temperatūros [9]. Landau teorijos taip pat pakanka aprašyti silpnam pirmos rūšies faziniam virsmui.

2 Elektronų paramagnetinis rezonansas

Šis skyrius skirtas supažindinti skaitytoją su EPR spektroskopijos principais, apibūdinti sukininio hamiltoniano formalizmą. Skyriuje taip pat apžvelgiama EPR taikymas tirti fazinius virsmus.

2.1 Sukininis hamiltonianas

Nuolatinės veikos EPR spektroskopijos metu bandinys yra nuolatos įspinduliuojamas monochromatinėmis mikrobangomis, besikeičiant išoriniam magnetiniam laukui [24]. Išorinio magnetinio lauko vertė, kai mikrobangų spinduluotė sukelia EPR šuolį tarp elektrono sukinio lygmenų, vadinama rezonanciniu lauku. Energijos skirtumą tarp elektrono sukinio lygmenų apsprendžia Šriodingerio lygtis. Tačiau siekdami apdoroti EPR spektroskopija gautus eksperimentinius duomenis, pilnas Šriodingerio lygties sprendimas nėra būtinas, kadangi EPR spektras užfiksuoja tik sąveikas, susijusias su elektrono arba branduolio sukiniais [24]. Dėl šios priežasties EPR spektrų nagrinėjimui yra pasitelkiamas sukininis hamiltonianas (1), kurį sudaro tik nagrinėjamo paramagnetinio centro magnetiniai parametrai ir sukinio operatoriai.

Bendru atveju sukininį hamiltonianą sudaro šios sąveikos [24]:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}} = \boldsymbol{\mathcal{H}}_{EZ} + \boldsymbol{\mathcal{H}}_{FS} + \boldsymbol{\mathcal{H}}_{HF} + \boldsymbol{\mathcal{H}}_{NZ} + \boldsymbol{\mathcal{H}}_{NQ} + \boldsymbol{\mathcal{H}}_{EX}, \tag{1}$$

kur $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{EZ}$ – elektrono Zėmano efektas, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{FS}$ – smulkioji sandara, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{HF}$ – hipersmulkioji sandara tarp elektrono sukinio ir jį supančių branduolio sukinių, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{NZ}$ – branduolio Zėmano efektas, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{NQ}$ – branduolio kvadrupolinė sąveikia, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{EX}$ – pakaitinė sąveika tarp elektrono sukinių. Branduolio Zėmano efektas bei branduolio kvadrupolinė sąveikia yra keliomis eilėmis mažesnės už elektrono Zėmano efektą ir dažniausiai neturi įtakos EPR spektrui [25].

Elektrono Zėmano efektas atsiranda dėl nenulinio elektrono magnetinio momento $\boldsymbol{\mu}$ sąveikos su išoriniu magnetiniu lauku $\boldsymbol{B}$ [24]. Šios sąveikos hamiltonianas klasikinės elektrodinamikos požiūriu yra lygus:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{EZ} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{2}$$

Elektrono magnetinį momentą nusako jo sukinys. Laisvo elektrono sukinys yra $S = \frac{1}{2}$, o jo magnetinis momentas lygus [24]:

$$\boldsymbol{\mu} = g_e \mu_B \boldsymbol{S}, \tag{3}$$

kur g_e – laisvojo elektrono g-faktorius, lygus $g_e \approx 2.0023$, $\boldsymbol{S}$ – elektrono sukinio kampinis momentas, o μ_B – Boro magnetonas, kurio vertė lygi:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.788 \cdot 10^{-5}\text{eV/T}. \tag{4}$$

Čia e - elementarusis krūvis, $\hbar$ – mažoji Planko konstanta, m_e - elektrono masė. Naudojantis (2) ir (3) išraiškomis, gauname:

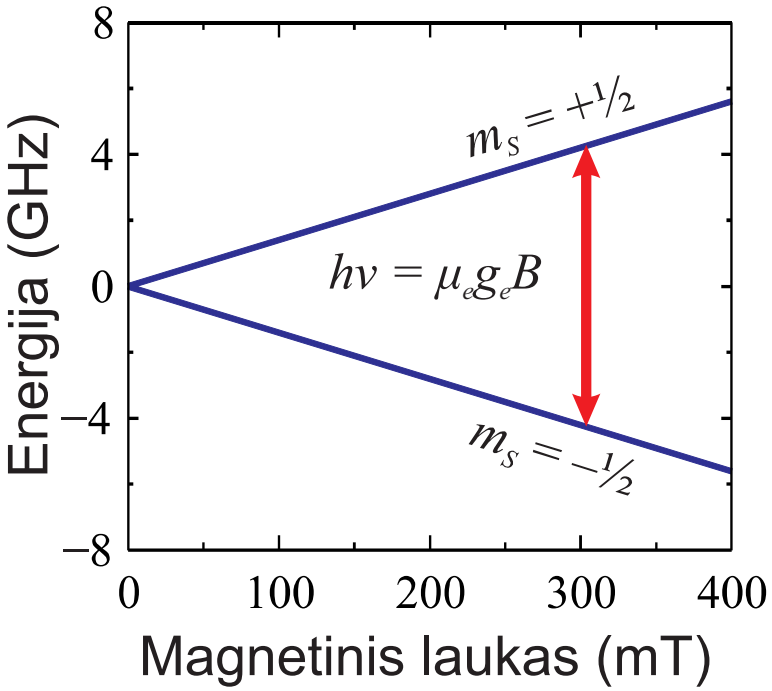
$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{EZ} = g_e \mu_B \boldsymbol{B}\boldsymbol{S}. \tag{5}$$

Ši lygtis apibūdina elektrono Zėmano efektą, kuris dažniausiai yra dominuojanti sąveika apsprendžianti sukininį hamiltonianą.

Magnetiniame lauke elektrono momentas yra lygiagretus magnetinio lauko jėgų linijoms. Išorinį magnetinį lauką nukreipus lygiagrečiai z ašies kryptimi ($\boldsymbol{B} = (0, 0, B)$), hamiltonianas tampa

$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{EZ} = g_e \mu_B B \boldsymbol{S}_z, \tag{6}$$

kur $\boldsymbol{S}_z$ yra elektrono sukinio projekcija į z ašį. Lygties (6) tikrinės vertės nesunkiai randomos – $g_e \mu_B B m_S$, kur elektrono sukinio kvantinis skaičius $m_S = \pm\frac{1}{2}$. Dėl to laisvas elektronas gali turėti tik dvi energijos būsenas, proporcingas išoriniam magnetiniam laukui B. EPR spektroskopijos principas ir remiasi šuoliu tarp šių energijos lygmenu naudojant elektromagnetinę spinduliuotę (4 pav.). Kai nagrinėjami esantys medžiagoje elektronai idealizuotas laisvųjų elektronų modelis nebetinka. Tokiu atveju skaliarinis g_e virsta antros eilės tenzoriumi [26].



4 pav.: Energijos lygmenų diagrama laisvam elektronui išoriniame magnetiniame lauke (Zėmano efektas). Raudona rodyklė rodo fotono sugertį esant rezonanciniam laukui.

Sistemos, turinčios paramagnetinį centrą su bendru sukiniu $S > \frac{1}{2}$, pasižymi belaukiu suskilimu – energijos lygmenų išsiskyrimu nesant magnetiniam laukui. Dėl belaukio suskilimo EPR spektruose atsiranda smulkioji struktūra, o sistemos išsigimimo laipsnis sumažėja.

Belaukio suskilimo priežastis yra elektrono-elektrono dipolinė bei sukinio-orbitos sąveikos [27]:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{FS} = \boldsymbol{SDS}, \tag{7}$$

kur $\boldsymbol{D}$ yra simetrinis, neturintis pėdsako belaukio suskilimo tenzorius. Šį hamiltonianą išskaidžius principinių ašių kryptimi gauname:

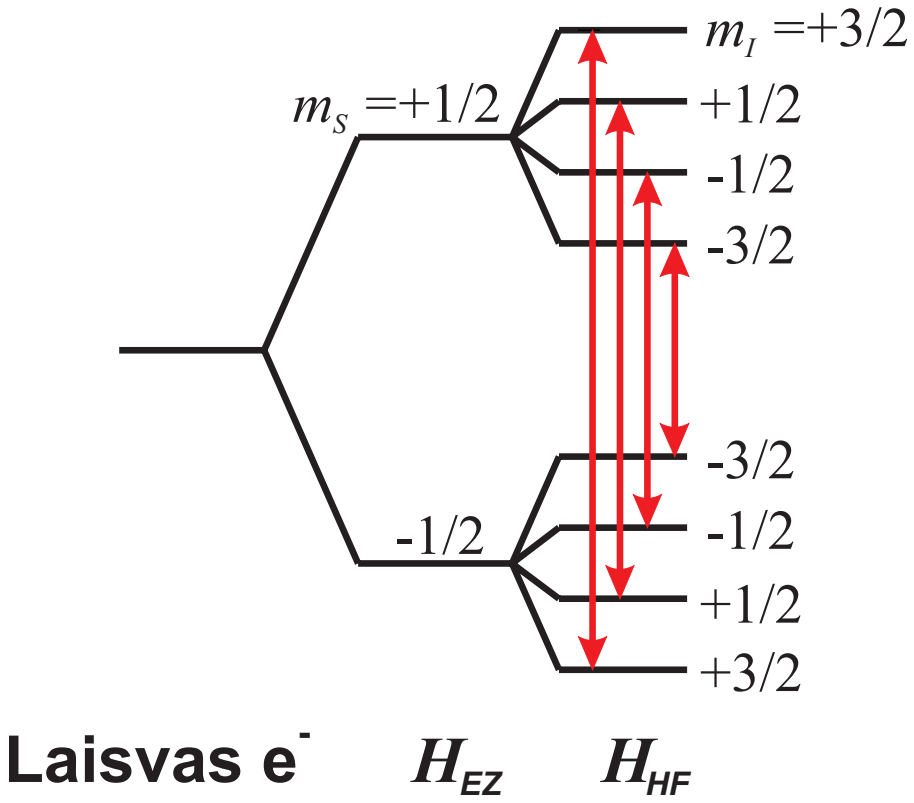
$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{FS} = D_{xx}\boldsymbol{S}_x^2 + D_{yy}\boldsymbol{S}_y^2 + D_{zz}\boldsymbol{S}_z^2. \tag{8}$$

Yra patogu įsivesti belaukio suskilimo parametrus: $D = \frac{3}{2}D_{zz}$ ir $E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$. Kai yra kubinė simetrija, $D = E = 0$ ir belaukio suskilimo nėra. Kai yra ašinė simetrija D nelygus nuliui ir $E = 0$, o esant žemesnei simetrijai $D \neq 0$ ir $E \neq 0$

Sukininio hamiltoniano dalis, apibūdinanti nesuporuoto elektrono ir magnetinio branduolio sąveiką, vadinama hipersmulkiąja sandara [24]:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{HF} = \boldsymbol{SAI}, \tag{9}$$

kur $\boldsymbol{A}$ yra hipersmulkiąją sandarą apibūdinantis antros eilės tenzorius, $\boldsymbol{I}$ – branduolio sukinio operatorius. Dėl hipersmulkiosios sandaros kiekvienas energijos lygmuo išsiskyria į $2I + 1$ lygmenų. Energijos lygmenu diagramos pavyzdys $S = \frac{1}{2}$ ir $I = \frac{3}{2}$ sukinių sistemai yra pavaizduotas 5 pav.



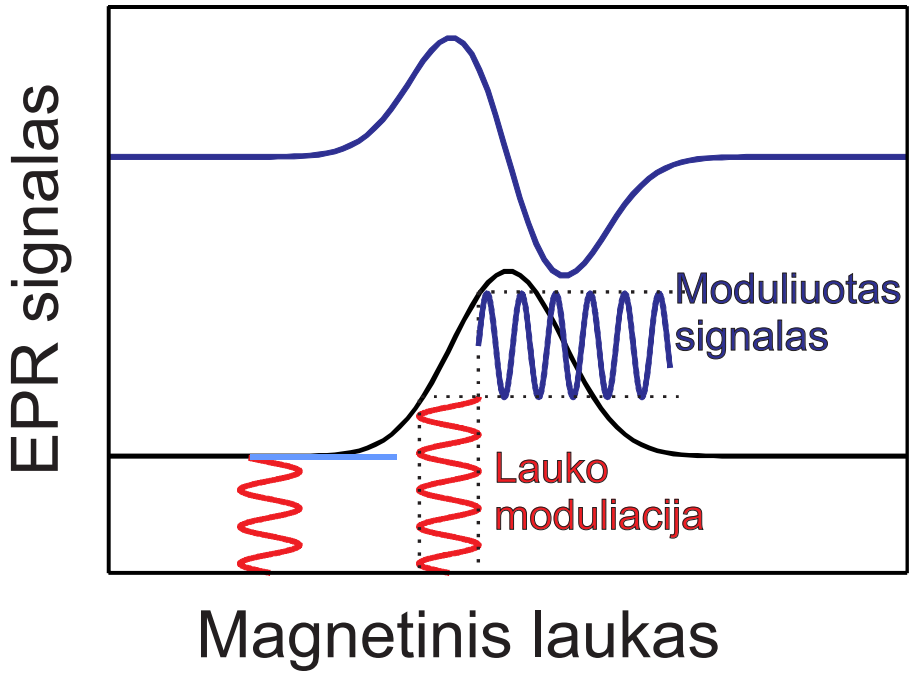
5 pav.: Energijos lygmenu diagrama $S = \frac{1}{2}$ ir $I = \frac{3}{2}$ sukinių sistemai. Raudonos rodyklės žymi skirtingus rezonancinius laukus.

Elektronų pakaitinė sąveika apibūdina dviejų nesuporuotų elektronų orbitalių persiklojimą. Ši sąveika yra Pauli draudimo principo bei Kulono jėgos pasekmė. Dėl pakaitinės sąveikos EPR spektruose gali būti stebimas ženklus rezonancinės linijos pločio pakitimas.

2.2 EPR spektrometro veikimo principas

Nuolatinės veikos EPR spektrometrai dažniausiai veikia X mikrobangų dažnių juostoje ($\nu_{mw} \approx 9,5$ GHz). Šios bangos yra siunčiamos bangolaidžiu į rezonatorių, kuriame yra patalpintas bandinys. Mikrobangų dažnis turi būti suderintas su rezonatoriaus rezonansiniu dažniu, kurį apsprendžia rezonatoriaus ertmės matmenys. Optimaliomis sąlygomis bandinio vietoje mikrobangų magnetinio lauko komponentė $\boldsymbol{B}_1$ turi būti maksimali. Dėl EPR šuolių padidėja mikrobangų sugertis, kuri yra užregistruojama kaip rezonatoriaus kokybės pokytis. Siekant pa-

siekti geresnį signalo ir triukšmo santykį yra naudojama magnetinio lauko moduliacija su fazei jautriu detektavimu. Dėl šios priežasties EPR spektras yra gaunamas kaip sugerties signalo išvestinė (6 pav.).



6 pav.: EPR sugerties spektro (apačioje) magnetinio lauko moduliacija. Užregistruotas EPR signalas kaip pirmos eilės išvestinė (viršuje).

EPR signalas bus užfiksuotas tuomet, kai yra patenkinamos šios sąlygos: skirtumas tarp energijos lygmenų turi būti lygus $h\nu_{mw}$; turi būti patenkinamos kvantinės atrankos taisyklės – kai $\boldsymbol{B}_1 \perp \boldsymbol{B}$, tai atrankos taisyklės yra $\Delta m_S = \pm 1$ ir $\Delta m_I = 0$ [25] (m_I yra branduolio sukinio kvantinis skaičius); energijos lygmenų užpilda negali būti vienoda (pusiausvyros atveju ši sąlyga tenkinama dėl Bolcmano pasiskirstimo).

3 Eksperimento metodika

Šiame skyriuje aprašoma tyrime naudotos EPR metodika bei tirtieji bandyniai. Taip pat pateikiama EPR spektrų registravimo metodika.

3.1 Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija

Darbe buvo taikomas nuolatinės veikos EPR metodas . Buvo naudotas Bruker ELEXSYS E-580 spektrometras atlikti X mikrobangų dažnių juostos EPR matavimus. Tyrimui buvo naudojama $0,3-0,8$ mT amplitudės ir 100 kHz dažnio moduliacinis laukas. Bandinių temperatūra buvo nustatoma naudojant T tipo termoporą, jutiklį įdėjus arti mėginio EPR vamzdelyje. Matavimų metu temperatūra buvo palaikoma $\pm 0,1$ K ribose.

3.2 Tiriamieji bandiniai

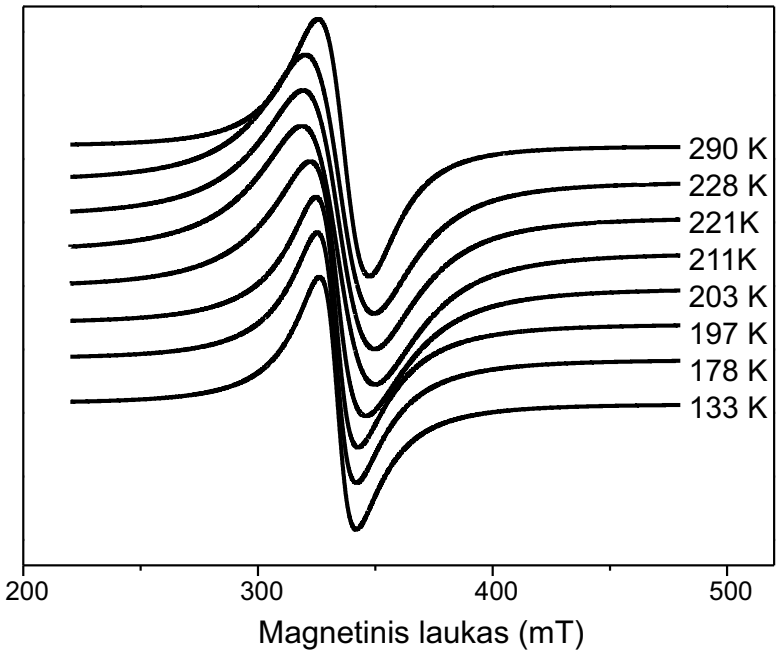
Šiame darbe buvo tiriamos trijų struktūrų medžiagos TPrACd, DMACr ir TrMACr. TPrACd junginiai buvo susintetinti prof. dr. Mirosław Mączka grupės iš Lenkų mokslų akademijos, Žemų temperatūrų ir struktūrų tyrimo instituto. DMACr ir TrMACr junginiai buvo pagaminti dr. Magalena Rok grupės iš Wroclaw universiteto, Chemijos fakulteto.

DMACr ir TrMACr metalo-oraginiai karkasai turi Cr^{3+} paramagnetinius centrus, kurių elektronų sukinys yra $S = \frac{3}{2}$ [26]. Kadangi Cd^{2+} jonai TPrACd struktūroje neturi nesuporuotų elektronų, tai buvo tiriamos dvi skirtingos TPrACd struktūros: viena legiruota $0,05$ mol% Mn^{2+} (TPrACd:Mn), o kita – 1 mol% Cu^{2+} (TPrACd:Cu). Maža legiruojančių paramagnetinių jonų koncentracija buvo pasirinkta, kad sumažintų galimų defektų kiekį struktūroje ir kad izoliuotų paramagnetinių centrų konglomeraciją tarpusavyje, bet ne per maža, kad išliktų geras signalo-triukšmo santykis EPR spektruose. Tyrimų metu visi bandiniai buvo miltelių pavidalo.

4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 DMACr

Buvo išmatuoti DMACr karkaso X mikrobangų dažnių juostos nuolatinės veikos EPR spektrai šaldant nuo 290 K iki 133 K. Cr^{3+} jono elektronų konfiguracija yra $3d^3$. Kadangi ši hibridinė medžiaga yra oktaedrinės geometrijos, tai galima manyti, kad pilnutinis elektronų sukinys yra $S = 3/2$ [26]. Sistemai esant ties 290, 211 ir 133 K, Cr^{3+} jonų EPR spektrai pavaizduoti 7 pav. Spektrus sudaro viena simetrinė išplatėjusi linija, kuri ir priskiriama Cr^{3+} jonams. Spektruose nepastebime smulkiosios struktūros, o tai rodo kad, kad sistemoje yra ryški dipolinė bei pakaitinė sąveikos tarp Cr^{3+} paramagnetinių centrų [12].

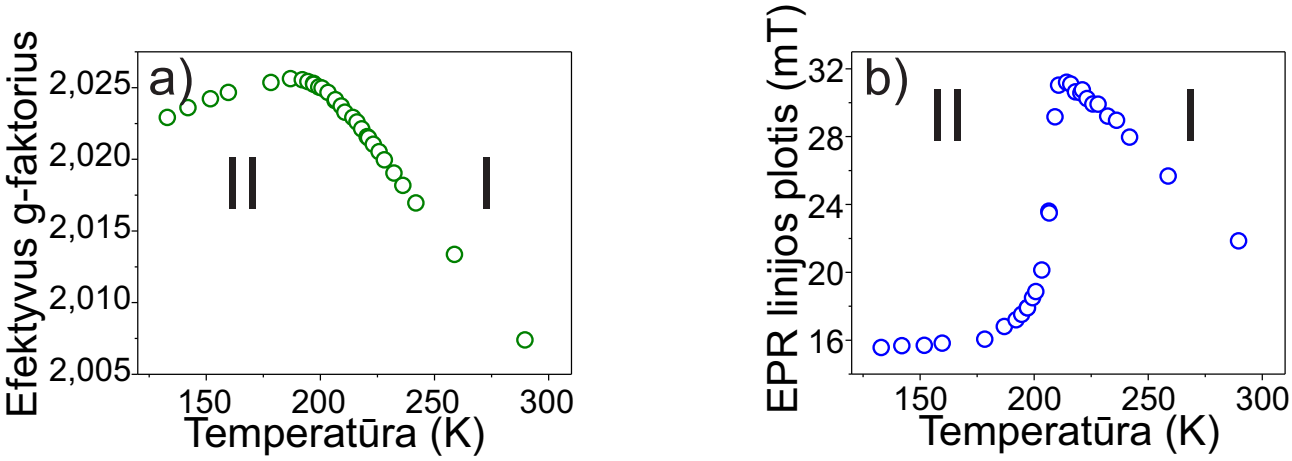


7 pav.: Cr^{3+} jono, esančiųDMACr karkase, EPR sepktro temperatūrinė priklausomybė citerok2019isostructural.

Kambario temperatūroje (290 K) nustatytas Cr^{3+} jono izotropinis efektyvus g-faktorius lygus $2,007(5)$. Ši vertė yra įprasta trivalenčiam Cr jonui [28, 29]. Cr^{3+} jono DMACr karkase efektyvaus g-faktoriaus ir EPR linijos pločio temperatūrinės priklausomybės atitinkamai pavaizduotos 8 a ir b pav.. EPR spektro linijos pločio temperatūrinė priklausomybė turi stagią anomaliją ties 211 K tarp I ir II fazių [12]. Tai rodo pirmos rūšies faziniį virsmą. Ši anomalija susiejama su tvarkos parametro fluktuacijomis, kurios kyla dėl to, kad fazinio virsmo temperatūroje T_c stipriai pailgėja koreliacijos ilgis, sistemoje pasireiškia įvairūs charakteringi

koreliacijos atstumai. Todėl pagreitėja sukinių relaksacija ir išplinta EPR linija. Aukštos temperatūros fazėje DMA^+ katijonas juda tarp keturių pozicijų, o perėjus į žemos temperatūros fazę katijono dinamika sulėtėja ir DMA^+ išsidėstęs yra tik tarp dviejų pozicijų [12]. Dėl nepilno katijono dinamikos užšalimo II fazėje, galima manyti, kad DMACr struktūra turėtų turėti dar vieną fazinį virsmą žemesnėje temperatūroje.

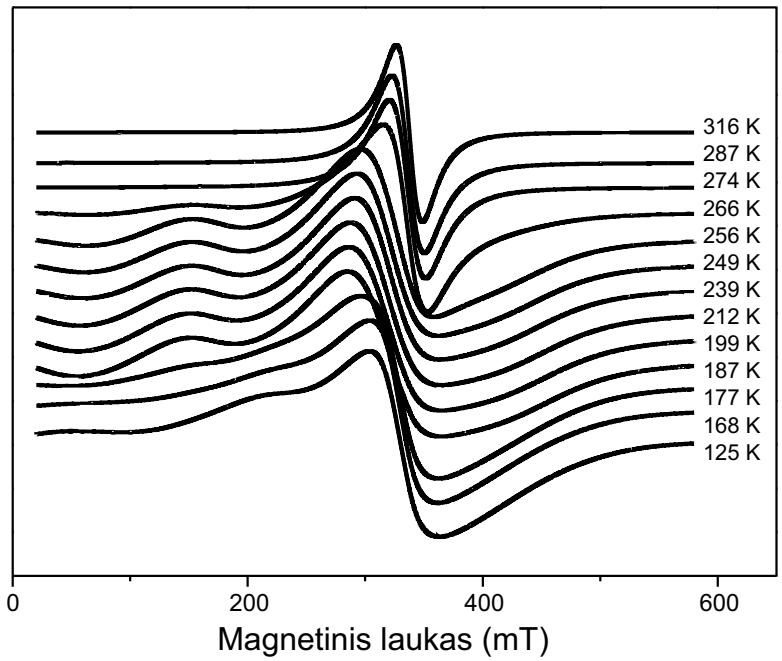
I fazėje Cr^{3+} jonų efektyvaus g-faktoriaus temperatūrinė priklausomybė pasižymi tolygesne anomalija žemiau I-II fazinio virsmo temperatūros. Tokią priklausomybę galima susieti su laipsnišku Cr^{3+} jonų aplinkos pokyčiu dėl metalo-organinio karkaso deformacijos (1 pav.) fazinio virsmo temperatūroje [12]. Verta paminėti, kad efektyvaus g-faktorio maksimumas sutampa su linijos pločio kreivės plato (8 a ir b). Tai reiškia, kad esant 187 K temperatūrai DMACr struktūra visiškai pereina į II fazę [12].



8 pav.: Cr^{3+} jono a) efektyvaus g-faktoriaus ir b) EPR linijos pločio tarp dviejų ekstremumų temperatūrinės priklausomybės [12].

4.2 TrMACr

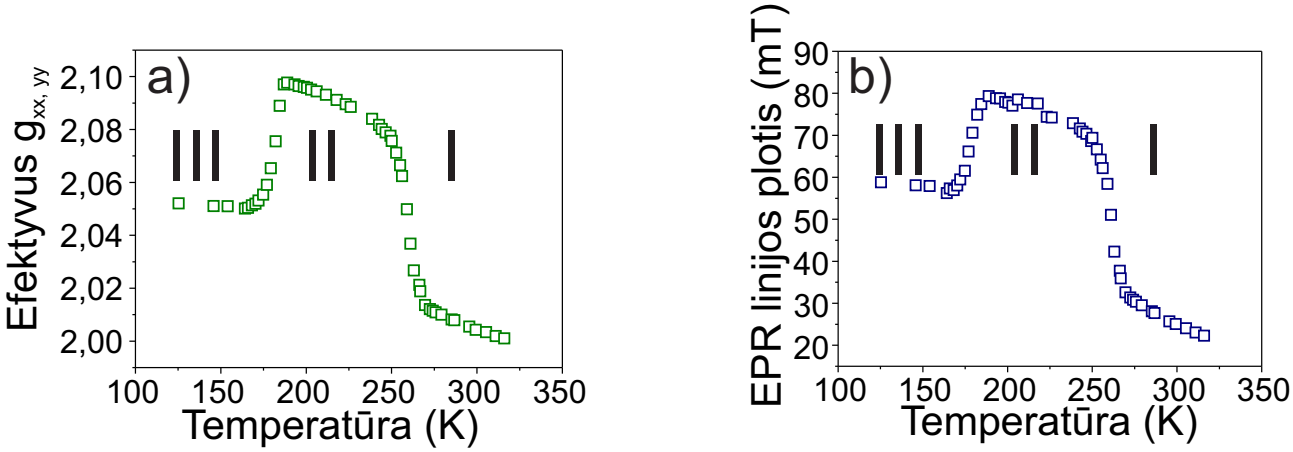
TrMACr junginyje esančių Cr^{3+} EPR spektro temperatūrinė priklausomybė pateikta 9 pav. Panašiai kaip ir DMACr atveju, aukštos temperatūros fazės (I fazės) TrMACr EPR spektras yra sudarytas iš vienos simetriškos išplitusios linijos. Tačiau esant žemesnėms temperatūroms nei 267 K, pastebime, kad atsiranda smulkioji sandara bei g-faktorius tampa anizotropinis su ašine simetrija. Ši anizotropija bei belaukis suskilimas rodo TrMACr metalo-organinio karkaso deformaciją. EPR spektras dar kartą ryškiai pasikeičia perėjus 184 K temperatūrą 9 pav. – atsiranda labai išplitusi linija ties 50 mT, kurios kilmė nėra iki galo aiški. Spėjama, kad ji gali būti susijusi su labai stipraus belaukio suskilimo parametrais D ir E arba stipria pakaitine sąveika tarp Cr^{3+} centrų.



9 pav.: Cr^{3+} jono, esančių TrMACr karkase, EPR sepktro temperatūrinė priklausomybė.

Tiek statmenosios g-tenzoriaus komponentės $g_{xx,yy}$, tiek efektyvaus EPR signalo linijos pločio priklausomybės rodo dvi anomalijas ties 267 K ir ties 184 K. Šios anomalijos siejamos su dvejais pirmos rūšies struktūriniais faziniais virsmais. Manoma, kad ties 267 K temperatūros faziniu virsmu TrMACr karkasas deformuojasi ir $TrMA^+$ katijono judėjimas dalinai užšala - struktūra pereina į tvarkingesnę fazę, o ties 184 K temperatūros faziniu virsmu karkasas pereina į tvarkingą fazę, kurioje organinio katijono judėjimas yra smarkiai apribojamas ir jis turi tik vieną optimalią būseną.

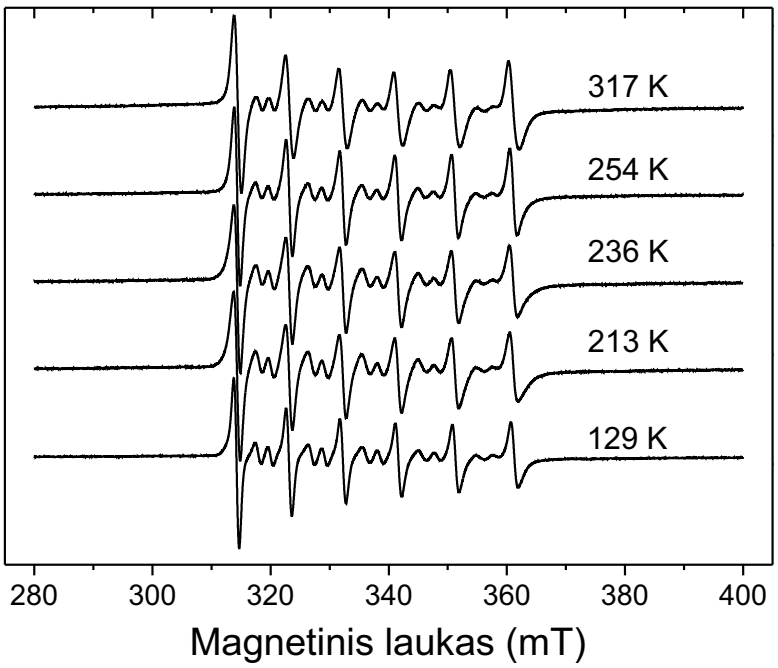
Nustatytas Cr^{3+} jono TrMACr karkase izotropinis g-faktorius 290 K temperatūroje yra lygus $g = 2,006(5)$, kuris yra panašus į Cr^{3+} jono DMACr struktūroje nustatytą g-faktorių. Galima teigti, kad netvarkingoje fazėje dėl intensyvaus organinio katijono judėjimo abiejų struktūrų g-faktoriai turi panašias priklausomybes nuo temperatūros. Beveik identišką priklausomybę aukštos temperatūrose fazėje taip pat seka EPR linijos plotis. TačiauDMACr atveju vykstant faziniam virsmui iš I fazės į II linijos plotis sumažėja, o Cr^{3+} jono TrMACr karkase struktūrai pereinant į II fazę EPR linijos plotis staiga padidėja. Tai galima susieti su ryškiu belaukio suskilimu TrMACr struktūroje, kuris susijęs su didesne karkaso deformacija nei DMACr atveju.



10 pav.: Cr^{3+} jono a) efektyvaus g-tenzoriaus statmenosios komponentės $g_{xx,yy}$ ir b) EPR linijos pločio tarp dviejų linijos ekstremumų temperatūrinės priklausomybės.

4.3 TPrACd

Siekdami ištirti struktūrinius fazinius virsmus TPrACd karkase, junginys buvo legiruotas $0,05$ mol paramagnetiniais Mn^{2+} jonais. Miltelių formos TPrACd: Mn įvairių temperatūrų nuolatinės veikos EPR spektrai pavaizduoti 11 pav. Užfiksuoti spektrai atitinka Mn^{2+} jonus su $S = 5/2$ [30]. Spektrus sudaro šešios aiškiai stebiamos hipersmulkiosios sandaros linijos dėl nesuporuotų elektronų saveikos su ^{55}Mn branduoliu, kurio sukinys $I = 5/2$. Nustatytas šios hipersmulkiosios sandaros izotropinis parametras A lygus 249(1) MHz [13], kurios vertė sutampa su tipine MnN_6 oktaedro hipersmulkiosios sandaros parametru [31]. Nustatytas izotropinis g-faktorius $g = 2,003(4)$ taip pat sutampa su įprastu Mn^{2+} g-faktoriumi [32, 33]. Tai patvirtina, kad Mn^{2+} sėkmingai pakeitė Cd^{2+} jonus TPrACd struktūroje. EPR spektruose matoma centriniai draustiniai hipersmulkiosios sandaros šuoliai ($m_I = -\frac{1}{2} \longleftrightarrow +\frac{1}{2}$), kurie kyla dėl belaukio suskilimo. Tačiau išoriniai smulkiosis sandaros linijos ($m_S = \pm\frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm\frac{1}{2}$ ir $m_S = \pm\frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm\frac{3}{2}$) nėra išryškintos. Ši situacija dažnai pasitaiko sistemose su Mn^{2+} jonais, kuriose vyksta intensyvūs dinaminiai procesai, dėl kurių išorinių šuolių linijos išplinta. Kita šių linijų išplitimo priežastis gali būti keletas skirintų Mn^{2+} jonų aplinkų [13, 32].



11 pav.: TPrACd: Mn nuolatinės veikos EPR spektro temperatūrinė priklausomybė.

EPR linijos pločio priklausomybė nuo temperatūros (12 pav.) pasižymi dviejomis anomalijomis ties $T_{c1} = 230$ ir $T_{c2} = 212$ K, kurios yra siejamos su dviem tvarkos-netvarkos faziniais virsmais TPrACd karkase. EPR linijos pločiui virš T_{c1} fazės galioja Arenijaus dėsnis, aprašomas:

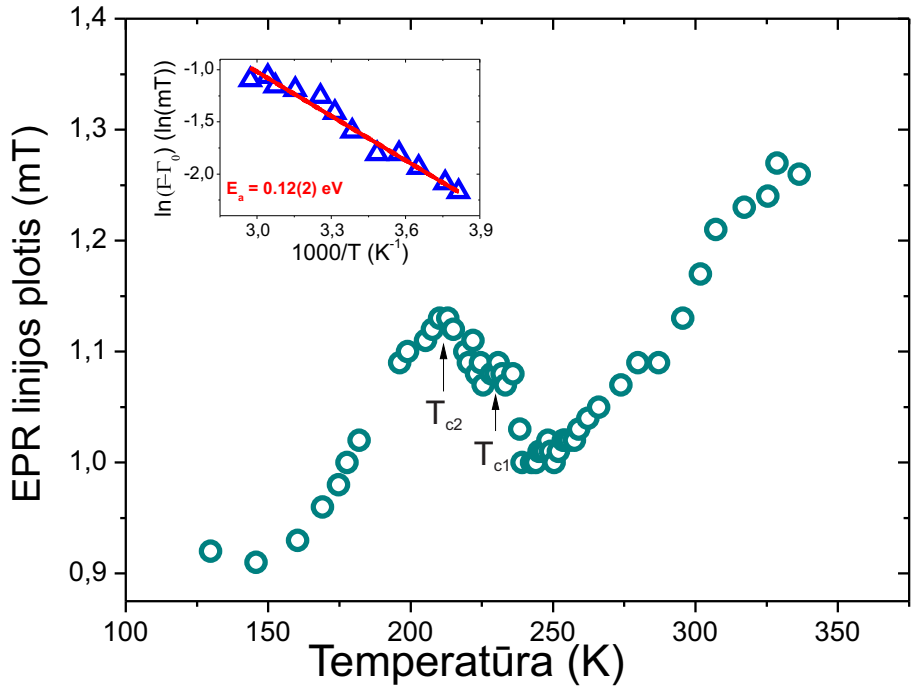
$$\Gamma(T) - \Gamma_0 = \Gamma_\infty e^{\frac{-E_a}{RT}}, \tag{10}$$

kur $\Gamma(T), \Gamma_0$ ir Γ_∞ yra linijos pločių limitai atitinkamai žemoje ir aukštoje temperatūruose, E_a yra aktyvacijos energija, R - universalioji dujų konstanta $R \approx 8,314$ J/(mol $\cdot$ K).

Arenijaus analizė rodo aktyvacijos energiją $E_a = 0,12(2)$ eV. Aktivacijos energija gauta iš dielektrinės spektroskopijos analizės lygi $0,45$ eV ir yra siejama su $TPrA^+$ katijono dinamika [13]. Palyginamai mažą E_a vertę, gauta iš EPR spektroskopijos analizės, galima priskirti jungiamojo dicianamido jono dinamikai metalo-organiniame karkase [13].

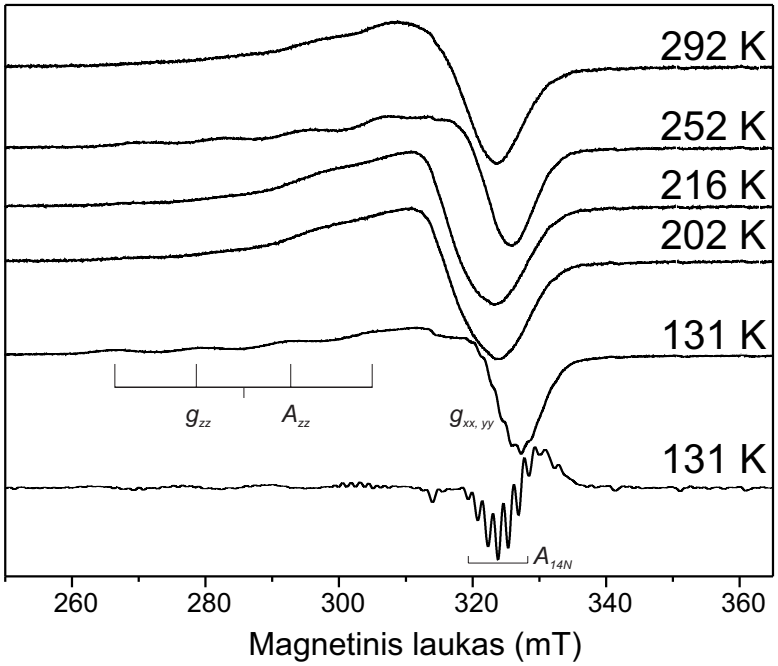
$$\Gamma(T) - \Gamma_0 = \Gamma_\infty e^{\frac{-E_a}{RT}}, \tag{11}$$

kur $\Gamma(T), \Gamma_0$ ir Γ_∞ yra linijos pločiai esant temperatūroms T, 0 ir ∞ K atitinkamai, E_a yra aktyvacijos energija, R - universalioji dujų konstanta $R \approx 8,314 J/(mol \cdot K)$.



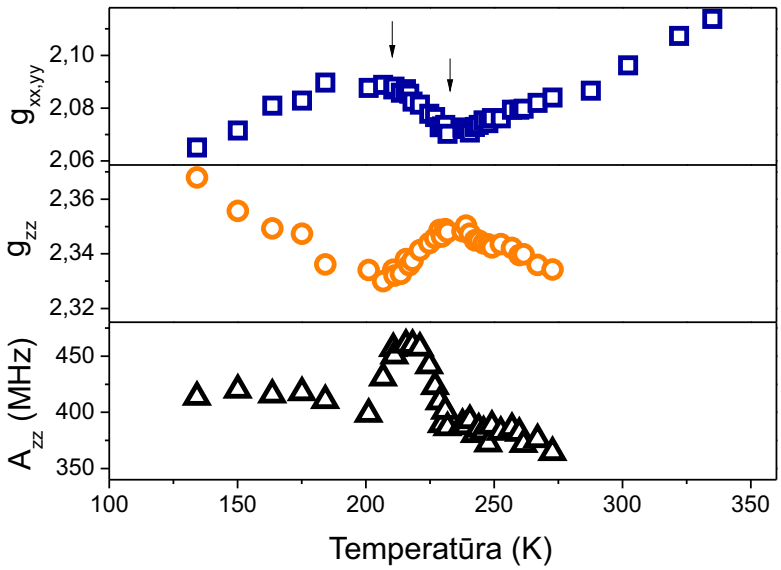
12 pav.: Mn^{2+} paramagnetinio centro TPrACd karkase EPR linijos pločio temperatūrinė priklausomybė. Rodyklės rodo linijos pločio anomalijas. Intarpe pateikta linijos pločio Arenijaus analizė virš temperatūros T_{c1} [13].

Kadangi Mn^{2+} jonų EPR spektrai neturėjo išryškintų išorinių smulkiosios sandaros linijų ir suteikė tik dalį informacijos apie nagrinėjamą sistemą, papildomi matavimai buvo atlikti su TPrACd ligeruotu 1 mol% Cu^{2+}. TPrACd: Cu EPR spektro temperaturinė priklausomybė pavaizduota 13 pav.. Spektrai atitinka įprastus $S = 1/2$ anizotropinio Cu^{2+} jonų miltelių spektrus [15]. Dėl nesuporuoto elektrono sąveikos su ^{63}Cu arba ^{65}Cu izotopų branduliais, kurių sukinys $I = 3/2$, spektruose matomos keturios hipersmulkiosios sandaros linijos. Buvo nustatyti Cu^{2+} jono EPR parametrų $\boldsymbol{g}$ ir $\boldsymbol{A}$ tenzorių lygiagrečiosios komponentės esant $T = 131$ K temperatūrai: $g_{zz} = 2,368(2)$ ir $A_{zz} = 414(1)$ MHz. Šios vertės yra būdingos CuN_6 oktaedrams [34]. Dėl Cu^{2+} jono sąveikos su šalia esančiu ^{14}N branduolio sukiniu ($I = 1$), žemos temperatūros spektruose taip pat stebimos superhipersmulkiosios sandaros linijos, kurias skiria $A_{14N} = 50(1)$ MHz (13 pav.). Šie rezultatai patvirtina, kad Cu^{2+} jonai sėkmingai pakeitė Cd^{2+} jonus TPrACd karkase [13].



13 pav.: TPrACd : Cu EPR spektro temperatūrinė priklausomybė [13].

Cu^{2+} centrų EPR parametrų priklausomybės nuo temperatūros (14 pav.) pasižymi dviejomis anomalijomis ties 232 ir 207 K, kurias galima susieti su struktūriniais faziniais virsmais. Kadangi šie parametrai apibūdina CuN_6 oktaedrus, tai dėl abiejų fazinių virsmų deformuojasi hibridinis metalo-organinis karkasas. Parametrų temperatūrinė priklausomybė toli nuo fazinių virsmų temperatūros atsiranda dėl Jahn-Teller efekto [34]. Ši sąveika atsiranda dėl elektronų orbitalių pagrindinių būsenų išsigimimo. TPrACd : Cu karkase Jahn-Teller efektas taip pat yra susijęs su organinio katijono dinamika, dėl kurių išplatėja EPR spektro linijos [15]. Bandymas palyginti EPR parametrų anomalijas su kita Cu^{2+} hibridinio metalo-organinio karkaso sistema $[(CH_3)_2NH_2]Zn(HCOO)_3 : Cu^{2+}$, parodė, kad nagrinėjamos sistemos pokyčiai yra silpnesni ir ne tokie diskretiniai [13, 15]. Tai rodo, kad TPrACd turi silpnus pirmos arba antros rūšies fazinius virsmus.



14 pav.: Cu^{2+} jonų TPrACd karkase EPR parametrų g_{zz}, $g_{xx,yy}$ ir A_{zz} priklausomybės nuo temperatūros. Rodyklės rodo anomalijas, atsirandančias dėl fazinių virsmų struktūroje [13].

Išvados

• DMACr ir TrMACr junginių nuolatinės veikos EPR spektrų priklausomybė nuo temperatūros parodė, kad šis metodas yra tinkamas tirti struktūrinius fazinius virsmus šiuose hibridiniuose perovskituose.

• Mn^{2+} ir Cu^{2+} jonais legiruoto TPrACd junginio nuolatinės veikos EPR spektrų priklausomybė nuo temperatūros atskleidė, kad šie paramagnetiniai jonai sėkmingai pakeitė Cd^{2+} jonus kristalo struktūroje ir suformavo MnN_6 ir CuN_6 oktaedrus.

• Temperatūrinė EPR spektrų priklausomybė parodė, kad įterpti Mn^{2+} ir Cu^{2+} jonai yra jautrūs stuktūriniams faziniams virsmams TPrACd junginyje.

• Šiuose junginiuose esančių paramagnetinių jonų EPR parametrų priklausomybė atskleidė, kad DMACr ir TrMACr karkasai pasižymi pirmos rūšies faziniais virsmais, o TPrACd turi du silpnus pirmos arba antros rūšies fazinius virsmus.

Literatūra

[1] S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials*, 23(2):249–267, 2011.

[2] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, and A. K. Cheetham. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews Materials*, 2(3):16099, 2017.

[3] MJ Rosseinsky. Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1(73):15–30, 2004.

[4] H. J. Snaith. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21):3623–3630, 2013.

[5] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5):1477–1504, 2009.

[6] H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi. Introduction to metal–organic frameworks, 2012.

[7] K. Asadi and M. A. van der Veen. Ferroelectricity in metal–organic frameworks: characterization and mechanisms. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(27):4332–4344, 2016.

[8] L. C. Gómez-Aguirre, B. Pato-Doldàn, J. Mira, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, M. Sánchez-Andújar, J. Singleton, and V. S Zapf. Magnetic ordering-induced multiferroic behavior in $[CH_3NH_3][Co(HCOO)_3]$ metal–organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(4):1122–1125, 2016.

[9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics*, volume 5. Elsevier, 2013.

[10] M. Ptak, M. Mączka, A. Gągor, A. Sieradzki, A. Stroppa, Do. Di Sante, J. M. Perez-Mato, and L. Macalik. Experimental and theoretical studies of structural phase transition in a novel polar perovskite-like $[C_2H_5NH_3][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$ formate. *Dalton transactions*, 45(6):2574–2583, 2016.

[11] F. J. Owens, C. P. Poole, and H. A. Farach. *Magnetic resonance of phase transitions*. Academic Press, 2013.

[12] M. Rok, G. Bator, B. Zarychta, B. Dziuk, J. Repeć, W. Medycki, M. Zamponi, G. Usevičius, M. Šimėnas, and J. Banys. Isostructural phase transition, quasielastic neutron scattering and magnetic resonance studies of a bistable dielectric ion-pair crystal $[(CH_3)_2NH_2]_2KCr(CN)_6$. *Dalton Transactions*, 48(13):4190–4202, 2019.

[13] M. Mączka, M. Ptak, A. Gągor, A. Sieradzki, P. Peksa, G. Usevičius, M. Šimėnas, F. F. Leite, and W. Paraguassu. Temperature-and pressure-dependent studies of a highly flexible and compressible perovskite-like cadmium dicyanamide framework templated with protonated tetrapropylamine. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(8):2408–2420, 2019.

[14] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18):2334–2375, 2004.

[15] M. Šimėnas, A. Ciupa, G. Usevičius, K. Aidas, D. Klose, G. Jeschke, M. Mączka, G. Völkel, A. Pöppl, and J. Banys. Electron paramagnetic resonance of a copper doped $(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$ hybrid perovskite framework. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(17):12097–12105, 2018.

[16] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, and A. K. Cheetham. Order- disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic- organic framework with the perovskite architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32):10450–10451, 2008.

[17] X.-Y. Wang, L. Gan, S.-W. Zhang, and S. Gao. Perovskite-like metal formates with weak ferromagnetism and as precursors to amorphous materials. *Inorganic chemistry*, 43(15):4615–4625, 2004.

[18] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan. Unusual defect physics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters*, 104(6):063903, 2014.

[19] W.-J. Xu, Z.-Y. Du, W.-X. Zhang, and X.-M. Chen. Structural phase transitions in perovskite compounds based on diatomic or multiatomic bridges. *CrystEngComm*, 18(41):7915–7928, 2016.

[20] B. Saparov and D. B. Mitzi. Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical reviews*, 116(7):4558–4596, 2016.

[21] J. M. Bermúdez-García, S. Yáñez-Vilar, A. García-Fernández, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. López-B., R. Artiaga, M. Dilshad, X. Moya, and M. A. Señarís-Rodríguez. Giant barocaloric tunability in $[(CH_3CH_2CH_2)_4N]Cd[N(CN)_2]_3$ hybrid perovskite. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(37):9867–9874, 2018.

[22] M. Rok, G. Bator, W. Medycki, M. Zamponi, S. Balčiūnas, M. Šimėnas, and J. Banys. Reorientational dynamics of organic cations in perovskite-like coordination polymers. *Dalton Transactions*, 47(48):17329–17341, 2018.

[23] G. Jaeger. The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Archive for history of exact sciences*, 53(1):51–81, 1998.

[24] J. A. Weil and J. R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, 2007.

[25] M. Šimėnas. *Hibridinių metalo-formiato karkasų tyrimai elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija*. PhD thesis, Vilnius University, 2018.

[26] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. OUP Oxford, 2012.

[27] S. Kaskel. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks, 2 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications*, volume 1. John Wiley & Sons, 2016.

[28] W. Low. Paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr^{3+} in MgO. *Physical Review*, 105(3):801, 1957.

[29] GL McPherson and KO Devaney. Epr spectra of Cr^{3+} and Cr^{+} centres in the linear-chain lattices, $CsMgCl_3$, $CsMgBr_3$ and $CsCdBr_3$. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(9):1735, 1980.

[30] S. K Misra. Estimation of the Mn^{2+} zero-field splitting parameter from a polycrystalline epr spectrum. *Physica B: Condensed Matter*, 203(1-2):193–200, 1994.

[31] R. Murugesan and S. Subramanian. EPR study of Mn(II) in a cubic ligand field Mn(II) doped hexaimidazolecadmium (II) nitrate. *Molecular Physics*, 52(2):281–288, 1984.

[32] M. Šimėnas, A. Ciupa, M. Mączka, G. Völkel, A. Pöppl, and J. Banys. EPR of structural phase transition in manganese-and copper-doped formate framework of

$[NH_3(CH_2)_4NH_3][Zn(HCOO)_3]_2$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(35):19751–19758, 2016.

[33] F. Murzakhanov, G. Mamin, A. Voloshin, E. Klimashina, V. Putlyaev, V. Doronin, S. Bakhteev, R. Yusupov, M. Gafurov, and S. Orlinskii. Conventional electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in synthetic hydroxyapatite at different concentrations of the doped manganese. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, volume 155, page 012006. IOP Publishing, 2018.

[34] R. Murugesan and S. Subramanian. Dynamic to static Jahn-Teller distortion in the EPR of Cu(II) doped hexaimidazolecadmium(II) nitrate. *Molecular Physics*, 52(1):129–136, 1984.

Gediminas Usevičius

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN VARIOUS HYBRID FRAMEWORKS

Summary

Hybrid metal-organic materials, crystallizing into perovskite-like structures with general formula AMX_3 (where A is an organic cation, M is a metal center and X is anionic linker connecting A and M), have gained a lot of attention in recent years. The desirable physical and chemical properties include gas adsorption and storage, efficient solar cells, multiferroicity.

Most of metal-organic frameworks exhibit structural phase-transitions, which are often accompanied by the anomalies of physical properties and appearance of the order parameter. These phase-transitions are usually influenced by the external factors such as temperature, pressure and an electric field, due to which stability limits of a particular phase is reached and the structure transforms into a more stable phase. One of the methods to observe and study phase transitions is Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

(EPR) is a spectroscopic technique that detects the transitions of magnetic moments in an applied magnetic field. This method allows to probe microscopic image of the structural phase-transition, structural phase itself as well as the lattice dynamics of the hybrid framework. The purpose of this study is to research the structural phase-transitions of the perovskite-like hybrid materials with cyano group (or its composites) as their linker.