

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

ЩОДО ІОННОГО РАДІУСУ МЕТИЛАМОНІЮ В ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТНИХ ФАЗАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород вул. Підгірна 46
e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Гібридні органічно-неорганічні перовскіти ABX_3 зазвичай містять органічний катіон A і неорганічну матрицю, сформовану з координаційних октаедрів $[BX_6]$, де B – метал, а X – галоген. Прогнозування утворення гібридних перовскітних фаз і моделювання їх структурних параметрів вимагає базових знань про ефективні розміри (іонні радіуси) складових компонентів; однак, раніше запропонований підхід в оцінці ефективного іонного радіусу конкретного органічного катіону A на основі його молекулярної геометрії, вочевидь, не відповідає моделі жорстких сфер, в рамках якої було розроблено переважну більшість систем іонних радіусів і головні критерії оцінки стабільності перовскітних структур.

Для незалежної оцінки ефективного іонного радіусу метиламонію $CH_3NH_3^+$, що входить до складу низки перовскітних структур, з використанням лінійного багатофакторного регресійного аналізу було розроблено схему моделювання параметру ґратки галогенідних кубічних перовскітів ABX_3 , виходячи з ефективних іонних радіусів неорганічних компонентів з відповідними для перовскітів координаційними числами. Використовуючи знайдену пряму й обернену кореляційну залежність між ефективним іонним радіусом катіону A і параметром кубічної ґратки перовскіту, а також числові дані параметрів ґратки відомих кубічних гібридних перовскітних фаз $(CH_3NH_3)PbCl_3$ і $(CH_3NH_3)PbBr_3$, величину ефективного іонного радіусу метиламонію $CH_3NH_3^+$ було вперше оцінено як $\sim 1.9 \text{ \AA}$, що суттєво відрізняється від величини 2.17 \AA , одержаної в рамках підходу, що базувався на молекулярній геометрії.

Ключові слова: кристалічна структура; гібридні перовскіти; іонний радіус.

Протягом кількох останніх десятиріч розробка методів одержання гібридних органічно-неорганічних матеріалів сімейства перовскіту та всебічне дослідження фізичних властивостей таких матеріалів стали одними з пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства [1-3]. Гібридні перовскіти ABX_3 зазвичай містять крупний органічний катіон A і неорганічну матрицю, сформовану з координаційних октаедрів $[BX_6]$ (Рис. 1), де B – метал, а X – галоген. Таке поєднання структурних компонентів перовскітних фаз дозволяє здійснювати тонке регулювання властивостей матеріалів шляхом модифікації органічного катіону при збереженні топології стійкої перовскітної кристалічної структури. Враховуючи структурне, стехіометричне й хімічне [1-3] розмаїття представників родини перовскіту, подальший розвиток напрямку матеріалознавства, пов'язаного з гібридними

перовскітними фазами, виглядає безперечно актуальним і перспективним.

Оскільки прогнозування утворення гібридних перовскітних фаз і моделювання їх структурних параметрів вимагає базових знань про ефективні розміри (іонні радіуси) складових компонентів, у роботі [4] було запропоновано підхід для оцінки ефективних іонних радіусів органічних катіонів. Так, ефективний радіус молекулярного катіона A ($^{eff}r_A$) розраховувався як сума (i) відстані від центру ваги (^{mass}r) молекули до найвіддаленішого атома цієї молекули за винятком атомів водню та (ii) ефективного іонного радіусу (^{ion}r) найвіддаленішого атому молекули. Надійність запропонованої схеми оцінки ефективних радіусів вищезгаданих катіонів вимагає верифікації з використанням незалежної розрахункової схеми, однак такої верифікації не проводилось.

Виходячи з вищезгаданого, метою цієї роботи став розрахунок ефективного іонного радіусу метиламонію CH_3NH_3^+ (оціненого в 2.17 \AA [4]) в масштабі системи іонних радіусів Шеннона [5], що найбільш широко застосовується в сучасному матеріалознавстві, і порівняння одержаної величини з даними роботи [4].

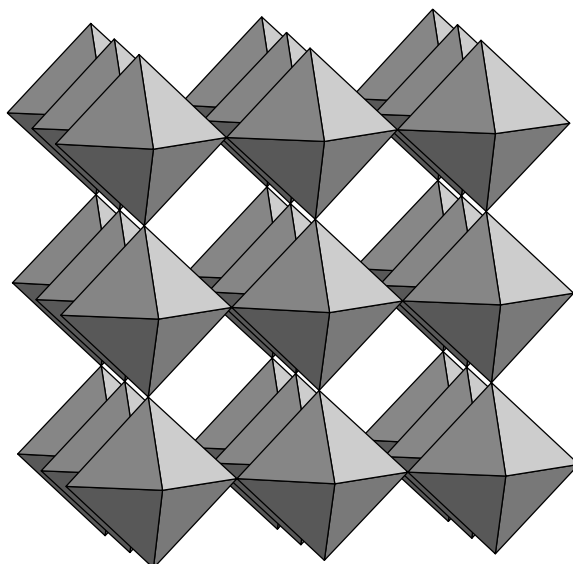


Рис. 1. Каркас координаційних октаедрів $[BX_6]$ (де B – метал, X – галоген) у перовскітній структурі ABX_3 . Неорганічні або органічні катіони A (на рисунку не показані) розміщуються в пустотах між октаедрами $[BX_6]$.

У роботі [6] з використанням лінійного багатофакторного регресійного аналізу [7] було розроблено схему для моделювання параметру ґратки кубічних перовскітів ABX_3 , виходячи з октаедричних (розрахованих для координаційного числа $KЧ=6$ [5]) іонних радіусів компонентів A , B і X за Шенноном. Така схема дозволяє оцінювати ефективний іонний радіус одного з компонентів у масштабі системи радіусів Шеннона [5] за умови, що інші радіуси й параметр ґратки відомі.

З метою визначення ефективного іонного радіусу метиламонію, запропонована в [6] схема була модифікована наступним чином. *По-перше*, оскільки гібридні оксидні перовскіти не утворюються, структурні дані роботи [6] були обмежені галогенідами. *По-друге*, враховуючи реальне координаційне число катіонів A ($KЧ=12$), було здійснено

перерахунок лінійної моделі з використанням відповідних іонних радіусів катіонів, з якими повинен порівнюватись розрахований в [4] іонний радіус метиламонію. У результаті розрахунків було одержану лінійну модель залежності параметру ґратки a кубічного перовскіту від іонних радіусів катіону A з $KЧ=12$ ($^{12}r_A$), катіону B з $KЧ=6$ (6r_B) і аніону X з $KЧ=6$ (6r_X) [$R^2 = 0.99992$]:

$$a = 0.42425 \cdot ^{12}r_A + 1.33050 \cdot ^6r_B + 1.80961 \cdot ^6r_X.$$

Числові коефіцієнти біля символів іонних радіусів відображають статистично очікувану зміну (кореляційну залежність) функції відгуку (у цьому випадку параметру ґратки a) у відповідь на одиничну зміну конкретної незалежної змінної (конкретного іонного радіусу) при сталості інших незалежних змінних (інших іонних радіусів). Знайдену кореляційну залежність між відгуком і незалежною змінною можна також використовувати у зворотному напрямку, якщо відгук та інші незалежні змінні відомі.

Так, зокрема, ефективний іонний радіус катіону A ($^{12}r_A$) можна розрахувати за формулою:

$$^{12}r_A = (a - 1.33050 \cdot ^6r_B - 1.80961 \cdot ^6r_X) / 0.42425.$$

З величин ефективних іонних радіусів Шеннона і з параметрів ґратки, зафіксованих при кімнатній температурі й нормальному тиску для кубічних гібридних перовскітних фаз $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ і $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ (5.68 \AA та 5.92 \AA відповідно [8,9]) із повним орієнтаційним розупорядкуванням катіонів CH_3NH_3^+ , величину $^{12}r_A$ ефективного іонного радіусу метиламонію для $KЧ=12$ оцінено у $\sim 1.9 \text{ \AA}$, що значно відрізняється від величини 2.17 \AA , одержаної в роботі [4]. Вочевидь, схема оцінки радіусів органічних катіонів, запропонована в роботі [4], не до кінця відповідає моделі жорстких сфер, в рамках якої було розроблено переважну більшість систем іонних радіусів [5] і головні критерії оцінки стабільності перовскітних структур.

Іншими словами, ефект, створюваний катіонами метиламонію CH_3NH_3^+ в структурі гібридних перовскітів, відповідає ефекту жорсткої сфери радіусом $\sim 1.9 \text{ \AA}$; тож система радіусів, запропонована в роботі [4] для органічних катіонів, імовірно, потребує деякого перегляду або уточнення щодо умов використання.

Ще однією з причин вищезгаданої невідповідності величин іонних радіусів може бути значне відхилення *типу* хімічного зв'язку в перовскітних фазах $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ і $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ від іонного – за рахунок зростання ковалентної та/або металічної складової.

Список використаних джерел

1. Saparov B., Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Stroppa A., Wang Z.-M., Gao S. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. Weinheim, Germany: Wiley, 2020. P.278.
3. Phillips A.E. Further adventures of the perovskite family. *IUCrJ* 2022, 9(5), 533–535. Doi: 10.1107/S2052252522008673.
4. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites:

new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* 2014, 5(12), 4712–4715. Doi: 10.1039/C4SC02211D.

5. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
6. Sidey V. A simplified empirical model for predicting the lattice parameters of the cubic/pseudocubic perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* 2019, 279, 120951(1–4). Doi: 10.1016/j.jssc.2019.120951.
7. Montgomery D.C., Peck E.A., Vining G.G., Introduction to Linear Regression Analysis, 5th ed. Wiley, 2012. P.645.
8. Weber D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perovskitstruktur. *Z. Naturforsch. (b)* 1978, 33(12), 1443–1445. Doi: 10.1515/znb-1978-1214.
9. Poglitsch A., Weber D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeterwave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 1987, 87(11), 6373–6378. Doi: 10.1063/1.453467.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2024

ON THE IONIC RADIUS OF METHYLAMMONIUM IN HYBRID ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE PHASES

Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine.
e-mail: vasylysidey@hotmail.com*

Hybrid organic-inorganic perovskites ABX_3 usually contain an organic cation A and an inorganic matrix formed from coordination octahedra $[\text{BX}_6]$, where B is a metal and X is a halogen. Predicting the formation of hybrid perovskite phases and modeling their structural parameters requires basic knowledge of the effective sizes (ionic radii) of the constituent components; however, the previously proposed approach to estimate the effective ionic radius of a particular organic cation A based on its molecular geometry apparently does not correspond to the hard spheres model, within the framework of which the vast majority of ionic radii systems and the main criteria for assessing the stability of perovskite structures were developed.

To independently estimate the effective ionic radius of methylammonium CH_3NH_3^+ , which is a component of a number of perovskite structures, a scheme for modeling the lattice parameter of halide cubic perovskites ABX_3 was developed by using multiple linear regression analysis based on the effective ionic radii of inorganic components with the corresponding coordination numbers intrinsic for perovskites. Using the found direct and inverse correlations between the effective ionic radius of the cation A and the cubic lattice parameter of perovskite, as well as numerical data of the lattice parameters of the known cubic hybrid perovskite phases $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$, the value of the effective ionic radius of methylammonium CH_3NH_3^+ was first estimated as $\sim 1.9 \text{ \AA}$, which is significantly different from the value of 2.17 \AA obtained within the framework of the approach based on the molecular geometry.

Keywords: crystal structure; hybrid perovskites; ionic radius.

References

1. Saparov B., Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Stroppa A., Wang Z.-M., Gao S. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. Weinheim, Germany: Wiley, 2020. P.278.
3. Phillips A.E. Further adventures of the perovskite family. *IUCrJ* 2022, 9(5), 533–535. Doi: 10.1107/S2052252522008673.
4. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* 2014, 5(12), 4712–4715. Doi: 10.1039/C4SC02211D.
5. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
6. Sidey V. A simplified empirical model for predicting the lattice parameters of the cubic/pseudocubic perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* 2019, 279, 120951(1–4). Doi: 10.1016/j.jssc.2019.120951.
7. Montgomery D.C., Peck E.A., Vining G.G., Introduction to Linear Regression Analysis, 5th ed. Wiley, 2012. P.645.
8. Weber D. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch. (b)* 1978, 33(12), 1443–1445. Doi: 10.1515/znb-1978-1214.
9. Poglitsch A., Weber D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeterwave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 1987, 87(11), 6373–6378. Doi: 10.1063/1.453467.