

Title: Solid-state NMR spectroscopy of supramolecularly engineered functional perovskite quantum wells.

Research project

Low-dimensional perovskite semiconductors are attracting increasing interest for application in photovoltaic and photonics. This project will study the impact of molecular design and intermolecular forces on the structural patterns of the organic and inorganic layers to guide the successful integration of organic moieties with complex functionalities. The self-assembling patterns of complex perovskite architectures will be studied by solid-state NMR spectroscopy (ssNMR) exploiting its high elemental specificity and independence on the long-range structural order to probe the local structural properties, intermolecular interactions and supramolecular spatial arrangements with atomic-scale accuracy, which are critical to determine the material's properties. This will open a completely new perspective on the self-assembling patterns of metal halide perovskites and foster the establishment of rational crystal engineering strategies for the design of hybrid supramolecular architectures with improved functionalities and optoelectronic properties.

Workflow of activities

The experimental work will involve: a) synthesis of perovskite single crystals and powders; b) verification of the formation of low-dimensional phases and study of the mutual interactions between the organic and inorganic components, defectivity, connectivity and coordination of the inorganic lattice as well as the crystal packing of the organic linkers. This will be done by exploiting the high elemental specificity (e.g. ^1H , ^{13}C , $^{14/15}\text{N}$, $^{35/37}\text{Cl}$, ^{39}K , $^{79/81}\text{Br}$, ^{127}I , ^{207}Pb , ^{119}Sn , $^{63/65}\text{Cu}$ nuclei) and the sensitivity of the chemical shifts, homonuclear and heteronuclear dipole-dipole coupling on the local environment, conformation, intra and intermolecular interactions; c) use of perovskite B-site as probe of its surrounding structural environment from its first to its second and third coordination spheres; d) evaluation of the spatial proximity of chemical species, through-space atomic-level contact of the organic cations and the nature of their intermolecular interactions through dipolar couplings and spin diffusion experiments; e) investigation of the structural rigidity through spin-lattice relaxation dynamics.

Requirements

Master Degree in Chemistry, Industrial Chemistry, or related topic.

Solid background in NMR spectroscopy.

It is positively evaluated: 1) Previous experience with solid-state NMR, use of CPMAS and multidimensional techniques are positively evaluated. 2) PhD in Chemistry, Industrial Chemistry, or related topic, with background in solid-state chemistry.

Title: Spettroscopia NMR allo stato solido di quantum wells a base di perovskiti assemblate a livello supramolecolare.

Progetto di ricerca

Le perovskiti a bassa dimensionalità sono semiconduttori avanzati che stanno attirando crescente interesse per applicazioni in fotovoltaico e fotonica. Il progetto studierà l'impatto del design molecolare e forze intermolecolari sui pattern strutturali degli strati organici e inorganici per guidare l'integrazione di funzionalità organiche complesse. Le proprietà auto-assemblanti di perovskiti complesse saranno studiate mediante spettroscopia NMR allo stato solido (ssNMR) sfruttando la sua elevata specificità e indipendenza dall'ordine a lungo raggio per misurare le proprietà strutturali locali, interazioni intermolecolari, e arrangiamenti spaziali a livello supramolecolare con accuratezza a livello atomico, che sono caratteristiche critiche nel determinare le proprietà del materiale. Questo aprirà una nuova prospettiva sui pattern di auto-assemblaggio di perovskiti a base di alogenuri metallici favorendo lo sviluppo di strategie sintetiche razionali per il design di architetture ibride supramolecolari funzionali con migliori proprietà optoelettroniche.

Piano delle attività

Il lavoro sperimentale comprenderà: a) sintesi di perovskiti in forma di cristalli e polveri; b) verifica della formazione di fasi a bassa dimensionalità e studio delle mutue interazioni fra componenti organiche e inorganiche, difetti, connettività e coordinazione del reticolo inorganico e impaccamento dei leganti organici. Questo sarà fatto sfruttando l'elevata specificità (ad esempio per ^1H , ^{13}C , $^{14/15}\text{N}$, $^{35/37}\text{Cl}$, ^{39}K , $^{79/81}\text{Br}$, ^{127}I , ^{207}Pb , ^{119}Sn , $^{63/65}\text{Cu}$) e la sensibilità del chemical shift, accoppiamento dipolo-dipolo omonucleare ed eteronucleare per la coordinazione a livello localizzato, conformazione e interazioni intra ed intermolecolari; c) utilizzo del sito B della perovskite come sonda strutturale della prima, seconda e terza sfera di coordinazione; d) valutazione della prossimità spaziale delle specie chimiche e natura delle interazioni intermolecolari attraverso coupling dipolare ed esperimenti di spin diffusion; e) studio della rigidità strutturale attraverso dinamiche di rilassamento spin-reticolo.

Requisiti

Laurea magistrale in Chimica, Chimica Industriale, o tipologie correlate.

Solide competenze in spettroscopia NMR.

Sono valutati positivamente: 1) Esperienza in spettroscopia NMR allo stato solido, utilizzo di CPMAS e tecniche multidimensionali. 2) Dottorato di ricerca in Chimica, Chimica Industriale, o tipologie correlate.