

Неэмпирические квантово-химические расчеты тензора магнитного экранирования ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в кристаллических оксидах титана

© Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, Б.Ф. Щеголев

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lvs@isc.nw.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2000 г.)

Проведен неэмпирический расчет тензора химического сдвига для ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в кристаллических модификациях двуокиси титана и титаната бария. Расчет выполнен в рамках кластерного подхода с использованием программы GAUSSIAN-94. Сравнение с экспериментом показало возможность применения рассмотренного метода для оксидов титана, содержащих комплексы TiO_6 . Отмечена существенная роль выбора базисных волновых функций атомов титана.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Интеграция" (проект № 326.44).

Современные методики магнитной радиоспектроскопии твердых тел позволяют получить богатую информацию, касающуюся электронного строения кристаллической решетки, локальной симметрии структурных позиций, характера химической связи в кристалле. В методе ЯМР достаточно информативными с точки зрения кристаллохимии являются тензор градиента электрического поля (ГЭП) и тензор химического сдвига [1]. Последний отражает эффекты магнитного экранирования ядер во внешнем магнитном поле; его теоретическое рассмотрение основано на теории Рамзея. Проведение количественных расчетов магнитного экранирования дает возможность не только детально интерпретировать экспериментальные результаты, но и устанавливать возможные корреляции параметров химического сдвига со структурой кристалла и рядом его свойств.

Недавно опубликованные экспериментальные данные ЯМР по химическому сдвигу ядер ^{49}Ti в двух модификациях двуокиси титана — рутиле и анатазе [2] — послужили толчком для начала работ по расчету эффектов магнитного экранирования в этих кристаллах. Наличие экспериментальных результатов для $^{47,49}\text{Ti}$ в BaTiO_3 [3,4] предоставило возможность дополнительной проверки предлагаемой методики расчетов.

Особый интерес представляют неэмпирические квантовохимические расчеты магнитного экранирования (МЭ) для атомных ядер. Такие расчеты для легких ядер (^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{29}Si) в молекулах проводятся уже давно и достаточно успешно. Совершенно другая ситуация сложилась в отношении более тяжелых ядер, в частности, $^{47,49}\text{Ti}$. До сих пор лишь в нескольких публикациях сообщались результаты теоретических оценок МЭ для титана [5–7], Причем только в работах Тосселя наряду с молекулярными рассматривались некоторые кристаллические соединения титана.

В настоящей работе для расчетов МЭ предлагается кластерный подход, успешно использовавшийся для вычисления тензора ГЭП в позициях квадрупольных ядер в кристаллах [8].

1. Расчет тензоров МЭ для ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в рутиле и анатазе

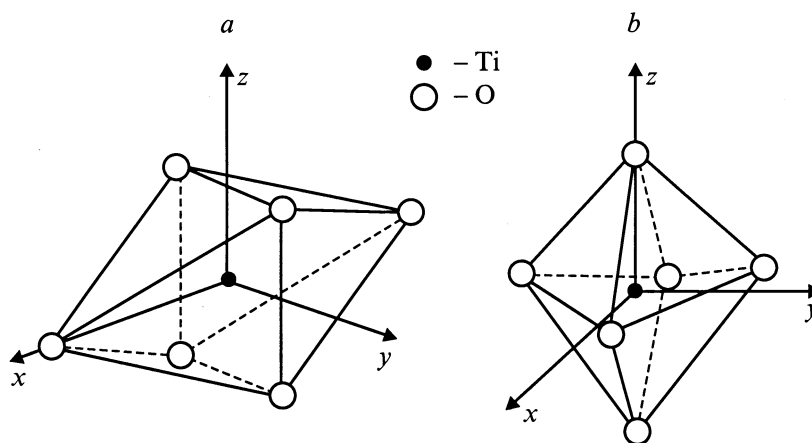
Кристаллическая структура двух модификаций TiO_2 — рутила и анатаза — хорошо изучена [9]. Оба кристалла построены из октаэдров TiO_6 . Эта структурная единица — титаноокислородный октаэдр — рассматривался как кластер, межатомные длины связей и углы в котором берутся непосредственно из структурных данных для каждого кристалла. Все расчеты проводились для кластера $(\text{TiO}_6)^{8-}$ в рамках метода МО ЛКАО ССП (Хартри–Фока–Рутаана) по программе GAUSSIAN-94. Использовались атомные базисы ($13s7p5d$) для Ti [10] и ($10s, 6p$)/[$5s, 3p$] для O [11], дополненный d -функцией с экспонентой 0.85. Эти базисы хорошо себя зарекомендовали в кластерных квантово-химических расчетах ряда свойств кристаллических оксидов титана [12]. Расчет тензора МЭ основывался на методе GIAO [13,14].

В табл. 1 приведены рассчитанные главные значения тензора МЭ для $^{47,49}\text{Ti}$ в рутиле: σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} и анатазе: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$, $\sigma_{zz} = \sigma_{\parallel}$ (осевая симметрия). Их принято выражать в миллионных долях, ppm — parts per million. Направление осей в титаноокислородных октаэдрах показано на рисунке.

Следует отметить, что обычно экспериментально определяется не тензор магнитного экранирования, а относительная величина — тензор химического сдвига δ . (Абсолютная шкала сдвигов введена лишь для некоторых ядер). При $|\sigma| \ll 1$ выполняется соотношение:

Таблица 1. Кластерный расчет тензора магнитного экранирования на $^{47,49}\text{Ti}$ в рутиле и анатазе

$(\text{TiO}_6)^{8-}$	σ^{Ti} , ppm		
	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}
Рутил	416	437	514
Анатаз	440	440	378



Выбор направления осей координат в титаноокислородных октаэдрах рутила (а) и анатаза (b).

$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_s$, где σ_s — тензор МЭ данного ядра в образце, а σ_{ref} — тензор МЭ данного ядра в эталоне.

В связи с этим для сравнения рассчитанных значений тензора МЭ, σ_s^{Ti} , с экспериментальными значениями δ^{Ti} следовало провести расчеты тензора МЭ для ядер Ti в эталоне $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}$. В качестве экспериментального эталона использовался жидкий TiCl_4 , как и в работе [3].

Для расчета $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}$ в молекуле TiCl_4 первоначально был взят тот же базис для атома титана, что и в TiO_2 . Однако оказалось, что значение тензора МЭ сильно отличается (в 1.5–3 раза в зависимости от базиса на Cl) от имеющихся литературных данных [5,7] как для оптимизированной геометрии молекулы, так и для экспериментальной геометрии. Скорее всего, причина этого расхождения связана со спецификой базиса для Ti в [10], который

оптимизировался не для основного, а для возбужденного состояния атома Ti (5F). Эффективность такого базиса, как упоминалось выше, была показана при расчете ряда свойств кристаллических оксидов титана, основным структурным фрагментом которых является титаноокислородный октаэдр, и, по-видимому, не распространяется на все соединения титана. По этой причине были выполнены расчеты тензора МЭ ядер $^{47,49}\text{Ti}$ для нескольких стандартных сбалансированных базисов на атомах Ti и Cl: 3–21G*, 6–31G*, 6–311G*. Из табл. 2 следует, что значение $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}$ (в силу симметрии молекулы тензор МЭ изотропен и имеет одну независимую компоненту) монотонно меняется в представленном ряду базисов по мере их расширения и находится в удовлетворительном согласии с литературными данными [5,7]. Для теоретической оценки тензора химического сдвига в обеих модификациях TiO_2 были опробованы два значения $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}$, полученные с наиболее полными базисами 6–31G* и 6–311G*

Таблица 2. Расчет тензора магнитного экранирования на $^{47,49}\text{Ti}$ в молекуле TiCl_4

Базис	σ^{Ti} , ppm	Ссылки
3–21G*	–298	} данная работа
6–31G*	–472	
6–311G*	–502	
double-zeta с дополнительными функциями	–404	[7]
Поляризованный double-zeta	–482	[5]

Таблица 3. Сравнение рассчитанных тензоров химического сдвига на $^{47,49}\text{Ti}$ в рутиле и анатазе с экспериментом

	σ_{ref} , ppm	δ , ppm				
		Рутил			Анатаз	
		δ_{xx}	δ_{yy}	δ_{zz}	δ_{\perp}	δ_{\parallel}
Расчет	–472	–888	–909	–986	–912	–850
	–502	–918	–939	–1016	–942	–880
Эксперимент		–815	–885	–885	–960	–840

$$\sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}(1) = -472 \text{ ppm}, \quad \sigma_{\text{ref}}^{\text{Ti}}(2) = -502 \text{ ppm}.$$

В табл. 3 приведены рассчитанные значения химического сдвига для рутила и анатаза.¹ Сравнение с экспериментом свидетельствует о хорошем согласии этих величин для анатаза (3–5%) и несколько худшем для рутила (8–15%). Это различие, возможно, связано с разной точностью измерения δ^{Ti} в двух модификациях TiO_2 . Действительно, при измерении химического сдвига в рутиле [2] использовались данные о квадрупольном взаимодействии из работы [15], полученные без учета эффектов магнитного экранирования ядер Ti. С другой стороны, для анатаза, параметры тензоров химического сдвига и квадрупольного взаимодействия определялись

¹ Преимущество базиса 6–31G* для атома Ti в молекуле TiCl_4 по сравнению с базисом (13s7p5d) дополнительно подтвердилось следующими расчетами: в рамках первого базиса оптимизированная геометрия молекулы и ее ИК частоты в пределах 2–7% совпадают с экспериментом, в то время как использование второго базиса ухудшает результат; приводит к отклонению этих величин от эксперимента на 5–15%.

Таблица 4. Расчет тензоров σ^{Ti} и δ^{Ti} для двух фаз BaTiO_3

BaTiO_3	Расчет				Эксперимент	
	σ , ppm	σ_{ref} , ppm	δ , ppm	δ_a , ppm	δ , ppm	δ_a , ppm
$(\text{TiO}_6)_{\text{куб.}}^{8-}$	433	-472 -502	-905 -935	0	-741 [5]	0
$[(\text{TiO}_6)^{8-} + 8e]_{\text{куб.}}$	267	-472 -502	-739 -769			
$(\text{TiO}_6)_{\text{тетр.}}^{8-}$	σ_{\perp} : 418 σ_{\parallel} : 436			12	-	40 [6]

из одних и тех же экспериментальных спектров [2]. Вместе с тем вполне вероятно, что расхождение расчетов с экспериментом связано с погрешностями расчета, который не учитывает, в частности, влияние кристаллического окружения кластера. Учет этого влияния на электронную структуру кластера представляет значительную трудность для таких веществ, как, например, TiO_2 , которые обладают сравнительно низкой симметрией.

При анализе экспериментальных величин сдвигов в TiO_2 было замечено, что минимальная компонента тензора экранирования соответствует по направлению наиболее длинной связи Ti-O [2]. Это наблюдение подтвердил проведенный расчет: он дает минимальное значение σ в направлении максимальной длины связи как в рутиле, так и в анатазе. В то же время другая отмеченная в [2] корреляция, а именно связь изотропной части тензора МЭ со средней длиной связи Ti-O в октаэдре, расчетом не подтвердилась.

2. Расчет тензора МЭ ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в титанате бария

Титанат бария BaTiO_3 — наиболее технологически важный и интенсивно изучаемый сегнетоэлектрический кристалл. Выше температуры Кюри ($T = 130^\circ\text{C}$) он имеет кубическую структуру перовскита, а при охлаждении испытывает ряд структурных фазовых переходов: от кубической симметрии к тетрагональной и далее к орторомбической и ромбоэдрической.

В работах [3,4] изучались спектры ЯМР ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в BaTiO_3 . Для кубической фазы определена величина химического сдвига δ^{Ti} относительно TiCl_4 . В тетрагональной фазе измерена величина анизотропной части тензора химического сдвига δ_a , которая для осевой симметрии определена в [4] следующим образом:

$$\delta_a = \delta_{\text{iso}} - \delta_{\parallel} = (\delta_{\parallel} + 2\delta_{\perp})/3 - \delta_{\parallel} = 2/3(2\delta_{\perp} - \delta_{\parallel}).$$

Предложенная выше методика расчета магнитного экранирования применена и к этим двум фазам BaTiO_3 . Результаты расчетов для кластеров $(\text{TiO}_6)^{8-}$, имеющих геометрию соответствующих фаз, представлены в табл. 4.

Сравнение с экспериментом показало, что в кубической фазе расчет не дает хорошего совпадения с экспериментальным значением сдвига δ^{Ti} . Для улучшения результата можно попытаться учесть кристаллическое окружение кластера, моделируя его набором точечных зарядов, сохраняющим электронейтральность системы. В данном случае мы окружили кластер $(\text{TiO}_6)^{8-}$ восемью зарядами $q = +1.0e$ (e — элементарный заряд), помещенными в позиции ионов Ва. Корректность такого выбора подтверждается расчетом потенциала в позиции исследуемого ядра Ti . Мы сравнили значения потенциала, создаваемого системой восьми указанных зарядов, с одной стороны, и бесконечной решеткой точечных зарядов, с другой стороны. Для решетки из точечных зарядов $q_{\text{Ba}} = +2.0e$, $q_{\text{O}} = -1.5e$, $q_{\text{Ti}} = +2.5e$ (q_{Ti} имеет значение, близкое к заряду Малликена в кластерном расчете) расчет дает равенство этих потенциалов с точностью до 5%. Величина тензора δ^{Ti} в кубической фазе BaTiO_3 для системы $[(\text{TiO}_6)^{8-} + 8e]$ хорошо согласуется с данными эксперимента (табл. 4). В табл. 4 приведены также результаты расчета тензора МЭ для тетрагональной фазы титаната бария. Поскольку экспериментально была определена только анизотропная составляющая тензора химического сдвига, сравнение с расчетом ограничено этой величиной. Учитывая малость δ_a , а также то обстоятельство, что она представляет собой разность больших величин, можно считать согласие эксперимента и расчета удовлетворительным.

Таким образом, в результате выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1) Предлагаемый кластерный подход вполне приемлем для неэмпирических расчетов тензора МЭ ядер $^{47,49}\text{Ti}$ в кристаллах, содержащих октаэдры TiO_6 ; он позволяет не только качественно, но и количественно описывать эффекты магнитного экранирования.

2) Вопрос выбора базиса для атома Ti при расчетах МЭ является ключевым. Для оксидов и галлогенидов титана оптимальными признаны разные базисные наборы.

3) Корректный учет влияния кристаллического окружения кластера может оказаться важным при уточнении величины изотропной части тензора МЭ.

Авторы благодарны О.Е. Квятковскому за обсуждение результатов расчетов.

Список литературы

- [1] Multinuclear NMR / Ed. by J. Mason. Plenum Press, N. Y. (1987).
- [2] Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, М.В. Разумеев. ФТТ **39**, 7, 1194 (1997); Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, И.С. Подкорытов, М.Г. Шеляпина. ФТТ **41**, 7, 1204 (1999).
- [3] O. Kanert, H. Schulz. Sol. State Commun. **91**, 6, 465 (1994).
- [4] T.J. Bastow. J.Phys.: Condens. Matter **1**, 4985 (1989).
- [5] J.A. Tossell. J. Magn. Res. **94**, 301 (1991).
- [6] J.A. Tossell. J. Phys. Chem. **A102**, 19, 3368 (1998).
- [7] H. Nakatsuji, T. Nakao. Chem. Phys. Lett. **167**, 571 (1990).
- [8] Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, Б.Ф. Щеголев. ФТТ **33**, 5, 1527 (1991); Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. ФТТ **39**, 4, 618 (1997).
- [9] K.V. Krishna Rao, S.V. Nagender Naidu, L. Iyengar. J. Amer. Ceram. Soc. **53**, 3, 124 (1970).
- [10] Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. J. Chem. Phys. **75**, 8, 3954 (1981).
- [11] T.H. Dunning. J. Chem. Phys. **55**, 716 (1971).
- [12] Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. Тез. докл. VII Междунар. конф. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. СПб (1998). С. 59; О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-на-Дону (1999). С. 247.
- [13] R. Ditchfield. Mol. Phys. **27**, 789 (1974).
- [14] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay. J. Amer. Chem. Soc. **112**, 8251 (1990).
- [15] O. Kanert, H. Kolem. J. Phys. **C21**, 21, 3909 (1988).