

# Сравнение параметров спектров ЯМР ядер $^{47}\text{Ti}$ , $^{49}\text{Ti}$ в рутиле и анатазе

© Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, И.С. Подкорытов, М.Е. Шеляпина

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

E-mail: lvs@isc.nw.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 1998 г.)

Измерялся тензор химического сдвига для  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  в монокристаллах  $\text{TiO}_2$  (рутил и анатаз). Обсуждается вопрос о природе анизотропии химического сдвига.

В последние годы метод ЯМР активно используется в исследовании новых материалов, содержащих оксиды титана. Для интерпретации спектров, полученных на керамике или пленках, важно иметь параметры спектров ЯМР в основных кристаллических фазах  $\text{TiO}_2$ -анатазе и рутиле. В работе [1] нами было проведено изучение монокристалла анатаза и определены тензоры, описывающие спектры ЯМР ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ : квадрупольного взаимодействия  $eQV_{ij}$  и химического сдвига  $\delta_{ij}$ . Для рутила ранее приводились параметры квадрупольного расщепления [2], но не было данных по химическому сдвигу. В настоящей работе получен тензор химического сдвига ядер  $^{49}\text{Ti}$  в рутиле и проведено сравнение характеристик спектров в обоих кристаллах.

## 1. Структурные данные

Две фазы  $\text{TiO}_2$  — низкотемпературный анатаз и высокотемпературный рутил (температура перехода  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ) — хорошо изучены в структурном отношении. Они относятся к тетрагональной сингонии; пространственная группа симметрии анатаза  $I4_1/amd$ , рутила —  $P4_2/mnm$  [3]. Параметры элементарной ячейки приводились в работах разных авторов, уточненные значения имеются в [4]. Оба кристалла построены из октаэдров  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6$ , причем характер искажения октаэдра в анатазе и рутиле одинаков: имеются две относительно длинные связи Ti–O, т.е. октаэдр вытянут вдоль некоторой кристаллографической оси. В анатазе направление длинных связей соответствует [001], в рутиле — [110],  $[\bar{1}10]$ . Различие состоит в способе сочленения октаэдров и количестве магнитно-неэквивалентных позиций: одна

в анатазе, две в рутиле. Координаты атомов приведены в [5,6]. В работе [4] рассматривалось тепловое расширение этих кристаллов и отмечена более сильная анизотропия коэффициента теплового расширения анатаза по сравнению с рутилом. В таблице показаны структурные параметры кристаллов при комнатной температуре.

## 2. Эксперимент

Экспериментальное исследование спектров ЯМР проводилось на монокристаллах, выращенных в ИХС РАН [7]. Образцы представляли собой столбики, длинное ребро которых определяло направление [001]. Боковые грани в рутиле были идентифицированы рентгенографически как (110) и  $(1\bar{1}0)$ . Ориентирование кристаллов в магнитном поле осуществлялось по огранке и уточнялось по виду спектров [1].

Спектры ЯМР ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  записывались на спектрометре Bruker AM 500 на частоте 28.2 МГц при комнатной температуре с использованием 10-миллиметрового широкополосного датчика. Оба изотопа имеют близкие значения резонансной частоты, если отсутствуют квадрупольные эффекты (например, в жидкости). В кристаллах положение линий спектра изотопов титана варьируется в широких пределах вследствие больших квадрупольных моментов ядер:  $eQ(^{47}\text{Ti}) = 0.29b$ ,  $I = 5/2$ ;  $eQ(^{49}\text{Ti}) = 0.24b$ ,  $I = 7/2$ . Из-за трудностей в регистрации полного спектра не проводился поиск боковых переходов, а расчеты параметров основывались на ориентационной зависимости центральной линии (переход  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ).

Структурные параметры кристаллов анатаза и рутила при комнатной температуре

Вещество	Параметры ячейки, Å		Длины связей, Å	
	$a_0$	$c_0$	Ti–O	O–O
Анатаз	$3.7845 \pm 0.0001$	$9.5143 \pm 0.0004$	1.934 ( $R_1$ ) 1.979 ( $R_2$ )	$2.464 \times 4$ ( $A_1$ ) $2.793 \times 4$ ( $A_2$ ) $3.040 \times 4$ ( $A_3$ )
Рутил	$4.5941 \pm 0.0001$	$2.9589 \pm 0.0001$	1.948 ( $R_1$ ) 1.980 ( $R_2$ )	$2.536 \times 2$ ( $A_1$ ) $2.777 \times 8$ ( $A_2$ ) $2.959 \times 2$ ( $A_3$ )

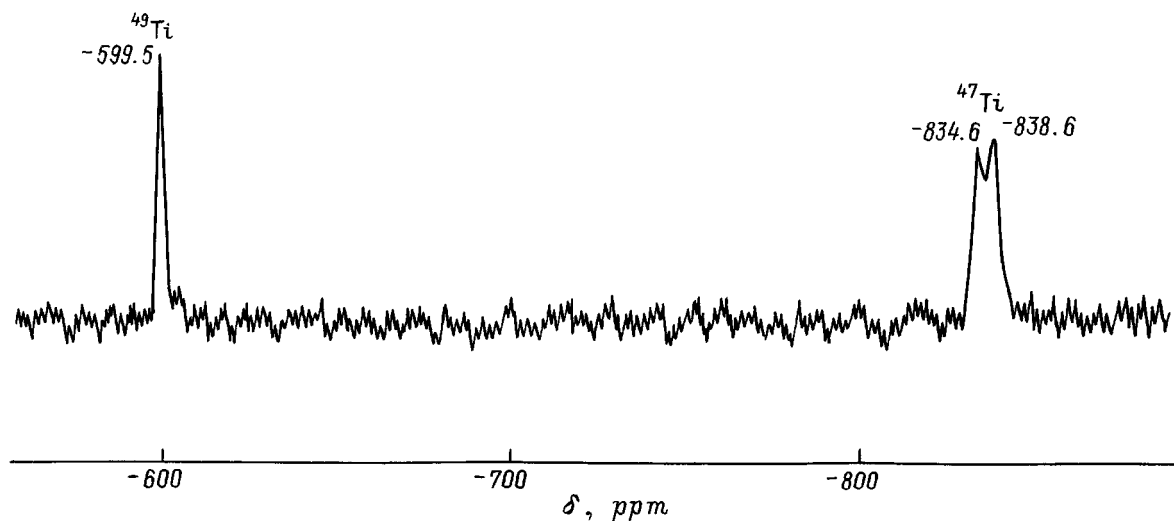


Рис. 1. Спектр ЯМР ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в рутиле в ориентации, близкой к  $B_0 \parallel [001]$ .

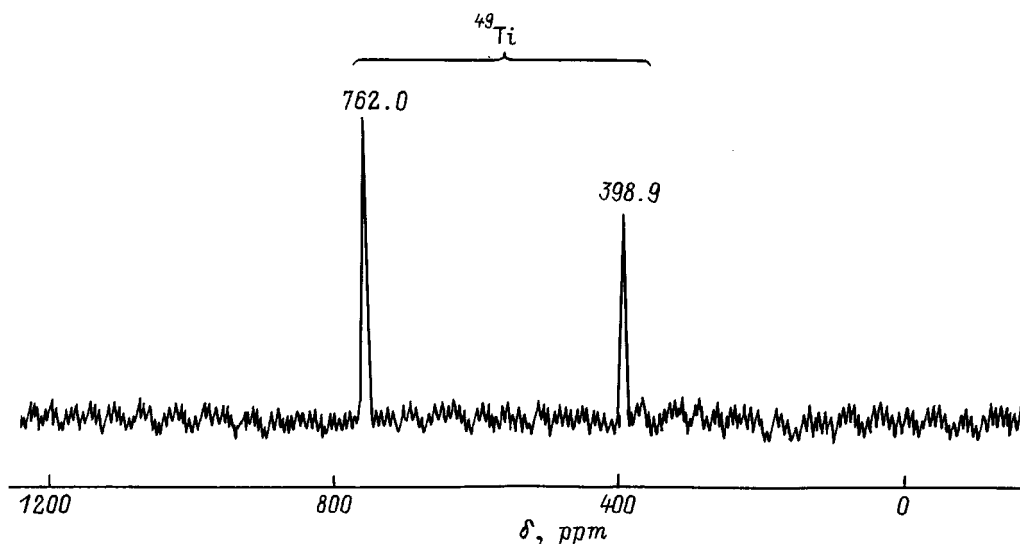


Рис. 2. Спектр ЯМР ядер  $^{49}\text{Ti}$  в рутиле в ориентации  $B_0 \parallel [110]$ .

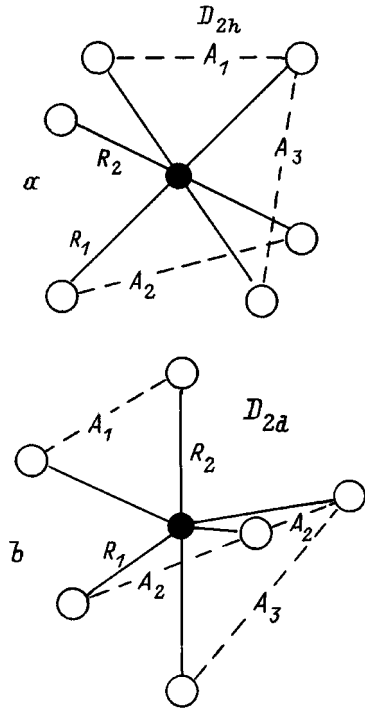
Условия записи спектров подбирались таким образом: длительность импульса  $33 \mu\text{s}$ , время задержки 1 s, число накоплений  $\sim 1000$ . В качестве эталона для определения химического сдвига использовали  $\text{TiCl}_4$ . Сдвиг отсчитывался от сигнала  $^{47}\text{Ti}$  в эталоне.

### 3. Обсуждение результатов

3.1. Параметры спектров  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в анатазе. В монокристалле анатаза были измерены позиции центрального перехода обоих изотопов в нескольких ориентациях магнитного поля в плоскости (100). Вследствие осевой симметрии тензоров квадрупольного взаимодействия  $eQV_{ij}$  и химического сдвига  $\delta_{ij}$  в этом кристалле формулы, описывающие положение перехо-

да  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , достаточно просты, они приведены в [1]. Возможность наблюдения двух ядер в одной позиции при известном отношении их квадрупольных моментов  $eQ(^{47}\text{Ti})/eQ(^{49}\text{Ti}) = 1.21$  позволило по измерениям на одной частоте определить как параметры квадрупольной связи, так и химический сдвиг. Получены следующие значения:  $\delta_{\parallel} = -840 \pm 10 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\perp} = -960 \pm 15 \text{ ppm}$ ,  $eQV_{zz}/h = 5.90 \pm 0.10 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0$  для  $^{47}\text{Ti}$ ;  $eQV_{zz}/h = 4.85 \pm 0.10 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0$  для  $^{49}\text{Ti}$ .

3.2. Параметры спектров  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в рутиле. В спектре рутила из-за наличия магнитно-неэквивалентных позиций при произвольной ориентации кристалла наблюдаются парные линии для каждого изотопа титана, сливающиеся в одну в ориентациях [100], [010], [001] (рис. 1). Главные оси тензоров  $eQV_{ij}$  и  $\delta_{ij}$  повернуты относительно кристаллографических осей



**Рис. 3.** Схематическое изображение октаэдров TiO<sub>6</sub> в рутиле (a) анатазе (b). Расстояния  $R_i, A_i$  даны в таблице.

на  $45^\circ$  в плоскости (001), т.е. система главных осей запишется как:  $x \parallel [110]$ ,  $y \parallel [\bar{1}10]$ ,  $z \parallel [001]$ .

Используем соотношения, выведенные нами на основе формулы Волкова для квадрупольного сдвига, описывающие положение центральной линии спектра ядер с полужелтым спином в главных ориентациях:

$$B_0 \parallel x, \quad (\nu - \nu_0)/\nu_0 = 10^{-6} \delta_{xx} + A(I)(3 + \eta)^2 \nu_Q^2 / \nu_0^2,$$

$$B_0 \parallel y, \quad (\nu - \nu_0)/\nu_0 = 10^{-6} \delta_{yy} + A(I)(3 - \eta)^2 \nu_Q^2 / \nu_0^2,$$

$$B_0 \parallel z, \quad (\nu - \nu_0)/\nu_0 = 10^{-6} \delta_{zz} + B(I)\eta^2 \nu_Q^2 / \nu_0^2,$$

где  $\delta_{xx}, \delta_{yy}, \delta_{zz}$  — компоненты тензора химического сдвига в миллионных долях (ppm);  $\nu_Q, \eta$  — обычно используемые параметры квадрупольного расщепления, причем параметр  $\nu_Q$  связан с тензором  $eQV_{ij}$  как  $\nu_Q = 3eQV_{zz}/2I(2I - 1)h$ ;  $A(I), B(I)$  — численные множители, зависящие от спина ядра.

Для рассматриваемых изотопов  $A(I), B(I)$  имеют значения

$$^{47}\text{Ti}, \quad I = 5/2, \quad A = 1/18, \quad B = 2/9,$$

$$^{49}\text{Ti}, \quad I = 7/2, \quad A = 5/48, \quad B = 5/12.$$

Подстановка значений  $\nu_Q$  и  $\eta$  из [2] позволяет найти главные значения тензора химического сдвига по измерениям положения линий одного изотопа. В эксперименте был выбран изотоп  $^{49}\text{Ti}$ , имеющий более узкие линии (рис. 2). Для него  $\nu_Q = 0.99$  МГц,  $\eta = 0.19$ ; тогда

получаем для  $\delta_{ij}$ , ppm:  $\delta_{xx} = -815 \pm 10$ ,  $\delta_{yy} = -885 \pm 10$ ,  $\delta_{zz} = -885 \pm 10$ .

На рис. 3 схематично изображены октаэдры TiO<sub>6</sub> в анатазе и рутиле. Длины связей Ti–O даны в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что минимальное значение тензора химического сдвига ( $-840$  ppm в анатазе,  $-815$  ppm в рутиле) или, если говорить в терминах магнитного экранирования, минимальное экранирование соответствует наиболее длинной связи Ti–O. Причем в анатазе анизотропия тензора  $\delta_{ij}$  больше, чем в рутиле, что также коррелирует с величиной разброса длин связей в октаэдре: в рутиле меньшие различия в длинах связей Ti–O. Наконец, можно сравнивать среднюю длину связи в октаэдре и изотропное значение сдвига  $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3$ . В рутиле  $\delta_{\text{iso}} = (-860 \pm 10)$  ppm при средней длине связи  $1.959 \text{ \AA}$ , в анатазе  $\delta_{\text{iso}} = -920 \pm 15$  при средней длине Ti–O  $1.949 \text{ \AA}$ . Таким образом, чисто качественное рассмотрение указывает на возможность установления прямой корреляции величин сдвига и структурных параметров в однотипных кристаллах. Более строгое обсуждение этого вопроса требует сложных расчетов с привлечением квантовомеханических моделей. Для кристаллов такие расчеты до сих пор практически не осуществимы.

Полученные значения изотропного сдвига и величину анизотропии тензора  $\delta_{ij}$  в кристаллических фазах TiO<sub>2</sub> можно использовать при изучении спектров  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в более сложных оксидах для интерпретации структурной позиции титана и моделирования спектров порошков и керамик.

Авторы выражают благодарность М.В. Разумеенко за предоставление кристаллов рутила и анатаза и А.Е. Лапшину за помощь в рентгенографическом определении индексов граней образцов.

## Список литературы

- [1] Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, М.В. Разумеенко. ФТТ **39**, 7, 1194 (1997).
- [2] O. Kanert, H. Kolem. J. Phys. **C21**, 21, 3909 (1988).
- [3] Минералы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бондштетт-Куллетской. **2**, 2, Наука, М. (1965). СС. 239, 287.
- [4] K.V. Krishna Rao, S.V. Nagender Naidu, L. Iyengar. J. Amer. Ceram. Soc. **53**, 3, 124 (1970).
- [5] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher. Z. Krist. **136**, 3/4, 273 (1972).
- [6] R. Restori, D. Schwarzenbach, J.R. Schneider. Acta Cryst. **B43**, 251 (1987).
- [7] М.В. Разумеенко, В.С. Грунин, А.А. Бойцов. Кристаллография **26**, 3, 650 (1981).