

# محاسبات پتانسیل کامل جابه‌جایی تشدید مغناطیسی هسته‌ای ترکیبات پروسکایت تیتانیوم برمبنای روش امواج تخت بهبود یافته

نعمت‌اللهی<sup>۱</sup>، جوادی<sup>۱</sup>؛ جلالی اسدآبادی، سعید<sup>۱</sup>؛ قاسمی، زهرا<sup>۱</sup>؛ فولادی اردکانی، مهدی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

## چکیده

جابه‌جایی شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته ای اکسیژن  $^{17}O$  در ترکیبات پروسکایت تیتانیوم گروه دوم جدول تناوبی با استفاده از روش تمام الکترونی بر پایه امواج تخت بهبود یافته خطی محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌است. همچنین نتایج با محاسبات بر مبنای شبه پتانسیل مقایسه شده‌اند. محاسبات نشان دهنده تغییر استحفاظ مغناطیسی به اندازه  $200\text{ ppm}$  در این دسته از ترکیبات می‌باشند. بررسی‌های ما نشان می‌دهند که روش پتانسیل کامل تمام الکترونی جدید با استفاده از رهیافت پتانسیل تبادل  $mBJ$  نتایج به مراتب نزدیکتری با داده‌های تجربی نسبت به محاسبات بر مبنای شبه پتانسیل‌ها به دست می‌دهند.

## Full-Potential Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift Calculations of Titanium Perovskites Compounds based on APW Method

Nematollahi, Javad<sup>1</sup>; Jalali Asadabadi, Saeid<sup>1</sup>; Ghasemi, Zahra<sup>1</sup>; Fuladi Ardakani, Mehdi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

## Abstract

The NMR chemical shift has been obtained from solid-state DFT calculations within the full-potential all electron linear augmented-plane-waves (LAPW) approach for  $^{17}O$ -sites in titanium perovskites based materials and compared with experimental values. Our results show that the NMR shielding varies across the series by approximately 200 ppm. Our full optional results are in better agreement than those of the pseudopotential results as compared with the experimental values.

PACS No. , 76.60, 71.15,

## مقدمه

القایی و در نتیجه میدان القایی به شدت وابسته به ساختار اتمی و الکترونی ماده مورد بررسی هستند، اندازه‌گیری‌های NMR اطلاعاتی در این خصوص به ما می‌دهند. امروزه، تشدید مغناطیسی هسته‌ای به طور معمول برای مطالعه ساختار مولکولها و جامدات استفاده می‌شود. تا کنون چندین روش محاسبه ابتدا به ساکن جابه‌جایی شیمیایی NMR برای مولکولها و جامدات ارائه شده

جابه‌جایی شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) روش آزمایشگاهی پر کاربردی در تشخیص ساختار شیمیایی مواد می‌باشد. آزمایشهای NMR میدان القایی را در مکان هسته با سنجش انرژیهای گذار مربوط به جهت گیری اندازه حرکت مغناطیسی هسته‌ای اندازه گیری می‌کنند[۱]. از آنجا که جریان

$$\vec{B}_{ind}(\vec{R}) = \frac{1}{c} \int d^3r \vec{j}_{ind}(\vec{r}) \times \frac{\vec{R} - \vec{r}}{|\vec{R} - \vec{r}|^3}, \quad (2)$$

همان طور که از رابطه (۲) قابل مشاهده است، چگالی جریان القایی  $\vec{j}_{ind}(\vec{r})$  کلید حل مساله می‌باشد. در مواد غیر مغناطیسی و عایق، تنها حرکت اوربیتالی الکترونها متأثر از میدان مغناطیسی می‌باشد که این الکترونها در چگالی جریان القایی شرکت می‌کنند. هامیلتونی تک ذره در حضور میدان مغناطیسی به شکل زیر خواهد بود:

$$H = \frac{1}{2} \left[ \vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right]^2 + V(\vec{r}), \quad (3)$$

که در آن  $\vec{p}$  عملگر تکانه،  $V(\vec{r})$  پتانسیل مؤثر تک ذره و  $\vec{A}(\vec{r})$  پتانسیل برداری مربوط به میدان مغناطیسی خارجی به صورت  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$  می‌باشد. چگالی جریان القایی به عنوان وردش مرتبه اول مقدار چشمداشتی عملگر جریان نسبت به میدان خارجی محاسبه می‌شود. عملگر جریان در حضور میدان مغناطیسی در پیمانه کولن به شکل زیر است:

$$\begin{aligned} \vec{J}(\vec{r}') &= \vec{J}^p(\vec{r}') + \vec{J}^d(\vec{r}'), \\ \vec{J}^p(\vec{r}') &= -\frac{\vec{p}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'| + |\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\vec{p}}{2}, \\ \vec{J}^d(\vec{r}') &= -\frac{\vec{B} \times \vec{r}'}{2c} |\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|, \end{aligned} \quad (4)$$

که  $\vec{J}^p$  و  $\vec{J}^d$  به ترتیب عملگرهای جریان پارامغناطیس و دیامغناطیس هستند. بر اساس نظریه تابعی چگالی، چگالی جریان کل به صورت مجموع مقادیر چشمداشتی عملگر جریان اعمال شده بر حالت‌های اشغال شده کان-شم محاسبه می‌شود. پس از کاربرد قاعده جمع  $f$  تعمیم یافته و مدوله کردن عملگر مکان [۷] جریان القایی را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\vec{J}_{ind}(\vec{r}') = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2q} \left[ \vec{S}(\vec{r}', q) - \vec{S}(\vec{r}', -q) \right], \quad (5)$$

که در آن  $\vec{S}(\vec{r}', q)$  به کمک توابع موج بلاخ و تابع گرین به شکل زیر تعریف شده است:

$$\vec{S}(\vec{r}', q) = \frac{1}{cN_{\vec{k}}} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{o,\vec{k}} \text{Re} \left[ \frac{1}{i} \langle u_{o,\vec{k}}^{(0)} | J_{\vec{k},\vec{k}+q\alpha}^p(\vec{r}') G_{\vec{k}+q\alpha}(\epsilon_0) \vec{B} \times \hat{u}_i \vec{v}_{\vec{k},\vec{k}+q\alpha} | u_{o,\vec{k}}^{(0)} \rangle \right]. \quad (6)$$

اند[۲،۳]. این روشها حداقل برای جامدات- ساختار الکترونی را بر اساس نظریه تابعی چگالی حل کرده اند. ولی در اکثر آنها از روش اختلالی برای ایجاد جریان استفاده شده است[۴]. هدف این پژوهش محاسبه و بررسی روش تمام الکترونی برای محاسبه جابه‌جایی شیمیایی NMR در جامدات است که بر مبنای نظریه تابعی چگالی و امواج تخت بهبود یافته می‌باشد[۵]. نمونه های انتخاب شده جهت محاسبه، ترکیبات پروسکایت تیتانیوم گروه دوم جدول تناوبی  $ATiO_3$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) می‌باشند. مشاهده شد با وجود ساختار شیمیایی یکسان استحفاظ شیمیایی اکسیژن در حدود ۲۰۰ ppm بین این ترکیبات تغییر می‌کند. ساختار پروسکایت یکی از مهمترین مواد در فناوری است که خواص فیزیکی جالب زیادی دارد[۶]. ساختار ایده‌آل پروسکایت (مانند  $SrTiO_3$ ) دارای تقارن مکعبی می‌باشد. بسیاری از مواد پروسکایت در دمای اتاق تقارن مکعبی ندارند، اما با افزایش دما دارای تقارن مکعبی می‌شوند. در تقارن مکعبی تمام اکسیژن ها هم‌ارز یکدیگر هستند، اما با کاهش تقارن تعداد اکسیژن‌های ناهم‌ارز افزایش می‌یابد. پیش از بیان نتایج رویکرد استفاده شده برای محاسبه استحفاظ تشدید مغناطیسی هسته ای را شرح می‌دهیم. این روش بر اساس نظریه پاسخ خطی که به طور گسترده در محاسبات NMR استفاده می‌شود می‌باشد[۷و۳]. این رهیافت توسط لاسکوفسکی و بلاها با پتانسیل کامل تمام الکترونی تطبیق داده و در کد WIEN2k وارد شده است[۵].

## جریان القایی در نظریه تابعی چگالی و در پایه امواج تخت

برای یک میدان مغناطیسی خارجی کوچک، رابطه‌ای خطی بین میدانهای القایی و خارجی برقرار است:

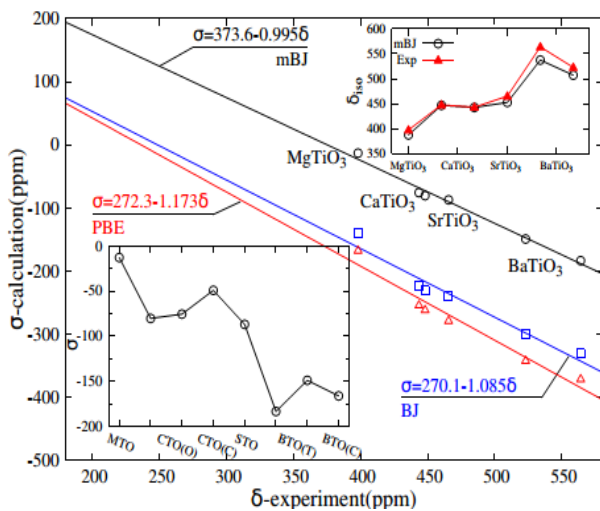
$$\vec{B}_{ind}(\vec{R}) = -\vec{\sigma}(\vec{R})\vec{B}, \quad (1)$$

که در آن  $\vec{\sigma}$  تانسور جابه‌جایی شیمیایی است. برای محاسبه میدان القایی  $\vec{B}_{ind}$  به وسیله میدان خارجی  $\vec{B}$ ، قانون بیوسوار را به کار می‌گیریم:

تقریب شیب تعمیم یافته PBE-GGA انجام شد. بعلاوه از پتانسیلهای تبدیلی بکه جانسون (BJ) و TB-mBJ نیز در محاسبات

جدول ۱: گروه فضایی همراه با استتار شیمیایی  $\sigma_{iso}^{mBJ}$  محاسبه شده با تقریب پتانسیل mBJ برای  $^{17}O$ . نتایج آزمایشگاهی  $\delta_{iso}^{Exp}$  در مقابل ماده شاخص  $H_2O$  اندازه گیری شده اند [۱۲]. جابه‌جایی شیمیایی  $\delta_{iso}^{mBJ}$  از برازش داده های حاصل از محاسبات با نتایج آزمایشگاهی در نمودار شکل (۱) بدست آمده اند. تمام کمیتها بر اساس ppm هستند.

	Space group	$\sigma_{iso}^{mBJ}$	$\delta_{iso}^{mBJ}$	$\sigma_{iso}^{GIPW}$	$\delta_{iso}^{exp}$
				[۱۳]	
MgTiO <sub>3</sub>	$R\bar{3}$	-۱۲/۸۲	۳۸۷/۹۷		۳۹۸/۰
CaTiO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	-۴۹/۱۰	۴۲۵/۳۴		
CaTiO <sub>3</sub>	$Pbnm$	-۸۰/۱۶	۴۴۷/۱۶		۴۴۸/۰
		-۷۵/۳۸	۴۴۲/۹۶		۴۴۳/۴
SrTiO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	-۸۷/۸۲	۴۵۳/۰۱	۴۹۱/۲۵	۴۶۵/۰
BaTiO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	-۱۶۵/۹۵	۵۴۱/۱۲	۵۶۰/۵۲	
BaTiO <sub>3</sub>	$P4mm$	-۱۸۳/۲۰	۵۳۷/۷۴	۵۴۱/۴۹	۵۶۴/۰
		-۱۴۸/۷۶	۵۱۷/۴۶	۵۳۲/۲۳	۵۲۳/۰



شکل ۱: رابطه‌ی بین جابه‌جایی شیمیایی تجربی با استحفاظ مغناطیسی محاسبه شده با تابعی های PBE, BJ, mBJ (بر حسب ppm) برای  $^{17}O$  همراه با برازش خطی مربوط به آنها. داده های تجربی از مراجع ۱۲ و ۱۳ استخراج شده‌اند.

در روش امواج تخت بهبود یافته [۸] سلول واحد به دو بخش کرات اتمی با مرکزیت هسته ها  $S_\alpha$  و ناحیه بین اتمی تقسیم می‌شوند. در ناحیه بین اتمی توابع پایه امواج تخت هستند که با ترکیبی خطی از هماهنگهای کروی ضرب در توابع شعاعی در هر کره اتمی بهبود یافته‌اند. این نکته برای هر کمیت دیگری که با توابع موج محاسبه می‌شود (چگالی بار) نیز برقرار است. لاسکوفسکی و بلاها پیرو روش APW، چگالی جریان القایی را به صورت سریهای فوریه در ناحیه بین اتمی و بسط هماهنگهای کروی درون کرات به صورت زیر معرفی کردند [۵]:

$$\vec{j}_{ind}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \text{Re}[\vec{j}_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}], & r \in I, \\ \sum_{lm} \text{Re}[\vec{j}_{lm}^\alpha(r) Y_{lm}(\hat{r})], & r \in S_\alpha, \end{cases} \quad (7)$$

که  $\vec{j}_{\vec{G}}$  ضرایب فوریه و  $\vec{j}_{lm}^\alpha$  توابع شعاعی هستند که تنها به فاصله از هسته  $\alpha$  بستگی دارند. در نهایت، میدان مغناطیسی القایی کل در هسته  $\alpha$  به کمک رابطه (۲) و انتگرال گیری از چگالی جریان با استفاده از روش وینرت [۹] به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\vec{B}_{ind}^\alpha(\vec{R}_\alpha) = \vec{B}_{ind}^{PW,\alpha}(\vec{R}_\alpha) + \vec{B}_{ind}^{S,\alpha}(\vec{R}_\alpha), \quad (8)$$

که در آن  $\vec{B}_{ind}^{PW,\alpha}(\vec{R}_\alpha)$  و  $\vec{B}_{ind}^{S,\alpha}(\vec{R}_\alpha)$  به ترتیب میدان مغناطیسی القایی بخش کروی و امواج تخت می‌باشند. اکنون با محاسبه میدان مغناطیسی القایی و با استفاده از رابطه (۱) می‌توان جابه‌جایی شیمیایی را محاسبه کرد.

## روش محاسبه

در بخشهای قبل به بررسی تحلیلی روابط پرداخته شد. به منظور اعتبار سنجی روش محاسباتی جدید که بر مبنای امواج تخت بهبود یافته است، جابه‌جایی شیمیایی همسان گرد محاسبه شده از روش مذکور با داده های تجربی مقایسه شده‌اند. برای این منظور از کد محاسباتی تمام الکترونی WIEN2k استفاده شد [۱۰]. محاسبات با

آمده مشاهده شد با افزایش عدد اتمی عناصر قلیای خاکی مقدار استحفاظ شیمیایی بدست آمده کاهش می‌یابد.

### مرجع‌ها

- [۱] C. M. Grant and R. K. Harris, "Encyclopedia of NMR, (Wiley, New York, 1996).
- [۲] T. Helgaker, M. Jaszuński, and K. Ruud, "Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants," *Chem. Rev.*, **99**, No. 1, (1999) 293–352.
- [۳] F. Mauri, B. Pfommer, and S. Louie, "Ab Initio Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids,," *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 26, (1996) 5300–5303.
- [۴] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A, (1965) A1133–A1138.
- [۵] R. Laskowski and P. Blaha, "Calculating NMR chemical shifts using the augmented plane-wave method," *Phys. Rev. B*, **89**, No. 1, (2014) 014402.
- [۶] F. Dogan, H. Lin, M. Guilloux-Viry, and O. Pena, "Focus on properties and applications of perovskites," *Science and Technology of Advanced Materials*, **16**, (2015), 0301.
- [۷] C. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts," *Phys. Rev. B*, **63**, No. 24, (2001) 245101.
- [۸] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed. Springer, New York, (2006).
- [۹] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald type methods," *J. Math. Phys.*, **22**, (1981) 2433.
- [۱۰] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k*, "An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties," *Techn. Univ. Wien, Austria*, (2001).
- [۱۱] Anmin Zheng, Shang-Bin Liu, and Feng Deng, "<sup>19</sup>F Chemical Shift of Crystalline Metal Fluorides: Theoretical Predictions Based on Periodic Structure Models", *J. Phys. Chem. C*, **113**, (2009) 15018–15023.
- [۱۲] G. L. Turner, S. E. Chung, and E. Oldfield, "Solid-state oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the group 11 oxides," *Journal of Magnetic Resonance*, **64**, (1985) 316.
- [۱۳] T. J. Bastow, P. J. Dirken, M. E. Smith, and H. J. Whitfield, "Factors controlling the 17O NMR chemical shift in ionic mixed metal oxides," *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, (1996) 18539.

استفاده شد. انرژی جداسازی بین حالت‌های ظرفیت و هسته Ry<sup>-۱</sup> و -۶/۰ در نظر گرفته شده است.  $G_{\max} = 12 \text{ (au)}$  و تعداد نقاط  $k$  بهینه سازی شده برابر ۱۰۰۰ انتخاب شد. در مقایسه با محاسبات حالت پایه، محاسبه تشدید مغناطیسی هسته‌ای به تعداد اوربیتالهای موضعی اضافی (NMR-LO) بیشتری نیاز دارد. بدین منظور این مقدار برابر با ۱۵ در نظر گرفته شد. از آنجا که در طیف تجربی تشدید مغناطیسی هسته ای، استحفاظ شیمیایی را نمی‌توان مستقیماً اندازه گیری کرد و کمیت قابل اندازه گیری جابه‌جایی شیمیایی می‌باشد جهت مقایسه داده های اندازه‌گیری شده از تجربه با داده های محاسبه شده رابطه بین این دو کمیت به صورت  $\delta(\vec{R}) = \sigma_{\text{ref}} - \sigma(\vec{R})$  تعریف می‌شود [۱۱]. در شکل ۱ استحفاظ مغناطیسی محاسبه شده ( $\sigma$ ) با مقدار تجربی جابه‌جایی شیمیایی ( $\delta$ ) مقایسه شده است. نمودارهای کوچکتر روند تغییرات جابه‌جایی شیمیایی تجربی و محاسباتی و همچنین استحفاظ مغناطیسی محاسبه شده را با رهیافت mBJ نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با وجود ساختار شیمیایی یکسان در این مواد استحفاظ مغناطیسی با افزایش عدد اتمی فلز قلیایی خاکی کاهش می‌یابد. با استفاده از داده های تجربی و برازش خطی آنها با استحفاظ شیمیایی محاسبه شده رابطه خطی  $\sigma = 272.3 - 1.17\delta$  با  $R^2 = 0.956$  برای جابه‌جایی شیمیایی نظری با رهیافت GGA به دست آمد. شیب نمودار بدست آمده توافق خوبی با محاسبات قبل دارد [۵]. با این حال، نتایج ما نشان می‌دهد هنگامی که از پتانسیل تبدالی mBJ استفاده کنیم شیب نمودار برابر ۰/۹۹۵- خواهد شد که به مقدار ایده‌آل ۱- نزدیکتر می‌باشد.

### نتیجه گیری

مقایسه مقادیر محاسبه شده جابه‌جایی شیمیایی با نتایج تجربی و محاسباتی بر مبنای شبه پتانسیل ها نشان دادند که محاسبات بر مبنای پتانسیل کامل تمام الکترونی تطابق به مراتب بهتری با تجربه دارند. نتایج نشان دادند استحفاظ شیمیایی پروسکایت‌های تیتانیوم محاسبه شده با پتانسیل تبدالی mBJ نسبت به پتانسیلهای PBE و BJ به مقدار ایده‌آل نزدیکتر هستند. همچنین طبق داده‌های بدست