مطالعات NMR روی .NMR مطالعات

مصطفى دهقانى مبار كه * +

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، جاده قدیم قم، سه راه خیر آباد، صندوق پستی ۱۸۷۴۵–۱۸۷٤۵

واژه های کلیدی: بتا ـ منگنز، تلور، روبیدیوم، نقره، گالیوم، (NMR(^YLi, ^{rr}Na، ساختار بلوری.

KEY WORDS: β-Mn, Tellurium, Rubidium, Silver, Gallium, NMR spectroscopy (^vLi, ^{rr}Na), Crystal

structure.

مقدمه

اصول ساختاری فازهای بتا منگنز پر شده شناخته شده کنونی منتهی به این فرض می شوند که روش های آزمایشگاهی مبتنی بر تجزیه شیمیایی منظم بلورها به کشف مواد جامد جدید از این نوع ختم می شوند. ...Li_rGa₂Te و ...Na_rGa₂Te ترکیب های مورد بحث این مقاله، مثال هایی هستند که در آن یون های (M: Li, Na) همه حفره های متاپریسم را اشغال کردهاند.

در این مقاله جزییات مربوط به ساختار بلورهای ترکیبهای مورد بحث، نسبت به نتیجههای آزمایشهای Li-MAS-NMR و

*عهدەدار مكاتبات

علمی _ پژوهشی

ا توضیح داده می شوند. به دلیل سختی تعیین Na-MAS-NMR مکان یونهای ti^+ در دمای اتاق در این مقاله اطلاعات در دمای بسیار یایین (Li⁺ I) برای Li₇Ga₅Te₁. ارایه می شوند.

بخش تجربي سنت

لقطه NarGa=Te₁. و ۱۰۵۰ K (نقطه ذوب: LirGa=Te₁. (نقطه ذوب: ۱۰۳۸ K) بـهطور مستقیـم از عنصـرها در سرنگـهـایی از

⁺E-mail: modeg128@yahoo.de

جنس کوارتـز و تحت خلاء تهیه شدنـد [۱ و ۲] . ..[۲ و ۲] Li_rGa_sTe₁. . [۲ و ۲] . .. و ...Na_rGa_sTe₁ (پودر و تک بلور) مواد جامد سیاه رنگ بوده که در دمای محیط نسبت به هوا حساسیت زیادی ندارند. تک بلورهایی که برای گردآوری دادهها مناسب بودنـد روی پراشسنج چهـار محوره بـه وسیلهی روغـن مناسبی در لولههای موییـن پرتوهای X ثابت شدند و در ۲۸ (جدول ۱) اندازه گیری شدند [۱ و ۲].

NMR

آزمایشهای NMR حالت جامد بهوسیلهی یک پراش گر ۳۰۰ NN۶/۵۹ MHz مجهز به مغناطیس ابر رسانا که در ۱۱۶/۵۹ MHz برای ^۷Li و در ۷۹/۴ MHz برای ۳۱۶ عمل می کرد، انجام شدند. مدت پالسهای ۹۰ درجه ۳۱۳ – ۵ و تأخیر آسایش ۳۰۰ بود.

LiBr خروجی طیف Li به رزونانس MAS NMR برای Li برای Li MAS NMR ارجاع داده می شود. نمونه های به طور کامل آسیاب شده داخل روتورهای ۴ میلی متر از جنس TO_7 با کلاهکهای ۴ میلی پراش گر شدند. طیف دو بعدی سه کوانتومی (شکل ۳_ب) به وسیله ی پراش گر شدند. طیف دو بعدی سه کوانتومی (شکل ۳_ برای ۳ Na یراش گر پراش گر پرواکی T/7 میل و با نرم افزار استاندارد پرواکی T/7 ، $^{\circ}$ (۲٫ MHz برای ۳ Na پراش گر پرواکی T/7 ، $^{\circ}$ (۲٫ MHz برای ۳ Na یراش گر پرواکی T/7 ، $^{\circ}$ (۲٫ MHz برای ۳ Na یراش گر پرواکی T/7 ، $^{\circ}$ (۲٫ MHz برای پالس T/7 هرا و با نرم افزار استاندارد برواکی T/7 ، $^{\circ}$ (۲٫ A kHz و ۲٫ میلی ۴٫ A kHz و سرعت چرخش T_7 برای ۲٫ MAS بود. پهنای جاروبی ۲٫۹ kHz در T_7 و ۲٫۸ kHz و سرعت چرخش ۲٫۹ kHz بود.

نتایج و بحث

جدول ۱ دادههای پرتو X و پارامترهای ساختاری برای Li_r Ga₅Te₁. در دمای K ۱۸۰ را نشان میدهد. مجموعهای از فاصلهها و زاویههای بین اتمی برای Li_r Ga₅Te₁. در جدول ۲ نشان داده شدهاند.

ساختارهای بلوری هر دو ماده بر اساس ۸۳ β ، مشابه انباشته اوتکتیک [۹] متشکل از ۲۰ اتم ^{۲۰} در یک سلول شبه ـ مکعب هستند که ۱۲ درصد از حفرههای چهاروجهی بهوسیلهی^{۳۰} Ga پر شده و ^{+۲}/Na در همه حفرههای متاپریسم قرار گرفته اند. سلول واحد در شبه ـ مکعب (Z = T برای .($M_{\rm T}Ga_{\rm s}Te_{\rm N}$) محتوی ۱۰۰ حفره چهاروجهی و ۴ حفره متاپریسم است [۸].

و ⁺Na و Li_rGa₂Te₁ در Li⁺ و Li_rGa و Na⁺ در Na₇Ga₂Te₁ و Na₇Ga در Na₇Ga₂Te₁. بخشی از حفرههای چهاروجهی را بدون نظم ویژه و Ag⁺ به روش اتفاقی پرکنند (مشابه یونهای بسیار متحرک Ag⁺ در

رسانای یونی $(\alpha - \text{RbAg}_{*}I_{a})$ ، تایید نشد. در عوض یون های Rb⁺ مکان هایی را که مربوط به یون های غیر متحرک Li^{+}/Na^{+} در Li^{+}/Na_{a} هستند اشغال می کنند [۲].

طیف Li_YGa₅Te₁ برای Li_YGa₅Te₁ (شکل ۱) (شکل ۱) دو سیگنال بهطور کامل مجـزا را در ۲٫۹۷ = b و ۲٫۴۵ (سکل ۲) (rel.to ext. ^۲LiBr.H_۲ O) با نسبت شدت ۲۰۱۳ و نیم پهنایی در سرعت چرخش ۱۰ kHz از ۸۷ و ۱۳۴ نشان می دهد. تفاوت مرعیت این سیگنالها، نسبت حفرههای متاپریسم یافت شده در تجزیه با پرتو X را نشان می دهد و امکان انتقال آزمایشی این سیگنال را در ۲٫۹۷ ppm و Li(A) و ۲٫۴۵ ppm به (B) را فراهم می آورد.

در سرعت چرخشهای پایین تر در هر دو طرف الگوهای بارز، نوارهای جانبی دیده می شوند (شکل ۲ ـ ب) که از آن ها به طور مستقیم، مطابق با مرجع [۲]، ثابتهای کوپلاژ چهار قطبی ۲±۹۹ (^۷Li) of ۲۷±۲ kHz قابل استخراج هستند.

در این مقاله نشان داده شد که χ به تفاوت فرکانس بین دو بیرونی ترین نوار جانبی SB، با نسبت ساده SB×I=(۲/۳)I × SB بستگی دارد که در آن I عدد کوانتوم اسپین هستهایی است و برای ^۷Li برابر ۳٫۲ است. از شبیهسازی طیف با برنامه QUASAR $_{9}\chi B(^{\gamma}Li) = \gamma_{1}\gamma \pm \cdot_{1}\gamma kHz + \chi A(^{\gamma}Li) = \gamma_{1}\beta \pm \cdot_{1}\beta (\delta)$ افزون بر آن پارامترهای بی تقارنی ۹۷،۲۰ ± ۲۰،۳۰ و بهدست آمد. $\eta Q, A \neq 0$ بهدست آمد. $\eta Q, B = \cdot_{1} + \cdot_{1} + \cdot_{2} + \cdot_{3} +$ نشان می دهد که (Li(A) در مرکز متاپریسم MP(A)۱ که در آن تقارن Cr به nQ = 0 نیاز دارد، قرار ندارد. بهدلیل تقارن کمتر (MP(B)(Cr، استدلال مشابهی برای (Li(B) ممکن نیست. پیشنهاد بالا بهوسیلهی اندازه گیری MAS NMR انجام شده برای دو سیستم مدل .LiSn./۵GaTE۱ و LiSn./۵GaTE۱ شده برای دو تقویت می شود. نتیجه های آزمایش ها با پرتو X روی . SnGa¹Te و PbGaaTen نشان میدهند که کاتیون های ^{۲۰} و PbGaaTen ترجیحاً موقعیتهای متایریسم را که نسبت به (Li(A بزرگتر هستند، اشغال می کنند. اگر چنین چیزی برای LiSn._{/a}Ga₂Te₁. و .LiPb./هGaiTe صحت داشته باشد ما تنها یک سیگنال را داریم. ایـن نکته بـهدرستی در شکل ۲ مشاهده می شود که شدت سیگنال برای مکان A به طور ناگهانی کاهش می یابد.

جابهجایی شیمیایی ۳۳۳ ۳٬۳۷ و ۳٬۳۱ – به تقریب با جابهجایی شیمیایی سیگنال میدان بالا یافت شده برای دارهجهار قطبی Li_rGa_pTe₁.

علمی _ پژوهشی

٦٦

Formula	Li _r Ga ₅ Te ₁ .		
Formula weight (g mol ⁻¹)	۱۷۱۱٫۲۸		
Crystal system	Trigonal		
Space group	R 37 (No. 122)		
Single crystal diffractometer	CAD [¢] , ENRAF-NONIUS		
Radiation	МоКа		
Lattice constants (pm) (hex.)	a = 1FTS/9 (T) $c = 1$ VQ9/· (F)		
(rhomb.)	$a = 1 \cdot 1 \mathbf{V} / \mathbf{V}$ $a = 9 \cdot 1 \cdot 9^{\circ}$		
Volume (10 ⁶ pm ³) (hex.)	۳۱۴۵ (۱)		
Z (hex.)	Ŷ		
d _{X-Ray} (gcm ⁻³)	۵/۴۱۱		
F(000)	FTF1		
m (mm ⁻¹)	18/19		
Temperature (°K)	١٨٠		
Crystal size (mm ³)	•/•& × •/•& × •/•Y		
Scan-type	w-Yq		
Data range	$-1\mathbf{Y} \le \mathbf{h} \le \mathbf{\cdot} \ , \ \mathbf{\cdot} \le \mathbf{k} \le 1\mathbf{Y}, \ \mathbf{\cdot} \le 1 \le \mathbf{T}\mathbf{F}$		
2q maximum	۶۰ ۲۲۰۱/۲۰۳۹		
Number of refl. (all/independent)			
Observed reflections (1 > 2.5s (I))	۲۰۱۹		
R _{int.}	•/•٣٢		
Refined parameters	<i>۶۶</i>		
Corrections Lorentz, Polarization, Absorption, Exinc			
Absorption correction	Empirical, y-scan		
Refinement program	NRCVAX [۲۳]		
Min./max. transmission ratio	•,•٣۴۴/•,•۶٩٢		
Min./max. resid. electr. dens. [e/10 ⁶ pm ³]	-T/•٩•/١/٨٧•		
Extinction coefficient	۰٫۰۳۷(۵)		
GooF	۴,۶		
R _f (I>2.5s (I))	• _/ •Y۶		
R _w (all refl.)	•/•۴١		

جدول ۱_داده های پرتو X و بلورشناسی برای Lir Ga7Te1. در دمای X ۱۸۰ K *.

* Details of crystal structure investigation at T = 290 K are available on from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein – Leopold-shafen on quoting the depository number CSD-402881 ($Li_2Ga_6Te_{10}$) and CSD – 402329 ($Na_2Ga_6Te_{10}$)

$$R_{f} = \frac{\sum \left\|F_{o}\right\| - \left\|F_{e}\right\|}{\sum \left|F_{o}\right|} \quad R_{w} = \sqrt{\frac{\sum (w(F_{o} - F_{e})^{2})}{\sum (wF_{o}^{2})}} \quad GooF = \sqrt{\frac{\sum (w(F_{o} - F_{e})^{2})}{n - p}}$$

n = No. of refl., p = No. of params. w = 1

علمی _ پژوهشی

Gal-Tel	٢٦٢/٦	Li(A) _ Ga Y *	414 (8) 4 ×
Te۱	$Y \mathcal{F} \mathcal{F}_{\lambda} (\mathfrak{I})$	Gal	try (d) m $ imes$
Те۲	۲۶۰٬۱(۲)		
Te۴	۲۵۸,۶(۴)		
Ga¥ – Te \	۲۶۳/۴(۲)	Li(B)-Ga1	78. (7) 7 ×
TeY	٢۶١/٩(٩)	Ga۲	TVV (7) T $ imes$
Те٣	۲۶۲٫۳(۳)		
Теδ	۲۶۵ $_{/}$ ۸(۳)		
Li(A) –Te¥*)	787(7) 7 ×	MP(A)- Te۲**	774 S ×
TeY	414(8) m ×	CY	
Li(B)-TeY	т. т (۴) т ×	MP(B)-Te Y **	817 7 ×
Те٣	ти(1) т ×	Те٣	
Те۴	777(R) 7 ×	Te f	rtk t $ imes$
Tel-Gal-Tel	٩٧/٩(١)	Тел-Gат-Тет))•/۴())
Te1-Ga1-Te Y	<i>۱۱۰,</i> ۲(۱)	Те ١- Gа٢-Те٣	١٢٠/٠(١)
Te1-Ga1-Te f	110/Y(1)	Те1-Gа7-ТеҮ	٩۶٫۵(۱)
Te1-Ga1-Te Y	۱+۴٬۰(۱)	Те ١- Gа٢-Те٣	$1 \cdot \Delta/9(1)$
Te1-Ga1-Te f	114/4(٢)	Τε Ι-GaΥ-Τεδ))٣/Y())
Te1-Ga1-Te¥	1117,8(1)	Τε١-Ga٢-Τεδ	۱۱۰٬۴(۱)

در پرانتز	انحراف از معيار	دمای K ۱۸۰ K با مقدار	pm) برای .Li _r Ga ₇ Te در	و زاویههای بین اتمی (به	_ فاصلههای بین اتمی (به درجه) و	جدول ۲ .
-----------	-----------------	------------------------------	---	-------------------------	---------------------------------	----------

*) Split position for Li (A) **) Center position for Li (A) / Li (B) (MP: Metaprism)

> بـرای هـر دو سیستـم بـه وسیلهی تجـزیـه مستقیم مشاهـده میشوند. افزایش این پارامتر ممکن است به دلیل پیچیدگیهای ناشـی از جایگزینی لیتییم بـا کاتیونهای بزرگتـر ^{۲۰} Sn و ^{۲۰} Pb باشد.

همچنین بسط بـررسیهـای NMR بـه سیستم سدیـم NarGarTe1. سودمند بود. طیف NAR MAS NMR از این ترکیب، پهن شدگی قابل توجه چهار قطبی درجه دوم را نشان میدهد که به ظاهر به یک Superposition از دو رزنانس قابل

انتظار در ۲۹٬۴ MHz برای Na،Ga،Te، منجر می شود، همان طور که در شکل ۳ برای انتقال در مرکز نشان داده شده است.

در مقایسه با Li^۷ این رفتار در وهله اول نتیجه ممان چهار قطبی هستهایی بزرگتر ^{۳۳}Na است که ۲٫۵ برابر مقدار آن برای ^۷Li میباشد. بهعلاوه پلاریزاسیون الکترونهای درونی Na باعث افزایش گرادیان میدان خارجی می گردد. برای مواردی با اثرهای متقابل چهار قطبی درجه دوم،

علمی _ پژوهشی

٦٨



لنج Ga₇Te₁. الف حليف المات المات المات المات الماتين المات المات

پارامترهای چهار قطبی به وسیله تجزیه ناهمسان گرایی جهش مرکزی قابل تعیین هستند. البته اگر خطوط درهم ادغام شده و روی هم افتاده گونههای مختلف را بتوان از همدیگر تفکیک کرد. برای دستیابی به این هدف آزمایش MAS NMR چند کوانتومی دو بعدی انجام شد که امکان مشاهده مستقل رزونانسهای نزدیک به هم قرار گرفته با پروب استاندارد میدهد. اندازه گیریها در MHz جدایش دو ماده را در طیف یک بعدی نشان داد که این جدایش در طیف دو بعدی به روش پژواک

علمی _ پژوهشی



شکل ۲ ـ طیف MHz ^۷Li MAS NMR ۱۱۲٬۱۵ از LiSn._{/۵}Ga_٦Te_۱. از ۱۱۲٬۱۵ MHz ^۷Li MAS NMR (الف) و LiPb._{/۵}Ga_٦Te_۱. (ب)، فرکانس چرخش AY ، ۱٬٤ kHz جهش.

همسان گرد ردیابی شده افزایش می یابد (شکل ۳). در اینجا طیف تک کوانتومی در F_7 و طیف سه کوانتومی در F_1 همبسته می شوند و سیگنالهای Naites منفرد با جابهجایی شیمیایی mom -7/1 و ما -0/1 (در مقایسه با -1/1 (در مقایسه با OL) به وضوح تشخیص داده می شوند. همچنین رزونانس های دیگر مربوط به غلظتهای بسیار کم ثبت شدند. تجزیـه طیـف دو بعـدی بـر اساس رزونانسهای طیف محور F_7 انجام شد که به وسیله بـرنـامه شبیهسازی شد. ایـن نتیجهها بـهعنـوان اطلاعـات لازم بـرای



شکل ۳- الف حجهش در مرکز از طیف V۹، ٤ MHz ^{۲۲}Na MAS NMR از . ۱۰ kHz در دمای اتاق، فرکانس چرخشی ۱۰ kHz ، پهنه جاروبی ۱۲۵ kHz ، زمان برداشت اطلاعات ۷٤، ۱ تأخیر آسایش ۱۰ s جهش، ب - طیف۷۹۵ NA۲ ۳۳ ما ۲۶۲ از ۱۳۲/۳ MHz ۲۳ ۱۰ ما ۲۶۰ ، ۲۶۲ جهش در مرکز محاسبه شده از طیف ۱۰ ما ۱۷۹/۶ MHz ۲۳ از . ۱۷۹/۶ MHz ۲۳ ا استفاده از برنامه NAR MAS NMR و نتایج طیف دو بعدی (ب).

شبیهسازی خطی جهش مرکزی در طیف یک بعدی استفاده شدند که پارامترهای چهارقطبی زیر را تولید کردند:

$$\begin{split} \chi_{A} \ (\ ^{\gamma r} Na) &= \ ^{\prime} / ^{\gamma r} \Psi \bullet \pm \ ^{\prime} / ^{\ast} \Psi \bullet , \ \chi_{B} \ (\ ^{\gamma r} Na) &= \ ^{\prime} / ^{\bullet} \Delta \bullet \ \pm \ ^{\prime} / ^{\ast} \Psi \bullet \\ \eta_{Q,A} &= \ ^{\prime} / ^{\bullet} \cdot \pm \ ^{\prime} / ^{\circ} \) \ \eta_{Q,B} &= \ ^{\prime} / ^{\mathcal{S}} \cdot \pm \ ^{\prime} / ^{\circ} \) \ MHz. \end{split}$$

از اثرهای کوپلاژ دو قطبی و ناهمسان گردی شیمیایی صرفنظر شد. به دلیل تفاوت بهنسبت کم در ثابتهای کوپلاژ چند قطبی تشخیص بر اساس شدت نسبی دو رزونانس که بهوسیلهی انتگرالگیری بهصورت ۳ : ۱ = Na(A) : Na(B) بهدست آمدند، انجام شد. مقایسهای میان مقدارهای محاسباتی و آزمایشگاهی در شکل ۳ (الف تا ج) نشان داده شدهاند.

این یافته که پارامترهای بی تقارنی برای سدیم مکان A صفر است، منطبق با تقارن C_r این مکان ((Na(A)) میباشد. برای مکان دوم، $0 \neq \PiQ$,B تقارن کمتر C_r برای متاپریسم ((Na(B)) ۲ را آشکار می سازد. اگر این نتیجهها با دادههای ηQ از ترکیب لیتیم مقایسه شوند، مشخص می شود که .Li_rGa₅Te و .Li_rGa₅Te و .Homotypic

تشكرو قدرداني

نویسندهی مقاله از آقای دکتر حمیدرضا آقابزرگ و همچنین Prof. H.J. Deiseroth, Prof. H. Günther, Dr. L. Kienle, برای کار ارزشمند آنها در خصوص ترکیبهای نامبرده شده در این مقاله تشکر میکند.

تاريخ دريافت : ۸۲/۳٬۲۷ ؛ تاريخ پذيرش : ۸۲/۳٬۱٤

مراجع

 Deiseroth, H.J., Kienle, L., Günther, H. and Hartung, M., Z. Anorg. Allg. Chem., 626, p. 302 (2000).

- [3] Amoureux, J.P., Fernandèz, C. and Granger, P., NATO ASI Series-Series C, 322, pp. 409 (1990).
- [4] Skibsted, J., Nielsen, N.C., Bildsoe, H. and Jakobsen, H.J., J.Magn. Reson., 95, p. 88 (1991).
- [5] Amoureux, J.P. and Fernandèz, C., QUASAR Solid State NMR Simulation for Quadrupolar Nuclei, Lille, (1996).

علمی _ پژوهشی

٧+

- [6] Frydman, L. and Harwood, J.S., J. Am. Chem. Soc., 117, p. 5367 (1995).
- [7] Massiot, D., Touzo, B., Trumeau, D., Magnenet, C., Mountouillout, V., Florian, P., Bessada, C., Douym, A., Coutures, J.P. and Virlet, J., Colombet, In P.; Grimmer, A.-R.; Zanni, H.; Sozzani (Eds.), P., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement – Based Materials, Springer, Berlin, pp. 89 (1998).
- [8] O'Keefe, M. and Andersson, S., Acta Crystallogr., A 33, p. 914 (1977).
- [9] O'Keeffe, M., Acta Crystallogr., A 33, p. 924 (1977).

علمی _ پژوهشی