

^{171}Yb 核的核磁共振研究

* 赵新华^{1*} 毛希安² 王世华¹ 叶朝辉²

(¹ 北京师范大学化学系, 北京 100875)

(² 中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放实验室, 武汉 430071)

测定了 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ 的静态和 MAS-NMR 波谱, 获得了 NMR 基本参数: 化学位移 (δ)、屏蔽张量 ($\delta_{\text{ave}} \rightarrow \delta, \delta$), 自旋晶格弛豫时间 (T_1, T_1, T_1), 根据谱宽获得了自旋-自旋弛豫时间 (T_2), 根据波谱形状, 获得了中心离子局域对称性的信息。

关键词: Yb 的静态和 MAS-NMR 波谱 弛豫时间 弛豫各向异性
化学屏蔽张量 镱的化合物 AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) Yb 的局域对称性

引 言

十六种稀土元素具有丰富多彩的磁性核, 其中 ^{89}Y 、 ^{169}Tm 、 ^{171}Yb 是 $I = \frac{1}{2}$ 的核。 $^{89}\text{Y}^{3+}$ 、 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ 离子都是抗磁性核, 其中 ^{89}Y 已广泛用于超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的电子结构^[1]和超导机理^[2]的研究。 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ 具有较大的 γ 值 ($4.7348 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$) 和中等的天然丰度 (14.7%), 其灵敏度比 ^{13}C 大 4 倍, 预计抗磁性的二价 Yb 化合物很适合于 NMR 信号的检出。因此 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ - NMR 波谱的研究无疑将对镧系化合物的核磁共振的研究具有重要的意义。

1964 年随着二价稀土化合物的合成工作取得了很大的进展, Gossard 等^[3]首先报道了在极低温度 ($T \leq 20 \text{ K}$) 下, 使用宽线共振波谱仪, 观察到了固态 YbCl_2 和 YbS 的 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 波谱。O. J. Zonal 等^[4] 1979 年报道了在 77-294 K 温度区间, YbH_2 的 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 波谱。直到 1989 年^[5] 才有文章报道, 在溶液中, 利用 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 波谱解释配合物的结构。T. Shimizu^[6] 报道了使用脉冲 NMR 波谱自旋回波方法对 YbAl_2 和 YbAl_3 的 ^{171}Yb -NMR 波谱进行研究, 获得顺磁性 $^{171}\text{Yb}^{3+}$ 信号。

我们合成了一系列碱金属和镱的三元复合碘化物 AYbI_3 (A: K, Rb, Cs), 并对 RbYbI_3 进行了静态的和魔角 (MAS) 的脉冲傅立叶变换固体高分辨 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 研究^[7]。首次获得了 Yb^{2+} 在固体化合物中的化学位移 (δ), 屏蔽张量 ($\delta_{\text{ave}}, \delta, \delta$), 自旋晶格弛豫时间 (T_1, T_1, T_1), 根据谱宽获得了自旋-自旋弛豫时间 (T_2), 根据波谱形状获得了中心离子局域对称性的信息。

* 收稿日期: 1995-03-13。

国家科委八五攀登计划基金, 国家自然科学基金, 国家教委留学回国科研资金和波谱与原子分子国家重点实验室基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 赵新华, 男, 45 岁, 副教授。研究方向: 固体无机化学、低价稀土化学。

本文系统地研究了 AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) 的 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 性质。

实 验 部 分

AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) 按照文献^[8]的方法制备。相分析结果为纯相, 结构参数与文献^[8]报道的一致。磁化率的结果测定表明化合物均为抗磁性, 证明 Yb 的价态为正二价。 AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) 的 NMR 测定是在室温下进行的。样品是在真空条件下封装在 8 mm 的玻璃样品管中, 在 ARX-500 超导核磁共振仪上(磁场强度 $H_0 = 11.74$ Tesla) 以 10 mm 宽带探头进行静态 NMR 测定。调谐频率为 87.5568100 MHz。MAS-NMR 的测定是将大约 0.5 克的样品在氦气手套箱中胶粘在电木制成的外径为 5 mm 的样品管中。实验时, 将样品管放入转子中, 在 Bruker MSL-400 超导核磁共振谱仪上进行的(磁场强度 $H_0 = 9.4$ Tesla, 转子的旋转速度为 4 kHz)。调谐频率为 70.05 MHz。NMR 的其他实验条件与文献^[7]报道的一致。

结 果 与 讨 论

实验结果表明, 在 ARX-500 和 MSL-400 仪器上, CsYbI_3 中, $^{171}\text{Yb}^{2+}$ 的共振频率分别为: $\nu_{\text{nm}} = 87.5569$ MHz 和 70.049 MHz。以仪器提供的 NMR 共振频率表(ARX-500: 88.09 MHz; MSL-400: 70.452 MHz)的数值为参考, 在化合物 CsYbI_3 中, $^{171}\text{Yb}^{2+}$ 的实际共振频率分别偏离 -533 kHz 和 -403 kHz, 相当于化学位移 $\delta(\text{Yb}) = -57 \times 10^2 \sim -60 \times 10^2$ ppm。文献^[9]报道了使用光学泵浦方法测定的 ^{171}Yb 的核磁矩

$\mu = 0.49188 \mu_N$, 将 YbCl_2 和 YbS 的核磁矩 $\mu = 0.4926 \mu_N$ ^[3] 与文献^[9]的数据相比较, 得出 Yb 在 YbCl_2 和 YbS 中的化学位移 $\delta(\text{Yb}) = -23(10) \times 10^2$ ppm。根据本文的实验结果, 显然第三周期的非金属元素对 Yb 的磁屏蔽效应弱于第五周期的非金属元素。

RbYbI_3 和 KYbI_3 中 $^{171}\text{Yb}^{2+}$ -NMR 的化学位移是以 CsYbI_3 为外标, 规定其 $\delta = 0$ 测定的(见图 1)。在静态谱和 MAS-NMR 中, CsYbI_3 表现出具有各向同性的化学位移。 RbYbI_3 表现出特征的化学位移各向异性, $\Delta\delta = 186$ ppm; 而 KYbI_3 的化学位移各向异性不明显, $\Delta\delta = 50$ ppm。自旋-晶格弛豫时间(T_1)是在

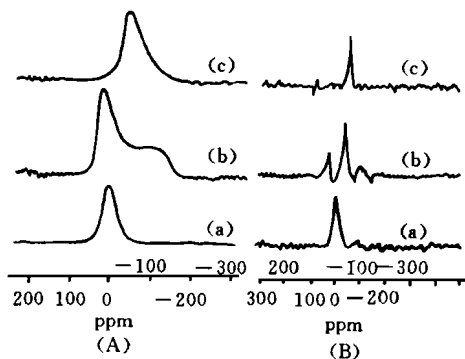


图 1 固体 AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) 的静态(A) 和 MAS (B) ^{171}Yb -NMR 波谱

Fig. 1 (A) Powder ^{171}Yb -NMR spectra in AYbI_3 on ARX-500 instrument
(B) MAS NMR spectra of ^{171}Yb in AYbI_3 on MSL-400 instrument
(a) CsYbI_3 (b) RbYbI_3 (c) KYbI_3

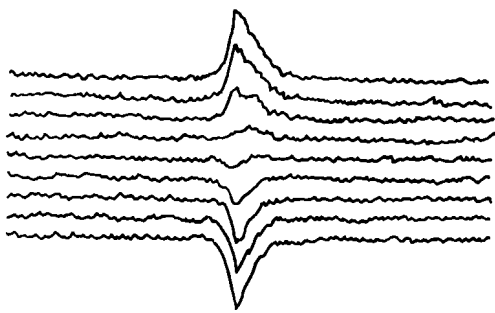


图 2 固体 KYbI_3 的一部分自旋反转-恢复弛豫谱图
Fig. 2 Partially relaxed powder spectra of ^{171}Yb in KYbI_3 , taken from the thirty-points inversion-recovery experiment

MSL-400 仪器上用 MAS-NMR, 采用自旋反转恢复法测定的。自旋-晶格弛豫时间的垂直分量和平行分量 (T_1 , T_1) 是在 ARX-500 仪器上用静态 NMR 测定的。从 KYbI₃ 的自旋反转恢复弛豫谱(见图 2, 由下至上的恢复时间(τ)是: 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100 和 120 ms) 可以看出平行分量比垂直分量弛豫较快一些。但由于 KYbI₃ 的化学位移各向异性不明显, 只测定了自旋-晶格弛豫时间的垂直分量, $T_1 = 90.8$ ms, 自旋-晶格弛豫时间的平行分量 $T_1 = 52$ ms 是根据公式计算得到的: $T_1 = [(3/T_1) - (2/T_1)]^{-1}$ 。自旋-自旋弛豫时间(T_2) 是根据自然线宽($\nu_{1/2}$) 计算得到的。主要实验结果列于表 1。

表 1 AYbI₃(A: K, Rb, Cs) 的 NMR 性质Table 1 NMR Properties of AYbI₃(A: K, Rb, Cs)

	δ_{iso}	δ	δ	$\nu_{1/2}$	T_1	T_1	T_1	T_2	$\Delta\delta$	susceptibility
		(ppm)		(Hz)		(ms)		(ms)	(ppm)	($\times 10^6$ emu/Gs)
CsYbI ₃	0	/	/	1953	9	/	/	0.16	/	- 0.2413
RbYbI ₃ ^[7]	- 33.5	- 157	29	800	270	426	298	0.4	186	- 0.0912
KYbI ₃	- 58.6	- 92	- 42	1172	73	52	90.8	0.27	50	- 0.0896

晶体结构的测定结果表明, CsYbI₃ 与 GdFeO₃ 同构, 都属于畸变的钙钛矿型结构, 空间群: D_{2h}^{16} - $Pnma$ 。在 CsYbI₃ 中, Yb²⁺ 离子处于 4(b) 晶体学位置, 位于配位多面体的对称中心(i) 上, 因此在 ¹⁷¹Yb-NMR 谱中具有各向同性的化学位移。随着阴离子与碱金属阳离子的半径比值增加, RbYbI₃ 和 KYbI₃ 的配位多面体进一步发生畸变; ¹⁷¹Yb-NMR 表现出各向异性的化学位移, 证明 Yb²⁺ 的离子配位多面体的对称中心消失, 在 RbYbI₃ 和 KYbI₃ 中, Yb²⁺ 离子配位多面体具有轴对称性。

参 考 文 献

- [1] Alloul, H. et al., *Phys. Rev. Letters*, **63**(16), 1700(1989).
- [2] Alloul, H. et al., *Phys. Rev. Letters*, **61**(6), 746(1988).
- [3] Gossard, A.C., Jaccarino, V., Wenick, J.H., *Phys. Rev.*, **133**(3A), A881(1964).
- [4] Zogal, O.J., Stalinski, B., in Kundla, E., Saluvera, T., (Eds.), *Proceedings of the 20th Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena*, Springer, Berlin, 433(1979).
- [5] Avent, A.G., Edelman, M.A. Lappert, M.F., Lawless, G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3423(1989).
- [6] Shimizu, T., Tahigawa, M., Yasuoka, H., Wernick, J.H., *J. Mag. Magn. Mater.*, 187(1985).
- [7] Mao, Xian, Zhao, Xinhua, Ye, Chaohui, Wang, Shihua, *Solid State NMR*, **3**, 107(1994).
- [8] 秦 丽、王世华、蒋盛邦, 北京师范大学学报(自然科学版), **27**(增刊 1), 95(1991).
- [9] Olschewski, L., *Physik. Z.*, **249**, 205(1972).
- [10] 汤中佳、杨红征、王世华, 中国稀土学报, **4**(1), 71(1986).

NMR PROPERTIES OF ^{171}Yb NUCLEUS IN AYbI_3
(A: K, Rb, Cs) IN SOLID STATE

Zhao Xinhua¹ Mao Xian² Wang Shihua¹ Ye Chaohui²

(¹ Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(² Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,

Wuhan Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 71010, Wuhan 430071)

The powder and magic-angle spinning (MAS) experiments on ^{171}Yb in AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) are reported. The NMR parameters, such as the principal components of the chemical shielding tensor (δ_{ave} , δ , δ), the parallel and perpendicular components of longitudinal times (T_1 , T_1 , T_1) are determined in solid state and the transverse relaxation time was obtained from the natural line width. The local symmetry of Yb was discussed according to the spectra shape.

Keywords: ^{171}Yb powder and magic-angle spinning nuclear magnetic resonance
relaxation time relaxation anisotropy chemical shielding tensor
ytterbium compound AYbI_3 (A: K, Rb, Cs) local symmetry of Yb