

総合論文

固体 NMR 法による $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ 結晶における分子及び電子スピンのダイナミクスの研究

飯島 隆広^{®1,2}, 水野 元博¹, 須原 正彦¹, 遠藤 一央¹

Molecular and electron-spin dynamics in $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ as studied by solid state NMR

Takahiro IJIMA^{1,2}, Motohiro MIZUNO¹, Masahiko SUHARA¹ and Kazunaka ENDO¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

² Present address, Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS), 3-13, Sakura, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0003

(Received 28 August 2002, Accepted 18 December 2002)

A method using the ²H-NMR spectra was shown to be useful to study the solid state physics in diamagnetic and paramagnetic compounds and in crystals having a modulated structure. The spectra and T_1 of NMR in solids were measured for $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ crystals to investigate the static and dynamic structure of H_2O and $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ as well as the dynamics of the electron spin in the paramagnetic M^{2+} ion. The physical properties of $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ were found to be as follows: (1) The spin-lattice relaxations of the electron spin of M^{2+} in $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ ($M^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) are dominated by the Orbach process, the Orbach process, and the Raman process, respectively. The spin-lattice relaxation of the electron spin of Cu^{2+} in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ is caused by jumping between the Jahn-Teller configurations. (2) In $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$, H_2O and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ undergo 180° flips and jumping between the different Jahn-Teller configurations, respectively. A weakening of the hydrogen bond O-H...Cl upon deuteration results in a lowering of the transition temperature. (3) In $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$, H_2O and $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ undergo 180° flips and reorientation about the C_3 axis, respectively. The order-disorder transition is closely related to a freezing of this reorientation. (4) By elongation of $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ along the C_3 axis, the mobility becomes higher. (5) The disorder of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in the high-temperature phase of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ is dynamic. Rotational modulation of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ along the C_3 axis exists in the incommensurate phase of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$.

Keywords : solid state NMR; molecular dynamics; electron spin dynamics; phase transition; numerical simulation.

1 緒 言

核磁気共鳴 (NMR) は、現在様々な分野で用いられており、分析手段としても欠かせないものになっている。固体 NMR のスペクトルやスピン-格子緩和時間 (T_1) の測

定は、分子やイオンの運動や局所構造、また常磁性化合物では更に電子スピンのダイナミクスに関する情報を得るための有力な手法となる^{1,2)}。固体物質のマクロな性質の多くは物質内部の局所構造と密接に関係しているため、物性のメカニズムを明らかにするためには、NMR による分子やイオンの配向や、パッキング及び運動などの解析が重要となる。

固体 ²H-NMR スペクトルは分子やイオンの運動のモー

¹ 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

² 現在 独立行政法人物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所: 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

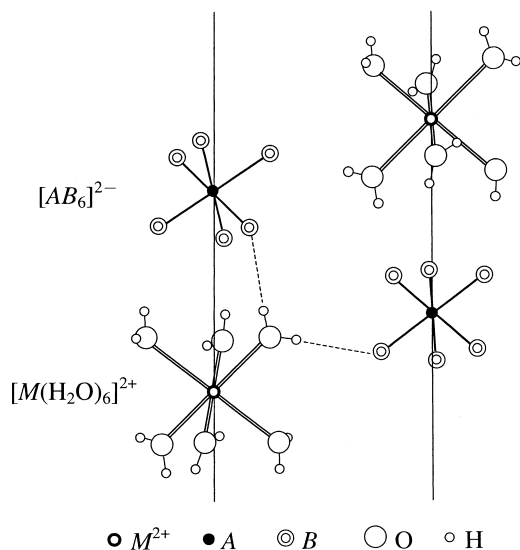


Fig. 1 Schematic representation of the structure of $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$

ドや速さに応じて特徴的な線形を示すため、これまでポリマー²⁾³⁾や包接化合物^{4)~7)}などの研究に広く用いられている。但し、NMRの測定及び解析にはそれぞれの物質に応じた工夫が必要となる。例えば、常磁性化合物の²H-NMRスペクトルは通常のパルス系列（四極子エコー）を用いて測定を行うと、常磁性シフトによる信号減衰のため得られるスペクトルはゆがんでしまい、線形の解析が困難となる⁸⁾⁹⁾。Voldらは、核四極相互作用と常磁性シフトを同時に refocus させる巧妙なパルス系列を用い、得られた常磁性化合物のスペクトルについて核四極相互作用と常磁性シフトを分離解析することによって、分子運動や常磁性イオンの局在電子スピンの情報が得られることを示した¹⁰⁾。また、結晶中に disorder 状態や不整合相などの変調構造が存在する場合に分子運動や局所構造を調べるためにはこれらを考慮した解析¹¹⁾が必要となる。

著者らは Vold らの方法を基に¹⁰⁾¹²⁾、反磁性化合物だけでなく常磁性化合物のスペクトル解析もでき、更に結晶に disorder や変調構造が存在する場合の分子運動が解析できるプログラムを自作し、一般式 $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; $\text{AB}_6 = \text{PtCl}_6, \text{SiF}_6$) で表される一連の結晶について固体 NMR による物性研究を行った。これらの結晶は中心金属の違いによって性質が大きく異なる。 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶は協同的 Jahn-Teller 効果による構造相転移を起こす^{13)~17)}。 $M = \text{Ni}^{2+}$ 以外の $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶は、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンや $[\text{SiF}_6]^{2-}$ イオンの order-disorder 型構造相転移を起こす^{18)~27)}。 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶は逐次相転移を起こし不整合相が存在する²⁸⁾。本研究では多結晶試料や単結晶試料について²H, ¹⁹⁵Pt NMR のスペクトルや T_1 を測定し、中

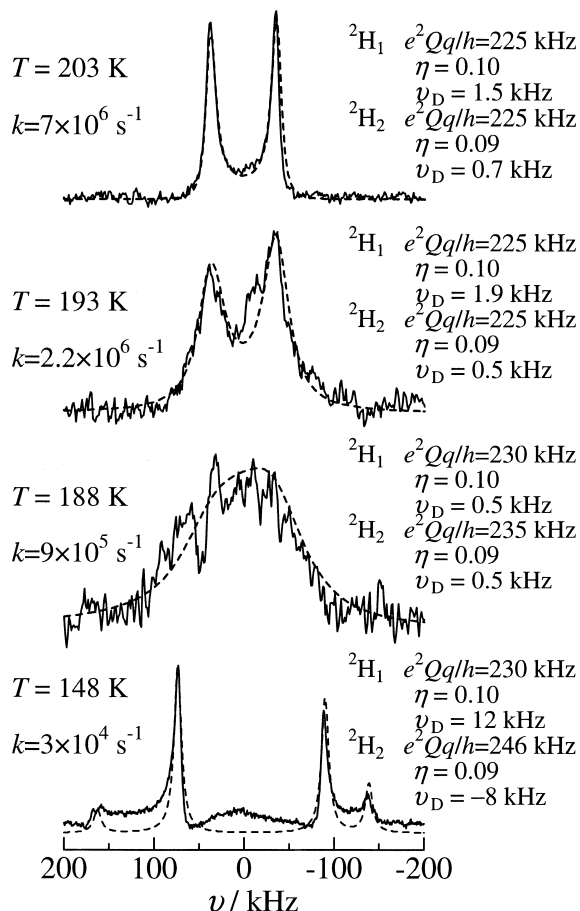


Fig. 2 Temperature dependence of ${}^2\text{H}$ -NMR spectra of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ single crystal at $H_0 // C_3$

心金属による局所構造や分子運動の違い及び電子スピンのダイナミクスを調べた。

$[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ の基本的な結晶構造を Fig. 1 に示す^{18)~24)29)}。 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンと $[\text{AB}_6]^{2-}$ イオンが C_3 軸に平行に積み重なりカラムを形成している。 H_2O 分子の二つの H 原子は、同一カラム上及び隣接カラム上の B 原子と水素結合を形成している。

2 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶¹³⁾¹⁴⁾

常磁性 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶は、135 K で協同的 Jahn-Teller 効果による構造相転移を起こし、相転移点は重水素化により 6 K 低温側にシフトする^{15)~17)}。他の化合物で観測される重水素化に伴う相転移温度のシフトの多くは、重水素化により相転移点が上がリ、軽水素と重水素の質量の違いに着目して解析がなされている。 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶の低温シフトは重水素化により転移点下がっており、質量効果では説明できず、H サイトの局所構造と密接な関係があると考えられる。Fig. 2 に単結晶試料の²H-NMR スペクトルを示す。外磁場と C_3 軸が平行のとき $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の六つの水分子は等価であり、低温の 4 本

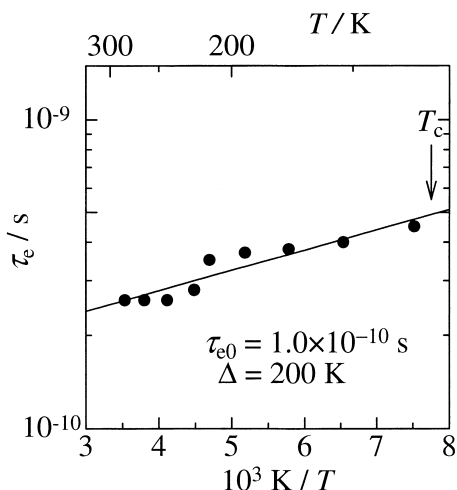


Fig. 3 Temperature dependence of the correlation time of the electron spin (τ_e) in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$

のピークは水分子の二つの水素に帰属できる。温度が上がると水分子の 180° フリップに伴う水素のサイト間の交換によりスペクトルにブロードニングを生じる。更に温度が高くなると速い水分子の 180° フリップのため二つの水素のピークが平均化され 2 本のピークとなる。スペクトルは原点を中心に左右非対称な線形を示した。スペクトルが核四極相互作用で支配されているとき、スペクトルは原点を中心に左右対称になる。得られた左右非対称なスペクトルは、核四極相互作用とともに常磁性シフトがスペクトルに影響していることを示している。Fig. 2 の破線は水分子の 180° フリップを仮定したシミュレーションスペクトルを示す。シミュレーションによって核四極相互作用パラメーター (e^2Qq/h , η), 常磁性シフトパラメーター (ν_0) 及び水分子の 180° フリップの速さ (k) が得られた。水分子の 180° フリップに Arrhenius の活性化プロセスを仮定すると k の温度変化から、活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ $E_a = 24 \text{ kJmol}^{-1}$, $k_0 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。一方, $^{195}\text{Pt-NMR}$ T_1 からは Cu^{2+} の電子スピンの相関時間 τ_e が見積もられた。 τ_e の温度依存性を Fig. 3 に示す。 Cu^{2+} イオンの不対電子スピンは $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の動的 Jahn-Teller 効果に伴う電子状態の変化によって揺動する。そのため τ_e は $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの異なる三つの Jahn-Teller 配置 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体の x , y , z 軸のいずれかの方向にゆがんだコンホメーションに対応する) 間の跳び移りによって決定される。熱励起による配置間の飛び移りを仮定して, $\tau_e = \tau_{e0} \exp(\Delta/T)$ の関数をフィッティングすると $\tau_{e0} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ s}$, $\Delta = 200 \text{ K} = 1.7 \text{ kJmol}^{-1}$ が見積もられた。相転移点付近では, 水分子の 180° フリップの速さは 10^3 s^{-1} のオーダーであるのに対し, Jahn-Teller 配置間のジャンプの速さは 10^9 s^{-1} のオーダーと非常に速い。この結果は $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体のゆがみの方向が変

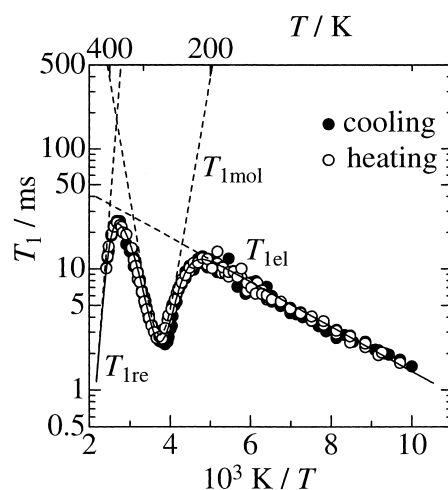


Fig. 4 Temperature dependence of $^2\text{H-NMR}$ T_1 in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$

The solid line shows the theoretical curve of T_1 . The broken lines show the theoretical curves of $T_{1\text{re}}$, $T_{1\text{mol}}$ and $T_{1\text{el}}$.

わるとき, 水分子の二つの水素はそれぞれのサイトにとどまっており, 近接する塩素と $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ 水素結合を形成していることを示している。この水素結合が強いと Jahn-Teller 状態間の跳び移りが起こりにくいと予想される。一般に重水素化により $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結距離は長くなり, 水素結合は弱まる¹⁵⁾。このため, 重水素化物ではより低温まで Jahn-Teller 配置間のジャンプが起こり, 相転移点の降下が起こると考えられる。

3 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 結晶^{30)~32)}

これらの結晶のうち, $M = \text{Ni}^{2+}$ 以外の結晶は $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンや $[\text{SiF}_6]^{2-}$ イオンの order-disorder 型構造相転移を起こす^{18)~27)}。 $M = \text{Mg}^{2+}$ の結晶では整合-不整合転移も起こす²⁸⁾。これらの結晶は original phase の対称性により二つに分類できる。一つは $M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ の属する $R\bar{3}$ クラスで, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ イオンのみに disorder が生じる。もう一つは $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ の属する $R\bar{3}m$ クラスで, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンと $[\text{SiF}_6]^{2-}$ イオンが共に disorder となる。

Fig. 4 に $M = \text{Co}^{2+}$ における $^2\text{H-NMR}$ T_1 の温度依存性を示す。 T_1 の温度変化は三つの緩和過程, すなわち Co^{2+} の電子スピンの揺動に伴う常磁性緩和 ($T_{1\text{el}}$), H_2O 分子及び $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動に伴う四極子緩和 (それぞれ $T_{1\text{mol}}$, $T_{1\text{re}}$) で説明できる。 $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ においても類似の結果が得られた。これらの寄与を考慮したフィッティングの結果, 核四極相互作用の大きさや分子運動の相関時間に加え, 電子スピンの相関時間も見積もられ

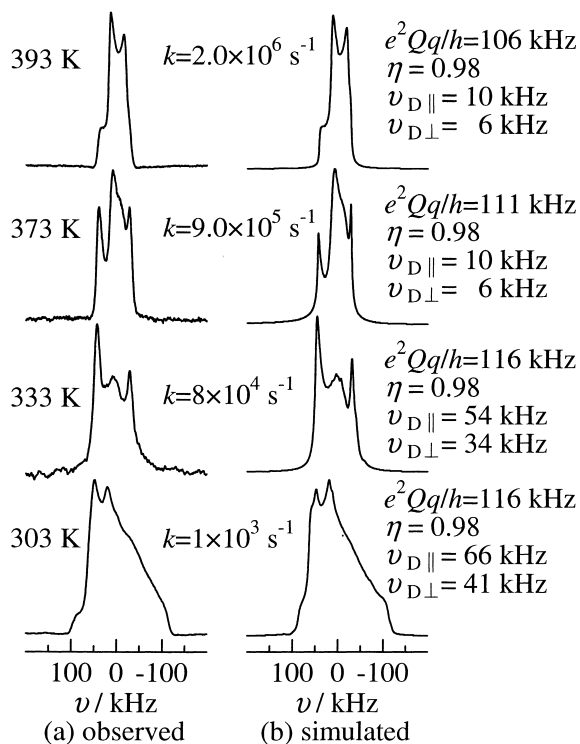


Fig. 5 Temperature dependence of ^2H -NMR spectra in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$

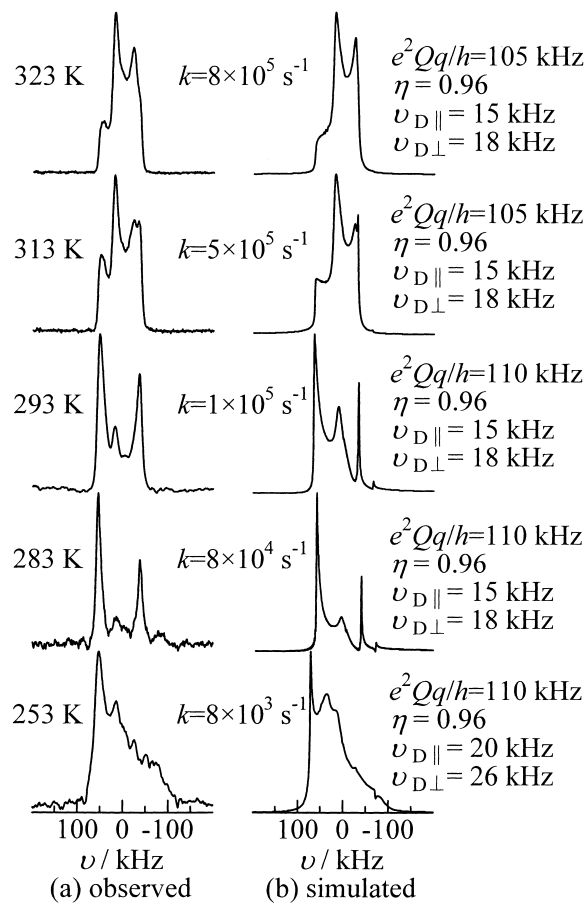


Fig. 6 Temperature dependence of ^2H -NMR spectra in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$

た。電子スピンの相関時間 τ_c は、Orbach 過程によって決定され $\tau_c = \tau_{c0} \exp(\Delta/kT)$ ($\tau_{c0} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ s}$, $\Delta = 300 \text{ cm}^{-1}$) と見積もることができた。 $M = \text{Fe}^{2+}$ においても τ_c は Orbach 過程によって支配されていた。 $M = \text{Ni}^{2+}$ の τ_c は T^{-2} の温度依存性を示し、Raman 過程によるスピン-格子緩和で支配されていることが分かった。

低温領域での ^2H -NMR スペクトルの測定により水分子の 180° フリップの速さが見積もられ、室温付近の ^2H -NMR スペクトルは既に水分子の速い 180° フリップで完全に平均化されていることが分かった。

Figs. 5, 6 に $M = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} の高温領域での ^2H -NMR スペクトルをそれぞれ示す。スペクトルは左右非対称な線形を示し、核四極相互作用に加え常磁性シフトがスペクトルに寄与していることが分かる。 $M = \text{Co}^{2+}$ の ^2H -NMR スペクトルは $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸回りの 3 サイトジャンプ [Fig. 7(a)] で説明できた。シミュレーションの結果、核四極相互作用パラメーター (e^2Qq/h , η) や常磁性シフトパラメーター ($\nu_{D\parallel}$, $\nu_{D\perp}$) と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸回りの再配向運動の速さ (k) が得られた。 $M = \text{Fe}^{2+}$ の 283 K の ^2H -NMR スペクトルは中央部分の強度が著しく減少しており、この結果は 3 サイトジャンプでは説明できない。 $M = \text{Fe}^{2+}$ のスペクトルは、Fig. 7(b) に示した 6 サイトジャンプモデルを用いることによりシミュレーションすることができた。これより、 $M = \text{Fe}^{2+}$ にお

ける $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの高温相での disorder はダイナミックな disorder であることが分かった。回折実験では disorder 構造の有無は判別可能であるが、dynamic disorder と static disorder の判別は不可能である。本研究で $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの dynamic disorder を見いだせたのは、分析手法として遅い分子運動 ($10^3 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ 程度) の検出に有効な固体 ^2H -NMR 法を用いたためといえる。Fig. 8 に ^2H -NMR スペクトル及び T_1 の結果から見積もった $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶における $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸回りの再配向運動の速さ (k) を示す。この運動の活性化エネルギー E_a はスペクトルと T_1 の解析からそれぞれ 45, 50 kJmol^{-1} と見積もられ、誤差範囲内で一致した。他の結晶についても同様に k_0 や E_a が見積もられた。order-disorder 転移点付近では $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の速さは $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 程度と非常に遅く、order-disorder 転移はこの運動の凍結と関係があると考えられる。Fig. 9 に $M = \text{Mg}^{2+}$ の単結晶試料の不整合相における ^2H -NMR スペクトルを示す。Fig. 7(c) のモデルを用いたスペクトル解析により、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンは不整合相では回転変調が存在することが明らかとなり、変調構造中

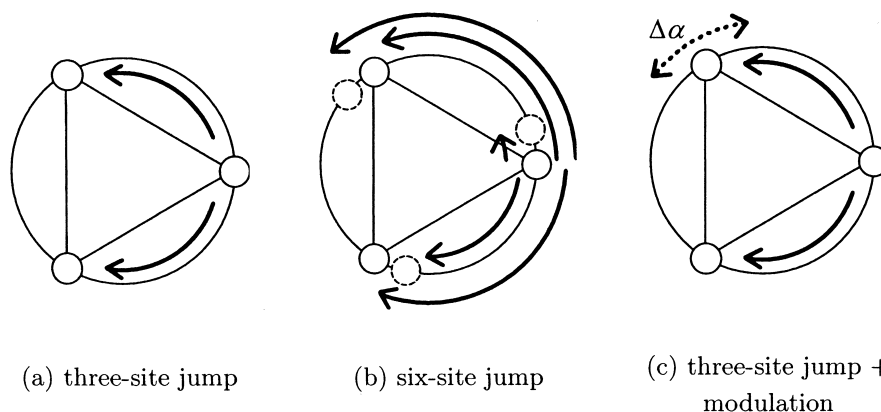


Fig. 7 N -site jumping and rotational modulation of $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ about C_3 axis

The small circles show the water molecules on the top face of $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedron. The broken circles indicate alternative sites according to the disorder structure. The solid arrows show the possible jumps from a site. The dotted arrow shows the modulation. (a), (b) and (c) show the models of the three-site jump used for $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($M^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), of the six-site jump used for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, and of the three-site jump under the rotational modulation (modulation width $\Delta\alpha$) used for $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, respectively.

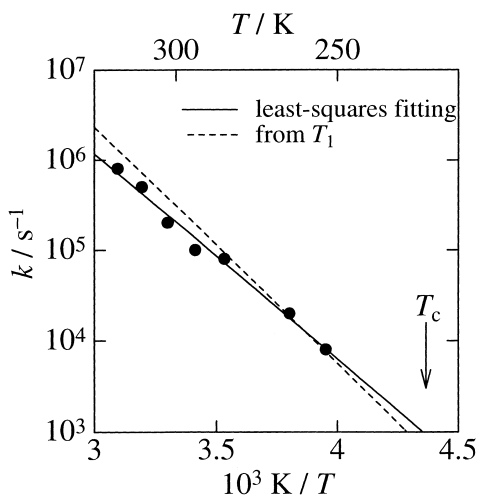


Fig. 8 Temperature dependence of the jumping rate (k) for the reorientation of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$

の $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の速さと変調振幅 ($\Delta\alpha$) を見積もることができた. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の E_a は M が $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ の順に大きくなった. この傾向は M - O 距離では説明できず, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンのローカルな環境が関係していると考えられる. 回折実験の結果^{18)~24)}によると, $R\bar{3}m$ クラスは $R\bar{3}$ クラスに比べて $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの正八面体からのゆがみが大きい. ここで, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体のゆがみを $D = (\angle\text{O}-\text{M}-\text{O}) - (\angle\text{O}'-\text{M}-\text{O}')$ (O : 3 回対称の関係にある酸素, O' : O と逆方向を向いた酸素) で表す. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンは, D が正の場合 C_3 軸方向に押しつ

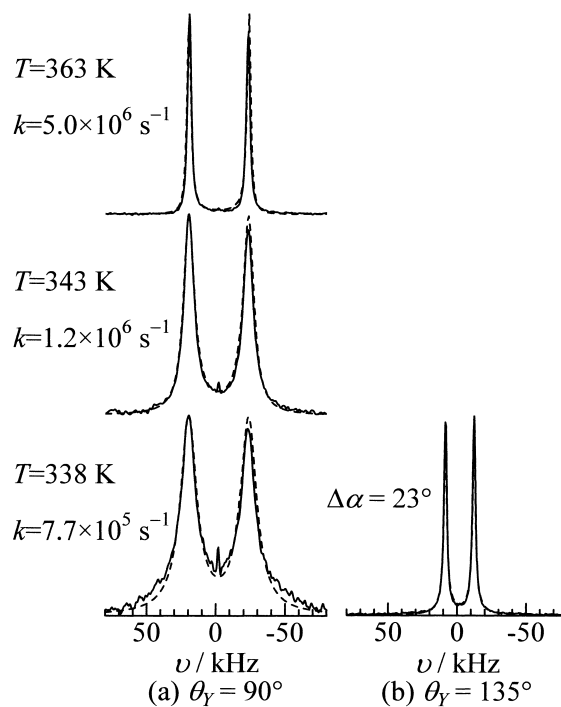


Fig. 9 ^2H -NMR spectra of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ single crystal at two crystal-orientations

The solid and broken lines show the observed and simulated spectra, respectively.

ぶされた形状となり, D が負の場合は C_3 軸方向に伸びた形状となる. E_a と D の関係を Fig. 10 に示す. E_a は D が小さくなるにつれて減少していき, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの運動性は, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンが C_3 軸方向に伸長される

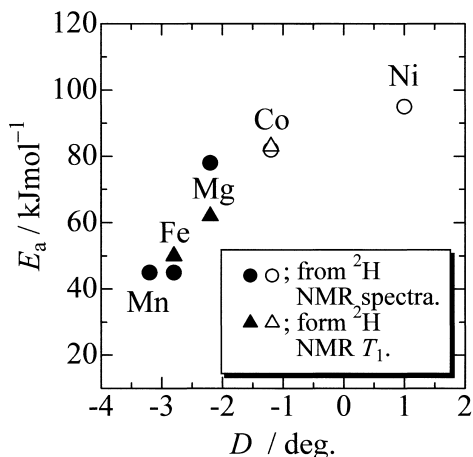


Fig. 10 Dependence of E_a for the reorientation of $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ on the deformation (D) of $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$

The open and closed symbols show E_a for the $R\bar{3}$ - and $R\bar{3}m$ -class compounds, respectively.

に従い高くなることが分かった。

4 結 言

本研究により ²H-NMR スペクトル法は、反磁性化合物と常磁性化合物、更に変調構造を有する結晶においても物性研究の有力な手法となることが示された。

固体 NMR のスペクトルや T_1 を測定して $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ 結晶中の H_2O 分子や $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの静的・動的局所構造及び常磁性 M^{2+} イオンの電子スピンのダイナミクスを調べ、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ 結晶の物性について以下のことが分かった。

- (1) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶の Co^{2+} イオン及び $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶の Fe^{2+} イオンの電子スピンのスピン-格子緩和は Orbach プロセスで支配されている。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶の Ni^{2+} イオンの電子スピンのスピン-格子緩和は Raman 過程で支配されている。 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶の Cu^{2+} イオンの電子スピンのスピン-格子緩和は Jahn-Teller 状態間の跳び移りで支配されている。
- (2) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ 結晶では水分子の 180° フリップや Jahn-Teller 状態間の跳び移りの運動がある。重水素化物では $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結合が弱まることにより相転移点の低温シフトが起こる。
- (3) $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ 結晶では水分子の 180° フリップや $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸回りの再配向運動がある。order-disorder 転移はこの再配向運動の凍結と密接な関係がある。
- (4) $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンは C_3 軸方向への伸長に伴い、運動性が高まる。

- (5) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ では $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンはダイナミックな disorder を生じる。 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ では $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンには回転変調が存在する。

分子運動が存在する場合の ²H-NMR スペクトルのシミュレーションには、Spiess ら³³⁾や Vold ら¹⁰⁾¹²⁾によって開発されたはん用プログラムが広く用いられているが、自作プログラムを用いることにより、結晶中に変調構造が存在する場合の分子運動のシミュレーションも可能となった。NMR のスペクトルと T_1 では、観測される分子運動のタイムスケールは異なる。そのため、スペクトルと T_1 で分子運動を観測することにより、分子運動に関してより正確な考察を行うことができた。

近年、これまでにない設計性、軽量性、機能性を有する多孔性物質として金属錯体分子の集積化³⁴⁾により得られる多孔性骨格が注目を集めている。この骨格に分子を吸着させ、その分子の静的及び動的構造を明らかにすることは、高い機能性を持つ金属錯体を創出するうえで重要となるであろう。これらの錯体骨格には常磁性イオンが用いられるものが非常に多い。また、規則性を持った結晶として解析できない場合も多い。そこで、本研究で確立した手法を応用することが今後期待される。

Figs. 6 及び 8 の掲載については Institute of Physics Publishing より、また、Figs. 2, 3, 4 及び 5 の掲載については Verlag der Zeitschrift für Naturforschung より許可をいただいた。記して感謝する。

文 献

- 1) R. R. Vold: "Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics", Edited by R. Tycko, p. 27 (1994), (Kluwer Academic Publishers).
- 2) K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess: "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", (1994), (Academic Press, London).
- 3) H. W. Spiess: *Adv. Polymer Sci.*, **66**, 24 (1985).
- 4) N. J. Heaton, R. L. Vold, R. R. Vold: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3211 (1989).
- 5) H. L. Casal, D. G. Cameron, E. Kelusky: *J. Chem. Phys.*, **80**, 1407 (1984).
- 6) A. G. Stepanov, A. A. Shubin, M. V. Luzgin, H. Jobic, A. Tuel: *J. Phys. Chem.*, **B102**, 10860 (1998).
- 7) J. Schmider, K. Muller: *J. Phys. Chem.*, **A102**, 1181 (1998).
- 8) D. J. Siminobitch, M. Rance, K. R. Jeffrey, M. F. Brown: *J. Magn. Reson.*, **58**, 62 (1984).
- 9) N. J. Heaton, R. R. Vold, R. L. Vold: *J. Chem. Phys.*, **91**, 56 (1989).
- 10) T.-H. Lin, J. A. DiNatale, R. R. Vold: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2133 (1994).
- 11) R. Blinc: *Phys. Rep.*, **79**, 331 (1981).
- 12) M. S. Greenfield, A. D. Ronemus, R. L. Vold, R. R. Vold, P. D. Ellis, T. E. Raidy: *J. Magn. Reson.*, **72**, 89 (1987).
- 13) T. Iijima, K. Orii, M. Mizuno, M. Suhara: *Z. Naturforsch.*, **53a**, 447 (1998).

- 14) M. Mizuno, T. Iijima, K. Orii, M. Suhara: *Z. Naturforsch.*, **55a**, 178 (2000).
- 15) A. Sasane, H. Shinohara, Y. Mori, Y. Kume, T. Asaji, D. Nakamura: *Z. Naturforsch.*, **42a**, 611 (1987).
- 16) M. Mizuno, T. Asaji, D. Nakamura: *Z. Naturforsch.*, **45a**, 527 (1990).
- 17) M. Mizuno, M. Suhara, T. Asaji, Y. Furukawa: *J. Mol. Struct.*, **345**, 123 (1995).
- 18) G. Chevrier: *J. Solid State Chem.*, **99**, 276 (1992).
- 19) S. Sroyama, K. Osaki: *Acta Cryst.*, **B28**, 2626 (1972).
- 20) G. Chevrier: *Acta Cryst.*, **B47**, 224 (1991).
- 21) W. C. Hamilton: *Acta Cryst.*, **15**, 353 (1962).
- 22) G. Chevrier, R. S. James: *Acta Cryst.*, **C46**, 186 (1990).
- 23) S. Ray, A. Zalkin, D. H. Templeton: *Acta Cryst.*, **B29**, 2741 (1973).
- 24) S. Ray, G. Monstafa: *Z. Kristallogr.*, **211**, 368 (1996).
- 25) H. Rager: *Z. Naturforsch.*, **36a**, 637 (1981).
- 26) H. Rager: *Z. Naturforsch.*, **39a**, 111 (1984).
- 27) M. Bose, K. Roy, A. Ghoshray: *Phys. Rev., B*, **35**, 6619 (1987).
- 28) M. Suhara, T. Bandoh, T. Kitai, T. Kobayashi, H. Katsuda: *Phase Transitions*, **37**, 111 (1992).
- 29) L. Pauling: *Z. Kristallogr.*, **72**, 482 (1930).
- 30) T. Iijima, M. Mizuno, M. Suhara: *Z. Naturforsch.*, **53a**, 173 (2000).
- 31) M. Mizuno, T. Iijima, M. Suhara: *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 7261 (2000).
- 32) T. Iijima, M. Mizuno, M. Suhara, K. Endo: *Z. Naturforsch.*, **57a**, 408 (2002).
- 33) V. Macho, L. Brombacher, H. W. Spiess: *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 405 (2001).
- 34) 北川 進: “集積型金属錯体”, (2001), (講談社).

要 旨

固体 NMR 法は、物質中の分子やイオンの静的・動的局所構造や常磁性イオンの電子スピンのダイナミクスを調べるのに有効な手法である。本研究では、反磁性化合物と常磁性化合物及び変調構造を有する化合物の NMR 解析を可能にし、一般式 $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{AB}_6 = \text{PtCl}_6, \text{SiF}_6$) で表される一連の化合物について、固体 NMR 法により H_2O 分子や $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの静的・動的局所構造及び常磁性 M^{2+} イオンの電子スピンのダイナミクスを調べた。分子運動と構造相転移との相関や $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの構造と運動性との相関を明らかにした。 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの dynamic disorder 構造や変調構造も解析された。