

Molecular and electron spin dynamics  
in  $[M(H_2O)_6]$   $[AB_6]$  crystals as studied by  
solid state NMR

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/16432">http://hdl.handle.net/2297/16432</a>

氏名	飯島隆広
生年月日	
本籍	愛知県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第453号
学位授与の日付	平成14年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Molecular and Election Spin Dynamics in $[M(H_2O)_6][AB_6]$ Crystal as Studied by Solid State NMR (固体NMRによる $[M(H_2O)_6][AB_6]$ 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)
論文審査委員(主査)	遠藤 一央(理学部・助教授)
論文審査委員(副査)	西川 清(理学部・教授) 長尾 秀実(理学部・教授) 上原 章(理学部・教授) 畠中 洋志(教育学部・教授)

## 学位論文要旨

The method of  $^2H$  NMR spectra was shown to be useful to study the solid state physics in the diamagnetic and the paramagnetic compounds and in the crystals having the modulatory structure. The spectra and  $T_1$  of NMR in solids were measured for  $[M(H_2O)_6][AB_6]$  crystals to investigate the static and dynamic structure of  $H_2O$  and  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  as well as the dynamics of the electron spin in the paramagnetic  $M^{2+}$  ion. The physical properties in  $[M(H_2O)_6][AB_6]$  were found as follows. (1) The spin-lattice relaxation of the electron spin of  $Co^{2+}$  in  $[Co(H_2O)_6][SiF_6]$  is dominated by the Orbach process, while that of  $Cu^{2+}$  in  $[Cu(H_2O)_6][PtCl_6]$  is by the jumping between Jahn-Teller configurations. (2) In  $[Cu(H_2O)_6][PtCl_6]$ ,  $H_2O$  and  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  undergo the  $180^\circ$  flips and the jumping between the different Jahn-Teller configurations, respectively. The weakening of the hydrogen bond  $O-H \cdots Cl$  on deuteration results in the lowering of the transition temperature. (3) In  $[M(H_2O)_6][SiF_6]$ ,  $H_2O$  and  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  undergo the  $180^\circ$  flips and the reorientation about the  $C_3$  axis, respectively. The order-disorder transition is closely related with the freezing of this reorientation. (4) By the elongation of  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  along the  $C_3$  axis, the mobility becomes higher. (5) In  $[Fe(H_2O)_6][SiF_6]$ , the disorder of  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  is dynamic. In  $[Mg(H_2O)_6][SiF_6]$ , the rotational modulation of  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  along the  $C_3$  axis exists.

**【諸言】** 核磁気共鳴(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さら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。特に固体  $^2H$  NMR スペクトルは分子やイオンの運動のモードや速さに応じて特徴的な線形を示すため、これまでポリマーやペプチド、包接化合物などの研究に広く用いられている。しかしその主たる研究対象は反磁性化合物であり、常磁性化合物に対する研究は非常に少ない。これは、常磁性化合物の粉末試料では  $^2H$  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 dipolar dephasing のため得られるスペクトルは歪んでしまい、線形の解析が困難となるためである。近年、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、常磁性化合物においても解析に耐えられるスペクトルが得られることを示した[1]。更に彼らは、得られた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し、分子運動や常磁性イオンの局在電子スピンの情報を得た。

本研究では Vold らの方法をもとに、常磁性化合物と反磁性化合物中および結晶に変調構造が存在する場合

の分子運動を解析可能なプログラムを自作し、一般式  $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$  ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{AB}_6 = \text{PtCl}_6, \text{SiF}_6$ ) で表される一連の結晶について  $^2\text{H}$  NMR による物性研究を行った。これらの結晶のうち、 $M = \text{Mg}^{2+}$  の結晶のみ反磁性化合物であり、他は常磁性化合物である。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。そこで、多結晶試料や単結晶試料について  $^2\text{H}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  NMR のスペクトルや  $T_1$  を測定し、中心金属の違いが物性にどのように影響しているかを調べた。

$[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$  の基本的な結晶構造を Fig. 1 に示す。 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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。 $\text{H}_2\text{O}$  分子の2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。

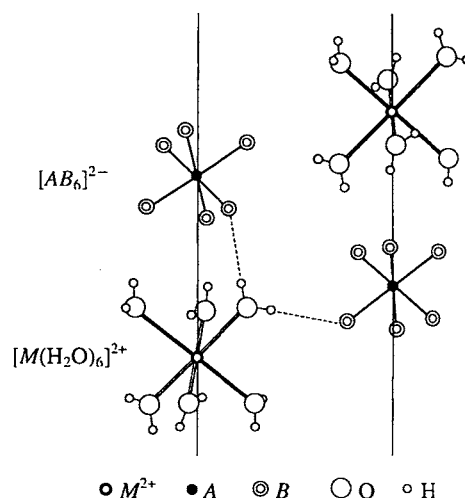


Fig. 1: Basic Structure of  $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AB}_6]$ .

**【固体 NMR による分子及び電子スピンのダイナミクスの解析】** ここでは具体例として常磁性  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$  結晶の  $^2\text{H}$  NMR を取り上げる。Fig. 2(a) に 303-393 K における  $^2\text{H}$  NMR の実測スペクトルの温度依存性を示す。スペクトルは左右非対称であるため、核四極相互作用に加え常磁性シフトがスペクトルに主に寄与していると考えられる。線形の劇的な温度変化を支配する運動モードとして、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸まわりの3サイトジャンプ (Fig. 6(a)) を仮定したシミュレーションの結果が Fig. 2(b) である。このようにして、常磁性化合物においても  $^2\text{H}$  NMR スペクトルから、核四極相互作用パラメータ ( $e^2Qq/h, \eta$ ) や常磁性シフトパラメータ ( $\nu_{D\parallel}, \nu_{D\perp}$ ) といった静的構造の情報だけでなく、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸まわりの再配向運動の速さ ( $k$ ) といった動的構造の情報も得られた。分子運動が存在する場合の  $^2\text{H}$  NMR スペクトルのシミュレーションには、Spiess ら [2] や Vold ら [1] によって開発された汎用プログラムが広く用いられているが、本研究では自作プログラムを用いた。これにより、結晶中に変調構造が存在する場合 (Fig. 6(c)) の分子運動のシミュ

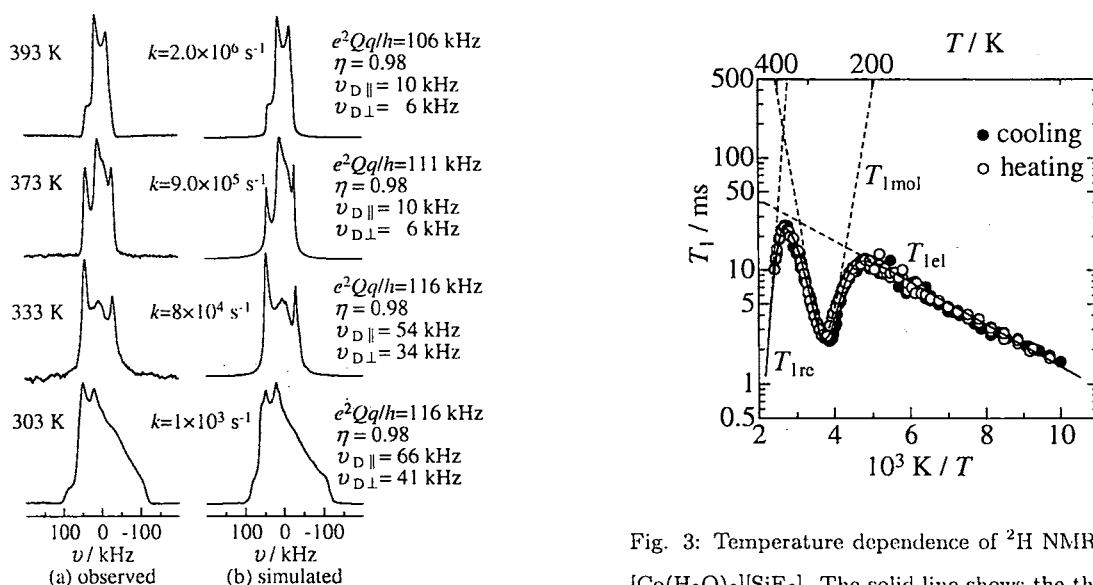


Fig. 2: Temperature dependence of  $^2\text{H}$  NMR spectra in  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ .

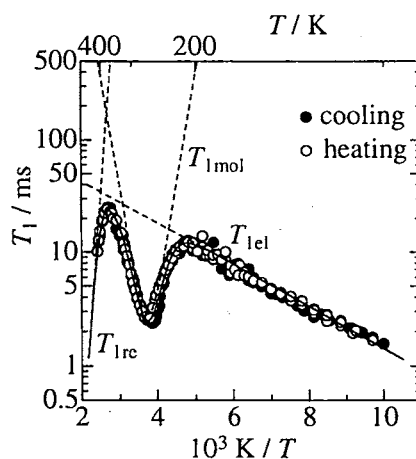


Fig. 3: Temperature dependence of  $^2\text{H}$  NMR  $T_1$  in  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ . The solid line shows the theoretical curve of  $T_1$ . The broken lines show the theoretical curves of  $T_{1re}$ ,  $T_{1mol}$  and  $T_{1el}$ .

レーションも可能とした。Fig. 3に $^2\text{H}$  NMR  $T_1$ の温度依存性を示す。 $T_1$ の温度変化は3つの緩和過程、すなわち $\text{Co}^{2+}$ の電子スピンの揺動に伴う常磁性緩和( $T_{1el}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$ 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 $T_{1mol}$ ,  $T_{1re}$ )、で説明できる。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た。電子スピンの相関時間 $\tau_e$ は、Orbach過程によって決定され $\tau_e = \tau_{e0} \exp(\Delta/kT)$  ( $\tau_{e0} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta = 300 \text{ cm}^{-1}$ )と見積もることができた。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ができる。

**【 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$  結晶】**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。この低温シフトは重水素化による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。そこで、 $^2\text{H}$  NMRのスペクトルと $T_1$ の温度依存性の測定及び解析を行ったところ、水分子の $180^\circ$ フリップが起こっていることが分かった。Fig. 4に単結晶試料における $^2\text{H}$  NMRスペクトルのシミュレーションの結果得られた、水分子の $180^\circ$ フリップの速さ( $k$ )の温度依存性を示す。Arrheniusの活性化プロセスを仮定したフィッティングから、この運動の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。この活性化エネルギーは $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結合を切るエネルギーに相当する。一方 $^{195}\text{Pt}$  NMR  $T_1$ からは $\text{Cu}^{2+}$ の電子スピンの相関時間 $\tau_e$ が見積もられた。 $\tau_e$ の温度依存性をFig. 5に示す。 $\text{Cu}^{2+}$ イオンの電子スピンは $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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 $\tau_e$ は $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの異なる三つのJahn-Teller配置間の跳び移りによって決定される。フィッティングから $\tau_e = \tau_{e0} \exp(\Delta/T)$  ( $\tau_{e0} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ ,  $\Delta = 200 \text{ K} = 1.7 \text{ kJmol}^{-1}$ )と見積もられた。相転移点付近では、水分子の $180^\circ$ フリップの速さは $10^3 \text{ s}^{-1}$ 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 $10^9 \text{ s}^{-1}$ のオーダーと非常に速い。これより、Jahn-Teller状態間の跳び移りには $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結合が関係していることが分かる。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。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。

**【 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) 結晶】**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。 $M = \text{Mg}^{2+}$ の結晶では整合-不整合転移も起こす。これらの結晶はoriginal phaseの対称性により2つに分類できる。1つは $M =$

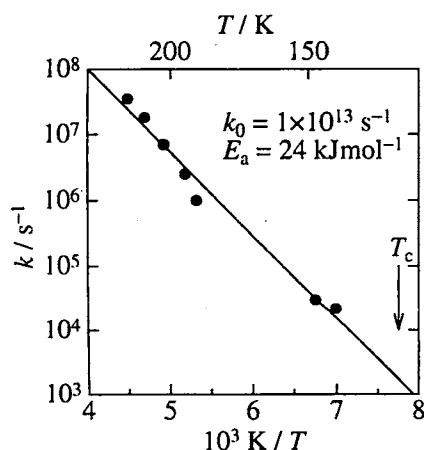


Fig. 4: Temperature dependence of the jumping rate ( $k$ ) for  $180^\circ$  flips of  $\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ .

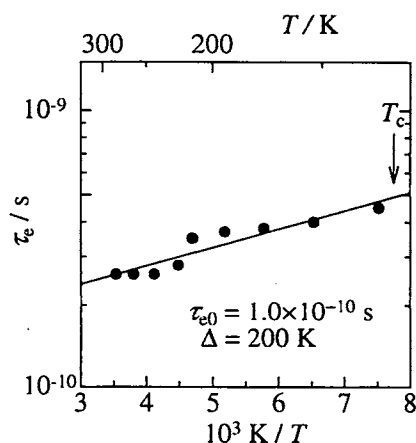


Fig. 5: Temperature dependence of the correlation time of the electron spin ( $\tau_e$ ) in  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ .

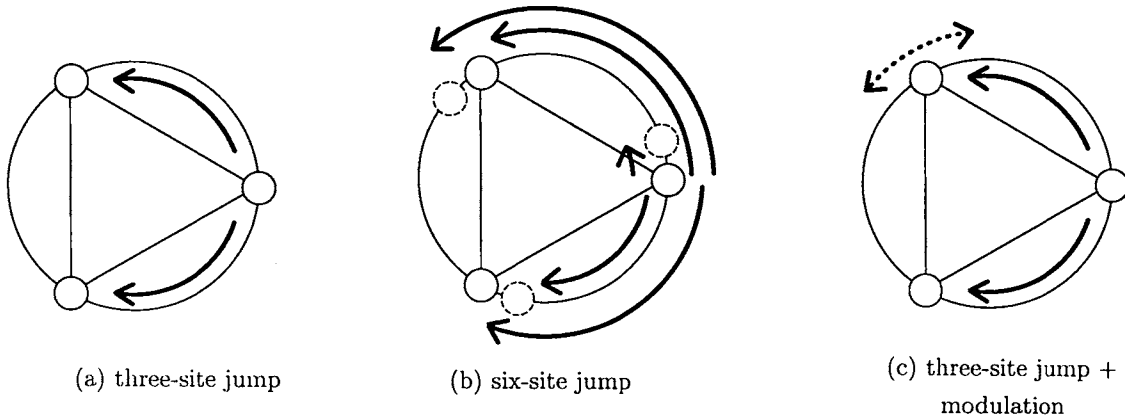


Fig. 6:  $N$ -site jumping and rotational modulation of  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  about  $C_3$  axis. The small circles show the water molecules on the top face of  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octahedron. The broken circles indicate alternative sites according to the disorder structure. 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 modulation used for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , respectively.

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  の属する  $R\bar{3}$  クラスで、disorder は  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  イオンのみが生じる。もう 1 つは  $M = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  の属する  $R\bar{3}m$  クラスで、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンと  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  イオンがともに disorder する。これらの結晶について  $^2\text{H}$  NMR のスペクトルと  $T_1$  の測定を行ったところ、低温領域では水分子の  $180^\circ$  フリップが起こっていることが分かった。また、高温領域では更に  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸まわりの再配向運動が起こっていることが分かった。高温領域でのスペクトルは、Fig. 6 に示したモデルを用いることによりシミュレーションできた。これより、 $M = \text{Fe}^{2+}$  では  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの高温相での disorder はダイナミックな disorder であること、及び  $M = \text{Mg}^{2+}$  では  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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った。Fig. 7 に  $^2\text{H}$  NMR スペクトル及び  $T_1$  の結果から見積もった  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})][\text{SiF}_6]$  結晶における  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸まわ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  $45, 50 \text{ kJmol}^{-1}$  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  $k$  や  $E_a$

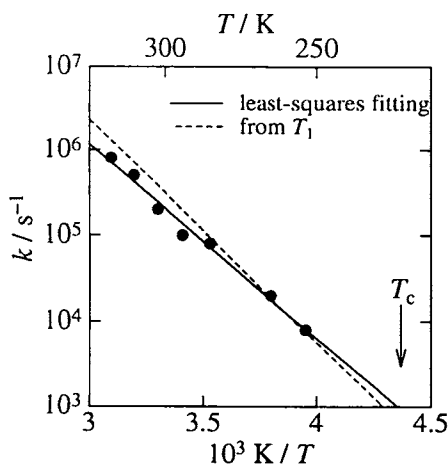


Fig. 7: Temperature dependence of the jumping rate ( $k$ ) for the reorientation of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})][\text{SiF}_6]$ .

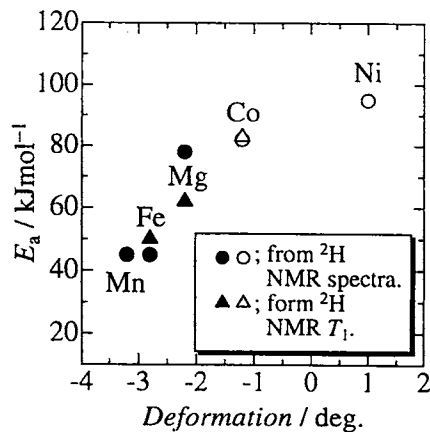


Fig. 8: Dependence of  $E_a$  for the reorientation of  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  on the deformation of  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in  $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ . The open and closed symbols show  $E_a$  for the  $R\bar{3}$ - and  $R\bar{3}m$ -class compounds, respectively.

が見積もられた。order-disorder 転移点付近では  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの再配向運動の速さは  $10^2\text{-}10^4\text{ s}^{-1}$  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。 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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  $M\text{-O}$  距離では説明できず、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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 [3] によると、 $R\bar{3}m$  クラスは  $R\bar{3}$  クラスに比べて  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの正八面体からの歪みが大きい。そこで  $E_a$  を  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の歪み (値が大きい程  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が  $C_3$  軸方向に潰れている) に対してプロットしたのが Fig. 8 である。これより、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの運動性は、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンが  $C_3$  軸方向に伸長されるに従い高くなることが分かった。

**【まとめ】** 本研究により  $^2\text{H}$  NMR スペクトル法は、反磁性化合物と常磁性化合物さら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  $[M(\text{H}_2\text{O})_6][AB_6]$  結晶中の  $\text{H}_2\text{O}$  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、 $[M(\text{H}_2\text{O})_6][AB_6]$  結晶の物性について以下のことが分かった。

1.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$  結晶における  $\text{Co}^{2+}$  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。 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$  結晶の  $\text{Cu}^{2+}$  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  $180^\circ$  フリップや Jahn-Teller 状態間の跳び移りの運動がある。重水素化合物では  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  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  $180^\circ$  フリップや  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸まわ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  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンには回轉變調が存在する。

## References

- [1] T. -H. Lin, J. A. DiNatale, and R. R. Vold, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2133 (1994).
- [2] V. Macho, L. Brombacher, and H. W. Spiess, *Appl. Magn. Reson.* **20**, 405 (2001).
- [3] G. Chevrier, *J. Solid State Chem.* **99**, 276 (1992).

## 学位論文審査結果の要旨

本論文は、固体重水素核 ( $D$ ) NMR を用いた物理化学分野の研究であり、現在まで DNMR で測定不可能であった常磁性及び反磁性化合物まで研究対象を拡張したところに新規性がある。詳しくは、Voldらによる巧みな測定技法をもとに独自の解析プログラムを開発し、常磁性及び反磁性化合物の他に変調構造を有する結晶までも、これらの分子運動に関する情報を解析可能にした。その結果、自作の測定技法を用いて、 $[M(H_2O)_6][AB_6]$  ( $M=Cu^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ,  $AB_6=PtCl_6, SiF_6$ ) で表される一連の結晶の固体 DNMR (詳しくは DNMR のスペクトルと  $T_1$  の測定) による物理化学的研究を行った。 $[Cu(H_2O)_6][PtCl_6]$  結晶は 135K で協同的 Jahn-Teller 効果による構造相転移を起こし、この相転移点付近で水分子の  $180^\circ$  フリップの回転運動の速さと  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  イオンの三つの異なる Jahn-Teller 配置間のジャンプの速さに依存することを明白にした。更に、 $[M(H_2O)_6][SiF_6]$  ( $M=Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) 結晶の中では、 $M=Ni^{2+}$  以外の結晶は、 $[M(H_2O)_6]^{2+}$  イオンや  $[SiF_6]^{2-}$  イオンの order-disorder 型構造相転移を起こす。 $M=Mg^{2+}$  の反磁性化合物結晶では、整合-不整合転移を起こし、回転変調が存在する。 $M=Fe^{2+}$  では、 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  イオンの高温相での disorder はダイナミックな disorder である。一般的に  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  イオンは、高温領域で  $C_3$  軸まわりを再配向運動し、 $C_3$  軸方向に伸張されるにしたがって運動性が高まる。これら order-disorder 転移点付近ではこの再配向運動の速さは  $(10^2-10^4)/s$  程度と非常に遅く、order-disorder 転移はこの運動の凍結が密接であると関係付けた。

以上 NMR の実測とその解析から結晶の分子やイオンの運動及び局所構造に関する動的及び静的情報を詳しく研究し、権威ある国際的ジャーナルに掲載された 5 報の研究を纏めた本論文は、博士学位を与えるに必要充分であると認められる。