

# 固体NMRでみる結晶におけるダイナミクスと局所構造 — 水素結合性結晶を中心として —

分子科学研究所  
武田 定

## 1. 序

パルスフーリエ変換法を用いた固体高分解能および広幅NMR法は固体中での局所構造やダイナミクスを調べる最も有力な実験手段の一つといえる。原子核の種類によってその核スピンの磁気回転比が異なり一定磁場下での共鳴周波数が異なるため、観測したい原子の種類を任意に選べることで大きな特徴となっている。またX線や中性子線などの回折法からは得られない固体の局所構造の情報も得られる。

NMRスペクトルが固体の局所構造に敏感な理由は、核スピンを担う分子あるいはイオンの電子状態によって決まる化学シフト、スピンの1以上の核が持つ核四極子と固体中での局所的な電場勾配との相互作用、核スピン間に働く核磁気双極子相互作用などが静的および動的な局所構造に敏感なためである。

核スピンを担う分子やイオンなどの運動によって、これらの相互作用が時間的に揺らぐことが、NMRスペクトルの形状変化や緩和時間となって現れる。これを通して、注目している原子のダイナミクスをみることができる。また電子スピンと核スピンとの相互作用により分子や錯体の磁性や結晶の電子伝導性に関する情報が得られる。近年、超伝導磁石の高磁場化や、様々なパルス系列の開発などにより固体NMRの可能性はますます広がりがつつある。

本講義では、初めに固体NMRの基礎や測定法について簡単に述べた後、本講義の中心課題である水素結合中のプロトンダイナミクスや、これと関連して回折法では見分けられなかった結晶の局所構造のNMRスペクトルによる研究例などを紹介し、また構造相転移との関連についても若干紹介する。

水素結合中のプロトントンネリングについては、特に最近、カルボン酸結晶についての固体NMRによる実験を中心に研究が進んできたが、中性子散乱実験など他の実験手段との関係も交えつつ紹介したい。さらに、 $\pi$ 電子系と相互作用する水素結合や、一次元水素結合鎖系などについてもふれ、また水素結合系以外のダイナミクスなどについても最近のトピックスを交えて紹介する。

## 2. 固体広幅NMR

1946年にF. BlochらのグループとE. M. Purcellらのグループが独立に始めてNMRの信号を観測して以来、固体広幅NMR法は主として固体物性物理や物性化学の分野で利用され、また発展してきた。広幅NMRと呼ばれる由縁は、現在主として化学の分野で広く利用されている液体のNMRスペクトル（高分解能スペクトル）に比べ、まさにスペクトルの線幅が広いためであるが、これは言い方を変えれば、核スピンの様々な相互作用が消えずにスペクトルに現れていることを示しており、固体物性に関わる静的あるいは動的構造の情報を豊富に含んでいる。まず初めに核スピンが見ることのできる代表的な相互作用について簡単に述べる。/1, 2/

## 2.1 磁気双極子相互作用

孤立した相互作用のない核のNMR共鳴周波数は外部磁場 $H_0$ の中で、

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (\gamma \text{ は磁気回転比で核種によって決まる定数}) \quad (1)$$

で与えられるが、核スピンのゼロでない全ての原子核は核磁気双極子モーメントを持っており、この核磁気双極子モーメントは距離 $r$ だけ離れた所にある他の核スピン上に小さな局所磁場 $h_L$ をつくる。この大きさは通常NMRを測定するのに用いる外部静磁場の大きさ $H_0$ に比べはるかに小さいため、共鳴周波数は、

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \gamma |H_0 + h_L| \\ &\equiv \gamma (H_0 + h_{L,Z}), \quad (H_0 \gg h_{L,Z}) \end{aligned} \quad (2)$$

と近似できる。すなわち、静磁場方向（Z方向）の成分、

$$h_{L,Z} = (3\cos^2\theta - 1)\mu / 2r^3 \quad (3)$$

が共鳴線の位置のシフトを与える。ここで $\theta$ は相互作用している2つの核スピンを結ぶベクトルと外部から加えている静磁場とのなす角度であり、粉末試料では $\theta$ の値は各微結晶ごとに異なるため共鳴線幅は分布し、いわゆる粉末平均となる。プロトンは大きな磁気双極子モーメント（磁気回転比 $\gamma$ が大）を持つため、アンモニウムイオンなどのように接近した4つのプロトンが一つのグループを作りこのグループ間の距離がさほど近くなければ、この4スピン系に特徴的なNMR吸収線形を与える。またこのアンモニウムイオンが結晶中で、例えばこのイオンが持つ3回回転軸の回りだ

けに速く回転すると(相互作用の大きさに比べて速く)、(3)式の角度依存性の部分が一部平均化され、3回軸まわりの回転に特徴的なNMR線形へと変化する。また当方的な回転をすれば、すべて平均化され、微細構造の無い鋭い線形となる。逆にNMR線形の変化からどのような運動モードが励起されているかが解る。またこの(3)式の平均化の度合と運動の速さ( $\tau$ :相関時間)とによって核スピン系の緩和時間( $T_1$ )が決まる。緩和時間( $T_1$ )は静磁場中におかれた試料(核スピンの集合体)に共鳴条件を充たす高周波磁場を照射することにより核磁化が熱平衡状態からずれるが、これを放置して熱平衡状態にもどる時の時定数であり、磁気双極子相互作用が運動によって時間的に揺らぐ時間相関関数  $g(t)$  のフーリエ変換

$$T_1^{-1} \propto \int g(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

で与えられる。運動がまったくランダムで、マルコフの確立過程で記述できる場合は、時間相関関数  $g(t)$  は相関時間  $\tau$  を持つ単純指数関数で表わされ、

$$T_1^{-1} = C \left( \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{4\omega\tau}{1 + 4\omega^2\tau^2} \right) \quad (5)$$

で与えられる。係数  $C$  は、プロトンが空間的にどれだけ移動するかなど、この運動モードによって平均化される磁気双極子相互作用の大きさを表わされる。 $\omega$  はNMRの共鳴周波数で、 $\tau$  は運動の速さに相当する。

後で述べる水素結合中のプロトンダイナミクス、さらにプロトントンネリングの場合もプロトンスピンの緩和時間は(5)式によって表わされ、トンネリングであるか古典的な熱活性化型の運動であるかの違いは相関時間  $\tau$  の特徴として現れてくる。NMRの専門でない方は、しばしば運動の速さを表わす  $\tau$  と核スピンの緩和時間  $T_1$  とを混同されることがあるので注意されたい。

## 2.2 核四極子相互作用

重水素核など核スピンの1以上の原子核は磁気双極子モーメント以外に四極子モーメントを持つ。この原子核の四極子モーメントは分子内の化学結合や結晶内のイオン相互作用など電子などの電荷が作る原子核上の電場勾配と相互作用して核スピンのエネルギー分裂を生じ、NMR共鳴線のシフトを与える原因となる。この時、核スピンの磁気量子数  $m$  について  $|m|$  が異なる状態間にエネルギー差を生じる。核四極子モーメント  $eQ$  は原子

核内部の電荷分布と関係し、核の種類が決まれば決まった値であり、分子や結晶の電子構造で決まる電場勾配 $eq$ でこの相互作用の大きさ $e^2Qq/h$ が決まる。核の位置での電場勾配は、対称でしかもトレースレスのテンソル量 $V_{jk}$ によって表わされる。このテンソルはいわゆる主軸系と呼ばれる座標で表わすと対角成分、 $V_{x'x'}$ ,  $V_{y'y'}$ ,  $V_{z'z'}$ だけとなり、しかも

$$V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0 \quad (6)$$

という特徴を持つ。通常最も大きな電場勾配の方向を主軸系の $z$ 軸に選ぶ。

$$\begin{aligned} |V_{z'z'}| &\geq |V_{y'y'}| \geq |V_{x'x'}| \\ eq &\equiv V_{z'z'} = (\partial^2 V / \partial z'^2)_0 \\ \eta &\equiv (V_{x'x'} - V_{y'y'}) / V_{z'z'}, \quad (0 \leq \eta \leq 1) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで $\eta$ は非対称パラメータと呼ばれる。通常、核四極子相互作用は磁気双極子相互作用よりも大きいため、これらの核のNMRスペクトルから電場勾配を介した結晶の局所構造に関する情報が得られる。勿論(1)式で表わしたZeeman分裂よりはるかに小さい場合、摂動としてあつかう。

例えば重水素化した $O-H \cdots O$ 水素結合中の重水素核(スピン: 1)上の電場勾配 $eq$ は、特に短い水素結合ではプロトンアクセプター側の酸素原子の影響を受けやすく水素結合距離の変化にたいして極めて敏感であるため、重水素核のNMRスペクトルから水素結合の局所構造の情報が得られる。また金属核はたいいてい核四極子モーメントを持っており、核四極子相互作用の大きさ(例えば数MHz)に対応する短寿命(例えば $10^{-6}s$ )の局所構造を調べることもできる。これがX線や中性子線の回折法から求まる時間的空間的な平均構造と異なる点である。

また水素結合中で重水素核が運動すれば(5)式と同様な式で表わされる重水素核スピンの緩和が起こり、トンネリング現象などを調べることができる。ただしこの場合、(5)式の定数 $C$ は運動によってどの程度核四極子相互作用が変化するかという量で表わされる。さらにプロトンと重水素核とはNMRの共鳴周波数がまったく異なることから、H/D混合結晶中のHの運動とDの運動を独立に調べることもできる。

### 2.3 化学シフト

化学シフトは核スピンの外から加えた静磁場と相互作用する時、実は原子核の周りにある電子の軌道の影響を受けることによって生じる。古典電

磁気学によれば電子のような荷電粒子が軌道周回運動をしていると磁場を生じる。この磁場が原子核上に及んで、原子核スピンはこの局所磁場と外部静磁場の和を感じるようになる。と言ってしまうと大きな誤解を生じることがあるので、誤解を最小限にとどめるために、もう少し付け加えることにする。孤立した原子の場合には、今述べたことはほぼ正しいが、分子や結晶中のイオンの場合は化学結合や周りのイオンの電荷のため、電子の軌道角運動量はクエンチされてしまい、電子の軌道周回による磁場は発生しない。しかし外部静磁場が有限になると、磁場との相互作用のため電子の波動関数は若干変化し、電子の軌道周回による寄与が生じてきてわずかながら局所磁場を発生するようになる。この局所磁場は外部静磁場に比例し、これに対応する化学シフトの大きさは

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma I \cdot \sigma \cdot H, \quad (8)$$

で表わされる。  $I$  は核スピン、  $H$  は静磁場。(8)式の化学シフトも(1)式のZeeman相互作用よりはるかに小さく、摂動として働く。分子やイオン中の電子は原子核の周りに球対称に分布しているわけではないので、化学シフトの大きさは分子やイオンの静磁場にたいする方向によって変化する。つまり化学シフト  $\sigma$  は固体では、静磁場方向を  $z$  軸として次式で与えられるテンソル量である。

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

化学シフトテンソルも適当な主軸系を選ぶことにより対角成分、  $\sigma_{x'x'}$ ,  $\sigma_{y'y'}$ ,  $\sigma_{z'z'}$ 、 だけだ表わすことができ、

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma \hbar H_0 [\sigma_{ISO} + \sigma_{LO} (3 \cos^2 \theta - 1) / 2 + \sigma_{TR} \sin^2 \theta \cos 2\phi] I_z,$$

where

$$\sigma_{ISO} = (\sigma_{x'x'} + \sigma_{y'y'} + \sigma_{z'z'}) / 3, \quad (10)$$

$$\sigma_{LO} = \sigma_{z'z'} - \sigma_{ISO},$$

$$\sigma_{TR} = (\sigma_{x'x'} - \sigma_{ISO}) - (\sigma_{y'y'} - \sigma_{ISO})$$

と表せる。 $\theta$ は主軸系の $z'$ 軸と静磁場のなす角、 $\phi$ は $z'$ 軸と静磁場が作る面と $x'$ 軸のなす角。結晶中で分子や原子が運動すると、主軸系( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ )と静磁場のなす角 $\theta$ ,  $\phi$ が時間的に変動するために、化学シフトの異方性が変化する。これは粉末試料のNMRスペクトルの形状変化を引き起こし、また核スピンの緩和を引き起こす。これを利用した研究例としては、 $^{13}\text{C}$ -NMRによるフラーレン $\text{C}_{60}$ や $\text{C}_{70}$ などの結晶中における分子回転運動の研究が挙げられる。/3/

## 2.4 電子スピンとの相互作用

例えば、有機ラジカル分子は不対電子を持っておりこの電子スピンと核スピンとの相互作用により、核スピンのNMR吸収線はシフトする。この相互作用は基本的に電子スピンと核スピンとの磁気双極子相互作用によるものであり(3)と同様に考えることができる。しかし(3)式は原子核と電子の大きさがこれらの間の距離 $r$ に比べて無視できる場合の話である。ところが $s$ 電子は原子核上に存在確率を持つため、もはや(3)式では表わせず、厳密には相対論的考察を必要とする。注目している原子核スピンの上に存在確率を持つ $s$ 電子のスピンとの相互作用はフェルミコンタクトと呼ばれ、NMR吸収線にたいしフェルミコンタクトシフトを与える。このシフトそのものは、球対称な波動関数を持つ $s$ 電子によるのでNMRスペクトルは等方的であり異方性はない。通常、不対電子は $p$ 電子や $d$ 電子などによるものであり、これらの電子は原子核上に存在密度を持たないが、これらの電子スピンによる分極効果のため $s$ 電子スピンが発生するため、コンタクトシフトが生じる。また、また不対電子である $p$ 電子や $d$ 電子との磁気双極子相互作用によりスペクトルに異方性が現れる。/4, 5/

電子伝導体の場合にもこれと同様な核スピンと電子スピンとの相互作用によってNMR線はシフトするが、核スピンは多数の伝導電子と出会い、これらと相互作用するため、そのNMRシフトには伝導電子の統計的特徴が現れる。このシフトはナイトシフトと呼ばれている。ナイトシフトは化学シフトとはその起源はまったく異なるが、見掛け上は化学シフト(式(10))とよく似ていて、やはりテンソル量で表わされる。

## 3. 固体高分解能NMR

固体広幅NMRスペクトルは上に述べたように、様々な相互作用を反映しており、多くの動的および静的な局所構造の情報を含んでいて、逆に複雑すぎて解析が困難な場合がある。このような場合、一部の相互作用を人為的に消してしまうことができる。これがNMRの大きな利点でもある。代表的な高分解能化の手法は、デカップリングとマジック角回転法

(MASと呼ばれる)である。有機物中の炭素 ( $^{13}\text{C}:I=1/2$ ) や窒素 ( $^{15}\text{N}:I=1/2$ ) のNMRスペクトルを測定して、結晶中での局所構造の情報を得ようとする場合、(10)式中の  $\sigma_{\text{IOS}}$  を見分けることが有効であるが、これらの核スピンのすぐ近くに存在するプロトン ( $^1\text{H}$ ) との双極子相互作用がかえって邪魔になることが多い。特に粉末試料では(3)式の  $\theta$  が分布するために大きな線幅を与え、例えば結晶中で非等価 ( $\sigma_{\text{IOS}}$  が異なる) な炭素原子を見分けられない。この大きな線幅を消去するには、 $^1\text{H}$ 核に共鳴条件を充たす強い高周波磁場を照射し、 $^1\text{H}$ 核の磁気モーメント  $\mu_{\text{p}}$  を高速回転させながら、 $^{13}\text{C}$  のNMR測定を行えばよい。 $\mu_{\text{p}}$  を高速回転させると、プロトンの磁気モーメントが $^{13}\text{C}$ 上に作る局所磁場も高速反転し、時間平均として局所磁場はゼロとなる。(  $^{13}\text{C}$  や  $^{15}\text{N}$  は天然存在比が小さくこれらの核同士の相互作用は無視できる。) これをデカップリングという。これでもまだ(10)式中の  $\sigma_{\text{LO}}$  や  $\sigma_{\text{TR}}$  など角度依存性を含んだ項による線幅の中に、異なる  $\sigma_{\text{IOS}}$  が埋もれてしまうことが多い。この場合、試料をある軸の周りに高速回転させると、(10)式中の  $\sigma_{\text{IOS}}$  だけを取り出して観測することができる。試料を静磁場にたいして角度  $\theta_0$  をなす軸の周りに速く回転させると(10)式は

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \gamma \hbar H_0 I_z \{ \sigma_{\text{ISO}} + [\sigma_{\text{LO}} C_1 + \sigma_{\text{TR}} C_2] (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \}, \quad (11)$$

で表わされるようになる。 $C_1$  と  $C_2$  は回転速度や角度依存性を含む項であるが、

$$(3 \cos^2 \theta_0 - 1) = 0 \quad (12)$$

を充たす角度 (マジック角:  $\theta_0 \cong 54.7^\circ$ ) を選んでやると、化学シフトの異方性項は消えて等方性シフト  $\sigma_{\text{IOS}}$  だけがのこる。これがマジック角回転による高分解能化である。通常はさらに、天然存在比が多く、大きな核磁化を持つプロトン核などの核磁化を $^{13}\text{C}$ や $^{15}\text{N}$ など天然存在比が小さい核に移す (Cross Polarization) という二重共鳴の手法を併用して、測定感度を向上させる。これがCP/MAS-NMRと呼ばれる方法である。

マジック角回転法によって、化学シフトの異方性と同様に(3)式で表される磁気双極子相互作用も消すことができるが、化学シフトの異方性を消す時ほどは効率が上がらないことがある。これは、磁気双極子相互作用により同種核スピンの互いにフリップフロップを起こすため、マジック角回転による平均化が一部阻害されるためである。

次に本講義の本題に入る。

#### 4. 結晶における水素結合中のプロトントンネリング

水素結合は、固体の構造や物性を支配する一つの要因として、さらにはDNAなどの生体分子の機能を生み出すカギとして注目され、水素結合に関連した研究は数多く行われてきている。分子や結晶の特異な構造を作り出すという、いわば静的な特徴だけでなく、水素結合のダイナミクスが大きな関心を集めている。とくにプロトンはその質量が小さいことから、量子効果、いわゆるトンネル効果が顕著に見えてくる場合がある。これまで水素結合中のプロトンのトンネル運動が主役をはたしていると思われてきた現象はあるが（燐酸二水素カリウム結晶が示す相転移現象が有名である）、結晶中でのこのプロトンのトンネル運動を実験で直接観測した例はほとんどなかった。最近の十年たらずの間に、主としてカルボン酸結晶中でのプロトンのトンネル運動を中心として、実験および理論の両面からの研究が進んできた。/6, 7/

多くのカルボン酸は結晶中で図1に示すように二本の水素結合で結ばれたカルボキシル基の二量体構造を作っている。もしこの二量体が孤立していれば二つの配置、aとb、は等しいエネルギーを持つ。しかし結晶中では一般に二量体の周りの対称性が低いために、二つの配置は図1に示すように異なるエネルギーを持つ。結晶学的にはカルボキシル基の二量体の中心に対称心しかないか、あるいは全く対称性がない場合が多い。またO...O距離は物質によって異なるが、2.6~2.7Åのものが多い。結晶中でこのaとbの二つの状態が共存していることは、例えば安息香酸結晶についてのX線回折および中性子回折による構造解析から、一つの水素結合上でプロ

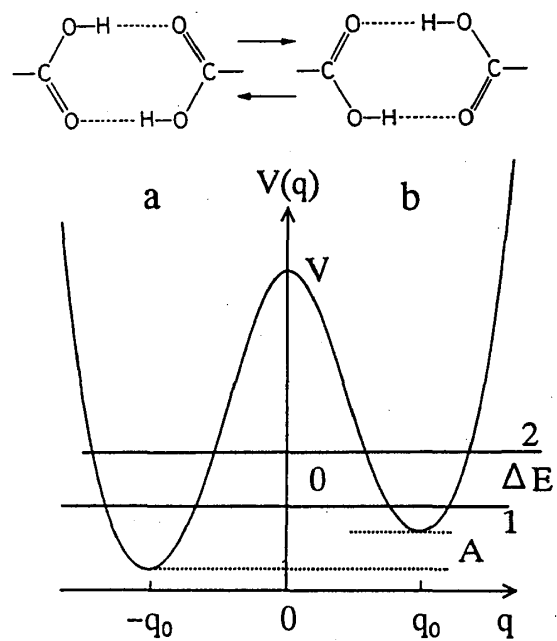


図1 カルボキシル基の二量体構造と二つの安定配置

トンが二つに分かれて見えることや、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの化学シフトの異方性の温度変化の測定から示されている。二つの状態の間に各温度で熱平衡分布が成立することは、この分布が単に静的なものではなく、動的なメカニズムが介在していることを示している。この動的メカニズム



とは、二つのプロトンがそれぞれ水素結合に沿って移動するダブルプロトントランスファーである。この運動は図1に示すような非対称ダブルミニマムポテンシャルによって束縛されている。このダブルプロトントランスファーの速さ  $\tau^{-1}$  の温度依存性は、いろいろなカルボン酸結晶についてプロトンNMRのスピン格子緩和時間 ((5)式 で表わされる  $T_1$ ) を測定することによって決定されている。カルボン酸結晶のプロトンの  $T_1$  の温度依存性や測定周波数 (ラーモア周波数) 依存性は、古典的な運動から期待される挙動とは大きく異なっている。これがまさにプロトントンネリングによることが Skinner と Trommsdorff によって示された。彼らのモデルを簡単に述べると次のようになる。

図1に示している  $a$ ,  $b$  二つの状態のエネルギー差  $A$  がゼロでしかもポテンシャル障壁がさほど大きくない時、この二量体はもはや  $a$ ,  $b$  といった局在化した波動関数では表すことができず、非局在化した二つの状態 1, 2 で表されるようになる。この非局在化した状態には  $a$ ,  $b$  二つの状態が等確率で含まれる。この 1, 2 という二つの状態間のエネルギー分裂の大きさ ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) は元々の局在状態  $a$ ,  $b$  を表す二つの波動関数がポテンシャル障壁をしみだして重なりあうその重なりで決まる。これがいわゆるトンネル分裂エネルギー  $J$  である。一方  $a$ ,  $b$  二つの状態間のエネルギー差  $A$  がゼロでないとき、非局在化した 1, 2 の状態間のエネルギー分裂の大きさは  $\Delta E = \sqrt{A^2 + J^2}$  で表される。この時エネルギーの低い 1 という状態には  $a$  状態がより多く含まれ、エネルギーの高い 2 という状態には  $b$  状態がより多く含まれる。 $a$ ,  $b$  二つの状態間にはもともと  $A$  というエネルギー差があるため、このトンネリングはフォノン (格子系) との間で、このエネルギーをやりとりしなければ起こらない。このためこのトンネリングは Phonon assisted tunneling と呼ばれている。基底状態だけが熱分布しているような低温でのトンネリングの速さ ( $\tau_L^{-1}$ ) は、

$$\tau_L^{-1} = k_0 \coth(\hbar\omega_{21} / 2k_B T)$$

where

$$k_0 = (3\pi/2)p^2 (J / \hbar\omega_D)^2 \omega_{21}$$
(13)

で表される。ここで  $\omega_D$  はこの結晶のデバイ周波数、 $\omega_{21} = \Delta E$ 、 $p$  はプロトントランスファーとフォノンとのカップリングの強さを表すパラメータである。このトンネリングの速さはフォノンの占有数の温度依存性に応じて温度変化するが、十分低温 ( $k_B T \ll \Delta E$ ) では一定の値  $k_0$  に近づく。

一方、温度が高くなると熱励起過程も重要となるので、これは近似的に

$$\begin{aligned}\tau_H^{-1} &= k_{ab} + k_{ba}, \\ \text{where} \\ k_{ab} &= k'_0 \exp(-V / k_B T), \\ k_{ab} / k_{ba} &= \exp(-\Delta E / k_B T)\end{aligned}\tag{14}$$

という熱活性化過程で表す。全温度領域では(13)式と(14)式の和で近似する。

$$\tau^{-1} = \tau_L^{-1} + \tau_H^{-1}\tag{15}$$

となる。

水素結合距離 (O...O距離) が、2.6 Å 位の多くのカルボン酸二量体については、低温極限でのトンネリングの速さは、 $k_0 = 10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  程度と求まっている。水素結合を重水素化した結晶の重水素原子のトンネリングの速さはこれより二桁程度小さくなる。

また、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  は結晶中で一本の水素結合で結ばれた  $(\text{SO}_4)\text{H}(\text{SO}_4)$  という二量体構造が存在するが、この水素結合距離 (O...O距離) は 2.485 Å とかなり短いにもかかわらず、低温極限でのプロトントンネリングの速さは、 $k_0 = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  とカルボン酸二量体とほとんど変わらない。これは、水素結合中のプロトントンネリングとイオンの骨格を作る重原子やフォノンとのカップリングが大きな寄与を持つことの現れとも思われる。

また X線結晶構造解析からは  $(\text{SO}_4)\text{H}(\text{SO}_4)$  二量体の中心に反転対称心があり、水素結合は対称であるように見えるが、RbのNMRスペクトルはこの反転対称がないことを示しており、水素結合は局所的には非対称である。これは、(7)式で示される核四極子相互作用を利用して結晶の局所構造を調べた例であるが、講義ではこのようなNMRスペクトルによる、局所構造の研究例についてもふれる。

## 5. 新規なH/D混合効果

結晶における、安息香酸二量体のHHペアとしての運動の速さに比べ、この重水素化物のDDペアとしての運動はこれよりも全体的に遅くなり、またHDペアとしての運動はこの両者の中間にすることがNMRの測定からわかっている。またHDペアの中のHとDとはNMRのタイムスケール

( $\sim 10^{-8}$  s) でみる限り連動して動いているように見えることもわかっている。ここではこのHDペアとしての運動に注目する。新規な重水素混合効果とは図2に示すように一つのHDペアに注目したとき、この周りがすべてHHペアを含む水素結合で囲まれているか、あるいはDDペアで囲まれているかによって、今注目しているHDペアの移動速度がかなり異なってくるという現象である。実験結果は図2bのようにHHペアばかりの中にあるHDペアは速く動き、DDペアに囲まれているHDペア(図2a)は移動速度が遅くなる。ここでは水素結合を部分的に重水素化した安息香酸結晶中のHDペアの運動についての我々の実験結果を中心に述べるが、よく似た現象は水素結合以外の系でも見られ、単に水素結合だけに特有の問題ではなく広くプロトンそのものの集団としての性質に由来する様にも思われる。

NMRではHとDの共鳴周波数が異なるため図2aに示す試料についてH-NMRを測定することによって、DDペアに囲まれたHDペアの運動だけを取り出して調べることができる。一方、図2bで示すHHペアに囲まれたHDペアの運動はD-NMRで調べることができる。図3は150Kと200Kにおける部分重水素化した安息香酸結晶中のHDペアの運動の速さ( $\tau^{-1}$ )のD分率依存性を示している。150K、200Kという温度領域は主として熱励起過程を通してHDペアが移動している温度領域である。水素結合中のD濃度を増やしていくと、HDペアの移動速度は連続的に小さくなっている。しかも、Dが50%くらいまではほとんど変化がないが、これ以上でHDペアの移動速度が急激に小さくなっていくことが大きな特徴である。実線は見やすくするために引いたものである。ここで気になるのは経験的に知られている Ubbelohde 効果もしくは幾何学

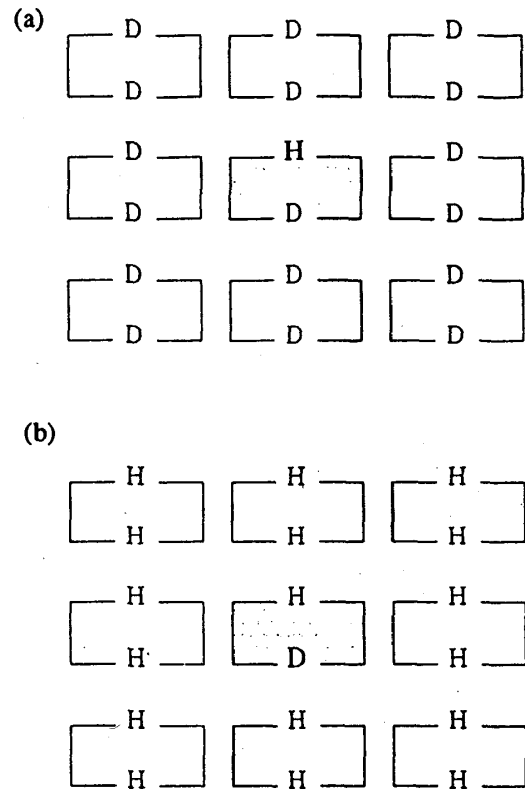


図2 安息香酸二量体の部分D化物の概念図。HとDは二量体の水素結合中のプロトンとデューテロンを表わす。a: DDペアに囲まれたHDペア。b: HHペアに囲まれたHDペア。

的同位体効果と呼ばれる現象である。それは結晶中でO-H...O型の水素結合を作る物質について水素結合中のHをDでおきかえると、特にO-H...O距離が2.50近傍となっている物質の場合に、OとOの間の距離が最大限1%程度長くなるという結晶学的実験結果である。安息香酸の水素化物の結晶ではO-H...O距離は2.6273(13)Åであり、幾何学的同位体効果が最も強く現れるO-H...O距離よりも長く、この効果はほとんど効かないと思われる。また図3で見ているのはいつもHDペアの移動速度であり、直接的には幾何学的同位体効果はない。変化しているのはこのまわりの環境である(図2)。このまわりのDDペアの水素結合距離が幾何学的同位体効果によって長くなっていて、このDDペアが作る結晶場が間接的にHDペアの水素結合距離を変化させるという可能性は、現段階では否定できないが、もしこの間接的効果が今問題にしているH/D混合効果の主たる原因であるとすれば、図3でD分率が50%以下のところでも明かな影響が現れてもよいと考えられる。しかし実験結果はDが50%以上になるまでHDペアの移動速度はほとんど変化しない。

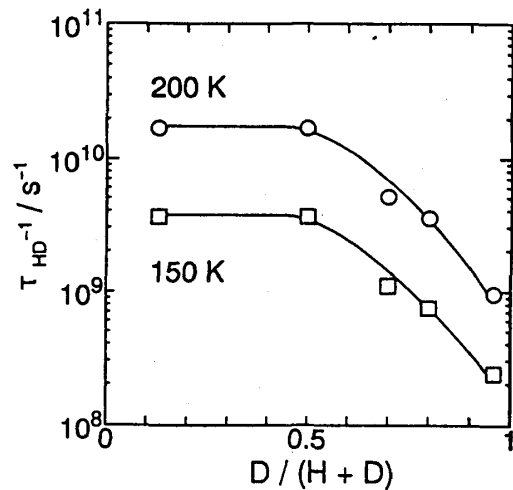


図3 水素結合を部分的にD化した安息香酸結晶におけるHDペアの移動速度のD分率依存性。D分率が50%以上でHDペアの移動速度は急激に遅くなる。

## 6. その他

カルボン酸二量体の場合は、図1に示しているように、二つの水素結合中の二つのプロトンは連動して移動する。これは一つの水素結合中を水素原子が移動する時、周りの電子系を大きく変化させ化学結合が切れ変わるという相互作用が極めて強いためである。カルボン酸二量体ではこのような相互作用は、ほぼ二つのカルボキシル基の中で閉じているが、さらに分子全体の電子系との相互作用が見えてくる物質もある。典型的な物質としては、プロトントランスファーによって結晶の色が変化するサリチリデンアニリン類がある(サーモクロミズム)。この分子中の二つのNHO水素結合はカルボン酸二量体とは違った意味で互いに影響を及ぼしながらプロトントランスファーを起こしている。

また、短い水素結合で結ばれた一次元水素結合鎖中の水素結合の局所構造が温度変化によって僅かに変わっていくことを、重水素化した水素結合のD-NMRスペクトル（核四極子相互作用に注目）により見ることができる。これについてもふれたい。

さらに、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{X}_{11}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) の構造相転移に伴うメチルアンモニウムイオンの環境の変化を $^{15}\text{N}$ のCP/MAS-NMRスペクトルで調べた結果や（化学シフトに注目）、 $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 結晶の相転移とSc-NMRスペクトル変化（核四極子相互作用に注目）などについてもふれたい。

またもし時間があれば、最近進めている、有機強磁性体結晶中でのプロトン上の電子スピン密度を求めることによって（フェルミコンタクトシフトに注目）、結晶中での有機ラジカル間の磁氣的相互作用経路を調べる研究例にもふれる。

## 参考文献

- /1/ C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Third Enlarged and Updated Edition, Springer Series in Solid-State Sciences 1, Springer-Verlag, 1989.
- /2/ 日本化学会編, "第4版 実験化学講座5 NMR" 丸善 (1991).
- /3/ 武田 定, 阿竹 徹, 固体物理 **28** (1993) 183-190.
- /4/ G.N. La Mar, W. DeW Horrocks, Jr., and R.H. Holm, "NMR of Paramagnetic Molecules", Academic Press, 1973.
- /5/ R.J. Kurland and B.R. McGarvey, J. Magn. Reson., **2** (1970) 286-301.
- /6/ 武田定, 日本結晶学会誌 **35** (1993) 369-380.
- /7/ 山田安定, 科学 **66** (1996) 20-28.