

< 序 >

固体重水素 NMR 法は、分子運動や局所構造の解析に非常に有効である。固体重水素の 1 次元広幅 NMR スペクトルからは $10^4 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ のタイムスケールの分子運動の情報を得ることができ、さまざまな物質の状態分析が行われてきた。しかし、1 次元広幅スペクトルでは 10^3 s^{-1} 以下の遅い分子運動の解析を行うことは困難である。そのような遅い運動の解析には固体重水素 2 次元交換 NMR 法が有効であり、他の測定法では解析が困難な $10^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の速さの運動の情報を与える。これまで固体重水素 2 次元交換 NMR 法によってガラス状態や高分子などのダイナミクスが解析されてきた。ただし、これまでの研究では単一の運動モードについての解析がほとんどで、異なったモードの分子運動が同時に起こった場合のスペクトル解析は行われていない。そこで本研究ではマルチモードの分子運動を仮定した重水素 2 次元交換 NMR スペクトルのシミュレーションプログラムを作成し、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ の分子運動の解析を行った。これまでの固体重水素 1 次元 NMR スペクトルの温度変化の測定から、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ の $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ には Fig.1 に示すように水分子の 180° フリップと $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の C_3 軸周りの再配向運動が起こることがわかっている。そこでシミュレーションプログラムを用いて、これらの運動が重水素の 2 次元交換 NMR スペクトルにどのように影響するかを調べ、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ の実測スペクトルの解析を行った。

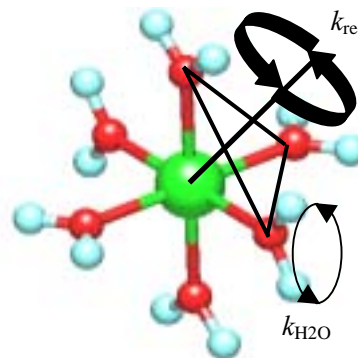


Fig.1 The motional mode of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

< 実験 >

試料は $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ を重水で再結晶することによって得た。 ^2H NMR スペクトルの測定は CMX-300 を用い、共鳴周波数 45.825 MHz で行った。2 次元交換 NMR スペクトルの測定には Fig.2 に示す 5 パルス系列を用いた。スペクトルの測定は 20 と 60 で行った。

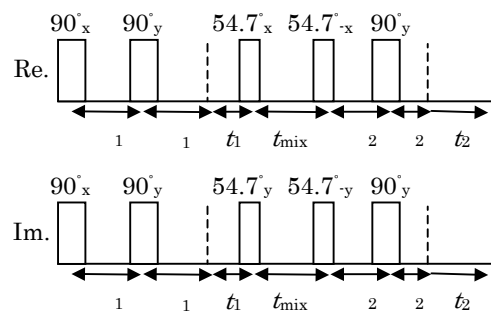


Fig.2 The five pulses sequence of the 2D exchange ^2H NMR in solids

< 結果と考察 >

Fig.3 に $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の運動として、水分子の 180° フリップのみを考慮してシミュレーションを行った結果を示す。シミュレーションは四極子結合定数 $e^2qQ/h = 225 \text{ kHz}$ 、非対称パラメータ $\eta = 0.01$ 、混合時間 $t_{\text{mix}} = 1 \text{ ms}$ として行った。(a)、(b)、(c)、(d) はそれぞれ水分子の速さが $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $5.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ の結果である。(a) には交差スペクトルは現れていない。(b) のように水分子の 180° フリップの速さが 10^2 s^{-1} のオーダーになるとわずかに交差スペクトルが現れた。 180° フリップの速さが 10^3 s^{-1} のオーダーでは(c) のように交差スペクトルに 2 つの楕円成分と周波数軸に平行な直線成分が顕著に現れた。さらに、徐々に 180° フリ

ップの速さを速くしていくと交差スペクトルが減少し、対角成分の線形にも変化が見られた。(d)のように水分子の速さが $k_{\text{H}_2\text{O}} > 10^5 \text{ s}^{-1}$ の領域では対角成分の線形は大きく変化し、交差スペクトルは全く現れなかった。

Fig.3 の結果から $t_{\text{mix}} = 1.0 \text{ ms}$ のときは $10^2 \text{ s}^{-1} \leq k_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$ で交差スペクトルが現れており、分子運動の速さが $(1/t_{\text{mix}}) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \leq k \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$ の領域で分子運動の速さやモードに応じた交差スペクトルが現れると考えられる。

Fig.4 に 60 で $t_{\text{mix}} = 10 \text{ ms}$ における実測スペクトルとそれに対するシミュレーションスペクトルを示す。対角成分の線形より水分子の 180° フリップが非常に速く起こっていることがわかる。また $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の 3 回軸周りの再配向運動による交差スペクトルが現れている。交差スペクトルには 1 つの楕円成分と直線成分が現れた。直線成分は対角スペクトルの中心から周波数軸に平行にのびている。このように、実測スペクトルの交差スペクトルの線形は水分子の 180° フリップだけが起こったときとは大きく異なる。スペクトルのシミュレーションは $e^2qQ/h = 225 \text{ kHz}$, $\eta = 0.01$ 、水分子の 180° フリップの速さを $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の 3 回軸周りの再配向運動の速さを $k_{\text{re}} = 3.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ として行った。実測スペクトルとシミュレーションスペクトルには対角スペクトル、交差スペクトルともによい一致が見られた。

また、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の再配向運動のみが起こった場合や、水分子の 180° フリップと再配向運動が同時に交差スペクトルに影響するような速度領域での 2 次元交換 NMR スペクトル線形の変化と解析についても考察した。

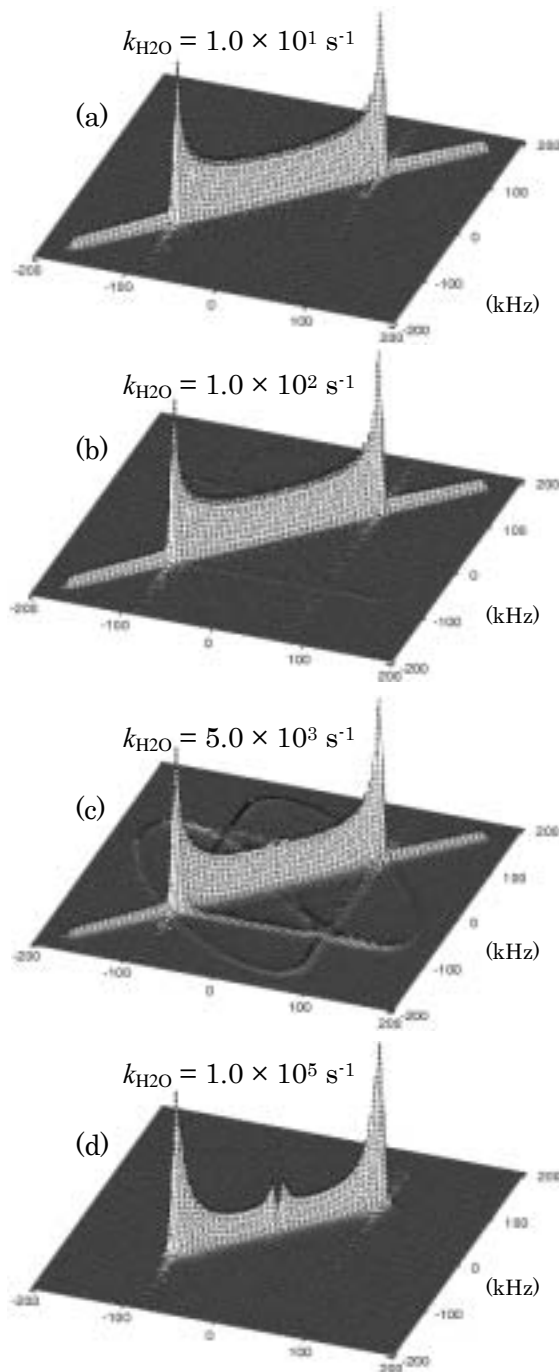


Fig.3 The simulated 2D exchange NMR spectra considering the 180° flip of the water

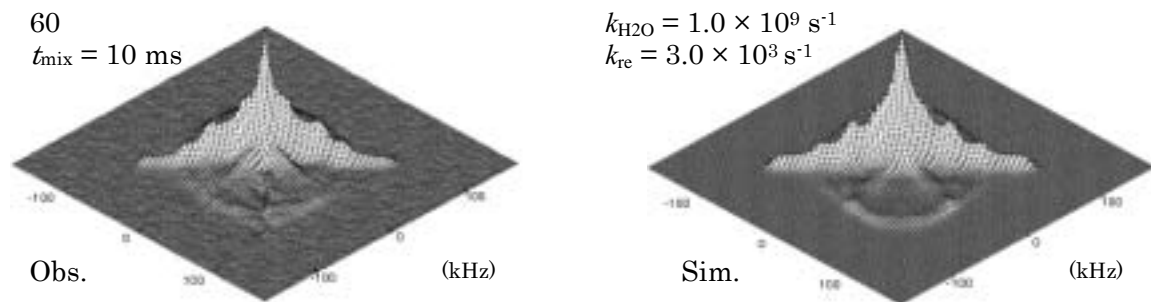


Fig.4 The observed and simulated spectra, respectively