

プロトンNMRによる $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 磁気秩序相でのプロトン位置の決定

浜崎 達一

1. 序

結晶水を持つ化合物の水素の位置は、水素結合と化合物の物性との関連という観点から、古くから興味を持たれてきた。水素結合と磁性の関連としては $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の水素を重水素と置き換えると、磁気構造が変わるということから、水素結合を通しての交換相互作用の存在が言われているが¹⁾、むしろ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は例外で一般には磁性には水素結合の影響はないと思われる。

結晶中の原子の位置を決める測定手段としてはX線回折がよく使われるが、水素は原子番号が小さいためにX線回折を起こしにくいことから、X線を使って水素の位置を決定することには困難がつきまとった。多くは、水素の位置は中性子回折やプロトン核磁気共鳴(NMR)により決められてきている。プロトンNMRは比較的簡単な装置で観測できることから、水素の位置を決めるに当たって有力な手段となり、特に有機化合物ではその威力を十分発揮するに至っている。

本論文は結晶水を持つ反強磁性化合物である $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水素位置を、反強磁性相において、プロトンNMRにより求める方法と実験結果について報告する。プロトンNMRによる水素位置の決定は常磁性状態で多く報告されているが、低温の磁気秩序状態における水素位置をNMRで決定した報告は少ない。

2. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の物性

2-1 結晶構造

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ²⁾と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³⁾の結晶構造はいずれもmonoclinicである。室温での格子定数はいずれもMizunoにより決定されている。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水素位置はEl Saffarが常磁性状態で、プロトンNMRにより⁴⁾、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水素位置はKleinbergが中性子回折により室温ならびに液体ヘリウム温度で決定している⁵⁾。図1に結晶構造と水素結合の様子を示す。CoあるいはNiの金属イオンを中心にして4つの水分子と2つの塩素が取り囲み、八面体を作っている。残りの2つの水分子は、*ac*面内でこ

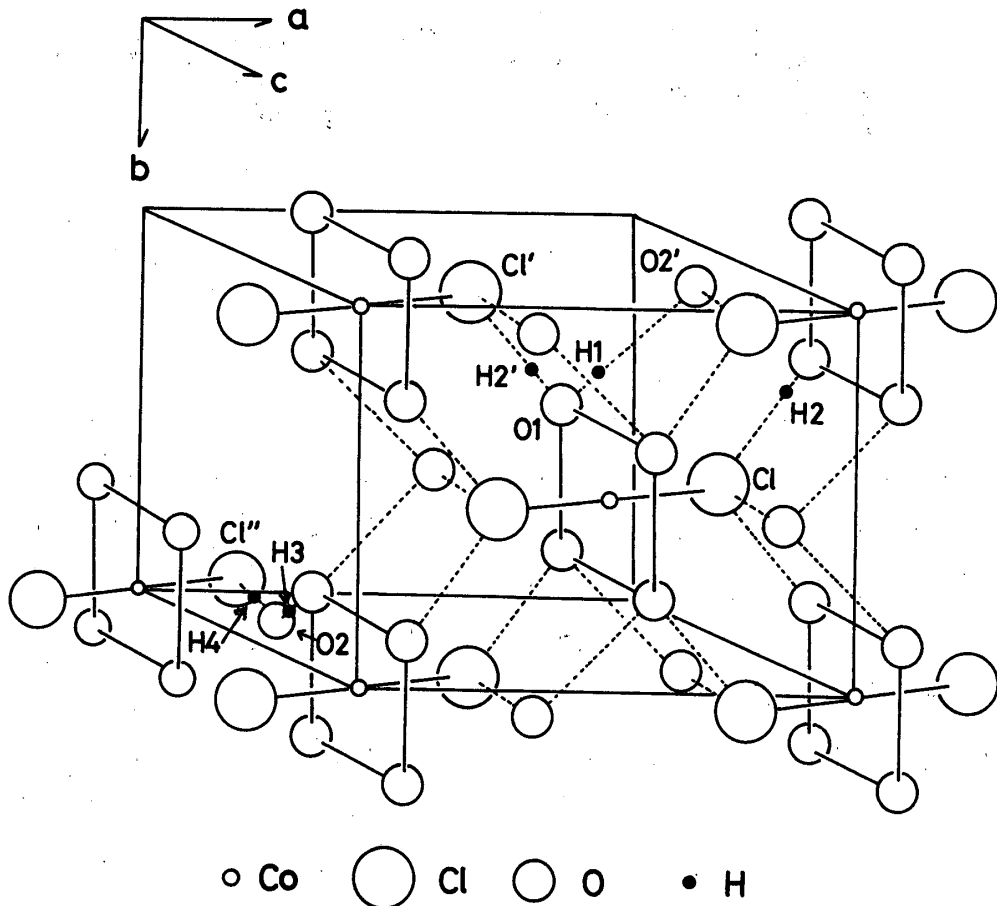


図1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造と水素結合

これらの八面体との間に位置する。八面体グループの水分子は、水分子の酸素をO1とすると、 $\text{Cl}' \cdots \text{H}_2' - \text{O}_1 - \text{H}_1 \cdots \text{O}_2'$ という形で ab 面内で隣接する八面体グループの塩素 Cl' ならびに ac 面内にある水分子の酸素 O_2' と水素結合している。一方 ac 面内の水分子はその酸素を O_2 とすると $\text{Cl}'' \cdots \text{H}_4 - \text{O}_2 - \text{H}_3 \cdots \text{O}_1$ という形で八面体グループの塩素 Cl'' と酸素 O_1 と水素結合している。表1に格子定数、塩素、酸素および水素の原子座標をまとめておく。

表1-1 格子定数

	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	室温	室温	4.2K
a_0 (Å)	10.34	10.23	10.20
b_0 (Å)	7.06	7.05	*
c_0 (Å)	6.67	6.57	6.50
β	122°20'	122°10'	122°32'
測定方法	X線	X線	中性子

表 1-2-a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の原子座標

原子	x	y	z	測定方法
Cl	0.277	0	0.173	X線 (室温)
O1	0.030	0.214	0.253	
O2	0.279	0	0.703	
H1	0.128	0.266	0.286	プロトンNMR (77K)
H2	0.454	0.197	0.222	
H3	0.190	0	0.548	
H4	0.271	0	0.834	

表 1-2-b $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の原子座標

原子	x	y	z	測定方法	
Cl	0.273	0	0.170	上段はX線 (室温) 中段, 下段は中性子 (室温, 4.2K)	
	0.270	*	0.167		
	0.272	*	0.170		
O1	0.030	0.207	0.253		
	0.030	0.205	0.247		
	0.032	*	0.253		
O2	0.286	0	0.697		
	0.282	*	0.700		
	0.282	*	0.700		
H1	0.100	0.299	0.269		中性子 (上段は室温, 下段は4.2K)
	0.107	*	0.280		
H2	0.444	0.232	0.225		
	0.441	*	0.227		
H3	0.181	0	0.549		
	0.184	0	0.549		
H4	0.260	0	0.839		
	0.261	0	0.828		

*はデータなし

2-2 磁気構造

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はともに反強磁性体で、ネール点は 2.29K, 5.34K である。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造はSpenceらがプロトンNMRにより⁶⁾, Kleinbergが中性子回折により決定している⁷⁾。スピンの向きは c 軸に平行で, a 軸方向には強磁性的, b, c 軸方向には反強磁性的に配列している。磁気空間群は C_2/c である。(図 2 参照)
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造は同じくSpenceらがプロトンNMRにより⁶⁾, Kleinbergが中

性子回折により決定している⁸⁾。スピンは ac 面内で a 軸から約 7° 傾いた a'' 軸に平行で、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同じように a 軸方向には強磁性的、 b 、 c 軸方向には反強磁性的に配列している。磁気空間群は I_2/c である。磁性を表 2 にまとめておく。

3. 実験

3-1 試料の作成

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の単結晶は市販の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の試薬 (特級) を蒸留水に溶かし、 35°C で水をゆっくり蒸発させてつくった。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は約 2 週間、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は約 4 週間かけて単結晶を育成した。得られた単結晶は大きなものでは $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が約 $15 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が約 $10 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ であっ

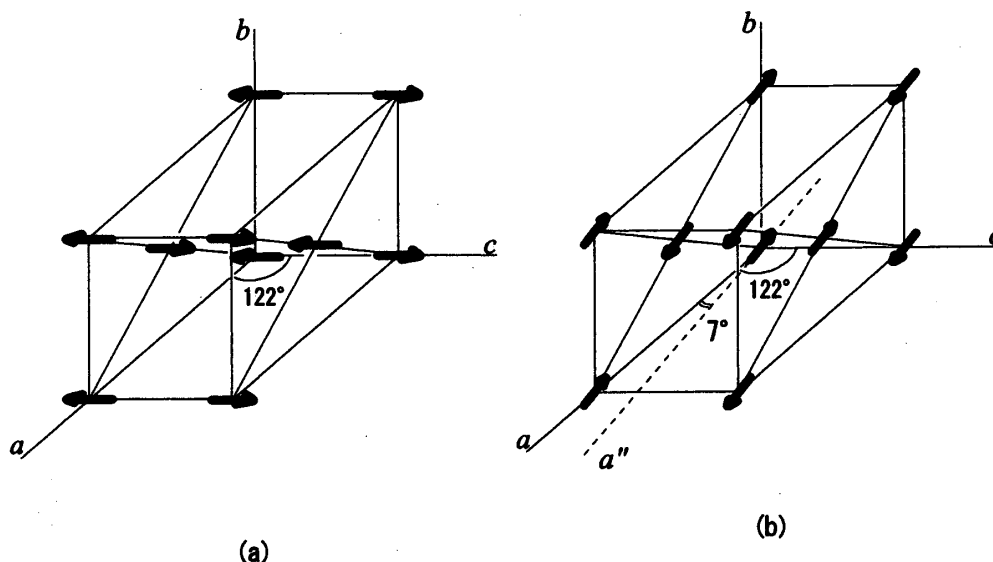


図 2 (a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と (b) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造、Ni のスピンは ac 面内で a 軸から 7° 傾いた a'' 軸を向く。

表 2 磁気構造

	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
T_N	2.29K	5.34K
容易軸	c 軸	a'' 軸
スピン値	1/2	1
スピンの型	Heisenberg	Heisenberg
g 値	$g^z=5.0, g^y=4.8, g^x=2.8$	$g^x=g^y=g^z=2.2$

注 結晶の c 軸を z 軸、 b 軸を y 軸、 b 軸と c 軸に垂直な軸を x 軸としている。

た。NMRの実験には $8 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 程度の大きさのものを使った。

3-2 NMRの実験

プロトンNMRはスピネコー法により観測した。高周波磁場の周波数を 15MHz に保ち、結晶の c 軸にほぼ垂直に磁場をかけ、共鳴を観測した。共鳴磁場は電磁石のポールピースに取付けたホール素子のホール電圧で読み取った。磁場の回転はクライオスタットと一緒に結晶を磁場中で回転させることで行った。試料は液体ヘリウム中に浸し、ヘリウムガスをポンピングして 1.4K の温度まで下げ、NMRの実験を行った。

4. 解析と結果

4-1 NMRデータの解析

磁気秩序状態にある物質に、外部磁場をかけると、物質中の水素の原子核（プロトン）の位置には外部磁場 \mathbf{H} と、プロトンの周りにおける磁性スピンの作りだす双極子磁場 \mathbf{H}_d とのベクトル和で表される磁場が生じる。プロトンの磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}$ とすると、ハミルトニアン \mathcal{H} は

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{H}_d) \\ &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{H}_d)\end{aligned}$$

となる。ここで、 γ は磁気回転比、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 \mathbf{I} は原子核の角運動量である。核磁気共鳴角周波数 ω は

$$\begin{aligned}\omega &= \gamma \sqrt{(\mathbf{H} + \mathbf{H}_d)^2} \\ &= \gamma \sqrt{H^2 + H_d^2 + 2\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_d}\end{aligned}$$

となる。この関係より外部磁場 \mathbf{H} と共鳴周波数を測定すれば、双極子磁場 \mathbf{H}_d を求めることができる。

実験では周波数を一定に保った高周波磁場を単結晶に照射し、高周波磁場と垂直に外部磁場をかけた。外部磁場を単結晶のある軸のまわりに回転させ、回転角に対する核磁気共鳴がおこる磁場を測定した。結晶の c 軸を z 軸、 b 軸を y 軸にとり、 y 軸と z 軸に垂直な軸を x 軸 (a^* 軸) とした。双極子磁場の x , y , z 成分を H_d^x , H_d^y , H_d^z とする。外部磁場は z' 軸に垂直にかけて z' 軸のまわりを回転させるとし、この座標系の軸を x' , y' , z' 軸とする。 xyz 系と $x'y'z'$ 系の座標変換をオイラー角 ϕ , θ , ψ で表す。(図3参照) 外部磁場の回転角を x' 軸から測り α とすると、

$$\begin{aligned}\frac{\omega^2}{\gamma^2} &= H^2 + H_d^2 + 2\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_d \\ &= H^2 + H_d^2 + 2HH_d^{\phi\psi\alpha}\end{aligned}$$

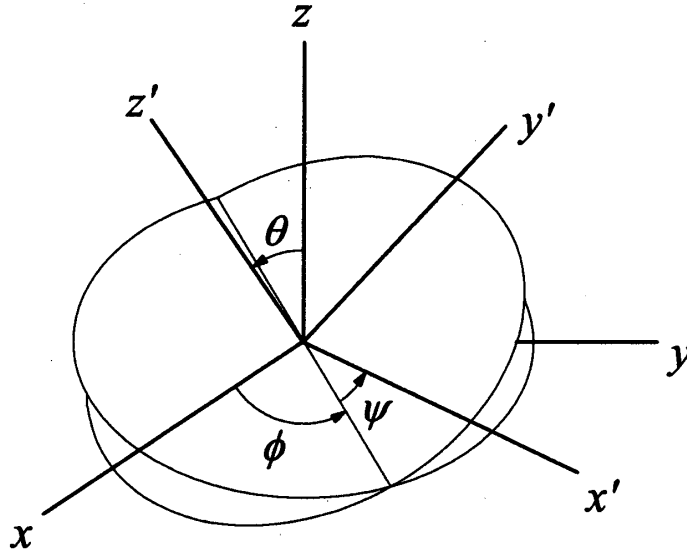


図3 オイラー角。

ただし,

$$H_d^{xyz} = H_d^x (A_{11} \cos \alpha + A_{21} \sin \alpha) + H_d^y (A_{12} \cos \alpha + A_{22} \sin \alpha) + H_d^z (A_{13} \cos \alpha + A_{23} \sin \alpha)$$

$$A_{11} = \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi$$

$$A_{12} = \sin \phi \cos \psi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi$$

$$A_{13} = \sin \theta \sin \psi$$

$$A_{21} = \cos \phi \sin \psi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi$$

$$A_{22} = \sin \phi \sin \psi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi$$

$$A_{23} = \sin \theta \cos \psi$$

である。これから共鳴磁場は,

$$H = -H_d^{xyz} \pm \sqrt{(H_d^{xyz})^2 - (H_d^2 - \frac{\omega^2}{\gamma^2})}$$

となる。いま、 $\phi=0, \theta=0, \psi=0$ (磁場は結晶の z 軸に垂直にかけている場合に相当) とすると,

$$H_d^{xyz} = H_d^x \cos \alpha + H_d^y \sin \alpha$$

となる。共鳴磁場 H の磁場回転角度 α 依存の概念図を図4に示す。 $\alpha=0$ (磁場が x 軸に平行にかかっている場合) では、共鳴磁場は

$$H = -H_d^x \pm \sqrt{(H_d^x)^2 - (H_d^2 - \frac{\omega^2}{\gamma^2})}$$

となる。 $\alpha=\pi/2$ (磁場が y 軸に平行にかかっている場合) では,

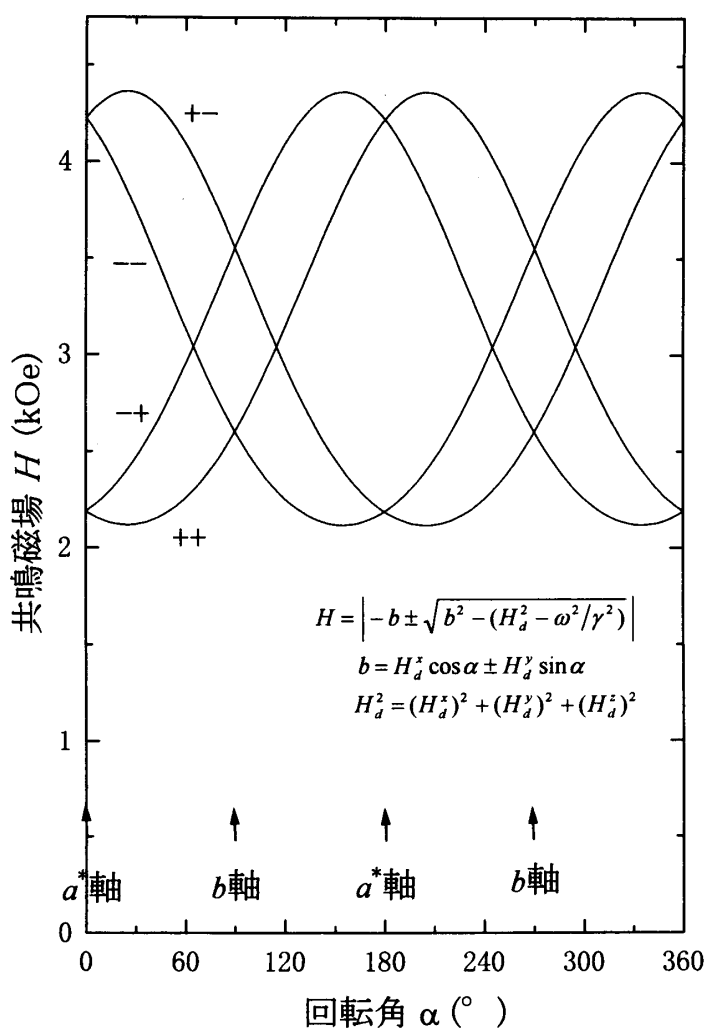


図4 c 軸に垂直に磁場を回転させたときの共鳴磁場の回転角度変化の概念図。図中の+-の記号は H_d^z と根号の前の+-の符号に対応する。

$$H = -H_d^y \pm \sqrt{(H_d^x)^2 - (H_d^z - \frac{\omega}{\gamma})^2}$$

となる。 x 軸（あるいは y 軸）に磁場をかけたときの2つの共鳴磁場の差から双極子磁場の x 成分（あるいは y 成分）を求めることができる。また、共鳴磁場が同じ値をとる角度 α_0 では、

$$H_d^x \cos \alpha_0 + H_d^y \sin \alpha_0 = 0$$

だから、共鳴磁場は、

$$H = \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma^2} - H_d^z^2}$$

となり、これから双極子磁場の大きさ H_d が求まる。この H_d と上述の x 、 y 成分とから z 成分が求まる。

4-2 プロトンNMRの結果

(1) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ には4つの独立な水素位置があり、磁場中では $4 \times 4 = 16$ のプロトンNMRの共鳴が観測されることが期待される。図5は共鳴周波数を15MHzに固定し、1.4Kの温度で磁場を c 軸に垂直にかけて回転させたときの磁場の回転角と共鳴磁場をプロットしたものである。4-1で述べた方法でそれぞれのプロトン位置での双極子磁場を計算することができる。サイト(3)と(4)は図から分かるように共鳴は2本にしか分離していない。これは双極子磁場の b 軸成分がゼロであることを意味している。このようにして双極子磁場を求める方法は計算は容易であるが、誤差が大きくなる恐れがある。最終的にはすべてのデータにbest fitするように値を調整した。図中の実線はそうにして求めた結果である。各サイトの双極子磁場の各成分を表3にまとめた。

(2) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ も $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同じ結晶構造を持つので、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同じ数の

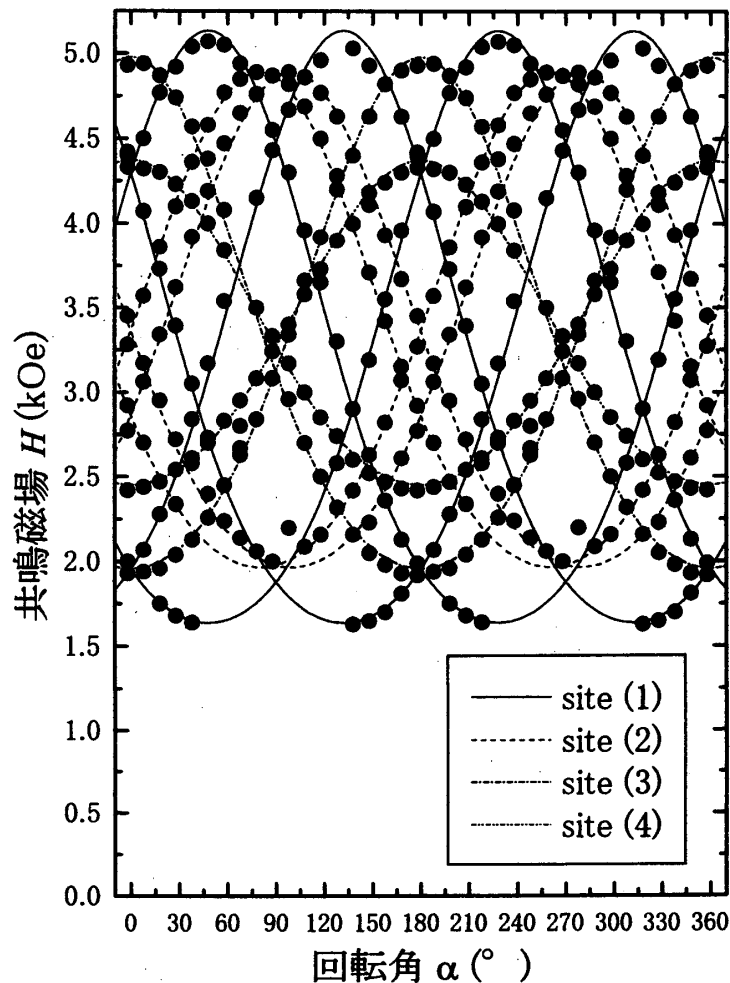


図5 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 単結晶のプロトンNMRの結果とbest-fitする計算曲線。磁場は c 軸に垂直に回っている。

表3 双極子磁場の実験と計算結果の比較 (単位: kOe)

		CoCl ₂ ·6H ₂ O			NiCl ₂ ·6H ₂ O		
		observed	El Saffar	this work	observed	Kleinberg	this work
サイト(1)	H _a ^x	1.17	1.709	1.167	1.03	1.177	1.023
	H _a ^y	1.30	1.724	1.299	0.48	0.283	0.477
	H _a ^z	0.96	0.748	0.793	1.47	1.265	1.463
	H _a	2.00	2.540	1.918	1.84	1.751	1.848
サイト(2)	H _a ^x	0.25	0.151	0.251	0.68	0.951	0.679
	H _a ^y	1.44	1.455	1.441	0.76	0.737	0.715
	H _a ^z	0.81	0.055	0.806	0.19	0.161	0.491
	H _a	1.67	1.464	1.670	1.08	1.214	1.102
サイト(3)	H _a ^x	1.51	1.718	1.511	0.59	0.660	0.588
	H _a ^y	0	0	0	0	0	0
	H _a ^z	0.61	1.132	0.248	1.15	1.203	1.148
	H _a	1.63	1.723	1.531	1.29	1.372	1.290
サイト(4)	H _a ^x	0.96	1.112	0.960	0.55	0.717	0.551
	H _a ^y	0	0	0	0	0	0
	H _a ^z	0.88	0.771	0.861	1.29	1.141	1.290
	H _a	1.30	1.354	1.290	1.40	1.348	1.403

プロトンNMRの共鳴が観測される。図6はCoCl₂·6H₂Oの場合と同じ測定条件で磁場の回転角に対する共鳴磁場をプロットしたものである。NiCl₂·6H₂Oの結晶面の成長の仕方はCoCl₂·6H₂Oと異なり、c軸が判別しにくいいため、外部磁場はc軸ではなくわずかにずれた軸に垂直にかかっている。実験結果の対称性から、 $\phi=0$, $\psi=0$ とし、軸がc軸より θ だけ傾いているとすると、共鳴磁場Hは、

$$H = -b \pm \sqrt{b^2 - a}$$

$$b = H_a^x \cos \alpha + H_a^y \sin \alpha \cos \theta + H_a^z \sin \alpha \sin \theta$$

$$a = H_a^2 - \frac{\omega^2}{\gamma^2}$$

となる。 α はx軸(ここではx'軸に一致)と磁場のなす角である。 $\alpha=0$ では、

$$b = H_a^x$$

$$H = -H_a^x \pm \sqrt{(H_a^x)^2 - a}$$

となり、NMRデータの高磁場側の共鳴磁場を H^+ 、低磁場側の共鳴磁場を H^- とすると、 H_a^x は、

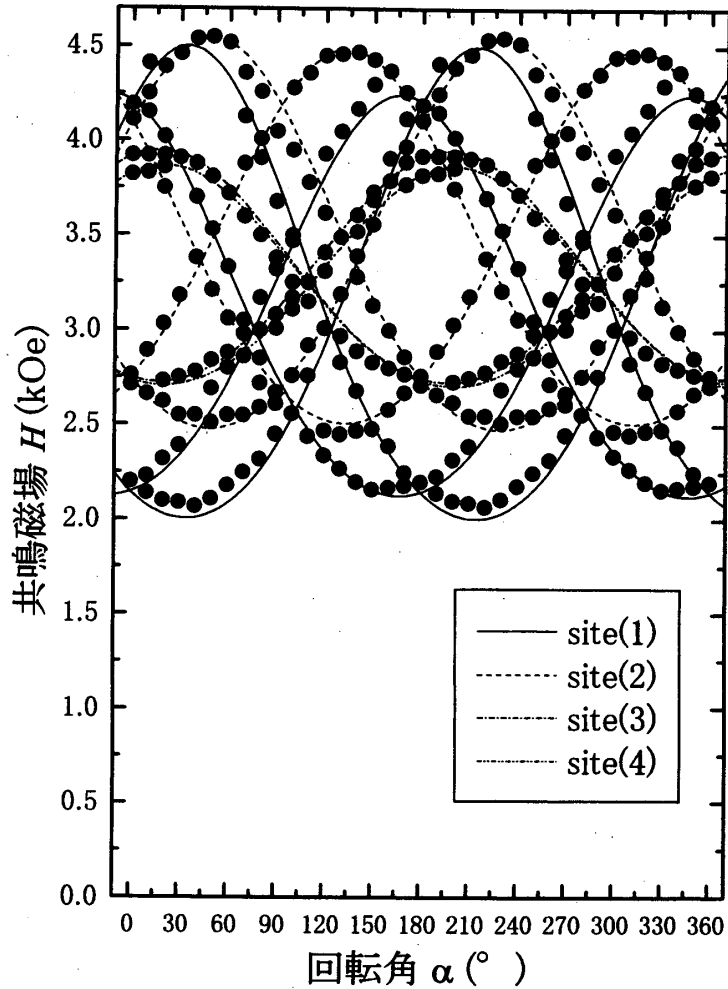


図6 NiCl₂·6H₂O 単結晶のプロトンNMRの結果とbest-fitする計算曲線。磁場はc軸より9°傾いた軸のまわりで回転しているとした。

$$H_a^2 = \frac{1}{2}(H^+ - H^-)$$

と求まる。 $\alpha = \pi/2$ では、

$$b = H_a^2 \cos \theta + H_a^2 \sin \theta$$

となる。 $\theta = 0$ (磁場が結晶のc軸に垂直に回っている) では $\alpha = \pi/2$ では共鳴磁場は2本に分離するが、軸がc軸より傾いていると双極子磁場のz成分が混ざり、4本に分離する。共鳴磁場が同じ値をとる角 α_0 では、

$$b = H_a^2 \cos \alpha_0 + H_a^2 \sin \alpha_0 \cos \theta + H_a^2 \sin \alpha_0 \sin \theta = 0$$

$$H = \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma^2} - H_a^2}$$

となる。これらの関係から軸の傾き角 θ と双極子磁場を求めることができる。傾き角は9°と求まった。最終的にはCoCl₂·6H₂Oの場合と同じように実験結果にbest-fitす

るように値を調整した。表3に結果をまとめておく。

4-3 プロトン位置に生じる双極子磁場

プロトンの位置に生成される双極子磁場を計算で求める。プロトンの周りにある磁性イオンは点磁気双極子モーメントであると仮定すると、プロトン位置に生成される双極子磁場は各磁性イオンが作りだす双極子磁場の重ね合わせになる。プロトンから見て i 番目の位置 \mathbf{r}_i にある磁気双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ がプロトンの位置に作る双極子磁場 \mathbf{H}_d は、

$$\mathbf{H}_d = \frac{1}{r_i^3} \left\{ \boldsymbol{\mu}_i - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right\}$$

となる。プロトンの周りにある各磁性イオンが作りだす双極子磁場を重ね合わせることにより、プロトン位置に生成される磁場が求まる。あるサイトのプロトンの原子座標を (x_H, y_H, z_H) とする。プロトンの周りにある多数の Co(Ni) イオンは2通りの位置をとり、その原子座標は (n_1, n_2, n_3) と $(n_1+1/2, n_2+1/2, n_3)$ で表される。 n_1, n_2, n_3 は任意の整数である。Co スピンの場合は位置 (n_1, n_2, n_3) では n_3 が偶数ならば $\mathbf{S}=(0, 0, 1/2)$, 奇数では $\mathbf{S}=(0, 0, -1/2)$, 位置 $(n_1+1/2, n_2+1/2, n_3)$ では n_3 が偶数のとき $\mathbf{S}=(0, 0, -1/2)$, 奇数のとき $\mathbf{S}=(0, 0, 1/2)$ である。Ni スピンの場合は位置 (n_1, n_2, n_3) では n_3 が偶数のときは $\mathbf{S}=(s, 0, c)$, 奇数では $\mathbf{S}=(-s, 0, -c)$, 位置 $(n_1+1/2, n_2+1/2, n_3)$ では n_3 が偶数のとき $\mathbf{S}=(-s, 0, -c)$, 奇数のとき $\mathbf{S}=(s, 0, c)$ である。ただし $s=\sin 115^\circ$, $c=\cos 115^\circ$ である。するとプロトン位置に生じる磁場は

$$\mathbf{H}_d = g\mu_B \left[\sum_{i=(n_1, n_2, n_3)} \frac{1}{r_i^3} \left\{ \mathbf{S}_i - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right\} + \sum_{j=(n_1+1/2, n_2, n_3)} \frac{1}{r_j^3} \left\{ \mathbf{S}_j - \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_j}{r_j^2} \right\} \right]$$

$$x_i = (n_1 - x_H) a_0 \sin \beta$$

$$y_i = (n_2 - y_H) b_0$$

$$z_i = (n_3 - z_H) c_0 + (n_1 - x_H) a_0 \cos \beta$$

$$x_j = (n_1 + 1/2 - x_H) a_0 \sin \beta$$

$$y_j = (n_2 - 1/2 - y_H) b_0$$

$$z_j = (n_3 - z_H) c_0 + (n_1 + 1/2 - x_H) a_0 \cos \beta$$

と書ける。ここで、 μ_B はボーア磁子、 g は g 因子、 a_0, b_0, c_0 は格子定数、 β は a 軸と c 軸のなす角である。このようにプロトンの位置に生じる磁場は格子定数、水素の原子座標、スピンの大きさおよび方向に依存する。

4-4 双極子磁場の数値計算

実際の計算ではプロトンの周りにはすべての磁性イオンにわたって和をとるわけにはいかない。双極子磁場の大きさは距離の3乗で減少するので、ある程度の距離まで和をとることで和が収束することが期待できる。まず、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について和の収束について見てみる。格子定数はMizunoによりえられた室温での値、水素の原子座標はEl Saffarによる値、磁気構造はSpence, Kleinbergら^{6,7)}によるものを採用し双極子磁場を計算することにする。図7は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のサイト(1)のプロトンの位置の双極子磁場の x, y, z 成分とその大きさが距離とともにいかに収束するかを示したものである。20 Åまで和をとると誤差は2%以下になることが分かる。次に、双極子磁場の格子定数依存を見るために、格子定数を1%程度変化させて双極子磁場の大きさを比べてみた。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合、室温と4.2Kでの格子定数の差が1%以内であることを考えると、格子定数の差による誤差を考えるには十分であろう。結果、サイトにより異なるが、1~3%の差が出たが、和をとる範囲を20 Åで打ち切ることで生じる

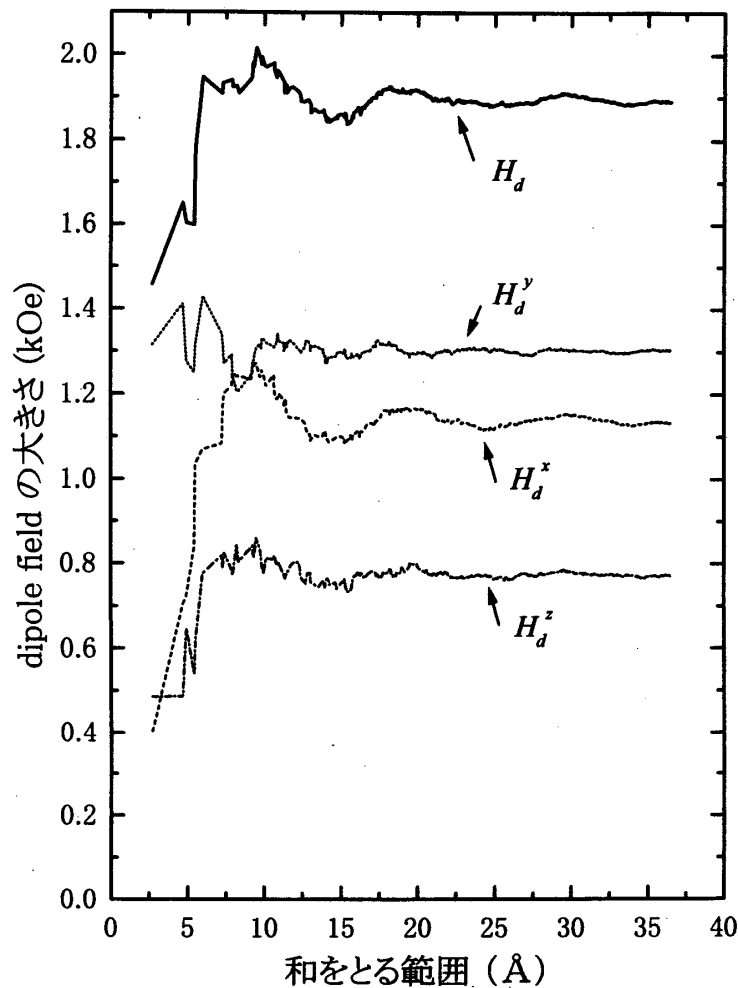


図7 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のサイト(1)の双極子磁場の和の収束の様子。

誤差と同じくらいであった。このことから双極子磁場の数値計算は和を取る範囲を 20 \AA 程度、格子定数は室温の値を採用しても誤差は2%程度に納まることが分かった。双極子磁場の数値計算はこの条件で行うことにした。

まずEl Saffarが常磁性域のNMRで決定した水素の原子座標を使って上記の方法で双極子磁場を計算した結果を表3に示すが、実験結果とは大きく異なっている。室温と4.2Kでの $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の中性子回折の結果によると、格子定数があまり変わらないのに比べ水素の原子座標はかなりずれている。(表1—2b参照)このようなことから、磁気構造と格子定数は既知とし、水素の位置を未知数として、実験結果にもっとも一致する位置を見つけることにした。このようにして求めた水素の原子座標を表4に、その位置を使って計算した双極子磁場を表3に示す。El SaffarあるいはKleinbergらの求めた水素位置を使って計算した双極子磁場に比べ実験結果と良く一致していることが分かる。

5. 議 論

水素結合の様子を知るために、金属イオンのグループに属する水分子の酸素O1、および金属イオンから離れた位置にある水分子の酸素O2とHとの距離、およびH-O-Hがなす角について求めたものを表5に示す。これらの結果はEl SaffarやKleinberg

表4 最適化後の水素の原子座標

		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
		El Saffar	this work	Kleinberg	this work
H1	<i>x</i>	0.128	0.082	0.100	0.133
	<i>y</i>	0.266	0.330	0.299	0.308
	<i>z</i>	0.286	0.247	0.269	0.285
H2	<i>x</i>	0.454	0.441	0.444	0.395
	<i>y</i>	0.197	0.278	0.232	0.242
	<i>z</i>	0.222	0.293	0.225	0.200
H3	<i>x</i>	0.190	0.152	0.181	0.167
	<i>y</i>	0	0	0	0
	<i>z</i>	0.548	0.546	0.549	0.595
H4	<i>x</i>	0.271	0.342	0.260	0.213
	<i>y</i>	0	0	0	0
	<i>z</i>	0.834	0.881	0.839	0.740

表5 酸素Oと水素Hの距離およびH-O-Hのなす角

	CoCl ₂ ·6H ₂ O		NiCl ₂ ·6H ₂ O	
	El Saffar	this work	Kleinberg	this work
O1-H1(Å)	0.99	0.99	0.94	1.19
O1-H2'(Å)	0.94	1.08	0.94	1.30
H1-O1-H2'	116°	121°	104°	126°
O2-H3(Å)	0.95	1.16	0.96	1.00
O2-H4(Å)	0.92	1.00	1.07	0.87
H3-O2-H4	120°	140°	107°	51°

H2とH2'の原子座標の関係は $H2(x, y, z) \rightarrow H2'(x-0.5, 0.5-y, z)$

らの結果と定性的には一致している。ところが、自由な水分子は酸素と水素の距離は0.957 Åであり、酸素をはさんで2つの水素原子がなす角は104.5°であることを考えると、得られた結果の酸素と水素間の距離は全体的に大きめになっている。H-O-Hがなす角は、H3-O2-H4に関しては違いが目立つ。NMRの実験では双極子磁場のz成分を直接測定していないこと、H3, H4では双極子磁場のy成分がゼロであることから、z成分に生じる誤差が大きく影響し、H3, H4の位置の誤差につながったのではないかと思われる。

CoCl₂·6H₂Oについて、水素結合の空間的配置を見るために、ac面に投影したものを図8(a)に示す。それぞれの水素は水素結合する塩素あるいは酸素の方向を向いているが、El Saffarの結果とは多少向きが異なっている。特に水素H4についてはかなり方向が異なっている。図8(b)はO1の水分子について酸素と水素が作る面について投影した配置を示す。H1はわれわれの結果が水素結合をする酸素O2'に向いているのに対し、El Saffarの結果は多少ずれている。一方H2'は逆の傾向になっている。これらの違いはいまのところ不明である。

プロトン位置に生成される双極子磁場は、磁気イオンは点磁気双極子として計算して求めたが、磁気イオンのスピン密度分布が水素原子側に移動する⁹⁾効果を考慮しなかった。この効果を一般に論じるのは難しいが、影響している可能性もある。

6. 結 論

磁気構造と格子定数が既知として磁気秩序状態における水素原子の位置をプロトンNMRを解析して決定することができた。実験で求めた双極子磁場をかなりの精度で再現することができたが、得られた水素原子の位置は、中性子回折や常磁性状態での

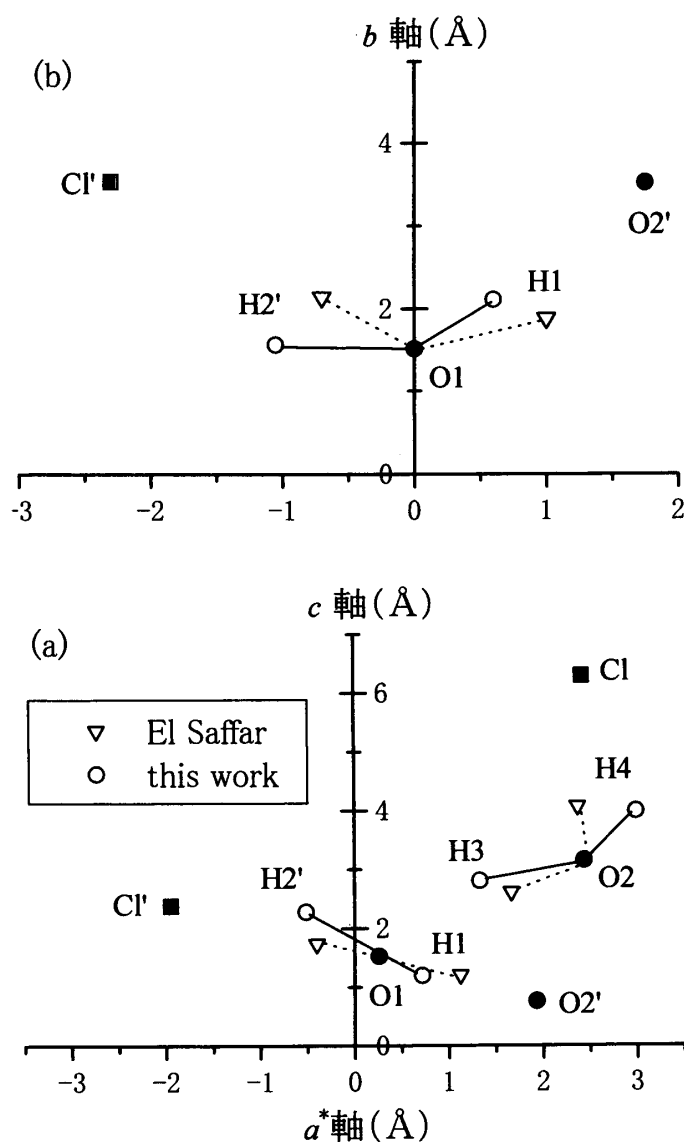


図8 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水素結合の様子。(a)は ac 面に投影したもの、(b)は O1 の水分子が作る面に投影したもの。

プロトンNMRで求められている結果と詳細な点で異なるところがあった。わずかな水素の位置の変化で双極子磁場は大きく変わるので、実験から双極子磁場を求めるときには誤差に十分注意を払う必要がある。

参考文献

- 1) H. Benoit, W. Ghindalia, J. P. Legrand and J. P. Renard: J. Phys. (Paris) **32** (1971) C1-1151.
- 2) J. Mizuno: J. Phys. Soc. Jpn. **15** (1960) 1412.
- 3) J. Mizuno: J. Phys. Soc. Jpn. **16** (1961) 1574.
- 4) Z. M. El Saffar: J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) 1844.

- 5) R. Kleinberg: J. Chem. Phys. **50** (1969) 4690.
- 6) R. D. Spence, P. Middents, Z. El Saffar and R. Kleinberg: J. Appl. Phys. **35** (1964) 854.
- 7) R. Kleinberg: J. Chem. Phys. **53** (1970)2660.
- 8) R. Kleinberg: J. Appl. Phys. **38** (1967) 1453.
- 9) R. D. Spence and K. V. S. Rama Rao: J. Chem. Phys. **52** (1970) 2740.