

H₂O の NMR の話 –NMR Story of H₂O –

2023/8/30 早水紀久子

H₂O は最も身近にある液体で ¹H NMR 測定のスタートとして使われる。重要な物質であるために NMR の黎明期から多くの研究が行われデータが蓄積されている。集積された多くのデータの精度、信頼性、妥当性を検証する論文も発表されている。今後も多様な研究が行われ、示唆に満ちた論文が発表されるであろう。

H₂O は NMR で繰り返し測定されているが、実際に 30°C の信頼できる基本的なデータを探すのは意外に難しい。化学シフト値 (TMS 基準、室温では 4.7 ppm 付近、温度が上昇すると高磁場方向にシフト)、線幅 (磁場の均一性に依存する、半値幅で 1 Hz 以下)、T₁、T₂、拡散係数、粘度などのである。H₂O の純度に関する議論も同様に難しい。ここでは著者自身が興味を持って測定した未発表のデータ等を含めて現在 NMR で H₂O を研究するのに有効であろう話を述べる。

NMR における緩和時間 (T₁, T₂) の議論は長い歴史があり、理論的にも実験的にも多岐の議論が行われているが、スタートは BPP 式 (Bloembergen, Purcell and Pound) とする。今回調べたら 1948 年の論文 “Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Absorption” [1] は 37 ページに及ぶ論文で、緩和時間について基本的な記述がなされている。実験を解析する上で使いやすい式としては、1996 年に発行された Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance の D. D. Traficant, “In Relaxation” [2] を参照する。

BPP (Bloembergen-Purcell-Pound) 式が NMR の緩和時間 (T₁, T₂) の解析に最も重要である。観測共鳴周波数 ν_0 (角周波数 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) において、核が格子 (分子運動、回転運動、並進運動など) と相互作用をして緩和する時のスピン-格子緩和時間 T₁ の相関時間を τ_c とする。スピン-格子緩和時間 T₁ は (1) 式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (1)$$

C は緩和機構に基づいて多様な式が与えられている。

液体では多くの場合、NMR を測定する角周波数 ω_0 に対して相関時間 τ_c は短くなる (運動が速い) ので $\omega_0 \tau_c \ll 1$ が成立する。これは Extreme Narrowing Condition といわれ、H₂O を含む多くの液体がこの条件を満たしている。(1) 式において $\omega_0^2 \tau_c^2$ 項が小さくなると、 $1/T_1 \propto \tau_c$ となる。分子運動が速くなり相関時間 τ_c が短くなると T₁ は長くなる。一般に温度が上がれば T₁ は長くなる。一方固体の場合は緩和に寄与する分子運動が遅いため τ_c は長い。T₁ \propto τ_c になるので、温度低下とともに T₁ は長くなる。 $\omega_0 \tau_c \approx 1$ (厳密には $\omega_0 \tau_c = 0.616$) の時に (1) 式の T₁ は極小値 (T_{1min}) になる。

1. H₂O の T₁

H₂O の T₁ を考える時に、分子内に存在する H、H の双極子相互作用による緩和機構を考える。

この時、(1)式におけるCは

$$C = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 \sum_j \frac{1}{r_j^6} \quad (2)$$

で与えられている。 γ は ^1H の磁気回転比、 \hbar は換算プランク定数、 r は双極子を形成するH、H間距離である。 H_2O 分子ではOHの結合距離(95.8pm)とHOHの角度(104.5°)から計算したH-H間距離は $1.51 \text{ \AA} = 151 \text{ pm} = 151 \times 10^{-12} \text{ m} = 1.51 \times 10^{-8} \text{ cm}$ となる。NMRの緩和理論ではH-H双極子(dipole)は外部磁場方向に対して等方的な運動をする。ここで(2)式に基づいてCの値を計算してみよう。まずはCGS(cm, g, s, gauss)単位系で計算する。

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg s}$$

$$\gamma_{\text{H}} = 2.6752 \times 10^4 \text{ gauss}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$r = 1.51 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$C = \frac{3}{10} \times (2.6752 \times 10^4)^4 \times (1.054 \times 10^{-27})^2 \times \left(\frac{1}{1.51 \times 10^{-8}} \right)^6$$

$$= 0.3 \times (51.22 \times 10^{16}) \times (1.1109 \times 10^{-54}) \times (0.084 \times 10^{48}) = 1.4_3 \times 10^{10} [\text{s}^{-2}]$$

次に国際単位系(SI単位系、m, kg, s, tesla)を用いる。

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\gamma_{\text{H}} = 2.6752 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$r = 1.51 \times 10^{-10} \text{ m}$$

単純に理論式に代入して計算すると $C = 1.4_3 \times 10^{24} [\text{s}^{-2}]$ になり桁があわない(10^{14})。CGS-ガウス単位系をSI単位系に変換する時に、明確な1:1の対応が取れていないことが知られている。BPP式においてエネルギー項と磁気回転比が共存する場合はCGS-Gauss単位系が正しい値を与える。

ここで計算した値は H_2O が孤立して(真空中)いる分子内のH、Hの双極子だけを計算したもので、隣り合った H_2O 分子との相互作用を全く無視している。分子間効果を取り入れるのは容易ではない。(2)式の $\sum \frac{1}{r_j^6}$ の項に分子間の双極子相互作用の寄与を加えると実際のCは少し

大きくなるはずである。また通常の H_2O では水素結合によってOHが常に入れ替わっていると考えられるが、その効果も考えていない。

BPP式はNMRで緩和時間を議論する重要な基礎になっている。今回 H_2O という最も簡単なモデルにおいてBPP式に双極子-双極子の緩和機構で計算したC値を入れてBPP式の数値計算を試みた。さらに仮想的に双極子相互作用するH-H距離が 2 \AA であったとして計算すると

$C = 0.216 \times 10^{10} [\text{s}^{-2}]$ となる。またH-H距離が 3 \AA であったとして計算すると $C = 0.0234 \times 10^{10} [\text{s}^{-2}]$ となる。これらの値を使って(1)式を計算した。観測周波数は400 MHzおよび100 MHzの場合を計算した。相関時間 τ_c の関数としての T_1 値の計算値をFig.1に示す。H-H間距離が長くなれば、双極子相互作用は小さくなり、C値も小さくなるので緩和時間も長くなり、 T_1 値は大きくなる。相関時間 τ_c が大きくなると(運動が遅くなる)、 T_1 の極小値(T_{1m})がみられる。 τ_c が小さい時には T_1 値の周波数依存性は見られない。

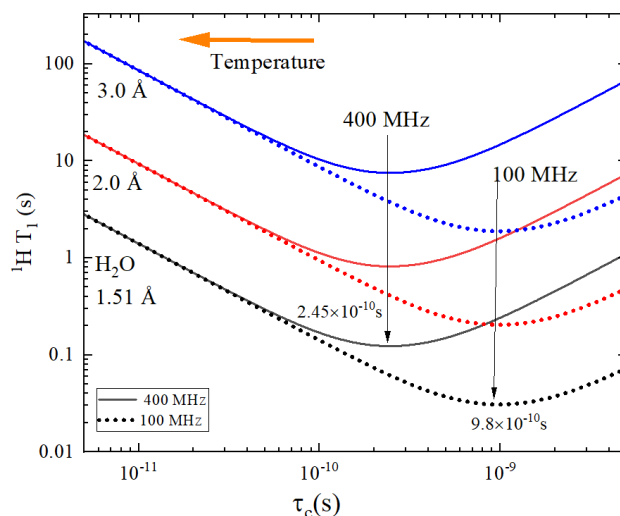


Figure 1. $^1\text{H } T_1$ and τ_c relationship following to the BPP equation (1) for resonance frequencies of 400 MHz (solid lines) and 100 MHz (dashed lines), respectively. The C values were calculated from the dipole-dipole interaction between two H-H atoms with interatomic distances 1.51 Å (H_2O), and 2.0 and 3.0 Å, respectively.

ところで正確な H_2O の T_1 値はいくつであろうか？手持ちのデータではイオン交換水（純度不明）、30 °C、400 MHz で 3.3 s である。 H_2O は純度などによって T_1 は変化する。常磁性物質が入れば短くなる。Tiezzi らは長期にわたり $T_1 = T_2 = 3.6$ s とされてきた問題に切り込み、サンプル由来、NMR装置、測定周波数などを考慮して多数のデータを集めている[3]。ここでは2回の蒸留水、500 MHz、 $T = 298$ K、 $T_1 = 4.38$ s、 $T_2 = 2.74$ s を参考にする。(1)式に数値をいれる。500 MHz： $\omega_0 = 2\pi \times 500 \times 10^6 = 3.141 \times 10^9$ $\omega_0^2 = 9.87 \times 10^{18}$

$$\frac{1}{4.38} = 1.43 \times 10^{10} \left(\frac{\tau_c}{1 + 9.87 \times 10^{18} \times \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4 \times 9.87 \times 10^{18} \times \tau_c^2} \right)$$

数値計算をして、 $T_1 = 4.38$ s の時 $\tau_c = 3.2 \times 10^{-12}$ s である。

イオン交換水の $T_1 = 3.3$ s (30°C) から計算すると $\tau_c = 4.2 \times 10^{-12}$ s

一般に言われている $T_1 = 3.6$ s から計算すると $\tau_c = 3.9 \times 10^{-12}$ s

H_2O の 25°C の相関時間は $3 \sim 4 \times 10^{-12}$ s 位であろう。この値には分子内の双極子相互作用のみを考慮しているので厳密な意味での実験値ではない。 τ_c 値は分子の運動性を表す固有な値である。文献でエンリッチした H_2^{17}O の ^1H の T_1 測定から O-H の再配向運動の相関時間は 25°C で $1.71 \pm 0.07 \times 10^{-12}$ s と発表されている[4]。 H_2O の構造については水素結合、クラスター形成等多様な研究がなされている。NMR から推算された分子内 H-H 双極子の等方運動の相関時間 $2 \sim 4 \times 10^{-12}$ s はそのような議論と矛盾しない。

BPP 式では固定した周波数で測定すると、変数は相関時間 τ_c である。 τ_c は分子運動の相関時間であり、温度が高くなれば短くなり、温度が下がれば長くなる。BPP 式の T_1 値には極小値が存在する (Fig.1)。実験的には T_1 の温度変化において極小値が観測できれば緩和現象の議論で

きる。NMR 研究では、極小値の観測を求めて広い温度範囲や、広い周波数での測定が試みられている。一定温度で T_1 値は測定値であっても分子の物理量ではないが相関時間 τ_c は固有値と考えられる。

固体サンプルの場合、一定の温度範囲で複数の T_{1m} がある可能性もあり、緩和機構について議論できる。C は緩和機構に深く依存するために NMR 研究の初期 (1950 年代) から理論的、実験的な研究が積み重ねられている。 H_2O の場合は相関時間が短いために T_{1m} は測定されていないので単純に分子内 H-H 双極子緩和機構だけを対象にしておよその τ_c の値を求めた。実験的には T_1 の温度変化から極小値を観測して決める相関時間の方が信頼性は高い。粘性の大きな液体、例えばイオン液体でも T_1 極小値が観測できる。

T_1 の極小値では BPP 式で $(\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4}{1+4\omega^2\tau^2})$ が極大になればよい。数値計算すれば容易に $\omega\tau = \omega_0\tau_0 = 2\pi\nu_0\tau_0 = 0.616$ の時に T_1 は極小値 (relaxation rate, $1/T_1$ は極大値) になることがわかる。括弧の中の値は測定周波数に関係なく **2.3136** になる。観測周波数 ν_0 において極小値を示す相関時間 τ_0 が計算できる。例として 1H : 400 MHz、 ^{19}F : 376 MHz、 7Li : 155.4 MHz を考える。 $\omega_0\tau_c = 0.616$ の関係から単純に計算すると $\tau_0(^1H)$: 2.45×10^{-10} s、 $\tau_0(^{19}F)$: 2.61×10^{-10} s、 $\tau_0(^7Li)$: 6.31×10^{-10} s になる。Fig. 1 から、 H_2O の極小値は 100 MHz の時は $\tau_0 = 9.8 \times 10^{-10}$ s であり緩和機構に関係ない。しかしながら液体としての H_2O が存在するかは私は知らない。実験時には極小値の**観測温度**は分子運動、緩和機構を論じるうえで非常に重要である。

実験的な C 値を求めよう。極小値は $\omega_0\tau_0 = 0.616$ の関係から

$$C = \frac{1}{T_1} / \left(\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right), \quad T_1 \text{ の極小値で } C = \frac{1}{2.3135\tau_0}$$

となる。すなわち極小値 T_{1m} [s] と τ_0 値(観測周波数依存)を用いれば定数 C の実験値を求めることができる。C 値が決まれば、観測した温度の T_1 から τ_c が求められる。C の議論は長期にわたって NMR の物理化学の重要な話題である。

スピン-スピン緩和時間 (T_2) は初期 NMR 研究では Extreme narrowing condition の時、理論的に $T_1 = T_2$ になる筈であると考えられた。 T_2 の測定法は Hahn の Spin-Echo 法 (1950) が提案されたが、測定値は T_1 より短くなった。そのため拡散その他の効果を軽減するために多重パルス法として Carr-Purcell (CP) 法 (1954)、Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 法 (1954) が提案され、1960 年代に液体に対して活発な研究がなされた。 H_2O のように小さな粘性の液体では“Real T_2 ”の値が必要かもしれない。線幅と $1/T_2$ は比例するといわれ、目安としては重要である。

現在 T_2 値が必須な場面は短い T_2 値のサンプルで、PFG-NMR で拡散係数の測定を可能にする条件を決めるときである。この時には Hahn の Spin-Echo 法の T_2 値が重要である。

2. H_2O の自己拡散係数と粘性

H_2O の拡散係数は H_2O の水質には比較的鈍感であるが、温度には非常に鋭敏で Flow 法で設定される NMR では温度による誤差が生じやすい。信頼できるデータをして Weingärtner が 1982 年に大気圧下 25 °C (298.15 K) の純水の拡散係数を $2.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($2.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) と

検証した[5]。Weingärtner の値に準拠すると 30 °Cでは $D = 2.55 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ になる。H₂O の拡散係数の温度変化の論文では Holz らは 5 °C ($D = 1.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) から 50 °C ($D = 3.98 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) [6]、Price らは 25 °C ($D = 2.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) から過冷却状態を通して固化するまで (-35.35 °C、 $D = 1.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) の拡散係数を発表している[7]。H₂O の拡散係数の文献値の温度変化を Fig. 2 にプロットした。

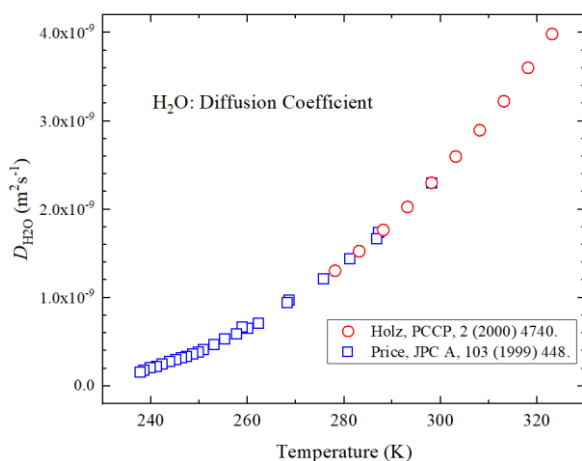


Figure 2. Temperature dependent self-diffusion coefficient of H₂O ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) from 50 °C to freezing point (-35.4 °C) based on published papers (Red circles: Holz et al, blue squares: Price et al).

粘度(viscosity)は流体の重要な物理定数で SI 単位系では Pa s(パスカル・秒)であり、CGS 単位系では P(ポアズ、 10^{-1}Pa s)である。H₂O の粘度のデータは、2°C以上は Anton-Paar のホームページ[8]、低温部は Dehaoui ら[9] から取得できたので、温度依存性を Figure 3 に示す。数値を示しておく。289.15 K (25°C)の時の粘度(粘性率) 1.102 mPa s、Anton-Paar は 275.15 K (2°C: 1.6735 mPa s) から 353.15K (80°C: 0.354 mPa s)、Dehaoui らは 293.15K (20°C: 0.994 mPa s) から 239.15K(-34°C: 14.22 mPa s) である。

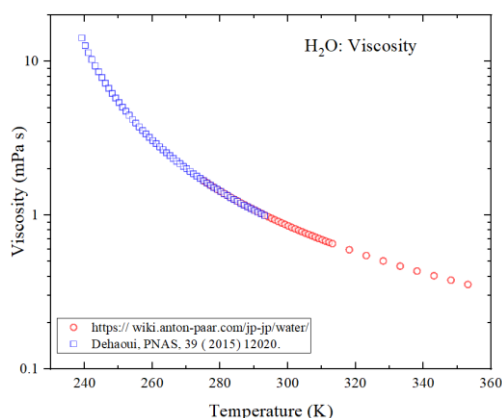


Figure 3. Temperature dependent viscosities of H₂O from 80 to -34 °C, by Anton-Paar (2 to 80 °C: red circles) and the published data of Dehaoui et al from (-34 to 20 °C: blue squares).

粘性(η)と拡散係数 (D) は液体の重要な物理定数でその関係は Stokes-Einstein (SE)式によって記述されている。即ち半径 r (Stokes 半径 r_s) の粒子が粘度 (η) の流体中を移動する時の拡散係数 D は

$$D = \frac{1}{c} \frac{kT}{r_s \pi \eta} \quad (3)$$

で与えられ、 k は Boltzmann 定数, T は絶対温度、 c は定数で 4~6 になる [10]。一般の物理化学の教科書には $c = 6$ と記述されている。SE 式において、定数 c とストークス半径 r_s は概念的な量であり、実証されていない。H₂O では D と η の値の温度依存性は実験的に求められている

ので、実験値を用いて SE 式をプロットした。即ち D を $\frac{kT}{\pi\eta}$ でプロットして Fig. 4 に示す。

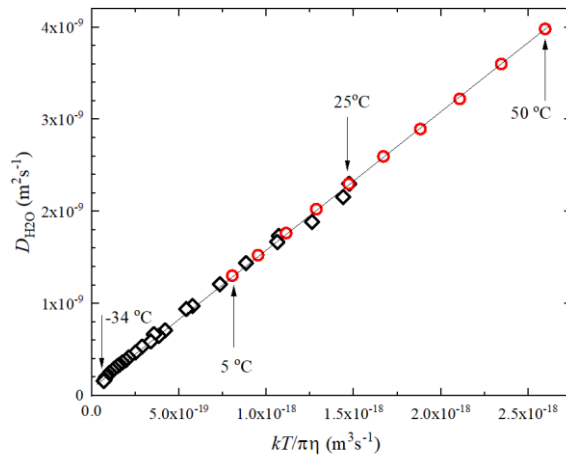


Figure 4. D values of H₂O are plotted versus $kT/\pi\eta$ from -34 to 50 °C. A linear fit gives the gradient which corresponds to $cr_s = 671$ pm.

SE 式が広い温度範囲 (50°C~-34°C) で直線になることは驚くべきことである。H₂O の構造、分子運動、分子間相互作用には多くの議論があるが、その複雑なプロセスは D と η というマクロな物理量の中に包括されてしまうのではないかと。勾配は $\frac{1}{cr_s}$ になるので、実験量としては $cr_s = 671$ pm になる。この実験値は H₂O の議論の原点になる値として提案する。もし $c = 6$ とすれば $r_s = 112$ pm になり、O-H の原子間距離 = 95.8 pm から考えて分子半径 (van del Waal 半径) としては短すぎる。H₂O のイオン、H₃O⁺ のイオン半径は 141pm と認められているので [11], この値に準拠して計算すると、 $c = 4.8$ になると著者らは提案する [12,13]。H₂O の Stokes 半径 r_s についての議論も必要であろう。

H₃O⁺ のイオン半径は 50°C~-34°C の範囲で変化しないであろうか? その場合定数 c は温度変化するのであるか? H₂O の D と $1/\eta$ が広い温度領域で直線的に比例するという実験結果の解釈については議論があろう。

3. H₂O の運動の相関時間

分子全体の再配向の相関時間 τ_2 は Stokes-Einstein-Debye (SED) の式として与えられている。

$$\tau_2 = \frac{V\eta}{kT}$$

ここで V は対象としている分子(イオン)の有効体積 (van-del-Waals 体積) とする。数値を入れて計算する。

半径 $r = 141 \times 10^{-12} [\text{m}]$ 、体積 $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 11.74 \times 10^{-30} [\text{m}^3]$

$$\tau_2 = \frac{V\eta}{kT} = \frac{11.74 \times 10^{-30} \times 1.102 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298.15} = 3.1 \times 10^{-12} [\text{s}]$$

並進運動 (分子の位置を移動) の相関時間 τ_t は

$$\tau_t = \frac{2a^2}{D}$$

ここで a は拡散する粒子の半径 (van-del-Waals 半径、Stokes 半径) とする。数値を入れて計算する。

$$\tau_t = \frac{2a^2}{D} = \frac{2 \times (141 \times 10^{-12})^2}{2.30 \times 10^{-9}} = 1.7 \times 10^{-11} [\text{s}]$$

まとめると 25°C における H₂O の分子運動の相関時間は

H₂O の分子内の H,H 双極子-双極子相互作用による分子運動の相関時間 (τ_c): $2 \sim 4 \times 10^{-12} \text{ s}$

H₂O 分子の再配向運動の相関時間 (τ_2): $3.1 \times 10^{-12} [\text{s}]$

H₂O の並進運動の相関時間 (τ_t): $1.7 \times 10^{-11} [\text{s}]$

これらの値から $\tau_c \leq \tau_2 < \tau_t$ となる。 τ 値の小さいことは運動が速いことに対応する。 τ_c の算出にあつては T_1 の極小値が得られず、単純に分子内 H,H 相互作用を仮定しているため、絶対値の確かさは低い。

イオン液体 EMI m-TFSA (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) の EMI m の ^1H T_1 測定で T_{1m} が観測できる。粘度、拡散係数の測定値に基づいてイミダゾール環の運動の相関時間を求めることができた。30°C の EMI m の相関時間は $\tau_c: 1.5 \times 10^{-10} \text{ s}$ 、 $\tau_2: 7.7 \times 10^{-10} \text{ s}$ 、 $\tau_t: 2.8 \times 10^{-9} \text{ s}$ 、 $\tau_c < \tau_2 < \tau_t$ であった。H₂O と比べると分子はサイズが大きい EMI m であるが、それ以上に粘度が大きい。EMI m の分子運動の相関時間は 2 桁小さく、分子運動は遅い [13]。

4. D₂O

NMR では通常磁場安定と分解能調整のため重水素化溶媒を用いるので、D₂O は身近な試薬である。ただ 100% D₂O というのは稀有であり、空気中の H₂O と容易に交換するので、D₂O の同位体数はあまり気にしない場合が多い。D₂O の拡散係数の測定例は発表されているが、厳密には試薬ビン毎に同じ値をとる保証はない。 ^1H と ^2H (D) の磁気回転比 γ は各々 26.7522 と 4.10663 $\times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ であり、その比は $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} \sim 6.5$ になる。同一強度の磁場における共鳴周波数の比で

もある。拡散係数の測定において Stejskal-Tanner 式

$$S(g, \delta, \Delta) = \frac{E}{E_0} = \exp\left(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) = \exp(-bD)$$

において実効的な PFG 強度は $\gamma^2 g^2$ で与えられる。

PFG 強度の Calibration は一義的には H_2O 、 30°C の値 $2.55 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ を用いる。 $g = 0.5 \text{ Tm}^{-1}$ でもこの D は精度よく観測できるが、 $g = 2 \text{ Tm}^{-1}$ より大きくなると精度のよいプロットはできなくなる。 D_2O では ^2H の γ が小さいのでおよそ 6 倍大きい g まで Calibration できる。実際に純粋な H_2O の D 値から g 値を確かめる。サンプルを差し替えて D_2O 中の拡散係数を H_2O 、 D_2O (^2H -resonance) で測定する。手元にある D_2O のビンから測定すると D_2O 中の H_2O の D 値は $2.2\sim 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ で変動して H_2O サンプルより、少し小さくなる。 D_2O の ^2H の D 値はさらに僅かに小さくなり (2.1 から $2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)、実測値を基準にして行う g の Calibration では $g = 5 \text{ Tm}^{-1}$ くらいまで可能である。最近では PFG-Probe の g の Calibration には D 値の小さい EMI mTFSA を使っている (30°C 、EMI m; $6.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)。PFG-probe 修理の後などでは確かめた方がよいであろう。

5. H_2O の ^{17}O NMR

^{17}O は天然存在比が 0.037, $I = 5/2$ 、であり ^1H = 400 MHz の時、共鳴周波数は 54.224 MHz である。 ^{17}O の磁気回転比 $\gamma_{17\text{O}} = -36.264 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ で負号をもつ。通常の H_2O サンプルで ^{17}O シグナルを測定できる。この時は 0.037% 存在する H_2^{17}O を観測することになる。サンプル量は多く ^{17}O NMR の緩和時間が短いため測定は可能である。著者の実測データとして 1990 年代初期の値があったのでここに示す。純水、 $\text{pH} = 7$ 、室温で測定すると ^{17}O のブロードなスペクトル線 (線幅 $\sim 130 \text{ Hz}$) で $T_1 \sim 8 \text{ ms}$ (^{17}O : 四極子核) で温度上昇とともに長くなる ($T_1 \sim 20 \text{ ms}$: 80°C)。線幅は温度に依存して、温度上昇とともに狭くなる。 $\text{pH} < 6$ (酸性) や $\text{pH} > 8$ (アルカリ性) では線幅は $\sim 50 \text{ Hz}$ と著しく小さい。 ^1H 照射すれば pH にかかわらず ^{17}O の線幅は $\sim 50 \text{ Hz}$ となる。 H_2O の ^{17}O NMR では $T_1 \sim T_2$ と考えられるので線幅 $\Delta\nu = 1/\pi T_2$ で計算すると測定値は妥当である。

^1H NMR で観測した時に分子間の OH 交換で OH シグナルはブロードになることが多いが CH_3OH の OH シグナルは CH_3 との J-Coupling の分裂がみられることがある。OH 結合は共有結合である (水素結合によるバルクの H_2O との交換がない場合)。 ^{17}O NMR では ^{17}O に 2 個の H が結合しているので、強度 1 : 2 : 1 の triplet が観測できる筈である。文献を調べると 1974 年に高濃度の ^{17}O 同位体を含む液体の H_2O の ^1H の解析から $J(^1\text{H}-^{17}\text{O}) = -89.8 \pm 2.3 \text{ Hz}$ であり、この値は温度、 pH に依存しないことが報告されている [15]。 ^{17}O のスペクトルパターンを得るためには隣接した H_2O とのプロトン交換がない孤立した H_2O の測定が必要である。Makulski らは 25% エンリッチした H_2^{17}O サンプルを気体溶媒 (CH_3F 、 CHF_3 、 Kr 、 Xe) 中で孤立した状態にした。 CHF_3 中では美しい NMR スペクトルが観測されて、 ^{17}O -NMR では 1 : 2 : 1 の強度を持つ triplet で $J = -78.2 \text{ Hz}$ 、 ^1H NMR は ^{17}O の $I = 5/2$ であるため等間隔の 6 本の分裂したシグナルを測定している。 ^{17}O と ^1H 間の J-Coupling の値は既に多くの研究が行われ、計算化学の方法では $-70 \sim -83 \text{ Hz}$ 、NMR の測定値としては希釈した状態、孤立状態、フラーレン C_{60} に

ドープした状態で-77~-82Hzであり、液体状態の-90Hzが最大である[16]。 γ が負のためJは負の値をもつ。

水道水、井戸水、酒などの ^{17}O NMRでは線幅やスペクトルパターンが微妙に異なり、通常は構造の不明確なブロードなスペクトル線である。広い線幅の ^{17}O スペクトルであっても ^1H 照射すれば線幅はシャープになり、J-Couplingの存在は ^1H 照射によって証明される。pH=7から外れば線幅は狭くなる。これらは H_2O のOH交換速度に依存しておりサンプル特有のパターンではない。 ^{17}O NMRの線形で行う”みず“の検定で誤謬に陥ってはならない。Scientificには溶液の ^{17}O NMRは水素結合の性質の研究に広く応用されている。固体サンプルに対して ^{17}O NMRは構造解析に対して有効な手段になっている。

H_2O の研究は古くて新しい研究テーマである。NMRでの研究は観測時間のスケールが長いので、平均化した現象を観測している。短い時間の観測できる測定方法でみる H_2O は異なった姿に見えるであろう。

新潟大学の梅林泰宏教授から、水の構造に関する古典的な名著を紹介していただいた。Eisenberg, Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*. 初版は1968年、改訂版が2005年にでている。この分野では新参のNMRもわずかであるが紹介されている[17]。新装版の日本語訳が入手できる[18]。Ramanを含む分光光学法で水の構造について重厚な研究が行われている[19]。

文献

1. N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Absorption, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948). DOI : 10.1103/PhysRev.73.679
2. D. D. Traficant, In *Relaxation*, D. M. Grant, R. K. Harris, Eds. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 6, p 492, Wiley, New York 1996. 印刷した成書であるため、インターネットでアクセスできない。全8巻が収蔵されている図書室もある。
3. E. Tiezzi, M. Catalucci, N. Marchettini, *The Supramolecular Structure: NMR studies*, *Int. J. of Design & Nature and Ecodynamics*. Vol. 5, No. 1 (2010). Doi:10-2010.2495/DNE-V5-N1-10-20
4. D. Lankhorst, J. Schriever, J. C. Leyte, Determination of the Rotational Correlation Time of Water by Proton NMR Relaxation in H_2^{17}O and Some Related Results. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 86, 215-221 (1982). Doi.org/10.1002/bbpc.19820860308
5. H. Weingärtner, Self diffusion in liquid water. A reassessment, *Z. Phys. Chem. NF (Leipzig)*, 132 (1982) 129-149. DOI: 10.1524/zpch.1982.132.2.129.
6. M. Holz, S. R. Heil, and A. Sacco, Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 4740-4742. DOI: 10.1039/b005319h
7. W.S. Price, H. Ide, Y. Arata, Self-Diffusion of Supercooled Water to 238 K Using PGSE NMR Diffusion Measurements, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 4, 448-450. DOI:10.1021/jp9839044.
8. [https:// wiki.anton-paar.com/jp-jp/water/](https://wiki.anton-paar.com/jp-jp/water/), accessed June 15, 2023.
9. A. Dehaoui, B. Issenmann, F. Caupin F, 12020-12025, *PNAS*. 2015; 112. www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1508996112/-/DCSupplemental.
10. H. J. V. Tyrell, K. R. Harris, *Diffusion in Liquids: A theoretical and Experimental Study* (Butterworths, London, 1984).
11. Y. Marcus, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1475-1498, Ionic Radii in Aqueous Solutions. DOI.org/10.1021/cr00090a003
12. K. Hayamizu, Y. Chiba, T. Haishi, Dynamic Ionic Radius of Alkali Metal Ions in Aqueous solution. A Pulsed-Field

- Gradient NMR Study, RSC Adv., 2021, 11, 20252, DOI: 10.1039/d1ra02301b
13. K. Hayamizu, Y. Chiba, T. Haishi, Imaging the dynamic hydration sphere of alkali metal ions.
<https://researchoutreach.org/articles/imaging-dynamical-hydration-sphere-alkali-metal-ions/>
 14. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Umebayashi, Nuclear magnetic resonance studies on the rotational and translational motions of ionic liquids composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts. *J. Chem. Phys.* **135**, 084505 (2011). DOI:10.1063/1.3625923
 15. L. J. Burnett, A. H. Zeltmann, ^1H - ^{17}O spin-spin coupling constant in liquid water *J. Chem. Phys.* **60**, 4636–4637 (1974). DOI, org/10.1063/1.1680958
 16. W. Makulski, M. Wilczek, K. Jackowski, ^{17}O and ^1H NMR spectral parameters in isolated water molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 22468, DOI: 10.1039/c8cp01748d
 17. The Structure and Properties of Water by D. Eisenberg, W. Kauzmann (Oxford Classic Texts in the Physical Science, First Edition 1968, Latest Edition 2005-12-8
 18. 関 集三・松尾隆祐 水の構造と物性 (新装版)、みすず書房、<https://www.msz.co.jp/book/detail/08805/>
 19. 富永靖徳, 天羽優子 水の動的構造～ラマン散乱分光～ 低温科学、2005, 64, 121-134.
<https://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/bitstream/2115/8325/1/TEION121-134.pdf>