

## 3P020

### 複核金属内包フラーレンの磁氣的性質の研究

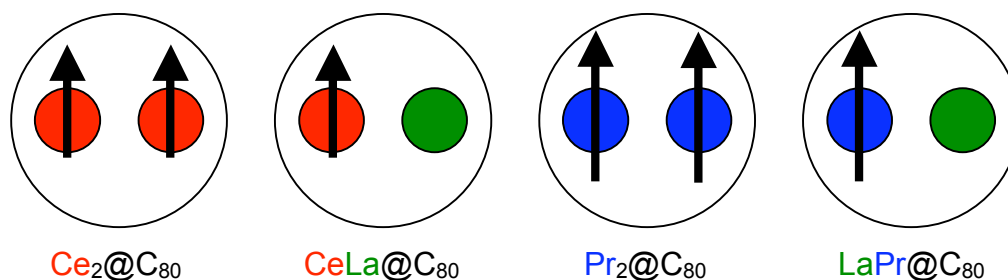
(首都大院・理工<sup>1</sup>、京産大・理<sup>2</sup>)

○兒玉健<sup>1</sup>、三宅洋子<sup>1</sup>、伊藤学<sup>1</sup>、小牧友人<sup>1</sup>、市川岳史<sup>1</sup>、長岡志保<sup>1</sup>、鈴木信三<sup>2</sup>、  
菊地耕一<sup>1</sup>、阿知波洋次<sup>1</sup>

#### 【序】

高い対称性を持った C<sub>80</sub> ケージ (I<sub>h</sub> 対称) に 2 個の金属原子を内包した MM'<sup>n</sup>@C<sub>80</sub> においては、内包された金属原子は +3 価、ケージは -6 価をとっている。我々は、それぞれ 4f 電子を 1 個、あるいは、2 個持った Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> を内包した Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、CeLa@C<sub>80</sub> の <sup>13</sup>C NMR を測定し、Ce<sup>3+</sup> や Pr<sup>3+</sup> の磁気モーメントによる <sup>13</sup>C NMR シグナルの常磁性シフトを解析することで、内包金属原子の磁氣的性質の研究を行ってきた[1,2,3]。

内包金属の一方を 4f 電子を持たない La としたヘテロ系と、どちらも磁性金属であるホモ系を比較することにより、内包された金属原子間の相互作用を調べることができる。昨年の本討論会での発表[3]では、LaPr@C<sub>80</sub> の合成と 30°C と 35°C の 2 つの温度における <sup>13</sup>C NMR スペクトルを報告した。本発表では、LaPr@C<sub>80</sub> について -60°C から 35°C の範囲で新たに <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定し、その常磁性シフトを解析した結果を報告する。また、Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、CeLa@C<sub>80</sub>、LaPr@C<sub>80</sub> の 4 種を比較することによって、4f 電子の数が異なる Ce と Pr の磁氣的性質の違いや金属原子間の相互作用等について議論したい。

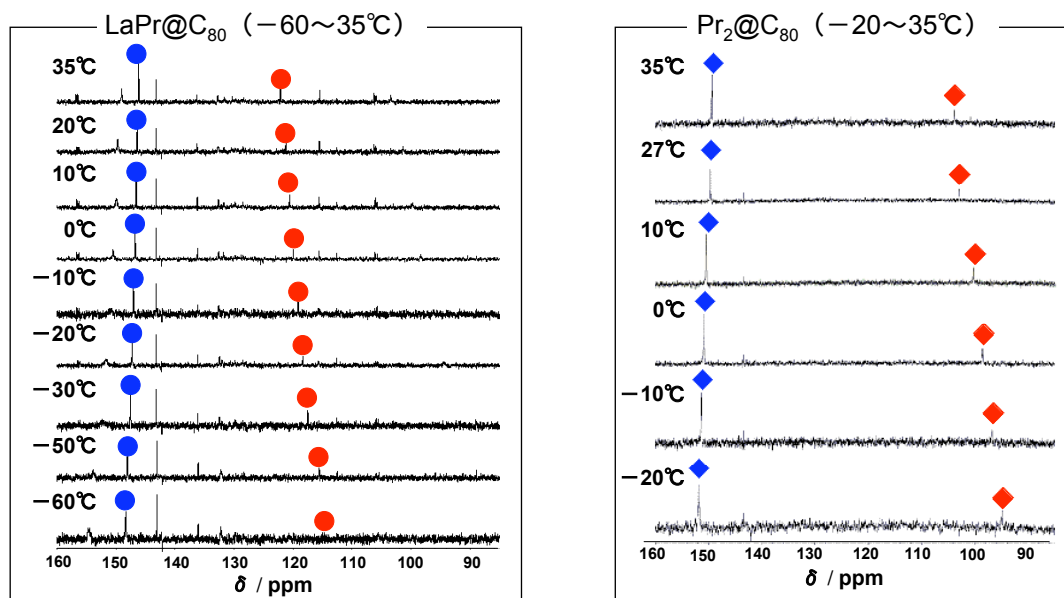


#### 【実験】

LaPr@C<sub>80</sub> は、La と Pr と炭素の混合ロッド (La:Pr:C=1:1:98) の直流アーク放電により合成した。HPLC により LaPr@C<sub>80</sub>、Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> の混合物を得た。<sup>13</sup>C NMR スペクトルの測定は、周波数 125 MHz で行った。溶媒には二硫化炭素を用い、緩和剤とロック試薬として、各々 Chromium acetylacetonate、1,1,2,2-tetrachloroethane-d<sub>2</sub> を用いた。

## 【結果】

LaPr@C<sub>80</sub>の<sup>13</sup>C NMRスペクトルの温度変化を下図に示す。比較のために、Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>のスペクトルも示した。C<sub>80</sub> ケージの高い対称性 (I<sub>h</sub> 対称) を反映して、強度比 3:1 の2本のシグナルが得られている。



温度低下につれて、強度比3のシグナル（青色のマーク）は低磁場側に、強度比1のシグナル（赤色のマーク）は高磁場側にシフトしている。これは内包された Pr<sup>3+</sup> の磁気モーメントに起因するものであり、この温度依存性を解析した。Pr<sup>3+</sup> の2個の4f 電子に対して、2次の項までの結晶場とゼーマン項を考慮したハミルトニアンを考え、ゼーマン項は  $k_B T$  よりも十分小さいという近似のもとで求めた常磁性シフトの式を解析には使用した。

LaPr@C<sub>80</sub> と Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> を比較すると Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> の方が強度比3のシグナル（青色のマーク）はより低磁場側に、強度比1のシグナル（赤色のマーク）はより高磁場側に出ている。これは、内包金属が2個であるためと考えられるが、常磁性シフトの大きさが単純に2倍になっているわけではない。この点についても検討を行った。

常磁性シフトの解析結果と Ce と Pr を比較した結果の詳細は当日発表する。

- [1] 小牧友人ら 分子構造総合討論会 2005, 3P030 (2005).
- [2] 兒玉健ら 分子構造総合討論会 2006, 2P089 (2006).
- [3] 伊藤学ら 第1回分子科学討論会 2007, 4P106 (2007).