

図3 シフト値の T^{-1} プロット

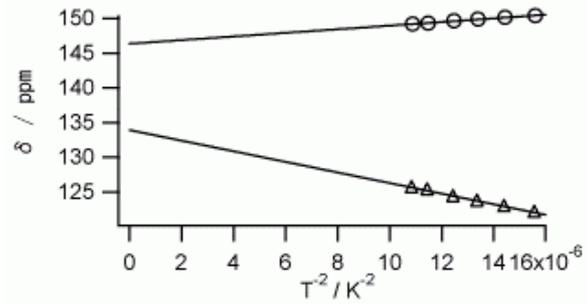


図4 シフト値の T^{-2} プロット

前半部分 (A) は金属によって決まる定数であり、ケージの全ての炭素核について共通である。一方、後半部分 (B) は金属と炭素核との位置関係を表す r_c に依存する。従って、異なるピークの C_{pc} の比は、 $(3\cos^2 \theta - 1)/r^3$ の比と一致する。この関係に基づき、以下のようにケージ内での Ce の位置を求めた。

I_h 対称性を持つ C_{80} ケージの C_3 軸上に、中心を挟んで対称に 2 つの Ce を置いた場合 (D_{3d} 構造の場合) を例に示す (図 5)。Ce の位置を決めると各炭素核について r_c が求まり、 $(3\cos^2 \theta - 1)/r^3$ が各々決まる。 I_h 対称の C_{80} ケージには C_3 軸が 10 本あるので、等価な D_{3d} 構造が 10 個存在するが、この等価な構造の間を NMR のタイムスケールより速いスピードで金属が動くことにより、平均化されたスペクトル、すなわち、2 本のピークが観測されると考えられる。このケージ内部での Ce の運動を考慮し、強度比 1 : 3 のピークを与える各炭素核について $(3\cos^2 \theta - 1)/r^3$ を平均した値 $\langle (3\cos^2 \theta - 1)/r^3 \rangle$ の比を Ce-Ce 間距離に対してプロットしたものを図 6 に示す。一方、図 4 から強度比 1 : 3 のピークについて得られた直線の傾き (C_{pc}) の比は -2.93 であった。図 6 より、Ce-Ce 間距離が約 5.4 Å の時、計算値と実験値がほぼ一致することが分かった。 C_2 軸や C_5 軸上に Ce を置いた場合 (D_{2h} 構造や D_{5d} 構造の場合) には、実験値を再現できなかった。よって、Ce の安定位置は C_3 軸上であり、Ce-Ce 間距離は約 5.4 Å であることが分かった。

ちなみに、2 個内包されている Ce 間の磁氣的相互作用の影響も考えられるが、今回の結果は、それぞれの金属に由来するシフトが単純に重ねあわせられたものとして解釈できたので、金属間の相互作用は、あるとしても非常に小さいと考えられる。

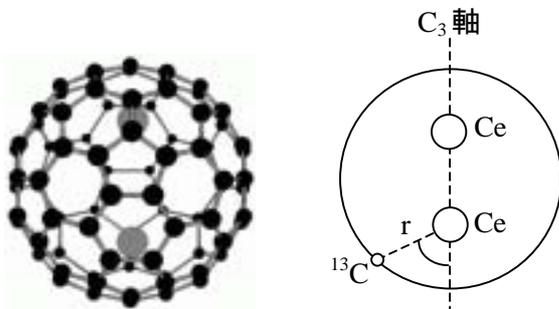


図5 Ce 原子を C_3 軸上に置いた場合の $Ce_2@C_{80}$ の構造 (左) と r_c の取り方 (右)

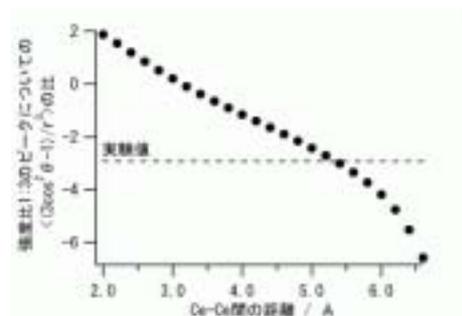


図6 $\langle (3\cos^2 \theta - 1)/r^3 \rangle$ の比の Ce-Ce 間距離に対するプロット

[1] B. Bleaney, *J. Magn. Reson.*, **8**, 91 (1972).