

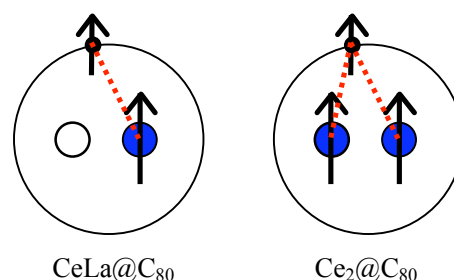
2P089

CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ における ¹³C NMR 常磁性シフトの研究

(首都大・都市教養¹、都立大院・理²)

○兒玉健¹、三宅洋子¹、小牧友人²、市川岳史²、鈴木信三¹、菊地耕一¹、
阿知波洋次¹

【序】 CeLa@C₈₀、Ce₂@C₈₀ は、同じ構造 (I_h 対称) の C₈₀ ケージを有する複核金属内包フラーレンであり (右図参照)、内包された La、Ce は +3 価をとっている。3 価の Ce は 4f 電子を 1 個持つため、磁気モーメントを有する。我々は、これまでに、内包された Ce³⁺ の磁氣的性質を明らかにすることを目的として CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ の ¹³C NMR を測定し、Ce³⁺ の磁気モーメントに起因する常磁性シフトの研究を行ってきた。



昨年の本討論会における発表[1]では、Bleaney によって導出された常磁性シフトの温度変化の式[2]に基づいて CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ の ¹³C NMR の常磁性シフトの解析を行い、Ce³⁺ の位置や Ce³⁺ の置かれた結晶場を調べた結果を報告した。Ce³⁺ の位置については、CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ で金属間距離に 0.6 Å の違いがあった。La³⁺ と Ce³⁺ のイオン半径の違いはわずかに 0.05 Å であり、片方の Ce を La に置き換えただけで金属間距離に 0.6 Å の差が生じるというのはおかしいと思われた。一方 Ce³⁺ の感じる結晶場を表現する結晶場定数 D については、Ce₂@C₈₀ の値が CeLa@C₈₀ の値の 3 倍以上となった。これは、CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ では金属からケージへの電荷移動量が同じなので金属が感じる静電ポテンシャルはほぼ同じだろうという予想と矛盾する結果であった。金属間距離と結晶場について、予想と異なる結果が得られたのは、¹³C NMR の測定温度範囲が狭く、カーブフィッティングの精度が悪いためではないかと昨年の段階では考えていた。その後、カーブフィッティングに使っている理論式が仮定している条件が CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ の場合では破れている可能性があることに気付き、この点を克服するために新しい常磁性シフトの理論式の導出を試みた。

本発表では、新しく得られた理論式に基づいて解析をやり直した結果を報告する。

【理論式について】これまでの解析で用いてきた理論式 (A) と今回新たに導出した理論式 (B) を次に示す。温度に依存しない第 1 項は、いわゆる通常のケミカルシフトに相当する項で、電子スピンを持たない類似分子のシフト値に対応する。

(CeLa@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ に対しては La₂@C₈₀ のシフト値。) 第 2 項は、Fermi の接触相互作用に由来する contact shift 項であり、¹³C 核上の電子スピン密度に比例する。第 3 項は、電子スピンと核スピンの間の磁気双極子-双極子相互作用に起因する pseudocontact shift 項であり、この第 3 項を今回見直した。

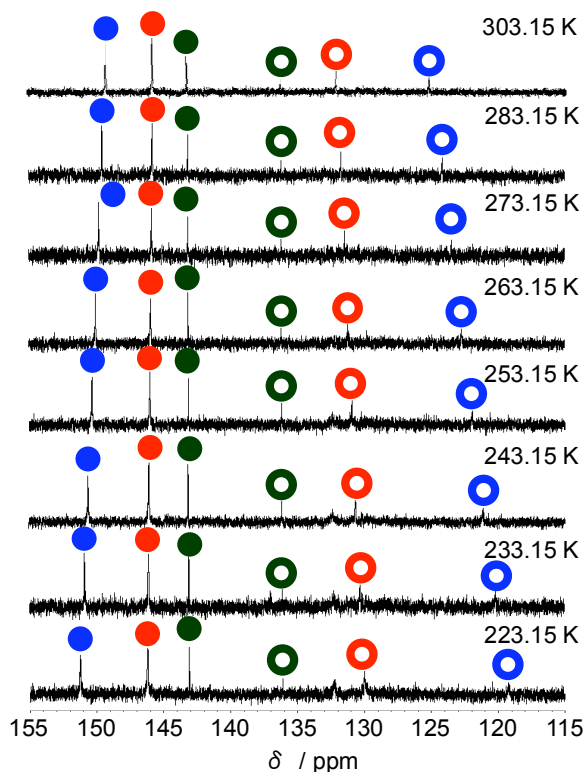
$$(A) \quad \Delta = \Delta_{dia} + C_{con}/T + C_{pc} \frac{J(J+1)(2J-1)(2J+3)D}{30k_B^2} / T^2$$

$$(B) \quad \Delta = \Delta_{dia} + C_{con}'/T + C_{pc}' \frac{(50e^{-\frac{25D}{4k_B T}} + 18e^{-\frac{9D}{4k_B T}} - 16e^{-\frac{D}{4k_B T}}) / kT + (5e^{-\frac{25D}{4k_B T}} + 11e^{-\frac{9D}{4k_B T}} - 16e^{-\frac{D}{4k_B T}}) / D}{e^{-\frac{25D}{4k_B T}} + e^{-\frac{9D}{4k_B T}} + e^{-\frac{D}{4k_B T}}} \quad (J=5/2 \text{ の場合})$$

(A) 式第3項は、Bleaney[2]によって導出された式であるが、結晶場パラメータ Dが測定温度 ($k_B T$) よりも十分小さいということが仮定されていた (高温近似)。今回新たに求めた (B) 式では、高温近似をしていない。(B) 式で $D \ll k_B T$ の近似をすると (A) 式が得られ、(A) 式が (B) 式の近似式になっていることが分かる。

【結果】

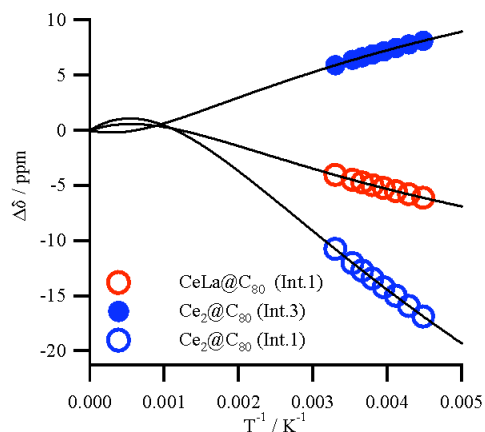
$MM'@C_{80}$ ($M, M' = La, Ce$) 混合物の ^{13}C NMR スペクトルを左下図に示す。緑、赤、青の印をつけたピークがそれぞれ $La_2@C_{80}$ 、 $CeLa@C_{80}$ 、 $Ce_2@C_{80}$ に対応する。白抜きと塗りつぶしのピークの強度比は 1 : 3 である。各温度での $CeLa@C_{80}$ 、 $Ce_2@C_{80}$ のシフト値から $La_2@C_{80}$ のシフト値を引いたものが常磁性シフトとなる。 $CeLa@C_{80}$ の強度比 3 のピークはシフトの温度変化が非常に小さかったので、今回の解析対象



から外し、残り 3 つのピークについてフィッティングを行った。

右下図に (B) 式で常磁性シフトのフィッティングを行った結果を示した。

(B) 式は (A) 式と異なり $1/T$ に対して非線形なので、D の初期値を正とするか負とするかで二通りの解が得られた。構造についての情報から D が正の場合が適切であることが分かった。詳細については当日発表する。



[1] 小牧友人ら, 分子構造討論会 2005 3P030.

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