

## 磁性フラーレン分子を内包した SWNT の MCD

**真庭 豊<sup>a,b</sup>、吉良弘<sup>a</sup>、松田和之<sup>a</sup>、片浦弘道<sup>a</sup>、高山泰弘<sup>a</sup>、大坪英雄<sup>a</sup>、塩沢秀次<sup>a</sup>、石井広義<sup>a</sup>、宮原恒あき<sup>a</sup>、鈴木信三<sup>a</sup>、阿知波洋次<sup>a</sup>、久保園芳博<sup>b,c</sup>、児玉健<sup>a</sup>、室隆桂之<sup>c</sup>、斉藤祐児<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> 東京都立大学理学研究科、<sup>b</sup>CREST、<sup>c</sup>岡山大学理学部、<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター

### 背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、2 層から数層の CNT を入れ子状に配置した多層 CNT (MWNT) として発見された。その後、1 層のみからなる単層カーボンナノチューブ (SWNT) の存在が明らかになった。CNT はその特異な電子状態、構造、機械的性質などのため、広範な応用が期待される戦略物質のひとつである。例えば、極めてポーラスな物質であり、この空間内に物質を閉じ込め、新規物質系を作ることができる。このようなナノ空間に閉じ込められた物質系ではバルクの (3 次元) 系では起こらない興味深い現象が期待される。本研究では、SWNT 内に磁性フラーレン分子の一次元配列 (結晶) を作り、その磁性を調べた。フラーレンを内包した SWNT は“ピーポッド”と呼ばれている。

フラーレン分子は球状の閉じた構造をしているので、結晶内では分子回転の自由度が重要である。C60 や C70 のバルク結晶では分子の配向に伴う相転移が知られている。しかし、ピーポッドでは、フラーレン分子の配列が一次元的であるため、有限温度では相転移を起こすことができない。実際、このような振る舞いは C70 ピーポッドで確認されている [1]。本研究は、磁性を有する金属内包フラーレン Gd@C82 および Dy@C82 のピーポッドを作製し、その磁性を明らかにすることが目的である。しかし、フラーレン分子の配向との相関を明らかにするために、本課題と並行して、100K から 999K の温度領域において X 線回折実験を行っている (SPring-8 BL02B2、課題番号 2003A0301)。また、通常得られる SWNT 試料は、作製する際に使われる磁性金属触媒による不純物磁性を無視

できない。そこで、X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) の測定を行った。フラーレン内に内包された金属 Gd, Dy の MCD の測定により、一次元的に配列した磁性フラーレン結晶に固有の磁性を明らかにすることを試みた。

### 実験

実験は BL25SU の MCD 装置を用いて、40K から 300K の温度領域でおこなった。フィルム状試料は、銅のフォルダーにセットされ、吸着ガスを脱着処理後、測定チェンバー内へ導入された。X 線内殻吸収 (XA: X-ray Absorption) スペクトルは全電子収量法にて測定した。試料の磁化は、永久磁石により+または-1.4T の磁場を表面に垂直方向に印加して行い、円偏光の X 線を磁場と平行に入射した。各温度について、光スピンの向きと磁場の向きを変えた 4 回の測定を行い、光スピンと磁化が平行な場合と反平行な場合の差分を平均し XMCD として求めた。

図 1 に C60, C70, M@C82 フラーレンの模式図を示す。

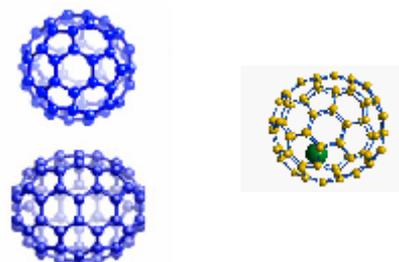


図 1 (左上) C60, (左下) C70 フラーレン、(右) M@C82 フラーレンの模式図。

## 結果、および、考察

図2に、Dy@C82-ピーポッドのDyの44KにおけるXAスペクトルとXMCDスペクトルを示す。このようなXMCDスペクトルは300Kまで測定可能であった。Photon energy 1290eV近傍のMCD信号のピーク強度をDyの局所磁化率 $\chi$ に比例すると仮定して、その温度依存性をプロットすると図3になる。図から磁化率は60K以下を除き、温度の逆数に比例する。すなわち、局在スピン系のキュリー則に従っていることがわかる。60K以下では、磁化率はキュリー則から期待される値より減少する方向にずれているようにも見えるが、低温における温度校正が十分でない可能性が高い。

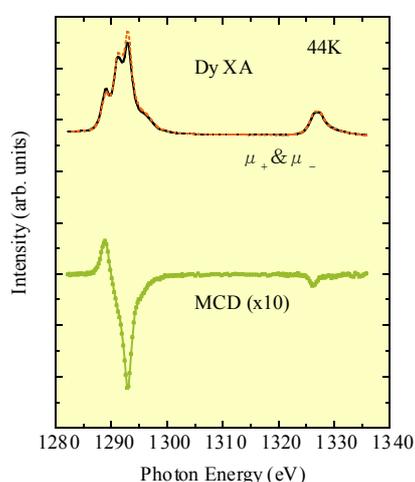


図2 Dy@C82 ピーポッドのDyのXAスペクトルとMCDスペクトル

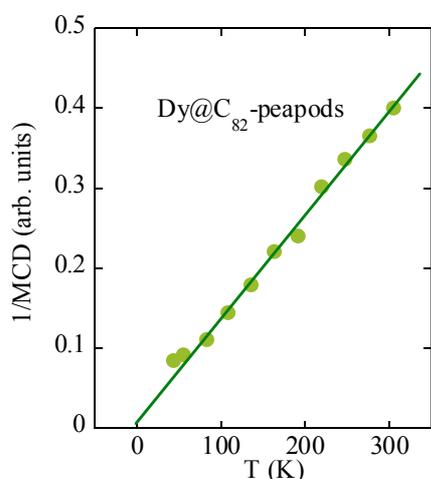


図3 Dy@C82 ピーポッドのDyの局所磁化率の逆数の温度依存性

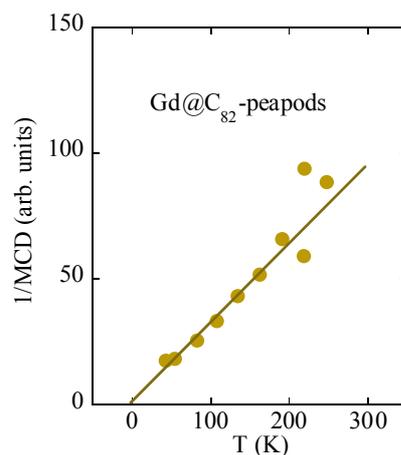


図4 Gd@C82 ピーポッドのGdの局所磁化率の逆数の温度依存性

同様に、図4にGd@C82-ピーポッドの磁化率(の逆数)の温度変化を示す。Gd@C82、Dy@C82のどちらの場合についても、磁気モーメント間の相互作用は小さく(～10K以下)、磁気秩序相を示す証拠は見出されなかった。一方、X線回折実験によれば、SWNT内におけるGd@C82およびDy@C82の回転運動は室温より高温側で顕著になることが示唆されており、300K以下における本測定領域と重なっておらず、より高温の測定が望まれる。

## 今後の課題

本研究では、300K以下の温度領域において、SWNT内のGd@C82およびDy@C82の1次元結晶(ピーポッド)のMCDの測定に始めて成功した。本実験は、XMCD法が金属内包フラーレンとその化合物の磁性研究において、有効な手法でありうることを示すものであり、今後、XMCDによるナノチューブ、フラーレン系の研究の展開が期待される。Gd@C82およびDy@C82のピーポッドでは、分子間の磁氣的相互作用は小さく、磁気モーメント間の相互作用による顕著な効果は観察されなかった。今後、電子ドーピングなどによる磁氣的相互作用を制御する研究へ展開したい。

## 参考文献

- [1] Y. Maniwa, *et. al.*; J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) pp45-48.