

金属内包フラーレンを取り込んだ単層カーボンナノチューブ  
(ナノピーポッド)の磁化解析

**Magnetic analysis of endohedral metallofullerene encapsulating single  
walled carbon nanotubes**

北浦 良<sup>1</sup>、沖本治哉<sup>1</sup>、中村哲也、山田貴之<sup>2</sup>、北村 豊<sup>1</sup>、篠原久典<sup>1</sup>

Ryo Kitaura<sup>1</sup>, Haruya Okimoto<sup>1</sup>, Tetsuya Nakamura, Takayuki Yamada<sup>2</sup>,

Yutaka Kitamura<sup>1</sup>, and Hisanori Shinohara<sup>1</sup>

財団法人高輝度光科学研究センター、名古屋大学 理学部<sup>1</sup>、東京大学生産技術研究所<sup>2</sup>

*JASRI/SPring-8, Department of Chemistry, Nagoya University<sup>1</sup>, IIS, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>*

ナノピーポッドは、単層カーボンナノチューブ(SWNT)のなかに金属内包フラーレン分子が内包された物質群である。チューブ内で1次元に整列した希土類金属内包フラーレンは、磁性研究対象として興味深い。しかし、化学収量が小さく磁性不純物を含むため通常の磁化測定を行うことが難しく、SQUIDを用いた測定のためには極めて労の多い試料準備を必要とする。そこで、本課題では希土類金属内包フラーレンを内包したSWNTについて、高感度磁気検出が可能な軟X線磁気円二色性(SXMCD)によって磁気特性を調査した。実験では、内包原子数が異なる Dy 内包フラーレン、Dy@C<sub>82</sub> を内包した SWNT について MCD スペクトル、および、MCD 強度の温度依存性の測定を行った。その結果、SXMCD 強度はバルクの Dy@C<sub>82</sub> と比較して異なる温度依存性を示し、ワイス温度やキュリー常数が異なることが明らかとなった。

A nano-peapods is a series of single walled carbon nanotubes entrapping a endohedral metallofullerenes, such as Gd@C<sub>82</sub>, Sc@C<sub>82</sub> and Y@C<sub>82</sub>, inside the hollow space of tubes. Among nano-peapods, rare earth metallofullerenes encapsulating peapods are exciting research targets of magnetism. However, the chemical yield of synthesizing nano-peapods is not sufficient to measure conventional magnetization effectively, and magnetic impurities make investigation of magnetic properties using SQUID very difficult. In the present study, magnetic properties of rare earth metallofullerene encapsulating nano-peapods have been investigated by means of soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) that have high sensitivity to element specific magnetic moments. SXMCD spectra and the temperature dependence were measured in (Dy@C<sub>82</sub>)@SWNT. The significant difference of the Weiss temperature and the Curie constant between Dy@C<sub>82</sub> and (Dy@C<sub>82</sub>)@SWNT has been found in the measured temperature dependence of SXMCD intensity.

## はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の中にフラーレンを内包している、いわゆるナノピーポットが存在することが  $C_{60}@SWNT$  で確認されて以来<sup>[1]</sup>、Gd, La, Sc などをはじめ種々の希土類金属(R)内包フラーレンを内包したナノピーポットが合成され、その特異な内包構造と新しい物性の発現可能性が注目されている<sup>[2]</sup>。特に、希土類元素として Gd, Tb, Dy, Er などが内包された金属内包フラーレンを内包した SWNT では、不対  $4f$  電子による磁性に興味を持たれる。SWNT 中で金属内包フラーレン分子が 1 次元の結晶状態をとっており、この特異な構造に由来する新たな磁気特性にも興味をもたれる。しかしながら、ナノピーポットの磁気特性に関する研究は一切報告されていない。その理由は、(1)極めて微量の試料しか合成できないこと、(2)SWNT を合成する際に用いる Ni や Co などの金属が不純物としてナノピーポットに混入すること、である。ナノピーポットの磁気特性を詳細に検討するためには、微量の試料から、元素選択的に磁化を観測する手法が必要不可欠となる。放射光を用いた軟 X 線磁気円二色性はまさにナノピーポットの磁気測定に格好の測定手段である。

R  $M_{4,5}$  吸収端における軟 X 線磁気円二色性(SXMCD: Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism)によれば、 $3d \rightarrow 4f$  双極子遷移の終状態として  $4f$  電子軌道の磁性を直接的に調べることができる。 $R@C_{82}$  の SXMCD は Nadaï らによって報告されている。Nadaï らによれば、SXMCD をから求めた R イオンの有効磁気モーメントは  $Dy@C_{82}$  の場合で、イオンモデルでの期待値より 51%も小さいことが

報告されている<sup>[3]</sup>。このように、 $4f$  電子軌道の磁性は、炭素ケージの影響を強く受けていることが示唆されている。本研究では、 $Dy@C_{82}$  を対象とし、 $Dy@C_{82}$  および  $(Dy@C_{82})@SWNT$  の SXMCD 実験を、Nadaï らの実験では報告されていない SXMCD の温度依存性を含めて検討した。

## 実験

実験は BL25SU にて電磁石式 MCD 装置(±1.9 T)を用いて行った。無酸素銅製ホルダーに Au のコーティングを施した試料板上に数マイクログラムのナノピーポット試料を塗布した。ロードロックチャンバーにおいて  $1 \times 10^{-5}$  Pa の真空下で加熱して残留溶媒を除去したのち、メインチャンバーに真空中で搬送し SXMCD 測定を行った。

図 1 は、吸収強度で規格化した SXMCD 強度の逆数の温度依存性である。SXMCD 強度が磁気モーメントに比例すると見なせば、図 1 では一般の磁化測定における逆帯磁率の温度依存性に類似の考察が可能となる。 $Dy@C_{82}$  は、22K より高温側では Curie-Weiss 則に従う常磁性を示すが、22K 以下では強磁性相互作用による分子場が働き、磁化が増加していることが分かる。Curie 定数より算出した有効磁気モーメントの大きさは 6.0uB であり、孤立  $Dy^{3+}$  イオンの場合に期待される 10.6uB より 44%減少していることが明らかとなった。Nadaï らの報告と値は異なるものの、傾向は一致している。また、 $(Dy@C_{82})@SWNT$  は、 $Dy@C_{82}$  と大きく異なり、22K 以下で見られる強磁性相互作用は見られない。また、Weiss 温度およびキュリー定数の値も大きく異なることが明らかとなった。我々は、 $Dy@C_{82}$  が

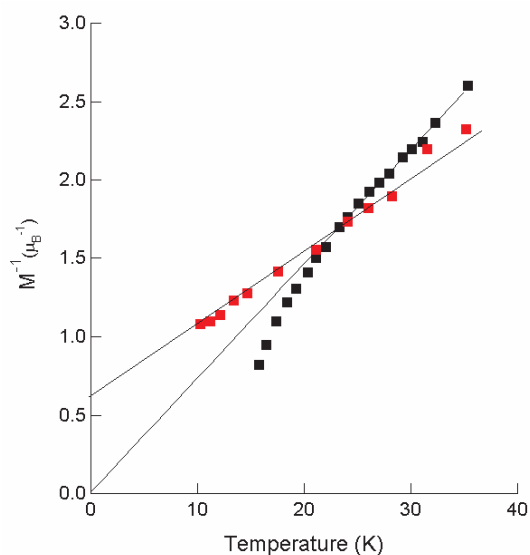


図1 Dy@C<sub>82</sub> と (Dy@C<sub>82</sub>)@SWNTDy M<sub>5</sub> 吸収端における SXMCD 強度逆数の温度依存性。SXMCD 測定時の印加磁場は 1.9 T。各強度は M<sub>5</sub> 吸収端の吸収強度で規格化した。

SWNT に内包された状態では、最近接分子間距離がバルク結晶と比較して 10%程度縮まることを BL02B2 の実験結果より明らかにしている。上記の磁気特性の相違は、SWNT 内におけるこのような特異な構造を反映していると考えられる。今後、詳細な解析およびチューブ径を変化させた系統的な実験によって、磁気特性変化のメカニズムを解明する予定である。

## 参考文献

- [1] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, Nature **396**, (1998) 323.
- [2] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, H. Shinohara, Physica B-Condensed Matter **323**, (2002) 97.
- [3] C. De Nadaï, A. Mirone, S. S. Dhesi, P. Bencok, N. B. Brookes, I. Marenne, P. Rudolf, N. Tagmatarchis, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, Phys. Rev. B. **69**, (2004) 184421.