

磁気円二色性を用いた異種金属内包フラーレンの 元素選択的磁化解析

Element specific magnetization analysis of hetero-di-metallofullerenes by means of soft x-ray MCD

沖本治哉¹、北浦 良¹、小川大輔¹、赤地孝夫¹、今津直樹¹、松下智弘²、
室隆桂之²、大沢仁志²、中村哲也²、篠原久典¹

Haruya Okimoto¹, Ryo Kitaura¹, Daisuke Ogawa¹, Takao Akachi¹, Naoki Imazu¹, Tomohiro Matsushita²,
Takayuki Muro², Hitoshi Osawa², Tetsuya Nakamura² and Hisanori Shinohara¹

¹名古屋大学・²高輝度光科学研究センター

¹Department of Chemistry and Institute for Advanced Research, Nagoya University,

²JASRI/SPring-8

金属内包フラーレンとは、中空の炭素ケージのなかに Ca, Sc, La などの金属原子が内包された物質群である⁽¹⁾。なかでも金属を2個内包したフラーレンは、ナノサイズの炭素ケージ内における金属間の相互作用が期待される非常に興味深い化合物である。また、Gd, Tb, Dy, Er などの磁性希土類を内包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だけでなく、スピントロニクス材料への応用も期待されている。本課題では内包された金属間の磁氣的相互作用を明らかにすることを目的として、軟X線磁気円二色性(SXMCD)測定を用いた2原子内包フラーレンの元素選択的磁化観測を行った。実験では、Er内包フラーレン Er₂C₂@C₈₂ と、ErYC₂@C₈₂ について M_{5,4} 吸収端における MCD スペクトルの温度および磁場依存性を調べた。

A metallofullerenes is a series of fullerenes involving a metallic ion, such as Ca, Sc and La, inside the fullerene cage. Among metallofullerenes, rare earth (Gd, Tb, Dy and Er) metallofullerenes are not only a research target of fundamental magnetism, but also a promising material for spin electronics devices. In this study, the magnetism of rare earth metallofullerenes, in particular, dipole interaction between two metal atoms inside fullerene cage have been investigated by means of soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) which provides an ultra-high-sensitive detection of magnetic moments. SXMCD spectra and the magnetic dependence of the amplitude have been measured for Er and ErY metallofullerenes, Er₂@C₈₂ and ErYC₂@C₈₂, respectively. The results indicate that intra-molecular magnetic interactions of these di-metallofullerenes are relatively weak and that magnetic moment of metal atom in fullerene is mainly governed by a crystal field effect due to the negatively-charged fullerene cage.

はじめに

金属内包フラーレンは、金属原子を中空の炭素ケージ内に内包した構造を持つ非常に特異な物質である(金属原子 M が炭素ケージ C_n に内包されている場合、 $M@C_n$ と表記する)。希土類元素をよく内包することから、金属内包フラーレンは、希土類元素の $4f$ 軌道に由来する磁気モーメントを持つ。今日までに、SQUID を用いた金属内包フラーレンの磁気物性がいくつか報告されている⁽²⁾。これら磁気物性で得られた知見を元に、 $Gd@C_{82}$ を MRI 造影剤へ応用する研究も精力的に展開されている。このように金属内包フラーレンの磁気物性研究は、基礎・応用の両面から著しく展開されているが、対象が金属を1個内包したフラーレンに限られていた。そこで、我々は1分子のフラーレンに複数個の金属原子が内包された複核内包フラーレンに注目し、その磁気物性の検討を進めている。この研究を行うに当たって2つの大きな問題がある。それは、(1) 複数の金属を内包したフラーレンの合成収率が極めて低く、通常の SQUID を用いた検出が困難である、(2) 金属内包フラーレンは、フラーレン上にも磁気モーメントをもつことから、内包金属のみの磁気物性を正確に調べるのが非常に難しい、ことである。そこで、我々は、SPRING-8(BL25SU) に設置された高感度磁気円二色性測定を用いて、これまで測定されてこなかった複核金属内包フラーレンの金属原子のみの磁気物性の測定に初めて成功した。そこで、本研究では、さらに一歩進めて、フラーレン内部に内包された2個の金属原子間にどのような磁氣的相互作用が存在するのかを調べることを目的とした。そのため、本研究では、

フラーレンの中に常磁性イオン (Er^{3+}) と反磁性イオン (Y^{3+}) が内包された新奇金属内包フラーレン $ErYC_2@C_{82}$ に着目した。これと常磁性イオンを2個内包した $Er_2C_2@C_{82}$ と比較することで、フラーレン内部における金属イオンの相互作用について明らかにするのが狙いである。この異種金属内包フラーレンは、特殊なフラーレンであり多量合成は極めて困難である。このような微量物質は、MCD を用いて始めてその磁気特性を明らかにすることができる。

実験

今回、 $ErYC_2@C_{82}$, $Er_2C_2@C_{82}$ を SXMCD 用試料として準備した。SXMCD の測定は BL25SU において電磁石 MCD 装置 (± 1.9 T) を用いて行った。無酸素銅製ホルダーに数マイクログラムの試料を塗布し、ロードロックチャンバーにおいて 1×10^{-5} Pa の真空下で加熱して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。資料ホルダーは、ラジエーションシールドで覆った。磁化率の決定には、Er 酸化物を標準物質として使用した。

結果

$ErYC_2@C_{82}$ および $Er_2@C_{82}$ の X 線吸収スペクトルは類似しており、それぞれの Er イオンの多重項構造に大きな違いは無く、従って電子状態も類似していると考えられる。

図1に MCD スペクトルの強度の温度依存性から求めたそれぞれのフラーレンの $1/\chi$ -T プロットを示す。両者とも Curie-Weiss 則に良く従うことが解る。また、Curie 定数および Weiss 温度もほぼ同じ値を示すことが

[3] C.De. Nadai *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 184421.

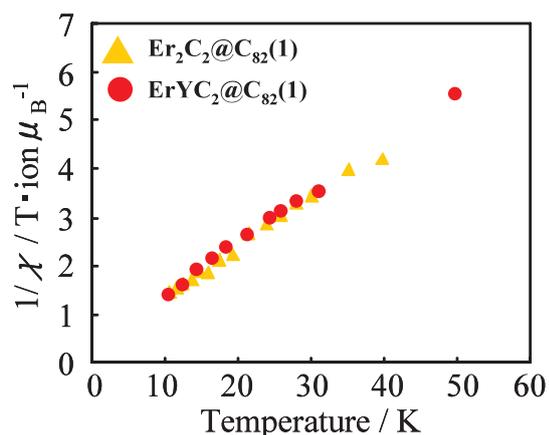


Fig. 1 Er₂C₂@C₈₂ と ErYC₂@C₈₂ の $1/\chi$ -T プロット

明らかとなった。このことは、フラーレン内部の2個の金属イオン間には、極めて近い距離にいながら、ほとんど磁氣的相互作用がないことを意味する。また、これまでのBL25SUにおける実験結果から、金属を2個内包したフラーレンは、1個内包したフラーレンに比べ、磁化が回復していることが明らかになっている。よって、本研究もあわせ、金属内包フラーレン内の金属イオンの磁気物性は、フラーレンケージ上の電荷とフラーレンの構造によって、決定されることが明らかとなった。

まとめ

本研究により、金属を2個内包したフラーレンについての磁気物性について、初めて明らかにした。今後は、内包金属の個数を増やすことにより金属内包フラーレンの磁気物性の系統的な研究を展開していく予定である。

参考文献

[1] M.Takata, B. Umeda, E.Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Hinohara, Nature **377** (1995) 46.