

化学ドーピングされた金属内包フラーレンの磁気測定 Element Specific Magnetic Measurement of Chemical Doped Metallofullerenes

Ryo Kitaura, Haruya Okimoto, Daisuke Ogawa, Takao Akachi, Naoki Imazu, Tomohiro Matsushita, Takayuki Muro, Hitoshi Osawa, Tetsuya Nakamura and Hisanori Shinohara

名古屋大学・高輝度光科学研究センター

¹Department of Chemistry and Institute for Advanced Research,
Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Hyogo 679-5198, Japan

³CREST, Japan Science and Technology Corporation, c/o Department of Chemistry,
Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

金属内包フラーレンとは、Ca, Sc, La, Gd, Erなどの金属原子が中空の炭素ケージ内にトラップされた構造を持つ一連の物質群である⁽¹⁾。なかでも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調べると共に、化学的に電子ドーピングした金属内包フラーレンの磁化過程を明らかにすることを目的とし、SPring-8、BL25SUにて軟X線磁気円二色性(SXMCD)を用いて50~10 Kにおける元素選択的磁化観測を行った。

Metallofullerenes is a series of fullerenes trapping metallic ions, such as Ca, Sc, La, Gd and Er, inside a fullerene cage. Among metallofullerenes, rare earth (Gd, Tb, Dy and Er, these ions have magnetic moments arising from unpaired 4f electrons) 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 has been investigated by 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 metallofullerenes. The measured SXMCD spectra and the field dependences are satisfactory for later analysis.

キーワード：金属内包フラーレン、ハイブリッド物質、X線磁気円二色性、元素別磁化測定

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)。特に、希土類金属を内包した金属内包フラーレンは、希土類元素の4f軌道に由来する大きな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が、炭素ケージと内包金属両者の磁気モーメントを切り分けることが難しく、詳細な議論はされてこなかった。最近、Gd@C₈₂をMRI造影剤へ応用する研究も精力的に展開されるなど、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つつある。こうした背景の下、われわれは元素選択的磁化を測定可能な軟X線磁気円二色性測定に着目し、内包金属の磁化を詳細に調べる仕事を行ってきた。その結果、(1)内包された希土類イオンは、炭素ケージからの結晶場によって磁気モーメントが大きく減少していること、(2)内包金属数が2原子の金属内包フラーレンは、1原子内包した金属内包フラーレンと比較し磁気モーメントが大きくなっており、ほぼ孤立3+イオンの値になること、(3)ナノチューブ内に内包された金属内包フラーレンでは、ナノチューブと内包フラーレンの電荷移動相互作用によってないほう金属の磁気モーメントの大きさが大きく影響を受けること、などを明らかにし

てきた。ここで、これら金属-炭素ケージ物質の磁気物性を系統的に調べ、かつ体系化していくため、(a)異なる2種類以上の金属を内包した金属内包フラーレン、(b)還元剤等によって電子ドーピングした金属内包フラーレン、(c)種々の希土類イオンをドーピングした異方的炭素ケージ(カーボンナノチューブ)に対象を広げて、詳細な磁化観測を実施中である。この研究を推進するに当たって2つの大きな問題がある。それは、(甲)上記したような特殊な金属内包フラーレンの合成収率が極めて低いこと、(乙)上述したように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ことが非常に難しいこと、である。これら一連の研究を推進するには、高輝度放射光源を用いた磁気円二色性測定が必要不可欠となる。

本研究では、今回重点的に測定を実施した(a),(b)についての測定結果を報告する。

実験

今回、 ErY@C_{82} 、 $\text{Er}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ について炭素ケージの対称性が異なる3種類、およびそれらに化学的ドーピングを行った試料を準備した。SXMCDは、BL25SUにおいて電磁石MCD装置($\pm 1.9\text{ T}$)を用いて測定した。測定では、MCDスペクトルを50~10 Kの温度範囲で、それぞれの温度に付いて磁場反転させて測定した。

測定に際しては、まず無酸素銅製ホルダーに数マイクログラムの試料をドロップコートし、ロードロックチャンバーにおいて $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ の真空下で約100°Cに加熱して溶媒を除去した。乾燥後の試料をメインチャンバーに真空中で搬送し、SXMCD測定を行った。試料プレート部分は、液体窒素で冷却したラジエーションシールドで覆うことにより、電磁石からの放射による熱流入を防いだ。温度校正は、ガドリニウム酸化物のMCDスペクトルの温度依存性とSQUIDの測定結果を比較することによって行った。また、測定は全電子収量法を用いて行った。

結果

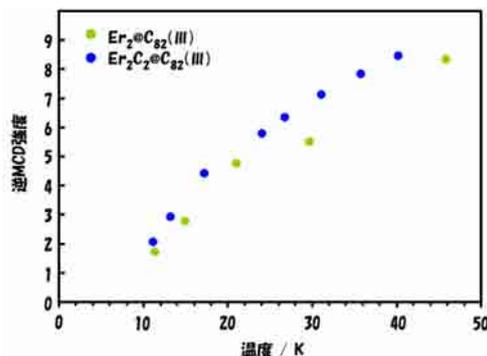


Fig. 1 $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ と ErY@C_{82} の1/MCD-Tプロット

測定した、種々の ErY@C_{82} および $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ のEr吸収端における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、内包Erイオンの電子状態に大きな違いは無いと考えられる。図1に温度に対するMCDスペクトルの強度の逆数をプロットした。両者ともCurie-Weiss則から明らかに外れることがわかった。現在、この原因を調査中であるが、内包イオン間に強磁性的磁気相互作用が存在することを示唆していると考えられる。また、対称性の異なるケージに付いての挙動はほぼ同じであった。また、化学的にドーピングした金属内包フラーレンは、極めて微量のサンプルしか準備することが出来なかったため、S/N比の良好なスペクトルを取ることが出来ず、確たる結論を得ることが出来なかった。しかしながら、ESRによる研究より、ドーピングした電子は内包金属上に乗る可能性が示唆されており、磁化に大きな影響を及ぼすことが期待できる。今回の結果と考え合わせると、電子ドーピングした金属内包フラーレンの低温に置ける磁化過程は興味深く、次回の測定機会に改めて調査できればと考えている。

参考文献

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