

軟X線 MCD による希土類金属内包フラーレンの高感度磁化解析 High-sensitive magnetization analysis of rare earth metallofullerenes by soft x-ray MCD

中村哲也、北浦 良¹、沖本治哉¹、山田貴之²、北村 豊¹、篠原久典¹

Tetsuya Nakamura, Ryo Kitaura¹, Haruya Okimoto¹, Takayuki Yamada²,

Yutaka Kitamura¹, and Hisanori Shinohara¹

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

JASRI/SPring-8, Department of Chemistry, Nagoya University¹, IIS, Univ. of Tokyo²

金属内包フラーレンは、C₈₂などのフラーレンケージのなかにCa, Sc, Laなどの金属原子が内包された物質群である。なかでも磁性希土類イオン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。しかし、化学収量が小さいために通常の磁化測定を行うことが難しく、特に内包原子数が2個以上の希土類内包フラーレンについての磁化測定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@C₈₂とDy₂C₂@C₈₂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強度は内包数に依存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かとなった。また、22K以下で強磁性的な分子場が存在することはバルク磁化率と整合する。

Endohedral metallofullerenes are a novel class of fullerenes entrapping metal atoms, such as Ca, Sc and La, inside the fullerene cage. Among metallofullerenes, rare earth metallofullerenes are exciting research targets of magnetism. However, the synthetic yield of such metallofullerenes is not sufficient to measure conventional magnetization effectively, in particular for di-metallofullerenes. In the present study, magnetic properties of rare earth metallofullerenes have been investigated by means of soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) that have high sensitivity to magnetic moments. SXMCD spectra and the temperature dependence are measured in two kinds of metallofullerenes, Dy@C₈₂ and Dy₂C₂@C₈₂. A significant difference of the Weiss temperature and the Curie constant between Dy@C₈₂ and Dy₂C₂@C₈₂ has been found in the measured temperature dependence of SXMCD intensity. An existence of ferromagnetic molecular fields below 22K has been confirmed in consistent with the result in Dy@C₈₂ reported by H. Huang et al. [1].

はじめに

フラーレンの中に金属を内包している、いわゆる、金属内包フラーレンが存在することが Y@C_{82} において確認されて以来[2]、Gd, Dy, Er などをはじめ種々の希土類金属(R)内包フラーレンが合成され、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[3]。特に、希土類元素として Gd, Tb, Dy, Er などが内包されたフラーレンでは、不対 4f 電子による磁性に興味を持たれる。H. Haug らによる SQUID^{*1}を用いた磁化測定[1]では、(a) $T > 1.8\text{K}$ で磁気ヒステリシスがループを描かないこと、(b) R イオンの有効磁気モーメントが孤立原子モデル値より Dy@C_{82} の場合で約 13%、最大約 40~50% (Ho@C_{82})も小さくなっていること、(c) ケージと R イオンの磁気モーメントは反強磁性的な相互作用にあること、さらに、20K 以下の温度域で分子場の影響で Curie-Weiss 則から逸れることなどが報告されている。

希土類内包フラーレンでは、主に希土類 4f 電子が支配的に磁性に寄与していると考えられるが、上述の(b)、(c)はケージが単なる容器ではなく磁性にも関与していることを示している。また、R の 4f 電子軌道が一般に局在性の高い軌道であるにも関わらず、 R@C_{82} において R イオンの有効磁気モーメントが減少していることは希土類イオンの示す磁性として特異的である。したがって、内包される R イオンの 4f 電子の磁性について調べることが希土類内包フラーレンの磁性を理解する上で最も重要な課題となっている。

一方、R $\text{M}_{4,5}$ 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[3]。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%も小さく、Haug らが磁化測定で得た 13%より減少率が大きい。しかし、この減少率の差異を単純にケージの磁性に帰着することは難しい。

このように、希土類内包フラーレンの磁性については、良く理解できていないことが多い。したがって、本研究では、Nadaï らの実験では報告されていない SXMCD の温度依存性の他、希土類イオン内包数依存性について注目し、 Dy@C_{82} 、および、 $\text{Dy}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の SXMCD 実験を行った。

実験

実験は BL25SU にて電磁石式 MCD 装置($\pm 1.9\text{T}$)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

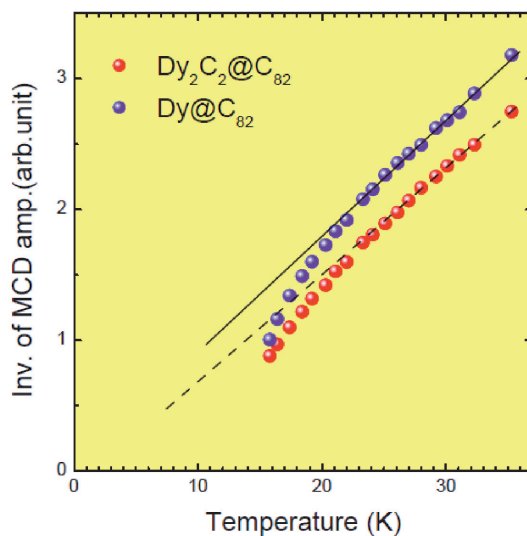


図1 Dy@C_{82} と $\text{Dy}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の Dy M_5 吸収端における SXMCD 強度逆数の温度依存性。SXMCD 測定時の印加磁場は 1.9 T。各強度は M_5 吸収端の吸収強度で規格化した。

イクログラムの金属内包フラーレン試料を塗布した。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残留溶媒を除去了のち、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。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。また、Curie 定数や Weiss 温度についても、内包原子数に依存して異なる値をとるように見える。現在までの解釈では、内包数に依存した磁性の変化は 1 原子あたりで負担する電荷移動量の違いや結晶場の違いによってもたらされる。

参考文献

- [1] H. Huang, S. Yang and X. Zhang, J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 1473-1482.
- [2] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara, Nature **377** (1995) 46.
- [3] C. De Nadaï, A. Mirone, S. S. Dhesi, P. Bencok, N. B. Brookes, I. Marenne, R. Rudolf, N. Tagmatarchis, H. Shinohara and T. J. S. Dennis, Phys. Rev. B, **69** (2004) 184421, 1-7

NOTE

※ ¹ SQUID (Superconducting QUantum Interference Device)