

高磁場軟 X 線 MCD による Gd, Dy 内包フラーレンの常磁性磁化解析

Magnetization analysis of Gd, Dy metallofullerenes by means of high magnetic field soft x-ray MCD

北浦 良、沖本治哉、中村哲也¹、竹田幸治²、山田貴之³、
斎藤祐児²、篠原久典

Ryo Kitaura, Haruya Okimoto, Tetsuya Nakamura¹, Yukiharu Takeda², Takayuki Yamada³

Yuji Saitoh², and Hisanori Shinohara

名古屋大学 理学部、財団法人高輝度光科学研究センター¹、日本原子力研究所²、
東京大学生産技術研究所³

*Department of Chemistry, Nagoya University, JASRI/SPring-8¹, JAERI/SPring-8²,
IIS, Univ. of Tokyo³*

フラーレンケージに種々の金属を内包した一連の物質群、いわゆる金属内包フラーレンは、その特異な構造から大きな注目を集めてきた。なかでも希土類を内包した金属内包フラーレンは、不対 $4f$ 電子由来の磁気モーメントを有し、磁性研究の対象として興味深い。我々は高感度磁気検出が可能な軟 X 線磁気円二色性(SXMCD)を、低い合成収率のため通常の磁化測定を系統的に行うことが困難である金属内包フラーレンの磁性研究に適用している。本研究課題では、SXMCD によって、これまで調べられていなかった希土類内包フラーレンの 10T までの磁化過程の観測を行った。実験では、測定温度を 20K とし、内包原子数が異なる Dy 内包フラーレン、 Dy@C_{82} と $\text{Dy}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ について MCD 強度の磁場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磁場依存性を示すことがわかった。

Endohedral metallofullerenes have attracted wide scientific attention owing to their unusual endohedral structure. One of the most interesting things of endohedral metallofullerenes is that they possess magnetic moment due to encapsulating metal atoms. However, production yield of endohedral metallofullerenes is very low, which have prevented us from investigating magnetic properties of these compounds by using SQUID magnetometry. Therefore, we have investigated magnetic properties of endohedral metallofullerenes by means of soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) that has high sensitivity to magnetic moments. In this report, we describe magnetization measurements of endohedral metallofullerenes (Dy@C_{82} and $\text{Dy}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$) at BL23SU up to magnetic field of 10 T at 20 K. The difference of magnetic field dependence of SXMCD intensity between Dy@C_{82} and $\text{Dy}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ was observed, which is probably due to crystal-field and orbital hybridization effects.

はじめに

1985 年に C_{60} 、いわゆるフラーレンが発見されて以来、中空の炭素ケージ内部に金属を導入した新たなハイブリッド物質を合成しようという試みが盛んに行われてきた[1]。これまでに、希土類を初めとする種々の金属を内包したフラーレンが生成・単離され、放射光を用いた X 線構造解析によって、空のフラーレンとは全く異なる多彩かつ特異な構造を有していることが明らかにされている。近年では、構造研究のみならず電界効果トランジスタ(FET)への応用など新しい物性・機能の発見に注目が集まっている[2]。希土類原子を内包した金属内包フラーレンは、内包原子の不對 $4f$ 電子に由来する磁気モーメントを有する。これらは、炭素ケージ内に閉じ込められた孤立希土類イオンあるいはクラスターというこれまでにない物質系であり、その磁性は基礎科学的観点から興味深いだけでなく、将来期待されているスピントロニクスへの応用の際に不可欠な基礎データを提供すると考えられる。Haung らは SQUID を用いて希土類金属内包フラーレンの磁化測定を報告しているが、炭素ケージおよび内包金属両者の磁化が同時に観測されるため、磁性を理解しにくい[3]。また、収量の極めて低い内包数 2 個以上の希土類内包フラーレンでは、SQUID による磁化測定は極めて労の多い試料準備が必要となる。そこで、微量の試料を用いて内包金属の磁化を選択的に評価できる手法が必要となる。

高輝度放射光源を用いた $M_{4,5}$ 吸収端における軟 X 線磁気円二色性(SXMCD: Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism)は、極めて微量の試料で精度よく磁化を観測できる手法として注目を集めている。 $M_{4,5}$ 吸収端における

SXMCD では $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$ 双極子遷移を観測するが、 $3d$ 軌道は素性の良く知れた内殻軌道であるため、 $4f$ 軌道の量子状態、延いては $4f$ 軌道由来の磁化を直接かつ選択的に調べることができる。

我々は BL25SU において $Dy@C_{82}$ および $Dy_2C_2@C_{82}$ の SXMCD による検討を行い、(1) 22K より高温では、 $Dy@C_{82}$ および $Dy_2C_2@C_{82}$ とともに Curie-Weiss 則に従い、Dy イオン間の磁氣的相互作用は弱く (Weiss 温度がそれぞれ 1.1 および -0.13°C) 常磁性であること、(3) 22 K より低温では、Curie-Weiss 則から外れ強磁性的相互作用が現れること、などを明らかとした。本研究では、 $Dy@C_{82}$ および $Dy_2C_2@C_{82}$ の磁性についてさらに検討を進めるため、BL25SU における実験では不可能な高磁場(10 T まで)磁化過程の測定を行った。

実験

実験は BL23SU にて超伝導電磁石式 MCD 装置(± 10 T)を用いて行った。銅製試料板上に数マイクログラムの金属内包フラーレンを含む溶液を滴下し、自然乾燥することで試料を塗布した。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。また、測定温度は 20 K とした。

図 1 は、 M_5 吸収端における吸収強度で規格化した SXMCD スペクトルの磁場依存性である。図 2 に SXMCD スペクトルの最大値および最小値の差で定義した MCD 振幅の磁場依存性を示した。図 2 は一般の磁化測定における帯磁率の磁場依存性と同様の情報を与える。磁化曲線はブリュアン関数に従わず、20 K に

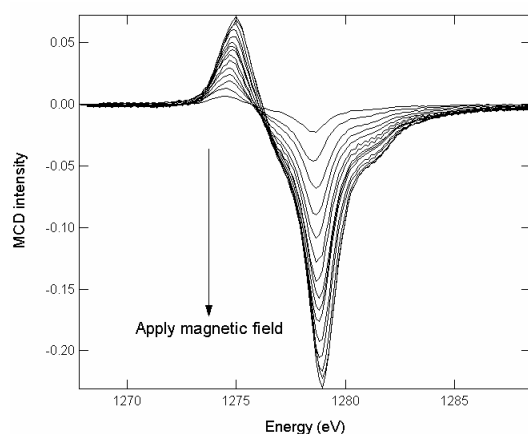


図 1 Dy@C₈₂ の Dy M₅ 吸収端における SXMCD スペクトルの磁場依存性。

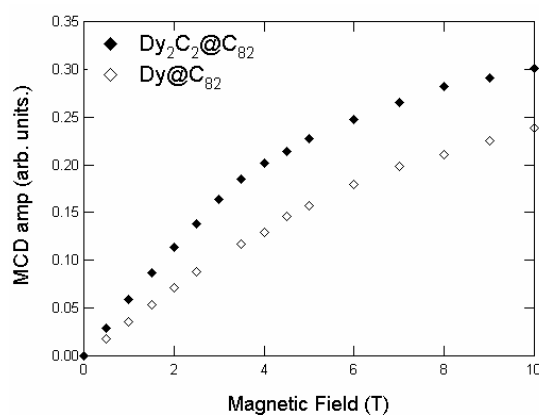


図 2 Dy@C₈₂ および Dy₂C₂@C₈₂ の SXMCD 振幅の磁場依存性。

において強磁性的相互作用が存在していることが示唆される。また、Dy を 2 原子内包したフラーレンでは、1 原子内包フラーレンより磁化が 10 T において 1.2 倍程度大きいことが明らかとなった。現在のところ、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と考えている。

参考文献

- [1] H. Shinohara, Rep. Prog. Phys., **63**, 843 (2000).
- [2] S. Kobayashi, S. Mori, S. Iida, H. Ando, T. Takenobu, Y. Taguchi, A. Fujiwara, A.

Taninaka, H. Shinohara, and Y. Iwasa, JACS **125** (2003) 8116-8117.

- [3] H. Huang, S. Yang and X. Zhang, J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 1473-1482.