

4B14

軟 X 線磁気円二色性による異種金属内包フラーレンの元素選択磁化解析

(名大院・理¹, 高輝度光科学研究センター², CREST³, 名大高等研究院⁴)

○沖本 治哉¹, 北浦 良¹, 北村 豊¹, 伊藤 靖浩¹, 小川 大輔¹, 今津 直樹¹, 菅井 俊樹¹, 松下 智裕², 室 隆桂之², 大沢 仁志², 中村 哲也², 篠原 久典^{1,3,4}

複核金属内包フラーレンは、図 1 に示すような炭素ケージ内に金属を 2 個内包した構造有する非常に特異な物質である[1]。また、金属カーバイド (M_2C_2) が内包されている場合もある[2,3]。近年では、Ho と Tm を 1 つのケージに内包した異種金属内包フラーレンも合成・分離されている[4]。内包された金属から外のケージに電子移動が起こり、内包金属は、正イオンの状態で存在している。例えば Er 原子を 2 個内包した $Er_2@C_{82}$ の場合は、 $(Er^{3+})_2@C_{82}^{6-}$ となっている。これら金属内包フラーレンで興味深い物性は、磁気物性である。ランタノイド系列元素を内包したフラーレンは、内包した金属原子の 4f 軌道由来の常磁性が存在する。また、炭素で覆われた特異な空間での常磁性イオンの磁氣的性質に興味を持たれる。古くから金属を 1 個内包したフラーレン ($M@C_{82}$) の磁気物性が測定されており[5]、また、磁性を利用し、MRI 造影剤などへの応用研究も展開されてきた[6]。しかし、金属を 2 個以上内包したフラーレンは、フラーレン内に複数の常磁性金属を内包する特異な構造にもかかわらず、ほとんど測定例がない。これは、合成収率が極めて低い上、単離までに、多段階の HPLC を必要として、さらに、SQUID 測定における必要量(約 1~2 mg)を得ることが困難であったためである。

そこで、注目したのが、左右円偏光に対する磁性体の吸収係数の違いから磁気を検出する磁気円二色性測定(XMCD測定)である。これは、偏光 X 線による内殻電子励起に基づく測定法である。各元素の吸収端で測定を行うため、元素を特定した情報を得ることができる。元素選択磁化は、双極子遷移の下で XMCD 強度が X 線波数ベクトルと磁化ベクトルの余弦に比例する原理に基づき、XMCD 強度変化が特定元素の磁化挙動に比例すると見なして磁化解析を行う際に導入される元素別磁化の概念である。そして、X 線吸収測定の一つであり、試料秤量の必要がなく、XMCD スペクトルが得られる限りの微量測定が可能であることも大きな利点である。

これまで、我々は、この XMCD を用いて、 $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$, $Er_2C_2@C_{82}$ の磁気物性の測定に

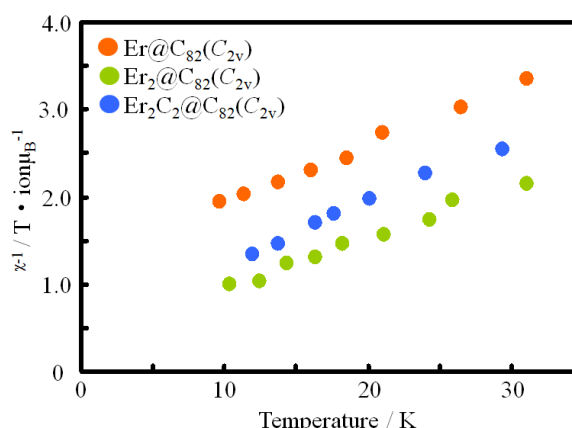
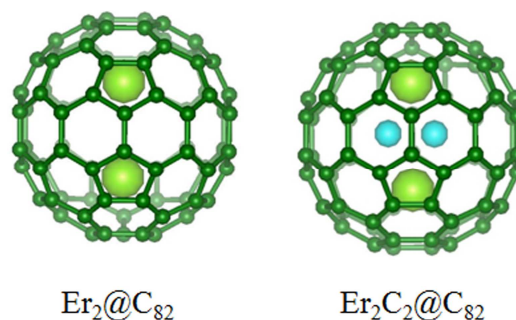


図 2 $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$, $Er_2C_2@C_{82}$ の逆磁化率の温度依存性

成功した。その結果、図 2 に示すような磁化曲線が得られた。ワイス温度が上昇する理由は、金属を複数内包することで、主に、ケージ上のラジカル電子が消失したことによるフラーレン間の反強磁性相互作用が弱まっていると示唆された。しかし、最も興味深かったフラーレン内での金属間相互作用を解明するには至らなかった。そこで、本研究では、Er と Y の 2 種類の金属を 1 つのフラーレン内部に内包した異種金属内包フラーレンを合成し、その磁気物性を測定した。Er³⁺（常磁性）と Y³⁺（反磁性）を含むフラーレンと Er³⁺を 2 個含むフラーレンの磁性を比較し複核金属内包フラーレン分子内の金属間相互作用を明らかにすることを目的とする。

ErY 内包フラーレンは、Er, Y をそれぞれ 0.6 at.% 混合した炭素ロッドを用いてアーク放電により合成した。それから ErYC₂@C₈₂ を HPLC により単離した。図 3 に今回分離した ErYC₂@C₈₂ の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルの類似から C₈₂(C_s) ケージをもつと示唆される。よってこれと同様のケージをもつ Er₂C₂@C₈₂ を比較試料とした。XMCD 測定は、SPring-8(BL25SU) に設置された高感度軟 XMCD 装置を使用した。測定温度は、10 ~ 50 K、磁場 1.9 T で行った。磁化率算出のための標準物質としては、Er₂O₃ を使用した。

図 4 が逆磁化率—温度プロットである。Er₂C₂@C₈₂ と ErYC₂@C₈₂ は、同じ磁化率の温度変化を示した。両者に変化がないということから、複核金属内包フラーレン内の金属間の磁氣的相互作用は、極めて弱いということが示唆される。さらに、ErYC₂@C₈₂ のワイス温度がゼロに近いことから、ケージ上の不対電子が無いから、フラーレン分子間の金属間磁気相互作用も弱いということが明らかとなった。

以上より、金属内包フラーレンの金属間磁気相互作用は、金属を 1 個内包した場合は、ケージ上の不対電子を介して反強磁性となり、金属を 2 個内包した場合は、その不対電子の消失により、極めて常磁性的なふるまいをすることが明らかとなった。

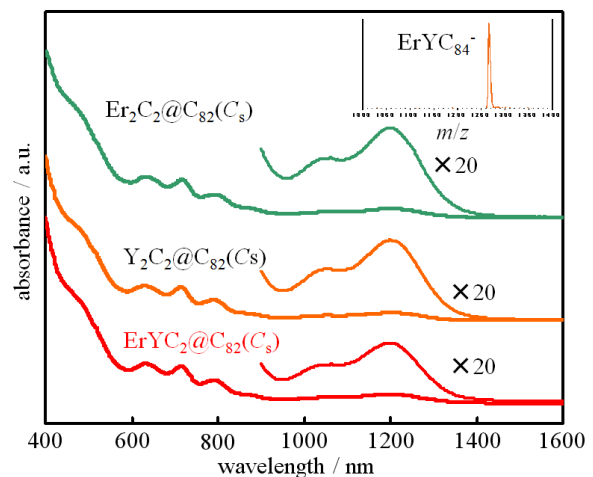


図 3 ErYC₈₄ の質量分析スペクトルと UV-vis-NIR 吸収スペクトル

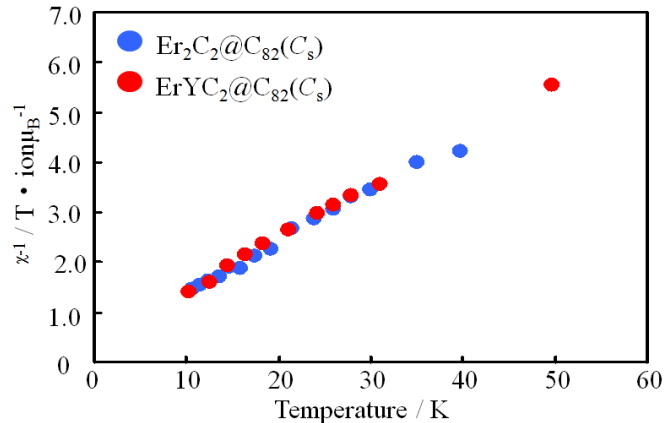


図 4 Er₂C₂@C₈₂ と ErYC₂@C₈₂ の逆磁化率の温度依存性

- [1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000). [2] C. R. Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 397 (2001). [3] T. Inoue *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 226 (2003). [4] K. Kikuchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 472 (2001). [5] H. Huang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1473 (2000). [6] H. Kato *et al.*, *Bioconjugate Chem.*, **12**, 510 (2001).