

軟 X 線 MCD を用いた Er 内包フラーレンの元素選択磁化解析

(1 名大院理・2 JASRI/SPRING-8・3 東大生産研・4 高等研究院・5CREST/JST)

沖本 治哉¹, 中村 哲也², 山田 貴之³, 北浦 良¹, 北村 豊¹, 松下 智裕², 室 隆桂之²,
七尾 進³, 篠原 久典^{1,4,5}

序論

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内包した構造有する非常に特異な物質である。内部に、1 個から 3 個程度の金属を内包可能であり、これまで、多数の金属内包フラーレンが合成・単離されている[1]。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、イオンの状態で存在している。特に近年発見された金属内包フラーレンとしては、金属カーバイド(M_2C_2)を内包したフラーレンである[2,3]。

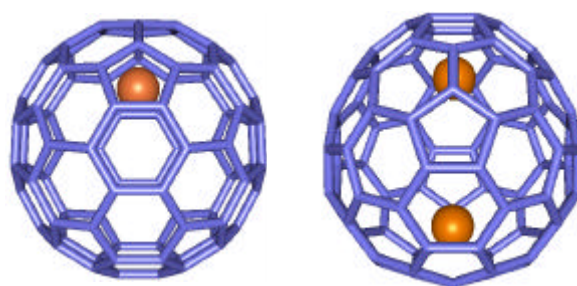


図 1 : $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$ のモデル図

ランタノイド系列元素を内包したフラーレンは、内包した原子の 4f 軌道由来の常磁性が存在するため、その磁性を探ることは非常に重要であり、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。これまで、金属内包フラーレンでは SQUID を用いた磁化測定が行われており、 $M@C_{82}$ ($M=Dy, Gd, Er$ など) が測定されている[4]。しかし、金属を 2 個以上内包したフラーレンは、内部での 2 原子間の磁氣的相互作用などに興味をもたれるが、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、これまでの SQUID に使用されていた量(約 5mg)を得ることが困難であったためである。このため、これら微量な金属内包フラーレンに対する新たな測定法が求められていた。

一方、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(MCD 測定)が新たな磁気測定法として注目されている。これは、偏光 X 線による内殻電子励起に基づく元素固有の吸収端で観測されるので、元素を特定した情報を得ることができる。近年では元素選択磁化測定として MCD を利用する研究が数多く見られるようになった。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。また X 線吸収強度により規格化することが可能であるため、試料秤量の必要がなく、MCD 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。

そこで、本研究では、微量測定が可能な軟 X 線磁気円二色性測定 (XMCD) を用いて金属内包フラーレンの金属の内包数の差が及ぼす磁性変化を報告する。本研究では、金属内包フラーレンとして $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$, および $Er_2C_2@C_{82}$ を測定した。

実験

Er を混合した炭素ロッドのアーカ放電により Er 内包フラーレンを含むススを得た。有機溶媒抽出・多段階 HPLC により試料となるフラーレン(Er@C_{82} , $\text{Er}_2\text{@C}_{82}$, $\text{Er}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$)を分離・精製した。質量分析により試料の単離を確認した。

MCD 測定は、高輝度光科学センター(SPring-8)の BL25SU の軟 X 線 MCD 装置を用いて行なった。無酸素銅基板を金メッキし、その上に試料(Er@C_{82} , $\text{Er}_2\text{@C}_{82}$, $\text{Er}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$)の CS_2 溶液をそれぞれ個別に滴下した(うっすらと表面に色が付く程度)。おおよそ見積もられる試料量は、数十 μg 程度である。これを MCD のロードロックチャンバーに入れ、残存溶媒を除去するために、 10^{-5} Pa の真空度で 12h, 150 °C でベーキングを行なった。その後、測定チャンバーに試料を移動し、 10^{-7} Pa において XMCD 測定を行った。試料を 16K まで -10 °C/min. の冷却速度で冷却した。XMCD 測定は、磁場を ± 1.9 T、温度範囲 16 ~ 50 K の条件下で行った。また、ヒステリシス測定では、16K と 40K において測定した。

結果と考察

図 2 に $\text{Er}_2\text{@C}_{82}$ における Er の 1.9T の 16 K, 24 K, 48 K における M_5 吸収端の MCD スペクトルを示す。微量の試料にもかかわらず非常に良好なスペクトルを得た。図 3 に、 Er@C_{82} , $\text{Er}_2\text{@C}_{82}$, および $\text{Er}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ の磁気モーメントの温度依存性を示す。本結果の場合、MCD 強度は近似的に Er イオンの磁気モーメントに比例する。したがって、MCD 強度の逆数をプロットした図 3 は $1/M$ プロットに相当する情報として考察することができる。これより、Er 金属を 2 個内包することで Er1 原子あたりの磁化が増加していることが確認できる。また、20 K 以上において温度と強度との関係が Curie-Weiss 則を満たす直線的な挙動に対して、20 K 以下では、非線形な減少が見られる。これは、強磁性的な分子場が働いているためと考えられる。

発表では、MCD 強度の解析から内包された Er の磁気モーメントを導出し、1 イオンモデルとの比較を議論した結果を示す。

- [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] H. Huang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1473 (2000).

Corresponding Author: Hisanori Shinohara Email: noris@cc.nagoya-u.ac.jp

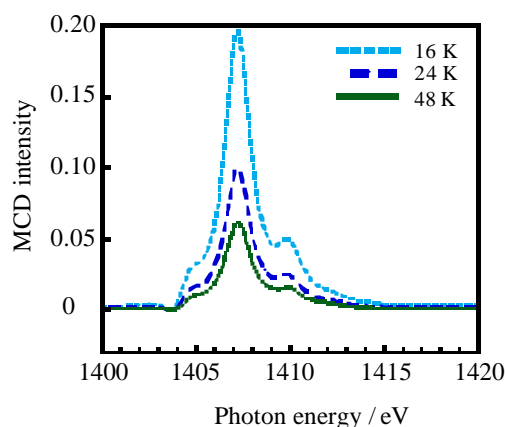


図 2 : $\text{Er}_2\text{@C}_{82}$ の MCD 吸収スペクトル

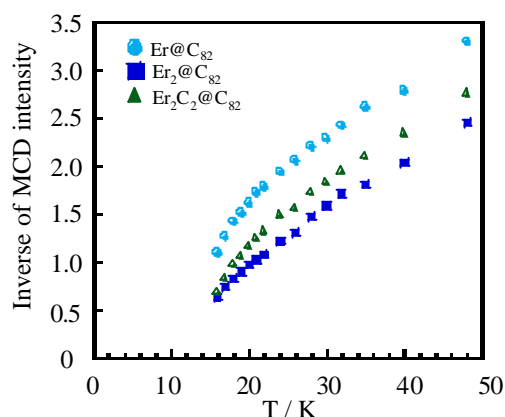


図 3 : 内包 Er 原子の MCD 強度の逆数の温度依存性