

C_{60} 電荷移動錯体の特異な磁性の研究

鈴木厚志

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

平成6年度
(1995)

目 次

C_{60} 電荷移動錯体の特異な磁性の研究	項
§ 1. 序 論	1
1-1 Buckminsterfullerene (C_{60})	1
はじめに	
C_{60} の歴史	
C_{60} の構造と性質	
C_{60} の固体物性	
1-2 有機強磁性体	6
はじめに	
有機強磁性体の歴史	
有機強磁性体の種類と性質	
C_{60} 電荷移動錯体の強磁性的特性	
1-3 本研究の目的と意義	18
§ 2. 実験方法	19
試料の作成 (粉末)	
磁性測定	
C_{60} (TDAE)単結晶の育成法	
実体顕微鏡による観察	
X線振動写真、粉末X線回折による観察	
電気抵抗率の測定	

	項
§ 3. 結果および考察	23
1. C_{60} (TDAE)	23
1-1 粉末法による試料の性質	23
自発磁化は存在するか？	
常磁性相の特異な挙動	
1-2 単結晶の構造と性質	32
形態および構造	
C_{60} (TDAE)は遍歴強磁性体か？	
1-3 粉末試料と単結晶の相異	36
磁氣的性質の違い	
結晶構造の違い	
2. C_{60} (TMBI)	42
粉末試料の磁氣的性質	
§ 4. 結 論	46
謝 辞	49
参考文献	50
発表論文	

§ 1. 序 論

1-1 Buckminsterfullerene C_{60}

はじめに

C_{60} をはじめとするフラーレン類の研究は現在世界中で非常に盛んに研究が行われている。 C_{60} は炭素のみ60個からなり、ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第三の炭素形態として発見された[1]。 C_{60} は世界中の様々な分野から注目を浴びており、今一番ホットな研究材料となっている。これらの研究の流れは C_{60} の構造から始まり超伝導性などの物性へ移り、現在では二つの方向に向かっている。一つは高次フラーレン、金属内包フラーレン及びカーボンナノチューブなどの新しい炭素分子の研究であり、もう一つは新しい機能へと修飾した C_{60} 誘導体の合成や反応性の研究である。本章では C_{60} 自身に焦点を当て、(1) C_{60} の歴史(2) C_{60} の構造と性質(3) C_{60} の固体物性、の順に紹介しながら本研究の位置付けを示していきたい。

C_{60} の歴史

1985年、K. W. Kroto, R. E. Smallyらは星間炭素分子の起源を知る目的で黒鉛のレーザー蒸発実験を行ったところ、炭素プラズマが冷却されて生じる炭素クラスター中に C_{60} と C_{70} の炭素が異常に多いことを質量分析を用いて検出した[1]。その構造を切頭二十面体(サッカーボール構造)と推測し、アメリカの有名な建築家 R. Buckminster Fuller のドーム建築からバックミンスターフラーレン(Buckminsterfullerene)と名付けた。しかしこの方法で大量の C_{60} を得ることは困難であった。それはレーザー蒸発により得られる C_{60} がごく微量であるために、実験のほとんどすべてが気相のイオンビームを使った質量分析法に限られていたからである。この困難をうち破るのに五年の歳月が経過した。1990年、Max Planck研究所の W. Krätschmer と Arizona 大学の D. R. Huffman のグループが微粒子の研究の目的で10~100TorrのHeガスに満たされた容器のなかでグラファイト棒を通電加熱するという簡単な方法で炭素の煤を発生させ、この煤からベンゼン溶液を用いて抽出したものについて、赤外/可視吸収スペクトルやX線構造解析を行った[2]。これらの結果からまさしくこの抽出物は C_{60} であることが明らかになった。この実験により C_{60} を大量に合成する方法が確立され、これ以後フラーレンの研究は急速に進展した。そして1991年4月、アルカリ(カリウム)金属をドーピングした C_{60} 薄膜が18K以下で超伝導を示すという、AT&T Bell研究所の R. C. Hebardらの衝撃的な発表[3]で、 C_{60} の研究は基礎研究のみならず応

用研究としてのフラーレンに対する関心をも引き起こした。

C₆₀の構造と性質

C₆₀は12面の五角形と20面の六角形で作られる直径7.1Åのサッカーボール状の分子である。Fig. 1.1. にC₆₀の分子構造を示す。切頭二十面体 (Ih) の対称性で全ての炭素原子は等価である。さらに C₆₀分子には二種類の C-C結合 (1.40Åと1.46Å)があり、2個の六員環に共有された結合は五員環を形成している結合よりも短く二重結合性が大きい。そのためにこのC-C結合は配位結合を形成したり、付加反応を起したりする。このことはC₆₀は非常に反応性に富むことを意味し、すでに水素化 [4]、ハロゲン化 [5]、金属化 [6] の研究例がある他、ラジカル [7]、カルベン等の活性種と付加反応をすることが明らかにされている。

C₆₀はほぼ球形であるのでその結晶構造は最密充填配置又はそれに近い構造(単純立方晶系又は面心立方晶系)になる。室温では面心立方型が最も安定とされており、分子間の最短距離は約2.9Åの van der Waals 型引力による分子性結晶となる [8]。

C₆₀のイオン化ポテンシャル (7.61 eV) はアントラセン(7.36 eV) に近く、その電子供与性は低い。またその電子親和力(2.65 eV)は典型的な電子受容体であるテトラシアノエチレン (TCNE 2.9 eV) やテトラシアノキノジメタン (TCNQ 2.82 eV) の値に近い。このようにC₆₀は優れた電子受容体として働き、電荷移動錯体を形成する。

最も重要なことはその電子構造にある。C₆₀の最低空軌道 (LUMO) は三重に縮重し、最高占有軌道 (HOMO) は五重に縮重している [9] (Fig.1.2.)。LUMOはエネルギー的に低い位置にあるのでC₆₀は一個から六個までの電子を受け取ることができる。このことはC₆₀が結晶中に電子供与体を取り込んで電荷移動型固体になりやすく、電荷移動の程度に応じて電子構造が変化し、それに対応して物性も大きく変化することを意味する。例えば、C₆₀自体は絶縁体であるが、アルカリ金属などをドーピングしてC₆₀との間に電子の授受を行わせると金属状態になったり、超伝導状態になったりする [3]。また、強い電子供与体であるテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE) と電荷移動錯体を形成し、16K以下で強磁性体になる。このように錯体を形成するといろいろな面白い物性を示すようになり、応用的にも大変有望な材料である。

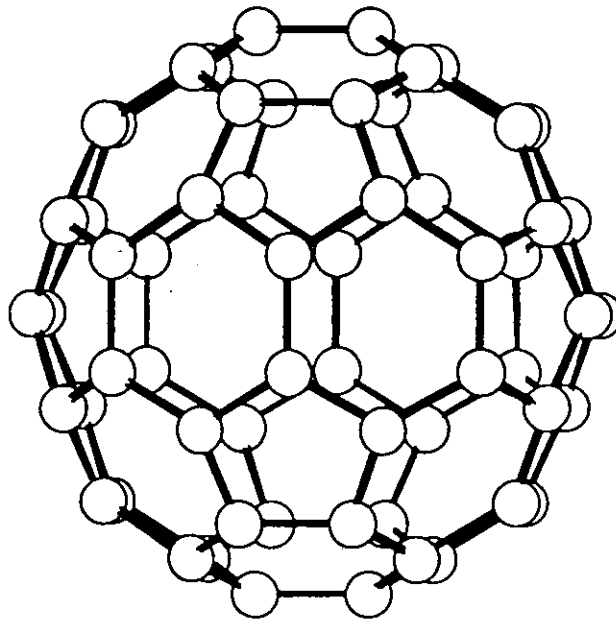


Fig.1.1. Structure of C_{60} molecule.

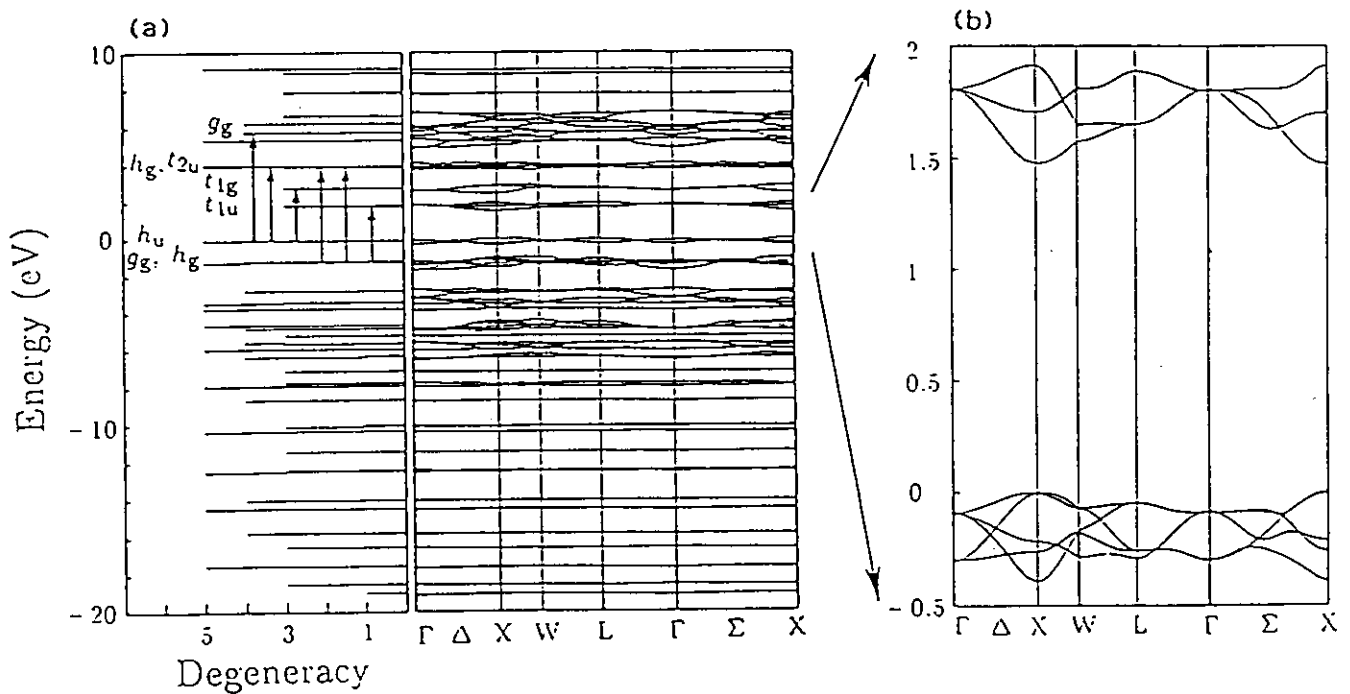


Fig.1.2. Electronic energy levels of the C_{60} cluster (left panel) and the band structure of the fcc C_{60} crystal (right panel).

[S.Saito and A.Ohiyama, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2637.]

C₆₀の固体物性

構造的な特異性に加えて、C₆₀の物性を非常に面白くしているのはπ電子の存在である。分子間でも動き得るπ電子系のおかげで光との相互作用(光伝導性、非線形光学特性)、分子間電荷移動、輸送特性(半導体、超伝導)など様々な現象が現われる。特に、固体物性だけを眺めても大変ユニークな現象が見られる。

C₆₀の超伝導

C₆₀分子が当初から注目を浴びたのはそのサッカーボール状の形態とともにアルカリ金属をドーピングすることにより今まで絶縁体であったものが金属的性質さらには超伝導性を示したからである。そして、その転移温度はそれまでの有機超伝導体のうちで最高の転移温度をもつ[(BEDT-TTF)₂CuN(CN)₂Cl] (T_c=12.8K (0.3kbar)) [10]よりも異常に高い転移温度、K₃C₆₀(T_c=18K)、Rb₃C₆₀(T_c=29K)、RbCs₂C₆₀(T_c=33K) [11]を示したからである。最近ではカルシウム、バリウムやストロンチウムなどのアルカリ土類金属をドーピングしたフラーレンが合成された。又、超伝導の発現機構について実験、理論の両面から研究が行われている。

C₆₀の光伝導性

C₆₀の薄膜を高真空下で光伝導性を測定したところ光伝導量子効率が50%を越え、分子性固体としては非常に高い値を示す[12]。これは光センサー、太陽電池、電子写真感光体としての応用の可能性が期待される。また、WangらはC₆₀をポリビニルカルバゾール(PVK)の中に数%混ぜることにより、良好な感光特性が現われることを報告している[13]。これは電子写真感光体としての可能性を示す。ただし、C₆₀は増感剤として作用しており、電荷の移動を担っているのはPVKであると考えられる。また、電子素子の応用として、Al/C₆₀の接合が整流特性や光伝導促進効果[14]をもたらしていることが報告されている。このように光機能材料の面からも大変ユニークな物質であることが分かる。

非線形光学特性

C_{60} の重要な光機能として、非線形光学特性があげられる。非線形光学特性とは、レーザー光による入力強電界に対して、二次以上の非線形な光学特性を示すことで、波長変換、増幅、スイッチング、メモリなどの光発生技術のみならず、伝達、加工、情報処理、光演算などの幅広い応用が期待される。 π 電子共役系は非線形分極を引き起こしやすく、無機材料に比較して高効率の非線形分極率が得られるといわれている。 C_{60} は分子構造に π 電子を多く含むことから、新しい有機非線形光学材料として期待が持たれ、すでにいくつかの研究グループによって報告されている。特に、 C_{60} の場合三次非線形光学効果についての研究が行われている [15]。 C_{60} 薄膜の非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ は $10^{-10} \sim 10^{-12}$ esu程度で実用としてはまだ十分な値ではないが、三次非線形材料として有望とされているポリジアセチレンの非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ $10^{-9} \sim 10^{-11}$ esuに匹敵する大きさである。 C_{60} 自身を化学的に修飾すればさらに性能が向上することも可能である。

1-2 有機強磁性体

はじめに

強磁性と言えはだれでも鉄、コバルト、ニッケルを代表とする金属に特有な性質であり、有機物には無縁のものと考えられていた。そのために有機物質で強磁性体を作ることは大変困難であると言われていた。有機化合物のほとんどは偶数個の電子からなる閉殻構造であって磁氣的性質から見ると一般的に反磁性である。不対電子を持つ開殻構造の有機化合物(ラジカル)は数多く知られているが、その多くは反応中間体であり、非常に不安定で物性研究の対象にならない。不対電子の周りに嵩高い置換基を導入することによって安定化したラジカルもあるが、固体状態として単離できる有機ラジカル結晶は決して多くない。安定有機ラジカルの結晶は不対電子が立体障害性基に囲まれているため分子間の磁氣的相互作用が小さく、そのほとんどが反強磁性的である。ところが、最近、安定有機ラジカル結晶や C_{60} 電荷移動錯体から強磁性を示すものがいくつか報告され、多くの研究者に関心を持たれるようになってきた。

本章では金属イオンを含まない有機物の磁性、特に軽い典型元素から成る有機強磁性体に焦点を当て、(1)有機強磁性体の歴史(2)有機強磁性体の種類および性質(3) C_{60} 電荷移動錯体の強磁性的特性、の順に紹介しながら本研究の位置付けを示していきたい。

有機強磁性体の歴史

有機化合物で強磁性体を作ることの可能性を探るために安定有機ラジカルの磁氣的相互作用の研究は1930年代から行われていた。この頃研究された安定有機ラジカルでは分子間の磁氣的相互作用は小さく、また、そのほとんどは反強磁性的相互作用であった[16]。1960年代に入ると有機強磁性体を作る上の設計指針に関する理論がスタンフォード大学の H. H. McConnell[17]や大阪大学の又賀ら[18]によって提出された。彼等は同種又は異種の有機ラジカル分子を規則的に積み重ねることによって、スピンを分子間にわたって配列することが可能であること、また、基底多重項分子が有機磁性体のモデルになることを理論的に予想した。そして1970年代の終わりになるとソ連科学アカデミーの A. A. Ovchinnikovらが有機強磁性体の候補として考えられるポリマーについて理論的研究を行った[19]。これらの理論を踏まえて有機化学者が関心を持ち、分子間に強磁性的な相互作用を示すもの[20]や基底状態でスピン量子数の大きい有機分子[21]や安定ラジカルを側鎖に持った高分子[22]が数多く合成された。1980年代に入ると有機超伝導体の発現とともに有機強磁性体の開発競争は激しくな

り、特に高分子化合物において強磁性を観測したという報告[23]や有機金属錯体であるデカメチルフェロセンとテトラシアノエチレン(TCNE)との化合物[24]が強磁性体になるという報告により、その競争はさらに激化した。最近では軽い典型元素のみから成る純有機化合物で強磁性体を創出しようとする動きが世界的に活発になっている。しかし、純有機物での強磁性体となるとこれはきわめて特別なことであり、成功例は少ない。

有機強磁性体の種類と性質

強磁性体を大別すると比較的局在化した磁気モーメントのみによるものと、伝導電子が絡んだものに分けられる。前者の場合には不対電子を持つ安定有機ラジカルであり、今まで発見されたほとんどの有機強磁性体がこれに含まれる。後者の場合は電荷移動現象を利用したものであり、スピンの強磁性的配列とともに電気伝導性が期待される。しかし、まだこのような電気特性を持った有機強磁性体は得られていない。実験的に確認された有機強磁性体を Fig.1.3. に示す。

有機強磁性体として初めて確認された安定有機ラジカル結晶として *p*-ニトロフェニルニトロニルニトロキシド (*p*-NPNN) がある [25]。 *p*-NPNN には α 、 β 、 γ 、 δ (β h) の四つの多形が知られている。特に斜方晶系の β 相は安定な相であり、DC/AC 磁化率、熱容量、履歴磁化曲線 [26, 27]、 μ SR [28] 等の測定により転移点 0.6K にて強磁性体になることが分かっている。現在では *p*-NPNN に化学修飾を施した誘導体の磁性が研究され [29]、多くの研究者によってその磁気機構が解明されつつある。

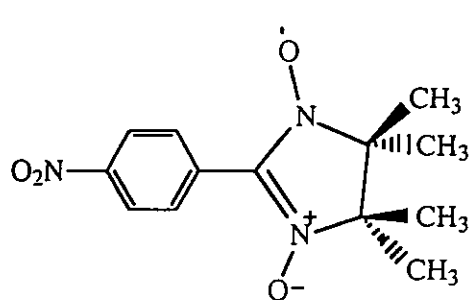
Rassat らはニトロオキサイドビラジカル的一种である N, N'-dioxo-1, 3, 5, 7-tetramethyl-2, 6-diazaadamantane (TMAO) を合成し、その磁性測定から転移点 1.48K の強磁性転移をもつことを示した [30]。これは純有機安定ラジカルの中で最高の転移点を有するものである。TMAO は分子の両端にラジカル部分 NO があり、スピンは局在化している。結晶構造上で NO のネットワークが三次元的に形成されている。しかしながら、強磁性的挙動を示すにもかかわらずヒステリシスは非常に小さく、その磁化機構は分かっている。

最近、野上らは安定ラジカルである TEMPOL を有する誘導体を合成し、その磁気測定から転移点 0.4K [31]、0.8K [32] の強磁性体を見つけた。これらの誘導体の中には磁場の印加により反強磁性体から強磁性体に転移するメタ磁性的な性質 [33] を示すものもあり、その磁気機構の解明が待たれている。

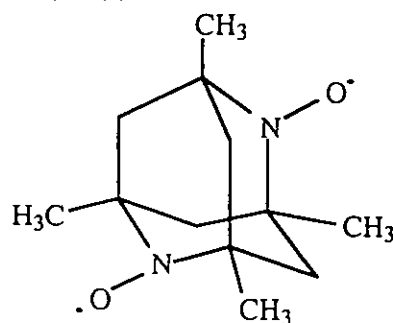
フェルダジル系ラジカルは安定なラジカルとして良く知られ、その磁气的性質については昔から研究が行われている [34]。ごく最近、向井らはフェルダジル系誘導体 (クロロフェニルジメチルーチオオキソフェルダジル) が強磁性体になることを報告した [35]。彼等は交流磁化率や比熱の測定から Curie 温度 0.68K の擬一次元有機強磁性体であることを示した。

このように今まで実験的に確認されたもののほとんどが安定ラジカルを利用した有機強磁性体であり、転移温度はいずれも 2 K 以下の極低温であった。ところが、今までの有機ラジカル強磁性体と比較してはるかに高い転移点を示

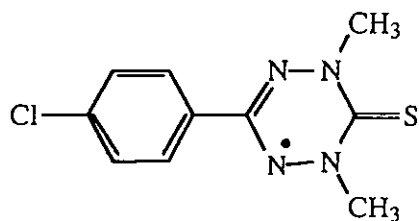
安定ラジカルを利用した有機強磁性体



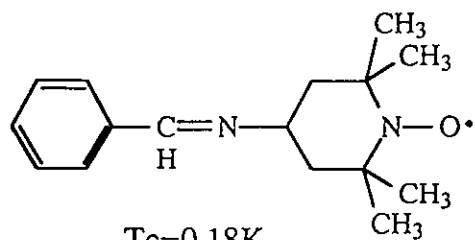
P-NPNN Tc=0.6K



TMAO Tc=1.48K

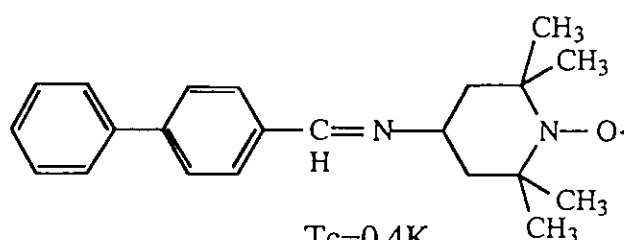


p-CDTV Tc=0.68K



Tc=0.18K

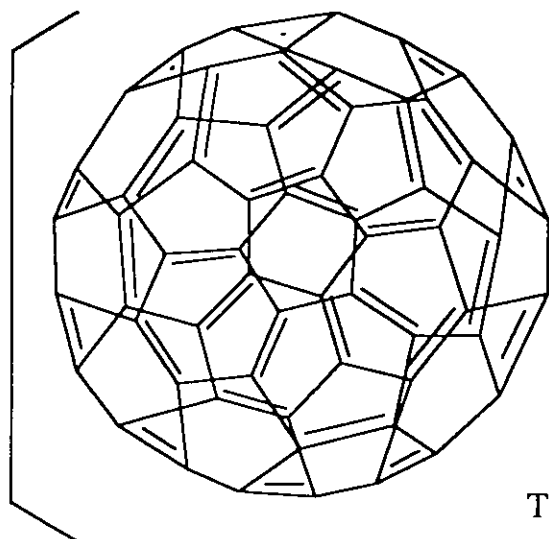
フェニル-TEMPOL



Tc=0.4K

ジフェニル-TEMPOL

電荷移動錯体を利用した有機強磁性体



Tc=16K

C₆₀(TDAE)

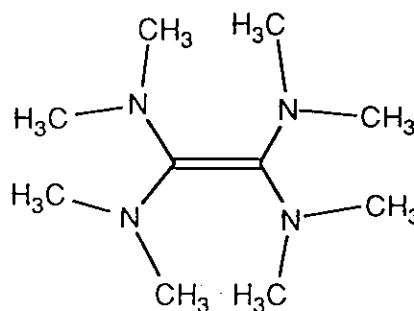


Fig.1.3. 実験的に確認された有機強磁性体

し、かつ電荷移動現象を利用した有機強磁性体が C_{60} 電荷移動錯体から見い出された [36]。

C₆₀ 電荷移動錯体の強磁性的特性

サッカーボール構造を示すC₆₀と強い電子供与体であるTetrakis (dimethylamino)ethylene (TDAE)との電荷移動錯体が転移温度16K以下で強磁性的挙動を示すことがWudlらのグループによって発見された[36]。この転移温度は今までの有機強磁性体と比較してはるかに高いものであった。彼等が報告した磁気測定の結果をFig.1.4.に示す。縦軸は磁化率 χ と温度Tの積 χT で、有効ボーア磁子 μ_B の自乗に比例する量であり、増加すると強磁性的相互作用、減少すると反強磁性的相互作用を表わす。 χT の値は室温から40K付近まで温度に比例して減少しているの、温度に依存しない磁化率 χ_0 の存在を示している。30K付近から低温に向かって χT は急激に大きくなり、16K付近で強磁性的挙動を示した。しかし、このように比較的高い温度で強磁性転移を示すにもかかわらずその等温磁化曲線は一般の強磁性体と異なり、特異な挙動を示す。Fig.1.5.に5Kでの等温磁化曲線を示す。その曲線はS字曲線を示すが、強磁性体特有の現象である自発磁化や遍歴現象(ヒステリシス)を示さない。さらに、その磁化は高磁場を加えても飽和しない。この曲線から磁気モーメントの大きさは $0.11 \mu_B / C_{60}$ (TDAE)と見積られた。電気伝導度は $\sim 10^2 \Omega \text{cm}$ (室温、粉末圧縮試料)を示した。また、ESRの線幅は温度の低下とともに急激に減少していく。これらの結果から彼等は遍歴性伝導電子をもつ強磁性体いわゆる遍歴強磁性体の可能性を指摘している。

また、この錯体は特徴的な結晶構造を示す。P. W. Stephensらは粉末X線回折(Rietveld法)からC₆₀(TDAE)の結晶構造を報告している [37]。Fig.1.6.にC₆₀(TDAE)の結晶構造を示す。その結晶系は $a=15.874 \text{ \AA}$, $b=12.986 \text{ \AA}$, $c=9.981 \text{ \AA}$, $\beta=93.31^\circ$, C-centered 単斜晶系となり、C軸に沿った分子間距離 9.96 \AA 、a-b面間距離 10.24 \AA を示した。この磁性体は超伝導を示すK₃C₆₀の結晶構造(分子間距離 10.07 \AA - 10.15 \AA)と比較してC軸に対して異方的な構造を示し、この方向に強い磁氣的な相互作用が働いているものと考えられる。

また、田中らによると転移温度以上(常磁性相)の磁化率の挙動も一般の強磁性体と異なり非常に特異な挙動を示す[38, 39, 40]。Fig.1.7.に磁化率の逆数 χ^{-1} の温度依存性を示す。室温から温度40K付近までわずかに上に凸の曲線を示す。この領域から外挿したWeiss温度は $\theta = -58 \text{ K}$ であった。彼等はこの領域について解析を行ったところ、転移温度以上の磁化率は温度に依存しない成分 χ_0 と負のWeiss温度を持ったCurie-Weiss則に従う成分の二種類 [$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ 、CはCurie定数、 θ はWeiss温度] によって表わされ、Curie定数からスピン濃度は $N_c = 4.6 \times 10^{23} \text{ spins mol}^{-1}$ であることを示した。また、彼等は初期の研究と同様に磁化曲線も測定している。その曲線はやはりヒステリシスを示さず、磁化も

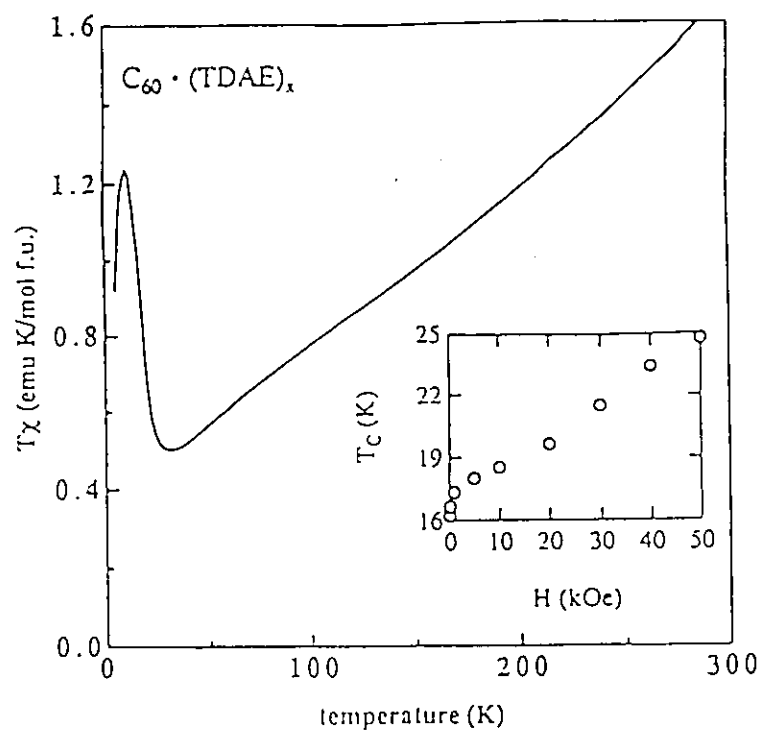


Fig.1.4. Product of the molar susceptibility with temperature versus for $H=10$ kOe. The inset shows the field dependence of T_c .

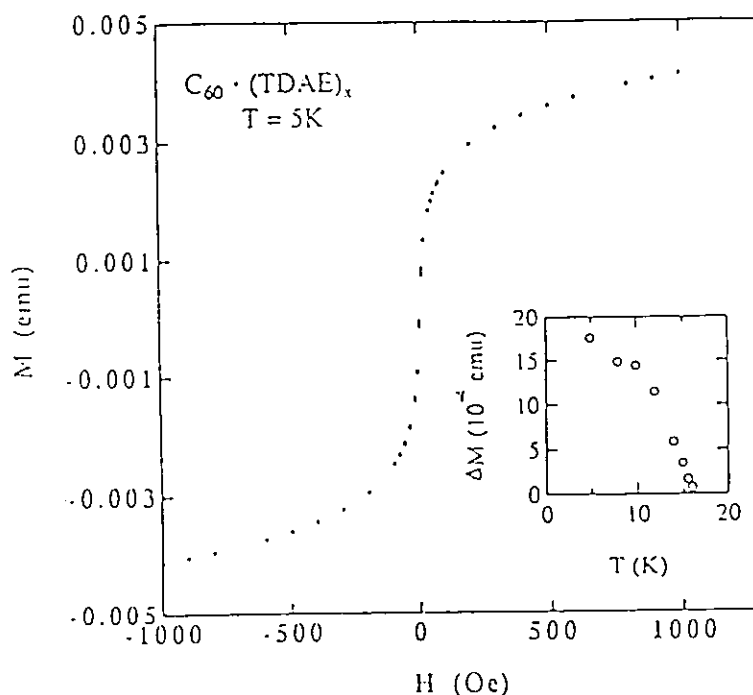


Fig.1.5. Magnetization as a function of field at 5K. The inset shows ΔM , proportional to the spontaneous magnetization, as a function of temperature.

[P.-M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holczer, S.Donovan, G.Gruner and J.D.Thompson, Science 253 (1991) 301.]

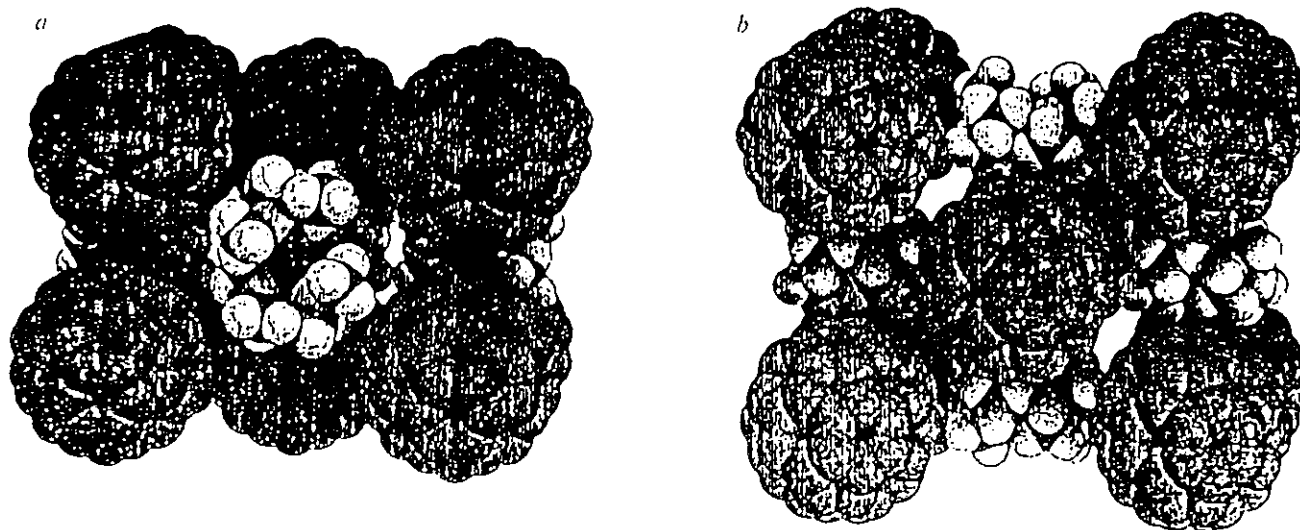


Fig.1.6. a) Structure of TDAE-C₆₀ determined in the present work. View is along the monoclinic b-axis. b) View along monoclinic c-axis. [P.W.Stephens, D.Cox, J.W.Lauther, L.Mihaly, J.B.Wiley, P.-M.Allemand, A.Hirsch, K.Holczer, Q.Li, J.D.Thompson and F.Wudl, Nature 355 (1992) 331.]

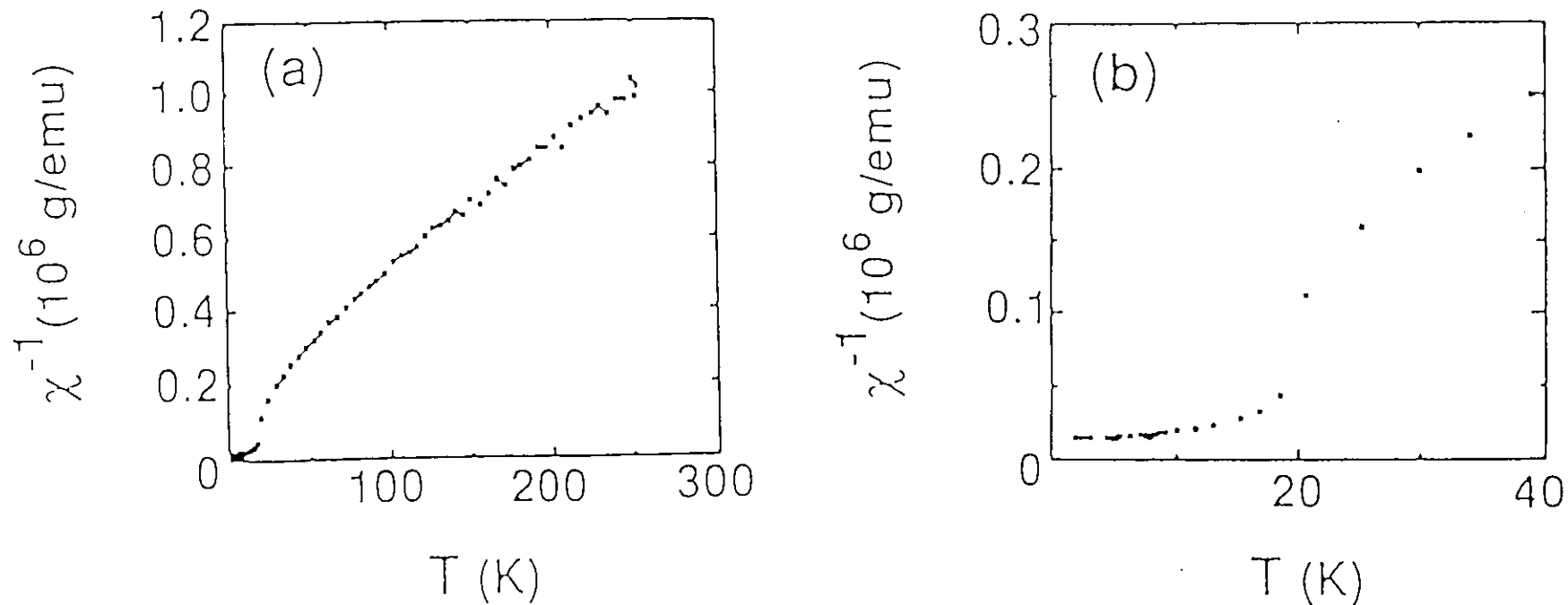


Fig.1.7. χ^{-1} - T plot for TDAE- C_{60} at (a) room temperature and (b) 40K.

[K.Tanaka, A.A.Zakhidov, K.Yoshizawa, K.Okahara, T.Yamabe, K.Yakushi, K.Kikuchi, S.Suzuki, I.Ikemoto and Y.Achiba, Phys. Letters A 164 (1992) 221.]

飽和しない。その磁気モーメントの大きさからスピン濃度は 4.9×10^{20} spins mol⁻¹ と見積もられた。さらに転移温度以下での ESR の線幅や g 値の挙動から強磁性相ではスピンの C₆₀ 分子に局在していることを示した。これらのことから田中らは超常磁性体の可能性を指摘している。

しかし、G. Spaim らによると磁化率の逆数 χ^{-1} の挙動は田中らの挙動と異なり、Weiss 温度 $\theta = 22.5$ K の Curie-Weiss 則に従っていると報告している。その磁化率は圧力を加えることによって減少し、ついに圧力 1.6 Kbar 以上になると磁気相転移はなくなる [41]。この挙動から彼等は遍歴強磁性体の可能性を指摘している。一方、これらの見解とは全く異なり、Blinc らは相転移前後の ESR, NMR の線幅の挙動から、スピンの配列は局所的かつランダムであり、スピングラスの可能性も指摘している [42]。

このようにいくつかの研究グループによって磁性測定が行われ、磁化機構のモデルについて様々な可能性が出されているが、どのモデルも十分なものではなく、その磁性の本質については不明である [43]。現在では磁気共鳴や磁化曲線だけではなく、新たに磁気測定以外の手段を用いてそのメカニズムを解明しようとする試みが行われている。

初期の段階から C₆₀(TDAE) は遍歴強磁性体の可能性が指摘されているが、本格的な電気伝導性に関する研究は行われておらず、粉末試料による結果が二例あるのみである。例えば、東大の寿栄松らのグループは錠剤に成型した粉末試料を二端子法、四端子法を用いて直流電気伝導度の測定を行った [44]。電気抵抗から活性化エネルギーが約 0.25 eV、室温における比抵抗が $6.0 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ の典型的な半導体特性を示した。この比抵抗の値は Wudl らによって報告された結果とほぼ一致している。また、Schilder らはマイクロ波による電気伝導度の測定を行った [45]。この測定から活性化エネルギー約 55 meV、室温の比抵抗 $10^5 \Omega \text{cm}$ を示し、このことから C₆₀(TDAE) 錯体は明らかに金属的でなく半導体であると述べている。以上のように粉末試料による電気伝導度の測定では半導体的であり、遍歴強磁性の可能性は否定されている。しかし、より厳密には単結晶を用いた電気伝導度の測定が必要とされるが、単結晶は得られておらず、その導電性についてはまだ結論が出ていない。

ごく最近、田中らは C₆₀(TDAE) 錯体の低温熱容量の測定を報告している [46]。Fig. 1.8. に 5K ~ 100K の温度範囲の熱容量の結果を示す。磁気相転移による熱異常が 5K ~ 30K に明瞭に見られる。磁気熱容量変化は非常になだらかで、鋭い熱容量のピークは見られない。高温側の熱容量は T² よりも急激に減少していることからこの熱異常はショットキー型でなく協同現象によるものであることが分かった。また、相転移温度は 12.5K を示し、熱容量を積分して見積もった

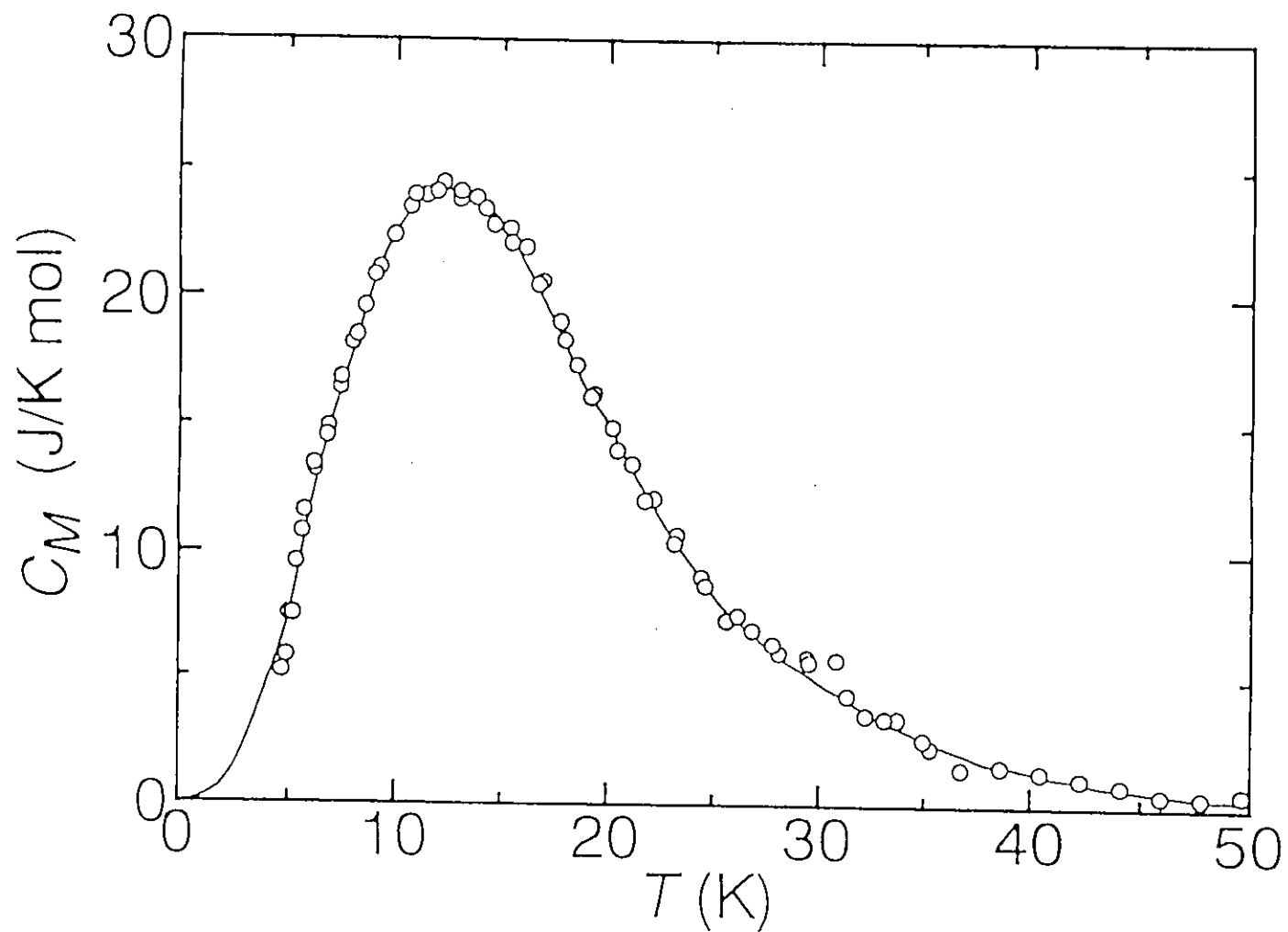


Fig.1.8. Magnetic heat capacity of TDAE- C_{60} . The solid line is drawn as a guide for the eye. [K.Tanaka, T.Tanaka, T.Atake, K.Yoshizawa, K.Okahara, T.Sato and T.Yamabe, Chem. Phys. Lett. 230 (1994) 271.]

転移エンタルピー、転移エントロピーはそれぞれ 0.43 kJ mol^{-1} , $34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。転移エントロピーの値は C_{60}^{-1} 及び TDAE^{+1} に $1/2$ スピンの1個ずつあると仮定したとき期待される値 $R \ln 2 (=11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ よりもはるかに大きく局在スピンモデルでは説明できない。ただし、 C_{60}^{-1} の動的 Jahn-Teller 効果を考えると転移エントロピーの値は矛盾しない。一方、スピングラスに基づくモデルが提唱されているが、この報告ではスピングラスに特徴的な緩和現象は確認されていない。

このように多くの研究者がこの磁性について研究を行っているが、どの結果もその本質を解明するような結果は得られていない。特に実験的に困難な点としてこの物質は空気中で極めて不安定であり、再現性も含めその磁氣的性質をはっきりとさせる事が十分にできていないということである。

1-3 本研究の目的と意義

Wudlらは C_{60} と強い電子供与体であるTetrakis (dimethylamino) ethylene (TDAE)との電荷移動錯体が温度16K以下で強磁性的挙動を示すことを初めて報告した。しかし、この錯体は強磁性体特有の現象であるヒステリシスや自発磁化を示さない特異な磁性体と言われてきた。この特異な挙動を説明するために幾つかの研究グループが遍歴強磁性体、超常磁性体、スピングラスなど様々なモデルを提案しているが、この錯体は極めて不安定で取り扱いが難しいことも一因となってその磁氣的性質ははっきりとしない点が多い。

一般に、相転移(常磁性相-強磁性相)付近や強磁性相の磁化の挙動を知るには零磁場や弱磁場での測定が一番有効な方法である。特にこの方法は自発磁化の存在の有無や転移温度を正確に決めることができる。ところが今までこの領域での測定はまったく行われていなかった。そこで本研究ではこの系の磁性の本質を明らかにするために、まず非常に弱い磁場及び零磁場での磁化の挙動を調べ、今まで特異な挙動と言われてきたその磁氣的性質についての詳しい検討を行った。具体的には非常に弱い磁場での等温磁化曲線とDC/AC磁化率の測定からヒステリシスの存在について、また精密に設定された零磁場での磁化の温度依存性から自発磁化の存在について検討を行った。

この錯体は今まで金属的な導電性を示す強磁性体いわゆる遍歴強磁性体の可能性が指摘されてきた。ところがこの系での導電性に関する本格的な研究はなされておらず、粉末試料による結果が二例あるのみであった。遍歴性のみならずその磁化機構を明らかにするためにも単結晶による測定はぜひとも必要である。従って、従来の粉末試料に変わる単結晶試料を二成分溶液の拡散法を用いて育成することを試みた。さらにその結晶を用いてその導電性、特に抵抗率の温度依存性から C_{60} (TDAE)錯体は金属的導電性の性質をもつかどうかを明らかにし、遍歴強磁性の存在の有無について検討を行った。

一方、 C_{60} 錯体では分子環境の違いによってその電子状態や磁氣的性質が大きく変化する可能性がある。特に作成条件や電子供与体の種類による磁氣的性質の違いは磁化機構を知る上でぜひとも明らかにしなければならない点である。そこで、本研究では、粉末と単結晶の作成条件の違いを考慮しつつその結晶構造や磁氣的性質を比較し、相異の原因についても検討を行った。また、電子供与体の種類をTDAEよりもさらに電子供与性の強いTetramethyl-bi-imidazole (TMBI)に変え、その磁氣的性質の違いについても調べた。

§ 2. 実験方法

試料の作成 (粉末法)

Buckminsterfullerene C_{60} は既報 [47] に従って合成を行った。電子供与体として Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) と Tetramethylamino-bi-imidazole (TMBI) を用いた。Fig. 2.1. に分子構造を示す。両者とも空气中で非常に不安定な電子供与体である。電子供与性は TMBI の方が強い。

C_{60} (TDAE) 錯体は Ar 雰囲気下で C_{60} (15 mg) と過剰の TDAE (東京化成) とを直接反応をさせて一晩合成を行った。得られた黒色の反応物をヘキサンで洗浄し、未反応の TDAE を取り除いた。使用した溶媒は直前に凍結脱気を数回行った。反応物を Ar 雰囲気下で磁化率測定用石英管 (長さ 12 cm、直径 4 mm) の中央の位置に移し、40 h 以上真空 (1×10^{-6} Torr) に排気した後に封管した。

C_{60} (TMBI) 錯体はトルエン溶媒中で一晩合成を行った。後の手続きは C_{60} (TDAE) 錯体と同じである。 C_{60} (TMBI) 錯体の組成比は元素分析 (*) から 2:3 となった。

*Elemental analysis calculated for $C_{60}(C_{10}H_{20}N_4)_{1.56}(C_7H_8)_{1.86}$ C 88.85, H 3.85 and N 7.30; found C 87.09, H 3.85 and N 7.30.

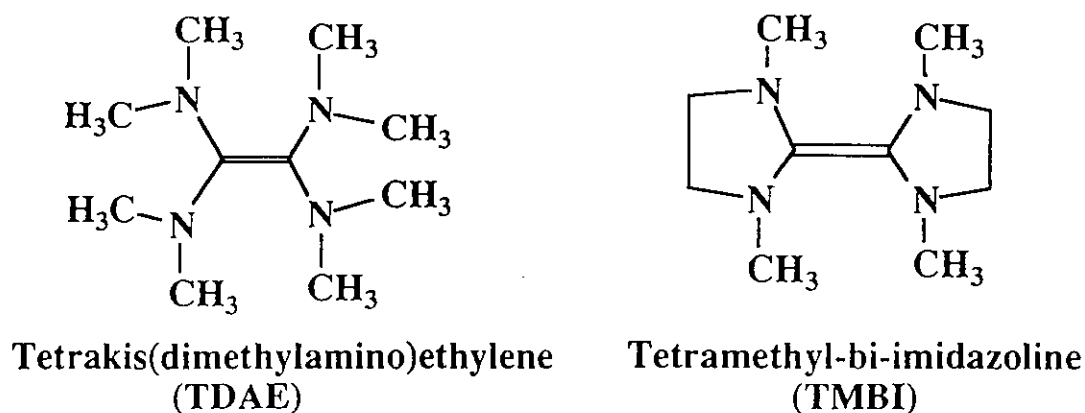


Fig.2.1. TDAE と TMBI の分子構造

磁性測定

磁性測定は SQUID 型マグネトメーター (Quantum Design 社 MPMS-2) を用いて弱磁場 (分解能 0.4 G)、零磁場 (ZF) で行った。また、この装置を用いて低周波数 (17.0 Hz) の交流磁化の測定も行った。実験から得られた磁気モーメントの大きさは石英管の反磁性成分 (負の値を示し、温度に依存しない成分) を含んでいる。

零磁場、弱磁場下での磁性測定では超伝導マグネットソレノイドに存在する残留磁場の影響を常に考えなければいけない。そのために測定前に以下のような補正を行った。まず測定空間及び試料の温度を 30 K 以上に上げ (*), その後、

超伝導マグネットの温度を転移温度以上まで上昇させてソレノイドにトラップされた磁束を取り除いた(熱消磁)。さらに標準試料($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を用いて装置自身の残留磁化のチェックも行った。以後、この手続きを行っていないものは"no -reset"と記述する。

※この操作により試料自身の残留磁場や残留磁化は取り除かれ、試料から超伝導マグネットソレノイドへの影響はなくなる。

C_{60} (TDAE)単結晶の育成法

拡散法により C_{60} (TDAE)"単結晶"を作成するために、Fig.2.2.に示すようなH型のセルの両端に C_{60} トルエン飽和溶液とTDAEを入れ、上から静かにトルエンを入れ、Ar雰囲気下で二週間から一ヶ月放置した。ただし、TDAEの濃度が高い場合は橋掛けのTDAE側の部分に石英のフィルターを取り付けた方がTDAEの拡散が抑えられて単結晶が出現しやすい。得られた結晶は黒色の針状の形態と板状の形態の二種類が見られた。その大きさは長さ約0.5mm~0.3mm、直径約0.05mmであった。

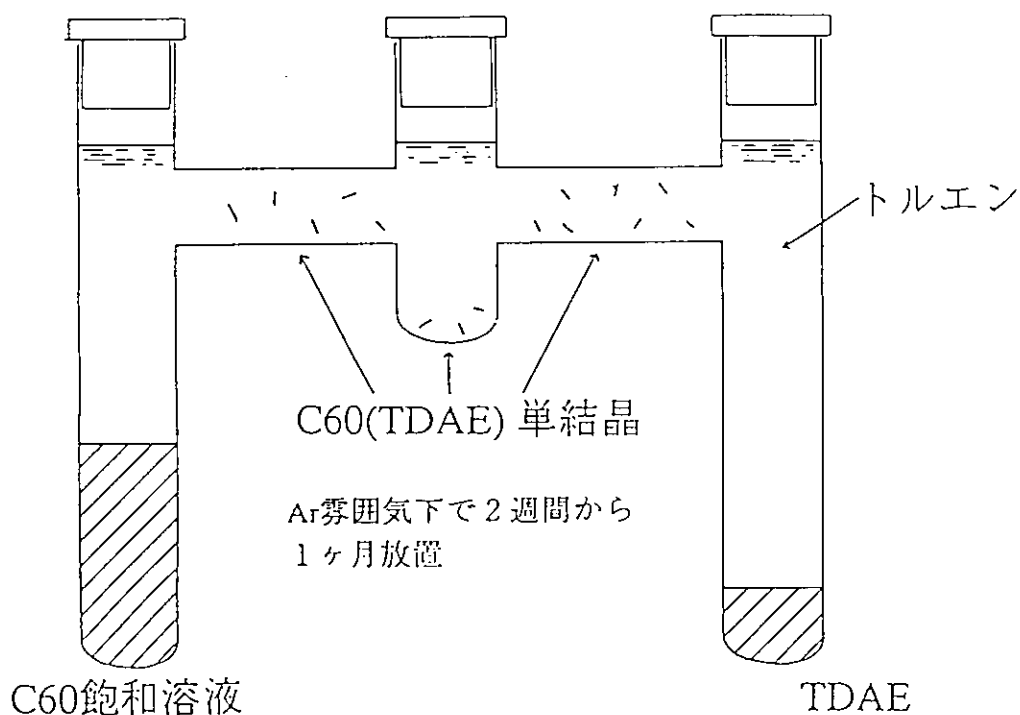


Fig.2.2. 拡散法による C_{60} (TDAE) 単結晶の作成

実体顕微鏡による観察

拡散法によって育成された C_{60} (TDAE)錯体を真空中で排気しながら溶媒を取り除き、Ar雰囲気下で小ビンに移し、エポキシ樹脂にて封止した。これを大気中に取り出し、実体顕微鏡にて観察を行った。倍率は40倍である。

X線振動写真法、粉末X線回折法

拡散法によって育成された C_{60} (TDAE)錯体の結晶性をX線振動写真法を用いて調べた。育成された試料のうち針状の"結晶"をAr雰囲気下で直径1mm、長さ約22mmのキャピラリーに封管した。これをX線回折用のホルダーに固定し、そのホルダーを振動させながらX線写真を撮影した。測定装置はX線振動写真装置(理学電機)を用いた。光源はCuK α 線を用いた。諸条件として以下のように行った。

出力電圧35kV、電流15mA、コリメータースリット0.6、振動角10度
露出時間12h、室温

拡散試料と粉末試料が同じ結晶構造であるかどうかを確認するために、粉末X線回折法を用いてそれぞれを比較した。Ar雰囲気下でX線回折用ガラスホルダーに試料を塗付け、真空排気しながら溶媒を取り除いた。これをAr雰囲気下に取り出し、上からカバーガラスを当て、周りをトールシールにて封じた。装置は自動粉末X線回折計システム MXP 3 (マックサイエンス社)を用いた。光源はCuK α 線を用いた。諸条件として以下のように行った。

出力電圧50KV、電流40mA、室温

電気伝導度の測定

拡散法によって得られた C_{60} (TDAE)"結晶"(Fig.3.7.後出)の針状晶の集合体から一本の針状晶(長さ0.3mm、直径0.05mm)を選びだし、Ar雰囲気下でBNサンプルホルダー上の二本の金線に金ペーストを用いてこの結晶を固定した(二端子法*)。BNサンプルホルダーの形状を Fig.2.3.に示す。さらにAr雰囲気下でこのホルダーを小ビンに入れ、トールシールにて封管した。これをクライオスタットに移し、温度を下げながら抵抗率を測定した。測定はADVANTEST RA 804A 高抵抗/微小電流計を用いて行った。

* C_{60} (TDAE)"結晶"の大きさが非常に小さいために四端子法で行うことができず、止むを得ず二端子法にて行った。

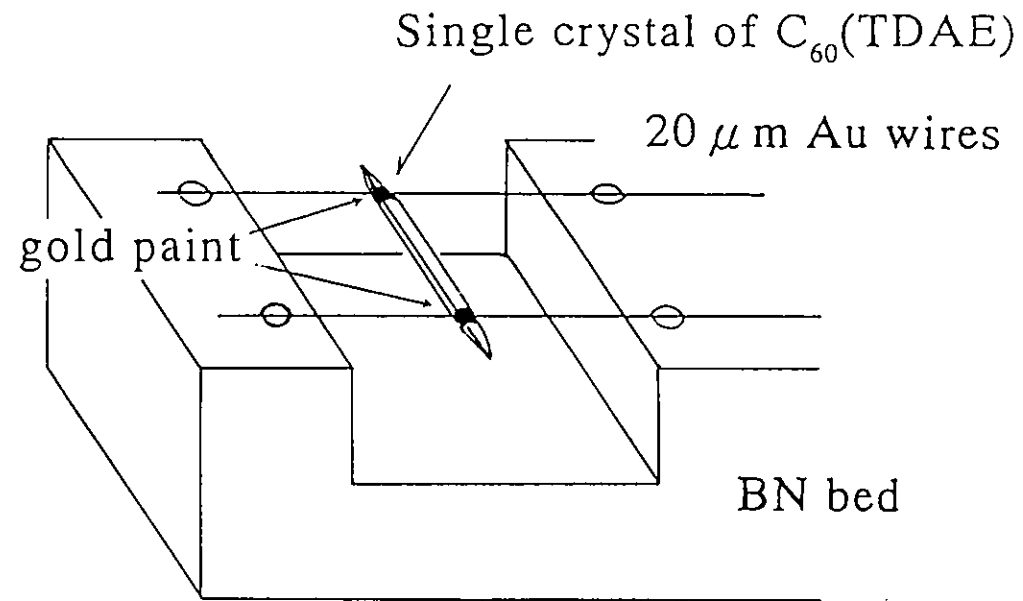


Fig.2.3. Schematic representation for the conductivity of a single crystal in C_{60} (TDAE). (two probe methods)

§ 3. 結果および考察

1 C₆₀(TDAE)

1-1 粉末試料の性質

自発磁化は存在するのか？

今までの研究ではC₆₀(TDAE)錯体はヒステリシスや自発磁化が存在しない特異な磁性体と言われてきた。しかし、実際に測定されているのは500G以上の磁場領域であり、非常に弱い磁場下での挙動についてはまったく確かめられていない。そこで本研究では零磁場及び弱磁場下での磁化の測定を精密に行った。

まず初めに初期の研究 [36] と同じ条件下で等温磁化曲線を測定した。Fig. 3.1.(a)に温度5K、磁場領域(±500G)の等温磁化曲線を示す。Wudlらが報告した曲線と同じようにS字曲線を示し、ヒステリシスがないようにみえる。しかし、今までの磁場領域よりもさらに弱い領域でもヒステリシスが存在しないかどうかを確かめるために、弱磁場領域の測定を精密に行った。Fig.3.1.(b)に温度5K、弱磁場領域(±20 G)の等温磁化曲線を示す。今まで言われてきた結果と異なり、磁場領域10G以下において弱いながらもヒステリシスが存在していることが分かった。この曲線から残留磁化 $M_r=1.7251 \times 10^{-2} \text{ emu g}^{-1}$ 、保磁力 $H_c=1.6\text{G}$ の値が得られた。保磁力が大変小さいことからこの強磁性体はやはり磁化されやすく消磁されやすい強磁性体であることが分かった。この曲線から分子当たりの有効磁気モーメントは $0.02\mu_B$ となった。有効磁気モーメントの大きさは他の報告より小さい。これは磁化を担っているスピンの数が50分子当たり1個しか存在しないことを示していることになる。しかし、ヒステリシスが存在するということは、少なくともある大きさの磁化のそろった強磁性ドメインが形成されていることを示しており、そのドメイン内では1分子当たり1個のスピンを持っているのであろう。しかし、そのようなドメインの濃度が2%程度しか存在しないため平均として有効磁気モーメントの値は小さくなるものと考えられる。ドメイン濃度が低いのは未反応成分の存在あるいは空気や水分による分解のためと考えられる。

次にヒステリシスの温度依存性を測定した。Fig.3.2.に温度5, 10, 15Kの等温磁化曲線を示す。ヒステリシスの傾きや大きさ(面積)は温度の上昇と共に小さくなり、ついには温度15Kでわずかな傾きしか持たない直線となり、常磁性体に転移していることがこのことから明らかである。

また、この挙動は交流磁化の温度変化の測定からもはっきりと示された。Fig.3.3.に周波数 $f=17.0 \text{ Hz}$ 、交流磁場 $H_{ac}=1\text{G}$ の交流磁化の温度依存性を示す。

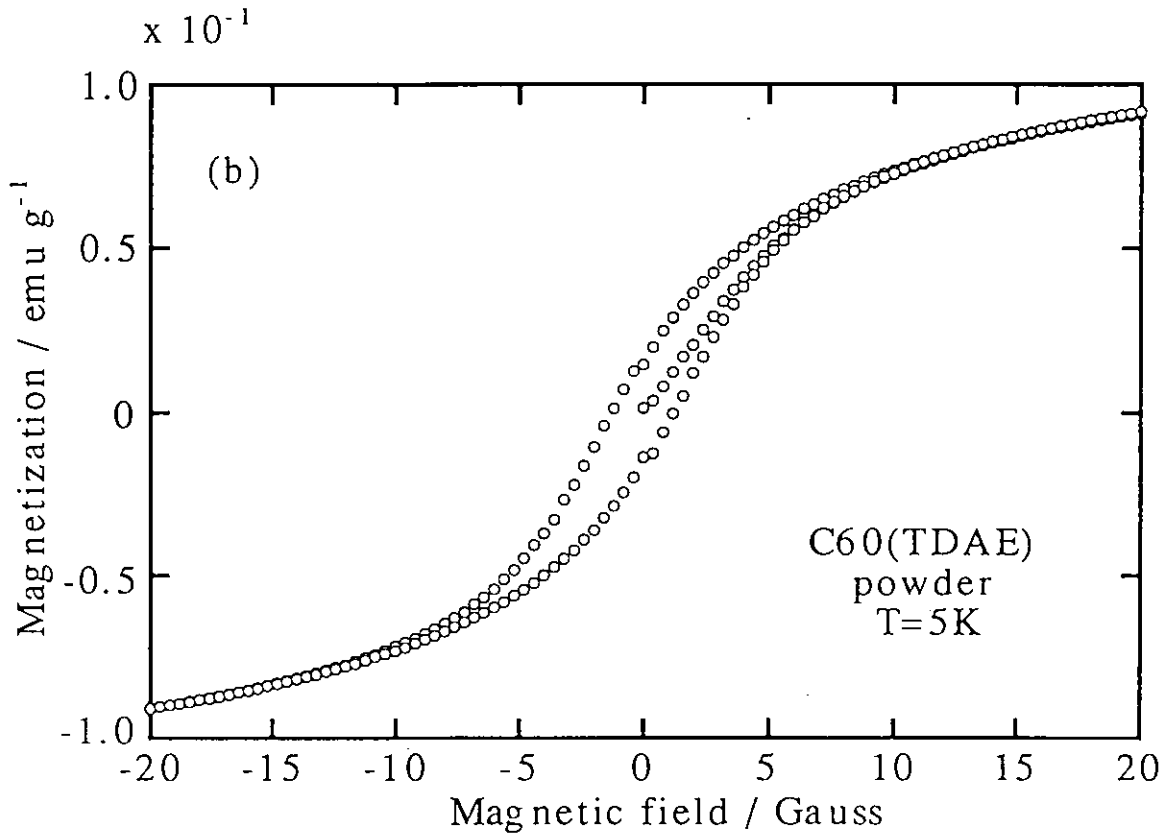
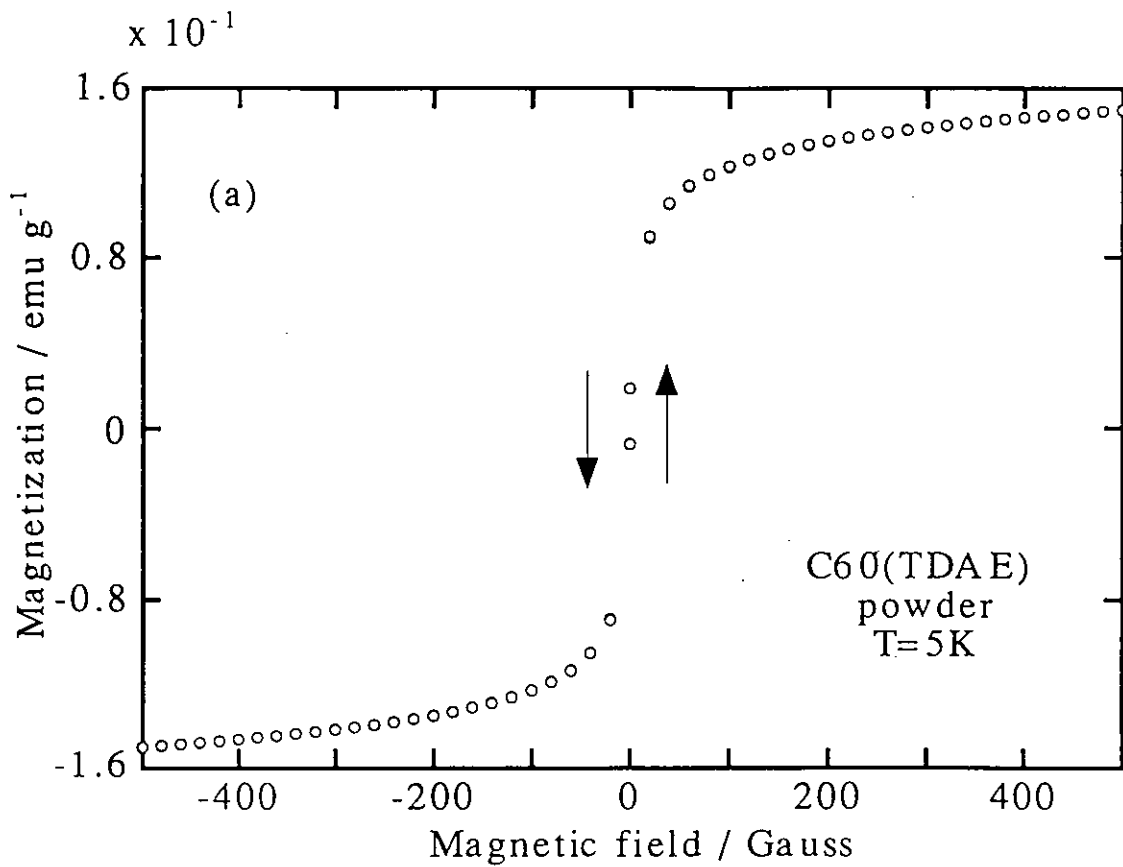


Fig.3.1. Isothermal remanent magnetization $M(H)$ for field ranges of (a) 500G and (b) 20G at $T=5K$.

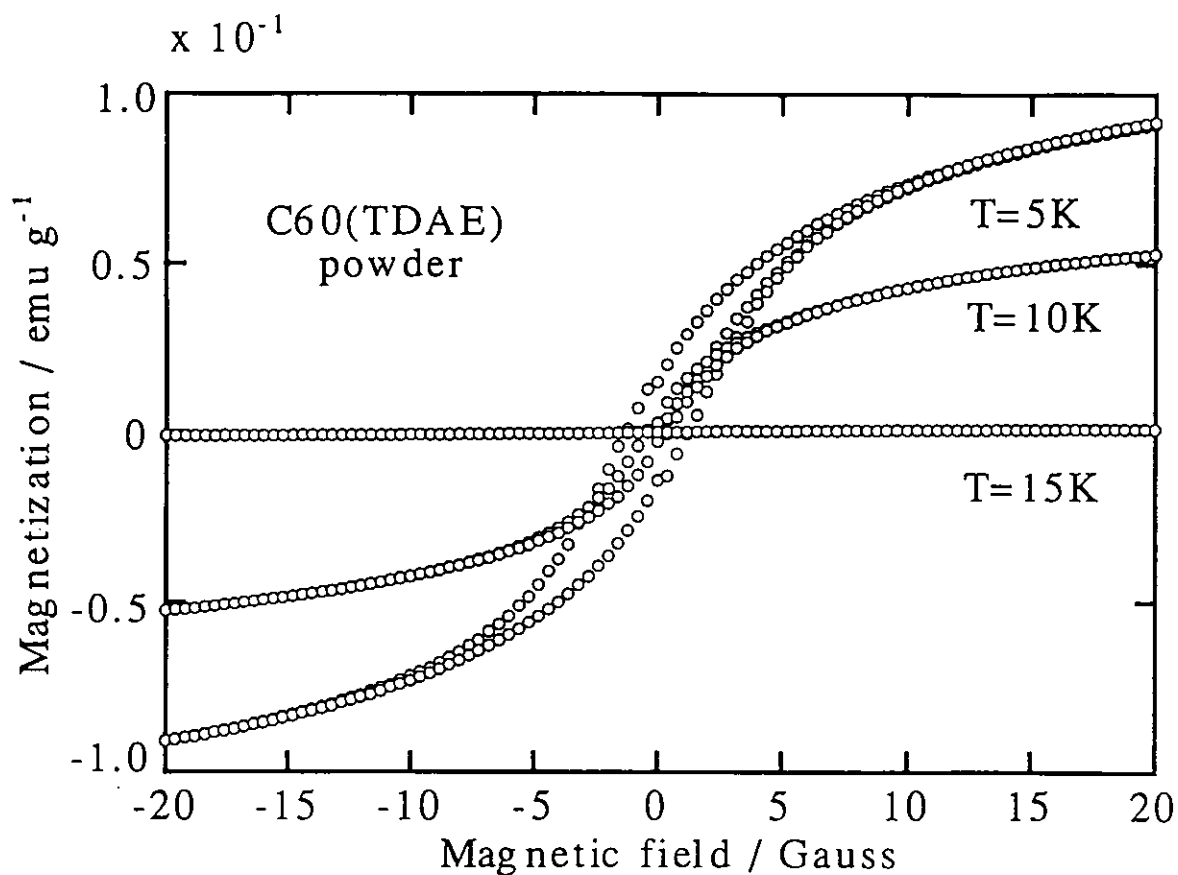


Fig.3.2. Isothermal remanent magnetization $M(H)$ at temperature of $T=5, 10$ and 15K .

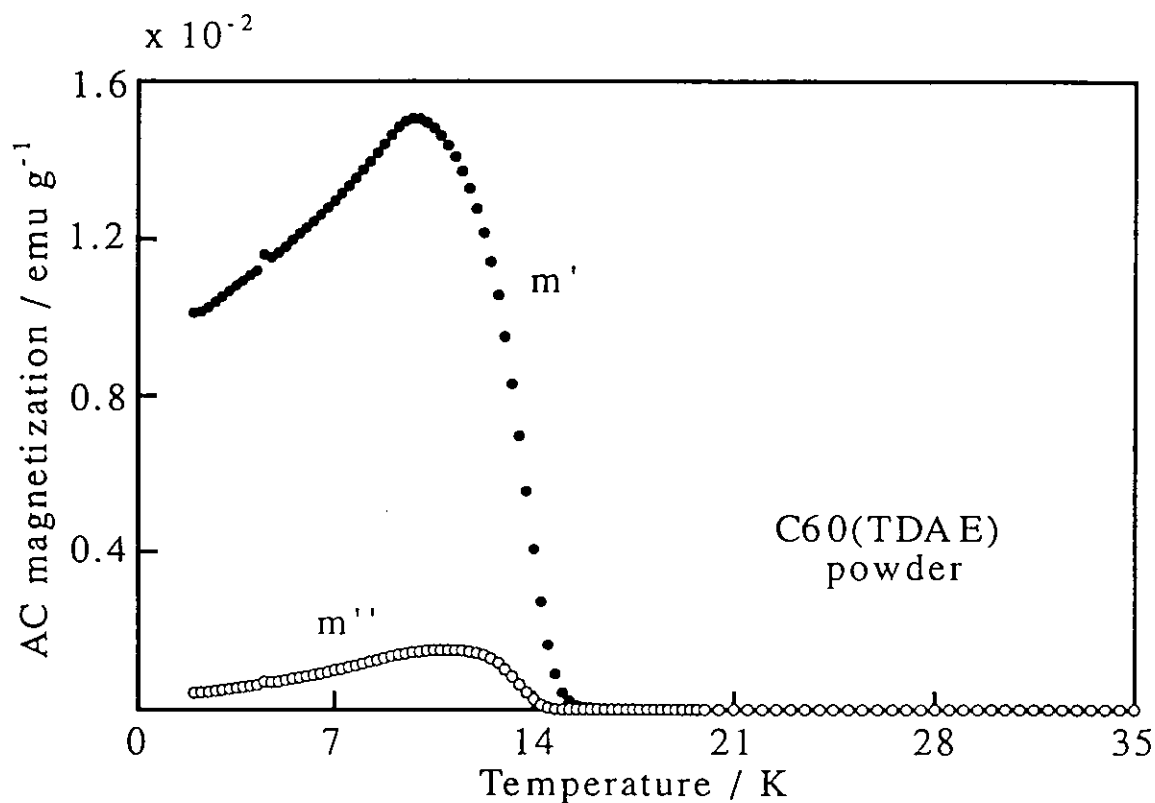


Fig.3.3. AC magnetization, M_{ac} (m' is the real part and m'' is the imaginary part) at zero applied dc field ($f=17.0\text{Hz}$ and $H_{ac}=1\text{G}$).

m' は交流磁化の実数項を示し、先のヒステリシスの零磁場近傍における磁化の傾きに相当する。 m'' は交流磁化の虚数項を示し、低周波数の測定ではヒステリシス損失に相当する。温度を下げていくと m' は16Kで急激に増加し、強磁性体特有の挙動を示している。さらに低温になると m' は約10Kで極大を示し、徐々に減少した。この挙動はサンプル形状による反磁場効果によるものと考えられる。同様に m'' も16Kで急激に増加し、この温度以下におけるヒステリシスの存在に対応する。磁気粘性を示す m''/m' は16K以下で0.1を示した。以上のことからこの錯体は16Kで磁気相転移(強磁性相-常磁性相)を示し、その温度以下においてヒステリシスが存在することが再び確認された。

さらに本研究では自発磁化の決定的な証拠を得るために零磁場下における磁化の温度依存性の測定も行った*。Fig.3.4. (a), (b)に零磁場下での磁化の温度依存性を示す。(b)は13K近傍の磁化の拡大図である。ZF [Zero Field]は零磁場下での磁化の温度依存性を示す。FC [Field Cooling]は磁場2Gを加えながら、温度を冷却したときの磁化の温度依存性を示す。REM [Remanent Magnetization]は熱残留磁化の温度依存性を示す。ZF (no-reset)は熱残留磁化測定後、熱消磁を行っていない磁化の温度依存性を示す。零磁場での磁化(ZF)は温度を冷却しても上昇しても13Kを境に急激な変化を示した。また、その磁化の増加からこの温度以下において自発磁化が存在することが分かった。さらに熱残留磁化(REM)の挙動もこの温度を境に急激な変化を示し、熱残留磁化も存在することが分かった。なお、熱残留磁化が11Kから13Kにわたって負の値を示すのは超伝導マグネットに生じた負の残留磁場によって生じたものである。このことは熱消磁を行っていない磁化[REM (no-reset)]の温度変化が負の値を示すことから裏付けられている。以上の結果から転移温度は従来言われてきた結果よりも低い温度 $T_c=13K$ を示し、その温度以下で自発磁化、熱残留磁化が存在することが分かった。今までヒステリシスや自発磁化を示さない特異な磁性体と言われてきたが、この錯体も一般の強磁性体と同様にヒステリシスや自発磁化が存在する。このことは今まで言われてきた特異性のみならず、その磁性の本質についても考えを改めなければならないことを示している。特にその磁化機構の候補として遍歴強磁性、超常磁性、スピングラスなどが提案されてきたが、少なくともこの実験結果から超常磁性体とスピングラスの可能性は否定される。しかしこの強磁性体が遍歴強磁性体であるどうかはまだこの段階ではいえない。そこでこのことを検討するために常磁性相の磁化の挙動についても調べた。(※正確な転移温度を得るには磁場のない状態で測定を行わなければならない。特にこの錯体の場合、磁場の大きさによってその転移温度は変動する。このことは既にWudlらの研究からも報告されている。)

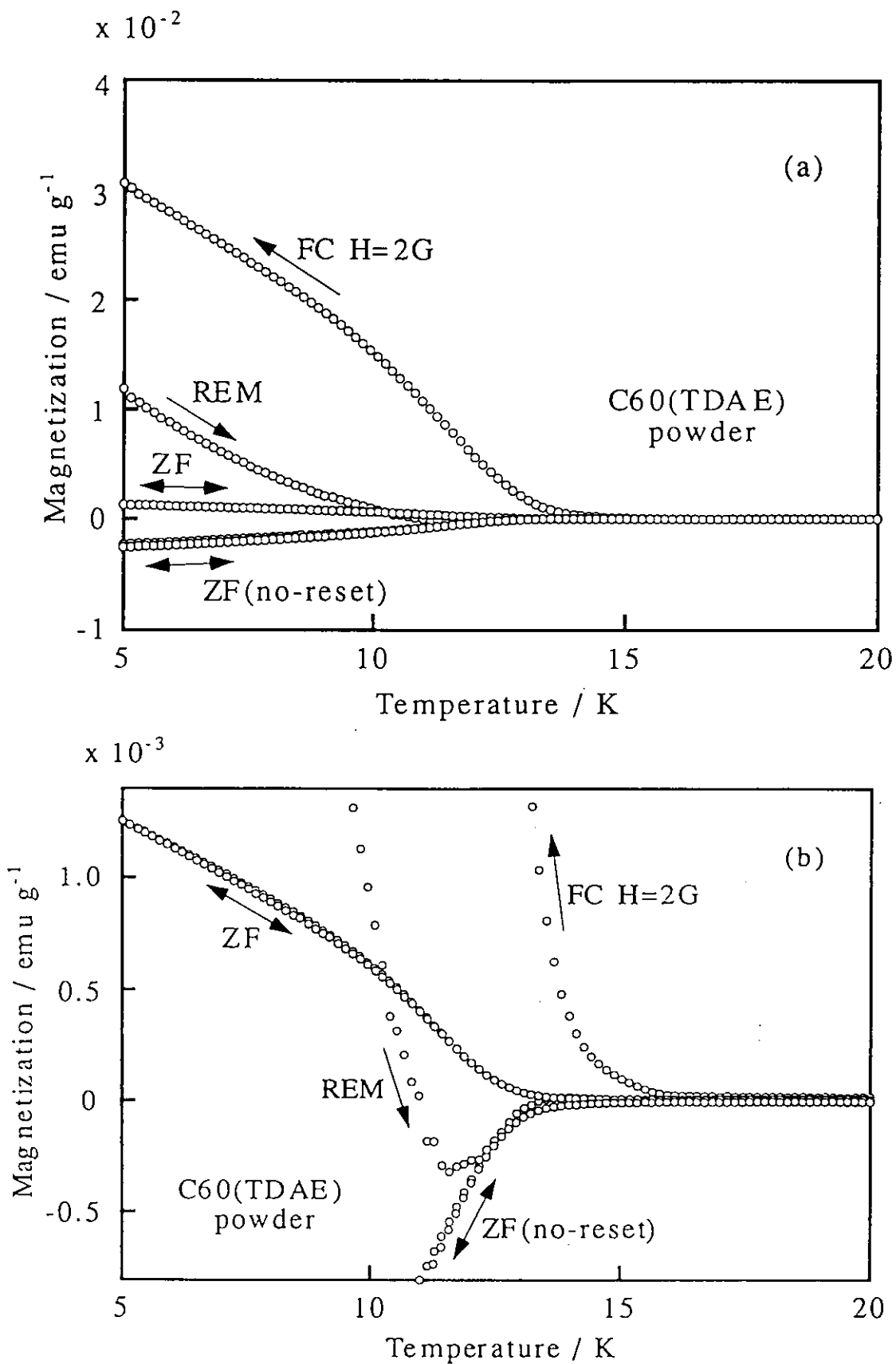


Fig.3.4. Temperature dependence of the magnetization $M(T)$ under zero and low field. (FC; field cooling magnetization, ZF; zero-field magnetization, REM; remanent magnetization)

常磁性相の特異な挙動

今までは相転移付近及び強磁性相について述べてきたが、この磁性体の磁化機構を明らかにするためには常磁性相を含めた全温度域の磁化の挙動について詳しく調べる必要がある。特に初期の研究 [36] から常磁性相の磁化率は温度に依存しない Pauli 常磁性的挙動を示し、遍歴強磁性体の可能性の一つの根拠として指摘されている。そこで、本研究でもまず磁化率 χ の温度変化を測定し、さらにその温度変化について詳しく解析を行った。Fig.3.5.(a) に磁場 5kG における磁化率 χ の温度依存性を示す。室温から 40K 付近まで常磁性的挙動を示しているが、30K 付近から急激に増加し、やはり強磁性的挙動を示す。さらに Weiss 温度 θ を知るために Fig.3.5.(b) に磁場 5kG における磁化率の逆数 χ^{-1} の温度依存性を示す。この挙動は高温領域から 30K 付近まで G. Spam らによって報告された結果 [41] のようには直線的ではなく、むしろ田中らによって報告された結果のようにわずかに上に凸の曲線となった。この領域から外挿した Weiss 温度は負の値 ($\theta \sim -30$ K) を示し、その磁氣的相互作用は反強磁性的であった。ただし、その大きさは田中らの大きさ ($\theta = -58$ K) より小さい。さらに低温になると曲線の傾きは急激に強くなり、正の温度を横切り強磁性的相互作用を示した。このような磁氣的相互作用の存在は χT の温度依存性からも分かる。Fig.3.5.(c) に磁場 5kG における χT の温度依存性を示す。高温領域から 40K 付近まで χT の傾きはほぼ一定であり、Pauli-常磁性的挙動を示した。そして、30K 以下になると χT は急激に増加し、強磁性的相互作用を示した。この挙動は G. Spam らの結果より Wudl らの結果に非常に似ている。

更に、その挙動を明らかにするために高温領域 (常磁性相) の磁化率 χ について詳しく解析を行った。Fig.3.6. は高温領域 (100K ~ 260K) における磁化率の測定値と計算値を比較したものである。計算値は温度に依存しない成分 χ_0 と Curie-Weiss 則に従う成分 $[C/(T-\theta)]$ で表わす。測定値と計算値を比較すると、この温度領域 (100K ~ 260K) において非常に良く適合することが分かった。この式の解析から、Weiss 温度 ($\theta = -26.2$ K) は負の値を示し、反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。既に田中らも同じ温度領域で解析を行っているが、その結果 ($\theta = -58.1$ K) と比較するとその相互作用の大きさはやや小さい。また、温度に依存しない成分 χ_0 は彼等の結果と同じ $3.71 \times 10^7 \text{ emu g}^{-1} \text{ Gauss}^{-1}$ であった。さらに Curie 定数からスピン濃度が得られ、その大きさ ($N_c = 1.01 \times 10^{23} \text{ spins mol}^{-1}$) は田中らの結果 ($N_c = 4.6 \times 10^{23} \text{ spins mol}^{-1}$) とほぼ同じであった。以上のことから常磁性相では温度に依存しない成分と Curie-Weiss 則に従う成分の二種類で表わせることが分かった。しかし、このような挙動は一般の強磁性体から見

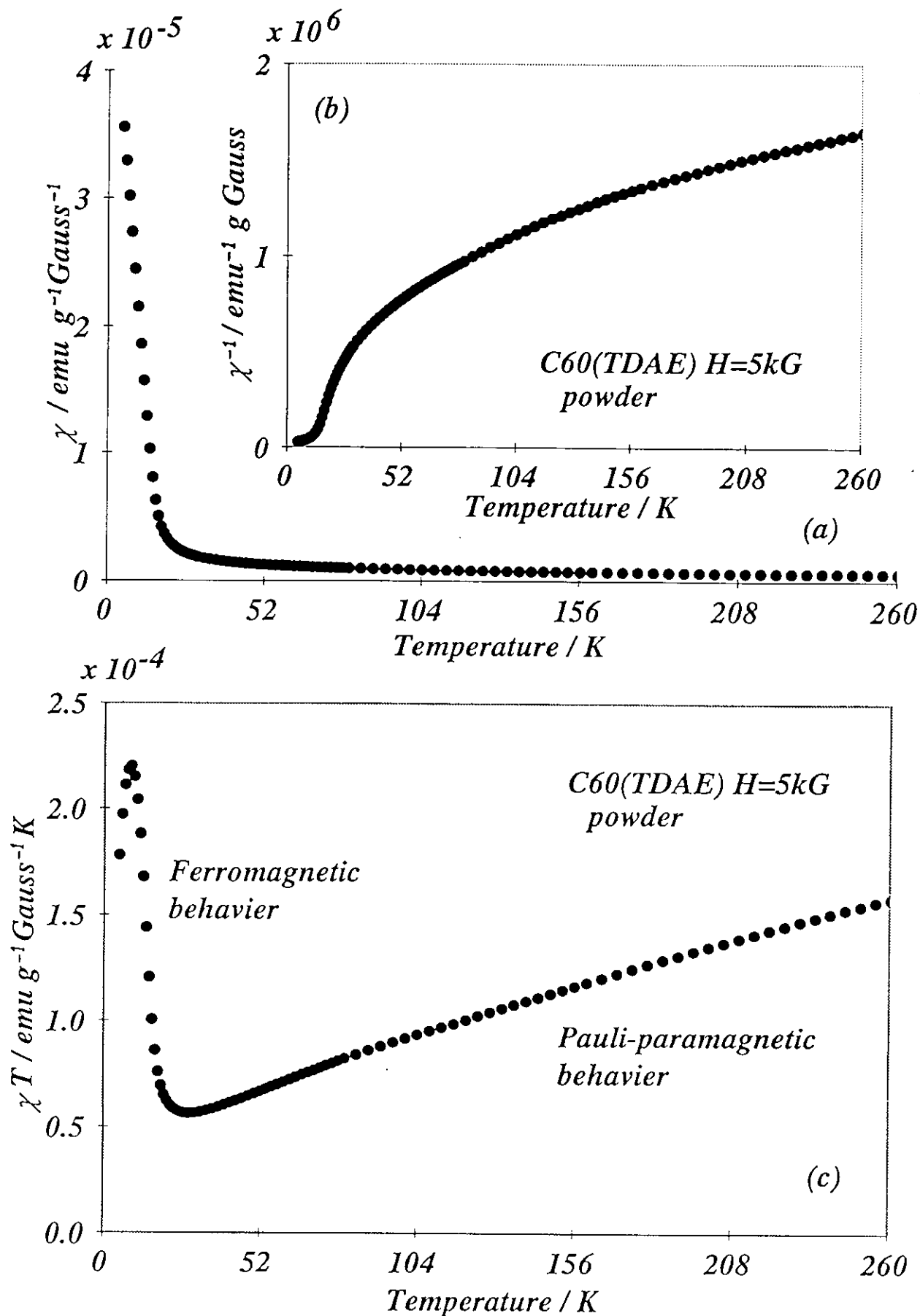


Fig.3.5. The temperature dependence of magnetic susceptibility for powder of C60(TDAE) in the range of 5 K to 260 K.

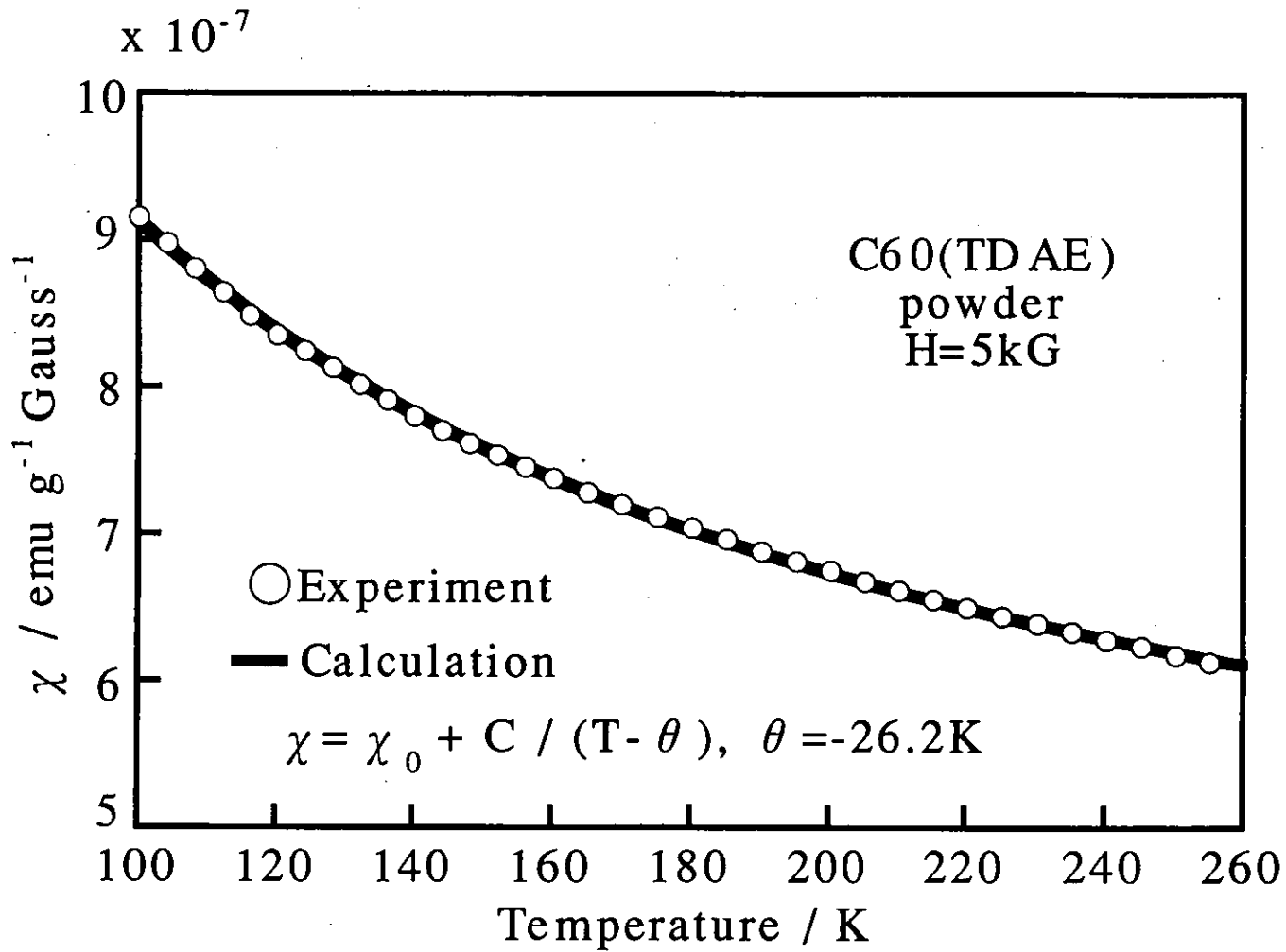


Fig.3.6. The temperature dependence of magnetic susceptibility in the range of 100K to 260K.

ると特異な挙動である。特に、強磁性体になるにもかかわらず、常磁性相では反強磁性的相互作用が働いている*。今まで幾つかのモデルが候補に上がっているが、これを良く説明できるようなモデルはない。一つの可能性としてフェリ磁性体 (この場合はスピン間の相互作用は反強磁性的に働く) が考えられるが、温度に依存しない成分 χ_0 (金属的?) の理由がわからない。一方、この錯体が遍歴強磁性体であることを証明するにはその電気的性質が金属的であることを示さなければならない。従って、その遍歴性の可能性、さらにその磁性の起源 (磁氣的異方性等) を知るにはぜひとも単結晶による測定が必要とされる。そこで、次に二成分溶液の拡散法によって単結晶の育成を試み、その電気的特性についても調べた。

(※有機ラジカル系の強磁性体の場合、 χ^{-1} の挙動は温度に対して線形的に減少し、高温領域から外挿したWeiss温度は正の値を示し、その磁氣的相互作用は強磁性的に働く。)

1-2 単結晶の構造と性質

形態及び構造

この錯体の磁化機構を明らかにするには単結晶を用いた物性測定がぜひとも必要とされる。しかし今まで C_{60} (TDAE) 錯体の単結晶の育成は成功していない。そこで本研究では、新たに二成分溶液の拡散法を用いて単結晶の育成を試みた。拡散法による単結晶の作成方法は次のように行った。Fig. 2.2.に示すようなH型セルの両端に C_{60} トルエン飽和溶液とTDAEを入れ、上から静かにトルエンを入れ、Ar 雰囲気下で二週間から一ヵ月放置した。するとその橋の部分にわたって黒い結晶らしきものが出現してくる。この方法によって育成された C_{60} (TDAE) 錯体の形態や晶癖を実体顕微鏡 (40倍) を用いて観察した。Fig.3.7.に拡散法によって育成された C_{60} (TDAE) 錯体の形態を示す。 C_{60} (TDAE) 錯体の形態は針状の形態と板状の形態の二種類が存在し、中には針状のものが集まり、ブロック状の塊を示すものもあった。これらのものが結晶であるかどうか又その結晶構造を明らかにするために針状の形態を示した C_{60} (TDAE) 錯体についてX線振動写真を行った。Fig.3.8.に振動角 10° のX線振動写真を示す。広角側に弱いストリークが出ているが、強いスポットも数多く観察され結晶であることが分かった。従って、拡散法を用いることによって C_{60} (TDAE) 結晶の作成は可能であることが分かった。現在さらに良質でサイズの大きい結晶を作成するために引き続き、温度、溶媒 (ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、ベンゼン、ジクロロエタン) 等の作成条件について検討を行っている。

C_{60} (TDAE) 錯体は遍歴強磁性体か？

C_{60} (TDAE) 錯体は初期の段階から金属的な導電性を示す強磁性体、いわゆる遍歴強磁性体の可能性が指摘されてきた。ところが導電性に関する本格的な研究はなされておらず、初期的段階の実験として粉末試料による結果が二例あるのみである。そこで、本研究では上述の拡散法によって育成された C_{60} (TDAE) "単結晶" を用いてその導電性、特に抵抗率の温度変化を測定した。Fig.3.9.に C_{60} (TDAE) "単結晶" における直流抵抗率の温度依存性を示す。長さ0.3mm、直径0.05mmの試料を二端子法で接続し、温度を下げながら抵抗率の測定を行った。室温における抵抗率は $1.1 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ を示した。抵抗率は温度の低下とともに急激に増加した。この曲線を Fig.3.9.の挿入図で示したように $\ln \rho - 1000/T$ で書き直すとその傾きから活性化エネルギー ΔE は $0.4 \sim 0.8 \text{ eV}$ となり、 C_{60} (TDAE) "単結晶" は熱的バンドギャップを持った半導体であることが分かった。この結果は既



Fig.3.7. The morphology of C₆₀(TDAE) conglomeration of crystals observed under an optical microscope. scale bar=0.3 mm



Fig.3.8. X-ray diffraction pattern of a C₆₀(TDAE) crystal of 0.2 mm length by an oscillation-camera method at the vibration angle of 10° with respect to the long axis.

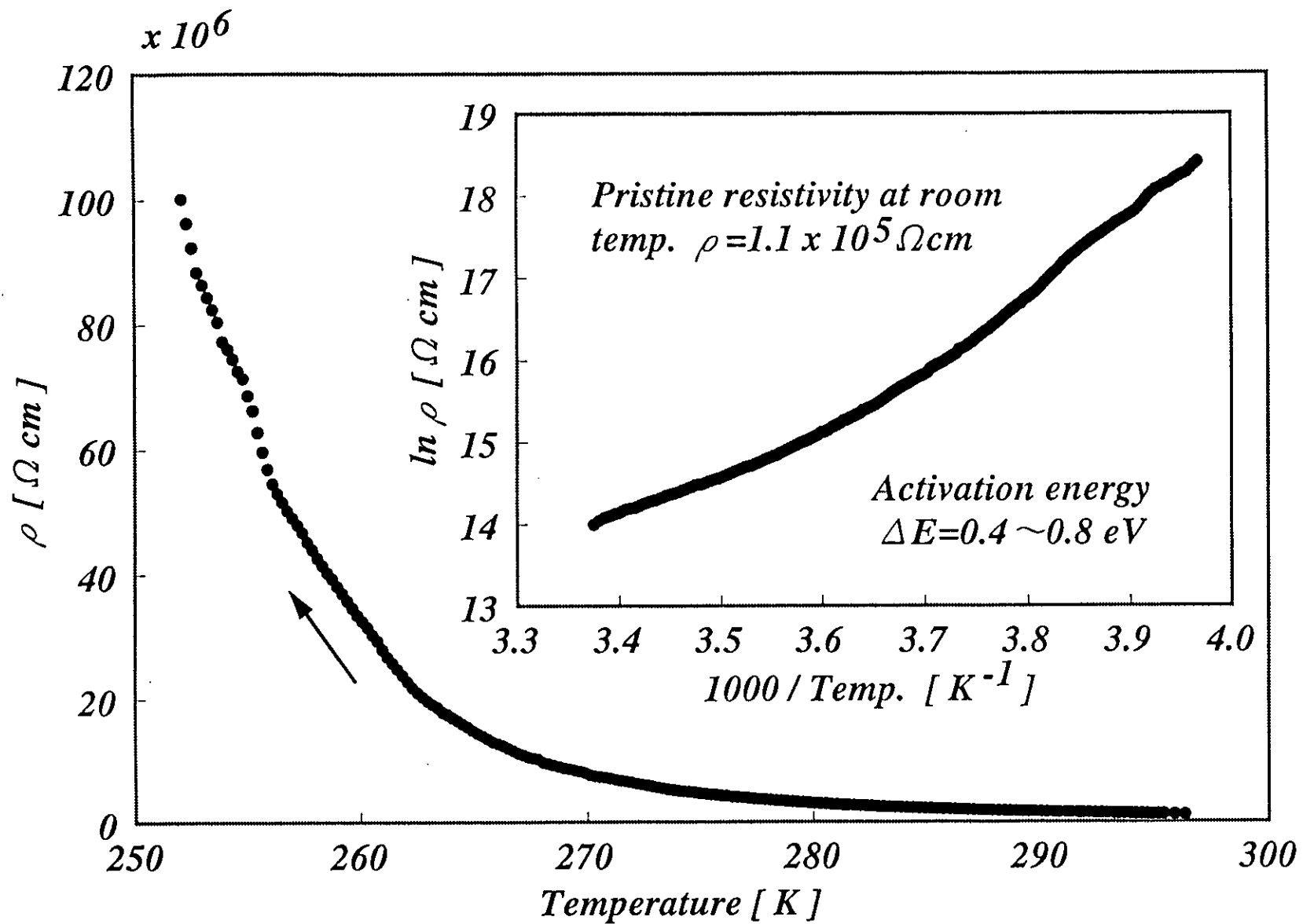


Fig. 3. 9. The temperature dependence of resistivity for a C_{60} (TDAE) crystal.

にA. Schilderら[45]や寿栄松ら[44]によって報告された粉末試料の挙動とよく似ている。ただし、抵抗率の大きさは粉末試料より少し大きい。これはたぶん異方的な電気伝導度の存在によるものと考えられる。このことを明らかにするには電気伝導度の異方性を調べるのが良い。しかし、この結晶の大きさでは長軸以外の測定は困難であった。そのために現在、さらに良質で大きな単結晶の育成を試みている。いずれにせよ拡散法で得られたC₆₀(TDAE)"単結晶"は金属的な振る舞いを示さず、半導体的性質を示すことが分かった。しかし、この結晶の磁性が前述の粉末と同じであるという保証はないので(むしろ異なっている可能性が高い。それは結晶育成に長時間を要していること及び溶媒も用いていることなどのためである*)、次にその点を明らかにする必要がある。

(※元素分析から、拡散法によって育成されたC₆₀(TDAE)"結晶"にはトルエンが多く含まれているらしいことが分かった。)

1-3 粉末試料と単結晶の相異

磁氣的性質の違い

拡散法によって育成した試料の磁性測定を行った。Fig.3.10.(a), (b), (c)に磁化率 χ の温度依存性を示す。高温から50Kまで磁化率 χ は一定の値を示し、低温になるとCurie-Weiss的に立ち上がった。磁化率 χ と温度Tの積 χT の温度依存性からその磁氣的相互作用を調べると温度に対して線形的に減少し、温度に依存しない成分 χ_0 の存在を思わせるPauli-常磁性のような挙動を示した。この挙動は1.8Kまで見られたが、強磁性的挙動は示さなかった。また、磁化率の逆数 χ^{-1} の挙動からWeiss温度は負の値となり、反強磁性的相互作用を示した。解析を行った結果 (Fig.11)、やはり温度に依存しない成分 χ_0 と Curie-Weiss則に従う成分との和で表わせることが分かった。温度に依存しない成分 χ_0 の大きさ ($2.7307 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1} \text{ Gauss}^{-1}$) は粉末での値 ($\chi_0 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ emu g}^{-1} \text{ Gauss}^{-1}$) より大きい。Weiss温度 ($\theta = -0.44\text{K}$) は小さく、その磁氣的相互作用は弱い。Curie定数から得られたスピン濃度 N_c の大きさは $4.95 \times 10^{22} \text{ spins mol}^{-1}$ となり、小さい。この様に磁化率の温度依存性の結果からは、 $C_{60}(\text{TDAE})$ 結晶"は常磁性的挙動を示した。

次に低温における等温磁化曲線の測定からヒステリシスの存在を調べた。Fig.3.12.に5Kでの等温磁化曲線を示す。ヒステリシスは示さず、磁場に対してわずかな傾きを持った直線となり、常磁性体特有の挙動を示した。このような挙動は2Kの弱磁場領域 ($\pm 50\text{G}$) まで測定を行ってもやはり同じであった。これらの結果から拡散法の試料は粉末法の試料と異なり、少なくとも1.8Kまでは強磁性体にならないことが分かった。従って、 $C_{60}(\text{TDAE})$ 錯体は試料作成条件によって強磁性から常磁性へその磁氣的性質が大きく変化することが分かった。

拡散法によって得られた単結晶は金属的な性質を示さない。しかもそれらはもはや強磁性を示さないので、粉末試料で予想された遍歴強磁性の有無に対する解答を得ることはできなかった。この原因として長時間の育成による試料の分解やトルエン溶媒による影響が考えられる。特にその主な原因としてトルエン溶媒が結晶中に取り込み、結晶構造が変形し、電子状態に影響を与えているのではないかと考えられる。そこで次にこのことを確かめるために粉末X線回折法を用いて拡散法の試料と粉末法の試料の結晶構造の違いについて調べた。

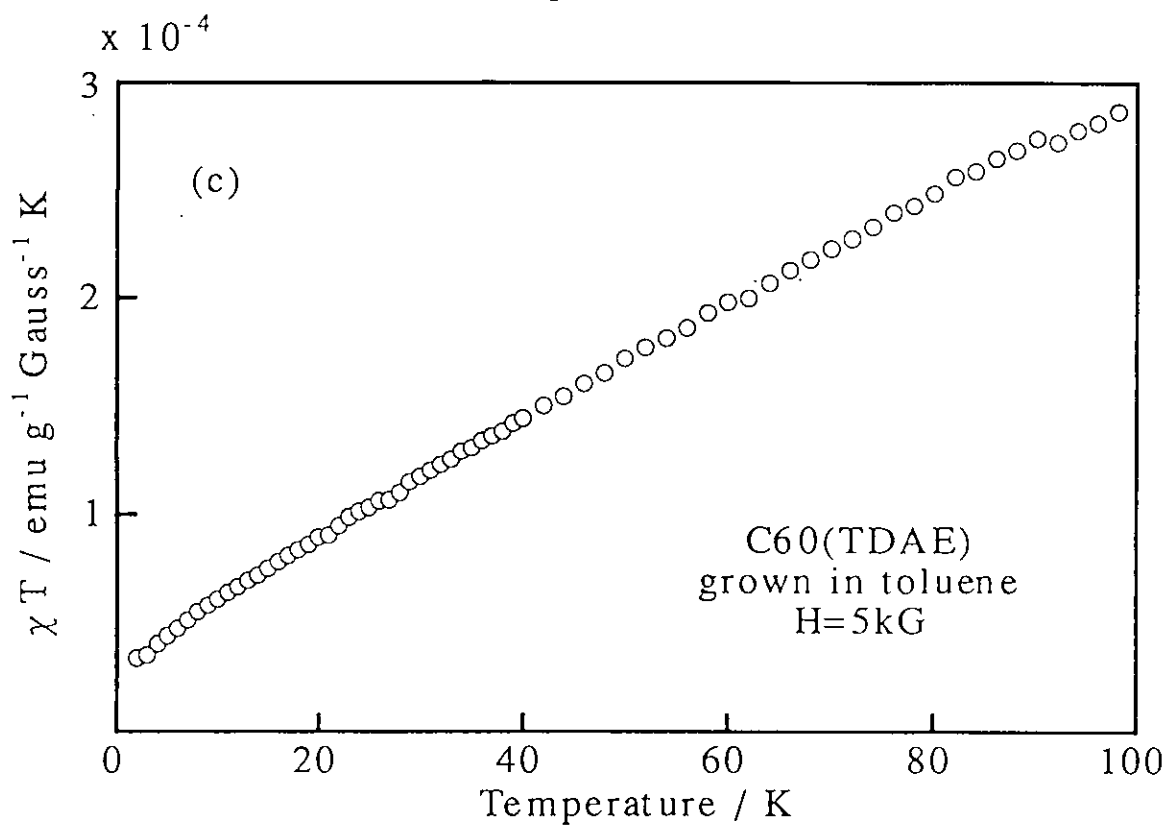
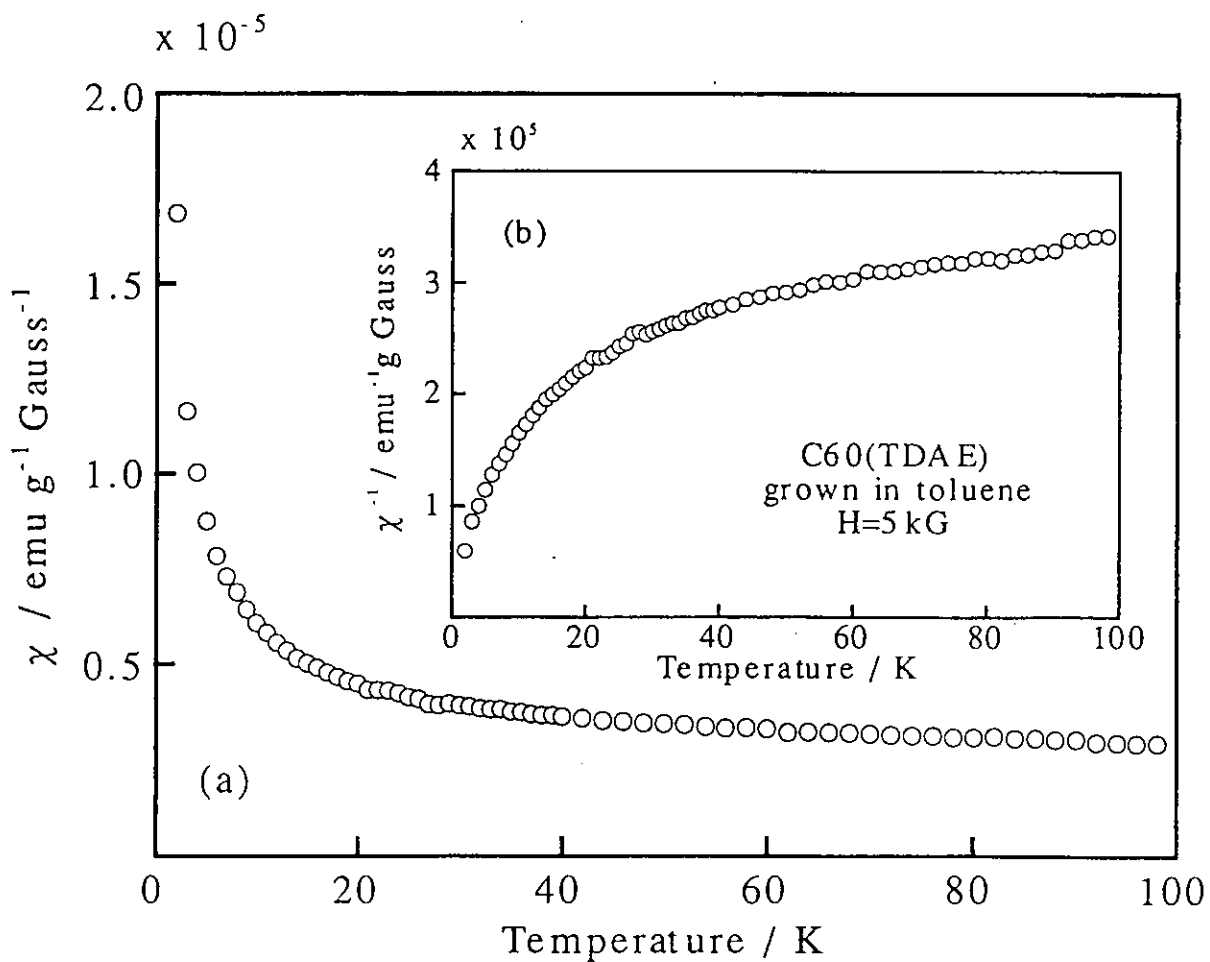


Fig.3.10. The temperature dependence of magnetic susceptibility in C_{60} (TDAE) grown by the diffusion methods.

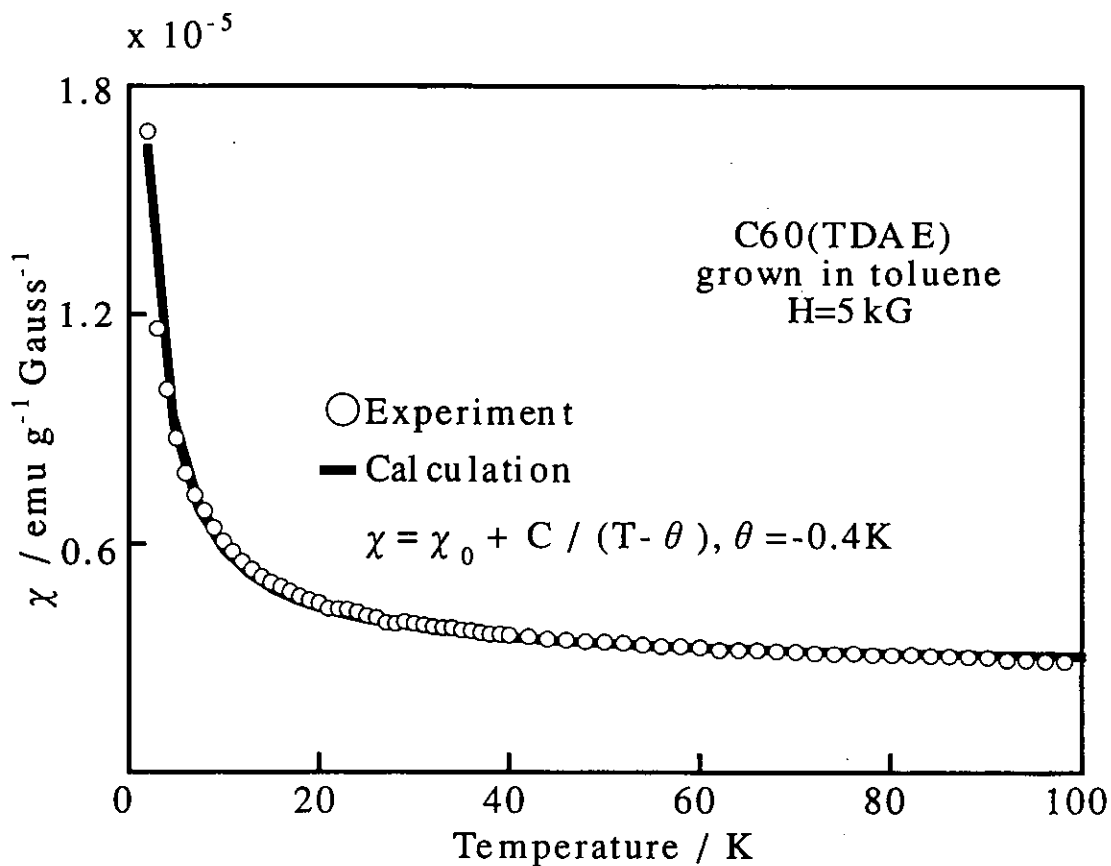


Fig.3.11. The temperature dependence of magnetic susceptibility in C_{60} (TDAE) grown by the diffusion methods.

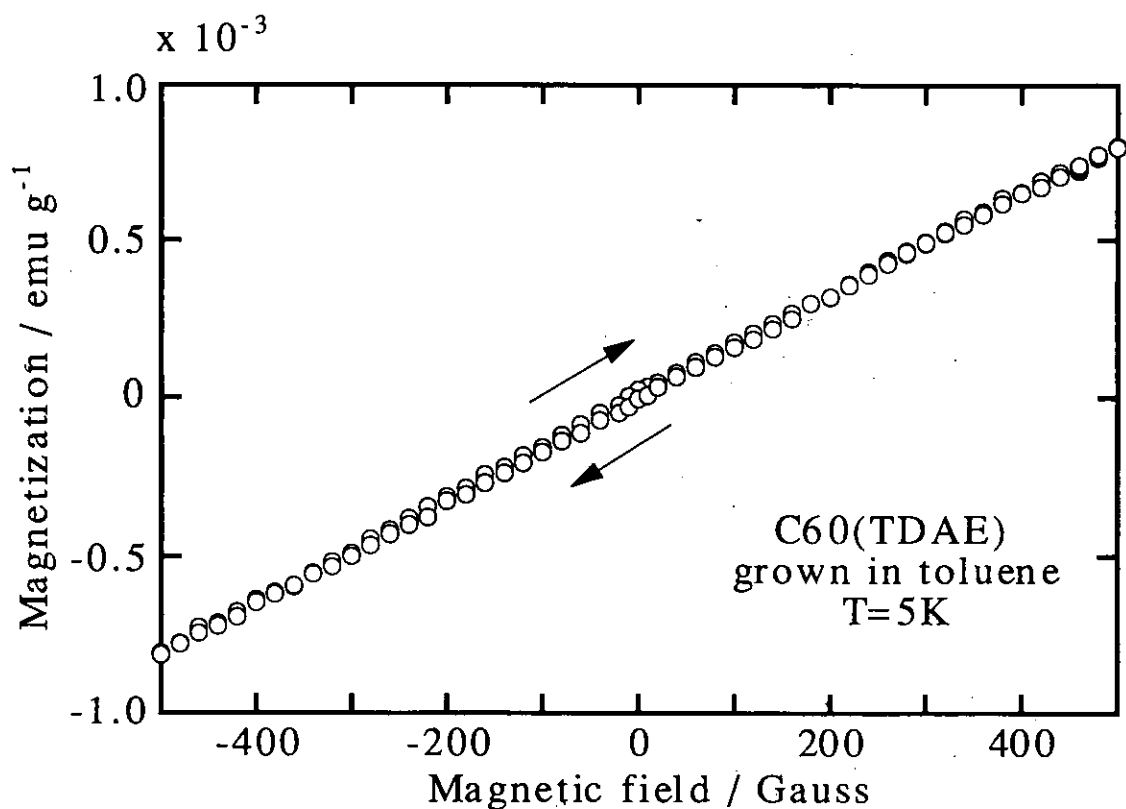


Fig.3.12. Isothermal remanent magnetization at 5K.

結晶構造の違い

作成条件による磁気的な性質の相違の原因としてトルエン溶媒による結晶構造の変形が考えられる。このことを確かめるために粉末法による試料と拡散法による試料の粉末X線回折測定を行った。Fig.3.13.に拡散法によって得られた試料の粉末X線回折を示す。小角側に強いピークと広角側に二次ピークと思われる弱いピークが観察された。 $2\theta=25^\circ$ 付近に幅の広いピークが見られるが、これはガラスホルダーによるものである。観察された位置から $d=9.82\text{ \AA}$, 8.79 \AA , 7.59 \AA が得られた。一番低角側に観察されたピーク ($d=9.82\text{ \AA}$) は既に報告された C_{60} (TDAE) の (001) の回折ピーク (9.98 \AA) より少しずれており、溶媒による効果と考えられる。

また、同じ条件下で粉末法による試料のX線回折を行った。粉末法による試料は拡散法による試料と同じような挙動を示すが、結晶性の低下によりその強度は弱く低角側の三本のピークしか現われなかった。結晶構造の違いを調べるために低角付近のピークについて比較を行った。Fig. 3.14.にそれぞれの試料を比較したX線回折を示す。両者とも同じように三本ピークが観測されるがその強度は粉末法の試料の方が弱く、結晶性の低下を示している。観測された位置から拡散法による試料の方が低角側にずれていることが分かった。その d 値についてそれぞれの試料を比較すると、拡散法の試料 (9.82 \AA , 8.79 \AA , 7.59 \AA) の方が粉末法の試料 (9.69 \AA , 8.71 \AA , 7.48 \AA) より約 $0.1\sim 0.2\text{ \AA}$ 大きくなっていることが分かった。つまり、トルエン溶媒を C_{60} (TDAE) 錯体に取り込むことによりその結晶格子の大きさは約 $0.1\sim 0.2\text{ \AA}$ 広がる。以上のことから C_{60} (TDAE) 錯体は作成条件によってその結晶構造が微妙な変化を引き起し、磁気的性質に著しい影響を与えているといえる。

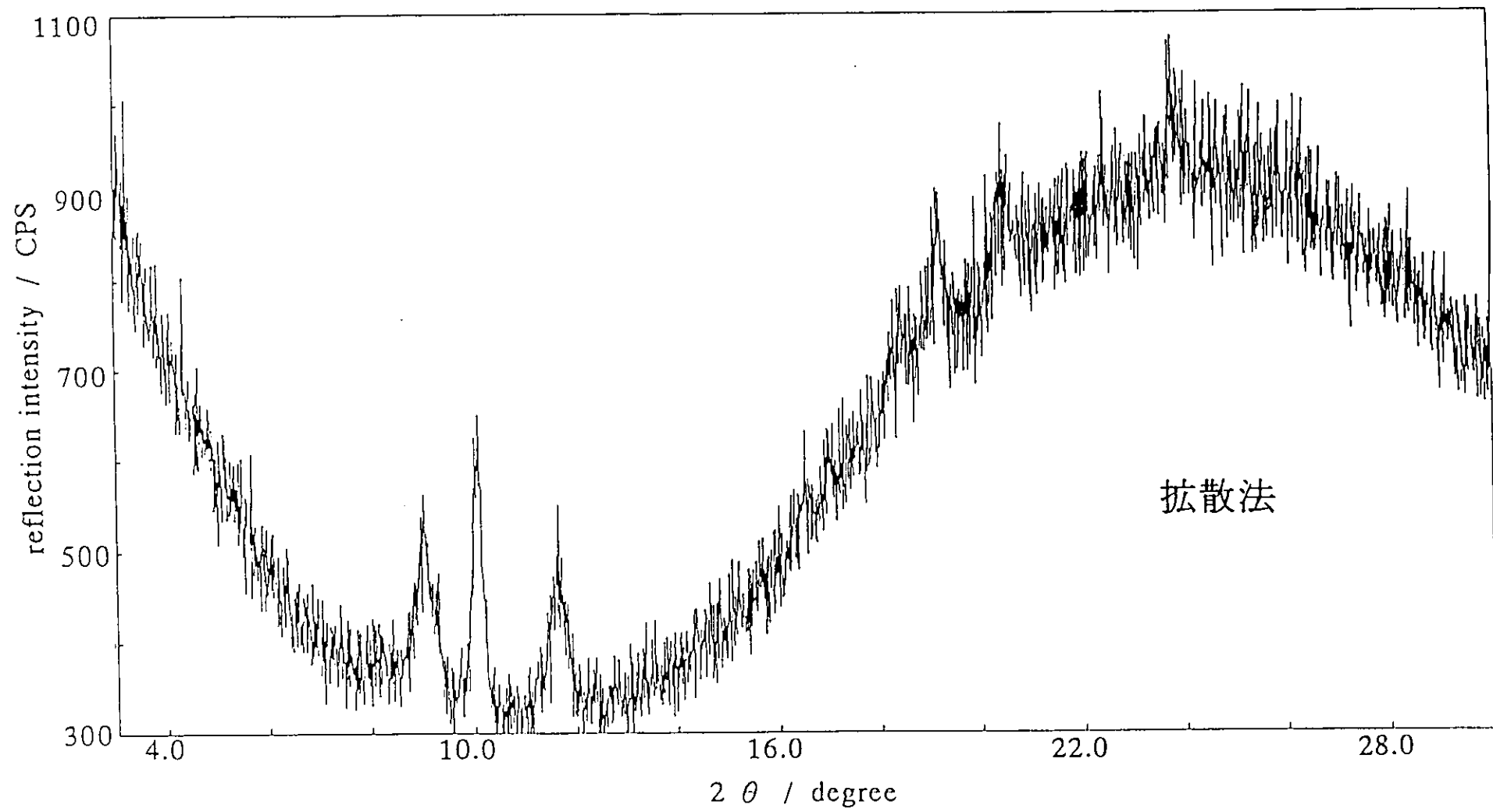


Fig.3.13. CuK α X-ray powder diffraction patterns in polycrystal of C₆₀(TDAE) by a diffusion method.

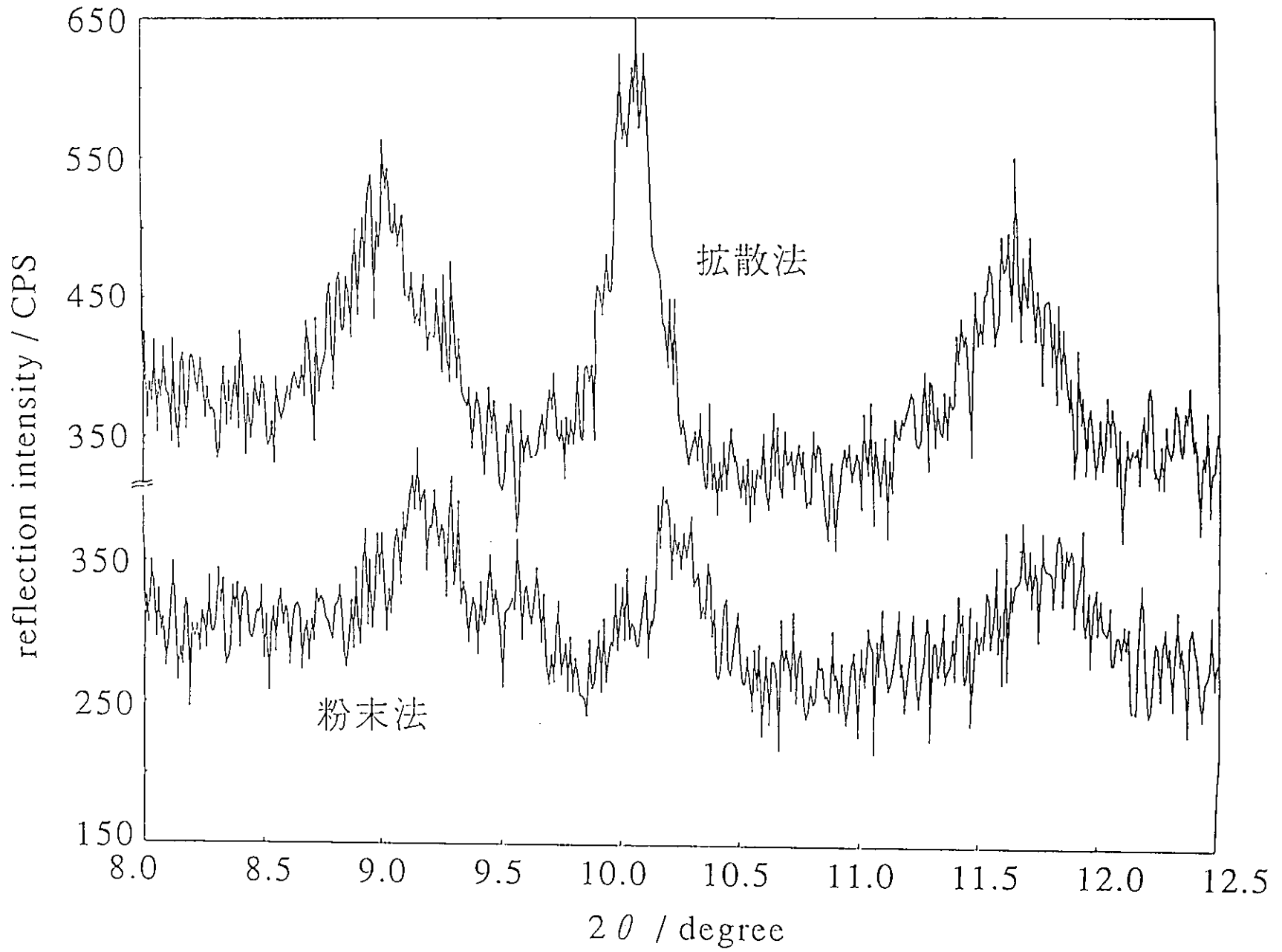


Fig.3.14. $CuK\alpha$ X-ray powder diffraction patterns in the single crystal and powder of C_{60} (TDAE).

3. C_{60} (TMBI)

粉末試料の磁氣的性質

今までの結果から、 C_{60} 錯体はわずかな構造上の摂動によってもその性質は著しく変化することが明らかになった。従って、電子供与体の種類によってもその磁氣的性質に著しい変化を引き起こす可能性がある。そこで、TDAEよりさらに電子供与性の強いTetramethyl-bi-imidazolene (TMBI)に変え、その磁性測定を行った。Fig.3.15.(a), (b), (c)に C_{60} (TMBI)錯体の磁化率の温度依存性を示す。 χ の挙動 [Fig.3.15.(a)]は、温度を下げるとCurie-Weiss的に立ち上がってくる。また、 χ^{-1} の挙動 [Fig.3.15.(b)]は C_{60} (TDAE)錯体の挙動と異なり、一般の有機ラジカル系の磁性体と同じように直線的であった。その直線から外挿したWeiss温度 θ は約-2Kを示し、反強磁性的相互作用が働いているのが分かった。 χT の大きさは温度 $T=40K$ まではほぼ一定の値を示し、Curie常磁性的挙動を示した。さらに温度を下げるとその大きさは急激に減少し [Fig.3.15.(c)]、やはり反強磁性的相互作用が働いているのが分かった。この挙動について詳しく解析を行ったところ [Fig.3.16.]、やはり温度に依存しない成分 χ_0 とCurie-Weiss則に従う成分の二種類で表わせることが分かった。温度に依存しない成分($\chi_0=1.49 \times 10^7 \text{ emu g}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$)の大きさは C_{60} (TDAE)錯体と比較して非常に小さい。Weiss温度は $\theta=-1.85K$ を示し、反強磁性的相互作用を表わした。また、Curie定数から得られたスピン濃度 $Nc=8.49 \times 10^{21} \text{ spins mol}^{-1}$ も非常に小さな値を示した。このように電子供与体の種類によってその磁氣的相互作用の大きさのみならず温度に依存しない成分 χ_0 までも変化することが分かった。磁氣的相互作用が低下すれば強磁性体にならない可能性が非常に大きい。そこで等温磁化曲線を測定した。Fig. 3.17. (a), (b)に高磁場($\pm 500G$), 低磁場($\pm 20G$)領域の等温磁化曲線を示す。高磁場、低磁場領域ともにヒステリシスは示さず、わずかな傾きを持った直線を示し、常磁性体特有の挙動を示した。このように C_{60} (TMBI)錯体の磁氣的性質は C_{60} (TDAE)錯体と非常に異なり、強磁性を示さないことが分かった。従って、このことから非常に似かよった分子であっても、電子供与体を変え、錯体の磁氣的性質が大きく影響を受けると結論される。電子供与体の電荷移動量とスピン間の磁氣的相互作用は強く関わっていると思われるが、その点を明らかにするためにはそれぞれの錯体の電荷移動量の違いを調べ、磁氣的相互作用との相関について検討する必要がある。このことは今後の課題となるであろう。

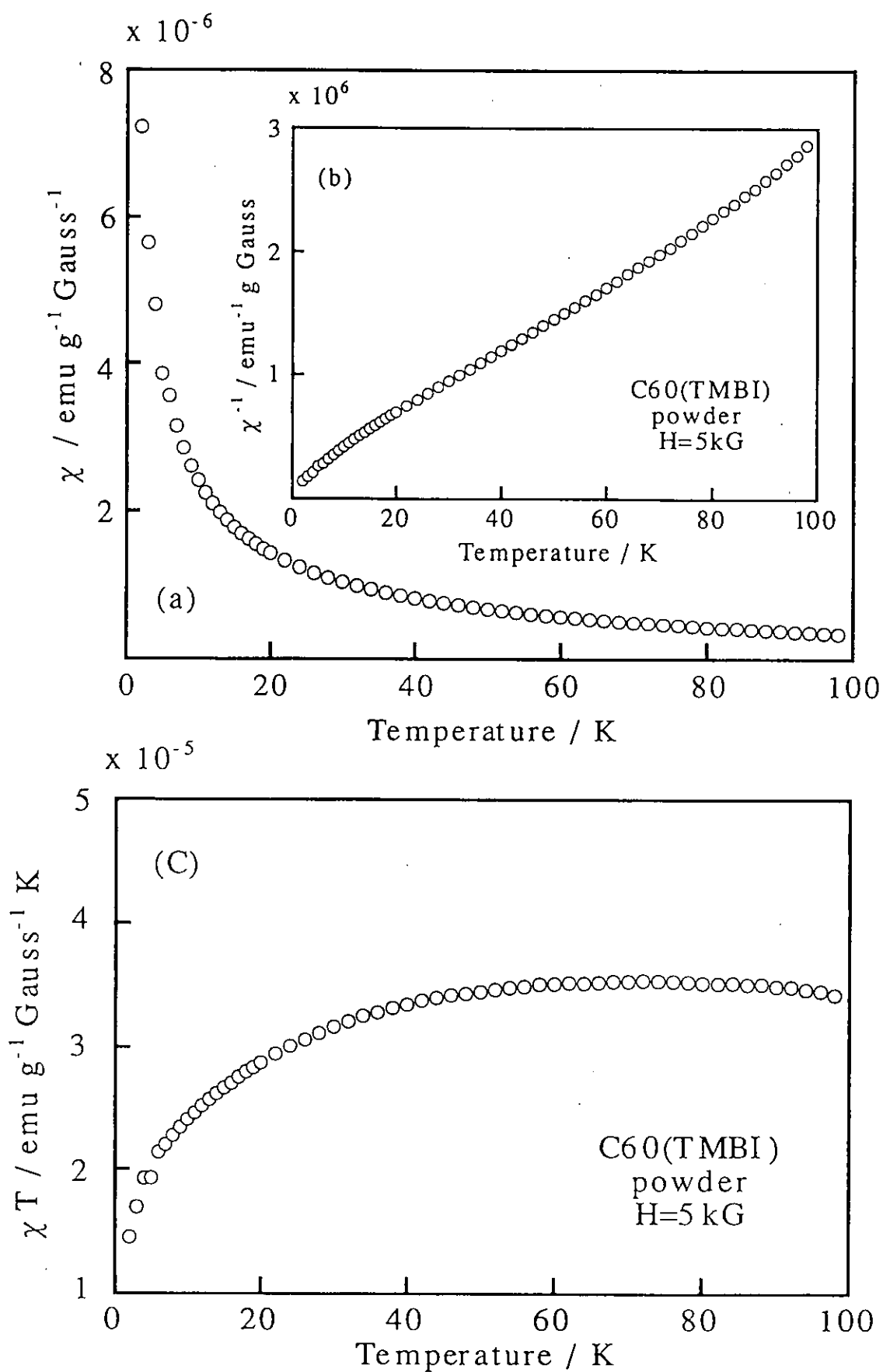


Fig.3.15. The temperature dependence of magnetic susceptibility for powder of C60(TMBI) in the range of 5K to 100K.

44

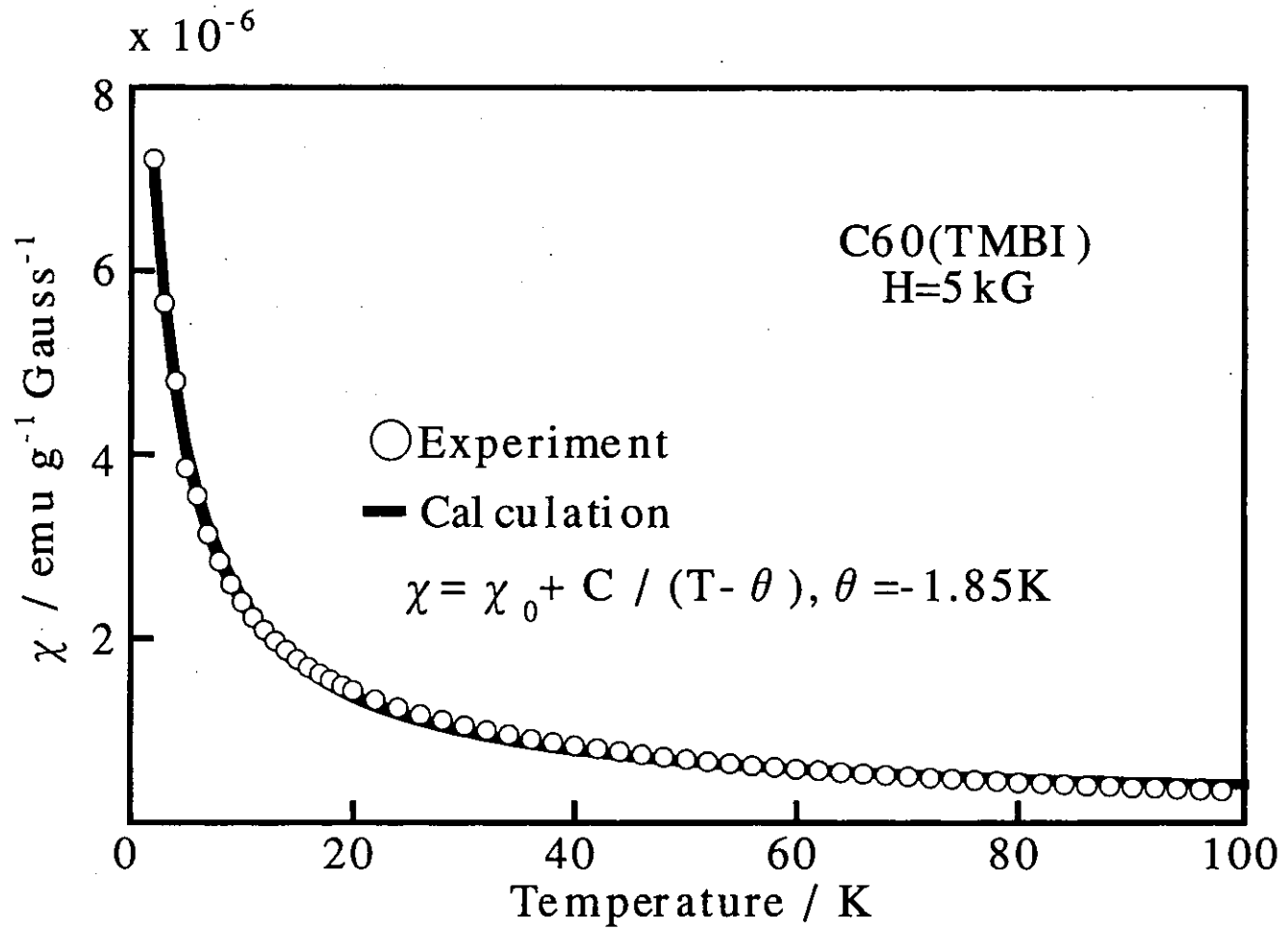


Fig.3.16. The temperature dependence of magnetic susceptibility in the range of 5K to 100K.

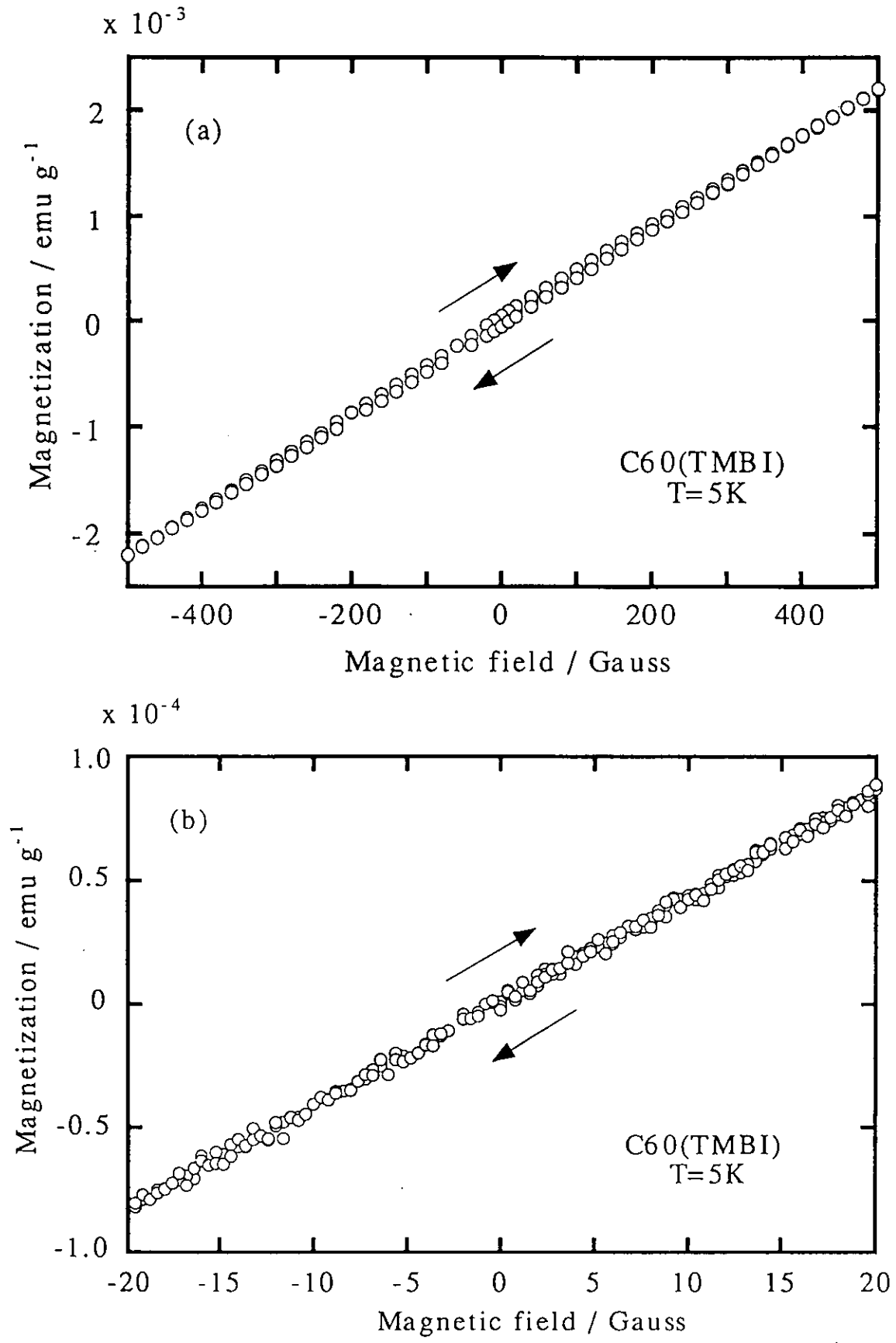


Fig.3.17. Isothermal remanent magnetization $M(H)$ for ranges of (a) 500G and (b) 20G at $T=5K$.

§ 4. 結 論

(1) C_{60} (TDAE) 錯体は自発磁化、ヒステリシスの存在しない特異な磁性体と言われてきたが、本研究における弱磁場、零磁場下での磁性測定から13K以下で自発磁化、ヒステリシスが存在することが初めて明らかになった。

(2) 二成分溶液による拡散法を用いて今まで成功しなかった C_{60} (TDAE) "結晶"の育成が可能であることを初めて明らかにした。

(3) C_{60} (TDAE) "単結晶"の導電性を測定したところ、室温の抵抗率は $\sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ を示し、温度依存性から活性化エネルギー $0.4 \sim 0.8 \text{ eV}$ が得られた。この結果からこの"単結晶"の電気的性質は金属的ではなく半導体的であることがいえる。

(4) 拡散法によって作成された C_{60} (TDAE) 錯体は少なくとも1.8Kまで強磁性を示さず、常磁性及びPauli-常磁性であることが分かった。このことから試料の作成条件によってその磁氣的性質は著しく変化することが分かった。

(5) X線粉末回折の測定から拡散法によって育成された C_{60} (TDAE) 錯体の結晶格子は粉末法の試料よりもわずかに広がっていることが分かった。従って、このような C_{60} 錯体は試料作成条件の違いによって結晶構造がわずかに変化し、このことが磁氣的性質に大きな変化をもたらしていると考えられる。

(6) 電子供与体をTDAEから電子供与性のより強いTMBIに変えたところ、もはや強磁性を示さず常磁性及びPauli-常磁性を示すことが分かった。このことから電子供与体の種類によってもその磁氣的性質が著しく変化するといえる。

以上の結果をTable.1 にまとめた。

本研究の目的は、 C_{60} (TDAE) 錯体の強磁性の特異性を明らかにすることであったが、粉末と同じ構造の単結晶を得ることができなかつたため、この物質における遍歴性電子と強磁性との共存を明らかにすることはできなかつた。この課題を解くには強磁性を示すより大きな単結晶を作ることがどうしても必要であろう。これは今後の課題として残っている。また、各試料の化学組成分析を行ったが、十分信頼できる結果が得られなかつた。これも今後の課題の一つ

47

Material	Form	Magnetism	Conductivity	Magnetization mechanism
C_{60} (TDAE)	Powder	Ferromagnetism Tc=13K	Semiconductor (Suematu et. al.)	?
	Crystal	Paramagnetism	Semiconductor	
(not the same structure and composition)				
C_{60} (TMBI)	Powder	Paramagnetism	?	?

Table.1. The relationship between magnetic and electric properties of the C_{60} complexes

である。いずれにしても以上の結果から、 C_{60} 錯体における強磁性出現条件は極めて限られたものであり、僅かな摂動によってもその電子構造や磁気的な相互作用が致命的に変化することが明らかになったといえる。

謝 辞

本論文は、総合研究大学院大学 数物科学研究科 機能分子科学専攻に在学し、平成4年4月から平成6年12月までの約2年半にわたる研究成果をまとめたものです。

本研究を遂行するにおいて主任指導教官の丸山有成教授の適切な指導と丁寧な御教授ならびに快適な研究環境を整えてくださいましたこととお礼申し上げます。

鈴木敏泰助手には試料の合成、精製、結晶方法など化学実験に関する全ての御指導を見ていただいたばかりではなく、化学に対する心意気まで教えていただきました。有難うございます。

中野千賀子博士にはX線振動写真や四軸X線回折などX線装置に関する御指導並びに御助言に感謝いたします。大変ご迷惑をお掛けしましたこととお詫びいたします。

緒方啓典助手には電気伝導度ならび C_{60} 関連の装置について御指導並びに御助言して頂き、有難うございます。

宮島清一助教授、宮島直美博士、荒井 毅博士、大石 修博士、房 少立博士、小浜恵一氏、鈴木優子様、佐藤春菜様には、研究面のみならず生活面までもお世話になり、感謝いたします。

鹿野田一司助教授、中沢康浩助手を初め物性化学部門の方々には磁性測定や低温技術に関する御指導や議論及び討論をして頂き、有難うございます。

永田正明氏、水谷伸雄氏、堀米利夫氏、酒井雅弘氏、山中孝弥氏、加藤啓一氏、田中彰治助手、野村幸代氏を初め装置開発室、機器センター、低温センター、化学試料室の皆さんには装置及び技術に関する御助言及び御協力して頂き、有難うございます。

分子科学研究所に在学されました大学院学生の皆様には、生活面のみならず、研究面に関してもお世話になりました。有難うございます。

ここにお名前を挙げるができなかった方を含めた数多くの皆様の有形、無形のご指導とご配慮によって本論文はなし得ることができました。改めて、皆様にお礼を申し上げたいと思います。

最後に、21年間の長い学生生活を物質的にも精神的にも支えてくれた家族に感謝いたします。

参考文献

C₆₀に関する文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162.
 - [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, 347 (1990) 354.
 - [3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature*, 350 (1991) 600.
 - [4] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Clufofini, R. N. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8634.
 - [5] P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor and D. R. M. Walton, *Nature*, 357 (1992) 479.
 - [6] B. Chase and P. J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2252.
 - [7] P. J. Krusic, E. Wasserman, B. A. Parkinson, B. Malone, E. R. Holler, P. N. Keizer, J. R. Morton and K. F. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6274.
 - [8] R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycho, G. Dabbagh, A. M. Mujscce, M. L. Kaplan and S. M. Zahurak, *Proc. Mater. Res. Soc. Boston*, 206 (1991) 691.
 - [9] S. Saito and A. Ohiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2637.
 - [10] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. -K. Kwok, H. -H. Whangbo and J. E. Schirber, *Science*, 252 (1991) 1501.
 - [11] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima, *Nature*, 352 (1991) 222.
 - [12] N. Mitani and M. Saito, *Synthetic Metal*. in press.
 - [13] Y. Wang, *Nature*, 356 (1992) 585.
 - [14] H. Yonehara and C. Pac, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 575.
 - [15] H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Naruyama, T. Nakagawa, S. Suzuki, H. Shiromaru and Y. Achiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1397.
- Y. Wang and L. -T. Cheng, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1530.
- J. S. Meth, H. Vanherzeele and Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 26.

有機強磁性体に関する文献

- [16] E. Muller, I. Muller-Rodloff and W. Bunge, *Ann. Chem.* 520 (1935) 235.
- [17] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1910.
- [18] N. Mataga, *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)* 10 (1968) 372.
- [19] A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta.* 47 (1978) 297.
- [20] K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 40.
- [21] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 235.
- E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Teozzolo and G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5076.
- [22] Y. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov and V. N. Spector, *Nature*, 326 (1987) 370.
- [23] H. Tanaka, T. Tokuyama, T. Sato and T. Ota, *Chem. Lett.* 1813 (1990).
- [24] J. S. Miller, A. J. Epstein and W. M. Reiff, *Science*, 240 (1988) 40.
- [25] K. Awaga and Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 158 (1989) 556.
- [26] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8906.
- [27] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 401.
- [28] L. P. Le, A. Keren, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Tamura, M. Ishikawa and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* 206 (1993) 405.
- [29] K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 349.
- [30] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat and J. L. Tholence, *Nature*, 363 (1993) 147.
- [31] T. Nogami, K. Tomioka, T. Ishida, H. Yoshikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda and M. Ishikawa, *Chem. Lett.* 29 (1994).
- [32] T. Ishida, H. Tsuboi, T. Nagami, H. Yoshikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda and M. Ishikawa, *Chem. Lett.* 919 (1994).
- [33] T. Kobayashi, H. Takiguchi, K. Amaya, H. Sugimoto, A. Kajiwara, A. Harada and M. Kamachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) 3239.
- [34] K. Mukai, N. Azuma and K. Ishizu, *J. Phys. Soc. Jap.* 17 (1962) 796.
- [35] 向井和雄 日本化学会第67回春季年会講演予稿集II p.1145 (1994).

C₆₀(TDAE)に関する文献

- [36] P. -M. Allemand, K. C. Khemanni, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner and J. D. Thompson, *Science*, 253 (1991) 301.
- [37] P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P. -M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J. D. Thompson and F. Wudl, *Nature*, 355 (1992) 331.
- [38] K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, *J. Modern. Phys. B* 6 (1992) 3953.
- [39] K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, *Phys. Letters, A* 164 (1992) 221.
- [40] K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yashizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemonoto and Y. Achiba, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 7554.
- [41] G. Sparr, J. D. Thompson, P. -M. Allemand, Q. Li, F. Wudl, K. Holczer and P. W. Stephens, *Solid State Commun.* 82 (1992) 779.
- [42] P. Venturini, D. Mihailovic, R. Blinc, P. Cevc, J. Dolinsek, D. Abramic, B. Zalar, H. Oshio, P. -M. Allemand, A. Hirsch and F. Wudl, *J. Modern. Phys. B* 6 (1992) 3947.
- [43] F. Wudl and J. D. Thompson, *J. Phys. Chem. Solids.* 11 (1992) 1449.
- [44] 寿栄松宏仁 第7回 C₆₀総合シンポジウム講演要旨集
- [45] A. Schilder, H. Klos, I. Rystau, W. Schutz and B. Gotschy, *Phy. Rev. Lett.* 9 (1994) 1299.
- [46] K. Tanaka, T. Tanaka, T. Atake, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Sato and T. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 271.
- [47] M. Nagata, N. Mizutani, S. Bandow, Y. Maruyama, H. Kitagawa and T. Mitani, *Annual Review, Institute for Molecular Science*, (1992) p.141.

発表論文

- (1) "Evidence of spontaneous magnetic order in the C_{60} complex with tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE)"
A. Suzuki, T. Suzuki, R. J. Whitehead and Y. Maruyama
Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 517-520.
- (2) "Magnetic and electrical behaviors of C_{60} (TDAE) single crystal"
A. Suzuki, T. Suzuki and Y. Maruyama
Solid State Commun. to be submitted.
- (3) 「 C_{60} -Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) における自発磁化の検討」
鈴木厚志、R. J. Whitehead、鈴木敏泰、丸山有成
日本化学会第67春季年会 (1994年 3月) 講演予稿集II p.724.
- (4) 「 C_{60} -Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) における自発磁化の検討」
鈴木厚志、R. J. Whitehead、鈴木敏泰、丸山有成
第7回 C_{60} 総合シンポジウム (1994年 8月) 講演要旨集 p.82.
- (5) 「 C_{60} 電荷移動錯体の特異な磁性の研究」
鈴木厚志、鈴木敏泰、R. J. Whitehead、丸山有成
分子構造総合討論会 (1994年 9月) 講演要旨集 p.264.



Evidence of spontaneous magnetic order in the C_{60} complex with tetrakis(dimethylamino)ethylene

Atsushi Suzuki, Toshiyasu Suzuki, Roger J. Whitehead, Yusei Maruyama

The Graduate University for Advanced Studies, Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan

Received 22 February 1994; in final form 16 April 1994

Abstract

Precise measurements on the magnetism of the C_{60} -tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) complex provide the first direct observation of spontaneous magnetization and hysteresis curves (remanent magnetization per sample and coercive field are 0.3226×10^{-3} emu and 1.6 G at 5 K, respectively) with the use of a SQUID magnetometer at zero or low field (resolution 0.4 G). Observed results on the thermo-remanent magnetization (TRM), zero-field magnetization and the real and imaginary parts (m' , m'') of the ac magnetic moment all support the existence of spontaneous magnetization and hysteresis below 15 K.

1. Introduction

The ferromagnetic properties of C_{60} (TDAE), where TDAE is tetrakis(dimethylamino)ethylene, $C_2N_4(CH_3)_8$, have received much attention. It has been reported that C_{60} (TDAE) has a Curie temperature, $T_C = 16.1$ K, which is higher than any other non-polymeric organic ferromagnet reported so far [1]. Unusual ferromagnetic ordering behavior was characterized below $T_C = 16.1$ K, the suggestion being that C_{60} (TDAE) may have no spontaneous magnetization below T_C , the saturated moment, M_s , at 5 K amounting to about $0.1 \mu_B/C_{60}$ [2]. Although various measurements, such as high-field magnetization [3-5], ESR [3-7], NMR [8] and the pressure dependence of magnetization [9], have been carried out to investigate the system, the mechanism of ferromagnetism in C_{60} (TDAE) still remains unclear. To our knowledge, the existence of spontaneous magnetization and hysteresis in this material has not yet been confirmed in magnetization measurements at over 10 G magnetic field. In this Letter, we report the results

of low-field and zero-field magnetization measurements thus focusing on the ferromagnetic ordering in C_{60} (TDAE) with the first observations of spontaneous magnetization and hysteresis curves. Our results suggest the existence of spontaneous magnetic order in C_{60} (TDAE) below 15 K.

2. Experiment

The fullerene C_{60} was prepared by the method reported in Ref. [10]. C_{60} (TDAE) was prepared by direct reaction of the two components without any solvent. About 15 mg of C_{60} powder was added to a large excess of distilled TDAE (Tokyo Kasei Co. Ltd.) under argon atmosphere and left to react, with stirring overnight. The product, a black precipitate, was filtered and washed with hexane to remove unreacted TDAE. The solvent used was first degassed by several freeze-thaw cycles. The precipitate was transferred under argon to the middle portion of a quartz tube vessel (12 cm long and 4 mm in diameter),

which was then evacuated under 1×10^{-6} Torr over 40 h and sealed off for measurement.

Magnetic measurements were carried out with the use of a SQUID magnetometer (Quantum Design Co. Ltd. MPMS-2) under zero- and low-field conditions within a resolution of 0.4 G. The same instrument was used to perform low-frequency ac magnetization measurements. No corrections were made to the data for the diamagnetic contribution from the quartz tube although it was screened to ensure the absence of any ferromagnetic impurity.

In the zero- and low-field magnetization measurements, we must take into account any residual remanent field in the superconducting solenoid of the magnetometer. We checked for such remanence by applying similar measurements to a paramagnetic sample, namely ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Despite its relatively large magnetic moment under the same conditions of field and temperature, no hysteresis loop could be detected. This ensures that the magnet had no appreciable remanent magnetization at low field. Before measuring hysteresis curves and the zero-field magnetization, the sample space was raised in temperature to 30 K and the de-energized superconducting magnet solenoid was also raised above its critical temperature for a short period to eliminate any trapped flux. This procedure is referred to as 'resetting the magnet'.

3. Results and discussion

Figs. 1a and 1b show the hysteresis curves at 5 K for field ranges of 500 G and 20 G. Over the extended field range the hysteresis was not readily apparent (previous literature reports indicated the system to show no hysteresis curves or spontaneous magnetization [2–5]). However, the result at higher field resolution (Fig. 1b) indicated that there is hysteresis with a remanent magnetization per sample, M_r , of 0.3226×10^{-3} emu and coercive field, H_c , of 1.6 G at 5 K. The hysteresis in the magnetization versus magnetic field was evident over a range of about 10 G. The effective magnetic moment in this sample could not be determined because it was difficult to know the exact weight and composition of the sample.

The isothermal remanent magnetization, $M(H)$, was measured at temperatures of 5, 10 and 15 K as

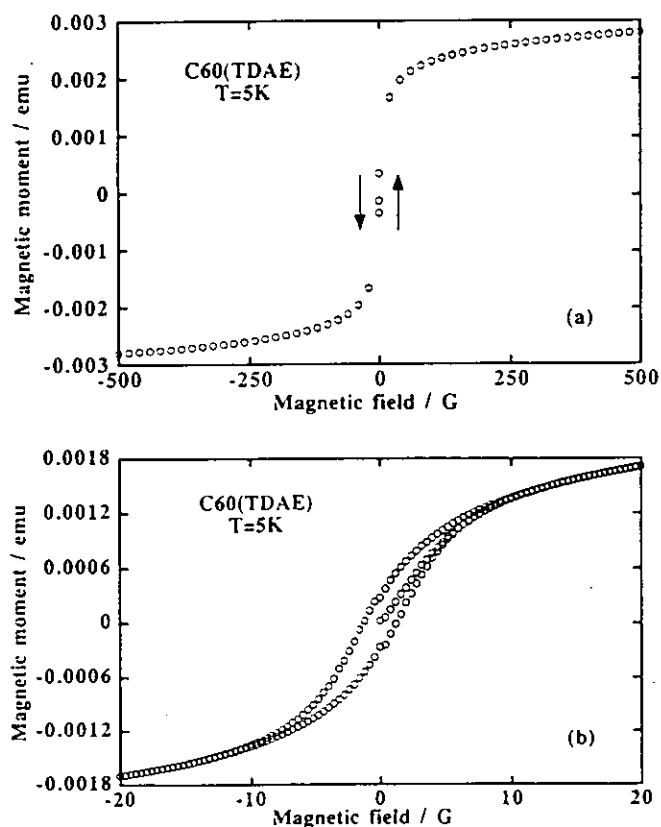


Fig. 1. Isothermal remanent magnetization $M(H)$ for field ranges of (a) 500 G and (b) 20 G at $T = 5$ K. There is hysteresis with a remanent magnetization per sample, M_r , of 0.3226×10^{-3} emu and coercive field, H_c , of 1.6 G.

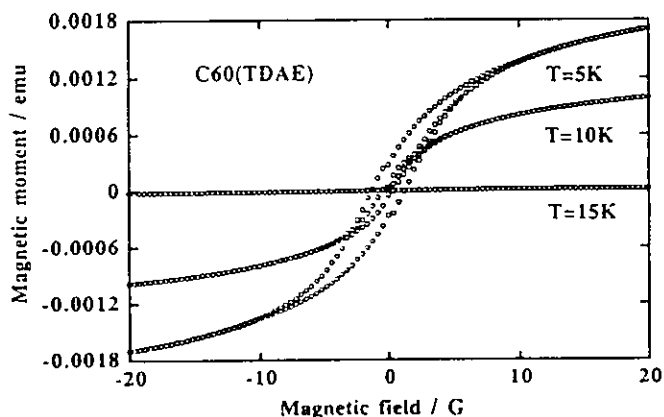


Fig. 2. Isothermal remanent magnetization $M(H)$ at temperatures of 5, 10 and 15 K. The magnetization gradually decreased in magnitude with increasing temperature. At 15 K, there is no hysteresis and hence no coercivity or remanence; the system is in the paramagnetic phase.

shown in Fig. 2. As expected, the magnetization gradually decreased in magnitude with increasing temperature. At 15 K, there was no hysteresis and hence no coercivity or remanence; the system is in a para-

magnetic phase. The appearance of hysteresis below 15 K exhibits the onset of spontaneous magnetic ordering.

The slope of the $M(H)$ curve at zero field in the hysteresis loops should correspond to the real part, m' , of the ac magnetization. At low temperatures, ac magnetization, M_{ac} , was measured at zero applied dc field ($f=17.0$ Hz, $H_{ac}=1$ G). The real and imaginary parts of the ac magnetization are shown in Fig. 3. Below 15 K, m' increased rapidly until it became a maximum at 10 K and then decreased slowly with decreasing temperature. This behavior in the real part, m' , is consistent with the formation of spontaneous magnetization below the critical temperature. The imaginary part, m'' , of the ac magnetization at 17.0 Hz indicates the existence of magnetic losses with a magnetic viscosity, m''/m' , below the critical temperature of about 0.1. This corresponds with the dc hysteresis in the magnetization measured at low fields below the critical temperature.

The temperature dependence of the magnetization, $M(T)$, for $C_{60}(TDAE)$ was investigated under conditions of zero and low field to observe the ferromagnetic transition Figs. 4a and 4b. When the sample was cooled under a field of 2 G, the field cooling magnetization (FC) showed an abrupt upturn at $T=16$ K. In this measurement the magnetic field was reduced to zero after cooling the sample to 5 K, and then the remanent magnetization (REM) was observed with increasing temperature at zero applied field. The zero-field magnetization (ZF) was observed with resetting the superconducting solenoid to completely zero field by thermal demagnetization. ZF (no-reset) means without resetting the solenoid.

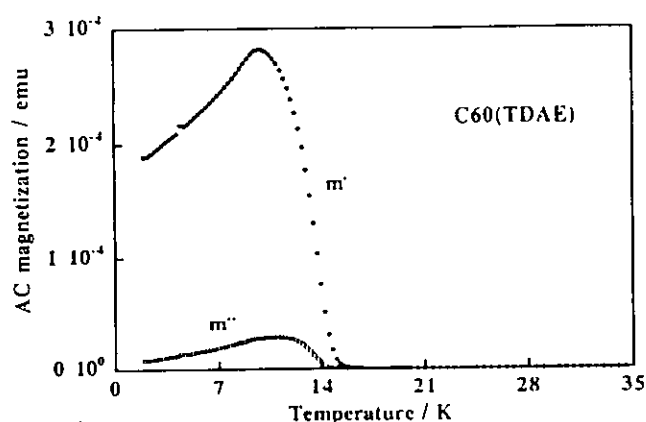


Fig. 3. ac magnetization, M_{ac} (m' is the real part and m'' is the imaginary part) at zero applied dc field ($f=17.0$ Hz and $H_{ac}=1$ G). The behavior in the real part, m' , is consistent with the formation of spontaneous magnetization below 15 K. The imaginary part, m'' , indicates the existence of magnetic losses with a magnetic viscosity, m''/m' , below 15 K of about 0.1.

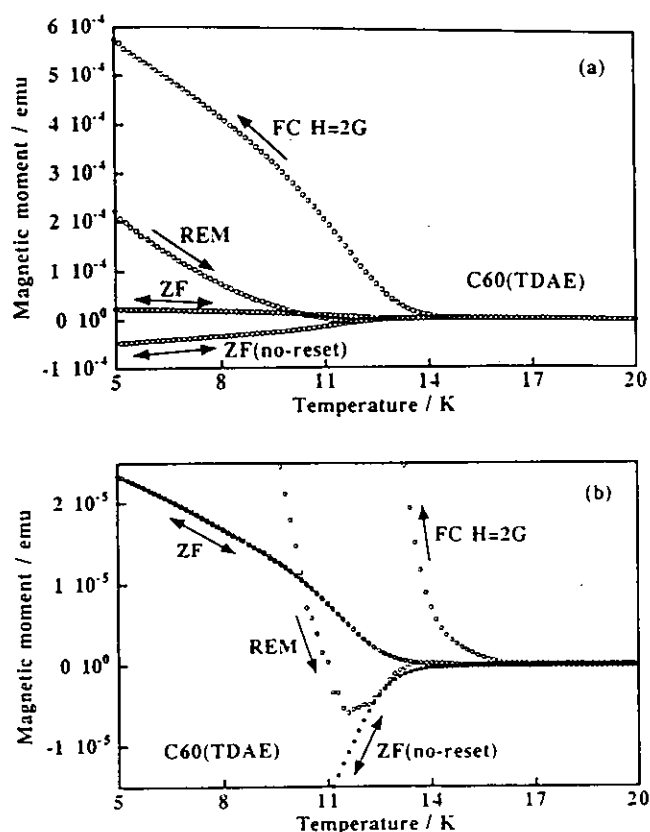


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetization $M(T)$ under zero and low field. The field cooling magnetization (FC) was observed at a field of 2 G. The applied magnetic field was reduced to zero after cooling the sample to 5 K, and then the remanent magnetization (REM) was observed with increasing temperature at zero field. The zero-field magnetization (ZF) was observed with resetting the superconducting solenoid to completely zero field by thermal demagnetization. ZF (no-reset) means without resetting the solenoid.

applied field. The magnetic moment turned from positive to negative at 11 K and again became zero at 13 K (Fig. 4b). This apparently anomalous behavior may be due to a small negative remanent magnetic field ($H < -0.2$ G) in the superconducting magnet combined with a reduction in the magnitude of the coercive field in the sample with increasing temperature. In this case, the process of zero field warming above the critical temperature and then recooling gave rise to a negative magnetization response throughout the subsequent cooling cycle (Figs. 4a and 4b). In order to realize the completely zero-field (ZF) condition the thermal demagnetization of the magnet and the confirmation of ZF by a standard sample ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) are required. These processes correspond to resetting.

Resetting the superconducting solenoid resulted in

a positive magnetization with abrupt upturn at 13 K as expected (ZF in Figs. 4a and 4b). Thus, real (ZF) spontaneous magnetization takes place at 13 K. The critical temperature is seen to become more strongly field dependent as the applied field approaches zero [2]. In fact, measurement of the magnetic susceptibility, χ , at 5000 Gauss indicated a similar behavior to that reported [3] with an obvious magnetic transition at 17.3 K as Curie temperature. This curve deviated significantly from the Curie-Weiss law, and it showed a negative Weiss constant if estimated from the curve at high temperatures. However, it was difficult to decide a unique Weiss constant because a plot of $1/\chi$ against T never obeyed a simple linear relation with T at high temperatures unlike the behavior reported in Ref. [9]. In order to analyze these behaviors consistently in the full temperature range, we may probably include such a temperature-independent contribution to χ as Pauli paramagnetism. If this is true, itinerant spins may be different from the ferromagnetic spins which are localized. We should reserve any further discussion on this point until the completion of more detailed experiments on χ - T and χT - t in the full temperature range. More elaborate experiments for single crystals of C_{60} (TDAE) are required before making more conclusive remarks on the nature of the magnetism of this substance.

4. Conclusion

Experimental evidence of spontaneous magnetization in C_{60} (TDAE) has been obtained. Hysteresis loops in the magnetization response in the low magnetic field sweeps gave a remanent magnetization per sample, M_r , of 0.3226×10^{-3} emu at 5 K with a corresponding coercive field, H_c , of 1.6 G. All observed results of the ac magnetization, the isothermal remanent magnetization, $M(H)$, and the temperature dependence of the magnetization under zero and low field, $M(T)$, were consistent with this conclusion.

Acknowledgement

We wish to thank Professor K. Kanoda and Dr. Y. Nakazawa for their valuable discussion on magnetic measurements. Mr. M. Nagata and Mr. N. Mizutani are also acknowledged for the synthesis of C_{60} and the HPLC separation work. This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research for New Program (05NP0301) from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan.

References

- [1] K. Awaga and Y. Maruyama, Chem. Phys. Letters 158 (1989) 556.
- [2] P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner and J.D. Thompson, Science 253 (1991) 301.
- [3] K. Tanaka, A.A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, J. Modern. Phys. B 6 (1992) 3953.
- [4] K. Tanaka, A.A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, Phys. Letters A 164 (1992) 221.
- [5] K. Tanaka, A.A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, Phys. Rev. B 47 (1993) 7554.
- [6] K. Tanaka, A.A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, Solid State Commun. 85 (1993) 69.
- [7] R. Seshadri, A. Rastogi, S.V. Bhat, S. Ramasesha and C.N.R. Rao, Solid State Commun. 85 (1993) 971.
- [8] P. Venturini, D. Mihailovic, R. Blinc, P. Cevc, J. Dolinsek, D. Abramic, B. Zalar, H. Oshio, P.-M. Allemand, A. Hirsch and F. Wudl, J. Modern. Phys. B 6 (1992) 3947.
- [9] G. Sparr, J.D. Thompson, P.-M. Allemand, Q. Li, F. Wudl, K. Holczer and P.W. Stephens, Solid State Commun. 82 (1992) 779.
- [10] M. Nagata, N. Mizutani, S. Bandow, Y. Maruyama, H. Kitagawa and T. Mitani, Annual Review, Institute for Molecular Science (1992) p. 141.