

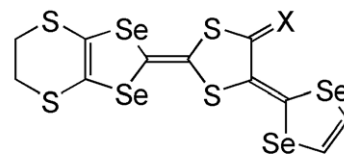
屈曲型ドナー分子、EDT-DSDTFVODS の

FeBr₄⁻塩の弱強磁性

(阪府大院理¹・阪府大院工²・CREST, JST³・理化学研究所⁴)

○林 寿樹^{1,2}・Xiao Xunwen^{1,3}・藤原秀紀^{1,3}・杉本豊成^{1,3}・中澄博行²・野口 悟²・香取浩子⁴

【序】我々は、屈曲型ドナー分子(**EDT-DSDTFVSDS**, **1**)の FeBr₄⁻塩, (**1**)₂FeBr₄ が室温から 0.6 K まで金属的な伝導性質を示すこと、さらに強いπ-d 相互作用に基づく反強磁性転移および磁気抵抗異常を起こすことを明らかにした。¹ 今回、**1** のケトン体(**EDT-DSDTFVODS**, **2**)を合成し、その MBr₄⁻ (M = Fe, Ga)塩, (**2**)₂MBr₄ の作製を行い、結晶構造および電気伝導・磁気性質について検討した。



1: X = S; EDT-DSDTFVSDS

2: X = O; EDT-DSDTFVODS

【実験】**2** と Bu₄N⁺MBr₄⁻ の支持塩を含むクロロベンゼン/エタノール (9:1 v/v)溶液を 45 °C 下 0.2 μA の一定電流値で電解酸化すると、(**2**)₂MBr₄ が黒色板状晶として得られた。これらの結晶の電気抵抗を四端子法を用いて測定した。また、(**2**)₂GaBr₄ の ESR 測定は室温から 4 K の温度範囲で行った。SQUID による磁気測定は、(**2**)₂FeBr₄ の多結晶および単結晶を用いて 1 kOe の磁場下では 1.9 K から 300 K までの温度範囲で、また、1.9 K において -2 kOe から 50 kOe までの磁場範囲でそれぞれ行った。(**2**)₂FeBr₄ および(**2**)₂GaBr₄ の比熱測定は多結晶を用いて行った。

【結果と考察】(**2**)₂FeBr₄ の結晶構造(crystal data; monoclinic, *Pccn*, *a* = 14.428(9), *b* = 13.924(9), *c* = 19.35(1) Å, β = 100.15(3)°, *V* = 3825(4) Å³, *Z* = 4, *R* = 0.038, *R_w* = 0.053)を図 1 に示す。(**2**)₂GaBr₄ の結晶構造もほぼ同様であった。これらの結晶中において、ドナー分子と FeBr₄⁻イオンがそれぞれ分離して積層している。結晶中には結晶学的に独立した 2 種類のドナー分子 **A**, **B** が存在し、*a* 軸に沿って **ABB'(B)A'(A)** の単位で繰り返し積層している。S⋯Br 間および Se⋯Br 間には 3.78, 3.56 Å の短い接触がそれぞれあり、強いπ-d 相互作用の存在が示唆される。

図 1 に示した結晶構造を用いて、拡張ヘルツェル法による重なり積分の計算を行った。ドナー積層方向の重なり積分はそれぞれ、*a*1(**B/B'**): 27.14×10⁻³, *a*2(**A/B(B')A'**): -5.41×10⁻³, *a*3(**A/A'**): -3.49×10⁻³ と見積もられた。このような積層方向の強い相互作用を反映し、ドナー分子は **ABB'A'** のように四量体を形成していると考えられる。一方、ドナー積層横方向には、*b*1: -9.21×10⁻³, *b*2: -9.53×10⁻³, *p*: -12.99×10⁻³, *q*: 2.72×10⁻³, *r*: 0.94×10⁻³ の比較的大きな重なり積分を持つコンタクトが存在する。

(**2**)₂FeBr₄ および(**2**)₂GaBr₄ の室温電気伝導度はいずれも 0.1 S cm⁻¹ 程度であり、室温から半導体的な伝導挙動 (*E_a* = 50-70 meV)を示した。(**2**)₂GaBr₄ の ESR 測定の結果、シグナル強度は室温から温度の低下と共に減少し、80 K 付近でほぼゼロとなった。シグナル強度の温度依存は一重項-三重項モデルに従い、そのエネルギー差は 690 K と求められた。この結果より、80 K 付近以下において各四量体上に存在する 2 つのπスピンは一重項を形成する。

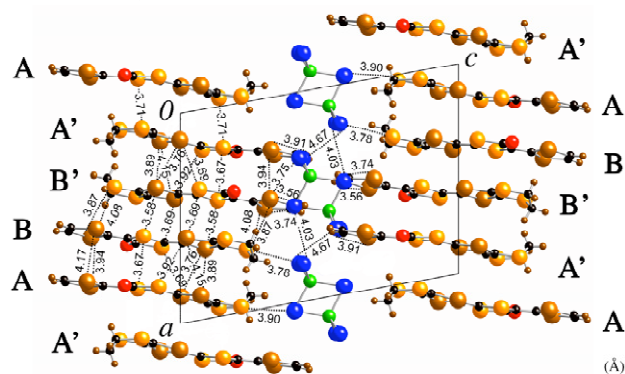


図 1 (**2**)₂FeBr₄ の結晶構造

(2)₂FeBr₄ の多結晶の磁化測定より、磁化率(χ_p)の温度依存は室温から 20 K において Curie-Weiss 則に従い($C = 4.47 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = -15.7 \text{ K}$)、この Weiss 温度から Fe(III) d スピンは強く反強磁性的に相互作用をする。20 K 以下では χ_p は Curie-Weiss 則から期待される値よりも小さくなり、7 K で極大となった。その後、 χ_p は温度の低下と共にわずかに減少したが、4 K 付近で再び大きく増大した。

次に、(2)₂FeBr₄ の単結晶を用いて、各結晶軸方向について磁気測定を行った。図 2 にそれらの結果を示す。 χ_p の温度依存の測定の結果、 $H//b$ において 4 K 付近で χ_p の大きな増大が見られた。一方、 $H//a$ および $H//c$ ではこのような χ_p の大きな増大は見られなかった。さらに、磁化(M)の磁場依存を測定したところ、 $H//b$ において 25 kOe 付近にスピフロップが、また、低磁場領域においてヒステリシス (残留磁化: $4.2 \times 10^{-2} \mu_B$, 保磁力: 380 Oe) がそれぞれ観測された。これらの結果、(2)₂FeBr₄ は弱強磁性を示し、その磁化容易軸はドナー積層横方向(b 軸)であることがわかった。

(2)₂FeBr₄ および(2)₂GaBr₄ の比熱測定の結果より、(2)₂FeBr₄ は 3.8 K に磁気相転移に伴う λ 型のピークを示した。また、(2)₂FeBr₄ の磁気エントロピーは 14.8 J K^{-1} と求められ、Fe(III) ($S = 5/2$) スピンより期待される値、 14.89 J K^{-1} に近かった。

スピフロップと弱強磁性が同じ b 軸方向で見られるこのような興味深い磁気挙動の起源は、スピフラストレーションを考慮して以下のように説明することができる。図 3 には可能なスピン構造を示す。FeBr₄⁻ イオンのスピン間には、 J_I (0.20 K), J_{II} (0.14 K) および J_{III} (0.007 K) の交換相互作用が存在する。温度が低下して 20 K 付近になると、 a 軸に沿って J_I による一次元 d スピン鎖が形成され始める。さらに温度の低下により隣り合う d スピン鎖同士が J_{II} および J_{III} を介して相互作用をする。ここで、 J_{III} の相互作用がスピフラストレーション構造のために不定化される。これを解消するために、一次元 d スピン鎖上の隣接する d スピンのペア(M_1 および M_2)が互いにキャントし、その結果 b 軸方向に磁気モーメントが残り、弱強磁性が発現する。²

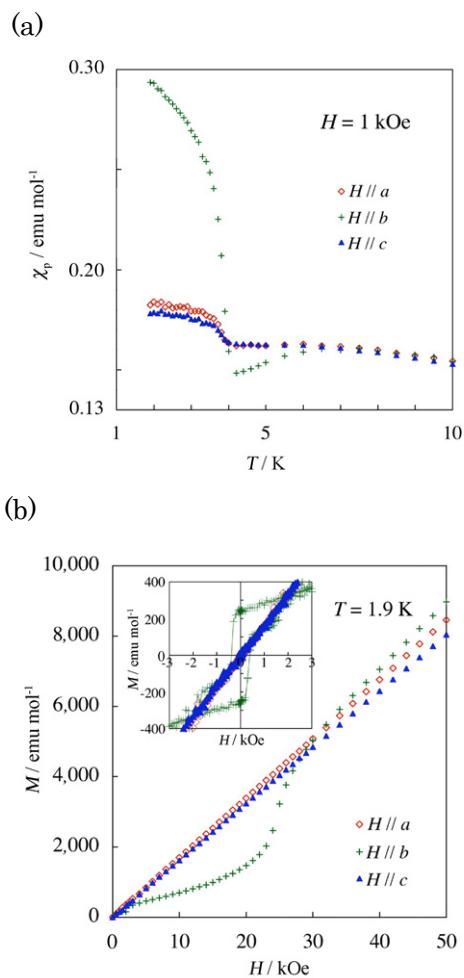


図 2 (2)₂FeBr₄ の (a)磁化率(χ_p)の温度依存および(b)磁化(M)の磁場依存

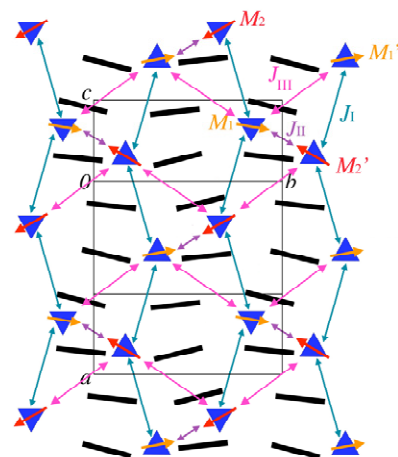


図 3 (2)₂FeBr₄ のスピン構造

【参考文献】

1. T. Hayashi, H. Fujiwara, T. Sugimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11746-11747 (2006).
2. T. Hayashi, H. Fujiwara, T. Sugimoto et al., submitted to *Inorg. Chem.*.