1Ap04

環状チアジルラジカル塩の結晶構造と磁気相転移

名大物質国際セ¹・東大院総合²・名大院理³

○藤田渉¹・近藤隆祐²・鹿児島誠一²・阿波賀邦夫³

【序論】 我々は S = 1/2 のモーメントを有する環状チアジルラジカルカチオン BBDTA⁺が対アニオンの種類や結晶化条件によって、二量体、一次元鎖、二次元格 子といった磁気ネットワーク構造を形成し、強磁性相転移 や spin-Peierls 転移など多彩な磁気物性を示すことを見出し ている。本講演では対アニオンとして GaCl₄-ならびに lnCl₄-を有する 2 つの塩の構造と磁気的性質について報告する。 BBDTA⁺

【BBDTA•GaCl₄ 液体ヘリウム温度以上での強磁性秩序状態】

BBDTA・GaCl₄・(solvent)_x は様々な結晶溶媒を含み、BBDTA+が face-to-face で 強く二量化しているため、反磁性を示す。最近、結晶溶媒を除去すると強磁性転移 ($T_c = 6.7$ K)を示すことを明らかにしたが、溶媒除去後はいずれもモザイク状にな り X 線構造解析に堪える単結晶を得ることが困難であった。再結晶法により溶媒分 子を含まない結晶の作製を試みたところ、trimethylacetonitrile と dichloromethane との 1:1 混合溶媒を用い、-23 °C で成長させた時に目的物質を得ることに成功した。 結晶には板状 (α 相)、針状 (β 相)、並びにブロック状 (γ 相)の、少なくとも3 種類が混ざって存在し、それぞれが異なる相であることを X 線構造解析並びに磁気 測定により明らかにした。 α 相並びに β 相については BBDTA 分子に二量化が認め られ、常磁性磁化率の温度依存性は熱活性化型の挙動を示す。一方 γ 相は分子配列、 磁性ともに前者の2つとは異なる特徴を有している。

図1に γ 相の結晶構造を示す。BBDTA 分子は正四面体の GaCl₄ アニオンを挟むように配置しており、この物質群に特徴的な face-to-face の分子間配置を取っていない。分子間には S•••N 相互作用により接触した部分が存在しており、[101]方向に1次元の磁気ネットワークを形成していると考えられる。 γ 相の交流磁化率の温度依

存性の検討したところ、7 K付近に交 流磁化率に急激な立ち上がりが認め られたことから、この温度で強磁性 転移が起こっていると考えられる。 以上により含溶媒結晶の脱溶媒によ って得られる強磁性相はγ相である と結論される。



図2に7相における最近接した 2つのBBDTA分子の配置とSOMO を模式的に示す。2つの SOMO は 接近しているものの、SOMO の波 動関数は一方のローブが他方のノ ードに位置しており、それらの重 なりは直交に近い状況になってい る。これが強磁性的分子間相互作 用の起源と考えられる。



図2

【InCl₄1次元配位高分子における常磁性-反磁性転移】

BBDTA・InCl₄の結晶は BBDTA・Cl と InCl₃ と を acetonitrile 中で反応させた後、生じた緑色 粉末を再結晶することによって得た。結晶構造 解析の結果を図3に示す。BBDTA+はカチオン であるにも関わらず、SNS 基の2つの N 原子 を介して In 原子に直接配位し (*d*(In-N) = 2.581 Å)、InCl₄-間を架橋して *a* 軸方向に zigzag な1 次元配位高分子構造を形成している。In 原子は 正四面体場ではなく、4つの塩素原子と2つ の窒素原子とからなる歪んだ八面体場内に位 置している。鎖内の BBDTA 分子間には van der Waals 半径和よりも近い N・・・N 間距離 (*d*(N•••N) = 3.052 Å)が存在しており、鎖内 には強い反強磁性的相互作用が働いていると 予想される。

図4に BBDTA・InCl₄の常磁性磁化率の温度 依存性を示す。170K付近に低次元ネットワー ク由来のブロードな極大が存在し、110K付近 に急激な減少が認められた。120K以上の磁気



挙動は Bonner-Fisher モデルで再現することができ、鎖内の磁気的相互作用の大き さは J/k_B = -135 K 程度と見積もられた。110 K での不連続性は常磁性-反磁性転移 に起因していると考えられ、熱容量測定並びに EPR 測定においてもこの温度での異 常を確認した。相転移温度近傍で熱履歴が観測されないことから、この転移が spin-Peierls 転移である可能性が高い。当日は転移温度以下での X 線回折実験の結果をふ まえて、この相転移について議論する。