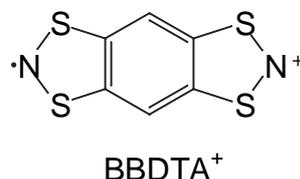


ラジカルカチオン塩 BBDTA•GaBr₄ の結晶構造と磁氣的性質名大物質国際研¹・名大院理²○藤田渉¹・阿波賀邦夫²

【序論】環状チアジラジカルは化学的な安定性と強い分子間相互作用を有し、固体状態で興味深い磁気転移や構造相転移を示すことから、最近分子磁性物質の構成要素として有望であることが認識されつつある。最近我々は表題のラジカルカチオン BBDTA⁺ ($S = 1/2$) について、様々な対アニオンを有する塩を作成し、系統的に検討を行っている。このカチオンは一次元配位高分子構造、ラダー構造、二次元格子構造などといった磁気ネットワークを形成し、強磁性相転移 (γ -BBDTA•GaCl₄; $T_c = 7.0$ K) や spin-Peierls 転移 (BBDTA•InX₄; $T_{sp} = 108$ K (Cl), 250 K (Br)) などにおいて、従来の有機物質と較べて格段に高い磁気相転移温度を示す。本講演では対アニオンとして GaBr₄⁻ を有する塩の構造と磁氣的性質について報告する。



【試料調製】BBDTA•GaBr₄ は BBDTA•Br と GaBr₃ とを窒素ガス雰囲気下、アセトニトリル中で混合することによって調製した。粗結晶をアセトニトリル、アセトン、ニトロメタンなどと塩化メチレンとの 1 : 1 混合溶媒に溶かした後、室温でヘキサンをレイヤリングすることによって、針状、柱状、ブロック状並びに板状の外形を有する結晶を得た。

【結晶構造】X 線構造解析により少なくとも 3 つの異なる相 (α 、 β 並びに γ) が含まれることを明らかにした (表 1)。尚、 α 相は極僅かしか得られなかった。また γ 相は室温下では不安定であり、他相への構造相転移による結晶のモザイク化が認められた。

図 1 に γ 相の結晶構造を示す。 γ 相は 7.0 K で強磁性転移を示す γ -BBDTA•GaCl₄ と同形であった。図 1 (a) に示すように BBDTA⁺ は正四面体の対アニオン GaBr₄⁻ を挟むように

表 1. BBDTA•GaBr₄ における各相の結晶構造パラメータ.

	α	β	γ
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / Å	10.000(6)	8.075(4)	11.675(5)
<i>b</i> / Å	16.528(9)	13.865(7)	10.969 (1)
<i>c</i> / Å	9.087(5)	13.612(7)	13.481(2)
β / °	–	95.596(2)	114.092(9)
D_{calc}	2.741	2.714	2.612
R_{int}	0.044	0.071	0.090

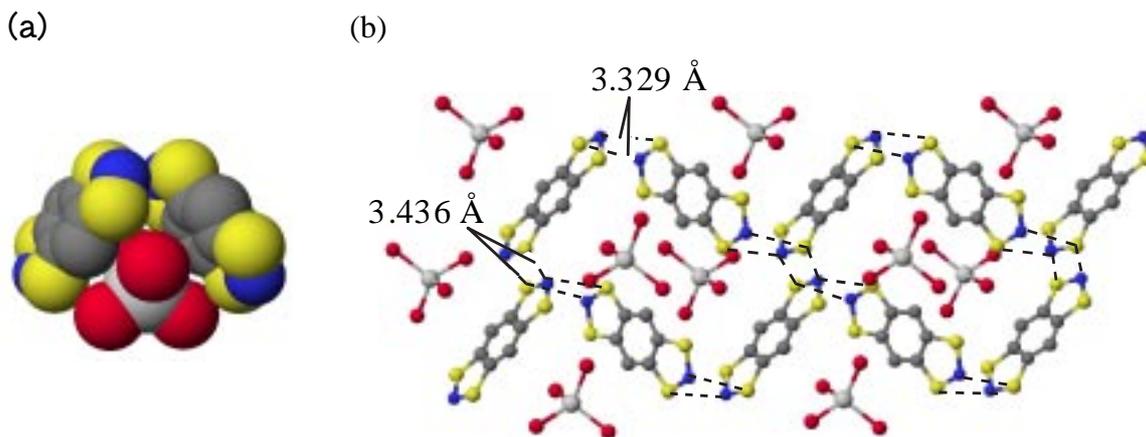


図 1

配置しており、この物質群に特徴的な face-to-face の分子配列や二量化は認められなかった。この 2 分子間には 3.329 Å の近い S···N 原子間距離が存在し、この近接部位を介して c 軸方向に鎖状ネットワークが形成されている。また [110] 並びに [1-10] 方向にも BBDTA⁺ 間に 3.436 Å の比較的近い S···N 間距離が存在していることから (図 1 (b))、c 軸方向以外にも磁氣的相互作用が働いている可能性が示唆される。

【磁氣的性質】 図 2 に γ 相における常磁性磁化率の 2–300 K での温度依存性を示す。 $\chi_p T$ 値は 300 K で 0.279 emu K mol⁻¹ であり、温度の減少とともに緩やかな減少を示したことから、BBDTA⁺ 間には反強磁性的相互作用が優勢に働いていると言える。また測定温度領域内では磁気相転移に相当する異常は認められなかった。150 K 以上の磁気挙動は Curie-Weiss 則により再現することができ、Weiss 温度は -85 K と見積もられた。一方 Bonner-Fischer モデルでは 100 K 以下の磁気挙動を再現できなかったことから、鎖間にも比較的強い相互作用が働いていると考えられる。

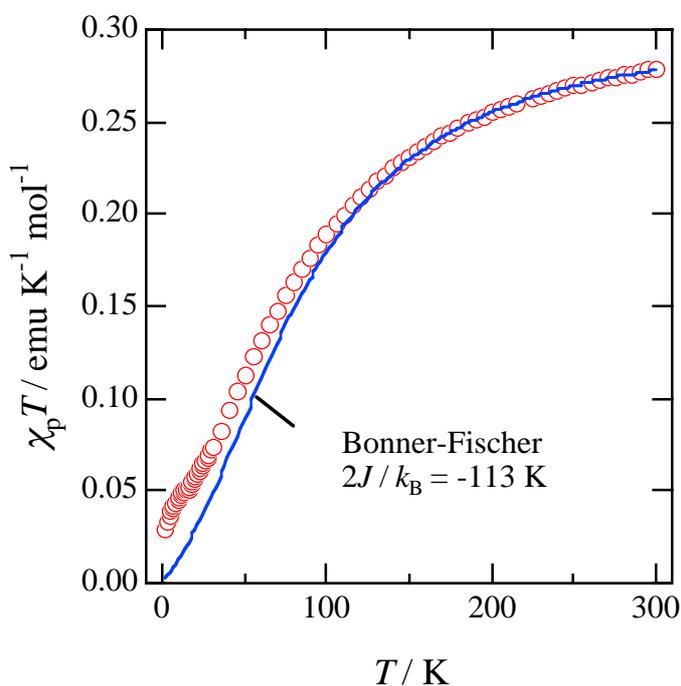


図 2

現在 γ -BBDTA·GaBr₄ と強磁性体 γ -BBDTA·GaCl₄ との磁氣的性質の相違について結晶内の BBDTA⁺ のごく僅かな分子配列の差に着目して検討を行っている。

当日の発表では α 並びに β 相の実験結果も併せて報告する予定である。