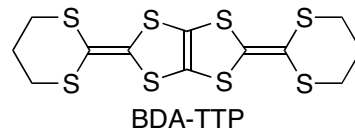


4A08 (BDA-TTP)₂X (X = TaF₆, FeBr₄, GaBr₄)の構造と物性

(兵庫県立大院理¹・都立大院理²) 山田順一¹, ○藤本和也¹, 坪 弘樹¹,
中辻慎一¹, 西川浩之², 菊地耕一²

【序】我々は、BDA-TTP がオクタヘドラルなアニオンと常圧超伝導体β-(BDA-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆, PF₆)を形成することを発見している[1]。また、約 8.5 K で反強磁性体となるβ-(BDA-TTP)₂FeCl₄ [2]とその同型構造である GaCl₄ 塩は、常圧下では金属 - 絶縁体 (MI) 転移を示すが圧力下で超伝導性を発現することを見出している[3,4]。さらに、β-(BDA-TTP)₂MCl₄ (M = Fe, Ga)の圧力下での磁気抵抗測定の比較から、FeCl₄ 塩の輸送現象にはπ-d 相互作用が関与していることが示唆された[5]。これらの結果を踏まえて、今回、BDA-TTP の TaF₆, FeBr₄, GaBr₄ 塩の構造と物性を明らかにしたので発表する。



【結果】 TaF₆ 塩は、溶媒として 1,1,2-トリクロロエタンを用いて *n*-Bu₄NTaF₆ との制御電流電解法によって作製した。また、MBr₄ (M = Fe, Ga)塩は *o*-C₆H₄Cl₂/5% acetone あるいは *m*-C₆H₄Cl₂/15% acetone 中、Et₄NMBr₄ (M = Fe, Ga)との制御電流電解法によって作製した。各塩の組成比と構造は X 線構造解析により決定した。

(BDA-TTP)₂TaF₆ の構造は常圧超伝導体β-(BDA-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆, PF₆)と同型であり、これらの超伝導体と同様な重なり積分値 (Fig. 1(a)) と二次元的なフェルミ面が計算された。それにもかかわらず、TaF₆ 塩は常圧下約 45 K で MI 転移を示した (Fig. 1(b))。

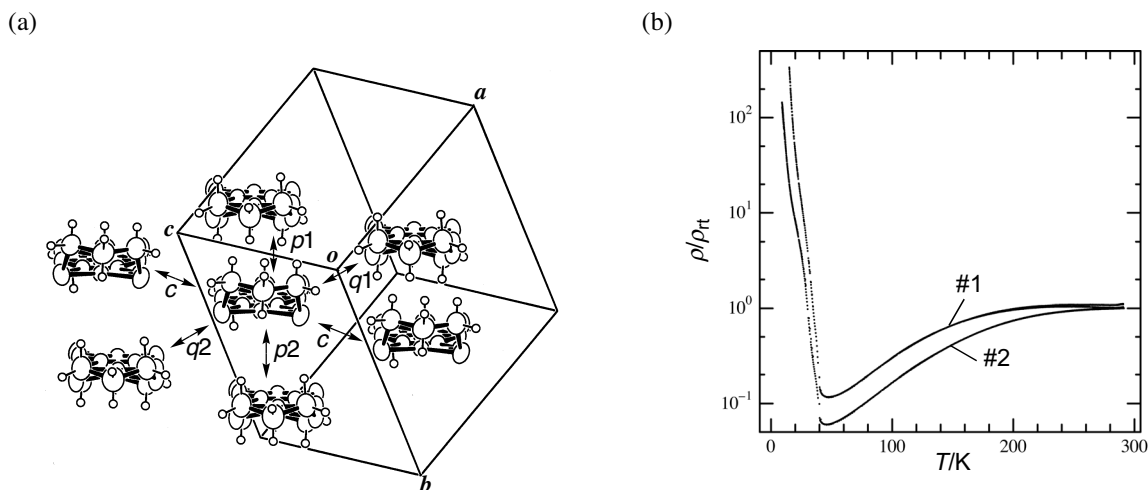


Fig. 1 (a) Donor arrangement in β-(BDA-TTP)₂TaF₆. Intermolecular overlap integrals *c*, *p*₁, *p*₂, *q*₁ and *q*₂ are -0.51 , 14.7 , 9.46 , 8.65 and 9.48×10^{-3} , respectively. (b) Temperature dependence of the relative resistivities for two different β-(BDA-TTP)₂TaF₆ samples. The σ_{π} 's of samples #1 and #2 are 1.4×10^{-2} and 2.3×10^{-3} S cm⁻¹, respectively.

(BDA-TTP)₂MBr₄ (M = Fe, Ga)はβ-(BDA-TTP)₂MCl₄ (M = Fe, Ga)と同型構造であった。FeBr₄ 塩におけるそれぞれの重なり積分値 (Fig. 2(a)) は、FeCl₄ 塩における相当する値よりわずかに小さかったが、GaBr₄ 塩では GaCl₄ 塩と同様な重なり積分値が計算された (Fig. 2(b))。

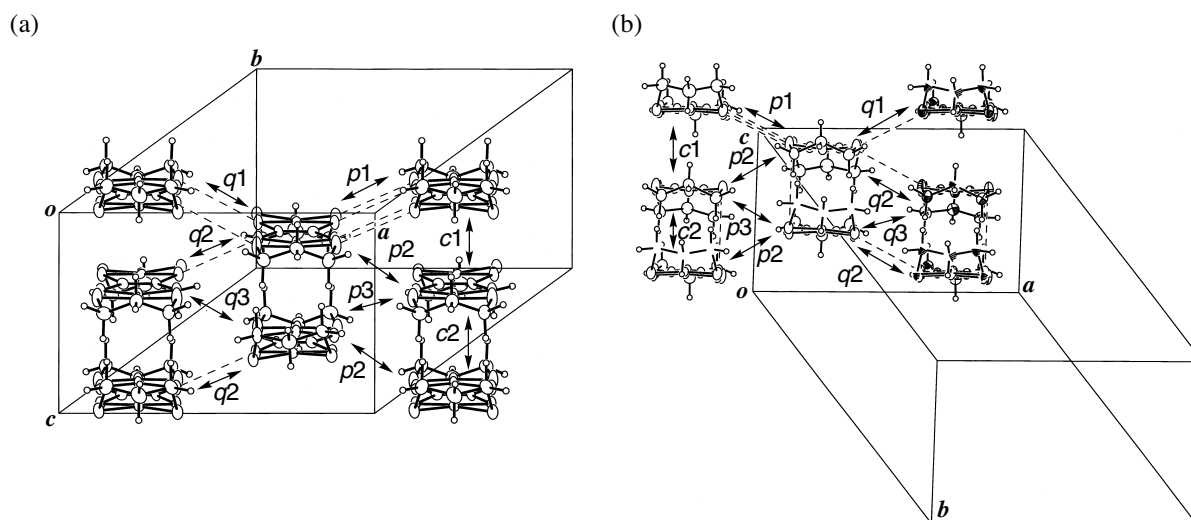


Fig. 2 (a) Donor arrangement in β -(BDA-TTP)₂FeBr₄. Intermolecular overlap integrals $c_1, c_2, p_1, p_2, p_3, q_1, q_2$ and q_3 are 14.1, 12.9, 1.72, -6.92, 2.97, 6.14, -5.54 and 5.19×10^{-3} , respectively. Short intermolecular S...S contacts (< 3.70 Å) are drawn by broken lines. (b) Donor arrangement in β -(BDA-TTP)₂GaBr₄. Intermolecular overlap $c_1, c_2, p_1, p_2, p_3, q_1, q_2$ and q_3 are 15.2, 12.9, 2.02, -6.47, 2.87, 6.04, -5.45 and 5.41×10^{-3} , respectively., respectively. Broken lines indicate short S...S contacts (< 3.70 Å).

FeBr₄ 塩の室温伝導度 (σ_{rt}) は $8 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であり、その電気抵抗は約 170 K までほぼ一定で ($E_a = 2 \text{ meV}$)、その後急激に増加した (Fig. 3(a))。また、磁氣的挙動は 20–300 K の範囲では一次元ハイゼンベルグモデル ($J = -23.6 \text{ K}$) によって再現され (Fig. 3(b))、約 9.5 K で反強磁性的秩序を示した (Fig. 3(c))。一方、GaBr₄ 塩 ($\sigma_{\text{rt}} = 12\text{--}45 \text{ S cm}^{-1}$) は 170–180 K 付近で MI 転移を示した。

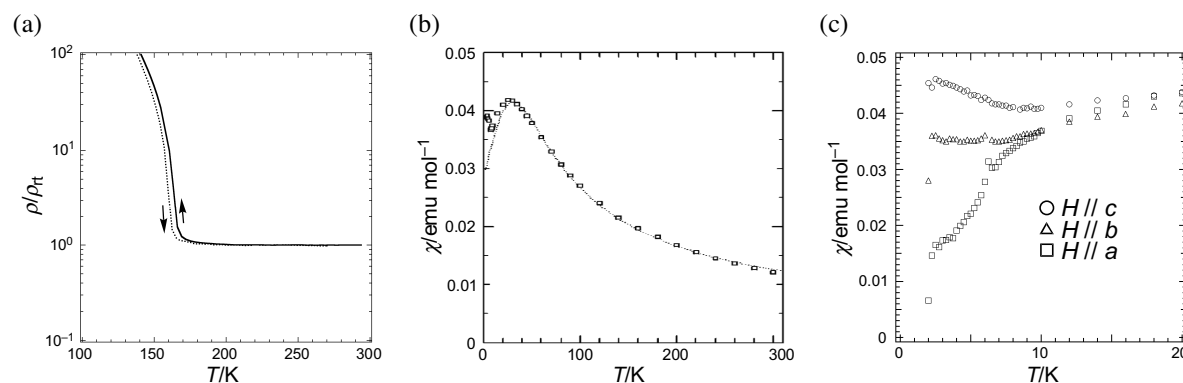


Fig. 3 (a) Temperature dependence of the relative resistivity for β -(BDA-TTP)₂FeBr₄ in the cooling and heating processes. (b) Temperature dependence of the susceptibility of β -(BDA-TTP)₂FeBr₄. The dotted line represents the theoretical curve for the 1D antiferromagnetic Heisenberg model ($J = -23.6 \text{ K}$). (c) Magnetic anisotropy of β -(BDA-TTP)₂FeBr₄ in magnetic fields approximately parallel to the a -, b - and c -axes.

【参考文献】

- [1] *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4174–4180; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, *71*, 717–720; *Phys. Rev. B*, **2003**, *67*, 174511. [2] *Chem. Commun.*, **2001**, 2538–2539; *J. Solid State Chem.*, **2002**, *168*, 503–508. [3] *Chem. Commun.*, **2003**, 2230–2231. [4] *J. Phys. IV France*, **2004**, *114*, 297–299. [5] *Phys. Rev. B*, in press.