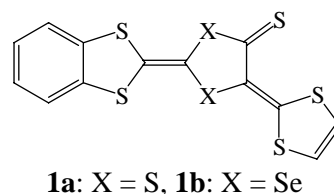


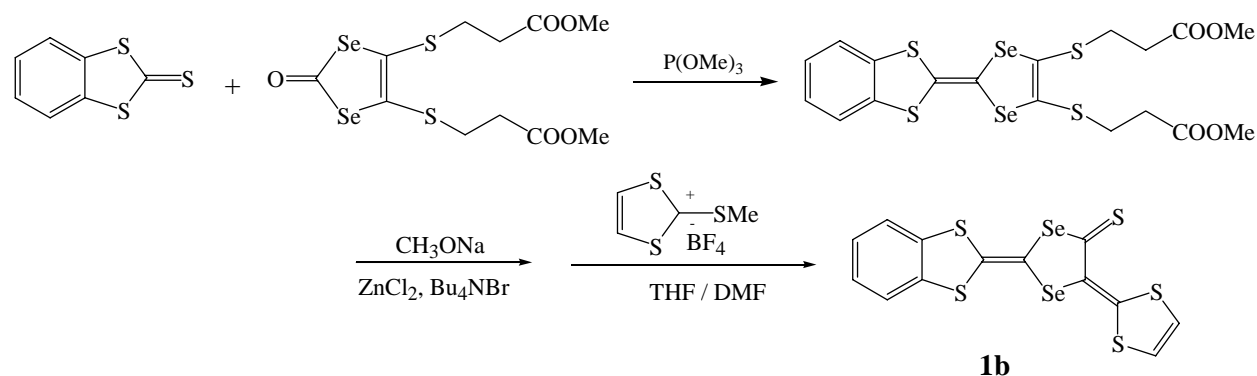
4P001 ベンゾテトラチアフルバレンオキノン-1,3-ジチオールメチドとその関連するドナー分子の FeX_4 塩の伝導・磁気性質

(阪府大院工¹・阪府大先端研²・CREST-JST³・理研⁴) 平岡崇志¹, 藤原秀紀^{2,3}, 杉本豊成^{2,3}, 野口 悟^{1,3}, 川又修一¹, 石田武和^{1,3}, 香取浩子⁴

【序】伝導性 π 電子と局在 d スピンが相互作用し、今までにない伝導・磁気性質の発現が期待される有機磁性伝導体の作製に大きな注目が集まっている。しかし、今までに作製された磁性イオンを対アニオンとする π ドナー分子の電荷移動塩において、その相互作用は特別な場合を除いて極めて弱く、特異な磁性と伝導性は互いに無関係に発現している。我々は、新しく合成したドナー分子、ベンゾテトラチアフルバレンオキノン-1,3-ジチオールメチド(**1a**)の FeBr_4 塩が 230 K 以上で金属伝導性を示し、また FeBr_4 イオンの d スピンが 8 K 以下で反強磁性秩序化する可能性をすでに報告した。今回、この FeBr_4 塩の比熱、磁化および ESR 測定を行い、5~6 K で反強磁性秩序化することを明らかにした。また、金属的伝導性を低温まで安定化させることを目的として、TTF 部分の S 原子の一部を Se 原子に置換した新しいドナー分子(**1b**)の合成も行った。



【実験】**1b** の合成は以下のように行った。対応する保護基を有するジセレナジチアフルバレンから常法に従って、**1b** を紫色微結晶として 20 % の収率で得た。



【結果と考察】 $1a_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の磁化率(χ_p)を多結晶試料を用いて、SQUID で測定した。図 1 に 1000 Oe で測定した常磁性磁化率(χ_p)の温度(T)の依存性を示す。室温から 10 K 程度までは、 χ_p は $\chi_p = C / (T - \theta)$ (C はキュリー定数、 θ はワイス温度)のキュリーワイス則に従った。 C 値は高スピン状態の Fe(III) d スピンに由来する値($C = 4.56 \text{ emu K mol}^{-1}$)にほぼ等しい。 θ 値は -16.1 K であることから、 FeBr_4 イオンの d スピン間には強い反強磁性的相互作用が働いて

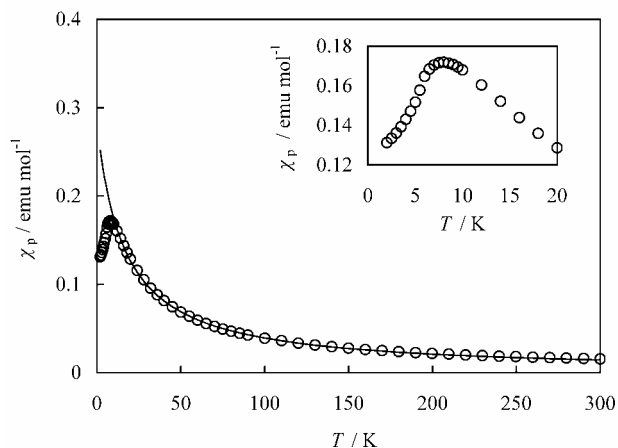


図 1. $1a_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の常磁性磁化率 χ_p の温度依存性。挿入図は 20 K 以下の拡大図。

いると考えられる。また、挿入図に示すように、8 K 以下で χ_p の急激な減少が起こり、その減少の程度が全体の2/3程度であることから FeBr_4^- イオンのdスピンの反強磁性秩序化することが示唆される。

この反強磁性秩序化を確認するため、まず $1\mathbf{a}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の多結晶試料でESRスペクトルの測定を室温から3.1 Kまで行った。ESRスペクトルの線幅(ΔH_{pp})と T の関係を図2に示す。線幅が20 K以下の低温で急激に増大していることから、 FeBr_4^- イオンのdスピン間に磁気秩序が進行しつつあることが示唆された。また図3にあるように、SQUID測定において磁化率の減少が見られた5 KあたりでFe(III) dスピンのESRシグナルが消失し、新たに反強磁性共鳴にもとづくシグナルが観測された。

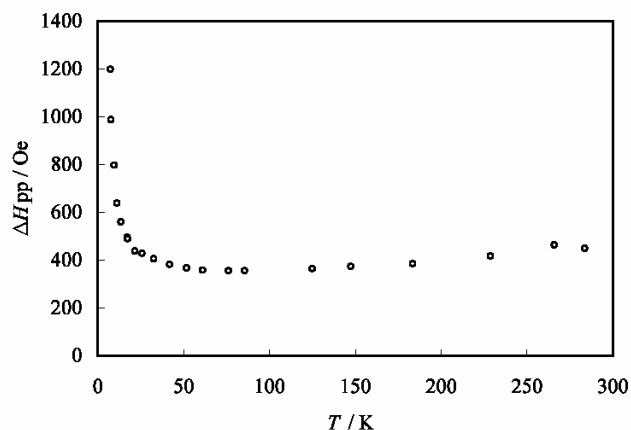


図2. $1\mathbf{a}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ のESRスペクトルの線幅(ΔH_{pp})の温度依存性。

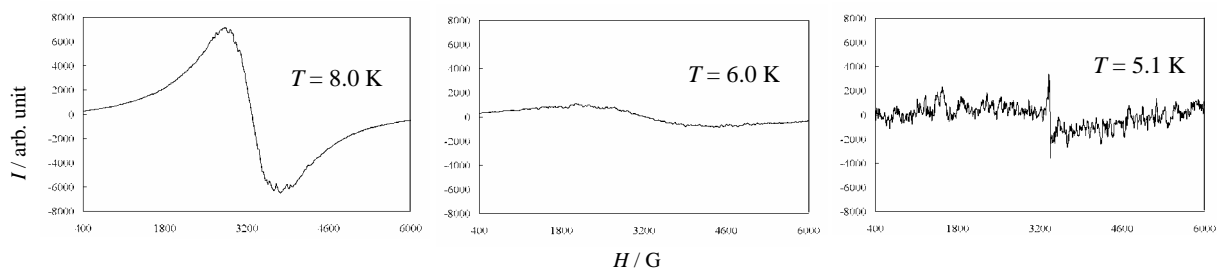


図3. 8.0、6.0、5.1 Kにおける $1\mathbf{a}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ のESRスペクトル。

次に、20 K以下の比熱の測定を熱緩和法により行った。図4に $1\mathbf{a}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の比熱 C と T の関係を示す。予備的な結果であるが、5.8 Kにカスプ状のピークが見られ、これが FeBr_4^- イオンのdスピンの反強磁性への磁気秩序化に対応している。 FeBr_4^- イオンのdスピンの反強磁性秩序化に伝導性 π 電子が関与しているかについては、磁気エントロピーの見積もりを含めて検討しているところである。

一方 $1\mathbf{b}$ については、現在45 °C下0.3 μA の定電流での電解酸化法により FeX_4^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)塩の結晶作製を試みている。それらの塩の結晶構造と伝導・磁気性質についても発表する予定である。

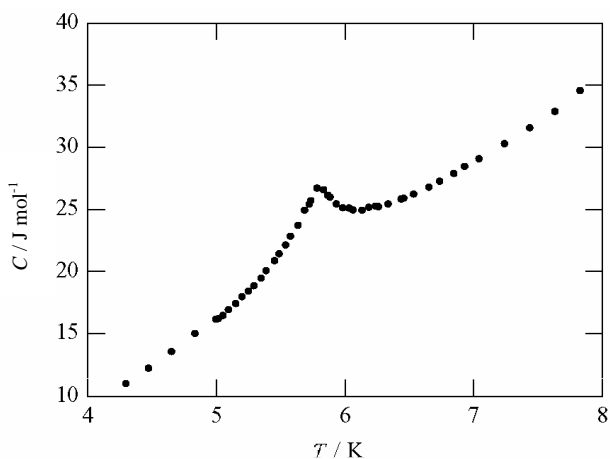


図4. $1\mathbf{a}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の比熱の温度依存性。