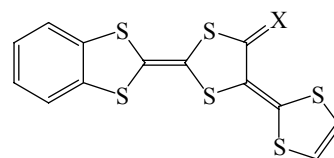


1E18 ベンゾテトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチドの FeBr_4^- 塩の金属半導体転移と反強磁性転移

(阪府大院工¹・阪府大院理²・阪市大院理³・CREST-JST⁴) ○平岡崇志¹, 藤原秀紀^{2,4}, 杉本豊成^{2,4}, 横川敬一³, 李 林³, 村田恵三³

【序】我々はすでに、ベンゾテトラチアフルバレノチオキノン-1,3-ジチオールメチド(**1a**, Benzo-TTFVS)と FeBr_4^- イオンとの 2:1 塩(**1a** $_2$ · FeBr_4)が高温領域で金属伝導性、そして 5.8 K で Fe(III)の d スピンが反強磁性秩序化することを明らかにした。今回、**1a** 中のチオカルボニル基をカルボニル基で置換した新しいドナー分子、**1b**(Benzo-TTFVO)と MBr_4^- イオン(M = Fe, Ga)との 2:1 塩(**1b** $_2$ · MBr_4)の伝導および磁気の両性質について報告する。



1a: X = S, Benzo-TTFVS

1b: X = O, Benzo-TTFVO

【実験】THF/酢酸中 **1a** と酢酸水銀を反応させた後、二硫化炭素/ヘキサンより再結晶することにより **1b** が赤色針状晶(mp 282-283 °C)として収率 90 %で得られた。支持塩 $\text{NEt}_4^+\text{MBr}_4^-$ と **1b** のクロロベンゼン/エタノール(9:1, v/v)溶液を 45 °C 下 0.3 μA の一定電流値で電解酸化すると、**1b** $_2$ · MBr_4 が黒色針状晶として得られた。

【結果と考察】**1b** $_2$ · FeBr_4 の室温における結晶構造を図 1 に示す。この結晶は **1b** 分子と FeBr_4^- イオンによる分離積層構造を有していた。また、結晶中で **1b** 分子は *b* 軸に沿って一様に積層しており、TTF 部位の面間距離は 3.51 Å であった。**1b** 分子の積層カラム間には、S 原子のファンデルワールス(vdW)半径の和(3.70 Å)より短い 3.46 Å の接触が存在した。 FeBr_4^- イオンの Br 原子と **1b** 分子の S 原子間の最も短い距離は 3.99 Å であり、Br 原子と S 原子の vdW 半径の和(3.90 Å)に近い。また、 FeBr_4^- イオンの Br 原子間の距離は 4.01 と 5.01 Å であり、Br 原子の vdW 半径の和(3.90 Å)より長い、それともかなり長かった。

1b $_2$ · MBr_4 の比抵抗(ρ)の温度依存性を図 2 に示す。結晶中 **1b** 分子の一様な積層構造から期待されるように、室温電気伝導度は両塩ともに 10 S cm^{-1} 程度と比較的高く、150 K 付近までは金属的挙動を示した。しかし、150 K 付近で **1a** $_2$ · FeBr_4 では見られなかった明確な金属-半導体転移が認められた。**1b** $_2$ · FeBr_4 の室温の結晶構造を用いて計算したバンド構造を図 3 に示す。図 3 の擬一次元的なフェルミ面から示唆されるように、この転移は金属の低次元不安定性に起因していると考えられ、構造相転移を起こしていることが転移前後の温度(室温と 90 K)における結晶構造解析の比較から明らか

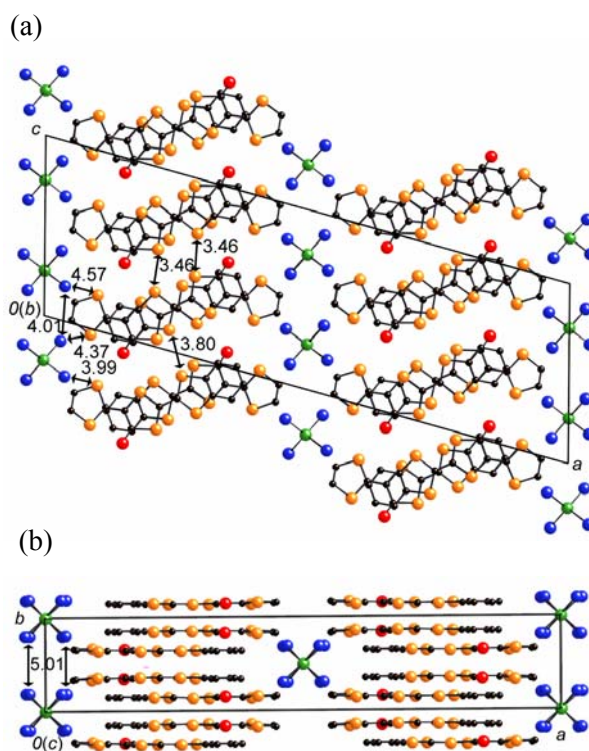


図 1. **1b** $_2$ · FeBr_4 の室温での結晶構造
(a) *ac* 面および(b) *ab* 面への投影図

にされた。室温での結晶構造は空間群 $C2/c$ を有しており、格子定数が $a = 39.69(4)$, $b = 7.01(1)$, $c = 13.14(2)$ Å, $\beta = 105.27(4)^\circ$ で、**1b** の独立分子が1つであった。一方、90 Kでの結晶構造は空間群 $P-1$ を有しており、格子定数が $a = 13.00(2)$, $b = 13.82(2)$, $c = 20.11(3)$ Å, $\alpha = 99.86(5)$, $\beta = 105.13(6)$, $\gamma = 89.97(6)^\circ$ であり、**1b** の独立分子が4つに増加した。**1b** の TTF 部位の面間距離は 3.48, 3.45, 3.45, 3.44 Å であり、4 量体の形成が認められた。この金属-半導体転移時における π 電子状態の変化を調べるために、**1b** \cdot GaBr $_4$ の磁化率(χ_p)を多結晶試料を用いて SQUID 測定した。150 K までは χ_p は一定であり、パウリ常磁性に基づくと考えられる。しかし、150 K 付近で χ_p の急激な減少が観測された。150 K 以上で**1b** の2分子あたり一つ存在していた π スピンのが、構造相転移後**1b** 分子が4量体を形成したため、一重項状態になったと考えられる。

1b \cdot FeBr $_4$ の多結晶試料の χ_p は、室温から 50 K 程度までは $\chi_p = C / (T - \theta)$ (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。この C 値 は高スピン状態の Fe $^{3+}$ イオンに基づく値(4.58 emu K mol $^{-1}$)に近く、また $\theta = -36.8$ K の大きな値であることから、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いることが示唆された。ところが χ_p は 20 K でピークを与え、その温度以下で急激な減少を示した。この χ_p の減少の原因を詳細に調べるために、**1b** \cdot FeBr $_4$ の単結晶を用いて SQUID 測定した。その結果を図 4 に示す。FeBr $_4$ イオンの Br 原子が最近接する方向への磁場をかけた場合のみ磁化率が大きく減少しており、この方向が磁化容易軸であること、また反強磁性転移温度は 10 K であることがそれぞれわかった。

現在、高圧下での **1b** \cdot MBr $_4$ (M = Fe, Ga) の伝導性質について検討している。

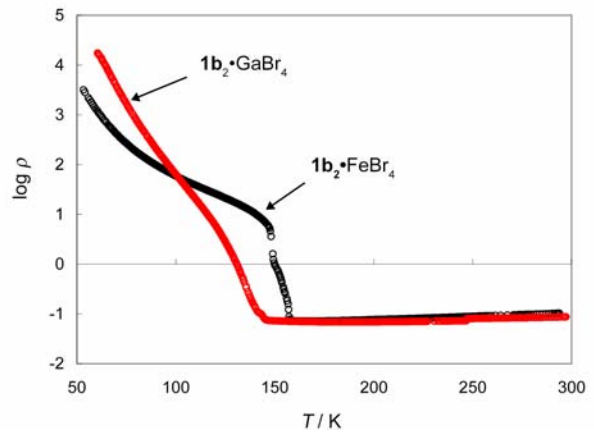
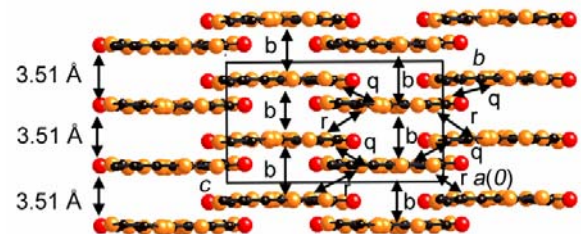


図 2. **1b** \cdot MBr $_4$ (M = Fe, Ga) の比抵抗(ρ)の温度依存性

(a)



重なり積分 b; -16.3, p; 2.67, q; 0.68 r; 2.54 ($\times 10^{-3}$)

(b)

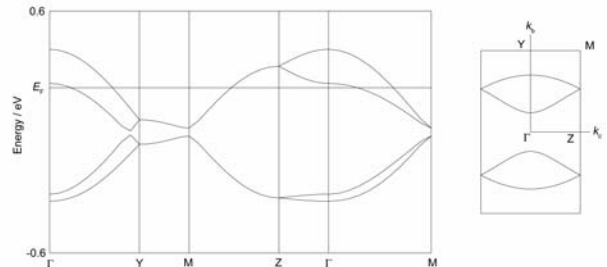


図 3. 室温における **1b** \cdot FeBr $_4$ の(a)ドナー配列と重なり積分および(b)バンド構造とフェルミ面

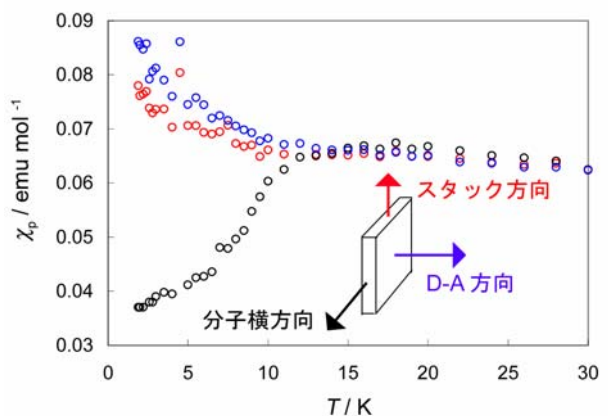


図 4. **1b** \cdot FeBr $_4$ の磁化率の温度依存性