

## 立体障害を導入した C5ET 塩の構造と磁性

(東大物性研<sup>1</sup> JST-CREST<sup>2</sup> 東邦大理<sup>3</sup>) 河野 謙太郎<sup>1</sup> 吉見 一慶<sup>1</sup> 千葉 竜麻<sup>1,3</sup>  
鈴木 秀明<sup>1</sup> 木村 伸也<sup>1,2</sup> 森 初果<sup>1,2</sup> 田島 裕之<sup>1,2</sup> 西尾 豊<sup>3</sup> 梶田 晃次<sup>3</sup>

### 【緒言】

これまでに ET 塩では多くの超伝導体が発見されており、その超伝導転移温度  $T_c$  は圧力と  $dT_c/dP$   $\sim -1\text{K/kbar}$  の関係にあることが知られている。当研究室では、ET 分子の化学修飾によって化学的負圧を印加して、高  $T_c$  化を目指す分子設計が行われてきた。その中で、昨年  $-(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  が 4 kbar 下、 $T_c = 4.3\text{ K}$  で超伝導を示すことを報告した。<sup>[1]</sup>今回は、ET 骨格にペンチル基(C5)を導入した C5ET[図 1 (a)]塩、 $-(\text{C5ET})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ )を作成し、結晶構造、磁性を調べることにより立体障害導入の効果について検討したので報告する。

### 【実験】

$-(\text{C5ET})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ )の単結晶を、クロロベンゼン中、 $0.25\ \mu\text{A}$  の定電流で、4~7 日電解酸化することにより作成した。得られた結晶の 300 K から 110K までの格子定数の温度変化を 4 軸 X 線(Rigaku AFC-7R,  $\text{Mo}\cdot\text{K}$ , 40 kV, 300 mA)で測定した。また、300K から 2 K までの磁化率の温度変化を、10 kOe の磁場下、SQUID(Quantum Design MPMS5)を用いて観測した。

### 【結果・考察】

得られた  $-(\text{C5ET})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ )は、ドナー分子が強く二量化した  $\Gamma$ 型のドナー配列をしている。図 1(b)に示すように二量化を反映したバンド構造が計算され、擬 2 次元的 Fermi 面が得られた。このように両塩は同型構造を持つにもかかわらず、磁化率の振る舞いは大きく異なる。図 2(a)に示すように  $\text{PF}_6$  塩の室温における磁化率は  $9.6 \times 10^{-4}\text{ emu mol}^{-1}$  で、80K に山をもち、 $T_N = 8.0\text{ K}$  で反強磁性転移する。 $-(\text{ET})_2\text{ICl}_2$  の磁

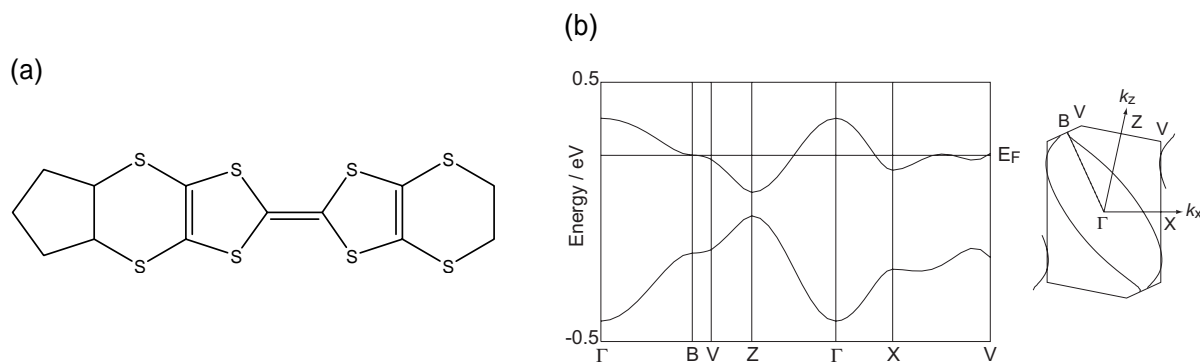


図 1 (a)C5ET の分子構造と(b)  $-(\text{C5ET})_2\text{AsF}_6$  のバンド構造

化率の温度依存性が2次元 Heisenberg モデル(2DHM)で最適化されるのに対して、このPF<sub>6</sub>塩では立体障害による分子配列の変化により、1D および 2DHM では最適化されず、モンテカルロ法による計算により、異方的2Dモデルで約60 Kまで最適化されている。一方、AsF<sub>6</sub>塩は室温において  $6.1 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  とPF<sub>6</sub>塩の2/3以下で、温度依存性も180Kに山をもつ振る舞いでPF<sub>6</sub>塩と大きく異なり、 $T_N = 5.5\text{K}$ で反強磁性転移する。このようにC5ET塩の反強磁性転移温度は'-ET<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の  $T_N = 22 \text{ K}$ に比べると1/3~1/4で、これはC5の立体障害により層間の距離が広がり、3次元性が弱まったためと考えられる。また、AsF<sub>6</sub>塩の温度依存性も200 K程度までしか2DHMで最適化されず、それ以下で大きく減少する。この振る舞いを明らかにするために、格子定数の温度依存性を測定したところ図2(b)に示すようにAsF<sub>6</sub>塩の変化率が200 K以下でPF<sub>6</sub>塩と異なることが明らかになった。これは、AsF<sub>6</sub>塩のほうがPF<sub>6</sub>塩より単位格子が大きいいためC5ET分子の占める体積が大きくなり、温度の低下に伴いドナー配列変化が生じやすく、磁気構造も変わるためであると考えられる。最近、同じC5ET塩である'- (C5ET)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>塩でも190 K付近で温度低下と共に大きな磁化率の増加が観測され、今後、立体障害導入による分子の自由度を利用した構造および物性制御も検討する予定である。

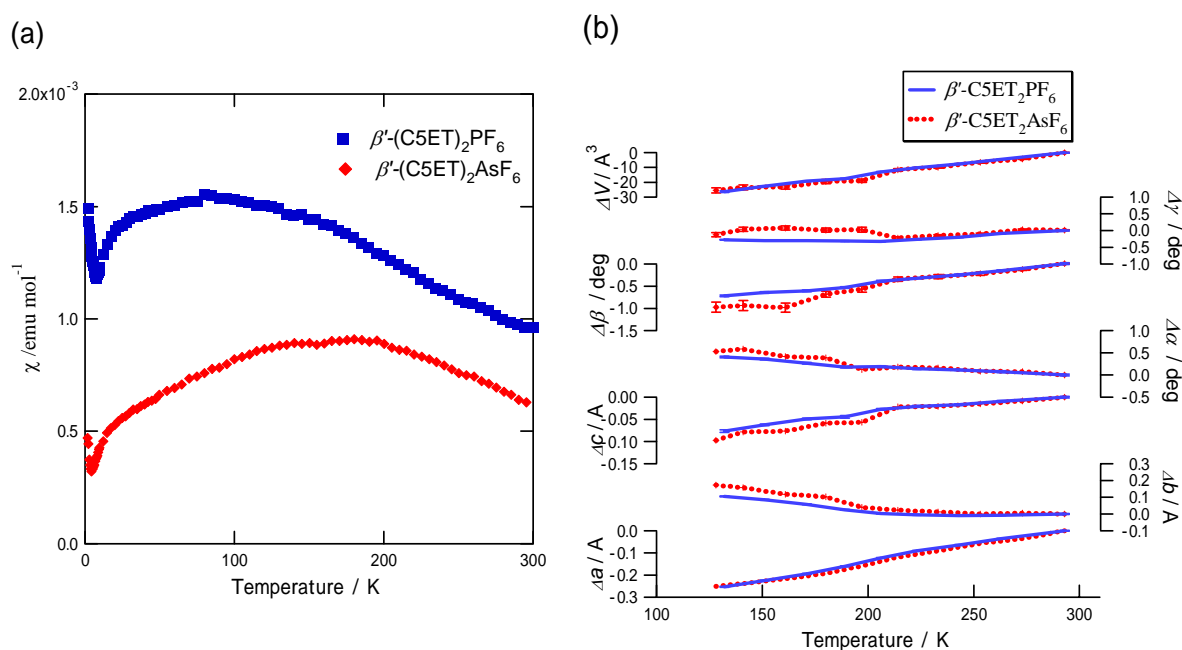


図2 β<sup>1</sup>-(C5ET)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)の(a)磁化率と(b)格子定数の温度変化

## 参考文献

[1] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio and K. Kajita, *Chem. Commun.*, 2004, 2454.