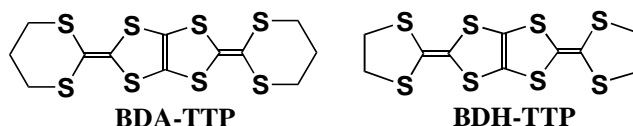


2P013

BDH-TTP の d 相互作用はなぜ大きいのか

(東工大院理工・兵庫県立大院理¹・首都大院理²) 森健彦, 坪広樹¹,山田順一¹, 菊地耕一²

磁性アニオンをもつ d 系有機伝導体の示す特異な性質として、超伝導と反強磁性の共存が確認されている。-(BETS)₂FeBr₄ と -(BETS)₂FeCl₄ において、アニオンの反強磁性秩序と共存する超伝導が最初に報告された[1]。-(BDA-TTP)₂FeBr₄ は、常圧では 113 K で金属-半導体転移、8.5 K でアニオンの反強磁性を起こすが、4.5 kbar 以上の圧力下で超伝導を発現し、この超伝導はおそらくアニオンの反強磁性と共存するものであろうと考えられている[2]。我々は分子軌道の分子間での重なりからこれらの分子の磁氣的相互作用 J を見積もり、反強磁性転移温度 T_N は主にアニオン間の直接相互作用 J_d で決まること、BDA-TTP は BETS に比べて、 J_d が大きく $J_{\pi d}$ が小さい系であることを明らかにしてきた[3]。最近 -(BDH-TTP)₂FeBr₄ において 100 K 付近での金属-半導体転移と 4 K での反強磁性が報告されている[4]。この系においてはまだ超伝導は報告されていないが、本研究では BDH-TTP と BDA-TTP の d 相互作用の大きさを計算し、比較して議論する。



-(BDH-TTP)₂FeBr₄ は -(BETS)₂FeBr₄ と同型の 塩である。-(BDH-TTP)₂FeBr₄ の J_d の計算値より平均場近似を仮定して求められる T_N は 4 K で、実験値とほぼ対応している(表 1.)。これは -(BETS)₂FeBr₄ の 2.5 K よりもかなり高い。FeCl₄ 塩の場合でも、予想される T_N は 1.59 K 程度であり、-(BETS)₂FeCl₄ よりもかなり高い温度で反強磁性になる可能性がある。一方 -(BDA-TTP)₂FeBr₄ の計算された J_d から予想される T_N は 24 K とかなり高いが(図 1.)、この物質の磁化率は高温で次元ハイゼンベルグ的になり[2]、そこでの J が 23.6 K と求められている。図 1. に示すように、FeBr₄、FeCl₄ 塩とも、BDH-TTP の塩の方が BETS 塩よりも J_d 、 $J_{\pi d}$ とともに若干大きい。もしも磁場誘起超伝導になった場合の中心磁場は、 $J_{\pi d}$ の計算値よりそれぞれ 10 T (FeCl₄ 塩)、20 T (FeBr₄ 塩)と予想される。-(BETS)₂FeCl₄ のような例外的な場合を除いて、アニオンはドナーの外側の S とコンタクトをもつが、図 2. に示すように BDH-TTP の HOMO は BETS や BDA-TTP に比べて外側の S に広がっている。このことが BDH-TTP が大きな d 相互作用をもつ原因であると考えられる。このように d 相互作用の大きさは BDH-TTP > BETS > BDA-TTP の順に小さくなり、dd 相互作用の大きさは BDA-TTP > BDH-TTP > BETS の順になる。d 相互作用の大きいドナーをつくるには、HOMO が分子全体に広がった分子を設計すればよいものと考えられる。

[1] H. Kobayashi et al, *Chem. Rev.* **104**, 5265 (2004).[2] Yamada et al, *Chem. Commun.* **2001**, 2538; Choi et al, *Phys. Rev. B* **78** (2004) 024517; 山田他, 分子構造総合討論会 (2004), 4A08.

[3] T. Mori and M. Katsuhara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 826 (2002); T. Mori et al, *Polyhedron*, 印刷中.
 [4] 久保他, 分子構造総合討論会 (2004), 4A01.

表 1. 相の BETS と BDH-TTP 塩の J_d , $J_{\pi d}$ の計算値 (平均場的和)

	FeCl ₄		FeBr ₄	
	BETS	BDH-TTP	BETS	BDH-TTP
$J_{\pi d}$	3.00 K	5.42 K	7.62 K	10.46 K
$J_{\pi d}'$	0.12 K	0.26 K	0.31 K	0.48 K
J_d	0.04 K	0.22 K	0.36 K	0.62 K
x	0.029	0.052	0.073	0.10
Direct	0.24 K	1.28 K	2.10 K	3.62 K
Indirect	0.10 K	0.31 K	0.62 K	1.16 K
T_N (calc)	0.34 K	1.59 K	2.72 K	4.78 K
T_N (exp)	0.65 K	?	2.5 K	4 K

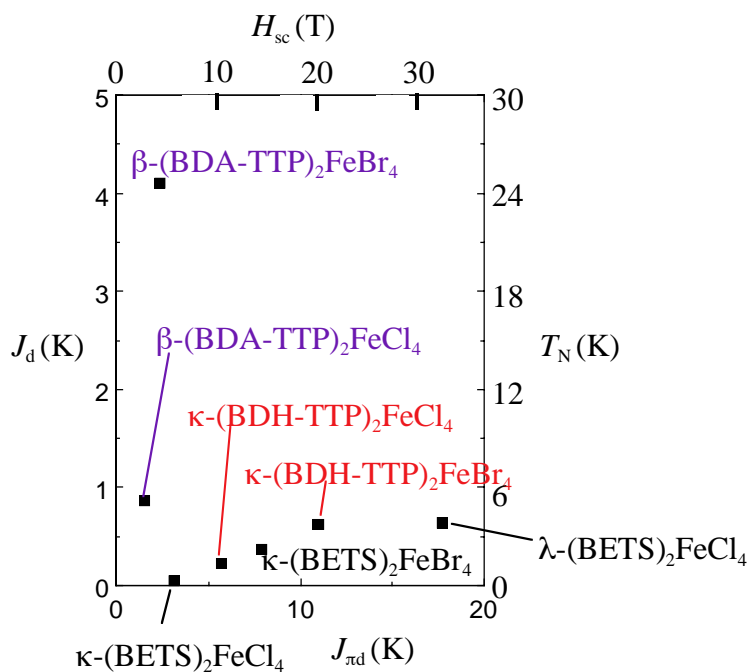


図 1. BETS と BDH-TTP 塩の J_d , $J_{\pi d}$ の計算値(平均場的和)

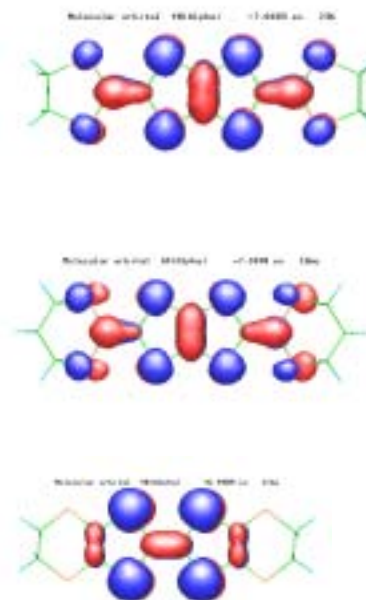


図 2. BDH-TTP, BDA-TTP, BETS の HOMO