

1P001

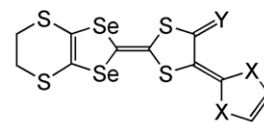
(EDT-DSDTFVSDS)₂FeBr₄ の金属伝導性と 強いπ-d 相互作用に基づく反強磁性転移

(阪府大院理¹・CREST,科学技術振興機構²・阪市大院理³・東工大院理工⁴・理化学研究所⁵)

○林 寿樹¹・Xiao Xunwen^{1,2}・藤原秀紀^{1,2}・杉本豊成^{1,2}・藤本 勉³・安塚周磨³・

吉野治一³・村田惠三³・森 健彦⁴・香取浩子⁵

【序】新しいドナー分子, EDT-DSDTFVO, **1** の MX₄⁻ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br)塩が室温から 0.5 K まで金属的な伝導性を示し、さらに FeCl₄⁻塩が 5 T の磁場下 4.2 K において大きな負の磁気抵抗効



1: X = S, Y = O; EDT-DSDTFVO
2: X = Se, Y = S; EDT-DSDTFVSDS

果(-14.7%)を示すことも見出された。⁽¹⁾ 今回、このようなπ-d 系において安定な金属伝導性に加え、さらに強いπ-d 相互作用を実現させることを目的として、**1** の 1, 3-ジセレンオール誘導体(EDT-DSDTFVSDS, **2**)を合成し、その MBr₄⁻ (M = Fe, Ga)塩, (**2**)₂MBr₄ の作製と結晶構造・バンド構造および電気伝導・磁気性質について検討した。

【実験】**2** と Bu₄N⁺MBr₄⁻ の支持塩を含むクロロベンゼン/エタノール (9:1 v/v)溶液を 45 °C 下 0.1 μA の一定電流値で電解酸化することにより、(**2**)₂MBr₄ が黒色針状晶として得られた。これらの結晶の電気抵抗を四端子法を用いて室温から 0.5 K までの温度範囲において測定した。また、磁気抵抗を 0.6-4.2 K 下で 5 T までの磁場範囲内で測定した。磁気測定は、SQUID を用いて 10 kOe の磁場下で 1.9 K から 300 K まで、また、1.9 K において 0 Oe から 50 kOe までの磁場下でそれぞれ行われた。

【結果と考察】(**2**)₂FeBr₄ の結晶構造(Crystal data; Orthorhombic, Pccn, a = 37.64(4), b = 7.498(6), c = 4.03(1) Å, V = 3959.5(12) Å³, Z = 8, R = 0.057, R_w = 0.095)を図 1 に示す。(**2**)₂GaBr₄ もほぼ同一結晶構造を有した。ドナー分子と FeBr₄⁻イオンはそれぞれ分離した積層構造を形成する。ドナー分子は均一にスタックし、β型の配列をとっている。

ドナー層間には図に示すようなファンデルワールス半径の和よりも短い S⋯S、S⋯Se、Se⋯Se 接触がスタック内およびスタック間両方に存在する。また、S⋯Br 間および Se⋯Br 間においてそれぞれ 3.75 と 3.91 Å の短い接触があり、強いπ-d 相互作用の存在が示唆される。一方、Br⋯Br 間の距離は 4.47 および 4.99 Å であり、ファンデルワールス半径の値の和と比べて著しく長く、d-d 相互作用は弱いと考えられる。図 1 に示した結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基づいた重なり積分の計算を行ったところ、スタック方向の重なり積分(b: -39.71 × 10⁻³)は他の方向(p: 9.44 × 10⁻³, q: 7.11 × 10⁻³, r: 1.73 × 10⁻³)に比べ大きい。このようなスタック方向の強い相互作用を反映し、得られたフェルミ面は図 2(b)に示すように擬一元的であった。

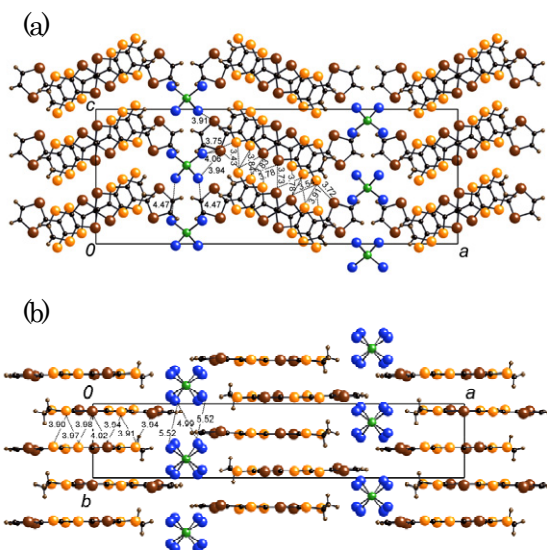


図 1 (**2**)₂FeBr₄ の結晶構造: (a) ac 面および(b) ab 面への投影図

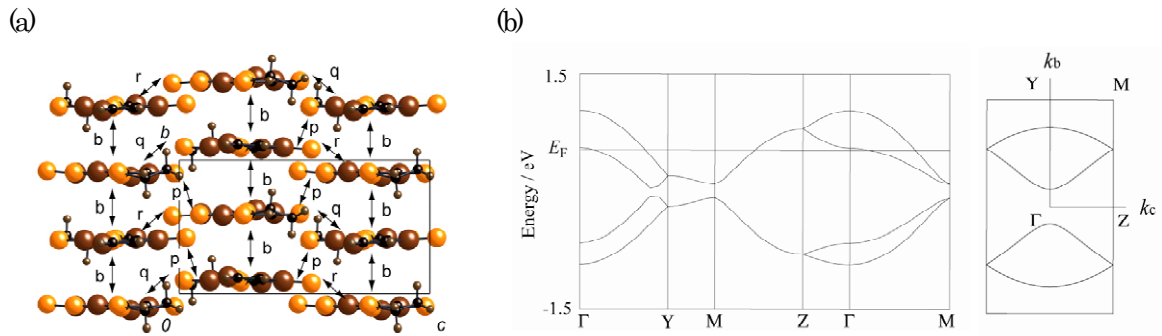


図2 (2)₂FeBr₄における(a)ドナー配列と重なり積分および(b)バンド構造

(2)₂FeBr₄ の多結晶を用いて磁化測定を行ったところ磁化率の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い、得られた Weiss 温度-10.5 K から Fe(III)d スピンは強く反強磁性的相互作用することが示された。また、単結晶を用いた場合の結果を図 3 に示す。磁場を c 軸方向に印加したところ、5 K 以下において磁化率の大きな減少が見られた。また、この方向において 1.8 T 付近でスピントップが見られ、反強磁性転移の存在が示唆された。比熱測定によりその転移温度は 3.3 K であった。

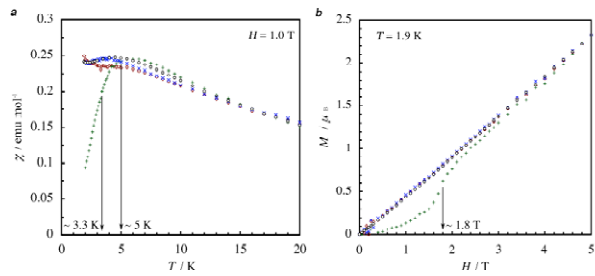


図3 (2)₂FeBr₄における(a)磁化率の温度依存性および(b)磁化の磁場依存性

図 4 に室温から 0.5 K までの(2)₂MBr₄ の電気抵抗の温度依存性を示す。両塩とも 10² S cm⁻¹ 程度の高い室温電気伝導性を示した。30 K 以下で電気抵抗の上昇が見られるが、全体的には金属的な伝導挙動が得られた。また、低温領域における抵抗の増大の程度は(2)₂GaBr₄ の方が(2)₂FeBr₄ と比較して小さかった。磁場下 4.2 K における結晶面内の電気抵抗測定の結果、(2)₂GaBr₄ においては正の磁気抵抗が認められ、5 T での $\Delta\rho/\rho(0\text{T})$ は+3%であった。一方、(2)₂FeBr₄ では

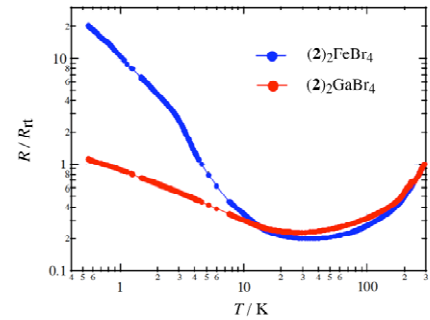


図4 (2)₂MX₄の電気抵抗の温度依存性

磁場を a 軸方向に印加したところ、電気抵抗は磁場の増大と共に減少し、0.6 K における $\Delta\rho/\rho(0\text{T})$ は-36%の大きな負の値を示した(図 5(a))。また、大変興味深いことに、c 軸方向への磁場印加では、1.8 T 付近において大きなディップが観測された(図 5(b))。さらに、この効果はより低温側で顕著になった。磁気測定の結果を考慮すると、このディップは FeBr₄⁻イオンの d スピンのフロップによるものであり、強い π -d 相互作用の明確な証拠であると考えられる。

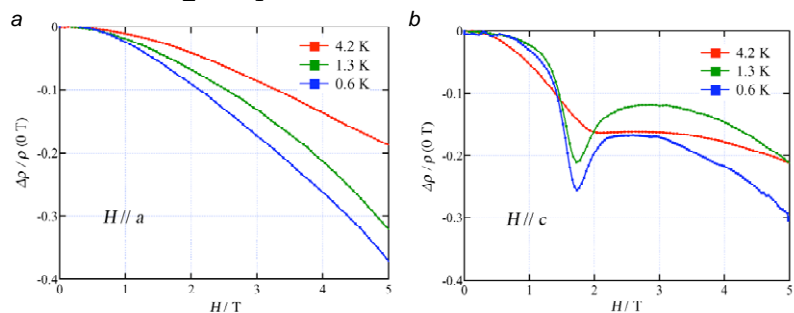


図5 (2)₂FeBr₄の磁気抵抗 (a)a軸方向および(b) c軸方向

分子軌道計算より求められたd-dおよび π -d間の交換相互作用の大きさはそれぞれ0.2 K, 15.6 K であり、計算結果からも反強磁性転移に π -d相互作用が大きく寄与していることが示唆された。

参考文献

1. H. Fujiwara et al., *Inorg. Chem.*, **45**, 5712-5714 (2006).