金属クラスター化合物 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ および $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$) の結晶構造と物性

大阪大学理学部宇宙地球科学科 吉朝 朗

Akira YOSHIIASA: Syntheses, Structures and Properties of the Cluster Compounds $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ and $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$)

Crystal structure, chemical bonding and physical property are discussed for the metal-rich cluster compound $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ containing discrete clusters and the layered cluster compound $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$, focusing on the effect of replacement by other atoms having different mass, size and bonding. $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ undergoes a spin cross-over phase transition and with increasing Br content the transition temperature shifts from 274 to 170 K. The highest superconducting transition temperature in the yttrium ethenide halides occurs at a intermediate composition rather than at each end-member.

1. はじめに

ここで言う金属クラスター化合物は、有機金属型とは異なり、ハライドやカルコゲナイド型金属クラスター化合物である。NbやMoの五塩化物を巧みに還元することで得られる、金属同士が結合してつくる正八面体型のユニットを持つ化合物が、1940年代後半に知られて以来、1960年代から金属クラスター化合物の結晶学的研究が、特にヨーロッパを中心に勢力的に行われて来た。日本語での詳しい紹介は井本英夫博士によりなされているので参考にされたい。¹⁾ これらの化合物は、遷移金属のSc, Y, Zr, Nb, Moや希土類金属、アルカリ金属のRbやCsなど広く知られているが、すべての金属で発見されている訳ではない。大変特徴的な構造に併せ、ユニークな物理的・化学的性質を有するものがあり、結晶の電気的・磁気的性質を理解するうえにおいて重要な物質である外に結晶学的・鉱物学的にも興味深い点も多い。ここでは、金属クラスター化合物の合成法と結晶構造、電気的・磁気的性質について、最近我々が行った $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ ²⁾と $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$)^{3), 4)}に関する研究を例に、これらの化合物の結晶学的研究の一端を紹介する。

金属クラスター化合物の多くは、高温でイオン性結晶を固相と気相の反応や溶融塩中の反応を用いて、金属を徐々に還元することによって合成される。例えば、NbやTaの管を反応容器として高純度Ar雰囲気中で溶接封入し、さらに石英ガラス管に真空封入して1300Kまでの温

度で反応を行うような方法がとられる。 $\text{Nb}_3\text{I}_8 + \text{Nb} \rightarrow \text{Nb}_6\text{I}_{11}$ の反応においては、 NbI_5 のようなハロゲン化物の気体とNb金属箔が反応をおこすことになる。還元剤が強すぎると金属にまで還元されてしまうので、適度なものを選ぶこと、出発物質の金属原子の酸化数を低く、結合電子の軌道ができるだけ広い状態であることが理想である。空気中で不安定な物も多く、微量の不純物の存在などに合成結果が左右されやすいので、出発物質の高純度化が必要である。 Nb_6I_{11} などではフラックスを用いて数センチ大の単結晶が合成できる。合成方法・条件、物性の一覧表などは各所で公表されている。^{5), 6)}

Nb_6I_{11} や Ag_2F , Gd_2Cl_3 , Cs_{11}O_3 のような化学組成をもつ金属クラスター化合物は、金属どうしが共有結合により正三角や四面体、八面体などの多面体を基本にした構造単位を形成し、ハロゲンやカルコゲンなどの陰イオンがその周りを取り囲む構造(クラスター)をもつ。シェブレル相はこのグループに入り、金属クラスターの構造単位が溶液中にもみいだされることはL. Paulingらによっても報告されている。⁷⁾ 金属原子より成る単独の八面体型ユニットの多くは、頂点位置の六個の金属原子八面体の三回反転軸方向の各面の上にハロゲンなどが位置するものと、二回反転軸方向の各稜の上に位置するものがあり、さらに四回反転軸方向の正八面体の頂点の上にもハロゲンなどが配位する(図1)。最後の位置は面上や稜上の位置に比べ弱い結合で結合距離が長い。 Nb_6I_{11} の場合は、ヨウ素が正八面体の面と頂点の上に位置して配位した

図1 M6八面体の各面上にハロゲンが位置する $M_6X_8X_6$ 型クラスターと各稜上に位置する $M_6X_{12}X_6$ 型クラスター。文献⁶⁾より引用。

図2 $Y_2C_2Br_{2-y}I_y$ のスラブ構造、 C_2 は Y 八面体中に取り込まれている。

$Nb_6I_8I_6$ のクラスター単位のうち、頂点上に位置するヨウ素総てが三次元的に隣接する同じクラスター単位で共有されるため、 $Nb_6I_8I_6$ の組成を持つことになる。

正三角形や正八面体など多面体を基本にした金属原子の構成ユニットが稜や頂点や面を共有して、一次元的な鎖状や二次元的な層状になった化合物も多く知られている。SiO₂四面体のつながり方で系統付けられたケイ酸塩の結晶化学と似た点が多い。⁶⁾ 例えば、 $Y_2C_2Br_2$ や ScCl は八面体が層状につながり、すなわち三角網の目状の金属層が二層最密充填様になり、この二重の金属層を上下から三角網の目状のハロゲンの層が最密充填様にはさみこんだスラブ構造を持つ (図2)。このスラブ構造は互いにファンデルワールス力により結合している。このスラブ状構造の金属クラスター化合物は二次元導電体で、数々の興味ある物性が知られている。⁶⁾ $Y_2C_2Br_2$ 中で、 C_2 は、Y でできた八面体の中に取り込まれている。

金属クラスター化合物のなかには、金属でできたクラスターの内に水素や炭素などを取り込む性質を持つものがある。 Nb_6I_{11} を 1 気圧の水素雰囲気中で 600K ほどに加熱すると $Nb_6I_{11}H$ が得られる。⁸⁾ 金属間化合物や炭化物と関連づけにおいても、これらの化合物は、結晶学的に構造や化学結合性の観点から重要な位置を占めていると思う。

2. $Nb_6I_{11-x}Br_x$ 固溶体のスピנקロスオーバー転移

Nb_6I_{11} は、初めてスピנקロスオーバー転移 (274K で空間群が低温の $P2_1cn$ から高温の $Pccn$ へ変わる高次相転移を起こし、同時に低スピン状態から高スピン状態への

図3 構造解析結果を用いた分子軌道計算¹¹⁾ から見積った Nb_6I_{11} における、クラスターの歪みに対する占有・非占有状態の電子エネルギー変化。ΔU はトータルエネルギーを表し、低温相、高温相各々の基底状態は低スピン ($S=1/2$) から高スピン状態 ($S=3/2$) に変化する。

変化を伴う) が報告された最もよく知られた金属クラスター化合物の一つである。

X 線⁹⁾ や中性子¹⁰⁾ の結晶構造解析から得られる原子間距離や分子軌道計算から金属クラスター化合物の化学結合性が議論される。 Nb_6I_{11} の場合は金属原子間の距離は、その金属単体での距離よりも短く、強い結合をしている。ヨウ素が正八面体の面の上に位置する Nb_6I_{11} では、分子軌道計算などにに基づき、八面体の稜に沿って伸びた結合軌道が安定であることが知られている。¹¹⁾ 稜と同じ数の全部で 12 個の結合軌道を考えると、これらの結合軌道が電子で総て満たされる、八面体クラスター 1 個当りの電子数が 24 個の場合が最も安定なクラスターと推定できる。この理想的な電子数より少ない電子数の化合物も多く存在する。 Nb_6I_{11} では、簡単な見積りとして、 Nb^{5+} の 30 個の電子から 11 個が I^- に、残り 19 電子がクラスター 1 個当りの電子数となり、理想値より 5 電子少ないことになる。このためにクラスターは、低温では大きく歪んだ八面体になっている。高温では、この歪が小さい方がエネルギー的に有利と成っている。ある温度で電子状態の変化を伴った構造相転移がおこる。図3に、構造解析結果を用いた分子軌道計算¹¹⁾ による、スピン状態変化を引き起こす電子状態の変化と構造の歪みとの間の関係を示す。低温での歪んだ状態では、軌道間のエネルギーの差が大きく、1 個の不对電子をもつ低スピン状態を

取り、高温の歪の少ない状態では、同程度のエネルギー準位をもつ軌道がいくつもあり、3個の対電子をもつ高スピン状態を取る。低温相と高温相は各々、電子構造と関係した構造歪みを持っており、このスピントスオーバー転移は結晶構造の歪み、原子の熱振動特性などと密接に関係している。⁹⁾

3. 固溶体の合成と解析

試料の合成は、まず高純度の Nb_3I_8 と Nb_3Br_8 を合成することから始める。 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ は、この Nb_3I_8 と Nb_3Br_8 を Ar 雰囲気のもとで Nb 金属箔とともに Nb 金属カプセル中にアーク溶接し、さらに石英ガラス中に真空封入して、1130K の温度で一週間以上の間加熱し合成される。この条件下では、 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ において、 $0.0 \leq x \leq 2.7$ の領域で、数 mm 程度の良質の単結晶が得られる。この結晶は、大気中や水中にしばらく置いて分解しない。結晶試料 50mg を Ar 雰囲気中でゼラチンカプセルに入れ、磁化率の測定を行った。単結晶をガラスキャピラリーに封入し、X 線写真法と四軸回折計を用い 110K から 298K の間で格子定数変化、強度測定等を行い、構造を評価・解析した。空間群は、低温相、高温相それぞれ $\text{P2}_1\text{cn}$, Pccn である。格子定数の組成変化および温度変化の例を図 4、図 5 に各々示す。図 6 に高温相では禁制反射となる回折点の強度の温度変化を示す。

4. Nb-I-Br 系の安定相と Br の席選択性

Nb のハロゲン化物は、 Nb_6 八面体の各面上にハロゲンが位置する Nb_6X_8 ユニットを持つものと、各稜上に位置する Nb_6X_{12} ユニットを持つものがある (図 1)。しかし、不思議なことに、Nb-I や Nb-Cl 系と異なり、Nb-Br 二成分系では Nb_6 正八面体型をとる化合物は発見されていない。Nb-I-Cl 系では $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ と密接に関係した $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2$ 型構造

をとる相が存在するが、Nb-I-Br 系では、 $\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{I}_2$ のような関連相はみだせず、 Nb_6X_8 正八面体型金属クラスターを持つ唯一の相は、この $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 固溶体で、単結晶は $0.0 \leq x \leq 2.7$ の領域にのみ確認できる。

$\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ 固溶体の構造を図 7 に示す。構造解析の席選択性より得られる Br の総量は化学分析値と良い一致を示し、原子間距離も席選択性と矛盾しない。 Nb_6 八面体の頂点上を占有し、単独の Nb_6I_8 ユニットを橋渡する、二種類の架橋 I イオンのうち、より大きく歪んだ I の席の方を Br は優先的に占有している。同じ構造の金属クラスター化合物 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{X}$ ($\text{X}=\text{S, Se, Te}$)¹²⁾ では、カルコゲン原子が Mo_6 八面体の各面の上に位置する Cl の席 (Mo_6Cl_8 ユニット内) を優先的に占有することと対照的である。 $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$ では Nb_6I_8 ユニット内部にある I のうち 1/4 を S が置換し、隣接する同じ Nb_6 八面体の各面の間を S が橋渡しする。¹³⁾ 置換する陰イオンの価数やサイズにより、占有席の選択性やユニットのつながり方、さらに構造そのものが大きく変わる。

5. 低温相と高温相における Nb_6 八面体の歪みと相転移

図 6 のような高温相で消滅する禁制反射から決めた相転移点と格子定数の温度変化から決められる転移点は良

図 4 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 系の格子定数の室温での組成変化。²⁾

図 5 $\text{Nb}_6\text{I}_{10.5}\text{Br}_{0.5}$ および $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ の格子定数の温度変化。²⁾

図 6 $\text{Nb}_6\text{I}_{10.5}\text{Br}_{0.5}$ および $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ での、高温相では禁制となる $0kl$ ($l = \text{odd}$) 反射強度の温度依存性。110 K の強度をもとに規格化している。²⁾

図7 $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ 固溶体のa軸方向から眺めた構造。

い一致が得られる。高温相への転移に際し、低温相のc-軸は増加し、a-, b-軸は減少する(図5)。図8に $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 固溶体の磁化率の温度・組成変化の例を示す。端成分に近い組成では、相転移によって急激な変化が観測されるが、Brの増加に伴ってよりブロードな変化に変わる。Brの固溶量の増加とともに転移点が低温にシフトし(図9)、また、禁制反射の出現や格子定数変化、磁気測定等から決められる転移点は徐々に不明瞭になる。

図10に低温相と高温相での Nb_6 八面体の原子間距離を示す。 Nb_6 八面体の歪みは、固溶体においても二つの主要成分⁹⁾に分けられる。一つは、 Nb_6 八面体の一つの擬三重回転軸の周りのNb1-Nb2-Nb3面とNb1A-Nb2A-Nb3A面(これらの面はほとんど平行である)のねじれによる歪みで、低温相にのみ現れる。このねじれ歪みでNb1-Nb2A, Nb2-Nb3A, Nb3-Nb1A距離は短く、Nb1-Nb3A, Nb2-Nb1A, Nb3-Nb1A距離は長くなる。もう一つは、Nb1とNb1Aが、それぞれNb3AとNb3方向へ変位することによる歪みで、低温相と高温相にともに現れる。各歪みは電子構造の変化と関係付けられる^{9)・11)}。先のねじれによる歪みがないことから、相対的に歪みは高温相で少ない。

Brを含む $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 固溶体と端成分の Nb_6I_{11} でこれらの歪みを比較すると、高温相での歪みの違いはほとんどない。ただし、 Nb_6 八面体の平均Nb-Nb原子間距離は、 Nb_6I_{11} の2.853 Åから、 $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ の2.838 Åに収縮している。この平均Nb-Nb距離の違いは、温度変化や相転移ではほとんど現れない。低温相での固溶体と端成分のねじれ歪みの違いが、短いNb1-Nb2A, Nb2-Nb3A, Nb3-Nb1A距離の平均値と、長いNb1-Nb3A, Nb2-Nb1A, Nb3-Nb1A距離の平均値によって比較できる。前者の短いNb-Nb距離は、 Nb_6I_{11} で2.70 Å, $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ で2.75 Åある。後者の長いNb-Nb距離は、 Nb_6I_{11} で2.92 Å, $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$

図8 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 系固溶体における、磁化率の逆数 χ^{-1} の温度依存性²⁾ 図9 $\text{Nb}_6\text{I}_{11-x}\text{Br}_x$ 系固溶体における、相転移点の組成依存性²⁾

で2.87 Åある。低温相でのねじれによる歪みは、端成分の Nb_6I_{11} の方がBrを固溶させたものより大きいことがわかる。また、Nb-Nb距離の分散は、端成分で2.676から2.982 Å, $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ で2.689から2.920 Åであり、端成分がより広い分散を持つ。IをBrで置き換えると低温相で

図10 $\text{Nb}_6\text{I}_{8.7}\text{Br}_{2.3}$ の低温相 (110 K) と高温相 (298 K) における, Nb_6 八面体の原子間距離.²⁾

の Nb_6 八面体のねじれ歪みが減少すると結論づけられる。

結晶構造解析より求まる熱振動パラメーターから重要な知見が得られる。全原子の平均二乗変位の値を比べると, Nb_6 八面体の頂点上に位置し隣接するクラスターとの間の二種類6個の架橋ハロゲン原子ともに他原子よりかなり大きく, ねじれによる歪み回転の接線方向に最大の振幅を持ち, 大きな非調和熱振動が観測される。⁹⁾ Nb_6I^{11} 型構造のクラスターにおける, このような熱振動特性から擬三回軸の周りのねじれ或は回転が容易に起こりうる。⁹⁾ 低温ではねじれによる歪みは凍結されていて, 温度上昇にともない転移点でソフト化してこの歪みが解消されることになる。

このスピנקロスオーバー転移はクラスターの歪みとハロゲンの熱振動特性と密接に関係している。電子構造とクラスターのつながりやパッキングの効果のような幾何学的な制限のために, 低温でのみ, ねじれによる歪みは安定化している。架橋ハロゲン原子の熱振動と関連して, 高温になり, ねじれによる歪みが解消して, 場の力が減少し, 占有・非占有の電子レベルの間のエネルギー差が小さくなるために, 高スピン状態が安定化される。Nb の d 電子は低温相では3つの短い結合に局在化し, 高温相ではクラスター全体に非局在化する。質量, サイズ, 化学結合性の異なる Br による置換は, ねじれによる歪みを少なくすることで, この非局在化状態をより低温に広げている。

6. 金属クラスター化合物 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ および $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$) の超伝導転移と構造

金属クラスター化合物 $\text{M}_2\text{C}_2\text{X}_2$ は, 金属原子 (M) より成る二重層がハロゲン原子 (X) の層によって挟まれ, M_6 八面体の内部を C_2 ユニットが占有する構造をもつ (図2)。この XM (C_2) MX スラブ同士は, ファンデルワールス力によって結合している。このスラブの積み重なりには, 1s 型¹⁴⁾ と 3s 型¹⁵⁾ の二種類が知られており (図11), $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$ は 1s 型, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ は 3s 型, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ は両方の型式が報告されている。¹⁵⁾ C-C 距離は 1.27 ~ 1.36 Å で二重結合距離に相当し, この化合物は, $\text{M}^{3+}_2\text{C}_2^{4-}\text{X}^{-}_2$

図11 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ スラブの2種類の積み重なり方 (1s 型と 3s 型)。³⁾

の化学式で表せる。 $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$ の電子構造と結合状態は, 拡張したヒュッケル型バンド計算にて, Gd-C 結合や C-C 反結合 ($\text{C}\pi^*$) 様式などが確かめられている。¹⁶⁾ 強い Gd-C π 結合が構造の安定化に重要な役割を果たし, 金属間結合は本質的に存在していない。

$\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$, $\text{La}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ 等で超伝導特性が知られており,¹⁷⁾ 超伝導性は, フェルミレベルで $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ 状態を通じて起こる, クーパー対の形成によるものとされている。³⁾ 18) 磁性イオンを有する $\text{M}_2\text{C}_2\text{X}_2$ 型化合物では超伝導特性は見いだせない。材料科学で言う, いわゆる二次元層状構造であるこれらの化合物は, 非常に大きな異方性をもつ電気伝導特性が観測される。単結晶 $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ では, 面内の金属的な伝導度・温度依存性に対し, 面に垂直な方向では二桁以上抵抗が大きい。これらの系は二次元的に非局在化した電子系で超伝導特性が観測される点においても興味深い。 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ の系では, ハロゲン原子の置き換えによって, C_2 周りの Y_6 八面体の变化および, Y-C 共有結合性を連続的に変えることができる。

7. $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$, $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ 固溶体の合成

$\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) および $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$) 固溶体化合物は, YBr_3 などのハロゲン化合物および金属微粒子, グラファイトをアルゴン雰囲気にて Ta カプセル中に封入し, 1420K で 10 日間反応させることで得られる。ブロンズ色の雲母に似た平板状の大きな単結晶 ($5 \times 7 \times 0.3\text{mm}$) が化学輸送法を応用して合成できた。これらの化合物は大気中の水蒸気で瞬時に分解する。

$\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ および $\text{Y}_{2-x}\text{Th}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ の格子定数の組成変化を図12, 図13に示す。単一の相より成る試料は, $\text{Y}_{2-x}\text{Sr}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{La}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{Lu}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{Th}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ で各々, $x \leq 0.1$, $x \leq 0.2$, $x \leq 0.3$, $x \leq 0.4$ の領域まで得られた。 Y^{3+} を置換する Th^{4+} の固溶量はたいへん大きい。 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ 系では, 3s 型が $0 \leq y \leq 0.6$, 1s 型が $0.8 \leq y \leq 2$ の範囲で,

図12 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ 系の格子定数の組成変化. 図13 $\text{Y}_{2-x}\text{Th}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ 系の格子定数の組成変化. □は、 YThC_2Br_2 の出発組成で合成した試料中の単結晶の格子定数 (四軸回折計で決めた).

また、 $\text{Y}_{2-x}\text{Sr}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{La}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{Lu}_x\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_{2-x}\text{Th}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ は、 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq x \leq 0.4$ の各々の範囲で 3s 型が得られた. 1s 型の $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ と $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ の単位格子体積は 3s 型のものより小さく、より低温で合成される.

8. 固溶体の超伝導特性

試料 200mg を Ar 雰囲気中でゼラチンカプセルに詰め、SQUID 磁力計にて、シールドおよびマイスナー効果を測定した. $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ 系では Y の M による置換によって超伝導転移温度が低温側にシフトする. $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ の固溶量と T_c (onset) の関係を図 14 に示す. 固溶体の全領

図14 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ の固溶量と超伝導転移温度の関係. 図15 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ および $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{1.0}\text{I}_{1.0}$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{0.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ の超伝導転移温度付近の磁化率.

域において超伝導転移が観測される. 固溶体の組成変化に伴って 1s 型と 3s 型の構造変化が起こるにもかかわらず、超伝導転移温度は滑らかに変化する. ファンデルワールス結合しているスラブ間の距離や配列に依存せず、単独の $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ スラブ中の電導機構に超伝導が由来することと調和的である. 興味深いことに端成分よりも、超伝導転移の最高温度は、 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{0.5}\text{I}_{1.5}$ の組成で起こる. この組成でのシールドおよびマイスナー効果は全体の 100 % と 20 % の寄与であった (図 15). $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{1.0}\text{I}_{1.0}$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{0.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ 各々の超伝導転移は、4 K, 6 K, 1 K の温度幅で起こる. 最高の T_c がこのような中間組成で観測されるものに、Y 系炭化物 $\text{Y}_{0.7}\text{Th}_{0.3}\text{C}_{1.55}$ の例¹⁹⁾ があるが、 $\text{Y}_{2-x}\text{M}_x\text{C}_2\text{Br}_2$ (M=Sr, La, Lu, Th) 系のように異種の金属による置換で T_c の上昇が見られない点は、Y 系炭化物と異なる.

$\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_{2-y}\text{I}_y$ ($y = 1.5, 2.0$) の単結晶を高純度 Ar 雰囲気中でガラスキャピラリーに封入し、プリセッション法と四軸回折計を用い空間群の決定、強度測定を行い、構造を解析した. 吸収補正は ψ スキャンに基づく経験的な方

法で行った。構造解析の席選択性より得られる Br の総量は化学分析値と良い一致を示し、原子間距離も席選択性と矛盾がない。C₂ は、Y₆ 八面体の擬四回回転軸の方向に平行に位置している。また、C=C 結合に平行に Y₆ 八面体は伸びている (図 2)。Y₂C₂Br_{0.5}I_{1.5} での Y₆ 八面体は、端成分 Y₂C₂I₂ のものより歪みがより少ない。I を Br で 25 % 置換した物が、伝導に主に係わる二重の金属層の規則性が高く、C₂ の熱振動パラメーターも小さくなっている。

文 献

- 1) 井本英夫：現代化学 1982 年 9 月号, 48 (1982)。
- 2) A. Yoshiasa, H. Borrmann and A. Simon: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1329 (1994)。
- 3) A. Simon, A. Yoshiasa, M. Backer, R. Henn R.K. Kremer and Hj. Mattausch: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 123 (1996)。
- 4) A. Yoshiasa, Hj. Mattausch and A. Simon: to be published (1995 年度日本結晶学会にて発表)。
- 5) A. Simon: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 159 (1988)。
- 6) A. Simon, Hj. Mattausch, G.J. Miller, W. Bauhofer and R.K. Kremer: Hand book on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 15, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring: Elsevier Science Publishers B.V., 191 (1991)。
- 7) P.A. Vaghan, J.H. Sturdivant and L. Pauling: *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5477 (1950)。
- 8) A. Simon, H.G. von Schnering and H. Schäfer: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 295 (1967)。
- 9) H. Imoto and A. Simon: *Inorg. Chem.* **21**, 308 (1982)。
- 10) P.J. Brown, K.R.A. Ziebeck, A. Simon and M. Sägebarth: *J. Chem.*

Soc. Dalton Trans. **1988**, 111 (1988)。

- 11) H. Nohl and O.K. Andersen: *Conf. Ser. Inst. Phys.* **55**, 61 (1980)。
- 12) C. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon and A. Le Traon: *J. Solid State Chem.* **25**, 197 (1978)。
- 13) M.-J. Meyer and J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **30**, 963 (1991)。
- 14) U. Schwanitz-Schüller and A. Simon: *Z. Naturforsch.* **B40**, 710 (1985)。
- 15) Hj. Mattausch, R.K. Kremer, R. Eger and A. Simon: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **609**, 7 (1992)。
- 16) G.J. Miller, J.K. Burdett, C. Schwarz and A. Simon: *Inorg. Chem.* **25**, 4437 (1986)。
- 17) A. Simon, Hj. Mattausch, R. Eger and R.K. Kremer: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1188 (1991)。
- 18) A. Simon: *J. Alloys and Compounds* **229**, 158 (1995)。
- 19) M.C. Krupka, A.C. Giorgio, N.H. Krikorian and E.G. Szklarz: *J. Less-Common Met.* **19**, 113 (1969)。

プロフィール

吉朝 朗 Akira YOSHIASA

大阪大学理学部, 〒560 豊中市待兼山町 1-16
Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560

TEL. 06-850-5796, FAX. 06-850-5817

専門分野：鉱物結晶学

趣味：自然観察と保護, スキー, 水泳などスポーツ

写真は、ドイツ南部のウルムの駅前にある A. Einstein 生誕地の記念碑前で撮影したもの