

ルテニウム(Ⅲ)錯体[RuCl₃(PPh₃)₂(MeCN)]の熱容量と磁氣的挙動

Mn₁₂ クラスター錯体に代表される単分子磁性体(SMM)は、錯形成によって軌道角運動量の消失が起こらない遷移金属イオンが強い一軸性磁気異方性を示すことにより、上向きスピンの下向きスピンの大きなエネルギー障壁によって隔てられるため、スピン反転が遅くなる、すなわち遅い磁気緩和が生じることが知られています。最近では、希土類金属錯体で多くの SMM が合成されています。

一方、 $S = 1/2$ の遷移金属錯体でも、スピンの基底二重項状態を示すため、SMM になりそうですが、大きな量子効果のため、実際には SMM になる可能性はかなり低くなります。ところが、今回紹介しますルテニウム(Ⅲ)錯体[RuCl₃(PPh₃)₂(MeCN)] (Fig. 1)は(4d)⁵の電子配置なので、 $S = 1/2$ となりますが、Fig. 2 の交流磁化率測定結果に示されるように、遅い磁気緩和現象が観測されました。ただし、この磁気緩和は零磁場下では見られず、外部磁場下でのみ観測されています。今回、私たちは[RuCl₃(PPh₃)₂(MeCN)]の特異な磁気緩和現象について調べるため、[RuCl₃(PPh₃)₂(MeCN)]の緩和法による熱容量測定を行いました。なお、測定にはカンタムデザイン社製 PPMS を用いました。

Fig. 3 に熱容量の測定結果および解析結果を示します。零磁場下での熱容量では、1 K 以下に磁気熱異常によるめくれ上がりが見出されました。磁場を印加していくと、この磁気熱異常は高温側へ移動し、山状の磁気熱異常となりました。Fig. 3(a) のように、格子熱容量を決定して磁気熱容量を求め(Fig. 3(b))、これらの磁気熱異常を 1:1 のショットキー熱容量関数を用いて同時フィッティングしたところ、概ね良い再現性を示し、平均 g 値と内部磁場として、それぞれ 2.141(5), 44(2) mT という値が求められました。これらの値は磁気測定結果と良い一致を示しています。

一般に、磁性体の遅い磁気緩和現象の一つにフォノン・ボトルネック(PB)というのがあります。これは、磁気緩和に伴って放出されるエネルギーがフォノンとして結晶格子に伝わり(スピン-格子緩和と呼びます)、熱浴とエネルギー交換して系外へ出ていくのですが、スピン系で放出されるフォノン数が格子系で受け取ることのできるフォノン数よりも多い場合、スピン系から格子系へのエネルギー移動が律速段階になり、結果として緩和時間が長くなる現象のことです。Fig. 2 と Fig. 3 を見比べてみると、確かに、零磁場下ではスピン系のフォノン数に対応する磁気熱容量 C_{mag} に比べ、格子系のフォノン数に対応する格子熱容量 C_{lat} が十分に大きいため、磁気緩和は見られず、磁場中では、 C_{mag} が C_{lat} よりも大きくなるため、磁気緩和が観測されるようになり、緩和時間の長さは $C_{\text{mag}}/C_{\text{lat}}$ の値に概ね対応しているのがわかります。同様に、本レポート研究紹介記事 1 の Gd(Ⅲ)錯体も PB による磁気緩和を示します。

今回の[RuCl₃(PPh₃)₂(MeCN)]は、厳密には SMM ではありませんが、本錯体で観測された PB は応用面からも新しい磁気メモリーの開発に結びつく現象として、今後ますます盛んに研究されていくのではないかと思います。なお、今回の研究は九州大学の佐藤治教授のグループと共同で行われました。

(宮崎裕司)

発表

S.-Q. Wu, Y. Miyazaki, M. Nakano, S.-Q. Su, Z.-S. Yao, H.-Z. Kou, and O. Sato, *Chem. Eur. J.* **23**, 10028 (2017).

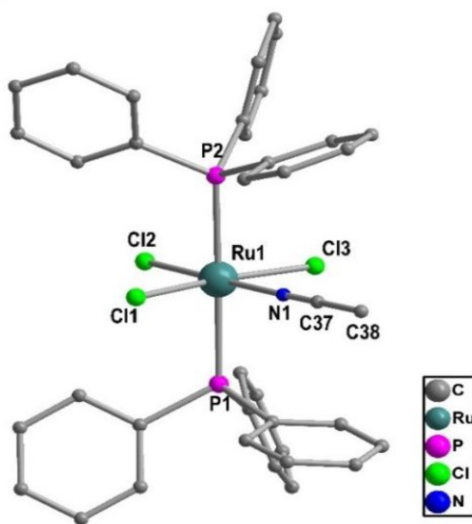


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$.

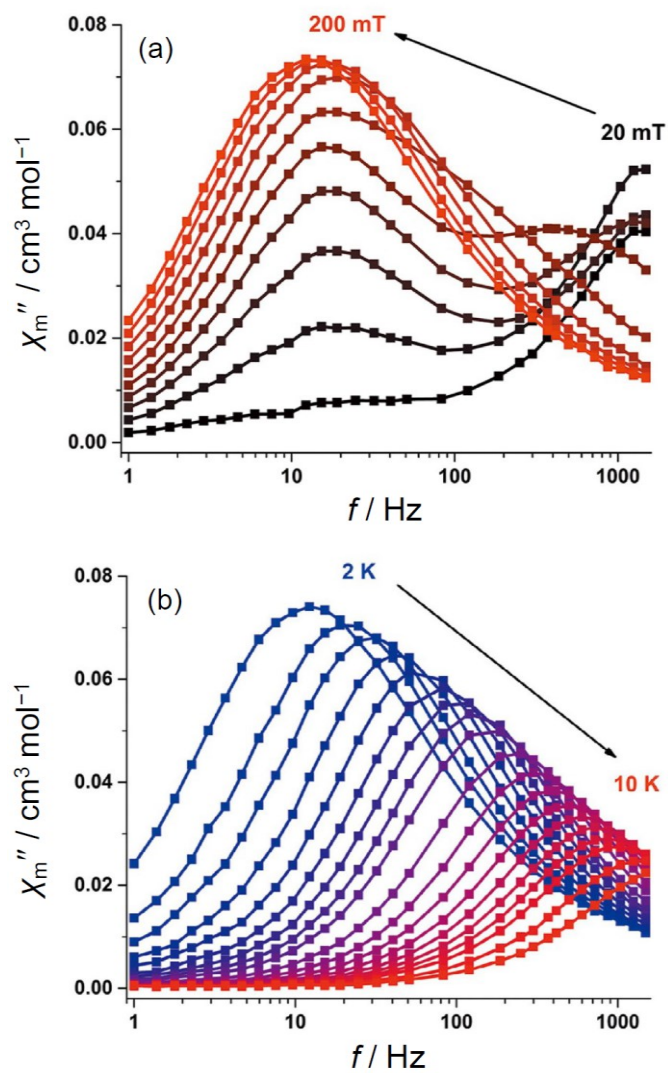


Fig. 2. Frequency dependence of imaginary parts of AC magnetic susceptibilities of $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (a) at 2 K and (b) under 200 mT.

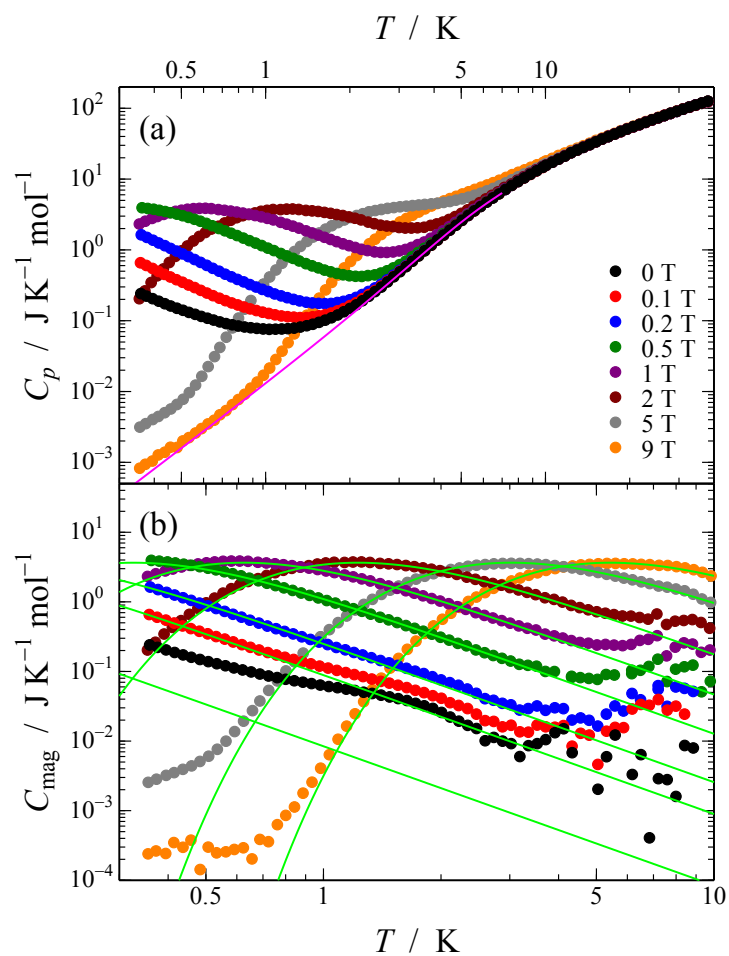


Fig. 3. (a) Magnetic field dependence of heat capacities of $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$. Pink solid curve indicates lattice heat capacity. (b) Magnetic field dependence of magnetic heat capacities of $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$. Light green solid curves represent Schottky heat capacities.