

## 一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の熱容量と磁気および構造相転移

( 阪大院理<sup>A</sup>, 兵庫県立大院物質理学<sup>B</sup> )  
宮崎裕司<sup>A</sup>, Natalia Gorska<sup>A</sup>, 山崎翔太<sup>B</sup>, 西谷 崇<sup>B</sup>,  
満身 稔<sup>B</sup>, 鳥海幸四郎<sup>B</sup>, 稲葉 章<sup>A</sup>

### 【序論】

機能性金属錯体の開発の一環として, 化学修飾したセミキノナト配位子を用いて一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の合成を行い, 構造と物性の相関を調べている。これまでに, セミキノナト配位子の 4,5- 部位を化学修飾した  $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-(MeO)}_2)(\text{CO})_2]$  を合成し, 一次元鎖構造であることを明らかにした。また, DSC で観測された 220 K 付近の一次相転移に伴い, 磁氣的挙動が反強磁性的から強磁性的相互作用に変化し, 15 K 付近でカント反強磁性体への磁気相転移を生じることを報告した。しかし, この錯体の磁氣的挙動の詳細については未だよくわかっていない。本研究では, 磁気測定ばかりでなく熱容量測定を行うことにより, 本錯体の磁気相転移や構造相転移について詳細に調べた。

### 【実験】

熱容量測定では, 研究室既設の微量試料用断熱型熱量計を用いた断熱法による精密熱容量測定と, カンタムデザイン社製 PPMS を用いた緩和法による磁場中での熱容量測定を行った。また, 磁化率測定では, カンタムデザイン社製 MPMS を用いて直流および交流磁化率を測定した。

### 【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析を行ったところ, 高温相 (226 K) と低温相 (162 K) の結晶構造は同型 (単斜晶系,  $P2_1/n$ ) であるが, 高温相では Rh-Rh 間距離が 3.0796(4) Å と 3.1045(4) Å の交互一次元鎖であるのに対し, 低温相では Rh-Rh 間距離が 3.0150(7) Å と 3.0426(7) Å の交互一次元鎖であることがわかった。さらに, 両相で Rh に配位したセミキノナト配位子に大きな構造変化が認められた。

直流磁化率の温度変化において, 冷却方向で 210 K 付近に, 加熱方向で 230 K 付近に一次相転移による磁化率の不連続な変化が観測された。また, 直流法による零磁場・磁場冷却磁化測定と残留磁化測定, および交流磁化率測定により, 15 K 付近にカント反強磁性体への反強磁性相転移が見出された。磁化率のモデルフィッティングによる解析から, 高温相の磁化率は  $S = 1/2$  強磁性 - 反強磁性交互一次元鎖ハイゼンベルグモデルでうまく再現でき ( $J_1/k_B = +469$  K,  $J_2/k_B = -235$  K), 低温相の磁化率は  $S = 1$  強磁性一次元鎖ハイゼンベルグモデルでうまく再現できた ( $J/k_B = +76$  K)。

図 1 に断熱法による熱容量測定結果を示す。223.1 K に大きな一次相転移が観測された。転移エンタルピー・エントロピーを求めたところ, それぞれ 4.344 kJ mol<sup>-1</sup>, 19.42 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> となり, 大きなエントロピー変化を伴うことがわかった。今回の測定で, 10 K min<sup>-1</sup> 以上の速い冷却速度で冷却したところ, 高温相が過冷却した準安定

相が得られ、62.2 K に新たに小さな一次相転移を見出した。転移エンタルピー・エントロピーは、それぞれ  $96.8 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $1.61 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、小さなエントロピー変化を伴うことがわかった。

図2は9 T の熱容量の値を差し引いた各磁場中での準安定相・安定相における熱容量である。通常のプロットでは見出されなかった磁気相転移による熱容量ピークが14.7 K に観測された。磁場の増加による磁気相転移温度の低下が見られることから、この磁気相転移は反強磁性相転移であることがわかった。観測された磁気相転移挙動は準安定相と安定相との間ではほとんど差が見られなかった。このことは、磁気測定でも確かめられた。本討論会では、この原因について考察する予定である。

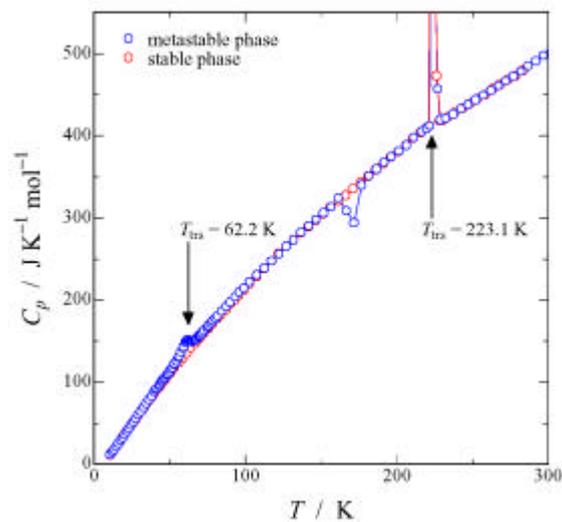


図1．断熱法による熱容量測定結果

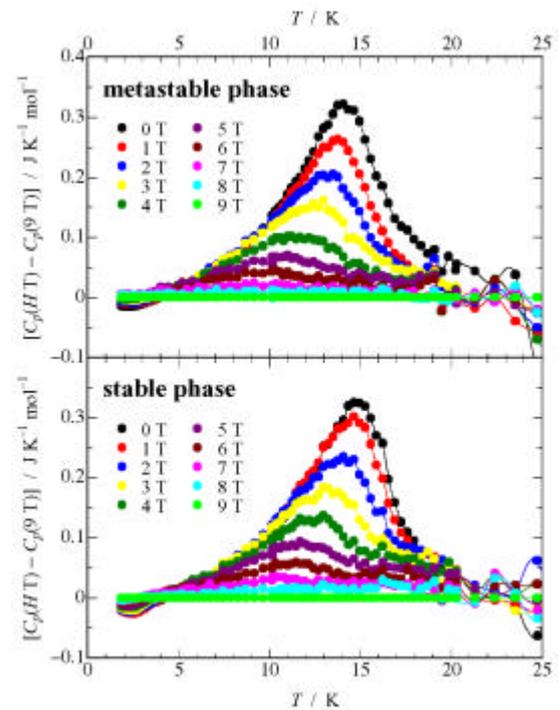


図2．緩和法による熱容量測定結果