

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | Calorimetric Studies on Molecular Ferromagnet [DMFc][TCNE] and Some Other Ferrocenium Radical Salts at Very Low Temperatures |
| Author(s)    | 中野, 元裕   |
| Citation     | 大阪大学, 1990, 博士論文   |
| Version Type | VoR  |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.11501/3052170">https://doi.org/10.11501/3052170</a>  |
| rights       |  |
| Note         |  |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 4 】

|         |  |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | なか の 野 もと ひろ 裕   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士  |
| 学位記番号   | 第 9339 号   |
| 学位授与の日付 | 平成 2 年 9 月 30 日  |
| 学位授与の要件 | 理学研究科無機及び物理化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当  |
| 学位論文題目  | Calorimetric Studies on Molecular Ferromagnet<br>[DMFc] [TCNE] and Some Other Ferrocenium<br>Radical Salts at Very Low Temperatures,<br>(分子性強磁性体デカメチルフェロセニウム TCNE 塩およ<br>び数種のフェロセニウムラジカル塩の極低温熱容量測定に<br>よる研究) |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 徂 徠 道夫<br>(副査)<br>教授 菅 宏 教授 桑田 敬治 教授 蒲池 幹治  |

論 文 内 容 の 要 旨

ネルンスト法(断熱法)による熱容量測定は固体のエントロピーを決定するための最も有力な方法である。そのため磁性を研究する上でも磁化率と並んで欠かせない研究手段となっている。特に格子熱容量を無視できるような極低温では磁気エントロピーを極めて正確に決定することができ、短距離秩序効果の大小の評価にも役立つ。また熱容量はエネルギースペクトルをそのまま反映しているため、磁化率と比べて単位の微細構造に敏感であり、相互作用の異方性に関する情報を粉末試料を用いて得ることもできる。この熱容量測定を手段として、5種類の分子性磁性体の極低温熱異常の研究を行った。分子性磁性体では2つの隣接した磁気オービタル間の磁気相互作用の径路(いわゆる exchange path)を1つに特定できないところから、通常の常磁性イオン結晶と比べて特異な磁気挙動が期待される。今回の研究では、分子性磁性体において結晶中のパッキング構造が大きな異方性を持たないにもかかわらず、熱容量にかなり大きな短距離秩序効果を示す例が見いだされた。このことから、分子性磁性体には低次元磁性体として振舞うものが多いことが明らかになった。

5種類の試料物質のうちデカメチルフェロセニウムTCNE塩は分子性強磁性体として知られる物質で、その磁化率は1次元ハイゼンベルク模型で近似されていた。今回の熱容量測定によると、磁気熱容量は、4.74 Kの鋭い相転移ピークとその高温側のなだらかな山からなっており、このなだらかな熱異常はむしろ1次元イジング模型に近い挙動を示していることが判った。この強いイジング性は転移点以下の熱容量の温度依存性からも確認された。相転移温度から1次元鎖間の相互作用を見積ったところ、鎖内の交換相

相互作用の約1万分の1の値が得られ、この物質が非常によい1次元イジング磁性体であることが明らかとなった。同族物質のTCNQ塩では、反強磁性転移点が2.54 Kに観測された。短距離秩序で獲得するエントロピーはTCNE塩では全磁気エントロピーの87%にも上っているのに対し、TCNQ塩では65%程度である。このことからTCNQ塩の磁気挙動の1次元性はTCNE塩よりかなり低いことが判った。この違いは両アニオンラジカルのスピン密度分布により説明された。TCNQ塩で報告されていた格子変態は、転移エントロピーにあまり寄与していないことから、ほぼ純粋な磁気相転移と見てよいことが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

化合物磁性体における磁氣的相互作用としては、遷移金属元素の酸化物、ハロゲン化物やウェルナー型錯体における局在スピン系と、金属や合金の歴歴電子に代表される非局在スピン系に大別される。他方、有機ラジカル結晶のようにスピン密度が分子全体に広がった系の磁氣的相互作用に関しては未だ定説が無く、その特異性に興味を持たれていた。

中野君は5種類の分子性磁性体の極低温熱容量測定を行い、熱容量の温度変化および相転移エントロピーの立場から、ラジカル磁性体における幾つかの特異性を明らかにした。まず第一に、分子性強磁性体であるデカメチルフェロセニウムTCNE塩と分子性反強磁性体であるデカメチルフェロセニウムTCNQ塩において、それぞれ強磁性転移温度及び反強磁性転移温度を正確に決定すると共に、その熱容量が大きな短距離秩序効果を示すことを見出した。相互作用としては1次元イジング模型に近い挙動を示すことを見出したが、その起因についてはデカメチルフェロセニウム陽イオンラジカルのg因子の異方性によることを明らかにした。

第二に混合原子価錯体であるピフェロセニウム三沃化物、1', 1'''-ジエチルフェロセニウム三沃化物および単核ラジカル塩であるフェロセニウムPF<sub>6</sub>塩の極低温熱容量測定を行った。これらの化合物はいずれも熱緩和時間が極端に長く、磁気秩序に基づく相転移が存在するのか、あるいはショットキー型の熱異常を示すのかを一義的に決定できないような結果を得た。しかし中野君は、これら3物質の高温側の熱容量の温度変化を、独自に考案した解析法で解析し、両者を見分けることに成功した。更に、分子性磁性体の磁性の担い手である不対電子の軌道は通常、非結合性または反結合性オービタルであり、結合性電子密度で表現される分子の形状と必ずしも一致する必要が無いことを実験の立場から明らかにした。また、これらの物質の磁氣的相互作用には単独イオンのg因子の異方性が反映しないことが、分子性磁性体の特徴の一つであることを明らかにした。

以上のように、中野君の研究はこれまで長年にわたって懸案となっていた分子性ラジカル磁性体における磁氣的相互作用の特異性を定量的に解明したもので、理学博士として十分に価値あるものと認める。