

Title	二次元強磁性体Fe [S <sub>2</sub> CN (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] 2Clの0.4~20Kの温度領域における熱容量
Author(s)	新井, 直人
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31599">https://hdl.handle.net/11094/31599</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

[1]

氏名・(本籍)	新井直人
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3666 号
学位授与の日付	昭和 51 年 6 月 15 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	二次元強磁性体 $\text{Fe} [\text{S}_2\text{CN} (\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \text{Cl}$ の 0.4~20K の温度領域における熱容量
論文審査委員	(主査) 教授 関 集三 (副査) 教授 千原 秀昭 助教授 菅 宏

### 論文内容の要旨

物質に固有な性質を明らかにするために種々の物理・化学的方法があるが、特に熱容量測定は物質の最も基本的な熱力学関数を精密に導き出すことが可能であるという点に特長がある。物質が何らかの原因で相転移や熱異常を示す場合には、熱容量測定はその本質を解明するのに特に有効である。磁性の分野においては、極低温での熱容量測定によって、磁気的原子間の相互作用に関する情報を得ることができる。それは、この温度領域では、その様な相互作用に基づく熱異常に比し、格子振動による熱容量が通常極めて小さくなり、異常部分を分離することが容易になるからである。物質の磁気的性質は最近、理論的にも、その磁気構造の次元性に強く依存することが明らかにされており、また最近の実験的、理論的関心は低次元格子におけるスピン間の磁気相互作用による協同現象に向けられている。従来、様々な単純化された格子模型が提案されてきたが、特に相転移点近傍での熱力学的性質に関して若干の厳密解、あるいは近似解が報告されてきた。これらに基づいて磁気相転移を熱力学の立場から研究することは、磁気構造の次元性、磁気相互作用の強さ、あるいは臨界指数等を精密に決定するために有効であると考えられる。

この様な見地から、0.4~20K の温度領域において化合物の熱容量測定を行なうために、 $^3\text{He}$  クライオスタットを用いた熱量計を試作した。1 K 以下の温度に到達するためには  $^3\text{He}$  蒸気を排気する必要があるが、これは二通りの方法がある。すなわち、通常採用される様に拡散ポンプと回転ポンプを用いるか、あるいは活性炭吸着ポンプを用いる方法である。このクライオスタットでは機械的振動を避けるために活性炭吸着ポンプを採用した。また、熱容量測定に用いたゲルマニウム抵抗温度計は、0.4~1.5K の温度領域を今回試作したハートション相互インダクタンスブリッジを用いたクロムミョ

ウバンの磁化率測定によって校正した。この熱量計の精度の確度は 0.4~20K の領域で1965年にアメリカの Calorimetry Conference で推奨された Calorimetry Conference Copper Standard を入手し、その熱容量測定を行なうことによって決定した。

無機化合物や金属の磁気的な熱容量は 1 K 付近でもかなり測定されてきた。しかしながら、有機金属化合物や錯化合物の極低温における精確な熱容量測定はまだ少ない。今回の研究目的の一つは、この分野で高精確度の熱容量測定を行い、熱力学的見地から磁気相転移の機構を明らかにすることである。そこで、極低温で強磁性を示すという点で興味深い錯化合物、bis(N, N-diethyldithiocarbamate) iron (III) chloride の熱容量を 0.4~20K の温度領域で精密に測定し、その磁気相転移に伴う熱力学関数を決定し、磁気構造や転移の機構について考察した。磁気的な立場から見ると、この錯体はいくつかの興味ある物理的性質を示す。第一に、中心金属 Fe の 3d 電子の基底状態では軌道角運動量が非縮重で、スピン角運動量は 4 重に縮重している ( $S = \frac{3}{2}$ )。この電子状態は、鉄原子が 4 個の硫黄原子と塩素原子によってつくられた四角錐状の配位子場中にあることに起因し、この錯体で初めて実現された状態である。次に、メスバウアー効果や磁化率の測定より、強磁性転移が 2.4K で起こることが報告されている。ほとんどの化合物が低温相では反強磁性を示すという点から見て、本物質が強磁性を示すことは興味深い。今回の熱容量測定では、この強磁性転移は 2.412K で入型の鋭い熱異常として観測された。この相転移の特徴は、零磁場分裂によって生じたエネルギーレベル間の Schottky 型の転移と、交換相互作用による引き起される協同現象的な磁気相転移がほとんど同時に起こることにある。転移エントロピーはほぼ  $R \ln 4$  となり、電子スピン状態が 4 重に縮重していることが確かめられた。また、磁気的エントロピーについて、転移点以下のエントロピーとそれ以上のエントロピーの割合を種々の格子模型に対して得られた理論値と比較することによって、この錯体の磁気構造が二次元 Ising 三角格子であることが初めて明らかになった。交換相互作用の強さは 0.155K となり、また Curie-Weiss 定数は 4.19K となった。これらの値は磁化率測定等から報告された値と極めて良く一致している。

## 論文の審査結果の要旨

極低温における磁気的相互作用にもとづく相転移現象ならびに相互作用の強さを研究するため、新井君は 0.4~20K の温度領域で作動する  $^3\text{He}$  型熱容量測定装置を開発した。この装置は、特に熱伝導度の低い無機・有機化合物について高精確度のデータを得るため工夫され、吸着ポンプを採用して振動に基づく熱効果を消去すると共に、1.5K 以下の温度は、新たにクロムアラムの帯磁率測定、この温度以上は国際標準目盛で校正されたゲルマニウム温度目盛との連続的校正を行い、一方この温度領域での熱容量の国際標準物質の銅試料を入手して熱容量を測定し、我国では初めてのこの温度領域での精度と確度の明らかにされた高性能カロリメーターである。

これを用いて表題物質の熱容量を 0.411~19.55K の温度範囲で測定し、キュリー点  $T_c = 2.412 \pm$

0.008K にするどい入型の常磁性（高温側）⇌強磁性（低温側）の熱異常を見出した。転移エントロピー（ $=1.347R$ ）の値から Fe（III）イオンのスピン状態が四重縮重状態であることを明らかにした。さらに本物質特有の零磁場分裂にもとづく非協力現象としての Schottky 型エネルギーレベル及励起による熱異常が、同じ温度領域での磁氣的交換相互作用にもとづく協同的磁気相転移と重なって生起していることを明らかにした。

さらに転移点前後におけるエントロピー値の分け前の算定値を理論的考察にもとづくデータと比較することにより、本錯体物質の結晶構造のみからは判定しがたい Ising 型二次元三角格子の磁氣的構造をもっていることを明らかにした。

以上新井君は長期にわたり精度と確度の明確化された高性能の  $^3\text{He}$  のカロリメーターを我国で始めて開発すると共に極めて興味ある磁氣的相転移現象の機構を明らかにした。副論文と併せ考え、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。