



Title	数種のカルバミン酸鉄五配位磁性錯体の熱的研究
Author(s)	吉川, 正則
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32717">https://hdl.handle.net/11094/32717</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">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	吉 川 正 則
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 1 9 5 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 25 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	数種のカルバミン酸鉄五配位磁性錯体の熱的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 菅 宏 (副査) 教 授 新 村 陽 一 教 授 千 原 秀 昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

錯体の磁氣的性質は、磁化率、磁気共鳴吸収、熱容量その他の測定手段によって研究されている。それらの手段の中でも熱容量測定は磁気系に関する熱力学的諸量（磁気エンタルピー、磁気エントロピー）が正確に決定できるので磁氣的性質を解明する上で重要な役割を果たしている。本研究においては、中間スピン状態 ( $S=3/2$ ) をもつ、興味ある錯体としての一連の鉄五配位錯体  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{XR}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  以下  $\text{Fe}(\text{alkdtc})_2\text{X}$  と記す。] の熱容量を 0.4~300 K の温度領域において測定した。その結果、Fe イオン間の磁氣的相互作用に関して以下に述べるような知見を得た。

今回研究したすべての物質において磁氣的相転移に基づく  $\lambda$  型の熱異常が見い出された。転移温度は 1.347 K ( $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{Br}$ ), 1.937 K ( $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{I}$ ), 0.609 K ( $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Cl}$ ), 0.837 K ( $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Br}$ ) そして 1.65 K ( $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{I}$ ) であった。これらの磁氣的相転移の中には従来、報告されていなかったものが幾つかある。 $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{Br}$  においては今回新たに見い出した結晶相が磁氣的相転移を示すことを発見した。固溶体  $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  の磁化率、メスbauer効果の研究との比較より、転移点以下で強磁性状態をとるものと推定した。もう一つの結晶相は従来、報告されている相転移を示さない結晶相であり、強磁性的な相互作用による二量化として説明できる。 $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Cl}$  と  $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Br}$  における磁氣的相転移は、0.4 K まで冷却することにより初めて見い出されたものである。

既に報告されている  $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{Cl}$  を含めた一連のエチル同族体、および  $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Br}$  は、実験より求めた転移エントロピーが  $R \ln 4$  にほぼ一致し、これらの物質の基底状態がスピン多重度 4

( $S=3/2$ ) であることが確かめられた。しかし  $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{Cl}$  と  $\text{Fe}(\text{methdtc})_2\text{I}$  の二つの錯体においては、得られた磁気エントロピーは  $R \ln 4$  よりかなり大きな値となる。このことは  $S=3/2$  の系だけでは説明できず、 $S=5/2$  をもつ結晶相の存在を必要とする。即ち  $\text{Fe}(\text{ethdtc})_2\text{Br}$  と同様に、磁気的挙動の異なる結晶多形の存在を示すものといえよう。

磁氣的相転移を引き起こす交換相互作用の大きさを分子場近似で求めた結果、メチル基やエチル基よりもハロゲン原子がより重要な役割を演じていることがわかった。即ち、Cl, Br, I 化合物の順序で交換相互作用の大きさが増大していく傾向がエチル同族体およびメチル同族体にそれぞれ見られた。また、磁氣的相互作用がどのような次元性をもつかを議論するために、転移エントロピーと転移エネルギーの相関図を提案し、それを用いて次元性を検討した結果、エチル同族体は二次元的な磁氣的相互作用をもつという結果を熱力学的立場から得た。

### 論文の審査結果の要旨

複雑な分子構造をもつ磁性錯体の磁氣的挙動は多くの化学者の興味を惹いてきたが、その実験手段は磁化率測定、メスbauer効果などの方法に限られてきた。極低温での精密熱測定は、磁気イオン間相互作用に基づく相転移現象に付随する熱力学量の直接決定など、磁性の解明に有力な手段となりうるが、実験上の諸困難のため従来殆んど行われていなかった。

吉川君はその困難の一つである熱伝導の問題をシリコン油と粉末試料のペーストを用いる方法によって解決し、また温度測定を交流法にかえて改良を試みるなど、 $^3\text{He}$  温度域熱量計を定常的に作動させるよう工夫を行った。これを用いて一連のジアルキルジチオカルバミン酸鉄塩の熱容量測定を系統的に行った。その結果、幾つかの化合物について新しい転移現象を発見し、従来知られていた相転移現象をも含めて、これら錯体の転移温度、従って交換相互作用の大きさを支配する因子を考察し、交換相互作用の起こる径路を推定する手掛かりを与えた。また、これまで単純なモデル系で行われていた理論計算の結果を整理して、転移点上下での磁気エントロピーと磁気エネルギーの配分関係を示す図を作成し、これを用いて磁氣的相互作用の次元性が解明されることを示した。

さらに、特に  $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Br}$  結晶において、室温での結晶構造は殆んど識別しがたいが、低温での磁気挙動が顕著に異なる結晶多形の存在を始めて発見し、両結晶形をほぼ分離する方法を探り、文献にみられるこの化合物の磁気挙動の異常性を正しく解釈することに成功した。一つの化合物が二つの結晶形をとり、その一つは協同現象の形で、他の一つはショットキー型熱異常の形で、共に磁氣的最低準位に到達する実例を示した点で極めて興味深い。

以上の知見は複雑な磁性錯体の研究に新しい道を開いたものであり、理学博士の学位論文として充分価値あるものと認められる。