



Title	集積型金属錯体及び分子磁性体における磁氣的相互作用に関する熱力学的研究
Author(s)	橋口, 孝夫
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44504">https://hdl.handle.net/11094/44504</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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	橋口孝夫
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17965 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	集積型金属錯体及び分子磁性体における磁氣的相互作用に関する熱力学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 徂徠 道夫 (副査) 教授 松尾 隆祐 教授 山口 兆 教授 川村 光

## 論文内容の要旨

分子磁性体では、磁氣的相互作用が化学結合を通じた結合経路形式や分子軌道を介した分子間の空間経路形式で起こるので、相互作用に異方性を生じ、1次元や2次元などの低次元性が現れる。磁氣的性質を理解する上で磁気格子次元の決定は重要な意味を有する。本論文では、幾つかの集積型金属錯体、多核錯体、単核錯体について断熱型熱量計による熱容量測定を行なって磁気熱容量を求め、実際の系に即した解析を行ない、磁氣的相互作用を明らかにした。

集積型金属錯体 $\{A^+[M(II)Cr(III)(ox)_3]\}_n$  ( $A^+=N(r-C_4H_9)_4^+$  または  $P(C_6H_5)_4^+$ 、 $M(II)=2$  価の金属イオン、 $ox=2$  価のオキサラートイオン) は、わが国で合成された新規分子磁性体として大きな注目を集めたが、粉末結晶しか得られなかったので詳しい結晶構造解析ができなかった。そこで熱容量の温度依存性から磁気格子次元を決定することを考え、極低温における精密な熱容量測定を行った。理論的に可能な2次元と3次元の格子について、磁気熱容量の高温展開式を導出し、パーデ近似を導入して理論式の信頼度を高めた。その結果、実測の磁気熱容量が2次元格子モデルで見事に再現されることを明らかにした。さらに興味深い結果として、本錯体のように最隣接の磁気イオンが3個しか存在しない場合には、たとえ3次元格子を形成しても、スピンの揺らぎに関する近距離秩序が大幅に発達し、長距離秩序が消滅した磁気相転移温度より高温側で大きな熱容量を示すことを明らかにした。また、スピン波の計算により、 $Fe(II)$ の零磁場分裂の存在や面間の磁氣的相互作用についての情報を得た。

ニッケルの2核錯体 $[Ni_2Cl_2(en)_4]Cl_2$  及び $[Ni_2(NCS)_2(en)_4]I_2$  は、これまで多核錯体では磁性イオンのまわりをエチレンジアミン他、非常に大きな反磁性配位子が覆っているので、錯体内のスピンの相互作用を考えるだけで十分だとされてきた(いわゆる0次元系)が、錯体間の相互作用が報告された初めての化合物である。そこで錯体間の磁氣的相互作用を明らかにする目的で、熱容量測定を行なって磁気熱容量を求めた。磁気熱容量の解析により、 $[Ni_2Cl_2(en)_4]Cl_2$  は錯体間の相互作用が2次元のイジングモデルが当てはまる系であることが判明した。 $[Ni_2(NCS)_2(en)_4]I_2$  についても同様な扱いが可能であることが示唆された。上記の集積型金属錯体も多核錯体の一種であるが、その集積型金属錯体は分子が無限に広がったネットワークを持つ系、ニッケルの2核錯体は0次元系として孤立している系という具合に両者は好対照である。

五配位錯体 $[Cu(L-isoleu)_2(H_2O)]$ は、水素結合のネットワークが2次的に広がり、面間は大きなアミノ酸の疎水基が占めて広く開いたような結晶構造であり、面内は強磁性で面間は反強磁性の相互作用がある化合物である。磁氣的相互作用を明らかにする目的で熱容量測定を行ない、その結果を高温展開法によって解析した結果、1次元性が強い

ことがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

分子磁性体では、磁氣的相互作用が化学結合を通じた結合経路形式や分子軌道を介した分子間の空間経路形式で起こるので、相互作用に異方性を生じ、1次元や2次元などの低次元性が現れる。磁氣的性質を理解する上で磁気格子次元の決定は重要な意味を有する。集積型金属錯体 $\{A^+[M(II)Cr(III)(ox)_3]\}_\infty$  ( $A^+=1$  価の陽イオン、 $M(II)=2$  価の金属イオン、 $ox=2$  価のオキサレートイオン)は、わが国で合成された新規分子磁性体として大きな注目を集めたが、粉末結晶しか得られなかったので詳しい結晶構造解析ができなかった。橋口君は熱容量の温度依存性から磁気格子次元を決定することを考え、極低温における精密な熱容量測定を行った。理論的に可能な2次元と3次元の格子について、磁気熱容量の高温展開式を導出し、パーデ近似を導入して理論式の信頼度を高めた。その結果、実測の磁気熱容量が2次元格子モデルで見事に再現されることを明らかにした。さらに興味深い結果として、本錯体のように最隣接の磁気イオンが3個しか存在しない場合には、たとえ3次元格子を形成しても、スピンの揺らぎに関する近距離秩序が大幅に発達し、長距離秩序が消滅した磁気相転移温度より高温側で大きな熱容量を示すことを明らかにした。本論文ではこれ以外に、ニッケルの2核錯体および銅単核錯体の熱容量測定を行い、磁気秩序相転移のメカニズムを、高温展開法で明らかにしている。これらの研究は、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。