



Title	[Cu (NH ₃) ₄] ²⁺ 錯体における超々微細相互作用
Author(s)	岩出, 秀平
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33444
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について 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)	岩 出 秀 平
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 7 9 2 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体における超々微細相互作用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 伊 達 宗 行
	(副査) 教 授 櫛 田 孝 司 教 授 邑 瀬 和 生 教 授 大 塚 顯 三
	助教授 本 河 光 博

論 文 内 容 の 要 旨

低次元反強磁性体の一つである CTS ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) が、2 次元反強磁性体であることを確かめるため $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体における Cu^{2+} イオンの不対電子スピンと Cu の核スピン間の超微細相互作用、および Cu^{2+} イオンの不対電子スピンと N の核スピン間の超々微細相互作用を ESR を用いて解析した。

実験試料として、反磁性体である $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 結晶中の Pd 原子の一部 (約 1 ppm) を Cu 原子と置換した結晶を用いた。

実験試料中の Cu 濃度が希薄であったため、ESR 実験において、 10^6 個程度のスピン数まで測定できる ESR データ積算システムを開発した。このシステムは、高感度 (10^6 個程度のスピンまで測定可能) ESR 測定装置とミニコンピュータから構成され、ESR データは ESR 測定装置からオンラインでミニコンピュータ内に転送されミニコンピュータ内で積算された。

ESR 実験では一つの実験条件に対し 200 回の積算を行ない $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体における Cu^{2+} の不対電子スピンの超微細構造および超々微細構造のスペクトルを観測した。

これらのスペクトルを解析した結果、 Cu^{2+} イオンの不対電子が、まわりの 4 つの N の 2p 軌道に存在する確率は、約 14% であることが判明した。

この結果は、CTS が 2 次元反強磁性体である可能性を強く指摘している。

論文の審査結果の要旨

銅(Cu^{2+})塩の磁性については既に数多くの研究があり、かなり良く知られている。しかし $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ すなわちアミン錯体についてはまだ不明のものがかなりある。この中で最も良く調べられているのが $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CTS)であって、特にこの物質が低次元磁性体と見られるいくつかの磁気異常を示す事から約20年以前より色々の角度から研究が行われて来た。しかしその一次元性が疑われ、二次元性が高い可能性を持つに至ってその決定的要素の一つである不対電子の二次元的つながりを示す実験が要請されるようになってきた。

岩出君はこの錯イオンのN-原子上における不対電子密度を求める事によって $(\text{NH}_3)_4$ 面に不対電子がどの程度存在するかを知る事を試みた。これは Cu^{2+} のgの異方性、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ における交換相互作用、等を考えるとこの物質での直接測定が極めて困難で、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が非磁性結晶中に存在する状態で測定せねばならない事を意味する。

岩出君は先づ適当な母結晶を根気よく探し、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ がごくわずかの $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンを含み得る事を見出した。しかしその含有量はppm程度で、いわゆる ENDOR 法も応用出来ず、ESRの多重積算法でかろうじて見出し得るものであった。そこで彼は 10^8 スピンまで検出出来る ESR 装置を Varian—Melcom-70の合成で作し、N-原子の詳細な Superhyperfine 構造を見出す事に成功した。この結果 N-原子上に約14%の Cu^{2+} 不対電子スピンが存在している事を見出し、CTSの二次元性確立に大きく貢献した。これらの成果は理学博士の学位論文として充分の迫力ある内容をもつものと判断される。