

Title	塩基性カルボン酸銅(II)と関連塩基性銅(II)塩の合成と磁性
Author(s)	森, 和亮
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35096">https://hdl.handle.net/11094/35096</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

氏名・(本籍)	もり 森	わ 和	すけ 亮
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 9 3 8	号
学位授与の日付	昭和 60 年 6 月 24 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	塩基性カルボン酸銅(II)と関連塩基性銅(II)塩の合成と磁性		
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭		
	(副査) 教授 菅 宏	教授 木下 達彦	教授 小川 和英

### 論 文 内 容 の 要 旨

塩基性酢酸銅(II)を 4 種類、塩基性プロピオン酸銅(II)を 4 種類、塩基性ギ酸銅(II)を 3 種類、その他各種関連化合物を合成した。また、天然の Atacamite と粉末 X 線パターンが一致した塩基性塩化銅(II)を合成した。

X 線解析、広幅 NMR スペクトル、磁化率の温度変化を測定して、これらの化合物の結晶構造、磁気構造を解明した。

塩基性酢酸銅(II)と塩基性プロピオン酸銅(II)は三核、四核クラスターの磁性、あるいは強磁性的相互作用を示すなど、正塩のカルボン酸銅(II)とは違って珍しい磁気相互作用を示すことを見つけた。

塩基性ギ酸銅(II)の一つ、 $\text{Cu}(\text{HCOO})(\text{OH})$  の結晶は単斜晶系で、空間群  $P 2_1$  に属し、格子定数は  $a = 7.316$ ,  $b = 5.958$ ,  $c = 3.279 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.83^\circ$ ,  $Z = 2$  である。銅(II)イオン間の相互作用としては極めて大きな強磁性的相互作用 ( $J/k = +110\text{K}$ ) が一次元鎖内にあることを発見した。

$\text{Cu}_3(\text{HCOO})_2(\text{OH})_4$  の結晶学的データは次のとおりである。空間群は  $P 2_1/c$ , 格子定数はそれぞれ、 $a = 7.1$ ,  $b = 9.2$ ,  $c = 5.8 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105^\circ$ , また  $Z = 2$  である。銅(II)イオン間に反強磁性的相互作用 ( $J/k = -40\text{K}$ ) があり、Cu の配列は、直線形三量体の磁性で特徴づけられることを見つけた。

$\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH})_3$  の結晶系、空間群、格子定数は、それぞれ、単斜晶系、 $P 2_1$ ,  $a = 6.924$ ,  $b = 6.051$ ,  $c = 5.679 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.80^\circ$ , また  $Z = 2$  である。この化合物では強磁性的相互作用のほうが反強磁性的相互作用よりも優勢 ( $\theta = +10.2\text{K}$ ) である。反強磁性体へは  $5.3\text{K}$  で転移する。 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}(\text{OH})_3$  は  $\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH})_3$  と基本的に同じ構造であり、ともによく似た磁性を示す。反強磁性体への転移温度は、それぞれ、 $10.5$ ,  $9.2$ ,  $16.0\text{K}$  である。

今回合成した "Atacamite"  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  が天然の Atacamite の磁性とは異なり、スピングラス的

挙動を示すことを見つけた。低温（約 7 K 以下）では、零磁場冷却の場合と磁場中冷却の場合とで磁化率の温度変化の様子が全く違う。零磁場冷却のときは磁化率—温度曲線に鋭いピーク（5.3 K）が現われる。この温度以下では磁場を長時間かけると、しだいに磁化（M）が増大する。この磁化の増分（ $\Delta M$ ）の時間（t）に対する変化は  $\Delta M/M = C + S \log t$ （C, S は定数）で表されることを見つけた。この温度領域での熱容量の測定結果は、スピンのガラス状態で凍結されていることと合致する。

### 論文の審査結果の要旨

森和亮君の論文は多数の塩基性ギ酸銅(II)、酢酸銅(II)、ハロゲン化銅(II)を合成し、主として低温領域における磁化率、X線回折、熱容量の測定を行い、銅(II)イオン間の超交換相互作用を研究したものである。水酸イオンが銅(II)イオン同士の磁氣的相互作用を媒介する架橋原子として働らく場合にはカルボン酸の架橋を経由する超交換経路との間で競合がおこるが、森君は磁化率の温度変化の測定結果から、個々の場合について交換積分の符号と大きさを決定し、優先的な相互作用経路を確定した。特にギ酸塩  $\text{Cu}(\text{HCOO})(\text{OH})$  についてはX線回折法によって結晶構造を決定し、結晶のb軸方向にのびる鎖構造に沿って非常に強い強磁性的相互作用があること、その機構としてはO—C—O鎖における $\sigma$ オービタルを通るスピン・スピン相互作用が支配的であることを明らかにした。この研究結果は他の多くの類似銅塩における多様な磁性を理解するために有用な基本的考え方を提供するものである。また他の一例として  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  結晶においては、均一系であるにも拘らず、従来ランダム系において見られて来たスピングラスと極めて似た緩和効果が存在することを見出し、冷却方法に依存して異なる磁性を示す現象がスピン・ガラスの生成を仮定すれば説明できることを示した。これは新種のスピングラスの可能性を示唆するものである。

以上述べたように、森君の論文は、塩基性銅(II)塩の磁性と銅イオン間交換相互作用について、新奇化合物についての研究を含め、新しい価値ある進歩をもたらしたものであって、理学博士の学位論文として十分の価値があるものと認める。