The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	亜セレン酸銅(Ⅱ)化合物の磁性と構造
Author(s)	浅井, 彪
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/45
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【6】

氏名・(本籍)	浅(あさ)　井(い)　彪(たけし)
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　2382　号
学位授与の日付	昭和46年9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	**亜セレン酸銅(II)化合物の磁性と構造**
論文審査委員	(主査) 教授　桐山　良一 (副査) 教授　関　集三　　教授　新村　陽一

論文内容の要旨

銅(II)塩の化学結合、三方錐型イオンの化学結合の特異性を研究する目的で、亜セレン酸銅(II)化合物を取上げ、主に帯磁率、反射スペクトルの立場から研究を行なった。

(1) $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$は斜方結晶系$P2_12_12_1$に属する青色結晶で、格子定数は$a=6.664$、$b=9.156$ $c=7.369A^\circ$、$z=4$ である。結晶構造はすでに G. Gottowにより報告されているが、精確な結合距離、結合角を知るために、3次元精密解析を行なった。用いた反射強度は2300個、最終のR値は6.8%である。構造原理は Gattowの結果と変りはないが、構成単位のCuO_5正方錐と$SeO_3^=$三方錐は歪が少いことが判明した。平均の結合距離、結合角は、Cu−O＝1.96_0A°(basal)、2.32_3A°(axial)、∢O−Cu−O＝$89._7{}^\circ$(basal plane)、$94._1{}^\circ$(vertical plane); Se−O＝1.70_6A°、∢O−Se−O＝$99._7{}^\circ$ である。

赤外吸収スペクトルは、重水和物のスペクトルと比較して、ν_{OH}(3490, 3175, 2885cm^{-1})、δ_{HOH}(1650, 1548cm^{-1})、ν_{H_2O}(rockig)(927cm^{-1}) を帰属することができた。

電子スペクトルには～14kcm^{-1}にd −d 遷移吸収帯が見られる。この吸収帯を各成分に分離し、C_{4v}対称場で近似して帰属を行なった。d 軌道のエネルギーは $d_{x^2-y^2}>d_{xy}>d_{z^2}>d_{xy,yz}$ の順となり、パラメーターとして$10Dq=9.7_5$、$Ds=2.6_4$、$Dt=0.5_4$kcm^{-1} を得た。

帯磁率はliq. N_2～室温で Curie-Weiss 則に従う($\theta=-91._3{}^\circ$K、$\mu_{eff}=1.99\mu_B$)、さらに低温で低次元格子に基く帯磁率の極大が～40°K(Tmax) に見られ、30°K 付近から帯磁率は急激に増加して$26._4{}^\circ$K (T_N)にピークを示し、以後帯磁率は減少してピーク値の約60%の値で一定となる。このピークは低次元格子から3次元的な反強磁性体への相転移によるものと考えられる。TmaxとT_N の値が大きいことから、銅(II)イオン間の磁気相互作用は$SeO_3^=$ のπ軌道を介する超交換相互作用であり、$SeO_3^=$ の特異性が反映した結果であると考えられる。TmaxとT$_N$ が近いことは、相互作用に与か

る結合の結合距離や結合角にほとんど差がないことと対応する。

この物質を140°Cで加熱すると、緑色相が得られる。この相の粉末X線回折図形や赤外吸収スペクトルには変化が見られないが、反射スペクトルには新しい電荷移動吸収帯が認められる。しかしこの吸収帯は水蒸気圧の作用により消滅し、再び青色を呈する。

(2) γ－$CuSeO_3$ は$_{aq}$－$CuSO_4$ と$_{aq}$－Na_2SeO_3 を140～160℃で水熱処理して得られる緑色板状晶である。無水物の既知の相であるα相、β相とは一致せず、新しい結晶相である。この結晶は三斜晶系P1またはP$\bar{1}$に属し、$a=8.572$、$b=10.60$、$c=4.725A^{\circ}$、$\alpha=91°26'$、$\beta=91°37'$、$\gamma=66°42'$、$z=6$である。帯磁率は室温以下で Curie-Weiss 則に従わず、$14._5$°K に極大を示す。1次元 model 、クラスター model で説明できるか否かを調べるため、2量体、3量体、6量体の帯磁率を計算した。この結果を実測値と比較したが、いずれの model も実測値を説明し得なかった。したがって、γ－$CuSeO_3$ は2次元磁性体であろう。

(3) $CuSeO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$は$_{aq}CuSO_4$と$_{aq}$.$Na_2SeO_3$ を140℃で水熱処理して得られた、緑色の結晶で単斜晶系$P2_1/c$に属し、格子定数は$a=8.28_7$、$b=7.41_0$、$c=10.48_2A^{\circ}$、$\beta=110°18'$、$z=8$ である。帯磁率(lig. N_2－室温) は Curie-Weiss 則に従い、$\theta=-21._0$°K、$\mu_{egg}=1.94\mu_B$である。また、関連物質として取上げた$Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$も、その帯磁率(lig. N_2－室温) は Curie-Weiss 則に従い、$\theta=-4._6$°K、$\mu_{eff}=1.99\mu_B$である。

(4) $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ 及びγ－$CuSeO_3$ の磁性については、liq. N_2温度以上の帯磁率の測定だけでは結論が得られなかった。そこで測定の温度範囲を拡げるために、liq. He 温度まで測定可能な装置を作製した。Faraday 法を採用し、それに適した shaped pole cap を設計した。用いた Cahn 電気天秤の感度を十分にいかして高感度の測定ができるように、特に静電気の影響や水蒸気、O_2ガス等の吸脱着による測定の妨害を避けるように努めた。その結果、初期の目的を達成しうる装置を組立てることができた。

論文の審査結果の要旨

「亜セレン酸銅(II)化合物の磁性と構造」と題する浅井彪君の論文は三部の内容からなる。第一部は亜セレン酸銅(II)二水和物$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$の結晶構造と液体窒素温度以上の磁性および反射可視スペクトル、赤外スペクトルの関係を論じたものである。この中で二つの結晶構造を三次元精密再解析を行い、銅塩の構造と結合の関係を明らかにする最も重要な銅(II)原子の配位多面体がほぼ正方錐であること、亜セレン酸イオンの三方錐が正三方錐に極めて近いことを知った。ついで赤外吸収をしらべ、特に重水和物との対比から水分子に帰因する吸収をプロトン磁気共鳴の実験結果と相俟って結晶水分子の赤外吸収の帰属を試みた。電子スペクトルは正方錐配位近似でd－d 遷移吸収帯が複数の成分からなるものとして計算を行いエネルギー分裂の順序を決定した。液体窒素温度から上での帯磁率の温度変化から Weiss 定数が－91.3°K、有効磁気モーメント1.99μ_Bを得た。第二部は無水亜セレン酸銅

(II)に関するもので、水熱処理によりこれまでに記載のない$CuSeO_3$の組成の結果を得たのでこれをγ－$CuSeO_3$ と命名してこの性質を調べた。単結晶を用いX線回折で格子定数を求め、三斜結晶系であることを確認した。液体窒素温度上の帯磁率は約110°K以下で Curie-Weiss 則からはずれることが見出ちれた。そのため一次元鎖および多量体モデルについてスピン準位のエネルギーを求めて帯磁率を計算し、この温度範囲では三量体モデルで実験値を再現し得ることを示した。しかし、液体窒素温度以上では磁性の本質を解明し難いので液体ヘリウム温度にまで測定範囲を拡張することを試みた。

第三部は液体ヘリウム温度まで帯磁率の測定ができるように既設の装置の改作の設計、製作、調整と、その結果の新事実の発見を記したものである。γ－$CuSeO_3$ は14.5°Kで帯磁率のピークを示す、この結果は前記三量体モデルが不適当であることになり、残った可能性は二次元磁性体のみであることがわかった。$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ の帯磁率の温度変化は約40°Kで幅広い極大が見られ、この他、より低い温度の30°K付近から下に帯磁率の急激な変化が見られ26.4°Kで鋭いピークを示したあと、それより下ではほぼ一定値をとる。約40°Kの極大は低次元相互作用に基づくものであるが、一次元モデルとしてとりあげられる水分子を媒介とするものとすると温度が高すぎるので SeO_3^{2-} イオンを介する磁気相互作用によると想定され、この低次元格子が三次元格子への磁気相転移が26.4°K のピークに対応すると想定された。

以上、これまで構造と磁性について全く調べられていなかった物質について両者の関係を精しく実験はよって調べ、新しい事実を見出した点、その業績は高く評価されるべきものである。よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値があると判定される。