

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45">https://hdl.handle.net/11094/45</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 亜セレン酸銅(II)化合物の磁性と構造

浅井 彪

# 目 次

## I章 亜セレン酸銅(II)ニ水和物ならびに関連物質の磁性

§ 1	序論	1
§ 2	実験法	
2.1	試料の同定	10
2.2	赤外吸収スペクトル	10
2.3	電子スペクトル	11
2.4	帯磁率	11
2.5	計算	11
§ 3	亜セレン酸銅(II)ニ水和物 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
3.1	合成	13
3.2	結晶構造	13
3.3	赤外吸収スペクトル	16
3.4	電子スペクトル	23
3.5	帯磁率	35
3.6	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase II	47
§ 4	二、三の関連物質	
4.1	$\gamma$ -亜セレン酸銅(II) $\gamma\text{-CuSeO}_3$	52
4.1.1	合成および同定	
4.1.2	赤外吸収スペクトル	
4.1.3	結晶学的データ	
4.1.4	帯磁率	
4.2	亜セレン酸銅(II) $\cdot 1/3$ 水和物 $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	
4.2.1	合成および同定	79
4.2.2	赤外吸収スペクトル	

4.2.3	結晶学的データ	
4.2.4	帯磁率	
4.3	Cherrenul 塩, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	88
II章 lig. He - lig. $\text{N}_2$ 温度用磁気天秤		
§ 5	装置の設計	92
§ 6	帯磁率の測定	100
6.1	$\gamma\text{-CuSeO}_3$	
6.2	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
III章 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の精密構造解析		
7.1	反射強度の測定	106
7.2	精密化	107
7.3	考察	110
§ 8	まとめ	121
Appendices		
1.	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粉末NMRスペクトル	124
2.	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の電気伝導度	127
3.	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の示差熱解析	128
謝辞		133
References		134

# I. 亜セレン酸銅(II) = 水和物ならびに関連物質の磁性.

## § 1. 序論.

鉄族(3d遷移元素)イオンにおける配位は、八面体配位、四面体及び平面4配位の例が多く知られている。八面体配位を示す多くの化合物では正八面体の近似が行われ、歪を考慮する場合にも僅かな軸対称性を考慮するだけで、その吸収スペクトル、ESR、帯磁率などを説明することができた。Cu(II)イオンは(3d)<sup>9</sup>電子配置をとり、1つのholeとして取扱うことができる。この点から、Cu(II)イオンの配位と物性との関連は比較的容易に取扱えるように思われる。しかしCu(II)化合物の結晶構造解析の結果、正八面体配位の例がほとんど皆無に近い状態であり、他の鉄族イオンの化合物に較べてその歪は大きい。この歪が3d電子軌道のエネルギーに及ぼす影響も、他の鉄族イオンに較べて大きいことが知られている。

OrgelとDunitz<sup>(1), (2), (3)</sup>は、この結果をJahn-Teller効果<sup>(4), (5)</sup>によって説明した。O<sub>h</sub>対称場におけるCu(II)イオンの基底状態は軌道の縮退した<sup>2</sup>Eであり、安定な状態ではない。したがって、<sup>2</sup>E状態の軌道の縮退が解けるまで配位八面体の対称性は低下する。Orgelらは静的Jahn-Teller効果の結果としてD<sub>4h</sub>軸対称性を導入することにより、Cu(II)塩に見られる正八面体配位からのずれを定性的に説明することができた。等軸結晶のMgOにdopeしたCu(II)の吸収スペクトルにも正八面体配位からのずれが認められ<sup>(6), (7)</sup> Cu(II)イオンの周囲にはJahn-Teller効果による局所的な歪が

あるとされている。正八面体配位をとる珍しい例として  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ <sup>8)</sup> が知られているが、いずれも動的 Jahn-Teller 効果が作用していると解釈されている。<sup>9)-13)</sup>

一方 Cu(II) 化合物に見られる配位多面体の歪み、Jahn-Teller 効果だけで説明することに対していくつかの難点と存在する。Öpik, Pryce<sup>14)</sup> 及び Liehr, Ballhausen<sup>15)</sup> は理論計算を行い、 $D_{4h}$  軸対称性の歪みを生ずる場合には押しつぶした八面体配位が安定になるという結論を得た。しかし実際に見られる配位は引きのばした八面体配位が圧倒的であり、押しつぶした八面体配位の例としては、 $\text{K}_2\text{CuF}_4$ <sup>16)</sup> と  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>17)</sup> しか知られていない。また  $\text{CuX}_4\text{Y}_2$  錯体や  $\text{CuX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$  錯体などでは、配位子が正八面体の頂上に位置している場合でもその対称性は  $D_{4h}$ ,  $C_{2v}$  あるいはそれ以下に低下しており、Krammers の縮退を除けば基底状態の縮退は一般に解けている。したがってこの系には Jahn-Teller 効果が作用しないのに、その配位はやはり引きのばした八面体配位を示す。また Jahn-Teller イオンではない場合にも正八面体からのずれはよく見られる。Smith<sup>18)</sup> は銅(II) イオンと配位子の電子軌道間の重なり積分を計算し、i) 正八面体配位からのずれは配位子場エネルギーの立場から説明できること、及び ii) 引きのばした八面体配位が一般的であり、押しつぶされた八面体配位はできにくく、その歪も小さいことを示した。

$\text{SeO}_3^{2-}$  イオンは三方錐型イオンである。三方錐型酸素酸イオンとしては、この他に同じ VIb 族の  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$  があり、VIIb 族にも  $\text{ClO}_3^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^{2-}$  イオンが知られている。VIIb 族の  $\text{XO}_3^{2-}$  化合

物に就ては多くの結晶構造が解析され、相互の比較と行なわれている。<sup>19)</sup> 赤外吸収スペクトル<sup>20), 21)</sup>, Mössbauer スペクトル<sup>22), 23)</sup>, NMR 及びPQRスペクトル<sup>24)-27)</sup>などの研究も行はわれている。これと較べると $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ の間の関係はあまり調べられていない。結晶構造<sup>28)-42)</sup>の知られているものはVIb族の $\text{XO}_3^-$ 化合物に較べれば少なく、物性も赤外吸収スペクトルを除けばあまり測定されていない。<sup>43)-45)</sup>。しかもS, Se, Teはカルコゲン元素と総称され、お互いに類似した面がある一方、かなりの差を示す面もある。 $\text{XO}_3^{2-}$ イオンも後者の場合であり、 $\text{SO}_3^{2-}$ は還元性が強く、Cu(II)化合物には必ずCu(I)が混入する。これに対し $\text{SeO}_3^{2-}$ の還元力は弱く、熱濃硝酸によつても $\text{SeO}_4^{2-}$ に酸化されることはない。むしろ還元して単体のセレンを遊離する。水溶液中では3者の中で最も安定であり、酸性・アルカリ性のいずれでも安定に存在する。 $\text{TeO}_3^{2-}$ は酸化されて $\text{TeO}_6^{4-}$ になり、水溶液中ではアルカリ性の下でのみ安定である。

これらの事柄から、 $\text{CuSeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系は非常に興味ある化合物系と言えらる。この化合物系に属する化合物としては、既に $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-CuSeO}_3$  及び  $\beta\text{-CuSeO}_3$  が知られており<sup>46), 47), 48)</sup>, 今回新たに $\gamma\text{-CuSeO}_3$ が合成された。これと他の二価鉄族イオン, Mn(II), Co(II), Ni(II) 及び Zn(II), の亜セレン酸化合物と比較すると、まず二水和物ではMn(II)塩がCu(II)塩とは別の構造をしてゐる。Co(II), Ni(II), Zn(II)塩は互いに同形であり、その結晶構造<sup>36)</sup>はMn(II), Cu(II)塩のいずれとも異なる<sup>48), 49)</sup>。Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)には一水和物が存在し<sup>48), 50), 51)</sup>, 互いに同形であると思われすが、Cu(II)では確實は相として一水和物

は得られていない<sup>52)</sup>。水和物の加熱分解によりいずれのイオンも無水物を生成し<sup>48), 50)</sup>, Debye 写真を比較して互いに同形であると言われている。しかし Cu(II)にはα相のほかに, 水熱合成によりβ相<sup>48)</sup>及びγ相が得られている。Zn(II)にもβ相があり<sup>50)</sup>, β-CuSeO<sub>3</sub>と同形である<sup>40)</sup>。これらの比較から, Cu(II)塩の化学結合は他の2価鉄族イオンの化合物とかなり異なっているものと推定される。

結晶構造は CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>35)</sup>, ZnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>36)</sup>, 及びβ-CuSeO<sub>3</sub><sup>40)</sup>に就て知られている。ZnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>Oでは ZnO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>八面体が稜を共有して二量体, Zn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, を形成し, これが SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>三方錐で結合されて三次元構造をとる。これに対して CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>Oでは, CuO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 正方錐と SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 三方錐があり, 多面体は全て頂点共有により三次元網目構造をとる。一方β-CuSeO<sub>3</sub>は CuO<sub>5</sub> 三方両錐と SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 三方錐とから構成されている。この CuO<sub>5</sub> 三方両錐は一稜を共有して二量体を作り, この二量体が頂点共有により三次元構造をとっている。同じ5配位でありながら, 一方は正方錐, 他方は三方両錐と異なる配位多面体となり, 多面体の連なり方にも大きな差を生じていることは, 大変興味深い。この差の原因の一つとして, 結晶水の有無により, Cu(II)イオン当たりの酸素原子の数が異なることが考えられる。この差のために, 2つの化合物で Cu(II)の化学結合にも差を生じている筈であり, その色に差があることから推定できるように, 物性にも差を生じる可能性もある。したがって配位水の役割に関する知見を得ることも期待できよう。

鉄族イオンは従来八面体の配位, 四面体及び平面4配位の例が多く知られていた。近年になって5配位の化合物も知られるように



なり<sup>53)</sup>, 3d 電子のエネルギー準位や帯磁率の計算<sup>54)-65)</sup>も行なわれ  
 ている。銅(II)塩にも5配位の化合物が知られており,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、  
 $[\text{CuCl}_5]^{4-}$ <sup>66)</sup>,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ <sup>67)</sup>などは三方両錐配位,  $\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$ <sup>68)</sup>,  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ <sup>69)</sup>, ビス-(アセチルアセトナト)-4-アミノピリジン  
 銅(II)<sup>70)</sup>などは正方錐配位である。Cr(III)などの鉄族イオンの5  
 配位錯体は三方両錐のものが多く, 上記の計算とほとんどがこの配  
 位に対して行なわれているのに対して, Cu(II)イオンでは正方錐配  
 位の方が多く, 理論的取扱いはまだ十分に行なわれていない。また  
 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>71)</sup>,  $\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 (X=S, Se)<sup>72)</sup>に見られる正方錐5配位の場合, 底面に関して頂角  
 と反対側に, 距離は長いけれどももう1つの配位子が近接している。  
 したがってここに見られる5配位は, 八面体が一軸方向に引きのば  
 されて6配位から平面4配位に移行する途中に生成した5配位とも  
 見ることができ, 7配位<sup>73)</sup>や3配位<sup>74)</sup>まで示すCu(II)の複雑な配位  
 構造を強く反映したものと考えられる。この観点から,  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   
 や  $\gamma\text{-CuSeO}_3$  中のCu(II)の配位は非常に興味がある。

中心金属と配位子の結合は, Pauling<sup>75)</sup>が原子価結合論を用い  
 て記述し, その磁気的性質を説明することができた。一方, Bethe<sup>76)</sup>  
 は配位子の作る静電場の影響でd電子準位が分裂することを理論的  
 に示し, 結晶場理論の基礎を確立した。Van Vleck<sup>77)</sup>はこの理論  
 を適用して, 鉄族イオンの3d軌道は結晶中においてその軌道角運  
 動量が凍結され, 有効磁気モーメントがスピン磁気モーメントのみ  
 に依存することを示した。結晶場理論では配位子は実電荷または実  
 双極子として取扱われ, 金属イオンと配位子との間の共有結合は考

えていない。しかし、金属イオンのd電子が配位子の軌道内に存在  
確率をもっていることが ESRなどの実験から知られ<sup>77), 79)</sup>、結晶場  
理論に代わって、分子軌道法を取入れた配位子場理論が提唱され、  
可視・紫外吸収スペクトルや帯磁率、ESRスペクトルなどの説明に  
用いられるようになった。これらの実験値を理論と比較すること  
より、金属イオンと配位子との結合の度合いを示すパラメーターを  
得ることが出来る<sup>80), 81)</sup>。

1 銅(II)塩の可視・紫外吸収スペクトルの研究は、コバルトやニッ  
ケル化合物に較べて十分に解析されていなかった。この原因は銅(II)  
塩のd-d遷移の吸収が非常に幅広く、微細構造が明瞭でないとの  
と考えられる。銅(II)イオンは八面体6配位の場合でも歪が大きく、  
そのエネルギー準位は4~5つに分裂してゐるので、吸収スペクト  
ルは3~4成分からなる。しかし各成分の重なりが著しく、個々の  
成分への分離が非常に難しい。更に、銅(II)塩の場合は僅かな歪で  
も準位の分裂が大きく、各軌道のエネルギーの大小関係が一定しな  
いため、スペクトルを各成分に分離できず、その帰属に不確  
かさが残る。したがって吸収スペクトルの測定を行なつても、理論  
と比較しうる確実なデータが得にくかった。この困難は単結晶の偏  
光スペクトルを測定することにより軽減できるが、従来この測定例  
は多くない<sup>82)</sup>。最近 Hathaway らはアミン錯体<sup>83)-89)</sup>、オキシ錯体  
<sup>90)-97)</sup> に就て偏光スペクトルと ESR の測定を行ない、銅(II)錯体の  
エネルギー準位も漸く明らかになつてきた。

磁性の測定も、金属イオンと配位子との結合を知るうえで重要  
である。ESR の測定からは基底状態に関する詳細な知見が得られ、

しかも非等価な個々のイオンを区別できるので、非常に有力な研究手段の一つである。一方帯磁率の測定は全イオンの平均値しか得られないという欠点はあるけれども、励起状態の情報をも含んでいるという利点がある。しかも ESR に較べて簡単な装置でデータを得ることができる。そのために、化学結合を知る一手段として、常磁性物質に限らず、数多くの研究がなされてきた<sup>98)-101)</sup>。

鉄族イオンを含む多くの固体試料は常磁性であるが、常磁性イオン間に磁気相互作用があって磁気異常を示すものが知られている。磁氣的相互作用には双極子相互作用と超交換相互作用があるが、前者は非常に弱いものであり、大抵の物質では超交換相互作用が主役をはたしていると解釈されている。この超交換相互作用の内容<sup>102)~103)</sup>は必ずしも十分に解明されたとは言えないが、一般に、金属の不対電子スピンの配位子の軌道に流れ込み、このスピンの隣の金属イオンのスピンの双極子相互作用をすると考えられている。したがって金属イオンと配位子との結合は、この相互作用の強さや異方性として反映される。

超交換相互作用を考える際に、常磁性イオンの電子配置と軌道の対称性を同時に考慮すれば、相互作用が強磁性的であるか、それとも反強磁性的になるかを予測することができる<sup>104), 105)</sup>。この方法を NaCl 型、ハロフスカイト型、スピネル型構造の酸化物やフッ化物に適用され、その磁性を定性的にうまく説明することができた。しかしこの方法で全てが説明できるわけではなく、予測とは逆の磁性を示す物質もある。酸素酸塩に対しては、このような model は提唱されていない。O<sup>2-</sup> や F<sup>-</sup> のように単原子から成る陰イオンの場

合には全ての p 軌道が考察の対称となり得たが、酸素酸イオンの場合には酸素と中心原子との間にすでに結合があるため、相互作用に関与し得る軌道は顕著な方向性を持つ筈であり、相互作用の強さは常磁性イオンへの配位の方に大きく影響されるものと考えられる。SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> のような三方錐型イオンでは、各イオンによって相互作用に最適な方向が異なる可能性もある。酢酸銅(II)一水和物<sup>(106)-(111)</sup> のように詳細な研究が行なわれた例もあるが、現状は構造と磁性との間の関連を模索している段階であり、精しい構造解析と確実な実験データの集積が必要であろう。

構造と磁性との間の関連をつけるためには、実験データを現象論的に解析することも必要になってくる。この解析には Heisenberg スピン系及び Ising スピン系の理論的取扱いを利用することができる。スピン間の磁氣的相互作用は次式のハミルトニアンで与えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ &= -2 \sum_{i>j} (J_{ij}^z S_{zi} S_{zj} + J_{ij}^x S_{xi} S_{xj} + J_{ij}^y S_{yi} S_{yj}) \quad (1.1) \end{aligned}$$

スピンの x, y, z 各成分が等しい寄与をする場合 ( $J_{ij}^z = J_{ij}^x = J_{ij}^y = J_{ij}$ ) を Heisenberg スピンと言ひ、式(1.1)は次のようになる。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \{ 2 S_{zi} S_{zj} + S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j} \} \quad (1.2)$$

一方、スピンの x, y 成分が凍結されて z 成分の寄与しかない場合 ( $J_{ij}^z = J_{ij} \neq 0, J_{ij}^x = J_{ij}^y = 0$ ) を Ising スピンと呼ぶ。式(1.3)で与えられる。

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_{zi} S_{zj} \quad (1.3)$$

この2つのスピン系は、もちろん理想的な両極端の場合に相当し、必ずしも現実の系とは一致しない。しかし理論的に取扱い易いため、磁性の研究にはよく用いられている。結晶全体に及び相互作用の場合には、帯磁率を厳密に求めることは難しく、現在厳密な解が得られているのは一次元 Ising スピン系だけである<sup>112)</sup>。Heisenberg スピン系においても、一次元格子の場合には外挿法により帯磁率は求められている<sup>113)</sup>。いずれも  $S = 1/2$  に対する解のみが得られているだけで、 $S \geq 1$  の一次元格子及び二次元・三次元格子の場合には全く解かれていないか、あるいは近似解を利用するしかない。一方数個の常磁性イオンから成るクラスターの場合には、両スピン系の全ての  $S$  に就て帯磁率を計算することが出来る。しかし既に報告されている例は、若干の例<sup>114), 115), 116)</sup>を除けば、Heisenberg スピン系の  $1/2$  スピンから成る環状n量体 ( $n = 3, 4, \dots, 11$ )<sup>113)</sup> だけである。この現状を考えると、結晶構造と磁性の間の関連を求めるための研究対象として、 $S = 1/2$  の銅(II)化合物が最も適していると言える。

## §2. 実験

### 2.1 試料の同定

合成した試料は、主として粉末X線回折法により同定した。理学電機X線回折装置がイガーフレックスを使用し、CuK $\alpha$ 線（Niフィルター使用）を用いてシンチレーションカウンターで計測し、 $2\theta = 10 - 60^\circ$ の範囲を記録した。

化学分析はCu $^{2+}$ とSeO $_3^{2+}$ を同時に含むため、精密な定量は困難である。銅とセレンの含有比だけを決める目的で、EDTAによる容量分析、オキシ法による重量分析を行なった。

結晶水の有無は、赤外吸収スペクトルにおける $\nu_{OH}$ 、 $\delta_{HOH}$ の吸収の有無により決めた。含有量は加熱減量によつては正確に決められないため、比重測定より推定した。比重は通常のピクノメーター法（媒液：イオン交換水、トルエン、*m*-キシレン）、Beckmann空気対比ピクノメーターを用いて行なった。

### 2.2 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは、日本分光赤外分光光度計DS-402Gを用いて測定した。粉末試料を用い、KBrペレット法及びヌジオール法を併用した。いずれも100°Cで乾燥した試料を室温で測定した。測定範囲は200-4000  $\text{cm}^{-1}$ であった。

重水化物の測定の場合、試料の調製および乾燥後の保存には、ガラス管中に密封することにより大気中の水蒸気との交換反応を防いだが、測定中には特別の配慮はしていない。

## 2.3 電子スペクトル

日立分光光度計 EPU-2 および EPS-3T にそれぞれ積分球アタッチメントを取付け、粉末試料の可視・紫外反射スペクトルを測定した。試料の吸収が著しい場合の稀釈剤、および標準白板には、粉末 MgO を用いた。稀釈度は試料/MgO = 4 (重量比) である。稀釈しない試料の測定結果と比較して、吸収極大の位置がずれていないことを確かめた。測定範囲は 8,250 - 47,600  $\text{cm}^{-1}$  であり、EPU-2 を用いた場合は 250  $\text{cm}^{-1}$  間隔で測定した。

## 2.4 帯磁率

Cahn 電気天秤 RG を用いて磁気天秤を組み、Faraday 法により測定した。使用磁場は 3,000 - 6,500 Oe であった。

試料位置での温度勾配を減らすために、試料の周囲に銅パイプを取付け、これにヒーターを巻いて温度制御を行なった。温度は銅コンスタンタン熱電対を用い、銅パイプの温度を測定した。銅パイプと試料位置との間の温度差は 1°C 以内であった。

標準物質には  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$  を用い、その帯磁率<sup>17)</sup> は次式により計算で求めた。

$$\chi_g = \frac{4981 \times 10^{-6}}{T(\text{K}) + 10} \quad (2.4.1)$$

反磁性の補正は Selwood<sup>18)</sup> の値を用いて行なった。Van Vleck の温度によらぬ常磁性項の補正は行なっていない。

## 2.5 計算

帯磁率のデータ整理, 理論式を用いた帯磁率の計算には, 大阪大学工学部計算センターのNEAC 2206電子計算機を使用した。クラスターの磁気相互作用にもとづくエネルギーの計算には, 大阪大学計算センターのNEAC 2200電子計算機を使用した。いずれもプログラムは新しく作製した。

結晶構造解析に伴う諸計算は, 一部 ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ) はNEAC 2206を用いたが, 三次元構造解析にはNEAC 2200を使用した。使用したプログラムは, NEAC 2206の場合は大阪大学産業科学研究所の小藤吉郎博士のプログラム (LP補正,  $F_c$ 計算, Fourier合成) を借用し, NEAC 2200の場合はDNICSに登録されているRSSFR-5', HBL5-TV, DAPHを使用した。

NMRの二次モーメントの計算には, NEAC 2206を使用した。プログラムは, 小藤吉郎博士の原子間距離計算プログラムに手を加えたものを使用した。



### § 3. 亜セレン酸銅(II)ニ水和物, $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 3.1 合成<sup>46), 47)</sup>

ag.  $\text{CuSO}_4$  をミッロフラスコに入れ, 冷却管を取付けて加熱する。沸騰し始めたら, 等モルの ag.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  または ag.  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  を加える\*。まもなく塩基性塩と思われし黄緑色沈澱が生じるが, そのまま加熱を続けていると, やがて青色の亜セレン酸銅(II)ニ水和物に変化する。更に1-2時間加熱を続けると熟成した後, 結晶を浮別・水洗し,  $100^\circ\text{C}$  で乾燥する。

極低温での帯磁率測定に用いた試料は, 上記粉末試料を熱稀硝酸に飽和させた後2-3倍量の水で希釈し, 析出した結晶を浮別・水洗して得た。精密構造解析に用いた試料もこの方法で得た。

重水和物の合成はガラス封入管を用いて行なった。封管中で  $100^\circ\text{C}$  以上に加熱すると分解反応が起こり, 褐色の化合物が混入する。この分解反応を抑えるために, 余分の  $\text{SeO}_3^{2-}$  を加えた<sup>48)</sup>。充填率は約60%で,  $120^\circ\text{C}$  で1日加熱した後取出して, 浮別・洗滌・乾燥を行なった。

合成した試料の同定は, Gallow<sup>35)</sup> の報告をもとに, 粉末X線回折法により行なった。化学分析の結果,  $\text{Cu}^{2+}$  の含有量は27.8% (計算値28.05%) であり, 比重も計算値とよく一致している。

$$d_{\text{obs}} : 3.334, 3.35^{118)} \quad \text{\AA}/\text{cm}^3$$

$$d_{\text{cal}} : 3.346$$

\* 本研究の合成に用いた試薬は,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (三和化学, 試薬1級),  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  (三和化学, 試薬1級) のほか, 全て和光純薬の試薬特級である。

#### 3.2 結晶構造.

結晶構造の詳細は7.3節で述べるので, ここでは§3.2に必要な

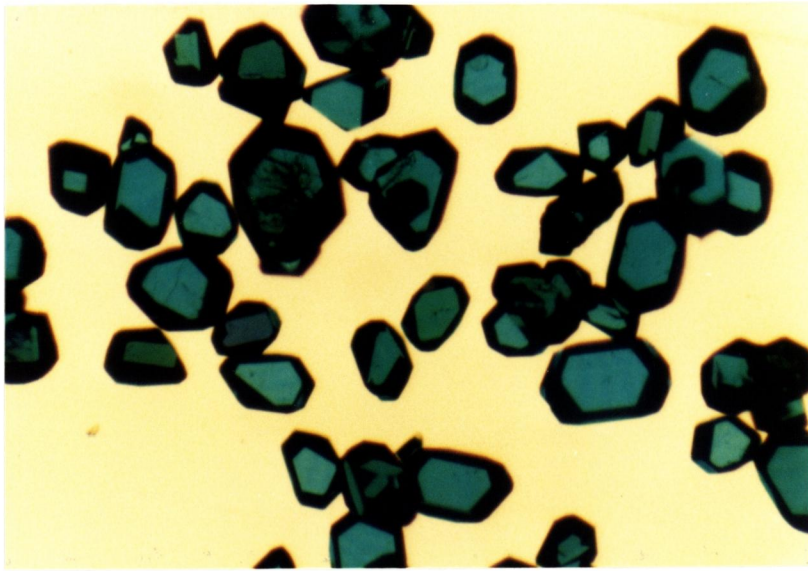


Fig. 3.1.1. The crystals of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

範囲で簡単に述べる。

結晶構造は  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンと  $\text{Cu}^{2+}$  の配位正方錐とから構成されている。 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンは比較的歪の少ない三方錐であり、平均の原子間距離は  $\text{Se}-\text{O} = 1.706 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2.607 \text{ \AA}$  であり、結合角は  $\angle \text{O}-\text{Se}-\text{O} = 99.7^\circ$  である。

$\text{Cu}^{2+}$  の配位は3つの  $\text{SeO}_3^{2-}$  に由来する3つの酸素原子と2分子の  $\text{H}_2\text{O}$  から成る正方錐型5配位である。錐の底面は3つの酸素原子と  $\text{H}_2\text{O}$  1分子とから成り、 $\pm 0.03 \text{ \AA}$  の範囲で平面にのる。 $\text{Cu}^{2+}$  はこの底面から  $0.14 \text{ \AA}$  だけ頂点の方へずれている。底面内の平均原子間距離は  $\text{Cu}-\text{O} = 1.960 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2.765 \text{ \AA}$  で、ほぼ正方形である。頂点の  $\text{H}_2\text{O}$  は底面内の  $\text{Cu}-\text{O}$  に比べて遠く ( $2.323 \text{ \AA}$ )、多くの銅(II)塩に見られる傾向と一致する。この  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{axial}}$  ベクトルは錐底面にほぼ垂直で、結合角  $\angle \text{H}_2\text{O}_{\text{axial}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{basal}}$  は平均  $94.1^\circ$  であり、 $\text{Cu}^{2+}$  の配位多面体は  $C_{4v}$  対称で近似できる。

$\text{CuO}_5$  正方錐は  $\text{SeO}_3^{2-}$  三方錐と頂点を共有して連なる。 $\text{SeO}_3^{2-}$  は3つの  $\text{Cu}^{2+}$  に配位し、それぞれ a, b, c 軸方向にジグザグ一次元鎖を形成すると共に、これらの鎖を相互に結びつけて、三次元網目構造を作っている。 $\text{SeO}_3^{2-}$  の配位による結合角  $\angle \text{Se}-\text{O}-\text{Cu}$  は3つともほぼ等しく、平均  $118.9^\circ$  である。

一方  $\text{CuO}_5$  正方錐には、底面に関して頂点と反対の側に隣の正方錐の水分子が近づいており ( $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O} = 3.117 \text{ \AA}$ )、この水分子をも配位しているとみなせば  $\text{Cu}^{2+}$  は非常に歪んだ八面体6配位となる。この八面体は頂点を共有して b 軸に平行なジグザグ鎖を形成し ( $\angle \text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cu} = 115.3^\circ$ ,  $\angle \text{H}_2\text{O}-\text{Cu}-\text{H}_2\text{O} = 170.7^\circ$ )、この鎖

は  $\text{SeO}_3^{2-}$  によって互いに結合され、三次元構造を作る。

結晶水には 2 種類あり、 $\text{H}_2\text{O}_I$  は 1 つの銅イオンに、 $\text{H}_2\text{O}_{II}$  は 2 つの銅イオンに配位する。いずれも水素結合をしていると考えられるが、O...O 距離や角度を比較して、2 つの水分子の間にはかなりの差があるものと考えられる。

### 3.3 赤外吸収スペクトル

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  の赤外吸収スペクトルを図 3.3.1 に示す。また、その振動周波数と帰属を表 3.3.1 に示す。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に就ては、既に Sathianandan et al.<sup>119)</sup> の報告があり、図 3.3.1 と良く一致している。スペクトルは 4 つの領域に大別でき、オ 1 は  $3,500 - 2,800 \text{ cm}^{-1}$  の O-H 伸縮振動  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\nu_{\text{OD}}$ ,  $2,600 - 2,000 \text{ cm}^{-1}$ )、オ 2 は  $1,700 - 1,500 \text{ cm}^{-1}$  の H-O-H 変角振動  $\delta_{\text{HOH}}$  ( $\delta_{\text{DOD}}$ ,  $1,250 - 1,100 \text{ cm}^{-1}$ )、オ 3 は  $850 - 700 \text{ cm}^{-1}$  の Se-O 伸縮振動  $\nu_{\text{SeO}}$ 、そしてオ 4 は  $600 - 500 \text{ cm}^{-1}$  の O-Se-O 変角振動  $\delta_{\text{OSeO}}$  である。

$\nu_{\text{SeO}}$  の吸収が分裂しているのは、 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンが酸素原子を介して銅(II)イオンに配位するため  $C_{3v}$  の対称性が破れているのであろう。 $\delta_{\text{OSeO}}$  は  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の値、 $403, 430 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  の  $462 \text{ cm}^{-1}$  に較べて波数が高い。Sathianandan et al. は  $436 \text{ cm}^{-1}$  の吸収を  $\delta_{\text{OSeO}}$  に帰属しているが、この吸収は他の亜セレン酸塩に見られる  $\nu_{\text{SeO}}$  と  $\delta_{\text{OSeO}}$  の強度比と比較すれば、強度が小さい。 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  $565 \text{ cm}^{-1}$  の吸収に対応する吸収を他の亜セレン酸塩の測定値から求めると、次のような波数が得られる。 $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} -$

$516, 483 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 485 \text{ cm}^{-1}$  (broad);  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 498, 472(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$ ; 亜セレン酸亜鉛 ---  $476, 456, \sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma\text{-CuSeO}_3 \text{ --- } 530, 505, 478 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 543, 520, 498(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$ 。この値から  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  $565 \text{ cm}^{-1}$  の吸収を  $\delta_{\text{OSeO}}$  に帰属することができる。  $\nu_{\text{SeO}}$  はこれらの物質でほぼ同じ値を示しているが、 $\delta_{\text{OSeO}}$  は物質によって大きく異なり、 $\text{Cu(II)}$  塩では一般に高波数側にシフトしている。

$\nu_{\text{OH}}$  ( $\nu_{\text{OD}}$ ) は3つの吸収に分裂し、最も高波数側の吸収、 $3,490$  ( $2,540$ )  $\text{cm}^{-1}$ 、は他の  $\nu_{\text{OH}}$  と比較して線幅が狭く、強いことが特徴である。この波数は  $\text{OH}$  の水素結合が弱いことを示しており、このことから acceptor の酸素原子までの距離が非常に長いか、あるいは  $\text{OH}$  が  $\text{O} \cdots \text{O}$  線上から大きくずれた方向を向いていると予想される。一方、 $3,175, 2,880$  ( $2,350, 2,100$ )  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、 $\text{OH}$  がかなり強い水素結合をしていることを示すものである。 $\delta_{\text{HOH}}$  が認められることから、化学式中の  $\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{OH}$  または  $\text{SeOH}$  の形ではなく、結晶水として存在することがわかる。この吸収が2本に分裂しているので、結晶水には2種類のものが存在すると言える。 $\nu_{\text{OH}}$  と  $\nu_{\text{OD}}$  の波数の比は表3.3.2のようになり、いずれも調和振動子を仮定した時の値、 $0.728$ 、と良く一致している。この関係は  $\delta_{\text{HOH}}$  に就ても良く成立している。

結晶構造をもとに水素原子の取得る位置を求め、かつ粉末NMRスペクトルのデータにも矛盾しない model を選んだ (Appendix 1 参照)。その結果を図3.3.2, 表3.3.3に示す。水分子には2種類あり、 $\text{H}_2\text{O}_I$  分子は2つの  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンの酸素との間に水素結合を形

成する。オ2の水分子  $H_2O_{II}$  では、1つの  $OH_{III}$  は  $SeO_3^{2-}$  の酸素との間に水素結合を形成するが、もう一つの  $OH_{IV}$  は一番近い  $O \cdots O$  から  $23.6^\circ$  ずれた方向を向いている。  $O-H \cdots O$  に3種類あり、2分子の結晶水にも差が見られることは、  $\nu_{OH}$  が3本の吸収線に、  $\delta_{HOH}$  が2本の吸収線に分裂していることに対応している。

Sathianandan et al. は、  $Se_2O_5^{2-}$  イオンの赤外吸収スペクトルに  $\nu_{SeO_{bridge}}$  ( $930\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta_{SeO_{bridge}Se}$  ( $535\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が現れることを引用して、  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$  の  $932, 570\text{ cm}^{-1}$  の吸収が  $Se-O-Cu$  結合の伸縮及び変角振動に帰属できるのではないかと述べている。しかし、  $Cu-O$  と  $Se-O$  の結合を同等の結合とは考之難いこと、更に重水和物のスペクトルには  $\sim 930\text{ cm}^{-1}$  に吸収が見られないことから、この2つの吸収を  $Se-O-Cu$  結合の振動に帰属することは適当でない。前述の如く、  $570\text{ cm}^{-1}$  の吸収は  $\delta_{OSeO}$  に帰属され、一方  $932\text{ cm}^{-1}$  の吸収は結晶水の縦ゆれ振動、  $\nu_{H_2O}(R)$ 、に帰属できる。結晶水の libration mode による吸収は、一般に数百  $\text{cm}^{-1}$  に現れる。<sup>(122)-(124)</sup>

$\nu_{H_2O}(R)$  は  $800-700\text{ cm}^{-1}$  に現れることが多く、若干の例では更に低波数側に見られるので、  $927\text{ cm}^{-1}$  の吸収を  $\nu_{H_2O}(R)$  に帰属するには波数が高いようにも思われる。しかし、i) 重水和物のスペクトルには  $927\text{ cm}^{-1}$  の吸収が見られないこと、また ii) 重水和物のスペクトルには  $659\text{ cm}^{-1}$  に新しい吸収が見られ、この吸収が軽水和物の  $927\text{ cm}^{-1}$  の吸収に対応する ( $\nu_{D_2O}/\nu_{H_2O} = 0.71$ )<sup>(123)</sup> と思われることから、この吸収は結晶水の関与した振動に基づくものであり、したがって  $927\text{ cm}^{-1}$  の吸収を  $\nu_{H_2O}(R)$  に帰属することは妥当であろう。

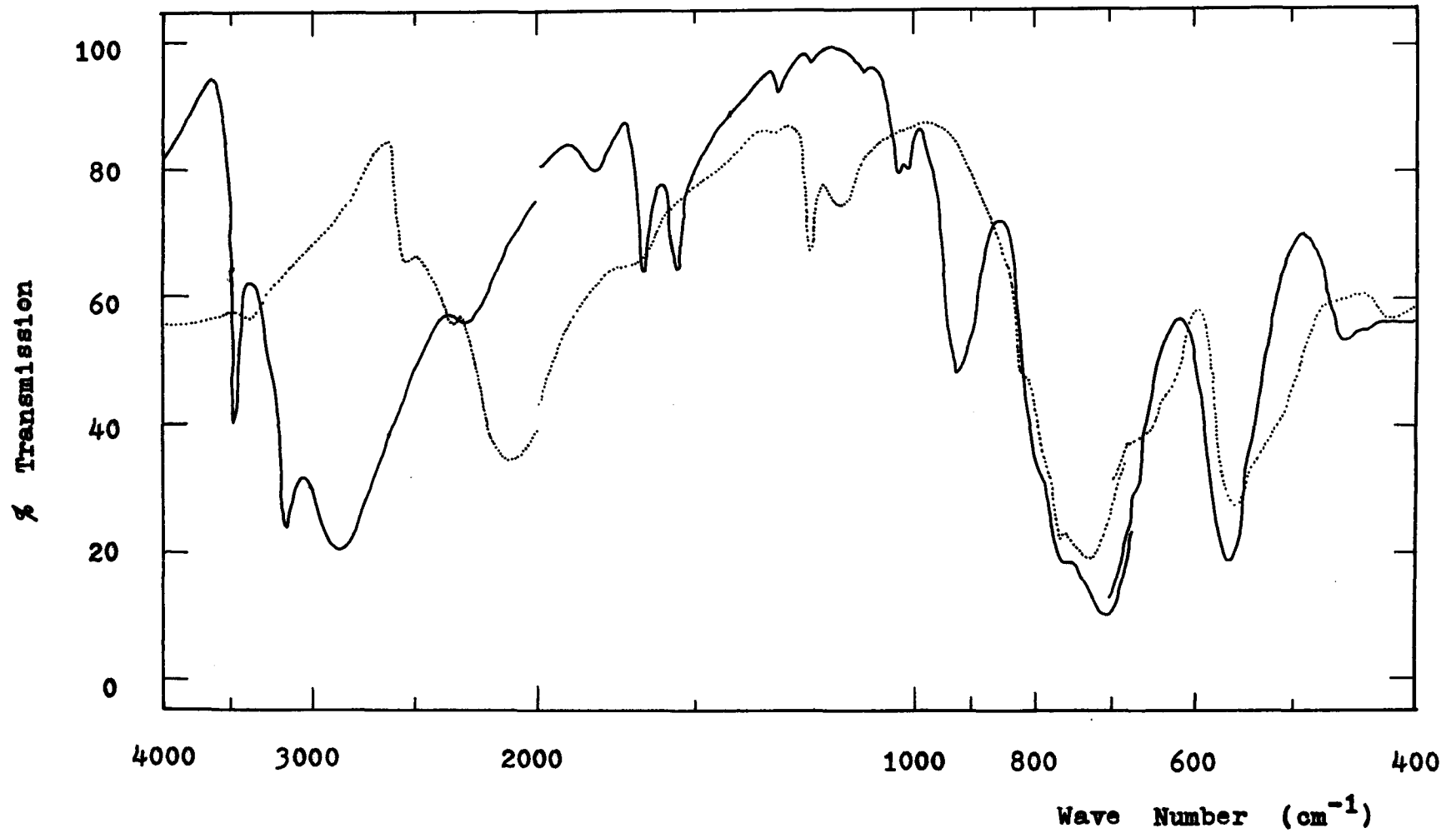


Fig. 3.3.1. Infrared spectra of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (—) and  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  (...).

Table 3.3.1. Infrared spectra of hydrate and deuterated chalcocite,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hydrate $\text{cm}^{-1}$	Deuterate $\text{cm}^{-1}$	Assignment	$\text{H}_2\text{SeO}_3$ $\text{cm}^{-1}$	
3490		$\nu_{\text{OH}}$		
3175		$\nu_{\text{OH}}$		
2880		$\nu_{\text{OH}}$	2900	$\nu_{\text{OH}}$
	2540	$\nu_{\text{OD}}$		
2280	2350	$\nu_{\text{OD}}$	2320	$\nu_{\text{OH}}$
	2100	$\nu_{\text{OD}}$		
1795				
	~1665			
1650		$\delta_{\text{HOH}}$		
1548		$\delta_{\text{HOH}}$		
	1215	$\delta_{\text{DOD}}$	1178	$\delta_{\text{SeOH}}$
	1145	$\delta_{\text{DOD}}$	1134	$\delta_{\text{SeOH}}$
1033				
1017				
927		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{R})$		
~805(?)	817(sh)	$\nu_{\text{SeO}}$	849	$\nu_{\text{SeO}}$
770	730	$\nu_{\text{SeO}}$	787	
708		$\nu_{\text{SeO}}$		
~667(sh)			675	$\nu_{\text{SeO}}$
	659	$\nu_{\text{D}_2\text{O}}(\text{R})$		
	~625(sh)		630	
565	557	$\delta_{\text{OSeO}}$		
	~513			
455	420		425	
			403	$\delta_{\text{OSeO}}$
350	352			
288	292(sh)			
	~285			



Table 3.3.2. Ratio of observed frequencies relevant to the vibrational modes of water molecules in  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$

	Vibrational Frequencies		Ratio $\nu_{\text{OD}}/\nu_{\text{OH}}$
	Hydrate $\text{cm}^{-1}$	Deuterate $\text{cm}^{-1}$	
$\nu_{\text{OH}}$	3490	2540	0.728
	3175	2350	0.740
	2880	2100	0.729
$\delta_{\text{HOH}}$	1650	1215	0.736
	1548	1145	0.740
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{R})$	927	659	0.711

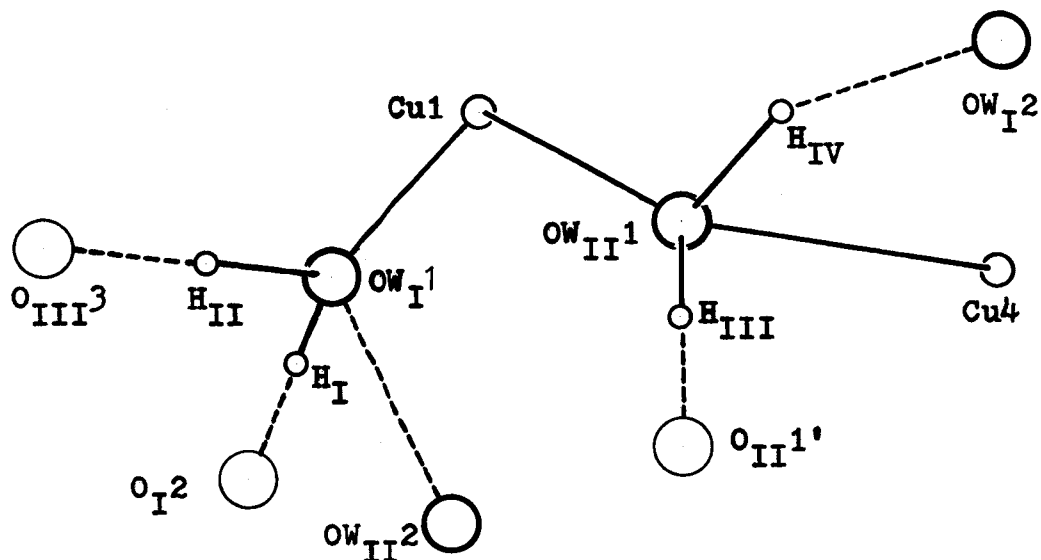


Fig. 3.3.2. Hydrogen bond model for  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table 3.3.3. Bond distances and angles concerned to hydrogen bonds in  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Around  $\text{H}_2\text{O}_{\text{I},1}$

$\text{OW}_{\text{I}} - \text{H}_{\text{I}}$	*1.02 Å	$\text{H}_{\text{I}} - \text{OW}_{\text{I}} - \text{H}_{\text{II}}$	103.5°
$\text{OW}_{\text{I}} - \text{H}_{\text{II}}$	*1.02	$\text{Cu} - \text{OW}_{\text{I}} - \text{H}_{\text{I}}$	121.8
$\text{OW}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{I}}^2$	2.655	$\text{Cu} - \text{OW}_{\text{I}} - \text{H}_{\text{II}}$	123.3
$\text{OW}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{III}}^3$	2.622	$\text{Cu} - \text{OW}_{\text{I}} - \text{OW}_{\text{II}2}$	124.4

Around  $\text{H}_2\text{O}_{\text{II},1}$

$\text{OW}_{\text{II}} - \text{H}_{\text{III}}$	*1.02 Å	$\text{H}_{\text{III}} - \text{OW}_{\text{II}} - \text{H}_{\text{IV}}$	*105.0°
$\text{OW}_{\text{II}} - \text{H}_{\text{IV}}$	*1.02	$\text{H}_{\text{III}} - \text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu1}$	128.6
$\text{OW}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}}^{1'}$	2.730	$\text{H}_{\text{III}} - \text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu4}$	110.9
$\text{OW}_{\text{II}} - \text{OW}_{\text{I}}^2$	2.914	$\text{H}_{\text{IV}} - \text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu1}$	*109.0
$\text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu1}$	2.323	$\text{H}_{\text{IV}} - \text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu4}$	72.7
$\text{OW}_{\text{II}} - \text{Cu4}$	3.117	$\text{OW}_{\text{II}} - \text{H}_{\text{IV}} - \text{OW}_{\text{I}}^2$	144.7

(Those values with asterisk are assumed)

### 3.4 電子スペクトル

電子スペクトルを図3.4.1.(a)に示す。14,000  $\text{cm}^{-1}$  を中心とする、銅(II)塩に特徴的な幅広い吸収が見られる。一度21,000  $\text{cm}^{-1}$  で極小となり、吸収は再び増大して35,000  $\text{cm}^{-1}$  で極大を示し、以後はほとんど変化がない。銅(II)塩の吸収スペクトル例を参照して、14,000  $\text{cm}^{-1}$  に中心を持つ吸収をd-d遷移に、21,000  $\text{cm}^{-1}$  以上の吸収帯を電荷移動吸収帯に帰属した。

銅(II)イオンの3d電子準位は、 $O_h$ 対称場において3重縮退の $T_{2g}$ 準位と2重縮退の $E_g$ 準位に分裂する。したがってd-d遷移吸収帯は単一の吸収帯である。しかし多くの銅(II)塩では配位子場の対称が $O_h$ 対称よりも低く、縮退していた $T_{2g}$ ,  $E_g$ 準位は更に分裂して2つ以上の吸収を示すようになる。CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>Oの場合も吸収帯の形が対称的ではなく、2つ以上の成分を含んでいると考えられる。そこで次の2つの仮定を行おう。吸収帯の各成分への分離を試みた。

- (i) 吸収強度を  $\log f(R_d)$  単位で目盛った時、各吸収成分は Gaussian  $I(x)$  で近似できる。

$$I(x) = A \exp(-x^2/\beta^2) \quad (3.4.1)$$

ここで  $A$ ,  $\beta$  は定数、 $x$  は吸収極大位置からのずれである。

- (ii) 吸収帯の線巾を決めるパラメータ  $\beta$  は、全成分で等しい。成分への分離を行おうためには正確な基線を決めなければならないが、仮に  $\log f(R_d) = -2.0$  を基線として計算を行った。吸収帯に含まれる成分数が予めわかっていないため、2成分及び3成分から成る2つの場合を考え、それぞれの場合に吸収極大の位置、強度、

及び線巾を求めた。その結果を図3.4.1.(b), 表3.4.1に示す。

図3.4.1.(b)を見れば, 3成分に分離するよりも2成分に分離する方が実測との一致が良い。しかし, 仮定(i), (ii)及び基線のとり方を考慮すれば, 3成分への分離も十分に可能性はある。むしろ, この2つの結果をもとにして更に別の量を求め, その値の当否から判断した方がよいと思われる。

3d電子準位の分裂を考えて図3.4.1.(b)の各成分の帰属を行なえば, どちらのmodelが妥当であるかを決められるであろう。この目的で,  $\text{Cu}^{2+}$ に配位する酸素を点電荷として取扱ひ, 結晶場近似を用いて3d電子準位がどのように分裂するかを調べた。 $\text{Cu}^{2+}$ の配位は図7.3.2及び表7.3.1に示す通りである。この値から $\text{Cu(II)}$ 配位多面体は正方錐であり,  $C_{4v}$ 対称をもつと近似した。座標軸及び定数 $a, b, \theta_0$ のとり方を図3.4.2に示す。任意の点 $P(x, y, z)$ における静電ポテンシャルは, Legendre多項式を用いて展開すれば次式のようになる。ただし, 対象がd電子であるため,  $l \geq 5$ の項は省略した。<sup>125)</sup>

頂上の配位子からの寄与  $V_a$

$$V_a = \mu_1 e^2 \left[ (1/a) + (1/a^2)z + (1/2a^3)(3z^2 - r^2) + (1/2a^4)(5z^3 - 3r^2z) + (1/8a^5)(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \right] \quad (3.4.2)$$

底面の配位子からの寄与  $V_b$

$$V_b = \mu_2 e^2 \left\{ (4/b) + (4/b^2)z \cos \theta_0 + (1/b^3)[3(x^2 + y^2) \sin^2 \theta_0 + 6z^2 \cos^2 \theta_0 - 2r^2] + (1/b^4)[15z(x^2 + y^2) \sin^2 \theta_0 \cos \theta_0 + 10z^3 \cos^3 \theta_0 - 6r^2z \cos \theta_0] + (1/4b^5)[35(x^4 + y^4) \sin^4 \theta_0 + 210z^2(x^2 + y^2) \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 + 70z^4 \cos^4 \theta_0] \right\}$$

$$-30r^2(x^2+y^2)\sin^2\theta_0 - 60r^2z^2\cos^2\theta_0 + 6r^4 \} \quad (3.4.3)$$

ここで頂上の配位子の実電荷を  $\mu_1 e$ 、底面の配位子の実電荷を  $\mu_2 e$  とした。また、 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  である。式(3.4.2)及び式(3.4.3)を球調和函数  $Y_m^l$  を用いて書換えると、<sup>(26)</sup>

$$V_a = \mu_1 e^2 \left[ \left(\frac{1}{a}\right) \sqrt{4\pi} Y_0^0 + \left(\frac{1}{a^2}\right) \sqrt{4\pi/3} r Y_1^0 + \left(\frac{1}{2a^3}\right) \sqrt{16\pi/5} r^2 Y_2^0 \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{2a^4}\right) \sqrt{16\pi/7} r^3 Y_3^0 + \left(\frac{1}{a^5}\right) \sqrt{4\pi/9} r^4 Y_4^0 \right] \quad (3.4.4)$$

$$V_b = \mu_2 e^2 \left\{ \left(\frac{4}{b}\right) \sqrt{4\pi} Y_0^0 + \left(4\cos\theta_0/b^2\right) \sqrt{4\pi/3} r Y_1^0 \right. \\ \left. + \left[(3\cos^2\theta_0 - 1)/b^3\right] \sqrt{16\pi/5} r^2 Y_2^0 + \left[(5\cos^3\theta_0 - 3\cos\theta_0)/b^4\right] \sqrt{16\pi/7} r^3 Y_3^0 \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{4b^5}\right) \sqrt{4\pi/9} r^4 \left[ 14\sin^2\theta_0 (Y_4^0 + \sqrt{7/5} \langle Y_4^+ + Y_4^- \rangle) \right. \right. \\ \left. \left. - 8(1 + 4\cos^2\theta_0 - 7\cos^4\theta_0) Y_4^0 \right] \right\} \quad (3.4.5)$$

d軌道の角度部分は  $Y_2^m$  ( $m = \pm 2, \pm 1, 0$ ) で表現され、 $\langle Y_2^m | Y_1^0 | Y_2^m \rangle = \langle Y_2^m | Y_3^0 | Y_2^m \rangle = 0$  であるから、 $Y_1^0, Y_3^0$  の項は省略できる。 $Y_0^0$  も分裂した各準位に共通した項であるから、準位間のエネルギー差だけを問題にする限り省略して差支えなし。したがって、実Pにおける全静電ポテンシャル  $V_{total}$  は次式のようになる。

$$V_{total} = A_2 r^2 Y_2^0 + A_4^0 r^4 Y_4^0 + A_4^{\pm} r^4 (Y_4^+ + Y_4^-) \\ \left\{ \begin{array}{l} A_2 = \sqrt{4\pi/5} \left\{ \mu_1/a^3 + 2\mu_2(3\cos^2\theta_0 - 1)/b^3 \right\} e^2 \\ A_4^0 = \sqrt{4\pi/9} \left\{ \mu_1/a^5 + \mu_2(35\cos^4\theta_0 - 30\cos^2\theta_0 + 3)/2b^5 \right\} e^2 \\ A_4^{\pm} = \sqrt{4\pi/9} \left\{ (\sqrt{70}/4) \cdot (\mu_2 \sin^4\theta_0 / b^5) \right\} e^2 \end{array} \right. \quad (3.4.6)$$

この静電ポテンシャルは次式(3.4.7)と比較してわかるように、形

$$V_{D_{4h}} = A_2' r^2 Y_2^0 + A_4' r^4 Y_4^0 + A_4'' r^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

$$\begin{cases} A_2' = \sqrt{4\pi/5} (2\mu_1/a^3 - 2\mu_2/b^3) e^2 \\ A_4' = \sqrt{4\pi/9} (2\mu_1/a^5 + 3\mu_2/2b^5) e^2 \\ A_4'' = \sqrt{4\pi/9} (\sqrt{70}/4) (\mu_2/b^5) e^2 \end{cases} \quad (3.4.7)$$

式上、八面体6配位の  $D_{4h}$  結晶場の場合と同じである。両者の差は係数の差だけであり、これらは結合距離  $a, b$ , 結合角  $\theta$ 。及び臭電荷の大きさ  $\mu_1, \mu_2$  を決めれば一義的に決まる定数である。したがって正方錐  $C_{4v}$  対称場のエネルギー準位は、 $D_{4h}$  対称場と同じ取扱いで得られる。そこで  $D_{4h}$  対称場と同じパラメーター、 $D_g, D_s$ , 及び  $D_t$  を導入すれば、エネルギー準位は  $A_1, B_1, B_2, E$  の4準位に分裂し、そのエネルギーは表3.4.2のようになる。

表3.4.2 をもとに電子スペクトルの各成分に対して帰属を行ない、パラメーター  $D_g, D_s, D_t$  を求めた。帰属には幾つかの可能性があり、それぞれの場合を調べた。各 model における帰属と、これから得られた  $D_g, D_s, D_t$  の値を表3.4.3に示す。また、そのエネルギー準位図を図3.4.3に示す。model 2. の場合、 $d_{z^2} \leftarrow d_{x^2-y^2}$  の遷移は電子スペクトル及び赤外吸収スペクトルの測定範囲内には見られないので、この遷移エネルギーを仮に  $6,000 \text{ cm}^{-1}$  とし計算を行なった。

model 1 の  $10D_g = 15,000 \text{ cm}^{-1}$  という値は、 $\text{Cu(II)}$  塩の値としては大き過ぎる。model 3 の場合も幾分大き目である。

$d_{z^2} \leftarrow d_{x^2-y^2}$  遷移のエネルギーに就ては、 $\text{Cu}^{2+}$ —Oaxial 距離  $r$  との間に関連関係のあることが知られていゝ (図3.4.4<sup>9)</sup>)。この図をそのまま  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に適用すると、 $r = 2.32 \text{ \AA}$  とし  $d_{z^2}$

$\leftarrow dx^2-y^2$ 遷移エネルギーは  $\sim 9,000 \text{ cm}^{-1}$  になる。しかし、図 3.4.4 中の化合物は Egyptian blue  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (平面 4 配位) を除けば全て八面体型 6 配位であり、一方  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は正方錐型 5 配位である。  $C_{4v}$  及び  $D_{4h}$  対称場における 11 ミルト=アン、式 (3.4.6) と式 (3.4.7), の間には係数の差があり、この中で  $d_{z^2} \leftarrow dx^2-y^2$  遷移に大きく影響するのはオ 1 項及びオ 2 項である。  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のように  $\theta_0 \approx 90^\circ$  の場合には、係数  $A_2, A_4'$  に対する底面の配位子からの寄与は  $C_{4v}$  対称と  $D_{4h}$  対称との間でほとんど差はない。しかも結合距離  $b$  には化合物による差はあまりない。したがって係数  $A_2, A_4'$  と  $A_2', A_4''$  との間の差は頂上の配位子からの寄与の大きさの差であり、  $C_{4v}$  対称場におけるこの寄与は  $D_{4h}$  対称場の寄与の  $1/2$  の大きさしかない。したがって図 3.4.4 を  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に適用する場合には、  $\gamma$  は  $2.32 \text{ \AA}$  ではなく、その約 2 倍の  $\sim 2.65 \text{ \AA}$  を用いるのが妥当である。そうすれば、  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  $d_{z^2} \leftarrow dx^2-y^2$  遷移エネルギーは  $13,000 \text{ cm}^{-1}$  あるいはそれ以上であると予想される。これを満たすのは model 4 だけであり、この model に対する  $10Dq$  の値、  $9,700 \text{ cm}^{-1}$ 、を  $\text{Cu(II)}$  塩として妥当な値である。故に、model 1~4 の中では model 4 が最も確からしいと言える。最終的な結論を得るには、単結晶を用いて偏光スペクトルを測定する必要がある。

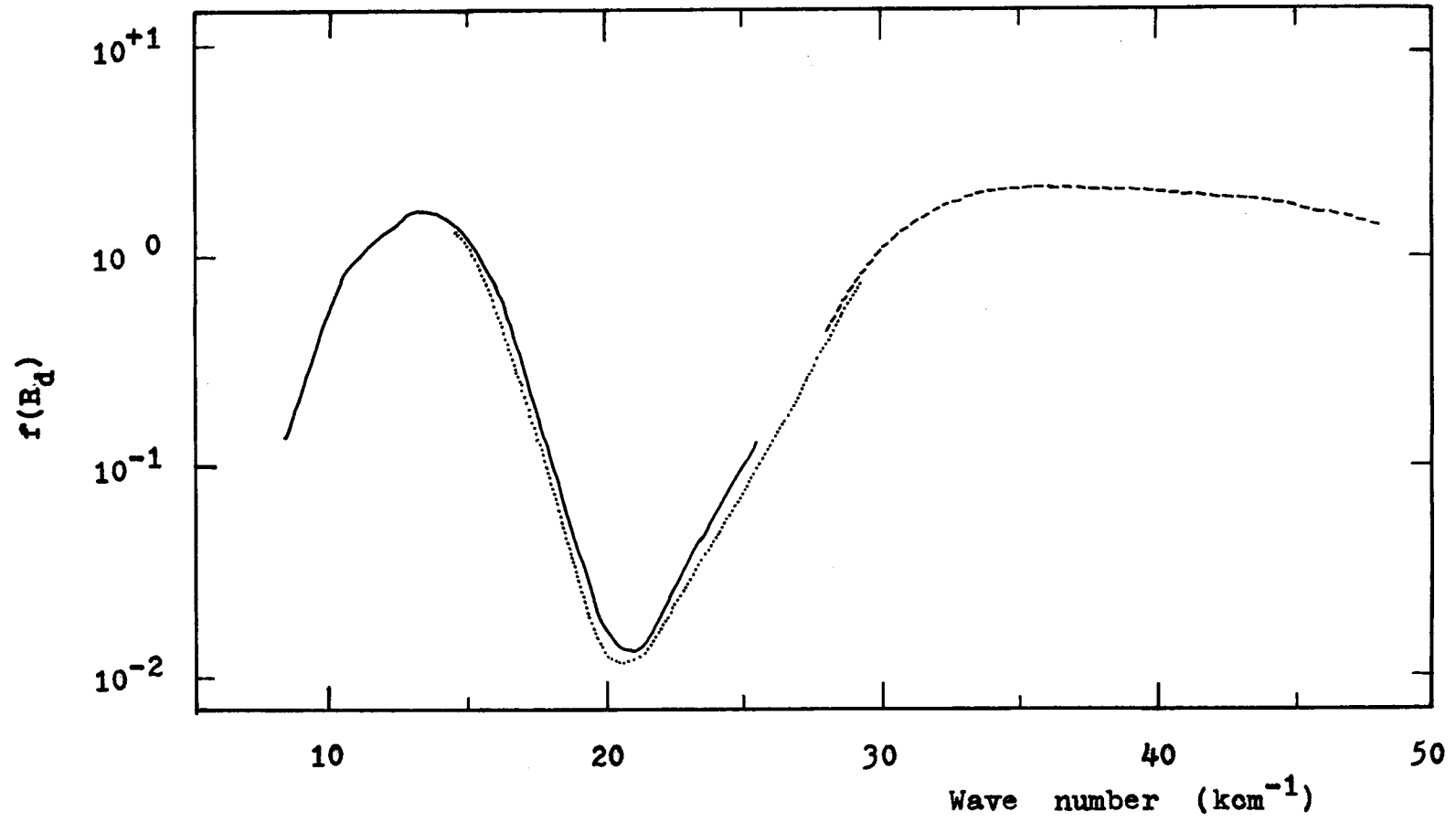


Fig. 3.4.1.(a) Electronic spectrum of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



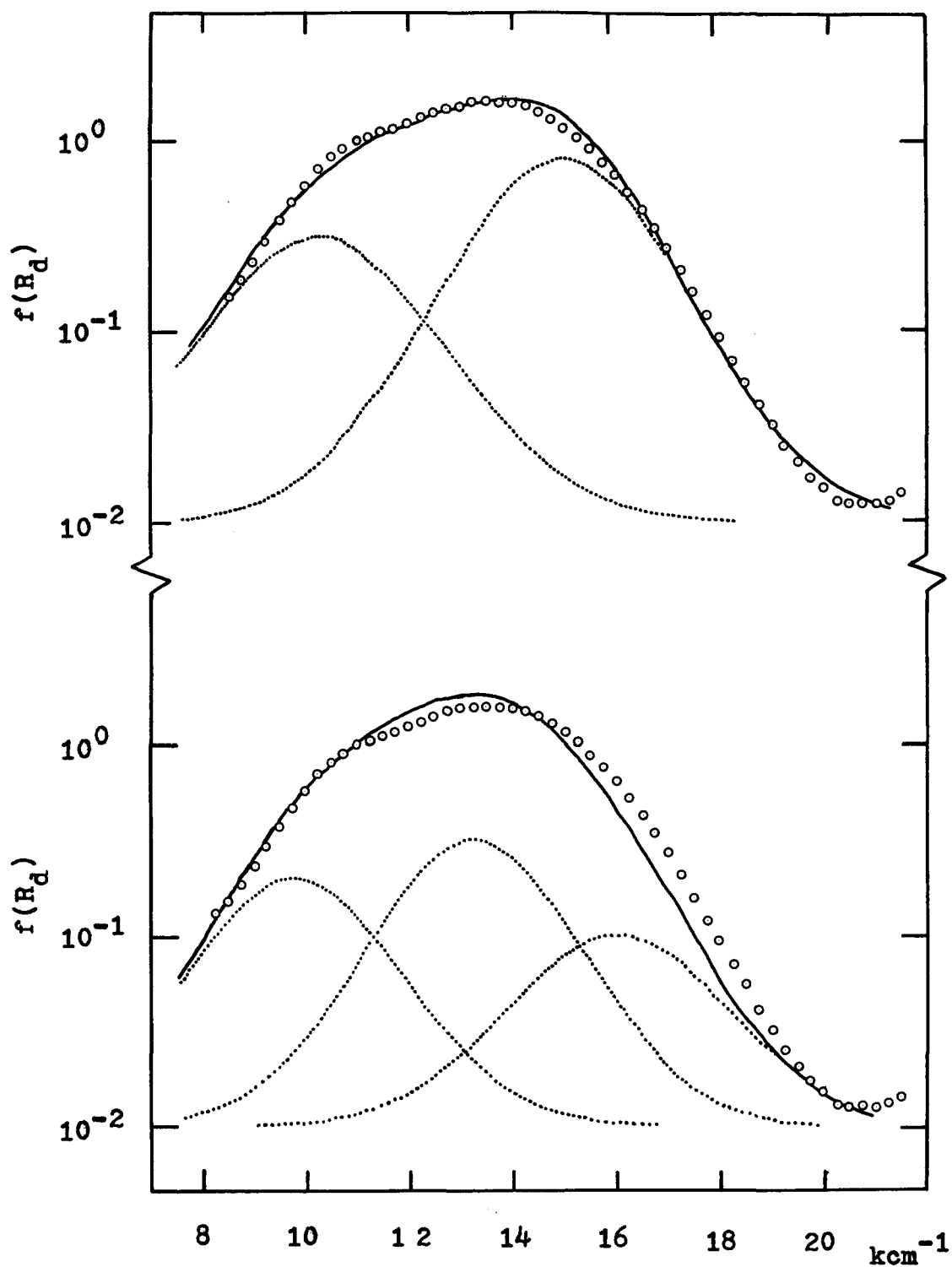


Fig. 3.4.1.(b) Separation of the electronic spectrum into components. Circle: observed, solid line: total sum of components, dotted line: each component.

Table 3.4.1. Separation of an electronic spectrum into components of the blue  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Two component model

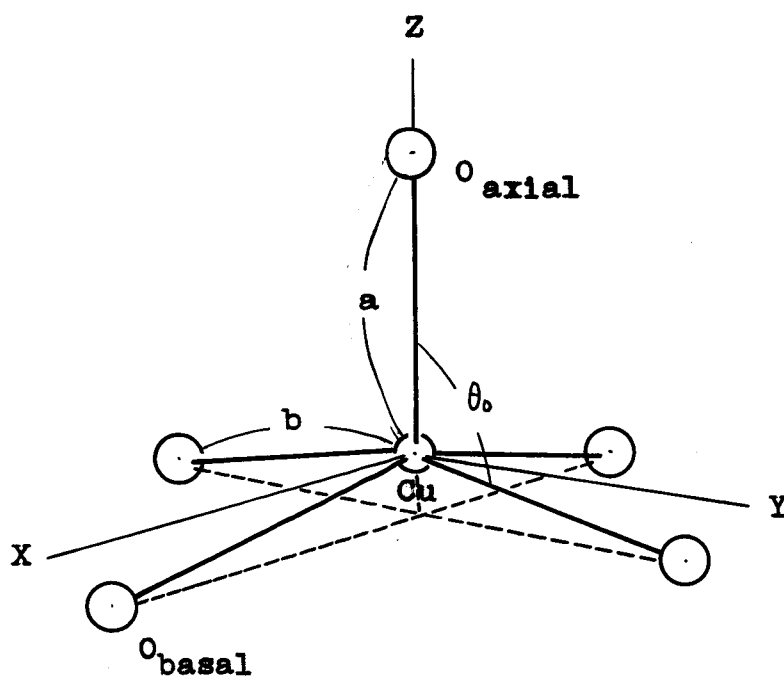
		Peak 1	Peak 2
Position of absorption maxima	kK	10.2 <sub>5</sub>	15.0
Intensity coefficient A		1.5	1.9
Broadening factor $\beta^2$	kK <sup>2</sup>	3.5	3.5

b) Three component model

		Peak 1	Peak 2	Peak 3
Position of absorption maxima	kK	9.7 <sub>5</sub>	13.2 <sub>5</sub>	16.0
Intensity coefficient A		1.3	1.5	1.0
Broadening factor $\beta^2$	kK <sup>2</sup>	3.0	3.0	3.0

Table 3.4.2. Energy level splitting of a  $d^9$ -electronic configuration in the  $C_{4v}$  crystal field

Orbital	Symmetry	Energy
$d_{x^2-y^2}$	$b_1$	$6Dq+2Ds- Dt$
$d_z^2$	$a_1$	$6Dq-2Ds-6Dt$
$d_{xy}$	$b_2$	$-4Dq+2Ds+4Dt$
$d_{yz,xz}$	$e$	$-4Dq- Ds+4Dt$



In  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$a = 2.320 \text{ \AA}$$

$$b = 1.960 \text{ \AA}$$

$$\theta_0 = 93.9^\circ$$

Fig. 3.4.2. The axis of coordinates and constants,  $a$ ,  $b$ , and  $\theta_0$ , in a  $C_{4v}$  crystal field

Table 3.4.3. Assignment of the electronic spectrum and parameters Dq, Ds, and Dt for the blue  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

No.	$d_z^2 \leftarrow d_{x^2-y^2}$ $\text{cm}^{-1}$	$d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ $\text{cm}^{-1}$	$d_{yz, xz} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ $\text{cm}^{-1}$	10Dq $\text{cm}^{-1}$	Ds $\text{cm}^{-1}$	Dt $\text{cm}^{-1}$
1	10,250	15,000	15,000	15,000	1,470	880
2	( 6,000)	10,250	15,000	10,250	1,540	- 30
3	9,750	13,250	16,000	13,250	1,790	520
4	13,250	9,750	16,000	9,750	2,640	540

Model No.1 and 2, and model No.3 and 4 correspond to two- and three-component models in Table 3.4.1., respectively.

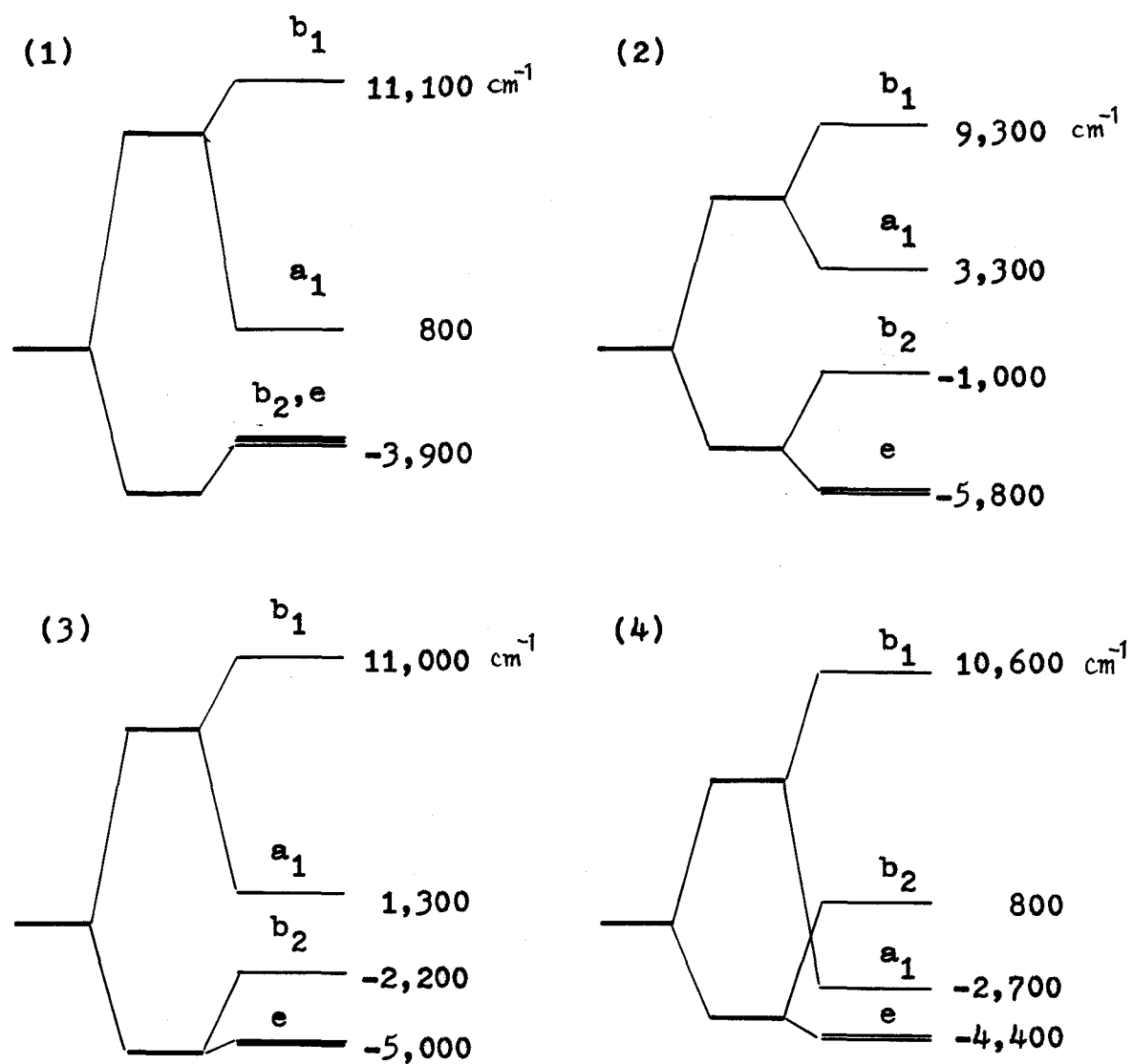


Fig. 3.4.3. Energy levels of 3d orbitals obtained for 4 models of assignment of the electronic spectrum of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

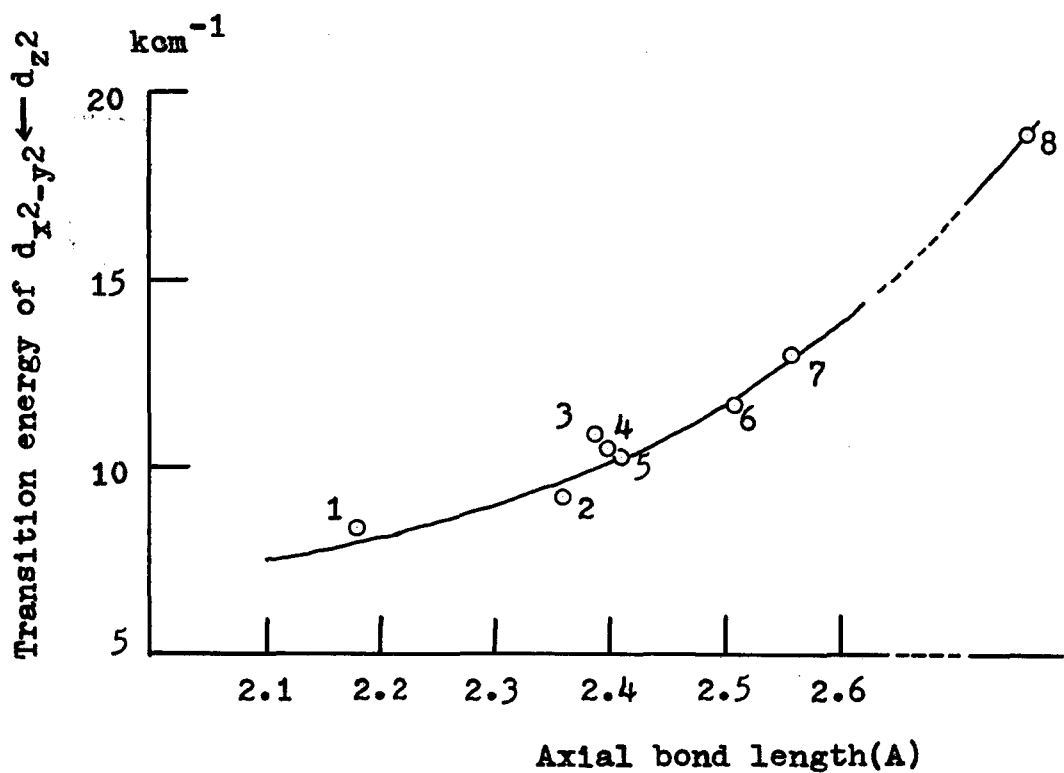


Fig. 3.4.4. Relationship between axial bond lengths and  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$  transition energy

1: Ba<sub>2</sub>Cu(HCOO)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O,    2: Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

3: Diaboleite                    4: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

5: Kroehnkite                    6: Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

7: Meta-zeunerite                8: Egyptian blue

(After D.E. Billing et al. 91)

### 3.5 帯磁率

帯磁率の測定結果を図3.5.1及び表3.5.1に示す。室温から  $\text{Liq. N}_2$  温度まで Curie-Weiss の法則に従う。Weiss 温度  $\theta$  が負で、大きな値を示すことが注目される。磁場の強さを変えて測定したが、図3.5.1に見られるように全て良好一致を見せ、帯磁率の磁場依存性は見られなかった。

この測定結果を解釈するために、2つの立場から考察を行なった。一つは  $\text{Cu(II)}$  イオン間には磁気的相互作用が全くなく、互いに孤立した常磁性イオン集団としての取扱ひであり、もう一つは  $\text{Cu(II)}$  イオン間に磁気的相互作用が認め得る非孤立系常磁性イオン集団としての取扱ひである。

#### (a) 孤立イオン系としての取扱ひ。

自由  $\text{Cu(II)}$  イオンの電子状態は  $2D$  であるが、結晶中では周囲の場の影響を受けてエネルギー準位は分裂する。3.4節で考えた範囲では、 $3d$  電子の軌道角運動量は凍結されているために、軌道部分からの常磁性への寄与は零であり、常磁性に寄与するのはスピン角運動量だけである。この場合には  $\text{Cu(II)}$  イオンの有効磁気モーメントは  $1.73 \beta$  ( $\beta$ : ボーア磁子) であり、しかもこの値は温度には依存しない。

実測値の有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  を式(3.5.1)に従って計算

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 \sqrt{\chi_M \cdot T} \quad (3.5.1)$$

すると、 $\theta$  が大きいことから推定されるように一定の値を示すが、図3.5.2に見るような温度依存性を示す。これは式(3.5.1)が正

しい限り、帯磁率  $\chi_M$  に寄与するのはスピンの角運動量だけではないことを示している。そこでスピン-軌道相互作用,  $\lambda L S$ , を考慮すれば図 3.5.2 が説明できるかどうかを調べた<sup>(127), (128)</sup>。

正方錐 5 配位の  $\text{Cu(II)}$  の磁化率は, Boudreaux<sup>(129)</sup> が報告している。しかし彼が解いたのは実際は  $d^1$  に対する帯磁率であり,  $d^9$  の  $\text{Cu(II)}$  イオンの帯磁率ではない。そこで 3.4 節で得たエネルギー準位をもとにして  $\lambda L S$  の擾動を 1 次の項まで取扱うと, 帯磁率は次のようになった。

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\parallel} &= (N\beta^2/kT) \cdot (1 - 4\lambda\Delta_1)^2 \\ \chi_{\perp} &= (N\beta^2/kT) \cdot (1 - \lambda\Delta_2)^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.5.2)$$

ここで  $\lambda$  はスピン-軌道結合定数,  $\Delta_1 = E(e_2) - E(e_1)$ ,  $\Delta_2 = E(e) - E(e_1)$  である。平均の帯磁率  $\bar{\chi}$  は,

$$\bar{\chi} = 1/3 (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) = (N\beta^2/3kT) \left(1 - \frac{8\lambda}{\Delta_1} - \frac{4\lambda}{\Delta_2}\right) \quad (3.5.3)$$

ただし,  $\lambda/\Delta_1, \lambda/\Delta_2 \ll 1$  として, それぞれ二乗の項は省略した。またこの計算では, Van Vleck の温度に よる常磁性項を省略した。

$\lambda_{\text{Cu}} < 0$  であるから, 式 (3.5.3) はスピン-軌道相互作用の結果  $\mu_{\text{eff}}$  は  $1.73\beta$  よりも大きくなることを示している。同時に, その温度依存性に就ては, 全温度領域で Curie 則が成立することを意味しており,  $\mu_{\text{eff}}$  は温度に依存しない。したがって  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は孤立イオン系としては取扱えないことになる。

(b)  $\text{Cu(II)}$  イオン間に相互作用のある系としての取扱い。

帯磁率が Curie-Weiss の法則に従うので,  $1/\chi_M - T$  プロットが



ら有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  と Weiss 温度  $\theta$  を求めることができる。  
この値を帯磁率の実測値と共に、表 3.5.1 に示す。  $\mu_{\text{eff}}$  は  $2.00\beta$  であり、通常の  $1.7 - 1.9\beta$  <sup>(101)</sup> に較べると少し大きく、軌道部分が寄与しているものと思われる。

$\theta$  が負の値であることは磁気相互作用が反強磁性的であることを示しており、 $\text{Cu(II)}$  塩では負の  $\theta$  を持つ物質はよく知られている。しかしその値が  $-91.8^\circ\text{K}$  という大きな値を示すことは注目される。ハロゲン化物、酸化物などのように単原子陰イオンが  $\text{Cu(II)}$  に配位している化合物、あるいは酢酸銅(II) - 水和物や alkanoates のようにクラスターを形成している化合物では、非常に大きな負の Weiss 温度を示すものが知られている。これに対して一般の酸素酸塩では Weiss 温度は数度程度のものが多い。 $\theta$  の大きさから判断して、 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の磁気相互作用は超交換相互作用によるものと考えられる。超交換相互作用は、常磁性イオン間に存在する反磁性イオンまたは分子の軌道を介して常磁性イオン間に生ずる磁気相互作用であり、どの反磁性イオンまたは分子を介して相互作用するかにより、超交換相互作用の経路を考えることができる。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造は 3.2 節で簡単に述べたが、この構造から超交換相互作用の経路として、2 つの model が考えられる。一つは  $\text{H}_2\text{O}$  分子を介するものであり、 $b$  軸方向に一次元の相互作用を生ずる。もう一つの model は  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンを介するものであり、結晶全体に及び三次元相互作用である。

$\text{H}_2\text{O}$  分子を介する経路は、 $\text{CuO}_6$  八面体が頂点を共有して作る  $b$  軸方向のジグザグ鎖内の  $\text{Cu(II)}$  の相互作用をもたらし、このジグ

が、銅間には、 $H_2O$  を介しての超交換相互作用はない。この経路に  
 よる原子の原子間距離及び結合角を、図 3.5.3 に示す。超交換相  
 互作用は介在イオンまたは分子の軌道を介して行なわれるから、相  
 互作用の強さは、介在イオン(分子)の軌道と常磁性イオンの軌道  
 の重なり程度に大きく影響される。この事を考えれば、 $r_{Cu-O} =$   
 $2.323, 3.117 \text{ \AA}$  は軌道の重なりを生ずるには決して好ましい値で  
 はない。特に後者の場合は、 $Cu(II)$  との間には結合を考えず、配位  
 圏外にあるとするのが普通である。

$Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$  の場合にも  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$  によく似た一次元鎖  
 が存在する。この物質では  $r_{Cu-O} = 2.339, 2.475 \text{ \AA}$ ,  $\angle Cu-O-Cu =$   
 $131.83^\circ$ ,  $\angle O-Cu-O = 174.48^\circ$  である<sup>71)</sup>。結合距離、結合角の値  
 からは  $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$  の方が軌道の重なり程度は小さいと思  
 われるが、この物質は一次元磁性体として振舞うと言われている。<sup>129)</sup>  
<sup>130), 131), 132)</sup> したがって  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$  にも  $H_2O$  分子を介する超交  
 換相互作用を期待することができ、その強さも  $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$  の  
 より強いであろう。

また、重なり積分の値を検討しても、 $H_2O$  分子を介する相互作  
 用は考えられる。Smith<sup>18)</sup> は  $Cu(II)$  イオンの配位にみられる歪が  
 Jahn-Teller 効果以外にも説明が可能ではないかと考え、 $Cu(II)$   
 イオンの  $3d_{\sigma}$ ,  $3d_{\pi}$ ,  $4s_{\sigma}$ ,  $4p_{\sigma}$  の各軌道と配位子  $L$  ( $L=N, O, F,$   
 $Cl, Br, S$ ) の  $np_{\sigma}$ ,  $np_{\pi}$  軌道との間の 2 原子重なり積分を計算し、  
 この値が  $Cu-L$  結合距離などのように依存するかを調べている。そ  
 の結果(図 3.5.4),  $Cu(II)$  配位八面体で平面内と軸方向での  $Cu-L$   
 距離にはかなりの差が認められるが、重なり積分  $S(np_{\sigma}-4p_{\sigma})$  には

大きな差はなく, Cu-L<sub>basal</sub> 結合と同じように Cu-L<sub>axial</sub> 結合も強い結合であると結論している。この計算結果を用いて  $r_{Cu-O} = 2.323, 3.117 \text{ \AA}$  の場合を比較すれば,  $S(np_{\sigma} - 3d_{\sigma}), S(np_{\pi} - 3d_{\pi})$  の値は  $r = 3.117 \text{ \AA}$  では無視できる程に小さいが,  $S(np_{\sigma} - 4s_{\sigma})$  及び  $S(np_{\sigma} - 4p_{\sigma})$  の場合には,  $r = 3.117 \text{ \AA}$  でも  $r = 2.323 \text{ \AA}$  の場合のそれの  $1/3$  及び  $1/2$  の値を持つことがわかる。したがって, Cu-L<sub>axial</sub> 結合に Cu(II) イオンの  $4s-, 4p-$  軌道が関与していれば,  $r = 3.117 \text{ \AA}$  であっても Cu(II) イオン間の相互作用は可能である。CuSeO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O では Cu(II) イオンの受ける結晶場は C<sub>4v</sub> 対称であり,  $3d_{z^2}$  軌道に  $4s$  及び  $4p_z$  軌道が mixing する可能性がある。また図 3.5.3 に見られるように, H<sub>2</sub>O 分子の lone pair はほぼ 2 つの Cu(II) イオンの方を向いている。したがって, Cu(II) イオン間に H<sub>2</sub>O を介する磁気相互作用を考えたもよいであろう。

SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンを介する場合には, H<sub>2</sub>O を介する場合とかなり異なった挙動を示すと予想される。この経路に与かる結合距離, 結合角を図 3.5.5 に示す。a, b, c 軸方向にジグザグ鎖を形成して鎖内で相互作用を生じ, 同時に鎖間にも相互作用をもたらす。1 つの SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンを介して 3 つの Cu(II) イオンが磁気的相互作用を行なうが, 結合距離, 結合角を比較してもこれらの 3 つの経路の間には差は見られない。したがって SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンは Cu(II) イオン間に三次元的相互作用をもたらすと予想される。

酸素酸イオンを介する相互作用は一般に小さいと考えられている。介在するイオンの軌道へ流れ込んだ常磁性イオンの不対スピン密度が大きい程, 常磁性イオン間の相互作用は強い。ところが中間

に介在する原子が多い酸素酸塩では、順次軌道を介していくうちにスピン密度は急速に減少し、相互作用は非常に小さなものになってしまう。酸素酸イオンが強い相互作用を示すためには、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のように陰イオンの  $\pi$  軌道に不対電子が流入し、相手イオンの近傍でもスピン密度が十分の大きさを持つことが必要である。 $\text{Cu} \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の場合にも、エネルギーの差は程高くない所に  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオン全体に広がる  $\pi$  軌道があって、この軌道を介して  $\text{Cu}(\text{II})$  イオン間に相互作用が生ずると推定される。

分子場近似では、Weiss 温度  $\theta$  と相互作用の強さ  $J$  との間に次の関係が成立<sup>13)</sup>。

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k} \cdot \sum_i z_i J_i \quad (3.5.4)$$

ここで  $S$  は常磁性イオンのスピン、 $z_i$  は  $i$  次近接イオンの数、 $J_i$  は  $z_i$  個の常磁性イオンとの間に働く相互作用の強さである。今、最近接の  $\text{Cu}(\text{II})$  イオンと  $\alpha$  間にだけ相互作用を考慮すれば、式 (3.5.4) は次のように書換えられる。

$$J/k = 2\theta/z \quad (3.5.5)$$

その値は、 $\text{H}_2\text{O}$  を介する model では 2、 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンを介する場合は 6 である。したがって相互作用の強さは、

$$\begin{cases} \text{H}_2\text{O} \text{ を介する場合} & J/k \approx -90 \text{ K} \\ \text{SeO}_3^{2-} \text{ を介する場合} & -30 \end{cases} \quad (3.5.6)$$

$\text{H}_2\text{O}$  を介する model のような反強磁性体に就ては、Ising スピン、あるいは Heisenberg スピンの理論を適用できる。まず Ising スピン系では、磁場  $H=0$  の時の平行帯磁率が次式によって与えられる。<sup>12)</sup>

$$\chi_{||} = (Ng^2\beta^2/4kT) \cdot \exp(-|J|/kT) \quad (3.5.7)$$

この式から  $\chi_M$  が極大となる温度  $T_{max}$  を求めると、 $T_{max} = -J/k$  となる。一方 Heisenberg スピン系では、帯磁率は式(3.5.7)のそのような形では与えられていないが、 $T_{max}$  は  $1.282(|J|/k)$  である。この2つの場合に(3.5.6)の結果を代入すると、 $T_{max}(\text{Ising}) \approx 90^\circ\text{K}$ 、 $T_{max}(\text{Heisenberg}) \approx 115^\circ\text{K}$  となり、今回の測定範囲で  $\chi_M$  に極大が観測される筈である。しかし図3.5.1には  $\chi_M$  の極大は見られないので、 $|J|/k$  は  $90^\circ\text{K}$  よりもずっと小さな値であると言える。

$\text{H}_2\text{O}$  を介する model では、分子場理論から導いた  $|J|/k$  の値が実験と一致しなかった。しかし、この結果から model を直ちに否定することはない。その理由は式(3.5.5)にある。分子場の概念は、全ての常磁性イオン対の間に相互作用を考え、それを全て取入れたうえで相互作用を  $\theta$  というパラメーターに置換えるということである。式(3.5.4)はこの概念を忠実に数式化したものであるが、式(3.5.5)は全てのイオン対間に相互作用を考える代りに、最近接イオン対間の相互作用で置き換えた結果であり、この置換えは  $J_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ) が成立つ場合を除けば分子場の model に矛盾することになる。したがって実験との不一致によって model を否定するよりも、相互作用が必ずしも最近接イオン対間だけに限られていない可能性を示すものと解釈すべきである。この意味で(3.5.6)の値は  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンを介する場合も含めて、相互作用の強さを相対的に示すものと解釈すべきである。

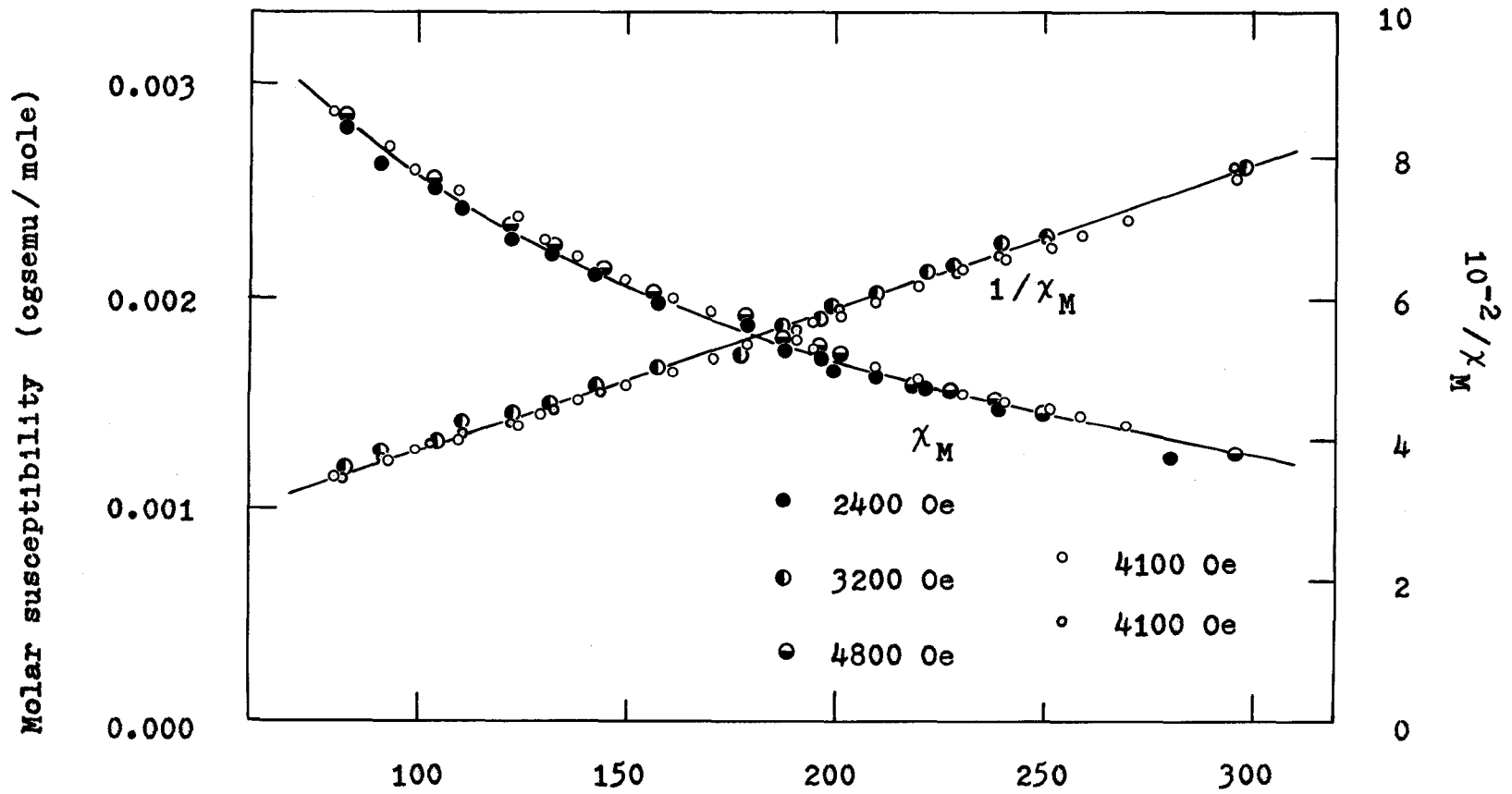


Fig. 3.5.1. Temperature dependence of magnetic susceptibility of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table 3.5.1. Molar susceptibilities of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1)  $H = 2400 \text{ Oe}$

T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$
82.0	2791	122.5	2278	188.0	1765	229.0	1555
91.5	2635	132.0	2223	196.0	1720	240.0	1491
103.0	2507	142.5	2113	199.5	1655	250.5	1454
104.0	2525	157.5	1985	210.0	1646	298.0	1253
110.5	2424	179.0	1903	221.5	1582	298.0	1244

$$\mu_{\text{eff}} = 1.98 \mu_B \quad \theta = -91.9^\circ\text{K}$$

2)  $H = 3200 \text{ Oe}$

82.0	2798	122.5	2297	188.0	1775	229.5	1543
91.5	2627	132.0	2219	196.0	1749	239.5	1476
103.0	2503	142.5	2106	199.5	1692	250.5	1445
104.0	2529	157.5	1992	210.5	1646	298.0	1264
110.5	2354	178.5	1915	221.5	1563	298.0	1248

$$\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_B \quad \theta = -93.4^\circ\text{K}$$

3)  $H = 4100 \text{ Oe}$

82.0	2864	122.5	2373	188.0	1810	229.0	1563
92.0	2676	133.0	2251	196.0	1757	239.5	1513
103.0	2554	144.0	2139	200.5	1704	250.5	1457
104.0	2547	157.5	2021	210.0	1672	296.5	1276
111.0	2459	178.5	1912	221.5	1579	297.5	1243

$$\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_B \quad \theta = -88.8^\circ\text{K}$$

4)  $H = 4800 \text{ Oe}$

83.0	2850	123.0	2351	187.5	1822	228.0	1571
92.0	2676	133.0	2240	196.0	1766	239.5	1513
103.5	2567	144.5	2140	200.5	1724	250.5	1462
104.0	2560	157.5	2040	210.5	1685	296.5	1281
110.5	2460	179.0	1924	219.5	1601	297.5	1288

$$\mu_{\text{eff}} = 2.00 \mu_B \quad \theta = -91.1^\circ\text{K}$$

The unit of susceptibility is  $\text{cgsemu/mole}$ .

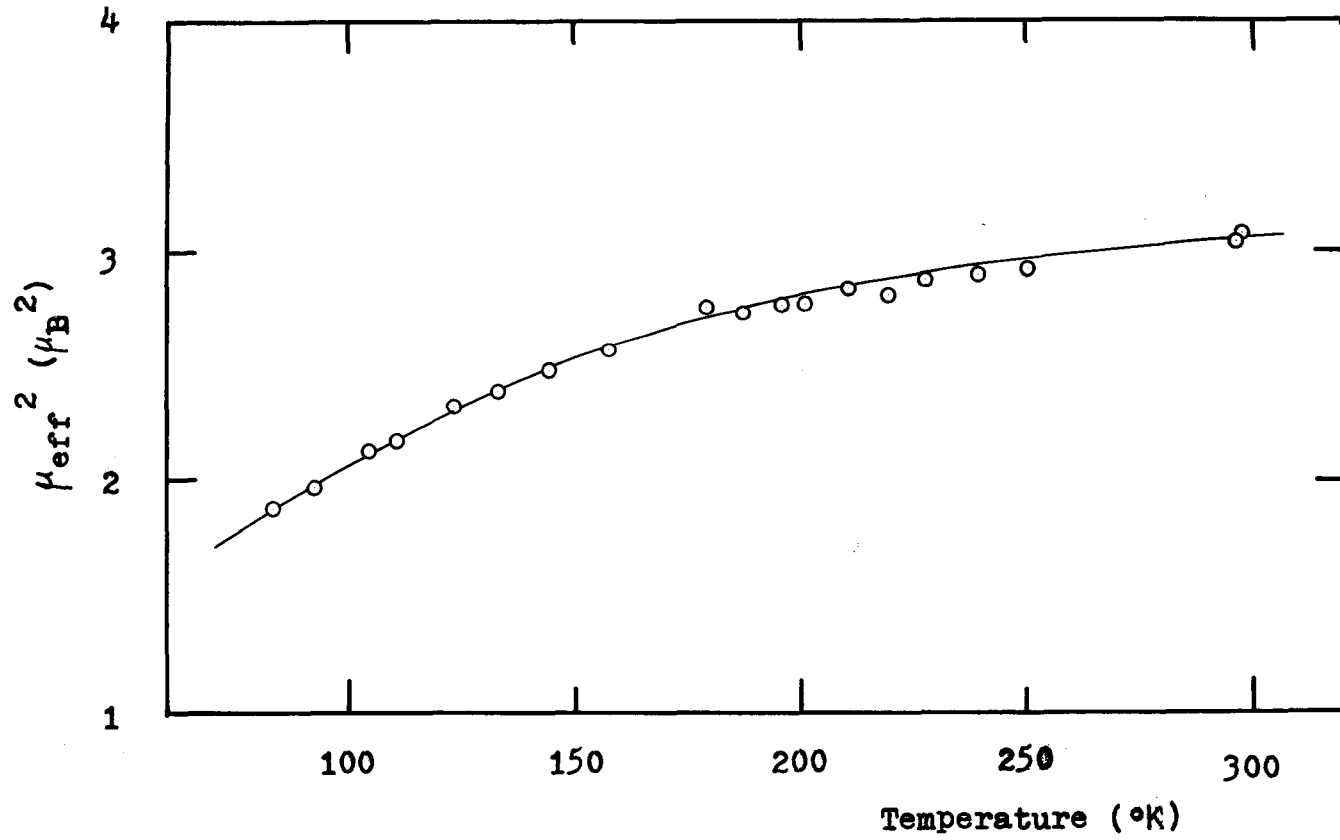


Fig. 3.5.2. Temperature dependence of effective moment,  $\mu_{\text{eff}}$ , of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



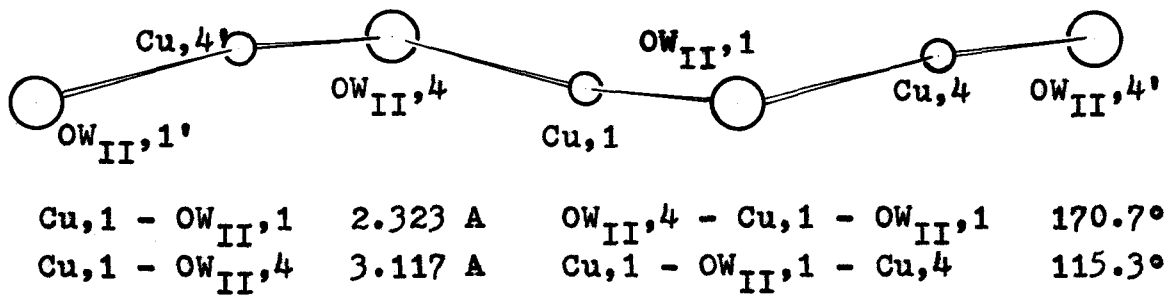


Fig. 3.5.3. Path of superexchange via H<sub>2</sub>O and along crystallographic b-axis

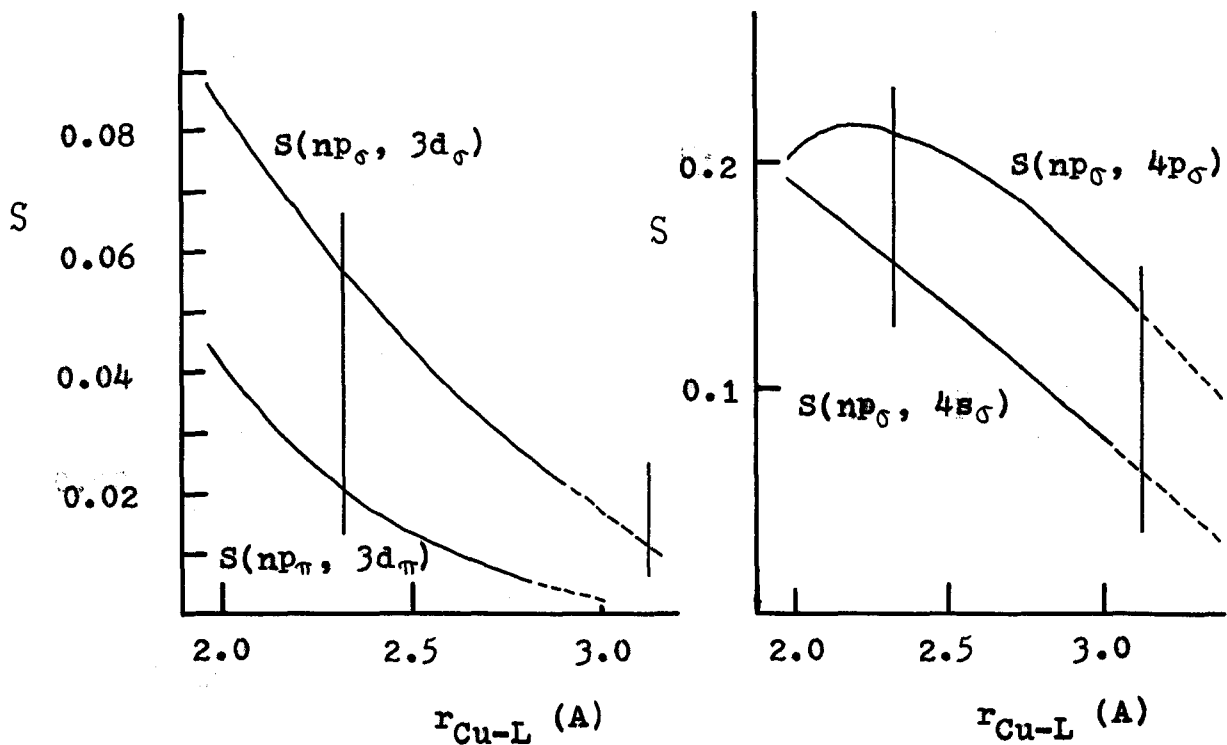
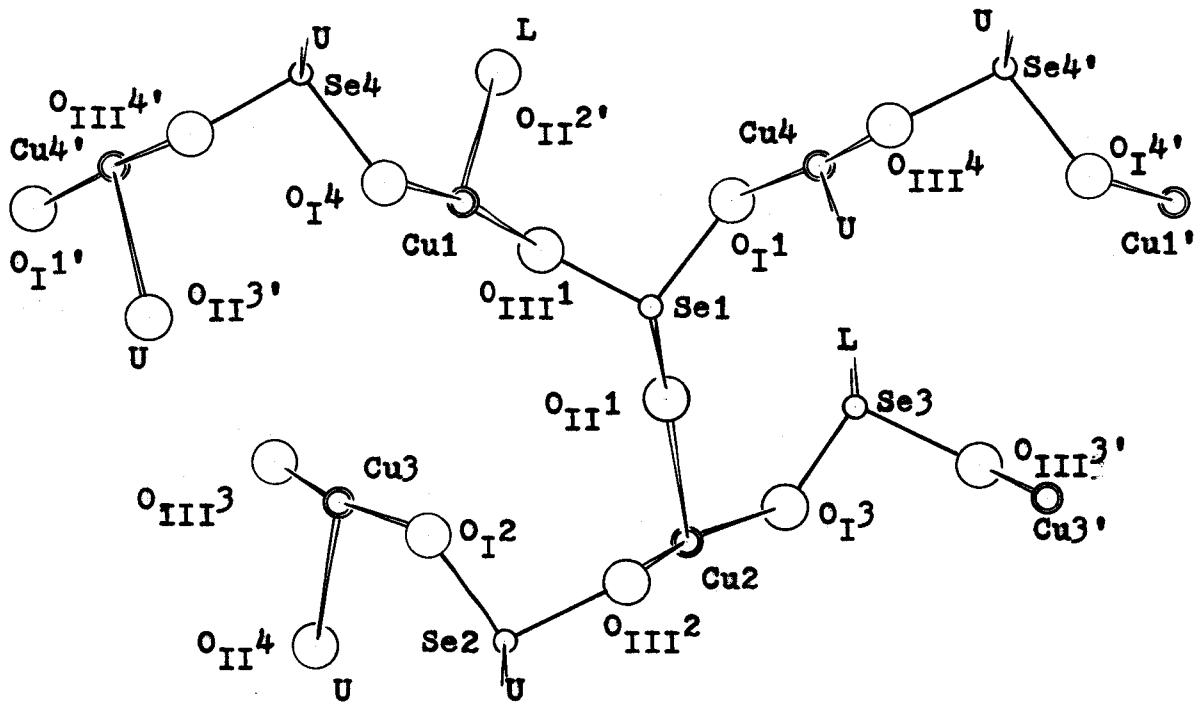


Fig. 3.5.4. Diatomic overlap integrals between Cu(II) 3d, 4s, and 4p orbitals and ligand oxygen 2p orbitals (After D.W. Smith<sup>18</sup>)



Cu - O <sub>I</sub>	1.946 Å	O <sub>I</sub> - Cu - O <sub>II</sub>	91.38°
Cu - O <sub>II</sub>	1.951	O <sub>I</sub> - Cu - O <sub>III</sub>	169.36
Cu - O <sub>III</sub>	1.958	O <sub>II</sub> - Cu - O <sub>III</sub>	92.02
Se - O <sub>I</sub>	1.699 Å	O <sub>I</sub> - Se - O <sub>II</sub>	100.19°
Se - O <sub>II</sub>	1.705	O <sub>I</sub> - Se - O <sub>III</sub>	100.55
Se - O <sub>III</sub>	1.713	O <sub>II</sub> - Se - O <sub>III</sub>	98.31
Se1 - O <sub>I</sub> 1 - Cu4	118.99°		
Se1 - O <sub>II</sub> 1 - Cu2	117.45		
Se1 - O <sub>III</sub> 1 - Cu1	119.95		

Fig. 3.5.5. Three dimensional path of superexchange via  $\text{SeO}_3^{2-}$  anions. Abbreviations, U and L, mean to be bound to an upper and a lower neighbouring chain, respectively.

### 3.6 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase II

3.1節で述べた方法で得られる  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、青色の結晶性粉末である。この試料を  $120-140^\circ\text{C}$  で2日一教日間乾燥を続けると、緑色粉末が得られる。この色調は一定せず、青緑色ないし黄緑時には濃緑色を呈する。この試料の粉末X線回折図形は青色結晶と同じ位置に現われ、若干の反射を除けば相対強度も同じであった。そこでこの化合物を仮に  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  phase II と名付け、若干の測定を行なった。

粉末X線回折の相対強度は、大部分の反射が青色相と同じであるが、次の指數の反射には相対強度の変化が見られた。

強度の増加した反射  $012, 102, 112, 122, 013, 113,$   
 $123, 033, 302.$

強度の減少した反射  $110, 120, 200, 210, 130, 220, 040, 320.$

格子定数、空間群は変わらず、大部分の反射の相対強度が変化しないことから、phase II と青色相との間には基本的な構造の違いはなく、原子パラメーターがわずかにシフトしたのと思われる。

phase II は青色相を長時間加熱して得られる相であるから、結晶水が一部離脱した相でないかと考え、次のような実験を行なった。二股のアンプルを作り、一方に phase II 試料を、もう一方に蒸留水を入れ、真空封入し、 $100, 120, 140^\circ\text{C}$  で ~30 時間保持した。その結果、 $100^\circ\text{C}$  の場合は変化が見られなかったが、 $120, 140^\circ\text{C}$  の場合には、色は再び青色に戻った。しかしX線回折強度に見られた変化はそのまま、青色相の回折図形に回復していない。このことから、色の変化は結晶水の結合様式の相違によると推定される。

結晶水がどの程度に関与しているかを調べるために、赤外吸収スペクトルを測定した。結果を図3.6.1に、振動周波数を表3.6.1に示す。 $\nu_{OH}$ ,  $\delta_{HOH}$ のいずれにも変化は認められなかった。 $\nu_{H_2O}(R)$ にも変化はない。したがって結晶水の一部が失なわれて生成した相ではない。また $\nu_{SeO}$ にも差が見られないので、 $SeO_3^{2-}$ が $HSeO_3^-$ の結合になったとも見られない。

電子スペクトルを図3.6.2に示す。14,000  $cm^{-1}$ に極大をもつ幅広い吸収帯があり、19,000  $cm^{-1}$ で極小になった後再び吸収が増加する。 $d-d$ 遷移に関しては、青色相との差異は認められない。電荷移動吸収帯に就ても30,000  $cm^{-1}$ 以上には差が見られないが、phase IIには24,000  $cm^{-1}$ 付近に弱いが、新しい電荷吸収帯が見られる。青色から緑色への変化は、高温においてこの新しい吸収帯の裾が低波数側に近づく、吸収の極小が21,000  $cm^{-1}$ から19,000  $cm^{-1}$ へシフトしたことによる。封入管中での水蒸気的作用で元の青色へ戻ったのは、この新しい電荷移動吸収帯が消滅したためであり、水蒸気分圧によって電荷移動吸収帯に変化を生ずることを知り得た。

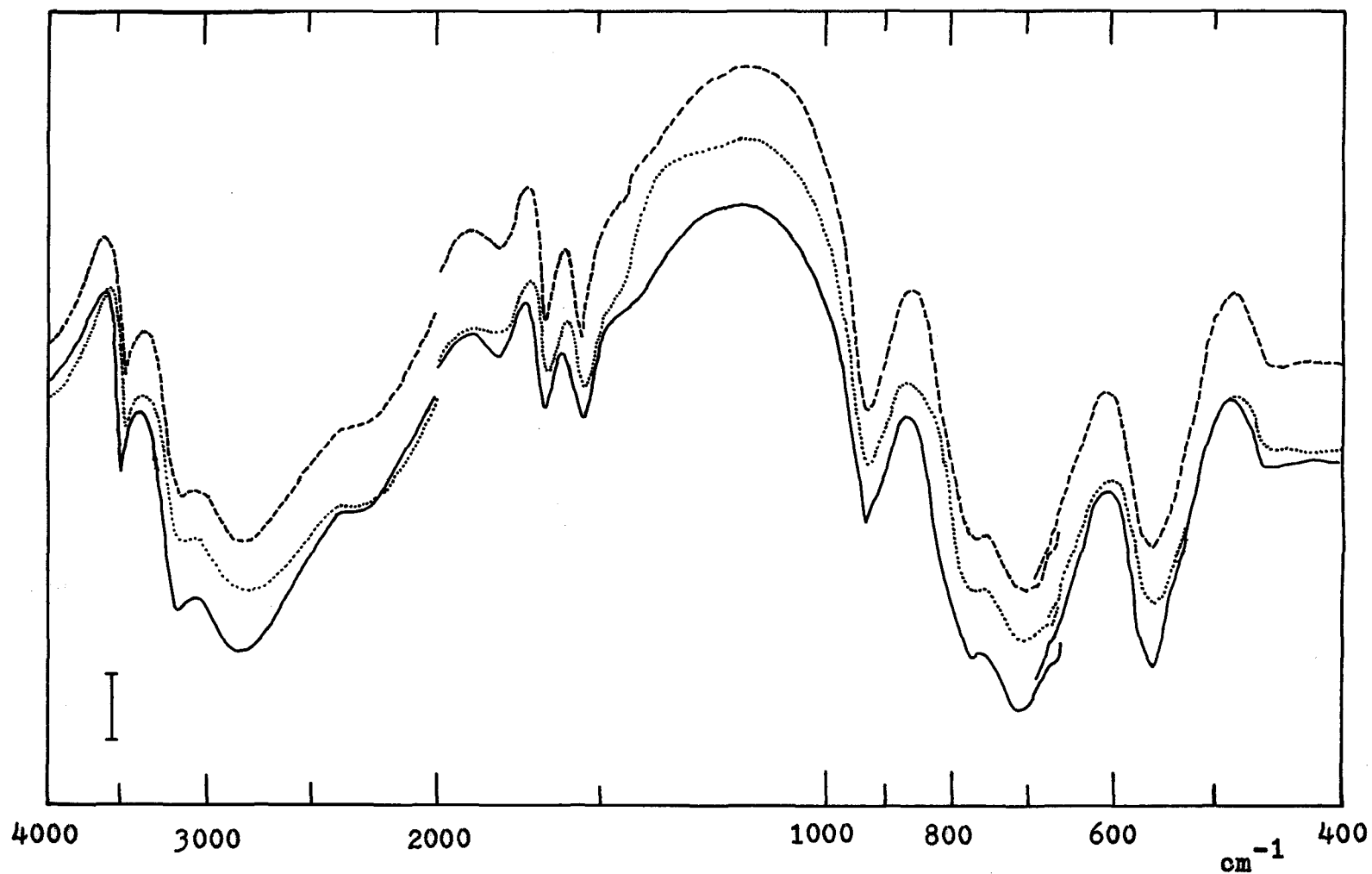


Fig. 3.6.1. Infrared spectra of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Phase II.

Solid, dotted, and dashed lines are corresponding to sample 1, 2, and 3, respectively, in Table 3.6.1. The scale at the lower left shows 10% transmission.

Table 3.6.1. Infrared spectra of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Phase II

Sample 1 $\text{cm}^{-1}$	Sample 2 $\text{cm}^{-1}$	Sample 3 $\text{cm}^{-1}$	Blue Phase $\text{cm}^{-1}$
3480	3470	3475	3490
3160	3130	3150	3175
2840	2780	2820	2880
~2240	~2220	~2220	2280
1790	1790	1790	1795
1647	1645	1650	1650
1543	1540	1547	1548
930	930	928	927
~805(sh)	~805(sh)	~805(sh)	~805(sh)
772	770	772	770
710	705	703	708
670(sh)	670(sh)	670(sh)	667(sh)
562	558	560	565
~450	453	~450	455
347	347	345	350
~325(sh)	~325(sh)		
~292(sh)	~292(sh)	~292(sh)	
284	282	283	282

Three samples are different in colour, but give the same X-ray powder pattern. Colours are sample 1: light green; sample 2: yellowish green; sample 3: bluish green.

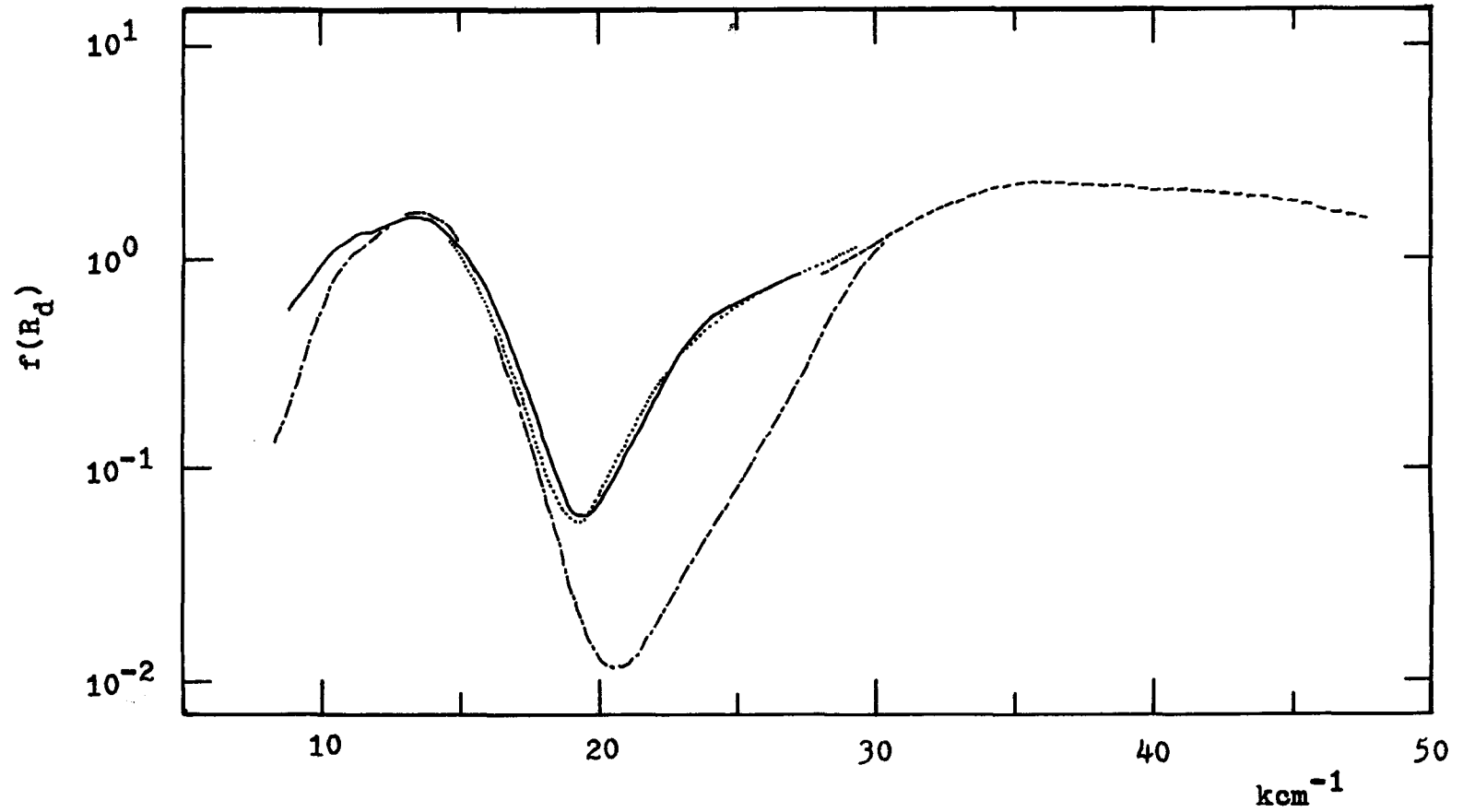


Fig. 3.6.2. The electronic spectrum of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Phase II.  
Spectrum of blue  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is also shown for comparison (dotted dashed-line)

## § 4 二・三の関連物質

### 4.1 $\gamma$ -亜セレン酸銅(II), $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$

#### 4.1.1 合成および同定

$\text{aq. CuSO}_4$  と  $\text{aq. Na}_2\text{SeO}_3$  をモル比で 1:1 に混合し、ガラス管に封入する。まず  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が沈澱するが、これを  $140^\circ\text{C}$  で数日間保持すると濃緑色結晶に変化する。この結晶を取出し、分別水洗後  $100^\circ\text{C}$  で乾燥する。 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に  $\text{aq. Na}_2\text{SeO}_3$  を加えて反応させると同じ結果が得られる。後者の方法を用いる際は反応液中に  $\text{SeO}_3^{2-}$  を余分に加えておくことが必要で、もし蒸留水を用いる場合は必ず褐色の不純物が混入する。

化学分析の結果、Cu の含量は 32.49% であった。 $\text{CuSeO}_3$  の化学式に対する計算値は 33.36% である。赤外吸収スペクトル (4.1.2 節参照) には  $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  のいずれも観測されず、結晶水は含まれないと結論した。

$\text{CuSeO}_3$  には、現在まで二相が報告されている。<sup>9\*)</sup>  $\alpha$ - $\text{CuSeO}_3$  は  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を  $\sim 400^\circ\text{C}$  で数時間熱分解して得られる。ただし熱分解による脱水では必ず一部の  $\text{SeO}_2$  も失われるので、純粋な試料は得られない。 $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$  は水熱合成により得られている。 $\text{aq. SeO}_2$  に塩基性炭酸銅(II) を溶かし、一部を  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として沈澱させる。傾瀉して母液だけを取り出し、溶存  $\text{CO}_2$  を追い出した後ガラス管に封入して、 $160 - 200^\circ\text{C}$  の反応により緑色結晶として得られる。今回得られた結晶の粉末 X 線回折図形は  $\alpha$  相の回折図形と一致せず、また  $\beta$  相の格子定数から計算した面間隔とも異なる。そこで今回得られた  $\text{CuSeO}_3$  は新しい結晶相であると判断し、 $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$



と名付けた。

$\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  と  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$  の合成法を比較すれば、両方の生成物が一致しても良いように思われる。しかし先に述べた合成法では常に  $\gamma$  相のみが得られた。反応温度を  $\sim 300^\circ\text{C}$  に変えても  $\beta$  相は生成しなかった。

#### 4.1.2 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルを図 4.1.1 に、振動周波数を表 4.1.1 に示す。900  $\text{cm}^{-1}$  以上には吸収線は見られない。base-line が大きくずれているのは、可視部の  $d-d$  遷移吸収が裾を引いているためであろう。900 - 600  $\text{cm}^{-1}$  に  $\nu_{\text{SeO}}$  が、550 - 450  $\text{cm}^{-1}$  に  $\delta_{\text{SeO}}$  が見られるが、いずれも  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に較べて非常に複雑である。この化合物は結晶学的に非等価な  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンを 3 種類または 6 種類含み (4.1.3 節参照)、スペクトルが数多くの吸収線に分裂することは、 $\text{SeO}_3^{2-}$  の  $\text{Cu(II)}$  に対する配位形式の異なるものが存在することを示唆している。

#### 4.1.3 結晶学的データ

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  では  $\text{Cu(II)}$  は正方錐 5 配位であり、 $\text{SeO}_3^{2-}$  は三方錐と頂点を共有して三次元構造を作っている。一方  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$  は  $\text{ZnTeO}_3$  と同形で<sup>40)</sup>  $\text{Cu(II)}$  は三方両錐 5 配位である。多面体の連なりには稜共有と頂点共有が共存し、やはり三次元構造を形成する。関連ある二つの化合物の結合様式が異なるので、 $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  の結晶構造を明らかにすることは、 $\text{Cu(II)} - \text{SeO}_3^{2-}$  系化合物の結晶化

学の立場から非常に興味のある問題である。また、4.1.4節で述べるように  $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  は磁気的にも興味のある物質であり、この点からも結晶構造を明らかにすることが望まれる。

結晶は緑色板状晶で(図4.1.2),  $\{100\}$ 面が最もよく発達し、 $c$ 軸方向に伸長している。Mo  $K\alpha$ 線を用い、(h k 0) Weissenberg 写真及び(0 k l) フォリセション写真を得た。消滅則はなく、空間群は  $P1$  または  $P\bar{1}$  である。

≡斜晶系  $P1$  または  $P\bar{1}$

$$a = 8.572, \quad b = 10.602, \quad c = 4.725 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91^\circ 26', \quad \beta = 91^\circ 37', \quad \gamma = 66^\circ 42'$$

$$V = 394.2 \text{ \AA}^3, \quad Z = 6$$

$$d_{\text{obs.}} = 4.68, 4.95 \text{ g/cm}^3 \quad d_{\text{calc.}} = 4.814 \text{ g/cm}^3$$

反射強度の測定には大阪大学エックス線解析実験室の理学電機4軸自動X線回折装置を用いた。Mo  $K\alpha$  (Zr フィルター)を用い、 $\theta$ - $2\theta$  走査法により  $\sin \theta / \lambda \leq 0.70$  の範囲で総計2,210の反射強度を測定した。このうち103個の反射は強度0または計測統計誤差の3倍以下の強度しかなく、全て強度0として取扱った。使用した結晶は大きい単結晶から切り出した  $0.10 \times 0.08 \times 0.23 \text{ mm}$  の大きさのもので、測定強度にはローレンツ及び偏光因子の補正を行なったが、吸収の補正は行なわなかった ( $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 232.5 \text{ cm}^{-1}$ )。

現在、3次元 Patterson 投影を行ない、解析を進めている。Patterson 投影図を図4.1.3に、 $F_0$ を表4.1.2に示す。

#### 4.1.4. 帯磁率

帯磁率の測定結果を図4.1.4及び表4.1.3に示す。  $1/\chi_M - T$  プロットに見られるように、 $100^\circ\text{K}$ より低温側で直線からずれ、Curie-Weissの法則に従わない。直線からのずれの方向から判断して、三次元反強磁性体ではない。また高温側の直線部分を外挿して得られるWeiss温度がおよそ  $-170^\circ\text{K}$  であること、及び直線からずれた部分の  $\chi_M$  の増加が緩やかであることから、強磁性体またはフェリ磁性体とも考え難い。したがって、 $\gamma\text{-CuSeO}_3$  は低次元反強磁性体であると推定される。

まず一次元鎖として取扱ひ、Ising スピン及び Heisenberg スピンの model を適用したが、実験値を説明できるような  $g$  値及び交換積分  $J$  は存在しない。

クラスターあるいは有限個の一次元鎖に対する帯磁率は、 $S=1/2$  の二量体<sup>(107), (108)</sup>、 $S=1/2, 3/2$  及び  $5/2$  の三量体<sup>(114), (115), (134)</sup>、 $S=1/2$  の環状  $n$  量体 ( $n=3-11$ )<sup>(113)</sup>、及び  $S=1/2-5/2$  の鎖状  $n$  量体 ( $n=2-10$ )<sup>(116)</sup> に就て既に報告されている。 $\gamma\text{-CuSeO}_3$  の単位格子には  $\text{Cu}$  6原子が含まれるので、可能なクラスターとして二量体、三量体及び六量体が考えられる。 $\text{Cu(II)}$  と  $\text{O}^{2-}$  の原子数の比や結晶中での packing を考えて、鎖状クラスターは除外しても差支えないであろう。ここでは二量体、環状の三量体、六量体、三方柱型六量体及び八面体型六量体の帯磁率を求め、実験値を説明し得るかを調べた。

帯磁率は、Van Vleckにより次式のように与えられている。<sup>(77), (135)</sup>

$$\chi_M = N \cdot \frac{\sum (E_i^2 / kT - 2E_2) \exp(-E_i / kT)}{\sum \exp(-E_i / kT)} \quad (4.1.1)$$

ここで  $E_0$  は磁場  $H=0$  の時の各準位のエネルギー,  $E_1, E_2$  は磁場が作用した時の 1 次及 2 次摂動エネルギーである。さらに次のような仮定をとする。

- (i) 結晶場によって分裂した電子準位の軌道角運動量は、全く凍結されている。
- (ii) 結晶場による準位の分裂の大きさは、温度  $kT$  に較べて十分に大きく、かつ、スピン間の磁気相互作用による準位の分裂と較べても大きい。
- (iii) 磁場による準位の分裂は、 $kT$  に較べて十分に小さい。
- (iv) スピン間の磁気相互作用により分裂した各準位の  $g$ -value は全く等しい。

仮定 (i) により、 $E_1$  は全くスピン角運動量のみ依存することになる。実際にはスピン-軌道相互作用のために  $L \neq 0$  であり、軌道部分の寄与があると考えられるが、この寄与は  $g$ -value の 2.0023 からのずれとして形式的に処理することが出来る。(i), (ii) の仮定により、 $E_2$  項は無視出来る。仮定 (i)-(iv) により、式 (4.1.1) は次式 (4.1.2) に書換えられる。

$$\chi_M = \frac{(N/n) g^2 \beta^2}{3kT} \cdot \frac{\sum S_i(S_i+1)(2S_i+1) \omega(S_i, W_i) \exp(-N(S_i)/kT)}{\sum (2S_i+1) \omega(S_i, W_i) \exp(-N(S_i)/kT)} \quad (4.1.2)$$

ここで  $\chi_M$  は常磁性イオン 1 グラムイオン当たりの帯磁率、 $n$  はクラスターを構成する常磁性イオンの数、 $S_i$  はクラスターの合成スピン、 $W(S_i)$  は合成スピンの  $S_i$  の準位のエネルギー、 $\omega(S_i, W_i)$  は合成スピン  $S_i$ , エネルギー  $W_i$  の準位の多重数である。したがって  $W(S_i)$  と

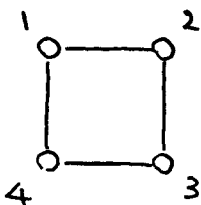
$\omega(s_i, w_i)$  を知れば, クラスターの帯磁率が計算される。

エネルギー  $W(s_i)$  は, それぞれの場合に適した基礎函数を作り, ハミルトニアン,  $\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} s_i \cdot s_j$ , に対する固有値を求めればよい。しかし  $n$  の値が大きくなると基礎函数の数も急激に増加し, 固有値を求めるためには電子計算機を用いなければならぬ。基礎函数を作る複雑さを避けるために vector model を用いてエネルギーを計算することもある。しかし vector model を適用できるのは四量体までであり, 五量体以上になると vector model の適用できる場合は限られる。一方 Van Vleck は  $n$  個のスピン集団に於ける平均エネルギーを次式で与えている。

$$\overline{W(s_i)} = - \frac{\sum J}{n-1} [s_i(s_i+1) - n s(s+1)] \quad (4.1.3)$$

ここで  $\sum J$  は 1 の帯磁性イオン当たりの相互作用を生ずる pair 数,  $s$  は各帯磁性イオンのスピン,  $s_i$  はクラスターの合成スピンである。鎖状  $n$  量体の場合,  $\overline{W(s_i)}$  を式 (4.1.2) に代入して帯磁率を計算している<sup>16)</sup>。ところが  $\overline{W(s_i)}$  は各準位のエネルギーを算術平均して得たものであり, 一方式 (4.1.2) では各準位に対して Boltzmann factor が掛かっており, 必ずしも一致しない。この両者の差がどの程度のものであるかを調べるために, 比較的容易にエネルギーを求められる四量体に就て計算を行なった。vector model により, ハミルトニアンは次のように書換えられる。

(a) 環状四量体



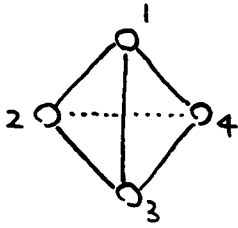
$$\mathcal{H} = -2J (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_1)$$

$$S'_1 = s_1 + s_3, \quad S'_2 = s_2 + s_4$$

$$S^* = s_1 + s_2 + s_3 + s_4 = S'_1 + S'_2 \quad \text{とおけば}$$

$$\mathcal{H} = -J[S^*(S^*+1) - S'_1(S'_1+1) - S'_2(S'_2+1)] \quad (4.1.4)$$

(b)四面体型四量体.



$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2J[S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4 + S_3S_4] \\ &= -J[S^*(S^*+1) - 4S(S+1)] \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

ただし,  $S^* = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$ .

これより得られた各準位のエネルギーを表4.1.4に示す。これを用いて計算した帯磁率 $\chi$ の式(4.1.3)を用いた帯磁率の式は次のようになる。

vector modelによる帯磁率.

$$\chi_M(\text{ring}) = \frac{Ng^2\beta^2}{2RT} \cdot \frac{x^2 + 2x^4 + 5x^6}{1 + 3x^2 + 7x^4 + 5x^6} \quad (4.1.6)$$

$$\chi_M(\text{tetr.}) = \frac{Ng^2\beta^2}{2RT} \cdot \frac{3x^2 + 5x^6}{2 + 9x^2 + 5x^6} \quad (4.1.7)$$

式(4.1.3)による帯磁率.

$$\chi_M(\text{ring}) = \frac{Ng^2\beta^2}{2RT} \cdot \frac{3x^{2/3} + 5x^4}{2 + 9x^{2/3} + 5x^4} \quad (4.1.8)$$

$$\chi_M(\text{tetr.}) = \frac{Ng^2\beta^2}{2RT} \cdot \frac{3x^2 + 5x^6}{2 + 9x^2 + 5x^6} \quad (4.1.9)$$

ここで,  $x = \exp(-|J|/RT)$  である。この結果を図4.1.5に示す。環状四量体の場合, 両者は明らかに異なり, しかも帯磁率が最大になる温度  $T_{\max}$  が  $\sim 2$  倍も異なることは, 平均エネルギーを用いて帯磁率を計算したのではほとんど意味がな $\parallel$ ことを示している。更に, vector modelによって得られた帯磁率を用い $\parallel$ ば環状四量体と四面体型四量体の区別が可能であるのに, 平均エネルギーを用いた場合には, 両者の区別は不可能である。

そこで六量体の場合には適当な基礎函数を作り、永年方程式を求めて各準位のエネルギーを計算した。用いたハミルトニアン及び得られたエネルギーを、表4.1.5に示す。この値を用いて計算した帯磁率の温度変化を図4.1.6に示す。また二量体<sup>(107), (108)</sup>、三量体<sup>(134)</sup>の帯磁率はそれぞれ式(4.1.10), (4.1.11)で与えられ、その温度依存性も図4.1.6に示した。

$$\chi_M(\text{dimer}) = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + (4/3)x^2} \quad (4.1.10)$$

$$\chi_M(\text{trimer}) = \frac{Ng^2\beta^2}{12kT} \cdot \frac{1 + 5x^3}{1 + x^3} \quad (4.1.11)$$

ここで  $x = \exp(-|J|/kT)$  である。

$g$  値及び相互作用の強さ  $J$  をパラメーターとして、実験値を説明できるように  $g$  値及び  $J$  を各 model に就て搜した。二量体及び三種の六量体に就ては、実験を説明できるように  $g$  値及び  $J$  は得られなかった。一方三量体の場合には、 $g = 2.23$ ,  $J/k = -84^\circ\text{K}$  の値で実験値をよく再現することができた。これを図4.1.7に示す。

$\gamma\text{-CuSeO}_3$  の帯磁率は、一応三量体の model で説明することができた。しかし三量体の帯磁率は、図4.1.6 からわかるように低温側で急激に増加し、三量体の特徴はこの  $\chi_M$  の起上がり方にある。測定はこの領域に及ばないために、孤立した三量体の存在を結論することはできない。格子定数と比重の値からも孤立した三量体の存在は疑問であり、三量体の間に何らかの結合があると考えられる。更に今回の測定では数的な取扱いはできないが、二次元磁性体の可能性もある。したがって結晶構造を明らかにし、 $\text{liq. N}_2$  温度以下での帯磁率の測定を行なったうえで、もう一度検討する必要がある。

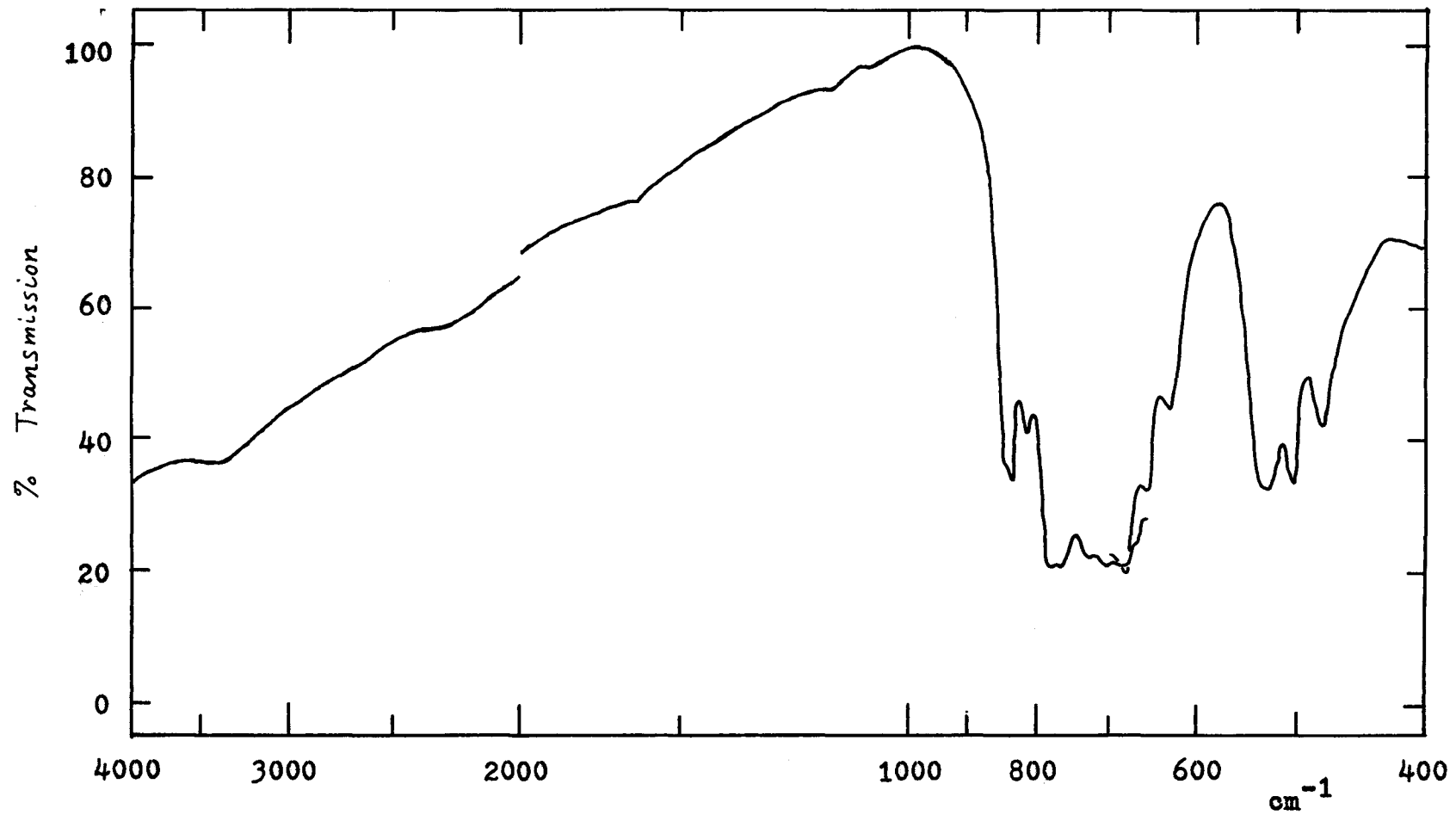


Fig. 4.1.1. Infrared spectrum of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>



Table 4.1.1. Infrared spectrum of  $\gamma$ -copper(II) selenite

Region of $\nu_{\text{SeO}}$ $\text{cm}^{-1}$	Region of $\delta_{\text{OSeO}}$ $\text{cm}^{-1}$	Below 400 $\text{cm}^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$
~845	530	338
835	505	325
812	478	
777		
760		
728		
708		
682		
653		
628		

Table 4.2.1. Infrared spectrum of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

Region of $\text{H}_2\text{O}$ vibration $\text{cm}^{-1}$	Region of $\text{SeO}_3^{2-}$ vibration $\text{cm}^{-1}$	Below 400 $\text{cm}^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$
3120	833	330(sh)
2990	805	310
	765	297
2280	725(?)	283
	695	260
1580	670	
~1050	543	
	520	
	498(sh)	
	~460	
	~420	

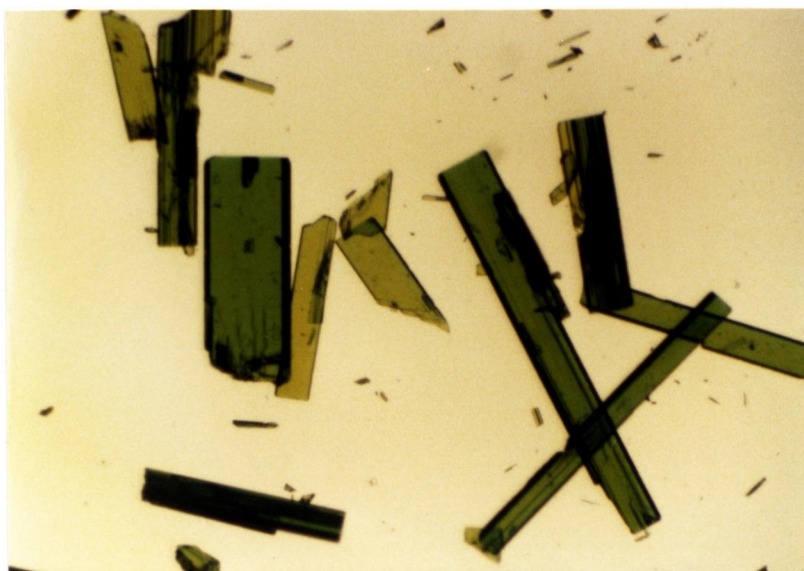


Fig. 4.1.2. The crystals of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>

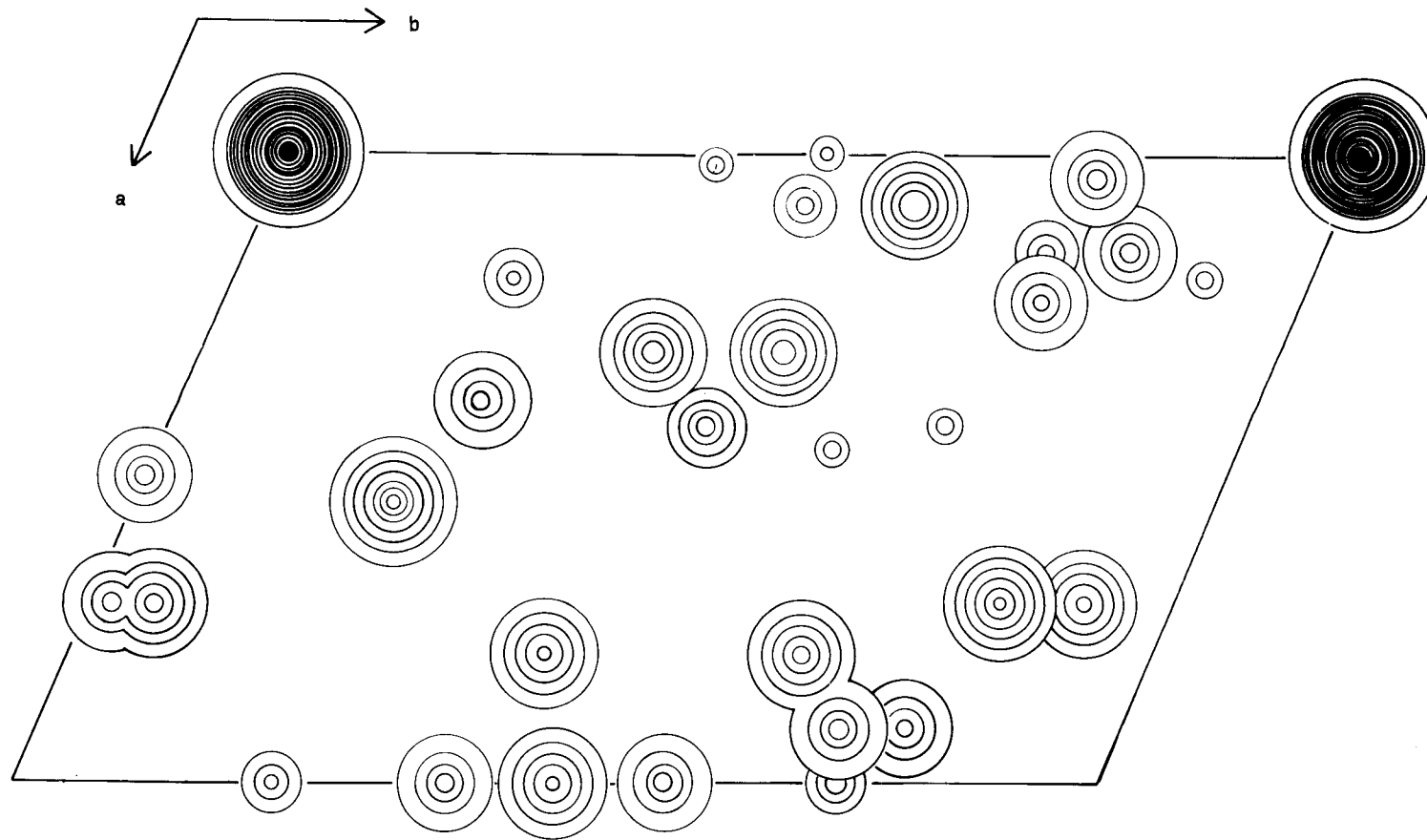


Fig. 4.1.3. Patterson function  $P(UVW)$  of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> projected on the *ab* plane















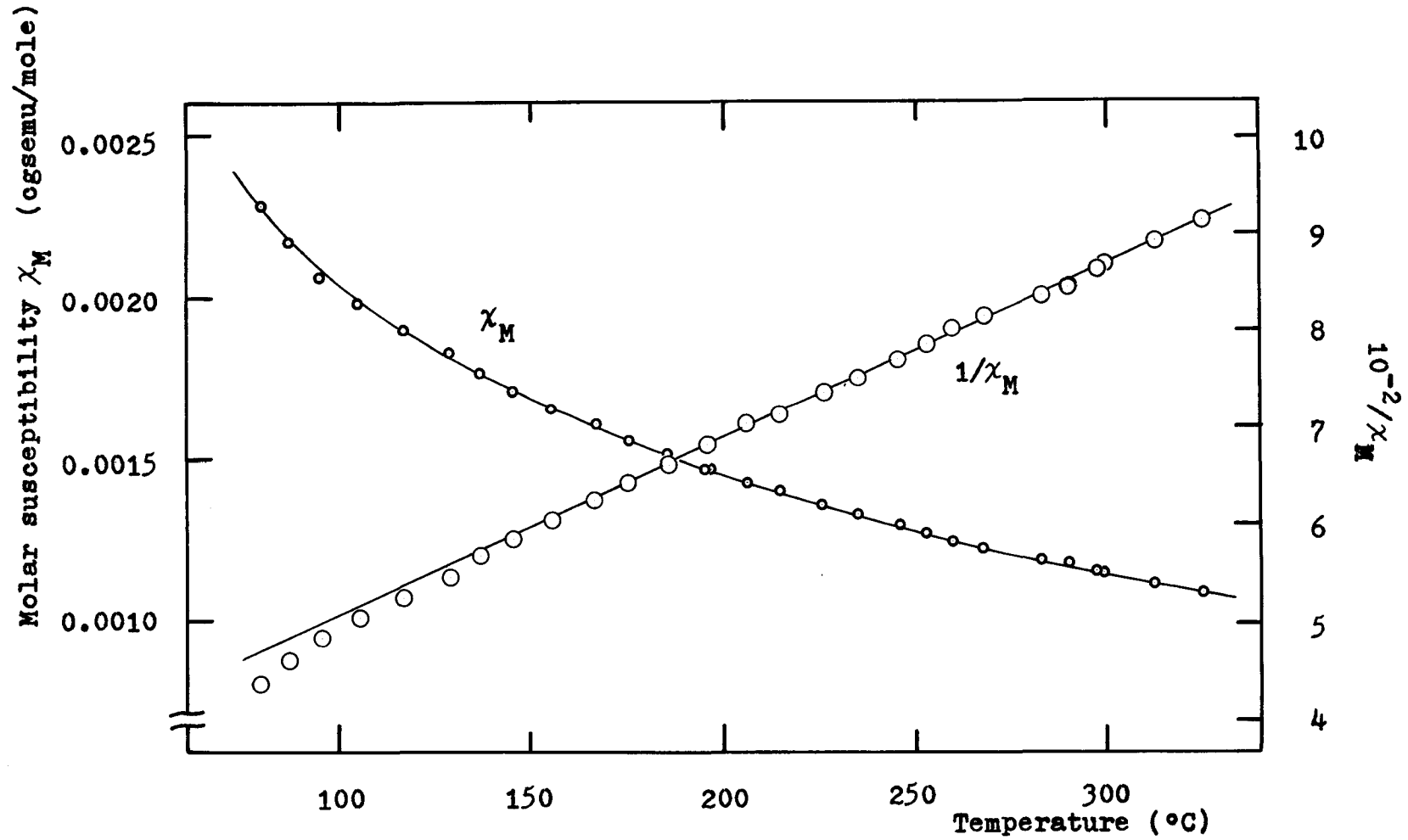


Fig. 4.1.4. Molar susceptibilities of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> as a function of temperature

Table 4.1.3. Molar susceptibilities of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>,  
CuSeO<sub>3</sub>·1/3H<sub>2</sub>O, and Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·CuSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

1)  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>

T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>
79.0	2286	155.0	1653	215.0	1404	290.0	1181
86.5	2174	166.5	1603	225.5	1362	297.5	1159
95.0	2066	175.0	1560	235.0	1333	299.0	1152
105.0	1982	185.5	1513	245.5	1297	312.0	1120
116.5	1902	195.0	1469	252.5	1274	325.0	1095
128.5	1831	196.0	1464	259.5	1249		
136.5	1765	206.0	1430	267.5	1228		
145.0	1709	214.0	1404	283.0	1195		

2) CuSeO<sub>3</sub>·1/3H<sub>2</sub>O

T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>	T°K	10 <sup>6</sup> χ <sub>m</sub>
81.5	4640	136.5	2990	202.5	2108	255.5	1701
84.0	4425	145.0	2880	208.0	2040	276.0	1603
95.5	4033	150.5	2794	214.0	1988	283.5	1547
103.0	3807	157.0	2726	218.5	1954	290.5	1517
107.5	3645	164.0	2583	224.0	1912	301.0	1483
114.5	3513	172.0	2455	228.0	1871	308.5	1445
120.5	3340	182.0	2357	233.0	1852	316.0	1408
127.0	3212	195.0	2202	239.0	1807		
133.0	3084	198.0	2135	247.0	1758		

$$\mu_{\text{eff}} = 1.94 \mu_B$$

$$\theta = -21.0^\circ\text{K}$$

Table 4.1.3. (Continued)

3)  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$	T°K	$10^6 \chi_m$
80.5	5873	120.5	3978	178.0	2728	234.0	2076
81.5	5675	124.5	3844	185.0	2616	241.0	2009
86.5	5400	128.5	3747	193.0	2504	248.0	1756
90.5	5169	132.5	3625	197.5	2445	275.5	1775
94.0	5009	137.0	3498	201.5	2400	281.5	1752
103.0	4600	145.0	3345	206.5	2337	286.0	1715
107.5	4425	151.5	3148	213.5	2255	293.5	1685
113.0	4261	161.0	3007	218.5	2210	300.0	1659
117.5	4120	169.5	2847	226.5	2136	307.0	1603

$$\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_B \quad \theta = -4.6^\circ\text{K}$$

(The unit of susceptibility is cgsemu/mole)

Table 4.1.4. Energy of a spin state  $S^*$  in a tetramer composed of ions with  $\frac{1}{2}$  spin

(a) Ring Cluster

$S^*$	Energy (in E/J)	Multi- plicity	Excitation Energy (in E/J)
2	-2.0000	1	-6.0000
1	0.0000	2	-4.0000
	2.0000	1	-2.0000
0	0.0000	1	-4.0000
	4.0000	1	0.0000

(b) Tetrahedral Cluster

$S^*$	Energy (in E/J)	Multi- plicity	Excitation Energy (in E/J)
2	-3.0000	1	-6.0000
1	1.0000	3	-2.0000
0	3.0000	2	0.0000

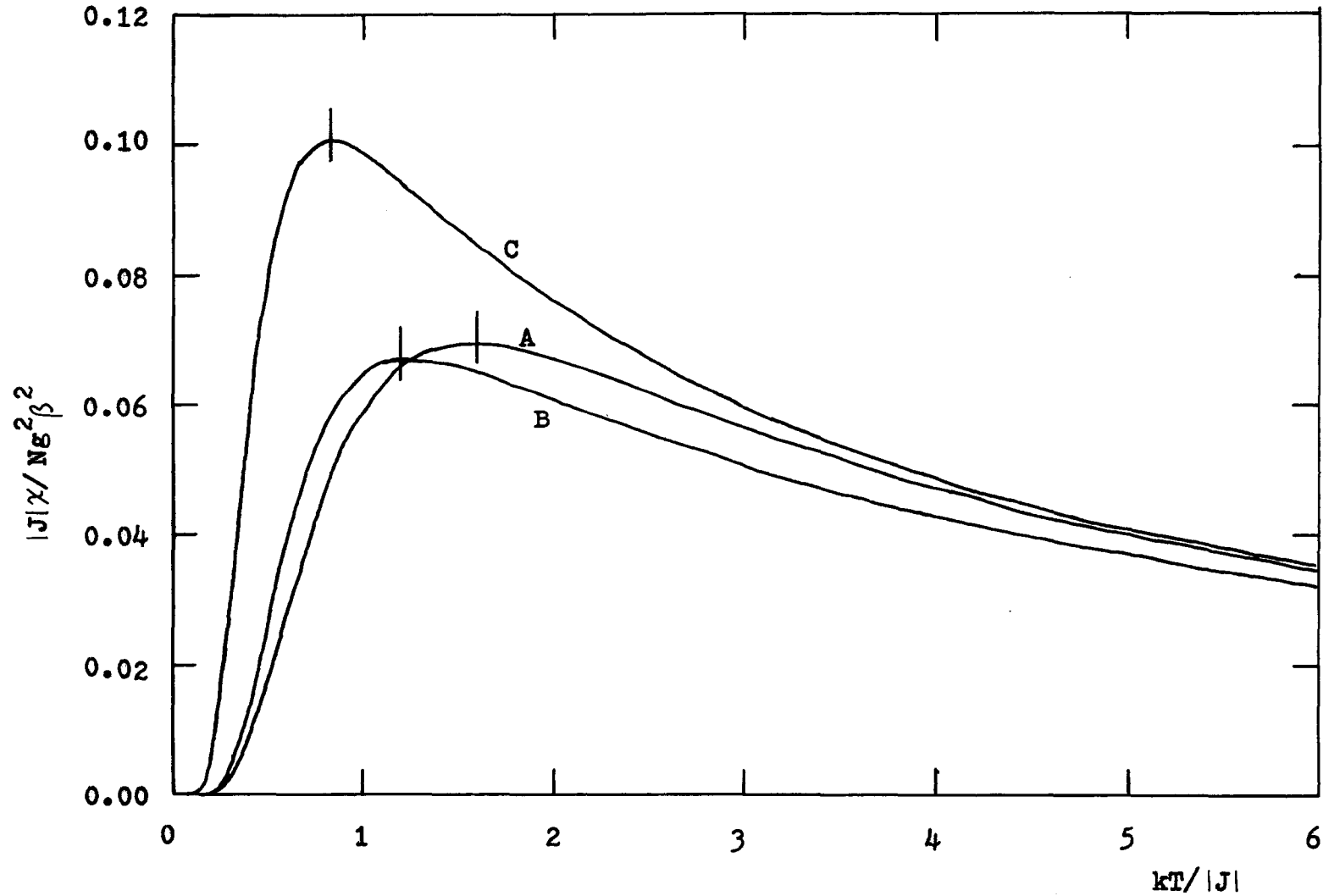
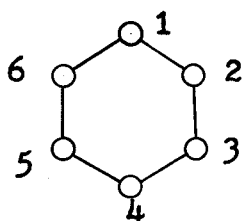


Fig. 4.1.5. Temperature dependence of the magnetic susceptibilities for some tetramers composed of Heisenberg spins  $S=\frac{1}{2}$ . Curves A, B, and C are corresponding to Eq.(4.1.6), (4.1.7), and (4.1.8), respectively. The bars show the position where the susceptibility is maximum.

Table 4.1.5. Hamiltonians and their Eigenvalues for some hexamers composed of same ions with a  $\frac{1}{2}$  spin

(a) Ring Cluster

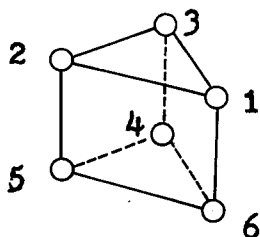
$$\mathcal{H} = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_1)$$



S*	Energy (in E/J)	Multiplicity
3	-3.0000	1
2	-2.0000	2
	0.0000	2
	1.0000	1
1	-1.5616	2
	-1.0000	1
	-0.2361	1
	2.0000	2
	2.5616	2
	4.2361	1
0	-1.6056	1
	1.0000	2
	3.0000	1
	5.6056	1

(b) Trigonal Prism Cluster

$$\mathcal{H} = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_1 + S_1S_3 + S_2S_5 + S_4S_6)$$



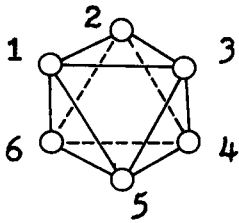
S*	Energy (in E/J)	Multiplicity
3	-4.5000	1
2	-2.5000	1
	-1.5000	2
	0.5000	2
1	-1.7361	1
	-0.0616	2
	0.5000	2
	2.7361	1
	3.5000	1
	4.0616	2
0	-1.1056	1
	1.5000	1
	3.5000	2
	6.1056	1

Table 4.1.5. (Continued)

(c) Octahedral Cluster

$$\mathcal{H} = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_1$$

$$+ S_1S_3 + S_2S_4 + S_3S_5 + S_4S_6 + S_5S_1 + S_6S_2)$$



S*	Energy (in E/J)	Multi- plicity
3	-6.0000	1
2	-2.0000	3
	0.0000	2
1	0.0000	3
	2.0000	3
	4.0000	3
0	0.0000	1
	4.0000	3
	6.0000	1



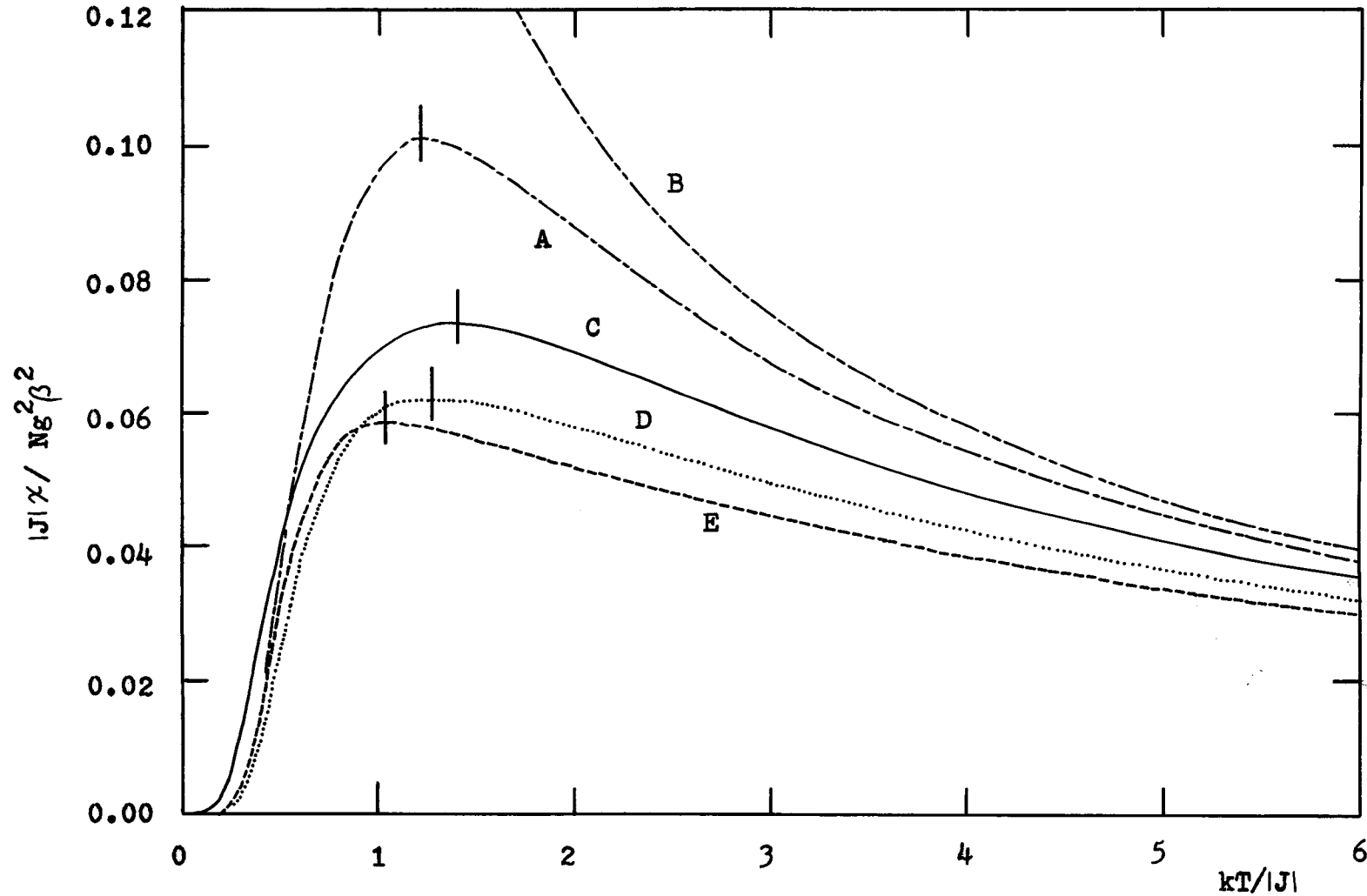


Fig. 4.1.6. Temperature dependence of magnetic susceptibilities for some clusters assumed to  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>. A: dimer, B: trimer, C: ring hexamer, D: trigonal prism hexamer, E: octahedral hexamer.

The bars show the position where the susceptibility is maximum.

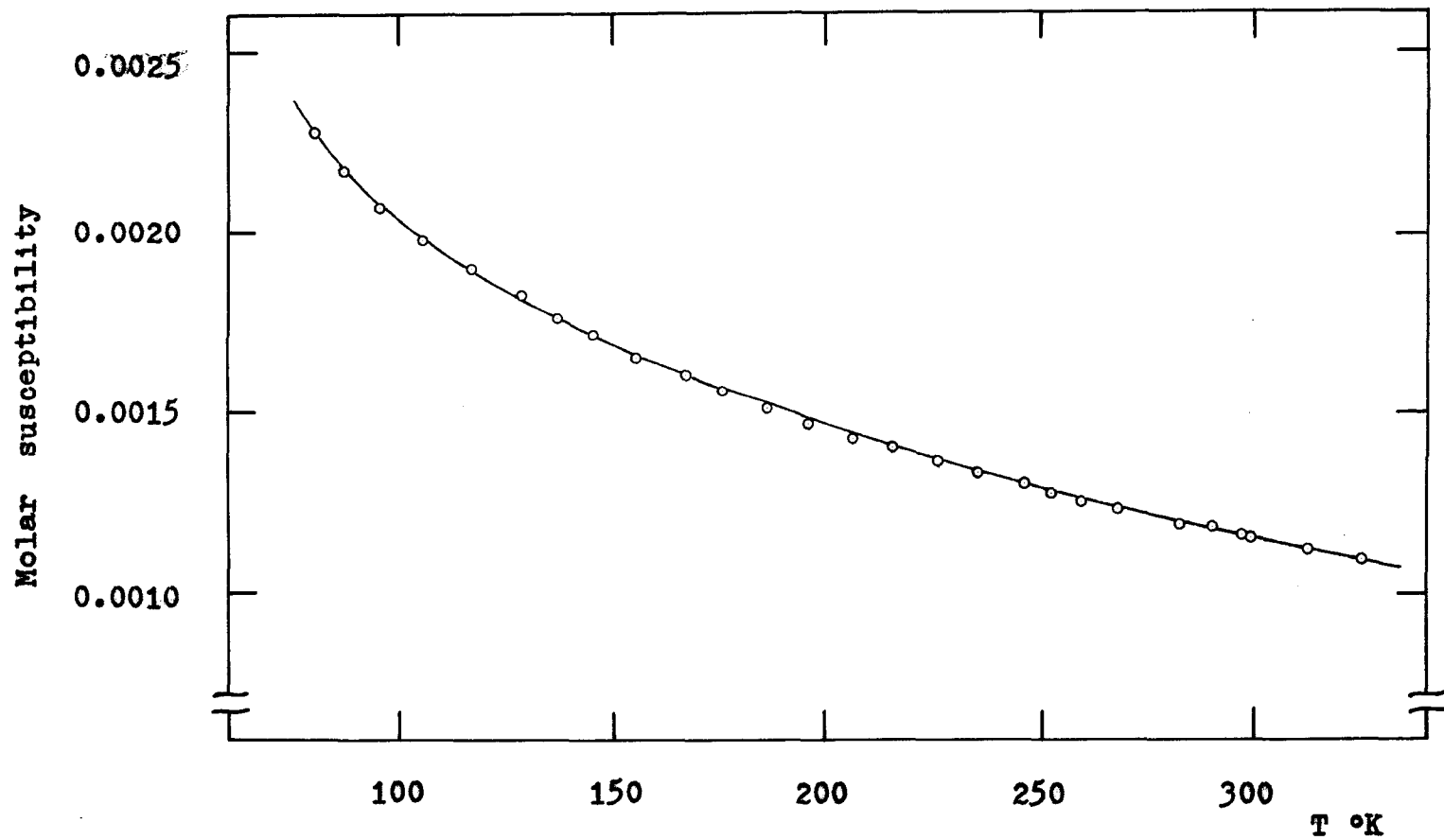


Fig. 4.1.7. Magnetic susceptibility of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> treated with a trimer model. Open circle shows the observed value and a solid line shows a theoretical one calculated with values  $J = -84^\circ\text{K}$  and  $g = 2.23$ .

## 4.2 亜セレン酸銅(II)・ $\frac{1}{3}$ 水和物, $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1 合成および同定

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に  $a_3 \cdot \text{Na}_2\text{SeO}_3$  を加え, ガラス管中に封入する。これを  $\sim 140^\circ\text{C}$  で数日間加熱すると  $1\sim 2\text{mm}$  大の緑色結晶が生成した。これを封入したまま  $\sim$  室温に放置しておくと, 再び一部が  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に戻る。この状態で再び  $\sim 140^\circ\text{C}$  に加熱すると, 数日で再び  $1\sim 2\text{mm}$  の緑色結晶が得られた。この結晶を取出し, 浮別・水洗後,  $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。

化学分析の結果,  $\text{Cu}^{2+}$  の含有量は  $31.23\%$  であった。赤外吸収スペクトル(4.2.2節参照)には  $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\delta_{\text{HOH}}$  が観測されたので, この化合物は結晶水を含むと判断した。Meller の全書<sup>46)</sup>には,  $\text{CuSeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  系化合物としてニ水和物,  $\frac{1}{3}$ 水和物及び無水物のみが記載されている。したがって今回得られた化合物は  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  であると結論した。この化学式に対する  $\text{Cu}^{2+}$  の含有量は,  $32.34\%$  であり, 実測値とほぼ一致する。格子定数から計算した比重は  $4.324$ , 実測値は  $4.19$  であった。

結晶水の含有量,  $\frac{1}{3}$ モル, に就ては確認できずいはい。加熱減量法では脱水時に一部の Se が  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の形で失われるため, 正確な値は求められない。比重測定からは 1モルまでは含まれないと言える ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に対する計算値:  $4.58g$ )。したがって結晶水の含有量は,  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ モルの範囲であろう。単位格子中の化学式量数と同価臭の数を比較すれば,  $\frac{1}{3}$ モルよりも  $\frac{1}{2}$  または  $\frac{1}{4}$ モルの可能性が強い。

この物質は, その後同じ方法で合成を試みたが, 再び得ること

ができなかった。この方法では常に  $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  が生成する (4.1.1 節参照)。二・三の合成の報告もあるが<sup>46)</sup>, *Gmelins Handbuch*<sup>47)</sup> には引用されていない。また, Lieder<sup>48)</sup> の水熱合成実験では  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$  の生成のみが報告されている。

#### 4.2.2 赤外吸収スペクトル

測定結果を図4.2.1, 表4.2.1に示す。 $\nu_{\text{OH}}$  は 3,120, 2,990  $\text{cm}^{-1}$  に幅広い吸収となつて現われており, 水素結合が存在することを示している。 $\delta_{\text{HON}}$  が 1,580  $\text{cm}^{-1}$  に観測されるので,  $1/3 \text{H}_2\text{O}$  は  $\text{OH}^-$  イオンではなく, 水分子として存在することがわかる。4,000-1,000  $\text{cm}^{-1}$  にわたって base-line が大きくずれているのは, 可視部の  $d$ - $d$  遷移吸収帯の裾が赤外部まで延びているためであろう。

900-600  $\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_{\text{SeO}}$  は,  $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  のスロクトル同様, 複雑な構造を示している。これは単位格子中に2種類の  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンが存在するので, その配位様式に差があることを示すものであろう。 $\delta_{\text{OSeO}}$  も3つの吸収線に分裂しているので,  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンは  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に見られる程対称性はよくなりと推定される。

#### 4.2.3 結晶学的データ

4.1.3節でも述べたように,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$  では  $\text{Cu}$  (II) 配位多面体が異なり, その単なり方にも差が見られる。 $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  は  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CuSeO}_3$  の中間の組成をもつ化合物であり, また  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  と同じ合成法で得られた結晶相でもあり, その結晶構造の解明は非常に興味のある問題である。

この結晶は濃緑色であり、外観は  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  によく似ている (図4.2.4)。Cu K $\alpha$  線を用いて、0 $\bar{k}l$ ,  $h0l$ ,  $hTl$  Weissenberg 写真を撮った。消滅則 (0 $\bar{k}0$ :  $k=2n+1$ ,  $h0l$ :  $l=2n+1$ ) から、空間群は  $P2_1/c$  と決められた。格子定数は振動写真及び Weissenberg 写真をもとに粉末X線回折図形に指教付けを行ない、確実に指教付けのできた反射の面間隔から計算した。

単斜晶系  $C_{2h}^5 - P2_1/c$

$$a = 8.287, \quad b = 7.410, \quad c = 10.482 \text{ \AA}$$

$$\beta = 110^\circ 18', \quad V = 603.7 \text{ \AA}^3$$

$$z = 8; \quad d_{\text{calc.}} = 4.324, \quad d_{\text{obs.}} = 4.198/\text{cm}^3$$

Cu K $\alpha$  線を用い、多重フィルム法により撮った 0 $\bar{k}l$ ,  $h0l$  Weissenberg 写真から強度データを得た。強度は標準強度楔と比較して肉視法で読取り、ローレンツ及び偏光因子の補正を行なった。用いた結晶の大きさは  $0.2 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$  であり、吸収の補正は行なっていない ( $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 246.5 \text{ cm}^{-1}$ )。現在11 $\beta$ -ソン投影を行ない、解析を進めている。11 $\beta$ -ソン投影図を図4.2.2に、 $F_0$ を表4.2.2に示す。

#### 4.2.4 帯磁率

帯磁率の測定結果を図4.2.3, 表4.1.3に示す。 $1/\chi_M - T$  プロットは直線になり、Curie-Weissの法則に従う。これから求めたWeiss温度 $\theta$ , 有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  は次のようになる。

$$\theta = -21.0^\circ \text{K}, \quad \mu_{\text{eff}} = 1.94 \beta$$

$\mu_{\text{eff}}$  は  $\text{Cu(II)}$  塩に普通に見られる値である。 $\theta$  は  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $-91.8^\circ \text{K}$ ),  $\gamma\text{-CuSeO}_3$  ( $\sim -170^\circ \text{K}$ ) に較べるとかなり小さい。

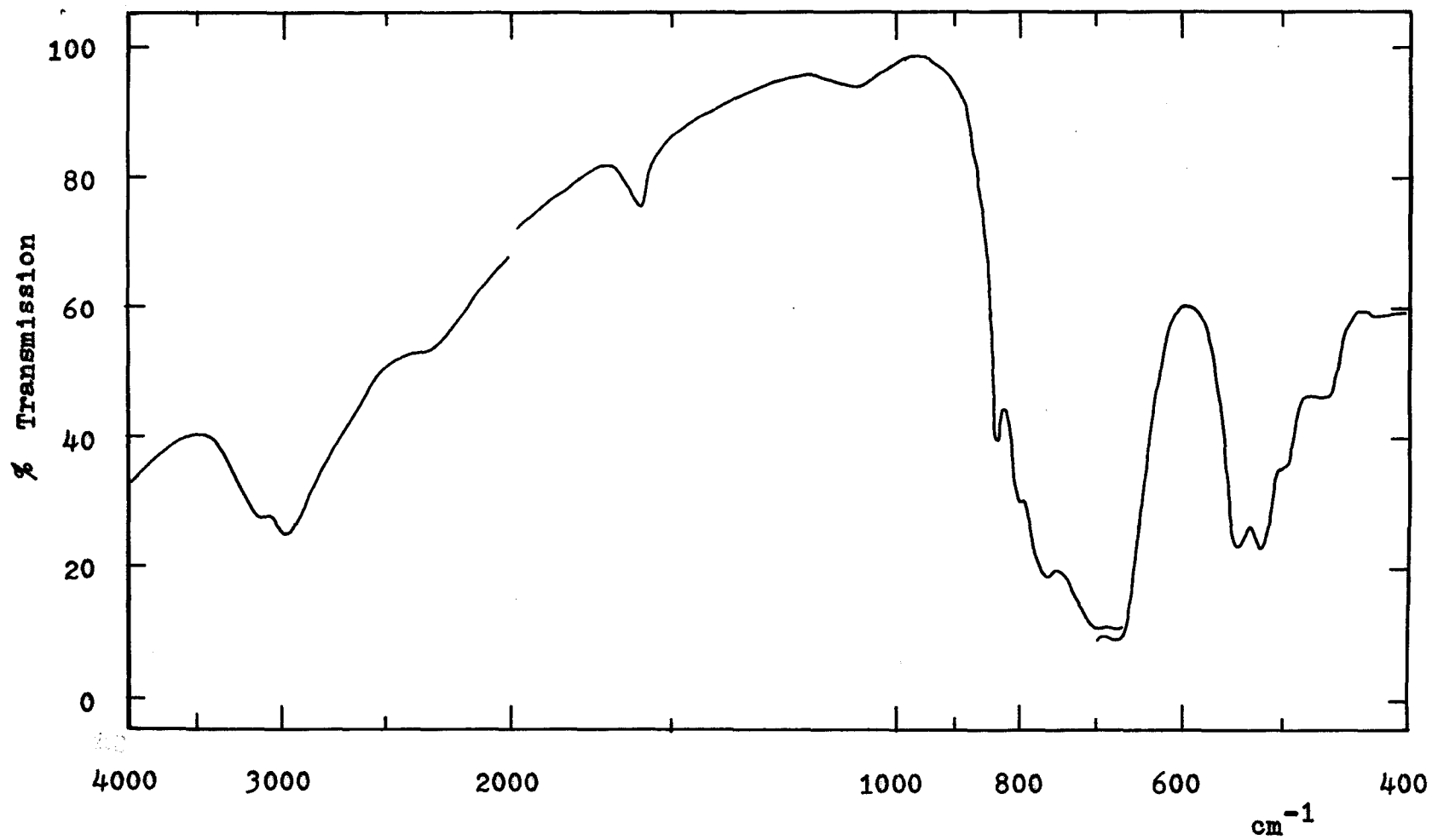


Fig. 4.2.1. Infrared spectrum of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

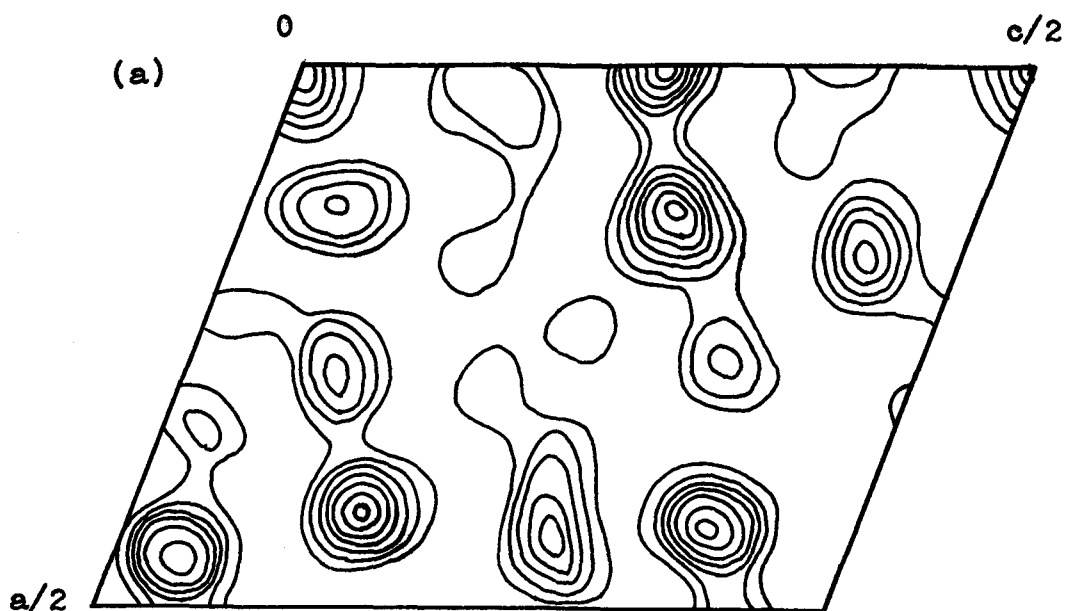


Fig. 4.2.2. Two-dimensional Patterson function  
(a)  $P(UOW)$ , (b)  $P(OVW)$

Table 4.2.2. Structure factors of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(a)  $F_o(\text{HOL})$

L	$F_o$	L	$F_o$	L	$F_o$
H,K=0,0		- 2	149	2	533
2	307	0	100	4	1130
4	282	2	349	6	312
6	428	4	391		
8	255	6	682	H,K=7,0	
5 10	568	8	408	-12	81
12	455	10	727	-10	1125
				- 8	630
H,K=1,0		H,K=4,0		- 6	373
-12	992	-12	856	- 4	278
-10	295	-10	396	- 2	260
- 8	1276	- 8	771	0	1207
- 6	439	- 6	710	2	259
- 4	1103	- 4	654	4	226
- 2	97	- 2	1057	6	387
0	245	0	172		
2	431	2	253	H,K=8,0	
4	593	4	754	-12	429
6	768	6	374	-10	280
8	443	8	1245	- 8	778
10	623			- 6	0
		H,K=5,0		- 4	443
H,K=2,0		-12	717	- 2	369
-12	792	-10	97	0	380
-10	466	- 8	889	2	0
- 8	0	- 6	1248	4	856
- 6	569	- 4	610		
- 4	816	- 2	480	H,K=9,0	
- 2	394	0	1016	-10	677
0	903	2	302	- 8	483
2	763	4	409	- 6	344
4	286	6	0	- 4	1299
6	900	8	313	- 2	762
8	853			0	681
10	81	H,K=6,0		2	443
		-12	724		
H,K=3,0		-10	162	H,K=10,0	
-12	397	- 8	435	- 8	884
-10	243	- 6	383	- 6	718
- 8	1903	- 4	590	- 4	258
- 6	826	- 2	771	- 2	452
- 4	793	0	338		



Table 4.2.2. (continued)

(b)  $F_o$  (OKL)

K	$F_o$	K	$F_o$	K	$F_o$				
<b>H, L=0,0</b>									
8	420	<b>H, L=0,4</b>							
6	452	9	151	2	360				
4	178	8	0	1	562				
2	141	7	285	<b>H, L=0,8</b>					
<b>H, L=0,1</b>									
9	277	6	0	7	248				
8	154	5	368	6	176				
7	0	4	242	5	206				
6	743	3	761	4	241				
5	244	2	0	3	331				
4	147	1	271	2	356				
3	0	0	240	1	412				
2	0	<b>H, L=0,5</b>							
1	171	8	170	0	167				
<b>H, L=0,2</b>									
9	170	7	461	<b>H, L=0,9</b>					
8	174	6	0	6	0				
7	0	5	629	5	255				
6	578	4	678	4	224				
5	216	3	276	3	0				
4	483	2	264	2	298				
3	712	1	159	1	624				
2	794	<b>H, L=0,6</b>							
1	178	8	244	<b>H, L=0,10</b>					
0	171	7	185	5	275				
<b>H, L=0,3</b>									
9	227	6	215	4	0				
8	289	5	141	3	175				
7	0	4	0	2	0				
6	242	3	314	1	0				
5	258	2	350	0	318				
4	386	1	923	<b>H, L=0,11</b>					
3	756	0	297	4	278				
2	681	<b>H, L=0,7</b>							
1	140	7	239	3	122				
<b>H, L=0,4</b>									
9	227	6	297	2	192				
8	289	5	241	1	360				
7	0	4	299	<b>H, L=0,12</b>					
6	242	3	0	2	143				
5	258	<b>H, L=0,8</b>							
4	386	7	239	1	0				
3	756	6	297	0	236				
2	681	5	241	<b>H, L=0,9</b>					
1	140	4	299	6	0				
<b>H, L=0,5</b>									
9	277	3	761	5	255				
8	154	2	0	4	224				
7	0	1	271	3	0				
6	743	0	240	2	298				
5	244	<b>H, L=0,10</b>							
4	147	8	170	5	275				
3	0	7	461	4	0				
2	0	6	0	3	175				
1	171	5	629	2	0				
<b>H, L=0,6</b>									
9	277	4	678	1	0				
8	154	3	276	0	318				
7	0	2	264	<b>H, L=0,11</b>					
6	743	1	159	4	278				
5	244	<b>H, L=0,7</b>							
4	147	7	239	3	122				
3	0	6	297	2	192				
2	0	5	241	1	360				
1	171	4	299	<b>H, L=0,12</b>					
<b>H, L=0,7</b>									
9	277	3	0	2	143				
8	154	<b>H, L=0,8</b>							
7	0	7	239	1	0				
6	743	6	297	0	236				
5	244	5	241	<b>H, L=0,9</b>					
4	147	4	299	6	0				
3	0	3	761	5	255				
2	0	2	0	4	224				
1	171	1	271	3	0				
<b>H, L=0,8</b>									
9	277	0	240	2	298				
8	154	<b>H, L=0,10</b>							
7	0	8	170	5	275				
6	743	7	461	4	0				
5	244	6	0	3	175				
4	147	5	629	2	0				
3	0	4	678	1	0				
2	0	3	276	0	318				
1	171	2	264	<b>H, L=0,11</b>					
<b>H, L=0,9</b>									
9	277	1	159	4	278				
8	154	<b>H, L=0,12</b>							
7	0	<b>H, L=0,11</b>							
6	743	8	170	3	122				
5	244	7	461	2	192				
4	147	6	0	1	360				
3	0	5	629	<b>H, L=0,12</b>					
2	0	4	678	2	143				
1	171	3	276	1	0				
<b>H, L=0,10</b>									
9	277	2	264	0	236				
8	154	1	159	<b>H, L=0,12</b>					
7	0	<b>H, L=0,12</b>							
6	743	8	170	2	143				
5	244	7	461	1	0				
4	147	6	0	0	236				
3	0	5	629	<b>H, L=0,12</b>					
2	0	4	678	2	143				
1	171	3	276	1	0				
<b>H, L=0,11</b>									
9	277	2	264	0	236				
8	154	1	159	<b>H, L=0,12</b>					
7	0	<b>H, L=0,12</b>							
6	743	8	170	2	143				
5	244	7	461	1	0				
4	147	6	0	0	236				
3	0	5	629	<b>H, L=0,12</b>					
2	0	4	678	2	143				
1	171	3	276	1	0				
<b>H, L=0,12</b>									
9	277	2	264	0	236				
8	154	1	159	<b>H, L=0,12</b>					
7	0	<b>H, L=0,12</b>							
6	743	8	170	2	143				
5	244	7	461	1	0				
4	147	6	0	0	236				
3	0	5	629	<b>H, L=0,12</b>					
2	0	4	678	2	143				
1	171	3	276	1	0				

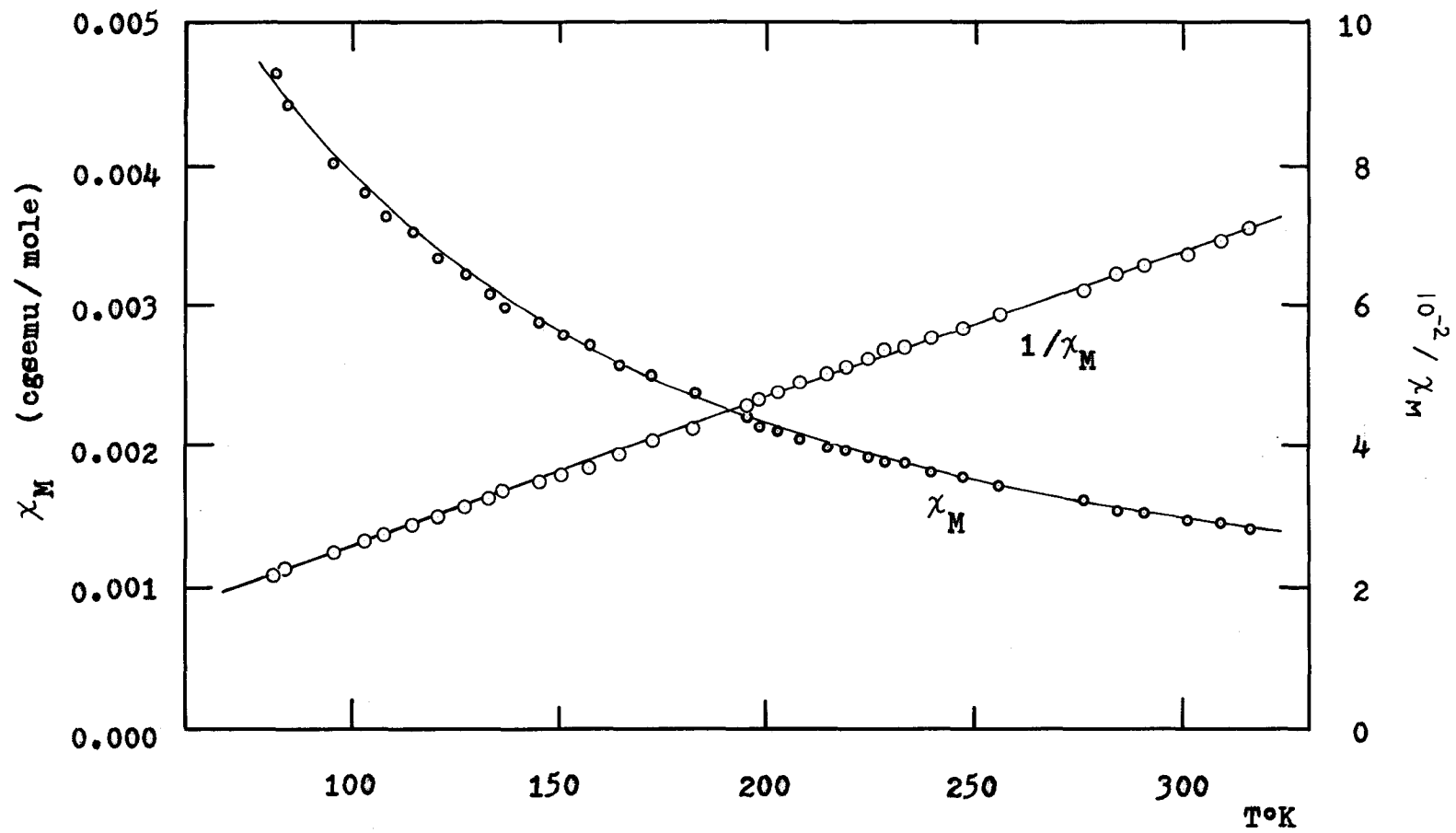


Fig. 4.2.3. Temperature dependence of magnetic susceptibility of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Fig. 4.2.4. The crystals of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

#### 4.3 Chevrel 塩, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

亜硫酸イオン,  $\text{SO}_3^{2-}$ , は  $\text{SeO}_3^{2-}$  と同じ三角錐型イオンであり,  $\text{SeO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の類似性から,  $\text{Cu(II)}-\text{SO}_3^{2-}$  系も  $\text{Cu(II)}-\text{SeO}_3^{2-}$  系と同様の化合物が存在してよいように思われる。しかし  $\text{aq. CuSO}_4$  と  $\text{aq. Na}_2\text{SO}_3$  とを反応させると,  $\text{Cu(II)}$  が  $\text{SO}_3^{2-}$  に置き換えられて必ず  $\text{Cu(I)}$  を含み,  $\text{ClO}_4^-$  によって置きを抑制しようと試みたが,  $\text{Cu(II)}$  のみの化合物は得られなかった。

$\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  を含む組成の確実な化合物は, Chevrel 塩  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  である。この結晶構造は図 4.3.1 に示す三次元構造であり<sup>33)</sup>,  $\text{Cu(II)}$  は 4 つの異なる  $\text{SO}_3^{2-}$  に由来する 4 つの O 原子と 2 つの結晶水に囲まれた八面体 6 配位である。一方  $\text{Cu(I)}$  は 3 つの  $\text{SO}_3^{2-}$  に由来する 3 つの O 原子と更にもう一つの  $\text{SO}_3^{2-}$  に由来する S 原子とに配位し, 四面体 4 配位である。 $\text{CuO}_6$  八面体は  $\text{SO}_3^{2-}$  と頂角共有して三次元に連なり, また  $\text{CuO}_3\text{S}$  四面体を介する連なりも共存する。したがって  $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$ , 及び  $\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$  の間にかかり強い相互作用が期待できる。更にこの物質は赤褐色を呈し, 通常の  $\text{Cu(II)}$  塩とは異なった挙動を示すのではないかと予想される。そこで帯磁率の測定を行なった。<sup>\*</sup>

測定結果を図 4.3.2, 表 4.1.3 に示す。結果は予想に反して測定全域で Curie-Weiss の法則に従い, 有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$ , Weiss 温度  $\theta$  にも異常は見られなかった。

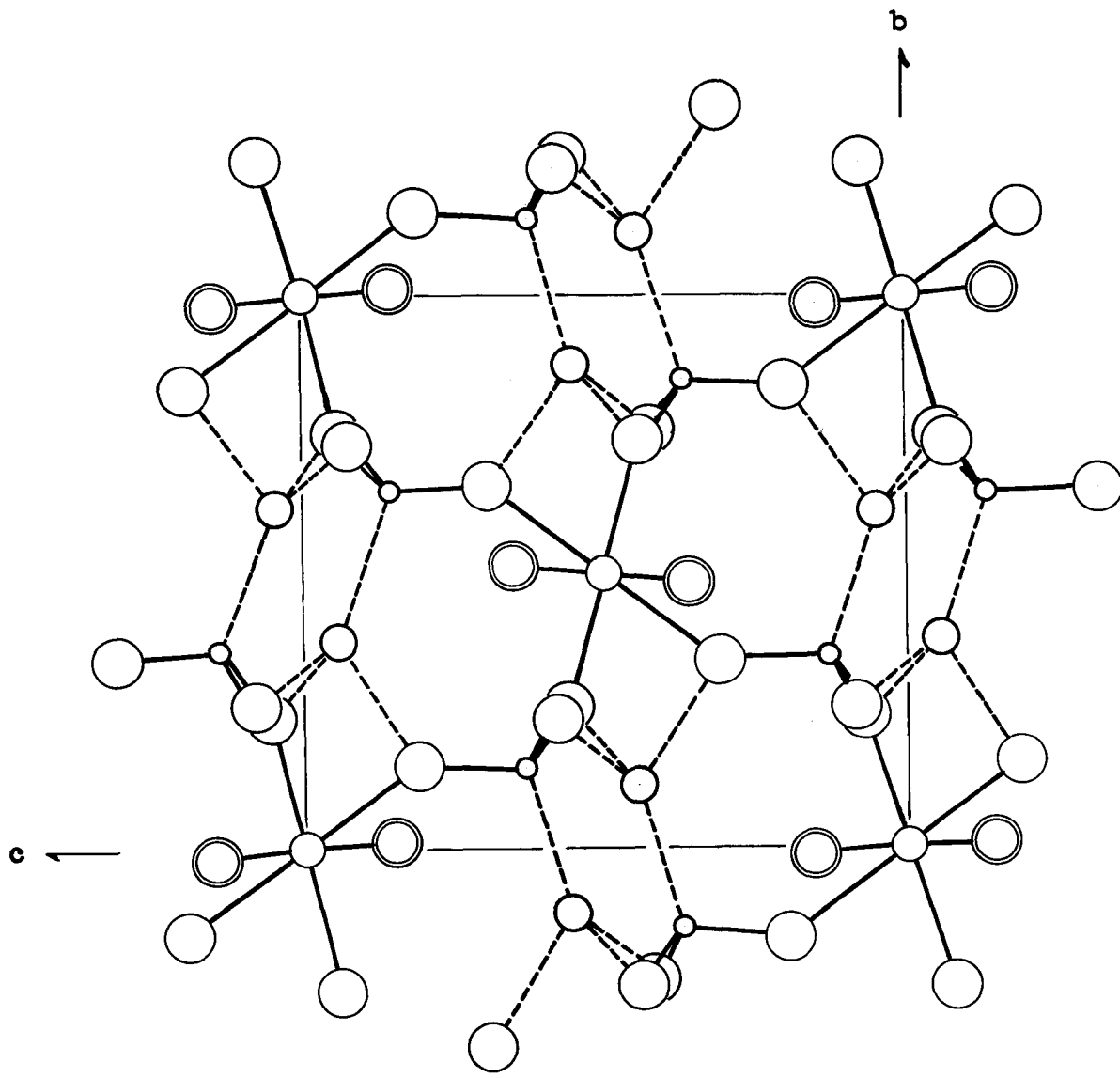
$$\mu_{\text{eff}} = 1.99 \beta, \quad \theta = -4.6^\circ\text{K}$$

\* 試料は, 伊藤由喜男氏に提供して戴った。

これらの値からは Cu(II) 間の強い相互作用は考え難く<sup>\*</sup>、むしろ Cu(II) は孤立イオンに近いと言える。Cu(II) 八面体をつつが SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンの結合は、CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O に見られる SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の結合とはかなり異なったものである。

---

\* 後に lig. He 温度までの測定を行なったが、やはり磁気異常は認められなかった。



- Cu(II)      ○ S              ○ O(SO<sub>3</sub>)      ⊙ O(H<sub>2</sub>O)
- Cu(I)

Fig. 4.3.1. The crystal structure of Chevreul's salt,  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>33)</sup>

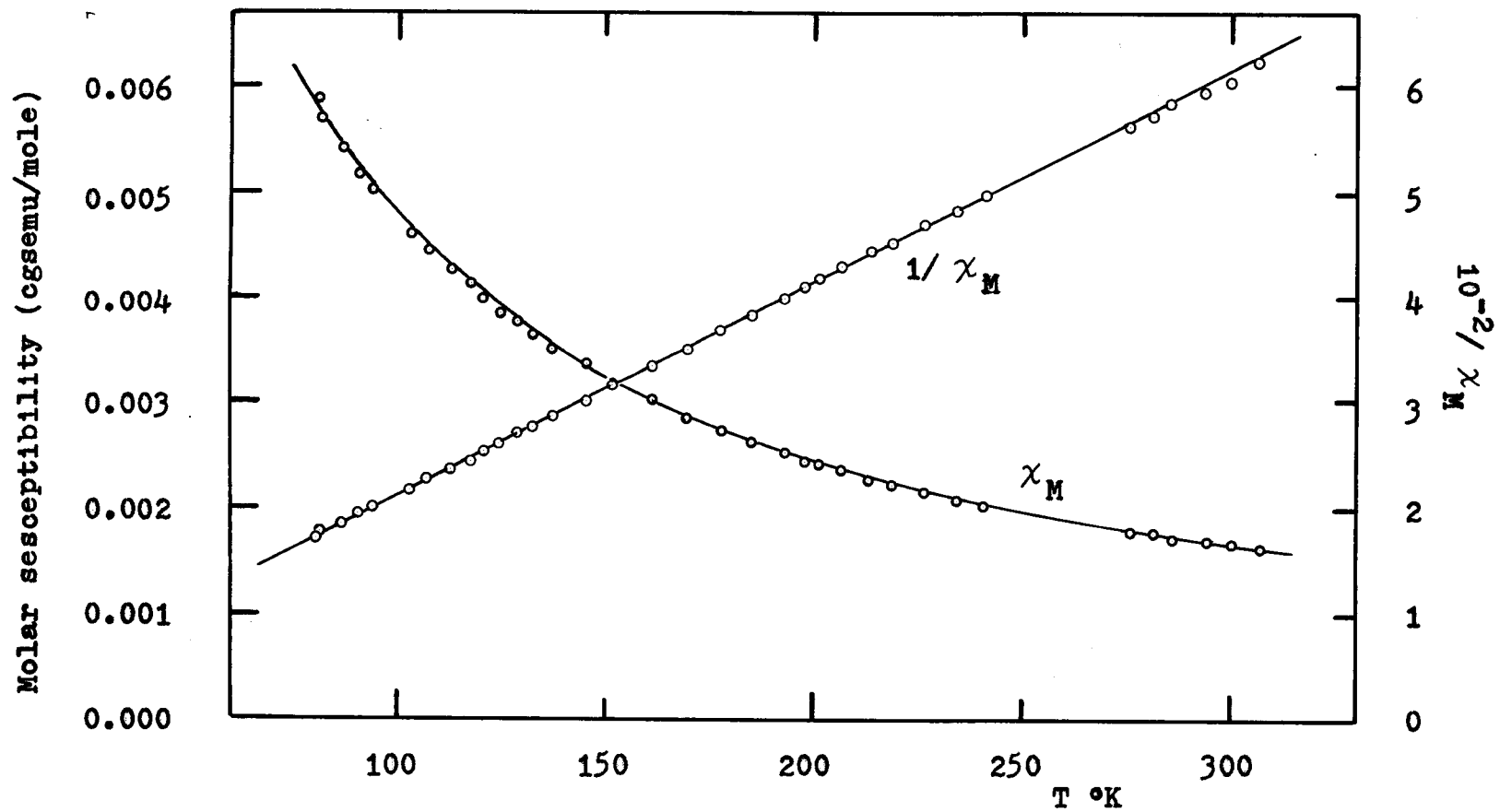


Fig. 4.3.2. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## II. liq. He — liq. N<sub>2</sub> 温度用磁気天秤

I章で述べたように、室温—liq. N<sub>2</sub> 温度領域での帯磁率の測定から、CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 及び  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> は liq. N<sub>2</sub> 温度以下で磁気異常を示すであろうと予想された。CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O の場合には、その結晶構造に基づいて一次元または三次元の磁気相互作用が推定された。また、 $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> の場合には、三量体の存在を仮定すれば実際の  $\chi_M$  を説明できることを知ったが、この結果は liq. N<sub>2</sub> 温度以下での帯磁率を測定して確かめる必要があり、また二次元磁性体の可能性も残っている。しかし磁気異常の見られない測定結果に基づいて磁気異常の推論をすることは、はなはだ危険であり、その意味で、CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O あるいは  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> の帯磁率を liq. He — liq. N<sub>2</sub> 温度で測定して、磁気異常の存在を確認し、その温度依存性からどの model が妥当であるかを定めることが望ましい。そこで、専ら帯磁率の温度依存性を知ることに重点を置いて、liq. He 温度用磁気天秤を作製した。

粉末試料の帯磁率の測定には、Gouy 法、Faraday 法、相互誘導法、自己誘導法などがあり<sup>98), 136), 137)</sup>、すでに幾つかの装置が報告されている<sup>138), 139), 140), 141)</sup>。本研究では、一定温度での測定を行なう場合に温度制御しやすいこと、試料が少なくて済むこと、及びこれまでに使用経験があり、実験上の point がわかっているなどの理由で、Faraday 法を採用した。

### §5 装置の設計

Faraday 法<sup>98), 136)</sup> では、試料が不均一磁場内で受ける力  $f$  を



測定する。この力  $f$  は次式で与えられる。

$$f = m\chi H (\partial H / \partial z) \quad (5.1)$$

$m$  は試料の質量,  $\chi$  は質量帯磁率,  $H$  は磁場の強さ,  $\partial H / \partial z$  は鉛直方向の磁場勾配である。磁場  $H$  及び磁場勾配  $\partial H / \partial z$  を正確に測ることは困難であり, 一般には標準物質を用い, 式 (5.2) を利用して相対測定を行なう。

$$\chi_s = \chi_r \cdot (m_r \cdot f_s / m_s \cdot f_r) \quad (5.2)$$

suffix の  $s, r$  はそれぞれ試料, 標準物質を意味する。式 (5.2) を使用するためには, 2回の測定で  $H (\partial H / \partial z)$  が同一でなければならぬ。また, 広い温度範囲で測定する場合, 試料を吊下げる物質の熱膨張のために試料の位置がずれるが, そのずれの範囲内でも  $H (\partial H / \partial z)$  が一定でなければ測定に誤差を生ずる。そのためにある領域内では  $H (\partial H / \partial z)$  が一定になるような磁場を用いることが望ましく, その領域も広い程好ましい。

広い範囲で  $H (\partial H / \partial z)$  が一定になるように, 特殊な形状とした pole cap が幾つか報告されている<sup>(138)-140), (142)-144)</sup>。Heyding et al.<sup>(143)</sup> は Garber et al.<sup>(142)</sup> の報告をもとに 4 in. の pole cap を試作し, 直径 15 mm, 高さ 10 mm の範囲内で  $H (\partial H / \partial z)$  が一定な磁場を得たと報告している。そこで同じ関係式を用いて pole cap を設計した。設計の条件は, pole gap が 50 mm, 測定位置に於ける最強磁場: 2,000 Oe である。pole cap 表面の方程式は次のようになる。

$$x^2 = 50 / (8 - 3z) \quad (5.3)$$

ここで,  $z$  は鉛直方向の距離,  $x$  は pole gap の中心から pole cap の方向に測った水平方向距離 (単位 cm) である。工作上的困難を避

けるために曲面を7区分し、各部分を平面で近似した。また $\alpha \leq 0$ の側は、磁場の強さを増すために斜に切落している。pole capの材質は電解鉄で、真空熔解炉中で脱酸、製錬したものを用了<sup>\*</sup>。

この pole cap を用いた時の磁場-電流特性、鉛直方向の磁場分布を図5.1, 図5.2に示す。H( $\partial H / \partial z$ )の値を図5.2から求めたのでは精度が悪いため、鉄(III)アンモニウム明礬を試料に用いてカフを測定した。その結果を図5.3に示す。図5.1に見られるように、予想以上に強い磁場が得られ、8,000 Oeの磁場までは常用することが出来る。したがって、 $\chi_g \sim 10^7$  cgs/g 程度の試料でも十分に測定ができる。また、図5.3から、 $19.5 \leq z \leq 22.0$  mmの範囲では、H( $\partial H / \partial z$ )を一定とみなして差支えない。

温度の測定は、Au-Co対Cu 熱電対を用いた。lig. H<sub>2</sub> 温度以下ではこの熱電対の温度係数  $dE/dt$  は小さくて感度が悪いため、炭素またはゲルマニウム抵抗温度計を使用するのが望ましい。しかし、スプーンスの関係で全測定領域にわたって熱電対を使用した。熱電対を標準 mV 発生器に繋ぎ、熱起電力と標準 mV との差を増巾して記録し、熱起電力を読み取った。この方法で4定臭、lig. He 沸臭、lig. H<sub>2</sub> 沸臭、lig. N<sub>2</sub> 沸臭、及び固体 CO<sub>2</sub> 昇華臭、を測定し、起電力を温度の4次方程式で近似した。この4次方程式近似が妥当であるのかを見るために、同じ熱電対に対する文献値から4臭を選んで4次方程式を求め、計算値と文献値とを比較した。lig. N<sub>2</sub> 温度以下で、

<sup>\*</sup> 材料の軟鉄は、川崎製鉄 k.k. より寄付して戴いた。鉄以外の成分は次の通りである。C 0.013, Si 0.010, Mn < 0.01, P 0.002, S 0.003, Al 0.001 %.

両者のずれは $\sim 1^\circ$ 以内であったので、この4次方程式を用いて起電力を温度に変換した。

天秤を使用するために試料を直接寒剤に浸すことができません、試料はガラス管によって寒剤からへだてられている。そのために試料近傍の温度勾配は大きくはると考えられる。この温度勾配をできるだけ減らすために、装置内に $10\sim 20\text{ mmHg}$ のHeガスを導入すると共に、<sup>145)</sup>ガラス管と試料の間に銅パイプを挿入した。更にパイプの下部には、試料容器の $1\sim 2\text{ mm}$ 下の所まで銅棒を入れた。熱電対も試料に直接接触させることはできないので、銅棒の温度を測定して試料の温度とした。

デュワーの最大掘込量は $0.8\text{ l}$ であるが、装置の冷却に多くの $\text{liq. He}$ が費やされるため、今回はヒーターを組込まず、温度制御は行なっていない。温度変化の測定は、 $\text{liq. He}$ 蒸発後の自然昇温を利用して行なった。この昇温速度は $0.2\sim 0.3\text{ }^\circ\text{K}/\text{min}$ であり、試料の温度は周囲の温度変化に十分追隨しているものと考えられる。

装置全体の概略図を図5.4に示す。

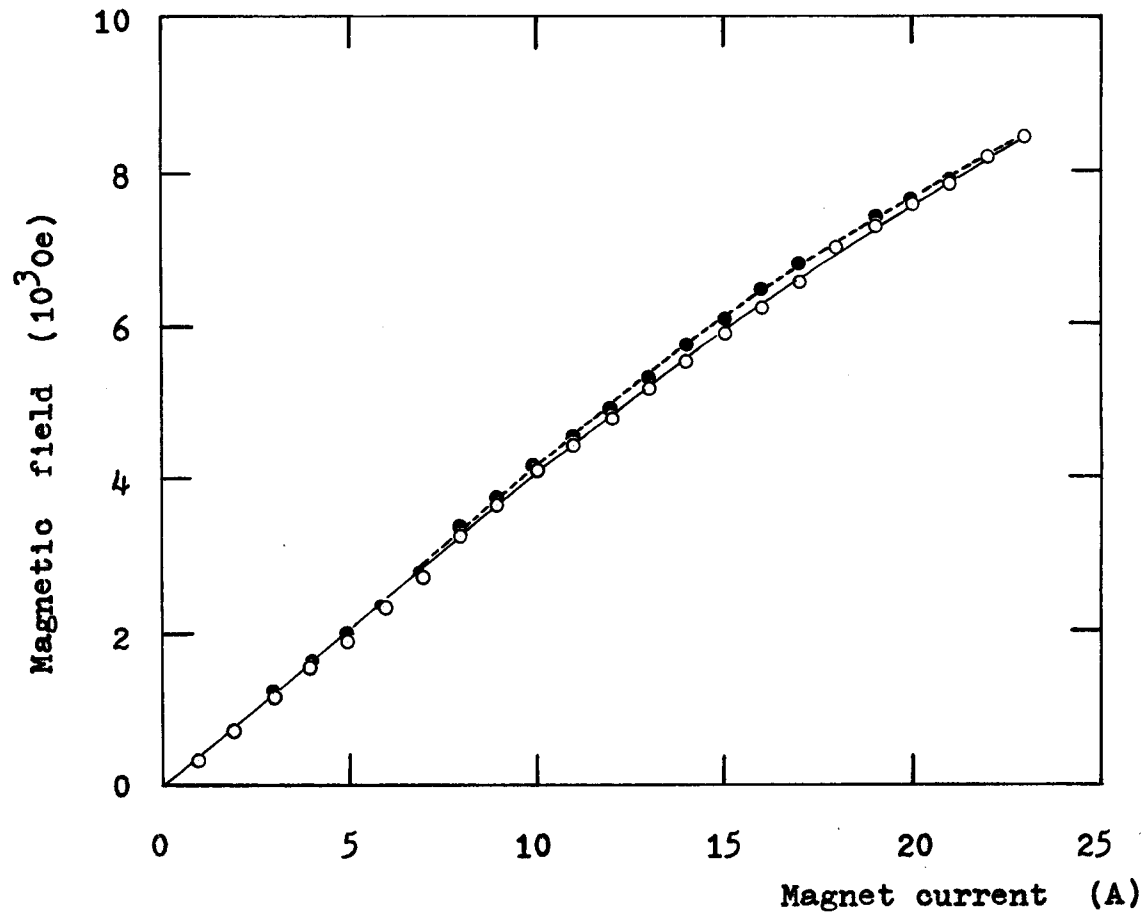


Fig. 5.1. Magnetic field vs. magnet current curve. The probe of a gaussmeter is positioned at  $z = 20.7$  mm. Open circles correspond to increasing current and filled circles to decreasing one.

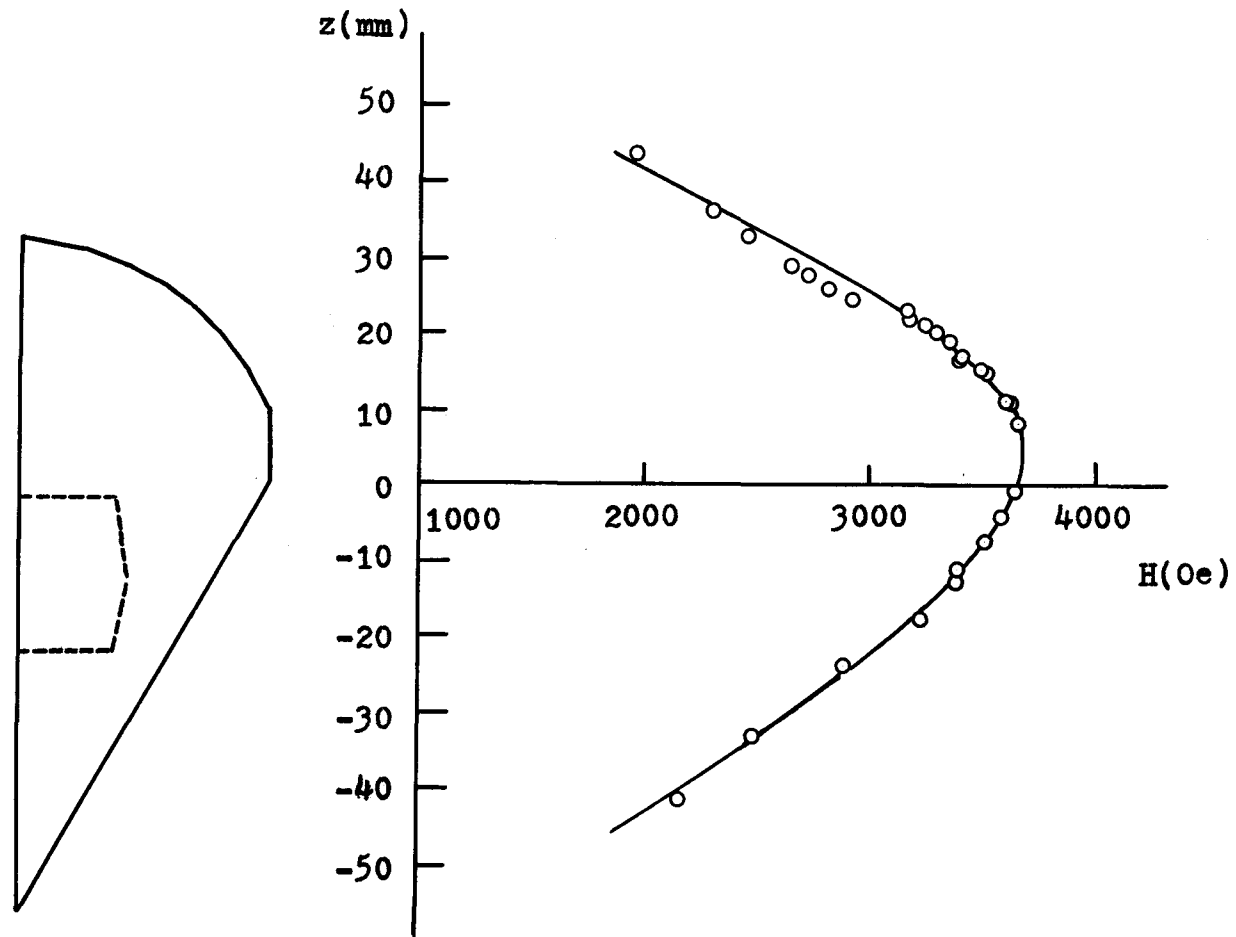


Fig. 5.2. Design of the shaped pole cap (at left) and dependence of its magnetic field on a vertical position (8 A magnetic current).

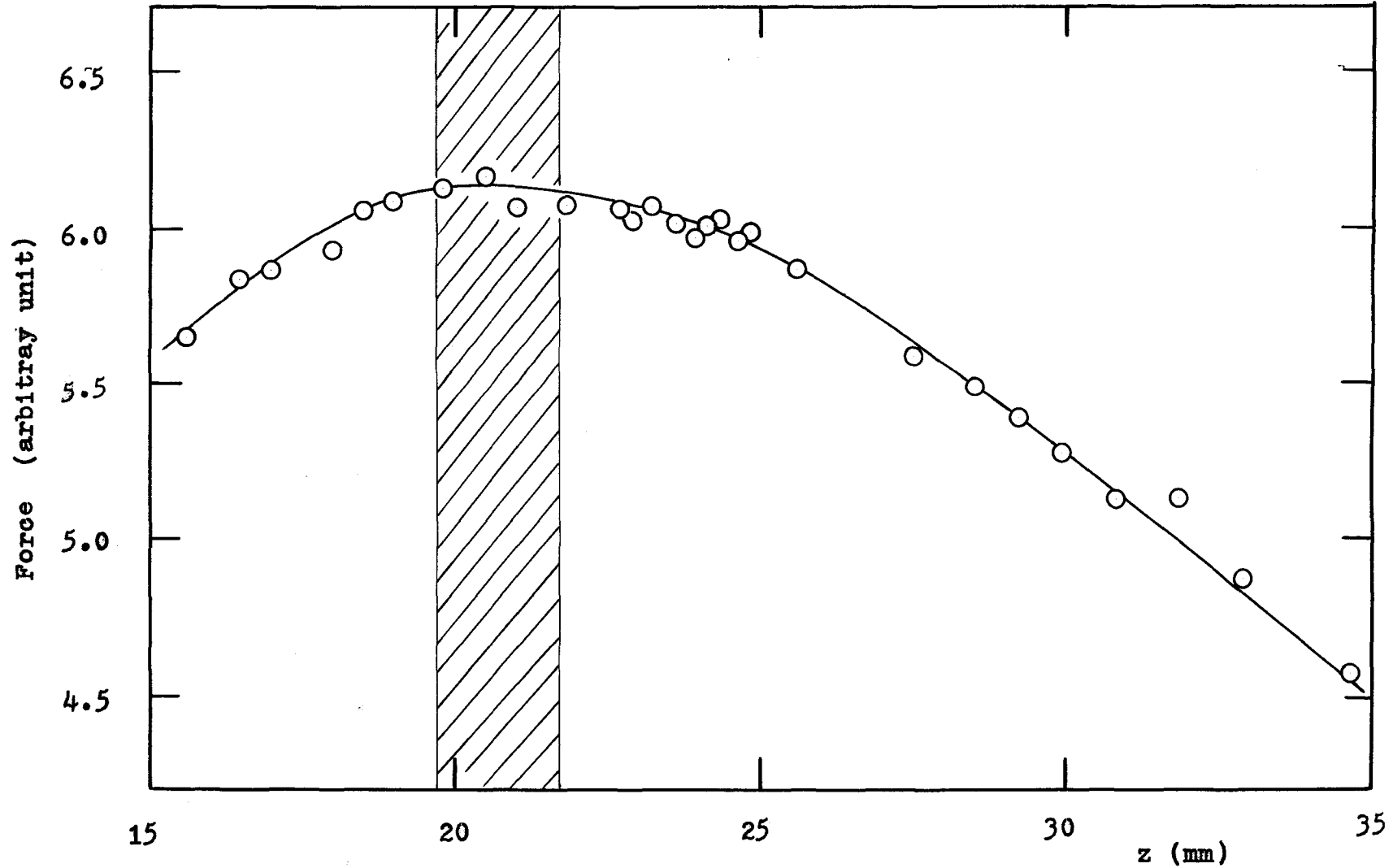


Fig. 5.3. Dependence of the force subjected by Fe alum sample on its vertical position. Magnet current is 8 A. The force is practically constant in the hatched region,  $19.5 \leq z \leq 22.0$

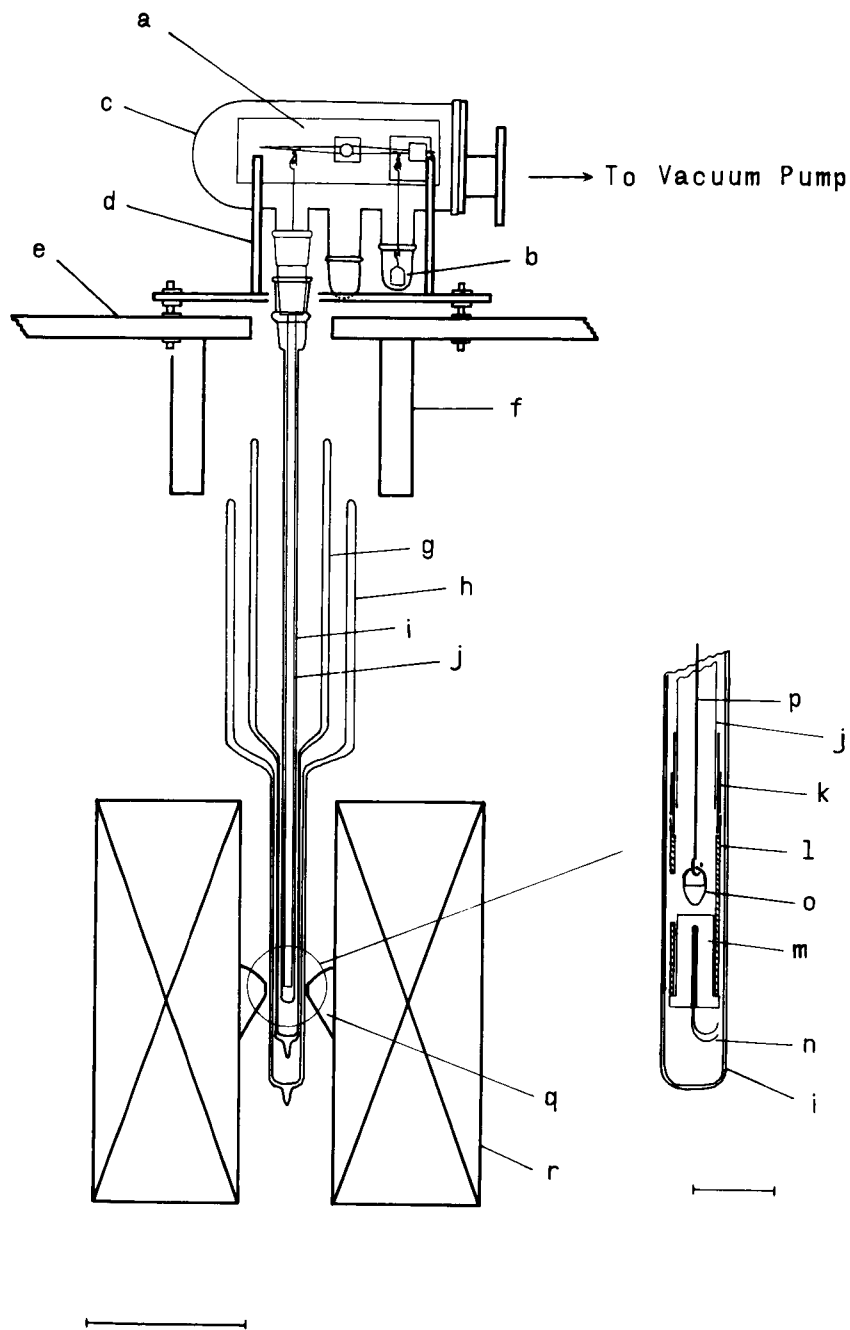


Fig. 5.4. Diagram of a magnetic balance. Dewar caps are omitted for clarity. The left scale shows 200 mm and the right one shows 20 mm.

a: Cahn electrobalance RG, b: counterbalance, c: glass bottle, d: bottle supporter, e: table, f: frame to support Dewars, g: liq. He Dewar, h: liq.  $N_2$  Dewar, i:  $14\phi$  Pyrex tube, j:  $10\phi$  Cupronick pipe, k: copper adaptor, l:  $12\phi$  copper pipe, m: copper block, n: 0.02%Co-Au:Cu thermocouple, o: sample container (fused quartz), p: fused quartz fiber, q: shaped pole cap (11 mm dia.) r: electromagnet

## § 6 帯磁率の測定

### 6.1 $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$

測定結果を図 6.1.1 に示す。帯磁率は  $14.5^\circ\text{K}$  で極大を示し、低温側で再び増加し始めている。  $8^\circ\text{K}$  以下の帯磁率の増加は試料によって異なるので、試料そのものの磁性を示すのではなく、混入した不純物の影響であろう。極大が  $14.5^\circ\text{K}$  に現れるような  $J$  の値を用い、  $g = 2.00$  とし計算した一次元 Ising 及び Heisenberg スピンス、二量体、三量体の帯磁率を図 6.1.2 に示す。また、I 章 4.1 節で得られた三量体 model の帯磁率も図 6.1.2 に示す。いずれの model も実測値を説明できない。したがって残った model とし、 $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  は二次元磁性体として取扱うべき物質である。

### 6.2 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

測定結果を図 6.2.1 に示す。非常に特徴のある温度変化であり、  $40^\circ\text{K}$  付近に非常に broad な極大を示した後、  $30^\circ\text{K}$  付近から急激に帯磁率が増加し、  $26.4^\circ\text{K}$  に鋭いピークが見られる。次いでピーク値の約 60% の値まで減少した後、帯磁率は一定値に近づくように思われる。これと同様の帯磁率の温度変化を示す物質として、既に  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , <sup>(146), (147)</sup>  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  (青色変態),  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{-Br}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)\text{Br}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  <sup>(148)</sup> などが報告されている。高温側の幅広い極大は、前者 2 化合物では層内の二次元磁気相互作用、残りの化合物は一次元鎖内の磁気相互作用に基づく短距離秩序配列によるものと説明されている。また  $26.4^\circ\text{K}$  の鋭いピークは、層間または一次元鎖間の相互作用による反強磁性秩序状態への相転移に起



因すると言われ、この状態には対称性に基く寄生強磁性が観測または推定されている。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に見られる  $26.4^\circ\text{K}$  のピークが純粹な磁気相転移によるものか、あるいは結晶構造の変化を伴う相転移が原因であるのか不明である。純粹な磁気相転移は二次相転移であり、転移点に於ても帯磁率は連続的に変化するのであろう。一方、構造変化に伴う変化ならばこの相転移は一次であり、帯磁率は転移点において不連続になる。温度制御を行ない、転移点近傍の詳細な測定を行えば、両者の区別ができれば。

$\sim 40^\circ\text{K}$  に中広い極大が存在することから、短距離秩序があると予想される。これが  $\text{H}_2\text{O}$  を介する一次元鎖内の磁気相互作用に基づくものとするならば、極大の現れる温度は高すぎる。 $\text{H}_2\text{O}$  を介する一次元磁気相互作用で説明される  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(129)-(132)</sup> や  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>(149)-(151)</sup> では、この極大の観測される温度はそれぞれ  $\sim 3.5^\circ\text{K}$ 、 $\sim 1.9^\circ\text{K}$  である。したがってこの短距離秩序配列は、 $\text{SeO}_3^{2-}$  を介して行われる一次元または二次元磁気相互作用によって生ずると考える方がよいであろう。

Gattow<sup>35)</sup> の結晶構造解析結果では、結合距離や結合角から見る限り、 $\text{SeO}_3^{2-}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  との結合に異方性があるとは考えられない。Gattow の解析は二次元のデータに基づいて行われており、この化合物が  $\text{Cu}$  と  $\text{Se}$  の重原子を含むために、 $\text{O}^{2-}$  のプローブは重原子のそれらに比べて精度が悪いと考えられる。精密解析を行えば、相互作用の経路に異方性が見出される可能性がある。そこで三次元構造解析を行った(才三章参照)。その結果を表 7.3.1 に示

す。Cu<sup>2+</sup>とSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との結合距離及び結合角には、やはり異方性は見られない。先に挙げたCu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>(152)</sup>や(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MnF<sub>5</sub><sup>(153)</sup>その他の化合物は、結晶構造に著しい異方性が見られる物質である。これに対しCuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>Oは、結晶構造に明らかな異方性が見られないにも拘らず、その磁性には異方性が見られる興味ある物質であると言える。この異方性を明らかにするためには、個々のSe-O-Cu結合を調べ、その結合の間にどのような差があるかを確かめる必要がある。そのために、単結晶を用いて、帯磁率、ESRなどの異方性を調べることが望まれる。

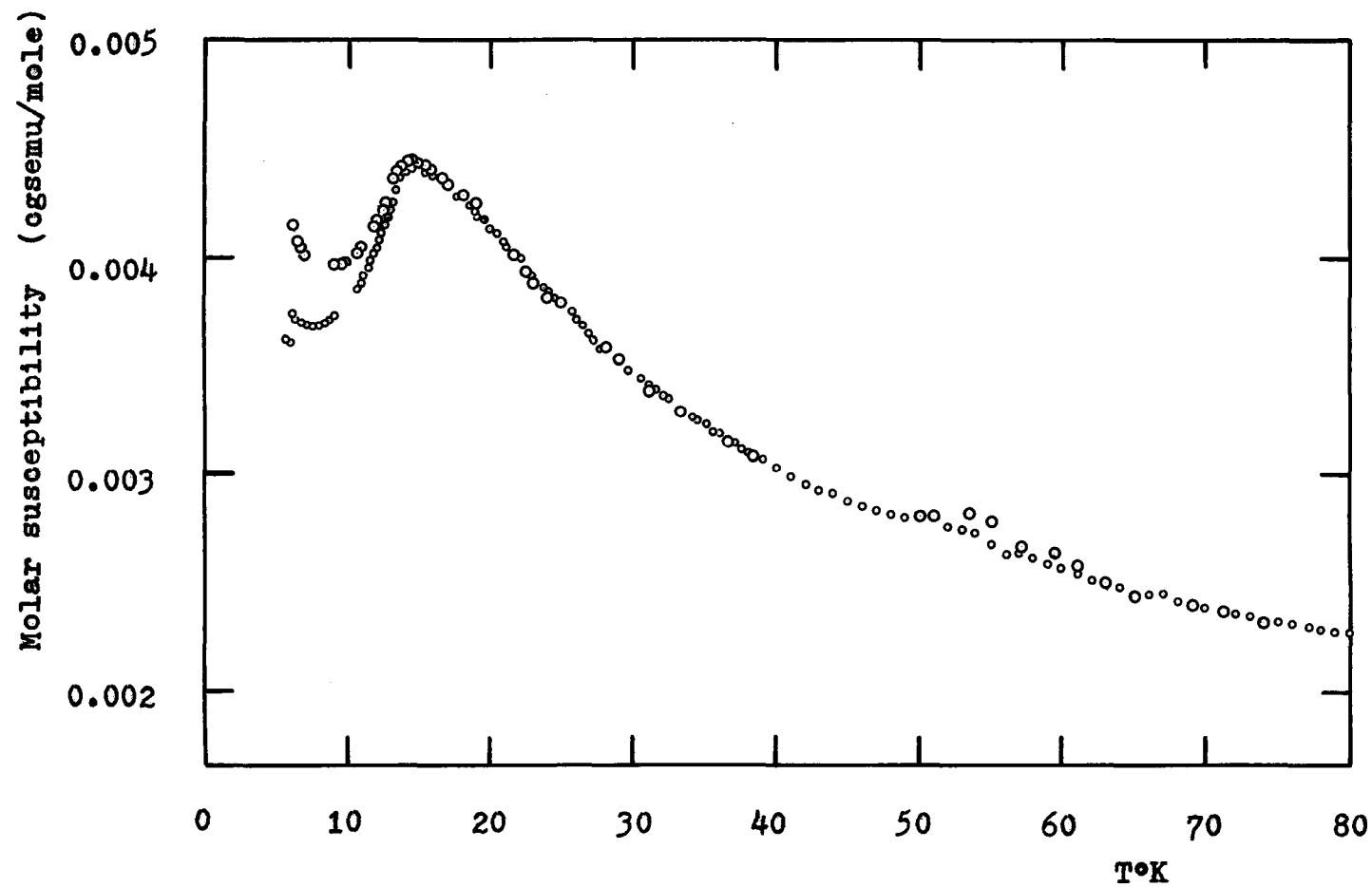


Fig. 6.1.1. Temperature dependence of magnetic susceptibility of  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub> below liq. N<sub>2</sub> temperature. 2 runs are performed on samples from the same batch.

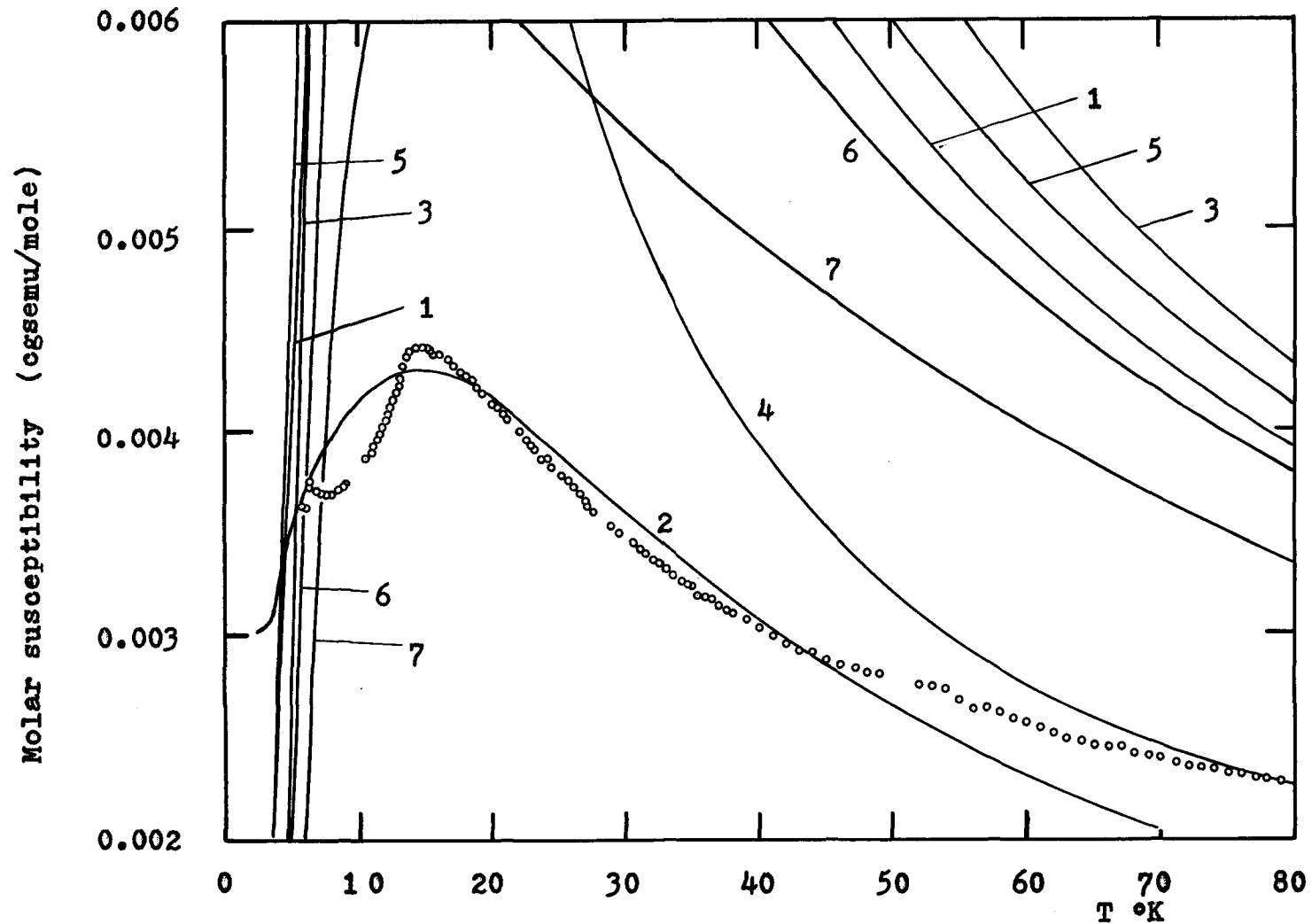


Fig. 6.1.2. Comparison of the observed susceptibility with theoretical ones for several assumed models to  $\gamma$ -CuSeO<sub>3</sub>. 1: linear Ising anti-ferromagnet, 2: linear Heisenberg antiferromagnet, 3: dimer, 4: trimer, 5: ring hexamer, 6: trigonal prism hexamer, 7: octahedral hexamer.

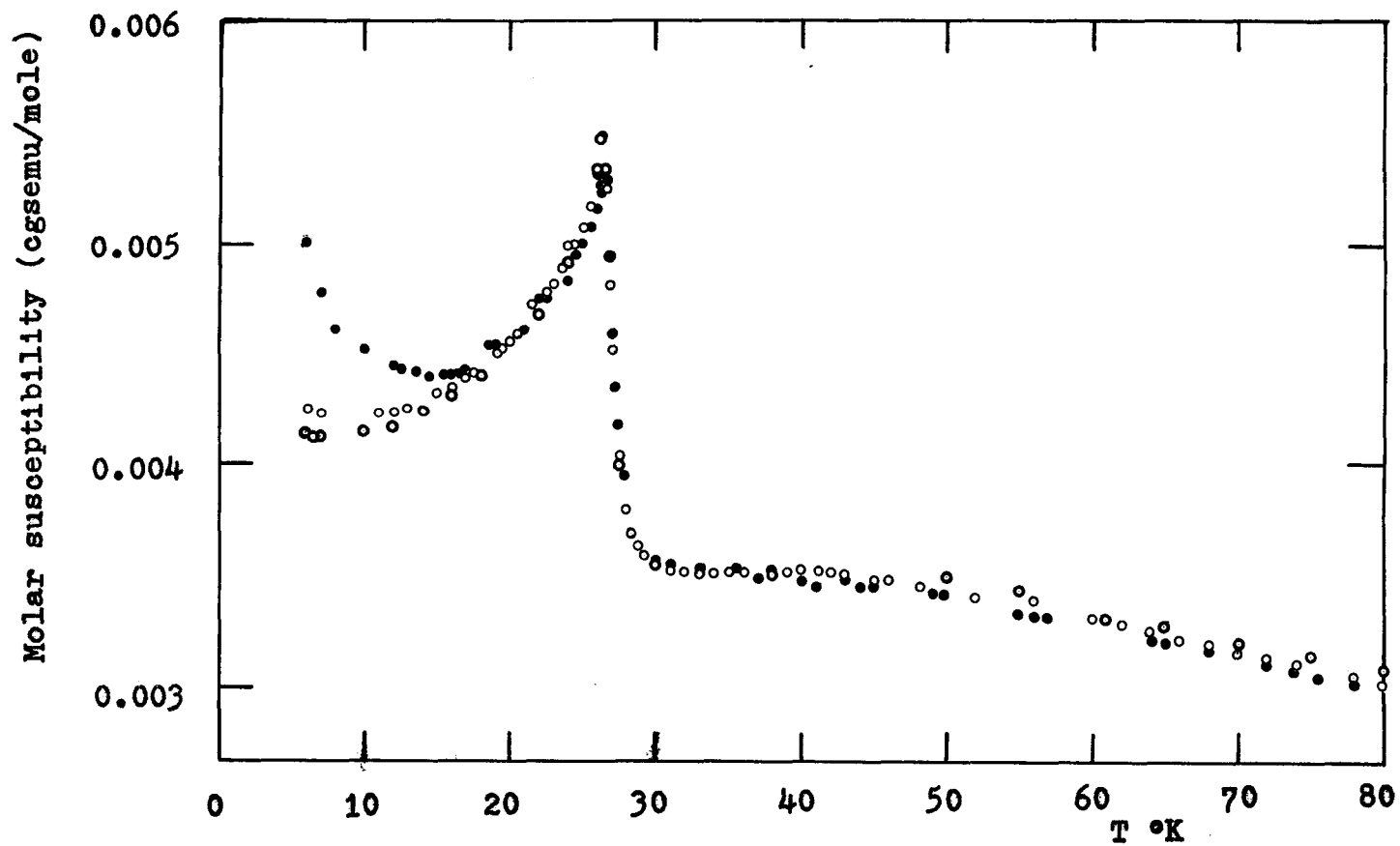


Fig. 6.2.1. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  between liq. He and liq.  $\text{N}_2$  temperatures. Open circles: 2 runs on recrystallized samples, filled circle: a run on a non-recrystallized sample.

### III. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の精密構造解析.

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の帯磁率を  $\text{lig. He} - \text{lig. N}_2$  温度で測定した結果、 $\sim 40^\circ\text{K}$  に  $\chi_n$  の幅広い極大が観測された。これは  $\text{Cu(II)}$  イオンが、 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンを介して行なう低次元磁気相互作用に基づいて短距離秩序配列をとっているためと考えられる。 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造はすでに Gattow<sup>35)</sup> により報告されているが、その構造では  $\text{Cu-O-Se}$  の結合には、低次元相互作用をもたらし得るような異方性は認められない。Gattow の解析は  $0\text{K}$  及び  $4\text{K}$  の反射強度に基づく二次元構造解析であり、 $R$  因子は 9.8% ( $0\text{K}$ ), 10.1% ( $4\text{K}$ ) であつたけれども、温度因子は吸収の影響を受けて負の値を示している。またこの化合物は  $\text{Cu}$  と  $\text{Se}$  を含み、両原子の X 線散乱能は酸素原子の X 線散乱能の数倍の大きさをもつ。このことから、酸素原子の座標は決して精査の良い値ではなく、三次元構造解析によつて酸素原子の座標は大きくシフトする可能性もある。シフトの大きさと方向によつては、帯磁率に見られた異方性が結晶構造の方からも支持することができよう。

#### 7.1 反射強度の測定

解析に用いた結晶は  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{011\}$  の良く発達した面に囲まれ、他に若干の小さな面を伴つてゐる。大きさは約  $0.05 \times 0.08 \times 0.12 \text{ mm}$  で、伸長方向は  $a$  軸である。格子定数、空間群は Gattow の報告と良く一致している。

斜方晶系  $D_2^4 - P2_12_12_1$

$$a = 6.664, \quad b = 9.156, \quad c = 7.369 \text{ \AA}, \quad V = 449.6 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4, \quad d_{obs.} = 3.334 \text{ \AA/cm}^3, \quad d_{calc.} = 3.346 \text{ \AA/cm}^3.$$

反射強さは大阪大学エックス線解析実験室の理学電機4軸自動X線回折装置を使用し、シンチレーションカウンタで計測した。MoK $\alpha$  (Zrフィルター使用) を用い、 $\sin \theta / \lambda \leq 0.85$  の範囲で1,347個の反射を測定した。このうち108個のものを、反射強さが0とみなした。この物質はCuとSeを含み、しかも対称心を持たないため、MoK $\alpha$ 線の異常分散項が案ずる可能性がある。これを調べるためには第2象限 (ORL) の反射強さも同時に測定した。第1象限とは独立な反射964個のうち、70個の反射が強さが0であった。Lorentz及び偏光因子の補正を行なったが、吸収の補正は行っていない ( $\mu_{MoK\alpha} = 136.5 \text{ cm}^{-1}$ )。

## 7.2 精密化.

Galloway の解析結果は  $R = 9.8\%$  (ORL),  $10.1\%$  (ORL) であり、また同形物質の解析結果<sup>39), 154)</sup> と比較して、Galloway の報告している座標値を精密構造解析の出発点として使用し得ると判断し、直ちにブロック近似最小二乗法を適用して精密化を行なった。Galloway の温度因子は負の値であるため、最初は全原子に対して等方性温度因子  $B = 1.0$  とした。原子散乱因子は、 $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{O}^-$  の値<sup>155)</sup> を用いた。 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンの酸素と結晶水の酸素に対する散乱因子は区別していない。また、H原子は全く無視した。この段階では異常分散項を含んでいない。

第1象限のデータに対しては、初期値に対するR因子は17.5%であったが、4 cycle の最小二乗法によりR因子は6.7% (強さが0

の反射を除けば5.4%)に落ち、座標値のシフトも0.2σを越えなかった。各反射に対するweightは、強度0のものも含めて全21である。才2象限のデータに対しても同様の結果が得られ、R因子はそれぞれ18.9%, 7.5% (5.8%)である。2つの座標値は良く一致し、その差は0.2σを越えなかった。

次に2つの座標値、温度因子の平均値を出発点とし、才1, 才2両象限の反射を一括して精密化した。今回は異常分散項 $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$ <sup>(55)</sup>も考慮した。異常分散項を考慮した場合、結晶軸の正負が美的に決まってしまう、反射指数の正負を誤らばいようにしなければならぬ。しかし結晶外形から軸の正負は区別できないため、二通りの場合、AとB、を考えて計算した。すなわちAの場合はその精密化に用いた指数をそのまま使用し、Bの場合は才1象限と才2象限の指数を入れ替えた。実際には、反射指数はそのまま、原子座標値に-1を掛けて座標の初期値とした。

4 cycleの精密化の後、R因子はAの場合に8.0% (強度0の反射を除けば6.5%), Bの場合には6.8% (5.4%)となった。いずれの場合も座標値、温度因子は収束し、シフトは0.2σ以内であった。F<sub>c</sub>(hkl)とF<sub>c</sub>( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ )に測定誤差以上の差があると思われる場合にF<sub>o</sub>とF<sub>c</sub>を比較してみると、Bの場合にはF(hkl)とF( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ )の大小関係をほぼ満たしているのに対して、Aの場合には大抵の反射で逆転した関係を示す。したがってBの解析結果の才が正しいと判断した。

最終結果が正しい事を確認するために、Fourier合成を行った。異常分散項を含む場合、F<sub>o</sub>を用いたFourier合成図は電子密度



図に対応しない。電子密度を知るためには、 $F_0$ を次に示す $F_0'$ に変えて計算する必要がある<sup>15)</sup>。

$$F_0'(hkl) = |F_0(hkl)| \cdot \frac{F_c'(hkl)}{F_c(hkl)} \quad (7.2.1)$$

ただし、 $F_c(hkl)$ は $\Delta f'$ 、 $\Delta f''$ 項を含めて計算した構造因子、 $F_0'(hkl)$ は $\Delta f' = \Delta f'' = 0$ として計算した構造因子である。しかし一般に異常分散項の寄与は小さく、解析結果の判断に用いるには $F_0(hkl)$ そのままを用いても差支えないであろう。そこで今1象限の反射強度のみを用い、異常分散項を含めずにFourier合成を行なった。この結果を図7.2.1に示す。この図から、解析結果は妥当であると考えられる。

最終的な原子10 $\times$ 10 $\times$ 10 $\times$ の温度因子を表7.2.1に示す。 $F_0$ と $F_c$ を表7.2.2に示す。

### 7.3 考察

結晶構造の  $a$  面投影図を図 7.3.1 に示す。原子間距離及び結合角を表 7.3.1 に示す。

結晶構造は、本質的には Gallow の結果と良く一致している。しかし表 7.2.1 からわかるように酸素原子のシフトはかなり大きく、特に  $O_{II}$  の  $y$  座標のシフトは  $0.97 \text{ \AA}$  にも達する。このシフトの結果、 $SeO_3^{2-}$  及び  $CuO_5$  配位多面体は Gallow の解析結果よりも一層 regular な形に近づいている。

$Cu$  は  $3$  つの  $SeO_3^{2-}$  に由来する  $3$  個の酸素原子と  $2$  分子の結晶水に取囲まれた、正八面体配位を示している。正八面体の底面を形作る  $4O$  は  $\pm 0.031 \text{ \AA}$  の範囲内で同一半面に載っており、 $Cu$  原子はこの面から  $0.137 \text{ \AA}$  だけ内側へ入り込んでいる。(図 7.3.2)。この図から見られるように、若干の歪はあるが、 $Cu(II)$  の局所的な結晶場は  $C_{4v}$  対称に近似できる。 $Cu-O_{I,II,III}$  の距離は等距離とみなして差支えないが、 $Cu-OW_I$  は標準偏差を考慮しても前者よりも長い。この傾向は、同形物質である  $CuHPO_3 \cdot 2H_2O^{(54)}$  にも見られる (  $Cu-O_{I,II,III} = 1.952, 1.966, 1.977$  ;  $Cu-OW_I = 2.022 \text{ \AA}$  )。一方  $Cu-OW_{II}$  は  $2.323 \text{ \AA}$  であり、Gallow の値 ( $2.27 \text{ \AA}$ ) よりもかなり伸びている。Cu に近接するもう一つの水  $OW'_I$  との距離は  $3.117 \text{ \AA}$  であり、逆に Gallow の値 ( $3.21 \text{ \AA}$ ) よりも短かくなっている。このような傾向は、 $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O^{(7)}$ ,  $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$  の結果と良く一致している。この  $OW'_I$  も  $Cu(II)$  に配位するとみなせば、 $Cu$  は非常に歪んだ八面体配位となり、頂角共有により  $b$  軸方向に伸びたジグザグ鎖を形成する。このジグザグ鎖の折曲がり角は、 $\angle OW_I -$

$\text{Cu}-\text{O}_{\text{II}} = 170.7^\circ$ ,  $\angle \text{Cu}-\text{O}_{\text{II}}-\text{Cu}' = 115.4^\circ$  である。多面体内の  $\text{O}-\text{O}$  距離は, 底面内で平均  $2.765 \text{ \AA}$ , 底面と頂点の間で平均  $3.144 \text{ \AA}$  である。

$\text{SeO}_3^{2-}$  イオンは,  $C_{3v}$  対称から僅かに歪んだ三方錐型構造である。Se-O 距離は平均  $1.706 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O}-\text{Se}-\text{O}$  は平均  $99.7^\circ$ ,  $\text{O}-\text{O}$  は平均  $2.607 \text{ \AA}$  である。この値は,  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Se}-\text{O} = 1.71$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2.66 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{O}-\text{Se}-\text{O} = 102^\circ$ )<sup>36)</sup>,  $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1.69$ ,  $2.61 \text{ \AA}$ ;  $100.7^\circ$ )<sup>37)</sup> と良く一致している。SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンの Cu(II) への配位を見ると,  $\angle \text{Cu}-\text{O}-\text{Se} = 119.0^\circ, 117.5^\circ, 120.0^\circ$  (平均  $118.8^\circ$ ) であり, 結合距離にも差が見られる。

水分子の周囲で, 可能な水素結合の方向を探ると, model は 1 つに限定される。すなわち,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$  は 2 つの  $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンの酸素  $\text{O}_{\text{I},2}$  と  $\text{O}_{\text{II},3}$  との間で水素結合を作ることが出来る。H<sub>2</sub>O<sub>I</sub> の周囲の結合角 ( $\angle \text{Cu}-\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I},2} = 121.8^\circ$ ,  $\angle \text{Cu}-\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II},3} = 123.3^\circ$ ) から, この水分子は  $\text{SeO}_3^{2-}$  の lone pair を含んだ Cu(II) イオンの方向に向けて配位していると考えられる。一方の  $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$  は, 2 つの銅, Cu<sub>1</sub> と Cu<sub>4</sub>, に近接している。結晶水の配位には, lone pair を金属イオンの方向に向けて配位する場合や, 双極子の負極を金属イオンの方向に向けて配位する例などが知られているが<sup>157)</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$  の場合は 2 つの銅が近接し,  $\angle \text{Cu}_1-\text{O}_{\text{II}}-\text{Cu}_4 = 115.4^\circ$  であるところから, 2 つの lone pair は 2 つの銅の方向に向いていると考えられる。H<sub>2</sub>O<sub>II</sub> が気体分子と同じ形状を保っているとしたら, 1 つの OH は  $\text{SeO}_3^{2-}$  の  $\text{O}_{\text{II},2}$  との間で水素結合を形成しうるが, もう 1 つの OH は水素結合を作る相手の酸素を見出せず, free に近い状態にあると考えられる。

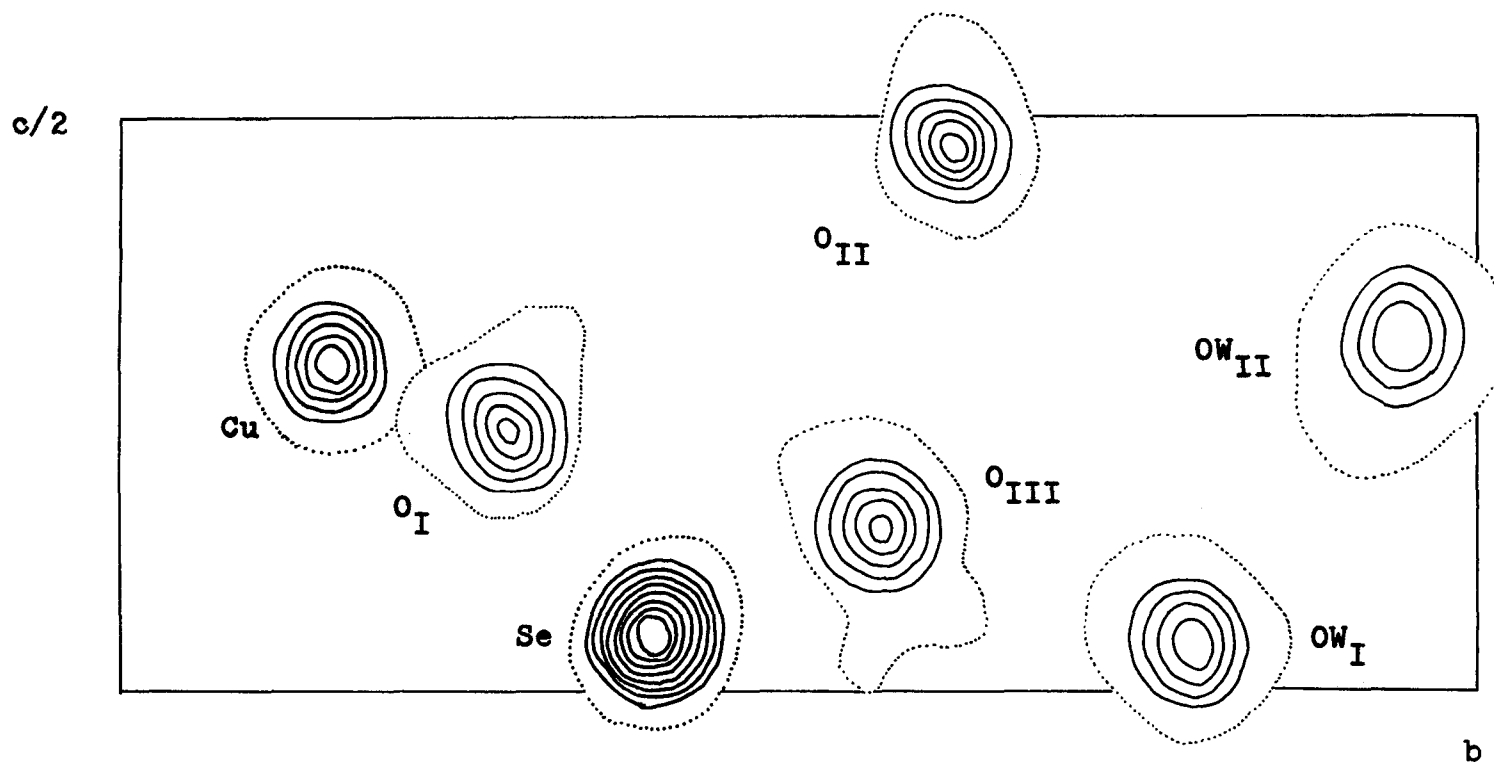


Fig. 7.2.1. Projection of three dimensional Fourier synthesis along a-axis. The contour for Cu and Se is drawn every 5th line in the same unit for O.

Table 7.2.1. Positional parameters, x, y, and z,  
and temperature factors, B, of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	B
Cu	0.5191 ( 9)	0.3459 ( 9)	0.7139 ( 9)	0.899 ( 10)
Se	0.2714 ( 7)	0.6089 ( 7)	0.5425 ( 7)	0.777 ( 7)
O I	0.7440 (62)	0.2186 (54)	0.7721 (57)	1.193 ( 72)
O II	0.4716 (55)	0.3860 (57)	0.9704 (55)	1.129 ( 65)
O III	0.2673 (66)	0.4403 (58)	0.6433 (58)	1.284 ( 74)
OW I	0.5513 (62)	0.2850 (62)	0.4571 (71)	1.468 ( 81)
OW II	0.7079 (75)	0.5584 (71)	0.6905 (74)	1.936 (100)

Values in parentheses are standard deviations, which  
are multiplied by  $10^4$  for x, y, and z, and by  $10^3$  for B.





911

K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC			
-4	41	40	-5	71	63	-3	25	33	6	0	21	4	61	55	3	63	56	3	24	23	4	57	57	HsL=	1	12	0	0	17
-3	86	79	-4	0	16	-2	61	59	7	114	99	5	0	8	4	23	21	4	49	43	5	0	5	-4	44	41	1	35	27
-2	31	31	-3	47	44	-1	0	17	HsL=	1	11	6	81	71	5	58	57	5	46	40	HsL=	5	11	-3	33	33	2	49	37
-1	69	66	-2	82	73	0	95	86	-7	31	25	7	29	24	6	41	40	6	60	59	-2	89	78	-2	53	46	3	0	22
0	41	45	-1	84	71	1	35	18	-6	64	66	HsL=	2	11	HsL=	3	11	HsL=	4	11	-1	59	54	-1	67	60	HsL=	3	12
1	73	67	0	0	12	2	60	60	-5	20	12	-6	97	40	-6	64	62	-5	0	7	0	46	51	0	0	24	-1	68	66
2	27	27	1	72	69	3	43	36	-4	54	48	-5	59	57	-5	44	39	-4	64	53	1	57	54	1	67	64	0	33	25
3	90	78	2	70	70	4	65	58	-3	60	50	-4	23	21	-4	52	49	-3	52	45	2	84	79	2	52	46	1	65	64
4	37	38	3	45	46	HsL=	0	11	-2	107	97	-3	66	57	-3	0	22	-2	34	27	HsL=	0	12	3	33	29			
5	36	31	4	22	12	1	33	24	-1	38	34	-2	78	78	-2	63	63	-1	24	24	0	167	149	4	44	39			
6	76	67	5	67	62	2	38	35	0	72	65	-1	106	94	-1	0	6	0	83	75	1	33	26	HsL=	2	12			
7	45	37	6	69	64	3	71	60	1	34	34	0	0	13	0	57	46	1	31	25	2	0	7	-3	27	25			
HsL=	5	10	HsL=	6	10	4	53	45	2	107	98	1	106	95	1	0	7	2	37	28	3	40	30	-2	43	37			
-6	62	63	-4	49	57	5	0	2	3	55	48	2	86	79	2	65	60	3	57	49	4	120	105	-1	31	26			

Table 7.2.2. (Continued)



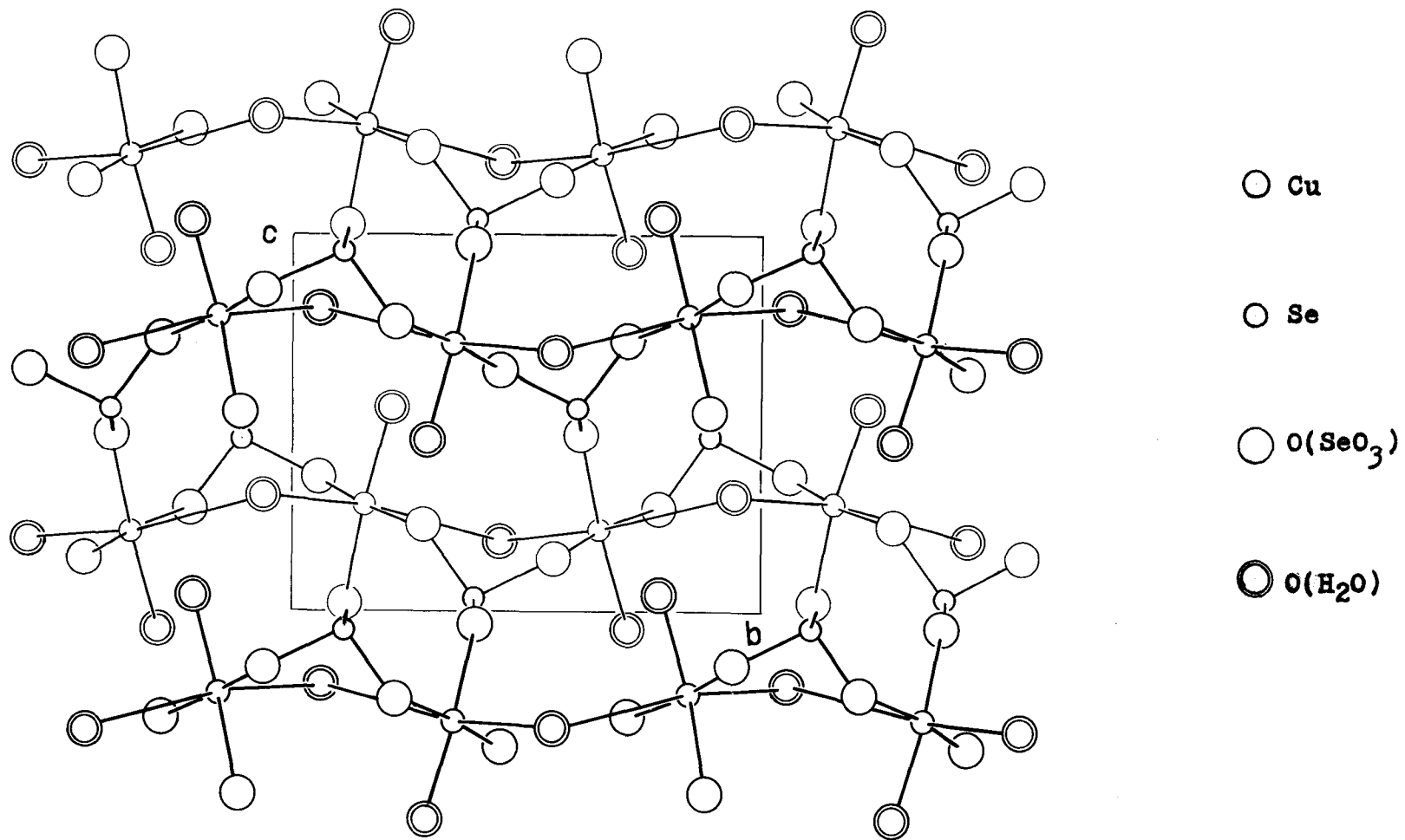


Fig. 7.3.1. Crystal structure of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  projected on the  $bc$  plane

Table 7.3.1. Bond lengths and angles in  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{SeO}_3^{2-}$  group

Bond length(A)			Bond angle(°)		
Se	- OI	1.699(6)	OI	- Se - OII	100.19(17)
Se	- OII	1.705(6)	OII	- Se - OIII	98.31(28)
Se	- OIII	1.713(6)	OIII	- Se - OI	100.55(28)
OI	- OII	2.611(8)	OIII	- OI - OII	59.20(22)
OII	- OIII	2.586(8)	OI	- OII - OIII	60.66(22)
OIII	- OI	2.624(8)	OII	- OIII - OI	60.15(22)

$\text{CuO}_5$  square pyramid

Cu	- OI	1.946(6)	OI	- Cu - OII	91.38(24)
Cu	- OII	1.951(6)	OII	- Cu - OIII	92.02(25)
Cu	- OIII	1.958(6)	OIII	- Cu - OWI	87.90(26)
Cu	- OWI	1.984(7)	OWI	- Cu - OI	87.63(26)
Cu	- OWII	2.323(7)	OI	- Cu - OIII	169.36(25)
			OII	- Cu - OWI	173.78(25)
OI	- OII	2.789(8)	OWII	- Cu - OI	95.78(25)
OII	- OIII	2.813(8)	OWII	- Cu - OII	90.12(25)
OIII	- OWI	2.736(9)	OWII	- Cu - OIII	94.28(26)
OWI	OI	2.722(9)	OWII	- Cu - OWI	96.08(26)
OWII	- OI	3.178(9)	OI	- OII - OIII	87.89(23)
OWII	- OII	3.038(9)	OII	- OIII - OWI	90.17(25)
OWII	- OIII	3.148(10)	OIII	- OWI - OI	90.84(26)
OWII	- OWI	3.211(10)	OWI	- OI - OII	90.97(25)

Inter-polyhedra

Cu	- OWII'	3.117(7)	OWII	- Cu - OWII'	170.71(23)
			Cu	- OWII - Cu'	115.32(27)
Se	- OI		Se	- OI - Cu	118.99(32)
Se	- OII		Se	- OII - Cu'	117.45(30)
Se	- OIII		Se	- OIII - Cu''	119.95(33)

Table 7.3.1. (Continued)

Hydrogen bond

Around OW I

OW I - O I,2	2.655(9) A
OW I - O III,3	2.622(9)
OW I - O I,4	2.722(9)
OW I - O III,1	2.736(9)
OW I - OW II,2	2.914(10)
O I,2 - OW I - O III,3	103.54(29)°
O I,4 - OW I - O III,1	90.84(26)
OW II,2 - OW I - O I,2	90.11(27)
OW II,2 - OW I - O I,4	115.16(29)
OW II,2 - OW I - O III,1	117.60(30)
OW II,2 - OW I - O III,3	83.95(27)

Around OW II

OW II - O I,1'	2.730(9) A
OW II - OW I,2	2.914(10)
OW II - O II,2	3.037(9)
OW II - O I,4	3.178(9)
OW II - OW I,1	3.211(10)
OW I,2 - OW II - O II,1'	82.99(26)°
OW I,2 - OW II - O II,2	94.78(28)
OW I,1 - OW II - O I,4	108.21(28)
OW I,1 - OW II - O II,1'	94.67(27)
O I,4 - OW II - O II,1'	103.63(27)

Values in parentheses are standard deviations, which are multiplied by  $10^3$  for bond lengths and by  $10^2$  for bond angles.

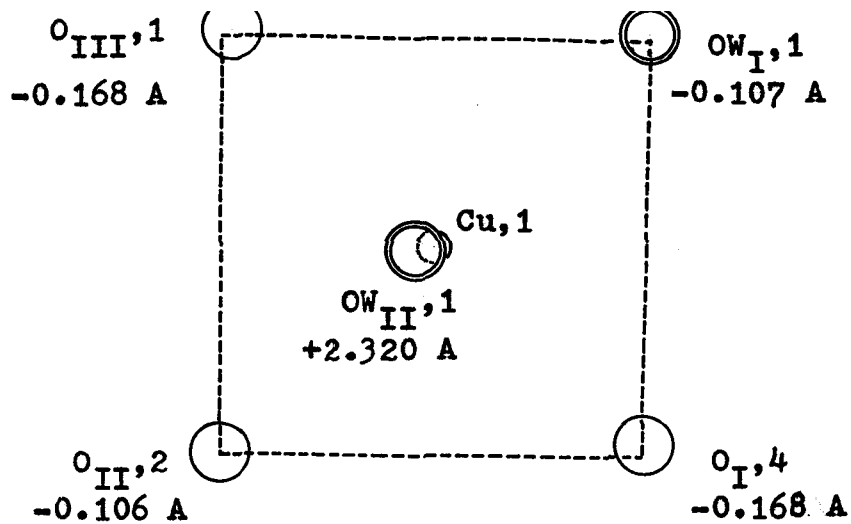


Fig. 7.3.2. Projection of  $CuO_5$  square pyramid along a pseudo- $C_{4v}$  axis. The distances are measured from the plane through  $Cu,1$  atom and parallel to the basal plane. The dotted line shows a regular basal square plane, taking  $Cu,1 - O_{II,2}$  as a standard.

## § 8. まとめ

銅(II)塩の化学結合を知る目的で亜セレン酸銅(II)化合物をとりあげ、若干の物性、特に帯磁率の測定を行ない、結晶化学の立場から考察を行なった。対象の化合物として亜セレン酸銅(II)ニ水和物、 $1/3$ 水和物、Chevreul 塩を合成し、更に新たにニ水和物から得られる phase II, および新しい結晶相である  $\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  を得た。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の赤外吸収スペクトルに対して、重水和物のスペクトルと比較し、 $\delta_{\text{OSeO}}$  及び結晶水の rocking mode の新しい帰属を提唱した。電子スペクトルに対しても、Cu(II) の正方錐5配位として取扱ひ、帰属を試みた。その結果得られた 3d 軌道のエネルギー準位は  $d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{z^2} > d_{yz, xz}$  の順になり、結晶場のパラメーターとして  $10Dq = 9,750$ ,  $Ds = 2,400$ ,  $Dt = 540 \text{ cm}^{-1}$  が得られた。帯磁率は Curie-Weiss の法則に従い、有効磁子数  $\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_B$ , Weiss 温度  $\theta = -91.3^\circ \text{K}$  である。帯磁率は孤立イオン系としては説明できず、銅(II)イオン間には磁気的相互作用が認められる。結晶構造をもとに、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を介する一次元磁性体及び  $\text{SeO}_3^{2-}$  を介する三次元磁性体の 2 つの model が提唱された。

$\gamma$ - $\text{CuSeO}_3$  は新しい結晶相であり、三斜晶系  $P1$  または  $P\bar{1}$  に属する。格子定数は  $a = 8.572$ ,  $b = 10.602$ ,  $c = 4.725 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91^\circ 26'$ ,  $\beta = 91^\circ 37'$ ,  $\gamma = 66^\circ 42'$ ,  $Z = 6$  である。帯磁率は Curie-Weiss 則に従わない。一次元磁性体、クラスター磁性体としての取扱ひを行なった結果、三量体 ( $g = 2.23$ ,  $J/N = -84^\circ \text{K}$ ) として説明できることがわかった。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  は単斜晶系  $P2_1/c$  に属し、格子定数は  $a = 8.287$

$b = 7.410$ ,  $c = 10.482 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ 18'$ ,  $Z = 8$ である。帯磁率は Curie-Weiss 則に従い,  $\mu_{\text{eff}} = 1.94 \mu_B$ ,  $\theta = -21.0^\circ \text{K}$  を得た。

Chevreul 塩は  $\text{Cu(I)}$  と  $\text{Cu(II)}$  を含み, その結晶構造や色から銅イオン間に相互作用が推定される。しかし帯磁率を測定した結果,  $\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_B$ ,  $\theta = -4.6^\circ \text{K}$  が得られ,  $\text{Cu(I)}$  と  $\text{Cu(II)}$  イオン間の相互作用は否定された。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\gamma\text{-CuSeO}_3$  の磁性を更に詳しく調べるために, liq. He 温度用の磁気天秤を作製した。Faraday 法により数 mg ~ 数十 mg の試料を用いて,  $10^{-9} \text{ cgs emu/g}$  程度までの帯磁率を liq. He - liq.  $\text{N}_2$  温度で測定できるようになった。この天秤を用いて,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び  $\gamma\text{-CuSeO}_3$  の liq.  $\text{N}_2$  温度以下での帯磁率を測定した。

$\gamma\text{-CuSeO}_3$  は  $14.5^\circ \text{K}$  に帯磁率の極大が認められた。この結果三量体の model は否定され, むしろ二次元磁性体と考えるべきである。一方  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $\sim 40^\circ \text{K}$  に broad な極大が見られ, ほぼ  $30^\circ \text{K}$  から帯磁率は再び急激に増加して  $26.4^\circ \text{K}$  に鋭いピークを示す。その後ピーク値の  $\sim 60\%$  にまで減少して一定の値に漸近する。 $\sim 40^\circ \text{K}$  の極大は低次元相互作用に基づくとは推定されるが, 極大側の温度が高いので  $\text{H}_2\text{O}$  を介する一次元モデルは除外される。しかし Gattow の構造解析では  $\text{Cu}$  と  $\text{SeO}_3^{2-}$  との結合には差が見られず, 低次元相互作用の path を推定することはできない。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の磁性を結晶構造の立場から更に検討するためには, 三次元精密構造解析を行なった。2311個の反射強度を測定し, 異常分散項を含めて精密化を行ない, 最終的に  $R = 6.8\%$  (強度 0

の反射を除けば 5.4%) を得た。構造の基本は Gallow の解析と同じであるが、酸素原子のパラメーターにシフトが見られる。この結果、結合距離は一般に短くなり、 $\text{SeO}_3^{2-}$  イオンや  $\text{CuO}_5$  配位多面体の歪みも減少した。Cu-O, Se-O の結合距離や O-Se-O, Se-O-Cu などの結合角にも大きな異方性は認められない。

## Appendices

### 1. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粉末 NMR スペクトル

測定は PKW 型スペクトロメーターを用いて行われ、吸収の微分曲線を記録した。測定条件は次の通りである。

r.f. MHz	変調幅 Oe.	走査速度 Oe/sec	測定温度 °K
32.0	2.0	0.023	294
19.4	2.9	0.033	77.3-393
10.0	1.5-2.0	0.017	77.3-436
6.5	2.0	0.017	289

変調周波数は全てに共通で、35 Hz である。

二次モーメント  $\langle \Delta H^2 \rangle$ , 吸収線幅  $\delta H_{\text{msl}}$  の温度依存性を図 1 に示す。  $\langle \Delta H^2 \rangle$  は室温以上で徐々に減少しており、分子運動が始まりかけていることを示している。しかしこの物質が  $\sim 180^\circ\text{C}$  で脱水することを考えれば (Appendices 2, 3 参照), その変化量は僅かであり、かなり強く束縛されている。

室温における吸収線形を図 2 に示す。32 MHz の場合には Cu(II) の磁気モーメントの影響が見られるが、19.4, 10.0, 6.5 MHz の吸収線形にはその影響が見られない。吸着水の吸収と思われる中央の吸収を除けば、吸収線は典型的な 2 プロトン系の吸収線に対応し、分子間相互作用はあまり大きくない。Pake 曲線<sup>(58)</sup> を描いてみると、 $\gamma_{\text{H-H}} = 1.59 \text{ \AA}$ ,  $\beta^2 = 3.5 \text{ Oe}^2$ <sup>\*</sup> の時に実験と良好一致が得られた。この結果からも 2 プロトン系であること、すなわち水分子として存

\* この値から計算すると、 $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{intra.}} = 22.2$ ,  $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{inter.}} = 2.5$ ,  $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{total}} = 24.7 \text{ Oe}^2$  となる。一方、実験値は  $24.2 \text{ Oe}^2$  である。



在することを確認できた。

二次モーメント法により、H原子の位置決定を試みた。結晶学的には2種類の結晶水、 $H_2O_I$ と $H_2O_{II}$ があり、いずれも水素結合をしていると仮定してH原子のとりうる位置を搜した。 $OW \cdots O < 3.2 \text{ \AA}$ ,  $\angle O \cdots OW \cdots O = 80-130^\circ$ , 及び $H_2O$ が配位している $CuO_5$ 正八面体中の酸素原子との間では水素結合を作らぬという仮定を設けることにより、可能なmodelは1つに限定される。このmodelを図3(a), (b)に示す。

単結晶を用いたNMRスペクトルの解析、中性子構造解析の結果から、結晶水は気体水分子の形状を保っていることが知られており、金属イオンの配位の仕方<sup>(197)</sup>も整理されている。これらを参考すれば、 $H_2O_I$ に就ては、2つのH原子をそれぞれ $OW_I \cdots O_{I,2}$ 及び $OW_I \cdots O_{II,3}$ を結ぶ線上に置くことができる。

一方 $H_2O_{II}$ に就ては、2つのH原子を $OW_{II} \cdots O_{II,2}$ 及び $OW_{II} \cdots OW_{I,2}$ 線上に置けば、 $\angle H-O-H = 83.0^\circ$ となつて気体水分子の値 $105^\circ$ に較べて小さいし、 $r_{O-H} = 1.00 \text{ \AA}$ とすれば $r_{H-H} = 1.32 \text{ \AA}$ となつて短かすぎる\*)。更に、 $H_2O_{II}$ は2つの銅(II)イオン、 $Cu_{1,1}$ と $Cu_{1,4}$ に配位しており、水分子のlone pairはほぼ2つの銅(II)イオンの方向を向いていると考えられる。したがつて2つのプロトンが $OW_{II} \cdots O_{II,2}$ 及び $OW_{II} \cdots OW_{I,2}$ 線上にあるとすれば $H_2O_{II}$ 分子の歪は非常に大きくなり、妥当なmodelとは考え難い。そこで

---

\*) このmodelに対する二次モーメントは $58.6 \text{ Oe}^2$ となり、実験値 $25.9 \text{ Oe}^2$  ( $10 \text{ MHz}$ ,  $77.3^\circ \text{ K}$ ) と大きくかけはなれている。

図3(c)に示すように、1つのH原子,  $H_{III}$ , を  $OW_{II} \cdots O_{II,2}$  線上にのせ、もう1つのH原子,  $H_{IV}$ , は、 $\angle Cu.1-OW_{II}-H_{IV} = 109^\circ$ ,  $\angle H_{IV}-OW_{II}-H_{III} = 105^\circ$  の関係を満たすとしてその位置を計算した。

2つの結晶水に同じ  $r_{O-H}$  を仮定し、この値を1 $\mu$ mターとして実測値 ( $25.90e^2$ ,  $10.0MHz$ ,  $77.3^\circ K$ ) を説明できるような値を求めたところ、 $r_{O-H} = 1.02 \text{ \AA}$  が得られた。二次モーメントの計算値は  $26.00e^2$  である。この結果から、図3(a), (c)に見られるように、2つの結晶水には差があり、 $O-H \cdots O$  に3種存在することがわかる。この結果は、 $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$  の赤外吸収スペクトル (I章3.3節参照) において  $\nu_{O-H}$  が3つ、 $\delta_{HOH}$  が2つに分裂していることに対応し、推定したH原子の位置が妥当であると判断される。

## 2. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の電気伝導率

加圧成型した粉末試料の直流電導率を測定した。電極は銀ペーストを用い、印加電圧は  $360 - 370 \text{ V/cm}$  である。真空中の測定では、室温では電流値は  $1 \mu\text{A}$  以下であり、温度をあげると試料が分解するため測定できない。そこで大気中で、 $90 - 200^\circ\text{C}$  の範囲で測定を行った。

測定結果を図4に示す。昇温の場合、 $\log \sigma - 1/T$  プロットで  $96 - 140^\circ\text{C}$  の範囲で直線関係が成立する。勾配から求めた活性化エネルギーは  $23.9 \text{ kcal/mole}$  である。 $140 - 180^\circ\text{C}$  では、二水合物から一水合物への脱水反応が起こり (Appendix 3 参照)<sup>52)</sup>、直線関係は成立しない。この試料を引続き降温すると、 $98 - 200^\circ\text{C}$  の間で直線関係が成立する。この勾配から求めた活性化エネルギーは  $29.0 \text{ kcal/mole}$  である。

この電気伝導は吸収電流が観測されるのでイオン伝導であり、活性化エネルギーから charge carrier は光子であると結論される。

### 3. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の示差熱解析.

100 - 900 °C で示差熱解析を行なった。標準試料は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 昇温速度は 4 °/min である。

測定結果は Maier et al.<sup>52)</sup> の報告と良く対応している (図 5)。225, 250, 259 °C の吸熱ピーク, 346, 365 °C の鋭い発熱ピーク, 579, 656, 693 - 728 °C の吸熱のピークの 3 領域に大別することが出来る。

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を坩堝にとり, 150 °及び 355 °C で一たび加熱したところ, それぞれ 8.8%, 19.5% の減量が見られた。この減量はそれぞれ結晶水 1 分子, 2 分子の脱水と考えられるが, 計算値 (それぞれ 8.0%, 15.9%) よりも大きく, 脱水時に若干の  $\text{SeO}_2$  が同時に失われたことを示している。<sup>\*</sup>

400 °C で熱分解することにより  $\alpha\text{-CuSeO}_3$  が得られることが報告されており<sup>53)</sup>, また 900 °C まで加熱した試料の X 線粉末回折図形は, 分解生成物が  $\text{CuO}$  であることを示していた。

これらの結果と Maier et al. の報告を比較して, 低温側の吸熱ピークは二水化合物から無水化合物への脱水反応, 発熱ピークは無定形  $\text{CuSeO}_3$  の結晶化と相転移<sup>54)</sup>, 及び 500 °C 以上の吸熱ピークを  $\text{CuSeO}_3$  が数段階の反応を経る  $\text{CuO}$  へ変わる分解反応に対応すると結論される。

---

\* TGA の実験で, 温度の低い部分に潮解性の著しい物質が結晶化しているのが認められた。また, この減量の実験でも, 坩堝に赤色セレンが付着しているのが認められた。

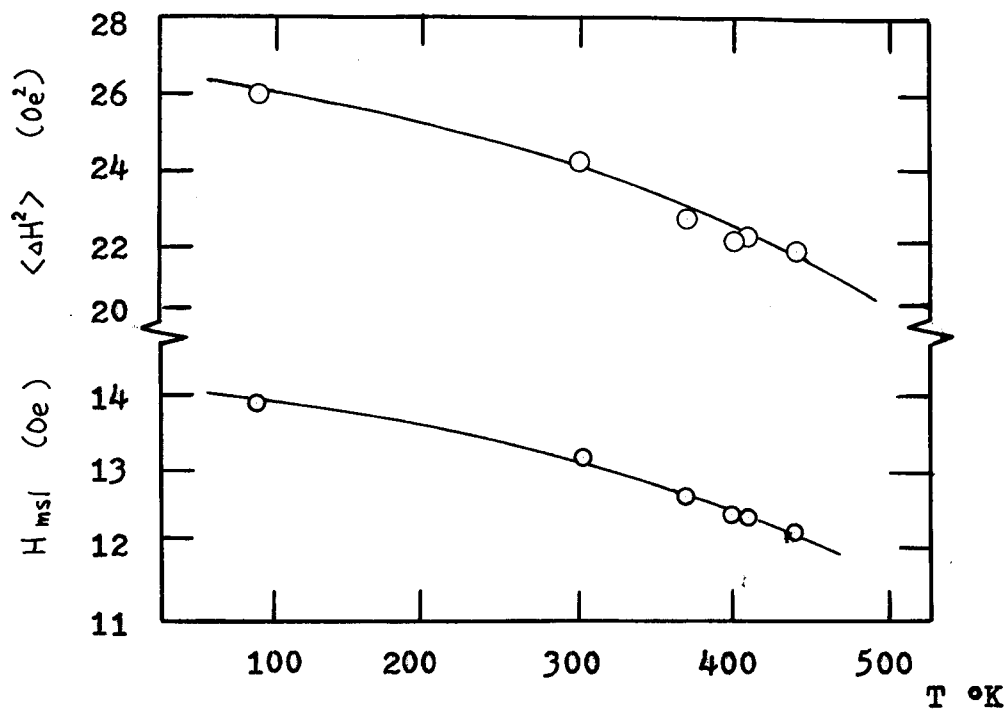


Fig. 1. Temperature dependence of 2nd moment,  $\langle \Delta H^2 \rangle$ , and line width,  $H_{msl}$ , of  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$

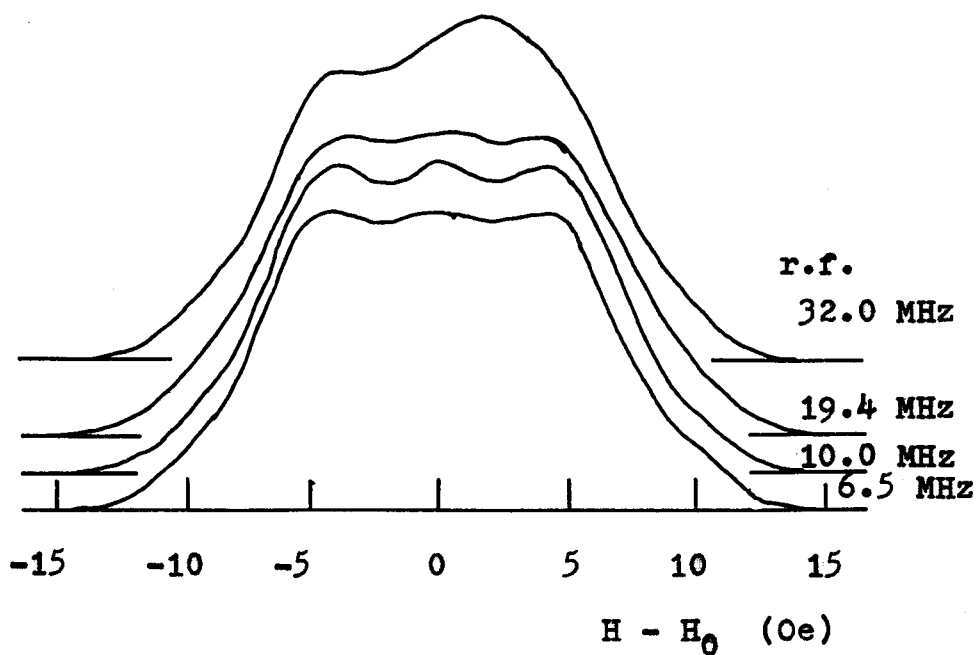
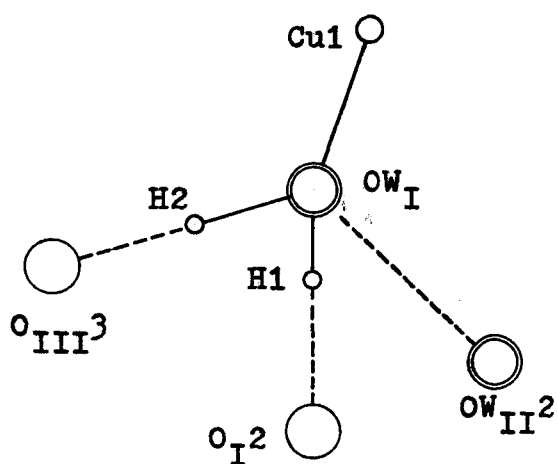


Fig. 2. Line shape of the powder NMR spectra at room temperature.



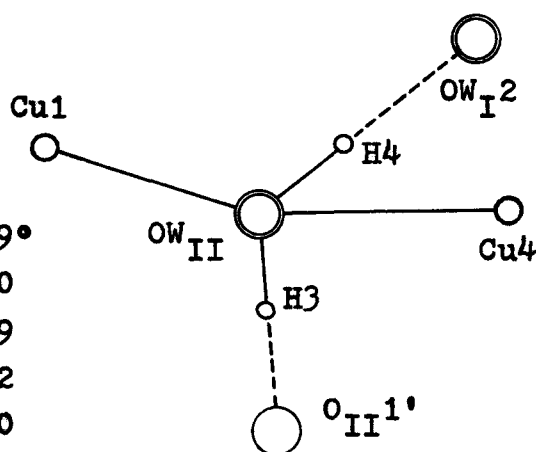
(a)

$OW_I - O_I$	2.655 A
$OW_I - O_{III}$	2.622
$OW_I - OW_{II}$	2.914
$H1 - OW_I - H2$	103.54°
$H1 - OW_I - OW_{II}$	90.11
$H2 - OW_I - OW_{II}$	83.84
$Cu1 - OW_I - H1$	121.79
$Cu1 - OW_I - H2$	123.31
$Cu1 - OW_I - OW_{II}$	124.35

(b)

$OW_{II} - O_{II}$	2.730 A
$OW_{II} - OW_I$	2.914
$OW_{II} - Cu1$	2.323
$OW_{II} - Cu4$	3.117

$H3 - OW_{II} - H4$	82.99°
$H3 - OW_{II} - Cu1$	128.60
$H3 - OW_{II} - Cu4$	110.89
$H4 - OW_{II} - Cu1$	131.32
$H4 - OW_{II} - Cu4$	72.50



(c)

$H3 - OW_{II} - H4$	*105.00°
$H4 - OW_{II} - Cu1$	*109.00
$H4 - OW_{II} - Cu4$	72.73
$OW_{II} - H4 - OW_I$	144.66

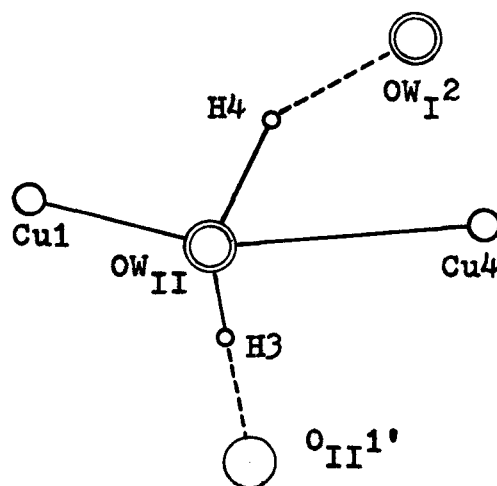


Fig. 3. Models of hydrogen position in  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$

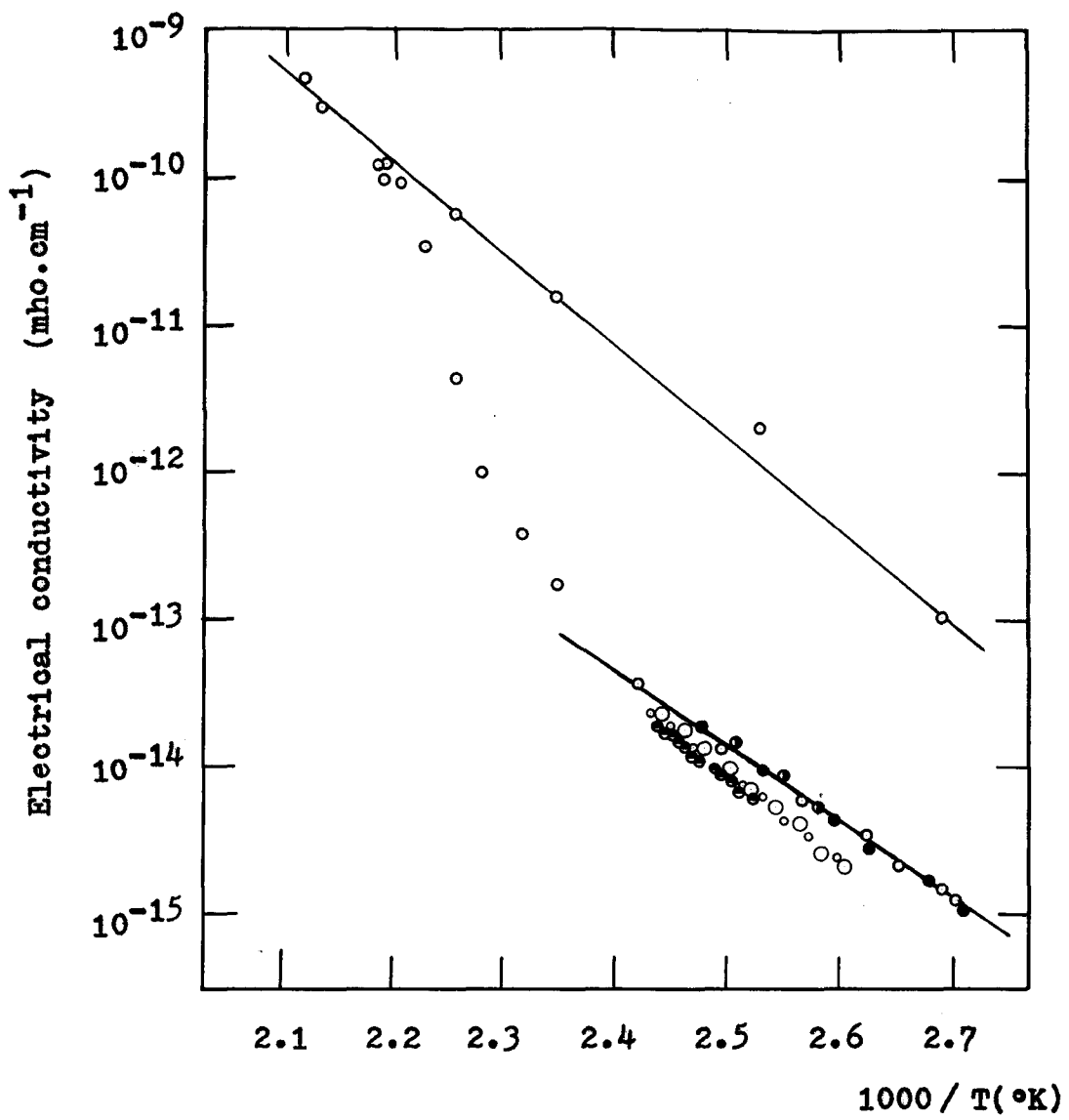


Fig. 4. Electric conductivity of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

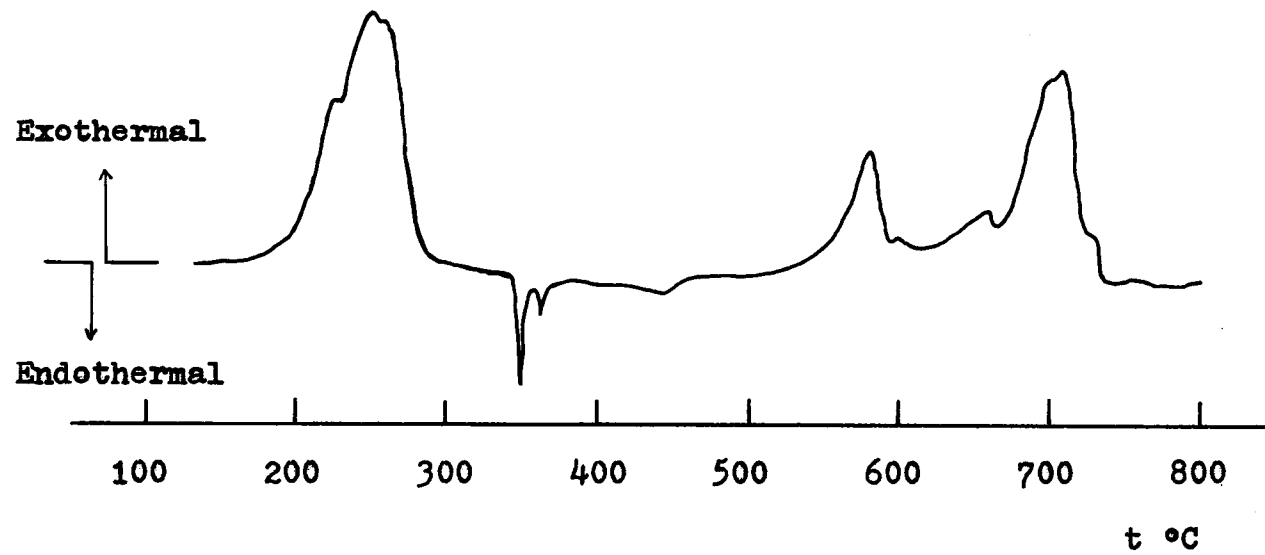


Fig. 5. Differential thermal analysis of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始暖かい御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学産業科学研究所 桐山良一教授に心から感謝いたします。また有益な討論をして頂き、励まして頂いた大阪大学産業科学研究所 桐山秀子助教授、河合七雄助教授に深く感謝いたします。

電子スペクトルの測定には、大阪大学理学部 新村陽一教授に便宜をはかって頂き、また新村研究室の海崎純男氏に大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

帯磁率測定装置の設計に当っては、大阪大学理学部 白鳥紀一講師、工学部低温センター 山本純世博士、基礎工学部 香月祥太郎氏にいろいろと御教示頂きました。またその工作には、産業科学研究所 大路 亮、森 喜吉、瓜本英信、角一 道明の各氏のお世話になりました。厚くお礼申し上げます。

赤外吸収スペクトルは、大阪大学産業科学研究所 森本秀子技官に測定して頂きました。また電子計算機の使用に当って、無機材料研究所 中沢弘基博士、桐山研究室の北浜克熙、中村 浩 両氏のお世話になりました。重ねてお礼申し上げます。

## References

- 1) L.E.Orgel & J.D.Dunitz: *Nature*, 1957, 179, 462.
- 2) J.D.Dunitz & L.E.Orgel: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960, 2, 1.
- 3) L.E.Orgel: "An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory," Methuen, London, 1960.  
小林 宏 訳: 遷移元素の化学—配位子場の理論—, 岩波, 東京, 1968.
- 4) H.A.Jahn & E.Teller: *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A161, 220.
- 5) H.A.Jahn: *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A164, 117.
- 6) O.Schmitz-DuMont & H.Fendel: *Monatsh. Chem.*, 1965, 96, 495.
- 7) O.Schmitz-DuMont: *Monatsh. Chem.*, 1968, 99, 1285.
- 8) N.W.Isaacs & C.H.L.Kennard: *J.Chem. Soc. (A)*, 1969, 386.
- 9) B.Bleaney & D.J.E.Ingram: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1950, A63, 408.
- 10) B.Bleaney & K.D.Bowers: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1952, A65, 667.
- 11) H.Elliott, B.J.Hathaway & R.C.Slade: *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 669.
- 12) B.J.Hathaway & R.C.Slade: *J.Chem. Soc. (A)*, 1968, 85.
- 13) B.J.Hathaway, R.J.Dudley & P.Nicholls: *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1845.
- 14) U.Öpik & M.H.L.Price: *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A238, 425.
- 15) A.D.Liehr & C.J.Ballhausen: *Ann. Phys. (New York)*, 1958, 3, 304.
- 16) K.Knox: *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 991.
- 17) B.Kamenar: *Acta Cryst.*, 1969, B25, 800.
- 18) D.W.Smith: *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 1498.
- 19) R.W.G.Wyckoff: "Crystal Structures," Interscience, New York, 2nd Ed., 1964, vol.2; *ibid.*, 1965, vol.3.
- 20) H.Siebert: *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, 275, 225.
- 21) M.Rolla: *Gazz. chim. ital.*, 1939, 69, 779.  
N.Duveau: *Bull. soc. chim.*, 1943, 10, 374.  
A.K.Ramdas: *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1952, 35A, 249; *ibid.*, 1952, 36A, 55; *ibid.*, 1953, 37A, 451.

- C.Rocchiccioli: Compt. rend., 1956, 243, 2922; *ibid.*,  
1959, 249, 236.
- W.S.Dasent & T.C.Waddington: J.Chem. Soc., 1960, 2429.
- 22)H. deHaard, G.DePasquali & D.Hafemeister: Phys. Let-  
ters, 1963, 5, 217.
- 23)D.W.Hafemeister, G.DePasquali & H. de Waard: Phys. Rev.,  
1964, 135,B1089.
- 24)A.Kawamori & J.Itoh: J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18,  
1614.
- 25)R.F.Tipsword & Q.G.Moulton: J. Chem. Phys., 1963, 39,  
2730.
- 26)J.Ramakrishna: Proc. Natl. Inst. Sci. India, 1963, A29,  
643.
- 27)F.A.Collins & N.Bloembergen: J. Chem. Phys., 1964, 40,  
3479.
- 28)H.A.Klasens, W.G.Perdok & P.Terpstra: Z. Krist., 1936,  
94A, 1.
- 29)L.F.Battelle & K.N.Trueblood: Acta Cryst., 1965, 19,  
531.
- 30)B.Nyberg & P.Kierkegaard: Acta Chem. Scand., 1968, 22,  
581.
- 31)L.O.Larsson & P.Kierkegaard: Acta Chem. Scand., 1969,  
23, 2253.
- 32)L.O.Larsson: Acta Chem. Scand., 1969, 23, 2261.
- 33)P.Kierkegaard & B.Nyberg: Acta Chem. Scand., 1965, 19,  
2189.
- 34)A.F.Wells & M.Bailley: J. Chem. Soc., 1949, 1282.
- 35)G.Gattow: Acta Cryst., 1958, 11, 377.
- 36)V.F.Gladkova & Yu.D.Kondrashev: Kristallografiya,  
1964, 9, 190.
- 37)R.Weiss, J.-P.Wendling & D.Grandjean: Acta Cryst.,  
1966, 20, 563.
- 38)F.Hansen, R.G.Hazell & S.E.Rasmussen: Acta Chem. Scand.,  
1969, 23, 2561.
- 39)A.Zemann & J.Zemann: Acta Cryst., 1962, 15, 698.
- 40)K.Hanke: Naturwiss., 1967, 54, 199.

- 41) Y. Dusausoy & J. Protas: *Compt. rend.*, 1968, 266C, 91.
- 42) O. Lindqvist: *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 740.
- 43) P. H. Egli: *Am. Mineral.*, 1948, 33, 622.
- 44) R. Blinc, A. Jovanovic, A. Levstik & A. Plelesnik: *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, 26, 1359.
- 45) C. E. Violet, D. L. Davis & R. Booth: U.S. At. Energy Committee VCRL-7045, 7pp, 1962.  
M. Unland: *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 4514.  
T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood & A. C. Sarma: *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 212.  
N. E. Erickson & A. G. Maddock: *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 1665.
- 46) J. W. Meller: "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Longmans, London, vol. 10.
- 47) *Gmelins Handbuch*, Verlag Chemie, Weinheim, 1958, Ser. 8, No. 60, Kupfer B.1.
- 48) O. J. Lieder: Thesis for Doctor, Göttingen, 1966.
- 49) O. J. Lieder & G. Gattow: *Naturwiss.*, 1967, 54, 443.
- 50) L. Ya. Markovskii & Yu. P. Sapozhnikov: *Zh. Struktur. Khim.*, 1960, 1, 346.
- 51) G. Gattow & O. J. Lieder: *Naturwiss.*, 1963, 50, 662.
- 52) A. I. Maier, K. K. Samplavskaya & N. M. Selivanova: *Zh. Prikl. Khim.*, 1963, 36, 1659.
- 53) E. L. Muetterties & R. A. Schunn: *Quart. Rev.*, 1966, 20, 245.
- 54) M. Ciampolini: *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 35.
- 55) L. Sacconi: *Pure Appl. Chem.*, 1968, 17, 95.
- 56) M. J. Norgett, J. H. M. Thornley & L. M. Venanzi: *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 540.
- 57) R. Polak & V. Cerny: *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, 29, 945.
- 58) C. A. L. Becker, D. W. Meek & T. M. Dunn: *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 3588.
- 59) G. C. Allen & N. S. Hush: *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 4.
- 60) R. C. Slade, A. A. G. Tomlinson, B. J. Hathaway & D. E. Billing: *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 61.
- 61) J. S. Wood: *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 852.

- 62) J.S.Wood & P.T.Greene: *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 491.
- 63) J.S.Wood: *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1582.
- 64) E.E.Genser: *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 13.
- 65) E.A.Boudreaux: *Trans. Faraday Soc.*, 1963, 59, 1055.
- 66) M.Mori, Y.Saito & T.Watanabe: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1961, 34, 295.
- 67) E.Flügel-Kahler: *Acta Cryst.*, 1963, 16, 1009.
- 68) S.Ghose, M.Fehlmann & M.Sundaralingam: *Acta Cryst.*, 1965, 18, 777.
- 69) B.Duffin & S.C.Wallwork: *Acta Cryst.*, 1966, 20, 210.
- 70) G.W.Bushnell: *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 555.
- 71) F.Mazzi: *Acta Cryst.*, 1955, 8, 137.  
B.Morosin: *ibid.*, 1969, B25, 19.
- 72) B.Morosin & J.Howatson: *Acta Cryst.*, 1970, B26, 2062.
- 73) B.Morosin: *Acta Cryst.*, 1970, B26, 1203.  
J.Garaj: *Acta Chem. Scand.*, 1968, 22, 1710.
- 74) L.Pauling & E.W.Neuman: *Z. Krist.*, 1934, 88, 54.  
B.J.Wuensch, Y.Takeuchi & W.Nowacki: *Z. Krist.*, 1966, 123, 1.
- 75) L.Pauling: "The Nature of The Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals," Cornell Univ. Press, New York, 3rd Ed., 1960.  
小泉正夫訳: 化学結合論, 共立, 東京,
- 76) H.Bethe: *Ann. Physik*, 1929, 3, 133.
- 77) J.H.Van Vleck: "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities," Oxford Univ. Press, London, 1932.
- 78) J.Owen & K.W.H.Stevens: *Nature*, 1953, 171, 836.
- 79) J.Owen: *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1955, A227, 183.
- 80) J.Owen & J.H.M.Thornley: *Reports Progr. Phys.*, 1966, 29, 675.
- 81) M.Gerloch & J.R.Miller: *Prog. Inorg. Chem.*, ed. F.A. Cotton, Interscience, New York, 1968, vol.10, p.1.
- 82) N.S.Hush & R.J.M.Hobbs: *Prog. Inorg. Chem.*, ed. F.A. Cotton, Interscience, New York, 1968, vol.10, p.259.
- 83) A.A.G.Tomlison, B.J.Hathaway, D.E.Billing & P. Nicholls: *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 65.

- 84) D.E. Billing, R. Dudley, B.J. Hathaway, P. Nicholls & I.M. Procter: J. Chem. Soc. (A), 1969, 312.
- 85) B.J. Hathaway, D.E. Billing, P. Nicholls & I.M. Procter: J. Chem. Soc. (A), 1969, 319.
- 86) I.M. Procter, B.J. Hathaway, D.E. Billing, R. Dudley & P. Nicholls: J. Chem. Soc. (A), 1969, 1192.
- 87) B.J. Hathaway, M.J. Bew, D.E. Billing, R.J. Dudley & P. Nicholls: J. Chem. Soc. (A), 1969, 2312.
- 88) B.J. Hathaway, M.J. Bew & D.E. Billing: J. Chem. Soc. (A), 1970, 1090.
- 89) R.J. Dudley & B.J. Hathaway: J. Chem. Soc. (A), 1970, 2799.
- 90) D.E. Billing & B.J. Hathaway: J. Chem. Soc. (A), 1968, 1516.
- 91) D.E. Billing, B.J. Hathaway & P. Nicholls: J. Chem. Soc. (A), 1969, 316.
- 92) B.J. Hathaway, D.E. Billing & R.J. Dudley: J. Chem. Soc. (A), 1970, 1420.
- 93) R.J. Dudley & B.J. Hathaway: J. Chem. Soc. (A), 1970, 1725.
- 94) D.E. Billing, B.J. Hathaway & P. Nicholls: J. Chem. Soc. (A), 1970, 1877.
- 95) M.J. Bew, D.E. Billing, R.J. Dudley & B.J. Hathaway: J. Chem. Soc. (A), 1970, 2640.
- 96) R.J. Dudley & B.J. Hathaway: J. Chem. Soc. (A), 1970, 2794.
- 97) D.E. Billing, R.J. Dudley, B.J. Hathaway & A.A.G. Tomlinson: J. Chem. Soc. (A), 1971, 691.
- 98) P.W. Selwood: "Magnetochemistry," Interscience, New York, 2nd Ed., 1956.
- 99) Ya.G. Dorfman: "Diamagnetism and the Chemical Bond," Edward Arnold Pub., London, 1965.
- 100) J.B. Goodenough: "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience, New York, 1963.
- 101) B.N. Figgis & J. Lewis: Prog. Inorg. Chem., ed. F.A. Cotton, Interscience, New York, 1964, vol.6, p.37.

- 102) P.W.Anderson: Solid State Phys., ed. F.Seitz & D. Turnbull, Academic, New York, 1963, vol.14, p.99.
- 103) P.W.Anderson: "Magnetism," ed. G.T.Rado & H.Suhl, Academic, New York, 1963, vol.1, p.25.
- 104) J.B.Goodenough: Phys. Rev., 1955, 100, 564.
- 105) J.Kanamori: J. Phys. Chem. Solids, 1959, 10, 87.
- 106) B.C.Guha: Proc. Roy. Soc. (London), 1951, A206, 353.
- 107) B.N.Figgis & R.L.Martin: J. Chem. Soc., 1956, 3837.
- 108) B.Bleaney & K.D.Bowers: Proc. Roy. Soc. (London), 1952, A214, 45.
- 109) H.Abe & J.Shimada: J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, 1255.
- 110) K.W.H.Stevens: Rev. Modern Phys., 1959, 25, 166.
- 111) I.G.Ross: Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1057, 1064.
- 112) G.F.Newell & E.W.Montroll: Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 353.
- 113) J.C.Bonner & M.E.Fisher: Phys. Rev., 1964, 135, A640.  
L.Hulthen: Arkiv Matemat. Astron. Fysik, 1938, 26A, No.11.  
R.Orbach: Phys. Rev., 1959, 115, 1181.
- 114) K.Kambe: J. Phys. Soc. Japan, 1950, 5, 48.
- 115) J.Yvon, J.Horowitz & A.Abragam: Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 165.
- 116) A.Earnshaw, B.N.Figgis & J.Lewis: J. Chem. Soc. (A), 1966, 1656.
- 117) B.N.Figgis & R.S.Nyholm: J. Chem. Soc., 1958, 4190.
- 118) C.Palache: Am. Mineral., 1937, 22, 790.
- 119) K.Sathianandan, L.D.McCory & J.L.Margrave: Spectrochim. Acta, 1964, 20, 957.
- 120) A.Simon & R.Paetzold: Naturwiss., 1957, 44, 108.
- 121) M.Falk & P.A.Giguere: Can. J. Chem., 1958, 36, 1680.
- 122) H.Boutin, G.J.Safford & H.R.Danner: J. Chem. Phys., 1964, 40, 2670.
- 123) H.J.Prask & H.Boutin: J. Chem. Phys., 1966, 45, 699.
- 124) H.J.Prask & H.Boutin: J. Chem. Phys., 1966, 45, 3284.
- 125) T.M.Dunn, D.S.McClure & R.G.Pearson: "Some Aspects of

- Crystal Field Theory," Harper & Row, New York, 1965.
- 126) C.J. Ballhausen: "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, 1962.  
田中信行, 尾義人訳: 配位多場理論入門, 丸善, 東京, 1967.
- 127) M. Kotani: J. Phys. Soc. Japan, 1949, 4, 293.
- 128) B.N. Figgis: Nature, 1958, 182, 1568.
- 129) T. Watanabe & T. Haseda: J. Chem. Phys., 1958, 29, 1429.
- 130) T. Haseda & A.R. Miedema: Physica, 1961, 27, 1102.
- 131) R.B. Griffiths: Phys. Rev., 1964, 135, A659.
- 132) S. Saito: J. Phys. Soc. Japan, 1969, 26, 1388.
- 133) J.S. Smart: "Magnetism," ed. G.T. Rado & H. Suhl, Academic, New York, 1963, vol.3, p.63.
- 134) S. Emori, M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, S. Mizukami & M. Kono: Inorg. Chem., 1968, 7, 2419.
- 135) A.H. Morrish: "The Physical Principle of Magnetism," John-Wiley, New York, 1965.
- 136) L.N. Mulay: "Magnetic Susceptibility," John-Wiley, New York, 1963.
- 137) 中川康昭, 田崎明: 実験物理学講座17, "磁気", 共立, 東京, 1968.
- 138) J.T. Richardson & J.O. Beauxis: Rev. Sci. Instr., 1963, 34, 877.
- 139) D.E. Soule, C.W. Nezbeda & A.W. Czanderna: Rev. Sci. Instr., 1964, 35, 1504.
- 140) L.A. Ellenkamp: Rev. Sci. Instr., 1966, 37, 948.
- 141) B.L. Morris & A. Wold: Rev. Sci. Instr., 1968, 39, 1937.
- 142) M. Gerber, W.G. Henry & H.G. Hoeve: Can. J. Phys., 1960, 38, 1595.
- 143) R.D. Heyding, J.B. Taylor & M.L. Hair: Rev. Sci. Instr., 1961, 32, 161.
- 144) G.J. Hill: J. Sci. Instr., 1968, 1, 52.
- 145) A.N. Gerritsen & D.H. Damon: Rev. Sci. Instr., 1962, 33, 301
- 146) R.B. Flippen & S.A. Friedberg: J. Chem. Phys., 1963, 38, 2652.
- 147) H. Kobayashi & T. Haseda: J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 541.



- 148) 井上元道: 日Sk, 1971, 92, 1.
- 149) A.R.Miedema, H.Van Kempen, T.Haseda & W.J.Huiskamp: Physica, 1962, 28, 119.
- 150) S.Wittekoek, N.J.Poullis & A.R.Miedema: Physica, 1964, 30, 1051.
- 151) S.Wittekoek, J.O.Klassen & N.J.Poullis: Physica, 1968, 39, 293.
- 152) R.Kiriyama, H.Ibamoto & K.Matuo: Acta Cryst., 1954, 7, 482.
- 153) D.Richard Sears & J.L.Hoard: J. Chem. Phys., 1969, 50, 1066.
- 154) M.Handlovic: Acta Cryst., 1969, B25, 227.
- 155) International Tables for Crystallography, IUCr, Birmingham, 1962, vol.3, pp.201-9 and 213-16.
- 156) 齊藤喜彦: "X線結晶学", 仁田勇監修, 丸善, 東京, 1961  
下巻, 787頁
- 157) R.Chidambaram, A.Sequeira & S.K.Sikks: J. Chem. Phys., 1964, 41, 3616.
- 158) G.E.Pake: J. Chem. Phys., 1948, 16, 327.