

Title	銅(II)オキソ酸塩の低温磁性
Author(s)	桐山, 良一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1976, 13, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6654
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

銅 (II) オキソ酸塩の低温磁性

産業科学研究所 桐山良一 (吹田 3550)

銅 (II) 化合物には種々の配位のものがあって、磁性の特徴も多種多様である。最近、多くの低次元磁性体に関する報告があり、物性理論の方面でかなり賑やかな話題を提供している。私どもは銅 (II) 化合物の結晶構造と磁性の関係についての結晶化学の規則を模索して来た。未だ、規則性を論ずるには程遠いが、最近得られた結果、特に液体ヘリウムを寒剤に用いて得られた結果の二三を紹介する。

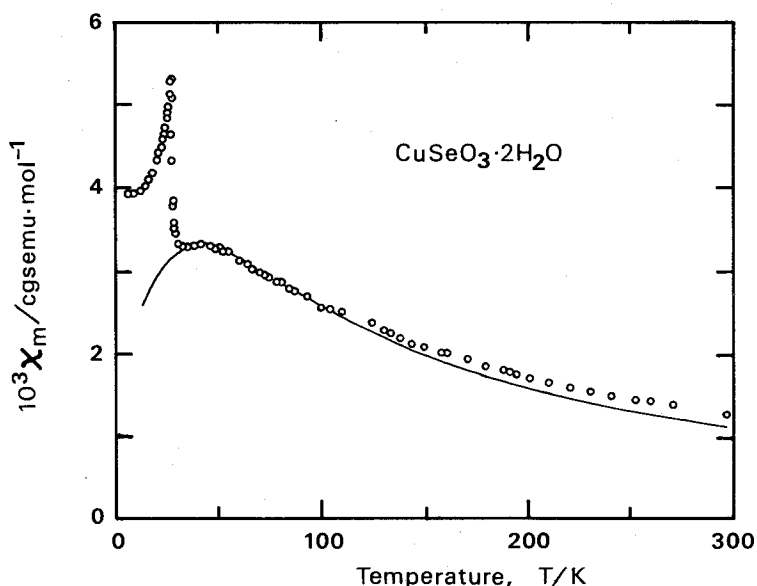
亜セレン酸銅 (II) 二水和物 $\text{Cu}(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は青色のカルコメナイトという鉱物として産する。実験にはオートクレープ中の水熱合成試料を用いた。磁化率温度曲線 (第1図) は 45 K で幅広い極大を示し、低次元磁性体の特徴が見られる。この結晶構造は正方錐 5 配位の Cu^{2+} (内 2 配位は H_2O の O, 残りの配位は三方錐型 $(\text{SeO}_3)^{2-}$ の O) がある。一次元ハイゼンベルグ型相互作用を考えると実測値とよい一致を見る。その結果、結晶構造と対応づけて $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Se}-\text{O}-\text{Cu}-$ の一次元鎖をたどり、オキソ酸塩イオンを介しての相互作用を推定することができた。

オリブ銅鉱というオリブ緑色の銅鉱物がある。化学組成は $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$ で斜方晶系に属する結晶である。リン酸塩のリベテン石 $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ も同じ結晶構造であるが色は淡青緑色である。これらには、三方両錐 5 配位と長八面体型 6 配位の 2 種の Cu^{2+} イオンを含む。これもオートクレープ中で水熱合成した。両者ともよく似た磁化率温度曲線を示した。リン酸塩の結果を第2図に示す。これにも 100 K あたり極大がある。磁気相互作用を種々のモデルについて検討した。実際、一次元鎖、二次元網、四量体など、とり方はかなり自由である (表紙の格子模様を見よ)。この中で最も良く実測値を説明できたのが図中に示した (表紙では破線枠内) 四量体モデルである。ここで、2 種の Cu^{2+} を媒介するのは $(\text{OH})^-$ の O 原子でこの O 原子は 3 Cu と 1 H で四面体型に囲まれる。 Cu^{2+} には $(\text{PO}_4)^{3-}$ や $(\text{AsO}_4)^{3-}$ の O が配位しているが $(\text{SeO}_3)^{2-}$ の場合のようなオキソ酸イオンを介する相互作用は無視できる。四面体型結合の O 原子が $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^{2+}$ 間相互作用の担い手になっていることが構造と磁性の関係から判明したことになる。

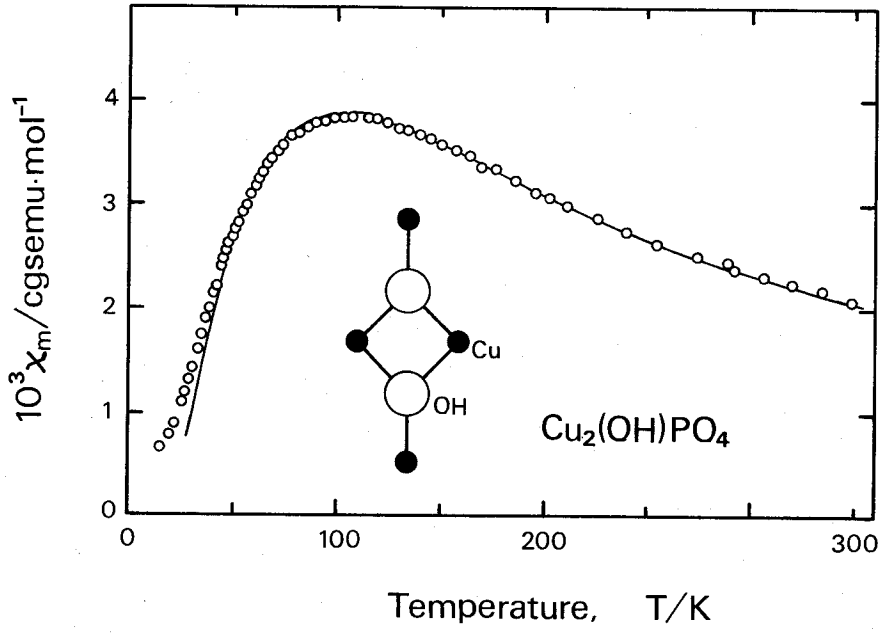
ドロソファナイトという銅鉱物がある。黄褐色と記載されている $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ の化学組成の物質である。結晶構造の原理は前記のオリブ銅鉱やリベテン石と同じであるが、少し変化を来たして単斜晶系の対称になっている。リベテン石 $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ の $(\text{PO}_4)^{3-}$ が $(\text{SO}_4)^{2-}$ になるので、 $(\text{OH})^-$ が O^{2-} になって電気的中和が保たれる。 $(\text{OH})^-$ の代りに O^{2-} があるために構造に僅かの変化を生ずるが基本的には同じ系列の構造であるために結晶化学の立場の考察が可能となる。両者の構造の相違の特徴は、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ の O は 4 個の Cu^{2+} に四面体型に囲まれているところにある。この $[\text{Cu}_4\text{O}]$ 四面体が稜と隅とを共有して二次元格子を形成する (第3図)。この物質は水熱合成では得られないので、

硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を注意深く加熱分解して試料を得た。鉱物記載と同じような黄褐色粉末試料について磁化率を測った(第3図)。リン酸塩やヒ酸塩と結晶構造は極めて類似しているにもかかわらず、磁化率温度曲線は全く異なる。高温側はキュリー・ワイス則に従うが、40-150 Kの間では反強磁性体の傾向にずれ、低温領域の16 Kあたりにおいて強磁性転移を示す。この実験により、ドロファナイトの $(\text{SO}_4)^{2-}$ のO原子は磁気相互作用に特に関与せず、 $[\text{Cu}_4\text{O}]$ 四面体のO原子が相互作用の担い手であることがわかった。 $[\text{Cu}_4\text{O}]$ 四面体と $[\text{Cu}_3\text{OH}]$ のO四面体におけるCu-O結合の相違がCu...Cu磁気相互作用の相違から立証されたことは結晶構造解析の補助手段としての非回折結晶学の意義が認められた一例と言える。

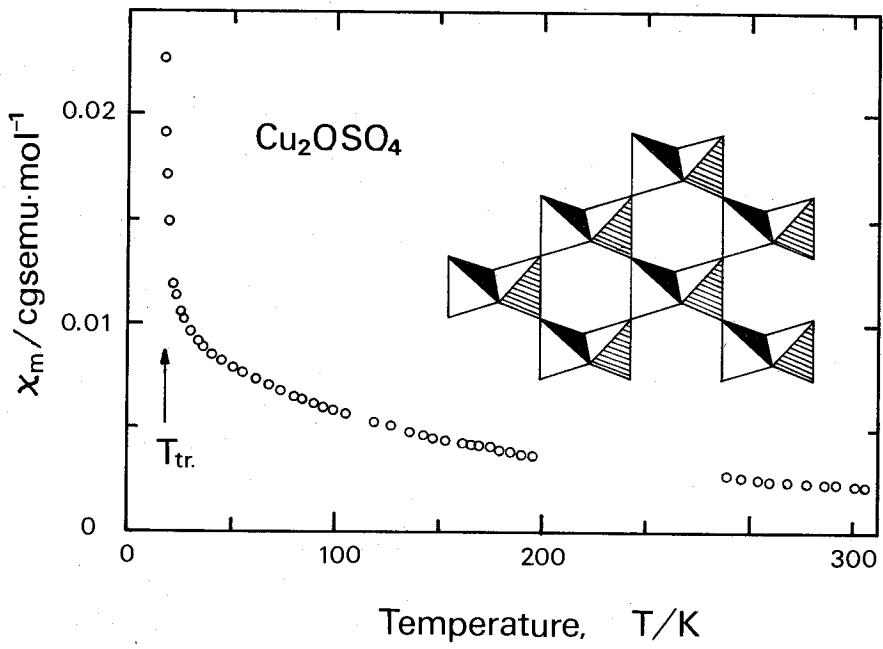
$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ の結晶構造の中にはある規則に従う二次元網目格子ができて(表紙 網目模様)。あるいは、表紙のc軸方向(左右方向)には一次元鎖をたどることができる。しかし、磁化率の測定結果は四量体の相互作用が妥当であることを示した。このように、複雑な結晶構造の物質の磁性を構造から推定するのはまだまだ容易でない。どうしても、実験データの集積が今しばらく必要である。それも室温におけるデータでは何もわからないといってよく、液体ヘリウム温度までの低温実験なくしてはほとんど議論できないのが現状である。



第 1 図



第 2 图



第 3 图