

氏 名	三 好 寛 和 み よし ひろ かず
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 345 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Magnetic Properties of Manganese (II) Phthalocyanine (マンガンのフタロシアニンの磁氣的性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 辻 川 郁 二 教 授 雑 賀 亜 幌 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

実用上重要な色素であるフタロシアニン化合物はポルフィリン類似物質として生物化学的にも多くの研究がなされてきた分子性有機金属化合物である。遷移金属フタロシアニンの多くの化合物は常磁性を示すが、本論文は、その分子間磁気交換相互作用に起因する磁氣的性質、特に長距離秩序状態に関する研究である。

参考論文1において帯磁率、磁化、プロトンNMRを測定し、マンガンのフタロシアニン（以下PcMnと略記）が低温において強磁性に転移するという結論を得ているが、飽和磁化が小さいこと、強磁性共鳴が観測されないこと等の問題が残った。これらの問題点を解決し、PcMnの強磁性状態に関する統一的理解を得るために4.2Kにおける単結晶の磁化およびトルク測定の結果とその解析をまとめたのが主論文である。

得られた単結晶の磁化曲線は非常に異方的であるとともに、3.5 kOe以上の磁場ではその強さに比例し12 kOeまで飽和しない。磁化容易軸方向においても自発磁化は $S=3/2$ から予想される $3\mu_B$ /イオンより小さい $2.2\mu_B$ /イオンである。ab, bc*, c*aの直交3平面内において測定された磁気トルクの大きさは磁場に比例しており磁気異方軸にしばられた強磁性モーメントの存在を示している。またある角度におけるトルクの急激な反転は、磁化が一つの容易軸から、他の容易軸に回転することを示している。これらのトルク曲線の解析から磁化容易軸は四つあり、PcMnは零磁場においてはこれら4方向の磁化をもつ領域からできた磁区構造を作っていることが分った。磁場中ではこれらの磁区のうち一つが安定となり、磁場を回転させると強い異方性エネルギーのためモーメントは磁場の方向に向かないが、ある角度でエネルギーの低い磁場方向に急に移行するというモデルで観測されたトルク曲線を定量的にも説明できる。

PcMnは $S=3/2$ の基底状態をもち、その結晶構造は単斜晶系で、平面構造の分子がb軸に沿って磁氣的次元鎖を作っている。単位格子には2種のサイトがあり、それらのサイトのMnに働く正方対称場は互いに直交した軸をもっている。この結晶構造にもとづいて磁気エネルギーを求めるとハミルトニアンは

近似的に次式で表わされる。

$$H = \sum_{jj'} J_{jj'} S_j S_{j'} + \sum_{jk} J'_{jk} S_j S_k + \sum_j D S_j^x + \sum_k D S_k^y$$

ここで $J_{jj'}$ は鎖内磁気交換相互作用, J_{jk} は鎖間磁気交換相互作用, D は 1 イオン異方性エネルギー一定数を表わし, 2 種のサイトの結晶場軸を X, Y ととっている。このハミルトニアンを古典的スピンに対する分子場近似により解くと, 1 イオン異方性エネルギー一定数 D が J' に比べて非常に大きい時, 各サイトのモーメントは分子面に垂直な方向を向き, 互いに直角をなす二つのサイトのモーメントは実験結果 $2.2\mu_B$ に近い合成モーメントの値を与える。さらにモーメントがそれぞれ正負 2 種の向きをとり得るので合成モーメントは 4 種類の安定な方向を持つことになり, トルク測定で観測された 4 磁区構造を説明することができる。このように PcMn の強磁性秩序状態の特徴的な性質の原因となっている異常に大きい D はこの分子の平面構造に密接に関連していると思われる。強磁性共鳴が観測されないことも D が異常に大きいためであると考えられる。

参考論文 2 においては PcCu, PcMn, PcCo の常磁性帯磁率を一次元格子磁性体として解析し, 分子間磁気交換相互作用を求め電子状態と関連させて議論して主論文の前駆となっている。参考論文 3 は Cu の一次元格子磁性体の帯磁率と ESR を測定し, 交互一次元鎖であることを見出している。

論文審査の結果の要旨

フタロシアニン化合物は色素として, 半導体として, また生体関連物質として多くの研究がなされてきたが, 磁性に着目した本格的な研究は皆無に近い。磁性の研究によって得られる分子の電子状態, 分子間相互作用に関する情報は半導体や生体関連物質の研究との関連においても重要なものである。

平面分子の一次元鎖からなる結晶構造から一次元格子磁性を予想して始められたこの研究は PcMn における磁気的長距離秩序の発見, その奇妙な強磁性的振舞の観測へと発展していったが, 主論文において分子場近似による明解な説明が与えられるに至ってその磁性の全貌が明らかにされた。まず帯磁率の一次元格子磁性体としての解析から PcCu, PcCo, PcMn の磁気交換相互作用の大きさをそれぞれ $\sim 0K, 2.3K, 5.6K$ と求め, 交換相互作用の大きさにおけるフタロシアニンの共役系の役割を論じている。この問題は TCNQ や DPPH 等有機フリーラジカルにおける分子間相互作用とも関連し重要な問題である。

次に PcMn においてフタロシアニン化合物としては初めての強磁性を発見している。磁気的秩序状態は分子内および分子間の電氣的, 磁氣的相互作用についてさらにくわしい情報を与えるという点で非常に重要であり, その発見の意義は大きい。強磁性の確認には単に磁化測定だけでなく, プロトン NMR の常磁性シフトの測定も行なって, 結果の信頼性を増している。しかし磁化の値が, $S=3/2$ から期待されるものより小さく, 強磁性共鳴が観測されないという問題があったが, その点を単結晶の磁化測定と, トルクの測定から解決したのが主論文である。

実験の結果はほぼ互いに直角においた磁気モーメントの合成により磁化が生じていること, 磁化の安定な方向が 4 種類あり, 磁場の回転により一つの磁区から他の磁区へ変換すること, 個々の磁気モーメントは非常に大きい異方性をもっていることを明らかにしている。定量的な解析から磁気モーメントを個々の

分子平面に垂直な方向を向いていることが解明された。

主論文ではこのような実験事実を微視的な立場から理解するのに、二つの副格子にたいする分子場近似を適用することにより見事に成功している。その結果、一次元鎖間の磁気交換相互作用に比べて1イオン異方性が十分に大きい時実験で見出された磁気構造が安定となることがわかった。このことは PcMn のみならず他のフタロシアニン化合物の電子状態を理解する上で重要な結果である。また強磁性共鳴吸収が観測できないという事実ともよく一致している。

以上のように本論文はフタロシアニン化合物の磁性をはじめて系統的に研究し、マイクロな解析に成功したものである。

参考論文1および2は主論文の前駆をなすものであり、参考論文3は、フタロシアニン化合物と同様有機分子であるピコリン-N-オキsidを含む銅化合物の磁性を研究したもので、交互一次元鎖をもつ磁性であることを明らかにしている。

以上のように、申請者の分子性結晶磁性分野の発展に寄与するところが大きく、また主論文、参考論文を通じて申請者がこの分野に豊富な学識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。