

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 中島 一哉

論 文 題 目      Optical and Magnetic Properties of Chiral  
Gyroidal Structures in Metal-Organic Frameworks

(金属有機構造体によるキラルジャイロイド構造がもたらす光学的・磁  
氣的性質)

### 論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	教授	理学博士	阿波賀 邦夫
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教授	博士(工学)	菱川 明栄
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所			
		教授	博士(工学)	柳井 毅
委 員	千葉大学大学院工学研究科	准教授	博士(工学)	梶 飛雄真

## 論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

幾何学で定義された強等方性格子だが、2次元ではハニカム格子、3次元ではダイヤモンドとジャイロイド格子の3格子のみがこの性質をもつことが知られている。このため、ダイヤモンドの数学的双子と呼ばれるジャイロイドだが、3格子の中では唯一キラリティーをもつことにもかかわらず、その物性、特に原子や分子がつくるマイクロジャイロイド格子の物性については、ほとんど未開の問題と言っても過言でない。本論文では、キラル Ru 錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy=bipyridine) をテンプレートとして形成される、金属イオンと oxalate (ox) 配位子がつくるジャイロイド MOF (Metal-Organic Framework)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{M}_2(\text{ox})_3]$  の単結晶育成を起点に、その新規な光学特性と磁気特性が検討された。

第2章では、単純塩  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{I}_2$  (**1**) およびジャイロイド構造をもつ  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{M}_2(\text{ox})_3]$  (M=Zn (**2**), Mn (**3**)) の固体試料において、Ru 錯体からの円偏光発光 (CPL) について報告されている。ここでは、**1** と **2** がほぼ同等の発光強度を持つ一方、常磁性塩 **3** についてはホスト-ゲスト間のエネルギー移動によってその強度は著しく減少するが、CPL 測定の結果、**1** と **2** は  $10^{-2}$  程度の異方性因子を持つ一方、**3** ではこれより1桁増強され、Ru 錯体のもとしては最大級となることが分かった。CPL は次世代ディスプレイへの応用などで現在、盛んに研究されているが、キラル構造をもつジャイロイド構造によって CPL 効果が増強される現象が見出された。

第3章では、3種類のジャイロイド MOF  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{M}_2(\text{ox})_3]$  (M=Mn (**3**), Co (**4**), Ni (**5**)) について、その低温磁気特性が検討された。まず磁気測定と熱測定から、これらにおいて反強磁性秩序相の存在が確認された。ここでは collinear なスピン配列に加え、各スピンサイトの磁気異方性を反映した non-collinear なスピン配列の可能性が指摘されているが、結論は出ていない。そこで本研究では **3** の良質かつ大きなキラル単結晶試料を作製し、中性子回折実験を行った。その結果、重水素化なしでも十分な精度のデータが得られることが分かり、**3** の結晶空間群は Cubic  $P4_132$  である一方、その反強磁性秩序相のスピン磁気構造は Trigonal  $R32$  の対称性をもつことが判明した。これから、ユニットセルに含まれる8つの Mn サイトが2種類に分かれ、一方では2つの Mn からなる反平行スピン配列によって互いを打ち消し合い、他の6つの Mn イオンは non-collinear な反強磁性磁気構造をもつことが明らかにされた。

以上、申請者はジャイロイドの特長であるキラル構造に起因する CPL の増強と、non-collinear なスピン構造を発見した。前者はジャイロイド構造を利用したゲスト-ホスト相互作用による CPL 増強という新手法を示唆し、また後者はジャイロイド格子の必然の non-collinear なスピン秩序を明らかにするもので、マイクロジャイロイド格子物性開拓を著しく促進する成果である。申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。