論文審査の結果の要旨

氏名　大野　拓郎

本論文は全 5 章より構成されており、第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章ではマンガンイオン、オクタシアノニオブ酸イオン、4-ハロピリジンを構築素子とした 3 種類のシアノ架橋型マンガン-ニオブ金属集積錯体の合成手法と結晶構造、第 3 章では合成したシアノ架橋型マンガン-ニオブ金属集積錯体の磁気特性、第 4 章ではそれらの第二高調波発生、第 5 章では研究の総括を述べている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景として分子磁性体、シアノ架橋型金属集積錯体、キラル構造を有する磁性体について述べられており、それらの構造的な特徴、多様な機能性について説明されている。また、キラル化合物のような中心対称性を持たない物質において非線形光学効果、非線形磁気光学効果が発現することが説明されており、本研究で着目したキラル構造を有する磁性体の有用性が示されている。

第 2 章では、マンガンイオン、オクタシアノニオブ酸イオン、さらに 4-クロロピリジン、4-ブロモピリジン、4-ヨードピリジンを構築素子とした 3 種のシアノ架橋型金属集錯積体の合成手法について述べ、単結晶 X 線構造解析から、全ての錯体が 3 次元ネットワーク構造を有していることを明らかにしている。その中で、4-クロロピリジンを含む錯体は空間群 *Fddd* のアキラルな結晶構造であるが、4-ブロモピリジンを含む錯体は空間群 $I4_122$、4-ヨードピリジンを含む錯体は空間群 $I4_1$ に属するキラルな結晶構造を有しており、アキラルな構築素子から、らせん構造を有するキラル構造が構築されていることを明らかにしている。また、ハロゲン元素の種類によって、シアノ基とハロゲン原子間のハロゲン結合の強さが異なり、強いハロゲン結合を形成する 4-ヨードピリジン、4-ブロモピリジンを含む錯体では、キラリティーを発現しているらせん構造がより歪んでいることを明らかにしている。

第 3 章では、4-ハロピリジンを含むシアノ架橋型マンガン-ニオブ金属集積錯体の磁化測定および解析について述べている。磁化の温度変化からは、全ての錯体が 20 K~30 K において自発磁化を示すフェリ磁性体であることを明らかにし、外部磁場に対する磁化の変化からは磁気ヒステリシスがないことを明らかにしている。また、分磁場理論を用いて、磁気相転移温度からシアノ基を介したマンガン-ニオブ間の超交換相互作用を見積もり、これまでに報告されている

オクタシアノニオブ酸イオンを構築素子とした磁性体と同程度の値であることを明らかにしている。

第4章では、キラル磁性体である4-ヨードピリジン、4-ブロモピリジンを含む錯体の結晶点群に基づき 2 次の非線形感受率テンソルを明らかにし、実際に各錯体が第二高調波発生を示すことを見出している。

本論文では、アキラルな構築素子であるマンガンイオン、オクタシアノニオブ酸イオン、4-ハロピリジンから構成される磁性錯体を研究対象として、結晶構造解析、磁化測定、第二高調波の観測により、アキラルな構築素子からキラルな構造を有するフェリ磁性体が構築できることを明らかにしている。また、その中で、ハロゲン結合の存在がらせん構造の歪みに寄与していることを見出している。アキラルな構築素子からキラルな磁性体を構築し、フェリ磁性や第二高調波発生といった機能性の発現に成功したことは、非線形磁気光学材料となる新しい化合物群の設計・探索につながる結果であり、当該研究分野を発展させるものであると評価できる。なお、本論文第 2 章、第 3 章は、シモンホラジー・井元健太・大越慎一、第 2 章、第 3 章、第 4 章は中林耕二・井元健太・小峯誠也・シモンホラジー・大越慎一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析、理論計算を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上の理由から、博士（理学）の学位を授与できると認める。