

令和元年6月2日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05449

研究課題名(和文) 結晶カイラリティの定量化とそれに基づくカイラル物性の理解

研究課題名(英文) Understanding of chiral material properties based on quantification of crystal chirality

研究代表者

木村 健太 (KIMURA, KENTA)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：70586817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、結晶構造のカイラリティ(右手系と左手系)の度合いを定量的に表す「カイラリティ強度」なる概念を導入し、これを用いてカイラリティ由来物性を定量的に理解することを目指した。カイラリティ強度を元素置換で制御できる物質群の単結晶合成に成功し、そのカイラルドメインの形成様相がカイラリティ強度と強く相関していることを見出した。また、カイラリティ強度を秩序変数とみなせる旋回相転移を発見し、相転移近傍では旋光性とカイラリティ強度の温度変化が良く一致することを示した。さらに、今回開発したカイラル物質群が電気磁気特性の観点から極めて興味深い系であることを明らかにし、当初の予測を超える様々な成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の主な成果は、結晶構造のカイラリティ(右手系と左手系)の度合いを定量的に表す「カイラリティ強度」なる概念を導入することで、カイラリティが関与する現象を定量的に理解できることを実際に示した点である。これにより、カイラリティ強度を「強磁性体における磁化」のような秩序パラメータとして位置づける研究が活発化すると期待され、カイラリティ関連物性の巨大化や新規機能の予測といった展開が見込まれる点で学術的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to achieve a quantitative understanding of chirality driven phenomena by introducing a concept of "chirality strength" that quantifies the chirality (handedness) of the crystal structure. We have successfully synthesized single crystals of isostructural chiral materials whose chirality strength can be tuned by a chemical substitution. We have found that the occurrence frequency of mono- or multi-chiral domains in these materials are clearly correlated with the chirality strength. We have also revealed that the temperature dependence of the chirality strength and an optical rotatory strength is correlated near a so-called gyrotropic structural transition, in which the chirality strength can be regarded as an order parameter. Moreover, we have demonstrated that the chiral materials discovered in this study are highly interesting systems in terms of their magnetoelectric properties, and obtained various results that exceed expectations.

研究分野：固体物理

キーワード：カイラリティ ドメイン 旋光度 電気磁気効果 単結晶

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

われわれの右手と左手のように、ある物体とその鏡像が重なりあわない性質を「カイラリティ」と呼び、そのような性質をもつ物体を「カイラルである」と言う。水晶やDNAのように、固体結晶のなかには、原子配列が鏡映対称性を破ることに起因した構造的カイラリティを有するものが多数存在する。カイラリティが多彩な物質機能（カイラル物性と称する）と結びつくことは、光学活性や圧電効果をはじめとして古くから知られてきた。実用上重要なカイラル化合物もいくつかあり、水晶やランガサイトはその優れた圧電特性からデバイスに用いられている。さらに最近では、カイラル結晶構造をもつ磁性体において、スキルミオンなどの非自明なスピン配列や、それに由来する特異な磁気伝導や電気磁気効果が発見されたことから、カイラル化合物は新奇物性が発現する舞台として世界的な注目を集めている。しかしながら、物性物理の分野においては、カイラリティは結晶構造の対称性を表す定性的な指標として用いられているに過ぎず、定量的な物理量としての取り扱いがほとんど行われていなかった。一方、有機化学の分野では、分子のカイラリティを定量的に評価する手法がいくつか提案されており、定量化したカイラリティを用いて化学現象を理解する試みはすでに行われていた。こうした点から、定量的カイラリティの概念を物性物理の分野に持ち込むことにより、新たな視点に立つての議論展開が可能になり、もってカイラリティ関連現象の理解が大きく向上すると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、カイラリティの大きさ（カイラリティ強度と呼ぶ）を元素置換や温度などで制御可能なカイラル化合物を探索・合成し、そのカイラリティ強度の違いがカイラル物性にどのような影響を与えるのかを実験的に調べ、その相関を明らかにすることを目指した。主な研究対象として、カイラル化合物としては珍しく5種類もの元素で構成され、元素置換によるカイラリティ制御が可能と期待される $A(B)Cu_4(PO_4)_4$ ($A = Ba, Sr, B = Ti, V$) を選定した。また、カイラル物性として、カイラルドメインの形成様相、光学活性（旋光性）、および磁性・電気磁気特性に狙いを絞った。

3. 研究の方法

研究開始当初、カイラリティ強度を制御可能な $A(B)Cu_4(PO_4)_4$ に属する物質として $Ba(Ti)Cu_4(PO_4)_4$ 、 $Sr(Ti)Cu_4(PO_4)_4$ （以後それぞれ BaTCPO、SrTCPO と呼ぶ）、および $Ba(V)Cu_4(PO_4)_4$ が知られていたが、より広範囲なカイラリティチューニングを実現すべくさらなる物質探索を行った。対象物質の単結晶試料をフラックス法などにより合成し、それらのカイラリティの定量化を室温でのX線構造解析の結果に基づいて行った。カイラルドメインについては偏光顕微鏡によって観測した。旋光度については、He-Ne レーザーを光源に用いた自作の光学系によりクロスニコル法で測定した。後述のとおり、高温での旋光度測定の必要性が生じたため、光学系にホットステージを組み込むことで約1000度までの旋光度測定を行った。電気磁気効果については、超電導磁石付冷凍機を用いて磁場中での磁化と誘電特性を測定することで調べた。この過程で、研究開始当初の予測を大きく超える興味深い電気磁気効果や電気磁気光学応答が観測されたため、これらを詳細に調べるための実験を東北大学金属材料研究所の磁場中誘電測定装置および分光装置を用いて集中的に進めた。

4. 研究成果

(1) 物質探索の結果、新たに $Pb(Ti)Cu_4(PO_4)_4$ 、 $KNbO_3Cu_4(PO_4)_4$ （以後それぞれ PbTCPO と KNCP と呼ぶ）および $Sr(V)Cu_4(PO_4)_4$ が熱力学的安定相として存在することが分かった。 $Sr(V)Cu_4(PO_4)_4$ の結晶構造は現在解析中であるが、その他の結晶構造は単結晶X線構造解析により明らかにすることができた。本系のカイラル構造は、最も近いアカイラル構造の原子位置を基準として、構成原子が回転歪みを起こしたものと考えられる。そこで、この原子回転角をカイラリティの定量的指標として用いた。結晶構造をもとに計算したカイラリティ強度（原子回転角）を図1に示す。PbTCPO はこれまでの物質と同じカイラル結晶構造を有し、そのカイラリティ強度は SrTCPO と同程度に大きいことが分かった。一方、大変興味深いことに、KNCP は、強誘電体でいうところの常誘電相にあたる非カイラルな結晶構造を取ることが分かった。この結果は、元素置換により $A(B)Cu_4(PO_4)_4$ のカイラリティ強度を広範囲にチューニングできることを示す重要な結果である。

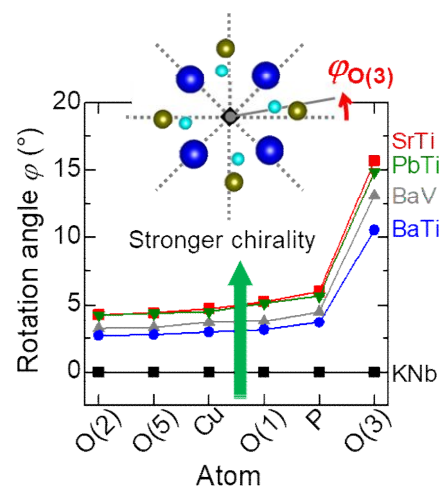


図1. 構成原子の回転角 ϕ によって評価したカイラリティ強度。すべての原子の回転角が最も大きいSrTCPOが最大のカイラリティ強度を持つ。

(2) カイラリティ強度とカイラルドメインの形成様相の相関について調べた。我々のこれまでの研究から、カイラリティ強度の大きな SrTCPO ではモノドメイン状態が、カイラリティ強度の小さな BaTCPO ではマルチドメイン状態が生じる傾向が見出されていた。本研究において、

SrTCPO と同程度のカイラリティ強度を有する新物質 PbTCPO のカイラルドメイン観察を行ったところ、ほぼ全ての試料がモノドメイン状態を示すことが分かった。注目すべきは、PbTCPO の単結晶が、SrTCPO の合成法とは異なる方法で合成されている点である。すなわち、本系におけるカイラリティ強度とドメイン形成様相の相関は、結晶合成方法に依らない普遍的なものであることが分かった。

(3) カイラリティ強度が小さく、左手系と右手系を隔てるエネルギーバリアが小さいと考えられる BaTCPO は、高温に加熱することで非カイラルな構造を取る可能性がある。これを検証するため、共同研究による高温単結晶 X 線回折実験を実施した。その結果、約 700 度において、カイラル構造から非カイラル構造への 2 次相転移を示すことが分かった。さらに、結晶構造の温度依存性を調べたところ、原子回転角、すなわちカイラリティ強度がこの相転移の秩序変数となっていることが分かった。このような相転移は巡回相転移と呼ばれ、CsCuCl₃ などで見られるものであるが、酸化物における例は著者の知る限り初めてである。カイラリティ強度が大きく変化する相転移の存在は、カイラル物性との相関を探る格好の場を提供する。

(4) カイラリティ強度と旋光度の相関について調べた。まず、巡回相転移を示す BaTCPO の旋光度の温度依存性を測定し、カイラリティ強度の温度依存性と比較した。その結果、これらの温度変化は相転移温度の近傍において良く一致することが分かった。一方で、温度低下とともに両者は定性的な不一致を示し、カイラリティ強度では表すことのできない物質パラメータを考慮する必要性が示唆された。今回の測定に用いた波長は本系の Cu イオンの結晶場励起に対応する波長であることから、Cu 周囲の酸素イオンの作る結晶電場の温度変化が旋光度に寄与しており、これがカイラリティ強度との不一致の主要因になっていると推察される。つぎに、室温における旋光度を BaTCPO, SrTCPO, PbTCPO の 3 つについて比較したが、それらの旋光度とカイラリティ強度に明瞭な相関は見られなかった。このことは、元素置換による Cu イオン周辺の結晶電場の変化に寄与が無視できないことを示唆している。

(5) BaTCPO, SrTCPO, PbTCPO, KNCP0 の磁性と電気磁気特性については、物質依存性があることは明らかにできたものの、それがカイラリティ強度とどのように相関しているかについては現在のところ分かっていない。しかしながら、以下に示すように、これらの物質が示す磁性と電気磁気特性は当初の予測を大きく超える興味深いものであり、今後のさらなる発展の見込まれる萌芽的成果が複数得られた。

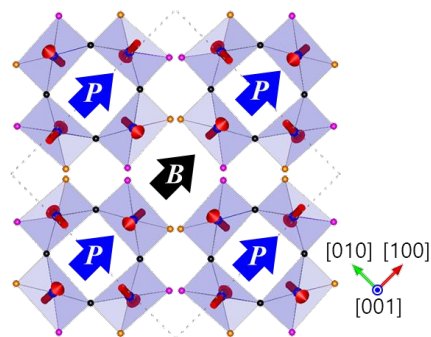


図 2. 磁気四極子型スピン配列に起因した磁場 (B) による電気分極 (P) の発生。赤矢印はスピンを表す。

国内外の研究者との共同研究により、BaTCPO, SrTCPO, PbTCPO のすべてにおいて、図 2 に示すような磁気四極子と呼ばれる特殊なスピン配列が現れることを明らかにした。このスピン配列は、磁気モノポールやトロイダル配列と並び、線形の電気磁気効果 (電場で磁化を、あるいは磁場で分極を誘起する効果) を示す拡張磁気多極子の一種である。実際に、磁気四極子が結晶全体で一様に揃っている PbTCPO において、磁場に線形な電気分極の発生を確認できた。我々の知る限り、磁気四極子型スピン配列に起因した電気磁気効果が実証されたのは本系が初めてである。また、磁気四極子が反対向きに整列している BaTCPO と SrTCPO において、磁場誘起による反強誘電状態を観測した。以上の成果を、Nature Communication 誌、Phys. Rev. Lett. 誌、Physical Review B 誌 2 件 (うち Editors' Choice 1 件) に発表した。

PbTCPO に [110] 方向の強磁場を印加するとメタ磁性転移が生じ、その高磁場相において [001] 方向の強誘電分極が発現することを発見した。この高磁場相は、磁場の増大に伴い分極の符号が反転するなど、極めて特異な電気磁気応答を示すことが分かった。さらに、共同研究者による理論計算から、電気分極の発現機構が交換歪みであることを明らかにした。また、SrTCPO の [110] 磁場誘起相においては、同様の交換歪み機構により反強誘電状態が現れることを実験と理論の比較により明らかにした。これらの成果を、Physical Review Materials 誌 (Editors' Choice) と Physical Review B 誌に発表した。

ほかにも、PbTCPO 系における磁気四極子相や高磁場強誘電相において、近赤外から可視光領域にかけて非相反線二色性や方向二色性といった特異な電気磁気光学応答が生じることを明らかにした。これらの効果は一般には小さいと考えられているが、今回観測した非相反二色性は最大で 10% にも達する。今後は、これらの光学応答の機構を解明し、その知見を基にさらなる巨大効果を示す物質を開拓していく予定である。

KNCP0 の磁性について調べたところ、上で述べた 3 つの系とは大きく異なる磁気秩序状態が現れていることが分かった。相転移における磁化率や比熱の異常が極めて小さいこと、磁場の印加により相転移温度が上昇するといった特徴から、低次元性や量子効果を色濃く反映した

磁気秩序状態が現れていると考えられる。今後は、中性子回折や NMR といった微視的プローブによりこの特異な基底状態の起源を解明していく。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件、全て査読有り)

"Magnetoelectric behavior from cluster multipoles in square cupolas: Study of $\text{Sr}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ in comparison with Ba and Pb isostructurals",
Yasuyuki Kato, Kenta Kimura, Atsushi Miyake, Masashi Tokunaga, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Mitsuru Akaki, Masayuki Hagiwara, Shojiro Kimura, Tsuyoshi Kimura, Yukitoshi Motome

Phys. Rev. B **99**, 024415-1-12 (2019).

"Magnetic structural unit with convex geometry: A building block hosting an exchange-striction-driven magnetoelectric coupling",

Kenta Kimura, Yasuyuki Kato, Kunihiko Yamauchi, Atsushi Miyake, Masashi Tokunaga, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Mitsuru Akaki, Masayuki Hagiwara, Shojiro Kimura, Masayuki Toyoda, Yukitoshi Motome, and Tsuyoshi Kimura

Phys. Rev. Materials **2**, 104415 (2018).

"A-cation control of magnetoelectric quadrupole order in $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr},$ and Pb)",

K. Kimura, M. Toyoda, P. Babkevich, K. Yamauchi, M. Sera, V. Nassif, H. M. Rønnow, and T. Kimura

Phys. Rev. B **97**, 134418-1-6 (2018).

"Magnetoelectric Behavior from $S=1/2$ Asymmetric Square Cupolas",

Yasuyuki Kato, Kenta Kimura, Atsushi Miyake, Masashi Tokunaga, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Mitsuru Akaki, Masayuki Hagiwara, Masakazu Sera, Tsuyoshi Kimura, Yukitoshi Motome,

Phys. Rev. Lett. **118**, 107601 (2017).

"Magnetodielectric detection of magnetic quadrupole order in $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ with Cu_4O_{12} square cupolas",

K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, G. S. Tucker, J. Martius, T. Fennell, P. Manuel, D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, T. Nakano, Y. Nozue, H. M. Rønnow, and T. Kimura,

Nat. Commun. **7**, 13039-1-7 (2016).

[学会発表] (計 4 件、全て口頭発表、うち 4 件国際会議招待講演)

"Anisotropic magnetoelectric response from convex-shaped spin clusters",

K. Kimura, T. Katsuyoshi, P. Babkevich, M. Toyoda, K. Yamauchi, H. M. Rønnow, Y. Sawada, S. Kimura, T. Kimura

First Indian Materials Conclave and 30th Annual General Meeting of MRSI, Bangalore, India, Feb. 12-15, 2019.

"DC and optical magnetoelectric responses from convex-shaped spin clusters",

K. Kimura

The 2nd Asia Pacific Workshop on Quantum Magnetism, Bangalore, India, Nov. 29 - Dec. 7, 2018.

"Square cupola spin cluster as a source for unique magnetoelectric response",

K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, T. Nakano, Y. Nozue, H. M. Rønnow, T. Kimura

The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, Chiba, Japan, Nov. 9-11, 2017.

6 . 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：赤木 暢

ローマ字氏名：(AKAKI mitsuru)

研究協力者氏名：萩原 政幸

ローマ字氏名：(HAGIWARA masayuki)

研究協力者氏名：三宅 厚志

ローマ字氏名：(MIYAKE atsushi)

研究協力者氏名：徳永 将史

ローマ字氏名：(TOKUNAGA masashi)

研究協力者氏名：山内 邦彦

ローマ字氏名：(YAMAUCHI kunihiko)

研究協力者氏名：豊田 雅之
ローマ字氏名：(TOYODA masayuki)
研究協力者氏名：木村 尚次郎
ローマ字氏名：(KIMURA shojiro)
研究協力者氏名：三宅 厚志
ローマ字氏名：(MIYAKE atsushi)
研究協力者氏名：加藤 康之
ローマ字氏名：(KATO yasuyuki)
研究協力者氏名：求 幸年
ローマ字氏名：(MOTOME yukitoshi)
研究協力者氏名：木村 剛
ローマ字氏名：(KIMURA tsuyoshi)
研究協力者氏名：浅香 透
ローマ字氏名：(ASAKA toru)
研究協力者氏名：漆原 大典
ローマ字氏名：(URUSHIBARA daisuke)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。