

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：32601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010年度～2012年度

課題番号：22840038

研究課題名（和文） 無機カイラル磁性体の結晶学的・磁気的カイラリティの検証

研究課題名（英文） Crystallographic and Magnetic Chirality in Inorganic Chiral Compounds

研究代表者

高阪 勇輔 (KOUSAKA YUSUKE)

青山学院大学・理工学部・研究支援者

研究者番号：60406832

研究成果の概要（和文）：

種々の新規カイラル磁性体の発見、水溶性無機化合物の新規不斉合成手法の開発等、結晶構造のカイラリティ制御に関する数々の問題点を解決した。カイラルな結晶構造を有する $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ の中性子回折測定及び電子線回折測定を用いて本物質が長周期螺旋磁気構造を形成し、磁場印加によりカイラルソリトン格子を形成することを発見した。また、カイラルな結晶構造を有する MnSi において、磁場中偏極中性子回折測定を実施し、本物質がカイラルソリトン格子を形成することを発見した。

研究成果の概要（英文）：

We have discovered new chiral magnetic materials and developed asymmetric synthesis in inorganic compounds. We performed neutron diffraction experiments and electron diffraction experiments in $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$, and found that it forms long periodic spiral structure under zero magnetic field and chiral magnetic soliton lattice under an applied magnetic field. We performed polarized neutron diffraction experiments in MnSi , having left-handed chiral crystal structure, and found that this materials forms chiral magnetic soliton lattice.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

※平成23年度の直接経費の内、330,000円は平成24年度に繰り越し

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：磁性、物性実験、放射線

1. 研究開始当初の背景

電子の量子位相をマクロに制御することは、物性物理学における最も重要な課題の一つである。超伝導は、電荷と結合する波動関

数の位相の直接観測に成功した好例である。一方、スピン波動関数の量子位相の制御は、カイラルな結晶構造を有するカイラル磁性体によって可能となる。カイラル磁性体にお

いて、結晶中の Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用相互作用によって片巻きのらせん磁気構造が実現し、スピン位相のねじれが凝縮した秩序状態であるといえる。このような理論的な示唆はあるが実験による検証が困難な状況に直面している。その原因として、無機化合物の結晶学的カイラリティの制御が極めて困難で有り、ほぼ殆ど全ての無機化合物において左右のドメインが混在するラセミ双晶が生成されること、また、物性測定においても試料全体のバルクとしての情報を測定していたため、ラセミ双晶の試料では左右の結晶カイラリティが混在した測定結果しか得られないからである。例えば、回折実験は逆空間の情報を観測するため、試料内の周期性を担保する必要がある。そのため局所性の議論が困難である。また、ミュオン測定もビーム強度の問題から大量の試料を用いた測定が一般的で有り、回折実験と同様にバルク試料としての情報を検出してきたと言える。つまり、試料中の局所的な物性評価が必要であったとしても、その検証は事実上不可能であった。

2. 研究の目的

種々の新規カイラル磁性体の発見、水溶性無機化合物の新規不斉合成手法の開発等、結晶構造のカイラリティ制御などの数々の問題点を解決し、結晶と磁性のカイラリティ結合の新規検出手法の確立を行いたい。目的達成の為に、(1) 結晶構造のカイラリティ検出、(2) らせん磁気構造のヘリシティ検出の手法確立も行う。マイクロビームを用いた放射光 X 線回折測定を行い、(3) ラセミ双晶におけるカイラリティの実空間マッピングを行い、結晶と磁性のカイラリティ結合を検証する。同時に、磁気的なカイラリティ検出手法として既に確立されている偏極中性子回折法などの実験手法を相補的に取り入れることで、結晶及び磁気構造のカイラリティを検証する。

3. 研究の方法

新規カイラル磁性体の粉末試料及び単結晶試料を育成し、以下に挙げる実験手法を用いて合成した磁性体を評価した。

(1) 結晶学的カイラリティ

結晶構造のカイラリティは主に定常 X 線による単結晶構造解析により決定した。また、ラセミ双晶の試料の内部構造を詳しく評価するために、マイクロビームを用いた放射光 X 線回折法も用いた。

(2) 磁気的カイラリティ

磁気構造のカイラリティは、中性子回折測定、放射光 X 線回折測定、電子線回折測定を用いて評価した。

4. 研究成果

代表的な研究成果を以下の 3 点にまとめた。

(1) CsCuCl₃ の不斉合成手法の確立

これまでの結晶育成手法ではラセミ双晶が必然的に生成される。そこで、マイクロビームを用いた放射光 X 線回折測定を実施したところ、ラセミ双晶内は数十 μm 程度の左右の結晶ドメインが混在していることが判明した。そこで、結晶育成プロセスを見直し、攪拌しながら結晶化させることで、結晶学的カイラリティを単一に揃えることに成功した。

(2) Cr_{1/3}NbS₂ のカイラル磁気ソリトン格子の観測

Cr_{1/3}NbS₂ において超高分解能中性子回折測定を実施し、本物質が長周期螺旋磁気構造を形成することを示した。また、磁場中電子線回折測定において、磁気構造が螺旋磁気構造からカイラル磁気ソリトン格子に変化することが判明した。

(3) MnSi のカイラル磁気ソリトン格子の観測

MnSi はカイラルらせん磁性体として知られているが、本物質のらせん軸に垂直方向に磁場を印可することで、カイラル磁気ソリトン格子を形成することを磁化測定・偏極中性子回折法で観測することに成功した。また、カイラル磁気ソリトン格子のヘリシティは、結晶構造のカイラリティと一致することが判明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. H. Ohsumi, A. Tokuda, S. Takeshita, M. Takata, M. Suzuki, N. Kawamura, Y. Kousaka, J. Akimitsu, T. Arima, Three-Dimensional Near-Surface Imaging of Chirality Domains with Circularly Polarized X-rays, *Angew. Chem. Int. Ed.* (Accepted for publication on 22/May/2013). DOI: 10.1002/anie.201303023
2. K. Tomiyasu, T. Yokobori, Y. Kousaka, R. I. Bewley, T. Guidi, T. Watanabe, J. Akimitsu, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* 110, 077205 (2013).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.077205

3. 高阪勇輔、戸川欣彦、秋光純、カイラル無機磁性体におけるカイラル磁気ソリトン格子の観測、波紋、23、2013、29-35、<http://www.jsns.net/jp/html/hamon/hamon.html>
4. 高阪勇輔、秋光純、非共鳴 X 線散乱による URu_2Si_2 の多極子秩序の検出、固体物理、47、2012、673-679、<http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1047.htm#no561>
5. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. Ovchinnikov, and J. Kishine, Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet, Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012).
6. T. Koyama, S. Yano, Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Mori, K. Inoue, J.-I. Kishine, and J. Akimitsu, Unconventional Magnetic Domain Structure in the Ferromagnetic Phase of MnP Single Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 043701 (2012).
7. Y. Kousaka, K. Tomiyasu, T. Yokobori, K. Horigane, H. Hiraka, K. Yamada, and J. Akimitsu, Stability of hexamer-type spin excitations in the frustrated spinel $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_{4-x}$, J. Phys.: Conf. Ser. 320, 012040 (2011).
8. T. Yokobori, K. Tomiyasu, Y. Kousaka, H. Matsui, H. Hiraka, K. Iwasa, K. Yamada, and J. Akimitsu, Neutron scattering study of spiral-type spin correlations in the frustrated spinel $\text{Mn}_{0.07}\text{Mg}_{0.93}\text{Cr}_2\text{O}_4$, J. Phys.: Conf. Ser. 320, 012039 (2011).

[学会発表] (計 3 4 件)

1. 西森祐太、小山司、戸川欣彦、森茂生、高阪勇輔、秋光純、宮川真里奈、西原禎文、井上克也、岸根順一郎、カイラル磁性体 CrNb_3S_6 のトポロジカル安定性、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
2. 戸川欣彦、高阪勇輔、西原禎文、井上克也、秋光純、岸根順一郎、カイラル磁性体 CrNb_3S_6 の磁気輸送特性、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
3. 長谷川巧、荻田典男、宇田川眞行、矢野真一郎、高阪勇輔、秋光純、MnP のラマン散乱、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
4. 小椋隆弘、池田直樹、吉井冬破、高阪勇輔、秋光純、J. Zhang、P. Miao、鳥居周輝、神山崇、L. Canadillas-Delgado、O.

- R. Fabelo Rosa、J. Campo、大石一城、鈴木淳市、宮川真里奈、西原禎文、井上克也、岸根順一郎、 $T_{1/3}\text{MS}_2$ の長周期らせん磁気構造の検証 (T -遷移金属、 $M=\text{Nb, Ta}$)、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
5. 高阪勇輔、池田直樹、小椋隆弘、吉井冬破、秋光純、大石一城、鈴木淳市、平賀晴弘、宮川真里奈、西原禎文、井上克也、岸根順一郎、中性子小角散乱による MnSi のカイラルソリトン格子の検証、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
6. 小山司、戸川欣彦、西森祐太、森茂生、宮川真里奈、西原禎文、井上克也、高阪勇輔、秋光純、岸根順一郎、小角電子線散乱法を用いた FeGe のらせん磁気構造の解析、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学
7. 鈴木春樹、渡辺忠孝、高阪勇輔、富安啓輔、幾何学的フラストレート系スピネル MgCr_2O_4 の超音波測定、日本物理学会 年次大会、2013 年 03 月 26 日、広島大学
8. 吉井冬破、高阪勇輔、富安啓輔、G. Andre、A. Goukassov、秋光純、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ の磁気的性質、日本物理学会 秋季大会、2012 年 09 月 21 日、横浜国立大学
9. 宮川真里奈、西原禎文、高阪勇輔、秋光純、井上克也、 Fe_2Ge_3 の単結晶育成と物性評価、日本物理学会 秋季大会、2012 年 09 月 21 日、横浜国立大学
10. 小山司、戸川欣彦、原田研、森茂生、高阪勇輔、矢野真一郎、秋光純、井上克也、西原禎文、岸根順一郎、MnP におけるローレンツ電子顕微鏡観察(2)、日本物理学会 秋季大会、2012 年 09 月 20 日、横浜国立大学
11. 鈴木春樹、渡辺忠孝、石川慎一、高阪勇輔、富安啓輔、幾何学的フラストレート系スピネル MgCr_2O_4 の超音波音速測定、日本物理学会 秋季大会、2012 年 09 月 18 日、横浜国立大学
12. 高阪勇輔、大隅寛幸、竹下聡史、有馬孝尚、高田昌樹、網塚浩、田端千紘、椎名亮輔、秋光純、非共鳴 X 線回折実験による URu_2Si_2 の隠れた秩序に伴う多重極秩序の検証、日本物理学会 秋季大会、2012 年 09 月 18 日、横浜国立大学
13. 高阪勇輔、秋光純、井上克也、無機カイラル磁性体 CsCuCl_3 の結晶学的カイラリティの制御可能な合成手法の確立、超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア 第 2 回領域会議、2012 年 08 月 30 日、北海道大学
14. 岸根順一郎、戸川欣彦、小山司、森茂生、高阪勇輔、秋光純、井上克也、西原禎文、カイラル磁性体におけるスピントクスチ

- ヤと電気伝導、日本物理学会 年次大会、2012年03月27日、関西学院大学
15. 菅野絵理奈、高阪勇輔、J. Campo、L. Canadillas-Delgado、O. R. Fabelo Rosa、I. Mirebeau、岸根順一郎、戸川欣彦 E、森茂生 F、西原禎文 G、井上克也 G、松井秀樹、秋光純、 $T_{1/3}MS_2$ の長周期カイラル型らせん磁気構造の検証 ($T = \text{Cr, Mn, } M = \text{Nb, Ta}$)、日本物理学会 年次大会、2012年03月27日、関西学院大学
 16. 戸川欣彦、小山司、森茂生、高阪勇輔、秋光純、西原禎文、井上克也、岸根順一郎、カイラル磁性体における磁気カイラリティ、日本物理学会 年次大会、2012年03月27日、関西学院大学
 17. 小山司、戸川欣彦、森茂生、矢野真一郎、高阪勇輔、秋光純、井上克也、西原定文、岸根純一郎、MnP における磁区構造解析、日本物理学会 年次大会、2012年03月27日、関西学院大学
 18. 今給黎匠、長井宏輔、美藤正樹、出口博之、田尻恭之、中尾裕也、高阪勇輔、秋光純、カイラル螺旋磁性体 $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ の高圧力下磁気測定と高圧力下構造解析、日本物理学会 年次大会、2012年03月24日、関西学院大学
 19. 高阪勇輔、松井秀樹、J. Campo、L. Canadillas-Delgado、O. R. Fabelo Rosa、菅野絵理奈、岸根順一郎、戸川欣彦、森茂生、西原禎文、井上克也、秋光純、無機カイラル磁性体 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ の粉末中性子回折測定、日本物理学会 年次大会、2012年03月24日、関西学院大学
 20. 高阪勇輔、無機カイラル磁性体 $T_{1/3}MS_2$ ($T = \text{遷移金属, } M = \text{Nb, Ta}$) のカイラルらせん磁性の検証、Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC 第2回「J-PARC における中性子小角散乱研究の展開」、2012年03月14日、いばらき量子ビーム研究センター
 21. 高阪勇輔、無機カイラル磁性体 $T_{1/3}MS_2$ ($T = \text{遷移金属, } M = \text{Nb, Ta}$) のカイラルらせん磁性の検証、第43回化合物新磁性材料研究会「キラル磁性体の構造と磁性」、2012年03月02日、東京大学
 22. Y. Kousaka, K. Tomiyasu, T. Yokobori, K. Horigane, H. Hiraka, K. Yamada and J. Akimitsu, Spin excitations of geometrically frustrated spinel $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, International Conference on Frustration in Condensed Matter, 11-12/Jan/2012, Sendai.
 23. T. Yokobori, K. Tomiyasu, Y. Kousaka, H. Matsui, H. Hiraka, K. Iwasa, K. Yamada and J. Akimitsu, Crossover between spin molecules and spiral short-range order in $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, International Conference on Frustration in Condensed Matter, 11-12/Jan/2012, Sendai.
 24. E. Kanno, Y. Kousaka, H. Matsui, J. Akimitsu, J. Campo, J. Kishine, L. Canadillas-Delgado, I. Mirebeau, Chiral Helimagnetism in $T_{1/3}\text{NbS}_2$ ($T = \text{Cr, Mn}$), 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, 21/Nov/2011, Tsukuba.
 25. 戸川欣彦、小山司、高柳和矢、森茂生、高阪勇輔、秋光純、西原禎文、井上克也、岸根順一郎、カイラル磁性体 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ における磁気ソリトン格子 (実空間観察)、日本物理学会 秋季大会、2011年09月24日、富山大学
 26. 高阪勇輔、古川はづき、柴山充弘、岸根順一郎、戸川欣彦、森茂生、西原禎文、井上克也、秋光純、カイラル磁性体 $T_{1/3}\text{NbS}_2$ ($T = \text{Cr, Mn}$) における磁気ソリトン格子 (中性子回折)、日本物理学会 秋季大会、2011年09月24日、富山大学
 27. 岸根順一郎、戸川欣彦、小山司、森茂生、高阪勇輔、秋光純、井上克也、西原禎文、カイラル磁性体 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ における磁気ソリトン格子 (理論)、日本物理学会 秋季大会、2011年09月24日、富山大学
 28. 矢野真一郎、高阪勇輔、秋光純、加倉井和久、伊藤晋一、遠藤康夫、MnP におけるらせん磁気構造-再考-、日本物理学会 秋季大会、2011年09月23日、富山大学
 29. 小山司、戸川欣彦、森茂生、高阪勇輔、秋光純、井上克也、西原定文、岸根純一郎、カイラル磁性体 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ の磁区構造観察、日本物理学会 秋季大会、2011年09月22日、富山大学
 30. 高阪勇輔、松井秀樹、堀金和正、山田和芳、大山研司、秋光純、無機カイラル磁性体 $\text{Co}_{1/3}\text{MS}_2$ ($M = \text{Nb, Ta}$) の粉末中性子回折測定、日本物理学会 秋季大会、2011年09月22日、富山大学
 31. 矢野真一郎、西川勇作、高阪勇輔、秋光純、谷口耕治、有馬孝尚、佐賀山基、木村宏之、野田幸男、マルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気構造、日本物理学会 秋季大会、2011年09月22日、富山大学
 32. 横堀利夫、高阪勇輔、松井秀樹、秋光純、富安啓輔、岩佐和晃、平賀晴弘、山田和芳、フラストレートスピネル酸化物 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ のスピン励起、日本中性子学会 第10回年会、2010年12月11日、東北大学
 33. 高阪勇輔、内藤吉雅、松井秀樹、横堀利夫、秋光純、堀金和正、山田和芳、大山研司、 $\text{Co}_{1/3}\text{MS}_2$ ($M = \text{Nb, Ta}$) の粉末中性子回折測定、日本中性子学会 第10回

- 会、2010年12月11日、東北大学
34. 矢野真一郎、西川勇作、高阪勇輔、秋光純、谷口耕治、佐賀山基、有馬孝尚、木村宏之、野田幸男、Y型六方晶フェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の強誘電相における磁気構造、日本中性子学会 第10回年会、2010年12月10日、東北大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高阪 勇輔 (Kousaka Yusuke)

青山学院大学・理工学部・研究支援者

研究者番号：60406832