

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13日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22245023

研究課題名（和文） キラル磁性体の合成戦略の確立

研究課題名（英文） Establishment of Design of Chiral Magnets

研究代表者

井上 克也（INOUE, Katsuya）

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40265731

研究成果の概要（和文）：

本研究計画の目的である分子性・無機 Chiral 磁性体の物質設計・制御戦略を確立した。目的以外についても以下の項目が本研究により達成された。キラル無機磁性体 CrNb₃S₆2 の単結晶におけるキラルらせん磁気秩序およびキラルスピンスリトン格子の実空間および逆空間観測に成功した。キラル源を含まないキラル分子磁性体の合成についても新しく発見した。

研究成果の概要（英文）：

In this Grant-in-Aid for Scientific Research (A) “Establish of Design of Chiral Magnets” (2010-2012) was proceed with research target of establishment of material design of chiral magnets and search for new properties in chiral magnets. Using of chiral induce by ligand for the molecule-based materials were success and more than 10 of new molecule-based chiral magnets were synthesized. For the inorganic materials, intercalation of ions for layered materials and using 14 to 16 main group elements were effective to get new inorganic-based chiral magnets.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	17,400,000	5,220,000	22,620,000
2011年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2012年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
総計	37,300,000	11,190,000	48,490,000

研究分野：物性化学

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質化学

キーワード：(1) 磁気キラリティ (2) キラル磁性 (3) 結晶キラリティ (4) DM 相互作用 (5) 弾性キラリティ (6) キラル磁気構造 (7) 磁気構造 (8) マルチフェロイックス

1. 研究開始当初の背景

キラル磁性体は、結晶構造が右手系と左手系に分類可能な Chiral 空間群に属する磁性体であり、非対称空間群に特有のジャロシンスキー・守谷相互作用によってスピン配列も Chiral になると考えられてきた。一方マルチフェロイクスも非対称固体の磁性体であり、共に特異な磁気構造をとるために盛んに研究が進められている。しかしながらこのような空間群に属する磁性体はほとんど知られておらず、本研究代表者は1996年から、キラル磁性体の合成研究を進めてきた。その流れを受けて2006年度より、申請者を中心とする化学・物理研究者の連携によって基盤研究A「結晶と磁性のchirality」を実施した。マクロスケールで発現する結晶の chirality と磁性の chirality の関連を、有機・無機に渡って総合的かつ系統的に調べ、chiral 構造特有の結晶異方性がもたらす結晶 chirality (chiral 電場)、磁気 chirality (chiral スピン構造)、弾性 chirality (chiral 応力場) の結合が重要かつ未開拓であることを明らかにした。

2. 研究の目的

マクロスケールで発現する結晶の chirality と磁性の chirality の関連を、有機・無機に渡って総合的かつ系統的に調べ、chiral 構造特有の結晶異方性がもたらす結晶 chirality (chiral 電場)、磁気 chirality (chiral スピン構造)、弾性 chirality (chiral 応力場) の結合を明らかにする目的で、結晶構造、含まれるイオンの磁気異方性、配位子の非対称電場を系統的にかつ集中して制御することにより、より効果が顕著に現れる chiral 磁性体の設計指針を確立し、chiral 磁性、マルチフェロイック研究を飛躍的に進展させる基礎的知見を得る。この目的達成のため以下の項目について集中的に研究を進めた。

- (1) 結晶・磁気 chirality の定量化
- (2) 分子性・無機 Chiral 磁性体の物質設計・制御戦略の確立

3. 研究の方法

分子性キラル磁性体研究の第一人者である本研究計画代表者と無機キラル合成、磁気構造解析、構造解析、精密磁気測定、キラル磁性理論のそれぞれ第一人者、計5人の総力を結集し、分子、無機キラル磁性体の合理的合成、伝導キラル磁性体の合成、磁気物性、光学物性等の基本物性測定、精密構造解析、極限環境

下構造測定(加圧、低温、磁場下、電場下)、磁気構造解析、精密あるいは特殊磁気測定(非線形交流磁化率、静電場または交流電場応答磁化率)、トランスバース磁化測定、磁場下超音波エネルギー収支測定を行い、研究目的を達成する。期間は3年間とし、最初の1年で主に情報収集、残りの2年間で集中的に解析、統合整理をおこない、本研究分野の統合的理解を達成する。

4. 研究成果

結晶・磁気 chirality の定量化

分子キラル磁性体を新たに10種以上開発しそのうちいくつかのキラル磁性体については、磁気スピンを持つ骨格構造はほぼ同じで、配位子および空間群のみ異なる、エナンチオマーとラセミ体の合成に成功した。これらのエナンチオマー体とラセミ体の磁気物性を詳細に比較することにより、キラル空間群から生じるジャロシンスキー守谷(DM)相互作用のみを抽出し、DM相互作用の配列様式および相互作用の大きさの定量化への道筋を見出した。

分子性・無機 Chiral 磁性体の物質設計・制御戦略の確立

Cr_{1/3}NbS₂などの層状無機化合物にスピンを持つイオンを不飽和にインターカレートした化合物は主にイオン間のクーロン反発によって螺旋状にインターカレートすることを見出し、そのインターカレートしたイオンの配列によって結晶空間群がキラルへとなることを見出した。一方、MnSiなどの14族元素を含む化合物では14族元素の正四面体型結合様式によって結晶構造の多様性が制限される結果、キラル空間群になりやすいことを見出し、その考えに従い14族、15族16族元素を積極的に導入した磁性体の合成を進めた。その結果GeFe および MnP がキラル空間群に結晶化することがわかった。これらによって分子性・無機 Chiral 磁性体の物質設計・制御戦略が確立できた。

以上のように本研究では研究目的に上げた項目すべてが達成された。さらに本研究では目的達成以外に以下に示す重要な新知見が得られたので以下紹介する。

1. キラル無機磁性体 CrNb₃S₆2 の単結晶におけるキラルらせん磁気秩序およびキラルスピントリトン格子の実空間

および逆空間観測。
本研究の最終年度より研究分担者として参画した大阪府立大学の戸川欣彦の協力により、CrNb₃S₆2の単結晶のローレンツ電子顕微鏡測定により、キララらせん磁気秩序およびキララスピソリトン格子の実空間および逆空間観測に成功した。キララらせん磁気秩序は電子線回折によって、きわめて格子間隔および秩序方向が揃ったものであり、その方向は結晶空間群から予想されるDM相互作用によるものであることが証明された。キララらせん磁気秩序に垂直方向に最大2000G程度の弱磁場を印加することにより、キララスピソリトン格子状態へ変化することも明らかとなり、その格子間隔は、理論計算と完全に一致した。さらにキララスピソリトン格子状態の電子線回折強度を詳細に検討することにより、らせんの右巻き、左巻きのどちらかであることを証明することに成功した。またこれらの磁気秩序は驚くべきことに結晶全体にわたってまったく欠陥を含まないものであることが明らかとなった。これらの結果はキララ磁性体におけるキララらせん磁気秩序やキララスピソリトン格子状態は、初めてマクロスケールのコヒーレントスピン状態を実現したのと同じと考えることができる。電磁場の世界における重要3要素の電磁波がコヒーレントに揃った状態がレーザーであり、電荷がコヒーレントに揃った状態が超伝導状態であることを考えると、このコヒーレントスピン状態が新しい巨視的物性を示すことが期待される。またこの安定なスピン秩序状態を利用することにより、今までのスピントロニクスとは別次元の安定かつ効率的なスピントロニクスの舞台となりうるであろう。

本成果は2012年3月にPhys. Rev. Lett.に報告し、この論文はアメリカ物理学会Spotlighting Exceptional Researchに選定され、解説記事付きでアメリカ物理学会トップページで紹介された。本解説記事では記事冒頭で新しい状態が初めて発見された、“A New State of Matter…”と紹介された。

2. キララ源を含まないキララ分子磁性体の合成。

キララ分子磁性体の合成過程において偶然アキララな配位子のみから、3-メトキシフェニルニトロニトロキシドのビスヘキサフルオロアセチルアセトナトマンガン錯体のように3位置換フェニルニトロニトロキシドラジ

カルの錯体では、キララ空間群に結晶化することを見出した。現在理由については明らかではないが、本手法によって既に10種近くの新しい分子性キララ磁性体の合成に成功している。本手法は全く新しい分子性キララ磁性体の合成指針になると考えられる。

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78件)

1. Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet
Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine; Phys. Rev. Lett., 108, 107202 (2012) (査読有り)
2. Magnetic diagnostics using the third-harmonic magnetic response for a molecule-based magnet networked by a single chiral ligand
Mito, M.; Iriguchi, K.; Deguchi, H.; et al. Journal of Applied Physics 111, 10(2012) (査読有り)
3. Unconventional Magnetic Domain Structure in the Ferromagnetic Phase of MnP Single Crystals
Koyama, T.; Yano, S.; Togawa, Y.; et al. Journal of the Physical Society of Japan, 81, 4(2012) (査読有り)
4. Magnetization and spin gap in two-dimensional organic ferrimagnet BIPNNBO
A S Ovchinnikov, V E Sinitsyn, I G Bostrem, Y Hosokoshi and K Inoue, J. Phys.: Condens. Matter 24 306003 (2012) (査読有り)
doi:10.1088/0953-8984/24/30/306003
5. Coherent sliding dynamics and spin motive force driven by crossed magnetic fields in chiral helimagnet
Jun-ichiro Kishine et. al., Physical Review B, 86, 2012, 214426/12 (査読有り)
6. Unconventional Magnetic Domain Structure in the Ferromagnetic Phase of MnP Single Crystals
Koyama, Tsukasa et. al., JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, 81,

2012, 43701. (査読有り)

- Heat capacity measurements of chiral and racemic molecular magnets
Fukuoka, Shuhei; Yamashita, Satoshi; Yamamoto, Takashi; Nakazawa, Yasuhiro; Higashikawa, Hiroyuki; Inoue, Katsuya;
Physica B-Condensed Matter, 11, S19 (2010) (査読有り)
- Magnetic hysteresis and domain wall dynamics in single chain magnets with antiferromagnetic interchain coupling
A A Bukharov, A S Ovchinnikov, N V Baranov and K Inoue,
Journal of Physics-Condensed Matter, 43, 436003 (2010) (査読有り)

[学会発表] (計 92 件)

- 北尾大樹 他 3 名
ニトロニルニトロキシドラジカルを用いたキラルな遷移金属錯体の合成、構造及び磁気的性質、錯体化学会 第 62 回討論会、2012 年 09 月 21 日～2012 年 09 月 23 日、富山大学 五福キャンパス(富山県)
- Yoshihiko Togawa et. al., Chiral Magnetic orders in chiral helimagnet $\text{Cr}_1/3\text{NbS}_2$, ICM2012, 2012 年 07 月 08 日～2012 年 07 月 12 日, Bexco, Busan, Korea
- Cristina Saenz De Pipaon et. al., Magnetic structure of the new chiral compound $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}(\text{DFM})\text{H}_2\text{O}]$, ICM2012, 2012 年 07 月 08 日～2012 年 07 月 12 日, Bexco, Busan, Korea
- Takumi Imakyurei et. al., Pressure-induced suppression of magnetic ordering in a chiral magnet $\text{Cr}_1/3\text{NbS}_2$, ICM2012, 2012 年 07 月 08 日～2012 年 07 月 12 日, Bexco, Busan, Korea
- Takuma Nagano et. al., Multiple ESR spectra in a chiral molecule-based magnet $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{R})\text{-pn}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{O}]$, ICM2012, 2012 年 07 月 08 日～2012 年 07 月 12 日, Bexco, Busan, Korea
- 國塩和久, 西原禎文, 芥川智行, 中村貴義, 秋田素子, 井上克也
超分子カチオンを含む新規導電性結晶

$[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}] \text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ の合成と電気物性評価, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25～28 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス、矢上キャンパス (神奈川県)

- 中野佑紀, 西原禎文, 秋田素子, 井上克也
新規スピンドラダー物質 $\text{Cu}_4(\text{bpp})_5(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x$ の合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25～28 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス、矢上キャンパス (神奈川県)
- 加藤智佐都, 西原禎文, 網島亮, 帯刀陽子, 井上克也
ランタノイドイオンを内包した Preyssler 型 POM、 $\text{K}_{12}[\text{GdP}_5\text{W}_3\text{O}_{110}]$ の構造と磁気物性, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25～28 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス、矢上キャンパス (神奈川県)
- Masao Hadano, Motoko Akita, Sadafumi Nishihara, Motoko Akita, Katsuya Inoue,
Chemical/Physical properties of iron(III) phosphates in sorption processes, The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011 年 11 月 14 日, Awaji Yumebutai International Conference Center Awaji Island, Japan
- Daisuke KOJO, Sadafumi Nishihara, Motoko Akita, Katsuya Inoue,
Synthesis and structures of new organic-inorganic multiferroics, The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011 年 11 月 14 日, Awaji Yumebutai International Conference Center Awaji Island, Japan
- Daisuke Konno, Sadafumi Nishihara, Motoko Akita, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura
Observation of Magnetic and Structural Phase Transition in $\text{Li}_2([\text{15}] \text{crown-5})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$, The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011 年 11 月 14 日, Awaji Yumebutai International Conference Center Awaji Island, Japan
- Yuki Nakano, Sadafumi Nishihara,

Motoko Akita, Katsuya Inoue
Synthesis and Magnetic Properties of
Cu(II) Complexes Containing
1,3-bis(4-pyridyl)propane as
Bridging Ligand, The Fifth
Japanese-Russian Workshop on Open
Shell Compounds and Molecular Spin
Devices, 2011年11月14日, Awaji
Yumebutai International Conference
Center Awaji Island, Japan

13. Li Li, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue

Synthesis and structures of chiral
molecule-based magnets, The Fifth
Japanese-Russian Workshop on Open
Shell Compounds and Molecular Spin
Devices, 2011年11月14日, Awaji
Yumebutai International Conference
Center Awaji Island, Japan

14. Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Ryo
Tsunashima, Yoko Tatewaki, Katsuya Inoue

Crystal Structure and Magnetic
Properties of A Doughnut-shaped POM
Including Gadolinium(III), The Fifth
Japanese-Russian Workshop on Open
Shell Compounds and Molecular Spin
Devices, 2011年11月14日, Awaji
Yumebutai International Conference
Center Awaji Island, Japan

15. Marina Miyagawa, Sadafumi Nishihara,
Katsuya Inoue

Synthesis and crystal growth new
inorganic chiral magnets
The Fifth Japanese-Russian Workshop
on Open Shell Compounds and Molecular
Spin Devices, 2011年11月14日, Awaji
Yumebutai International Conference
Center Awaji Island, Japan

[図書] (計3件)

1. Katsuya Inoue and Jun-ichiro Kishine,
Chapter 4: "Magnetism and
Chirality" Multifunctional
Molecular Materials, Pan Stanford
Publishing Group, pp133-148, 2012
<http://www.panstanford.com/books/9789814364294.html>
2. 大場正昭, 美藤正樹, 金属錯体の機器
分析(下), 三共出版, 総ページ数=69.
2012
3. Takahiro Muranaka, and Jun Akimitsu,

100 Years of Superconductivity, CRC
publication, 総ページ数=7. 2011

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 弾性操作で駆動するスピンドバイス
発明者: 美藤正樹, 鶴田一樹、長野琢磨、岸根順一郎 (九工大), 井上克也 (広大)
権利者: 九州工業大学、広島大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-16147
出願年月日: H23.1.28
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等
基盤研究A「キラル磁性体の合成戦略の確立」
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kotai/kiban_a.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 克也 (INOUE, Katsuya)
広島大学大学院理学研究科・教授
研究者番号: 40265731

(2) 研究分担者

秋光 純 (AKIMITSU, Jun)
青山学院大学・理工学部・教授
研究者番号: 80013522

菊地 耕一 (KIKUCHI, Koichi)
首都大学東京・理工学研究科・教授
研究者番号: 40177796

美藤 正樹 (MITO, Masaki)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60315108

岸根 順一郎 (KISHINE, Jun-ichiro)
放送大学・教養学部・教授
研究者番号: 80290906

戸川 欣彦 (TOGAWA, Yoshihiko)
大阪府立大学・21世紀科学研究機構ナノ

科学材料研究センター・特別准教授
研究者番号：00415241
(最終年度のみ)

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：