

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740207

研究課題名(和文) 無機化合物の結晶学的カイラリティの制御可能な新規不斉合成手法の開発

研究課題名(英文) New Asymmetric Synthesis in Inorganic Materials

研究代表者

高阪 勇輔 (Kousaka, Yusuke)

青山学院大学・理工学部・研究員

研究者番号：60406832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無機化合物の結晶構造の制御可能な合成手法を開発し、無機カイラル磁性体の結晶と磁気構造のカイラリティ結合の検証を行うことを目的として研究を行った。得られた成果は大まかに2つに分けられる。第一に、無機カイラル結晶の結晶構造のカイラリティを制御した大型単結晶育成に成功した。第二に、カイラル磁気秩序の観測に成功した。粉末中性子回折測定によりCrTa<sub>3</sub>S<sub>6</sub>が数百nmもの周期を持つらせん磁気構造を形成することが判明した。また、偏極中性子回折測定において、磁場中において高次の磁気衛星反射がMnSiで観測された。これにより本物質はカイラル磁気ソリトン格子を形成することが判った。

研究成果の概要(英文)：We investigated a new asymmetric synthesis method which can be applied to inorganic materials, and interplay between crystallographic and magnetic chirality. Our obtained results can be categorized to 2 parts. The first one is an asymmetric synthesis for getting larger single crystals. We have developed an asymmetric synthesis method as stirring crystallization. With optimizing growth condition, we succeeded in growing 10 times larger single crystals. The second one is observation of chiral magnetic structures. We succeeded in observing magnetic satellite peaks in ferromagnetic CrTa<sub>3</sub>S<sub>6</sub> by means of powder neutron diffraction technique. As the helimagnetic period is over 20 nm, this compound can be chiral helimagnetic. We also succeeded in observing chiral magnetic soliton lattice in MnSi by means of polarized neutron diffraction technique. As we observed higher harmonics, it forms the chiral magnetic soliton lattice under an applied magnetic field.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：結晶育成

### 1. 研究開始当初の背景

カイラリティ (キラリティ) とはギリシア語で掌を意味し、右手と左手の関係のように鏡像関係を示し、対掌体と呼ばれる。タンパク質、アミノ酸、DNA などの分子構造は全て片方のカイラリティで構成されており、カイラリティという概念は有機化学の分野では大変重要な研究対象であるが、カイラルな空間群を有する無機化合物は天然には稀にしか存在しない上、結晶構造のカイラリティ制御が困難であることが問題となっている。

磁気のカイラリティは、磁性体において、右巻きもしくは左巻きのスピン配列を取ることで、異なるカイラリティのスピン構造として定義される。らせん磁気構造の右巻きもしくは左巻きの磁区のみを自発的に生成することは、交換相互作用のみではエネルギー的に困難である。しかし、カイラルな結晶構造を有する物質においては、交換相互作用と Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用が拮抗することにより、片巻のみの単一磁区を有するカイラルらせん磁気構造が自発的に生成される。しかし、結晶構造のカイラリティ制御が極めて困難であり、ほぼ全ての無機化合物で試料内に左右のカイラリティドメインが混在したラセミ双晶が形成される。よって、あるカイラリティドメインで片巻の単一磁区が形成されたとしても、試料全体では左右両方のらせん磁気構造ドメインが混在することとなる。さらに、カイラルらせんのピッチ角度が小さいため、偏極中性子回折法では基本反射と磁気衛星反射の分離が困難である。以上のことから結晶構造とらせん磁性のカイラリティ結合に関する実験的な検証はほとんどなされておらず、殆ど手つかずのまま放置されている。つまり、合成手法及び検出手法の両方に問題があることが、本研究の遂行をより難しくしているのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、無機化合物の結晶構造を制御出来る合成手法を開発し、無機カイラル磁性体の結晶構造と磁気構造を実験的に検証することであった。

### 3. 研究の方法

上記で挙げた各目的に対し、以下の方法を用いて研究を行った。

#### (1) カイラル磁性体の大型単結晶育成

我々が開発した攪拌法により、水溶性カイラル磁性体において結晶カイラリティを単一にした単結晶試料の育成が可能となった。この攪拌法は、試料サイズの小ささが問題となっているため、さらに育成条件の最適化を行うことで、より大型単結晶試料の育成を試みた。

#### (2) 結晶と磁性のカイラリティ結合の検証

結晶構造のカイラリティが磁気構造のカイラリティと結合しうるかを実験的に検証するために、磁化測定・中性子回折測定を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) カイラル磁性体の大型単結晶育成

これまでの攪拌法に再結晶化の手法を応用することで、無機カイラル磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  において、単一の結晶カイラリティドメインを保持したまま、10 倍以上の体積の単結晶を得ることに成功した。今後、本物質の偏極中性子回折測定を行い、結晶と磁性のカイラリティ結合を検証する。

#### (2) 結晶と磁性のカイラリティ結合の検証

本研究で得られた成果を大まかに 2 つに分けて以下に記す。

##### ① $\text{TM}_3\text{S}_6$ の長周期らせん磁気構造の検出

六方晶無機磁性体  $\text{TM}_3\text{S}_6$  ( $T = \text{遷移金属}, M = \text{Nb and Ta}$ ) は、 $T$  と  $M$  の組み合わせにより多彩な磁性を示すことが知られている。我々は、超高分解能粉末中性子回折測定を J-PARC, Super HRPD (BL08) で実施し、これまで強磁性体として考えられてきた  $\text{CrTa}_3\text{S}_6$  の磁気衛星反射の観測し、 $200\text{\AA}$  を超えるらせん磁気構造を形成することを発見した [図 1]。今後、本物質の単結晶試料を育成し、磁化測定及び偏極中性子回折測定を行い、結晶と磁性のカイラリティ結合を検証する。

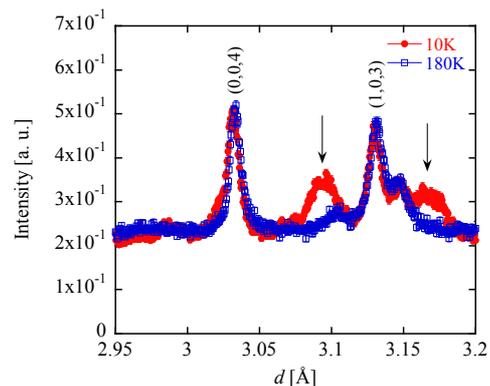


図 1  $\text{CrTa}_3\text{S}_6$  の超高分解能中性子回折測定。図中矢印が磁気衛星反射を示す。

##### ② $\text{MnSi}$ のカイラル磁気ソリトン格子の観測

立方晶無機磁性体  $\text{MnSi}$  はカイラルな結晶構造を有し、 $[1,1,1]$  とその等価な方向にカイラルらせん磁気構造を有することが知られている。我々は、本物質において結晶構造を左手系に制御した単結晶試料を育成した。磁化測定を実施したところ、カイラル磁気ソリトン格子形成に起因する磁化異常の観測に成功した。また、磁場中偏極中性子回折測定

を実施した。印加磁場方向に平行ではないらせん磁気構造ドメインにおいて、らせん磁気構造形成による磁気衛星反射に加え、高次の磁気衛星反射を観測した[図2]。これにより、カイラル磁気ソリトン格子が形成されていることが判明した。また、これらの磁気衛星反射の偏極率を評価したところ、らせん磁気構造及びカイラル磁気ソリトン格子は左巻きで有り、左手系結晶構造と結合していることが判明した。今後、右手系結晶構造を有する MnSi の単結晶試料を育成し、逆手系の試料の結晶と磁性のカイラリティ結合を検証する。

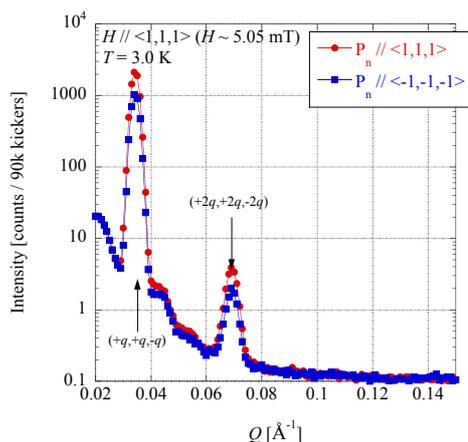


図2 MnSi の偏極中性子回折測定。図中矢印が磁気衛星反射を示す。

## 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10件)

- [1] “Chiral Magnetic Soliton Lattice in MnSi”, Y. Kousaka, N. Ikeda, T. Ogura, T. Yoshii, J. Akimitsu, K. Ohishi, J. Suzuki, H. Hiraka, M. Miyagawa, S. Nishihara, K. Inoue, and J. Kishine, *J. Phys. Soc. Conf. Proc.* **2**, 010205/1-6 (2014). (査読有), DOI: 10.7566/JSPSCP.2.010205
- [2] “Crystal Growth of Chiral Magnetic Material in CsCuCl<sub>3</sub>”, Y. Kousaka, T. Koyama, M. Miyagawa, K. Tanaka, J. Akimitsu and K. Inoue, *J. Phys.: Conf.* **502**, 012019/1-4 (2014). (査読有), DOI: 10.1088/1742-6596/502/1/012019
- [3] “Spin Waves in Ferromagnetic Phase of MnP”, S. Itoh, S. Yano, T. Yokoo, S. Satoh, D. Kawana, Y. Kousaka, J. Akimitsu, Y. Endoh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **502**, 012044/1-4 (2014). (査読有), DOI: 10.1088/1742-6596/502/1/012044
- [4] “Interlayer magnetoresistance due to chiral soliton lattice formation in hexagonal chiral magnet CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>”, Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, K. Inoue, J. Akimitsu, A. S.

Ovchinnikov, and J. Kishine, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 197204/1-5 (2013). (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.197204

- [5] “Three-Dimensional Near-Surface Imaging of Chirality Domains with Circularly Polarized X-rays”, H. Ohsumi, A. Tokuda, S. Takeshita, M. Takata, M. Suzuki, N. Kawamura, Y. Kousaka, J. Akimitsu, and T. Arima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8718-8721 (2013). (査読有), DOI: 10.1002/anie.201303023
  - [6] “Magnetic excitations in ferromagnetic phase of MnP”, S. Yano, S. Itoh, T. Yokoo, S. Satoh, D. Kawana, Y. Kousaka, J. Akimitsu, and Y. Endoh, *J. Magn. Magn. Mater.* **347**, 33-38 (2013). (査読有), DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.07.019
  - [7] “Emergence of Highly Degenerate Excited States in the Frustrated Magnet MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, K. Tomiyasu, T. Yokobori, Y. Kousaka, R. I. Bewley, T. Guidi, T. Watanabe, J. Akimitsu, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 077205/1-5 (2013). (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.077205.
  - [8] “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”, 高阪勇輔, 戸川欣彦, 秋光純, 波紋 **23**, 29-35 (2013). (査読有), ホームページ: <http://www.jsns.net/jp/>
  - [9] “非共鳴 X 線散乱による URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の多極子秩序の検出”, 高阪勇輔, 秋光純, *固体物理* **47** 673-679 (2012). (査読有), ホームページ, <http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1047.htm>
  - [10] “Observation of elastic anomalies driven by coexisting dynamical spin Jahn-Teller effect and dynamical molecular-spin state in the paramagnetic phase of frustrated MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, T. Watanabe, S. Ishikawa, H. Suzuki, Y. Kousaka, and K. Tomiyasu, *Phys. Rev. B* **86**, 144413/1-5 (2012). (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144413
- [学会発表] (計35件)
- [1] “サイクロイド型らせん磁性体 CrB<sub>2</sub> の放射光 X 線磁気回折測定”, 大隅寛幸, 竹下聡史, S. Tardif, 有馬孝尚, 高田昌樹, 高阪勇輔, 秋光純, 日本物理学会年次大会, 2014年3月27-30日, 東海大学, 口頭発表.
  - [2] “μSR 法による無機カイラル磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> の磁気秩序状態”, 大石一城, 高阪勇輔, エカテリーナ プロスクリーナ, 小椋隆弘, 秋光純, 井上克也, 日本物理学会年次大会, 2014年3月27-30日, 東海大学, ポスター発表.
  - [3] “MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の新しい非整合磁気秩序相の観測”, 高阪勇輔, 吉井冬破, 富安啓輔, 熊井玲児, 山崎裕一, 中尾裕則, J. Campo, G. Andre, 秋光純, 日本物理学会年次大会, 2014年3月27-30日, 東海大学, ポスター発表.

- [4] “無機カイラル磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> の磁気秩序”, 大石一城, 高阪勇輔, E. Proskurina, 小椋隆弘, 秋光純, 井上克也, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014年3月18-19日, つくば国際会議場エポカル, ポスター発表.
- [5] “CrM<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (M = Nb, Ta)のカイラルらせん磁気秩序の検証”, 高阪勇輔, 小椋隆弘, 池田直樹, 吉井冬破, 秋光純, J. Zhang, P. Miao, 石川喜久, 鳥居周輝, 神山崇, 大石一城, J. Campo, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014年3月18-19日, つくば国際会議場エポカル, ポスター発表.
- [6] “MnSi のカイラルソリトン格子の観測”, 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, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014年3月18-19日, つくば国際会議場エポカル, ポスター発表.
- [7] “無機カイラル磁性体におけるカイラル磁気ソリトン格子の検証”, 高阪勇輔, 大石一城, 鈴木淳市, J. Zhang, P. Miao, 石川喜久, 鳥居周輝, 神山崇, 平賀晴弘, J. Campo, 井上克也, 岸根順一郎, 秋光純, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014年3月18-19日, つくば国際会議場エポカル, 口頭発表.
- [8] “無機カイラル磁性体の合成と構造、物性研究”, 宮川真里奈, Kseniya Maryunina, 西原禎文, 高阪勇輔, 秋光純, 井上克也, 第7回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 2013年12月1-2日 東京大学, ポスター発表.
- [9] “無機カイラル磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> における結晶学的カイラリティの制御”, 高阪勇輔, 小山珠美, 宮川真里奈, 田中浩平, 井上克也, 秋光純, 第7回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 2013年12月1-2日 東京大学, ポスター発表.
- [10] “無機カイラル磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> における単一結晶学的カイラリティドメインの結晶育成手法の開発”, 高阪勇輔, 田中浩平, 秋光純, 井上克也, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [11] “カイラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> の磁気抵抗効果”, 戸川欣彦, 西森祐太, 小山司, 本間裕規, 松本悠, 高阪勇輔, 秋光純, 西原禎文, 井上克也, 岸根順一郎, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [12] “カイラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> の局所磁場応答”, 松本悠, 戸川欣彦, 高阪勇輔, 秋光純, 西原禎文, 井上克也, 岸根順一郎, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [13] “カイラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> のスピン位相安定性”, 西森祐太, 小山司<sup>A</sup>, 戸川欣彦, 森茂生, 高阪勇輔, 秋光純, 西原禎文, 井上克也, 岸根順一郎, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [14] “カイラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> の磁気構造観察”, 小山司, 西森祐太, 戸川欣彦, 森茂生, 高阪勇輔, 秋光純, 西原禎文, 井上克也, 岸根順一郎, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [15] “カイラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> におけるらせん磁気共鳴”, 吉澤大智, 岸根順一郎, 美藤正樹, 戸川欣彦, 高阪勇輔, 秋光純, 萩原政幸, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, 口頭発表.
- [16] “幾何学的フラストレート系スピネル MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の超音波音速および吸収測定”, 鈴木春樹, 渡辺忠孝, 高阪勇輔, 富安啓輔, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, ポスター発表.
- [17] “磁気測定による FeGe のカイラルソリトンの観測”, 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, 小山司, 戸川欣彦, 西森祐太, 森茂生, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, ポスター発表.
- [18] “Magnetic ordering and physical properties of intercalated compound CrNb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>”, Ekaterina Proskurina, Yusuke Kousaka, Jun Akimitsu, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日 徳島大学, ポスター発表.
- [19] “Crystal Growth of Chiral Magnetic Material in CsCuCl<sub>3</sub>”, Y. Kousaka, J. Akimitsu and K. Inoue, Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS2013), 2013年8月29-31日 Tuskuba International Congress Center, ポスター発表.
- [20] “Spin Waves in Ferromagnetic Phase of MnP”, S. Itoh, S. Yano, T. Yokoo, S. Satoh, D. Kawana, Y. Kousaka, J. Akimitsu, and Y. Endoh, Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS2013), 2013年8月29-31日 Tuskuba International Congress Center, ポスター発表.
- [21] “Chiral Magnetic Soliton Lattice in MnSi”, Y. Kousaka, N. Ikeda, T. Ogura, T. Yoshii, J. Akimitsu, K. Ohishi, J. Suzuki, H. Hiraka, M. Miyagawa, S. Nishihara, K. Inoue, J. Kishine, International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon (USM2013), 2013年8月9-12日 Kunibiki Messe, ポスター発表.
- [22] “Weak Ferromagnetism in Chiral Inorganic Compound CrSi”, Y. Kousaka, N. Ikeda, H. Matsui, J. Kishine, Y. Togawa, S. Nishihara, K. Inoue and J. Akimitsu, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), 2013年8月5-9日 東京大学, ポスター発表.
- [23] “Crystal structure, magnetic order and magnetoresistance in quasi-two-dimensional

- system  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$ ”, E. Proskurina, A. Proshkin, Y. Kousaka, N. Baranov, J. Akimitsu, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS (APPC12) 2013 年 7 月 14 -19 日, Makuhari-Messe, ポスター発表.
- [24] “小角電子線散乱法を用いた FeGe のらせん磁気構造の解析”, 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, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [25] “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”, 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, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [26] “ $T_{13}\text{MS}_2$  の長周期らせん磁気構造の検証 ( $T = \text{遷移金属}, M = \text{Nb, Ta}$ )”, 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, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [27] “MnP のラマン散乱”, 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, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [28] “カイラル磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の磁気輸送特性”, 戸川欣彦, 高阪勇輔, 西原禎文, 井上克也, 秋光純, 岸根順一郎, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [29] “カイラル磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  のトポロジカル安定性”, 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, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, 口頭発表.
- [30] “幾何学的フラストレート系スピネル  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の超音波測定”, 鈴木春樹, 渡辺忠孝, 高阪勇輔, 富安啓輔, 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日 広島大学, ポスター発表.
- [31] “非共鳴 X 線回折実験による  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序に伴う多重極秩序の検証”, 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, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日 横浜国立大学, 口頭発表.
- [32] “MnP におけるローレンツ電子顕微鏡観察(2)”, 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, 西原定文, 岸根順一郎, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日 横浜国立大学, 口頭発表.
- [33] “ $\text{Fe}_2\text{Ge}_3$  の単結晶育成と物性評価”, 宮川真里奈, 西原禎文, 高阪勇輔, 秋光純,

井上克也, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日 横浜国立大学, ポスター発表.

- [34] “ $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  の磁気的性質”, 吉井冬破, 高阪勇輔, 富安啓輔, G. Andre, A. Goukassov, 秋光純, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日 横浜国立大学, ポスター発表.
- [35] “幾何学的フラストレート系スピネル  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の超音波音速測定”, 鈴木春樹, 渡辺忠孝, 石川慎一, 高阪勇輔, 富安啓輔, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日 横浜国立大学, ポスター発表.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 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・研究員

研究者番号：60406832