

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610103

研究課題名(和文)結晶カイラリティの外場制御に関する研究

研究課題名(英文)Studies on the control of crystal chirality by an external field

## 研究代表者

木村 健太(Kimura, Kenta)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：70586817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：鏡映対称性を持たない結晶構造における右手系と左手系を区別する物理量「結晶カイラリティ」は、多彩な物質機能の源泉であることが知られている。本プロジェクトでは、結晶カイラリティの外場制御に関する研究を行った。その結果、結晶カイラル秩序が別種の強制的秩序と相関する物質においては、その強制的秩序ドメインの外場スイッチを介した結晶カイラリティ制御が可能であることを示した。さらに、新規開発したカイラル化合物群の研究において「定量的カイラリティ強度」の概念を導入し、これが、カイラリティの外場制御の実現性さらにはカイラリティ由来物性の理解において重要な概念となり得ることを提唱した。

研究成果の概要(英文)：Crystal chirality, a label defining the handedness of a system without improper mirror symmetry, is known as a source for a variety of functional properties of materials. In this research, we have studied the control of crystal chirality by an external field. We have shown that, when crystal chirality is coupled to other ferric order, the crystal chirality can be controlled through the field-induced switching of the ferroic domains. Moreover, we have successfully synthesized a new chiral material family. Then, we have introduced a concept of "qualitative chirality strength" and proposed that this concept can be useful for understanding chirality-driven material properties including the controllability of chirality.

研究分野：固体物理

キーワード：カイラリティ フェロイック ドメイン 電気磁気効果

## 1. 研究開始当初の背景

原子配列の鏡映対称性の破れに起因する結晶学的な秩序構造はカイラル秩序と呼ばれ、水晶や DNA など、無機・有機を問わず自然界に広くみられる。物性科学の分野では、結晶カイラリティに起因して発現する物性、すなわちカイラル物性として、ピエゾ効果や光学活性が古くから知られている。さらに、今世紀に入って結晶カイラリティを持つ強相関物質において非自明な磁気現象や伝導現象が相次いで発見され、結晶カイラリティは新規物性発現の「舞台」として世界的な注目を集めている。しかし、外場と結晶カイラリティ自身の相関に関する研究は極めて少なく、とりわけ、結晶カイラリティの外場制御はほとんど未開拓な研究課題であった。

## 2. 研究の目的

斬新な物質機能の創出が期待される結晶カイラリティの外場制御を重要な研究課題と位置づけ、その実現と機構解明を目指す。そのために、後述する独自の指針に基づいたカイラル物質群の探索および新規開発を行い、これらにおけるカイラリティ外場制御の検証実験を行う。得られた知見を総合し、カイラリティ制御の実現に重要となる要素を抽出する。

## 3. 研究の方法

### (1) 適切なカイラル物質の選定

カイラリティ制御を実現するための重要な物質パラメータとして、左右カイラル状態間のエネルギーバリアに注目した。エネルギーバリアが小さい系は、顕著な外場効果を示すと期待できるため、カイラリティ制御を目指す本研究の最適な対象物質となり得る。本研究では、この要請を満たす物質群として、カイラル構造から非カイラル構造への構造相転移(カイラル構造相転移)を示す物質群、および左右カイラル状態間の結晶構造の差異が小さい物質群に着目し、物質探索を行う。

### (2) 物質合成および結晶構造評価

選定した対象物質の単結晶を、フラックス法、フローティングゾーン法、水溶液法といった手法により合成する。得られた単結晶試料の結晶構造を粉末 X 線回折法と単結晶 X 線回折法により調べ、目的物質の生成を確認する。

### (2) カイラリティ制御の検証

外場印加前後における結晶カイラリティを検出可能な測定系を構築し、カイラリティ制御を検証するための実験を行う。具体的には、研究室レベルで実施可能な実験として、偏光顕微鏡を用いる一軸応力および電場印加下での旋光性観察を行う。また、旋光度を定量的に評価するために、He-Ne レーザーを用いた旋光度測定系を構築する。さらに、

必要に応じて、放射光施設において詳細なカイラリティ観測を実施する。

## 4. 研究成果

### (1) カイラリティ制御

まず、左右カイラル状態間のエネルギーバリアが小さい物質として、両状態間の結晶構造の差異が小さい  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$  に注目した。この物質においては、カイラル秩序と強弾性秩序の共存が報告されている。そこで、一軸応力下におけるドメイン構造の偏光顕微鏡観察、および He-Ne レーザーによる旋光度測定を行ったところ、一軸応力による強弾性ドメインスイッチに伴って結晶カイラリティが反転することを観測できた。(この現象は 40 年前に論文中で報告されていたが、具体的な実験データは明示されておらず、また、その微視的機構は未解明なままであった。) さらに、カイラリティ反転が生じる場合および生じない場合のそれぞれについて、強弾性ドメインスイッチにおける原子移動量を計算したところ、カイラリティの反転により原子移動量を低減可能であり、このことがカイラリティ反転のトリガーとなっていることを見出した。以上から、結晶カイラリティが別種の強弾性秩序と共存さらには交差相関を有する場合には、その強弾性秩序ドメインの外場スイッチを介した結晶カイラリティ制御が可能であるという結論に至った。

このアイデアを別種の系にも拡張するため、強誘電秩序とカイラル秩序化が同時に発生する物質群  $\text{ANO}_3$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) および  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$  に着目し、電場による電気分極反転を介したカイラリティ制御を目指したが、現在のところその実証に至っていない。この電場によるカイラリティ制御、および、別種の強弾性秩序との交差相関を持たない一般の場合におけるカイラリティ制御は今後の課題である。

### (2) カイラリティ関連物性の重要概念として、「定量的カイラリティ強度」を提案

物質探索の過程において、新規カイラル化合物群  $\text{ABCu}_4\text{P}_4\text{O}_{17}$  ( $A$  はアルカリ土類元素、 $B$  は遷移金属元素) の開発に成功した。さらに、 $A$  サイト元素の違いのみによって結晶中のカイラルドメインの形成様相が劇的に異なるという特筆すべき結果を得た。これは、 $A$  サイト元素によりカイラル物性を制御することに他ならない。有機化学の分野で 20 年前に提案された Continuous Chirality Measures 法により本系のカイラリティ強度を計算したところ、 $A$  サイト元素の違いに起因するカイラリティ強度とドメイン出現頻度に明確な相関があることを見出した。このことは、有機化学の分野で先んじて導入された「定量的カイラリティ強度」が、固体結晶を扱う物性科学においても有用な概念となることを示す重要な成果である。この研究成果は、米国化学雑誌 Inorg. Chem. の速報版に

掲載された(雑誌論文 )

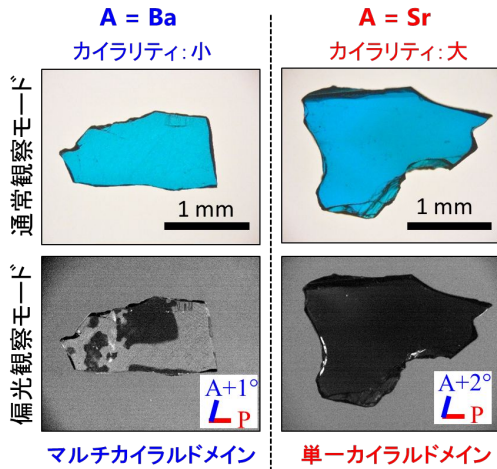


図1. 偏光顕微鏡により観察した  $ATiCu_4P_4O_{17}$  ( $A = Ba, Sr$ ) 単結晶のカイラルドメイン構造。上図は通常観察モード。下図の偏光観察モードにおける明暗がカイラリティの正負に対応する。Ba 結晶はドメイン構造を示すが、Sr 結晶は一樣なカイラリティを示す。

さらに、結晶カイラリティの外場制御に資する成果として、カイラリティ強度の小さな  $BaTiCu_4P_4O_{17}$  における温度誘起のカイラリティ反転の発見が挙げられる(図2)。この結果は、カイラリティ強度が小さい系ほど左右カイラル状態間のエネルギーバリアが低下し、そえゆえ熱エネルギーによるドメイン反転が生じたためと理解できる。したがって、定量的カイラリティ強度は、外場によるカイラリティ制御の実現性の重要な指標となり得る。今後、定量的カイラリティ強度を軸としたカイラリティ制御の研究、およびカイラル物性の理解に関する研究を進めていく。

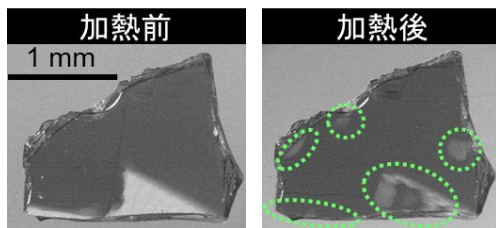


図2. 偏光顕微鏡で見た、700 度での加熱前後における  $BaTiCu_4P_4O_{17}$  単結晶のカイラリティ分布。明暗がカイラリティの符号の違いを表す。加熱により緑色で囲んだ領域のカイラリティが反転している。

### (3) $ABCu_4P_4O_{17}$ 系における新規な磁気秩序相と電気磁気結合

本研究課題で発見した  $ABCu_4P_4O_{17}$  系は、 $Cu^{2+}$  を磁性イオンとして含むカイラル磁性体であるため、結晶カイラリティと磁気現象の相関を系統的に調べる上で大変優れた系である。そこで、 $BaTiCu_4P_4O_{17}$  に対して、磁化・誘電性・比熱測定、および中性子回折による磁気構造解析を行った。その結果、9.5 K にお

いて磁気相転移が発生し、その磁気構造が多スピン変数の一種である磁気四極子の秩序配列として特徴づけられることを明らかにした。さらに、この磁気四極子秩序に起因して、磁場中で反強誘電状態が現れることを見出した。この結果は、磁気四極子秩序が電気分極と結合することを実験的に示した初めての例である。現在、この成果をまとめた論文を投稿中である。

### (4) カイラル格子フラストレート磁性体 $\beta-NaCoPO_4$ における電気磁気効果の発見

当初はカイラル構造相転移を有する物質として着目した  $\beta-NaCoPO_4$  が、結晶カイラリティ・極性結晶構造・磁気フラストレーションが共存する大変珍しい磁性体である点に気づき、純良試料を用いた電気特性・磁気特性の測定を行った。その結果、本系が顕著な電気磁気効果を示すことを明らかにした(図3, 雑誌論文)。結晶カイラリティとの相関を含め、現在、この電気磁気効果の起源の解明を目指しているところである。

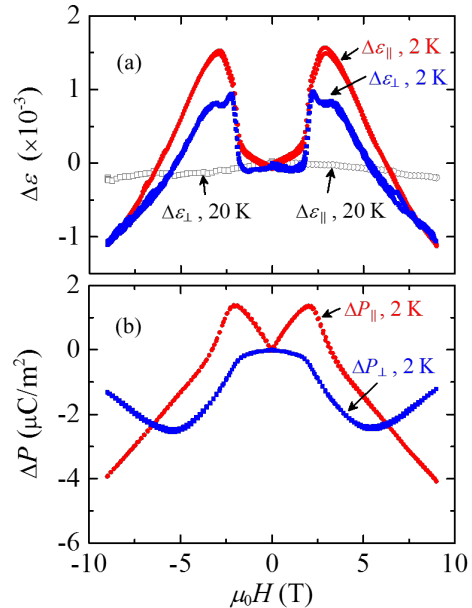


図3.  $\beta-NaCoPO_4$  における電気磁気効果。磁気秩序相 ( $T_N \sim 3 K$ ) において、誘電率(上)および電気分極(下)が磁場に対して顕著に変化する。

### 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2件) 全て査読有り

Kenta Kimura, Masakazu Sera, and Tsuyoshi Kimura, "  $A^{2+}$  cation control of chiral domain formation in  $A(TiO)Cu_4(PO_4)_4$  ( $A = Ba, Sr$ ) ", *Inorg. Chem.* **55**, 1002-1004 (2016). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02622.

Kenta Kimura and Tsuyoshi Kimura, " Magnetoelectricity in the structurally chiral and polar antiferromagnet

$\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub> ”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 033705-1-5 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.033705>

[学会発表](計 12 件)

Kenta Kimura, “ Crystallographic chirality and magnetoelectricity in a new family of chiral magnetic insulators ”, Indo-Japan Conference, March 28-30, 2016, Bengaluru, India (国際学会, 招待講演)

木村健太, 世良正一, 木村剛, “ 結晶学的カイラルドメイン形成のカチオン制御 ”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日 ~ 22 日, 東北学院大 (宮城県仙台市)

世良正一, 木村健太, 赤木暢, 萩原政幸, 三宅厚志, 徳永将史, 松尾晶, 金道浩一, 中野岳仁, 野末泰夫, 木村剛, “  $S = 1/2$  擬二次元カイラル反強磁性体  $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) の磁性と誘電性 ”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日 ~ 22 日, 東北学院大 (宮城県仙台市)

Kenta Kimura, Masakazu Sera, and Tsuyoshi Kimura, “ Cation control of chiral domain formation ”, International symposium on present and future of material sciences, November 17-18, 2015, Osaka, Japan (国際会議)

世良正一, 木村健太, 赤木暢, 萩原政幸, 中野岳仁, 野末泰夫, 木村剛, “ 新規  $S = 1/2$  擬二次元カイラル反強磁性体の磁性と誘電性 ”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日 ~ 19 日, 大阪市大 (大阪府大阪市)

上田大貴, 木村健太, 山内邦彦, 木村剛, “ カイラル強弾性体における結晶構造カイラリティの一軸圧印加効果 ”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日 ~ 19 日, 大阪市大 (大阪府大阪市)

児玉武則, 木村健太, 木村剛, “ カイラル結晶構造を持つ反強磁性体  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  の単結晶育成と物性評価 ”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日 ~ 24 日, 早稲田大学早稲田キャンパス

Hiroki Ueda, Kenta Kimura, and Tsuyoshi Kimura, “ Effect of compressive stress on chirality in crystal structure of  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$  ”, IRSchM 2014, December 6-8, 2014, Hiroshima, Japan (国際会議)

Kenta Kimura and Tsuyoshi Kimura, “ Magnetoelectricity in a structurally chiral and polar frustrated antiferromagnet  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub> ”, IRSchM 2014, December 6-8, 2014, Hiroshima, Japan (国際会議)

Takenori Kodama, Kenta Kimura, and Tsuyoshi Kimura, “ Magnetoelectric

coupling in a chiral antiferromagnet  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  ” IRSchM 2014, December 6-8, 2014, Hiroshima, Japan (国際会議)

Hiroki Ueda, Kenta Kimura, and Tsuyoshi Kimura, “ Effect of compressive stress on chirality in crystal structure of  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$  ”, Chirality 2014, July 27-30, 2014, Prague, Czech Republic (国際会議)

Kenta Kimura, Yoshikazu Tanaka, and Tsuyoshi Kimura, “ Exploring materials with controllable crystal chirality ”, Chirality 2014, July 27-30, 2014, Prague, Czech Republic (国際会議)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]  
出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 健太 (KIMURA KENTA)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号: 70586817

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし