第6回キラル物性若手の会 2017年度 秋の学校



地下鉄御堂筋線「なんば駅」 下車 南へ徒約15分 About 15 minutes on foot from Namba subway station on the Midousuji Subway line

式次第

*11月20日(月) * 10:00~10:10 開会 10:10~12:10 新見先生のスピントロニクス講義1

12:10~13:40 昼食 13:40~15:40 新見先生のスピントロニクス講義 2

15:40~16:00 休憩 16:00~18:00 新見先生のスピントロニクス講義3

19:00~ 懇親会 場所:個室居酒屋和食えん難波店大阪府大阪市中央区 難波千日前12-30 難波長和ビル4F 高島屋向かい https://r.gnavi.co.jp/k783700/

*11月21日(火) * 10:00~12:00 グループディスカッション1 12:00~13:30 昼食 13:30~15:30 松浦先生の磁性入門講義1

15:30~15:50 休憩 15:50~17:50 松浦先生の磁性入門講座 2

*11月22日(水) * 10:00~12:00 グループディスカッション 2 12:00~13:30 昼食 13:30~15:30 Goncalvesさんのキラル磁気共鳴ミニ講座

15:30~16:30 若手による口頭発表(以下詳細) 口頭発表は、1人発表15分+討論5分 15:30~15:50 奥村 駿 (東京大学 求研M2) 15:50~16:10 澤田 祐也 (大阪大学 AHMF PD) 16:10~16:30 遠藤 健作 (大阪府立大学 戸川研M2) 16:30~16:40 閉会

連絡先 高橋浩久 090-3953-4420

Program

November 20th (Mon.) 10:00~10:10 Opening 10:10~12:10 Lecture by Assoc. prof. Niimi about Spintronics part1 12:10~13:40 Lunch Time 13:40~15:40 Lecture by Assoc. prof. Niimi about Spintronics part2 15:40~16:00 Break Time 16:00~18:00 Lecture by Assoc. prof. Niimi about Spintronics part3 19:00~ A social gathering location : Private room Izakaya "en" Namba Nagawa Building 4F opposite Takashimaya soon https://r.gnavi.co.jp/k783700/

November 21st (Tue.) 10:00~12:00 Group discussion1 12:00~13:30 Lunch Time 13:30~15:30 Lecture by Dr. Matsuura about Magnetism part1 15:30~15:50 Break Time 15:50~17:50 Lecture by Dr. Matsuura about Magnetism part2

November 22nd (Wed.) 10:00~12:00 Group discussion2 12:00~13:30 Lunch Time 13:30~15:30 Mini Lecture by Dr. Goncalves about Magnetism 15:30~16:30 Oral presentation by young researchers Presentation time : 15 min. Discussion time : 5 min. 15:30~15:50 Shun Okumura (The University of Tokyo) 15:50~16:10 Yuya Sawada (Osaka Univ.) 16:10~16:30 Kensaku Endo (Osaka Pref. Univ.) 16:30~16:40 Closing

Hirohisa TAKAHASHI

懇親会について

初日のセッション終了後、難波で懇親会を行います。スタッフの方には、6000円程度、学生の方には3000円のご負担を頂く予定です。皆様のご参加を心からお待ちしております。

「スピン流で観る物理現象」

大阪大学 理学研究科

新見 康洋

スピントロニクスとは、電子の持つ電荷とスピンの自由度を組み合わせて、 工学的に利用・応用する分野の呼称である。スピントロニクスにおける最も顕 著な成功例は、巨大磁気抵抗効果を応用したハードディスクドライブのヘッド で、今日の情報社会で欠くことのできないツールとなっており、巨大磁気抵抗 効果を発見した Albert Fert 教授と Peter Grünberg 教授には 2007 年にノーベ ル物理学賞が授与されている。最近になって、この分野からスピンホール効果 やスピンゼーベック効果など新しい現象が報告されており、これらの現象は次 世代超低消費電力デバイスへの応用が期待されるため、非常に注目を集め、現 在集中的に研究が進んでいる。

これらの現象の起源となるのが、スピン流と呼ばれる、電荷の流れを伴わな いスピン角運動量のみの流れである。この特性に着目すると、上記の応用研究 だけでなく、物質中のスピン状態を感度よく検出する新たなプローブとして基 礎研究にも使用できる。そこで本講演では、まずスピン流の基本的な考え方、 生成及び検出方法を紹介した後に、実際に「スピン流で観る」とどんな物理現 象が明らかにできるのか、我々が取り組んでいる最新の研究を分かりやすく説 明したい。

磁性入門

東京大学理学系研究科 松浦 弘泰

本講義では、これから磁性の勉強・研究を始めたい人、基礎事項を復習したい人向け の入門講義を行う。物性物理だけでなく、有機合成など様々な分野の方々が参加される のを想定し、式をほとんど用いることなく、図等を用いて直観的に磁性発現機構の微視 的な理解を試みる。具体的には、孤立原子・イオン状態、結晶場理論、超交換相互作用 や DM 相互作用などを基礎的な点から解説し、それらの実践的な使い方を紹介する。 随時、演習問題を行い、これらの概念の理解を深めることができるように工夫する予定 である。 表面プラズモン共鳴とナノ磁性体を組み合わせた磁気光学効果の研究

分子科学研究所 吉澤 大智

金属ナノ構造体で観測される表面プラズモン共鳴は非線形的な光学効果によるエキゾチックな現象が発生することから盛んに研究が行われている。この表面プラズモン共鳴と磁性 とのカップリングは未知の部分が多く、新奇な磁気光学効果など学術的・応用的に興味深 い対象である。我々は現在この点に着目し、観測システムの構築とナノ磁性体の探索を行っている。当日は本研究の概要と展望について発表する。

Magnetic resonance applied to the study of chiral helimagnets

Francisco J. T. Gonçalves e-mail: f-goncalves@pe.osakafu-u.ac.jp Osaka Prefecture Univ. and Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., Japan

Osaka Prefecture Univ. and Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., Japan

Magnetic resonance spectroscopy is a well established technique in research fields where spin dynamics is a key phenomena. Using this method, one can characterise and assess important physical quantities such as exchange interaction, magneto-crystalline anisotropy and demagnetisation effects in specimens whose shape may vary from continuous thin films to nanostructured films, nano-sized elements or crystals. The knowledge of such physical properties is essential for the understanding and development of fundamental physics and novel spin electronic devices.

Recently, non-collinear spin systems became an important topic of research due to unique properties such as chirality, reduced dimensions of the spin object and ease with which these objects can be controlled using signals in the static, gigahertz or terahertz frequency regimes. In this seminar, I will present an overview of the underlying concepts of magnetic resonance employed to the study of chiral helimagnetic materials. While the main focus will be the magnetic resonance experiments on a monoaxial chiral helimagnetic crystal, I will attempt to bridge and extend this concept to the various systems currently under investigation in the research community of chiral magnetism.

キラル磁性体 CrNb3S6 の ESR 測定

大阪大学 澤田祐也

キラル磁性体 CrNb3S6 は零磁場下において, c 面内に揃ったスピンが c 軸方向に沿って回転するらせん磁気構造を有し, さらに c 軸方向に垂直に磁場を印加することで, スピンが平行に並んだ強磁性領域とらせん状の領域が交互に現れるカイラルソリトン格子(CSL)を形成することが知られている. 今回, この物質の種々の条件下における強磁場 ESR 測定を行い, CSL 相において特徴的に現れるスパイク上のシグナルの振る舞いについて詳細に調べたので報告する.

キラルプラズモン場の可視化 Visualization of Chiral Plasmonic Fields 分子研¹, 大阪府立大², 総研大³ <u>橋谷田 俊¹</u>, 遠藤 健作², 戸川 欣彦², 岡本 裕巳^{1,3} Inst. for Mol. Sci.¹, Osaka Pref. Univ.², SOKENDAI³

Shun Hashiyada¹, Kensaku Endo², Yoshihiko Togawa², Hiromi Okamoto^{1,3}

E-mail: shunjun@ims.ac.jp

金属ナノ構造に光を照射すると、金属中の伝導電子の集団振動であるプラズモンが共鳴励起さ れ、それによりナノ空間への光の閉じ込め、波長の圧縮、光強度の増強など特異な光学現象が誘 起される。プラズモン励起により生じる光電場(プラズモン場)は、自由空間を伝播する光電場 よりも強く分子と相互作用し、従来非常に困難であった光化学反応を高い効率で誘起する[1]。

金属ナノ構造がキラルな形状を有する場合,ナノ構造のキラリティがプラズモン場に転写され, キラルな円偏光状態のプラズモン場が発生することが電磁気学理論計算により予測されている[2]。 このキラルなプラズモン場は,キラル分子と強く相互作用することが期待される。実験研究によ り,二次元でキラルな卍型金ナノ構造体にキラル分子を吸着させることで,従来よりも約百万倍 も高い感度でキラル分子を検出できることが報告された[2]。しかしながら,キラルなプラズモン 場の存在は実験的に実証されていない。プラズモン場の空間構造は,本質的に光の波長よりも小 さいため,その可視化には 100 nm 程度の高空間分解能を有する光学顕微鏡が必須となる。

今回我々は、キラルな卍型金ナノ構造周辺の光の偏光状態の実験的な可視化について報告する。 ナノ空間における偏光計測は、最近我々が開発した近接場偏光解析(Near Field Polarimetry)イメ ージング装置を用いることで可能になる[3]。我々は、50-100 nm の空間分解能を有する近接場光 学顕微鏡に偏光解析光学系を組み込むことで NFP イメージング装置を構築した。実験では、直径 約 70 nm の開口近接場プローブの先端に閉じ込めた直線偏光を用いて卍型金ナノ構造のプラズモ ンを励起し、ナノ構造による散乱光の偏光状態を解析することにより、プラズモン場の円偏光純 度を計測した。その結果、キラリティの無い直線偏光で励起したのにもかかわらず、卍型金ナノ 構造の中心においてほぼ純粋な円偏光の発生が実験的に観測された。本討論では、結果の詳細を 報告し、今後の展望についても議論する。

- [1] K Ueno et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 6928 (2008).
- [2] E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 783 (2010).
- [3] S. Hashiyada et al., Proc. SPIE 10252, 1025214 (2017).

純有機ジラジカル液晶性化合物が示す温度非依存性磁性の観察

(京大院人間環境¹・ロシア科学アカデミー²・慶応大理工³・京大院理⁴・香川大工⁵・ 阪大院基礎工⁶)○武元佑紗¹・Elena Zaytseva^{1,2}・吉岡直樹³・高西陽一⁴・舟橋正浩⁵・ 鈴木克明¹・内田幸明⁶・下野智史¹・Dmitrii G. Mazhukin²・田村類¹

【序論】

これまで、我々が合成した負の誘電異方性を持つ純有機ラジカル液晶性化合物の磁化の温度依存性を SQUID 磁束計を用いて測定したところ、結晶相から液晶相への相転移の際に磁化率の上昇が見られた(正の磁気液晶効果)。この現象は、弱い磁場を印加すると、液晶相中で一種のスピングラス状の強い磁気的相互作用が発現することに由来していると考えられる^{1,2}。

【実験】

コア中にジラジカル構造を有する化合物 1 を合成し、偏光顕微鏡観察と X 線回折 (XRD)測定により液晶相の同定を行った。ついで、EPR 分光法によりラジカル間の 分子間磁気相互作用を、SQUID 磁束計を用いてモル磁化率の温度依存性を、それぞれ 測定し、1 の磁気挙動の観測を行った。

【結果と考察】

コア中にジラジカル構造を有する化合物1を偏光顕微鏡観察と小角X線散乱(SAXS) 測定により液晶相の同定を行ったところ、ヘキサゴナルカラムナー相(Col_h)および スメクチック相(Sm)を示すことが分かった。これらの液晶相の発現は、等方相か らの降温温度に依存し、0.1 C/minではSm相、10 C/minではCol_h相が現れた。さら に、5 C/minではCol_h相とSm相が幅広い温度で共存するという非常に興味深い現象 が観察された。液晶相の共存は異なる液晶性化合物を混合した場合に観察された報告 例があるが、単一成分に関する報告例はない。また、SQUID磁束計を用いてモル磁化 率の温度依存性を測定したところ、1は、16 Kから 100Kの温度範囲で反強磁性的相 互作用が、固体-液晶相転移温度でモル磁化率の上昇が見られた。さらに磁化の磁場 依存性の測定により、温度に依存しない非線形磁気成分の存在が示唆されるなど、興 味深い磁気挙動が観測されたので報告する。



Acknowledgment: This work was supported by JSPS KAKENHI (No. 26248024) and RFBR (16-33-00238 mol a).

【参考文献】

(1) a) Uchida, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 9746; b) Suzuki, K. *et al. J. Mater. Chem.* 2012, *22*, 6799; c) Suzuki, K. et al. *Soft Matter* 2013, *9*, 4687; d) Tamura, R. *et al.* Handbook of Liquid Crystals, 2nd edition, Wiley-VCH, 2014, vol. 8, pp. 837-864; e) Tamura, R. *et al* Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews 2015, Springer, 2015, pp. 689-706.
(2) Suzuki, K. *et al. Chem. Commun.* 2016, *52*, 3935.

光渦と2次元電子系の相互作用における

光応答電流に対する軌道角運動量の影響

放送大院文化科学

高橋浩久, Igor Proskurin, 岸根順一郎

電磁波が円偏光によるスピン角運動量を持つことは Poynting により指摘されていた が[1]、らせん状波面を持つ光渦ビーム[2]は、スピン角運動量のほかに軌道角運動量の自 由度を持つことが Allen らによって示された[3]。そのトポロジカルな性質は、情報通信分 野などでの応用が期待されており、特に、振幅がベッセル関数で記述されるベッセルビ ームでは回折が生じないため[4]、光操作技術での応用も期待されている非常に興味深い 光ビームである。またさらに、光渦には軌道角運動量の正負に対応した左右の非対称性 (キラリティ)があるため、キラル物性との関連も非常に興味深い。

光渦に関する研究は精力的になされているが、光渦自身の性質に関する理解は深まり つつある一方、それと物質との相互作用についての理解はあまり進んでいるとは言い難 く、その進展が強く望まれている。

軌道角運動量の光渦から物質への変換に注目するならば、物質側も角運動量の自由度 を持つものを考えるのが分かりやすい。そこで、垂直磁場が印加された2次元電子系と 光渦との相互作用を考える。この系のエネルギーはランダウ準位として対角化されるが、 軸対称な系を考えることで、軌道角運動量についての対角化をすることもできる。本発 表では、そのような2次元電子系と光渦ベクトルベッセルビーム[5]との相互作用を1次 摂動の範囲において選択則を示し、その後、光渦の吸収による2次元電子系の電流の光 応答が軌道角運動量の変換により、どのように影響を受けるかを議論する[6]。

[1] J. H. Poynting, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A82, 560 (1909).

[2] J. F. Nye and M. V. Berry, Proc. R. Soc. London. A : Math. Phts. Sci. 336, 165 (1974).

[3] L. Allen, M. W. Beijersbergen, R. J. C. Spreeuw, J. P. Woerdman, Phys. Rev. A 45, 8185 (1992).

[4] J. Durnin, J. Opt. Soc. Am. A 4, 651 (1987).

[5] K. T. McDonald, "Bessel Beams," arXiv:physics/0006046v1 (2000).

[6] H. T. Takahashi, I. Proskurin and J. Kishine, 日本物理学会秋季大会, 23pB31-7, (2017).

カイラルらせん磁性体の磁気構造が作るヘリカルな磁場における 超伝導体中の渦糸状態

福井 皐丈¹, 加藤 勝¹, 戸川 欣彦¹, 佐藤 修² 大阪府立大学工学研究科¹, 大阪府立大学工業高等専門学校²

カイラルらせん磁性体は最近接スピン間でのDzyaloshinsky-Moriya相互作用と強磁 性交換相互作用の競合により、スピンが一つの軸の周りをらせん回転するように配列す る磁性体である。この磁性体は磁場印加により、らせんが周期的にほどけて、カイラル ソリトン格子という周期的なソリトン構造に変化することも知られている[1,2]。

このような特殊な磁気構造を持つ磁性体は様々な物質の性質に影響を与えることが 期待できる。そこで我々は超伝導体に現れる渦糸状態に着目した。超伝導体は外部から の磁場を排除する Meissner 効果を持つ。一方で磁場が大きくなると磁場が侵入するた めに超伝導状態が消失するが、第二種超伝導体と呼ばれる超伝導体においては、磁場が 量子化された磁束の形で侵入することで、超伝導状態を部分的に壊していく。量子化さ れた磁束の周りでは電流が流れ、それらを合わせて渦糸と呼ぶ。渦糸の数は磁場の増加 と共に増加して、均一な磁場下では三角格子を作るように配列する。また、渦糸は強磁 性体の磁気構造から影響を受けることも知られている。例えば強磁性ドットを超伝導体 の上に置いた系や、強磁性体/超伝導体の二層構造において、自発的な渦糸の形成や、 渦糸のピン止め効果による臨界電流の向上が報告されている[3]。カイラルらせん磁性 体はヘリカルな磁気構造を持つため、強磁性体とのハイブリッド構造の場合とは異なっ た特異な影響を超伝導体に与えることが期待できる。

我々は、カイラルらせん磁性体が超伝導体に与える影響について、超伝導体に現れる 渦糸状態に焦点を当て、調べた[4,5]。その時、カイラルらせん磁性体の磁気構造をヘリ カルな磁場として考え、ヘリカルな磁場が超伝導体に印加された時における渦糸配列を、 Ginzburg-Landau 方程式という超伝導に関する微分方程式を有限要素法によって解い た。本討論では、その解が与える渦糸状態の議論を行う。

参考文献

- [1] J. Kishine, et al., Prog. Theor. Phys. Suppl., 159, 82 (2005)
- [2] Y. Togawa, et al., Phys. Rev. Lett., 108, 107202 (2012)
- [3] I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovsky, Adv. Phys., 54, 1 (2005)
- [4] S. Fukui, M. Kato, and Y. Togawa, Supercond. Sci. Technol., 29, 125008 (2016)
- [5] S. Fukui, M. Kato, and Y. Togawa, J. Phys.: Conf. Ser., 871, 012026 (2017)

キラル磁性体 CrNb₃S₆における非対称応答

村本 陽拓¹、戸川 欣彦^{1、2、3} 大阪府立大工¹、グラスゴー大物理天文²、JST さきがけ³

キラル磁性体 CrNb₃S₆では、磁気相転移温度(130 K)以下でキラル軸に垂直に磁場を印 加すると、キラルソリトン格子(CSL)と呼ばれる磁気モーメントがらせんを巻いた長周期 構造が形成される。CSL は試料全体に一様に現れ、試料の欠陥構造などに対して安定に存 在する[1]。これは CSL が巨視的なスピン位相コヒーレンスを持つことを示している。磁場 を増加させるとソリトンが段階的にほどけ、ソリトン密度が減少する。飽和磁場(~2300 Oe)を超えると、磁気モーメントは磁場方向に揃い、強制強磁性状態(F-FM)に遷移する。

ソリトン密度の変化は磁気抵抗効果により観測できる。これはソリトン密度の減少に伴い伝導電子の散乱が弱くなるためである。また、マイクロメートル程度に微細化した試料(マイクロサンプル)では、磁気抵抗に顕著なヒステリシスが現れる。特に、減磁過程では F-FMが保持された過飽和状態が1000 Oe 近くまで観察される。この臨界磁場を下回ると、 ソリトン密度が急激に増大する。このような過飽和状態の崩壊は電気抵抗の急激な上昇と して検出することができる。

CSL に局所的な変化を与えると、位相コヒーレンスのため、その変化は試料全体に波及 し非局所的な応答を引き起こすと期待される。実際、マイクロサンプルに電流を用いて局 所的にパルス磁場を印加すると、試料全体に渡って過飽和 (F-FM) 状態から CSL への磁気 相転移が誘起されることが見出された。本研究ではこのような非局所応答を系統的に調べ、 その起源を解明することを研究目的としている。

局所磁場印加用の金細線の数を増やしたデバイスを作製した。電流パルスの加わる方向 を変えたところ、閾値が15倍近く変わることがわかった。加えて、金細線の位置により閾 値が大きく異なる様子が見出された。試料配置に対して閾値分布が非対称となる結果が得 られた。試料と金細線の間隔を制御するなどデバイス構造を改良し、上述のデバイスにお いて得られた非対称応答の起源を調べている。

参考文献: [1] Y. Togawa et. al., Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012).

ナノ卍型構造体における

等方的光学環境下での CD スペクトル測定と構造キラリティの起源

遠藤 健作¹、橋谷田 俊²、Malcolm Kadodwala³、岡本 裕巳²、戸川 欣彦^{1、3} 1 大阪府立大学、2 分子科学研究所、3 グラスゴー大学

自然界には、手、ウイルス、タンパク質、DNA など、非常に多くの種類のキラルな 物質がある。キラルとは、右手と左手のように自身とその鏡像が互いに重ね合わせられ ない性質のことを指す。右手系キラル物質と左手系キラル物質は、生体に対して異なる 生理作用を示すことは広く知られている(例えば右手系サリドマイドは鎮痛・催眠作用 があるが、左手系サリドマイドは催奇作用がある等)。そのため、物質のキラリティを 区別することは非常に重要である。

タンパク質やアミノ酸のようなキラル物質の検出には、しばしば円二色性(Circular dichroism: CD)分光法が用いられてきた。ここで CD とは、キラル物質が右円偏光と 左円偏光に対して異なる吸収度を示す性質 のことである。CD はタンパク質やアミノ 酸のみならず、電子線リソグラフィーと金蒸着によってガラス基板上に作製された人工 的な二次元キラル金ナノ構造においても観察されている[1]。この先行研究では、卍型 金ナノ構造の CD スペクトルが基板に対する光の入射方向(前入射、後ろ入射)に依存 せず、相反性を示すことが明らかにされた。金ナノ構造が二次元的な構造であるにも関 わらず、三次元キラリティをもつことがわかる。三次元キラリティの発現は、ガラス基 板の存在によって卍構造の水平鏡面に関する対称性が破られること、つまり、3 つ目の 次元が定義されることに起因すると解釈されている。

我々は、卍型金ナノ構造が示す光学活性の相反性に着目し、研究を進めている。光学 活性の相反性を体系的に調べ、その発現機構の更なる理解に取り組んでいる。光と物質 の相互作用には、周囲の環境を含めた屈折率が強く関わる。そこで、ガラス基板とほぼ 等しい屈折率をもつ液体 (Index Matching Liquid: IML)を用いて、ナノ構造の両側 (表、裏)で同じ屈折率を持つ空間を擬似的に作り出し、CD スペクトル測定を行った。 また、金ナノ構造の金膜厚を変化させ、同様の実験を行った。

今回の若手の会では、光学活性や光と対称性に関する予備知識を紹介し、我々が進める研究の実験結果について議論する場としたい。

[1]M.Kuwata-Gonokami et al., Phys.Rev. Lett. 95, 227401 (2005)

第6回キラル物性若手の会 2017 年度 秋の学校 グループディスカッション

キラル磁性体 CrNb₃S₆における

磁気抵抗の試料サイズ依存性

西森祐太,戸川欣彦

大阪府立大院 工学研究科

キラルな結晶構造を有する磁性体では、Heisenberg 型交換相互作 用と Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用の競合を起源とする、キ ラリティを持った特異な磁気秩序が発現する。ゼロ磁場中ではスピ ンが片巻きにらせん配列したキラルらせん磁気秩序(CHM)が一様 に現れ、外部磁場の印加によりキラルソリトン格子(CSL)へと変 化する。その周期は無磁場状態を最小として磁場強度に応じ増大す る。CHM および CSL は結晶構造のキラリティに保護された巨視的 スピン位相秩序である。CSL を構成するソリトン鎖の間には強い相 関が働いており、試料の欠陥や膜厚変調等の擾乱に対して安定に存 在する。

本研究では、一軸性キラル磁性体 CrNb₃S₆において試料サイズが CSLの安定性にどのような影響を与えるかを調べるため、一つの試 料を切削しながら段階的に磁気抵抗測定を行った。CSLの周期変調 に伴い抵抗値の磁場依存性が特異なヒステリシスを示し、間接的に 磁気構造を検出することができる。発表では、試料幅を一定で厚さ を変えた場合、また、試料厚みを一定で幅を変えた場合の磁気抵抗 の変化について報告し、スピン位相秩序への影響を議論する。

キラル磁性体 CrNb₃S₆におけるスピン起電力の検出

大阪府大院工^A,広大キラル拠点^B 中山翔太^A,戸川欣彦^{A,B}

磁壁などの非一様な磁気構造が磁場などの外力によって駆動されるとスピン起電力を示 すことが理論的に提案された[1]。スピン起電力はスピン自由度に由来する起電力であり、 ファラデーの誘導起電力とは異なる起源を持つ。磁化のダイナミクスによるゼーマンエネ ルギーの変化が伝導電子系に作用することで発生する。単一の磁壁構造を含むパーマロイ 磁性細線などにおいて実験検証が進んでいるが、スピン起電力の信号強度は小さく留まっ ている [2,3]。

キラル磁性体 CrNb₃S₆では Heisenberg 型交換相互作用と Dzyaloshinskii - Moriya 相互作用 が競合し、キラルな磁気秩序が現れる。転移温度以下のゼロ磁場中では、Cr に局在する磁 気モーメントが c 軸方向にらせん状にねじれたキラルらせん磁気秩序が形成される。c 軸と 垂直に磁場を印加すると、磁場強度に応じて、らせん構造が周期的にほどけたキラルソリ トン格子 (CSL) に変化する [4]。臨界磁場以上では、磁気モーメントが磁場印加方向に揃 った強制強磁性状態 (FFM) となる。CSL は巨視的スケールにわたってねじれ (ソリトン) が連なった磁気構造であり、試料全体に一様に現れる。従って、CSL が集団運動を示すと、 巨大なスピン起電力が発生することが期待される。また、CSL のソリトンの密度は外部磁 場を用いて変えることができる。そのため、磁場強度に応じてスピン起電力の大きさが変 調できると考えられる[5]。

本研究では、CrNb₃S₆単結晶において、CSL ダイナミクスを発生させ、スピン起電力を 検出することを研究目的とする。数十マイクロメーターに微細化した CrNb₃S₆ 単結晶に交 流磁場を印加し、集団的な CSL ダイナミクスを誘起させる。FFT アナライザーを用いた周 波数スペクトル測定により、試料に設けた電圧端子間に発生する起電力を計測した。臨界 磁場以上で測定された起電力を基準として差分を取ることで 100 nV 程度の有意な起電力 が見出された。また、起電力の大きさが CSL のソリトン密度に応じて変化する様子が観測 された。

[1] S. E. Barnes and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. 98, 246601 (2007).

[2] S. A. Yang et al., Phys. Rev. Lett. 102, 067201 (2009).

[3] M. Hayashi et al., Phys. Rev. Lett. 108, 147202 (2012).

[4] Y. Togawa et al., Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012).

[5] J. Kishine et al., Phys. Rev. B 86, 214426 (2012).

キラル磁性体 / 強磁性体積層構造の輸送特性 大阪府大院工 青木瑠也, 戸川欣彦

本研究は,単軸性キラル磁性体 CrNb₃S₆において期待される離散的応答, 整流作用,スピンフィルターなどといった特異な輸送特性を調べ,キラル 磁性体の新奇で機能的な特性を見出すことを目指す.

キラル磁性体では強磁性交換相互作用とDzyaloshinskii-Moriya相互作用 が競合し、らせん状のキラル磁気秩序が発現する.このキラル磁気秩序は 電気輸送特性に顕在化し、離散的な磁気抵抗などの興味深い輸送特性を示 すことが近年明らかになってきた[1].

一方,キラルな物質では種々のキラル応答が期待される.例えば,電気 抵抗では磁場と電流の内積に比例する成分が現れる電気磁気キラル効果 (eMCh)効果が報告されている[2].磁場印加下では eMCh 効果に起因して 電気伝導に非相反的な応答が誘起され,整流効果が生じる. eMCh 効果は キラルな構造を持った非磁性体でしか報告されていなかったが,最近,B20 型キラル磁性体である MnSi において報告された[3].しかしながら,より 単純なキラル磁気構造を示す単軸性キラル磁性体では eMCh 効果の存在は 明らかにされていない.

また、キラルな分子構造を持った有機物において、Fe 探針を用いた伝導 性 AFM による伝導度特性が調べられ、伝導度が Fe 探針のスピン状態に依 存することが報告された[4]. これは上向きのスピンを持つ電子と下向き のスピンを持つ電子の電気伝導に差異が生じ、スピンフィルター効果が現 れているためと解釈されている.キラル磁性体においても強磁性体との接 合構造から同様の効果が検出されることが期待される.検出するには試料 をサブミクロンサイズに微細加工し、試料サイズをスピン拡散長以下に抑 え、かつ、検出可能な抵抗値を確保する必要がある.そこで我々はキラル 磁性体の微細単結晶に微小柱状構造の作製を行い、柱の上下部に電極を作 製し、上記の要請に応える素子の作製に取り組んでいる.

本発表では CrNb₃S₆における eMCh 効果の検出やスピンフィルター効果 を調べるためのキラル磁性体/強磁性体積層構造の作製について述べる.

[1] Y.Togawa, et al., Phys.Rev.B 92, 220412 (2015).

[2] G.L.J.A.Rikken, et al., Phys.Rev.Lett. 87,236602 (2001).

- [3] T.Yokouchi, et al., Nat.Commun.8,866 (2017).
- [4] V.Kiran, et al., Adv. Mater. 28 (2016).

キラルらせん軸を面外方向に配置した キラル磁性体 CrNb₃S₆の微細薄膜試料おける磁気共鳴測定

大阪府大院エ^A, グラスゴー大^B, 広大キラル拠点^C 島本雄介^A, Francisco Goncalves^{A, B, C}, 戸川欣彦^{A, B, C}

キラル磁性体 CrNb₃S₆ではキラルな結晶構造に起因して発現する Dzyaloshinskii -Moriya 相互作用(DMI)と Heisenberg 型交換相互作用が競合するため、スピン配列 が片巻きのらせん状にねじれたキラルソリトン格子(CSL)が形成される[1]。キラ ルらせん軸に垂直な方向に磁場を印加すると、CSL のねじれは非線形かつ周期的に ほどける。臨界磁場以上ではスピンが全て磁場方向に揃った強制強磁性(F-FM)状 態に転移する。CSL は巨視的なスケールに渡って位相コヒーレンスを示し、その磁 気構造をナノスケールで制御できる稀有なスピン系であり、そのスピンの集団運動 を調べることは興味深い[2,3]。

ベクトルネットワークアナライザーとコープレナーウェーブガイド(CPW)を用 いて CrNb₃S₆ 微細薄膜試料における磁気共鳴実験を行った。CPW のシグナル線に流 れる交流電流の周りに発生する交流磁場で、CPW 直上の試料に磁気共鳴を励起する。 試料面外にキラルらせん軸を配置し、磁気秩序を制御するための磁場を面内で交流 磁場に垂直(A)または平行(B)な方向に印加した。通常の強磁性体で磁気共鳴実 験を行うと、(A)の配置では磁気共鳴は観測されるが、(B)では磁気共鳴が観測で きないことが知られている。高周波信号の透過特性を測定し、磁気共鳴の磁場依存 性(強度・方向)を調べた。

F-FM 状態において、(A) では磁気共鳴が観測されたが(B) では観測できず、この特徴は通常の強磁性体と一致することが分かった。それに対し、CSL 状態では(A) と(B) における磁気共鳴の振る舞いは酷似する。

当日は、キラル磁性体 CrNb₃S₆における磁気共鳴測定から得られた知見をもとに、 CrNb₃S₆におけるスピンダイナミクスの起源を議論する。

[1] Y. Togawa et al., Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012).

[2] F. Goncalves et al., Phys. Rev. B 95, 104415 (2017).

[3] J. Kishine *et al*,: Phys. Rev. B **79**, 220405(R) (2009).

キラル磁性体 CrNb₃S₆ における

Dzyaloshinskii – Moriya 交換相互作用の制御

乾皓人, 戸川欣彦

大阪府立大学 工学域 電気電子系学類 電子物理工学課程

本研究はキラル磁性体 CrNb₃S₆の電子状態を変化させることにより反対称性交換相 互作用 [Dzyaloshinskii – Moriya(DM) 交換相互作用]を制御することを目的とする。

 $CrNb_3S_6$ 単結晶はキラルな結晶構造 (空間群 $P6_322$)を持ち、Heisenberg 対称性交換 相互作用に加えて反対称性交換相互作用を示す。それらが競合するため Cr の持つ局在 スピンがらせん状に配列する。 $CrNb_3S_6$ の結晶構造は Cr のインターカレーション量に 応じて変化する。キラル磁性の発現には空間群 $P6_322$ を保つことが重要である。

DM 交換相互作用は Moriya によってスピン軌道相互作用を含めた 2 次の摂動計算 から導出された[1-2]。この微視的描画から DM 交換相互作用の強さや方向が電子構造 に強く依存することが示唆される。

そこで本研究では、電界ドーピングの手法を用いて結晶構造を保ちながら CrNb₃S₆ 単結晶の電子構造を変化させ、DM 交換相互作用の強さや方向を変化させることを試み る。電界ドーピングは FET トランジスタにおいて絶縁層をイオン液体に置き換えるこ とで、試料表面により大きなキャリアを誘起できるようにした手法である。最近、タン タル酸カリウムにおいて、この手法を用いてキャリアを誘起することで超伝導現象が誘 起されることが報告された[3]。

 $CrNb_3S_6$ 単結晶を 500 nm 程度に微細加工した薄膜の試料表面にイオン液体を用い てキャリアを誘起し、磁気抵抗を測定した。 $CrNb_3S_6$ 単結晶では、らせんの巻数に対応 して磁気抵抗効果の離散化が生じることがわかっている[4]。この特性に着目すれば、 らせん周期は 2 つの相互作用の比で与えられるため、DM 交換相互作用の変化が間接 的に検出できる。また、キャリアの誘起を試料全体において効率的に行うため、 $CrNb_3S_6$ 単結晶をより薄膜化して (例えば 100 nm 以下) 同様の実験を進めている。

参考文献

- [1] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- [2] T. Moriya, Phys. Rev. 120, 91 (1960).
- [3] K. Ueno et al., J. Phys. Soc. Jpn. 83, 032001 (2014)
- [4] Y.Togawa, et al., Phys. Rev. B 92, 220412 (2015).

キラル磁気秩序の光渦応答

吉武 侑耶、戸川 欣彦

大阪府立大学 工学研究科 電子・数物系専攻 電子物理工学分野

光渦は光波断面中心に位相特異点を持つ渦状の光である。光渦は軌道角運動量を持ち、 物体に軌道角運動量を転送する。実際、光渦が物体にトルクを与えて回転させることが観 察された[1]。軌道角運動量の大きさは軌道角運動量量子数 *l* の値に依存する。一般に軌道 角運動量の転送には光学遷移選択則が伴うことが知られている。

磁性体の光学応答は円偏光などが持つ光の角運動量と電子系の角運動量がスピン軌道相 互作用を通じて影響し合うために生じる。軌道角運動量を有する光渦を磁性体に照射した 場合においてもスピン軌道相互作用を介した光学応答が期待できるが、その詳細は明らか になっていない。

キラルな結晶構造を持つ磁性体では、スピンが片巻きらせん状かつ周期的に配列したキ ラルな磁気構造が現れる。磁場印加によりキラルソリトン格子と呼ばれるキラル磁気秩序 が現れ、らせん周期は磁場強度に応じて可変である。例えば、CrNb₃S₆ 結晶のらせん周期 はゼロ磁場での 48nm から試料長まで連続的に大きくなる[2]。しかしながら、磁場以外を 用いてキラル磁気秩序のらせん周期を効率的に変調する方法は見出されていない。

本研究では、光渦をキラル磁性体に照射し、スピン軌道相互作用を介してキラル磁気秩 序の磁気構造を制御することを目的とする。光源には波長 660nm のレーザーを用い、光 渦の発生にはらせん位相板を用いる。らせん位相板はその厚みがらせん状に変化しており、 平面光が通過すると位相が変調し光渦が生じる。光渦の軌道角運動量量子数 *l* は位相板の 設計に応じて変わる。本実験では *l*=1 の光渦を照射する。微細加工した CrNb₃S₆ 結晶を 磁気相転移温度 130K 以下に冷却し、光渦照射下で磁気抵抗測定を行う。磁気抵抗の値は キラル磁気秩序の位相構造に相関している。この特性を用いて、光渦照射によるキラル磁 気秩序の位相変化を検出する。将来的に、光渦を用いたキラル磁気構造の新たな制御方法 を確立することを目指している。

L. Allen *et al.*, Phys. Rev. A., **45**, 8185 (1992).
 Y. Togawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **108**, 107202 (2012).

スピン電荷結合系におけるカイラルソリトン格子の数値的研究

東大工、奥村 駿、加藤 康之、求 幸年

近年、空間反転対称性のないカイラルな格子構造をもった磁性体が注目を集めている。こうした 系では、スピン軌道相互作用に起因して、Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用をはじめとした反 対称交換相互作用が働くことにより、螺旋磁性やスキルミオンといった特徴的な磁気構造や、それに 伴う異常ホール効果や電気磁気効果などの特異な物性が現れることが知られている。最近、このよう なカイラル磁性体のひとつとして、一軸性を有する磁性伝導体のCrNi₃S₆[1]やYb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉[2] が精力的に研究されている。これらはゼロ磁場では螺旋磁性を示し、螺旋軸に垂直な磁場を印加す ることによってその螺旋構造が部分的にほどけたカイラルソリトン格子と呼ばれる特徴的な磁性を示 すことが観測されている。こうしたカイラルソリトン格子の形成に対して、連続体近似や局在スピン模 型を用いた理論研究がなされているが、対象としているCrNi₃S₆やYb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉が金属的な伝 導性を示すことを考慮しているものは少ない。さらに最近では、カイラルソリトン格子の周期が特徴的 な lock-in を起こすといった、これまでの理論では理解が難しい現象も見出されている[2]。そこで 我々は遍歴電子をあらわに取り込んだスピン電荷結合系での解析を行っている。これまでに、局在 スピン間に DM 相互作用を有する一次元近藤格子模型に対する有限温度のモンテカルロ計算を行 い、電気伝導度とカイラルソリトン格子の周期に密接な関係があることを見出している[3]。

本研究では、同モデルの基底状態を明らかにする目的で、局在スピン配置を変分パラメタとする 変分計算を行った。まず、基底状態において、ゼロ磁場で実現される螺旋磁性の周期が DM 相互 作用、s-d 相互作用、電子密度によって変調されることを明らかにした[4]。また、螺旋軸に垂直な磁 場を印加した計算も行い、螺旋磁性がカイラルソリトン格子へ変化し、ソリトン間距離が磁場に対して 増大する様子を調べた。その結果、遍歴電子の電子状態を反映して、特定の磁場領域においてカ イラルソリトン格子の周期がステップ状に振る舞うことを見出した。これは、Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉におい て見られている lock-in 現象[2]を説明する結果と考えられる。さらに、これと同様のメカニズムによっ て、電子密度が小さいときには、ゼロ磁場においても自発的にカイラルソリトン格子が発現しうること を明らかにした[5]。

- [1] Y. Togawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 112001 (2016).
- [2] T. Matsumura *et al.*, arXiv:1709.08382.
- [3] S. Okumura, Y. Kato, and Y. Motome, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 063701 (2017).
- [4] S. Okumura, Y. Kato, and Y. Motome, arXiv:1707.00397.
- [5] S. Okumura, Y. Kato, and Y. Motome, in preparation.

5d¹電子系における四極子間 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用

東京大学大学院理学系研究科^A, 学習院大学理学部^B 細井將史^A, 溝口知成^B,檜原太一^A,松浦弘泰^A,小形正男^A Dept. of Physics, the University of Tokyo^A, Dept. of Physics, Gakusyuin University^B

Masashi Hosoi^A,Tomonari Mizoguchi^B,Taichi Hinokihara^A,Hiroyasu Matsuura^A,and Masao Ogata^A

強い電子相関と強いスピン軌道相互作用の協奏は、その豊かな物理現象により長らく注目を集めてきた。5d電子系、例えばイリジウム化合物は電子相関、スピン軌道相互作用がともに 0.5eV 程度であり、これら 2 つの相互作用の競合による物性を研究する上での格好の舞台となっている。 このように盛んに研究が行われているイリジウム化合物の多くは 5d⁵ の電子配置を取っており、JJ 結合の描像では Γ_7 軌道 (j=1/2) に 1 つホールが存在する。この場合、有限に残る多極子モーメン トはスピンに対応する双極子モーメントのみであり、多極子自由度の考察をする上で有用な系で はないといえる。一方で Ta⁴⁺, Os⁷⁺ をはじめとする 5d¹ 電子配置の場合、 Γ_8 軌道 (j=3/2) に 1 つ電子が入った状態が実現される。この時には八極子モーメントまでが有限に残り、これらの相 互作用がもたらす新たな量子相の発現が期待される。

Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用は、Fe₂O₃における弱強磁性に対する現象論的なアプロー チにより見出されたスピン間の反対称相互作用である。[1] その後、守谷が分子論的立場から D· ($S_1 \times S_2$)の形に表されることを示した。[2] DM 相互作用が有限に存在するためには、2 つの磁 性イオンの間の反転対称性が破れている必要があり、また大きさはおよそスピン軌道相互作用に 比例する。このような性質を満たす結晶として、CsCuCl₃や Ba₂CuGe₂O₇ では実際に DM 相互 作用によるらせん磁性秩序が観測されている。[3,4]

結晶の対称性が高い場合でも磁性イオン間の反転対称性が破れる場合がある。ペロブスカイト 型酸化物の結晶では、通常反転対称性は保持されているが、表面においては八面体頂点の酸素欠損 に由来した格子の歪みが起こり反転対称が破れる。そこで、本発表ではこのようにして反転対称 が破れた $5d^1$ 電子系の立方晶において発現する有効全角運動量 J_{eff} 間の反対称相互作用 $J_1 \times J_2$ についての考察を行う。また、 J_{eff} により構成される四極子モーメントにはたらく $Q_1 \times Q_2$ なる 相互作用についても紹介する予定である。この四極子自由度は電荷分布に対応しており、この間 での DM 相互作用の存在は電荷分布がらせん状に秩序する可能性を示している。こうした可能性 について、本理論研究に対応する実在の物質との比較を行いながら議論したい。

[1] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).

[2] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).

[3] K. Adachi, N. Achiwa, M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 545 (1980).

[4] A. Zheludev, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura, Phys. Rev. B 54, 15163 (1996).

一軸性カイラル磁性体の孤立ソリトン解析

東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 武田陸歩

ー軸性カイラル磁性体の一つである $CrNb_3S_6$ の磁気的性質を理論的に記述するための モデルとして一次元連続モデルである sine-Gordon model が用いられてきた。というのも この物質はスピン同士が ab 面内で強くカップルしているために大きい磁気モーメントを 持った一つのスピンが一次元的に並んでいると考えられるからである。しかしながらこの モデルは絶対零度のときのみにしか適用できない。最近になって三次元格子モデルを用い 平均場近似の範囲内で計算することにより有限温度での磁気的性質を記述することに成 功した [1]。さらに孤立ソリトン解析により表面バリアーや surface twisted state の存在も 確認された [2][3][4]。グループディスカッションではこれらのことを紹介しさらに現在取 り組んでいる Yb 系カイラル磁性体についても少し説明する。

 M. Shinozaki, S. Hoshino, Y. Masaki, J. Kishine, and Y. Kato, J. Phys. Soc. Jpn 85, 074710 (2016).

[2] M. Shinozaki, S. Hoshino, Y. Masaki, A. N. Bogdanov, A. O. Leonov, J. Kishine, and Y. Kato, arXiv:1705.07778 (2017).

[3]M. Shinozaki, Y. Masaki, R. Aoki, Y. Togawa, Y. Kato .

[4]Y. Masaki and Y. Kato.

キラル磁性体 Cr_{1/3}NbS₂のサブミリサイズ単結晶における 磁化過程のサイズ・形状効果

九工大工, JASRI^A, 東大総合文化^B, 岡山大異分野基礎研^C, 広大院理^D

大隈理央, 中村奈緒美, 田中将嗣, 美藤正樹, 鶴田一樹 A, 篠嵜美沙子 B,

加藤雄介 ^B, 高阪勇輔 ^C, 秋光純 ^C, 井上克也 ^D

Size effects on magnetization process in submillimeter-size

single crystal of chiral magnet $Cr_{1/3}NbS_2$

Kyushu Inst. of Tech, ^AJASRI, ^BGrad. Sch. of Arts and Sci., Univ. of Tokyo,

^CRIIS, Okayama Univ., ^DGrad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ.

M. Ohkuma, N. Nakamura, M. Tanaka, M. Mito, K. Tsuruta^A, M. Shinozaki^B,

Y. Kato^B, Y. Kousaka^C, J. Akimitsu^C, K. Inoue^D

キラル磁性体 Cr_{1/3}NbS₂は c 軸方向のジャロシンスキー・守谷ベクトルにより、一軸のカイラルらせん磁気 構造を示す。らせん軸に垂直に直流磁場を印加することで、カイラルソリトン格子(CSL)と呼ばれる磁気超格 子が安定化する。CSL の周期は印加磁場の大きさによって変化し、その変化は磁化や電気抵抗に反映される。 実際、戸川らによって、らせん軸長が 10 μm のマイクロサイズの単結晶で電気抵抗が離散的に変化すること が報告されている[1]。磁気測定については、1980 年代に宮台らによって行われたが、岸根らによる少数ソリ トン系において理論的に導出された離散的な磁化過程は観測されなかった[2,3]。しかし、2016 年、鶴田らに よって、らせん軸長が 120 μm の単結晶において、磁化が離散的に変化することが報告され、らせん軸長を短 くすることで磁化の離散的な変化がバルクハウゼン効果によるものではなく、CSL 形成に由来するものであ ることが報告された [4,5]。



今回、我々は、これまでに報告のないサブミリサイズの単結 晶において、サンプルのサイズと形状が CSL の形成に与える影 響を調べるために、同一単結晶から取り出したらせん軸長が 10 µm で、異なる断面積を持つ数種類のサンプルに対して磁気測 定を行った。図1は断面積が 0.060 mm²のサンプルの磁化過程 を示す。縦軸と横軸はそれぞれ飽和磁化と臨界磁場で規格化し てある。先行研究の結果よりも、減磁過程の磁化ジャンプが非 常に明瞭に観測された。また、平均場計算より求めたソリトン 数の磁場変化の結果と比較すると、増磁過程の低磁場域で有限 個数のソリトンが容易に放出されることを示唆する結果となっ た。その他のサンプルについては当日報告する。

[1] Y. Togawa et al., Phys. Rev. B 92, 220412 (2015).

- [2] T. Miyadai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 52, 1394 (1983).
- [3] J. Kishine et al., Phys. Rev. B 89, 014419 (2014).
- [4] K. Tsuruta et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 013707 (2016).
- [5] K. Tsuruta et al., J. Appl. Phys. 120, 143901 (2016).

カイラル磁性体 YbNi₃Al₉の結晶構造について

大阪府立大学 工学域 奥村 慧

僕はカイラル磁性体である YbNi₃Al₉ を研究しています。この物質はYb、Ni、 Al がそれぞれ3回らせん軸を持っており、とても複雑な構造をしています。発 表では、主に結晶構造について話したいと思っています。 ニトロニルニトロキシドと遷移金属による分子磁性体の作製および

自然分晶の発現

村上 正樹¹, Kseniya Maryunina^{1,2}, 西原 禎文^{1,2,3}, 井上 克也^{1,2} ¹広島代院理, ²CResCent (Chirality Research Center)

キラル磁性体は構造のキラリティーによって生じる対称性の破れによるキラルらせん 磁気構造やキラルソリトン格子[1]、磁気キラル二色性(MChD)[2]などの特異な性質の発現 が期待される。一般に有機ラジカルであるニトロニルニトロキシド(NIT)と M^{II}(hfac)₂をビ ルディングブロックとして用いて自己集合させ一次元鎖の分子磁性体が形成される。これ までに置換基へのキラル誘起を行うことで分子性キラル磁性体を作製してきたが、アキラ ルなビルディングブロックのみを用いて螺旋構造を形成することで自然分晶によるキラル 分子磁性体の作製にも成功ており、キラル磁性体の作製方法の多様性をもたらすことが示 唆された。しかし依然として自然分晶の発現機構は明らかでない。

本研究では置換フェニル基を導入したニトロニルニ トロキシドと M(hfac)₂を用いて、4 種類の一次元鎖錯体 [M^{II}(hfac)₂NITPh-4-R](M^{II}=Mn, Co, R=Et, OEt) (図 1)を 作製した。いずれも N-O 基が中心金属に対して cis 配位 をしていることが明らかとなった。[Mn(hfac)₂NITPh-4-Et]と[Co(hfac)₂NITPh-4-OEt]はそれぞれ C2/c、P1セン トロシンメトリックな空間群に属していた一方、 [Mn(hfac)₂NITPh-4-OEt] と [Co(hfac)₂NITPh-4-Et] は $P3_1$ または $P3_2$ のキラルな空間群に属しており、自然分晶



 \boxtimes 1 [M^{II}(hfac)₂NITPh-4-R](M^{II}=Mn, Co, R=Et, OEt)

によるキラル磁性体の作製に成功した。4 種類の錯体の X 線結晶構造解析、磁化率測定を 行い、物性を評価するとともに、これまでに報告されている *cis* 配位の一次元鎖錯体 [M^{II}(hfac)₂NITPh-4-R]のキラルおよびラセミ錯体の結晶構造を比較することで、ニトロキ シドの置換基の電子的、立体的特性、および中心金属の配位環境と自然分晶が起こるかどう かの関連を見出した。

Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, J. Kishine, J. Phys. Soc. Jpn. 2016, 85, 112001.
 G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Nature 1997, 390, 493-494.

レーザー加熱浮遊帯溶融(LDFZ)法を用いた 遷移金属珪化物 *T*Si(*T* = 遷移金属)の大型単結晶育成

広島大理 B4 岩﨑 賢

B20 型結晶構造は立方晶の Chiral な空間群 *P*2₁3 に属し、この結晶構造をとる遷移 金属珪化物のうち、Chiral 磁性体 MnSi や(Fe,Co)Si は磁気交換相互作用と Dzyaloshinsky-守谷 (DM) 相互作用の競合により Chiral らせん磁気構造を形成する。

Chiral 磁性体の磁気 Chirality は偏極中性子小角散乱法により決定されるが、大型の 単結晶を必要とする。しかし、古くから珪化物の単結晶育成に用いられてきたフラックス 法では、結晶の大型化が困難である。Czochralski (Cz) 法や Bridgman 法等の大型化に 汎用される方法でもそれぞれ、揮発損失の多さ、融体を保持する容器の腐食や容器由来の 汚染が生じるといった問題がある。

我々は半導体レーザーを熱光源とするレーザー加熱浮遊帯溶融(LDFZ)法単結晶育成 装置を用い、大型単結晶の育成を試みた。LDFZ 法は図1に示す通り、融体を保持する のは試料棒自身のみである為、容器由来の問題が生じない。また、溶融域が狭く、揮発に よる元素欠損を抑えた結晶の育成が可能である。

更に、原料多結晶体の作成にArアーク溶解法を導入する事で結晶育成を阻害する原料 由来不純物の削減に成功し、FeSi, CoSi, (Fe,Co)Si 大型単結晶の育成を達成した。

純良な大型単結晶の育成が難しい MnSi 等の珪化物 Chiral 磁性体を始めとし、様々な 珪化物への応用を目指している。



図1: レーザー加熱浮遊帯溶融(LDFZ: Laser-Diode heating Floating Zone)法概略図

キラルな Co(II)-ニトロキシド錯体における

軟磁性-硬磁性体へのスイッチング

小倉 光裕、西原 禎文、Kseniya Maryunina、井上 克也

分子磁性体は、分子設計の汎用性と特異な物理的性質を示す可能性があるため、新たな多 機能性物質として大いに期待されている。近年では、Co(hfac)₂と4-alkoxyphenyl (Ph-4-OR) 置換されたニトロニルニトロキシドラジカルを用いた鎖状重合体である分子磁性体が報告 され、この磁性体は domain-wall の動きがある温度で凍結し、それが最終的には異常に高い 残留磁場を伴った軟磁性体の挙動から硬磁性体の挙動に切り替わるような磁気的性質を示 している。^[1] また、磁性体にキラルな分子を導入することにより、キラルな分子の構造だけ でなくその結晶全体の構造をもコントロールできることが示された。この方法により、分子 磁性体に新たな磁気光学効果を引き起こすことが可能となった。^[2]

本研究では 4-alkoxyphenyl (Ph-4-OR)置換基に、OR = 2-methyl-butoxy を用いて、ラセミ 体とキラルのニトロキシドラジカルと Co(hfac)₂ との一次元鎖錯体をそれぞれ合成すること を目指している。今回ラセミ体を出発原料として用いた[Co(hfac)₂NNPh^{4-OBu2Me}]の 1 次元鎖 錯体の合成に成功した。得られた結晶の空間群は、ラセミ体を用いたにも関わらず P2₁2₁2₁ のキラルな空間群に属していた。ビルディングブロックとして用いたニトロキシドラジカ ルの空間群について調べると、得られた錯体と同じ P2₁2₁2₁のキラルな空間群に属していた。 得られた錯体の合成過程、結晶構造、磁気構造についてこれから詳しく調べていきたいと考 えている。



Fig. 1. Fragment of polymeric chain (**a**), projection of the crystal structure along *ab*-plane (**b**) and ZFC-FC magnetic susceptibility versus temperature dependences (**c**)

- Y. Numata, K. Inoue, N. Baranov, M. Kurmoo, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9902-9909;
 T. Ishida, Y. Okamura and I. Watanabe, *Inorg. Chem.*, **2009**, 45, 7012-7014;
 Y. Okamura, N Ishii, T. Nogami and T. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2010**, 83, No. 6, 716-725.
- [2] Kumagai, H; Inoue, K, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 11, 1601-1603; K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J. V. Yakhmi, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 22, 4242-4245.

キラル配位子を用いた有機無機二次元ペロブスカイト化合物の結晶構造と物性 広島大学理学部4年 土屋直人

マルチフェロイック化合物とは、強誘電性・強磁性・強弾性などの強的秩序 のうち 2 つ以上を有する化合物である。マルチフェロイック化合物には無機化 合物や有機無機二次元ペロブスカイト化合物などがある。無機化合物は TbMnO₃や BiFeO₃などが報告されている^{[1],[2]}。有機無機二次元ペロブスカイト 化合物とは、ハロゲンと遷移金属から構成される八面体が角を共有することに より二次元シートを構成し、シート間に有機アンモニウムカチオンが挟まれた 構造を有する層状化合物である。マルチフェロイック化合物ではこれまでに強 誘電性と強磁性を持つ化合物は見出されているが、強弾性と強磁性を持つ化合 物を見出した例はほとんどない。今回の研究では、シート間のアミンに応じて 物性を変化させることができる有機無機二次元ペロブスカイト化合物に注目し た。 有機アンモニウムカチオンとしてジアミンが挟まれた [H₃N-(CH₂)_n-NH₃][MCl₄](n=1,2,3…、M=Fe,Mn,Cu)を用いて、強弾性と強磁性 2 つの強的秩序の発現を目指している。有機アンモニウムカチオンとして R-ジ アミノプロパン、金属には銅を用いた。

T.Kimura, T.Goto, H.Shintani, T.Arima, Y.Tokura, *Nature.*, **2003**, 426, 55-48
 Kiselev, S. V, Ozerov, R. P, Zhadanov, G. S., *Soviet Physics.*, **1963**, 7, 742-744