新物質 $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) における結晶カイラリティの強度とドメイン構造の相関

大阪大学大学院基礎工学研究科 木村健太

Kenta KIMURA: Correlation between Crystal Chirality Strength and Domain Structure in New Chiral Materials $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)

Crystal chirality, a label defining the handedness of a system without improper symmetry, has long been an intensive subject in a variety of research fields such as chemistry, biology, and solid-state physics. Its great importance in solid-state physics lies in the potential unique functionalities of chiral materials such as optical activity, piezoelectricity, and recently discovered unconventional magnetism and associated magneto-transport and magnetoelectric phenomena. An important step toward further development of the chirality research would be a quantification of chirality and a clarification of its relationship to physical properties. Here, we report the discovery of two novel chiral materials, $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$), and the detailed characterization of their crystal and chiral domain structures. We identify that the chiral crystal structure of this system can be characterized by an antiferro-rotative distortion of structural units, indicating that the rotation angle is a good quantitative measure of the chirality strength. Interestingly, the rotation angle and thus the chirality strength can be tuned by changing A site cations. We observe striking differences in the occurrence frequency of chiral domains in the two materials: weakly chiral $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ mostly hosts a multidomain state, while strongly chiral $\text{Sr}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ predominantly shows monodomain state. On the basis of these results, we discuss the relationship between the chirality strength and the occurrence frequency of chiral domains in this system.

1. はじめに

われわれの右手と左手のように、ある物体とその鏡像が決して重なり合わない性質を「カイラリティ」(あるいはキラリティ)と呼び、そのような性質をもつ物体を「カイラルである」と言う(図1a)¹⁾⁻³⁾。対称性という言葉を使うと、鏡映対称性(厳密には、 n 回回転とその回転軸に垂直な面での鏡映操作から成る n 回回映軸)をもたないオブジェクトはカイラルである、と表現できる。自然界には、巨大な空気の渦巻きである台風や螺旋状に伸びるアサガオの蔓、さらには私達の身体を構成するアミノ酸といった生体分子など、カイラリティをもつものが至る所に存在する。その中で、本稿で取り上げるのは、原子配列が鏡映対称性を破ることで現れる「結晶構造のカイラリティ」である(図1b)。カイラルな結晶構造をもつ化合物(カイラル化合物と称する)は、原子のらせん配列の右巻きと左巻きがある水晶のように、無機・有機を問わず数多く存在する。また、すべての結晶構造は230種の空間群のいずれかに属することが知られているが、そのうち実に65種がカイラルな空間群である。

カイラリティが多彩な物質機能と結びつくことは、光学活性²⁾や圧電効果³⁾をはじめとして古くから知られて

図1 カイラリティの例。(Examples of chirality.) (a) 手のひら, (b) 原子のらせん配列。

きた。実用上重要なカイラル化合物もいくつか存在し、なかでも水晶やラングサイトなどは、その優れた圧電特性からさまざまなデバイスに用いられている。さらに最近では、カイラル結晶構造をもつ磁性体において、スキルミオン⁴⁾やカイラルソリトン格子⁵⁾と呼ばれる非自明なスピン配列や、それに由来して発現する異常な磁気伝導⁶⁾や電気磁気効果⁷⁾が発見されたことから、カイラル化合物は新規物性が発現する舞台として世界的な注目を集めるに至っている。

図2 Continuous chirality measures (CCM) 法⁹⁾によるカイラリティの定量化。(Quantification of chirality by CCM method.⁸⁾) 所定の手続きにより対象分子(左)の形状に最も近い非カイラル分子(右)を求め、両者の原子位置(r_i, r'_i)の差に基づいてカイラリティ強度を定義する。

このような背景の下、筆者は3年程前からカイラリティとそれが誘発する物質機能(カイラル物性と称する)に興味をもち、新奇なカイラル物性の開拓を目指した研究を進めてきた。先行研究の調査の中で気づいたことは、物性物理の分野においては、カイラリティは結晶構造の対称性を表す定性的な指標として用いられているに過ぎず、定量的な物理量としての取り扱いがほとんど行われていないという点であった。一方、有機化学の分野では、分子のカイラリティを定量的に評価するさまざまな方法が提案されており、⁸⁾その代表例が1995年にAvnirらによって提唱されたContinuous chirality measures^{9),10)}(以後、CCMと略する)と呼ばれる手法である。詳細は文献9)を参照していただくとして、この手法の要点だけを述べると、与えられたカイラル構造に最も近いアカイラル構造を求め、両構造を重ね合わせるのに必要な原子変位の2乗和(を分子サイズで規格化したもの)をカイラリティの尺度とする、というものである(図2)。このように定義された定量的カイラリティを用いて化学現象を理解する試みはすでに行われており、例えば、不斉反応における鏡像体過剰率(ee)が触媒の定量的カイラリティと強く相関することが複数のグループによって示されている。¹¹⁾⁻¹³⁾しかし、物性物理の分野では、水晶における旋光角と定量的カイラリティの相関を示した先行研究¹⁴⁾があるものの、定量的視点に基づいたカイラリティの研究はほとんど未開拓といってよい状況にある。こうした点から、筆者は、定量的カイラリティの概念を物性物理の分野に持ち込むことにより、新たな視点からの議論展開が可能となり、もってカイラリティ関連現象の理解が大きく向上すると着想した。本稿では、最近のわれわれの成果¹⁵⁾である、元素置換によるカイラリティチューニングが可能な新規カイラル化合物群の開拓と、この系におけるカイラリティ強度とカイラルドメイン構造の相関について紹介する。

2. 対象とするカイラル物質群

結晶構造のカイラリティを定量的な物理量として捉え、物性との相関を探るためには、そのカイラリティ強

図3 c 軸方向および a 軸方向から見た $A(\text{BO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ の結晶構造。(Crystal structure of $A(\text{BO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ viewed along the a and c axes.) (a)の点線は単位胞を表す。結晶構造は二重線で囲んだ正方形領域 α と β の交互配列と見なせる。作図には結晶構造描画ソフトVESTA¹⁶⁾を使用した。

度をチューニング可能な物質群が必要である。カイラリティは原子配列で決まる物理量であるから、そのチューニングには原子配列に直接作用する元素置換が有効である。そこで筆者が着目したのが、1996年に合成された $\text{Ba}(\text{VO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ というカイラル物質¹⁷⁾である(以下、BVCPOと略記する)。結晶構造は鏡映対称性をもたない正方晶カイラルな空間群 $P4_21_2$ に属しており、格子定数は $a = 9.560(2) \text{ \AA}$, $c = 7.160(2) \text{ \AA}$ である。図3に示すように結晶構造は大変複雑であり、4つの CuO_4 平面から成る Cu_4O_{12} クラスター、 VO_5 正方形ピラミッド、および PO_4 正四面体が頂点共有ネットワークを形成し、その隙間をBaイオンが埋めている。O原子については5つの結晶学的に非等価なサイトがあるが、詳しくは文献15)を参照していただきたい。ここで注目したいのは、この物質がカイラル化合物としては珍しく5種もの元素で構成されている点である。そのため、これらを別種の元素で置換できれば、元素置換によるカイラリティ強度のチューニングが可能な理想的な系になると期待できる。

3. $A(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)の発見と単結晶合成

以上の着想から、BVCPOに対する元素置換を試みた。固相反応法を用いた試行錯誤の結果、 $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ および $\text{Sr}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ の合成に成功した。(以後、それぞれBTCPOおよびSTCPOと略記する。)次に、これらのカイラル物性の詳細を明らかにするため、単結晶試料の合成に着手した。両物質は1000度強において分解溶解するため、分解温度以下での結晶合成が可能なフラック

図4 偏光顕微鏡で観察したカイラルドメイン構造。(Chiral domain structure observed by polarized microscopy.) (文献15) から引用.) (a, b) アナライザーなしで観察したBTCPOとSTCPO結晶の透過像。(c, d) モノクロカメラで観察した、BTCPO結晶およびSTCPO結晶の偏光顕微鏡像。アナライザー(A)とポラライザー(P)の配置も併せて示した。(e, f) カイラルドメインのスケッチ。赤(D)と青(L)の領域はそれぞれ右旋性、左旋性を表す。
編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

ス法を採用した。低融点、水溶性、原料と反応・固溶しない、といった観点からフラックス選択を推し進め、試行錯誤を繰り返した結果、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ が本物質の単結晶合成に適していることを見出した。図4aと図4bに得られた単結晶の一例を示す。結晶は青色透明であり、これは CuO_4 平面を有する銅の化合物でしばしば見られる色である。得られたBTCPOとSTCPOの単結晶の典型的なサイズは、それぞれ $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ 、 $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ 程度であった。また、単結晶X線回折による構造解析から、両物質がBVCPOと同じ結晶構造(空間群 $P4_212$)を有することを確認した。したがって、本研究により、カイラル結晶構造を有する一連の化合物群 $A(\text{BO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, B = \text{V}, \text{Ti}$)の開拓に成功した。BTCPOとSTCPOの格子定数はそれぞれ $a = 9.6028(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.1209(5) \text{ \AA}$ 、および $a = 9.5182(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.0087(5) \text{ \AA}$ であり、両者の差は約1%と小さい。結晶構造の詳細については5節で述べる。なお、文献17)に倣ってBVCPOの単結晶合成を試みたが、現在のところ十分なサイズの単結晶は得られていない。そのため、以下ではBTCPOとSTCPOの実験結果のみを示す。

4. カイラルドメイン構造の観察

透明な結晶中のカイラルドメイン構造の分布を可視化する最もスタンダードな方法は、偏光顕微鏡による観察である。この方法では、光源と試料の間に偏光子(ポラ

ライザー)を設置し、偏光した光をカイラル結晶に入射させる。このとき、カイラル結晶のもつ旋光性により、透過光の偏光面が右あるいは左に回転する。偏光面の回転方向(すなわち旋光性の符号)とカイラリティの符号には1対1対応があるから、偏光面の回転方向を試料と接眼レンズの間に設置した偏光子(アナライザー)を使って調べることにより、試料内のカイラルドメイン構造を可視化できる。なお、観測者の側から見て、透過光の偏光面を時計回りに回転させる結晶は右旋性、反時計回りに回転させる結晶は左旋性と定義される。²⁾また、本稿では、左旋性および右旋性結晶の結晶構造をそれぞれ、左手系、右手系と呼ぶことにする。

この手法により調べたBTCPO結晶のカイラルドメイン構造を図4a、図4cに示す。観察に用いた結晶は平板状であり、紙面垂直方向が c 軸方向である。図4aに示すように、アナライザーを挿入せずに観察すると結晶は完全に一樣である。一方、図4cに示すように、アナライザーとポラライザーを直交に配置し、アナライザーを時計回りにわずかに回転させると、結晶は顕著な明暗のコントラストを示す。また、このコントラストは、アナライザーを反対方向に回転させると逆転するが、試料を回転あるいはフリップしても変化しない。したがって、このコントラストは旋光性に由来するものである。以上から、このBTCPO結晶は左右のカイラリティが混在したマルチドメイン状態を有していると結論できる(図4e)。次に、STCPO結晶について同様の顕微鏡観察を行った結果を図4b、図4dに示す。興味深いことに、像の明暗はアナライザーの逆方向への回転により反転するものの、コントラスト自体は結晶全体で一樣である。つまり、このSTCPO結晶は、結晶全体にわたってカイラリティの揃ったモノドメイン状態を有している(図4f)。

上記のドメイン構造の形成様相の違いを定量化するために、BTCPOとSTCPOの単結晶を各々のバッチから50個ずつランダムに選別し、これらのカイラルドメイン構造について調査した。マルチドメイン構造をもつ結晶の数、左旋性および右旋性のモノドメイン構造をもつ結晶の数をまとめた棒グラフを図5に示す。このグラフから、BTCPOではほぼすべての試料がマルチドメイン構造を示すのに対して、STCPOではそのほとんどがモノドメイン構造を示すことがわかる。同構造であるにもかかわらず、このような劇的な違いが現れることは大変興味深い。もう1つ興味深いのは、ここで調べたSTCPOのバッチでは、右旋性結晶の数が左旋性結晶の数に比べて圧倒的に多いことである。このようなカイラリティの偏りはほかのバッチにおいても見られたが、どちらのカイラリティが優勢になるかはバッチごとに異なっていた。カイラリティの偏りの起源は現時点では不明であり、今後の課題の1つである。同様の現象はほかのカイラル物質

図5 マルチドメイン構造, 右旋性および左旋性のモノドメイン構造をもつBTCPO結晶とSTCPO結晶の数. (Bar chart showing the number of BTCPO and STCPO samples with a multidomain state and a mono domain state of levo (L) and dextro (D) rotation.) (文献15)から引用.)

においても報告されており,^{18),19)} それらとの関連も興味深い.

5. カイラリティの定量化

なぜ, BTCPOとSTCPOのカイラルドメイン構造の出現様相に違いが生じるのだろうか? A サイトを占めるSrとBaの化学的性質は類似しているため, 化学的な観点から満足な説明を与えるのは難しい. したがって, SrとBaのイオン半径の違い(8配位においてSrは1.26 Å, Baは1.42 Å)²⁰⁾が原子配列, ひいては, 結晶カイラリティに顕著な違いを生み出し, これによりカイラルドメイン構造の出現様相が変化すると考えるのが自然であろう. この仮説を検証するためには, カイラリティの定量化が必要不可欠である.

カイラリティを定量化するためには, 左右カイラル構造と最近接のアカイラル構造の原子配列の違いを見ればよい. そこで, 図6に, BTCPOの左手系構造(a)と右手系構造(c), およびそれらを平均化して得られた最近接アカイラル構造(b)を示す. 高対称な位置にあるBa, Ti, O(4)イオンはカイラル構造と無関係であるため, ここでは省いている. また, 煩雑さを避けるため, カイラル構造に関与する原子のうちCu, P, O(3)のみを示している. ここで, 結晶構造が正方形領域 α と β の交互配列と見なせることに注意する. 図6d~図6fに示した各構造の正方形領域 α における原子配列を比較すると, アカイラル構造の原子位置を基準として, 左手系構造では全原子が4回転を中心として反時計回りに回転し, 逆に右手系構造では全原子が時計方向に回転していることがわかる. さらに, 図6aと図6cの比較から, 正方形領域 α と β における原子の回転方向は互いに反対になっていることがわかる. 以上の原子配列の考察から, 本系のカイラル結晶構造は, 正方形領域 α と β 内の原子が逆向きに回転した「反強的回転秩序」によって特徴づけられること

図6 BTCPOの結晶構造の c 軸投影図. (Crystal structures of BTCPO viewed along the c -axis.) (文献15)から引用.) (a-c) 左旋性, 右旋性, および最近接アカイラルな結晶構造. 簡単のため, Cu, P, O(3)原子のみを示す. 灰色の点線は単位胞を表す. 結晶構造は, 黒の実線で区切られた正方形領域 α と β の交互配列と見なせる. 各正方形領域の中央には4回回転軸が走っている. (d-f) 正方形領域 α 内の原子配列. (e)の実線は鏡映面を, (d) (f)の点線は原子変位により破れた鏡映面を示している. (d)の $\phi_{\text{O}(3)}$ はO(3)原子の回転角を表す. 作図には結晶構造描画ソフトVESTA¹⁶⁾を使用した.

図7 原子の回転角(a)とContinuous Chirality Measures(b)により評価した定量的なカイラリティ強度. (Quantitative chirality strength evaluated by atomic rotation (a) and continuous chirality measures (b).) (文献15)から引用.) いずれの方法でも, カイラリティ強度はSTCPO>BVCPO>BTCPOの順となる.

がわかる. これは, 各原子の回転角 ϕ が, 本系のカイラリティを定量的に表すよい指標であることを意味している. 例として, O(3)の回転角 $\phi_{\text{O}(3)}$ の定義を図6dに示しておく.

以上を踏まえ, 単結晶X線構造解析から得たBTCPOとSTCPOの構造パラメータを用いて計算した原子回転角 ϕ を図7aに示す. すべての原子の回転角がSTCPOにおいて大きいことから, STCPOはBTCPOに比べて大きな結晶カイラリティを有することがわかる. また, BVCPOについても先行研究¹⁷⁾で得られている構造パラ

メータを用いて同様の計算を行ったところ、BVCPOはBTCPOよりも大きな回転角を有することがわかった。以上から、本研究で開拓した $A(BO)Cu_4(PO_4)_4$ は、 A サイトと B サイト両方の置換によってカイラリティ強度をチューニング可能な、きわめてユニークな系と言える。さらに、1章で述べたCCM法^{9),10)}を用いて、アカイラル構造の反転中心に対する定量的カイラリティを計算した結果を図7bに示す。全原子の連続的カイラリティ尺度は $STCPO > BVCPO > BTCPO$ となり、回転角を用いた場合とまったく同様の結論が得られる。これは、回転角によるカイラリティの定量化の妥当性を示している。

6. カイラリティ強度とドメイン構造の相関

以上の実験結果および議論から、カイラリティの大きな $STCPO$ 結晶はモノドメイン構造を有し、カイラリティの小さな $BTCPO$ 結晶はマルチドメイン構造を有するという傾向が示された。ではなぜ、カイラリティ強度がドメイン構造の形成様相と相関をもつのだろうか？ 以下において、カイラリティ強度とドメイン構造の形成様相を結び付ける2つのメカニズムを提案し、これらが共に実験結果を説明できることを見ていく。

①カイラルー非カイラル構造相転移

カイラリティ強度の小さな系では、左手系と右手系のカイラル状態間のエネルギーバリアが小さいため、高温では熱揺らぎによりカイラリティ秩序が破壊され、非カイラル相への構造相転移が生じる可能性がある。このような構造相転移が結晶化温度以下で生じると仮定すると、フラックス法により非カイラル構造相にて生成した単結晶は、その後の冷却過程においてカイラル構造相へと相転移することになる。その際、右手系と左手系はエネルギー的に縮退しているため、マルチドメイン構造の発生が予想できる。よって、このシナリオはカイラリティの小さい $BTCPO$ がマルチドメイン構造を示すという実験結果を説明できる。また、このようなカイラル構造相転移の存在は、実験的にも示唆されている。図8に、 $BTCPO$ 結晶を700度で加熱する前後におけるカイラルドメインの様子を示す。加熱により点線で囲った部分の旋光性の符号が逆転していることから、カイラルドメインの分布が変化することがわかる。これは、加熱により非カイラル構造相への相転移が生じ、その後の冷却過程でカイラル構造相に戻る際に加熱前とは異なるドメイン分布が現れたと考えれば説明がつく。したがって、加熱によるドメイン分布の変化は、カイラリティの小さな $BTCPO$ におけるカイラルー非カイラル構造相転移の存在を支持するものである。これと整合して、カイラリティの大きな $STCPO$ においては、1000度まで加熱しても構造相転移の存在を支持するドメイン分布の変化は観測されなかった。

図8 700度での加熱前(左)および加熱後(右)の $BTCPO$ 結晶の偏光顕微鏡観察像。(Transmission polarized light microscope images of a $BTCPO$ crystal before (left) and after (right) heating at 700°C.)

②ドメイン壁での歪エネルギー

左手系と右手系の原子配列の差異が少ないカイラリティ強度の小さな系では、カイラルドメイン壁における歪エネルギーが小さく、それゆえドメインが容易に形成されると予想される。一方、カイラリティ強度の大きな系では、ドメイン壁における歪エネルギーが大きいためドメインは形成され難く、モノドメイン状態が好まれると予想される。したがって、ドメイン壁での歪エネルギーから予想されるドメイン状態は、 $BTCPO$ と $STCPO$ におけるドメイン状態の観測結果と合致する。

以上から、われわれが提案した2つのメカニズム①と②は、どちらも実験結果を非常によく説明できることがわかる。現時点においては、どちらの(あるいは両方の)メカニズムが正しいか結論付けることはできないが、本研究は定量的なカイラリティ強度がドメイン構造の形成様相と強く相関することを示した初めての例と言える。メカニズムの詳細な解明には、高温でのX線回折や偏光顕微鏡観察といった測定が必要である。

7. カイラリティ強度の元素チューニングの起源

最後に、 A サイトの元素置換によりカイラリティ強度が変化する起源について、カチオンと酸素のボンド長の観点から議論する。 Sr は Ba よりもイオン半径が小さいため、 A サイトを Ba から Sr に置換すると、 $A-O$ ボンド長は短くならねばならない。一方で、ほかのカチオンと酸素のボンド長は、静電エネルギーの観点からは一定に保たれたほうがよい。これら両方の要請を同時に満足する最も自然な方法は、上で述べた反強的回転歪みの回転角を増大させること、すなわち、カイラリティ強度を増大させることである。したがって、 A サイト置換によるカイラリティ強度の変化の起源は、『 A サイトのイオン半径に適した値に $A-O$ ボンド長を変化させながらも、ほかのカチオンと酸素のボンド長を一定に保つためには、反強的回転歪みの回転角を変化させる必要があるから』、と説明できる。さらに、単結晶X線構造解析から求めたボンド長(表1)は、現実の物質中で両要請が満たされていることを明瞭に示しており、この解釈の妥当性を強く支持している。

表1 $ATCPO$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) のボンド長 (単位はÅ). (Bond lengths of $ATCPO$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) in units of Å.) $BTCPPO$ と $STCPO$ におけるボンド長は, $A\text{-O}(2)$ を除いて誤差の範囲で一定である.

	$A = \text{Ba}$	$A = \text{Sr}$
$A\text{-O}(1)$	2.884 (7)	2.871 (6)
$A\text{-O}(2)$	2.740 (7)	2.603 (6)
$\text{Cu-O}(1)$	1.945 (6), 1.954 (6)	1.938 (5), 1.966 (5)
$\text{Cu-O}(5)$	1.937 (7), 1.921 (7)	1.929 (6), 1.926 (6)
$\text{P-O}(1)$	1.557 (6)	1.553 (5)
$\text{P-O}(2)$	1.534 (7)	1.533 (6)
$\text{P-O}(3)$	1.532 (7)	1.519 (6)
$\text{P-O}(5)$	1.532 (7)	1.537 (6)
$\text{Ti-O}(3)$	1.958 (6)	1.960 (5)

もう1つ重要な点は, 本系の結晶構造が多面体の頂点共有ネットワークで構成されている点である (図3). 頂点共有ネットワークは辺共有や面共有ネットワークに比べて方向の自由度が高いため, 結晶構造の骨格を保ちながら個々の多面体の向きを変えることが比較的容易にできる. A サイト置換によって反強的回転歪みの回転角が変化すると, 正方形領域 α と β 内の原子を繋ぐ“のり”の役割を担う PO_4 四面体には大きな負荷がかかると予想される. しかし, PO_4 正四面体は最適な方向に自身を傾けることでその負荷をリリースできるため, 結晶構造を安定に保つことができる. したがって, 多面体の頂点共有ネットワークは, 元素置換によるカイラリティチューニングを可能とするための重要な要素と考えられる.

8. おわりに

本稿では, 新規カイラル化合物 $A(\text{BO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ が, 元素置換によるチューニング可能なカイラリティをもったユニークな系であることを明らかにし, さらに, 本系の定量的なカイラリティ強度がカイラルドメイン構造の出現様相と密接に関連していることを示した. この結果は, 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」という概念が, 物性物理においても重要な概念になり得ることを提起するものである.

本稿では, カイラリティに由来する性質としてカイラルドメインの形成様相を取り上げたが, その他のカイラル物性とカイラリティ強度との相関を明らかにすることも意義深い. 具体的な物性としては, 光学活性や非線形光学効果, 圧電効果などが挙げられる. また, 本系はスピン1/2をもつ Cu^{2+} を内包する磁性体であるため, カイラリティ強度と磁気的性質の相関を探る上でも適している. これらの点について, 現在, 鋭意研究を進めているところである. また, 本研究では, 定量的カイラリティの評価方法として, 反強的回転歪みにおける原子の回転角, およびCCM法を用いたが, これらの方法では別種の原子に対して個別のカイラリティ強度を割り当てざ

るを得ない. 異なる原子種をも包括し, 結晶全体のマクロなカイラリティを定量的に記述する方法が望まれる.

本研究は, 木村剛教授(阪大基礎工), 世良正一氏(阪大基礎工修士課程2年)との共同研究によるものです. また, 科学研究費補助金 (26610103, 24244058, 16K05449) の援助を受けて行われました.

文 献

- 1) G. H. Wagnière: *On Chirality and the Universal Asymmetry*, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- 2) S. F. Mason: *Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination*, Cambridge University Press, Cambridge (1982).
- 3) S. C. Abrahams: *Acta Crystallogr.* **A50**, 658 (1994).
- 4) S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii and P. Böni: *Science* **323**, 915 (2009).
- 5) 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).
- 6) A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz and P. Böni: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
- 7) S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata and Y. Tokura: *Science* **336**, 198-201 (2012).
- 8) 例えば, 総説として, M. Petitjean: *Entropy* **5**, 271 (2003).
- 9) H. Zabrodsky and D. Avnir: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 462 (1995).
- 10) A. Zayit, M. Pinsky, H. Elgavi, C. Dryzun and D. Avnir: *Chirality* **23**, 17 (2011).
- 11) D. Gao, S. Scheffzick and K. B. Lipkowitz: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9481 (1999).
- 12) S. Alvarez, P. Alemany and D. Avnir: *Chem. Soc. Rev.* **34**, 313 (2005).
- 13) G. A. E. Oxford, D. Dubbeldam, L. J. Broadbelt and R. Q. Snurr: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **334**, 89 (2011).
- 14) D. Yogeve-Einot and D. Avnir: *Tetrahedron: Asymmetry* **17**, 2723 (2006).
- 15) K. Kimura, M. Sera and T. Kimura: *Inorg. Chem.* **55**, 1002 (2016).
- 16) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 17) S. Meyer and Hk. Müller-Buschbaum: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1693 (1997).
- 18) M. Ishida, Y. Endoh, S. Mitsuda, Y. Ishikawa and M. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2975 (1985).
- 19) M. Tanaka, H. Takayoshi, M. Ishida and Y. Endoh: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2970 (1985).
- 20) R. D. Shannon: *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).

プロフィール

木村健太 Kenta KIMURA
 大阪大学大学院基礎工学研究科
 Graduate School of Engineering Science, Osaka University
 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan
 e-mail: kentakimura@mp.es.osaka-u.ac.jp
 最終学歴: 大阪大学大学院博士課程
 専門分野: 固体物性
 現在の研究テーマ: 特異な構造ユニットを有する物質の合成と物性解明
 趣味: スポーツ観戦. 最近では子供と遊ぶこと