

1. 氏名	谷口 耕治
2. 所属機関	東京工業大学理学院化学系
3. 研究題目	キラル分子インターカレーションによる空間反転対称性の破れた強磁性体の創製と機能開拓

4. 研究の目的:

本研究では、有機物と無機物のハイブリッド化により、空間反転対称性の破れた強磁性体を創出し、系の非反転対称性が誘起する機能物性を開拓することを目的とする。空間反転対称性が破れた強磁性体は、空間と時間の反転対称性が同時に破れた系であり、特異な電気磁気相関物性を発現する。本研究では、層状の無機強磁性体に対し、キラルな有機分子をインターカレート（挿入）することで（図1）、系への

人工的な空間反転対称性の破れの導入を実現し、電気磁気相関物性の発現の舞台となる非反転対称な強磁性体の新規開発を目指す。

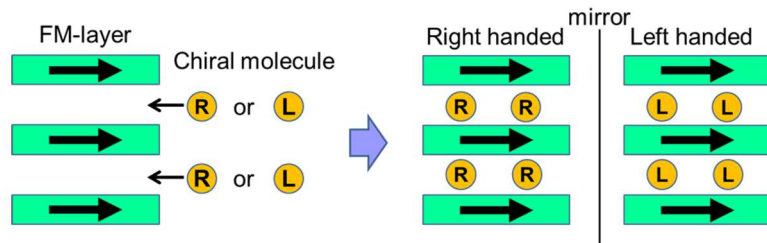


図1. キラル分子イオンのインターカレーションの概念図.

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください.):

本研究では、強磁性体へのキラル有機分子の導入を行うにあたり、2つのアプローチ方法をとった。一つ目は、ファンデルワールス型の層状強磁性体に電気化学的にキラル分子カチオンをインターカレートする方法である。電気化学セルの作用極に層状強磁性体、対極を白金電極、参照極に Ag/AgNO_3 を使い、定電流電解を行うことで、層状強磁性体へのイオン挿入を試みた。ただ、実際に実験を行ってみたところ、層状強磁性体の大気中での安定性の確保や、挿入イオンの選別などの部分で、当初想定していたよりも、実験を遂行する上での検討が必要であった。そこで、研究の途中から、まず典型的なファンデルワールス層状化合物に挿入可能な分子カチオンを探索する方針に切り替えた。具体的には、層状強磁性体をそのまま使おうとすると安定性の問題があった為、大気中で安定なファンデルワールス型の非磁性遷移金属カルコゲナイドを対象として、電気化学的インターカレーションが可能なキラル分子イオンの探索を行った。イオン挿入に関しては、X線回折実験により、ファンデルワールス層の積層方向の面間隔の変化を調べ、確認を行った。また、強磁性カンチレバーがセットされたコンダクタンス AFM を用いて介してキラリティスピン選択性 (CISS) を観測することで、キラル分子導入によりキラルな電子状態が形成されているかを確認した。

二つ目は、二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト (2D-OIHP) 化合物にキラル分子カチオンを組み込む方法である。我々のグループでは、これまでの研究で、非磁性の 2D-OIHP にキラル分子イオンを導入して、キラルな電子状態を形成できることを見出してきた。そこで、反動的軌道秩序により強磁性体となることが知られている 2D-OIHP 銅ハロゲン化合物に対し、キラル有機アンモニウムカチオンを組み込むことを試みた。この系に対しては、AC 磁化率測定に基づいた磁気相図を作成し、キラル分子カチオンの磁性に及ぼす影響を調べた。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

➤ ファンデルワールス型層状遷移金属化合物へのキラル分子イオンインターカレーション

複数のキラル分子カチオンを用いて、ファンデルワールス型層状遷移金属化合物への電気化学的インターカレーションを試み、実際にインターカレート可能な分子を見出した。イオンをインターカレートした化合物では、X線回折よりファンデルワールス層間が広がっていることが確認され、ラマン散乱で観測したフォノンピークのシフトや遷移金属のd電子状態からのXPSピークのシフトも観測された。また、電気化学的な還元により電子ドーピングがなされたことを反映し、電気伝導性が半導体から金属に変化していることが確認された。加えて、今回見出したキラル分子カチオンでは、ファンデルワールス層間の広がりが小さく抑えられることも見出されており、リチウムイオン電池電極のように、可逆的にキラル分子カチオンの挿入/引抜を繰り返すことが出来ることも見出された。さらに、キラル分子カチオンをインターカレートした遷移金属化合物に対し、強磁性体のCoCr製のカンチレバーを取り付けたAFMを用いて電気伝導性の観測を行ったところ、カンチレバーの磁化方向に依存した電流が流れることが観測された。これは、キラル分子カチオンのインターカレーションを介して、系全体にキラリティが付与されてCISSが発現していることを示唆している。これまでの研究を通して、ファンデルワールス型層状化合物にインターカレートが可能なキラル分子カチオンが見出された為、今回見出したキラル分子カチオンを強磁性の層状化合物に導入し、キラル磁性体としての物性を開拓していくことが今後の課題である。

➤ 2D-OIHP銅ハロゲン化物へのキラル分子イオン導入

Cu^{2+} のd電子の反強軌道秩序により強磁性体となることが知られている2D-OIHP銅ハロゲン化物に対し、キラル有機アンモニウムカチオンを組み込むことで、非反転対称な強磁性体を作製することに成功した。銅塩化物と銅臭化物($(R/S\text{-MPA})_2\text{CuX}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{MPA}^+ = \text{Methylphenethylammonium cation}$)を新規に開発し、交流磁化率測定を通して磁気相図を作製したところ、銅塩化物では低温で強磁性相(FM, SF相: SF相はFM相の磁化が 90° フロップした相)が現れるだけの単純な相図になったのに対し、銅臭化物では、低磁場領域で複数の磁気秩序相の現れる複雑な磁気相図が得られ、逐次相転移を示唆する結果が得られた(図2)。この結果は、2D-OIHP銅ハロゲン化物では、ハロゲン化物の原子番号を大きなものに変える($\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$)ことで、系のスピン軌道相互作用が増強され、強磁性交換相互作用とDM相互作用を競合した状況が実現されたことを意味している。

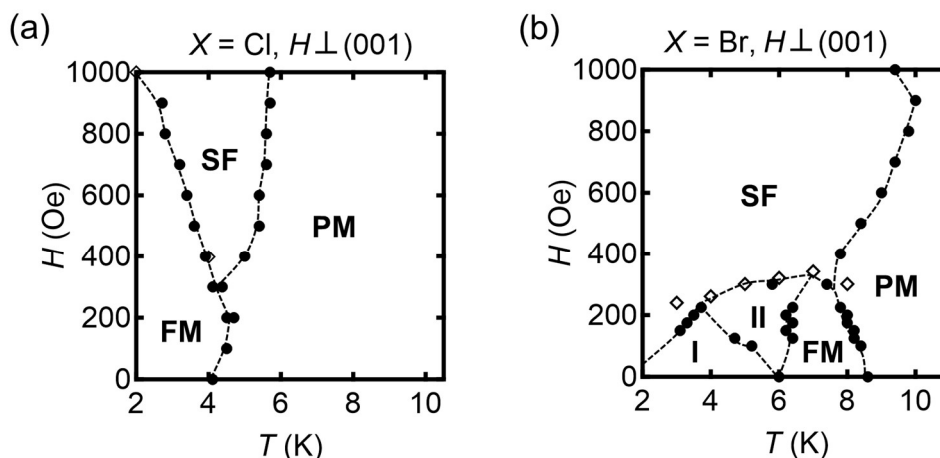


図 2. (a) $X = \text{Cl}$ の系の磁気相図. (b) $X = \text{Br}$ の系の磁気相図.

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

可逆的に層状化合物に出し入れすることの出来るキラル分子カチオンを見出したことより、可逆的に“キラリティ”をON-OFF制御することの出来る“キラルイオン電池電極”とでも呼ぶべき新規機能性物質を人工的に作ることに成功した。また、強磁性とDM相互作用を競合させる方法を見出したことより、磁気スキルミオンなどのトポロジカルスピン系を持つ物質の設計指針が示された。

7.2 社会的価値:

キラル分子の導入により系全体にキラリティを付与された系は、非磁性の系であってもスピン偏極電流を生成することが可能になる。本研究で可逆的にキラリティの制御が出来ることが示されたことは、イオンインターカレーション制御により、スピン偏極電流生成の制御が可能な物質が開発されたことを意味している。また、磁気スキルミオンなどは、トポロジーに保護された外部からの擾乱に強いスピン構造であり、新しい磁気メモリーなどへの利用に適していると考えられる。本研究で得られた上記の結果は、いずれも今後のスピントロニクス応用に先鞭をつけるものと位置付けられる。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

○ K. Taniguchi*, P.-J. Huang, H. Sagayama, R. Kiyonagi, K. Ohishi, S. Kitou, Y. Nakamura, H. Miyasaka, “Tuning of spin-orbit coupling in chiral molecule-incorporated two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite copper halides with ferromagnetic exchange interactions”
Physical Review Materials, 8, 024409 (1)-(10) (2024)

・「国際会議発表」

K. Taniguchi, P.-J. Huang, H. Sato, M. Matsubara, M. Shigefuji, T. Kobayashi, T. Sasagawa, H. Miyasaka, “Zero-bias photocurrent generation in chirality-introduced layered organic-inorganic hybrid perovskite lead iodides”, The 2nd Symposium on Materials Chemistry for New Properties and Functions, 2023

・「特許」

該当なし

・「受賞」

該当なし