

平成 26 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：若手個人

研究期間：平成 25 年 9 月～平成 26 年 8 月

研究課題名：外場による結晶カイラリティ制御に向けた実験的研究

ラボ長

所属：物質創成専攻・物性物理工学領域

氏名：木村 健太

研究成果（当初の研究目的と得られた結果を記載してください。図表を含め 2 ページ程度）：

本研究は、多彩な物質機能発現のカギと近年認識されている結晶カイラリティを制御する手法の開拓を究極の目標に掲げ、その実現に向けた研究を推進することが目的であった。本年度は、電場下および一軸圧下でカイラリティ判定可能な測定システムを構築し、これを用いて昨年度の研究により得られた候補物質 CsNO_3 と $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ 、および新たに合成した $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$ におけるカイラリティ制御の可能性を検証した。その結果、一軸圧印加により $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の結晶カイラリティが反転することを見出し、さらに、このカイラリティ反転が可逆的であることを示唆する結果を得た。今後、本研究の更なる展開として今年度採択された挑戦的萌芽研究において、この一軸圧によるカイラリティ反転の可逆性の実証を目指すとともに、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$ におけるカイラリティの電場制御の可能性を追究する。

以下、本研究により得られた結果の詳細について報告する。

(1) 一軸圧下および電場下でカイラリティ判定可能な測定システムの構築

旋光性観測からカイラリティに関する知見が得られる偏光顕微鏡を主なカイラリティ判定手法として採用し、これに組み込み可能な薄型の一軸圧印加セルを作成した。自作のホットステージと組み合わせることで、室温から 200℃までの温度域における一軸圧下でのカイラリティ判定を可能にした。

市販の顕微鏡用コールドステージに電流ポートを導入することにより、-200℃から+200℃までの温度域における電場印加下でのカイラリティ判定を可能とした。また、コールドステージに施した電氣的シールドにより顕微鏡観察と同時に誘電測定を行うことが可能となった。これにより、カイラリティ変化と誘電特性変化の相関をその場で知ることができる。

(2) 旋光性の定量評価システムの立ち上げ

(1)の偏光顕微鏡による旋光性測定は、簡便である一方、試料空間の狭さに起因する実験条件の制約や、旋光度の精度や定量性に欠けるといった問題点を抱えている。そこで、永井正也准教授にご助言を頂き、これらの問題点を克服できる He-Ne レーザーによる旋光性測定系を立ち上げた。今後は、旋光性の定量的評価による詳細なカイラリティ判定に加え、(1)の測定系では困難な条件下での測定に用いる予定である。

(3) $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ における結晶カイラリティの一軸圧による制御

我が国の研究グループにより、本系の結晶カイラリティが一軸圧印加により反転することが1970年代にすでに報告されていたが、この変化が可逆的なものかどうかは明らかにされていなかった。我々はまず、(1)で作成した測定系を用いて先行研究の再現実験を行い、実際に一軸圧印加により結晶カイラリティが反転することを旋光性測定から確認した。さらに、別方向の一軸圧印加により結晶カイラリティが再び反転し、始状態へと戻っている可能性を示唆する結果を得た。これは、本物質におけるカイラリティ反転が可逆的であることを示す重要な成果である。現状では、カイラリティ反転は結晶内で不均一に発生しており、これに起因する諸問題が旋光性の評価を困難なものにしている。今後は、一軸圧性の向上や温度条件の最適化を行うことで均一なカイラリティ反転を実現し、カイラリティの可逆的反転をより明瞭な形で実証するとともに、そのメカニズムの解明を目標とする。

(4) CsNO_3 および $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$ における結晶カイラリティの電場制御の試み

群論的考察から、結晶構造が極性を持つこれらのカイラル物質においては、電場による電気分極反転に伴い結晶カイラリティが反転する可能性が期待できる。そこでまず、昨年度に合成した CsNO_3 単結晶における電気分極の電場反転を検証したところ、我々の単結晶においては抗電場の大きさやリーク電流等の問題により電気分極が反転できないことが明らかとなった。そのため、新たな候補物質として 160 K において強誘電転移とカイラル転移が同時に発生する $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$ に着目し、その単結晶合成および強誘電特性の評価を行った。その結果、強誘電転移温度付近において比較的低い電場 ($\sim 200 \text{ kV/m}$) で電気分極の反転が可能であることを見出した。しかし、偏光顕微鏡による旋光性測定を行ったところ、本系の旋光度は非常に小さく、カイラリティ判定に利用できないことが明らかとなった。今後は、異常分散項を利用した単結晶 X 線構造解析による絶対構造の決定を行い、電場によるカイラリティ反転の検証を行う予定である。

キーワード：

カイラリティ，カイラル結晶，ドメイン制御，フェロイック

研究経費（H26 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
90,000 円	0 円	0 円	0 円	0 円	90,000 円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

木村 剛・大阪大学大学院基礎工学研究科

芦田昌明・大阪大学大学院基礎工学研究科

永井正也・大阪大学大学院基礎工学研究科

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

上田大貴・大阪大学大学院基礎工学研究科・木村研究室・修士 1 年

児玉武則・大阪大学大学院基礎工学研究科・木村研究室・修士 1 年

発表論文等（平成 27 年 3 月 31 日現在）

〔雑誌論文〕

〔著書〕

〔学会発表〕 計 3 件

(1) H. Ueda, K. Kimura, and T. 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, Prague, Czech Republic, Jul. 2014 (poster).

(2) K. Kimura, Y. Tanaka, and T. Kimura, “Exploring Materials with Controllable Crystal Chirality”, “Exploring Materials with Controllable Crystal Chirality”, Chirality 2014, Prague, Czech Republic, Jul. 2014 (poster).

(3) H. Ueda, K. Kimura, and T. 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, Hiroshima, Japan, Dec. 2014 (poster).

〔その他〕

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST 等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

(1) 科研費・挑戦的萌芽研究『結晶カイラリティの外場制御に関する研究』（代表, H26～H27 年度）

参考となるHP等