

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K03723

研究課題名(和文) 分子配列構造に内在するスピントロニクス機能の開拓

研究課題名(英文) Development of spintronic functions inherent in molecular orientations

研究代表者

中 惇 (Naka, Makoto)

東京電機大学・理工学部・准教授

研究者番号：60708527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクスの研究舞台として、軽元素からなる分子性導体を明確な理論的指針に基づき提示することを目的として研究を行った。具体的には分子性導体の特徴的な分子配列構造がもたらすエネルギーバンド変形が、原理的にスピン軌道結合を必要としないスピン流生成機能を創発し得ることを、物質に即したモデル解析と群論を用いて明らかにした。さらに、実験によるスピン流検出を念頭においた観測理論の提案および具体的な候補物質の選定を行った。また、この成果は分子性導体だけでなく無機化合物にも拡張可能であることを示し、現在交替磁性体(altermagnet)として注目されている第三の磁性体の研究のきっかけとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、スピン軌道結合強度を判断基準としてこれまでスピン流物性の積極的な研究対象とならなかった分子性導体を含む数多くの物質系を、この観点から再考察するきっかけを与えるものである。これは広範な物質系の研究分野において萌芽的な研究を誘発すると考えられ、学術的に大きな波及効果が期待できる。また、スピン軌道結合が小さい分子性導体は(無機物質とは逆に)スピン流輸送には原理的に適しているため、本研究提案に基づいてスピン流変換が実現可能になれば、無機スピントロニクスが持つ原理的な課題を克服し、生成したスピン流を長距離まで高効率に伝送可能な分子性スピントロニクスデバイスを創出する道が拓ける。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to present organic conductors composed of light elements as a platform for spintronics, based on theoretical guidelines. Specifically, we clarified that the energy band deformation caused by the characteristic molecular arrangement of organic conductors can inherently induce spin current generation without even the spin-orbit coupling. This was demonstrated using material-specific model analysis and group theory. Furthermore, we proposed a theory aimed at the experimental detection of spin currents and candidate materials for this purpose. We also showed that these findings can be extended not only to organic conductors but also to inorganic compounds. This has provided a starting point for the study on a third magnet, "altermagnet" currently gaining attention.

研究分野：固体電子論

キーワード：交替磁性 有機導体 スピン分裂 スピン流 異常ホール効果 磁気光学効果 ピエゾ磁気効果 遷移金属化合物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは、電子の持つ電荷に加えてスピンを電子デバイスの情報担体として利用する次世代エレクトロニクスの一分野である。1980年代の巨大磁気抵抗効果の発見に始まり、2000年代初頭における内因性スピンホール効果の理論的提案と観測を経て、磁場を用いた電流制御から、電流を伴わないスピン流を直接制御する新しいパラダイムへと入りつつある。スピン流の制御・生成を可能にしているのは、基本的には原子のスピン軌道結合であり、その強度は原子番号と共に増大する傾向があるため、重元素を含む無機金属・半導体が研究の中心となってきた。スピントロニクス研究の最重要課題の一つは、スピン流を効率よく生成し、遠距離まで輸送することである。しかしながらスピン軌道結合は、スピン流変換を効率化する反面、その輸送距離を著しく縮めるといった原理的な問題を孕む。このため本質的に異なるスピン流変換機構の確立が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでスピン流研究の舞台としてほとんど蚊帳の外に置かれていた分子性導体を対象とし、その特徴的な分子配列・配向を利用した新しいスピン流変換理論を構築することである。

3. 研究の方法

分子性導体の構造的特徴に内在する新しいスピン流変換の可能性を、群論的考察と現実の分子性物質に即したモデル解析により探る。具体的には、どのような分子配列、磁気秩序、外場条件においてスピン分裂やスピン流変換機能が生じるかを明らかにする。これに基づいて具体的な候補物質を絞り込み、スピン分裂やスピン流を実験で観測可能な方法を提案する。

4. 研究成果

(1) κ 型分子性導体の反強磁性相におけるスピン分裂

κ 型分子性導体の特徴的な分子配向と分子配列構造を取り入れたハバードモデルおよび強結合有効モデルを構築し、これらを平均場理論とスピン波理論を用いて解析することで、単純な反強磁性ネール状態においても電子やマグノンのエネルギーバンドにスピンの依存した非自明な分裂が生じることを見出した[1]。摂動展開を用いた理論解析により、スピン分裂の起源がスピンの方向に依存し、かつ分子配向を反映した異方的な電子遷移積分にあることを明らかにした。これは従来のスピン軌道結合とは異なり、電子相関と物質構造から創発する新しいタイプの"スピン軌道結合"とみなすことができる。

(2) κ 型分子性導体の反強磁性相におけるスピン流生成

(1)で見出したスピン分裂を伴う反強磁性相において、スピン流の外場応答を線形応答理論により解析した[1]。その結果、反強磁性絶縁体状態においては温度勾配を印加することで、マグノンによる純粹スピン流が生成されることを見出した。また、この相にキ

キャリアドーピングした反強磁性金属相では、電場によるスピンの生成が可能であることを明らかにした。これらのスピン流生成現象は、異なるスピンを持つ電子やマグノンが、異方的な遷移積分によって互いに逆方向に整流されることで生じる。また、スピン流生成を特徴づける伝導度テンソルは対称テンソルで表され、その結果特徴的な外場角度依存性を示す。これは反対称テンソルで表されるスピンホール効果やスピネルンスト効果とは本質的に異なる現象であることを示している。

(3) κ 型分子性導体の反強磁性相における異常ホール効果

κ 型分子性導体の分子配列を取り入れたハバードモデルに反対称スピン軌道結合を取り入れた有効モデルを構築し、基底状態と輸送特性を解析した[2]。その結果、キャリアドーピング下で安定化する反強磁性金属相において異常ホール効果が生じることを見出した。強ダイマー極限での解析から、ホール伝導度はキャント磁化がゼロでも有限となることを明らかにした。これは、本質的にコリニア反強磁性に由来する異常ホール効果であることを示唆している。また、ノンドーピングの反強磁性絶縁体相においては、同様にメカニズムにより磁気光学カー効果が生じることを見出した。

(4) ペロブスカイト型遷移金属化合物のスピン分裂とスピン流生成

ここまでの κ 型分子性導体の理論の拡張として、ペロブスカイト系のスピン輸送特性を調べた[3]。 GdFeO_3 型歪みによる電子遷移積分の変化を取り入れた多軌道ハバードモデルを解析した結果、C型反強磁性を伴う金属相において κ 系と同様のスピン分裂が生じ、電場印加によってスピン流が生じることを見出した。これは GdFeO_3 型歪みが「分子配向」として働くことに起因する。

(5) 励起子絶縁体におけるスピン分裂とスピン流生成

反強磁性以外の長距離秩序相におけるスピン流生成の可能性を探るために、コバルト酸化物に置いて議論されている励起子絶縁体相におけるスピン輸送特性を調べた[4]。この相はスピン三重項の励起子凝縮により時間反転対称性が破れを伴うことが明らかになっている。1/2-fillingの二軌道ハバードモデルから摂動展開によって得られる強結合モデルを拡張スピン波近似により解析することで、励起子絶縁体相の磁気励起にスピン分裂が存在することを明らかにした。さらに、この状態に温度勾配を印加することで、マグノンスピン流によるスピンゼーベック効果が生じることを見出した。

(6) κ 型分子性導体におけるスピン分裂の強相関効果

κ 型分子性導体のハバードモデルに反強磁性分子場を印加したモデルを厳密対角法と連分数展開法により解析し、1粒子励起スペクトルと光学伝導度を調べた[5]。1粒子励起スペクトルは平均場近似と定性的に同じスピン分裂が生じることを、光学伝導度の解析から反強磁性秩序はモットギャップをさらに広げる効果を持つことを明らかにした。

(7) ペロブスカイト型遷移金属化合物の異常ホール効果

ペロブスカイト系を対象として、コリニア反強磁性由来の異常ホール効果の発現可能性を探った。(4)で構築した GdFeO_3 型歪みによる遷移積分の変化を取り入れた多軌道ハバードモデルにスピン軌道結合を加えたモデルを解析した[6]。その結果、コリニアC型

(G 型) 反強磁性を伴う金属 (絶縁体) 相において、 GdFeO_3 歪みによる軌道間電子遷移・スピン軌道結合・反強磁性秩序の三者の協力効果によって有効磁場が生じ、異常ホール効果 (磁気光学カー効果) が発現することを見出した。さらに群論を用いた考察から、コリニア反強磁性体の異常ホール効果には時間反転対称性破れに加えて、鏡映面または映進面の破れが重要な働きをすることを明らかにした。

(8) κ 型分子性導体におけるピエゾ磁気効果

κ 型分子性導体の反強磁性状態ではスピン分裂バンド構造の対称性から、特定の応力印加に対して強磁性磁化が生じるピエゾ磁気効果の発現が期待できる。これを念頭に置き、 κ 型分子性導体における応力印加効果を調べた。Quantum ESPRESSO を用いて応力下での構造最適化および電子状態計算を行い、得られたブロッホ状態から最局在ワニエ関数を求めることで、応力下における強束縛有効モデルを導出した。その結果、応力下の有効モデルに含まれる電子遷移積分が、単位胞に含まれる二種類のダイマーの周りで非等価になることを見出した。これは反強磁性秩序下でピエゾ磁気効果に寄与すると考えられる。

<引用文献>

- [1] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, H. Seo, Spin current generation in organic antiferromagnets, *Nature Communications* **10**, 4305 (2019). [\[Editor's Highlights\]](#)
- [2] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, H. Seo, Anomalous Hall effect in -type organic antiferromagnets, *Physical Review B* **102**, 075112 (2020).
- [3] M. Naka, Y. Motome, H. Seo, Perovskite as a spin current generator, *Physical Review B* **103** (12), 125114 (2021).
- [4] J. Nasu, M. Naka, Spin Seebeck effect in nonmagnetic excitonic insulators, *Physical Review B* **103**, L121104 (2021)
- [5] H. Seo, M. Naka, Antiferromagnetic State in κ -type Molecular Conductors: Spin Splitting and Mott Gap, *Journal of the Physical Society of Japan* **90**, 064713 (2022).
- [6] M. Naka, Y. Motome, H. Seo, Anomalous Hall effect in antiferromagnetic perovskites, *Physical Review B* **106**, 195149 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Matsuura Masato, Sasaki Takahiko, Naka Makoto, Muller Jens, Stockert Oliver, Piovano Andrea, Yoneyama Naoki, Lang Michael	4. 巻 4
2. 論文標題 Phonon renormalization effects accompanying the 6 K anomaly in the quantum spin liquid candidate -(BEDT-TTF)2Cu2(CN)3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 L042047-1,6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.4.L042047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Naka Makoto, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 106
2. 論文標題 Anomalous Hall effect in antiferromagnetic perovskites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195149-1,11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.195149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seo Hitoshi, Naka Makoto	4. 巻 90
2. 論文標題 Antiferromagnetic State in d -type Molecular Conductors: Spin Splitting and Mott Gap	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064713 ~ 064713
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.064713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nasu Joji, Naka Makoto	4. 巻 103
2. 論文標題 Spin Seebeck effect in nonmagnetic excitonic insulators	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L121104, 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.L121104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naka Makoto, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Perovskite as a spin current generator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125114, 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.125114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsufuji Takuro, Miyake Masayuki, Naka Makoto, Mochizuki Masahito, Kogo Sota, Kajita Tomomasa, Shimizu Yasuhiro, Itoh Masayuki, Hasegawa Takatoshi, Shimose Shunsuke, Noguchi Shunta, Saiki Takuo, Sato Takuro, Kagawa Fumitaka	4. 巻 3
2. 論文標題 Orbital and magnetic ordering and domain-wall conduction in ferrimagnet La ₅ Mo ₄ O ₁₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 013105, 1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.013105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naka Makoto, Hayami Satoru, Kusunose Hiroaki, Yanagi Yuki, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 102
2. 論文標題 Anomalous Hall effect in d -type organic antiferromagnets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 075112, 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.075112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nasu Joji, Naka Makoto, Ishihara Sumio	4. 巻 102
2. 論文標題 Strong enhancement of magnetic susceptibility induced by spin-nematic fluctuations in an excitonic insulating system with spin-orbit coupling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045143, 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.045143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中惇	4. 巻 75
2. 論文標題 有機磁性体でスピン流をつくる	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 416-421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naka Makoto, Hayami Satoru, Kusunose Hiroaki, Yanagi Yuki, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Spin current generation in organic antiferromagnets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4305-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-12229-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hayami Satoru, Yanagi Yuki, Naka Makoto, Seo Hitoshi, Motome Yukitoshi, Kusunose Hiroaki	4. 巻 30
2. 論文標題 Multipole Description of Emergent Spin?Orbit Interaction in Organic Antiferromagnet κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011149-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.30.011149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中惇	4. 巻 558
2. 論文標題 有機分子がつくるスピン流	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 現代化学	6. 最初と最後の頁 42-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中惇	4. 巻 29
2. 論文標題 有機化合物を用いたスピン流生成理論	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 10-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Makoto Naka
2. 発表標題 Spin current generation in organic antiferromagnets
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 有機反強磁性体のスピン・電荷輸送
3. 学会等名 オンラインCMTセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 角田峻太郎、中惇、妹尾仁嗣
2. 発表標題 系有機導体における反強磁性誘起FFLO超伝導
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三澤 貴宏、中惇
2. 発表標題 有機反強磁性体における強相関トポジカル絶縁体
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中惇、求幸年、妹尾仁嗣
2. 発表標題 ペロブスカイト反強磁性体における異常ホール効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 有機反強磁性体のスピン・電荷輸送
3. 学会等名 物性研究所短期研究会「分子性固体研究の広がり：新物質と新現象」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 有機・無機反強磁性体におけるスピン流生成
3. 学会等名 駒場物性セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 那須謙治, 中惇
2. 発表標題 励起子絶縁体におけるスピンゼーバック効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年春季大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 中惇, 求幸年, 妹尾仁嗣
2. 発表標題 スピン流生成源としてのペロブスカイト酸化物
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 妹尾仁嗣, 中惇
2. 発表標題 型分子性導体における反強磁性スピン分裂と強相関効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 有機反強磁性体におけるスピン流生成,
3. 学会等名 第十二回凝縮系理論勉強会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 分子性導体における異常ホール効果
3. 学会等名 第9回凝縮系理論の最前線 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 2.M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo
2. 発表標題 Organic antiferromagnet as a spin current generator
3. 学会等名 FCES19 - International Conference on Frontiers of Correlated Electron Sciences (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 1.M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo
2. 発表標題 Organic antiferromagnet as a spin current generator
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 妹尾仁嗣, 中惇
2. 発表標題 型分子性導体におけるスピン分裂の数値的検証
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中惇, 速水賢, 楠瀬博明, 柳有起, 求幸年, 妹尾仁嗣
2. 発表標題 型分子性導体における異常ホール効果
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中惇, 求幸年, 妹尾仁嗣
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物におけるスピン分裂とスピン流生成
3. 学会等名 日本物理学会2020年春季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

有機物質における量子スピン液体の機構解明に光 https://www.dendai.ac.jp/news/20221228-01.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	妹尾 仁嗣 (Seo Hitoshi) (30415054)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------