

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20903

研究課題名(和文)キラル有機結晶における静的-動的キラリティ変換を用いたスピンの生成の開拓

研究課題名(英文) spin-current generation based on static-dynamic chirality conversion in chiral organic crystals

研究代表者

廣部 大地 (Hirobe, Daichi)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・助教

研究者番号：70823235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：キラル分子は高効率な電子スピンフィルタとして機能し、これはキラル誘起スピン選択性として知られる。軽元素のみからなる分子でもスピン偏極率が典型的な強磁性体のそれに迫り、キラル誘起スピン選択性はスピントロニクスへ積極的に展開される。しかし、高スピン偏極の機構は模索段階にある。本研究では、時間反転対称性の破れに基づくキラル誘起スピン選択性の作業仮説を、キラルな有機結晶で検証した。その結果、結晶端に生じる反平行スピン対とスピン軌道相互作用の実効的増大というキラル誘起スピン選択性の特徴を見出すことに成功した。本研究がキラル誘起スピン選択性の機構解明に資すると期待する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のスピントロニクスでは、電気的スピン流生成のために、第一に強磁性金属のスピン交換結合、第二に貴金属や異種接合界面における強いスピン軌道相互作用が活用された。これらの物質観では、非磁性かつスピン軌道相互作用の小さな軽元素は、一見するとスピン流生成に不適である。それゆえ、キラルな有機結晶での静的-動的キラリティ変換に関する本研究は、従来の概念体系にないスピントロニクス効果の存在を支持するものである。また、電子系を基軸とする本アプローチは、固体物性と分子科学を架橋する点で有為であり、双方のスピントロニクス関連分野に新たな物質設計指針を提供することも期待できる。

研究成果の概要(英文)：Chiral molecules can exhibit spin-selective charge emission, known as chiral-induced spin selectivity. Despite the constituent light elements of the molecules, the spin polarization can approach that of typical ferromagnets. However, the mechanism of the spin selectivity is elusive. A hypothesis on the mechanism has been proposed that time-reversal symmetry breaking is essential. In this study, we tested the working hypothesis by investigating charge-to-spin conversion in a chiral organic crystal. We found a pair of oppositely polarized spins and effective enhancement of spin-orbit interaction, both of which are consistent with the working hypothesis based on time-reversal symmetry breaking. We anticipate that our results will give clues to the mechanism of chirality-induced spin selectivity.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピン流 キラリティ

### 1. 研究開始当初の背景

キラリティは当初、「自身の鏡像体と重ならない形態」と定義され、空間反転( $P$ )という時間的に不変な静的な性質のみ強調された。しかし、1980年代、動的な性質まで包含するようキラリティの再定義が時間反転( $T$ )にもとづき与えられた。これによれば、キラリティとは「 $P$ を破る一方で、 $RT$ を保存する形態( $R$ : 適当な純粋回転)」である。この定義の勘所は、回転運動と並進運動の組み合わせでもキラリティを構成可能という点であり、たとえば自転軸にそって直進するコマはキラルである。時間反転を含めてはじめて現れるキラリティを「動的なキラリティ」と呼ぶならば、スピン偏極と電子流との方向が共線的なスピン流(以下、縦スピン流と呼ぶ)はまさに動的なキラリティの好例である。興味深いことに、キラル分子を用いた磁気抵抗測定において、鏡像体の入れ替えで符号反転するような磁気抵抗が複数の研究グループから報告されている。この結果はキラル分子による電流-スピン流変換を支持する。ここにキラルな原子配列という“静的な”キラリティから、縦スピン流という“動的な”キラリティを生成する質的に新しい交差物性が垣間見える。

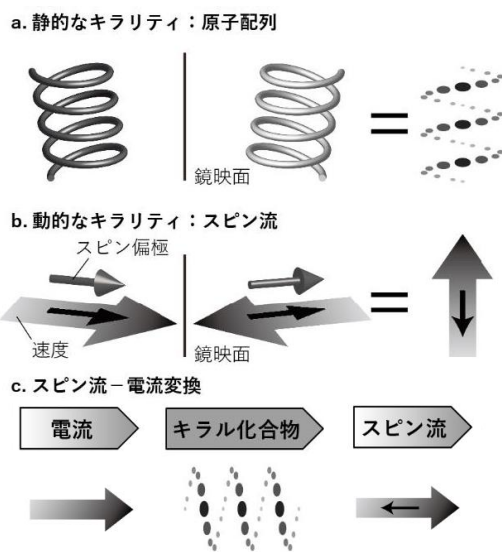


図1: (a) 原子配列が示す静的なキラリティ。(b) 縦スピン流が示す動的キラリティ。(c) 本研究が対象とするキラリティを介したスピン流-電流変換の概念図。

### 2. 研究の目的

化学と物理の横断領域において、化学的知見を固体物性へ導入し、静的-動的キラリティ変換に立脚したスピントロニクス効果を展開する。従来のスピントロニクスでは、スピン流生成に磁石や貴金属を利用するのが常識であった。軽元素からならキラリティを用いた本研究は、磁石や貴金属に次ぐ第三のスピン流生成機構を実証するのみならず、漏れ磁場フリーかつ安価な素子というスピントロニクスの希求に資する。

### 3. 研究の方法

2種の分子からなる結晶中の酸化を用いて一方の分子に伝導性を付与するとともに、カチオンとアニオンとの組み合わせでキラルな分子配列を実現する。これにより、キラリティと伝導性とを両立する。そのようなラジカル・カチオン塩の代表例が  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>·Cu(NCS)<sub>2</sub> であり、本研究ではこれを用いた。

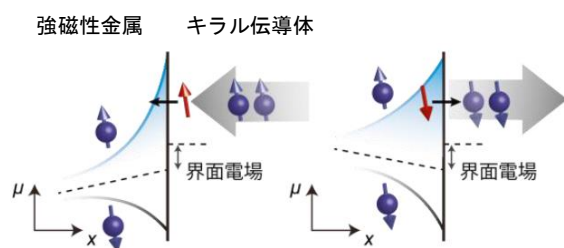


図2: キラリティ誘起電流-スピン流変換の検出原理。強磁性体/キラル伝導体の接合界面での単極性スピン蓄積による周波数下方変換に注目し、交流電流を入力とした直流電圧測定でスピン依存界面抵抗を検出する。

直流電圧として観測できるはずである。本研究では実際にそのような直流電圧を検出し、その磁場・電流依存性や磁場方位依存性を調べることで、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>·Cu(NCS)<sub>2</sub> におけるキラリティ誘起電流-スピン流変換の検証を行った。

### 4. 研究成果

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>·Cu(NCS)<sub>2</sub> は典型的な擬二次元ラジカル・カチオン塩であり、超伝導転移を約 10 K で示す。 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>·Cu(NCS)<sub>2</sub> はエナンチオモルフィックな空間群  $P2_1$  に属するもの

スピン流の検出手法として、強磁性金属(ニッケル) /キラル伝導体の接合界面におけるスピン依存界面抵抗の検出を利用した。先行研究の磁気抵抗測定から、電流印加でキラル伝導体の内部にスピン流が生成され、最表面にはスピン蓄積が生じると期待できる。したがって、先に述べた異種接合界面の近傍に限っていえば、いわば隣接する2種類の強磁性体と捉えることができ、擬似的なスピバルブ構造をなす。また、先行研究の磁気抵抗測定から、最表面に生じるスピン蓄積の極性は電流の向きに依存せず、キラリティのみで定まることが支持される。ゆえに、キラリティに由来する界面磁気抵抗は、交流電流印加時の

の、そのキラリティに由来する輸送測定はほとんど調べられていない。その一要因として、カチオンとアニオンとがともにキララル分子ではないため、バルク結晶には二種類のキララル・ドメインが混在することで、キラリティに由来するシグナルが結晶全体では打ち消し合ってしまうことが考えられる。

本研究では薄膜結晶を電気化学的に育成することで、二次元伝導面で数百マイクロメートル、厚みが数百ナノメートルのデバイスを作製した。このデバイスに円二色性信号の空間マッピングを適用することで、作製デバイスが空間的に一様な信号強度を示すことを見出した。これは鏡像体過剰率が空間的に一様であることを意味しており、キラリティに由来する伝導現象の観測を期待できる。

直流電圧の外部磁場依存性を図3に示す。ここで、外部磁場、入力電流、測定電圧はすべて  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>-Cu(NCS)<sub>2</sub> の 2<sub>1</sub> 螺旋軸方向と平行であり、キラリティに特有の選択則が期待される。また、測定温度は 7.4 K であり、超伝導転移点近傍に位置する。交流電流を印加した場合にのみ直流電圧が生じ、その強度は交流電流について単調に増加する。重要なことに、直流電圧の極性は磁場反転で入れ替わり、その磁場依存性は強磁性電極(ニッケル)の磁化曲線とちょうど対応する。この結果は、直流電圧シグナルが強磁性電極のスピンの偏極方向に依存することを示しており、キラリティ誘起電流-スピン流変換による界面スピン蓄積を支持するものである。

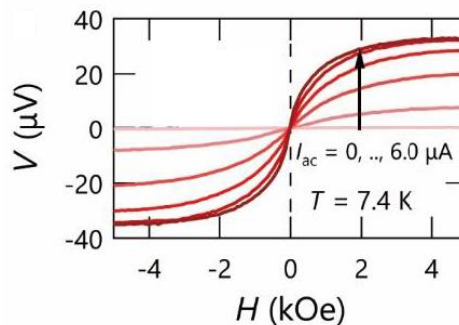


図3: 直流電圧の外部磁場依存性。外部磁場、入力電流、測定電圧はすべて  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>-Cu(NCS)<sub>2</sub> の 2<sub>1</sub> 螺旋軸方向と平行に設定した。

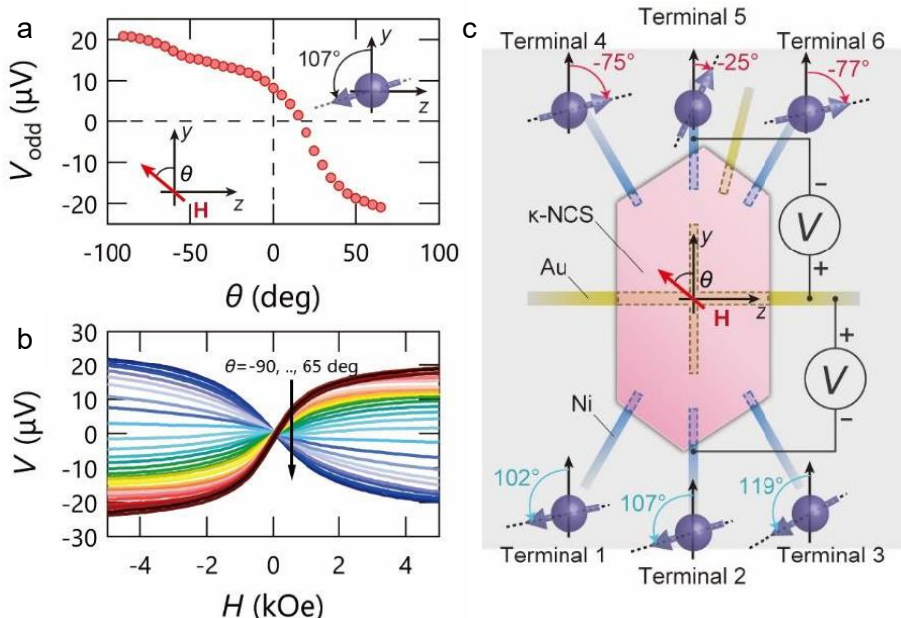


図4: 直流電圧の磁場方位依存性(a, b)と磁場依存性を用いた界面スピン蓄積の空間マッピング(c)。

次に 2<sub>1</sub> 螺旋軸方向と外部磁場とが二次元伝導面内でなす角度を  $\theta$  とし、直流電圧の  $\theta$  依存性を調べることで磁場方位依存性を得た(図4a, b)。直流電圧の消失する角度  $\theta_0$ 、および  $\theta_0$  前後における直流電圧の極性から、界面スピン蓄積の方位を決定した。非キララルな極性物質の選択則のみが働く場合は  $\theta_0 = 0^\circ$  のはずだが、実験的には  $\theta_0 = 17^\circ$  であり、有意な差異といえる。この結果は、キラリティ誘起電流-スピン流変換により縦スピン流が生成され、入力電流方向と平行なスピン蓄積が生じることと整合する。

この予想を確かめるべく、単一の試料に複数の電極端子を取り付け、結晶全体にわたるスピン蓄積方位の空間マッピングを行った。図4cは結晶端におけるスピン蓄積方位のマッピングであり、すべての測定端子で  $\theta_0$  が  $0^\circ$  から有意にずれることを示している。重要なことに、螺旋軸方向に沿って結晶の“上端”なのか“下端”なのかに応じて、スピン蓄積の極性が反転する。キララル分子を用いた磁気抵抗測定等を網羅的に説明する仮説として、「電流印加時にはキララル分子の両端に互いに反平行のスピン偏極ペアが出現する」という提案が先行研究でなされていたが、この仮説と整合する結果が空間スケールの全く異なる有機結晶でも得られたことは興味深い。

キララル分子に端を発する、キラリティ誘起電流-スピン流変換は、そのスピン偏極率の高さから、キララル分離の新手法や水分解反応の高効率化など幅広い分野に応用されつつある。一方、その物理機構は構築段階であり、本研究成果がこの機構解明に資することを期待する。また、当初予期していなかった点として、静的-動的キラリティ変換によるスピン流生成が超伝導転移点近傍でも見出されたことが挙げられる。超伝導体を基軸としたスピントロニクス-超伝導スピン

トロニクスーの基礎研究にも本研究は資すると期待する。具体的には、非平衡スピン蓄積と印加電流の相対角を電流方向の関数として求め、ポーラーやキラルといった対称性にもとづき超伝導体を分類するーという新しい方法論を期待できる。この汎用的な分類は、他の反転対称性の破れた超伝導体にも原理的に適用可能であり、点群にもとづいてスピン・トリプレット成分を抽出・分類するという手法として波及効果が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nabei Yoji, Hirobe Daichi, Shimamoto Yusuke, Shiota Kohei, Inui Akito, Kousaka Yusuke, Togawa Yoshihiko, Yamamoto Hiroshi M.	4. 巻 117
2. 論文標題 Current-induced bulk magnetization of a chiral crystal CrNb3S6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052408 ~ 052408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0017882	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 Pop Flavia, Meziere Cecile, Allain Magali, Auban-Senzier Pascale, Tajima Naoya, Hirobe Daichi, Yamamoto Hiroshi M., Canadell Enric, Avarvari Narcis	4. 巻 9
2. 論文標題 Unusual stoichiometry, band structure and band filling in conducting enantiopure radical cation salts of TM-BEDT-TTF showing helical packing of the donors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10777 ~ 10786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC01112J	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 該当する
1. 著者名 Sakamaki Daisuke, Tanaka Shunya, Tanaka Katsuki, Takino Mayu, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Hirose Takashi, Hirobe Daichi, Yamamoto Hiroshi M., Fujiwara Hideki	4. 巻 12
2. 論文標題 Double Heterohelices Composed of Benzo[b]- and Dibenzo[b,i]phenoxazine: A Comprehensive Comparison of Their Electronic and Chiroptical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9283 ~ 9292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c02896	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 Shiota Kohei, Inui Akito, Hosaka Yuta, Amano Ryoga, Onuki Yoshichika, Hedo Masato, Nakama Takao, Hirobe Daichi, Ohe Jun-ichiro, Kishine Jun-ichiro, Yamamoto Hiroshi M., Shishido Hiroaki, Togawa Yoshihiko	4. 巻 127
2. 論文標題 Chirality-Induced Spin Polarization over Macroscopic Distances in Chiral Disilicide Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 126602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.127.126602	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 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鍋井庸次、廣部大地、島本雄介、塩田航平、乾皓人、高阪勇輔、戸川欣彦、山本浩史
2. 発表標題 キラル結晶CrNb3S6における電流誘起磁性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島良太、廣部大地、佐藤拓朗、川口玄太、鍋井庸次、成島哲也、岡本裕巳、山本浩史
2. 発表標題 キラル有機超伝導体のスピン依存伝導現象
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Nakajima, Daichi Hirobe, Takuro Sato, Genta Kawaguchi, Yoji Nabei, Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto, Hiroshi M Yamamoto
2. 発表標題 Spin-dependent conductive phenomena in a chiral organic superconductor
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoji Nabei, Daichi Hirobe, Yusuke Shimamoto, Kohei Shiota, Akito Inui, Yusuke Kousaka, Yoshihiko Togawa, Hiroshi M Yamamoto
2. 発表標題 Current-Induced Bulk Magnetization of a Chiral Crystal CrNb3S6
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------