

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18888

研究課題名（和文）スピン偏極STMによるキラル分子巨大スピフィルター効果の微視的起源の解明

研究課題名（英文）Spin-polarized STM study on chiral molecules

研究代表者

岡 博文（Oka, Hirofumi）

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号：70374600

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：近年、キラティ誘起スピン偏極というキラリティに由来する巨大なスピフィルター効果が注目を集めている。しかしながら、何故そのような効果が起きるのかという微視的なメカニズムに関しては未解明な部分が多い。そこで本研究は、原子分解能とスピン分解能を有するスピン偏極STMを用いて、キラル分子・システインのスピンフィルター効果について1分子レベルで検証した。Au(110)基板上に鏡像異性体であるD-システインとL-システインそれぞれのダイマー構造を形成し、スピン偏極STM測定によりスピフィルター効果について調べたところ、システインを通ってきた電子がスピン偏極しているという有意な結果は得られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キラル分子・システインでは有意なスピフィルター効果は得られなかった。ごく最近の研究では、分子のスピンフィルター効果には分子の「キラリティ」だけでなく「螺旋性」も重要であることが示唆されており、システインは平面的な分子で螺旋性を示さないことから、上記のような結果が得られたと考えられる。本研究により、キラティ誘起スピン偏極という興味深い現象の微視的なメカニズムについて新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Recently, chirality-induced spin selectivity has attracted much attention. However, there has been remaining a lot of unclear issues on its microscopic physical origin. In this study, we investigated spin filter effect of a chiral molecule, cysteine, at the molecular scale using spin-polarized scanning tunneling microscopy (STM). We prepared D-cysteine dimers and L-cysteine dimers on Au(110) substrate, which were identified in STM topographic images. Spin-polarized STM revealed that electrons passing through the cysteine dimers did not show clear spin polarization within the detection limit.

研究分野：表面電子物性

キーワード：スピン偏極STM キラル分子 キラティ誘起スピン偏極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

立体構造には、その鏡像と重ね合わせることができないキラリティと呼ばれる性質をもつ場合がある。右手と左手のように、立体構造が互いに鏡写しの関係にある一対の異性体を鏡像異性体と呼ぶ。最近、化学分野においてキラティ誘起スピン偏極というキラリティに由来する巨大なスピフィルター効果が報告された [Science 331, 894 (2011)]。キラル分子を透過してきた電子のスピンがキラリティの符号(右手系 or 左手系)に依存してスピン偏極するというものである。一般的に強磁性体中を伝搬する電子はスピン偏極しているが、キラル分子は非磁性であるにもかかわらずスピン偏極が生じ、その偏極率が 60%を越える点に特徴がある。またこの効果はキラリティを右手系から左手系へと変えるとスピン偏極も反転することがわかった。このキラル分子による巨大なスピフィルター効果は、磁気記録を代表とするスピントロニクスデバイスや、特定のキラリティを選択的に生成することが望まれる創薬分野や材料科学分野への応用が期待されている。

これまで、ヘリセン [Adv. Mater. 28, 1957 (2016)] やシステイン [Appl. Phys. Lett. 105, 242408 (2014)] といったキラル有機分子を用いたスピフィルター効果の報告や、強磁性基板上へのキラル分子のキラリティ選択吸着 [Science 360, 1331 (2018)] など、多岐にわたる関連現象が報告されている。

しかしながら、上述のような興味深い現象が発見されているものの、何故そのような効果や現象が起きるのかという微視的なメカニズムに関しては未解明な部分が多く、よく分かっていないのが現状である。その理由として、これまでの報告の多くは、強磁性金属/キラル分子/非磁性金属接合などデバイス構造における電流-電圧特性からスピフィルター効果について議論されてきたことがあげられる。キラル分子がデバイス構造に埋まってしまうため、どのような状態で基板上に吸着しているのか、吸着状態によりスピフィルター効果の有無などに影響があるのかなどを議論することができないからである。故に、微視的なメカニズムを解明するためには、ローカルプローブによる吸着構造やキラリティとスピフィルター効果の相関を明らかにすることが極めて重要となっている。

2. 研究の目的

そこで本研究は、原子分解能とスピン分解能を有するローカルプローブ・スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (スピン偏極 STM) を用いて、キラル分子の吸着構造とスピン偏極電子状態を原子分解能で明らかにし、分子のどの部分が、またどの電子状態がスピフィルター効果に寄与しているのか、吸着構造やキラリティとスピフィルター効果にはどのような相関があるのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

スピフィルター効果が報告されているシステイン [Appl. Phys. Lett. 105, 242408 (2014)] を本研究に用いた。図 1 に示すように、D-システインと L-システインの鏡像異性体が存在し、先行研究から [Nature 415, 891 (2002)]、システインを Au(110)基板上に真空蒸着し加熱すると、キラティに対応したダイマー構造が形成されることがわかっていた。そこで本研究では、

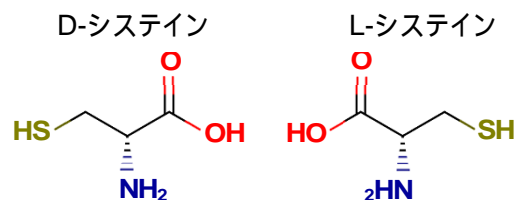


図 1: D-システインと L-システインの構造式。

Au(110)基板上に D-システインダイマーと L-システインダイマーを形成し、STM による構造観察からキラリティを同定した上でスピン偏極 STM 測定を行い、システインのスピフィルター効果について検証した。

図 2 に本研究に用いたシステインダイマーの STM 像を示す。Ar⁺イオンスパッタリングと加熱 (600 度) のサイクルを繰り返し、Au(110)基板を清浄化した。図 2 (左) に示すように、原子列が 2 倍周期で抜け(1×2)構造をとっていることから、Au(110)基板の清浄化に成功していることを確認した。その後、この Au(110)基板上に、室温で D-システインを蒸着し、100 度で 15 分間加熱した。図 2 (中左) の STM 像から、D-システインは Au(110)の原子列から左に約 20 度回転しダイマー構造を形成することがわかった。一方、L-システインは Au(110)の原子列から右に約 20 度回転しダイマー構造を形成し、キラリティに応じて異なるダイマー構造を形成するこ

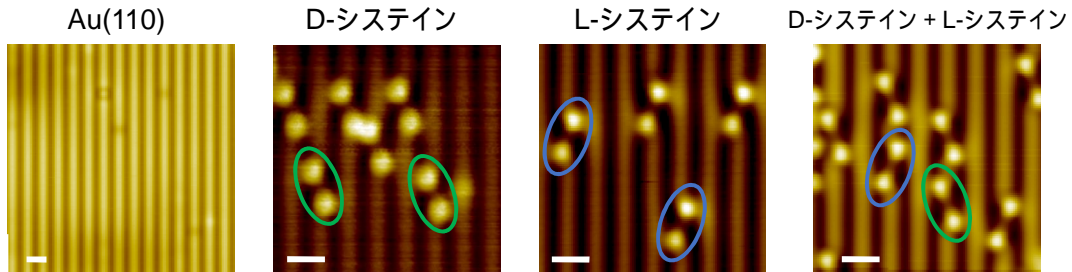


図 2: Au(111)基板上に形成したシステインダイマーの STM 像。左から Au(111)基板、D-システインダイマー、L-システインダイマー、D-システインダイマーと L-システインダイマー。スケールバー(白線)は全て 1 nm。

とがわかった [図 2 (中右)]。次に、清浄化した Au(111)基板上に、室温で D-システインと L-システインを共蒸着し、100 度で 15 分間加熱した結果を図 2 (右) に示す。D-システインと L-システインを単独で蒸着した結果と同様に、ダイマー構造が形成された。蒸着量の違いから、Au(111)の原子列から左に約 20 度回転したダイマー構造は D-システイン、右に回転したダイマー構造は L-システインと同定し、共蒸着した場合でもキラリティに応じたダイマー構造が形成されることを確認した。

スピンフィルター効果の検証には、W 探針に Co を蒸着した強磁性体 Co/W 探針を用いて、トンネル電流中のアップスピンまたはダウンスピンのどちらかを優先的に検出できるスピン偏極 STM 測定を行った。

4. 研究成果

(1) システインダイマーのスピン偏極 STM 測定

システインがスピンフィルター効果を示す場合、システインダイマー透過した電子はスピン偏極し、キラリティの異なる D-システインダイマーと L-システインダイマーではスピン偏極度が異なることが予想される。この違いはスピン偏極 STM により検出できるはずである。また、外部磁場により強磁性体 Co/W 探針の磁化方向を回転すると、トンネル電流または微分コンダクタンスに磁気ヒステリシスを観察できるはずである [Appl. Phys. Lett. 95, 152513 (2009)]。これらの予想の元、Au(111)基板上に形成した D-システインダイマーと L-システインダイマーを用いて、スピン偏極 STM 測定を行った。しかしながら、システインダイマー上で測定した微分コンダクタンスは有意な磁場依存性を示さず、D-システインダイマーと L-システインダイマーでの違いも見られなかった。上記予想に反し、これらの結果はシステインを通ってきた電子は検出限界の範囲でスピン偏極していないことを示した。

(2) 強磁性体基板上に蒸着したシステインの STM 測定

システインのスピンフィルター効果の有無をさらに調べるため、システインを強磁性体基板上に蒸着し、非磁性の探針を用いて STM 測定を行った。システインにスピンフィルター効果がある場合、強磁性体基板上の磁化方向によりトンネル電流または微分コンダクタンスが変化すると予想され、その変化を非磁性の W 探針でも検出できるはずである。

基板として、面直磁化を示す Cu(111)基板上の Co アイランドを用いた。Cu(111)基板の清浄化後、室温で Co を蒸着し、続けて D-システインのみを蒸着した。STM による表面構造観察から、Co アイランド上にシステインが吸着しているのを確認した。Co アイランドは面直磁化をもち 1~2 T 程度の外部磁場でその磁化方向を反転できることが分かっている [Phys. Rev. Lett. 92, 057202 (2004)]、外部磁場を印加して STM 測定を行ったが、トンネル電流に変化は生じなかった。

上記 2 つの実験結果から、キラル分子システインには検出できるほど大きなスピンフィルター効果はないことがわかった。ごく最近の研究では、分子のスピンフィルター効果には分子の「キラリティ」だけでなく「螺旋性」も重要であることが示唆されている。システインは平面的な分子で螺旋性を示さないことから、上記のような結果が得られたと考えられる。今後は、「螺旋性」に着目した実験系をデザインし、スピン偏極 STM によるキラル分子スピンフィルター効果の検出に取り組む予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡 博文
2. 発表標題 スピン依存トンネル電流を利用したナノ磁性・局所スピン物性の開拓
3. 学会等名 日本表面真空学会・マイクロビームアナリシス技術部会第9回研究会（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------