らせん状のキラル分子は熱で磁石になる
－温めると磁化が大きくなる磁石を発見－

理化学研究所　量子ナノ磁性研究チーム　　近藤 浩太
物性研究所　ナノスケール物性研究部門　　大谷 義近

はじめに

分子のキラリティは、有機物質においてスピン機能を発現させる際、最も重要なパラメーターである。実際、今から約 20 年前にキラル分子にスピン偏極電流を流すと、分子キラリティに依存した電気伝導特性が報告された[1]。これにより、分子のキラリティと伝導電子のスピンの間に相互作用が存在することが指摘された。そして、この性質は、キラル分子における「キラリティ誘起スピン選択性: Chirality induced spin selectivity(CISS)」と呼ばれている。非常に興味深いことに、この性質を用いると、キラル分子中を流れた電流は鉄などの磁石中を流れる電流を凌駕するほど高いスピン偏極度(> 80%) [2]を持つことが報告されており、幅広い研究分野におけるスピン制御の基本原理になりうる現象として、現在も世界中で盛んに研究されている。

一方、最近になって、キラル分子に電流が流れていない状況でも、キラル分子が磁石のように働くことを示唆する実験結果がいくつか報告されている。例えば、キラル分子が強磁性薄膜に吸着するだけで、電流や磁場を用いずに、強磁性薄膜の反転磁場の変調や磁化反転が報告されている[3, 4]。これらの実験結果は、従来の電流が流れることによるスピン偏極効果だけでは、十分に説明できないことから、キラル分子においてスピン機能が新たなメカニズムによって発現する可能性を示唆しており注目を集めている。

1.　研究方法および結果[5]

そこで、この起源を解明するために、スピントロニクス分野でよく知られている強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属の多層膜構造で発現する「巨大磁気抵抗効果」に着想を得た実験を考案した。金属をベースとした巨大磁気抵抗効果では、磁化が平行配置か反平行配置かで試料の電気抵抗が変化する(図 1a)。先行研究で示唆されているように、もしキラル分子が磁石のように働くのであれば、強磁性体の代わりに、キラル分子を用いた多層膜(キラル分子/強磁性金属二層膜　図 1b)においても、磁気抵抗効果の発現が期待される。また、このデバイスの電気抵抗測定に用いたプローブ電流は、電気抵抗の低い強磁性金属層だけに流れ、

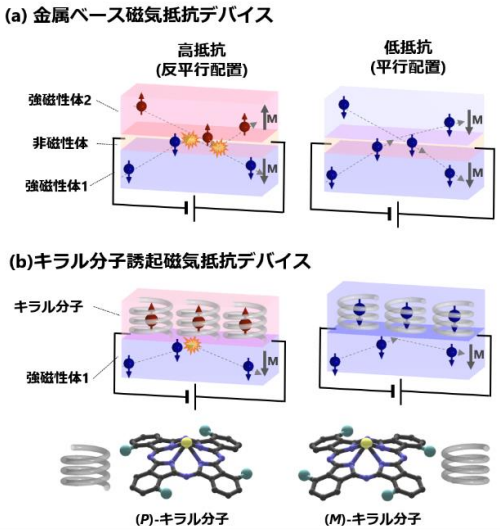

図 1 | 金属ベース磁気抵抗デバイスとキラル分子誘起磁気抵抗デバイス (a) 磁化(*M*)が反平行配置の場合(左)、平行配置(右)よりも試料の電気抵抗が高くなる (b) キラル分子の中にスピン偏極が生成した場合、磁場により試料抵抗が変化する磁気抵抗効果が発現する

キラル分子には流れていない状態で磁気抵抗効果を評価することができる。

実験では、強磁性金属薄膜(ニッケル：Ni)/(*P*, *M*)-キラル分子の二層膜構造を作製し、室温で電気抵抗の磁場強度依存性を詳細に調べた。*P* と *M* は分子キラリティを表しており、*P* (Plus)と *M* (Minus)はそれぞれ右巻きと左巻きに対応している(図 1b)。

これらの試料の磁気抵抗効果を室温で測定した結果を図 2 に示す。まず、キラル分子がない場合の参照試料(図 2(b))において磁気抵抗効果を測定した。外部磁場を薄膜に対して面直方向に印加すると、磁性層の磁化が面内から面直に変化する。その結果、強磁性体の異方性磁気抵抗効果によって試料抵抗が減少する。最大印加磁場±0.8 テスラ(T)では、それぞれ上向きと下向きの磁化方向を取り、電流と磁化のなす角度がともに直交しているため試料の電気抵抗は同じ値を取る。しかし、(*P*)-キラル分子/Ni 試料(図 2a)では、磁場が正の場合(+0.8 T)には、負の場合(-0.8 T)比べて試料抵抗が減少することが分かった。一方、(*M*)-キラル分子/Ni 試料(図 2c)では、逆の傾向を示すこと

が分かった。これはまさに分子のキラリティを反映した磁気抵抗効果と言える。このようなキラル分子由来の磁気抵抗効果の発現は、キラル分子が磁石として働いていることを意味している。そして、今回の実験では、キラル分子に電流が流れていないことから、キラル分子は電流印加がなくても磁石になる(スピン偏極する)ことを明確に示している。

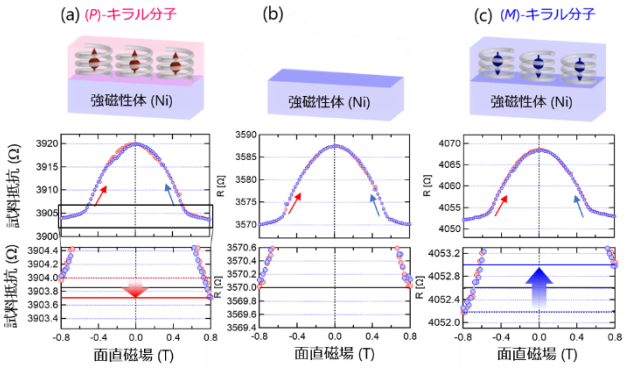

図 2| 分子キラリティに依存した磁気抵抗効果
(a) (*P*)-キラル分子/強磁性体(Ni)薄膜　(b) 強磁性体(Ni)薄膜（参照試料）(c) (*M*)-キラル分子/強磁性体(Ni)薄膜

次に、このキラル分子による磁気抵抗効果の起源を調べるために、デバイス温度依存性を調べた(図 3)。その結果、磁気抵抗効果は 50 K(約-223℃)からデバイスを温めるほど大きくなることが分かった(図 3c)。これは、一般的な鉄などの磁石とは異なり、キラル分子が熱によって磁化が大きくなる磁石であることを示している。

このような温めるほど磁気抵抗効果が大きくなる結果は、熱によって金属から分子への電荷移動(ホッピング)が増加することで、キラル分子内のスピン偏極が増大していると推察される。金属からキラル分子に移動した電子はスピン偏極(例えば上向き)する。逆にキラル分子から金属にもどる場合も逆向きにスピン偏極(下向き)するが、分子内と金属内ではスピン緩和時間が大きく異なる(分子>>金属)ために、キラル分子内においてスピン偏極が残る(発現する)ことで、磁気抵抗効果が観測された可能性が考えられる。

2．まとめと将来展望

これまで、キラル分子におけるスピン機能は、分子に電流を流すことで研究されてきた。しかし、本研究では、キラル分子に電流を流さなくても、金属と触れさせるだけで、キラル分子が本質的に磁石としての性質が発現することを見出した。このキラル分子におけるスピン機能の発現に関する新たな知見は、キラル分子科学およびスピントロニクスにおける基礎として重要であるだけでなく、今後、幅広

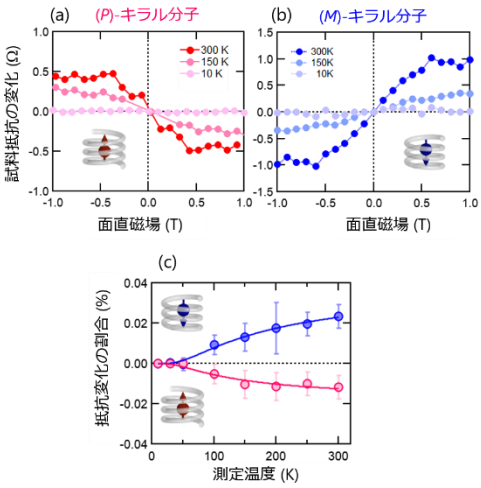

図 3| キラル分子誘起磁気抵抗効果の温度依存性
(a)(*P*)-キラル分子/Ni 薄膜 (b)(*M*)-キラル分子/Ni 薄膜
(c) 抵抗変化の割合の温度依存性

い研究分野において、この新機能を用いた新たな分子スデバイスが設計されるものと期待できる。

謝辞

本研究成果は、東京大学　物性研究所 志賀雅亘 特任研究員(現 九州大学　助教)、坂本祥哉 助教、三輪真嗣 准教授、理化学研究所　宮島大吾ユニットリーダー、荒岡史人チームリーダー　東京大学　附属スピントロニクス学術連携研究教育センター 小林正起　准教授 との共同研究によるものです。本研究は、文部科学省科学研究費助成事業(18H03880, 19H02586)の一環として行われた。

[1] K. Ray, S. P. Ananthavel, D. H. Waldeck, & R. Naaman, Science **283**, 814 (1999).

[2] C. Kulkarni, A. K. Mondal, T. K. Das, G. Grinbom, F. Tassinari, M. F. J. Mabesoone, E. W. Meijer & R. Naaman, Adv. Mater. **32** e1904965 (2020).

[3] O. Ben Dor, S. Yochelis, A. Radko, K. Vankayala, E. Capua, A. Capua, S.-H. Yang, L. T. Baczewski, S. S. P. Parkin, R. Naaman & Y. Paltiel., Nat Communications **8**, 14567 (2017).

[4] S. Miwa, K. Kondou, S. Sakamoto, A. Nihonyanagi, F. Araoka, Y. Otani & D. Miyajima, Applied Physics Express **13,** 113001 (2020).

[5] K. Kondou, M. Shiga, S. Sakamoto, H. Inuzuka, A. Nihonyanagi, F. Araoka, M. Kobayashi, S. Miwa, D. Miyajima & Y. Otani, J. Am. Chem. Soc. **144**, 7302−7307 (2022).