



### 次なる変革へ

須田 理行(京都大)



須田 博士

学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」が発足してまもなく4年が経とうとしています。残り半年となった本領域、領域の総括は代表や班長の先生方に譲り、ラストスパートに向けて本領域での私のこれまでの研究を振り返ってみたいと思います。

本領域の発足に向けた話し合いを始めたのは領域発足の約1年前、2019年の秋ごろだったと記憶しています。当時、分子科学研究所に所属していた私のもとに関代表から領域への参画依頼が届きました。ちょうどその頃、私は今の私の研究のメインテーマでもある、キラリティ誘起スピン選択性(CISS効果)に関する研究を開始した頃でした。これはキララル分子を通過した電子が、そのキラリティに応じて特定方向のスピン偏極を受けるという現象です。「分子間空隙の極限的な縮小によって新しい電子共役をつくる」という一聴して難解な領域コンセプトは、私にとっては比較的受け入れやすいものでした。なぜならば、CISS効果に関する理論研究では、キララル分子の高密度化によってスピン選択性が向上するであろうという予測がなされていたからです。当時、領域コンセプトを100%理解はできなかったものの、キララル分子間の空隙の極限的な縮小の先にはきっとおもしろいことがあるに違いないというおぼろげな予感を持ちつつ、領域に参画させていただくことになりました。

2020年11月、A04-3班の代表として「高密度共役キララル分子集積体における高効率電流-スピン流変換」という研究課題とともに私の本領域での研究がスタートしました。やるべきミッションは至って明確でした。とにかくキララル分子が高密度に詰まった

分子性固体を作って、CISS効果を測定すればきっとそこには驚くべき結果が待っているはずですから。しかし、事はそれほど簡単ではありません。有機合成が不得手な私が「超高密度に結晶化するキララル分子」を設計・合成できる訳ありません。仮に出来たとしても、もう一つ問題点がありました。それはキララル分子の集合体は、たいてい電気があまり流れないということです。せっかく作った高密度キララル結晶にも、電気が流れなければ意味がありません。

難航を極めた中、2023年頃にコロンブスの卵的な発想から大きな成果が生まれました。キララル分子を集合化させて金属を作れないのだったら、空隙のある金属中にキララル分子を高密度に詰め込んでやればいいのか、という発想です。具体的には、ファンデルワールス層状物質の弱いファンデルワールス層間にキララル分子を詰め込むことで、キララル分子が高密度に詰

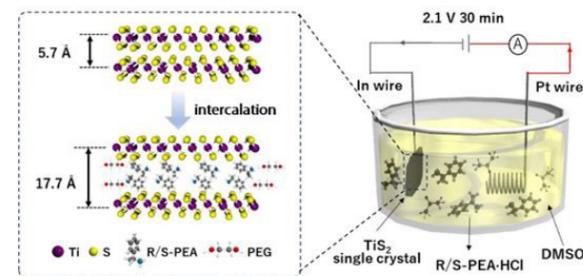


図1. 電気化学的インターカレーション法によるキララルファンデルワールス超格子の創製

まった金属を作ることができるのではないかと考えました。キララル分子を詰め込む方法は様々な方法を試しましたが、最終的には電気化学的手法に行きつきました。ファンデルワールス層状結晶を電気化学的に還元しつつ、還元によって負に帯電した層間にキララルカチオンをカウンターカチオンとして挿入するという原理です(図1)。こうして出来たファンデルワールス二次元物質(TiS<sub>2</sub>)とキララル分子(R/S-methylbenzylamine)からなる超格子構造を「キララルファンデルワールス超格子」と名付けました。驚くべきはこの物質が示すCISS効果です。スピン選択性(一方向のスピンをどれだけ選択的に伝導させるかの割合)は95%に達し、R体を挿入した結晶では下向きスピンを、S体を挿入した結晶では上向きスピンを、ほぼ完全な選択性を持って伝導させることが明らかとなりました。Fe, Ni, Coなど典型的な強磁性金属中のスピン偏極率でも30~45%程度ですから、この値がいかに驚異的な値であるかがお分かりいただけると思います。これは母体であるTiS<sub>2</sub>が持つ金属伝導性を保持しつつ、電子が層間のキララル分子を何度も何度も繰り返し通過したことにより、CISS効果が増幅されたことによるものであると考えています。こ

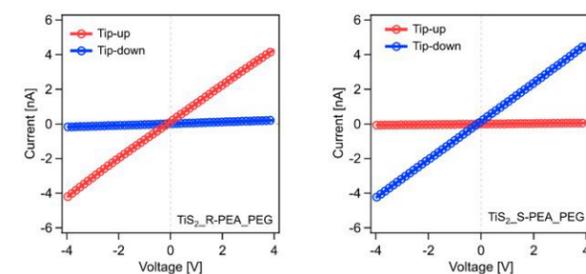
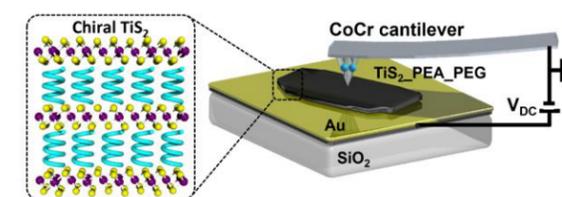


図2. キララルTiS<sub>2</sub>超格子におけるほぼ完全なスピン選択性

れを我々は「多重CISS効果」と名付けました(Z. Bain, M. Suda et al., *Adv. Mater.* **35**, 2306061 (2023)).

さて、「高密度共役の科学」では、デバイス・材料応用などの出口戦略は一切謳っていませんでした。既存の学術を変革するという学術変革領域研究の本来の目的を考えれば、これは当然なのかもしれません。一方で、我々が作ったキララルファンデルワールス超格子からは当初想定していなかった興味深い応用の可能性が次々と見出されています。ほぼ完全なスピン選択性を持った金属材料が出来た訳ですから、スピン状態を制御可能な電極材料が出来たことになります。この材料を電気化学反応における作用電極として使うことで、スピン制御による新しい電気化学反応が実現されつつあります。ここでは詳細は割愛しますが、スピン多重度制御による水電解反応の効率化や不斉触媒が不要なエナンチオ選択的電気化学反応などを見出しています。更に、当初の研究目的とは異なる新たな研究の展開も生まれつつあります。キララル分子を詰め込むのは必ずしも金属である必要はありません。上記の手法を応用すれば、超伝導体や強磁性体にキララル分子を詰め込むことで、キララルな超伝導体、強磁性体を作り出すことが可能です。既に、ここから非常におもしろい結果が出てきつつありますので、残りの半年に期待していただければと思います。

研究以外の面でいえば、橋本さん、酒巻さんとともに高密度共役若手会の世話人を務めさせていただきました。こちらの活動の詳細についてはニュースターVol.32で紹介させていただきましたのでそちらを参照していただければと思いますが、若手会こそが本領域の活動で最も誇れるものであったと自負しています。そもそも、これまでの学術を変革すると謳っているのですから、たった4年半で完結するはずがありません。若手会を通して学生や若手研究者たちの間に生まれたネットワークが、この4年半で見出した学術変革の萌芽を成長させていってくれるのだらうと思っています。そのネットワークの一部に私も引き続き参加できるとしたら、これ以上のことはありません。

もっと詳しく → <https://x-con.jp/>