

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18725

研究課題名（和文）生体系模倣分子性物質におけるプロトン揺動-電荷移動増強と確率共鳴的信号伝達

研究課題名（英文）Signal transfer by stochastic resonance in cooperation with proton-fluctuation and enhancement of charge-transfer in molecular materials as biological model system

研究代表者

佐々木 孝彦（SASAKI, TAKAHIKO）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20241565

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）：本研究では、プロトンダイナミクスと結合・連動するパイ電子系電荷ダイナミクスが顕著に発現する強相関電子系分子性物質を対象物質として、コンダクタンスノイズの精密検出手法を構築し、プロトンダイナミクスと連動した分子末端エチレン基振動とパイ電子結合により発生するノイズ測定に成功した。明確な2準位状態のコンダクタンスゆらぎによるローレンツ型ノイズが、 $1/f$ タイプのノイズスペクトルに重畳する状態を観測し、ナノスケールの極性領域が形成された電気分極状態となることをノイズスペクトロスコピーにより解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究によるノイズ観測手法の確立およびパイ電子系ノイズ発生と電子状態の相関解明・発見は、ノイズスペクトロスコピーが電子的な強誘電性を生み出す分子性物質の物性物理解明に有効であることを明らかにした。さらに、生体系電子機能性の解明と機能模倣を目指す研究を実施する上で、ノイズスペクトロスコピーは、プロトン運動や構造ゆらぎと連動する電子伝達を調査するための高感度な観測ツールとなることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed a precise method for detecting conductance noise in molecular materials with strongly correlated electrons, in which pi-electron-based charge dynamics is significantly coupled with proton dynamics. We succeeded in measuring the conductance noise generated by pi-electrons coupling with proton and ethylene group dynamics. The Lorentzian-type noise spectrum due to the conductance fluctuation of a clear two-level state was observed to be superimposed on the $1/f$ type noise spectrum. The electric polarization state with a polar nano-region was clarified by noise spectroscopy.

研究分野：物性物理実験

キーワード：ノイズスペクトロスコピー 分子性物質 プロトン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究課題を開始の当初において、構造が複雑ではあるが効率が高い生体系の情報伝達機能を電子物性物理的な微視的視点からの解明を試み、高効率な生体機能発現を模倣した機能性物質の開発が期待されていた。その第一段階として、生体系に比べて構造が単純な分子性物質のやわらかい物質構造とその構造的また電子状態的に緩やかなダイナミクスが起源となる信号伝達機能としての電子伝導ノイズを観測し、生体系での効率的な情報伝達の仕組みを探ることが検討された。

本課題では、このような研究目的に適合したモデル物質として、プロトン運動-電子移動複合系分子性物質を取り上げ、電子ノイズの観測とノイズ発生機構の解明を試み、さらに確率共鳴現象による信号伝達増強機能の探索を通して、生体系電子機能・情報伝達に対する物性物理学的視点からの理解にむけた研究提案を構想した。

生体機能を模倣するモデル物質として、東大物性研・森教授らによって合成されたプロトン/重水素運動と電子系が連動して電子構造相転移を起こす物質に着目した。森氏らとの共同研究[2]の過程で、このプロトン運動-電子移動複合系分子性物質が示す以下の3つの特性から、この物質が生体系での情報伝達機構として働いているプロトンの運動や移動が関わるノイズ発生・伝達現象を分子性物質の結晶固体中で観測・検証するためのモデル物質となりうると考えるに至った。

(1) 対象とする分子性物質の固体結晶中において、プロトン運動・熱揺動と分子中のパイ電子移動が連動した特徴的な電子物性を示す。プロトン運動と連動した電子移動は生体系での情報伝達に見られる電子伝達機構・現象と類似している。

(2) プロトン運動が温度低下により凍結秩序化し、これに伴う電子相転移が、水素を重水素に置換した重水素置換体では起こらない。これはプロトン/重水素位置のポテンシャル障壁が十分に小さいことを意味し、微小な外場により変調操作・制御が可能である。生体系での外場からの微小な変調に対する大きな応答として実現している極低エネルギーでの情報伝達との対比が可能である。

(3) 185 K でおこる熱相転移では秩序化への臨界的な熱ゆらぎが増大しており、生体系における室温での信号伝達の駆動力となっている熱擾乱が強い状態や環境を模倣できている。

以上の理由から、プロトン運動-電子移動複合系分子性物質のノイズ測定とその起源解明から、生体系電子機能性の解明に関する実験的アプローチが可能であり、物性物理研究の将来の方向性として重要な生体系電子状態解明・機能性開拓研究に向けた挑戦的な取り組みとして、その第一歩になると想起し研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、生体システムがごく小さなエネルギー消費により高効率な信号伝達を確率共鳴現象として知られるノイズを積極的に活用する方法で行っていることに学び、生体系電子機能・構造を模倣した固体物質中での超高効率な信号伝達の実現と機構解明を目指す。本課題では、これまでの研究成果から生体模倣モデル固体物質として、生体中の情報伝達や構造機能性に重要なプロトンに着目し、プロトン運動や移動が電子物性に影響を与える固体結晶物質として、プロトン運動-電子移動が連動する強相関電子系分子性物質をモデル物質として選択する。電子物性の観測・測定手段としても開発要素を含む電子ノイズの積極的な検証と活用により、新しい電子機能性の獲得と機構解明に挑戦する。

電子物性開拓・デバイス開発研究においては、ノイズの排除を第一に考えてきた従来の概念に代わり、生体システムが発達させてきたノイズ活用による信号伝達概念を取り入れ、強相関電子系で発現する非線形伝導や金属-絶縁体相転移における機能的な電荷応答を、ノイズ活用のアイデアにより低エネルギーで巨大化させることに挑戦する。本課題は、将来的に電子物性研究が目指すべき課題の一つである生体系の電子機能性解明・生体模倣デバイスの創出に対する物性物理学的アプローチの試金石となることを目指した。

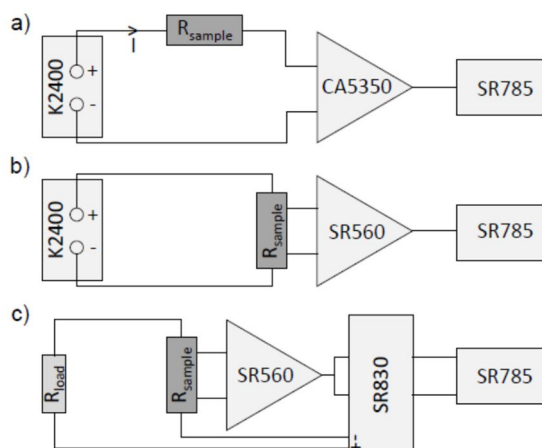


図1. 本研究課題で構築したノイズ測定回路の概念図。(a)高抵抗試料用電流ノイズ測定。(b)低抵抗試料用電圧ノイズ測定。(c)低抵抗試料用交流電圧ノイズ測定。図中の K2400 は定電流・電圧源、CA5350 は電流アンプ、SR785 は、FFT アナライザー、SR560 は電圧アンプ、SR830 はロックインアンプ

3. 研究の方法

生体系電子機能性の模倣モデル物質として適した分子性有機物質を選択し、この物質が特徴的に有する分子内プロトンダイナミクスと結合・連動するパイ電子系電荷ダイナミクスに対してノイズ発生の機構の解明のために、微小ノイズを測定可能とする精密測定系を構築する。いくつかの候補物質に対するノイズ測定を行い、観測結果と他の物性測定手法により明らかにする物質内プロトンダイナミクスとの相関を調査することで、ノイズ発生の起源と電子状態の解明を行う。あわせてノイズデータの解析手法の構築を行う。

(1) 精密ノイズ測定系の構築と輸送ノイズの測定

分子性有機物質の電気伝導特性中に発現する微小なノイズを観測するための精密ノイズ観測システムの構築を行った。測定対象物質由来のノイズのみを測定系自身が発するノイズを含む外来ノイズからの影響を排除して正しく抽出し、観測・評価するためには、物質の電気伝導特性と測定機器の特性とをマッチングさせた測定回路構成と測定環境を構築する必要がある。特に本研究で対象とする分子性物質は、電気伝導度が測定温度によって大きく変わるために、ノイズ観測に適した測定回路構成を状況に合わせて変化させる必要があった。

図1に、本研究で構築したノイズ測定回路の概念図を示す。測定物質の電気伝導度(インピーダンス)に合わせて、高抵抗試料に直流高電圧を印加し、試料中を流れる直流電流(2端子法)に重畳する電流ノイズを測定する方法(図1(a))、低抵抗試料に直流電流を印加し試料に発生する直流電圧(4端子法)に重畳する電圧ノイズを測定する方法(図1(b))、交流電流を試料に印加し、発生する交流電圧をロックイン検波しこの検波成分のノイズを測定する交流法(図1(c))の3つ手法を用いた。これらの回路構成によって計測システムを構築し、実際に測定に用いる際には、外来からのノイズの侵入を極力低減させる必要があった。特にクライオスタット中の測定対象物質と測定機器の間のケーブルやコネクタの選定、配線の仕方、グラウンドやシールドの取り方には工夫が必要であった。

ノイズ測定系の構築には海外研究協力者であるゲーテ大学フランクフルト(ドイツ)の Jens Müller 教授に多大な協力をいただいた。

(2) 分子性ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の BEDT-TTF 分子末端エチレン基の運動・秩序化と誘電的電子状態相関のノイズ観測・解析による検証

プロトン運動と電子移動の相関をノイズとして観測し、その解析を試みるためのモデル物質として数種類の分子性物質を対象としてノイズ検出を試みた。研究開始当初にモデル物質候補として想定していた、プロトン運動の凍結秩序化に伴う電子相転移や低温でのプロトン量子トンネル運動による量子常誘電性の発現[2]など、プロトンダイナミクスと電子移動が連結した物性が発現するダイマーモット系 κ -H/D₃(Cat-EDT-TTF)₂は、単結晶試料の大気中不安定性やこれに起因する試料劣化による再現性の点で、本研究でのモデル物質としては適切ではないことがわかった。このため、ノイズ観測手法の開発を第一の目的とする本研究課題としては、これまでの研究で十分に物性評価なされている安定な物質として、分子性ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂を中心的な対象物質とした。

β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂は、1次元性の強い典型的なパイ電子系ダイマーモット絶縁体である。図2に、結晶構造と電気伝導を担う BEDT-TTF 分子層での分子ダイマー配列様式を示す。ダイマー配列を成し、それぞれが積層する平板状の BEDT-TTF 分子の両側末端には、プロトンが4個配置した構造的な自由度が大きいエチレン基があり、アニオン層を構成する ICl₂ 分子と水素結合している。このエチレン基は、秩序-非秩序型の構造的な秩序化を約100Kで起こすことが知られている。また、より低温の60K程度において電場印加により誘起される強誘電性を発現し、このゆらぎとして高温側では微小な極性領域の形成によるリクサー状態となることが報告されている[3]。このようにプロトン/エチレン基のダイナミクスと、分子ダイマー上のパイ電子ダイナミクスが連動した物性が発現する物質と考えられ、本研究でのノイズ測定物質として適切である。

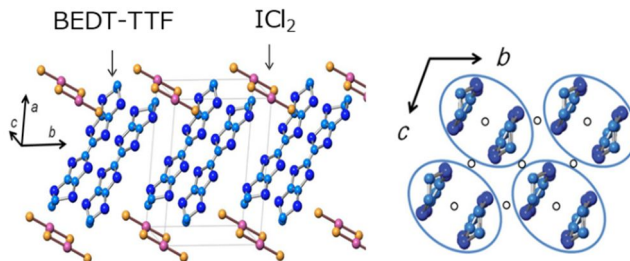


図2. 分子性導体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂の結晶構造(左)とb-c面内でのBEDT-TTF分子の配列(右)

4. 研究成果[1]

(概要) 分子性ダイマーモット絶

縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂の電荷キャリアダイナミクスをノイズ測定手法により調べたところ、ダイマー上の電荷揺らぎが特徴的なローレンツ型スペクトルを有するノイズを発生し、そのゆらぎの凍結によりノイズスペクトルは変化し、誘電性の測定結果とノイズ観測結果を統合するこ

とで、電子的な強誘電性をもたらすことがわかった。また、ノイズスペクトロスコピーにより、ガラス状の強誘電体やリラクサー型の強誘電体の起源となる極性ナノスケール領域 (polar nano-region, PNR) の形成を証明することができた。電気伝導ノイズ測定によるノイズスペクトロスコピーは、分子性強誘電体やその他の電荷移動型強誘電体の電気分極ダイナミクスを調べるのに適したツールであることを実証できた。あわせて本研究結果によりノイズスペクトロスコピーが局所的な分子構造の変調と微視的な電子伝達、電荷応答の連動した複合ダイナミクスの研究に有用であることを示すことができた。今後より構造的自由度が大きな高分子系に研究対象を拡張することで、将来の生体系の信号伝達(電子移動)の微視的機構解明に資することができると考えられる。

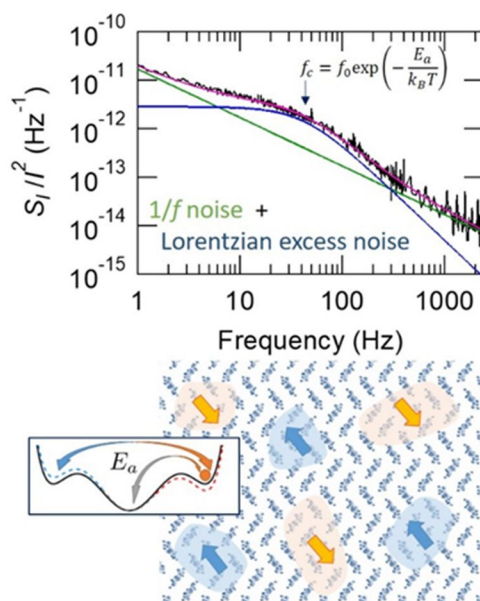


図3 . 130K での電流ノイズ強度 S_I (power spectrum density, PSD). 広い周波数領域にわたって観測される $1/f$ ノイズに、ナノメートルスケールの分極ドメイン (polar nano region, PNR) の形成とそのゆらぎによるローレンツ型スペクトルを有する過剰ノイズが重畳している。

分子性有機ダイマーモット絶縁体である β' -(BEDT-TTF) $_2$ Cl $_2$ は、誘電性、焦電性測定 [3] やラマン散乱測定 [4] において、電界印加によって誘起されるダイマー分子構造上でのパイ電子電荷の不均化が実証されており、ダイマー上の潜在的な電荷の揺らぎを研究するためのモデル物質系である。 β' -(BEDT-TTF) $_2$ Cl $_2$ は、リラクサー型の強誘電体であり、誘電率の温度依存性に周波数依存性が強い誘電率ピークが $T \sim 125$ K の近傍で観測される [3]。このようなリラクサー状態としては、ダイマー内で完全に分極したモーメントのわずか数パーセントという小さな値を示す分極 - 電場曲線の観測とラマン分光法における時間緩和効果の観測 [4] によって、低温においてはダイポール電荷ガラス状態が実現していることが示唆されている。

本研究課題では、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ Cl $_2$ における強相関電荷キャリアの動的な電荷揺らぎを、低周波領域 (mHz - kHz 領域) での電荷ダイナミクスノイズとして研究するために、ノイズスペクトロスコピー手法を開発・適用して研究実施した。この方法は、低周波数誘電測定を補完するもので、電子輸送測定から電子ノイズ情報を引き出すことができる。本研究課題での目的としては、ダイマーモット絶縁体相内で変化する強相関パイ電子系の伝導性とリラクサー強誘電性の相関解明とあわせて、ノイズ発生の起源解明を目指した。

図3は、130 K での印加電流で規格化された電流ノイズのパワースペクトル密度 (PSD) S_I の観測例である。また、図4にはノイズスペクトルの 1Hz における PSD の温度依存性を示す。図4中の温度領域 II に対応する $110 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ の温度領域では、2 準位系に特徴的な単一のローレンツ型スペクトルが、「バックグラウンド」として観測される $1/f$ ノイズスペクトルに重畳している (図3上図)。また、この温度領域 II より高い温度領域 I や低い温度領域 III では、印加する電界に依存しない一般的な $1/f$ ノイズのみが観測され、期待される電流に対するスケール S_I / I^2 に従った振る舞いをしている。一方、ローレンツ型スペクトルを有する過剰ノイズは、印加電界に依存した明確な 2 準位状態の揺らぎを持つナノメートルスケールの分極ドメイン (Polar Nano Region, PNR) の形成を示している。ローレンツ型ノイズを特徴づけるコーナー周波数 f_c は、2 準位の揺らぎの特性エネルギーに関連しており、活性化エネルギー E_a を持つ二重井戸型ポテンシャル中の熱活性化された状態に対応している。観測された f_c から求められる活性化エネルギーの値は、ダイマー内のトランスファーエネルギー t やダイマーモット絶縁体状態での光学ギャップのエネルギー [5] (約 2900K) と非常に近いものであり、観測されたローレンツ型ノイズからは、2 準位間のスイッチ

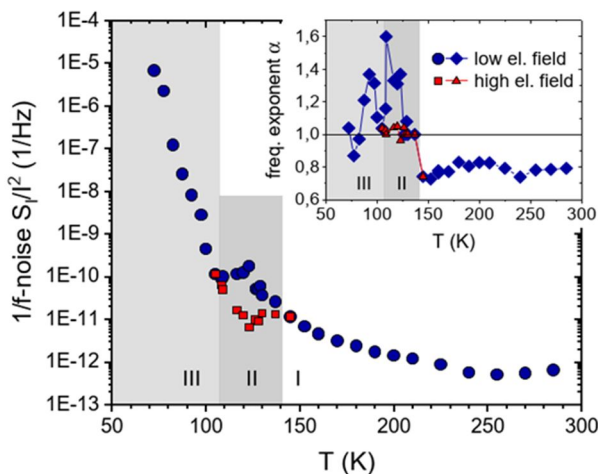


図4 . 1Hz における $1/f$ ノイズ強度 (PSD) の温度依存性。青色は低電圧印加、赤色は高電圧印加状態を示す。II の温度領域でのみ印加電圧依存性が生じている。

ングプロセスが電子的なものであることを示している。このノイズ観測結果は、図3(下図)に概念的に示すように、競合するダイマー間およびダイマー内のクーロン相互作用が、ダイマーナノクラスター内のパイ電子にコヒーレントな揺らぎを引き起こし、無極性のダイマーモット状態と電荷不均化(ダイポラーダイマー)状態の間でスイッチングを引き起こすことを示唆している。

今回の研究によるノイズ観測手法の確立およびパイ電子系ノイズ発生と電子状態の相関解明・発見は、ノイズスペクトロスコピーが電子的な強誘電性を生み出す分子性物質の物性物理解明に有効であることを明らかにした。さらに、生体系電子機能性を旨とする研究を実施する上で、ノイズスペクトロスコピーは、ゆらぎのあるメソスコピックなドメインの形成と構造的ゆらぎを有するプロトンやエチレン基との結合を調べるための高感度な観測ツールとなることを示すことができた。

成果論文

[1] *Formation of nanoscale polarized clusters as precursors of electronic ferroelectricity probed by conductance noise spectroscopy*, J. Müller, S. Iguchi, H. Taniguchi, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **102**, 100103(R) (2020).

参考文献

[2] *Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system*, M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki and M. Yamashita, *Nature Communications* **8**, 1821 (2017).

[3] *Relaxor ferroelectricity induced by electron correlations in a molecular dimer Mott insulator*, S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **87**, 075107 (2013).

[4] *Electric-field-induced intradimer charge disproportionation in the dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂*, Y. Hattori, S. Iguchi, T. Sasaki, S. Iwai, H. Taniguchi, and H. Kishida, *Phys. Rev. B* **95**, 085149 (2017).

[5] *Emergence of charge degrees of freedom under high pressure in the organic dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂*, K. Hashimoto, R. Kobayashi, H. Okamura, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **92**, 085149 (2015).

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Muller Jens, Iguchi Satoshi, Taniguchi Hiromi, Sasaki Takahiko	4. 巻 102
2. 論文標題 Formation of nanoscale polarized clusters as precursors of electronic ferroelectricity probed by conductance noise spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 100103(R)-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.100103	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

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 J. Mueller, T. Thomas, B. Hartmann, H. Schubert, S. Iguchi, K. Hashimoto, T. Sasaki, J. A. Schlueter
2. 発表標題 Low-frequency Charge Carrier Dynamics in the Mott and Charge-Ordered Insulating Phases of Quasi-2D Molecular Conductors (BEDT-TTF) ₂ X
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Thomas, H. Sun, K. Hashimoto, T. Sasaki, H. Yamamoto, J. Mueller
2. 発表標題 Charge Carrier Dynamics in q-(BEDT-TTF) ₂ RbZn(SCN) ₄ studied by Fluctuation Spectroscopy
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ohkura, K. Hashimoto, R. Kobayashi, Y. Karakane, S. Iguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, M. Suda, H. Yamamoto, T. Sasaki
2. 発表標題 Quenched disorder effect on the charge-glass forming ability in the charge ordered molecular compound q-(BEDT-TTF) ₂ RbZn(SCN) ₄
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木孝彦, 大蔵聖, 橋本顕一郎, 小林亮太, 唐金雄也, 池本夕佳, 森脇太郎, 須田理行, 山本浩史
2. 発表標題 BEDT-TTF分子系電荷秩序絶縁体の電荷ガラス形成能に与える乱れ効果
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井桜子, 下澤雅明, 近藤潤, 杉井かおり, 山下穰, 上田顕, 森初果, 杉浦菜理, 寺嶋太一, 宇治進也, 橋本顕一郎, 井口敏, 佐々木孝彦
2. 発表標題 水素結合型モット絶縁体Cat-EDT系における量子常誘電・常磁性状態
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko Sasaki
2. 発表標題 Nanoscale polarized clusters in a molecular dimer-Mott insulator as precursors of electronic ferroelectricity probed by conductance noise spectroscopy
3. 学会等名 Quantum Liquid Crystal meeting 2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木孝彦, 佐藤直道, 古川哲也, 杉浦菜理, 井口敏, 米山直樹, L. Kang, 赤木和人, 池本夕佳, 森脇太郎
2. 発表標題 傾斜エックス線照射した分子性有機導体 k-(BEDT-TTF)2Xの赤外分光
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木孝彦, 佐藤直道, 米山直樹
2. 発表標題 分子性有機導体k-(d8-BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]Brの엑스線照射効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学金属材料研究所低温電子物性学研究部門佐々木研究室
<http://cond-phys.imr.tohoku.ac.jp/>

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
研究協力者	ミュラー イェンス (Muller Jens)		
研究協力者	井口 敏 (Iguchi Satoshi)		

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			
ドイツ	Institute of Physics, Goethe-University			