

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13511

研究課題名(和文)ノイズを活用した確率共鳴現象によるプロトン・電荷移動揺動増強と巨大電荷応答

研究課題名(英文) Enhancement of proton-charge transfer fluctuations and large charge response induced by stochastic resonance phenomena using noise

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子性有機物質におけるプロトン運動やエチレン基回転運動などの分子構造ダイナミクスと結合したパイ電子系電荷ダイナミクスによって誘起されるノイズの検出およびノイズによる電荷応答現象の研究を行った。その結果、複数の分子性有機物質において、それぞれ、ダイマーモット絶縁体での誘電異常と $1/f$ ノイズの増強、電荷ガラス形成物質での電荷クラスター成長によるブロードバンドノイズ発生、プロトン運動と電荷移動が連動した量子効果などの発見・解明に成果があった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we investigated the electric noise detection and the large charge response from the electric noise induced by the charge dynamics of pi-electrons coupled to the molecular structure dynamics from the proton-motion, the ethylene-rotation and so on. We obtained several results in the study of noise experiments of molecular materials; the large enhancement of the $1/f$ -noise coupled to the dielectric anomaly in the dimer-Mott insulator, the appearance of the broad band noise from the growth of the charge cluster in the charge glass molecular material and the quantum effect in the inter-coupling between the proton motion and the charge transfer in the supra-molecule.

研究分野：物性物理学実験

キーワード：分子性有機物質 ノイズ 強相関電子系 プロトン運動

1. 研究開始当初の背景

物性物理学研究における中心テーマとして、強相関電子系物質における電子秩序状態(モット絶縁体、電荷秩序絶縁体等)の解明やその非秩序状態からの相転移の性質、臨界性、ゆらぎに関しての研究が盛んにおこなわれている。分子性有機導体は、そのような強相関電子系物質群の一つとして認知され、最近では物質材料のフレキシビリティを特徴としたデバイス化も含めた活発な研究が進展している。分子性有機導体の研究では、特有の分子自由度とパイ電子系が示す強相関性の競合・協奏に基づく電荷・スピンのゆらぎと秩序化やその本質的不均一状態の自発的発現などが見出されてきた。このような電子相転移や秩序化における電荷応答は、それ自身が興味ある研究対象として研究価値があるものであるが、これらの電子機能性を利用・発展させて、将来的には情報伝達・信号処理デバイス材料への応用に向けた研究が必要とされている。

このような情報伝達・信号処理の過程では、外来ノイズの影響に負けない信号レベルを得るために、十分な大きさのエネルギーを供給する必要がある。またデバイス応用に向けたナノ構造化・微細化の進展は、熱擾乱によるノイズの発生が避けがたい。一方で生体システムは、室温での熱ノイズを上手に利用し極めて低エネルギーでの信号伝達を可能にしている。これまでの研究過程において、ノイズは排除・抑制されるべきものとされてきた従来の概念に対して、ノイズを効率的に活用する生体システムに学ぶ意義は十分に大きいと考えられる。ノイズによる信号の伝達は、確率共鳴として生体の感覚器、信号伝達や脳機能などで発見され、数理モデルやコンピュータシミュレーションなどの研究が進められている。応用面でもノイズに埋もれた画像修復などが期待されている。しかし、元来生体システムが発達させてきたノイズ活用による省エネルギー信号伝達にはまだ程遠いものである。

2. 研究の目的

本研究では、生体システムがノイズを積極的に活用することで小さなエネルギー消費により信号の伝達を行っていることに学び、強相関電子系分子性導体での金属-絶縁体相転移に対して積極的なノイズ活用を行い、相転移時の分子揺動・電荷応答を確率共鳴的に増強することによる新たな電子機能性の創出を目指した。電子物性開拓・デバイス開発研究において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電荷応答を、ノイズ活用・確率共鳴に

よる揺動増強のアイデアにより低エネルギーで巨大化させることを目的とした。本研究を進めることで、分野が目指す生体システムに対する物性物理的アプローチに向けた試金石とすることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、これまで保有してきた電荷ダイナミクス研究のためのノイズ計測技術を発展させるために、本分野の世界第一人者であるドイツ・ゲーテ大学フランクフルトのイェンス・ミュラー教授との連携により、分子性有機物質での抵抗ノイズ測定に適合した計測システムを構築した。今回の科研費研究の実施期間中に、ミュラー教授を客員教授として3か月間、ベネディクト・ハートマン博士課程学生を研究生として2か月間の長期間招聘し技術協力をいただいた。

図1に抵抗ノイズ測定系の(a)概念図および(b)測定回路図を示す。抵抗ノイズの測定においては、測定対象試料の電気伝導性の高低によって異なる測定回路構成を必要とする。低抵抗試料の場合は、ブリッジ回路による電流印加を行い誘起電圧の差動成分を位相検波してスペクトルアナライザーでノイズ検出を行う。一方で、高抵抗試料の場合は、一定電圧の印加により試料中を流れる電流を電流アンプで電圧変換し、スペクトルアナライザーでノイズ検出を行う(図1(b))。

このような抵抗測定系を使用して、本研究では、(1)ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂、(2)急冷下電荷ガラス状態を有する電荷秩序絶縁体 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄、(3)プロトン-パイ電子結合系 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の3つの分子性有機導体を研究対象物質として、構築した抵抗ノイズ測定系のテストと共に電荷の揺らぎ、分子揺動によるノイズ発生の検出実験を実施した。さらに、外部ノイズを重畳させることで確率共鳴的な信号増強の試みを行う装置の導入(信号発生機)を行い、ノイズ測定系との接続を試みた。本報告段階では、各測定試料からのノイズ検出には成功し、それぞれの物質が固有に有す

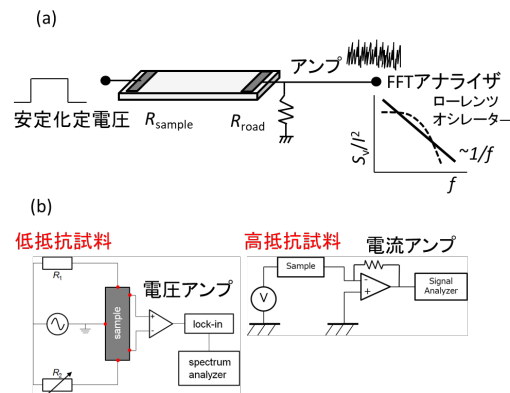


図1 (a) 抵抗ノイズ測定概念図 (b) 低抵抗試料(電流印加, 電圧測定), 高抵抗試料(電圧印加, 電流測定)の場合の測定回路

る電荷ゆらぎ，分子揺動による伝導ノイズが発生し，その検出が可能であることを示すことができる．しかしながら確率共鳴的信号増強については，まだ十分な結果が得られていない．このため，本報告書では，以下に示すように，抵抗ノイズ検出の結果について報告する．

4. 研究成果

(1) ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の BEDT-TTF 分子末端エチレン基の回転運動・凍結によるノイズ異常

低温において電荷ゆらぎ，誘電性異常を伴うモット絶縁体化が顕著となる分子性ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ (図 2(a)) の伝導度ノイズ測定を行った．図 2(b) は 150K でのノイズ強度の周波数依存性である．この両対数グラフで，傾きが 1 の直線となる場合が $1/f$ ノイズである．印加電流の増加によりノイズ強度は増加するが電流値の 2 乗で規格化される．また傾きは電流値により変化しない．この $1/f$ ノイズは全温度域で観測され，図 2(c) に $1/f$ ノイズの強度として 1 Hz でのノイズ強度をプロットした温度依存性を示す．高温領域では，電気抵抗の温度変化から期待される $1/f$ ノイズ強度とその温度変化が観測されるが，80-100 K においては，この分子性物質を構成する BEDT-TTF 分子の末端エチレン基の回転運動によると考えられるローレンツ型のノイズ異常を $1/f$ ノイズに重畳して発現することを見出した．このローレンツ型ノイズの特徴的周波数は，温度の低下とともに低周波数側に移動し，ガラス凍結の時間スケールに到達する周波数までスローダウンしたときを凍結温度とすると，この温度は他の実験から示唆されるエチレン基の構造秩序配向が起こる温度とほぼ一致することが明らかになった．このことはエチレン基の運動がローレンツ型ノイズを生じさせていることを示している．また，エチレン基回転凍結よりも低温の温度域においては，ノイズ強度が非単調に増加する振舞いが

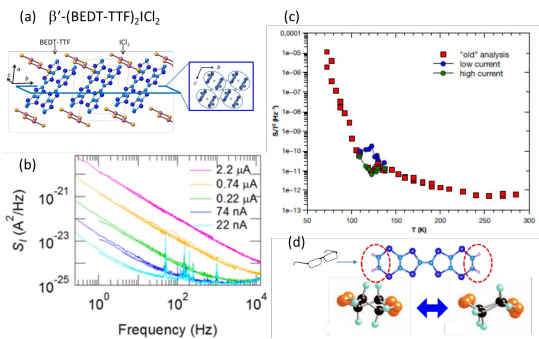


図 2 (a) ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の結晶構造 (b) 150K でのノイズスペクトルの印加電流依存性 (c) ノイズ強度の温度依存性 (d) BEDT-TTF 分子末端のエチレン基の 2 つの配位構造

観測された．この温度域では低周波数誘電率に周波数分散が見られており，リラクサー的な電荷の不均一状態が示唆されている．このような電荷不均一による $1/f$ ノイズ強度の増加についての理解は今後の課題である．このような典型的ダイマーモット絶縁体における実験結果から，本研究で構築した抵抗ノイズ測定系が強相関モット絶縁体状態での電荷ダイナミクス由来のノイズに加えて，エチレン基回転凍結などの局所構造揺動に由来するノイズを検出する性能を有することが検証できた．

(2) 急冷下電荷ガラス状態を形成する電荷秩序絶縁体 θ_m -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ の電荷ゆらぎによるノイズ

低温で金属 - 電荷秩序絶縁体転移を示す分子性電荷移動錯体 θ_m -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ (図 3 (a)) の急冷下準安定状態として現れる電荷ガラス状態におけるノイズ測定を行った．この分子性導体は，3/4 充填バンドを有する三角格子型の BEDT-TTF 分子配

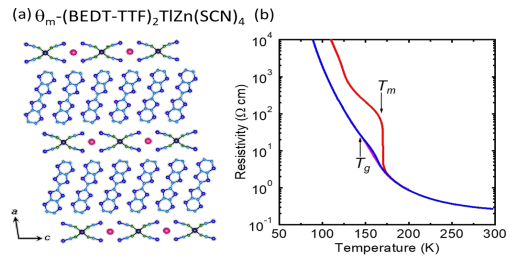


図 3 (a) 電荷秩序絶縁体 θ_m -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ の結晶構造 (b) 電気抵抗の温度依存性．赤線は徐冷，青線は急冷条件での測定結果． T_m は結晶化転移温度， T_g はガラス転移温度

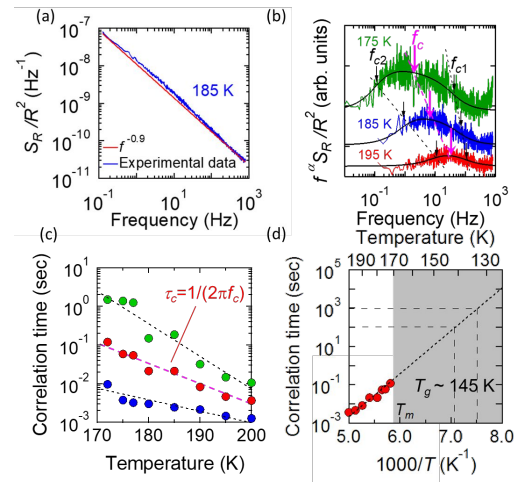


図 4 (a) θ_m -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ の 185K での抵抗ノイズスペクトル． $1/f$ ノイズ (赤線) からのずれが観測される．(b) $1/f$ ノイズに重畳したブロードバンドノイズ．(c) ブロードバンドノイズの中心周波数，カットオフ周波数から見積もった相関時間の温度依存性．(d) 相関時間の温度依存性．相関時間が約 100 秒となる温度がガラス転移温度に相当する．

列をしている．サイト間のクーロン相互作用 V の影響により低温基底状態として電荷秩序絶縁体となる．図 3(b) に示すように，試料を十分な徐冷条件で冷却すると $T_m = 175\text{K}$ で，絶縁体化する．これは，高温側での電荷の液体状態から冷却し，低温側では固体結晶化することに対応している．一方で，急冷条件で冷却した場合には，結晶化せずに低温に至る．この時，電荷は秩序構造を持った結晶とはならずガラス化した電荷状態をとる．この電荷ガラスが生じる原因は，後に記すように電荷の三角格子フラストレーションと量子効果によるものである．

この結晶化転移（電荷秩序転移），ガラス化転移に向かう電荷状態を探るために，抵抗ノイズ測定を行った．その結果，電荷秩序転移温度よりも高温領域において $1/f$ ノイズに重畳したブロードバンドノイズの観測に成功した．（図 4(a), 4(b)）この重畳したブロードバンドノイズ成分は，本物質の電荷秩序転移温度以下の急冷条件で発現する電荷ガラス状態の前駆現象として，電荷液体状態から電荷秩序転移温度に向かって成長する電荷間の相関を有した電荷ゆらぎによるものであることがわかった．図 4(c), 4(d) に示すように，この揺らぎの相関時間と不均一度の増大は，本電荷秩序系分子性導体における電荷自由度のスローイングダウンと動的不均一に特徴づけられる電子のガラス化ダイナミクスを観測したものと考えられる．このようなノイズ測定に加えて，電気抵抗の時間緩和現象，エックス線散漫散乱測定，比熱測定などを合わせて，本物質に現れる電荷ガラス状態が，強相関電子系における幾何学的電荷フラストレーションを内在する縮退状態が量子効果により融解した無数の準安定状態として現れていることを明らかにした．

(3) プロトン - パイ電子結合系 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ のプロトン運動の量子トンネル効果と連動した量子常誘電性

単一成分分子性有機導体 $\kappa\text{-H/D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ が有する分子内プロトンダイナミクスと協力・協動的に結合したパイ電子系電荷ダイナミクスに対して，伝導ノイズ発生・検出を試みた．

本物質は，東京大学物性研究所森初果教授らによって初め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である．図 5 に示すように 2 つの EDT-TTF 分子が水素（プロトン）を介して結合し，2 次元パイ電子系とプロトン結合層が交互に積層した構造をしている．2 次元パイ電子層は κ 型のダイマー構造をとっており，EDT-TTF 分子が $+1/2$ 価の場合はクーロン相互作用によるダイマーモット絶縁体的な性質を有している．水素を重水素に置換した物質では，185K で重水素が EDT-TTF 分子に近い位置を交互に占めるため，これに吸引

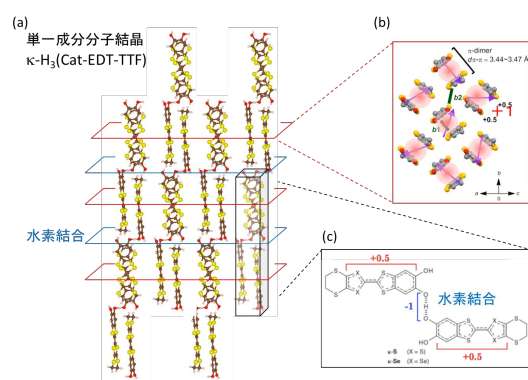


図 5 (a) プロトン- π 電子結合系 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の結晶構造 .(b) Cat-EDT-TTF 分子の 2 次元 κ 型配列の様子 .ダイマーモット型の電荷配置をする .(c) 水素結合と分子内電荷状態の模式図 .

されて 2 つの EDT-TTF 分子上の電荷量が非対象 ($+1$ と 0 価) になり，電荷秩序状態となる．一方で水素の場合は，プロトンは 2 つの EDT-TTF 分子の重心位置を中心としており，EDT-TTF 層はダイマーモット絶縁体状態となっている．このため，2 つの EDT-TTF 分子をつなぐ水素/重水素の位置と動的性質により，パイ電子系がこれと連動した状態，ダイナミクスを有している．

本研究では， $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の水素結合のダイナミクスと連動したパイ電子応答に着目し，ノイズ測定のほか誘電率測定，光学測定，熱伝導測定を行った．ノイズ測定では，試料の電気抵抗が非常に高いため，現在のところ十分に精度の高いデータを取得することができていない．一方，低周波数誘電率測定において 10K 以下の低温において量子常誘電性が観測された．これは，図 6(a) に示すようにダイポールが量子的に揺らぐことことに起因する誘電率の増加が観測されたものである．また，この温度域では，パイ電子の $+1/2$ スピンによる量子スピン液体が観測され，両者は協働して同時に発生していると考えられる．この原因として，プロトンが高温では熱的な揺らぎにより重心位置を中心にして揺らいでいるのに対して，低温では安定な位置の間を量子トンネルしていると考えられる．（図 6(b)）このようなプロトン量子トンネルによる量子常誘電性と，これと連動するパイ電子系での量子スピン液体が

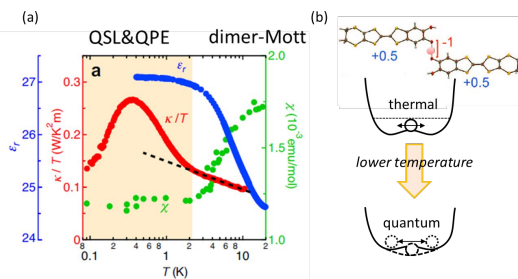


図 6 (a) $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の誘電率と熱伝導度の温度依存性 .(b) プロトンが低温で量子トンネル状態となる概念図

相関して出現していることを初めて明らかにした。この成果は、量子スピン液体の原因としてスピンプラストレーションに加えてプロトン運動に連動した電荷ゆらぎの重要性を示した意義がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

(1) E. Gati, U. Tutsch, A. Naji, M. Garst, S. Kohler, H. Schubert, T. Sasaki, M. Lang
Effects of Disorder on the Pressure-Induced Mott Transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl
査読有

Crystals **8**, 38-1-20 (2018).

DOI: 10.3390/cryst8010038

(2) 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, M. Yamashita
Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system
査読有

Nature Communications **8**, 1821-1-6 (2017).

DOI: 10.1038/s41467-017-01849-x

(3) S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, T. Sasaki

Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid
査読有

Science **357**, 1381-1385 (2017).

DOI: 10.1126/science.aal3120

(4) J. Müller, B. Hartmann, T. Sasaki

Fine-tuning the Mott metal-insulator transition and critical charge carrier dynamics in molecular conductors
査読有

Philosophical Magazine **97**, 3477-3494 (2017).

DOI: 10.1080/14786435.2017.1296200

(5) R. Kobayashi, K. Hashimoto, N. Yoneyama, K. Yoshimi, Y. Motoyama, S. Iguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Taniguchi, and T. Sasaki.

Dimer-Mott and charge-ordered insulating states in the quasi-one-dimensional organic conductors δ'_p and δ'_c -(BPDT-TTF)₂ICl₂
査読有

Physical Review B **96**, 115112-1-8 (2017).

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115112

(6) L. Kang, K. Akagi, K. Hayashi and T. Sasaki

First-principles investigation of local structure

deformation induced by x-ray irradiation in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

査読有

Physical Review B **95**, 214106-1-7 (2017).

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.214106

〔学会発表〕(計11件)

(1) 佐々木孝彦

“電荷 - スピン - 格子の多自由度性と乱れが生み出す物性”

東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」

2017年12月4日-6日

「東北大学金属材料研究所(仙台市)」

(2) Kenichiro Hashimoto

“Crystallization and Vitrification of π -Electrons in a Geometrically Frustrated Charge-Ordered System”

The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)

2017年9月24日 - 29日

「宮城蔵王ロイヤルホテル(宮城県遠刈田)」

(3) 佐々木孝彦

“BEDT-TTF系電荷秩序絶縁体へのエックス線照射効果”

日本物理学会2017年秋季大会

2017年9月21日 - 24日

「岩手大学(盛岡市)」

(4) 佐々木智, 橋本顕一郎, 小林亮太, 伊藤桂介, 井口敏, 上田顕, 森初果, 小林賢, 熊井玲児, 村上洋一, 佐々木孝彦

“電荷ガラス形成物質 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn-(SCN)₄における幾何学的フラストレーションがもたらすエネルギーランドスケープ”

日本物理学会第72回年次大会

2017年3月17日 - 20日

「大阪大学(豊中市)」

(5) 伊藤桂介, 橋本顕一郎, 小林亮太, 上田顕, 井口敏, 森初果, 佐々木孝彦

“ κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂におけるプロトン揺らぎがもたらす電子サーモクロミズムII”

2016年9月13日 - 16日

日本物理学会2016年秋季大会

「金沢大学(金沢市)」

(6) 井口敏, 黒子めぐみ, B. Hartmann, J. Müller, 佐々木孝彦

“ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂における輸送ノイズ測定III”

2016年9月13日 - 16日

日本物理学会2016年秋季大会

「金沢大学(金沢市)」

(7) 橋本顕一郎

“プロトン-電子相関係有機導体
 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂における量子常誘電”
平成 28 年度物性研究所短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」
2016 年 8 月 8 日 - 10 日
「東京大学物性研究所 (柏市)」

(8) 黒子めぐみ, B. Hartmann, J. Müller, 井口敏, 谷口弘三, 佐々木孝彦.
“ダイマーモット絶縁体 β^1 -(BEDT-TTF)₂ICl₂ における輸送ノイズ測定 II”
2016 年 3 月 19 日 - 22 日
日本物理学会第 71 回年会
「東北学院大学 (仙台市)」

(9) 黒子めぐみ, B. Hartmann, J. Müller, 井口敏, 谷口弘三, 佐々木孝彦.
“ダイマーモット絶縁体 β^1 -(BEDT-TTF)₂ICl₂ における輸送ノイズ測定”
2015 年 9 月 16 日 - 19 日
日本物理学会 2015 年秋季大会
「関西大学 (吹田市)」

(10) M. Kurosu, B. Hartmann, J. Müller, S. Iguchi, H. Taniguchi and T. Sasaki.
“Transport noise measurements in dimer-Mott insulator β^1 -(BEDT-TTF)₂ICl₂.”
The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
2015 年 12 月 15 日 - 20 日
「Honolulu, Hawaii (USA)」

(11) M. Kurosu, B. Hartmann, J. Müller, S. Iguchi, H. Taniguchi and T. Sasaki.
“Charge dynamics in non-equilibrium state of dimer-Mott insulator β^1 -(BEDT-TTF)₂ICl₂ investigated by noise spectroscopy.”
11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets,
2015 年 9 月 6 日 - 11 日
「Bad Gogging (Germany)」

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://cond-phys.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者
無し

(3) 連携研究者

井口 敏 (IGUCHI, Satoshi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号 : 50431789

橋本 顕一郎 (HASHIMOTO, Kenichiro)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 : 00634982

伊藤 桂介 (ITOH, Keisuke)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 : 10733256

(4) 研究協力者
無し