

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22123

研究課題名（和文）確率共鳴現象を利用した水素結合型分子性導体における微弱信号検出とその応用

研究課題名（英文）Detecting feeble signal utilizing stochastic resonance in hydrogen-bonded molecular conductors and its application

研究代表者

橋本 顕一郎（Hashimoto, Kenichiro）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：00634982

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）：本研究では、一連の水素結合型モット絶縁体において、誘電率測定および磁化率測定を極低温まで行い、これらの物質物質群において、量子常誘電性と量子常磁性が共存した新しい量子液体状態が実現していることを明らかにした。本研究により見出されたプロトン自由度による量子スピン液体状態は、電荷や軌道といった電子自由度とも、乱れによる構造自由度とも異なる、いわば第三の自由度に基づく量子スピン液体状態であると言える。これは新しい量子液体の発現機構として興味深く、その背後には、物質中で最も軽量なイオンであるプロトンの顕著な量子性およびプロトン-電子間に働く相互作用が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子スピン液体は高温超伝導との関連も指摘されており、その発現機構の解明は物性物理学における重要な研究課題である。特に二次元三角格子において、どのような機構により、量子スピン液体状態が安定化するのかを明らかにすることは極めて重要な課題である。本研究成果は、量子スピン液体安定化のメカニズムとして、電子自由度や乱れではない、第3の自由度であるプロトン自由度を提唱するものであり、量子スピン液体の実現に対して、新たな設計指針を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we performed dielectric permittivity and magnetic susceptibility measurements down to very low temperatures in a series of hydrogen-bonded Mott insulators, and revealed that a new quantum liquid state in which a quantum paraelectric and quantum paramagnetic state coexists has been realized in these materials. The quantum spin liquid state due to the proton degree of freedom found in this study is a new type quantum spin liquid state based on the third degree of freedom other than the electronic degrees of freedom such as charges and orbitals and the structural degrees of freedom due to disorder. This is an interesting mechanism for a novel quantum liquid state related to the remarkable quantum nature of the proton, that is, the lightest ion in all atoms.

研究分野：物性物理学

キーワード：水素結合 モット絶縁体 確率共鳴現象 量子常誘電 量子スピン液体 有機導体 誘電率

1. 研究開始当初の背景

近年の半導体集積回路の微細化はナノスケール領域に突入し、いよいよ限界を迎えつつある。その代表的な要因として、微細化・高速化に伴う避けられないノイズの増大があり、代替技術の開発が望まれている。これまでのエレクトロニクス研究は、ノイズを極限まで排除することで進展してきたが、一方で生体系の情報伝達方法は確率共鳴現象と呼ばれる熱ノイズを有効利用した低エネルギーかつ合理的なものであり、従来の固体素子回路に比べて圧倒的にエネルギー効率が低い。したがって、ノイズを有効活用することができれば、次世代に向けた画期的な高効率電子デバイスの創成が期待できる。上記背景のもと、近年、確率共鳴現象を固体素子に応用しようという試みに大きな注目が集まっている。特に生体系における確率共鳴現象の並列加算的なネットワーク構成による応答性の向上は新規デバイスのモデルシステムとなりうる。生体系を模倣した確率共鳴現象を利用した固体素子を構築することで、ばらつきを許容した低エネルギーな情報伝達が可能となる。しかしながら、固体物質における確率共鳴現象は、これまで一部の無機半導体でしか見出されていない。そこで有機固体結晶において、適切なモデル物質を見出し、ノイズ利用による確率共鳴現象を実現・観測し、応用に向けた基礎原理を確立することが本研究の目的である。本研究により、これまで接点を見出すことが難しかった固体物理と生物物理の融合を目指す。

2. 研究の目的

確率共鳴現象とは、ノイズの助けによって微弱な信号を増幅しつつ伝達する生体系で見られる非線形現象である。本研究の目的は、有機固体中において、生体系を模倣した確率共鳴現象を利用することで、本来排除すべきであったノイズを有効活用し、次世代に向けた低エネルギー消費デバイスの原理を確立することである。具体的には、水素ダイナミクスと π 電子が互いに強く相関した水素結合型有機導体において、外部刺激としてノイズを印加することで、確率共鳴現象を利用した伝達信号の増幅を実証する。生体系を模倣した固体素子による確率共鳴現象を利用した新規デバイスの開発は候補となる物質がこれまでほとんど見出されておらず、研究が進展していない。電場や圧力などの外場刺激に対して非線形で巨大な応答を示し、小さなエネルギースケールで系の電子状態を変えることができる有機導体は、確率共鳴現象を利用した新規デバイスのモデル物質になりうる。本研究の挑戦的意義は、その重要性に比してこれまで研究が進んでこなかった確率共鳴現象による情報伝達機構を有機固体結晶中で観測し、そのミクロな電子状態の起源を固体物理学の観点から明らかにすることである。

3. 研究の方法

固体中で確率共鳴現象を観測するには、適切なモデル物質の探索とノイズ印加下における非線形伝導特性の観測システムの構築が必要不可欠である。本研究では、モデル物質として、 π 電子をもつ Cat-EDT-TTF 分子が、水素結合で架橋された構造を持つ分子性有機導体 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ を取り扱う。 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ は東京大学物性研究所の森初果教授らのグループによって合成された水素ダイナミクスと π 電子が連動して相転移を起こす物質である。この物質が示す以下の3つの特性から、この物質が確率共鳴現象を実現・観測するための理想的なモデル物質になりうる。

(1) κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ では固体結晶中で水素ダイナミクスと π 電子が連動しており、水素原子は二極小間の障壁を熱揺らぎにより行き来している。この状況は生体系の情報伝達の際に見られる確率共鳴現象と類似しており、 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ は生体系模倣システムのモデル物質と考えられる。

(2) κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ で起こる重水素原子の秩序化転移 ($T_c = 185$ K) は軽水素体の κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ では起こらないため、両者の比較により確率共鳴現象の原子レベルでの機構解明が期待できる。また、水素移動に対するポテンシャル障壁は十分小さく、微小な外場により変調が可能であり、生体系で行われる低エネルギーな情報伝達を模倣可能である。

(3) $T_c = 185$ K で起こる相転移では秩序化への臨界的な揺らぎが増大しており、生体系における室温での熱攪乱が強い状態を模倣できている。以上の特性を踏まえて、 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ で期待されるゆらぎの増大を利用した確率共鳴現象を、これまで申請者が開発してきた精密ノイズ測定システムで捉える。

4. 研究成果

本研究では、水素ダイナミクスと結合した π 電子系の電荷ダイナミクスを光学伝導測定や誘電応答測定から詳細に調べた。光学伝導度測定では、二次元三角格子構造を有する分子性モット絶縁体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂において、特徴的な2つのピーク構造が観測されることを明らかにした。この結果を、バンド計算の結果と比較することで、1つはモット励起に対応し、もう1つはダイマー励起に対応するものであることが分かった。これら2つの電子遷移は、ダイマーモット絶縁体に特徴的なものであり、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂では、 π 電子系の電荷ダイナミクスがモット絶縁体の枠組みでよく理解できることが分かった。

さらに、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂に加えて、分子末端部を化学修飾した類縁体 κ -H₃(Cat-EDT-d₄-TTF)₂およびエチレンジセレン(EDSe)基を有する類縁体 κ -H₃(Cat-EDSe-TTF)₂において、有機分子上の π 電子が、有機分子間に存在する水素結合中のプロトン自由度と連動することで実現する新奇な量子スピン液体状態を見出すことに成功した。具体的には、誘電率測定および磁化率測定を極低温まで行い、この物質において、量子常誘電性と量子常磁性が共存した新しい量子液体状態が実現していることを明らかにした。本研究により見出されたプロトン自由度による量子スピン液体状態は、電荷や軌道といった電子自由度とも、乱れによる構造自由度とも異なる、いわば第三の自由度に基づく量子スピン液体状態であると言える。これは新しい量子液体の発現機構として興味深く、その背後には、物質中で最も軽量のイオンであるプロトンの顕著な量子性およびプロトン- π 電子間に働く相互作用が重要な役割を果たしていることが実験・理論の両面からの相補的なアプローチによって明らかとなった。実際にごく最近、量子スピン液体を安定化させる機構として、プロトンの量子揺らぎの重要性を指摘した結果が異なる物質系においても報告されており、本研究成果は、プロトン揺らぎによる量子スピン液体状態の実現に対して、新たな設計指針を与える可能性を秘めていると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shiogai Junichi, Chida Takumaru, Hashimoto Kenichiro, Fujiwara Kohei, Sasaki Takahiko, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 101
2. 論文標題 Signature of band inversion in the perovskite thin-film alloys BaSn _{1-x} PbxO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.125125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takenaka T., Ishihara K., Roppongi M., Miao Y., Mizukami Y., Makita T., Tsurumi J., Watanabe S., Takeya J., Yamashita M., Torizuka K., Uwatoko Y., Sasaki T., Huang X., Xu W., Zhu D., Su N., Cheng J.-G., Shibauchi T., Hashimoto K.	4. 巻 7
2. 論文標題 Strongly correlated superconductivity in a copper-based metal-organic framework with a perfect kagome lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabf3996
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abf3996	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

1. 著者名 Mukasa K., Matsuura K., Qiu M., Saito M., Sugimura Y., Ishida K., Otani M., Onishi Y., Mizukami Y., Hashimoto K., Gouchi J., Kumai R., Uwatoko Y., Shibauchi T.	4. 巻 12
2. 論文標題 High-pressure phase diagrams of FeSe _{1-x} Tex: correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 381
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-20621-2	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kenichiro Hashimoto
2. 発表標題 Randomness effect on the time-temperature-transformation diagram in a charge-ordered organic material
3. 学会等名 The 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 Kenichiro Hashimoto
2. 発表標題 Geometrical frustration effects on charge and spin degrees of freedom in strongly correlated electrons
3. 学会等名 ELECTRON CORRELATION IN SUPERCONDUCTORS and NANOSTRUCTURES (ECSN-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 二次元カゴメ格子をもつ金属有機構造体における強相関超伝導
3. 学会等名 つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクトワークショップ(3)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 強相関電子ガラスにおける幾何学的フラストレーションとランダムネス効果
3. 学会等名 日本物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向笠清隆, 松浦康平, 杉村優一, 大谷椋, 邱明_, 斎藤三樹彦, 石田浩祐, 大西由吾, 水上雄太, 橋本顕一郎, 熊井玲児, 郷地順, 上床美也, 芝内孝禎
2. 発表標題 鉄系超伝導体FeSe _{1-x} Texの電子相図の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田浩祐, 大西由吾, 辻井優哉, 向笠清隆, 杉村優一, 邱明_, 松浦康平, 斎藤三樹彦, 水上雄太, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 Fe(Se,Te)における電子ネマティック秩序
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原澤龍平, 田中桜平, 水上雄太, 栗田伸之, 田中秀数, Eun-Gook Moon, 笠原裕一, 松田祐司, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 キタエフスピン液体候補物質 $-RuCl_3$ における磁場中比熱の異方性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石原滉大, 竹中崇了, 橋本顕一郎, 繆逸杰, 鳥塚潔, 郷地順, 上床美也, 鶴見淳人, 牧田龍幸, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, 佐々木孝彦, X. Huang, W. Xu, D. Zhu, N. Su, J. -G. Cheng, 芝内孝禎
2. 発表標題 二次元カゴメ格子を持つ金属有機構造体における強相関超伝導
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

芝内・橋本研究室HP http://qpm.k.u-tokyo.ac.jp/index.html

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
---------	---------