

令和元年6月15日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14330

研究課題名(和文) NMRによる強相関有機Dirac電子系の量子極限相図の解明

研究課題名(英文) NMR investigation of a strongly-correlated Dirac electron system in the quantum limit of an organic conductor

研究代表者

平田 倫啓 (Hirata, Michihiro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20776413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では従来の物質中電子とは見かけ上の質量の有無という点で性質が大きく異なるディラック電子という特殊な電子の状態に注目する。この状態が実現する有機物質を対象とし、未解明だった電気的な相互反発が強い極限での物性を核磁気共鳴と呼ばれる実験的手法で検証しシミュレーションとの比較からその特性を明らかにした。そしてこの相互反発によって電子質量が見かけ上ない状態からある状態へと劇的に変わるエキシトニック転移の前駆的なゆらぎが発達することを世界に先駆けて発見し、そのメカニズムを理論的に解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、長らく検証が困難であったディラック電子間の強い相互作用の効果を実験的に初めて検証することに成功した先駆的な仕事であり、相互作用の直接的帰結である新規ゆらぎの発見とそのメカニズムの実験および理論的解明を世界に先駆け達成した画期的な成果である。これは核磁気共鳴と有機物質を組み合わせる他に類を見ない独創的なアプローチと国際的な共同研究が生んだ顕著な成果であり、国内外の学术界に大きなインパクトと派生研究をもたらした点で大きな意義をもつ研究である。

研究成果の概要(英文)：In this study we focused on an unusual electronic state of matter in solids known as the massless Dirac electrons which is characterized by special electrons possessing no effective mass, in marked contrast to conventional massive electrons in ordinary solids. Using an organic salt as a target material, we have experimentally investigated and theoretically examined the impact of strong electronic interactions between massless Dirac electrons. By combining numerical model calculations with nuclear magnetic resonance experiments, we demonstrated that these strong interactions lead to anomalous fluctuations that develop as a precursor to an excitonic transition from massless to massive electronic state.

研究分野：実験物理学。とくに固体中の電子が示す伝導性や磁性などの特性をミクロに理解することに興味がある。

キーワード：ディラック電子 強相関 エキシトニック不安定性 核磁気共鳴 有機導体

1. 研究開始当初の背景

近年、相対論的なディラック方程式によって記述される massless ディラック電子系の研究が盛んになっている。従来研究されてきた弱相関のディラック電子系では、ディラック方程式の対称性から発現するディラックコーン分散が二重に縮退しており、これらを区別せずとも物性は十分に理解できる。このため、光電子分光などにより単一のコーン分散を精査することで電子物性の解明が進められてきた。一方、相関の強まる極限ではこの縮退が解けるため、ディラック電子が自発的に質量を獲得するエキシトン凝集など、強相関極限で予言される劇的な状態変化を理解する上で、コーン内およびコーン間での相互作用の両方が本質的に重要となる。しかし、単層グラフェンを始めとする多くの従来型のディラック電子系では相関がもともと弱く、強磁場下の量子極限においても強相関には到達しなことが知られている。

これに対し、本研究で注目する有機導体 α -(ET)₂I₃ は、圧力と磁場により弱相関から強相関まで電子相関が連続かつ自由に制御できる稀有なディラック電子系で、本質的に相関の強い強相関ディラック電子系として期待されている。これまでの研究では、コーン内コーン間の励起を個別に評価できる手法がなかったため、主に電気抵抗や比熱などのマクロ測定により弱相関領域の研究が行われ、コーン内・間での励起や相関についての詳細は未解明であった。

2. 研究の目的

そんな中、申請者は最近、 α -(ET)₂I₃ のディラック電子系で核磁気共鳴 (NMR) 測定を行い、コーン内およびコーン間での低エネルギー励起と相関をナイトシフトと緩和率 $1/T_1$ の測定から分離して検証できることを世界に先駆けて報告した。そして、コーン内の相関により速度の対数異常が、またコーン間相関により反強磁性的なスピンゆらぎが発達するなど、多様な相関効果が発現することを見出した。これは、他のディラック電子系には見られない、本質的に相関の強い α -(ET)₂I₃ に特有の現象と考えられている。

本研究の目的は、 α -(ET)₂I₃ における我々の上記事前研究を一層発展させ、エキシトン凝集の前駆的ゆらぎとも考えられるこのコーン間スピンゆらぎの起源およびその発達メカニズムを解明し、コーン内およびコーン間での励起と電子相関の詳細を含む電子相関の全貌を明らかにすることである。

3. 研究の方法

本研究では2つのアプローチを採用する。

第1の柱として、まず弱磁場の非量子極限にある α -(ET)₂I₃ に注目し、既報の NMR 測定をより広い温度・圧力領域に発展展開させることで、コーン内およびコーン間での励起と相関の詳細を明らかにする。このためにシフトと緩和率の測定から励起と電子相関をマイクロに検証する。

第2の柱は、強相関量子極限において電子相関の全貌を解明することである。このためには、第1の柱で得られた知見が重要になり、そこで確立された理解をベースに相関の強まる強磁場量子極限において低エネルギーでのスピンゆらぎと励起・相関の詳細を NMR から精査する。

4. 研究成果

(1) フェルミ速度の対数異常とエキシトニック横スピン揺らぎのメカニズムの解明

① ディラック電子系で初めて NMR コリンハ則が破綻することを発見

α -(ET)₂I₃ において NMR シフト K および緩和率 $1/T_1$ をディラック点極近傍の低エネルギー域まで温度 (T) の関数として精査した。単純な金属から酸化物、f 電子系物質まで種々の伝導体において広く成り立つことが知られるコリンハ則 ($1/T_1TK^2 = \text{const.}$) を検証し、ディラック電子系でこの関係が大きく破綻することを世界に先駆けて見出した。破綻の程度を表すコリンハ比を定量的に評価したところ、この比が温度にほぼ依存しない従来物質とは対照的に α -(ET)₂I₃ では降温により増大し続け、最低温で既報値より2桁も大きく増大を示すことがわかった (図1)。

② 数値計算からディラック電子系におけるコリンハ則の破綻メカニズムを解明

このコリンハ比の低温に向かった増大メカニズムを詳しく見てみると、NMR シフトの

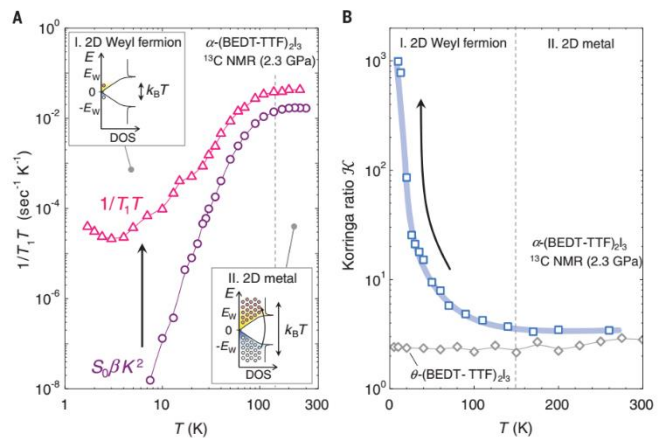


図1 A: シフトの2乗 (K^2) と緩和率 ($1/T_1 T$) の温度依存性。B: コリンハ比の温度依存性(業績②より)

二乗 (k^2) が緩和率 ($1/T_1T$) より急激に減少するために生じていることがわかる。低温でシフトが選択的に抑制されるこのような現象は他の伝導体には類例がなく、ディラック電子系に固有の相関効果と考えられる。この予想を確かめるため、研究代表者の平田は協力者の名古屋大・小林、松野、大木各氏と共に、仏グルノーブル CNRS-LNCMI のベルティエ博士、東大の鹿野田、宮川氏、そして東理大の田村氏の協力の下、低エネルギー有効模型を用いた数値計算を行い実験と比較検討した。とくにディラック点近傍の低エネルギー領域で重要になる電子間クーロン相互作用の長距離成分の効果を $1/N$ くりこみ群法で取り込み、シフトと緩和率の温度依存性を数値的に検証した。その結果、この相互作用成分により低温に向かって発達するフェルミ速度の対数的な増大が、確かにコーン内励起に対応するシフト（一様スピン帯磁率）のみを顕著に抑制しており、これがコリンハ比の低温での劇的な増大を引き起こしていることが分かった。さらに研究代表者が事前研究で報告した相互作用パラメタの値を用いることで、観測された 2 桁の増強も定量的に再現可能であることを示した。

③ 最低温で発達するスピンゆらぎがエキシトニック転移の前駆現象であることを立証

上記コリンハ比の増大に加え、液体 ^4He 温度程度の低温域において緩和率 $1/T_1$ のみ付加的に増大に転じる現象が観測された。これはディラック電子系における何らかの不安定性を反映し、スピンゆらぎが低温で発達することを強く示唆している。この現象の理解を深めるため、前述の実験・理論の共同研究を推し進め、長距離クーロン相互作用による速度の増大に加え、エキシトニックな対凝集の不安定性の効果をラダー近似で取り込み、平均場の範囲でギャップ方程式を数値的に検証した。その結果、コリンハ比の結果を再現する条件と矛盾しないパラメタを用いて観測された緩和率の反転増大が見事に再現できることを突き止めた。そして、この反転がコーン間でのエキシトニックな（つまり電子・ホール）スピン相関に由来し、対凝集の前駆的なゆらぎとして低温に向かって発達していることを立証した。

(2) エキシトニック電子相図の理解の進展

① エキシトニックゆらぎの発達傾向に大きな試料依存性を発見

(1) で報告したエキシトニック不安定性のメカニズムを解き明かすため、複数の試料で再現性の検証と緩和率の磁場に対する応答特性を評価したところ、予想外に大きな試料依存性が存在することが明らかになった。強相関極限の本格的探索を開始する前に、この試料依存性の素性を理解し特性をおさえておくことは、電子状態の本質的理解を深める上で極めて重要となる。このため、NMR 緩和率測定を低温で集中的に行い、試料依存性の詳細を精査した。その結果、測定した試料群は $1/T_1T$ が低温で飽和する試料と反転増大を示す試料の 2 種類に大別出来ることが分かった。また、飽和を示す試料について面内磁場依存性を検証すると、25T の強磁場域まで優位な磁場依存性が存在しないことも明らかになった。

② 数値計算からエキシトニック不安定性に対するキャリア数密度、磁場の影響を解明

これらの実験結果を定性的に理解するため、研究代表者の平田は小林・大木らとの上述共同研究をより一層発展させ、(1) - ③のモデルでは考慮されていないディラック点からの化学ポテンシャルのズレの効果および面内磁場の効果を取り入れ、新たに有効模型を構築した。そして、これら 2 つの変数に温度を加えた 3 パラメータで張られる空間で相図を検証し、 $1/T_1T$ の振舞いを数値的に精査した。その結果、観測された $1/T_1T$ の弱い磁場依存性と飽和的挙動が格子欠陥などに由来する化学ポテンシャルのディラック点からのわずかなズレ（つまり電荷キャリアの微小なドーブ）の効果によって定性的によく説明出来ることが判明した。

(3) 得られた成果の国内外での位置付けとインパクト

(1) の結果はディラック電子系として初めてエキシトニック不安定性の前駆現象を実験的にとらえることに成功した成果であり、クーロン相互作用の長距離成分が関係したコリンハ則の劇的破綻の発見と合わせ、ディラック電子系における電子相関物性の新たな研究展開を駆動する大きなブレイクスルーである。研究代表者らのこの仕事は多方面から大きな注目を集めており、実際、米国科学誌 *Science* への論文掲載（業績②）や著名な国際会議への招待講演（業績⑨）、解説記事（業績①、後一篇準備中）や Review 論文（準備中）の執筆依頼などの顕著な業績に結びついている。(2) の結果は (1) の解釈を裏付けるもので、今後の凝集相の探索や強相関状態の理解を進める上で本質的に重要な指針を与える成果である。この結果はすでに複数の国内会議で発表（業績③④⑫⑭）し大きな反響を得ており、現在、英国科学誌への投稿準備を進めている。

(4) 今後の展望

ディラック電子系における新規な相関物性の探索とその性質解明を目指す研究は、有機導体に NMR を組み合わせるといった研究代表者らの独創的アプローチにより初期の重要なブレイクスルーを達したと言えるものの、その研究フェーズは未だ黎明期にある。今後は、熱力学的な外部パラメータや化学組成を調整することでさまざまな相互作用の大きさを系統的に制御し、トポ

ロジカルな電子物性や相転移を探索しその性質を解明していく。そして、この研究の流れを加速し発展させることで、関連の強いディラック電子系における学理の構築を目指す。実際、本課題の発展課題である新規研究課題が2019年度科研費基盤研究(B) [代表者: 平田、分担者: 小林(名大)、宮川(東大)] で採択されており、実験と理論を巧みに組み合わせた研究展開を今後一層加速させていく計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 平田倫啓、鹿野田一司、松野元樹、小林晃人、「有機物質のディラック電子系における強相関効果」、日本物理学会誌 最近の研究から、2018年 Vol.73, No. 4, 214-220 [査読有].
- ② M. Hirata, K. Ishikawa, G. Matsuno, A. Kobayashi, K. Miyagawa, M. Tamura, C. Berthier, K. Kanoda, “Anomalous spin correlations and excitonic instability of interacting 2D Weyl fermions”, Science 358, 1403-1406 (2017), DOI: 10.1126/science.aan5351 [査読有].

〔学会発表〕(計 15 件)

- ③ 日本物理学会第74回年次大会, ”強相関ディラック電子系 α -(BEDT-TTF)₂I₃におけるNMR測定による圧力効果の研究2”, 14pB211-4, 平田倫啓, 小林晃人, 田村雅史, 宮川和也, 鹿野田一司, 劉東, 石川恭平, 大木大悟, 14 March, 2019, 九州大学伊都キャンパス, [口頭発表].
- ④ 東北大金研強磁場コラボラトリ研究会, ”有機導体のディラック電子系におけるフェルミ速度のくりこみ増大とエキシトニック不安定性のNMR研究”, M. Hirata et al (他7名), 28 November, 2018, 東北大学金属材料研究所, [口頭発表].
- ⑤ 基研研究会「スピン系物理の最前線」, “有機物のゼロ質量ディラックフェルミオン - 核磁気共鳴によるエキシトニックズピン揺らぎと多彩な強相関効果の観測”, M. Hirata et al (他7名), 31 October - 02 November, 2018, 京都大学基礎物理学研究所, [口頭発表].
- ⑥ Summit of Materials Science (SMS2018), “Controlling excitonic instability of interacting 2D massless Dirac fermions in a layered organic salt”, M. Hirata et al (他7名), 29-30 October, 2018, IMR-Tohoku University [ポスター発表].
- ⑦ 日本物理学会2018年秋季大会, ”強相関ディラック電子系 α -(BEDT-TTF)₂I₃におけるNMR測定と理論計算”, 9pK301-2, 平田倫啓, 小林晃人, 田村雅史, C. Berthier, 宮川和也, 鹿野田一司, 劉東, 石川恭平, 大木大悟, 松野元樹, 09 September, 2018, 同志社大学京田辺キャンパス, [口頭発表].
- ⑧ 日本物理学会2018年秋季大会, ”有機ディラック電子系 α -(BEDT-TTF)₂I₃の強磁場下エキシトニック相”, 9pK301-3, 小林晃人, 大木大悟, 平田倫啓, 09 September, 2018, 同志社大学京田辺キャンパス, [口頭発表].
- ⑨ Conductivity and Magnetism in Molecular Materials - Gordon Research Conference (GRC), “Controlling Interactions and Probing Competition of Incipient Instabilities of Correlated 2D Weyl Fermions”, M. Hirata et al (他7名), 12-17 August, 2018, Bryant University, Smithfield, Rhode Island, USA [招待講演].
- ⑩ Conductivity and Magnetism in Molecular Materials - Gordon Research Seminar (GRS), “Dirac cone reshaping, ferrimagnetic polarization and excitonic instability of 2D Weyl-Dirac fermions in α -(BEDT-TTF)₂I₃”, M. Hirata et al (他7名), 11-12 August, 2018, Bryant University, Smithfield, Rhode Island, USA [ポスター発表].
- ⑪ The 12th International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF 2018), “Field and Pressure Controlled Dirac cone renormalization and excitonic instability of interacting 2D Weyl-Dirac fermions in α -(BEDT-TTF)₂I₃ probed via ¹³C NMR”, M. Hirata et al (他7名), 24-28 June, 2018, Santa Fe, New Mexico, USA [ポスター発表].
- ⑫ 日本物理学会第73回年次大会, ”有機ディラック電子系における低温電子相関効果のNMR研究”, 22pB404-2, 平田倫啓, 石川恭平, 松野元樹, 小林晃人, 宮川和也, 田村雅史, C.

Berthier, 鹿野田一司, 22 March 2018, 東京理科大野田キャンパス [口頭発表].

- ⑬ 日本物理学会第 73 回年次大会, ”有機ディラック電子系 α -(BEDT-TTF)2I3 のエキシトニック相転移”, 22pB404-3, 小林晃人, 松野元樹, 平田倫啓, 大木大悟, 22 March 2018, 東京理科大野田キャンパス [口頭発表].
- ⑭ 日本物理学会 2017 年秋季大会, ”有機ディラック電子系における面内磁場効果の強磁場 NMR 研究”, 21aE21-3, 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, C. Berthier, 鹿野田一司, 21 September 2017, 岩手大 [口頭発表].
- ⑮ International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2017), “Extraordinary spin correlations and incipient excitonic instability of 2D Weyl fermions”, M. Hirata et al (他 7 名), 17-21 July, 2017, Prague, Czech Republic [口頭発表].
- ⑯ 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM2017) - New Frontier of Molecular Materials, “Anomalous Spin Correlations and Mass-generating Excitonic Instability of Interacting Weyl Fermions”, M. Hirata et al (他 7 名), 29-30 May, 2017, Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan [口頭発表].
- ⑰ International Conference on Topological Materials Science 2017 (TopoMat2017) (Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas, MEXT, Japan), “Extraordinary spin correlations and incipient excitonic instability of 2D Weyl fermions”, M. Hirata et al (他 7 名), 9-13 May, 2017, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan [口頭発表].

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：小林 晃人

ローマ字氏名：(KOBAYASHI, akito)

研究協力者氏名：松野 元樹

ローマ字氏名：(MATSUNO, genki)

研究協力者氏名：大木 大悟

ローマ字氏名：(OHKI, daigo)

研究協力者氏名：鹿野田 一司

ローマ字氏名：(KANODA, kazushi)

研究協力者氏名：宮川 和也

ローマ字氏名：(MIYAGAWA, kazuya)

研究協力者氏名：石川 恭平

ローマ字氏名：(ISHIKAWA, kyouhei)

研究協力者氏名：ベルティエ クロード

ローマ字氏名：(BERTHIER, claude)

研究協力者氏名：田村 雅史

ローマ字氏名：(TAMURA, masafumi)