

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：21601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03720

研究課題名（和文）2バンド系1次元伝導体におけるバンド間相互作用による特異な電子相の系統的研究

研究課題名（英文）systematic study of the novel electronic phases in two-bands one-dimensional electronic system

研究代表者

開 康一（Hiraki, Ko-ichi）

福島県立医科大学・総合科学教育研究センター・教授

研究者番号：00306523

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：二鎖一次元分子性導体での1.異常な反磁性の起源の解明、2.磁場で誘起される新たな電子相の可能性の検証、の目的のため、実験理論両面から研究を行った。実験ではNMRと磁化率を、理論では第一原理とtight-bindingモデルでのバンド計算を行った。NMR実験により二つの一次元鎖の寄与が明らかになった。緩和率がT<sup>3</sup>比例することが確認され、理論で得られたバンド構造と対応する。また、CDWの波数、磁化率の絶対値、nodallineを持つ半金属であることなどが確認され、1.については多くの部分が明らかになった。2.の点では常圧下と大きな違いはないものの、状態密度が減少していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は二つの一次元伝導バンドを持つ伝導体HMTSF-TCNQが示す特異な状態の解明をした研究である。1970年代には報告があった異常反磁性は本研究のNMR、磁化率測定、および理論計算によりその起源が明らかにされた。比較的単純なバンド構造と期待されている一次元電子系の電子状態に新たな可能性を見出したという点で意義深い。一方、圧力下でその存在が議論されている「磁場誘起電荷密度波」についてはさらなる研究が必要である。

研究成果の概要（英文）：we have conducted both experimental and theoretical studies to clarify the origin of anomalous electronic properties of two-bands one-dimensional system, HMTSF-TCNQ. The contributions of the donor- and the acceptor-chains were decomposed by site selective NMR measurements. We also observed T-cubic temperature dependence of NMR relaxation rate, 1/T<sub>1</sub>, which supports the band structure obtained by the first principle and tight binding calculations. It has been clarified that the present system is understood as a nodalline semimetal. We also performed NMR measurements under pressure to observe unconventional "density wave" phase under strong magnetic field and high pressure. The small reduction of the density of state was observed under pressure.

研究分野：物性物理学

キーワード：一次元伝導体 NMR nodalline半金属 磁場誘起電荷密度波

### 1. 研究開始当初の背景

本申請研究は HMTSF ドナーと TCNQ アクセプタで構成される分子性電荷移動錯体、HMTSF-TCNQ で観測される特異な電子状態の解明を目指したものである。本系は HMTSF、TCNQ それぞれの分子積層からなる 1 次元伝導バンドにおいて、電荷移動によって生じた正孔と電子が電気伝導を担う、1970 年代という古くから知られていた 1 次元伝導物質である。その構造と物性は興味の対象であったが試料の質が問題だったこともあり、必ずしも研究例は多くなかった。研究開始当初、良質な単結晶試料が得られ、下記に述べる 2 点の興味深い測定結果から再び注目されることになった。

#### 1) 異常な反磁性

100K 以下で異常に大きな反磁性が観測された。Fermi 面の再構成による Landau-Peierls 型の反磁性に起因する可能性を議論されていた、試料の質や実験精度が問題視されたこともあり現状では必ずしも明確な理解は得られていなかった。良質な試料を得ることができ、基本的な振舞いは先行研究のそれを再現することが確認された。一方、NMR による局所磁化率の解析からは先行研究が主張した Fermi 面の再構成を明確に確認するには至っていなかった。このことは反磁性の原因が Landau-Peierls 型の反磁性に起因するものでなく、別の要素に起因する可能性も検討する必要があることを示していた。

#### 2) 磁場誘起密度波転移

加圧下で、1 鎖 1 次元伝導体である (TMTSF)<sub>2</sub>X 系の磁場誘起 SDW 相における振舞いとよく似た磁気抵抗の振舞いが報告されていた。磁場誘起スピン密度波 (SDW) とは、加圧による次元性の増大により SDW 秩序の崩れた系が特定方向の磁場によって再び一次的になり、Fermi 面のネスティングが回復することで誘起される SDW である。一方、本系は電荷密度波 (CDW) 絶縁相に転移することが確認されている。このため高圧強磁場下で観測された絶縁相も磁場誘起 CDW 相である可能性が議論されているが、これを証明する実験的証拠は報告されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はこの系の 1 次元性と特異なバンド構造に起因する異常な振舞いを実験と理論の両面から研究することにある。理論的には異常反磁性の起源の解明、さらに、新たに発見された磁場誘起相の同定とその発現機構の解明は、分子性導体の示す多様な物性に新たな話題を加えるものとなり、電子状態の統一的理解を進める。

### 3. 研究の方法

実験では、SQUID 磁束計による静磁化率測定と NMR による局所磁化率測定を行った。静磁化率と NMR シフトの解析をもとに得られる (常磁性) 局所磁化率を比較し、反磁性成分を評価する。HMTSF と TCNQ 双方の NMR シフトの温度依存性と絶対値から HMTSF と TCNQ の寄与を検討した。理論では、本対象物質の有効模型を構築し、磁化率を計算した。これまでの 1 次元系の研究では、CDW の起源として、フォノン電子間・2 鎖の電子間の相互作用が重要であると指摘されていたので、本研究ではこの 2 つの相互作用を取り入れた 2 鎖 1 次元模型を用いた。

### 4. 研究成果

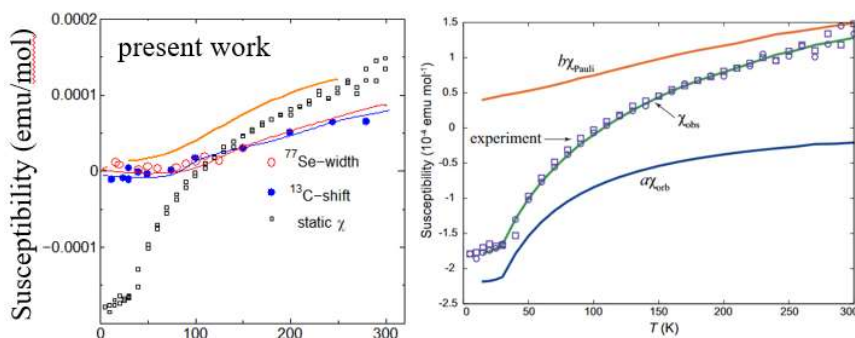


図 1 本研究で得られた磁化率。左) NMR 実験と静磁化率の比較。右) 理論計算で得られた磁化率。

#### 1) 常圧での異常反磁性

まず、良質な試料を用いて  $^{77}\text{Se}$ 、および  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトの測定を様々な温度、磁場強度で行い、ドナー/アクセプタの局所磁化率を求めた。NMR シフト  $K$  は局所磁化率  $c$  と、結合定数  $A$  を用いて  $K=Ac$  の関係結ばれている。  $A$  は原子核や結晶構造などで異なるため、Se、C のサイトで

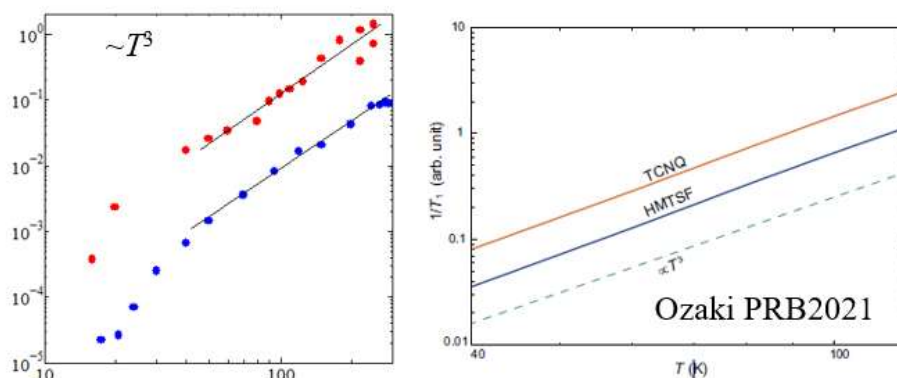


図 2 NMR 緩和率の温度依存。左) 実験結果。双方の一次元鎖で高温側では  $1/T_1 \propto T^3$  が観測されている。CDW 形成後はスピングャップが開いている。右) 理論計算により得られた  $1/T_1$  の温度依存。

それぞれ注意深く  $A$  の評価を行い、全体（静磁化率）における各局所磁化率の寄与を求めた。図 1 に結果を示す。図 1 の左は本研究で得られた静磁化率と局所磁化率の温度依存である。静磁化率は先行研究の振舞いを絶対値を含めてよく再現しており、報告された大きな反磁性がこの物質特有の現象であることが確認された。室温付近の高温域では静磁化率がドナーとアクセプタのそれぞれの局所磁化率の和でおおむね説明できる。反磁性成分は温度降下にしたがって徐々に出現することが明らかになった。局所磁化率の常磁性成分がなくなる 100K 以下で反磁性成分が大きくなり、30K 程度で一定値を示す。また、常磁性を示す高温側では  $1/T_1 \propto T^3$  がドナー/アクセプタ双方の一次元鎖で観測されている（図 2）。本研究の分担者の理論研究からは、この物質がノーダルライン半金属であることが示され、また、バンド間磁場効果を取り入れた計算で実験により観測された反磁性磁化率の振舞いを説明できることが示された。

## 2) 高圧強磁場での磁場誘起密度波相

本物質は常圧で CDW 絶縁相に転移することが確認されている。このため高圧強磁場で観測された絶縁相も CDW 相（磁場誘起 CDW 相）である可能性が議論されている。これまでのところ、圧力下での NMR 実験では SDW を示す線幅の広がりや磁気揺らぎの増大は観測されていない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ozaki S., Tateishi I., Matsuura H., Ogata M., Hiraki K.	4. 巻 104
2. 論文標題 Nodal-line semimetal HMTSF-TCNQ: Anomalous orbital diamagnetism and charge density wave	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1, 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.155202	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 Hiraki Ko-ichi, Takahashi Masashi, Takahashi Toshihiro, Hasegawa Tatsuo, Kondo Ryusuke, Kagoshima Seiichi	4. 巻 89
2. 論文標題 Spin Dynamics in the Mixed Stack Charge Transfer Complex, (BEDO-TTF)(Cl <sub>2</sub> TCNQ)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074706 ~ 074706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074706	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 開康一
2. 発表標題 1次元物質 HMTSF-TCNQ の (異常) 反磁性と CDW
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾崎壮駿, 立石幾真, 松浦弘泰, 小形正男, 開康一
2. 発表標題 ノーダルライン半金属HMTSF-TCNQにおける電荷密度波と異常な軌道反磁性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Ozaki, I. Tateishi, H. Matsuura, M. Ogata, K. Hiraki
2. 発表標題 Nodal-line semimetal HMTSF-TCNQ: Anomalous orbital diamagnetism and charge density wave
3. 学会等名 Joint conference;;: 24th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems/20th International Conference on Modulated Semiconductors (EP2DS/MSS-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木俣基, 開康一, 崔亨波, 加藤礼三
2. 発表標題 HMTSF-TCNQにおける磁気抵抗とHall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

1. 発表者名 宮藤大輔, 松浦弘泰, 小形正男
2. 発表標題 擬一次元有機導体HMTSF-TCNQの異常物性の理論的研究
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮藤大輔, 松浦弘泰, 小形正男
2. 発表標題 擬一次元有機錯体HMTSF-TCNQの軌道磁性に関する理論的研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	松浦 弘泰 (Matsuura Hiroyasu) (40596607)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教  (12601)	
研究分担者	石井 康之 (Ishii Yasuyuki) (90391854)	芝浦工業大学・工学部・教授  (32619)	

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