

# 新規ノーダルライン半金属 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の 絶縁体相における電子状態の微視的探求

関根孝彦<sup>1</sup>, 川村泰喜<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院 工学系研究科物理工学専攻

<sup>2</sup> 名古屋大学大学院 理学研究科物理学専攻

2022年12月13日

## 著者紹介

関根孝彦：専門は有機ディラック電子系の電気抵抗測定および核磁気共鳴測定

川村泰喜：専門はディラック電子系の電子相関効果の理論研究

## 1 要旨

円錐状のエネルギー分散上の電子は結晶中で質量ゼロとして振る舞う。その分散の頂点をディラック点といい、ディラック点が3次元ブリルアンゾーン中で線状に連なったものをディラックノーダルラインという。単一分子性物質  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  は、約8 GPaの圧力で低圧絶縁相から高圧金属相へのクロスオーバーを示し[1]、高圧金属相ではディラックノーダルラインを有することが示唆されている。しかし、高圧金属相のディラックノーダルラインの詳細はおろか、低圧絶縁相の電子状態まで理解は得られていない。本研究の目的は  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の常圧における電子状態を明らかにすることである。名古屋大学の川村らが拡張ハバード模型による電子状態の解析を行い、東京大学の関根が<sup>19</sup>F核磁気共鳴(NMR)実験を行った。

川村らは拡張ハバード模型に平均場近似を適用し、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の基底状態を計算した。クーロン相互作用を考慮しない計算は、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の電子状態が先行研究[1]よりも低い圧力で絶縁体から金属にクロスオーバーすることを示した。また、高圧金属相で2本のディラックノーダルラインが現れることも確かめられた。オンサイトクーロン相互作用  $U$  およびサイト間クーロン相互作用  $V$  を考慮した計算は、先のクロスオーバー圧力を再現し、常圧ではバンド絶縁体状態を示した。一方で、 $V$  の値をクロスオーバー圧力を再現するものより小さくすると、分子内反強磁性状態が常圧で発現する可能性も示唆された。

この理論的な示唆を検証すべく、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の多結晶試料を用いて<sup>19</sup>F-NMR実験を行った。0.75 T、2.5 T、7.5 Tのいずれの磁場下においても、NMRスペクトルに磁気秩序状態を示唆する徴候は観測されなかった。核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性は80 K以上の温度でBloembergen-Purcell-Pound (BPP) モデルによって良く再現され、 $\text{CF}_3$  基

の回転運動による緩和で支配されていることが分かり、磁気転移を示唆するスピン揺らぎの発達は観測されなかった。 $^{19}\text{F}$ -NMR 実験より  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  は非磁性の絶縁体であると考えられ、先行研究のクロスオーバー圧力を再現するような  $U$  と  $V$  を用いた拡張ハバード模型による計算で示されたバンド絶縁体状態と整合する。

## 2 研究背景・研究目的

ゼロ質量の疑似相対論的な準粒子のディラック電子は、非常に高い移動度や特異なランダウ量子化など、通常の金属や半導体とは全く異なる性質を示す。ディラック電子系は円錐状のエネルギー分散 (ディラックコーン) を有し、単層グラファイト (グラフェン) や層状分子性物質  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  などでの存在が確認されている。ディラックコーンを持つ物質の中でも、分子性物質は不純物や格子欠損が少なく、フェルミエネルギーごく近傍のディラック電子の性質を詳細に探索するのに非常に優れている。近年、単一分子性導体中のディラック電子に注目が集まっている。単一分子性導体の加圧下の  $[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$ [2] や  $[\text{M}(\text{dmdt})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ )[3] において、フェルミエネルギー近傍でディラックコーン型のバンド分散が計算で示されている。これらの系がグラフェンや  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  などのディラック電子系と異なるのは、ディラックコーンの頂点 (ディラック点) が第一ブリルアンゾーン中で線状に連なっていることである。これをディラックノーダルラインと言い、それを有する物質をノーダルライン半金属と言う。ノーダルライン半金属では、ランダウ量子化されたサブバンドやドラムヘッド型表面状態など、従来のディラック電子からさらに発展した新規な電子状態の発現が期待されている。

名古屋大学の小林晃人らによって新たに  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  ( $\text{hfdt} = \text{bis}(\text{trifluoromethyl})\text{tetrathiafulvalenedithiolate}$ ) が、常圧では絶縁体であるが、高圧下ではノーダルライン半金属であることが理論的に予想された。この物質の特筆すべき点は、約 8 GPa の圧力下で超伝導転移を示すことである。超伝導転移を示すノーダルライン半金属は他に無く、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  がディラックノーダルラインの新規物性開拓の格好の材料となることが期待される。加圧下の電子状態に期待が高まる一方で、常圧におけるこの物質の電子状態は未だよく分かっていない。電気抵抗測定では絶縁体的な振る舞いが示され [1]、0.2 eV 程度のバンドギャップを持ったバンド絶縁体であると予想されたが、電子状態の詳細は未だ検証されていない。

そこで、その物性の本質を理解するために、まず常圧絶縁体相の電子状態を明らかにすることが喫緊の課題である。本研究では、電子相関効果を取り入れた理論計算と、微視的なプローブを用いた実験を組み合わせることで、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の常圧における電子状態を解明することを目的とした。はじめに、名古屋大学の川村らによる拡張ハバード模型を用いた  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の電子状態の解析を紹介する。次に、東京大学の関根が行った  $^{19}\text{F}$ -NMR 実験の結果について述べ、この物質の電子状態について議論する。

### 3 拡張ハバード模型による電子状態の解析

#### 3.1 研究方法

名古屋大学小林研究室の川村と同研究室の齋藤正樹が、第一原理計算による  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  のバンド構造解析と、それを基にした拡張ハバード模型による電子状態の解析を行った。X線構造解析による結晶構造データを用いて、オープンソースコード Quantum ESPRESSO を利用して第一原理計算を行い、エネルギーバンドを得る。フェルミエネルギー近傍の3バンドに対してワニエフィッティングを行い、ワニエ軌道とトランスファー積分を推定した。このワニエ軌道とトランスファー積分の値を利用して、強束縛模型のハミルトニアンを構築し、さらにオンサイトクーロン相互作用  $U$  とサイト間クーロン相互作用  $V$  の項を取り入れて拡張ハバード模型を構築する。このフィッティングと電子間クーロン相互作用の評価にはフリーソフトウェア RESPACK を使った。  $U$  と  $V$  をパラメータとして、圧力下における電子状態を探索した。

拡張ハバード模型のハミルトニアンは下式の通りである。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\sigma} t_{i,\alpha;j,\beta} a_{i,\alpha,\sigma}^\dagger a_{j,\beta,\sigma} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = & \sum_i \sum_{\alpha} U_{\alpha} a_{i,\alpha,\uparrow}^\dagger a_{i,\alpha,\downarrow}^\dagger a_{i,\alpha,\downarrow} a_{i,\alpha,\uparrow} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\sigma,\sigma'} V_{i,\alpha;j,\beta} a_{i,\alpha,\sigma}^\dagger a_{j,\beta,\sigma'}^\dagger a_{j,\beta,\sigma'} a_{i,\alpha,\sigma} \end{aligned} \quad (3)$$

式(1)の第一項は強束縛模型ハミルトニアンで、第二項は電子間クーロン相互作用項である。ここで、 $i, j$  はユニットセル、 $\alpha, \beta$  はワニエ軌道、 $\sigma, \sigma'$  は電子スピンを指す。 $t_{i,\alpha;j,\beta}$  は  $i$  番目ユニットセルのワニエ軌道  $\alpha$  と  $j$  番目ユニットセルのワニエ軌道  $\beta$  の間のトランスファー積分である。生成消滅演算子をフーリエ級数展開して  $(a^{(\dagger)})_{i,\alpha,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{(-)i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_{\mathbf{k},\alpha,\sigma}^{(\dagger)}$ 、式(2)を波数  $\mathbf{k}$  について対角化すると

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\beta,\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k},\alpha,\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k},\beta,\sigma} \quad (4)$$

$$\left( \varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{i,j} t_{i,\alpha;j,\beta} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right) \quad (5)$$

となる。このハミルトニアンの固有エネルギーの分散が第一原理計算によるエネルギー分散と一致するようにワニエ関数およびトランスファー積分  $t_{i,\alpha;j,\beta}$  を最適化するのがワニエフィッティングである。

式 (3) のフーリエ級数展開では平均場近似を利用する。式 (3) 第一項は

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2, \alpha, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_4, \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}_3, \alpha, \uparrow} e^{i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_i} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \alpha, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \\
&\approx \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \langle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \rangle + \langle a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \rangle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \\
&\quad - \langle a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \rangle \langle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \langle a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \rangle + \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \rangle a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \\
&\quad - \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \rangle \langle a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} a_{\mathbf{k}', \alpha, \downarrow} \rangle \tag{6}
\end{aligned}$$

と展開される。なお、 $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{q}$  である。最後の段落では波数の直交性 ( $\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} a_{\mathbf{k}', \alpha, \sigma} \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ ) を利用している。式 (3) の第 2 項も同様に展開する。

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}_2, \beta, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}_4, \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}_3, \alpha, \sigma} e^{i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_i} \\
&\approx \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\{ a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \langle a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} \rangle + \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \rangle a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} \right. \\
&\quad - \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \rangle \langle a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}', \beta, \sigma'} \rangle \\
&\quad \left. \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left( a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \alpha, \sigma} \langle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \beta, \sigma'} \rangle + \langle a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \alpha, \sigma} \rangle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \beta, \sigma'} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \langle a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \alpha, \sigma} \rangle \langle a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \beta, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \beta, \sigma'} \rangle e^{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right) \right\} \tag{7}
\end{aligned}$$

簡単のために  $V_{i, \alpha; j, \beta}$  はサイトに依らない定数としている。ここで散乱波数  $\mathbf{q}$  がゼロとなる項 (ハートリー項) のみを計算に用いるハートリー近似を適用すると式 (3) は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{int}} &\approx \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} U_{\alpha} \left[ a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \uparrow} \langle N_{\alpha, \downarrow} \rangle + \langle N_{\alpha, \uparrow} \rangle a_{\mathbf{k}, \alpha, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \downarrow} \right] \\
&\quad + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\sigma, \sigma'} V_{i, \alpha; j, \beta} \left[ a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \langle N_{\beta, \sigma'} \rangle + \langle N_{\alpha, \sigma'} \rangle a_{\mathbf{k}, \beta, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \beta, \sigma} \right] \\
&\quad - \frac{1}{N} \sum_{\alpha} U_{\alpha} \langle N_{\alpha, \uparrow} \rangle \langle N_{\alpha, \downarrow} \rangle - \frac{1}{2N} \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle N_{\alpha, \sigma} \rangle \langle N_{\beta, \sigma'} \rangle \tag{8}
\end{aligned}$$

と表わされる。 $\langle N_{\alpha, \sigma} \rangle$  ( $\equiv \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \rangle$ ) は、ワニエ関数  $\alpha$  上のスピン  $\sigma$  の平均電子数である。電子のフィリングは  $2/3$  とした。

第一原理計算およびワニエフィッティングに用いる結晶構造データは、常圧, 1.6 GPa, 3.8 GPa, 6.7 GPa の圧力下における X 線構造解析によるものを用いた。各圧力におけるワニエフィッティングから得られたトランスファー積分の値を線形補間することで、トランスファー積分の圧力変化を計算した。

### 3.2 結果・考察

図1に  $\text{Ni}(\text{hfdt})_2$  の分子構造と  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の結晶構造を示す。ユニットセルには1分子のみ存在する。この結晶構造は常圧・200 KのX線構造解析データを基に描画されている。

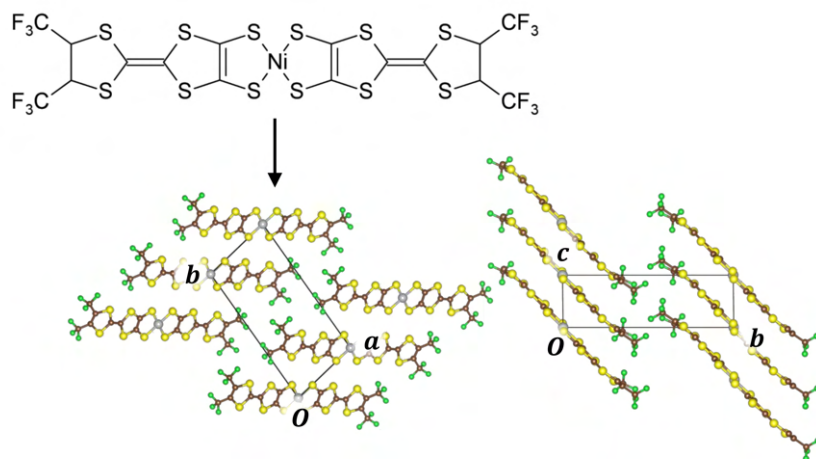


図1:  $\text{Ni}(\text{hfdt})_2$  分子構造式と  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の結晶構造。Ni 原子上に空間反転対称心が存在する

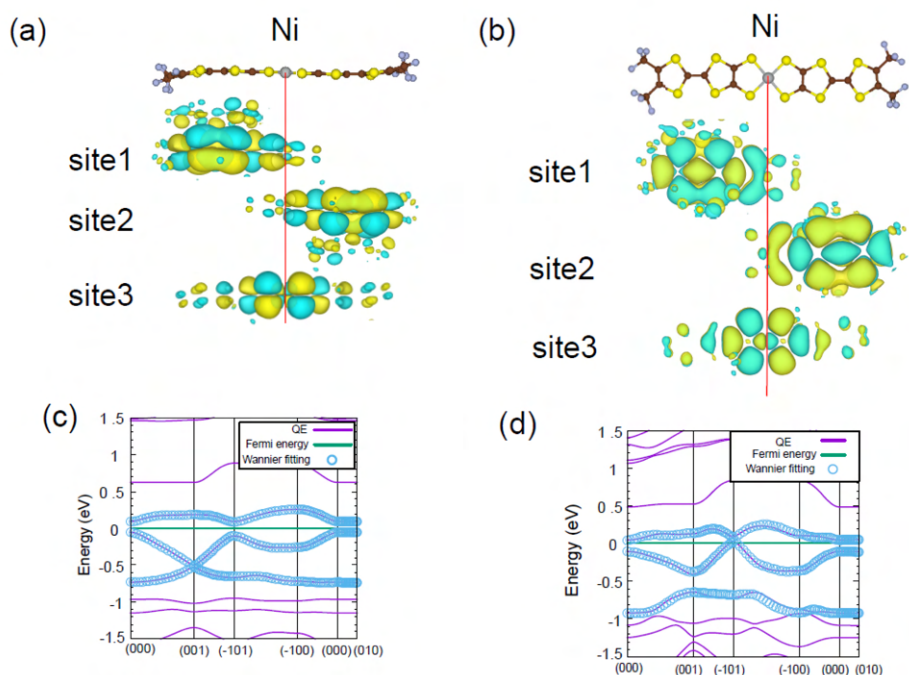


図 2: ワニエフィッティングにより得られた  $[\text{Ni}(\text{hfhd})_2]$  のワニエ関数 (a,b)。200 K · 1 bar(c) および 293 K · 6.7 GPa(d) における第一原理計算によるバンド構造とワニエフィッティング結果。

図 2 に  $[\text{Ni}(\text{hfhd})_2]$  のワニエ関数 (a,b) と、常圧 · 200 K(c) および 6.7 GPa · 293 K(d) における第一原理計算のバンド構造とワニエフィッティングの結果をそれぞれ示す。ユニットセル内には 3 つのワニエ関数が存在する。site1 および site2 は、それぞれ左右の hfhd 配位子まわりのワニエ軌道であり、site3 は Ni 原子中心の軌道である。site1 と site2 は空間反転操作により互いに交換する。第一原理計算から、 $[\text{Ni}(\text{hfhd})_2]$  は常圧ではフェルミエネルギーまわりで有限のエネルギーギャップが存在するバンド絶縁体であり、6.7 GPa ではバンドギャップが閉じて金属へと転移していることが示された。6.7 GPa におけるワニエフィッティングで用いられたトランスファー積分は図 3 のようになっている。

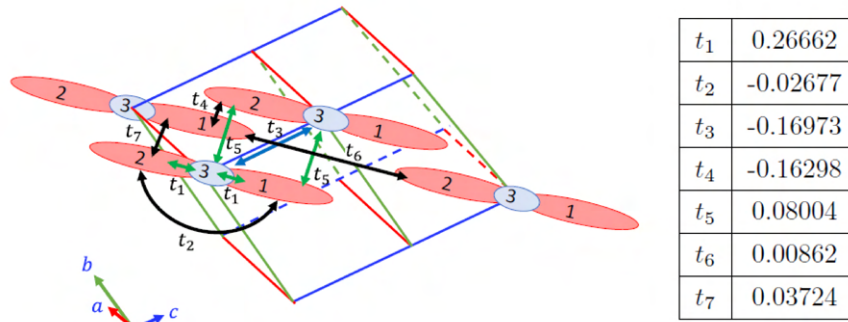


図 3: site1,2,3 間のトランスファー積分の値 (単位は eV)

[Ni(hfdt)<sub>2</sub>] は 2 次元性の比較的強い物質であり、 $ac$  面内のトランスファー積分は  $b$  軸に沿ったトランスファー積分よりも大きい。ワニエフィッティングには、 $ac$  面内のトランスファー積分からは最大値の 0.03 倍以上の値を用い、 $b$  軸に沿ったトランスファー積分からは図に示されている  $t_6$  のみを用いた。

このワニエ関数およびトランスファー積分を用いて、式 (2) を解いて得られた 2 次元波数空間でのエネルギー分散が図 4 である。ここでは電子間クーロン相互作用は考慮されていない ( $U = V = 0$ )。常圧で  $k_a k_c$  面内全体でフェルミエネルギーまわりでギャップの開いたエネルギー分散が得られている (a)。6.7 GPa ではディラックコーンが 2 つ現れ、そのディラック点の位置は赤丸で示してある (b)。これらのディラック点は  $k_b$  方向に沿って 2 本のディラックノードラインを形成する (c)。6.7 GPa から圧力を下げていくと、ディラックノードラインがマージングして、リング状の 1 つのディラックノードライン (ノードリング) が形成される様子も同様の強束縛模型から観察されるが、ここでは割愛する。

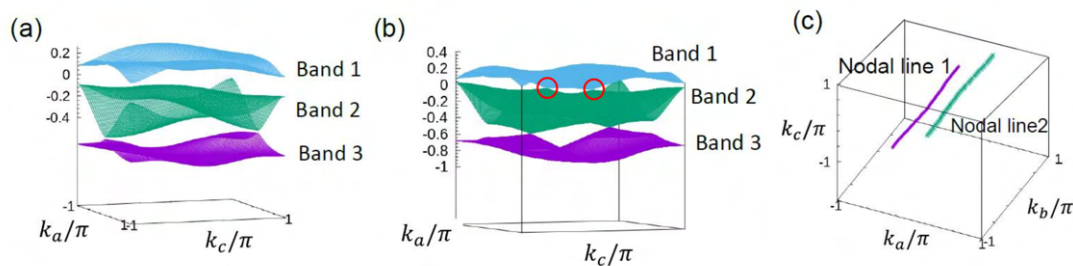


図 4: 常圧 (a) および 6.7 GPa (b) において強束縛模型より計算された  $k_a k_c$  面内のエネルギー分散。フェルミエネルギー近傍のディラック点を赤丸で示してある。(c) 第一ブリルアンゾーン中のディラックノードライン。

先行研究における電気抵抗測定では約 8 GPa の圧力で金属-絶縁体クロスオーバーが観測されており [1]、6.7 GPa ですでにギャップの開いたディラックノードラインが強束縛模型から与えられることと矛盾する。RESPACK を利用してオンサイトクーロン相互作用  $U$  を見積もると、その値は 1.4 eV 程度となった。図 4 から見積もられるバンド幅は 1.2 eV

程度であるから、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の電子状態においてクーロン相互作用が重要な役割を果たすと推測される。

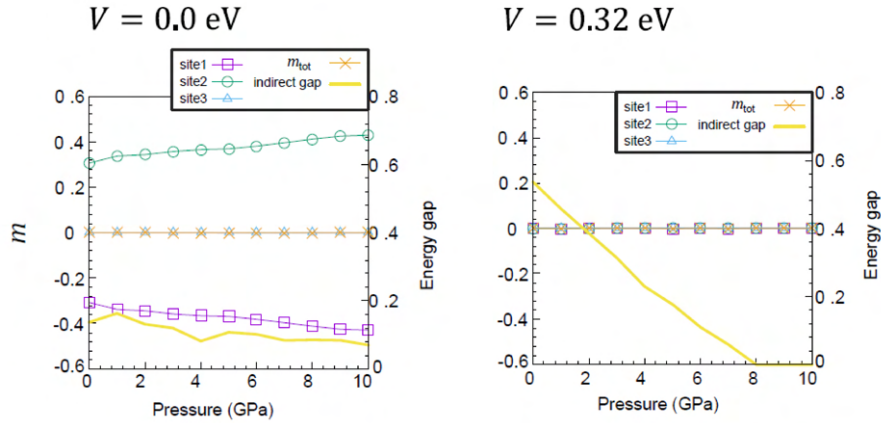


図 5: オンサイトクーロン相互作用を  $U = 0.7$  eV としたときの各 site 状の磁気モーメントおよびエネルギー間接ギャップの圧力依存性。左側がサイト間クーロン相互作用  $V$  が 0 eV の場合、右側が  $V = 0.32$  eV の場合。

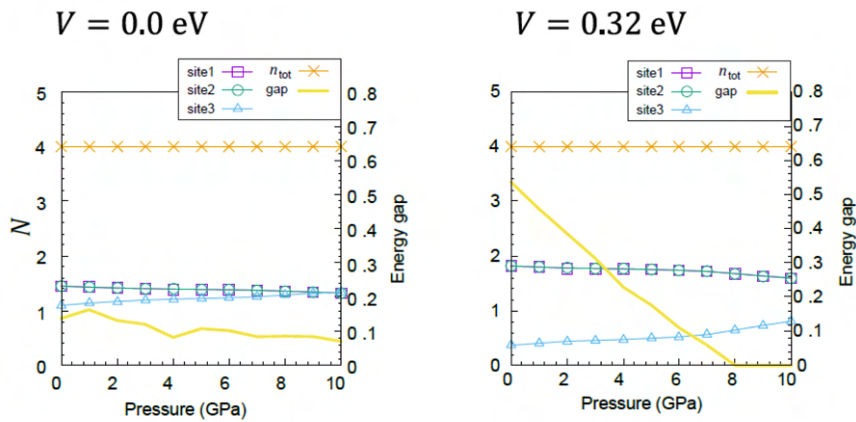


図 6: オンサイトクーロン相互作用を  $U = 0.7$  eV としたときの各 site 状の電子数およびエネルギー間接ギャップの圧力依存性。

$U = 0.7$  eV として式 (1) および式 (8) を解いて得られる各圧力における磁気モーメントおよび電荷量のサイト分布と間接バンドギャップを図 5 と図 6 に示す。  $V = 0$  eV の場合では、3つのサイト間の電荷分布に大きな偏りはないものの (図 6 左の四角、丸および三角)、site1 と site2 上に反平行な磁気モーメントが生じ (図 5 左の四角、丸)、エネルギーギャップが有限となっている (図 5,6 左の黄色線)。このことは図 7(a) のような分子内反強磁性状態の発現を示唆する。一方で  $V = 0.32$  eV の場合では、磁気モーメントは全てのサイトでゼロであり (図 5 右バツ印)、電荷量は site1, site2 がともに site3 より大きい値を取る (図 6 右の四角、丸および三角)。これは電荷不均化が生じていることを示唆する (図 7(b))。こ



の時のエネルギーギャップは約 8 GPa でゼロとなっており (図 5,6 右の黄色線)、先行研究 [1] で観測された絶縁体から金属へのクロスオーバー圧力が再現された。

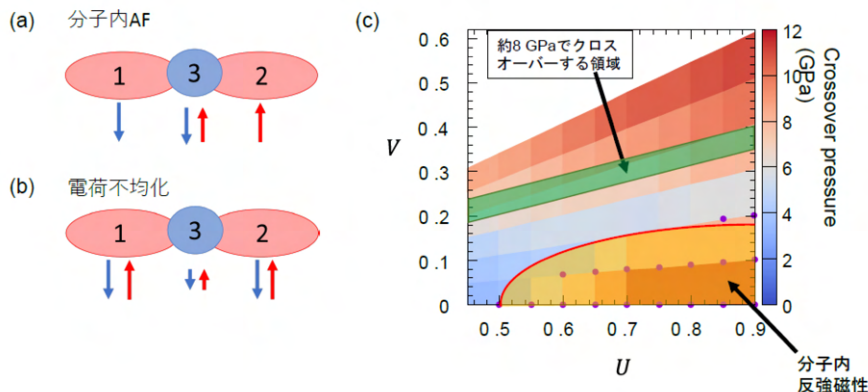


図 7: 分子内反強磁性状態 (a) および電荷付近化状態 (b) の模式図。(c) 間接ギャップがゼロとなるクロスオーバー圧力の  $U - V$  相図。クロスオーバー圧力が 8 GPa 程度となる領域を緑色で、分子内反強磁性状態が発現する領域をオレンジ色で示している。

図 7(c) は、クロスオーバー圧力の  $U - V$  相図である。緑色の領域はクロスオーバー圧力が約 8 GPa となる  $(U, V)$  で、ここでは低圧絶縁相は強束縛模型で示されたのと同様のバンド絶縁体状態である (図 4(a))。一方で、常圧で分子内反強磁性が発現する領域はオレンジ色で示されている。分子内反強磁性状態は、緑色の領域から離れて、 $V$  が比較的小さい場合でのみ発現することが分かる。

拡張ハバード模型を解くことで、先行研究のクロスオーバー圧力を再現する  $(U, V)$  領域 (図 7(c) 緑) では、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  は常圧で非磁性のバンド絶縁体であることが分かった。ただし、 $(U, V)$  の値次第で分子内反強磁性状態が発現する可能性も指摘された。この計算の妥当性を核磁気共鳴 (NMR) 実験によって電子状態を微視的に観測することで検証した。

## 4 多結晶 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の $^{19}\text{F}$ -NMR 実験

### 4.1 研究方法

$^{19}\text{F}$ -NMR を利用して、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の常圧絶縁相における磁気構造を調べる。 $^{19}\text{F}$  はスピン 1/2 で、天然存在比が約 100 % である。その核磁気回転比は  $\gamma_{\text{F}} = 2\pi \times 40.055 \text{ rad} \cdot \text{MHz}/\text{T}$  である。1 つの  $\text{Ni}(\text{hfdt})_2$  分子には 4 つの  $\text{CF}_3$  基が存在し (図 1)、分子中心に空間反転対称心があるので、独立な  $\text{CF}_3$  は 2 つである。

NMR 実験は日本大学の小林・周研究室によって合成された多結晶試料を用いて行った (図 8)。試料はガラス管に詰められ、ガラスウールで蓋をしてある。

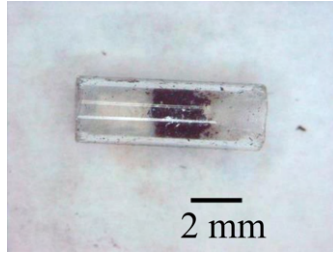


図 8: 実験に用いた  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  多結晶試料の写真

NMR 信号はパルス NMR 法を利用して測定した。パルス NMR 法は、NMR 周波数の交流パルス磁場を  $1 \mu\text{s}$  程度の時間幅で印加することで、短時間での広い周波数帯の NMR 信号の観測を可能とする手法である。NMR を引き起こす最も短い時間幅の交流パルスを  $\pi/2$  パルスといい、 $(\pi/2)_x$  と表記する。ここでの  $x$  は、NMR 周波数での回転座標系における  $x$  を指す。NMR スペクトルはパルスシーケンス  $(\pi/2)_x - (\pi/2)_y$  で観測されるソリッドエコー信号をフーリエ変換することで得られる。試料への交流パルス磁場の印加およびエコー信号の検出には、NMR 装置 PROT8111MR (Thamway) を使用した。核スピン-格子緩和率  $T_1$  は飽和回復法を利用して決定した。緩和曲線は単一の指数関数で表わされなかったため、以下の Stretched exponential 関数でフィッティングして求めた。

$$1 - I(t)/I(\infty) = A \exp \left[ - (t/T_1)^\beta \right] \quad (9)$$

ここで、 $I(t)$  は待ち時間を  $t$  秒にとったときのスペクトル積分強度である。 $\beta$  はフィッティングパラメータで、試料中の  $T_1$  の分布の大きさを示す量である。

外部磁場は超伝導マグネットを利用して印加した。磁場強度を 0.75 T, 2.5 T, 7.5 T として、NMR スペクトルおよび  $T_1$  を室温から 2 K 程度の低温まで測定した。

図 2(a,b) のように、ワニエ軌道中の  $\text{CF}_3$  基上の F 原子は閉殻となっているため、 $^{19}\text{F}$  核スピンと伝導電子の超微細結合はとても弱いと推測される。ただし、図 7(a) のような分子内反強磁性状態などで電子スピンの強く偏極する場合には、スピンの磁気モーメントが作る半古典的な双極子場を感じて NMR スペクトルに周波数シフトが観測されると予想される (図 9(a))。図 7(a) の分子内反強磁性状態の場合、左右の hfdt 配位子に同じ大きさで逆向きのスピン磁気モーメントが存在するので、NMR スペクトルシフトの中心は変化せず、スペクトルの線幅が磁気モーメントの大きさに比例して大きくなると考えられる (図 9(b))。また、もし強磁性状態の発現によって自発磁化が生じた場合、線幅の増大に加え、大きな NMR スペクトルシフトも観測されると考えられる (図 9(c))。バンド絶縁体状態の場合では、図 7(b) のような電荷不均化が生じる可能性があるが、hfdt 配位子上に磁気モーメントは生じないので、NMR スペクトルは温度を変えても大きく変化しないはずである。このような NMR スペクトルの変化を観察することで、 $\text{Ni}(\text{hfdt})_2$  分子上の電子の磁気状態を微視的に捉えることができる。

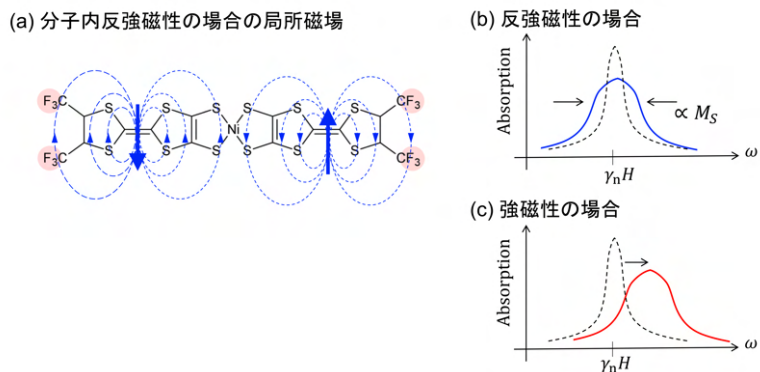


図 9: (a) 分子内反強磁性状態の場合の電子スピンの磁気モーメント (青矢印) と、その作る局所磁場 (青点線) の模式図。(b) 分子内反強磁性の場合の  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトルの模式図。常磁性または非磁性状態のときの NMR スペクトルを黒点線で示している。(c) 強磁性状態の場合の NMR スペクトルの模式図。

## 4.2 結果・考察

図 10 に 0.75 T(a), 2.5 T(b), 7.5 T(c) での NMR スペクトルを示す。どの磁場においても、降温に伴って NMR スペクトルが大きくシフトすることはなかった。これは自発磁化が存在せず、強磁性状態が発現していないことを意味する。120 K 以下では、いずれの磁場においても温度を下げるとスペクトルの形状がわずかに変化していき、線幅が増大しているように見られた。スペクトル線幅を特徴づける 2 次モーメントの平方根  $\sqrt{\Delta\omega^2}/2\pi$  の温度依存性を図 11 に示す。

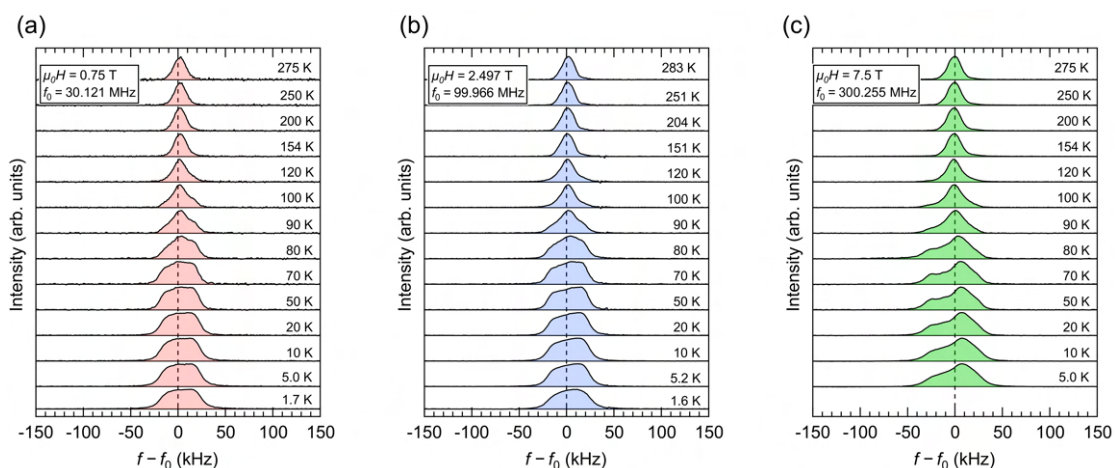


図 10:  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトル。観測周波数はそれぞれ 0.75 T で 30.121 MHz(a)、2.5 T で 99.966 MHz(b)、7.5 T で 300.255 MHz(c) であった。

どの磁場においても、2 次モーメントは 120 K 以上では温度依存性をほとんど示さなかった。80 K から 120 K の温度範囲では降温に従って緩やかに上昇し、さらに低温では

16–18 kHz でおよそ一定となった。

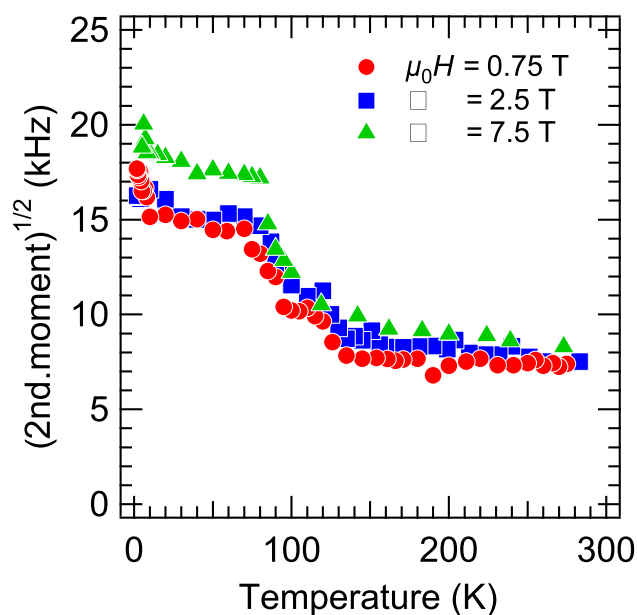


図 11: 各磁場における NMR スペクトルの 2 次モーメントの温度依存性

低温における 2 次モーメントの値は、核スピン-核スピン相互作用によって説明される。核スピン-核スピン相互作用による 2 次モーメントは下式で与えられる。

$$\Delta\omega^2 = \frac{\gamma_n^4 \hbar^2}{2} \sum \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (10)$$

$\gamma_n$  は  $^{19}\text{F}$  核スピンの核磁気回転比、 $\hbar$  は換算プランク定数、 $r_{jk}$  は 2 スピン間の距離で、 $\theta_{jk}$  は 2 スピンを結ぶ線分と外場のなす角である。二つの  $\text{CF}_3$  基において、最近接の核スピン間の相互作用について式 (10) で線幅  $\sqrt{\Delta\omega^2}/2\pi$  を計算すると、15.3 kHz と 17.5 kHz となる。これらの値は 80 K 以下の 2 次モーメントの実験値とほぼ一致する。したがって、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  中の  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトルの線幅は低温で核スピン-核スピン相互作用によって支配され、電子スピンの磁気モーメントの寄与は無視できるほど小さいと考えられる。このことから、分子内反強磁性状態は存在しないと結論付けられる。80 K 以上では分子運動によって核スピン-核スピン相互作用が平均化され、線幅が小さくなっていくと推測される (motional narrowing)。そのような分子運動として、 $\text{CF}_3$  基の回転運動が挙げられる。これに関して、 $1/T_1$  の温度依存性と合わせて考察する。

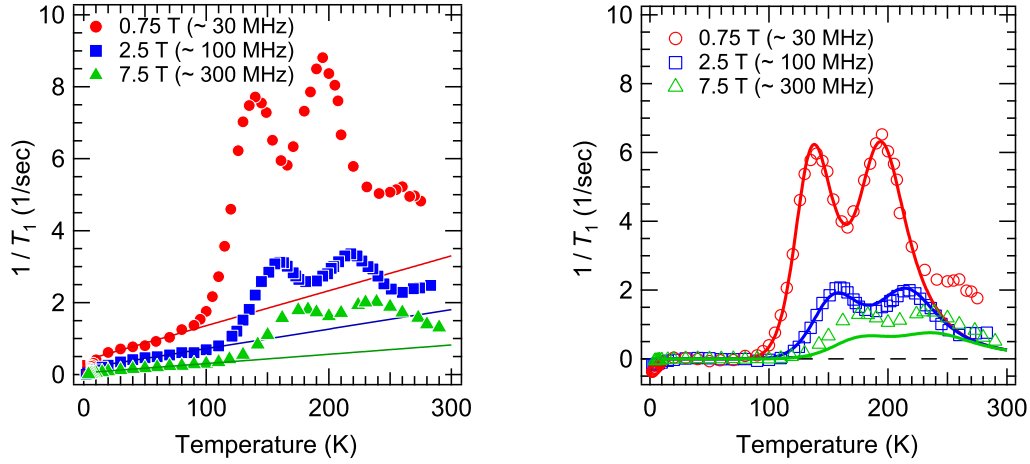


図 12: (左) $^{19}\text{F}$  核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性。各磁場下で 20–80 K を 1 次関数でフィッティングした結果を実線で示している。(右) 実験値からこの 1 次関数の各温度での値を差し引いた結果。それを BPP モデルでフィッティングした結果 (本文参照) を実線で示している。

図 12 左に  $1/T_1$  の温度依存性を示す。各磁場下で 80 K 以上の温度領域で 2 本のピークが観測された。これらのピークが分子運動によるものと予想して、20–80 K の  $1/T_1$  の値を使って高温まで線形外挿し (図 12 左の実線部分)、それをバックグラウンドと想定して実験値から差し引くことで分子運動によると思われる緩和成分を抽出した (図 12 右)。これを Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) モデルによってフィッティングすることを試みた [4]。このモデルは  $1/T_1$  を揺らぎの相関時間  $\tau$  で記述するものであり、BPP モデル関数を以下のように定めた。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{\text{BPP}} = \sum_{i=1,2} C_i \left( \frac{\tau_i}{1 + \tau_i^2 \cdot \gamma_n^2 H^2} + \frac{4\tau_i}{1 + 4\tau_i^2 \cdot \gamma_n^2 H^2} \right) \quad (11)$$

一般に、 $\tau_i$  は温度を下げると小さくなっていき、 $\tau_i(T) = \gamma_n H$  の時に式 (11) のカッコ内の関数は極大を取る。図 12 で見られる 2 つのピークは、2 成分の揺らぎ ( $i = 1, 2$ ) の和で表わされるようにしている。 $\tau_i$  は分子運動揺らぎの相関時間を想定し、指数関数的な温度依存性を以下のように仮定した。

$$\tau_i(T) = \tau_0^i \exp(T_g^i/T) \quad (12)$$

$\tau_0^i$  は高温極限における相関時間、 $T_g^i$  は揺らぎの活性化温度である。この表式は、有限のエネルギー障壁を持つ非調和的な分子運動の揺らぎを意味する。フィッティング結果は図 12 右の実線で、このフィッティングパラメータは表 1 に示されている。

| $i =$                                       | 1 (low- $T$ ) | 2 (high- $T$ ) |
|---|---------------|----------------|
| $C_i$ ( $\text{rad}^2 \cdot \text{kHz}^2$ ) | 815           | 738            |
| $\tau_0^i$ (ps)                             | 0.18          | 0.024          |
| $T_g^i$ (K)                                 | 1346          | 2312           |

表 1: BPP モデルによるフィッティングの各パラメータ

BPPモデルで良く表わされる分子運動として $\text{CF}_3$ 基(またはメチル基)の回転運動が知られている。 $\text{CF}_3$ 基上の $^{19}\text{F}$ 核スピンの3回回転操作で縮退した3準位間を非調和的に振動し、その振動揺らぎが緩和をもたらすと考えられる。このような例として、 $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$  ( $T_g = 1322\text{ K}$ )[5]、 $[\text{Cu}_4(\text{CF}_3\text{COO})_4]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ( $T_g = 660\text{ K}$ )[6]、 $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.3}\cdot 0.36\text{ H}_2\text{O}]_n$  ( $T_g = 900\text{ K}$ )[7]が挙げられる。これらの先行研究の活性化温度 $T_g$ の値と本研究で与えられた値は比較的近く(表1)、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の $1/T_1$ も $\text{CF}_3$ 基の回転運動が支配していると考えられる。ただし、これらの先行研究においては $1/T_1$ のピークは1本のみであった。本研究でピークが2本となった理由は、1つの $\text{Ni}(\text{hfdt})_2$ 分子に結晶学的に非等価な $\text{CF}_3$ 基が2つあるためだと推測される。

このことを踏まえ、NMRスペクトル線幅および $1/T_1$ の温度依存性は以下のように解釈できる。室温から温度を下げていくと $\text{CF}_3$ の非調和的な回転運動がゆっくりになっていき、その相関時間 $\tau_i$ の逆数がNMR周波数 $\gamma_n H$ と同程度となる各温度で $1/T_1$ が極大を取る(図12)。その間、核スピン-核スピン相互作用は回転運動によって平均化され、線幅への寄与は小さくなっている(motional narrowing)。 $1/T_1$ が低温側のピーク(120–180 K)をとった後、さらに温度を下げていくと相関時間 $\tau_1$ がNMRコヒーレンス時間 $T_2$ と近い値まで長くなる。この回転運動のslowing downによって、平均化されていた核スピン-核スピン相互作用の線幅への寄与が復活してくる(図11)。最終的に低温で $\text{CF}_3$ の運動が凍結すると、式(10)で与えられる値でNMRスペクトル線幅が決定される。実際に7.5 Tの実験値を例にとり、最低温度における線幅 $\sqrt{\Delta\omega^2}$ ( $\sim 1/T_2$ )と相関時間 $1/\tau_1$ が同じとなる温度を表1の $i = 1$ のパラメータを用いて評価すると、 $T \simeq 70\text{ K}$ となる。これは冷却に伴って増大する線幅が飽和する温度とおおよそ等しい(図11)。このことは上記の考察およびBPPモデルによるフィッティングの妥当性を強く支持する。

BPPモデルによるフィッティングのため、便宜的に20–80 Kの温度での $1/T_1$ を線形外挿して高温領域の実験値から差し引いたが(図12左)、この線形な温度依存性の緩和成分の詳細については明らかではない。この緩和成分の候補として挙げられるのが、不純物スピンの揺らぎである。磁性不純物が試料中に存在する場合、孤立した不純物スピンのエネルギー準位は外部磁場によってゼーマン分裂を生じ、有限温度での不純物スピンの熱揺らぎが不純物サイト周囲の核スピンの緩和を引き起こすと考えられる。低温における $1/T_1$ の詳細を調べるため、 $1/T_1$ のアレニウスプロットを図13に示す。



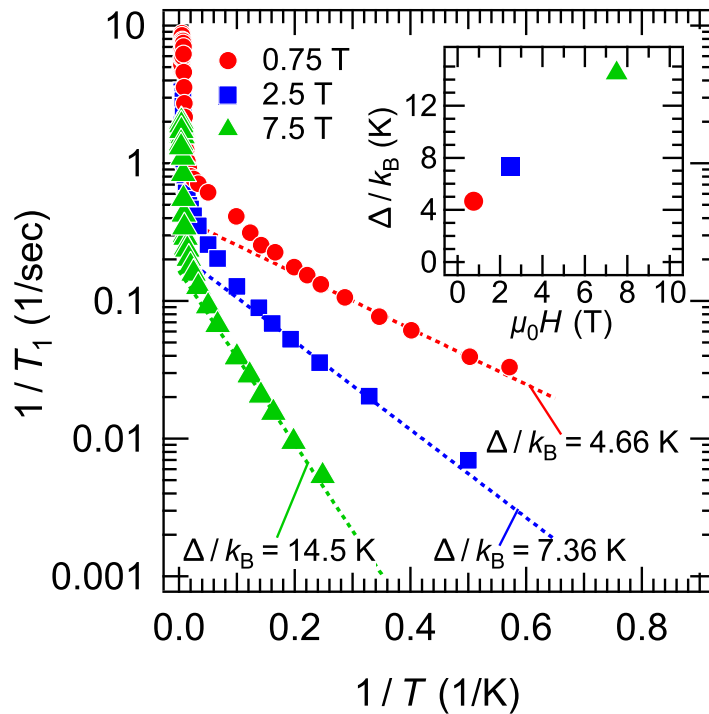


図 13:  $1/T_1$  のアレニウスプロット。指数関数  $A \exp(-\Delta/k_B T)$  でフィッティングした結果を点線で示す。インセットに活性化ギャップ  $\Delta/k_B$  の外場強度  $\mu_0 H$  依存性を示す。

各磁場下で  $1/T_1$  が指数関数的な減少する様子が見られた。図 13 の各点線は、指数関数  $A \exp(-\Delta/k_B T)$  でのフィッティング結果を示している。上述のように、ゼーマン分裂した不純物スピンの揺らぎが低温における  $1/T_1$  を決めているならば、その活性化ギャップ  $\Delta/k_B$  はゼーマンギャップに等しくなり、磁場に比例するはずである。図 13 のインセットに見られるように、活性化ギャップはおおよそ磁場に対して線形であるものの、低磁場極限でゼロに収束していくようには見えない。このことから低温における緩和機構が不純物スピンの揺らぎによるものであると断言することはできない。20–80 K における 1 次関数的な  $1/T_1$  も踏まえて、 $\text{CF}_3$  基の回転運動が凍結した後の低温における  $[\text{Ni}(\text{hfddt})_2]$  中の緩和機構について、さらなる検証が必要であると考えられる。

## 5 結論・今後の展望

新規ノーダルライン半金属  $[\text{Ni}(\text{hfddt})_2]$  の常圧絶縁相における電子状態を、理論と実験の両面から調べた。拡張ハバード模型に平均場近似を適用して電子状態を解析することで、先行研究の絶縁体から金属へのクロスオーバー圧力を再現するような  $(U, V)$  領域では、非磁性のバンド絶縁体となることが明らかにされた。また、 $(U, V)$  のパラメータ次第では、分子内反強磁性状態が発現することも示唆された。 $^{19}\text{F}$ -NMR 実験では、NMR スペクトルと  $1/T_1$  の温度依存性を 0.75 T, 2.5 T, 7.5 T の各磁場で測定した。有意なスペクトルシフトは観測されず、またスペクトル線幅の値は核スピン-核スピン相互作用によって説明

されることから、強磁性状態や反強磁性状態のような、電子スピンの強い偏極をもたらす磁気秩序状態は低温で発現していないことが結論づけられた。 $1/T_1$  は 80 K 以上で 2 本のピークを示したが、それらは  $\text{CF}_3$  基の回転運動を想定した BPP モデルによって良く再現され、磁気転移に伴うスピン揺らぎの発達のような現象は観測されなかった。これらの実験結果は、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  が非磁性の絶縁体であることを示し、バンド絶縁体であることを示唆する理論計算の結果と整合する。

しかし、 $^{19}\text{F}$ -NMR 実験の 20–80 K における温度に線形な  $1/T_1$  の起源については明らかでないように、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  の低温の電子状態には検証の余地がある。このことを踏まえ、圧力をパラメータとして、超伝導やディラックノーダルラインがどのような電子状態を経て発現するのかを調べるのが今後の課題である。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、東京大学鹿野田一司教授と名古屋大学小林晃人准教授にご指導とご支援を頂いたことに深く感謝いたします。また NMR 実験のための貴重な試料をご提供いただいた日本大学の小林昭子教授と周彪教授にこの場を借りて御礼申し上げます。終わりに、この融合研究を承認いただいた副指導教員である石坂香子教授と、融合研究の機会を与えてくださった MERIT-WINGS プログラムに感謝いたします。

## 参考文献

- [1] H. Cui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7619 (2014).
- [2] R. Kato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1770 (2017).
- [3] B. Zhou *et al.*, *Chem. Commun.* **55**, 3327 (2019).
- [4] N. Bloembergen *et al.*, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1947).
- [5] M. Iida *et al.*, *Synth. Met.* **47**, 202 (1992).
- [6] A. Kubo *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2947 (1985).
- [7] M. Mizuno *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 3323 (1990).