

Title	有機導体(DMe-DCNQI) <sub>2</sub> CuのCuNMR
Author(s)	増田, 浩己; 石田, 憲二; 北岡, 良雄; 朝山, 邦輔
Citation	大阪大学低温センターだより. 80 P.10-P.13
Issue Date	1992-10
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/12358">http://hdl.handle.net/11094/12358</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

# 有機導体 (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>CuのCuNMR

基礎工 石田憲二・増田浩己・北岡良雄・朝山邦輔 (豊中4694)

1986年A. Aumüller, S. Hünigらは、(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cuが1気圧で安定な金属状態を保つことを初めて報告した。<sup>1)</sup>この事実は分子性金属の研究者には大層不可思議なものに思えたい。図1に示すように、正方晶の結晶のc軸に沿って平面π分子であるDMe-DCNQIが積層しているので従来の分子性金属同様DMe-DCNQIのフロンティア軌道のp<sub>x</sub>電子だけを考えると金属状態は1次元であって、低次元特有のパイエルズ転移が起こり不安定な状態になるはずである。事実Cuの代わりにLiやAgが入った同型の化合物系では、低温で格子の変調を伴って絶縁化する。しかしCu塩ではこれがみられないばかりか通常は加圧によって安定化するはずの低次元金属状態が逆に不安定化している。この様な逆転現象が起こる理由はCuの3d電子がp<sub>x</sub>金属電子の作るバンドと混成しているためと考えられた。<sup>2)</sup>d電子とp電子が混成して伝導帯をつくるというと酸化物超伝導体を連想するが、Cuの周囲のN原子の配位構造は、四面体的でd電子と混成するのはp<sub>x</sub>電子であるから事情はかなり異なっている。また最近では、(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cuの電子比熱係数γは、45mJ/mol・K<sup>2</sup>であり他の有機導体に比べかなり大きいという報告もなされている。<sup>3)</sup>この実験結果より、フェルミレベルに狭い3dバンドが形成されていると考えられている。この様に(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>CuのCu-3d電子状態については多くの研究者が興味をあつめている。我々は、微視的立場からの情報が得られるNMRを行いCu-3dの電子状態を調べた。

図2に4.2K、周波数120.5MHzのもとで得られ

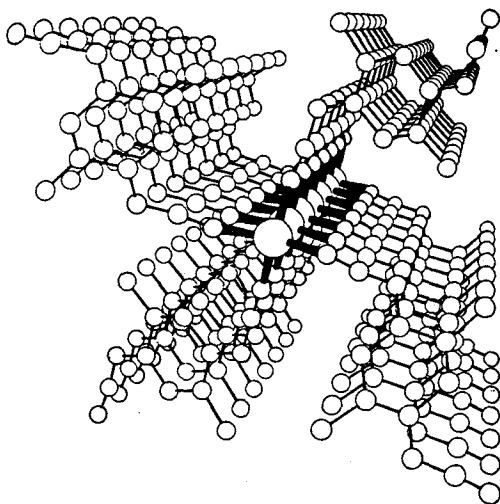


図1 (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cuのc軸方向からみた結晶構造。<sup>1)</sup>1つのCu原子は4つのDMe-DCNQI分子と結合している。

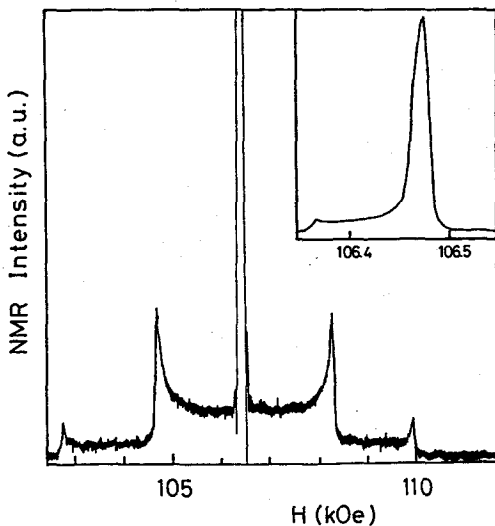


図2 <sup>63</sup>CuのNMRスペクトル。周波数120.5 MHz, 温度4.2K。

た $^{63}\text{Cu}$ のNMRスペクトルを示す。 $^{63}\text{Cu}$ 核は核スピン  $I=3/2$ であるため原子核は電気四重極モーメント  $Q$ をもつ。そのため核スピンと外部磁場のゼーマン相互作用とは別に原子核の回りのイオンが原子核の位置に作る電場勾配と核の電気四重極モーメントが相互作用し摂動項として付け加わる。そのためスペクトルは図2にみられるように五本のラインに分裂する。挿入図はスペクトルの中心線 ( $1/2 \leftrightarrow 1/2$ )を示す。中心線は以下で述べるナイトシフトの異方性で分裂している。

スペクトルを解析することにより四重極周波数  $\nu_Q$  が分かる。図3に  $\nu_Q$  の温度依存性を示す。30K以下では温度変化はみられないが、30K以上では温度が上昇するにつれ  $\nu_Q$  は単調に減少し、180Kでは約半分の1.4MHzまで減少する。Cuの周りには4つのN原子があり  $\text{CuN}_4$  のクラスターを作っている。Cu-3d<sub>xy</sub>とNの2p<sub>z</sub>との間の結合を通して起こる局所的ホール分布によって核の位置に電場勾配が生じている。従って  $\nu_Q$  が変化するという事はCu間とNの結合の度合いが変化していることを意味している。事実、温度が上がるにつれ  $\nu_Q$  が減少する温度領域に於ては結晶のc軸の格子定数は増加しており、<sup>2)</sup> CuとNの結合は弱まっていると考えられる。

図4に $^{63}\text{Cu}$ の共鳴線のシフトの温度依存性を示す。○と●はc軸に平行 ( $K_{\parallel}$ ) と垂直 ( $K_{\perp}$ ) に外部磁場がかけられたときのシフトを表す。シフトは電気四重極相互作用による四重極シフトと伝導電子と核との超微細相互作用によるナイトシフトからなる。四重極シフトは  $K_{\perp}$  に大きな影響を及ぼすが、 $K_{\parallel}$  はほぼナイトシフトからだけの寄与と考えてよい。

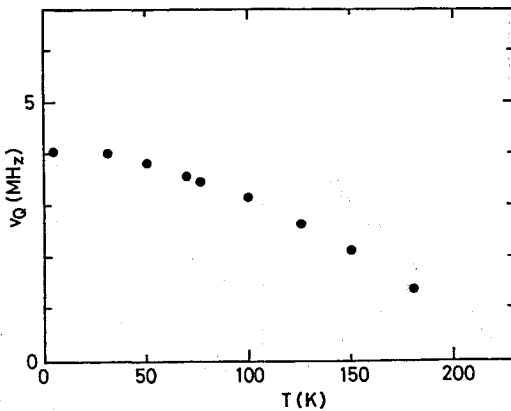


図3 四重極周波数の温度変化

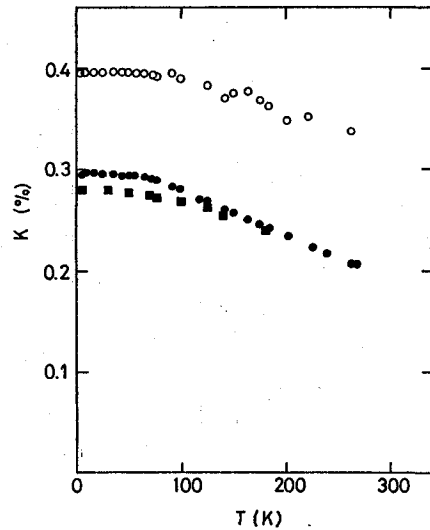


図4  $^{63}\text{Cu}$ の中心共鳴線のシフトの温度変化。  
○と●は外部磁場がc軸に平行方向垂直方向にかけられたときのシフトを示す。  
■はc軸に垂直成分のナイトシフト。

$K_{\perp}$ については図3に示した  $\nu_Q$  の値を用い四重極シフトを差し引いてナイトシフトの寄与だけを■で示している。4.2Kで等方的ナイトシフト ( $K_{\text{iso}}$ ) は0.32%、異方的ナイトシフト ( $K_{\text{aniso}}$ ) と0.038%である。この結果は伝導に等方的な4sばかりではなく異方的な3d軌道も寄与していることを示している。図4のようにナイトシフトは70K以上では温度が上昇するにつれ単調に減少する。ナイトシフトの温度依存性は  $\nu_Q$  の温度依存性によく似ている。これは温度が上昇するにつれc軸方向に格子がのびその結

果Cu-3d電子と1次元の伝導を担っていると考えられる $p_x$ との結合が弱まり、フェルミレベルの状態密度が減少していると考えられる。

次に図5に $^{63}\text{Cu}$ の核スピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ ) の温度依存性を示す。挿入図は鹿野田 et al. によって報告された $^1\text{H}$ の $1/T_1$ である。<sup>4)</sup> ○と●は15.1MHzと125.1MHzとで測定したものであり、図から分かるように $T_1$ に磁場依存性はみられない。

$^{63}\text{Cu}$ では $^1\text{H}$ とは異なり、0.33Kから約100Kまでの広い温度範囲に於て通常の金属に成り立つコリンハ則 ( $T_1 T = \text{Const. law}$ ) が成り立っており、 $T_1 T K_{\text{iso}}^2$ の値は金属のそれと非常に近い値である。これら実験結果は、Cuの3d電子が金属的な状態にあることと、この系の1次元性が弱められ3次的になっていることを示唆していると考えられる。ESRの測定から指摘される6Kでの反強磁性への秩序<sup>5)</sup>はNMRの測定からは観測されず、低温まで金属状態が安定であることが分かった。非常に奇妙な振舞いは100K以上の高温に於て $1/T_1 T$ の値が僅かながら増加していることである。ナイトシフトは高温に於ては単調に減少しており、コリンハ則が高温まで成り立つとすれば $1/T_1 T$ の値は減少するはずである。この振舞いについてはまだはっきりとした解釈は得られていないが、1つの可能性としては60K付近でみられたメチル基の回転による $^1\text{H}$ の $1/T_1$ の増大がCuではより高温で見られ、電気四重極の緩和が高温で支配的になったためかもしれない。

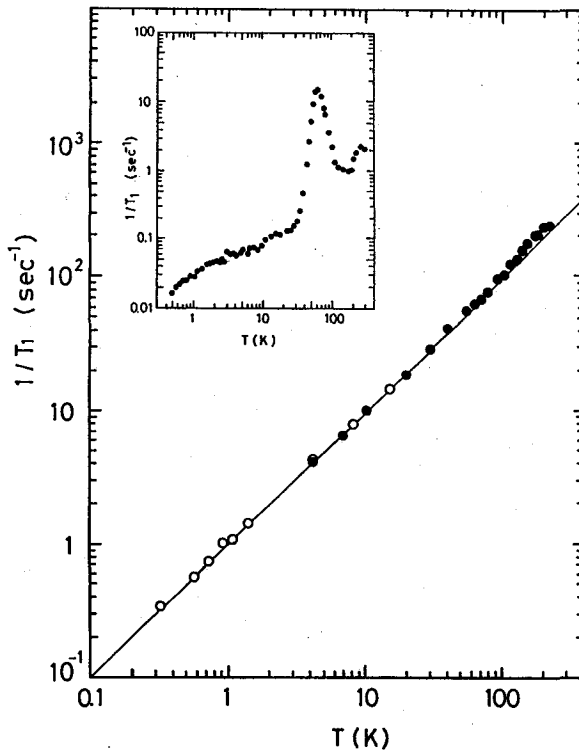


図5  $^{63}\text{Cu}$ の $1/T_1$ の温度変化。○、●は周波数125.1MHz、15.1MHzで測定したもの。  
挿入図は $^1\text{H}$ の $1/T_1$ の温度変化。<sup>4)</sup>

以上現在までのCuNMRの実験で分かっていることを述べた。まとめると、CuサイトはCu-3d電子とp<sub>x</sub>電子が混成することによってかなり金属的になり1次元性が弱まること、またCuの電子状態はc軸の格子定数の変化に対応して敏感に変化していることが分かった。今後は、圧力下でのCuNMRや、1気圧で極めてすどい金属-絶縁体(M-I)転移をおこす(DMe<sub>1-2</sub>MeBr<sub>2</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>Cu系についてのCuNMRが重要な課題である。本研究は、分子研 鹿野田一司氏、学習院大 高橋利宏氏、物性研 加藤礼三氏、東邦大理 小林速男氏、東大理小林昭子氏、との共同研究である。

#### 参考文献

- 1) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schutz and H.-P. Werner, *Angew. Chemie. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 740.
- 2) S. Kagoshima, N. Sugimoto, T. Osaka, A. Kobayashi, R. Kato and H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 4222.
- 3) T. Mori, S. Bandow, H. Inokuchi, A. Kobayashi R. Kato and H. Kobayashi, *Solid State Comm.* **67** (1988) 565.
- 4) K. Kanoda and T. Takahashi, *Synthetic Metals*, **41-43** (1991) 184.
- 5) T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi R. Kato and H. Kobayashi, *Synthetic Metals*, **27** (1988) B237