

# 1Pa133      リエントラント金属・絶縁体転移を示す(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu の 低温熱異常と部分重水素化メチル基の回転挙動

( 北大院理<sup>1</sup>、東邦大理<sup>2</sup>、阪電通大工<sup>3</sup>、理研<sup>4</sup>、JST-CREST<sup>5</sup> ) ○ 武田定<sup>1</sup>、西尾豊<sup>2</sup>、  
梶田晃示<sup>2</sup>、青沼秀児<sup>3</sup>、加藤礼三<sup>4,5</sup>

【序】(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu は、加圧下でリエントラント金属・絶縁体転移を示し、また DMe-DCNQI のメチル基を部分的に重水素化することによっても同様な金属・絶縁体転移を示すことが知られている。転移温度は置換した重水素原子の数に依存するが、ここで取り上げる  $d_2$  体 (DMe-DCNQI の二つのメチル基がともに -CH<sub>2</sub>D ) と  $d_4$  体 (DMe-DCNQI の二つのメチル基がともに -CHD<sub>2</sub> ) はそれぞれ、図 1 に示した相図の 160bar と 320bar の圧力下と同等の転移挙動を示すことが知られている。つまり、メチル基を部分重水素化することにより、化学圧力が印可されたように見える。

また、この  $d_2$  体は 10 K 近傍にショットキー型の熱異常を示し、 $d_4$  体は熱異常を示すが、 $d_2$  体とは緩和挙動などが異なる。 $d_2$  体の熱異常の大きさから考えると、メチル基の回転自由度と関連すると思われるため、本研究では、これら  $d_2$  体と  $d_4$  体の重水素核固体 NMR スペクトルを測定することにより、部分重水素化されたメチル基の回転挙動の違いを調べ、 $d_2$  体の -CH<sub>2</sub>D と  $d_4$  体の -CHD<sub>2</sub> の回転を束縛するポテンシャルの形の違い等を求めることを試みた。

【実験】重水素核固体 NMR スペクトルの測定には粉末微結晶を用い、試料にはストレスが掛からないように試料管に緩やかに詰めて測定を行った。BrukerDSX300 分光器を用い、自作の液体ヘリウム用クライオスタットを用いた。スペクトルの測定には四極子エコー法を用い、 $\pi/2$  パルスは 2.0 $\mu$ s とした。

【結果と考察】図 2 には、 $d_2$  体のメチル基 ( -CH<sub>2</sub>D ) の重水素核固体 NMR スペクトルの温度変化を示す。リエントラント金属である 4.2K のスペクトルの形はメチル基が静止していることを示している。緩和時間も 1000s より遙かに長い。温度を上げていっても 30K までではメチル基は回転している兆候を示さず、低温側の金属・絶縁体転移温度以上である 43.7K になると回転し始めていることがわかる。この温

度以上でスペクトルの形は徐々に温度変化するが、このスペクトルの形状変化は、 $d_2$  体のメチル基 ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ) を束縛するポテンシャルの形が、3 回対称性分だけ ( $V_3(1-\cos 3\theta)$ )、あるいは 6 回対称性分だけ ( $V_6(1-\cos 6\theta)$ ) では表せないことを示している。また、43.7K という低温でメチル基は回転を始めるが、量子効果 (トンネル効果) はあったとしても極めて小さい。

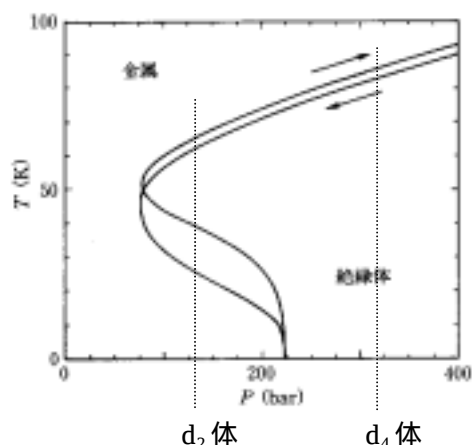


図 1  $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$  の相図

図 3 には  $d_4$  体のメチル基 ( $-\text{CHD}_2$ ) の重水素核固体 NMR スペクトルの温度変化を示す。 $d_4$  体では図 1 の相図からもわかるように、低温領域ではリエントラント金属相は現れず、絶縁相である。この絶縁相は温度を下げると約 7K で反強磁性相に転移する。常磁性相である 11.4K ではメチル基 ( $-\text{CHD}_2$ ) はほぼ静止しており、38.4K では明らかに回転し始めていることがわかる。し

かしながらスペクトルの形状の温度変化は、 $d_2$  体のメチル基 ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ) とは異なっており、二つの物質でメチル基の回転を束縛するポテンシャルの形が異なることを示唆している。当日は、NMR スペクトルのシミュレーションから  $d_2$  体と  $d_4$  体のポテンシャルの形の違いなどを議論する。

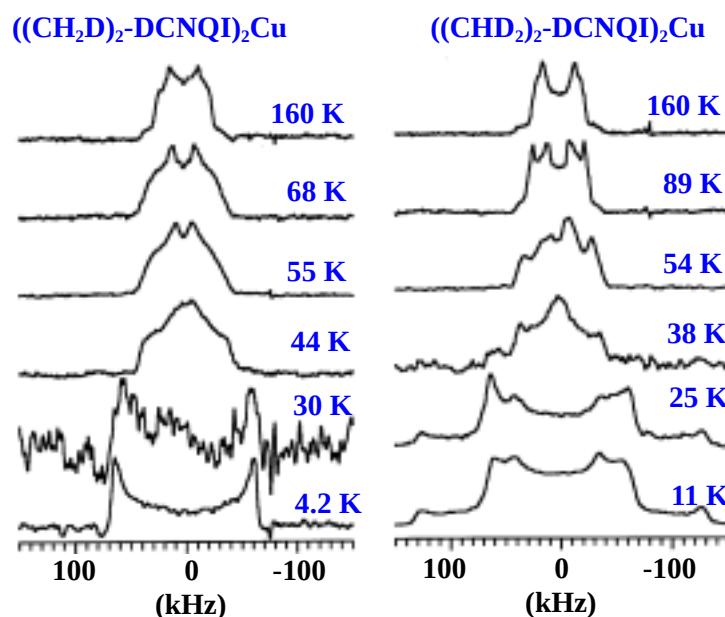


図 2  $d_2$  体の D-NMR スペクトル

図 3  $d_4$  体の D-NMR スペクトル