

NMR で見た多軌道系としての[M(tmdt)₂]

[M(tmdt)₂] as a Multi-orbital System Probed by NMR

東大工^A, 日大文理^B

高木里奈^A, 宮川和也^A, 鹿野田一司^A, 周彪^B, 小林昭子^B, 小林速男^B

1 種類の分子から成る分子性導体[M(tmdt)₂]は、遷移金属 M の d 軌道と配位子 tmdt の π 軌道の混成系であり、M を変えることで常磁性金属 (M=Pt, Ni)、反強磁性金属 (M=Au)、反強磁性絶縁体 (M=Cu)、と多彩な伝導性・磁性が観測されている。M を変えることは π-d 混成を変化させると考えられ、実際、M に依存した異なるバンド構造が示されており、最近行った ¹³C-NMR 測定では、M による軌道混成の違いを反映したスペクトルを観測した。したがって、[M(tmdt)₂]では軌道自由度と電子相関効果が電子状態を考える上で重要となり、従来の電荷移動錯体とは異なる物性・現象の発現が期待される。

我々は、核磁気共鳴法 (NMR) を用いて、[M(tmdt)₂]の電子状態の解明を目指しているが、特に注目しているのは[Au(tmdt)₂]の反強磁性金属相である。この系は低温まで金属的伝導性を保ちながら、110K という分子性導体としては非常に高温で反強磁性転移する。バンド計算ではフェルミ面の不完全ネスティングによるスピン密度波と指摘されているが、転移前後でも変化のない電気抵抗や大きな磁気モーメント等、実験結果をうまく説明できないことが課題となっていた。そこで、我々は[Au(tmdt)₂]の磁気転移の機構を実験的に明らかにするため、圧力下 ¹H-NMR 測定を行い、加圧によるスピン状態の変化を調べた。図 1 に ¹H-NMR スペクトル線幅 (2 次モーメント) の温度依存性を示す。3.7kbar 以下では 110K において反強磁性転移による線幅の増大が確認でき、転移温度 (110K) や磁気モーメントの大きさは常圧とほぼ同じである。一方、5.4kbar 以上では同様の線幅増大は観測されず、磁気転移が急激に抑制されたことがわかる。また、核スピン・格子緩和率 (T_1^{-1}) においても同じ圧力を境として 110K における磁気転移を示すピーク構造の消失や、室温から異なる温度依存性が観測され、加圧による電子状態の急激な変化が明らかとなった。図 2 は ¹H-NMR の T_1^{-1} のピーク温度を基に作成した圧力下相図である。我々は、このような電子状態の急激な圧力変化が、[Au(tmdt)₂]の擬縮退した軌道状態に由来することを提案している。

発表では、以上の結果に加え、他の[M(tmdt)₂] (M=Cu, Pt, Ni) の ¹H-NMR、¹³C-NMR 測定の結果も踏まえて、この系の電子状態について議論する。

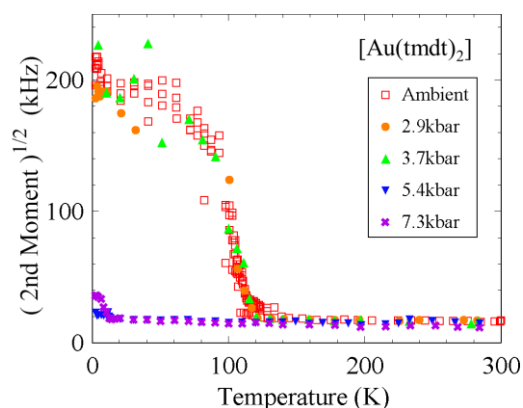


図 1. [Au(tmdt)₂]の圧力下 ¹H-NMR スペクトル線幅

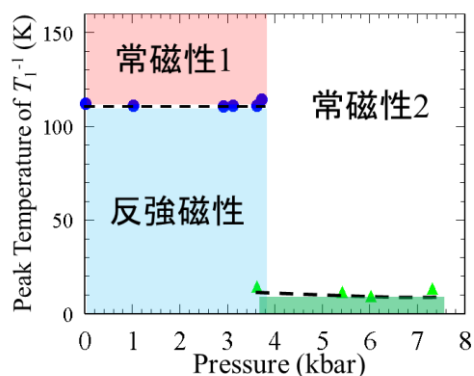


図 2. ¹H-NMR 測定で得た[Au(tmdt)₂]の圧力下相図