

# 福岡工業大学 機関リポジトリ

## FITREPO

Title	幾何学的フラストレート系化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ のNMR
Author(s)	時田 正彦
Citation	福岡工業大学研究論集 第40巻第2号 P223-P229
Issue Date	2008-2
URI	<a href="http://hdl.handle.net/11478/939">http://hdl.handle.net/11478/939</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

幾何学的フラストレート系化合物  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の NMR

久 保 英 範 (電子情報工学科)  
善 明 和 子 (電子情報工学科)  
時 田 正 彦 (電子情報工学科)  
浜 崎 達 一 (九州産業大学国際文化学部)  
萩 原 雅 人 (佐賀大学理工学部)  
鄭 旭 光 (佐賀大学理工学部)

NMR Study of Spin State in Geometrically Frustrated Compound  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 

Hidenori KUBO (Department of Information Electronics)

Kazuko ZENMYO (Department of Information Electronics)

Masahiko TOKITA (Department of Information Electronics)

Tatsuichi HAMASAKI (Faculty of International Studies of Culture, Kyushu Sangyo University)

Masato HAGIHARA (Faculty of Science and Engineering, Saga University)

Xu-Guang ZHENG (Faculty of Science and Engineering, Saga University)

## Abstract

NMR studies are carried out at low temperature on  $^{59}\text{Co}$  and  $^1\text{H}$  nuclei of geometrically frustrated system  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Long range ordered ferromagnetic moments on triangular lattice plane coexist microscopically with disordered moments on kagome lattice plane whose moment direction is not ordered. Although the disordered moments freeze within the NMR observation time,  $10^{-4}\text{s}$ , at low temperature, the frozen moments begin to fluctuate with increasing temperature. Up to 4.2K ( $0.4T_c$ ), the magnitude of the ferromagnetically ordered moments is independent of temperature.

Keywords: NMR,  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , disorder spin, kagome lattice

## 1. 序論

最近、フラストレートする四面体格子をもつ物質の磁性に注目が集まっている。希土類(4f)化合物パイロ

クロア ( $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) はその先駆けとなった物質である<sup>1,2)</sup>。化合物  $\text{M}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (M: Cu, Co, Mn...) はこのパイロクロアとよく似た構造をもっており、遷移金属(3d)化合物として初めて四面体の幾何学的フラストレート系スピン状態が発見された<sup>3,4)</sup>。

化合物  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  に関して、Zheng ら<sup>4)</sup> は帯磁率、

平成19年10月26日受付

比熱,  $\mu\text{SR}$ , 中性子回折などの測定から四面体の頂点にある Co モーメントは強磁性秩序状態, 残りの 3 つのカゴメ面内の Co モーメントはスピングラス的な disorder スピン状態だと結論している。この結果から, 彼らはカゴメアイス状態が存在すると述べている。ただ, 現段階では disorder スピン状態の詳細は明らかになっていない。本論文の目的は,  $^{59}\text{Co}$  と  $^1\text{H}$  の NMR 観測により, 四面体の幾何学的フラストレーション系物質  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の低温のスピンの状態を明らかにすることである。

化合物  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  は空間群  $R\bar{3}m$  の六方晶で,  $a = 6.84 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $T_c$  は  $10.5 \text{ K}$  である<sup>5)</sup>。図 1 に四面体構造を示す。四面体はほぼ正四面体に近いが  $c$ -軸方向がわずかに短い。 $a$ - $b$  面内で三角形を形作っている 3 つの Co イオンはどれも 4 つの酸素, 2 つの塩素に囲まれており, 酸素を通じて隣接する Co イオンと繋がっている。Co-Cl 間の距離は Co-O 間の距離よりわずかに長く正方対称の結晶場になっている。また四面体の頂点にある 1 つの Co イオンは 6 つの酸素に囲まれ, やや非対称な環境ではあるが, ほぼ立方対称の結晶場に近い。

## 2. NMR 実験結果と議論

### 2. 1 全体の $\text{Co}$ NMR スペクトル

図 2 に低温の  $^{59}\text{Co}$  核による NMR スペクトルを示す。411.05 MHz に強いメインラインがあり, 440 MHz 以下の広い周波数帯で弱いサテライトラインがたくさん観測されている。

411 MHz の強いメインラインの温度変化を図 3 に示

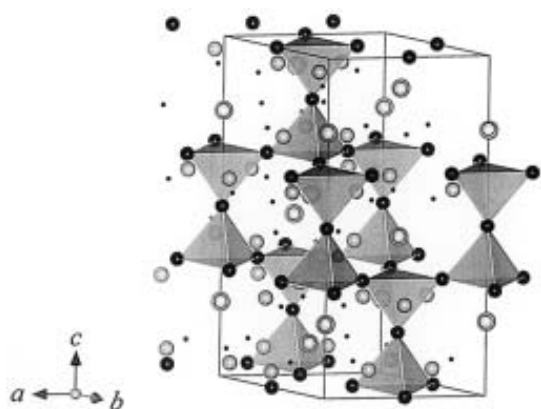


図 1 : 化合物  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結晶構造  
● Co, ● H, ○ Cl, ● O

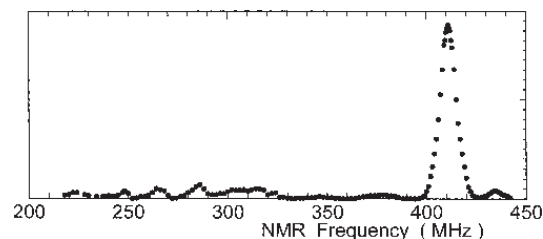


図 2 :  $^{59}\text{Co}$  核の低温 (1.22 K) の NMR スペクトル  
 $H = 0$

す。ラインは周波数に対してほぼ対称的であり, 低温 (1.22 K) では約 9 MHz と非常に広い半値幅を持つ。この広い半値幅は温度上昇とともに減少している。

一方, たくさんのサテライトラインは信号強度がかなり弱く, 特に信号強度が弱くなる 250 MHz 以下の周波数帯域では正確なスペクトルを測定するのは難しい。また, 220 MHz 以下の周波数では信号は観測されていないが, 周波数が下がると NMR 強度は弱くなるため, 弱いサテライトラインの存在を否定できない。さらに弱いサテライトラインが存在する可能性が高い。

弱いラインの NMR 強度は 411 MHz の強いラインの 1/10 あるいはそれ以下である。スピネコー法による NMR では, NMR 強度は核スピン-スピン緩和時間  $T_2$  にかかり影響される。図 4 に, 低温におけるメインラインと弱いサテライトラインの 2 つのラインについてスピネコー緩和を示す。サテライトラインの方がいくぶん  $T_2$  は短い, 顕著な相違は見られない。従って, NMR 強度は Co モーメントの存在確率にほぼ比例すると見て良いであろう。弱いラインの信号強度はラインを形成する Co の数にほぼ比例しているとみなしてよい。すなわち, ある特定の方向を向いた多数スピンといろいろな方向を向いた少数のスピンが共存していることが結論される。

### 2. 2 強磁性秩序の Co モーメント — 強いメインライン —

図 2 と図 3 に示す NMR スペクトルのメインラインの結果から次の点が指摘される。

第 1 に, 411 MHz に強い NMR ラインが観測されることは, ある特定の方向を向いた Co モーメントが存在する事を示している。中性子回折の結果では<sup>4)</sup>四面体の頂点に位置する Co モーメントが強磁性的に秩序している。この結果を考慮するならば, 411 MHz のメインラインは四面体の頂点の Co によると結論するのが

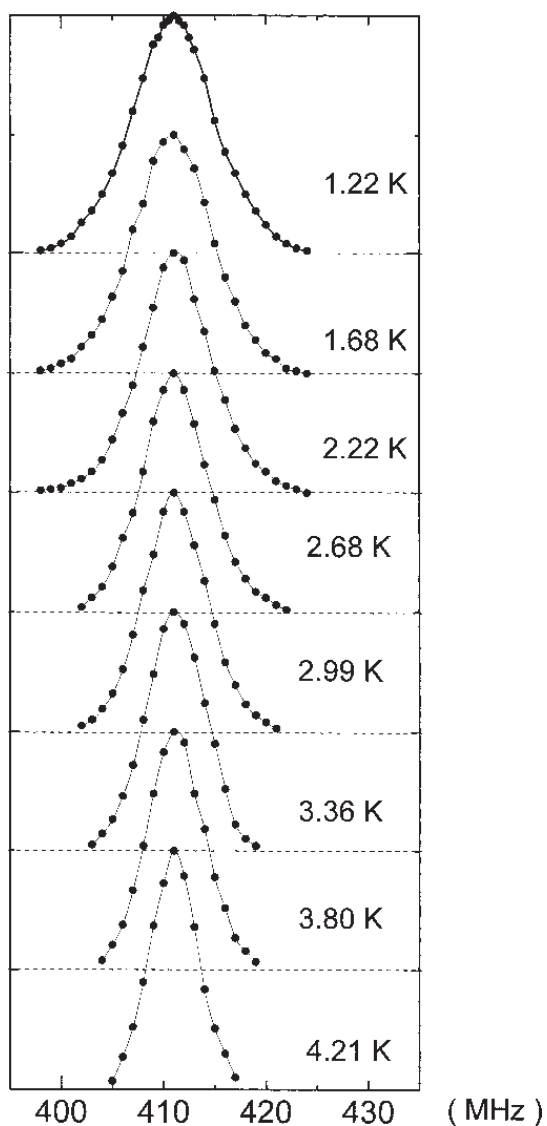


図3：メインラインの温度変化

妥当である。

この点は、411MHzのメインラインでは電気的九重極相互作用による分裂が観測されない点からもサポートされる。 $^{59}\text{Co}$ の原子核スピンは $7/2$ であり、一般に電気的九重極相互作用によって、NMRラインは7本に分裂する。実際に正方対称の結晶場にあるCo化合物では九重極分裂によるNMRラインの分裂が観測される<sup>6,7)</sup>。図3の低温(1.22K)における半値幅は約9MHzと非常に広いが、この広い幅は九重極相互作用分裂による7本のラインが重なり合っている可能性がある。しかし、図3に示すように、温度上昇に伴って

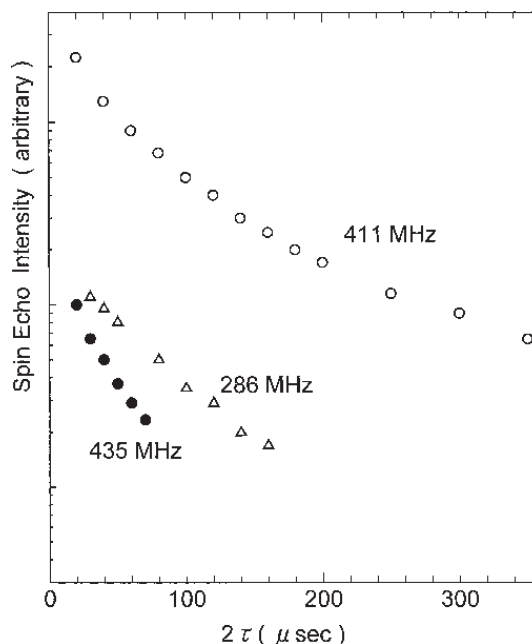


図4：メインラインとサテライトラインの核スピン緩和

4.21Kでは幅は約5.5MHzへと減少している。低温における広い幅がもしも九重極分裂による幅であれば温度変化することはない。故に低温における広い幅は九重極相互作用による幅ではないことが結論される。この結果は411MHzのCo核の電場勾配は小さいことを示している。四面体の頂点にある $\text{Co}^{2+}$ イオンの局所的な配位子場は立方対称に近く、電場勾配がかなり小さい。従って、電気的九重極分裂が小さいという結果は411MHzのラインが四面体の頂点にあるCoモーメントのNMR信号であることをサポートしている。

第2に、図3に示すように、メインラインのNMRピーク周波数は1.2~4.2Kの間、ほとんど変化しない点に特徴がある。NMRピーク周波数の温度変化を図5に示す。誤差の範囲( $\pm 0.03\%$ 以内)で、NMR周波数はまったく温度変化していない。NMR周波数は磁気モーメントの大きさに比例する。従ってCoモーメントの大きさは4.2K以下ではほぼまったく変化していないことを示している。

この化合物のネール温度は10.4Kである。Coスピンは一般にIsing性が強く、準二次元反強磁性である $\text{K}_2\text{CoF}_4$ の場合、Coモーメントの大きさは $T/T_N = 0.6$ 以下ではほとんど変化しない<sup>8)</sup>。しかし、この $\text{Co}_2$

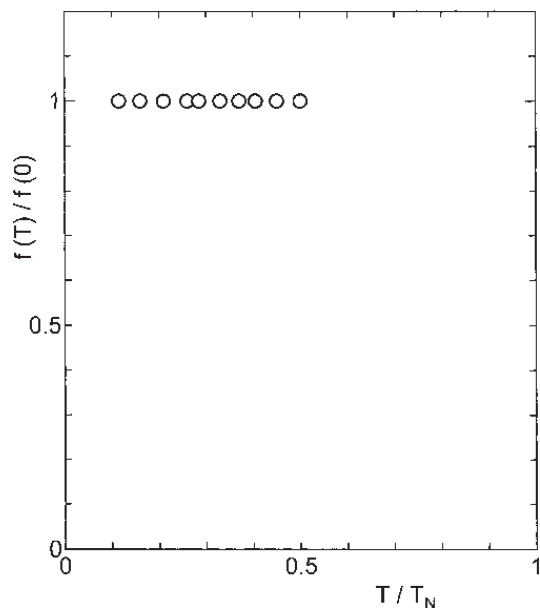


図 5 : メインラインの NMR 周波数の温度変化

$\text{Cl}(\text{OH})_3$  は強固な二次元 Ising 系ではなく、411MHz のメインラインを形成する Co スピンは四面体の頂点にあって、cubic な配位子場からあまりずれていない。従って、Ising 的な異方性は強くはないと思われる。であれば、Co モーメントの減少が観測されてもよい。しかし、誤差の範囲で NMR 周波数の変化はまったく見られず、Co モーメントは Ising 的に振る舞っている。

第 3 に、411MHz のメインラインの特徴は、半値幅が約 9 MHz とかなり大きいこと、および、周波数に対してほぼ対称である点である。磁氣的に秩序した(反)強磁性体における Co NMR ラインの幅は、例えば  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  では約 0.5MHz であり<sup>7)</sup>、約 9 MHz に比べると桁違いに狭い。この非常に広い幅は  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  が通常の反強磁性体や強磁性体のような秩序状態ではなく、頂点の Co モーメントの周囲がなんらかの形で disorder 状態であることを示している。すなわち、ミクロな意味で何らかのランダムなスピンの存在を示唆している。この結果は、強磁性スピンとかなりの disorder スピンが共存するという中性子回折の結果とよく一致する。

Zheng 等<sup>9)</sup> はカゴメ面内にある四面体の 3 つのモーメントは disorder だと指摘している。これらのモーメントが disorder であることは NMR の観点からも確認できる。

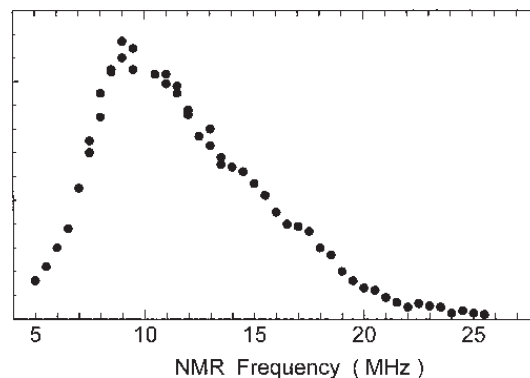


図 6 :  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の低温(1.25K)のプロトン NMR スペクトル。H = 0

第 1 にプロトン NMR 結果である。低温のプロトン NMR スペクトルを図 6 に示す。約 9 MHz をピークとした非常に幅の広いスペクトルが観測され、シャープなラインは観測されない。全体が秩序した磁性体の場合、一般に NMR ラインの半値幅は 0.1MHz~0.2MHz にすぎない<sup>9)</sup>。これに比べて観測されたスペクトルの幅は約 9 MHz もあり、秩序した磁性体の幅の 2 桁近く広い。プロトンの受ける磁場は周囲の Co モーメントが作る双極子磁場の総和である。故に、この広い幅はプロトンの周囲の Co モーメントが磁氣的に秩序したスピン状態ではなく、かなりの disorder スピン状態となっていることははっきりした証拠である。

第 2 に、Co の NMR ライン幅が広い点である。既に述べたように四面体の頂点にある Co ライン (411 MHz) の NMR 幅が非常に広い。もしも面内のモーメント方向が秩序していなければ頂点の Co モーメントが受ける双極子磁場もばらつくことになり、大きい幅の原因となる。従って図 3 に示す頂点の Co NMR の半値幅が広いことは面内の Co モーメントが disorder であることの反映である。

### 2. 3 ランダムな Co モーメント — 小さいサテライトライン —

次に、図 2 のたくさんの弱いサテライトラインについて考える。411MHz の強いメインラインが四面体の頂点の Co によるのであるからたくさんの弱いラインは四面体の面内にある Co による信号と考えられる。

$^{59}\text{Co}$  核の超微細磁場は一般的に Fermi contact field, orbital field, dipole field からなる<sup>7)</sup>。Fermi contact field はモーメントの方向に対して等方的であるが、orbital

field, と dipole field は異方的である。面内の Co イオンの結晶場は正方対称に近く、従って、モーメントの方向によって超微細磁場(従って NMR 周波数)は異方的と予想される。

Zheng などは、四面体での秩序状態は 4 つのモーメントが“2 in 2 out”で四面体の体心の方向を向くことをしめしている。この場合、カゴメ面内にある 3 つの Co イオンはそれぞれの局所的な  $z$ -軸からのモーメントの傾き角度は同じである。従って同じ超微細磁場となり、かつ核四重極分裂も同じである。この場合、カゴメ面内の Co による NMR ラインは、ある中心周波数を中心に核四重極分裂した 7 本のラインが観測されることが予想される。

観測された NMR ピークの最も高い周波数は約 435 MHz である。高周波側の 445 MHz 以上の帯域で NMR 信号の有無について慎重に実験したが、NMR 信号を観測できなかった。従って 435 MHz のピークが最も高い周波数と結論できる。この 435 MHz という周波数は  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 423.6 MHz にほぼ等しい<sup>7)</sup>。反強磁性  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  では Co モーメントは局所的な配位子場の  $z$ -方向を向いている。従って、 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の 435 MHz のピークも Co モーメントは局所的な結晶場の  $z$ -方向を向いていることを暗示している。

観測されたラインが核四重極分裂によるとすれば、一番周波数の高い 435 MHz のラインは核スピン  $5/2 \Leftrightarrow 7/2$  転移によることになる。その場合 300~400 MHz の周波数帯に、 $\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 3/2$  の転移などによる 435 MHz のピークよりもかなり強いラインが観測されるはずである。しかし、それに相当する強いラインは観測されない。また少なくとも 9 本以上のラインが観測されており、予想される 7 本よりも多い。以上のように、観測されたスペクトルは核四重極分裂のスペクトルとはかなり異なっている。観測されたたくさんの弱いラインが体心方向を向いたスピンの核四重極分裂によると理解するのは難しい。NMR 結果は、面内の Co モーメントの方向が  $z$ -方向からずれたいろいろな方向を向いているために異方的超微細磁場によっていろいろな NMR 周波数でピークが観測されていると理解するのが合理的である。すなわち面内の Co スピンは体心方向に限られず、いろいろな方向を向いている。面内スピンの disorder は Co モーメント方向自体のランダムを含むと結論される。

今回の NMR 結果は、面内の Co モーメント方向は四面体の体心方向に限定されていないことを強く暗示

している。すなわち、低温では四面体の頂点にある Co モーメントは強磁性的に秩序しているが、四面体の面内にある 3 つのモーメントはいろいろな方向を向いて秩序していないことが結論される。

## 2.4 低温のスピン凍結 —温度変化—

このように秩序したスピンと disorder スピンがミクロに共存する系がどのような温度変化を示すかは興味ある点である。

第一に、NMR 強度の温度変化である。一般に温度上昇とともに NMR 強度は減少する。メインラインとサテライトラインの 1 つの NMR 強度の温度変化を図 7 に示す。強度は 1.27 K で規格化した相対的な変化である。最低温度 1.2 K から温度を上昇させた場合、メインラインは 4.2 K でも観測できるが、サテライトライン強度はメインラインよりもはるかに急激に減少し、2 K 以上では観測できなくなる。温度の上昇とともにメインラインもサテライトラインとともに NMR 強度は減少するが、メインラインよりもサテライトラインの減少は急であることははっきりしている。

一般に NMR 強度を規定する主な要因は、その NMR ラインを形成する原子核の数のみならず、緩和時間、特にスピンスピン緩和時間  $T_2$  である。そこで  $T_2$  の温度変化を測定した。結果を図 8 と図 9 に示す。メインラインの  $T_2$  は温度上昇とともに短くなっている。しかし、その変化は緩やかである。一方、サテライトラインは信号強度が弱いのでデータは不十分ではあるが、温度上昇に伴い  $T_2$  が急激に短くなって

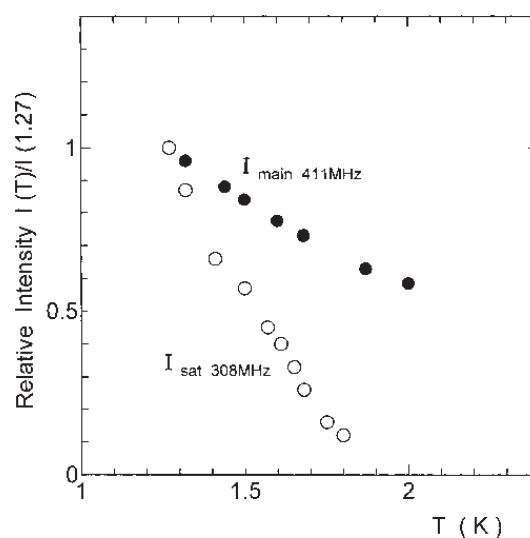


図 7 : NMR ピーク強度の相対的な温度変化



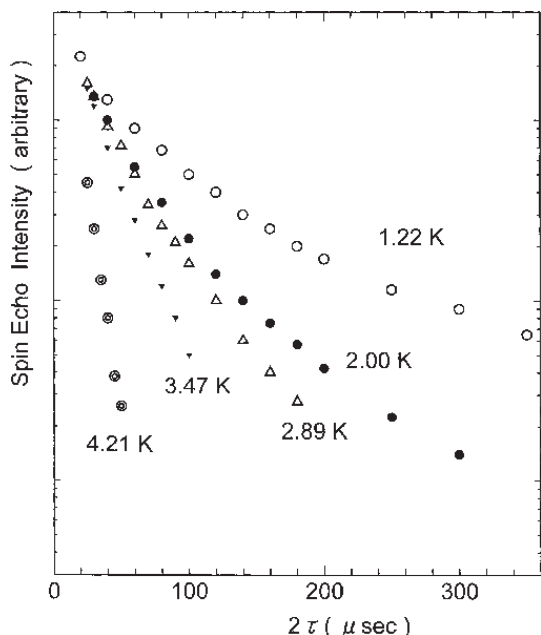


図 8：メインラインの核スピンスピン緩和時間

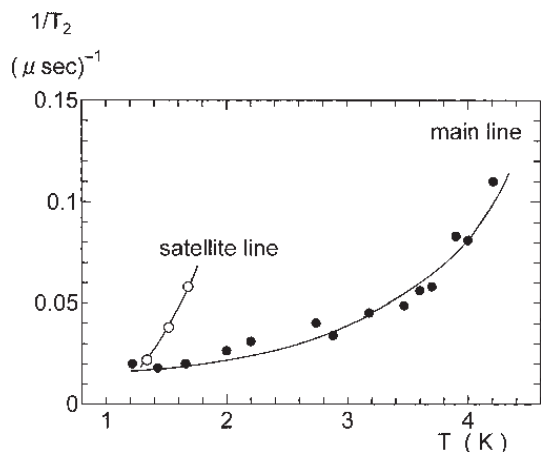


図 9：核スピンスピン緩和時間の温度変化

いることは明らかである。緩和時間が温度上昇とともに短くなることは低温では凍結していた  $\text{Co}$  スピンが温度上昇とともに次第に揺らぎ始めると理解される。サテライトラインはカゴメ面内の  $\text{Co}$  モーメントによるのであるから、この結果は低温では凍結していた (NMR 観測時間内で静止状態) 面内の disorder スピンが温度上昇とともに急激に揺らぎ始めると理解される。一方、メインラインの温度変化が緩やかであることは、四面体の頂点の  $\text{Co}$  モーメントは温度が上昇しても静的であることを示している。

Temperature Dependence of Half Width of  $^{59}\text{Co}$

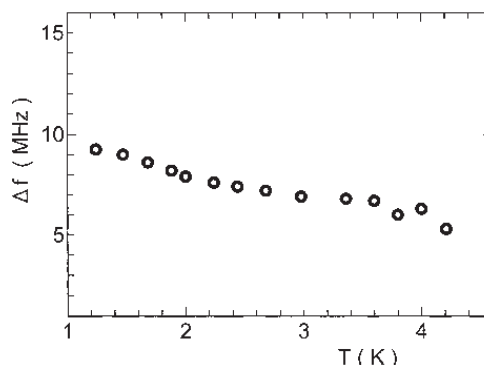


図10：メインラインの半値幅の温度変化

第二に、メインラインの inhomogeneous な幅が減少する点である。半値幅の温度変化を図10に示す。低温では非常に大きい NMR 半値幅が温度上昇とともにゆるやかに減少している。

四面体の頂点の  $\text{Co}$  による NMR ラインの幅は周囲の  $\text{Co}$  モーメントが作る双極子磁場によると考えられる。面内の disorder スピンが揺らぐとすれば、その揺らぎは411MHzのラインの半値幅に影響するはずである。低温での非常に広い半値幅は周囲の  $\text{Co}$  モーメントが何らかの disorder さによる。半値幅が温度とともに減少することは  $\text{Co}$  NMR ラインに寄与しているランダムスピンさが温度とともにすこしずつ減少していくことを示している。

disorder スピンが揺らぎ、NMR の観測時間に近くなるとメインラインの中からその信号が消滅してしまい、disorder の少ない部分のみが生き残るためだと理解される。従って図10のメインラインの半値幅の減少は面内の  $\text{Co}$  スピンの揺らぎの温度変化を反映していると考えられる。

以上のように、温度上昇に伴うサテライトライン強度の急激な減少、緩和時間  $T_2$  が急激に短くなること、メインラインの幅の減少、は低温で凍結していた disorder スピンが温度上昇とともに揺らぎ始め、NMR 観測時間で目に見える揺らぎとなってくることを示している。一方メインラインを形成する強磁性スピンはこれらのスピンの比べると安定していて4.2K以下では揺らぎは少ないことを表している。

### 3. 結論 — $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の低温のスピン状態 —

以上の $^{59}\text{Co}$ および $^1\text{H}$ のNMR結果から $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の低温のスピン状態について以下のような描像を描くことができる。

低温では四面体の頂点にある三角格子面内のスピンは強磁性スピンとして長距離秩序している。一方、カゴメ面内にあるCoモーメントはモーメント方向が体心方向に限らずdisorderである。長距離秩序スピンとdisorderスピンはミクロに共存している。低温ではどちらのスピンも凍結しているが、温度上昇とともにランダムスピンのフラストレートし始め、約1.5KではNMR観測時間 $10^{-4}\text{sec}$ 程度の揺らぎとなる。一方、四面体の頂点の強磁性的に秩序したCoスピンは4.2K以下ではほとんどフラストレートせず、Ising的で、メインラインのNMR周波数は実験誤差の範囲でまったく温度変化しない。disorderスピンの詳細な描像は現段階では分からない。

しかし、四面体の頂点のモーメントはなぜ強磁性秩序をするのだろうか。また面内のCoモーメントはなぜランダムになるのだろうか、それらの原因は現段階でははっきりしない。

### 参考文献

- 1) M.J.Harris, S.T.Bramwell, D.F.McMorrow, T.Zeiske and K.W.Godfrey: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2554.
- 2) A.P.Ramirez, A.Hayashi, R.J.Cava, R.Siddharthan and B.S.Shastry: Nature **339** (1999) 333.
- 3) X.G.Zheng, T.Kawae, Y.Kashitani, C.S.Li, N. Tateiwa, K.Takeda, H.Yamada, C.N.Xu and Y.Ren: Phys. Rev. **B71** (2005) 052409.
- 4) X.G.Zheng, T.Kawae, H.Yamada, K.Nishiyama and C.N.Xu: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 247204.
- 5) P.M.de Wolff: Acta Crystallogr. **6** (1953) 359.
- 6) K.Okada and H.Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. **37** (1974) 1711.
- 7) H.Nishihara, H.Yasuoka and A.Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 1135.
- 8) H.Ikeda and K.Hirakawa: Solid State Commun. **14** (1974) 529.
- 9) K.Zenmyo, H.Kubo, M.Tokita and K.Yamagata: