

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	プロトンNMR解析による幾何学的フラストレート系化合物 Co ₂ Cl(OH) ₃ の磁気構造
Author(s)	善明 和子
Citation	福岡工業大学研究論集 第41巻第1号 P1-P6
Issue Date	2008-9
URI	http://hdl.handle.net/11478/965
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

プロトンNMR解析による幾何学的フラストレート系化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の磁気構造

善	明	和	子 (電子情報工学科)
久	保	英	範 (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)

Magnetic Structure of Geometrically Frustrated Compound $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ Determined by Proton NMR

Kazuko ZENMYO (Department of Information Electronics)

Hidenori KUBO (Department of Information Electronics)

Masahiko TOKITA (Department of Information Electronics)

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

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

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

Abstract

The magnetic structure of geometrically frustrated system $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ is determined by comparison with the observed proton NMR spectrum and the numerical calculated ones of various magnetic models. The best fit model structure is that the magnetic moments in the triangular plane are parallel to the principal axis of local crystal field, and the magnetic moments in the kagome lattice plane are random disorder in a - b plane, of which angle is almost intermediate between the principal axis of local field and the direction to body center in the tetrahedra lattice. The coexistence of ferromagnetic order moments in the triangular plane and the random disorder moments in the kagome plane is consistent with the results of other measurements by Zheng et al. However, the directions of magnetic moments in both triangular and kagome plane are not the directions to the body center of tetrahedron as characteristic in “spin ice” magnetic structure. Our result suggests that the transition metal compound $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ is different from the “spin ice” in magnetic structure, although it is similar to rare earth pyrochlores in crystal structure.

Keywords: NMR, $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, pyrochlore, geometric frustration, kagome lattice

1. 序論

フラストレーション系物質の研究として、当初は同じ結晶構造を持ちながら交換相互作用の符号が異なる物質同士を混ぜ合わせた混晶系が主流であった。しかし、その後、純粋な物質でもその結晶構造によっては磁気イオンのサイトによってフラストレーションが起きること、つまり、幾何学的フラストレーションに研究の関心が移ってきた。2次元格子である三角格子、カゴメ格子に関しては理論、実験共に数多くの研究がなされてきた。そして、最近では3次元の幾何学的フラストレーション系に関して精力的な研究がなされている。フラストレートする四面体格子をもつ希土類(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^{1,2)}。化合物 $\text{M}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ($\text{M} : \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn} \dots$) 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^{3,4)}。

化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ に関しては、Zheng らがいくつかの測定手段から、この物質がパイロクロアのカゴメアイス状態と同じであると結論した⁴⁾。帯磁率の観測からは、この物質が強磁性であること、また、スピングラス的振る舞いが一部に見られることを示した。そして、比熱、 μSR 、中性子回折などの測定からは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 Co は a - b 面でカゴメ格子を作りスピングラス的な disorder スピン状態であるとの結論を出している。しかし、この物質のミクロなスピン状態は明らかとなっていない。

$\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ のスピン状態をミクロな視点から明らかにするため、既に我々はこの物質の ^{59}Co と ^1H の NMR 観測を行っている⁵⁾。 ^{59}Co の NMR 観測結果からは、四面体頂点の Co は長距離秩序状態、カゴメ格子面の Co は不安定な無秩序状態であり、カゴメ面の Co は温度の上昇に伴い揺らぎが大きくなるということが明らかとなった。しかし、ミクロな磁気構造は未だに明らかとなっていない。今回の目的は、 ^1H の NMR 観測の観測結果をもとに、様々な磁気構造モデルと比較しながら、この物質の低温でのミクロな磁気構造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 $R3m$ (no. 166) の六方晶で、 $a=b=6.84 \text{ \AA}$, $c=14.5 \text{ \AA}$, T_c は 10.5 K である。図1に結晶構造、図2に磁性原子 Co による四面体構造を示す。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。図3はこの四面体構造を a - b 面に投影したものである。四面体の底面の Co はカゴメ格子を形作り、頂点の Co は三角形を形作る。●は下向き四面体の頂点で、下層の三角面を作る。以後、カゴメ格子を作っている Co をカゴメ面 Co、頂点の Co を三角面 Co と呼ぶことにする。ただし、三角面の Co は相互作用の競合する、所謂、三角格子ではない。1つのカゴメ層の上下、 $\pm 0.099c \text{ \AA}$ の位置に隣接する H がある。

カゴメ面 Co 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 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

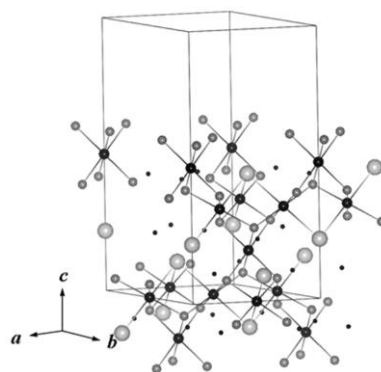


図1：化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の結晶構造
● : Co, • : H, ● : Cl, ● : O

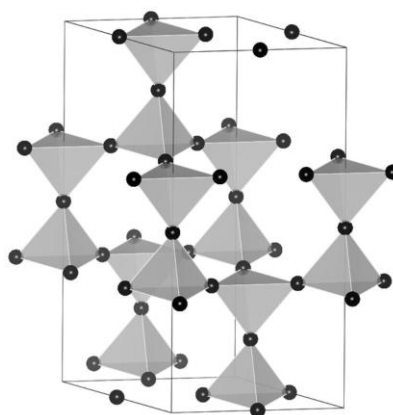


図2：化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の四面体構造

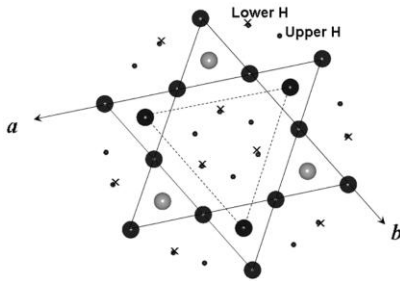


図3：化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の Co の a - b 面への投影図
 solid：カゴメ面，dot：上部三角面
 最隣接 upper H： $+0.099c$ ，最隣接 lower H： $-0.099c$

表1. 化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の結晶構造パラメーター^{6,7)}

原子	site	a	b	c
三角面 Co	$3e$	0.00	0.00	1/2
カゴメ面 Co	$9b$	1/2	0.00	0.00
O	$18h$	0.20	0.40	0.07
Cl	$6c$	0.00	0.00	0.22
H	$18h$	0.13	0.26	0.09(9)

く正方対称の結晶場になっている。 c -軸と Co-Cl のなす角度は 128° (52°) である。また、三角面 Co 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く、 c -軸と Co-O のなす角度は 47° (133°) である。表1に結晶構造パラメーター^{6,7)}を示す。

2. プロトン NMR 実験結果と計算モデル

2.1 プロトン NMR

図4に低温のプロトン NMR スペクトルを示す。約 9MHz 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 $0.1\text{MHz} \sim 0.2\text{MHz}$ にすぎない⁸⁾。これに比べて観測されたスペクトルの幅は約 9MHz 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 モーメントが磁気的に秩序したスピン状態ではなく、かなりランダムなスピン状態となっていることを示している。このプロトン NMR スペクトルを再現するような磁気構造

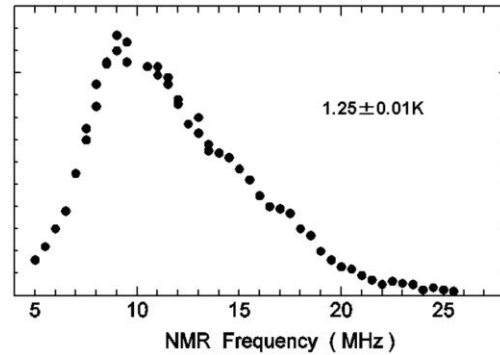


図4： $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の低温 (1.25K) でのプロトン NMR スペクトル。H=0

を以下の手順で求めていく。

2.2 計算モデル

1 ユニットが6つのケミカルユニットからなるので18個のプロトンが受ける双極子磁場 H_d を計算する。計算範囲は半径 30\AA である。ゼロ磁場の場合共鳴周波数 ν は $\nu = \gamma H_d$ で求められる。ここで γ は磁気回転比で、プロトンの場合、 42.58MHz/Oe である。得られた共鳴周波数を 0.5MHz ごとに分類し、その範囲の周波数の度数を求める。そして、その周波数を中心とし、度数を高さとして一定の幅を持ったそれぞれのガウス分布を重ね合わせてスペクトルを描く。

Zheng らの提案する体心向き $2\text{in } 2\text{out}$ 四面体⁹⁾の場合、三角面 Co は $1\text{out}(1\text{in})$ で強磁性 order、カゴメ面がランダムな $2\text{in } 1\text{out}(1\text{in } 2\text{out})$ になっている。Zheng らのイメージする“ $2\text{in } 2\text{out}$ ”の四面体を図5に示す。そこで我々もこの $2\text{in } 2\text{out}$ の四面体を基本にモーメントの方向や大きさを変化させてプロトン NMR の

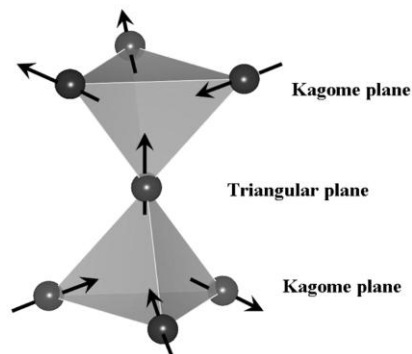


図5：Zheng らの提案する $2\text{in } 2\text{out}$ のスピン状態

スペクトルを再現するような磁気構造を探索していく。

1つのカゴメ格子で“2in 1out”と、隣の“1in 2out”の組み合わせで取り得るパターンは図6に示す5個である。本来は計算範囲にあるカゴメ格子の数は1つの面でも多数あり、縮退したランダムな組み合わせは膨大な数となる。しかし、図3に示すように、1つのカゴメ面に隣接するプロトンの位置は非常に対称性がよい。 ϕ を一定とすれば、1つのある角度 θ での最隣接カゴメ面内の無数の縮退したin, outのランダムさはプロトンNMR周波数に変化を与えない。ここで θ は Co モーメントと c -軸との角度、 ϕ は a - b 面へ投影された Co モーメントと a -軸との角度である。第2隣接以上のカゴメ面のランダムさは幅の原因の1つとなる。したがって、プロトンNMRの近似的な周波数を求めるに当たっては、1つのカゴメ面に関するランダムな状態としては、図6中の5つのパターンの中の1つを考えれば十分である。ここではカゴメ面で1つの2in 1outが決まればその面で結晶的に対称な位置にある Co も同じ方向を向く、つまり図6(a)の状態のみを考えた。ただし、1ユニットにカゴメ面は3層あるので、第2隣接以上のカゴメ面のランダムさを考慮して1つの2in 1outは3通りのランダムさを持つとした。また、ガウス分布の幅はカゴメ面の本来のランダムさを考慮して3.8MHzと少し広めにとっている。

一般にNMRスペクトルのピーク周波数は第1隣接モーメントの状態が決まり、第2隣接以上の状態は幅になって現れる事が多い。しかし、化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の場合、プロトンの第1隣接 Co は三角面 Co で Co-H 間は約2.60Å、第2隣接がカゴメ面 Co で Co-H 間は

約2.64Åと距離は殆ど変わらない。つまり、今回のプロトンNMRスペクトルの場合、三角面 Co とカゴメ面 Co は同等の影響をプロトンに与えている。そこで、三角面 Co の磁気モーメントの大きさ μ_T と c -軸との角度 θ_T 、カゴメ面 Co の磁気モーメントの大きさ μ_K と角度 θ_K の4つをパラメーターとしてスペクトルを再現するスピン状態を求めてみる。三角面 Co の結晶軸方向、カゴメ面 Co の体心方向と結晶軸方向の ϕ は全て同じ角度なので、角度パラメーターとしては θ だけをパラメーターとしている。また、磁気モーメントの大きさをパラメーターにするのは結晶場によって磁気モーメントの大きさが変わり得るからである。

2.3 計算結果

図7中の曲線は、Zhengらの提案する体心向き2in 2out四面体の場合のプロトンNMRスペクトルの計算スペクトルである。計算に使用した Co 磁気モーメン

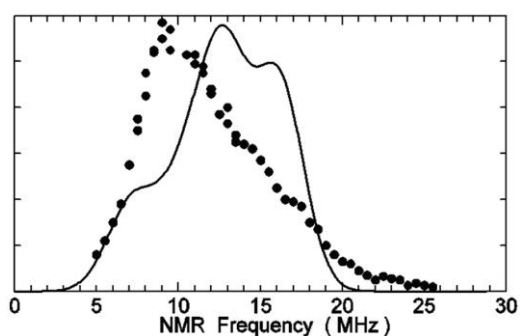


図7：Zhengらの提案するスピン状態の計算スペクトル

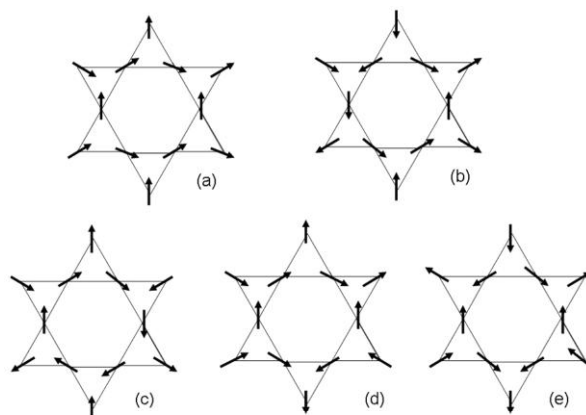


図6：1つのカゴメ格子で可能な5つのパターン

トの大きさは、Zheng らが中性子の結果から得た⁴⁾ $4.6 \mu_B$ を用いている。周波数範囲は一応観測結果の範囲に収まっているが、線形の一致は良くない。特にピーク周波数がかなり高周波側に出ている。

この結果は $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ のスピン状態は単純に体心方向の $2\text{in } 2\text{out}$ からなるパイロクロア型の四面体ではないことを示唆している。このことは Co モーメントの方向は体心方向に限らないことを暗示した⁵⁾ ^{59}Co の NMR 観測結果⁵⁾ と一致する。

そこで、磁気モーメントの大きさは三角面、カゴメ面共に同じで、 $\mu_T = \mu_K = 4.6 \mu_B$ とし、角度 θ_T と θ_K だけを変化させてみる。図8に示す計算スペクトル例を見れば明かなように、どれも観測結果との一致は良くないが、 $\theta_T = 47^\circ$ 、 $\theta_K = 90^\circ$ の場合、スペクトルの形は若干似ている。

次に、磁気モーメントの向きは体心方向であるとして、磁気モーメントの大きさ μ_T と μ_K を変えた場合のスペクトルを計算してみる。図9は点線が $\mu_T = 4.6 \mu_B$ 、 $\mu_K = 3.1 \mu_B$ の場合、実線が $\mu_T = 3.1 \mu_B$ 、 $\mu_K = 4.6 \mu_B$ の場合の計算スペクトルである。どちらも観測結果と一致はしないが、 μ_T が μ_K より小さい場合の方が少しは一致がよい。

角度の変化だけでも、磁気モーメントの大きさの変化だけでも観測結果との一致は良くない。そこで、三角面 Co の磁気モーメントの大きさ μ_T と c -軸との角度 θ_T 、カゴメ面 Co の磁気モーメントの大きさ μ_K と角度 θ_K の4つを同時にパラメーターとしてスペクトルを再現するスピン状態を求めてみた。様々な組み合わせを試みた結果、実験値との一致がかなり良かった計算スペクトルを図10に示す。点線は $\theta_T = 47^\circ$ 、 $\theta_K = 90^\circ$ で

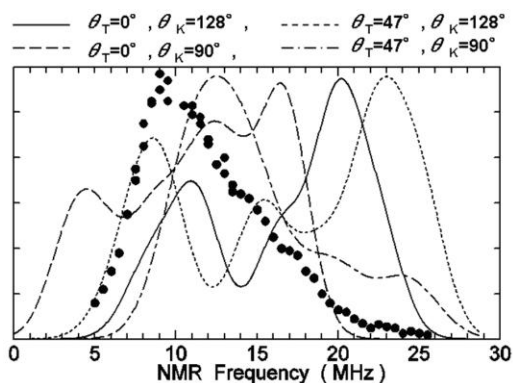


図8： μ_T 、 μ_K を一定とし($4.6 \mu_B$)、 θ_T と θ_K をパラメーターとした場合の計算スペクトル例

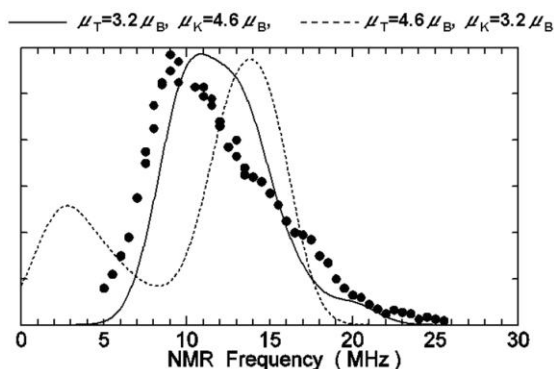


図9： θ_T 、 θ_K を一定とし(体心向き)、 μ_T 、 μ_K をパラメーターとした場合の計算スペクトル例

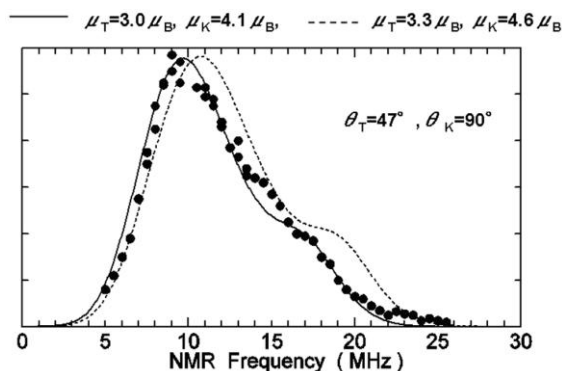


図10： μ_T 、 μ_K 、および θ_T 、 θ_K をパラメーターとし、実験値との一致が良かった計算スペクトル

$\mu_T = 3.3 \mu_B$ 、 $\mu_K = 4.6 \mu_B$ の場合の計算スペクトルである。ピーク周波数は全体にずれているが、形はかなり一致している。そこでピーク周波数が一致するように磁気モーメントの大きさを μ_T 、 μ_K 共に 0.89 倍した。その結果、図10の実線で表された計算スペクトルは観測結果とかなり良い一致を示す。つまり、 $\mu_T = 3.0 \mu_B$ 、 $\mu_K = 4.1 \mu_B$ 、 $\theta_T = 47^\circ$ 、 $\theta_K = 90^\circ$ の組み合わせが観測結果との一致が一番良いといえる。

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

プロトン NMR スペクトルと様々な磁気モデルとの比較から得られた結果は、数値としては厳密に正確なものではない。しかし、 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 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。

$\theta_T = 47^\circ$ は三角面 Co のローカルな結晶場主軸方向

である。また、 $\theta_k=90^\circ$ は a - b 面上であり、カゴメ面 Co の体心方向と結晶場主軸方向との中間程度の角度である。したがって、低温では三角面 Co はローカルな結晶場主軸を向いており、結果的に強磁性スピンとして長距離秩序していることになる。一方、カゴメ面 Co はモーメント方向が体心方向と結晶場主軸方向の間に近い角度で $2\text{in } 1\text{out}$ のランダムさを持っている。 ^{59}Co の NMR 観測結果⁵⁾でも、三角面 Co モーメントは結晶場の主軸方向を向いて order しており、カゴメ面 Co モーメントは主軸方向からずれた方向でランダムな disorder であることが示唆されている。カゴメ面 Co が体心方向と結晶場主軸方向の間に近い角度でランダムであるということは、カゴメ面の Co は異方性と交換相互作用のせめぎ合いで不安定な状態であることを示唆している。

^{59}Co の NMR 観測では、三角面 Co の状態を反映するメインラインの緩和時間の温度変化は小さく、カゴメ面 Co を反映するサテライトラインの緩和時間は急激に温度変化する。このことは、低温では三角面とカゴメ面どちらの Co スピンも凍結しているが、温度上昇と共に、不安定なカゴメ面 Co は急速に揺らぎ始めるためだと考えられる。

化合物 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ は、四面体構造を持ち、order とランダムな disorder が共存していることは Zheng らの結果と一致した。しかし、希土類金属のパイロクロア型のように体心方向を向いた spin ice 磁性体ではないと思われる。この違いの原因の1つはこの結晶が c -軸方向に少し縮んでおり完全な正四面体ではないためと思われる。また、Co は遷移金属の中では異方性が強い方であるが、その主軸が体心方向ではない事も原因の1つと考えられる。しかし、詳細な理由は現時点では不明である。

また、磁気モーメントの大きさが中性子の結果より小さくなった原因も現時点では不明である。

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 399 (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) H. Kubo, K. Zenmyo, M. Tokita, T. Hamasaki, M. Hagiwara and X. G. Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 013704.
- 6) P. M. de Wolff: Acta Crystallogr. 6 (1953) 359.
- 7) H. Kubozono, X. G. Zheng, H. Yamada and C.N. Xu: Rep. Fac. Sci. Engrg. Saga Univ. 35-1 (1974).
- 8) K. Zenmyo, H. Kubo, M. Tokita and K. Yamagata: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 104704.