

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	パイロクロア様アタカマイト $Mn_2Cl(OH)_3$ のプロトンNMR
Author(s)	時田 正彦
Citation	福岡工業大学研究論集 第42巻第2号 P115-P122
Issue Date	2009-9
URI	http://hdl.handle.net/11478/987
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

パイロクロア様アタカマイト $Mn_2Cl(OH)_3$ のプロトン NMR

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)

Proton NMR Study of Pyrochlore Like Atacamite $Mn_2Cl(OH)_3$

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 HAGIHARA (Faculty of Science and Engineering, Saga University)

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

Abstract

The proton NMR spectrum of $Mn_2Cl(OH)_3$ at low temperature with zero external field has rather sharp peaks and the glassy property is not found. This result means that almost all magnetic moments order antiferromagnetically at low temperature. The magnetic structure determined by comparison with the observed proton NMR spectrum and the numerical calculated ones of various magnetic models shows that the magnetic moments do not order all-in all-out orienting to body center like antiferromagnetic pyrochlore, but also not parallel to the local crystal field. The coexistence of antiferromagnetic moments and the spin-glass moments dose not reproduce the observed NMR spectrum. Our result suggests that the magnetic structure of atacamite $Mn_2Cl(OH)_3$ is different from the pyrochlore one, although it is similar to geometrically frustrated pyrochlores in crystal structure.

Keywords: NMR, $Mn_2Cl(OH)_3$, pyrochlore, geometric frustration, atacamite

1. 序論

フラストレーション系物質とは物質内部で交換相互作用が競合する物質のことであり、30年程前から新しい磁性体として理論、実験の両面から盛んに研究が行われた。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系に研究の関心が移ってきた。当初は2次元格子である三角格子、カゴメ格子が

研究の主流であったが、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 ($Ho_2Ti_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$) はその先駆けとなった物質である^{1,2,3}。化合物 $CuCl(OH)_3$ (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^{4,5}。その後、このシリーズ $M_2Cl(OH)_3$ の化合物に関して比熱、帯磁率、 μSR 、中性子回折等多くの観測手段から、それぞれの物質についてスピングラス的振る舞いや長距離秩序の有無が確認されている^{6,7,8}。しかし、マイクロな視点から物質内部の状態を考察できる NMR 観測の報告は少ない^{9,10}。

$Co_2Cl(OH)_3$ に関しては Zheng らがいくつかの測定手段

から、この物質が強磁性秩序状態と a - b 面でカゴメ格子を作るスピングラス的な disorder スピン状態が共存するパイロクロアのカゴメアイス状態と似ていると結論した。しかし、我々の NMR の観測結果からは、この物質が全体としてみれば Zheng らの結論と一致するが、ミクロなスピン状態は四面体の中心を向いた 2-in 2-out のスピンアイスではなく、磁気モーメントの方向は中心向きとローカルな結晶場との平均的な角度を向いていることを明らかにした。この磁気構造は今までのパイロクロア物質の常識的磁気状態とは大きく異なる。このように NMR はマクロな測定手段では把握出来ないミクロなスピン状態を明らかにする為に非常に有益な手段である。今回はこのシリーズの $Mn_2Cl(OH)_3$ のスピン状態を NMR 観測から考察する。

$Mn_2Cl(OH)_3$ については、Hagihala らが磁化率の測定から有効磁気モーメントの大きさ $\mu_{eff} = 5.42\mu_B$ で、キュリー温度 $\theta_{CW} = -57.8K$ の反強磁性体であることを示している⁸⁾。また、比熱に 2 つのピークが見られることから、 $T_{N1} = 3.4K$, $T_{N2} = 2.7K$ と反強磁性転移点が 2 つあり、 T_{N1} では反強磁性転移のみ、 T_{N2} ではこの温度で ZFC と FC の差が生じるため、スピングラス状態が生じていると結論している。今回はプロトンの NMR 観測の観測結果をもとに、この物質の転移点での磁気状態や低温でのミクロな磁気構造を考察していく。

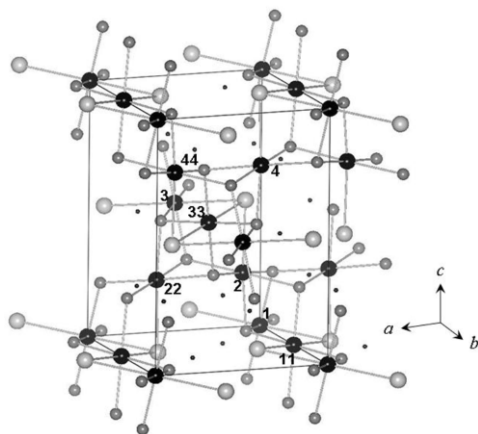


図1 アタカマイト $Mn_2Cl(OH)_3$ の結晶構造。
● : Mn, ● : H, ● : Cl, ● : O.

化合物 $Mn_2Cl(OH)_3$ は空間群 $Pnma$ (no.62) の斜方晶で、 $a = 6.507 \text{ \AA}$, $b = 7.125 \text{ \AA}$, $c = 9.537 \text{ \AA}$ である。図1に結晶構造、図2に磁性原子 Mn による四面体構造を示す。この構造はほぼ正四面体に近いが各辺の長さは僅かに異なる。表1に結晶構造パラメーター^{11,12,13)}、図3に四面体と各辺の長さを示す。

図1, 2の中で、 b -軸に平行に並んだ奇数番号で示されている Mn は 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 Mn と繋がっている。Mn-Cl 間の距離は Mn-O 間の距離よりわずかに長く、正方対称の結晶場に

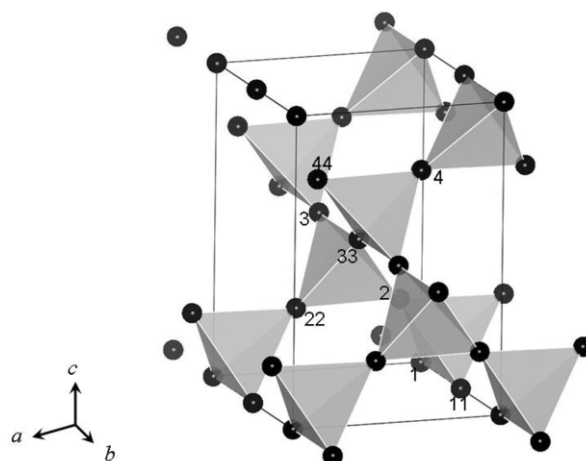


図2 アタカマイト $Mn_2Cl(OH)_3$ の四面体構造。

表1. アタカマイト $Mn_2Cl(OH)_3$ の結晶構造パラメーター^{11,12,13)}

原子	site	a	b	c
Mn (I)	4a	0.00	0.00	0.00
Mn (II)	4c	0.20	1/4	0.25
O ₁	4c	0.18	1/4	0.02
O ₂	8d	0.45	0.05	0.28
Cl	4c	0.31	3/4	0.03
H ₁	4c	0.31	1/4	-0.01
H ₂	8d	0.43	-0.04	0.22

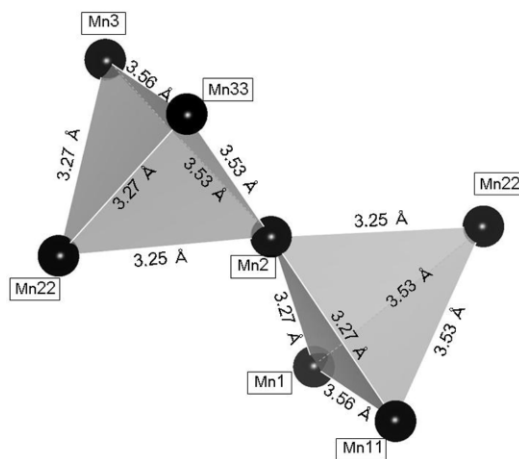


図3 四面体と各辺の長さ。

なっている。この奇数番号で示されている Mn を Mn(I) で表す。

一方、 a -軸と平行に並んだ偶数番号で示されている Mn は 5 つの酸素、1 つの塩素に囲まれており、酸素または塩素を通じて隣接する Mn と繋がっている。Mn-Cl 間の距離は Mn-O 間の距離よりかなり長く、結晶場はかなり非対称となっている。この偶数番号で示される Mn を Mn(II) で表す。図4にそれぞれの結晶場を示す。1 つの四面体は Mn

(I), Mn(II)それぞれ2個ずつから成り立っており, $Co_2Cl(OH)_3$ のように,四面体の底面のCoはカゴメ格子,頂点のCoは三角形というような区別はない。

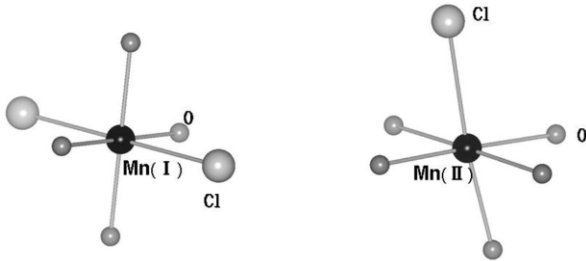


図4 2種類のMnの結晶場.
●: Mn, ○: Cl, ●: O.

2. プロトン NMR 実験結果

2.1 ゼロ磁場プロトン NMR

図5にゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの低温部の温度変化を示す。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¹⁴⁾。これに比べ, 今回の NMR ラインの半値幅は約1MHzと秩序した場合の5~10倍である。この結果は Mn がきちんと反強磁性秩序をしていないことを示している。しかし, $Co_2Cl(OH)_3$ の場合⁹⁾に比べるとピークをはっきりしているので, 大きいランダムさでは無いことが判る。

1.21Kでは約13.5, 16.0, 19.0, 21.7, 22.5, 26.5MHzと6つのピークが見られる。 $Mn_2Cl(OH)_3$ は1ユニットが4つのケミカルユニットから成っているので, 少なくとも12種類のプロトン NMR 信号が重ね合わさって6つのピークを形成していると考えられる。

温度の上昇に伴い, スペクトルの形自体は変わらないが, 徐々に全体の周波数が低くなっている。スペクトルの形が大きく変化しないと言うことはスピン構造自体は大きく変

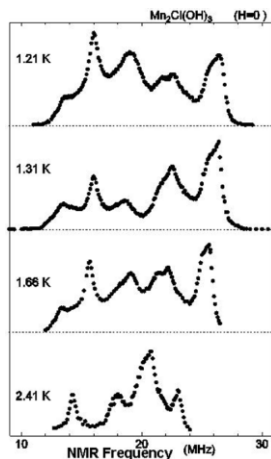


図5 $Mn_2Cl(OH)_3$ のゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの低温部の温度変化。

化していないことを示している。一般に周波数が小さくなる一番の原因は主に磁気モーメントの大きさが温度の上昇に伴い減少することにある。しかし, 1.2Kにおいて16.0MHzと26.5MHzのピークが転移点 T_{N2} に近い2.41Kでは14.3MHz, 23.1MHzへと通常の磁気モーメントの温度変化以上に減少している。このことは NMR 周波数の減少は単に通常の熱振動による磁気モーメント大ききの減少だけでなく, 何らかの原因で揺らぎが大きくなる可能性, または磁気モーメントの方向が温度変化する可能性を示唆している。

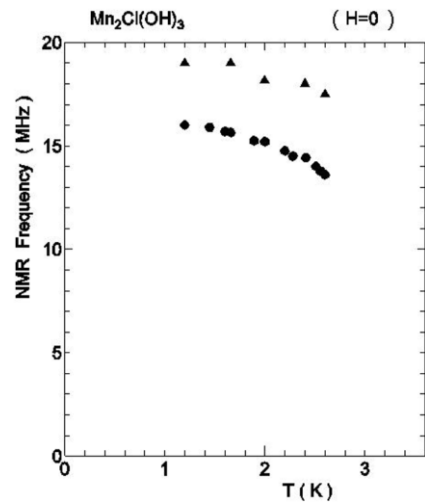


図6 ゼロ磁場プロトン NMR 共鳴周波数の温度変化.
▲: 19.0MHz, ●: 16.0MHz.

図6は1.2Kでピークがかなりハッキリしている19.0MHzと16.0MHzのラインの NMR 周波数の温度変化である。NMR 周波数は T_{N1} (=3.4K)に向かって減少しており, $1/T_2$ の温度変化と同様, T_{N2} (=2.7K)では特別な変化は見られない。つまり, 反強磁性の転移点はあくまで T_{N1} であることが判る。

T_{N2} 近くの2.6K以上ではスペクトルは消滅してしまい観測できない。これは T_{N2} 付近ではスピンスピン緩和時間 T_2 が短くなっていることを示している。図7はゼロ磁場での T_2 の逆数の温度変化である。一般に $1/T_2$ は転移点で発散傾向にある。確かに $1/T_2$ は T_{N2} に向かって大きくはなっていくが, 単にピークを作るだけで発散はしていない。これは T_{N2} では特別な相転移は起きていないことを意味する。

2.2 磁場中プロトン NMR

2.6K以上では NMR スペクトルは全く観測されなかったため, 粉末試料に外部磁場を加えて観測した。図8はプロトン NMR 磁場中スペクトルの温度変化である。 T_{N1} (=3.4K)より高温のスペクトルは磁場に対して対称であり, 普通の常磁性状態であることを示している。半値幅は77K

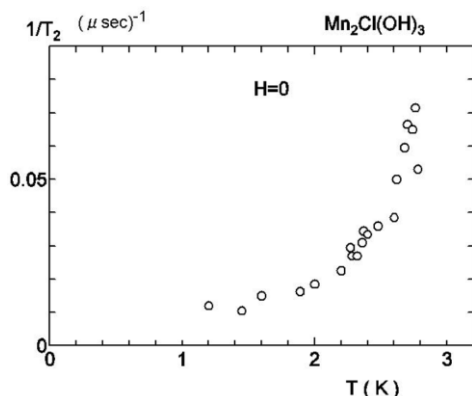


図7 ゼロ磁場プロトン NMR のスピンスピン緩和時間 T_2 の逆数の温度変化.

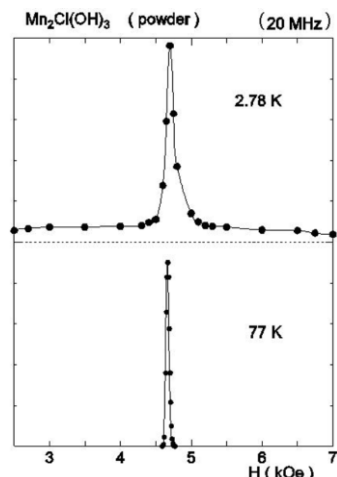


図9 磁場中プロトン NMR スペクトルの比較. 上段は2.77 K, 下段は77 K.

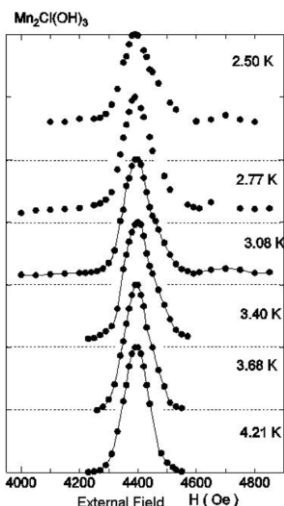


図8 $Mn_2Cl(OH)_3$ の磁場中プロトン NMR スペクトルの温度変化.

で約50Oe, 4.2Kで約100Oeである。3.68Kでは常磁性状態であり hyperfine field は観測されない。しかし, T_{N1} (3.4K) より低温では磁場に対して非常に幅の広い信号が乗っている。この非常に広い幅の信号の発生は T_{N1} で反強磁性転移が起きていることを示唆している。

また, T_{N1} より低温の NMR ラインは明らかに高周波側にずれた非対称な形となる。比較のため2.78Kと77Kのスペクトルを図9に示す。低温部での非対称さが鮮明に見て取れる。反強磁性状態の粉末試料で NMR スペクトルが磁場に対して非対称であることは異常な結果である。

図8, 図9のスペクトルはそれぞれのピーク強度で規格化してある。ピーク強度自体の温度変化を図10に示す。内部磁場ゼロのプロトンの信号近傍である4462Oeの NMR 強度は T_{N1} で全く変化を示していない。一方, 非対称な位置の5300Oeの信号は温度の上昇に伴い T_{N2} までは急激に減少し, T_{N2} — T_{N1} 間には弱い信号が残り, T_{N1} 付近で消滅している。

この4462Oeのピークのスピネコー緩和の様子を図11

に示す。高温部では明らかに直線の変化ではなく, 単一の緩和時間 T_2 では表せない2つの decay が重なったものとなっている。短い方の緩和時間の逆数 $1/T_2$ の温度変化を図12に示す。単純な反強磁性転移であれば緩和時間は転移点で非常に短くなる。したがって, T_2 の逆数は T_{N1} で発散するように見えるはずであるが, 図中では T_{N1} でも急激な発散傾向は見られない。これは, 図10のスペクトル強度が T_{N2} で特別な変化を見せないことと併せて非常に奇妙な結果である。

これら奇妙な結果に対する1つの解釈は T_{N1} での反強磁性秩序に「参加」しないスピンの存在である。つまり, 一部のスピンは T_{N1} 以下でも常磁性状態のままであるという解釈である。これをサポートするのが図11のスピネコー減衰の様子である。4.2Kでは減衰は明らかに2種類の T_2 が存在するが, 3.74K以下では(少し振動しているが) 1種類である。3.93K, 4.2Kでの長い方の T_2 は3.74Kより低温の T_2 とほぼ同じに見える。したがって, T_{N1} 付近では短い T_2 の信号は観測されず, 長い T_2 の常磁性だけを見ていることになる。このような磁気秩序に参加しない常磁性モーメントが結晶の不完全性に因るのか, 磁性の本質的な問題なのかは現時点では不明である。

3. $Mn_2Cl(OH)_3$ の低温のスピン状態

$Mn_2Cl(OH)_3$ の低温での磁気構造を明らかにするために, ゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの解析を以下の手順で行った。

3.1 計算モデル

1ユニットが4つのケミカルユニットからなるので12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30Å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,

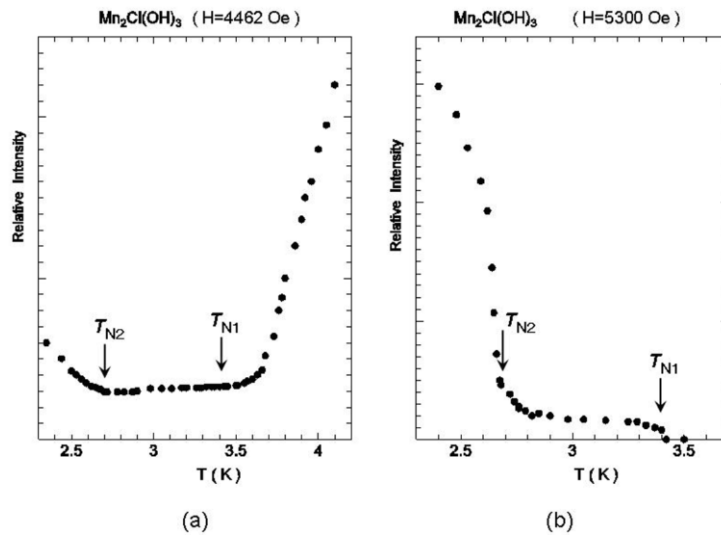


図10 磁場中 NMR スペクトルのピーク強度の温度変化.
(a) 4462Oe, (b) 5300Oe.

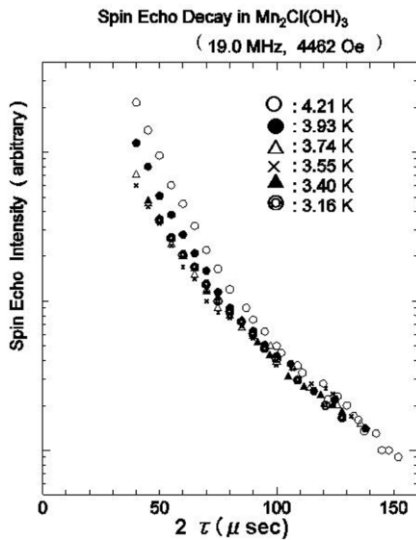


図11 磁場中プロトン NMR スペクトルの緩和時間 T_2 の測定.

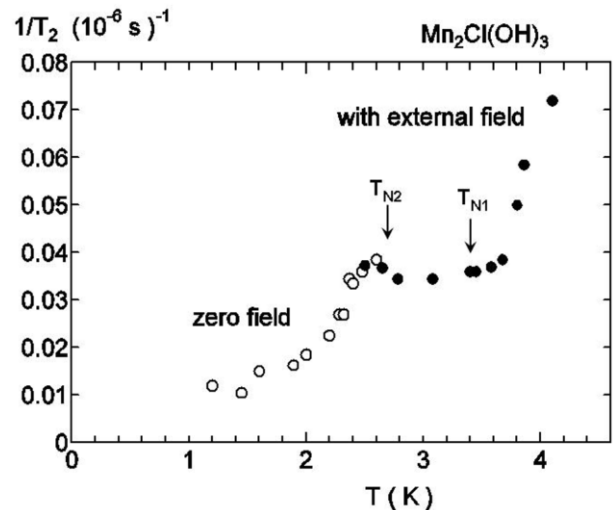


図12 プロトン NMR スペクトルの緩和時間 T_2 の逆数の温度変化. ○: ゼロ磁場, ●: 磁場中.

42.58MHz/Oe である。得られた共鳴周波数を中心とし、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。今の場合、観測されたピークはかなりはっきりしているのでランダムさは少ないとし、幅は 1MHz にしている。

パイロクロア四面体の反強磁性での安定状態は体心向き all-in all-out と言われている。図13中の実線で表された曲線は Mn(I), Mn(II) の磁気モーメントの大きさを共に $4\mu_B$ と取った場合の計算スペクトルである。1つのピークから成るシンプルなものである。また、Mn(I), Mn(II) の磁気モーメントの大きさを $5\mu_B, 4\mu_B$ と異なる大きさにしたものが点線で表される曲線である。単にピークが2つになるだけで、形自体は測定値と大きく異なる。そこで、all-in all-out の四面体を考慮しつつ、モーメントの方向や大きさ

を変化させてプロトン NMR のスペクトルを再現するような磁気構造を探索していく。

前述したように $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の Mn には結晶場の違いにより 2 種類がある。したがって、4つの酸素、2つの塩素に囲まれた Mn(I)、5つの酸素、1つの塩素に囲まれた Mn(II)、それぞれについてパラメータを変化させる。

Mn(I) の磁気モーメントの大きさを μ_1 , Mn(I) と c -軸とのなす角度を θ_1 , Mn(I) の a - b 面への投影と a -軸とのなす角度を ϕ_1 とする。また、Mn(II) の磁気モーメントの大きさを μ_{11} , Mn(II) と c -軸とのなす角度を θ_{11} , Mn(II) の a - b 面への投影と a -軸とのなす角度を ϕ_{11} とする。これら 6つをパラメータとしてスペクトルを再現するスピン状態を求めてみる。磁気モーメントの大きさをパラメータにするのは結晶場によって磁気モーメントの大きさが

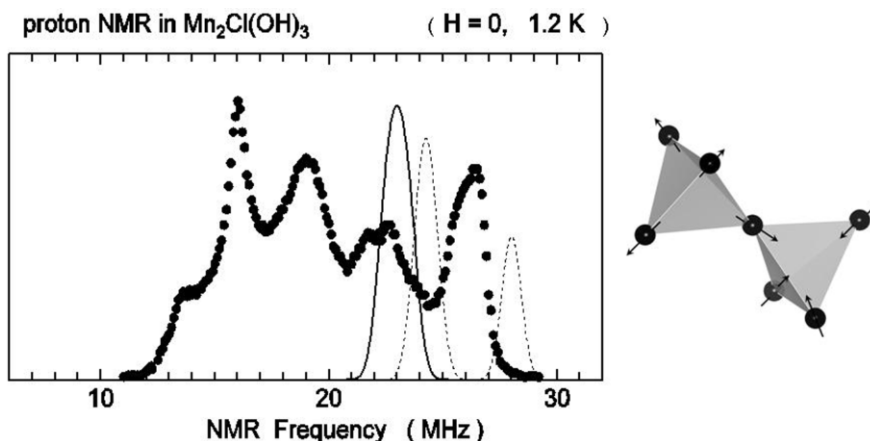


図13 all-in all-out の場合の計算スペクトル.

変わり得るからである。ただし、図 1, 2 に見られるように、Mn(I)にも1, 11, 3, 33, Mn(II)にも2, 22, 4, 44と、それぞれ4種類のサイトがある。したがって本来なら1~33, 2~44の計8個のMnについてパラメーターを考慮すべきである。しかし、図5のゼロ磁場プロト NMR スペクトルのピークはかなりはっきりしている。これはそれぞれのMnの向きとそれぞれのローカルな結晶場とのなす角度が一定していることを意味している。つまり、Mn(I)の1とMn(II)の2が決まれば、残りの11~33, 22~44は結晶の対称性を考慮しながら可能な反強磁性状態で決定することができる。そこで考えられるいくつかの反強磁性状態でMn(I)の1, Mn(II)の2, について角度変化させてみた。計算に用いた主な反強磁状態の中の3種類の状態を表2に示す。

3.2 計算結果

上述の6つのパラメーターを反強磁性状態の中で様々に変化させて観測値と比較した。図14の実線は観測結果とかなり良い一致を示した計算スペクトルである。 $\mu_I = 3.95\mu_B$, $\theta_I = 65^\circ$, $\phi_I = -38^\circ$, $\mu_{II} = 3.8\mu_B$, $\theta_{II} = 54^\circ$, $\phi_{II} = 0^\circ$ の組み合わせが観測結果との一致が一番良かった。反強磁性状態は表2中のAF1状態である。図15はこの場合の磁気状態を模式的に示したものである。また、図16はその磁気状態の

各平面への投影図である。

4. 議論と結論 — $Mn_2Cl(OH)_3$ 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低温部のスピン状態は、 $\mu_I = 3.95\mu_B$, $\theta_I = 65^\circ$, $\phi_I = -38^\circ$, $\mu_{II} = 3.8\mu_B$, $\theta_{II} = 54^\circ$, $\phi_{II} = 0^\circ$ であるが、この数値自体は厳密に正確なものではない。もし、all-in all-out ならば角度は、およそ $\theta_I = 124^\circ$, $\phi_I = -85^\circ$, $\theta_{II} = 51^\circ$, $\phi_{II} = 0^\circ$ となる。したがって、 $Mn_2Cl(OH)_3$ の低温のスピン状態が四面体の幾何学的フラストレーション系に特有の体心向き all-in all-out ではないことは確かである。しかし、結晶場の方向は、 $\theta_I = 82^\circ$, $\phi_I = -41^\circ$, $\theta_{II} = 0^\circ (180^\circ)$ であり、単純に結晶場の方向に向いている訳でもなく、また、 $Co_2Cl(OH)_3$ の場合¹⁰⁾のように体心方向と結晶場の方向の中間を向いている訳でもない。また、Co の場合は全体としてスペクトルに広い幅を持つ。これは異方性と交換相互作用のせめぎ合いで、カゴメ格子には2-in,1-out のランダムな状態が存在しているからであると思われる。しかし、Mn の場合は T_{N2} 以下でのピークがはっきりしている。これは少なくとも T_{N2} 以下では $Mn_2Cl(OH)_3$ が単純な反強磁性に近い状態であることを示唆している。Co の異方性は大きいですが、Mn の異方性は小さいので交換相互作用とのせめぎ合いも

表2. 3種類の反強磁性状態.

AF1		AF2		AF3	
θ_1	ϕ_1	θ_1	ϕ_1	θ_1	ϕ_1
$\theta_{11} = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_{11} = 180^\circ - \phi_1$	$\theta_{11} = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_{11} = 180^\circ - \phi_1$	$\theta_{11} = \theta_1$	$\phi_{11} = -\phi_1$
$\theta_3 = \theta_1$	$\phi_3 = 180^\circ + \phi_1$	$\theta_3 = \theta_1$	$\phi_3 = 180^\circ + \phi_1$	$\theta_3 = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_3 = 180^\circ + \phi_1$
$\theta_{33} = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_{33} = -\phi_1$	$\theta_{33} = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_{33} = -\phi_1$	$\theta_{33} = 180^\circ - \theta_1$	$\phi_{33} = 180^\circ - \phi_1$
θ_2	ϕ_2	θ_2	ϕ_2	θ_2	ϕ_2
$\theta_{22} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_{22} = 180^\circ + \phi_2$	$\theta_{22} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_{22} = \phi_2$	$\theta_{22} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_{22} = 180^\circ + \phi_2$
$\theta_4 = \theta_2$	$\phi_4 = 180^\circ + \phi_2$	$\theta_4 = \theta_2$	$\phi_4 = 180^\circ + \phi_2$	$\theta_4 = \theta_2$	$\phi_4 = 180^\circ + \phi_2$
$\theta_{44} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_4 = \phi_2$	$\theta_{44} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_{44} = 180^\circ + \phi_2$	$\theta_{44} = 180^\circ - \theta_2$	$\phi_{44} = \phi_2$

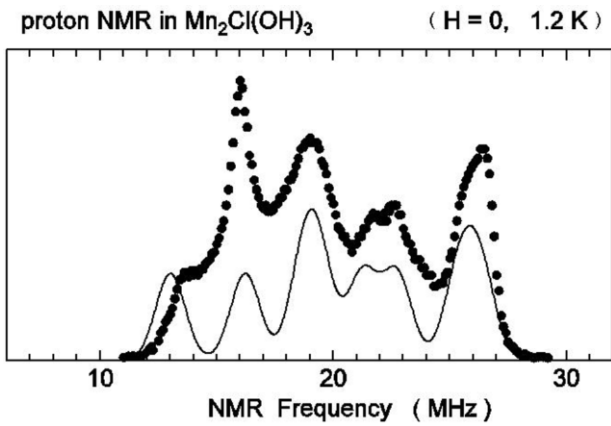


図14 観測値にベストフィットする計算スペクトル.

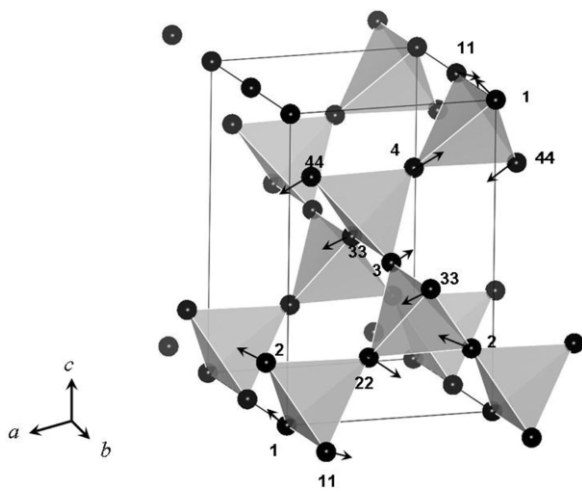


図15 NMR スペクトル解析結果から得られた磁気構造.

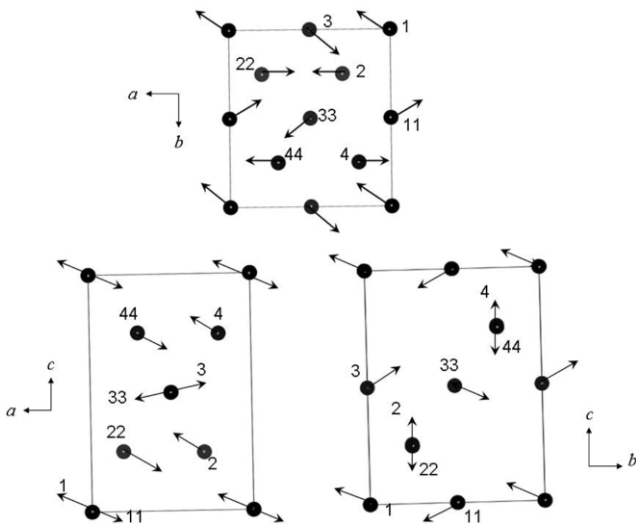


図16 解析結果から得られた磁気構造の各平面への投影図.

小さく、揺らぎも僅かに角度が揺れる程度で秩序していると思われる。前述したように、磁化率の測定から $Mn_2Cl(OH)_3$ の $T_{N1} = -T_{N2}$ 間は反強磁性秩序, T_{N2} 以下は反強磁性秩序とスピングラス状態の共存と報告されている⁸⁾。しかし、NMR の結果は T_{N1} が単純な反強磁性転移点ではないことを示唆している。同種のアタカマイト物質である $Cu_2Cl(OH)_3$ についてもスピングラス的振る舞いが報告されている¹⁵⁾。 T_{N1} に向けての磁気モーメントの大きさの急激な減少は、揺らぎの大きくなったランダムスピンの NMR の時間スケールでは観測にかからないだけで、 $T_{N1} - T_{N2}$ 間も反強磁性秩序とスピングラス状態の共存であるかもしれない。今回の NMR の結果が四面体の歪みが大きいアタカマイト物質に固有なものであるのか否か、その原因は現時点では不明である。(2008年冬の物理学会九州支部会での議論では、中性子回折では低温部にランダムスピンは無かったという話も出ている。) 現在、同種のアタカマイト物質である $Cu_2Cl(OH)_3$ について NMR 観測を行っており、今後の展開が期待される。

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) S. T. Bramwell, M. N. Field, M. J. Harris and I. P. Parkin: J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 483.
- 4) 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.
- 5) X. G. Zheng, H. Kubozono, K. Nishiyama, W. Higemoto, T. Kawae, A. Koda and C. N. Xu: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 057201.
- 6) X. G. Zheng, T. Mori, K. Nishiyama, W. Higemoto, H. Yamada, K. Nishikubo and C. N. Xu: Phys. Rev. **B71** (2005) 174404.
- 7) X. G. Zheng, T. Kawae, H. Yamada, K. Nishiyama and C. N. Xu: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 247204.
- 8) M. Hagihala, X. G. Zheng, T. Toriyi and T. Kawae: J. Phys. Condens. Matter **18** (2006) 1.
- 9) H. Kubo, K. Zenmyo, M. Tokita, T. Hamasaki, M. Hagihala and X. G. Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 013704.
- 10) K. Zenmyo and M. Tokita: J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 2192.
- 11) H. Kubozono, X. G. Zheng, H. Yamada and C. N. Xu: Rep. Fac. Sci. Engrg. Saga Univ. **35-1** (1974).
- 12) J. B. Parise and B. G. Hyde: Acta Cryst. **C42** (1986)

1277.

- 13) H. R. Oswald and W. Feitknecht: *Helvetica Chimica Acta.* **47** (1964) 272.
- 14) K. Zenmyo, H. Kubo, M. Tokita and K. Yamagata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 104704.
- 15) W. Mori and K. Yamaguchi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **274** (1995) 113.