

# 福岡工業大学 機関リポジトリ

## FITREPO

Title	アタカマイト $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ のプロトンNMR
Author(s)	善明和子、久保英範、時田正彦、浜崎達一、萩原雅人、鄭旭光、河江達也、竹内祐樹、松村政博
Citation	福岡工業大学研究論集 第43巻2号(通巻66号) P87-P92
Issue Date	2011-2
URI	<a href="http://hdl.handle.net/11478/1310">http://hdl.handle.net/11478/1310</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

**Fukuoka Institute of Technology**

アタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  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)
河	江	達	也 (九州大学大学院工学部)
竹	内	祐	樹 (高知大学理学部)
松	村	政	博 (高知大学理学部)

**Proton NMR Study of Atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$** 

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)

Tatsuya KAWAE (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Yuuki TAKEUCHI (Faculty of Science, Kochi University)

Masahiro MATSUMURA (Faculty of Science, Kochi University)

**Abstract**

The proton NMR spectrum of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  at low temperature with zero external field has two sharp peaks. This result means that the majority of magnetic moments antiferromagnetically order 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 order all-in all-out orienting to body center like antiferromagnetic pyrochlore. The sufficient evidence of the disordering or spin-glass moments for back ground is not detected from observed NMR spectrum. The magnetic structure of atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  is different from the atacamite of the same kind,  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , although it has same crystal structure. However, the temperature dependences of the peak frequencies show the unusual behavior which fall down quickly at the considerable lower temperature than  $T_N$ . This result may suggest that the antiferromagnetically ordered moments begin to fluctuate at the low temperature due to the competing exchange interaction.

Key words: NMR,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , pyrochlore, geometric frustration, atacamite

## 1. 序論

遷移金属 (3d) 化合物で四面体の幾何学的フラストレート系として  $\text{M}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  ( $\text{M} : \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn} \dots$ ) のシリーズの化合物がある。これらパイロクロアとよく似た構造をもった化合物に関して比熱, 帯磁率,  $\mu\text{SR}$ , 中性子回折など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な振る舞いや長距離秩序の有無が確認されている。<sup>1,2,3)</sup>

$\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  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 スピン状態とが共存しており, 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。<sup>4)</sup>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。この磁気構造はこれまでのパイロクロア物質の常識的な磁気状態とは大きく異なる。<sup>5,6)</sup>

$\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  については, Hagihara らが磁化率の測定から有効磁気モーメントの大きさ  $\mu_{\text{eff}} = 5.42\mu_B$  で, キュリー温度  $\theta_{\text{CW}} = -57.8\text{K}$  の反強磁性体であることを示している。<sup>7)</sup>また, 比熱に 2 つのピークが観測されることから, 転移点  $T_N$  は  $T_{N1} = 3.4\text{K}$ ,  $T_{N2} = 2.7\text{K}$  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,  $T_{N2}$  ではゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (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。しかし, 我々の NMR 測定結果は単純な反強磁性状態であることを示している。<sup>8)</sup>

このように NMR はマクロな測定手段では把握することが出来ないミクロなスピン状態を明らかにするために非常に有益な手段である。アタカマイト化合物  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  についても Zheng らは既に磁化率や  $\mu\text{SR}$  の測定から, この物質が  $T_N = 9\text{K}$  の反強磁性体で, バックグラウンドにランダムな無秩序状態があると報告している。<sup>3,9)</sup>

今回はこのシリーズのアタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  のプロトンの NMR の観測結果をもとに, この物質の転移点以下の磁気状態やミクロな磁気構造を考察していく。

アタカマイト化合物  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結晶構造は同種の  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  とほぼ同じで, 空間群  $Pnma$  (no. 62) の斜方晶で,  $a = 6.030\text{\AA}$ ,  $b = 6.865\text{\AA}$ ,  $c = 9.120\text{\AA}$  である。<sup>10,11)</sup> 図 1 に結晶構造, 図 2 に磁性原子 Cu 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わずかに異なる。

図 1, 2 の中で,  $b$ -軸に平行に並び奇数番号で示されている Cu 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 Cu とつながっている。Cu-Cl 間の距離は

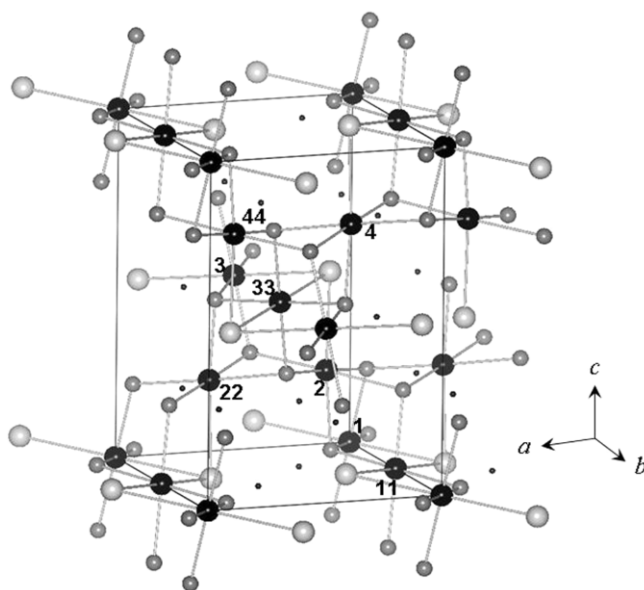


図 1 アタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結晶構造.  
● : Cu, ● : H, ● : Cl, ● : O.

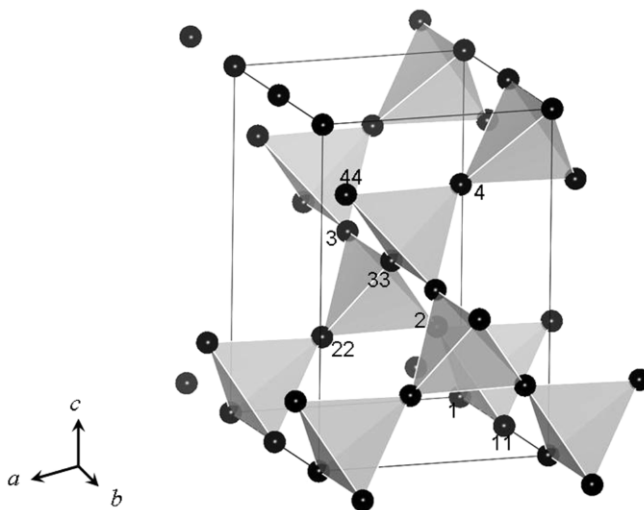


図 2 アタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の四面体構造.  
● : Cu

Cu-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。この奇数番号で示されている Cu を Cu(I) で表す。

一方,  $a$ -軸と平行に並び偶数番号で示されている Cu 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 Cu とつながっている。Cu-Cl 間の距離は Cu-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 Cu を Cu(II) で表す。

1 つの四面体は Cu(I), Cu(II) それぞれ 2 個ずつから成り立っており,  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  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。

## 2. プロトン NMR 実験結果

図3に  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  のゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの温度変化を示す。このシリーズの Mn や Co のプロトン NMR スペクトルは数多くのピークが重ね合わされ、非常に幅が広がっている。<sup>5,8)</sup> 一方、今回の Cu の低温部スペクトルではハッキリとした2つのピークができています。これは磁気モーメントの方向はランダムさが少ないことを示している。2つのピーク周波数は温度の上昇に伴い全体に低周波側へシフトしている。2つのピーク周波数の温度変化を図4に示す。

今の場合スペクトルの形に大きな変化はないので、共鳴周波数の温度変化は磁気構造の変化ではなく、Cu (I), Cu (II) の磁気モーメントの大きさの温度変化を表している。一般に反強磁性状態の磁性原子の磁気モーメントの大きさは低温から  $T_N$  ギリギリまではほぼ一定で、 $T_N$  直前で急激に落ちていく。しかし、この物質の温度変化は  $T_N$  に向かってかなり低温から落ち始めている。これは非常に奇妙な現象である。また、図5に示された規格化した温度変化を見ると、わずかではあるが高周波側の温度変化の方が大きい。これは高周波側への影響が大きい磁性原子の方が温度変化が大きいことを意味している。

温度の上昇に伴い半値幅は広がっているが、2つのピークのうち、高周波側のピークの方が幅の広がりが大きい。半値幅の温度変化を図6に示す。4 K 辺りまでは大きい差はないが、7 K 付近では2倍近い差となる。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

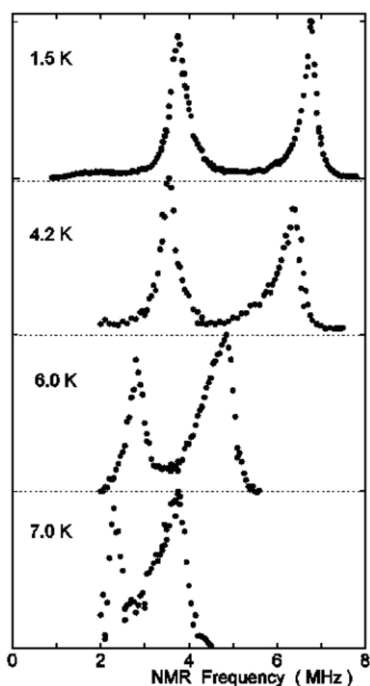


図3  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  のゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの温度変化。

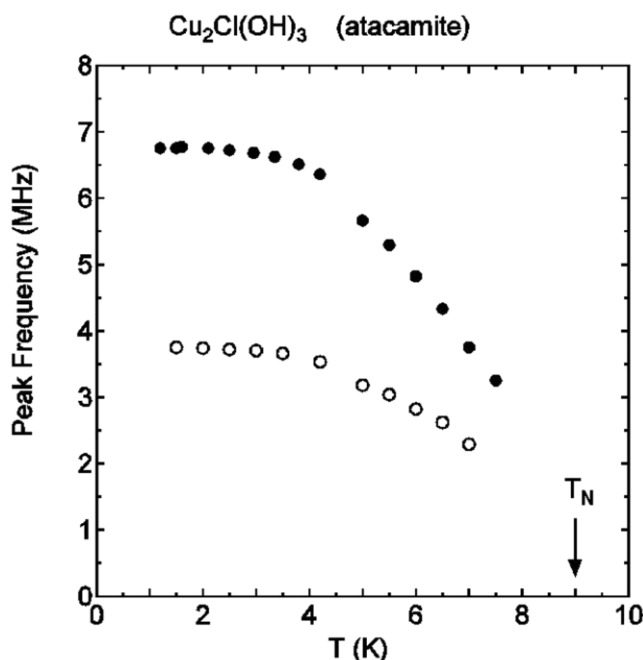


図4 ゼロ磁場プロトン NMR 共鳴周波数の温度変化。  
○ : 3.75MHz, ● : 6.75MHz.

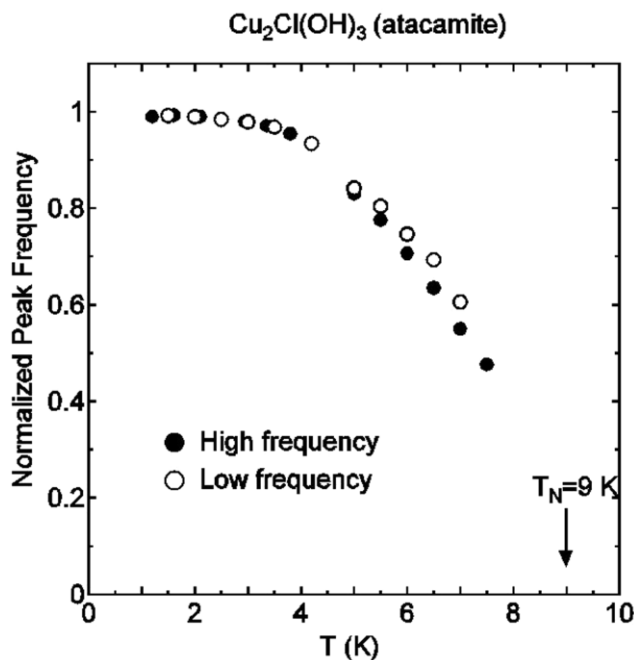


図5 規格化したゼロ磁場プロトン NMR 共鳴周波数の温度変化。  
○ : 3.75MHz, ● : 6.75MHz.

MHz $\sim$ 0.2MHzにすぎない。<sup>12)</sup>これに比べ、今回の NMR ラインの半値幅は 2 K 付近では約0.4MHzと少し広いくらいであるが、高温での高周波側のピークの半値幅は0.8 MHzと一般の秩序した磁性体の場合の5倍以上である。この結果は全ての Cu が同じ反強磁性秩序をしておらず、一部はランダムであることを示唆している。しかし、

$\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  や  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合<sup>5,6,8,13)</sup>に比べるとピークの数少なく、かつ、はっきりした形なので、ランダムさは大きくないことが分かる。

### 3. $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の低温のスピンの状態

$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  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。手順は同じアタカマイト物質である  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合と同じである。<sup>8,13)</sup>

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 30 Å である。ゼロ磁場の場合、共鳴周波数  $\nu$  は  $\nu = \gamma H_D$  で求められる。ここで  $\gamma$  は磁気回転比で、プロトンの場合、42.58 MHz/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。今回は、観測されたピークが非常にはっきりしているのでランダムさは少ないとし、幅は 0.4 MHz 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。この状態で Cu(I), Cu(II) の磁気モーメントの大きさが等しい場合は 1 つのピークから成るシンプルなものとなる。もし、それぞれの磁気モーメントの角度が異なれば、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合のように多くのピークが生じる。<sup>8,13)</sup>つまり、2 つのピークのシンプルなスペクトルは Cu(I), Cu(II) の角度は all-in all-out で、磁気モーメントの大きさだけが異なることを示唆している。そこで、プロトン NMR のスペクトルを再現するように Cu(I), Cu(II) の磁気モーメントの大きさを変化させていく。2 つの磁気モーメントの大きさを色々変えた結果、観測値と一致する計算スペクトルが図 7 の実線で表された曲線である。右側には体心向き all-in all-out の模式図を示している。この場合の磁気モーメントの大きさは Cu(I)

が  $1.12\mu_B$ , Cu(II) が  $0.25\mu_B$  である。また、この場合の磁気モーメントの方向は、Cu(I)<sub>1</sub> が  $\theta=56^\circ$ ,  $\phi=95^\circ$ , Cu(II)<sub>2</sub> が  $\theta=131^\circ$ ,  $\phi=180^\circ$  となる。ここで  $\theta$  は磁気モーメントの *c*-軸からの角度、 $\phi$  は磁気モーメントの *a-b* 面への投影の *a*-軸からの角度である。

### 4. 議論と結論 — $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ のスピン状態 —

プロトン NMR スペクトルの観測値とベストフィットした低温部のスピン状態は、体心向き all-in all-out の反強磁性状態という四面体の幾何学的フラストレーション系に特有のスピン状態となった。これは同じ結晶構造で格子常数

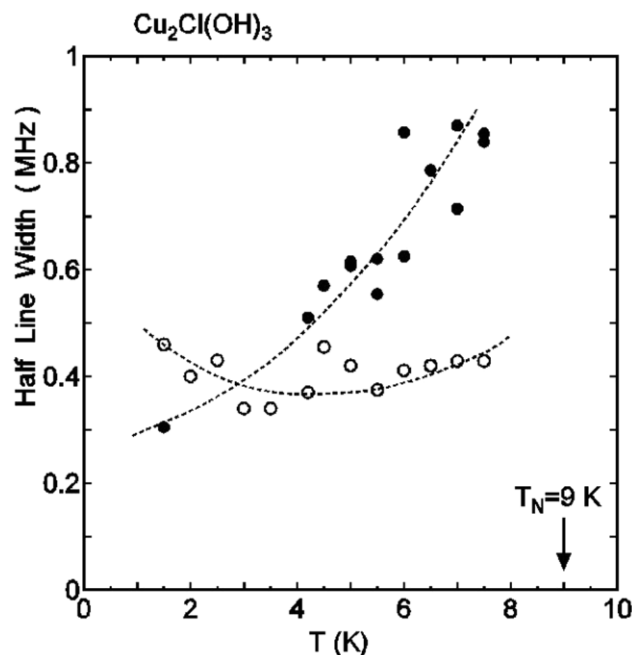


図 6 ゼロ磁場プロトン NMR スペクトルの半値幅の温度変化。

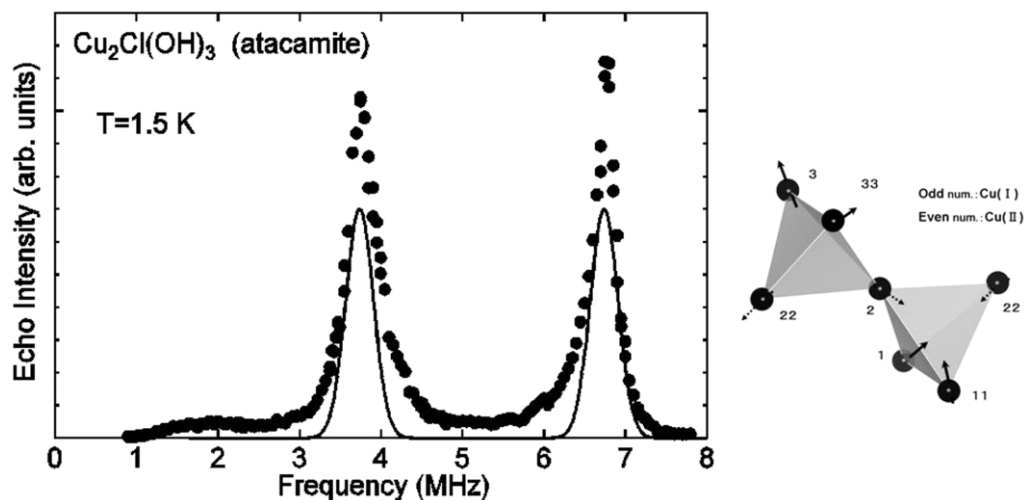


図 7 観測値にベストフィットする計算スペクトル。

もほとんど変わらない  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結果と大きく異なる。 $^{55}\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合は、体心向き all-in all-out でもなく、単純に結晶場の方向に向いている訳でもない。スペクトルの幅も  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  や  $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合に比べかなり狭い。これはほとんどの Cu モーメントが体心向き all-in all-out となっており、それから外れた状態の磁気モーメントは非常に少ないことを示唆している。また、磁気モーメントの大きさの比も Cu と Mn では大きく異なる。Cu (I) が  $1.12\mu_B$ 、Cu (II) が  $0.25\mu_B$  で、その比は 4 倍強となる。一方、Mn の場合は Mn (I) が  $3.95\mu_B$ 、Mn (II) が  $3.80\mu_B$  と大きさはほぼ等しい。もともと  $3d^5$  の Mn の磁気モーメントの大きさが  $3d^9$  の Cu の 3 倍程度であることは妥当である。しかし、結晶場の条件が同じである Cu と Mn で (I) と (II) の比がこれほど大きく異なるのは異常な結果である。

図 5 の 2 つのピーク周波数を規格化した温度変化から、わずかではあるが高周波側の温度変化の方が大きいことが見て取れる。これは高周波側への影響が大きい Cu の方が、低周波側への影響が大きい Cu より磁気モーメントの温度変化が大きいことを意味している。●で表される高周波側への影響は Cu (I) が 92%、Cu (II) が 8% である。一方、○で表される低周波側への影響は Cu (I) が 62%、Cu (II) が 38% である。したがって、高周波側のピーク周波数の温度変化はほとんどが Cu (I) の磁気モーメントの大きさの温度変化を表していることになる。つまり、 $T_N$  よりかなり低温から Cu (I) の揺らぎが大きくなり、磁気モーメントの大きさの平均値が低温から急速に小さくなっていくと思われる。Cu (II) の揺らぎの程度も Cu (I) と同じであれば、規格化された周波数の温度変化は高周波側も低周波側も同じになるはずである。しかし、図 5 に見られるように、わずかではあるが高周波側のピークの変化の方が大きい。これは Cu (I) の揺らぎの温度変化の方が Cu (II) の揺らぎの温度変化より大きいことを示唆している。図 6 の半値幅の温度変化に見られるように、温度の上昇に伴い高周波側の方の幅は 2 倍近く広がるが、低周波側の方の幅はほとんど温度変化しない。もともと Cu (II) の大きさは  $0.25\mu_B$  と Cu (I) に比べ非常に小さい。しかも、40% 近く Cu (II) の影響を受けている低周波側の半値幅が狭いと言うことは、Cu (II) は NMR の時間スケールよりもずっと速い速度で揺らいでおり、スピングラスのように凍結しているわけではないことを示唆している。低周波側では Cu (II) が低温でも非常に高速で揺らいでいるので周波数や半値幅の温度変化が小さいと思われる。一方、高周波側の方の半値幅は温度の上昇に伴い 2 倍近く広がる。Cu (I) は温度上昇に伴い揺らぎが大きくなるが、その速度はゆっくりしているので高周波側は幅の広がりとなって現れると思われる。

温度の上昇に伴い揺らぎが大きくなってランダムな状態は多くなるが、図 3 のスペクトルの温度変化に見られるように、高温でも 2 つのピークははっきりしている。これは

ランダムな状態とは言え、磁気モーメントの方向はわずかに角度が揺れる程度で、体心向きからそれほど大きくは、ずれていないことを示している。図 5 の規格化されたピーク周波数の温度変化の高周波側の方の温度変化の割合を Cu の磁気モーメントの大きさに掛けて all-in all-out で計算したスペクトルを図 8 の実線で表す。ピークの再現性は非常によい。

$T_N$  よりかなり低温から揺らぎが大きくなるという NMR の結果は、Zheng らの言う「バックグラウンドにランダムな無秩序状態」<sup>3)</sup> に相当すると思われる。また、Mori らは  $T_N$  以下で磁化率に ZFC と FC の差が出ることでスピングラス的振る舞いを報告している。<sup>14)</sup> NMR の結果ではあからさまなスピングラス状態は観測されなかったが、Cu (I) と Cu (II) の磁気モーメントの大きさやその温度変化の違いから、Cu (I) は反強磁性秩序、Cu (II) はランダムな状態という、2 つの状態の共存状態であるかもしれない。

今回の  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結果は、同じく四面体の歪みが大きいアタカマイト  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の結果と大きく異なっている。Cu と Mn でこれほどの違いが出る原因については現時点では不明である。また、そもそも異方性の小さい Cu

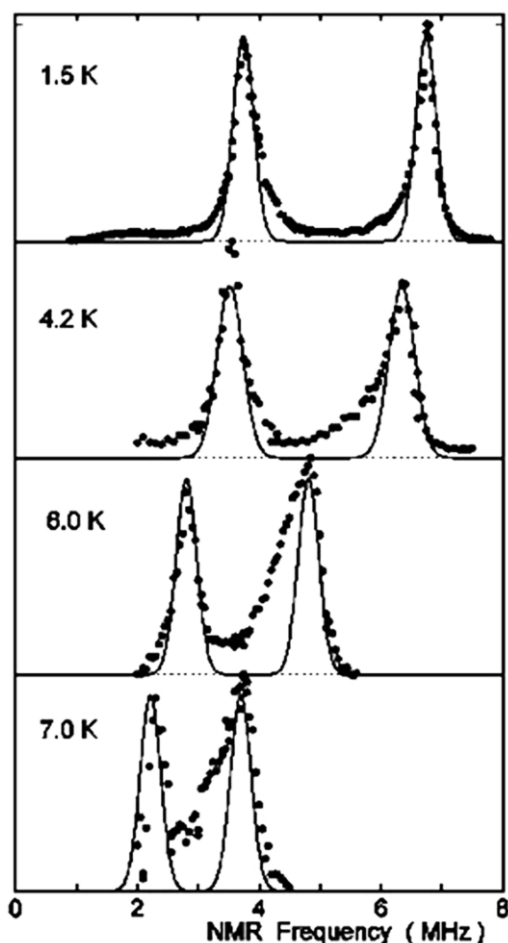


図 8 観測値にベストフィットする計算スペクトルの温度変化.

でなぜ all-in all-out 状態が実現するのか, また, なぜ Cu (II) はこれほど小さいのかという原因についても現時点では不明である。

#### 参考文献

- 1) X.G.Zheng, H.Kubozono, K.Nishiyama, W.Higemoto, T.Kawae, A.Koda and C.N.Xu: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 057201.
- 2) 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.
- 3) X.G.Zheng, T.Mori, K.Nishiyama, W.Higemoto, H.Yamada, K.Nishikubo and C.N.Xu: Phys. Rev. **B71** (2005) 174404.
- 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.Hagihala and X.G.Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 013704.
- 6) K.Zenmyo and M.Tokita: J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 2192.
- 7) M.Hagihala, X.G.Zheng, T.Toriyi and T.Kawae: J. Phys. Condens. Matter **18** (2006) 1.
- 8) K.Zenmyo, H.Kubo, M.Tokita, T.Hamasaki, M.Hagihala and X.G.Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. received.
- 9) X.G.Zheng and E.S.Otabe: Solid State Commun. **130** (2004) 107.
- 10) J.B.Parise and B.G.Hyde: Acta Cryst. **C42** (1986) 1277.
- 11) H.R.Oswald and W.Feitknecht: Helvetica Chimica Acta. **47** (1964) 272.
- 12) K.Zenmyo, H.Kubo, M.Tokita and K.Yamagata: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 104704.
- 13) K.Zenmyo, H.Kubo, M.Tokita, T.Hamasaki, M.Hagihala and X.G.Zheng: Res. Bull. Fukuoka Inst. Tech. **42** (2010) 115.
- 14) W.Mori and K.Yamaguchi: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **274** (1995) 113.