

6. K_2ZnF_4 中に孤立させた Cu^{2+} イオンのEPR: 孤立 Cu^{2+} のJahn-Teller効果

山口 雄二

代表的なJahn-Teller (J-T) イオン、 Cu^{2+} を磁性イオンとして含む K_2CuF_4 は典型的な二次元強磁性体としてよく知られている。 K_2CuF_4 において特徴的なのはc-面内における協力的Jahn-Teller歪である。 Cu^{2+} イオンを非磁性・非J・Tイオン Zn^{2+} で置換した系 $K_2Cu_xZn_{1-x}F_4$ でこの協力的J・T歪がどのような変調を受けるか、という問題は二次元正方格子におけるパーコレーション問題との関連から興味を持たれ、多くの研究がなされてきた。特にEPRの測定ではパーコレーション濃度 $x_c = 0.41$ を境にg-値に急激な変化が起こることが明らかとなっている。このことから x_c 以下の濃度でのJ・T歪は、バルクな系での協力的J・T歪とは異なるものと考えられる。では、それはどのようなJ・T歪であるのだろうか。この問題を明らかにするためにはCu濃度 x の極めて小さな物質、すなわち、孤立 Cu^{2+} についての情報を得なければならない。

本実験の目的は、非磁性結晶 K_2ZnF_4 中に孤立した Cu^{2+} についての情報をEPRを用いて測定し、そのまわりの F^- 八面体のJ・T変形を明らかにすることである。 Cu^{2+} を囲む F^- 八面体の変化には(1)c-軸方向に伸びる(2)c-軸方向に縮む(3)動的変形 の3つの可能性が考えられそれぞれの変形のしかたによって Cu^{2+} の軌道状態は異なる。EPRのスペクトルはこの軌道状態の違いを直接反映するので、その解析によってどのようなJ・T歪が起こっているのかを知ることができるわけである。

本実験で得た、 K_2ZnF_4 中の孤立 Cu^{2+} のEPRスペクトルは、Cu核スピンによるHyperfine Structureや、 Cu^{2+} を囲むF核スピンによるSuper Hyperfine Structureといった微細構造を持っている。特に、Super Hyperfine Structureが Cu^{2+} のEPRで観測された例は過去にはなく、大変興味深い結果といえるだろう。これらのスペクトルの解析から得られる情報のうちで、g-値、および、Super Hyperfineパラメーターがもっとも直接に Cu^{2+} の軌道状態を反映しており、それらより F^- 八面体の変形は上記(2)のc-軸方向に縮んだ変形であることが明らかとなった。