

2. 協力的 Jahn-Teller 歪を持つ結晶 K_2CuF_4 , $KCuF_3$ の格子振動： Rigid-ion model による解析

深 田 陽 一

K_2CuF_4 はペロブスカイト層状構造を持つ化合物磁性体である。この物質で特徴的なことは、 Cu^{2+} イオンによる Jahn-Teller (JT) 歪のため、 Cu^{2+} をとりかこむ F^- のつくる F_6^- 八面体が歪み、協力的 Jahn-Teller 歪 (CJTD) が起きていることである。その際、CJTD は C 面内では "反強磁性的" な秩序状態を形成する。すなわち、 F_6^- 八面体の歪の向きが、C 面内の隣合うサイトごとに交互に変わるような変形を起こしている。このため、 K_2CuF_4 (点群 D_{2h}) は JT 歪を持たない K_2ZnF_4 (点群 D_{4h}) よりも低対称となる。

さて、このような協力的 Jahn-Teller 歪を持つ K_2CuF_4 には、ラマン活性な格子振動が 18 本あることが、群論により示される。そして、このうち 17 本の格子振動の規準振動数をラマン散乱実験により決定することに、我々は昨年成功した。¹⁾

この実験に対応して、 K_2CuF_4 の規準振動モードがどの様になっているか興味もたれる。しかし、規準振動モードを求めるためには、実験と、群論的解析だけでは不十分であり、直接、運動方程式を立て、モデル計算を行う必要がある。

そこで我々は、剛体イオンモデルを用い K_2CuF_4 の規準振動数、規準振動モードを求めた。その際、結晶を構成するイオン間に働く "ばね定数" を求める必要がある。このとき、Coulomb 力による効果は Ewald 法により求めた。

$K^+ - K^+$, $F^- - F^-$, $K^+ - F^-$ 間に働く短距離力については、Strobel らによるポテンシャルモデル²⁾ を用いた。 $Cu^{2+} - F^-$ 間に働く短距離力については、"ばね定数" を未定定数を含む形で表わしておき、規準振動数の計算値がラマン散乱実験に合うように未定定数を決定し、"ばね定数" を求めた。

また、同様に協力的 Jahn-Teller 歪を持つ $KCuF_3$ についても規準振動数、規準振動モードを求めた。その際、 $Cu^{2+} - F^-$ 間の "ばね定数" は K_2CuF_4 で求めた数値を使った。

1) M. Totani, Y. Fukada, and I. Yamada: Evidence of the orthorhombic D_{2h} symmetry of K_2CuF_4 : Phonon-Raman scattering measurements. Phys. Rev. B 40 (1989) 10577

2) K. Strobel and R. Geick: Lattice dynamics in perovskite-type layer structures: II. Rigid-ion model calculations for K_2MnF_4 and Rb_2MnCl_4 . J. Phys. C: Solid State Phys., 9 (1976) 4223-4236