

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。