

準1次元 Jahn-Teller 結晶 CsCuCl_2 の構造相転移

東工大理

永田一清 田中秀数

§1 はじめに

一般に、高対称な結晶場の中にある磁性イオンの電子状態が縮重しているとき、この電子状態と周囲の原子変位とが結合して格子歪みをつくる。したがって、結晶の中にそのような Jahn-Teller 効果を作るイオンが多数存在しているときは、1つのイオンから生じた格子歪みが、他の Jahn-Teller イオンの電子状態と結合して、イオンの電子状態間に相互作用が生じる。そのため、そのような Jahn-Teller 結晶では構造の相転移がみられ、ある温度 T_c を境として、高温側では結晶は対称性の高い構造をとり、低温側ではそれより低い対称性の構造をとる。しかし、以下に述べる例にもみられるように、Jahn-Teller 結晶の中には、微視的な実験手段を用いて調べると、高温相でも、局所的には低温相と同様に歪んでいるものがある。

Jahn-Teller 結晶の格子振動は、高温相においては、イオンの電子状態と結合しているので、電子状態と格子振動系を含めた素励起として考えなければならぬ。そのような素励起は、電子状態と格子変形との結合が弱い場合には、小さな振幅の波であるフォノンとして結晶の中を伝播するが、結合が強くなると、“非線形波動”となることが期待される。したがって、Jahn-Teller 結晶の高温相においてみられる殆んど静的な局所歪みは、この非線形波動と関係しているものと思われる。

本稿でとり上げる CsCuCl_2 は、Jahn-Teller イオンである Cu^{2+} が、結晶の中で1次元鎖状に並んでいて、格子振動を媒介とした Cu^{2+} の電子状態間の相互作用が、その鎖内においてとくに強いと考えられている。したがって、この Cu 塩は、近似的に“1次元 Jahn-Teller 結晶”と呼ぶことができる。この

ような1次元 Jahn-Teller 結晶は、後に示すようにサイン・ゴルドン (Sine-Gordon) 系であって、その素励起は鎖に沿って走るソリトンになると考えられる。以下、まず次節では、この CsCuCl_3 を含めた ABCl_3 型の準1次元結晶の linear chain 構造と相転移について述べ、§3で、それらの中で最もよく調べられている CsCuCl_3 について、 $\sim 420\text{K}$ に起る構造相転移に伴う種々の物性量の振舞いを紹介し、§4で、ESRの結果を解析して、 CsCuCl_3 の高温相における局所的な歪みの存在を明らかにする。また§5では、 ABCl_3 型1次元 Jahn-Teller が、格子振動と電子状態を含めて考えると、サイン・ゴルド系であることを示し、その素励起が helical chain の domain wall の運動であることを導く。最後に、§6で、このような1次元 Jahn-Teller 結晶の高温相に対する“ソリトン・モデル”と実験結果との比較について述べる。

§2 ABCl_3 型1次元 Jahn-Teller 結晶

ABCl_3 型化合物と呼ばれる一群の化合物がある。ここで、A-site には Cs^+ や Rb^+ 等の1価のアルカリイオンが入り、B-site には Mg^{2+} や Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 等の2価のイオンが入る。これらの化合物は、共通して、 CsNiCl_3 型構造と呼ばれる hexagonal な結晶をつくるが、この構造は、 $\text{— Cl}_3 \text{— B — Cl}_3 \text{— B —}$ という直線状の1次元鎖から成っている。すなわち、図1に示すように、B-site の各磁性イオンは、6個の Cl^- のつくる八面体に囲まれており、それらの八面体は、c 軸に沿って隣り合ったもの同士はその正三角形の面の1つを互いに共有していて、chain をついている。一方 A-site の

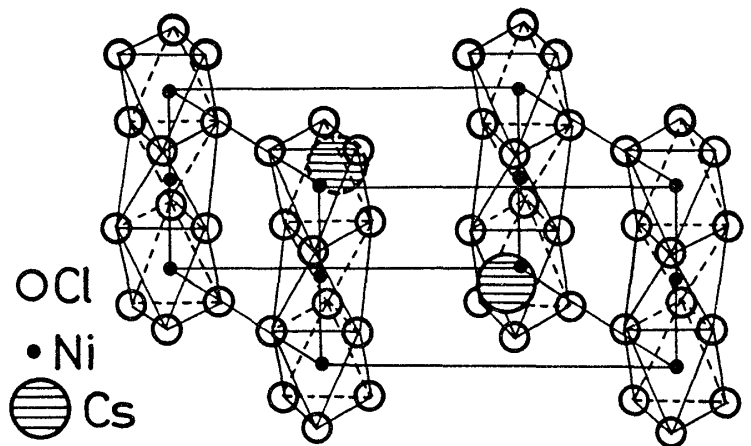
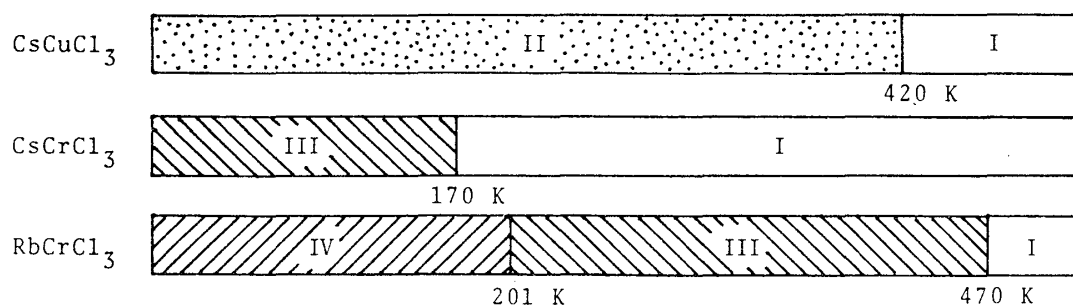


図1 CsNiCl_3 型の結晶構造

表 1 $ABCl_3$ 型 1 次元 Jahn-Teller 結晶の構造相転移



アルカリイオンはそれらの chain の間に配置されている。したがって、この型の磁性化合物は、その構造から容易に予想されるように、いわゆる 1 次元磁性体となる。

ところで、 $CsNiCl_3$ 型構造の場合、八面体に囲まれた B-site の点対称は 3 方対称である。したがって、この B-site に Cu^{2+} または Cr^{2+} が入ると、その軌道の基底状態は 2 重に縮重するため、温度を下げたとき、協力的 Jahn-Teller 効果によって対称性のさらに低い構造へ相転移することが期待される。実際に、 $CsCuCl_3$, $CsCrCl_3$, $RbCrCl_3$ は、表 1 に示されるように、高温では、いずれも共通して、対称性の高い I 相と名づけられた構造をとるが、或る温度以下では、それぞれ、II 相 (hexagonal, $P6_322$)¹⁾, III 相 (monoclinic, $C2/m$)²⁾, IV 相 (monoclinic, $C2$)³⁾ 等の歪んだ構造をとることが知られている。ここで、I 相の構造は、一応 $CsNiCl_3$ 型とされているが、実は、この相では、 Cl^- の熱運動が異常に大きくて、X 線による構造解析からは結晶構造について確定的なことがいえない事情にあり、後で述べるように ESR 等の微視的な観測からはむしろ低温側と同様に歪んだ構造であることが示される。

§3 $CsCuCl_3$ の 420 K における構造相転移

§2 で述べたように、 $CsCuCl_3$ は ~ 420 K で I 相と II 相との間の相転移が起こる。この II 相では、図 2 に示すように、各 Cu^{2+} を囲む Cl^- の八面体が、伸びながら少しずつ変位をしていて、 $-CuCl_3-$ の鎖は helical 構造をなしている。

この構造相転移は、1974年に Kroese と Maaskant⁴⁾ によって発見されて以来、多くの研究者に興味を持たれ、相転移温度の近傍で、種々の物性量が異常な振舞いを見出されている。次頁およびその次の頁にそれらの結果を一括して示しておく。

図3, 図5は、それぞれc軸に平行および垂直な磁化率 χ とその逆数 $1/\chi$ を温度に対してプロットしたものである。 $1/\chi$ の直線部分を外挿すると、温度軸を正の温度で切ることから、chain内の Cu^{2+} スピン間の交換相互作用 J は正で強磁性的であることがわかる。図4と図6は、それぞれ図3, 図5の転移温度付近の拡大図である。 $\sim 420\text{K}$ で χ の飛びがみられるが、Curie-Weiss 温度から求めた J の値は高温相の方が低温相より約3倍大きくなっている。図7, 図8は、それぞれc軸方向およびそれに垂直な方向についての、相転移に伴う結晶の伸縮を表したものである。これからわかるように、低温相から高温相へ移ると、結晶はchain方向に0.75%伸び、それと垂直な方向に0.3%縮む。図9は、複屈折つまり屈折率の異方性の温度変化を表したものである。本来、非磁性 ABCl_2 型結晶の場合の複屈折の温度変化はもっと単調であって、図9では、高温部で構造相転移の影響が、また低温部で磁気的な寄与がそれぞれみられる。いま、この低温部における磁気的な寄与だけを取り出すと、それは図10のようになり、 $\sim 32\text{K}$ でピークをもつ山を示す。これは、10Kの磁気相転移温度に近づくにつれて、スピン相関関数が1次元から3次元へ移るためである。この温度変化の形からchain内の J の値が $\sim 30\text{K}$ 、chain間の J' との比 J'/J が ~ 0.07 と得られる。図11は、c軸に沿った音速(C_{44} mode)の温度変化であって、転移点の近傍でsofteningが起っているのがみられる。図12, 図13は、それぞれchain方向の導電率およびchainに沿った光に対する自然偏光能の転移点近傍の振舞いを示したもので

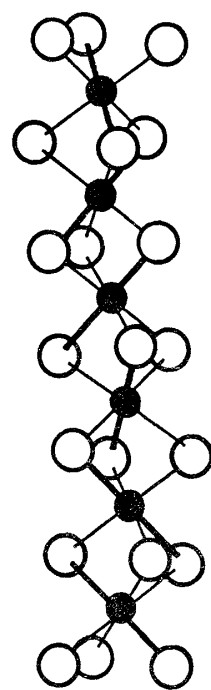


図 2

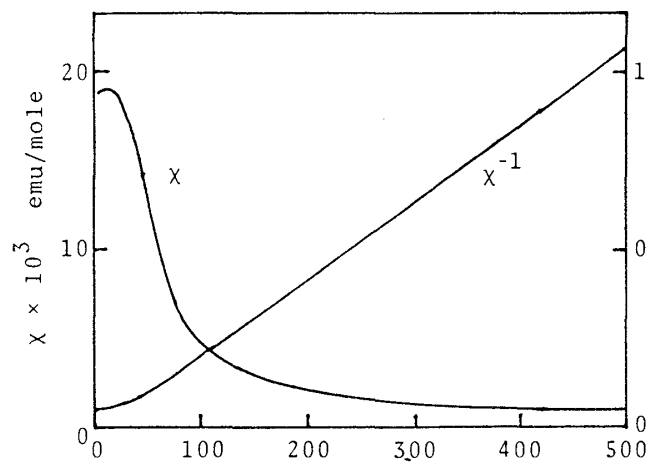


図3 磁化率(IIc) 文献(5)

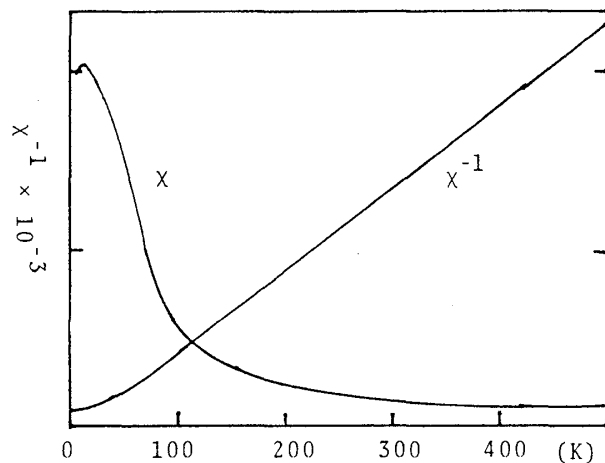


図4 磁化率(⊥c) 文献(5)

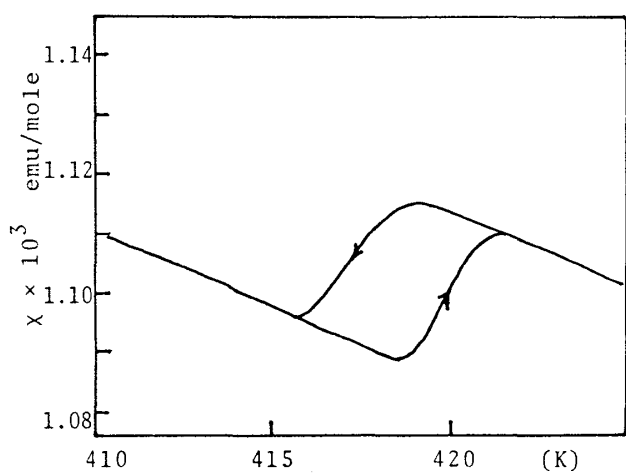


図5 磁化率(IIc) 文献(5)

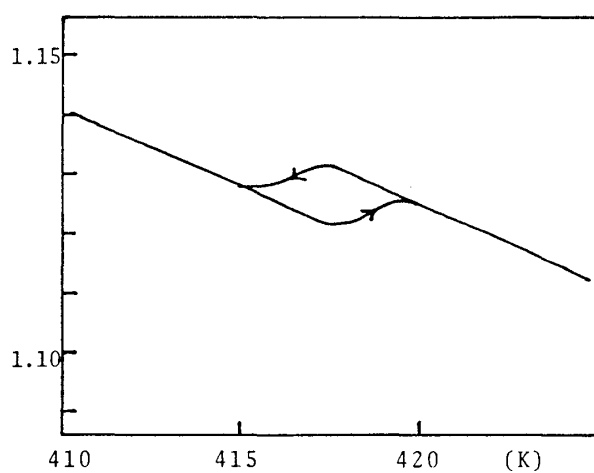


図6 磁化率(⊥c) 文献(5)

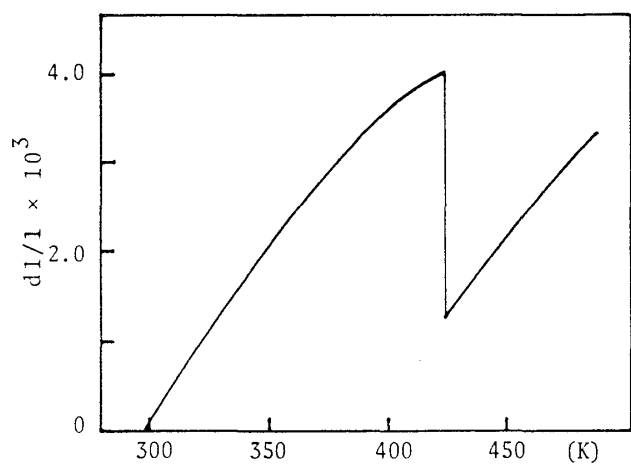


図7 熱膨張(a軸) 文献(6)

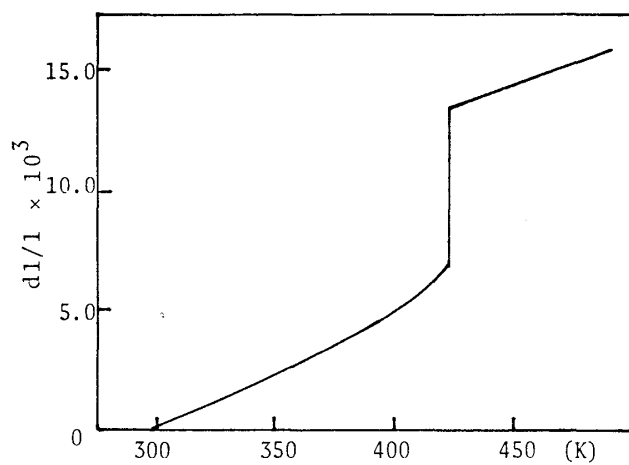


図8 熱膨張(c軸) 文献(6)

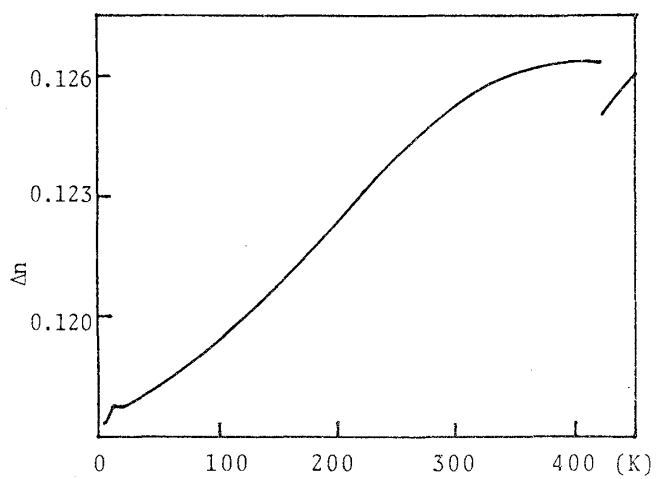


図9 複屈折 文献(7)

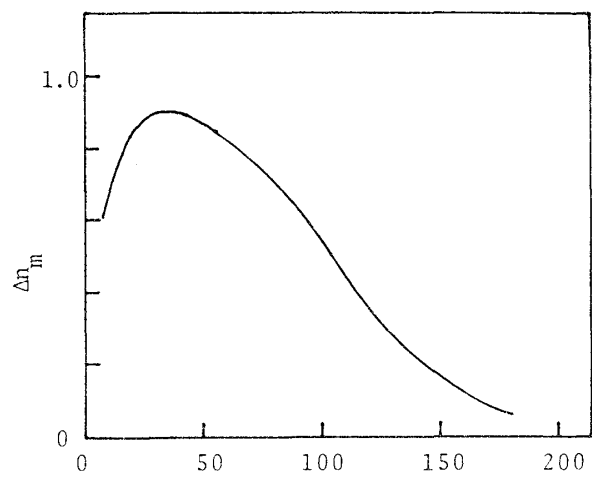


図10 磁気複屈折 文献(7)

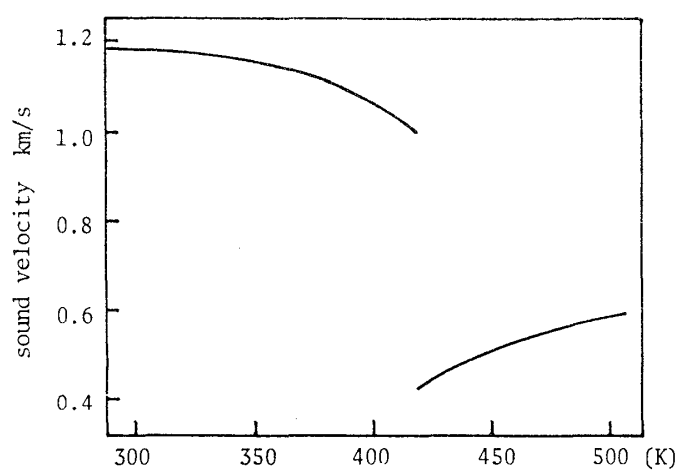


図11 音速 文献(8)

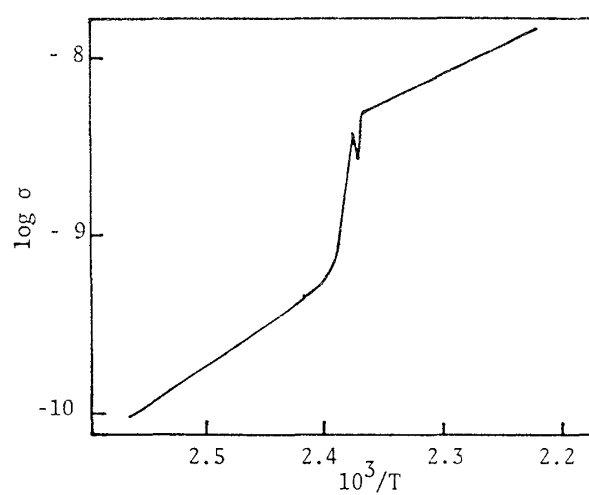


図12 導電率 文献(9)

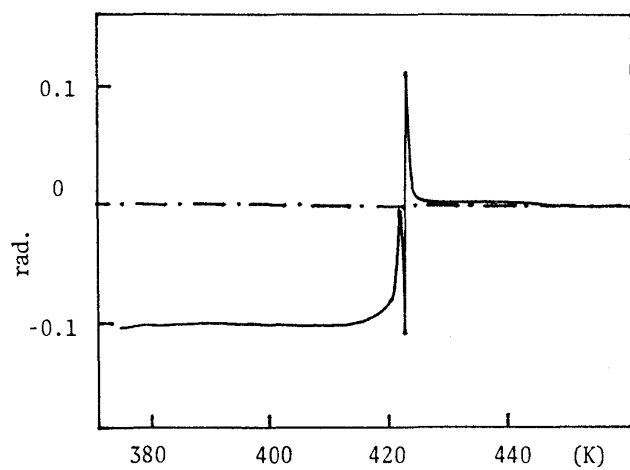


図12 自然旋光 文献(10)

である。

§ 4 CsCuCl_3 の高温相における局所歪みと ESR

CsCuCl_3 の ESR スペクトルをその転移点の近傍で調べてみると、線幅が、図 14、図 15 にみられるように顕著な変化を示す。しかし、転移点の上下で本質的に変わるのは、この線幅の値だけであって、たとえば、線幅の異方性などは、図 16 (a), (b) にみられるように両相ではほぼ等しく、吸収線の形も上下でともに Lorentz 型である。この ESR スペクトルの様相は、周波数にはほとんど依存しないようにみえる。

ところで、この ESR の結果は、次の 2 つの点において極めて異常である。その 1 つは、両相における線幅が、ともに異常に広いことである。先に述べたように、この系の最近接交換相互作用

J は、 $\sim 30\text{K}$ であって、かなり大きく、当然、強い exchange narrowing が期待される。したがって、通常の dipole 相互作用や pseudo-dipole 相互作用が線幅の原因であるならば、吸収線はも

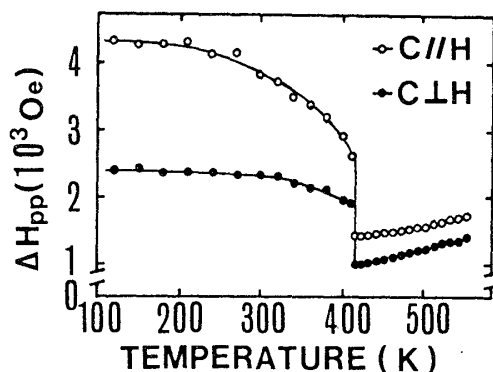


図 14

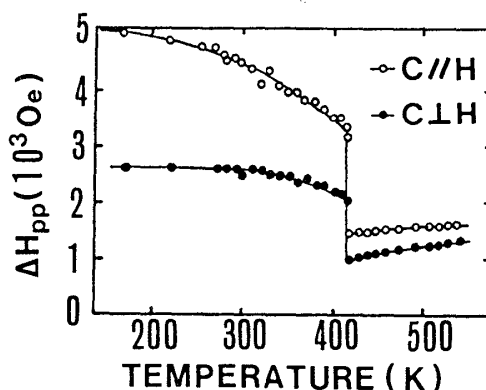


図 15

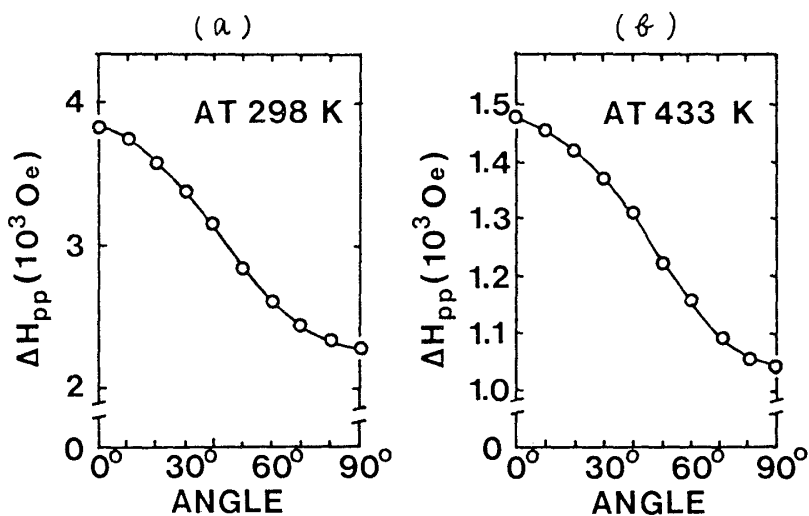


図 16

っと鋭くなければならないはずである。もう1つの異常な振舞いは、転移点の下側で、広い温度範囲にわたって、線幅が顕著に温度変化していることである。図16にみられるように、線幅にかなりはつきりとした異方性があることを考えると、この線幅の原因をT₁のせいにすることは困難であって、やはりスピン・スピン緩和によるものと考えなければならない。しかし磁化率や磁気複屈折の測定結果から明らかなように、この線幅が変化している温度領域は、磁気的にはかなりの高温であって、一般に、スピン・スピン緩和による線幅が温度変化することは期待出来ない温度領域である。

さらにまた、この結晶のように低次元磁性体の場合には、一般にスピン相関関数の減衰が遅く、そのためにESRスペクトルは3次元系の場合と違っていて、例えば、吸収線形はLorentz型からずれ、また、dipole相互作用から生じる線幅は、 $\sin\theta$ または $\cos\theta$ の4次の項を含んだ複雑な角度変化を示すことが知られている。しかし、線形はLorentz型であり、図16の線幅の角度依存性は、単純な形の $A + B\cos^2\theta$ で表すことができて、いわゆる低次元磁性体の特徴はみられない。

これらの事情を考え合わせると、CsCuCl₂のESRの広い線幅の原因となりうる唯一の相互作用としては、図2のhelical chain構造から期待される反対称交換相互作用、つまりDzyaloshinski-Moriya (D-M) 相互作用の他にない。実際に、この結晶にD-M相互作用が存在することはすでに知られており、10K以下での秩序状態におけるスピン配列には、この相互作用が重要な役割を演じている。¹²⁾ また、このD-M相互作用の大きさは $(\Delta g/g)J$ 、つまり $\sim 0.1J$ の程度と考えられるので、 J を $\sim 30K$ とすると、exchange narrowingを考慮しても十分に数千Oe程度の線幅をもたらすことは可能である。その上、この反対称相互作用の大きさは、Cu²⁺イオン間の局所的な対称性に依存しており、低温相への転移後、八面体の歪みや変位が次第に成長してくれば大きくなることが期待される。したがって、図14、図15にみられる転移点の下での線幅の温度変化

はそのためと考えられる。さらにまた、このD-M相互作用は非対角な相互作用であって、そのランダムトルク相関関数は速く減衰してしまうので、ESRのスペクトルに低次元磁性体の特徴が現れないことも説明できる。

しかし、D-M相互作用を CsCuCl_3 のESR線幅の原因とすることには、問題が1つある。この結晶の高温相における構造は、X線による構造解析のオからは、一応 CsNiCl_3 型と考えられている。もしそうだとすると、 Cu^{2+} イオン間に反転対称があるためにD-M相互作用は消えてしまって、線幅の原因とはならないことになる。一方、ESRの方は、上にも述べたように、両相で本質的に差がなく、高温相の線幅もD-M相互作用によるものと考えざるを得ない。この矛盾を説明するには、 CsCuCl_3 の高温相の構造が CsNiCl_3 型ではなく、低温相と同様に歪んだchain構造をしていて、それが Cu^{2+} 間の交換周波数にくらべて遅い運動をしていると考えるのがよい。そして、X線回折は、そのような運動の平均したものを観測するのだとすれば、それは当然対称性の高い構造にみえてしまうであろう。そこで、つぎに、そのような格子の運動とはどのようなものかを考えてみる。

§5 CsCuCl_3 の高温相における格子運動

Cuを含んだ八面体、つまり CuCl_6 分子を考える。この分子の変形と、Jahn-Teller相互作用を含むハミルトニアンは

$$H_d = \frac{1}{2}\mu(\dot{Q}_2^2 + \dot{Q}_3^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(Q_2^2 + Q_3^2) + A_1 \begin{bmatrix} -Q_3 & Q_2 \\ Q_2 & Q_3 \end{bmatrix} + A_2 Q_3(Q_3^2 - 3Q_2^2) \quad (1)$$

のように書くことができる。ここで、 Q_2, Q_3 は図17に示すような Cl^- の振動の基準座標である。後の2項はJahn-Teller相互作用を表し、とくに最後の項は異方性エネルギーに相当する項である。

いま、第一近似として、運動エネルギーを無視して、 Q_2, Q_3 を静的なパラメータとして扱うと、異方性を考えない場合の系のエネルギーは、図18のように、

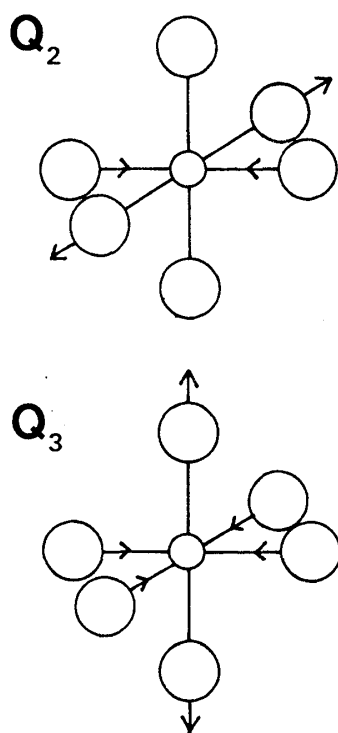


図 17

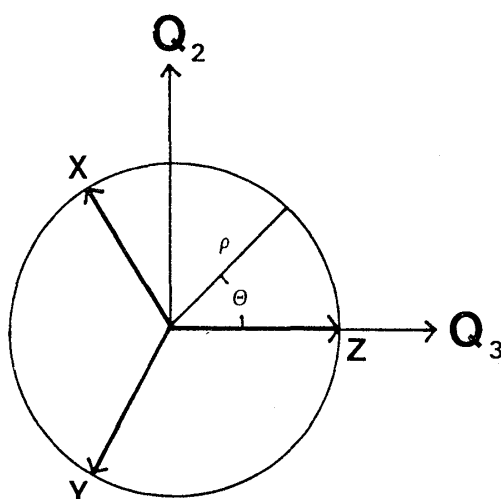


図 18

Q_2-Q_3 平面内の、
半径 $|A_1|/\mu\omega^2$ の円
周上で最小となる。
また、最後の異方性
エネルギー項を含め
ると、さらに円周上
の中で、3つの矢印
の方向が最もエネル
ギーが低い変形を与

えることがわかる。そこで、 $Q_2 = p \sin \theta$, $Q_3 = p \cos \theta$
といて八面体の変形を平面表示することになると、系
のハミルトニアン(1)は、

$$H = \frac{1}{2} \mu (\dot{p}^2 + p^2 \dot{\theta}^2) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 p^2 - |A_1| p + A_2 p^3 \cos 3\theta \quad (2)$$

となる。したがって、 p の小さな振動は無視して、八面体は半径 p の円周上をゆっくり運動するものと考え、八面体の運動方程式は、次のように θ の簡単な2階微分方程式で表される。

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} + \lambda^2 \sin 3\theta = 0 \quad (3)$$

ただし、 λ は定数である。これから直ちに、系の安定状態は $\theta = 0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$ であることがわかる。これは、それぞれ八面体が z, x, y 軸方向に伸びる変形に対応している。

ところで、 CsCuCl_3 のように、八面体が1つの面を共有して1次元的につながっている場合には、八面体の変形が chain に沿って伝播することが期待される。いま、八面体の主軸を、II 相の helical 構造と同じように、chain に沿って順に回転させてとることにすると、隣り合った八面体の結合ポテンシャルは、簡単に、

$$V_{j,j+1} = \frac{k}{2} (\theta_j - \theta_{j+1})^2$$

のように表すことができる。したがって、chainの運動方程式は

$$-\frac{d^2\theta_j}{dt^2} + \lambda^2 \sin 3\theta_j + k(2\theta_j - \theta_{j-1} - \theta_{j+1}) = 0 \quad (4)$$

となる。これは、連続体近似を行い、 θ_j を連続変数 θ で置きかえると、結局、sine-Gordon 方程式

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = m^2 \sin 3\theta \quad (5)$$

の形になる。ここで、 ξ はchainに沿った座標である。

式(5)のソリトン解は図19のような階段関数となるが、これは、helical chainにおけるdomain wallの運動に相当する。

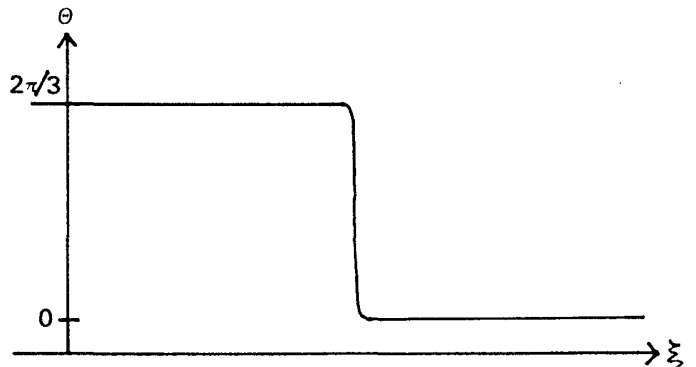


図 19

§ 6 おわりに

Cu^{2+} の Jahn-Teller 効果を考えると、 $-\text{CuCl}_3$ -chainの安定状態は、II 相のように、各八面体が1つの主軸方向に伸びて、その伸びる方向がchainに沿って順次回転する helical 構造となる。このような、helical chain は前節でみたように、sine-Gordon 系であって、その素励起には、domain wall が chain に沿って走る、いわゆるソリトンが存在する。

CsCuCl_3 の高温相は、そのようなソリトンが励起されている状態、すなわち、低温相にみられる歪んだ helical chain が多くの domain に分割されていて、その domain wall が chain に沿って運動している状態と考えることができる。その場合、X線回折実験では、それらの多くの domain の平均したものをみることになり、 CsNiCl_3 構造のような対称性の高い構造にみえるであろう。また、domain wall の運動が、 Cu^{2+} スピン間の交換周波数に比べて遅ければ、

ESRの実験では, helical chain は歪んで静止してみえることになる。同様の事情は, 他の $ABCl_3$ 型 1次元 Jahn-Teller 結晶についてもいえるものと思われる。CsCrCl₃ の場合は, domain wall の運動の才が Cr^{2+} スピン間の交換周波数より速いようで, I相における ESR の吸収線はこの domain wall の運動による motional narrowing を受けるのがみられる。

文 献

- 1) A. W. Schluter, R. A. Jacobson, R. E. Rundle: Inorg. Chem, 6 (1966) 277.
- 2) W. J. Crame, W. J. A. Maaskant and G. C. Verschoor: Acta Crystallogr. 34B (1978) 1973.
- 3) J. M. Perez-Mato, J. L. Manes and M. J. Tello: J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) 2667.
- 4) C. J. Kroese, J. C. M. Tindemans-van Eyndhoven and W. J. A. Maaskant: Solid St. Commun., 9 (1971) 1707.; C. J. Kroese and W. J. A. Maaskant: Chem. Phys. 5 (1974) 224.
- 5) Y. Tazuke, H. Tanaka, K. Iio and K. Nagata: J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981) 3919.
- 6) S. Hirotsu: J. Phys. C: Solid St. Phys., 8 (1975) L12.
- 7) H. Hyodo, K. Iio and K. Nagata: J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981) 1545.
- 8) S. Hirotsu: J. Phys. C: Solid St., 10 (1977) 967..
- 9) R. Laiho, M. Natarajan and M. Kaira: phys. stat. sol.(a), 15 (1973) 311.
- 10) T. Hishino, H. Tanaka, K. Iio and K. Nagata: Preprints of the autumn Meeting of the Physical Society of Japan, Niigata, October, 1981.
- 11) H. Tanaka, K. Iio and K. Nagata: J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981) 727.
- 12) K. Adachi, N. Achiwa and M. Mekata: J. phys. Soc. Jpn., 49 (1980) 545.