

## トンネル現象を熱励起で見る —アルカリハライド格子中の孤立アンモニウムイオン—

岩塩型構造のアルカリハライド (MX: M = Na, K, Rb; X = Cl, Br, I) に置換型不純物として少量の  $\text{NH}_4^+$  イオンを固溶させてやると,  $\text{NH}_4^+$  イオン同士の相互作用は問題にならずに, それぞれが格子内に孤立して存在しているとみなすことができます (ここで少量とは 2 mol % を目安とした希薄な状況を考えています). その結果,  $\text{NH}_4^+$  イオンは与えられた空間の中で極めて自由に (格子からのポテンシャルをほとんど感じずに) 回転していることが分かっています. カチオンとアニオンの組み合わせを変えてもこの状況はほぼ同じであることが, 中性子散乱の実験でトンネル励起を直接観測することによって確認されています. とくに KBr 中の  $\text{NH}_4^+$  イオンについては, 中性子散乱と熱容量測定, 理論的な考察によって詳しく調べました (A. Inaba, H. Chihara, J.A. Morrison, H. Blank, A. Heidemann and J. Tomkinson, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59(2), 522 (1990)). それは, 最隣接アニオンがつくる正八面体の中で  $\text{NH}_4^+$  イオンが 8 通りの等価なサイトをトンネル回転しているという描像です (Fig. 1). ここで, 1つのサイトだけ取り出せ

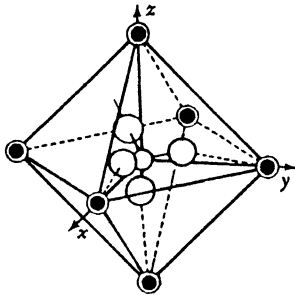


Fig. 1 One of the eight possible orientations of an ammonium ion located in the octahedral field that is created by the neighboring anions.

ば  $\text{NH}_4^+$  イオンは “ダイポール” を担っていることになります. しかし実際には 8 通りのサイトを均等に占めるため, これは平均化されています.

「母体格子を混晶にすればどうなるだろうか?」それが次の興味でした.  $\text{NH}_4^+$  イオンのための空間という点では, 混晶化してもまだ自由な回転ができるだけの十分な空間は確保できていると想像できます. しかし, 格子の混晶化は局所的な歪みをもたらすでしょ

う. また,  $\text{NH}_4^+$  イオンからは, 第 2 隣接に異種のカチオンが見えるので, 対称性が崩れて見えるかもしれません. そのとき,  $\text{NH}_4^+$  イオンがどんな回転状態を示すか非常に興味深いところです.

今回具体的に取り上げたのは  $(\text{NH}_4)_{0.02}\text{Rb}_x\text{K}_{0.98-x}\text{I}$  の系です. つまり, KI と RbI の混晶に希薄な  $\text{NH}_4^+$  イオンがドーピングされた場合です. 回転の基底状態のトンネル分裂は, そのポテンシャルにきわめて敏感なので, ここでも中性子散乱によって調べました. ラザフォードアップルトン研究所の IRIS 分光器を用いました. 純 KI 中 ( $x = 0$ ) では  $\text{NH}_4^+$  イオンのトンネル分裂 (0.6 meV) が観測されています (Fig. 2). RbI 格子中でも同様のスペクトルが得られます. ところが混晶化を進める ( $x$  の増加) と共に, トンネル励起は準弾性散乱へと移行していくのが分かります. IRIS 分光器に設置した回折用検出器を用いて結晶の (200) 反射を観測したところ, 混晶化に伴って格子定数は確かに連続的に変化していることが分かりました. つまり, この結果を見る限り, 混晶化によって導入された僅かな “格子歪み” が  $\text{NH}_4^+$  のポテンシャルに分布を与え, 結果としてトンネル分裂にも分布が見られることとなります. これはミクロな情報です.

一方, マクロな情報はどうでしょうか?そこで, 熱容量測定を行いました. 原理的には, 中性子散乱の結果から  $\text{NH}_4^+$  イオンが担う低温熱容量を計算することができます. しかし, この系ではプロトンがもつ核スピンのおかげで  $\text{NH}_4^+$  イオン自体に核スピン種が現れ, その間の変換現象が絡むことが分かっています (上記文献参照). そこで, ヘリウム-3 クライオスタットに設置した熱量計を用いて, 0.7 - 8 K の温度域で実際に熱容量測定を行いました. Fig. 3 には, 熱容量 ( $C$ ) 対温度 ( $T$ ) ではなく, 見やすくするために  $C/T^3$  対  $T$  を両対数でプロットしてあります. ここでは “格子歪み” の最も大きな試料の結果 ( $\Delta$ ) を示します. 比較のために測定した KI の結果 ( $\bullet$ ) からは, 2 K 以下で厳密なデバイ結晶の挙動の見られることがわかります. これに対して  $(\text{NH}_4)_{0.02}\text{K}_{0.98}\text{I}$  の結果 ( $\blacktriangle$ ) は, KI からの過剰分が  $\text{NH}_4^+$  によるものであることを表しており, 実際, そのトンネル回転によって定量的な説明ができます (ただしこの場合, スピン変換は許されないと仮定します). 一方,  $\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$  の結果 ( $\circ$ ) は,  $\text{NH}_4^+$  イオンがなければ “格子歪み” そのものが熱容量に大きな寄与をすることはしないこ

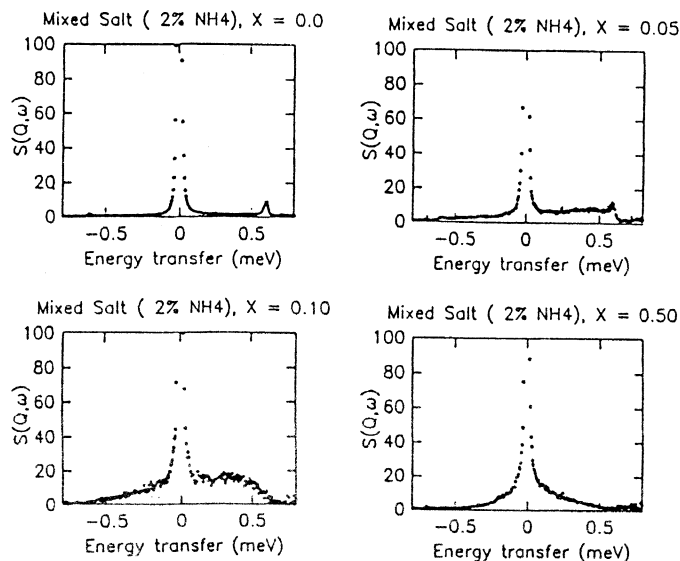


Fig. 2 Inelastic neutron scattering spectra from the ternary alkali halides,  $(\text{NH}_4)_{0.02}\text{Rb}_x\text{K}_{0.98-x}\text{I}$  obtained at 4.2 K for  $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.5$ . A well-defined tunneling spectra for  $x = 0$  disappeared and a quasielastic contribution appeared as the  $x$  was increased.

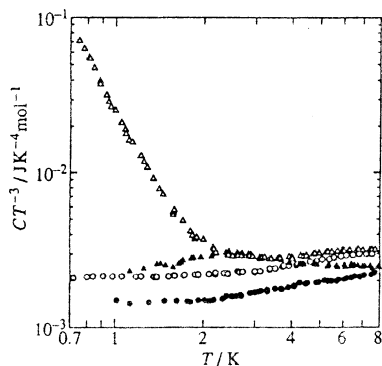


Fig. 3 The heat capacity results are presented in a plot of  $CT^{-3}$  against  $T$ .  $\triangle$ ,  $(\text{NH}_4)_{0.02}(\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.98}\text{I}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $(\text{NH}_4)_{0.02}\text{K}_{0.98}\text{I}$ ;  $\circ$ ,  $\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ ;  $\bullet$ ,  $\text{KI}$ . A large contribution from the  $\text{NH}_4^+$  ions was found at the low temperature end for the mixed crystals, which is presumably due to the tunneling of orientationally ordered  $\text{NH}_4^+$  ions.

とを示しています。また、 $(\text{NH}_4)_{0.02}(\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.98}\text{I}$ で観測された大きな過剰熱容量は  $\text{NH}_4^+$  イオンによるものであることを明確に表しています。ひとつの解釈は、格子の混晶化によって  $\text{NH}_4^+$  イオンが見る対称性が崩れ、8通りのサイトのうちのどれかに秩序化してしまう。しかも、それが各  $\text{NH}_4^+$  イオンによって事情が異なるために配向が分布しており、それ

ぞれは依然として何らかのトンネル回転を行っているというものです（ただしこの場合、スピン変換は許容されると仮定します）。

いずれにしても、こうして得られたミクロな情報とマクロな情報とを説明するには、幾つかの仕掛けを考えなければなりません。ひとつの重要な鍵を握っているのはスピン種の変換現象です。これについては理論的な研究が非常に遅れています。中性子散乱で観測するエネルギー励起が熱励起として熱容量測定で観測されるとは限りません。恐らく、この系は非線型、非平衡、無秩序性を備えているという点で、いわゆる“複雑系”と考えるべきでしょう。本研究はインドとの共同研究で行われたものですが、考えているモデルは別で、今のところ同床異夢の状態にあります。決着をつけるには、混晶の種類や組成、 $\text{NH}_4^+$  イオンの濃度を変えた試料について同様の実験を行い、その定量的な議論が必要でしょう。また、 $\text{NH}_4^+$  イオンが担っている見かけの“ダイポール”を観測するための誘電測定が決め手になるかもしれません。

(稲葉 章)

#### 参考文献

P.S. Goyal, S.L. Narasimhan, A. Inaba, W. Kagunya and C.J. Carlile, *Europhys. Lett.* **39**(5), 509 (1997).