

KBr 結晶中に溶け込んだ希薄アンモニウムイオンの回転状態 ——中性子実験と熱測定からここまで分かる——

岩塩型の代表的なイオン結晶であるKBrで0.5モル%というほんのわずかな量だけ K^+ の代わりに NH_4^+ が置き替わった場合に、四面体型をしている NH_4^+ はそこで元の K^+ と同じく八面体の場を受けることになります。このとき、濃度が低いので NH_4^+ 同士が影響を及ぼし合うことはないと考えることができます。このような状況に置かれた NH_4^+ がどのような回転様式を示すかについて、数年にわたりさまざまな方法で調べられてきました。ここでは、中性子の散乱実験と熱測定がどのように助け合ってきたか、また、これに理論的研究がどう係わってきたかを紹介しましょう。

最初に中性子実験ありきでした。それは、 NH_4^+ のトンネル回転による回転の基底状態のエネルギー分裂を直接観測したものでした。今から思えばそれは非常に不十分な結果でしたが、回転様式がきわめて自由回転に近いことが分かったことや、プロトンがもつ核スピンのおかげで現れる NH_4^+ の3種類のスピン種（A, T, E）の間の変換には長時間を要することが分かったことなど、画期的な結果をもたらしたものでした。問題は、どのような対称性を保って回転して

いるかに絞られました。

続いて最初の熱容量測定が行われました。1.5 Kから4 Kの範囲で行われたのですが、スピンスが格子系との間で熱平衡に達しないために決定的な情報は得られませんでした。さらに小さいエネルギー分裂が観測されはしないかと0.1 Kまで冷却して熱容量測定をしましたが、見つかったのは不純物として含まれていると思われる H_2 による効果でした。その現象自体は大変興味深いもので注目を浴びましたが、本来の問題を解決する助けにはなりませんでした。

回転の対称性を実験的に調べるのが手詰りになっていったときに理論的な研究が助けになりました。もしある対称性を満たす回転をしていればそのエネルギー準位はこうなっているはずという計算が、最初の中性子実験で見つかった3つのバンド（0.53, 0.67, 1.20 meV）をもとに行われたのでした。図1がその結果です。また、中性子散乱の強度計算も行われました。

一転、中性子散乱と熱容量測定の追加実験が必要になったのです。つまり、モデルを決定的に分けているのは、2 meV 以上のもう少し高

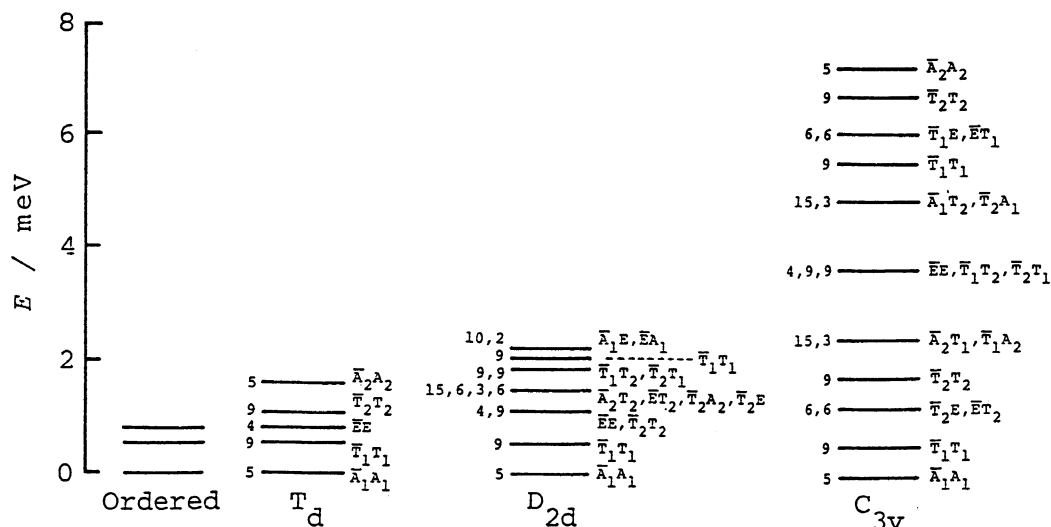


Fig. 1 Rotational tunneling levels of NH_4^+ in KBr calculated for four models.

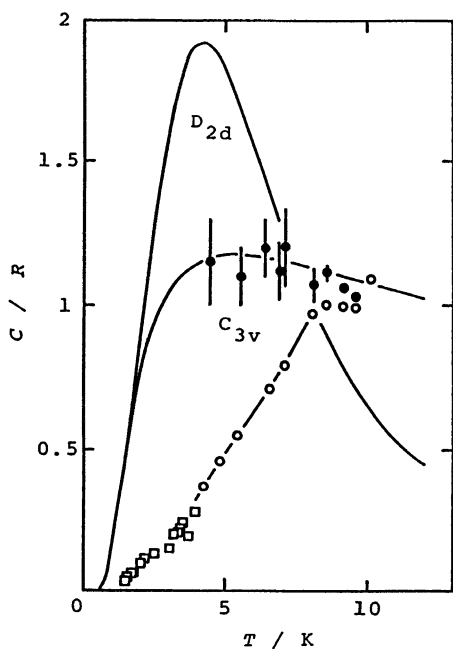


Fig. 2 Heat capacity of NH_4^+ in KBr calculated from the models. The excess heat capacities observed for $\text{KBr}/\text{NH}_4\text{Br}$ (0.5%) are also plotted. $\circ$, “instantaneous” heat capacity; $\bullet$, “equilibrium” heat capacity; $\square$, “instantaneous” heat capacity with an equilibrium spin composition at 4 K.

いエネルギーレベルが存在するかどうかであって、これが実際の中性子散乱実験で観測されるかどうか、また平衡熱容量がもし測定できれば4 K以上での挙動がモデルによって全く違うので、この両者が決定的な役割を果たすことが分かったのです。実際にやってみたところ、中性子実験では C_{3v} に特徴的なバンドが幾つか見つかりました。熱容量測定では、平衡到達時間が長くて大変苦労しましたが、4 Kから10 Kの範囲で瞬間熱容量と共に平衡熱容量が観測でき(図2)、 C_{3v} を強く支持しました。スピン交換速度についても見事な結果が得られました(図3)。2桁以上にわたって温度変化が綿密に調べられたのは初めてです。スピン交換のメカニズムについては理論的研究がほとんど行われていないので、今のところ決定的なことは言えませんが、このデータを元に今後の研究が進めら

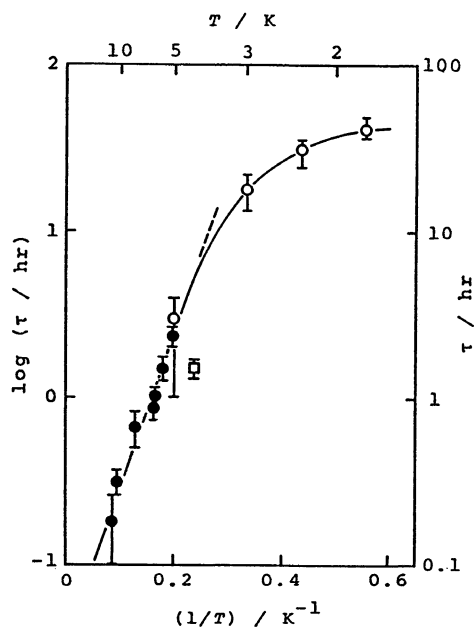


Fig. 3 Temperature dependence of the characteristic time constant for the spin conversion obtained from neutron experiment ($\circ$) and calorimetric measurement ($\bullet$). The result obtained from NMR measurement ($\square$) is also indicated.

れることが期待されます。

振り返ってみるとこれだけの研究をするのに数年とは長すぎると思えるかもしれませんが、もっと最初から広いエネルギー範囲で中性子散乱の実験をしていれば、もっと綿密な熱容量測定を広い温度範囲で始めから行っていれば、あるいはまた理論的研究だけで済んだテーマだという過激な意見もあり得ます。そうではなくて、このように辿ってきたその過程こそがサイエンスであったような気がしてなりません。

参考文献

- A. Inaba and J. A. Morrison, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3815 (1985).
A. Inaba, H. Chihara, J. A. Morrison, H. Blank, A. Heidemann, J. Tomkinson, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 印刷中.