

続・トンネル現象を熱励起で見る ーアルカリハライド格子中のアンモニウムイオンのトンネル回転ー

昨年の「研究紹介」では、岩塩型の結晶構造をもつアルカリハライドに置換型不純物として少量(2 mol%)のアンモニウムイオンを固溶させた系について、そのアンモニウムイオンの回転状態を調べるために行った中性子散乱実験と熱容量測定の結果を紹介しました。このとき、アンモニウムイオンは希薄なので互いに孤立していると見なすことができました。その上で、格子を混晶化(RbI/KI)することによって、アンモニウムイオンが見るローカルな対称性を下げてやれば(結果として格子に歪みが導入されると解釈してもよいのですが)その回転状態がどう変化するか注目したのでした。

それでは、このような系でアンモニウムイオン同士の相互作用を調べたいとき、どうすればよいのでしょうか？アンモニウムイオンは電気八重極をもちますから、その濃度を増やしていけば格子中で働く八極子ー八極子相互作用が効いて、それが回転ポテンシャルに寄与しはじめます。これをアンモニウムイオンの回転状態を観測することによって調べようというのがそもそものもくろみです。しかし話はそれほど簡単ではないことはすぐに分かります。

今回対象としたのは混晶 $(\text{NH}_4)_x\text{RbI}_{1-x}$ ($x = 0.02, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$)でのアンモニウムイオンの回転状態です。その濃度が濃くなるにつれアンモニウムイオン同士の相互作用が無視できなくなります。それを実験的に取り出すためにこの混晶系を選んだ理由は、ルビジウムイオンの大きさ(イオン半径0.148 nm)がアンモニウムイオン(0.147 nm)と極めて近いので、格子に歪みをほとんど導入せず、したがって純粋な相互作用の効果だけが取り出せるのではないかと考えたからです。予め行った回折測定では、 $x = 0.7$ 程度の濃度まで均一な混晶が得られることが確認できていました。

まず、高分解能の中性子回折測定を行いました。用いたのはラザフォードアップルトン研究所に設置されているIRIS分光器です。試料結晶の(200)ブラッグ反射は装置の分解能の範囲内

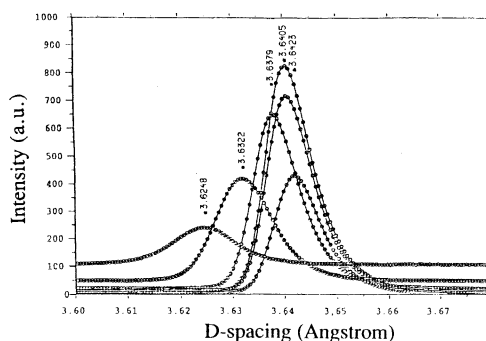


Fig.1 Neutron diffraction pattern from $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ for $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.25$ and 0.50 in the region of (200) peak. As x increases the peak shifts to lower values of lattice spacing D .

で鋭く、濃度変化に対して連続的に変化しています(Fig. 1). しかも、ルビジウムイオンとアンモニウムイオンのサイズが近いことを反映して、その変化量の小さいことが分かります。つまり、アンモニウムイオンの濃度が増すにつれ格子に歪みが導入されたとしても、それが最小限に抑えられていることが想像できます。

そこで次に、同じIRIS分光器を用いて非干渉性の中性子散乱実験を行い、アンモニウムイオンの濃度を变化させたときのトンネル回転スペクトルの変化を観測しました(Fig. 2). $x = 0.02$ では0.6 meVの位置にピークが観測され、これはアンモニウムイオンが C_{3v} 軸の周りに自由回転しているときの値にごく近いもので、つまり回転状態の $0 \rightarrow 1$ 遷移を見ていることになります。アンモニウムイオンの濃度を増していくと、0.6 meVのピークの内側に準弾性散乱に似たかたちの寄与が現れてきます。これは、アンモニウムイオンが感じるポテンシャルに分布があることを示しています。

実は、類似の混晶 $(\text{NH}_4)_x\text{KI}_{1-x}\text{I}$ でも研究が行われていて、やはりアンモニウムイオン間の

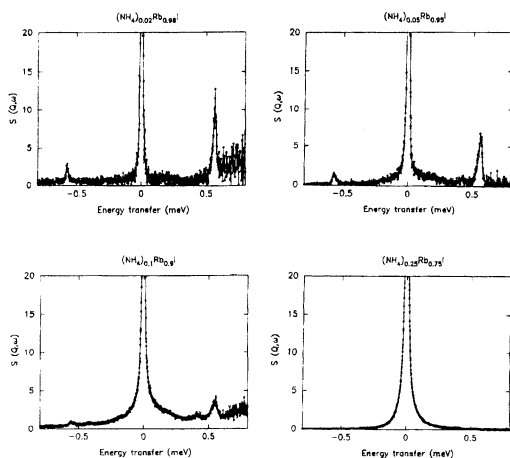


Fig.2 Inelastic neutron spectra from $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ at 4 K for $x = 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.25 . The changes in spectra are connected with the changes in the tunnelling spectra $g(\epsilon)$ of NH_4^+ ions.

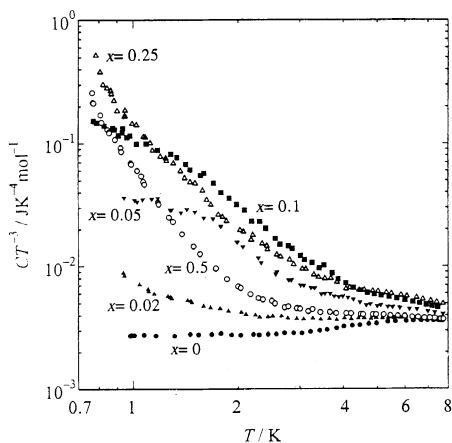


Fig.3 Heat capacity of $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ for $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.25$ and 0.50 . The increase in heat capacity with x arises because of extra tunnelling states at low energies.

相互作用について議論されていますが、カリウムイオンの半径 (0.133 nm) がアンモニウムイオンとずいぶん違っているために、その混晶格子には大きな歪みが導入されていて、アンモニウムイオン間の相互作用のみを取り出す系としては適当でなかったわけです。今回の結果は、より理想的なかたちでアンモニウムイオンの相互作用だけを取り出したものと言えるでしょう。

さて、トンネル回転スペクトルに見られるこのような変化が、熱容量ではどう見えるかに興味をもって極低温 (0.7-8 K) で熱容量測定を行いました。つまり、熱容量の実測値からも状態密度が算出できるわけで、中性子実験の結果から算出されるはずの状態密度と比較してみようというわけです。結果を Fig.3 に示します。熱容量の T^3 則からのずれを表すために、 CT^{-3} を T に対して両対数プロットで示しています。まず、純粋な RbI でも T^3 則が成立するのは極低温のごく限られた領域だけであることが分かります。加えて、アンモニウムイオンが示すトンネル回転励起とそのエネルギー分布を反映した過剰熱容量が明瞭に観測されています。ただし、その濃度依存性はそう簡単ではなさそうです。原理的には中性子実験の結果から系の熱容量を計算することができますが、そのために中性子散乱で得られた結果を規格化するための別の実験を計画しています。

しかし、この話にはまだまだ先がありそうです。ごく最近、この系の誘電率測定によって非常に興味深い現象を見いだしました。それは、アンモニウムイオンは八極子だけではなく、この格子内では見かけ上、双極子も担っているという事実によるものです。熱容量の解析もこのことを踏まえて行わなければならない、話はがぜん複雑に、しかし益々面白くなってきました。

(稲葉 章)

参考文献

P.S. Goyal, V.K. Aswal, A. Inaba, W. Kagunya and C.J. Carlile, *Phys. Rev. B*, in press.