



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	中性子散乱によるNH <sub>4</sub> I内アンモニウムイオンの内部回転の研究
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, Kazuhiko
Citation	北海道大學工學部研究報告, 69, 159-166
Issue Date	1973-11-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41172">https://hdl.handle.net/2115/41172</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	69_159-166.pdf



# 中性子散乱による $\text{NH}_4\text{I}$ 内アンモニウムイオンの内部回転の研究

井上 和彦

(昭和48年4月23日受理)

## A Study of Internal Rotations in Ammoniumiodide by Neutron Scattering

Kazuhiko INOUE

(Received April 23, 1973)

### Abstract

Neutron elastic scattering form factors in phases I and III of  $\text{NH}_4\text{I}$  were calculated assuming one-dimensional rotation of the ion around an N-H-X axis. A comparison of theory and experiment showed that; (1) the model of one-dimensional rotor can account for the form factor observed in phase III, and (2) however both this model and the model of fully free rotation cannot account for the form factor observed in phase I. The latter result is consistent with the conclusion obtained from an infrared study of phase I.

### I. 序 論

$\text{NH}_4\text{I}$  あるいはその他のハロゲン化アンモニウム内の  $\text{NH}_4$  イオンの内部回転を中性子散乱によって調べる試みが、すでにいくつか行なわれている。これらの研究では、それぞれ中性子散乱の現象に現われる  $\text{NH}_4$  イオンの回転の影響をいろいろ異なった面で捉えることによって、回転の形あるいは束縛の強さを論じている。Venkataraman 等は incoherent 中性子弾性散乱の散乱因子を測ることによって<sup>1)</sup>,  $\text{NH}_4$  イオンの内部回転の自由度の程度を定性的に調べた。Rush と彼のグループは<sup>2)</sup>, 全散乱断面積の中性子波長あるいは温度に対する勾配を測ることによって、イオンの回転に対するポテンシャル障壁高を調べた。これらの研究では、 $\text{NH}_4\text{I}$  の I 相では回転の自由度が大きく、ポテンシャル障壁が低いことが示されており、また III 相では回転に対する束縛が大きいことが示されている<sup>3)</sup>。Kosály と Solt は自由回転模型によって  $\text{NH}_4\text{I}$  の I 相における散乱の角度分布を計算し<sup>3)</sup>, Venkataraman 等の実験結果と良い一致を得ている。しかし、彼等が計算に採用した振動の平均自乗振幅の値が小さ過ぎるようであり、この点に疑問がある。このほかにも、ベリリウム透過中性子の  $\text{NH}_4\text{Br}$  による散乱スペクトルを観測して、Kriger-Nelkin 理論で解析し、回転の自由度を調べる試みが Janik 等によって行なわれているが<sup>4)</sup>, その後室温の  $\text{NH}_4\text{I}$  についてもこの方法による測定が行なわれている。

$\text{NH}_4\text{I}$  の III 相に関するこれまでの研究結果は、いずれも回転に対する束縛がかなり強いことを示している。弾性散乱の散乱因子が Gauss 分布形をしているが、このことは束縛が強くてイオ

註)  $\text{NH}_4\text{I}$  の I 相は  $-17.6^\circ\text{C}$  以上で NaCl 構造で  $-17.6^\circ\text{C}$  から  $-41.6^\circ\text{C}$  の間の II 相では CsCl 構造で、それ以下の III 相では正方晶系である。

ンの回転が殆んどねじれ振動的になっていることを示唆している。また、全断面積のスロープの測定では、ポテンシャル障壁高  $V_N$  が約 12.5 KJoule/mol (約 0.13 eV) であることを直接示している<sup>2)</sup>。ところで、 $\text{NH}_4$  イオンの回転定数  $B$  の値は、0.00073 eV であるから<sup>3)</sup>、 $V_N$  は  $B$  の約 180 倍となり、束縛はたしかにかなり強い。このことと III 相の結晶構造がひずんだ CsCl 型の正方晶系であることを考え合せると、III 相の  $\text{NH}_4$  イオンの回転を回転に対する束縛がかなり強い 1 次元こま模型で表わすことは、出発点の近似としては妥当なものであると考えてよいであろう。

さいわい、1 次元こまの回転に対するポテンシャルが最も簡単な  $N$  回軸対称である場合には、こまの運動に対する Schrödinger 方程式が通常の Mathieu 方程式に変形され、任意の整数  $N$  と任意のポテンシャル障壁に対して、固有値と固有関数を正確に計算することができる。そして、この回転に対する分子波動関数を用いれば、1 次元こま内の水素原子による incoherent 中性子散乱断面積を容易に計算することができる<sup>6)</sup>。

ポテンシャル障壁高が充分高くなると、こまの運動はねじれ振子的になるわけであるから、直観的に考えて、この場合の 1 次元こまの中性子散乱断面積を調和振子の断面積で近似的に表わせるのではなかろうか、と言うことが考えられる。中性子散乱を考える場合には、この近似は正しい結果を与えない。そのわけは、 $N$  回軸ポテンシャルの場合にはエネルギーレベルが同一自由度内で  $N$  重に縮退するために、こまの状態が変わらない弾性散乱過程のほか、異なる状態間の遷移を伴う弾性散乱過程があり、それらの角度分布が互いに異なる、と言うことのためである。これは 1 種のトンネル効果のために起こることであって、このようなことは単なる調和振子では起こらない現象である。このことは、1 次元こまの束縛が強くて、こまの運動がねじれ振子的であっても、1 次元こまの Schrödinger 方程式の解を用いて中性子散乱断面積を計算するべきであって、これを単なる調和振子の中性子散乱断面積で置き替えて計算してはいけない、と言うことを意味している。 $\text{NH}_4\text{I}$  の I 相に関しては、上述のいずれの結果も回転に対する束縛が弱いことを意味している。Rush 等の結果では、完全に自由回転ではなくおよそ 1 ないし 3 KJoule/mol 程度の束縛が存在することが、全散乱断面積のスロープの測定結果に明瞭に現われている。この程度の大きさのポテンシャル障壁があると、回転がどのような形になるのか、まだよくわかっていない。この点に関連する情報として、中性子散乱以外の手段による研究のなかに、赤外吸収による Vedder と Hornig の研究がある<sup>5)</sup>。彼等は過冷却した I 相の試料を用いて赤外吸収スペクトルを測り、 $\text{NH}_4$  イオンの運動は完全な自由回転あるいは 1 次元回転では説明されないと結論している。この結論は、前に述べた Kosály と Solt が用いたパラメータの値に疑問があるということもあり、再検討の必要がある。

本論文では、まず  $\text{NH}_4\text{I}$  の III 相の  $\text{NH}_4$  イオンの回転をポテンシャル障壁が高い 1 次元こまで近似して、イオン内の水素原子当りの incoherent 中性子散乱の散乱因子を計算し、実験と比較して論じる。I 相についても同様な計算を行ない、1 次元こま模型では散乱因子の実験結果を説明できないことを示し、さらに振動の平均自乗振巾に妥当な値を用いると自由回転球こま模型でも実験結果を説明できないことを示す。最後に、1 次元こまの断面積と調和振子の断面積の差異について若干検討する。

## II. 中性子散乱断面積

温度  $T$  で熱平衡状態にある 1 次元こま内の水素原子による incoherent 中性子微分散乱断面積は回転以外の運動モードの状態の変化がないと仮定すると、次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = b_H^2 \left(\frac{E_f}{E_i}\right)^{1/2} e^{-\langle u^2 \rangle k^2} \sum_i \sum_f P_T(i) \delta(\varepsilon - E_f + E_i) \sum_{m=0}^{\infty} Q_{f,i}^{(m)} \sum_{l=m}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!} \{P_l^m(\cos \phi) j_l(\kappa b)\}^2$$

ここで

$$\begin{aligned} E_i, E_f &= \text{始状態および終状態の中性子エネルギー} \\ &= \frac{k_i^2}{2m}, \frac{k_f^2}{2m} \end{aligned}$$

$b_H$  = 束縛中性子散乱長

$\langle u^2 \rangle$  = 振動の平均自乗振幅

$\varepsilon = E_f - E_i$  = エネルギー遷移

$\vec{\kappa} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  = 運動量遷移

$P_T(i) = i$  状態の確率

$P_l^m(x)$  = Legendre 陪関数

$j_l(y)$  = 球 Bessel 関数

$$Q_{f,i}^{(m)} = \left[ \int_0^{2\pi} \Psi_f^*(\theta) e^{im\theta} \Psi_i(\theta) d\theta \right]^2 + (1 - \delta_{m,0}) \times \left[ \int_0^{2\pi} \Psi_f^*(\theta) e^{-im\theta} \Psi_i(\theta) d\theta \right]^2$$

であり、 $\Psi(\theta)$  は 1 次元こまの回転波動関数である。この回転軸上に任意に選んだ原点から水素原子までの距離が  $b$  であり、 $b$  と軸がなす角が  $\phi$  である。

NH<sub>4</sub> イオンを、窒素原子と 1 個の水素原子を通る軸を回転軸とする 1 次元こまと見做すと、この水素原子による中性子散乱は回転に関しては弾性散乱のみとなり、残りの 3 個の水素原子による散乱とは様子が異なる。観測される散乱の形状因子は、これら 4 個の水素からの寄与と窒素および酸素原子からの寄与の合成であるが、水素の散乱が大部分を占め、窒素と酸素の寄与は小さいので、以下の計算では後者を省略する。したがって、以下の計算では、上記 4 つの水素について平均した中性子断面積を考えることにする。

### III. III 相の散乱因子

温度  $T=220^\circ\text{K}$  で、入射中性子エネルギー  $E_i=0.07\text{ eV}$  の場合の弾性散乱の散乱因子  $F(\sin\alpha/\lambda)$  を、(1) 式を用いて計算した結果を図 1 に示す。束縛ポテンシャルは 3 回転軸であると仮定した。ポテンシャル障壁高  $V_3$  の値および他の計算に使用したパラメータの値は次の通りである。なお、 $\lambda$  は中性子波長で、 $\alpha$  は散乱角の半分である。

$$V_3 = 12.5 \text{KJoul/mol}^{23)}$$

$$b = 0.94$$

$$B = 0.00073 \text{ eV}^{23)}$$

$$\langle u^2 \rangle = 0.035 \text{\AA}^2$$

図 1 には、Venkataraman 等の測定結果を併せて示してある。図からわかるように、 $\langle u^2 \rangle = 0.035 \text{\AA}^2$  の場合に理論と実験の良い一致が得られた。

Venkataraman 等の実験の分解能は  $0.012\text{ eV}$  とあまり良好ではないが、1 次元こまのエネルギーレベル間隔が約  $0.027\text{ eV}$  程度であるために、非弾性散乱の混入は殆んどない。また、3 回転ポテンシャルの代わりに 4 回転を用いても、理論値には大きな変動はない。上記のパラメータのなかで最も問題になるのは  $\langle u^2 \rangle$  の値である。この値の選択如何が理論と実験の一致に大きな影響を与える。そこで、この  $\langle u^2 \rangle$  の値が妥当であるかどうかの評価をする必要がある。

$\langle u^2 \rangle$  は近似的に、NH<sub>4</sub> イオン内の水素の内部振動からの寄与  $\langle u^2 \rangle_0$  と、NH<sub>4</sub> イオンを 1 体

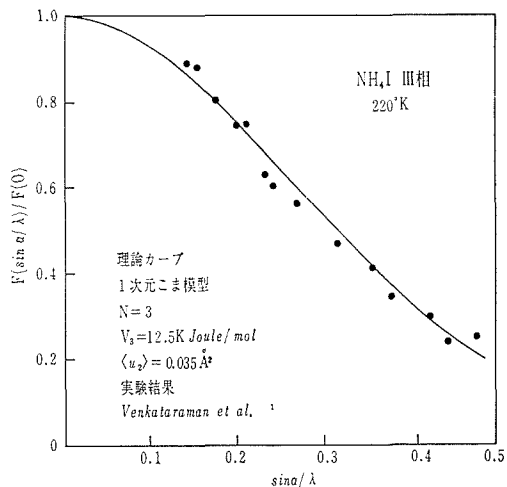


図1 NH<sub>4</sub>I の III 相の弾性散乱因子の理論値，1次元こま模型，3回軸束縛ポテンシャル，ポテンシャル障壁高=12.5 KJoule/mole，振動の平均自乗振幅 =0.035 Å<sup>2</sup>，実験値は Venkataraman 等のものである。

と考えた併進運動モード即ち格子振動からの寄与との和として与えられる。

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_v + \langle u^2 \rangle_l \quad (2)$$

NH<sub>4</sub> イオン内の水素の内部振動の振動数は結晶構造の影響は殆んどないと考えてよく，またこの値は  $\omega_v/2\pi \text{C} = 1400 \text{ cm}^{-1}$  であることが知られているから<sup>2)</sup>，実効質量  $M_v = 1$  とし

$$\langle u^2 \rangle_v = \frac{1}{2M_v\omega_v} \coth\left(\frac{\omega_v}{2T}\right) \quad (3)$$

を用いて内部振動からの寄与を求めると，約  $0.012 \text{ Å}^2$  が得られる。したがって， $\langle u^2 \rangle$  を  $0.035 \text{ Å}^2$  とすると，併進モードからの寄与は  $0.023 \text{ Å}^2$  となる。水素の質量が NH<sub>4</sub> イオンのものに比べてはるかに大きいから，NH<sub>4</sub> イオンが1体となった併進モードについては，単1振動の近似が成立つと仮定する。そうすると， $\langle u^2 \rangle_l$  は(3)式と同型の式で表わされるから，併進モードの実効質量  $M_l$  を18とすると，併進モードの固有振動数  $\omega_l$  は約  $0.014 \text{ eV}$  となる。この値は妥当な値であるから<sup>2)</sup>，上の計算で用いた  $\langle u^2 \rangle$  の値がほぼ正しい値であると云うことができる。

#### IV. I 相の散乱因子

300 °K の NH<sub>4</sub>I 即ち I 相の NH<sub>4</sub>I の弾性散乱の測定結果を，1次元こま模型で説明できるかどうかを調べてみよう。計算には(1)式を用いればよいわけであるが，まず問題になるのは  $\langle u^2 \rangle$  の値であり，次に  $V_N$  の値である。固有振動数  $\omega_v$  が温度よりはるかに大きいから， $T$  が若干変化しても  $\langle u^2 \rangle$  に対する NH<sub>4</sub> イオン内の水素の振動からの寄与  $\langle u^2 \rangle_v$  としては，前章で用いた値  $0.012 \text{ Å}^2$  を用いればよい。Kosály と Solt は，I 相に対する  $\langle u^2 \rangle$  の値として  $0.015 \text{ Å}^2$  を用いて実験と良い一致を得ているが，この値と上記の  $\langle u^2 \rangle_v$  を比べると，その差はわずかに  $0.003 \text{ Å}^2$  であり，これは併進モードからの寄与としては明らかに小さ過ぎる。そこで，ここでは I 相の  $\omega_l$  が III 相と同じであると仮定して計算する。そうすると， $T = 300 \text{ °K}$  であるから  $\langle u^2 \rangle = 0.042 \text{ Å}^2$  となる。次に， $V_3$  の値に対しては，Rush 等の測定で  $1 \sim 3 \text{ KJoule/mol}$  程度となっているので， $2 \text{ KJoule/mol}$  を用いる。

I 相の弾性散乱の散乱因子の計算結果を図2に示す。図には，Venkataraman 等の実験結果お

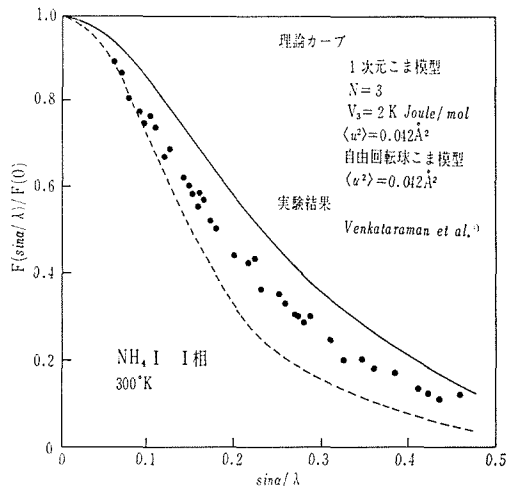


図2 NH<sub>4</sub>I の I 相の弾性散乱因子の理論値，1次元こま模型では，3回転束縛ポテンシャル，束縛ポテンシャル障壁高 = 2KJoule/mole，振動の平均自乗振幅 = 0.042 Å<sup>2</sup> を仮定している。自由回転球こま模型では，振動の平均自乗振幅は上と同じ値を仮定している。実験値は Venkataraman 等のものである。

よび Kosály と Solt の自由回転球こま模型の式により  $\langle u^2 \rangle = 0.042 \text{ \AA}^2$  とした計算結果をともに示してある。1次元こま模型による理論値と実験の一致は明らかに良くない。この計算では3回転と仮定したが，4回転と仮定しても結果は殆んど同じである。 $\langle u^2 \rangle$  の値を増せば理論値が実験値に近づく傾向にあるが，かなり不自然に大きくしなければならぬ。したがって，この結果から，1次元こま模型は I 相に対しては不適當であると結論して良いであろう。

自由回転球こま模型の計算結果も， $\langle u^2 \rangle = 0.042 \text{ \AA}^2$  としたのでは，1次元こま模型と同様に実験との一致は良くない。Kosály と Solt が用いた  $0.015 \text{ \AA}^2$  は上述のように小さ過ぎ，むしろここで用いた値の方が妥當であると考えられる。したがって，もしそうであるならば，完全な自由回転模型も I 相に対しては不適當であるということになる。そうすると，結局 NH<sub>4</sub>I の I 相の NH<sub>4</sub> イオンの運動は完全な自由回転でもなく，また1次回転でもないということになり，中性子散乱の角度分布の検討からの結論も赤外吸収による Vedder と Hornig の結論と合う。

## V. 結 言

NH<sub>4</sub>I 内の I 相と III 相における NH<sub>4</sub> イオンの内部回転には，回転に対する束縛の強弱以外に，回転の形に差異があることが，中性子散乱の散乱因子の解析結果からわかった。

まず，III 相の散乱因子の測定結果を妥當な振動の平均自乗振幅の値を用いて，1次元こま模型で説明することができた。III 相の NH<sub>4</sub> イオンの回転に関しては，1次元こま模型で考えると，基底状態に近いレベルの間隔は  $N(BV_N)^{1/2}$  の程度であり，これはおよそ 0.03 eV 程度である。そして，この場合には  $V_N$  は  $N(BV_N)^{1/2}$  によりはるかに大きいから，運動はたしかにねじれ振子的である<sup>7)</sup>。さらに， $T = 220^\circ\text{K}$  では殆んど基底状態と第1励起レベルにあり，そのうち，約 1/4 が第1励起レベルにある。また，Venkataraman 等の測定におけるエネルギー分解能が 0.012 eV であるから，測定結果には回転に関する非弾性散乱が殆んど混入しておらず，純粋な弾性散乱のみを観測しているはずであるから，分解能の評価が変わっても理論と実験の比較には殆んど影響がない。これらの事実から，III 相に関する理論と実験の一致には充分意味があると

考えてよい。

III 相では、束縛が相当強いという事実に対して、結晶構造が正方晶であり、イオンが正四面体形であることを考え合わせると、0.07 eV 程度の入射中性子に対しては  $\text{NH}_4$  イオンの運動はねじれ振子的にみえて、少なくとも散乱因子の説明には1次元こま模型が成立つのであろう。

次に、1次元こま模型はI相の散乱因子の測定結果を説明することができなかった。即ち、ポテンシャル障壁高を変化させてみても、ポテンシャルの対称性を3回軸あるいは4回軸としてみても、また妥当と考えられる範囲で振動の平均自乗振内の値を変動させてみても、理論と実験の一致は改善されなかった。ただし、Venkataraman 等の実験の分解能が 0.012 eV となっているが、もしこの値がもっと小さく、たとえば半分程度ならば理論と実験の一致の傾向がよくなるが、これはここでは考えにくい。1次元こま模型で説明できないと言うこの結果は、I相の NaCl 形の結晶構造とイオンの形から考えて、また束縛が弱いと言う事実を考え合せると、回転軸を特定方向に固定するような強い束縛が存在しないのだろう、という予想を支持することになる。即ち、とんぼを切るような回転が存在して、どちらかと言うと、束縛がある球こま的な模型の方が適切なのではないかと考えられる。ただし、完全に自由な球こま模型については、Kosály と Solt の用いたパラメータに無理があり、自由回転球こま模型は1次元こま模型と同様に不適当と考えねばならない。したがって、次の問題は束縛がある球こま模型で検討することである。図2に示されるように1次元こま模型と自由回転球こま模型の理論値のカーブの間に実験カーブがあることから考えて、この束縛がある球こま模型はおそらく有望な模型である。

## 謝 辞

自由回転球こま模型の数値計算を鬼柳善明氏にわずらわしたことを付記し、謝意を表します。

### 付録 ポテンシャル障壁の高い1次元こまの断面積と調和振子の断面積

1次元こまのポテンシャル障壁  $V_N$  が高くなり、ねじれ振子的運動をしている極限状態を考えると、こまの運動あるいは中性子断面積を調和振子の結果を使って表わせないかという誘惑が生じる。(ただし、これが本当に許されるかどうかには、これから述べるように問題がある。)そこで、正四面体の中心と1つの頂点を通る軸を回転軸とし、残りの3つの頂点上に水素原子がある1次元こまについて、貫性能率  $I=b^2M$  の関係を使って、こまの実効半径  $b$  と実効質量  $M$  を定めておく。そして、ポテンシャル障壁関数  $V_N(\theta)=1/2V_N(1-\cos N\theta)$  を上記の谷底の原点の付近で展開して第1項を残すと、1次元こまの Schrödinger 方程式は質量が  $M=\hbar^2/(2b^2B)$  で、ばね定数  $f=N^2V_N/(2b^3)$  の調和振子の Schrödinger 方程式と同型の式に書き換えられる。ここで、境界条件に注意しなければならない。1次元こまでは  $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$  の周期条件が課せられているから、新たに得た調和振子に対するのと同形の式に対してもこの周期条件に相当するものが課せられる必要がある。

しかし、 $V_N$  が非常に大きくなると、波動関数はポテンシャル障壁の山の中では急速に振幅が減少して、殆んど零に近くなるはずである。そうすると、ねじれ振動をしているこまのエネルギーが小さければ、谷の中の波動関数は調和振子のものに近いのではないかと考えたくなる。そこで、実さいに1次元こまの方程式を厳密に使う固有値を求めた結果と、上記の手続きで導出した調和振子のパラメータから求めた固有値を比べてみよう。比較を III 章の計算例について行なう。1次元こまの基底状態から第3励起レベルまでのレベルエネルギーは、

レベ	エネルギー (eV)
基底状態	0
第1励起状態	0.0270
第2励起状態	0.0520
第3励起状態	0.0747

である。これに対して、調和振子では  $\hbar\omega = N(BV_N)^{1/2} = 0.0287$  eV である。この値は上の表のレベル間隔の値と若干の差異があるが、これは  $V_N = 0.13$  eV が有限であるためであって、 $V_N$  をさらに増せばこの一致は良くなる。この計算例では基底状態と第1励起状態に殆んどの状態が存在している。

以上の結果から、低い励起状態のレベルエネルギーを評価するさいには、調和振子で置き替えて考えても、それ程大きな間違いをすることはなく、一応の近似値が得られることがわかった、ところで、1次元こまの中性子断面積を調和振子の中性子断面積で置き替えてよいであろうか。これを調べるために、上記の例について弾性散乱の散乱因子をこの2つの模型で計算した結果を図 A-1 に示す。図に示すように、2つの結果には大きな差があり、すくなくとも弾性散乱の角度分布に関しては、1次元こまの断面積を調和振子の断面積で置き替えて表わすことは全く不適切であることは明らかである。

アンモニウム塩の中性子断面積の計算にさいして、Rush 等は NH<sub>4</sub> イオンの断面積に対して調和振子の断面積を用いているが<sup>2)</sup>、上記の結果から見てこの置き替えについて検討する必要がある。

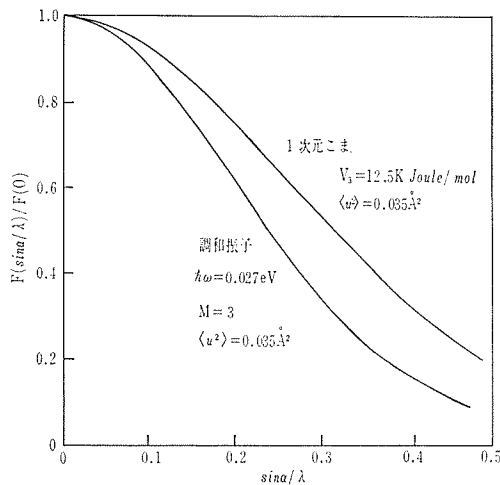


図 A-1 1次元こまの散乱因子と調和振子の散乱因子の比較。調和振子のレベル間隔には、1次元こまの基底状態と第1レベルの間隔の値を使用し、実効質量は3を用いた。

### 参考文献

- 1) Venkataraman, G., *et al.*: Proc. Symp. on Inelastic Scattering of Neutrons (Bombay, 1964) Vol. 2, p. 347.
- 2) Rush, J. J., T. I. Taylor and W. W. Havens: Phys. Rev. Letters. 5, 507 (1960).  
Rush, J. J., T. I. Taylor and W. W. Havens: J. Chem. Phys. 37, 234 (1962).  
Leung, P. S., T. I. Taylor and W. W. Havens: J. Chem. Phys. 48, 4912 (1968).  
Leung, P. S., J. J. Rush and T. I. Taylor: J. Chem. Phys. 57, 175 (1972).
- 3) Kosály G. and G. Solt: Physica 32, 1571 (1966).

- 4) Janik, J. A. *et al*: J. Phys. Chem. Solids, Vol. **25**, 1091 (1964).
- 5) W. Vedder and D. F. Hornig: J. Chem. Phys. **35**, 1560 (1961).
- 6) 井上和彦: 北大工学部研究報告.
- 7) Pauling, L.: Phys. Rev. **36**, 430 (1930).