



Title	分子から結晶へ
Author(s)	交久瀬, 五雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1987, 60, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6942">https://hdl.handle.net/11094/6942</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 分子から結晶へ

理学部 交久瀬 五 雄 (豊中4338)

私達は中学校で物質 (bulk) を細かくしていくとついには分子になり原子、原子核となっていくと習いましたが、実際はbulkと分子とははっきりとした区別がつけ難い事があります。丁度この分子とbulkの中間に位置するものが超微粒子です。

原子や簡単な分子が数個から数百個集まったものを超微粒子 (micro cluster) と言います。最近超微粒子の研究が盛んになってきました。これは超微粒子を作る技術や測定器の発達によるものです。超微粒子は電子顕微鏡でも小さすぎて見えません。超微粒子を弁別し性格を調べたりするのに質量分析計が使われます。質量分析計は超微粒子研究の分野では唯一の測定器と言っても過言ではありません。阪大理学部には磁場半径2.6mという大きな質量分析計があり分子量数万 (原子の数にして数百個) まで測定ができます。数百個の原子から成る超微粒子は丁度 bulk の性質が強くなるところです。これくらいの大きさになると内部にある原子の数のほうが表面に出ている原子の数より多くなり bulk の性質が勝ってくるわけです。私達はこの質量分析計を使ってイオン結晶であるよう化セシウム ( $\text{CsI}$ ) と貴金属 (金、銀、銅) の超微粒子の性質を調べました。ここでは簡単に  $\text{CsI}$  と貴金属の超微粒子について述べることにします。

初めによ化セシウムの超微粒子について述べましょう。よう化セシウムは  $(\text{CsI})_n \text{Cs}^+$  の形で観測されます。私達は  $n = 380$  (分子量100000) 程度までの超微粒子を観測しました。よう化セシウムはイオン結晶でよう素、セシウムは各々単純立方格子で一方の原子は他方の作る格子の中心に位置しています。よく似た構造に岩塩型構造があります。これは互いに異なる2種の原子が立方格子の隅に交互に並んだ結晶構造で2種の原子は各々面心立方格子をなし各原子には他種の原子が6個ずつ配位しています。

さてよう化セシウムの超微粒子はよう化セシウムの結晶に10keV程度のエネルギーを持ったXeイオン (一次イオン) を衝突させて作ります。一次イオンをぶつけると結晶からは正、負イオン (二次イオン) や中性の超微粒子が飛び出してきます。それでこのイオン源を二次イオン源と言います。一般的に二次イオン源では超微粒子の大きさが大きくなるに従ってイオンの強度は弱くなってきます。図1に  $n=70$  までのスペクトルを棒グラフで示しました。図からわかるようにイオンの強度は  $n$  が大きくなるに従って弱くなっています。しかし、 $n=13, 22, 37, 62$  では前後のピークより大きくなっています。このように特別安定な超微粒子の大きさ  $n$  をマジック数といいます。次の  $n=14, 23, 38, 63$  は急に小さくなっています。すなわち13, 22, 37, 62は特別安定でそれに1個の  $\text{CsI}$  が付き難いことを示しています。超微粒子中の原子の数は

$$N_n = 2n + 1$$

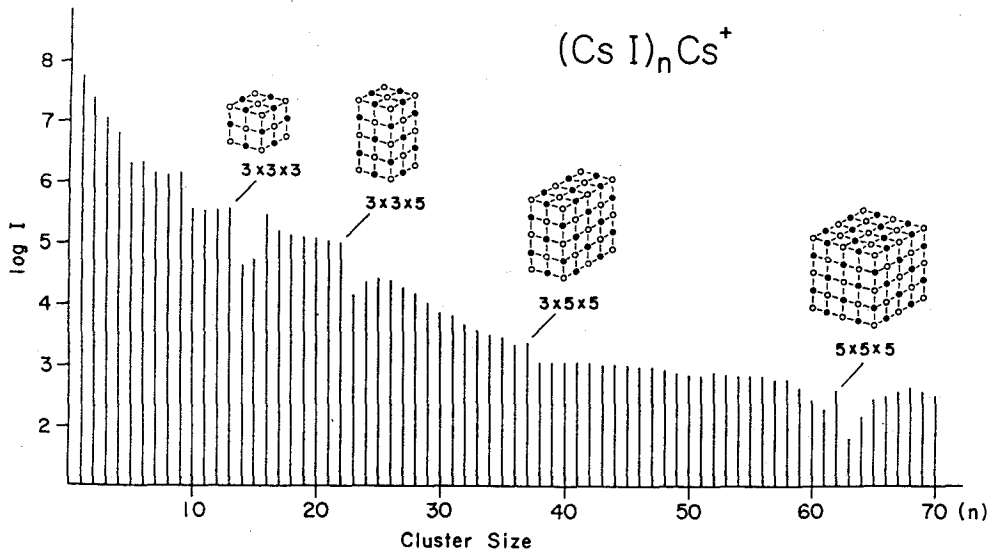


図1 よう化セシウム超微粒子の質量スペクトル。n = 13、22、37、62では図のような直方体になっている。

で表すことができます。ですからマジック数のときの超微粒子中の原子の数は27、45、75、125個となります。これはちょうど $3 \times 3 \times 3$ 、 $3 \times 3 \times 5$ 、 $3 \times 5 \times 5$ 、 $5 \times 5 \times 5$ です。すなわちマジック数13の超微粒子は1辺に原子が3個並んだ立方体、マジック数22の超微粒子は2辺に原子が3個並び1辺には原子が5個並んだ直方体と考えられます。しかも原子の配置はよう化セシウム型ではなく岩塩型構造と考えられます。というのはCsI本来の構造では表面に正、負の電荷が出て表面エネルギーが大きくなります。それに比べて岩塩型構造では電荷が表面にまんべんなく分布しているので表面エネルギーが小さくなります。

次に超微粒子の大きさが大きいところ ( $n=50$ から $350$ ) のマススペクトルを図2に示します。今度は超微粒子はそれぞれピークに分解されていないで全体の変化が示されています。図1でも見えていますが $n=62$ の近傍をみますと63で急にピークが小さくなっているのではなく少し前からピークは小さくなって全体として谷になっています。図2ではそれがはっきりしていて左側の最初の谷が $n=63$ に相当します。 $n=62$ はまわりにくらべて安定でピークは大きいのですが

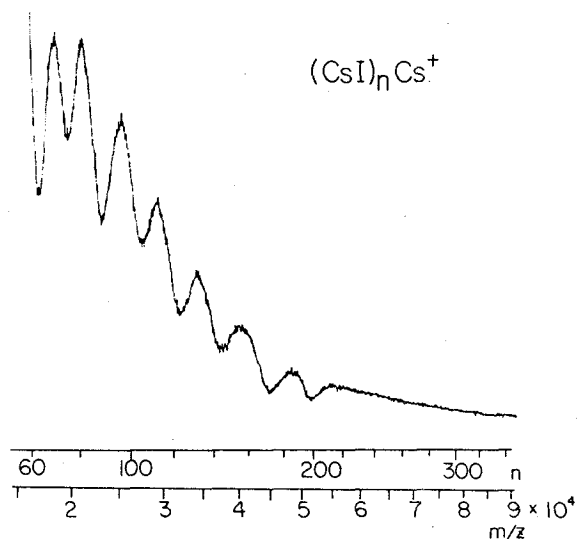


図2 よう化セシウム超微粒子の高質量スペクトル。

全体としてみると谷に位置します。図2では $5 \times 5 \times 5$  ( $n=62$ )、 $5 \times 5 \times 7$  ( $n=87$ )、 $5 \times 7 \times 7$  ( $n=122$ )、 $7 \times 7 \times 7$  ( $n=171$ )の谷はみえていますが $7 \times 7 \times 9$  ( $n=220$ )やそれ以上の直方体に対する谷はみえません。それと $n=70$ 、 $100$ 、 $145$ 、 $195$ の近傍に説明のつかない谷が観測されます。また $n=220$ 以上では単調に変化しているだけです。ここでおいに創造力を働かすことを許してもらえば $n$ が小さいところでは表面エネルギーが支配的でそれを小さくするために超微粒子は岩塩型構造をとり中間領域では内部エネルギーが表面エネルギーと同程度となり岩塩型構造とCsI本来の構造の両方をとり $n$ が大きいところではCsI本来の構造になりbulkの性質が現れて $n$ に対して性質が変わらないと思われます。

次に1価金属である金、銀、銅の超微粒子について述べます。私達は $n=250$ までのスペクトルをとりました。これらの金属のスペクトルはほとんど同じですから銀のスペクトルを図3に示します。上のスペクトルは負イオンスペクトルで下が正イオンスペクトルです。二つのスペクトルは超微粒子の大きさ (cluster size) が2だけずらすと殆ど変わりません。このことをはっきりさせるために図では負イオンスペクトルは2だけ右にずらせてあります。まず図からわかることは奇数原子の超微粒子は偶数原子の超微粒子よりイオン強度が大きいことです。それから正イオンではピーク高は $n$ が3から4へ、9から10へ、21から22へ、35から36へ、41から42へ、59から60へ変わるところで大きく減っています。3、9、21、35、41、59、がマジック数になります。

さて今度はどんな構造が考えられるのでしょうか。金属では電気伝導度や熱伝導度がよいことや金属光沢等の性質は金属中の自由電子によることが知られています。超微粒子でも自由電子が安定性においておいに関係していることがわかりました。一価金属の安定性は原子核の安定性を説明する時につかわれる殻模型 (shell model) でうまく説明できます。井戸型ポテンシャルの中に粒子を詰めていく時粒子の数が2、8、20、34、40、58… (shell closing number) の時特に安定です。この数はスペクトルのマジック数より1つ小さいことに気がつくでしょう。一価金属は各原子は1つずつ自由電子をだしますから $n$ 個の原子から成り立っている超微粒子は $n$ 個の自由電子を持っています。ところが正イオンでは1個電子を失っていますから $n-1$ 個の電子を持っています。また負イオンでは $n+1$ 個の電子を持っています。ですから正イオンのマジック数は (shell closing number) + 1、すなわち2 + 1、8 + 1、20 + 1、…となります。また正負イオンの電子の数は2ちがいますから正イオンスペクトルを2

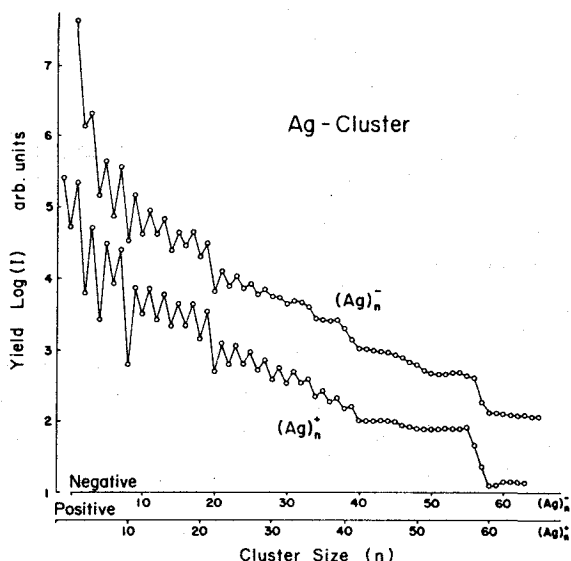


図3 銀超微粒子の正、負両スペクトル。正イオンスペクトルでは $n=3, 9, 19, 21, 35, 41, 59$ で閉殻効果のためにイオン強度が不連続的に変わっている。負イオンスペクトルでは $n=1, 7, 17, 19, 33, 39, 57$ に閉殻効果が見られる。

だけずらせれば負イオンスペクトルになります。電子は超微粒子の中にとじこめられ超微粒子中ではあるポテンシャルでその外すなわち真空中はそれより高いポテンシャルになっているというイメージになります。実際のポテンシャルは有限の高さの壁を持ちしかも高さはスムーズに変わるポテンシャルでしょう。図4は銀超微粒子の重い領域での正イオンスペクトルです。n=90以上では個々の超微粒子は分解されたピークにはなっていませんがn=92、138、198のあたりでイオン強度が急激にかわっています。92、138、198も井戸型ポテンシャルから予想され

るマジック数です。n=198という大きなところでも閉殻効果があることがわかります。また超微粒子のイオン強度がnの奇数偶数で振動するのは電子が対になったほうがエネルギーが低くなる（pairing energy）ためと考えられます。すなわち奇数原子の超微粒子は偶数個の電子をもっているためにエネルギーが低くなり安定となります。一価金属の安定性はCsIの超微粒子の安定性とは全くちがった考えで説明されました。

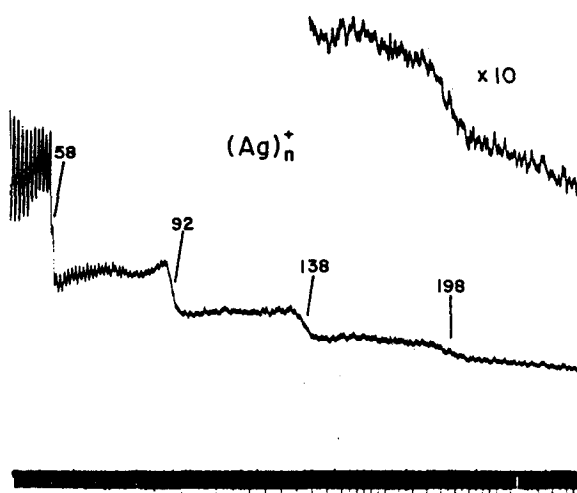


図4 銀超微粒子の高質量スペクトル。n=58、92、138、198の付近でイオン強度が不連続的に変わっている。