

固体物理  
金属物理 别册特集号 1984年

# 超微粒子

53 819  
601

固体物理  
金属物理

別冊特集号1984年

# 超微粒子

JK546/15



## あとがき

旧版の「超微粒子」が固体物理の特集号として出版されたのは1975年である。あるとき、上田良三先生が「もうあの「超微粒子」も出てから10年近くなり、その間にめざましく進歩した分野も多いから新版を考えたらどうか」とおっしゃった。ちょうど同じ頃、アグネ技術センターの長崎誠さんから「超微粒子」の残部が皆無となり、注文がくるたびにコピーをして送っている。新版でも出したらどうか」とおっしゃった。お二人から偶然このようなお話をうかがったのが縁でとうとう新版のお世話をする羽目となった。

新版は、多くの著者に新しく加わっていただき、旧版の内容も一新してこの分野の最近の情勢を十分に盛り込んでいる。この企画については、西田功、和田伸彦、松尾進、八谷繁樹、斉藤弥八の諸氏に何度かお集まり願って案をまとめ、上田先生の御裁可を得た。このように充実した「超微粒子」の新版が生まれたのは、ひとえに著者、編集委員、およびアグネ技術センターでこの仕事を担当されたかたがたの御尽力の賜である。

1984年2月

野口耕一郎

## 超微粒子

1984年3月発行

固体物理 1984年 編集 超微粒子編集委員会  
金属物理 別冊特集号  
超微粒子

発行者 長崎誠

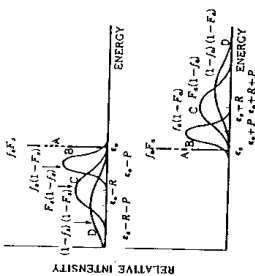
発行所 株式会社アグネ技術センター

郵便番号107 東京都港区南青山5-1-25北村ビル  
電話 03 (409) 5329・駄替東京R 41975

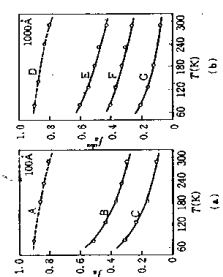
印刷・製本 三友印刷株式会社

### 3.3 メスバウアー効果による実験 (P.42, 43)

図 No. 1 に挿入位置が間違っていますので下記のように訂正いたします。



第2図 鉄結晶中原子中のメスバウアー効果による放射および吸収のスペクトル。放射源はA、吸収はB、C、Dである。Aはメスバウアー効果による放射、B、CおよびDはそれぞれ放射の強度、光子運動およびその両方の運動によるピークである。ピークの上の文字は各々の強度を示す。RおよびPはそれぞれ孤立した核および放射子の反跳エネルギー。



第1図 100 Å (a) と 1000 Å (b) の放射子について観測された無反跳分率  $f_{00}$  を温度の関数として示す。A, D はアロンアルファに凍結されたもの、その他はマトリックスなしで 0.7 gcm<sup>-3</sup> (B), 0.1 gcm<sup>-3</sup> (C), 1.1 gcm<sup>-3</sup> (E), 0.2 gcm<sup>-3</sup> (F), 0.05 gcm<sup>-3</sup> (G) の各平均密度にパックされたもの、破線はバルクの無反跳分率を示す。

5.4	核生成理論からみた超微粒子の生成過程	……川村 清・90
5.5	マトリックス法による超微粒子の生成	……阿部 仁志・97
6.	超微粒子の応用	……田崎 明・101
6.1	工業的製法	……小田 正明・103
6.2	磁性体	……田崎 明・111
6.3	触媒	……市川 勝・林 豊治・117
6.4	低温における超微粒子の応用	……益田 義賀・澤田 安樹・柴山日出男・123
6.5	生物的应用への可能性	……宮本 宏・128
6.6	センサ	……阿部 惇・131
6.7	電子回路素子への応用	……武田 義章・136
6.8	マイクロウェーブデバイスへの応用	……田宮壽美子・商部 洋一・138
6.9	超微粒子の焼結	……和田 伸彦・安藤 義則・142
6.10	焼結	……上條 栄治・147
7.	超微粒子の宇宙物理学	
7.1	星間塵	……早川 幸男・151
7.2	原始太陽系における固体微粒子	……熊澤 峰夫・156
7.3	宇宙における固体微粒子の形成	……長谷川博一・160
	執筆者紹介	……・167
	索引	……・170

38739

# 1. 超微粒子への序説

名城大学理工学部 上田 良二

Introduction

h. Ryota Ueda

## §1. 夢のある研究分野

先回の特集号(1975年12月発行)が出てから10年近い歳月が流れ、ここに第2集が企画されたことは誠に喜ばしい。先号の序説に「この分野には夢が一杯ある」と書いたが、この10年間に日本の研究者がどのような夢を見て、どのような成果をあげただろうか。夢というものは見るときは美しくても、実現してしまると、とかくつまらぬものになる。それはとにかくとして、本号には10年間の成果が示されているはずである。

## §2. 「超」の字の意味

普通の微粉——微粒子の集まり——はさらさらと流れ、ふるいで粒径を分けることができる。しかし粒径が数 $\mu\text{m}$ 以下になると、すなわち超微粉になると、粒子が互いに付着して煤状となり、全く流れない。超微粒子は、垂直な壁にでも天井の下にでもふるいの目にでも付着して、簡単には放れない。この性質は、粒子が湿っているからではなく、表面力が体積力より強くなるからである。このような性質の変化を境にして、より小さい粒子に超の字をつけるのは物理的に意味のあることである。

しかし、総ての物理現象が数 $\mu\text{m}$ を境にして変わるわけではない。或る現象が長さ $l_c$ を限界にして大きな変化をする場合には、そこを境にして超の字をつけるのが適当であろう。例えば、強磁性体の磁壁の厚さは30 nmの程度なので、磁区構造については、この位の所に超をつける境がある。

とにかく、粒径が数 $\mu\text{m}$ から単原子にいたる広い範囲がすべて超微粒子と呼ばれているので、その中

第1表 原子数と表面原子の割合

粒 径	原子数	表面原子
100 Å	30,000	20%
50	4,000	40
20	250	80
10	30	99

に大中小があることを次に述べる。

## §3. 大きな超微粒子

第1表に粒径1~10 nmの粒子に含まれている原子の概数と、そのうちで表面に現れているものの割合を示した。大まかにみて、10 nm以上では表面原子の割合が20%以下である。粒径がこの程度に大きくなると、液体、固体の区別も明確にできし、溶融点や表面張力も定義できる。これらの数値が大きな固体や液体の場合から多少は外れても(粒径効果)、概念のものには変化はない。この範囲の粒子を理論的に取り扱うには、無限大の物質を表面で区切ればよいわけである。多くの物理屋はこの考え方に馴れている。

日本で行われた研究の大部分はこの範囲の超微粒子に関するものである。私が20年前に夢をえがいて始めた金属超微粒子の形態と構造の研究\*は、その一例である。私の取り扱った粒子の径は10 nmから2~3 $\mu\text{m}$ の間だった。

\* 本号には紀本和男の概説がある。私自身は、砂川一郎編“Morphology of Crystals”中の一章として“Crystallography of Metal Smoke Particles”を書いた。1983年中に Terra/D. Reidel から出版の予定である。

#### § 4. 小さな超微粒子：クラスター

第1表を見ると、粒径2 nm以下では、ほとんど総ての原子が表面に出ている。こうなると、固体、液体の区別は全く不可能になり、表面張力や溶融点のような巨視的な量も意味を失う。このような小さな粒子は分子として取り扱うのが適当である。例えば、大きな粒子での形態と構造に代るべきものは、粒子に含まれる各原子の座標である。分子の考え方は物理屋より化学屋の方が得意かもしれない。

クラスターという言葉にはまだ明確な定義はないが、人によってはその上限をかなり大きく、例えば20 nmぐらいに取っている<sup>11)</sup>。それは先述した粒径効果が認められはじめる大きさである。しかし私はその限界をもっと小さくして、分子的に取り扱えるもののみをクラスター（または小さい超微粒子）と呼びたい。

この範囲の実験は、マトリックス法やクラスター、ビーム法で行われている。前者では光の分光が、後者では質量分析、電子分光、電子回折などが主な測定法である。この種の研究は主としてヨーロッパで生まれ、最近は米国でも盛んになりはじめている。日本では紀本一西田<sup>12)</sup>の先駆的研究があるが、後が続かなかつた。現在、この分野の研究が皆無ではないが、振わないのは誠に残念である。本特集でも、この分野は極めて手薄と言わねばならない。

#### § 5. 中ぐらいの超微粒子

粒径にすれば、約2 nmと約10 nmとの間である。この範囲は巨視的な取り扱いもできず、また粒子数が多すぎて分子的な取り扱いも困難である。理論的には上からの近似と下からの近似をつなぎ合わせる所である。

実験的には、どちらかといえば小さな方の実験技術が有用と思われる。大きな方では超微粉として集めた試料でもかなりの研究ができる。しかし、10 nm以下になると、接着や融合がますます起こりやすくなるから、ばらばらのままの粒子を試料にしくは、まともな結果は得られないだろう。

#### § 6. 表面の研究

超微粒子は表面積が比較的に大きいから、その実験結果には表面の効果が強調されて現れる。したがって、超微粒子は新しい表面現象を発見したり、その概略をつかむには極めて適している。しかし、超微粒子の表面は種々の指数の面の混合であって、はっきりと規定されてはいない。またその表面には吸着分子があり、一通りの注意は除けない。したがって、本格的な表面研究に超微粒子を使うのは適当でない。

超微粒子は表面積が大きいのみでなく、稜が長く角の数が多し、場合によっては表面の大きな部分が原子的な段階で出来ている。このような場所は普通の巨視的な表面とは違う。中ぐらい以下の超微粒子になると、全部がこの種の表面であり、普通の表面はもはや存在しない。このような表面の研究、例えばその上の分子吸着の研究は超微粒子に特有な興味ある新分野である。

#### § 7. 日本の研究の長所と短所

日本の研究の大部分がガス中の蒸発で作られた大きな超微粒子を試料として行われた。10年前には、これが新鮮な研究として内外の目に映った。試料が得られると、す早く測定結果を出すのは日本の研究の長所といえる。しかし、その後の、10年を見ると、物理系では目立ったものが少ないようだ。

他方、欧米の研究、特にクラスター・ビームの研究には目を見張るものがある。例えば、Sattler<sup>13)</sup>は飛行時間の方法で1原子から数百原子のクラスターの質量分析に成功し、それを手がかりにして次々と新実験を展開している。彼は1つの論文も出せない5年間を頑張りに抜いて、遂に成功したという、長くかかっても、困難を克服して新しい道を開く精神は見上げたものである。

日本の研究は、多少の改良をすとしても既成の装置によることが多い。そのためにカタログの性能で頭打ちになると、その先は予算不足で遂行不可能ということになる。研究は予算なしではできないが、高価な装置を手に入れ、素早く成果をあげよう

という精神では、大した研究は期待できない。

また、日本の研究の多くが小さな枠にはまっている。例えば、比熱を測定する人は比熱だけ、測定をして実験値を理論値と比べ、型どおりの討論をする、すべてが終りである。もう少し広く考えて、例えば超低温の熱交換器\*と結びつけられないものだろうか。そんな応用は会社（または技術員）の仕事で、一人前の純正物理学者の仕事ではないと思っているとすれば、それは大きな間違いである。

\* Japanese Powder (本特製の益田義賢氏参照) の製造は、この10年間のこの分野の最高の貢献といえる。超低温の研究者は、内外を問わずみんなその恩恵に浴している。この有用性の発見が日本人でなかったのは残念だが、これからの改良では日本人に地の利がある。既成の冷凍機を買って早急に変えてデータを出すよりも、この改良の方が学界への貢献度が高いのではあるまいか。

日本の若手はみんなくそ真面目で、実現性の疑わしい夢のような話をするのを不謹慎と思っているらしい。現実だけを旨とすれば、カタログ性能以上の仕事はできない。研究は未知に対する挑戦だから、計画の中に未知があるのが必然である。研究計画は具体的で綿密でなくてはならないが、その中に夢が必要なのである。そのような計画ができれば、今の日本で予算がとれぬはずはあるまい。

#### 【文 献】

- 1) M. R. Hore, *Advance in Chem. Phys.* 40 (1979) 50.
- 2) K. Kimoto and I. Nishida, *Phys. Soc. Jpn.*, 42 (1977) 2071.
- 3) K. Sattler, J. Mühlbach and E. Recknagel, *Phys. Rev. Letters*, 45 (1980) 821.



## 2. 超微粒子の電子状態

## 2.1 理論的考察

東北義塾大学理学部 久保亮五

Electronic States in Metallic Fine Particles

by Ryogo Kubo

The effects of finite level spacing of metallic electrons in small particles are discussed from theoretical point of view, a brief historical sketch being included.

### §1. はじめに

今日も用いられているかどうかは知らないが、光電管の光陰極に銀酸化セシウム陰極というものがある。これをつくるにはまず銀を薄く、ガラスの上に蒸着する。ソースからの距離によって厚さが変わっているその試料をかざして見ると、数十Åの厚さと思われるあたりが光を散乱して白く濁って見える。これは何だ、と川村肇さんに聞かれたのは、ガダルカナルの凄絶な戦いのころであった。当時、暗視装置の研究というようなことで、東芝研究所にときどき出入りしていた。この光の散乱は、Mis, Gansらの古典論で説明されるが、もっとモダンな言葉でいえば、銀粒子中の電子のプラズマ振動による共鳴散乱である。ともかく、これは金属微粒子に私が関心をもった機縁であった。銀セシウム光陰極で銀粒子が増感作用にどう役立っているかという問題には、しかし結局、解答はできなかつた。が、金属微粒子の妄念は私のどこかにしつこく忍び込んだようである。

62年ごろ、低温物理の新しい問題といった物性研の研究会で、何か言わなければならないはめに、なって、この妄念が動きだしたらしい。それがこの話のきっかけである<sup>1)</sup>。固体物理の教科書には、たいしてはバルクとしての物質が論じてある。しかし金属にしても、小さい粒子だと、電子の量子状態といっても、連続的ではない。一つの粒子は一つの巨大分子である。金属巨大分子をバルクの金属と区別するような現象は極低温で見られる筈である。これは比熱やバウリ常磁性に現われることが予言される。この予言はすぐ、実験家の関心を惹いたが、正直なところ、そんな世迷い言が実

験家に無駄音を折らすことにははしらないか、いささか心配ではあった。

以来、十何年の間に、日本でも海外でも、勇敢な実験家がこの問題を取り上げ、私の空想の半分くらいはどうかやら本当らしくなってきた。半分くらいは全くの世迷い言かも知れないが、研究の発展というものは、何かのきっかけで新しい境地が開けるものである。そのような機縁の一つになった、とすれば私としての申訳は立つ。日本での実験的研究には、上田、紀本氏らによるかねがねからの「煙」微粒子の仕事があった。これを基礎として各地のグループの協力が進められたことは大きな幸いであった。私の予言はそこに一束の薪を投げ入れただけである。

私のプレプリントに対して Oxford の Kurti 氏からは、古い Fröhlich 教授の論文<sup>2)</sup> の存在を教示された。また、私と独立に、Greenwood, Krumhansl, Brout 氏<sup>3)</sup> らの短い報文が少し前に出たことも間もなく知った。しかし、後に述べるようにこれらの研究には、微粒子の電気的中性条件に関する認識が欠けていた。一方、電子的準位の統計的分布に関しては、私の仮定が単純化しすぎていくことが後に Gor'kov, Eliashberg<sup>4)</sup> によって指摘された。実は、この点は早々に気づいてはいたものの、そのまま放ってあったのである。これも後に述べるように、甚だ興味深い問題である。その後、非常に活発とはいえないまでも、今日まで理論的研究もかなりに進んできている。それらを尽くすことはできないが、益田、小林両氏による実験的研究の紹介と関連しつつ、基本的な問題を主として以下に述べる。

## §2. 久保効果なるものについて

金属の伝導電子を自由電子と見なすことは、Drude, Lorentz に始まるが、量子力学の誕生とともに Sommerfeld によって固体物理学のみごとくお手本に仕上げられた。バンド理論や、さらに最近の多体系理論の成果を踏まえて、これに適当な解釈や修正を加えれば、実際の物質についてもこれは驚くほど有効に適用される。その成功の秘密を解きあかすことも興味があるが、もちろん、ここでそれに立入ることはできない。まずは、ナイーブな自由電子の考えから出発しよう。ふつう、ある大きさ、たとえば  $L^3$  の立方体領域に閉じこめられた  $N$  個の自由電子をもって金属の伝導電子系と考える。各電子はこの領域で許される定常的な量子状態にある。量子状態をきめる境界条件として波動関数が境界上で 0 であるとすれば、量子状態は

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = C \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \quad (1)$$

$$n_i = 0, 1, 2, \dots$$

そのエネルギーは、

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2)$$

である。それぞれのエネルギー準位には、スピンの  $\pm$ 、一に対応する二つの準位が重なっている。もし、外部磁場  $H$  があれば、この縮退はとれて、

$$\epsilon(n, \sigma) = \epsilon(n) - \mu_B \sigma \quad \sigma = \pm 1 \quad (3)$$

( $\mu_B$  はボーア磁子) となる。  $L$  が充分大きいならば、(2)あるいは(3)のエネルギー準位はほとんど連続に分布するから、それらに関する和は適当な準位密度  $D(\epsilon)$  を定義した上で積分におき代えられる。すなわち

$$\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \rightarrow \int d\epsilon D(\epsilon) \quad (3')$$

自由電子系としては

$$D(\epsilon) = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (4)$$

この準位密度が、体積  $L^3$  のオーダーでは、境界条件、境界の形によらないことは、Weyl-Laue の定理として知られている。これは充分大きい体

積、充分大きい量子数について漸近的に成り立つ定理で、有限の体積、有限な電子数をもつ金属粒子については、体積の次に、表面積  $S \propto L^2$  に比例する項等々を、補正としてつけ加えることができる。これは表面効果として、たとえば表面エネルギーには当然考えなければならぬものであるが、以下では、それは問題にしない。

教科書にあるように、バルクの問題はふつう、(3), (4)を基礎として取扱われる。各準位にはフェルミ分布関数

$$f(\epsilon) = (e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1)^{-1} \quad (5)$$

に従って電子が分布する。これから電子系の全エネルギー、比熱、あるいはスピン帯磁率などが容易に計算される。しかし、この計算は、金属微粒子に対しては成り立たない。その理由を述べよう。

第一に注意すべき重要な物理的理由は、一つ一つの粒子の電氣的中性条件である。半径  $a$  の金属粒子が 1 個の電子の過剰または不足を生じたとなれば、そのための静電エネルギーの増加は

$$W = e^2/2a \quad (6)$$

である。 $a$  を  $0.53 \text{ \AA}$  (水素原子半径) として  $W$  は  $13.6 \text{ eV}$  であるから、 $a = 53 \text{ \AA}$  として  $W \approx 0.13 \text{ eV}$ 、 $a = 530 \text{ \AA}$  として  $W \approx 0.013 \text{ eV}$  である。温度  $T$  の熱エネルギー  $kT$  に比べて  $W \gg kT$  ならば、このような過不足は殆ど起こり得ない。実際、常温  $300^\circ\text{K}$  でも、 $kT = 0.025 \text{ eV}$  に過ぎないから、 $100 \text{ \AA}$  程度の金属粒子は、数万、数十万の伝導電子をもつにも拘らず、その中の  $\pm 1$  の過不足もめったに起こらない。これは、金属薄膜の電氣伝導の特性に現われている事実である。薄膜といっても、島状の粒子が連なっているような条件では、低温度になると、伝導はいわゆる活性化型であることが知られている<sup>5)</sup>。この活性化エネルギーは、島状粒子に電荷の過不足を起こさせるために必要なものである。

第二に、粒子の大きさが有限であれば、(2)で与えられるようなエネルギー準位はバラバラであり、次々の準位の間のエネルギー差  $\Delta$  が有限であることは明らかである。絶対 0 度において電子によって占有される最高のエネルギー準位——フェルミ準位  $\epsilon_F$ ——のあたりで、この間隔  $\Delta$  がどのく

らしいものか、は容易に推定できる。個々の粒子についてみれば形状も、内部の格子欠陥その他もまちまちである。エネルギー準位の分布を確定的にいうことはできないから、統計的、平均的に考えなければならない。粒子の大きさが数十Å程度とすれば、そこに含まれる電子数は  $10^4$  の程度以上で、量子数は充分大きいから、(4)は平均的な準位密度として正確である。 $\zeta_0$ の附近での準位間隔の平均は、したがって

$$\delta \equiv \bar{D} = D(\zeta_0)^{-1} \quad (7)$$

である。自由電子模型では

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{\zeta_0}{N} \quad (8)$$

となる。もっと一般にはバンド理論などで、あるいはバルクの比熱の測定から求められる単位体積(あるいは単位質量)あたりの状態密度を粒子の体積(または質量)に換算すれば(7)が知れる。オーダーとして  $\delta \sim \zeta_0/N$  と見てよい。 $\zeta_0$  は数 eV の程度であるから、 $N \sim 10^4$  とすると  $\delta \sim 10^{-4}$  eV、これを温度に直すとほぼ  $1^\circ\text{K}$  の程度である。

さて、われわれは金属微粒子の集団を相手にして何か実験をする。たとえば比熱、帯磁率、あるいは NMR を観測する。理論的にそういうものを取り扱おうとするとき、おなじみのフェルミ分布(5)はその神通力を失ってしまふ。これを使うことは間違いの基になることを認識することが肝心である。フェルミ分布の導出、またその使い方をふ

り返って見ればわかるように、フェルミ分布は、電子数  $N$  を正確に与えた場合の法則ではなく、むしろ  $N$  にある統計的なゆらぎを許した場合にのみ成り立つ。 $N$  は平均的にくできる。これを導びくときの条件は単に  $N$  が大きいばかりでなく、フェルミ準位のまわりの  $kT$  の幅にある準位の数が大きいことが要求される。これを裏がえせば

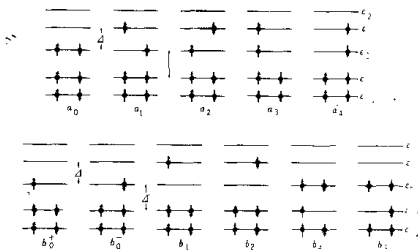
$$\delta > kT \quad (9)$$

であれば、 $N$  一定の条件とフェルミ分布のもつ  $N$  のゆらぎは決定的に矛盾することになる。充分高温で  $\delta \ll kT$  であれば、この矛盾は熱力学に影響しない。

したがって、電気的中性条件が利く程度の粒子で、かつ離散性条件(9)が成り立つ低温度では、粒子集団の熱的性質は、バルクのものとは異なってくる筈である。このことを明確に指摘したのは筆者の論文が始めてであるので、これに関連する物理的効果は、しばしば文献に久保効果と呼ばれている。

### §3. 微粒子集団の比熱と磁化率

フェルミ分布を使わないで粒子集団の電子の統計学を取扱うのは易しくはないから、ここでは単純化した問題を考えよう<sup>1,4)</sup>。第1図は、フェルミ準位  $\zeta_0$  の附近のエネルギー準位と、それらを占める電子の状態を示す。 $0^\circ\text{K}$  で占められてい



第1図

微粒子の電子状態。

$a_0$  は偶数電子系の最低エネルギー、 $b_0^+, b_0^-$  は奇数電子系の最低状態を示す。

$a_1, a_2, a_3, a_4; b_1, b_2, b_3, b_4$  はそれぞれ、偶数電子系; 奇数電子系の励起状態における電子配置を示す。

る準位の最高のものを  $\epsilon_0 (= \epsilon_0)$  とし、その上下の準位を  $\epsilon_1, \epsilon_{-1}$  と呼び、それらのエネルギー間隔を

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = d, \quad \epsilon_0 - \epsilon_{-1} = d' \quad (10)$$

としよう。全電子数  $N$  の偶数によって様子は全くちがう。

$N =$  偶数の場合、 $a_0$  は  $0^\circ\text{K}$  の占有状態  $a_1, a_2, a_3, a_4$  は、全電子系として  $a_0$  の次に高いエネルギーをもつ占有状態を示す。 $\epsilon_0$  の準位にある 2 個の電子のうち 1 個を、 $\epsilon_1$  の準位に上げればよいが、スピンの向きの如何によってこの 4 つの状態がある。温度  $T$  が充分低く、 $kT \ll \delta$  ならば、これ以上の励起状態の実現確率は無視してよいから、 $T$  における平均エネルギーは

$$E = 4d e^{-d/kT} / (1 + 4e^{-d/kT}) \sim 4d e^{-d/kT} \quad (11)$$

である。もし、弱い磁場  $H$  があれば、磁場方向のスピンの成分によるゼーマン・エネルギーの増減があり、磁化が生ずるが、 $a_0, a_1, a_2$  は合成磁気モーメントが  $0, a_3, a_4$  はそれぞれ  $2\mu_B, -2\mu_B$  ( $\mu_B =$  ボーア磁子) であるから、平均磁化は

$$M = 2\mu_B \frac{e^{-d-2\mu_B H/kT} - e^{-d+2\mu_B H/kT}}{1 + 2e^{-d/kT} + 2e^{-d/kT} \times (e^{2\mu_B H/kT} + e^{-2\mu_B H/kT})} \\ \sim 4\mu_B^2 H e^{-d/kT} / kT \quad (12)$$

となる。

$N =$  奇数の場合には、 $0^\circ\text{K}$  で最高準位  $\epsilon_0$  には 1 個の電子しかいない。そのスピンの  $+, -$  に応じて  $b_0^+, b_0^-$  の 2 つの可能性がある。全電子系としての励起には、 $b_1, b_2, b_3, b_4$  の 4 種の状態がある。温度  $T$  での平均エネルギーは、したがって

$$E = \frac{2d e^{-d/kT} + 2d' e^{-d'/kT}}{2 + 2e^{-d/kT} + 2d' e^{-d'/kT}} \\ \approx 2d e^{-d/kT} + 2d' e^{-d'/kT} \quad (13)$$

となる。弱い磁場があると、 $b_0^+, b_0^-$  の状態は  $-\mu_B H$  のゼーマン・エネルギーをもつから、磁化

$$M = \frac{\mu_B (e^{2\mu_B H/kT} - e^{-2\mu_B H/kT})}{(e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT})} \approx \mu_B^2 H / kT \quad (14)$$

が生ずる。励起状態からの寄与はこれに対してはるかに小さい。

以上の議論は、微粒子の比熱や帯磁率が、[9] のような低温で、バルクの場合と著しく異なる様相

をもつことを示している。しかもそれは、電子数の偶奇に依る。  $d$  を有限とすれば、比熱は  $\exp(-d/kT)$  のように振舞い、バルクの場合の  $\gamma T$  比熱よりもずっと小さい。また、スピン磁化率は、偶数電子の粒では同じ因子をもつに対し、奇数電子の粒ではキュリーの法則に従って  $0^\circ\text{K}$  に近づくに従って  $1/T$  で増大する。これはバルクのパウリ磁化率と非常にちがう。Fröhlich は、昔、エネルギー準位が等間隔であるとして比熱のこのような振舞いを論じたのであった。

実際に扱かう粒子の集団で、 $d$  を制御することはまず不可能であろうから、個々の粒子で異なる  $d$  を集団全体について確率な分布をもつと見て、 $\overline{11-04}$  を平均しなければならぬ。  $d$  が  $d$  と  $d+d$  の間にある確率は

$$P(d)d \quad (15)$$

とおく。次の問題は、この  $P(d)$  である。

筆者の最初の論文では、 $d$  が全くデタラメな確率変数であると仮定した。つまり

$$P(d) = \delta^{-1} e^{-d/\delta} \quad (16)$$

とした。その時、いい知恵がなかったので、まずは簡単にそう仮定したまでである。  $\overline{11}, \overline{03}$  をこの確率について平均すれば、比熱に対して

$$C = AT \quad (17)$$

という結果を得る。しかしこの係数  $A$  は、バルクの場合の  $\gamma$  に比べて小さくなる。  $\delta \ll kT$  の範囲の高温になってはじめて  $\gamma$  の値を回復する。偶数粒子の磁化率は、 $T$  によらない値をもつが、それはパウリ磁化率よりも小さい。奇数粒子の場合には主要項が  $d$  によらないので  $\overline{04}$  のキュリーの法則が低温で成り立つ。

しかし、 $\overline{04}$  の仮定は正しくない。量子力学でよく知られているように、ハミルトニアンの固有値が二つ接近すると、非対角要素として存在する擾動のために、たいていの場合、それらは弾き合い、二つのエネルギー準位が重なり合うことはまず起こらない。このことは、 $d < \delta$  の範囲で、

$$P(d) = C d^n \quad n > 0 \quad (18)$$

のように、 $P(0) = 0$  を満たす確率分布が成り立つことを暗示している。この話を、昔、ベル研究所でしたときにもこれは早速指摘されたことだったが、後になって Gor'kov と Eliashberg<sup>1)</sup> が、ラ

ランダム行列の固有値に関する Dyson らの理論<sup>2)</sup>を援用してこの点を特に指摘した。

ここで興味深いことは図式の指数  $n$  が電子状態の性格によってきまることである。数学的には、エネルギーを定めるハミルトニアンの変換性によって支配される。すなわち、

- ハミルトニアンが直交変換をその変換群としてもつ場合 (直交集団 orthogonal ensemble)、物理的には電子状態が純粋に軌道運動として定まる場合には、 $n = 1$ 。
- ハミルトニアンが斜交変換群をもつ場合 (斜交集団 symplectic ensemble)、物理的には強いスピン軌道相互作用のために電子状態が Kramers 2 重項として定まる場合には、 $n = 4$ 。
- ハミルトニアンがユニタリー変換群をもつ場合 (ユニタリー集団 unitary ensemble)、物理的には磁場が強く、時間反転の対称性が失われた電子状態の場合には、 $n = 2$ 。

という規則が成り立つ。

この定理の厳密な証明はここではできないが、簡単な考えでこれを納得することは容易である<sup>3)</sup>。

a) の場合、ハミルトニアンの行列要素は実数である。その 2 つの固有値が偶然に接近するのは、ハミルトニアン行列のその部分が

$$\begin{pmatrix} x & y \\ y & -x \end{pmatrix} \quad (19)$$

という形をもつときである。この部分行列の固有

値は

$$\epsilon = \pm \sqrt{x^2 + y^2}$$

であるから、 $x, y$  がランダムな実数ならばその間隔  $2\epsilon$  の分布は、 $x, y$  の小さい範囲で

$$dx dy \propto \epsilon d\epsilon \quad (20)$$

となる。

c) の場合には、ハミルトニアン行列はエルミートであるから、図のかわりに

$$\begin{pmatrix} x & y \\ y^* & -x \end{pmatrix}$$

$$\epsilon = \pm \sqrt{x^2 + y^* y} = \epsilon', \quad y = y' + iy''$$

したがって

$$dx dy' dy'' \propto \epsilon^2 d\epsilon \quad (21)$$

b) の場合、2 組の Kramers 2 重項の近接は、 $x$  を実数、 $y, z$  をそれぞれ複素数として

$$\begin{pmatrix} x & 0 & y & iz \\ 0 & x & iz^* & y^* \\ y^* & -iz & -x & 0 \\ -iz^* & y & 0 & -x \end{pmatrix}$$

として表わされるから、

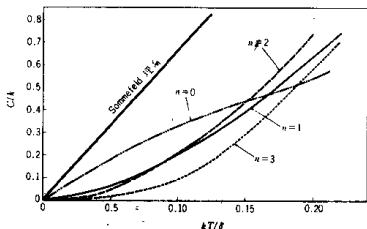
$$\epsilon = \pm (x^2 + y^2 + y'^2 + z^2 + z'^2)^{1/2}$$

この 5 自由度のために

$$dx dy' dz' dz'' \propto \epsilon^4 d\epsilon \quad (22)$$

図 20, 22 に現われる指数  $n = 1, 2, 4$  がそれぞれ a), c), b) の場合に当たる。図または図 3 の分布で平均すると、 $kT \ll \delta$  の低温度での比熱は

$$C = AT^{n+1} \quad (23)$$



第 2 図

低温度における微粒子の比熱。 $n = 0$  は (16) の仮定、 $n = 1, 2, 4$  はそれぞれ直交集団ユニタリー集団、斜交集団に対応する。

比熱は電子数の偶奇によってちがうが、図は偶奇同数としての平均である。電子数一定の条件のために Sommerfeld 理論の比熱よりも小さくなることを示す。

のように振舞うことになる。 $n \neq 0$  であるから、比熱は  $T$  の高い巾になり、 $\gamma T$  比熱よりもずっと低くおさえられる筈である。これは面白い予想であるが、実験的な証明はまだ成功したものがない。

磁化率の異常には、この  $n$  の問題はあまり重要ではない。偶数粒子のスピンの磁化率は  $T^3$  に比例し、パウリ磁化率よりもずっと小さくなる筈であるが、奇数粒子には影響しない。益田、小林両氏の詳論に見るように、NMR の実験は  $0^{\circ}$  で予言された異常を証明しているように思われる。

以上に述べた理論的考察の詳細は、筆者の原論文、およびその後に見われた Denton, Mühlischlegel, Scalapino<sup>4)</sup> の論文を見ていただきたい。後者には、準位を等間隔に仮定したとき、フェルミ分布を用いた結果と、電子数一定の条件を厳格に守った理論の結果の相違について詳しい検討、また、上記の a), b), c) のそれぞれの場合についての計算がある。第 2 図は偶数の粒子について平均した比熱の理論曲線を、また第 3 図は、スピンの磁化率の理論曲線のスケッチである。

#### § 4. 電子への擾動と準位の離散性

§ 2 では、簡単な自由電子模型から話を始めた。実際の金属電子は自由ではない。結晶の周期ポテンシャルの影響は、バンド的なものに化かすだけであるから、それはよいとして、格子振動、格子欠陥、表面、そのほか、電子の自由な振舞いを邪魔するものはたくさんある。微粒子では、そういう邪魔はなおさら多いであろう。

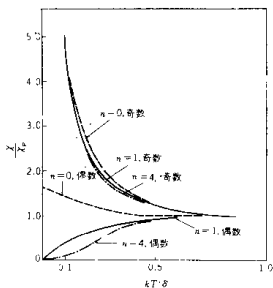
しかしここで重要なことは、微粒子であるため、電子のエネルギー準位の間隔が有限であるとすれば、そういう邪魔物の効果はむしろ抑制される筈だ、という注意である。

たとえば表面の凸凹は、バルクの場合ならば、表面に入射する電子の散乱をひき起こす。しかし、微粒子の中の電子に対しては、その量子状態をきめる境界条件として働らく。電子のエネルギー準位の分布はこれによって支配されるが、電子の散乱、準位間の遷移を起こすものではない、不純物原子、格子欠陥、転位なども、同様に、量子状態

そのものをきめる役目をするようになって、散乱体ではなくなる。電子間の反発力も、電子相互の衝突ではなく、一つの粒子内にある電子系全体の量子状態をきめる要素として働らく。

このことには、二つの考えが基礎になっている。一つは、1 個の粒子にある電子系は、一つの巨大分子を構成するものだと、という見方である。分子の電子的エネルギー準位の構造を考えると同時に、それ全体の離散的な量子状態を問題にしている。それは表面も、欠陥も、電子間相互作用をもふくめてきまってくるものである。第二の考えはいわゆる準粒子的な見方である。電子間の相互作用を無視して理想化した自由電子系では、一つ一つの電子に対する量子状態を基礎として、全系の量子状態が組立てられる。その最低状態はフェルミ準位まで一電子的量子状態が占められたものであるが、その上の低い励起状態は、フェルミ準位の下にいる電子のいくつかを、上の方の準位に叩き上げたものとして構成される。準粒子的な考えは、この自由電子の極限から出発して、電子間の相互作用が徐々に増し、実際の構造にまで達する時だとき、これらの励起状態の構造が本質的に変わらない、ということである。すなわち、実際の電子系で、励起状態を描き出すためには、ある一電子状態のスキームを考え、これを自由電子系のものではない準粒子的な量子状態と見ることができ、第 1 図に描いた電子準位も、元来そのつもりであって、真正直に自由電子模型に頼っているのではなかった。考えの筋道としては、バルクの金属で想定される準粒子的な意味での一電子状態が、微粒子の有限性のために、離散的構造をとる、としたのであった。

ここで興味ある問題は、準粒子的像じたいが、微粒子ということでは何か影響されはしないか、ということである。よく、着物をきた電子、というが、その着物の着方がちがいがいいはしないか、すでに上に述べたように、ふつうに散乱や衝突を起こす機構と考えられているものが、そのようには作用しないのであるから、このような予想も当然である。もしこの予想が理論化され、実験も可能であれば、これはまた、準粒子的な概念そのものをもっとはっきりつかむ手掛りにもなるであろうというの



第3図

微粒子のスピン磁化率とパリティ磁化率の比。  
 $n=0$  は 16) の仮定,  $n=1, n=4$  はそれぞれ直交集団, 斜交集団に対応する。いずれの場合にも, 電子数が奇数ならば, 低温度でキュリー則が成り立つ。電子数が偶数で  $n \neq 0$  もならば磁化率は 0 に近づく。

である。しかし、現在のところ、それはほとんど空想の域を出ない。

自由電子から連続する準粒子像を破る例は、超伝導である。上に強調した電気的中性条件（電子数一定）や、離散準位の<sup>11)</sup>。  $kT$  の比の問題が、超伝導にどう影響するかはよくわかってはいない。しかし、いわゆるゼロディメンションの超伝導体、すなわち、微粒子であるための熱力学的なゆらぎの増大の効果は理論的によく知られている<sup>12)</sup>。

微粒子の電気抵抗は、プラズマ振動の減衰として作用する ナイヴな描像として、平均自由行路が、粒子のサイズで制限されるとして、自由電子模型をあてはめることがよく行なわれているが、プラズマ共鳴の幅として実測されるものをよく説明する。上に述べたように、表面は電子の散乱を起すものではない、とする見地からは、これはふしぎといえふしぎにも思われる。しかし、その立場からは、プラズマ振動による内部電場が、電子の離散的な準位の間の飛躍を起こさせ、それによって振動のエネルギーが散逸するものと見る見方ができる。実際、そのような見方が、ナイヴな見方につながることも示されている<sup>10)</sup>。同様な問題は電子スピン共鳴の緩和機構にもある<sup>12)</sup>。

Gor'kov, El'shberg は、微粒子の分極率が異常

に大きくなること、また、電極波の吸収が離散準位を反映した構造をもつことを予言した。この第一は反電場のために抑えられるはずである<sup>11)</sup>。実験的にも、否定的な結果である。第二については最近、その証左とみられる実験がなされた<sup>13)</sup>。また第一についても細い針状のもの、あるいは近頃よく研究されている有機半導体的なもの、ある長さの一次元分子の集合とみられるもので、反電場が無視されるとすればこのような効果があってもよさそうである。たとえば、 $K_4Pt(CN)_6Br_{30} \cdot 3H_2O$  などというものについて最近、そのような議論がある<sup>13)</sup>。微細な析出粒子を含む系はもちろん、元来の微粒子論議の対象であるが、構造的に微粒子系とみなされるものも考えてみればもっとあるかもしれない。そういうものへ探究を進めることも将来の方向であろうと思われる。

筆を執る前に書きたいと思ったことはもっとあったが、はじめの方を少しいねいに書きすぎたので、予定の紙数はすでに尽きた。次の益田、小林両氏の解説が、実験を主としながらも最近の理論的研究にも触れておられるのを幸い、ここで筆を措くことにする。

## 〔文 献〕

- 1) R. Kubo: Phys. Letters **1** (1962) 49; J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 975.
- 2) H. Fröhlich: Physica **6** (1937) 406.
- 3) D. A. Greenwood, R. Brout and J. A. Krumhansl: Bull. Am Phys. Soc. **5** (1960) 297.
- 4) L. P. Gor'kov and G. M. Eliashberg: JETP (USSR) **48** (1965) 1407; Soviet Physics JETP **21** (1965) 940.
- 5) たとえば,  
C. A. Neugebauer, and M. B. Webb: J. Appl. Phys. **33** (1962) 74.
- 6) 解説として,  
久保, 川畑: 日本物理学会誌, **23** (1968) 718.  
R. Kubo: Polarization, Matière et Rayonnement, volume jubilaire en l'honneur d'Alfred Kastler (Presses Universitaires de France, Paris, 1969)  
をあげておく.
- 7) F. J. Dyson: J. Math. Phys. **3** (1962) 140, 157, 166.
- 8) R. Denson, B. Mühlischlegel and D. J. Scalapino: Phys. Rev. B **7** (1973) 3589.
- 9) B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino and R. Denson: Phys. Rev. B **6** (1972) 1767, ここにそれ以前の文献の引用がある.
- 10) A. Kawabata and R. Kubo: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1765.
- 11) A. Kawabata: J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 902.
- 12) S. Strässler, M.J. Rice: Phys. Rev. B **6** (1972) 2575.
- 13) D. B. Tanner and A. J. Sievers: Phys. Rev. B **11** (1975) 1330.
- 14) D. Kuse and H. R. Zeller: Phys. Rev. Lett **27** (1971) 1060,  
J. Bernasconi, P. Bruesch, D. Kuse, H. R. Zeller and Brown Boveri: Res. Rep. KLR-73-05, 1973,  
N. Grewe and B. Mühlischlegel: prep. to be published.  
以上の他, 益田, 小林両氏の解説(本号)にある文献を参照されたい.



## 2. 超微粒子の電子状態——2.2 実験的研究

東京大学理学部 小林 俊一 名古屋大学理学部 益田 義賀

Electronic States in Metallic Fine Particles

by Shun-ichi Kobayashi and Yoshika Masuda

Experimental studies on the electronic states in metallic fine particles using nuclear magnetic resonance techniques are reviewed.

### § 1. はじめに

20世紀に入ってから、教会のステインドグラスの着色の機序の研究という極めて繊細で芸術的な出発をした金属微粒子は、その後、着想の貧困さのせいか、実験の難しさのためか、あるいは研究者が他のもっと面白い仕事に忙しかつたのか、長い間ほとんど忘れ去られていた。ところが、1957年のBCS理論<sup>1)</sup>の出現に超伝導体のNMRが重要な役割を果たしたことに刺激されて、NMRによるサイズ効果などの研究が盛んになり、表皮層の厚さや磁場の侵入の深さよりも小さな試料が求められた。特に、BCS理論の破局かと囁かれる位になかなか消滅しないナイト・シフトの実験にはいろいろな微粒子や薄膜が使われ、「微粒子だから消滅しないのだ」という皮肉な結論が出たりした<sup>2)</sup>。この時期の核磁気緩和やナイト・シフトのサイズ効果の実験の中には、1970年頃になって初めて話題になりだした秩序パラメータのゆらぎの効果を反映させていたものもある<sup>3)</sup>。(なぜ、このとき、ゆらぎの現象に思い及ばなかったのか?)

金属微粒子の電子エネルギー準位の不連続性から幾つかの異常が生じることを予言した久保の理論(1962年)<sup>4)</sup>が出たとき、アメリカではKnightたちが、まだ超伝導の残留シフトを島状蒸着の試料を使って調べており、日本では名古屋大学の人たちが主に結晶学的興味からガス中蒸発による試料作りを精力的に行っていた。久保の理論は、試料さえあればすぐにもほとんど既存の手段を用いて検証できるかの如くに見えたため、多くの実験家が飛びついた。しかし、実験はうまくいかなかった。幾つかの異常を認めたグループもあったが、決定的に久保効果に

もとづく異常と考えるわけにはいかなかった。今になって考えると、やはりこの時期の試料はいろいろな問題点を含んでいたと思われる。試料の問題は微粒子の研究には常についてまわる。

しばらくして久保の誤りを指摘する論文が現れた<sup>5)</sup>。不連続準位の分布は、久保のいうようなランダムなものではないという指摘は、金属微粒子の問題を一挙に重い原子核を扱うランダム・マトリクス理論と連結した<sup>6)</sup>。話は少し大きくなった。

最初のつまづきで日本の実験家たちが少々日和っている間に、フランスからこれぞ久保効果と自賛するNMRの実験が飛び出した(Taupin(1967年))<sup>7)</sup>。少し遅れたが1970年にKnightグループのHinesがCuについて<sup>8)</sup>、同年、名古屋大の藤田<sup>9)</sup>がAlについてNMRを報告し、東大グループも研究をスタートして、国内でも二度目の機運が盛り上がった。名古屋と東京のグループとの間の実験結果の矛盾、それに伴う論争、新しいグループの参加などを内包して、1972年から科研費の総合班が組織され、2年間活発な交流が行われた。この時期には名古屋のNMR、ESR、電気伝導、超伝導、東京のNMR、帯磁率、北海道のNMR、大阪の強磁性NMR、超伝導、外国ではKnightのグループのNMRなどが微粒子の電子状態の実験的研究として発表された。一方、理論的研究も実験と歩調を合わせてかなりの進展をみせた。不連続準位の超伝導、準位の分布をより精密に取り入れた久保効果の計算、超伝導のゆらぎ、その精密化、スピン軌道相互作用の理論などが続出し、実験の進行とからんでexcitingな局面の出現もあった。

1976年にフランスのリヨンで初めて「International Meeting on the Small Particles and Inor-