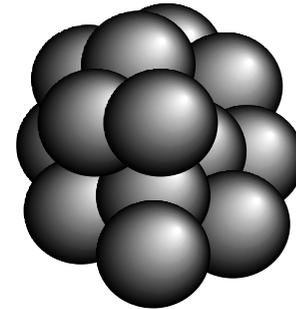
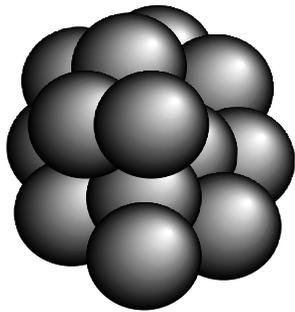


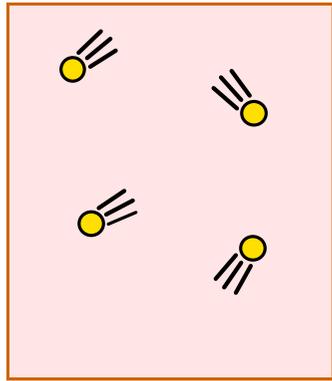
クラスターの科学



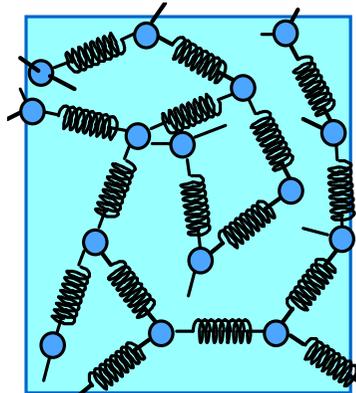
横浜市立大学 国際総合科学部
基盤科学コース 野々瀬真司

クラスターとは・・・

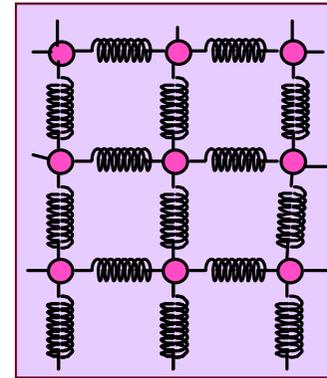
物質の3態



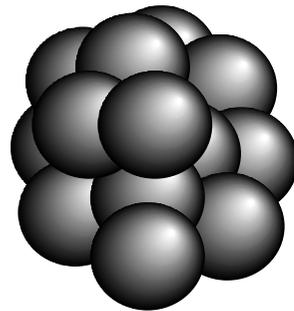
気体



液体



固体



数個から数10個の原子・分子の
"集合体"(クラスター)とは
"第4"の状態

クラスターの生成方法

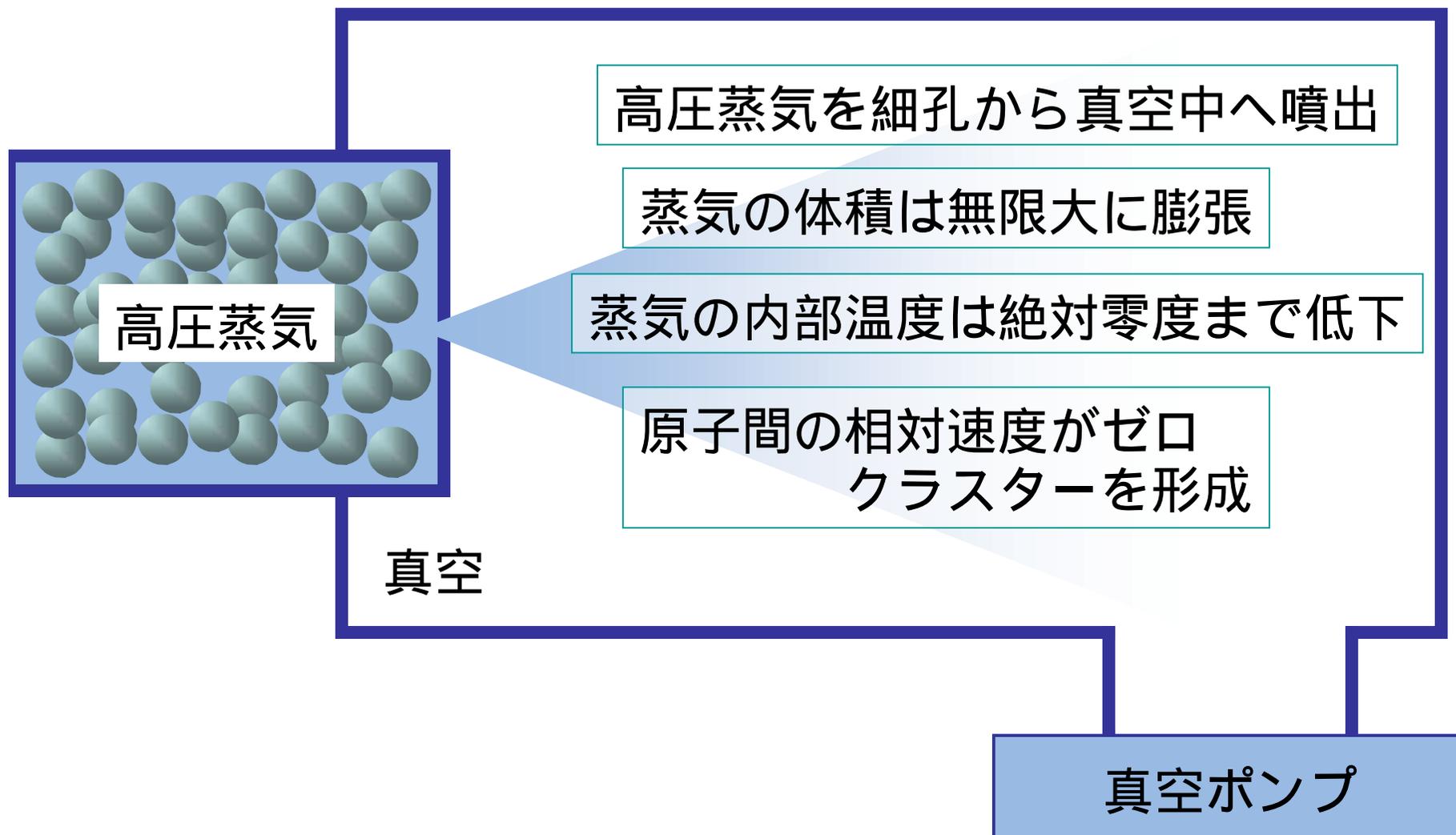
クラスターは大気中では不安定
真空中で生成させる

クラスターは物質の三態のいずれにも属さない非平衡な状態

大気中では、

1. 分解して孤立原子になる。
2. 互いに凝集して液滴になる。
3. 特に金属クラスターの場合は、
酸素分子、水分子によって瞬時に酸化されてしまう。

クラスターを生成させるには 断熱膨張を用いる

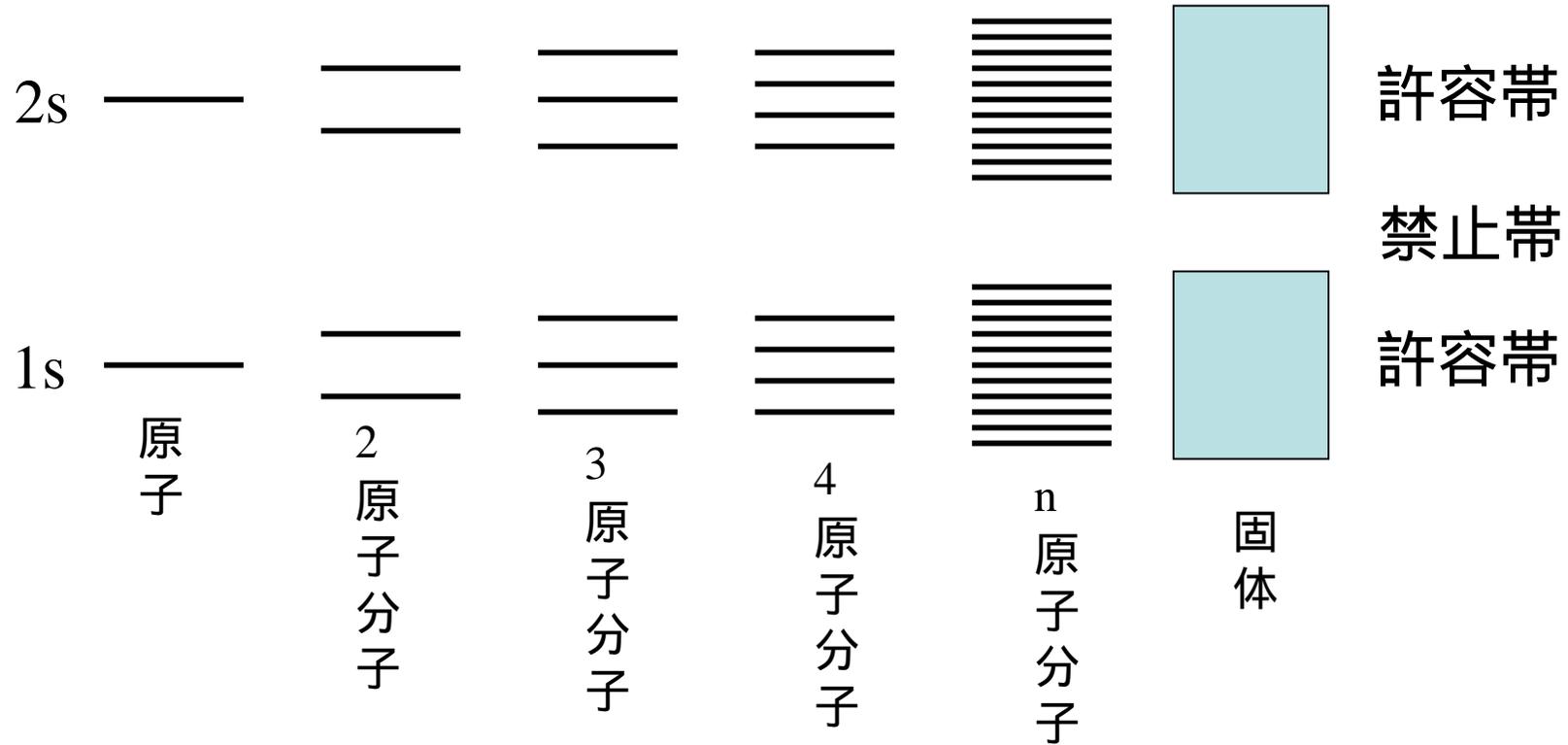


金属結合

金属結合 価電子が固体全体を自由に動きまわり、
原子間の結合は固体全体に広がっている。

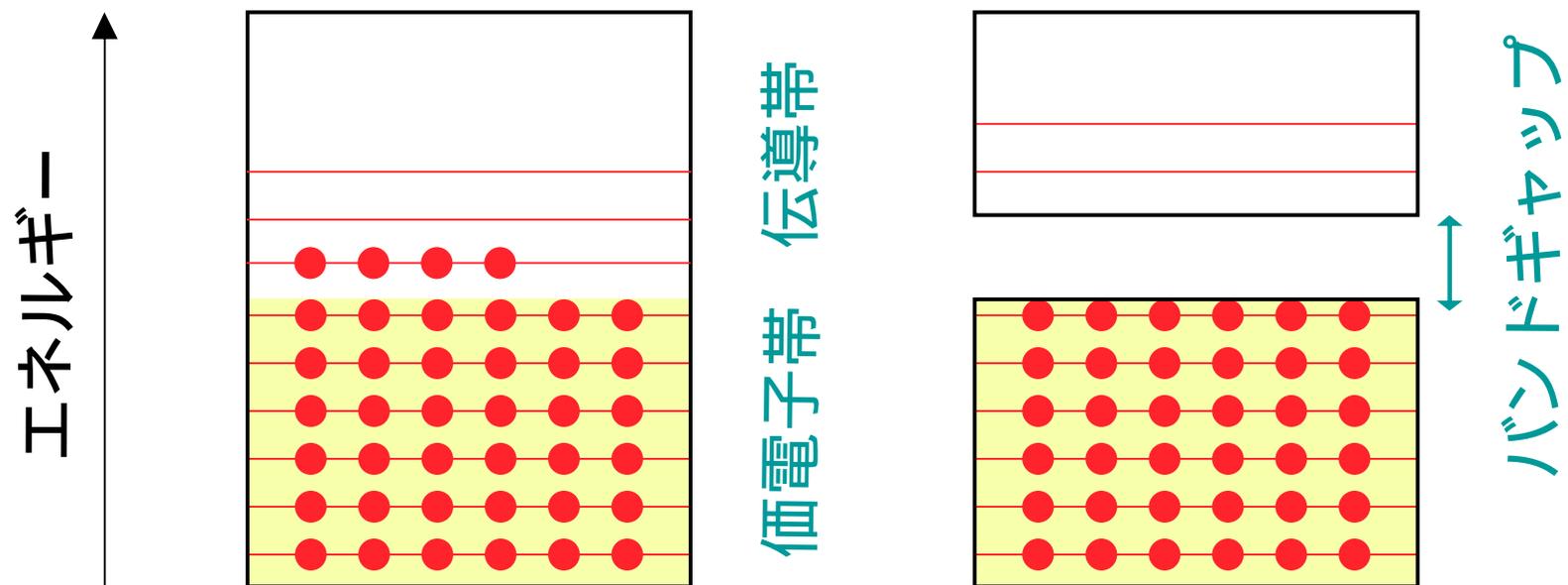
エネルギーバンド 分子を構成する原子の数が増大するに従い、
エネルギー準位の数が増大し、それらの間隔が狭く
なり、連続的に分布していると見なせるようになる。

エネルギーバンドの形成



許容帯	エネルギー準位が存在し、電子が占有できる領域
禁止帯	エネルギー準位が存在しない領域

金属・絶縁体のエネルギーバンド



金属

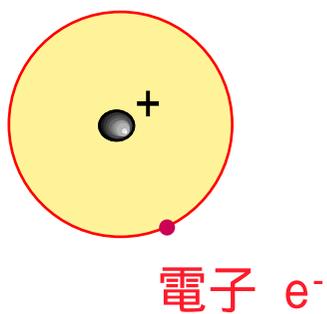
絶縁体

自由に電子が動ける

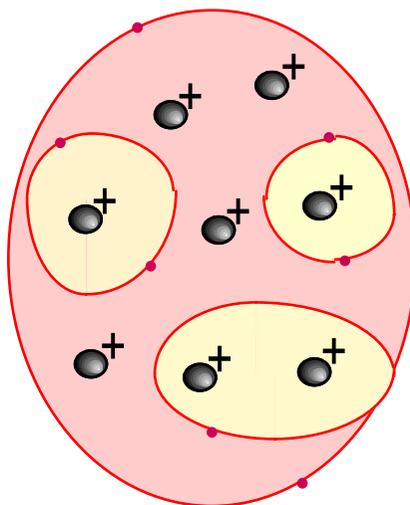
電子は動けない

金属原子、クラスター、固体中の電子の挙動

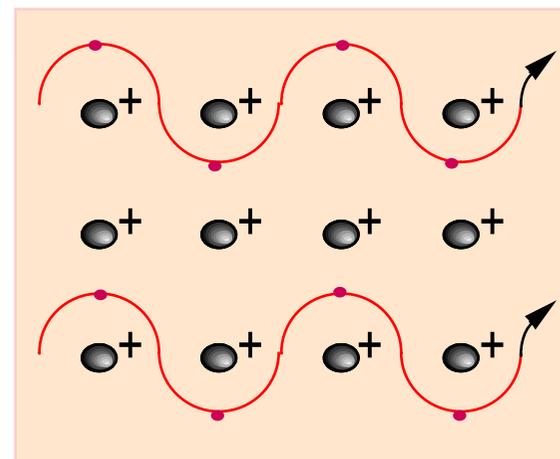
孤立原子



クラスター

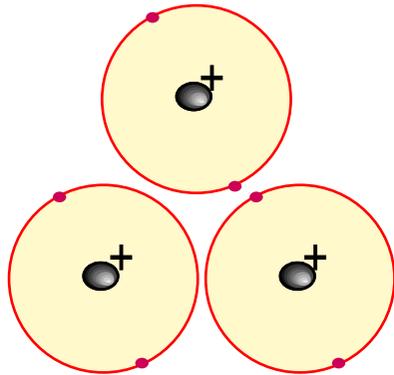


固体

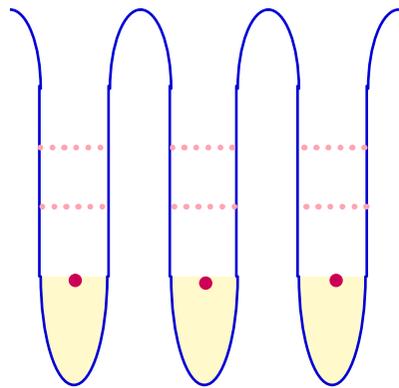


金属クラスター中の電子の結合エネルギー

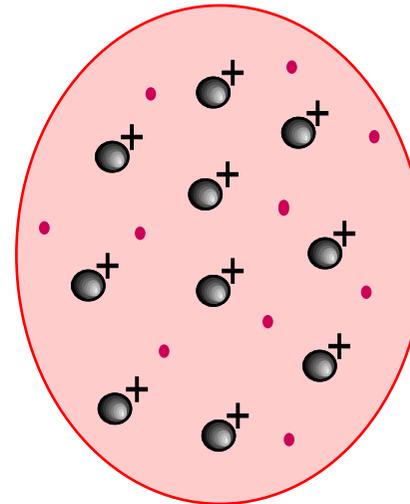
小さいクラスター



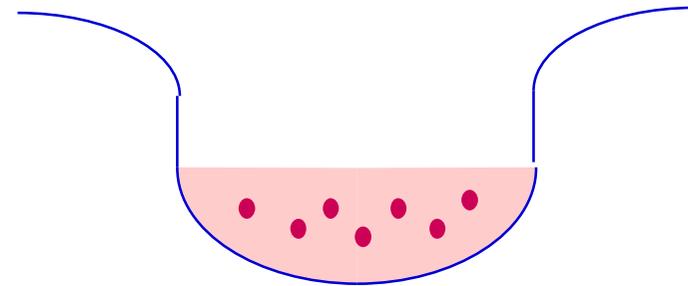
電子は個々の原子に局在



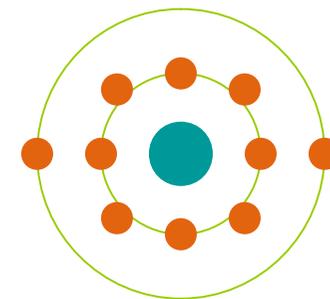
大きいクラスター



電子はクラスター全体に広がっている



水銀クラスターの電子構造



水銀原子 - 最外殻軌道 $(6s)^2(6p)^0$ - 準閉殻構造

水銀の液体・固体 - 価電子帯 (s帯) と伝導帯 (p帯) とは完全に混成

水銀2量体, Hg_2 の原子間の結合エネルギーは7kJ/mol

ファンデルワールス結合

水銀液体の蒸発エンタルピーは58.1kJ/mol

金属結合

水銀原子が何個集合すると電子構造が非金属から金属へと転移するのか？

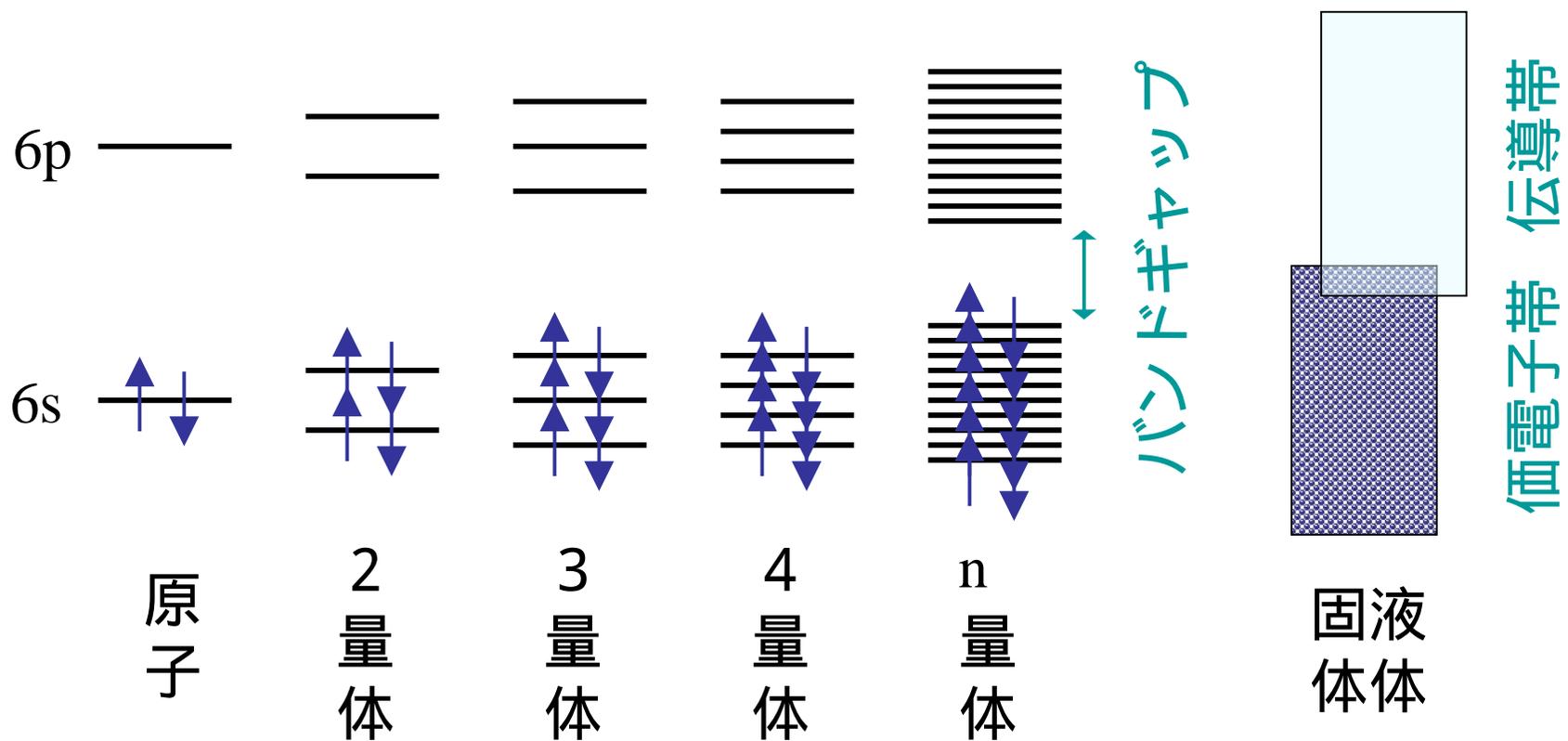
実験

水銀クラスターのイオン化エネルギー

水銀クラスター負イオンの光電子分光

価電子帯と伝導帯との間のバンドギャップの測定

水銀クラスターのエネルギーバンド

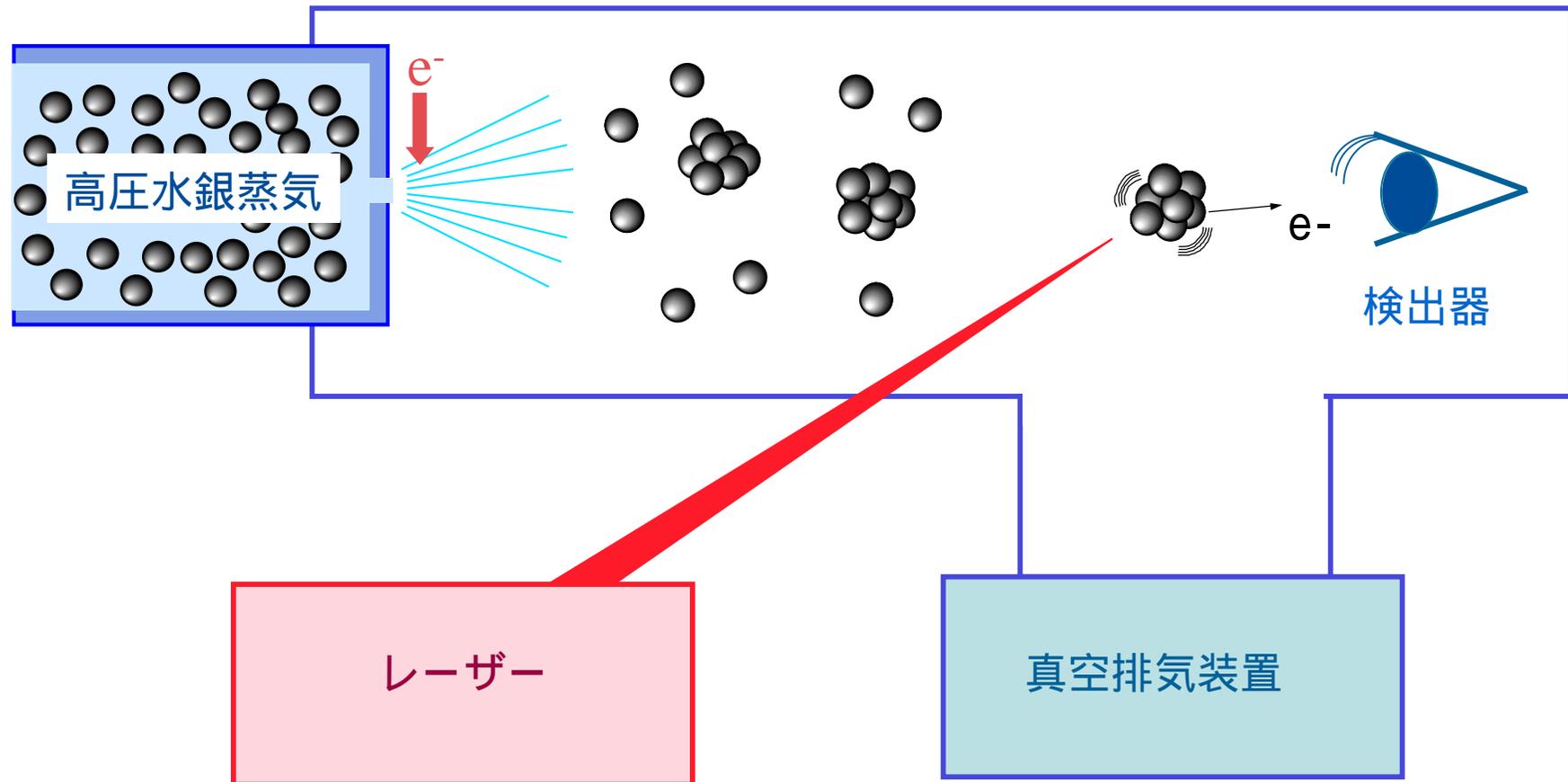


実験方法

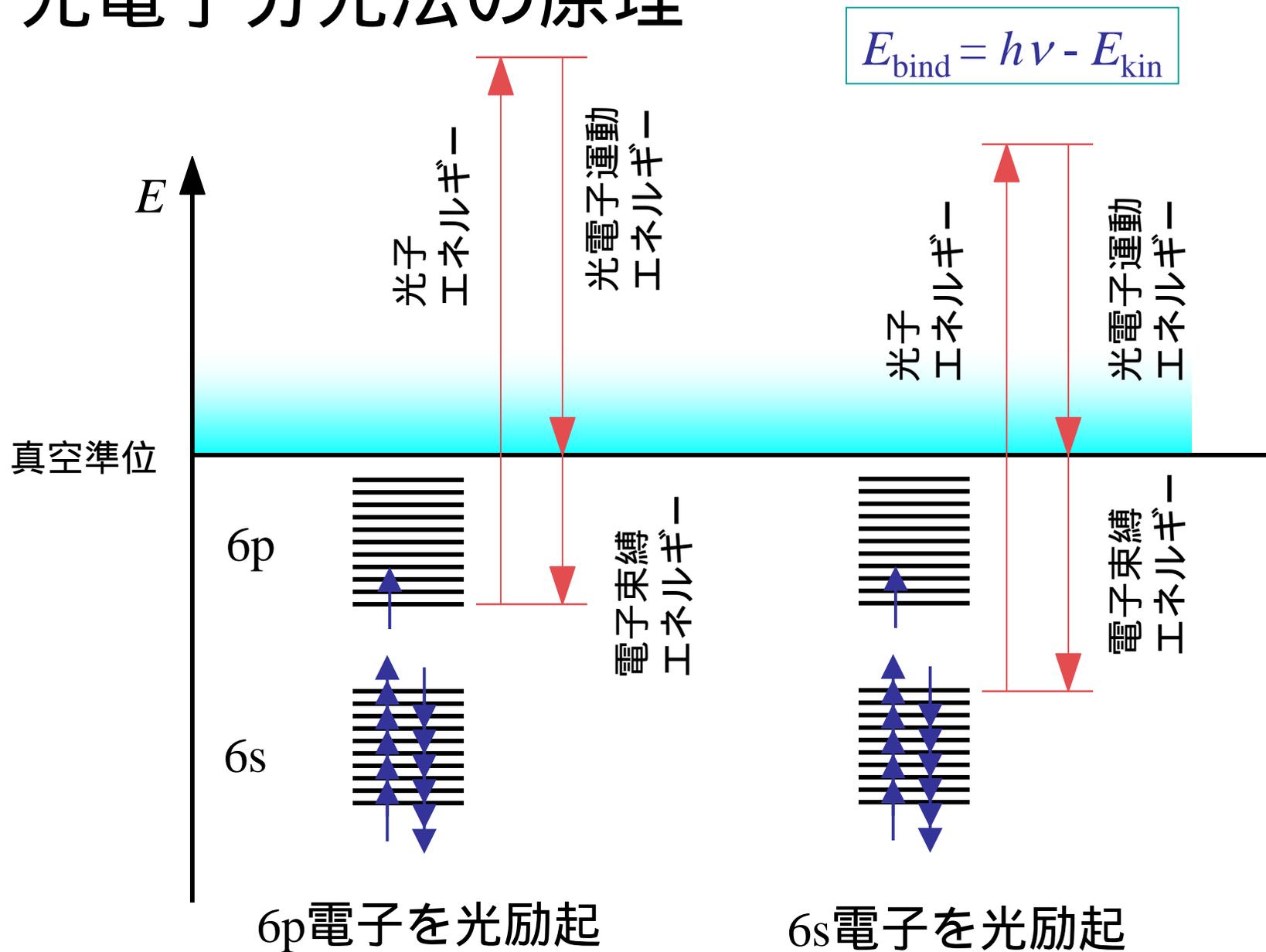
1. 真空中へ噴出させて
クラスター負イオンを生成

2. 特定のサイズを
質量選別

3. レーザー光励起によって
飛び出した電子の
運動エネルギーを測定



光電子分光法の原理



水銀クラスター負イオンの 光電子分光

FIG. 2. Photoelectron spectra of Hg^-_n in the size range of $n = 3-250$ taken with 7.9 eV laser excitation. The spectra are scaled and truncated to show a constant intensity of the single peak of the detached $6p$ electron. The fine structure of the $6p$ peaks is due to statistical scatter of photoelectron counts.

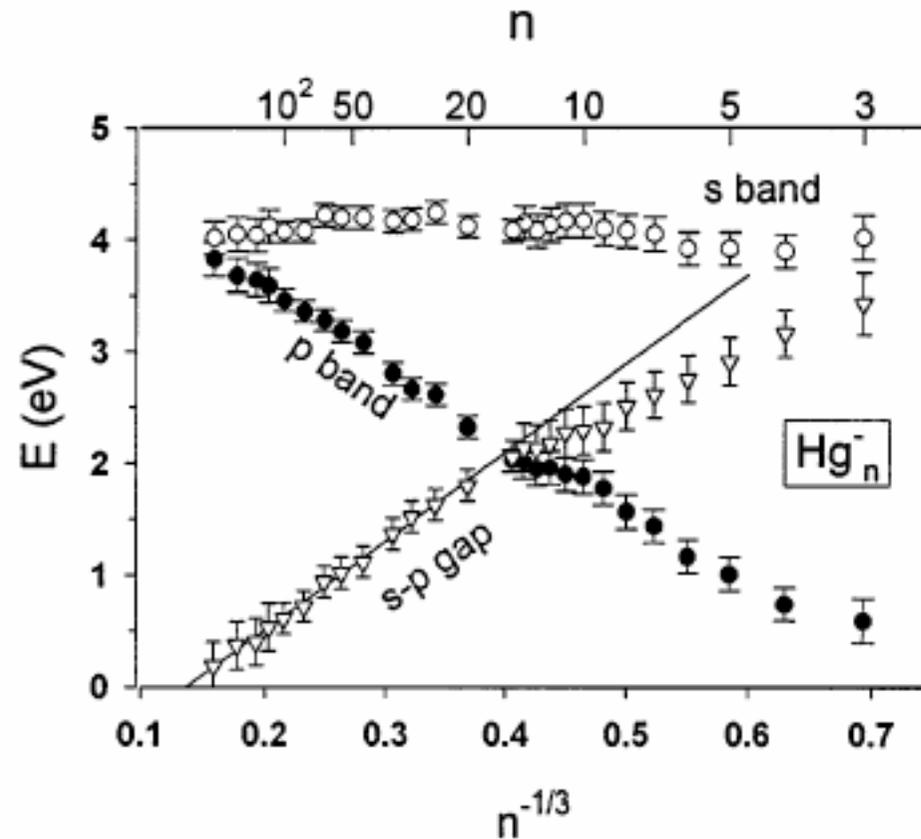
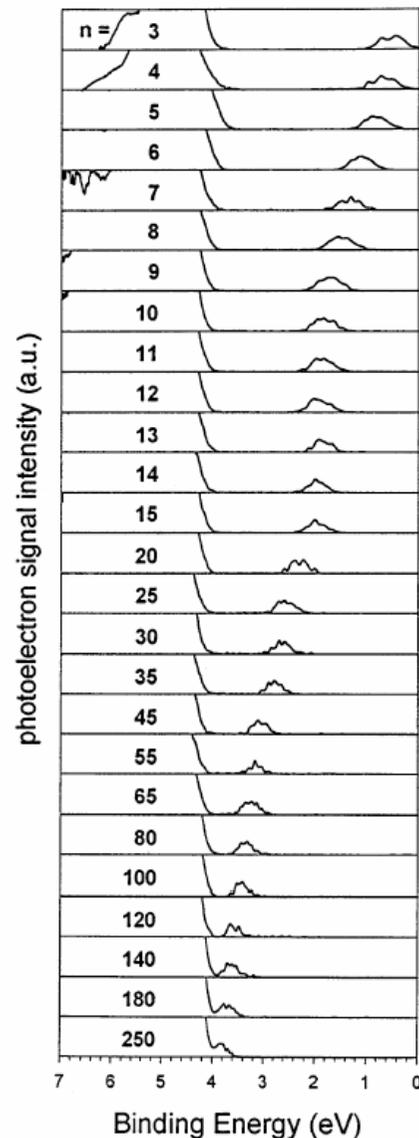
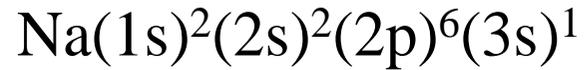
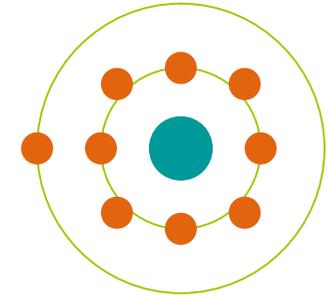


FIG. 3. The size dependence of the BEs of the $6s$ HOMO (open circles) and the $6p$ (full circles) electrons in the PES of Hg^-_n . The s - p band gap is the difference between these values (open triangles). The linear fitting of the band gap, in the size range $n = 50-250$, extrapolates to zero at $n = 400 \pm 30$.

アルカリ金属原子の電子構造



最外殻電子がs軌道に1個



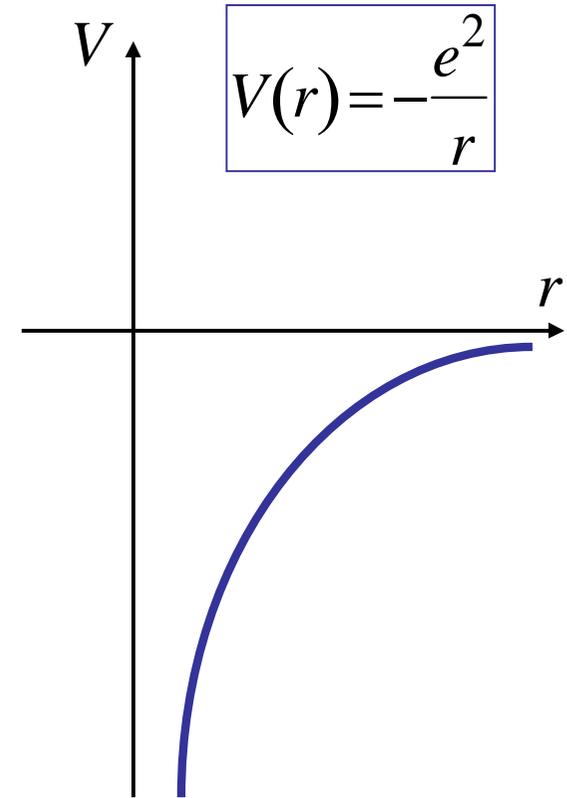
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + V(r) \right] \Psi = E\Psi$$

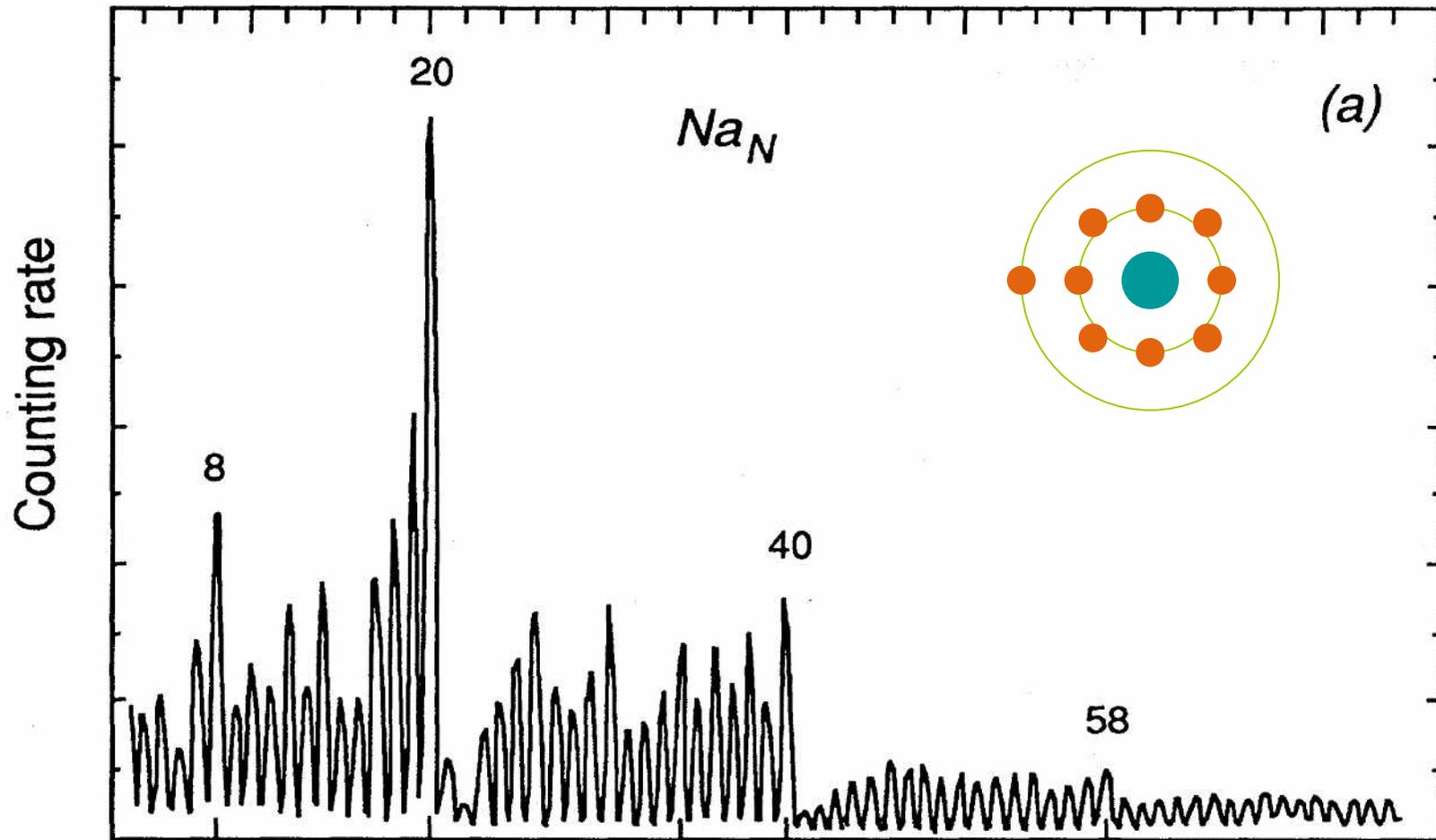
$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{4\pi^2 \hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

$$\hat{l}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$



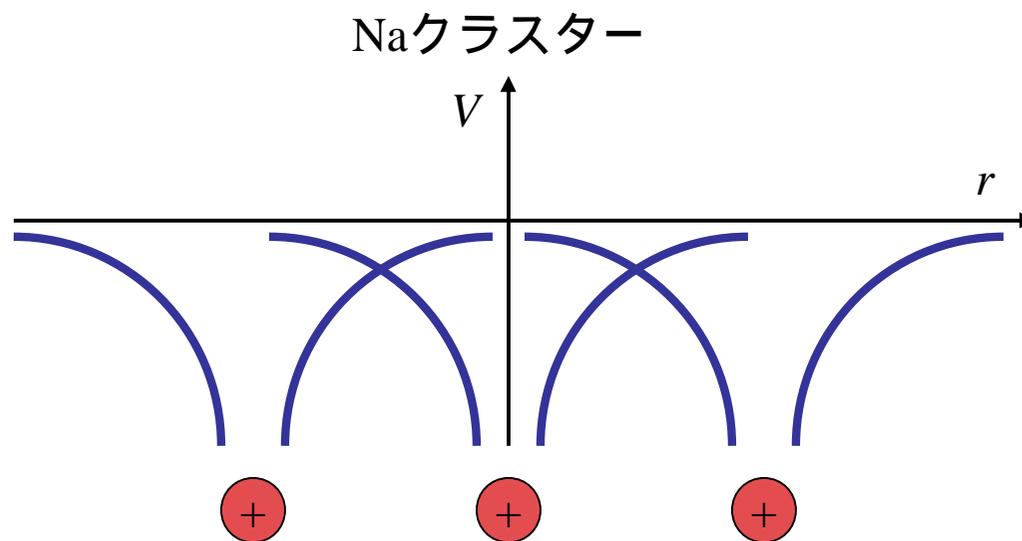
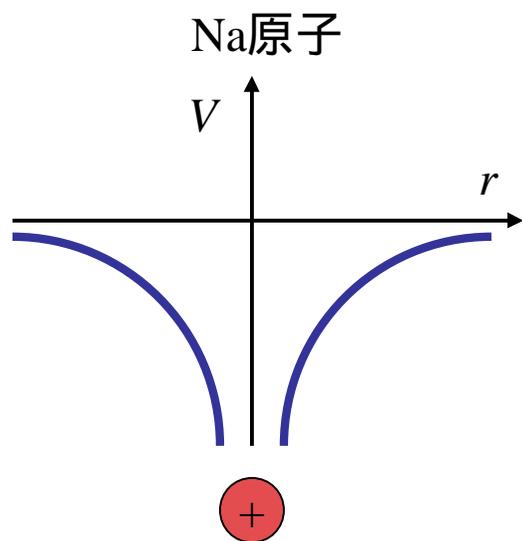
アルカリ金属クラスタの質量スペクトル



ナトリウムクラスター Na_n の質量スペクトルでは、 $n=8, 20, 40, 58$ の強度が大きい。

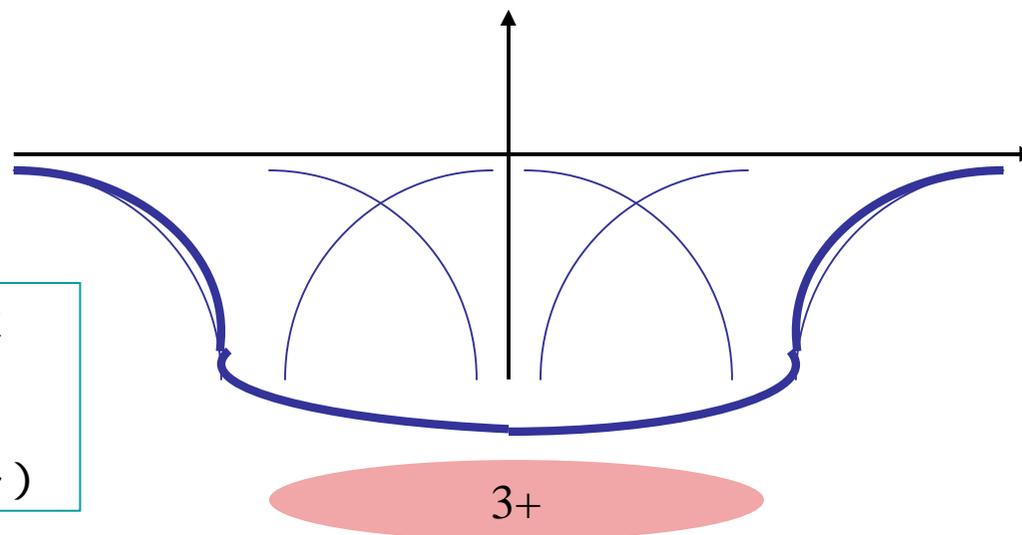
$n=8, 20, 40, 58$ では結合エネルギーが大きく、安定。

価電子とイオンとの間のクーロンポテンシャル

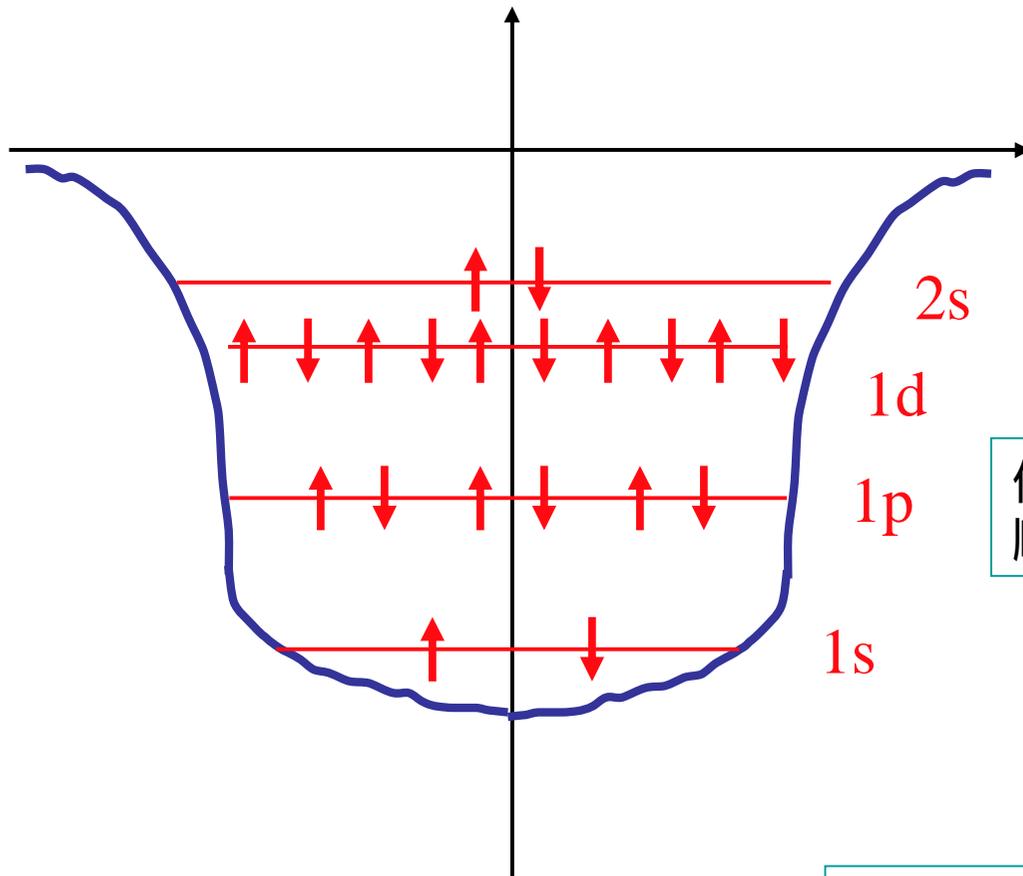


クラスター中の価電子は
クラスター全体に広がり
自由電子のように振る舞う。

クラスター中のクーロンポテンシャルは
他の価電子による遮蔽効果によって
個々のイオン芯を一様に平均した
平均正電荷となる。(ジェリウムモデル)



Naクラスター中の ジェリウムポテンシャル



ポテンシャル中の量子準位は
エネルギーの低い順に
1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g....

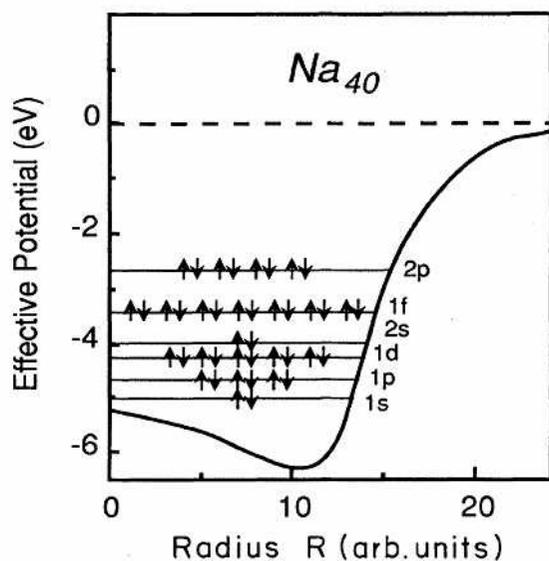
原子軌道の準位に類似しているが、
 $V(r) \propto -1/r$ ではないので
方位量子数の制限がない。

価電子はエネルギーの低い準位から
順番に充填する。

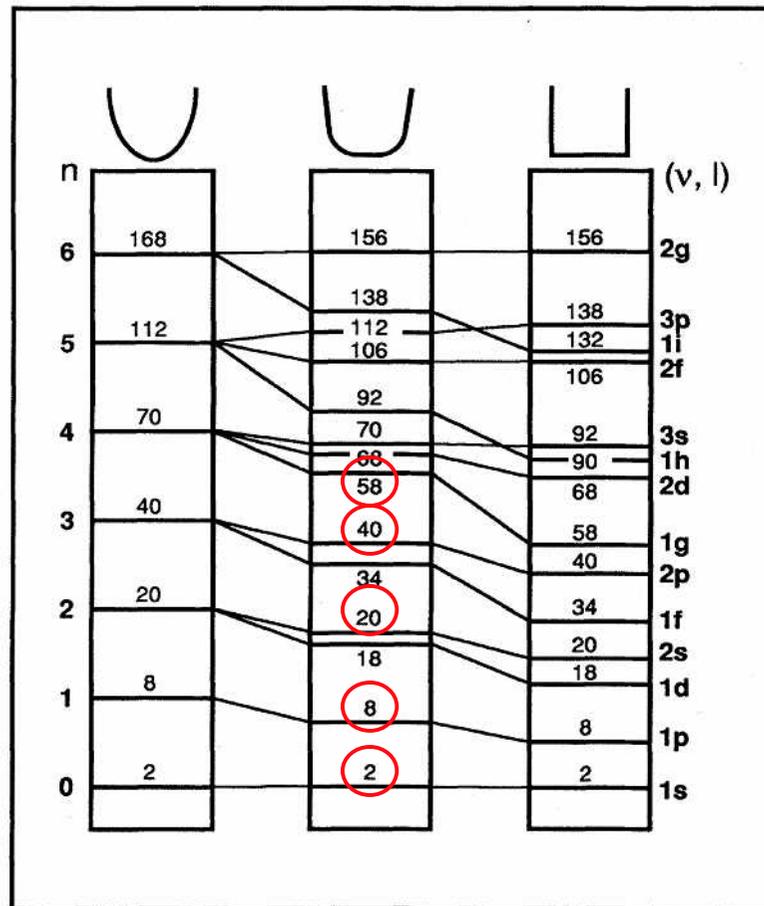
全価電子数が2, 8, 20, 40...
となったときに
電子配置が閉殻となる。

アルカリ金属クラスターでは
構成原子数 n は価電子数と同じ。

アルカリ金属クラスターの 電子殻モデル



Na_{40} 内の
価電子配置。



3次元球対称のエネルギー準位図。
左から調和振動子、中間、四角井戸の
ポテンシャルの場合。

原子のイオン化エネルギー

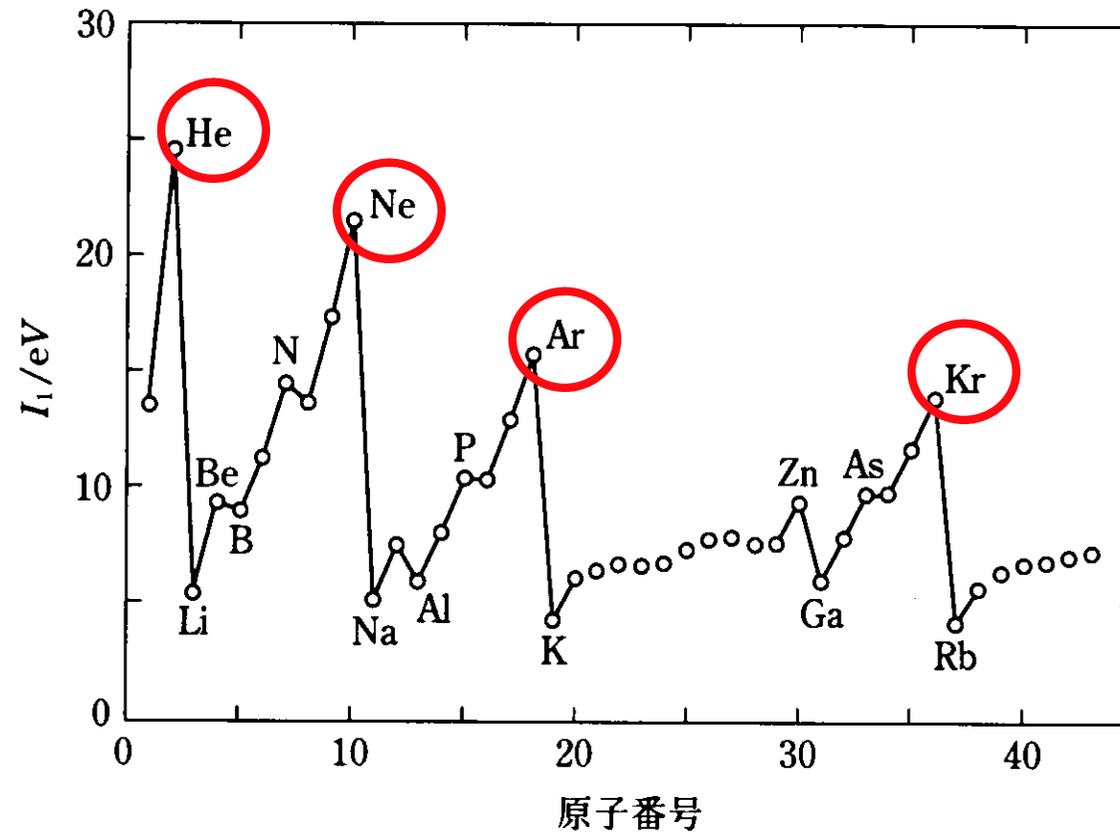


図3.1 原子の第1イオン化エネルギーにみられる周期的変化

Ionization potentials of alkali clusters

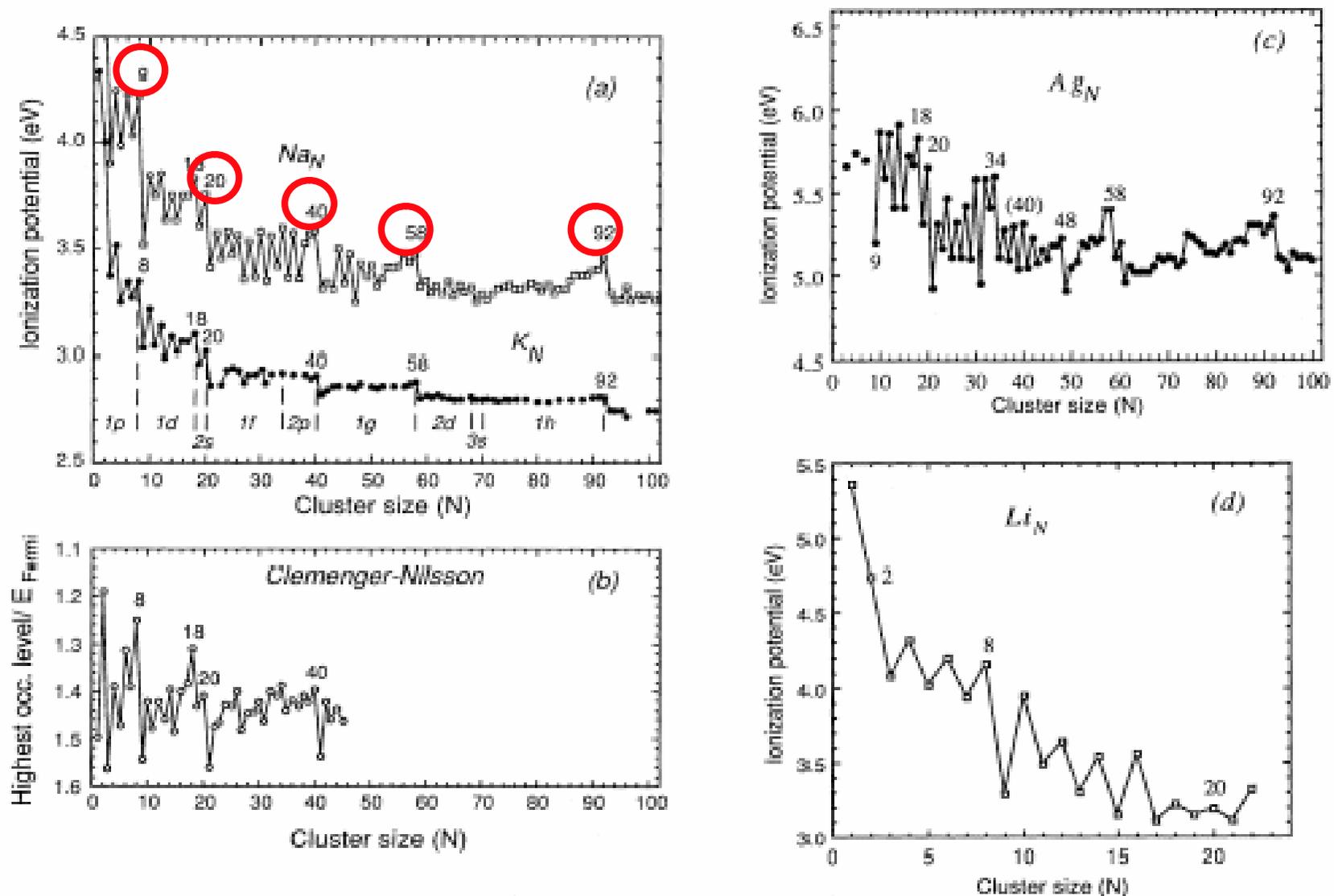
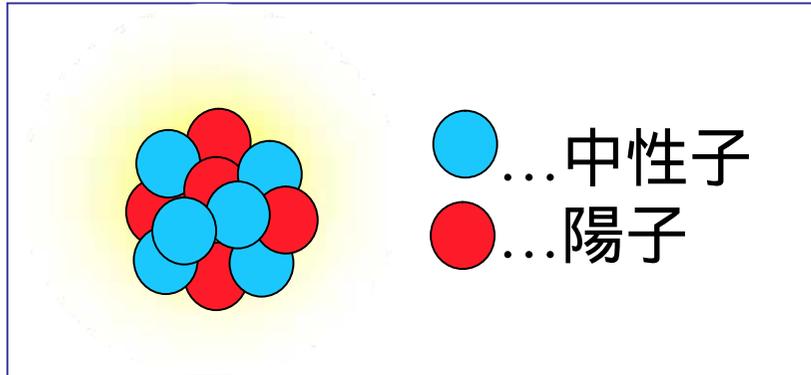


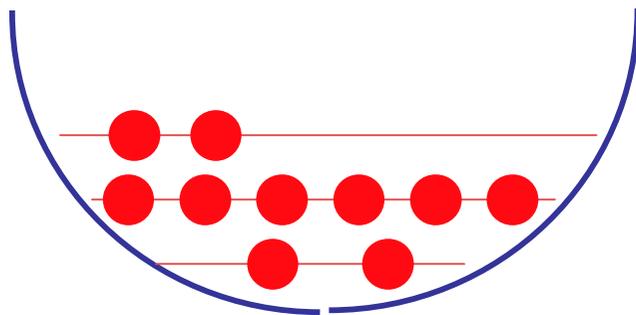
FIG. 26. Ionization potentials of alkali clusters. (a) Ionization potentials of sodium clusters (after Homer *et al.*, 1993, to be published) and of potassium clusters (Saunders *et al.*, 1985; de Heer, Knight, *et al.*, 1987); (b) highest occupied levels in the ellipsoidal shell (Clemenger-Nilsson) model where the electronic kinetic energy is scaled relative to the Fermi energy of the bulk metal; (c) ionization potentials of silver clusters (after Alameddini *et al.*, 1992); (d) ionization potentials of lithium clusters (Dugourd *et al.*, 1992).

原子核の構造

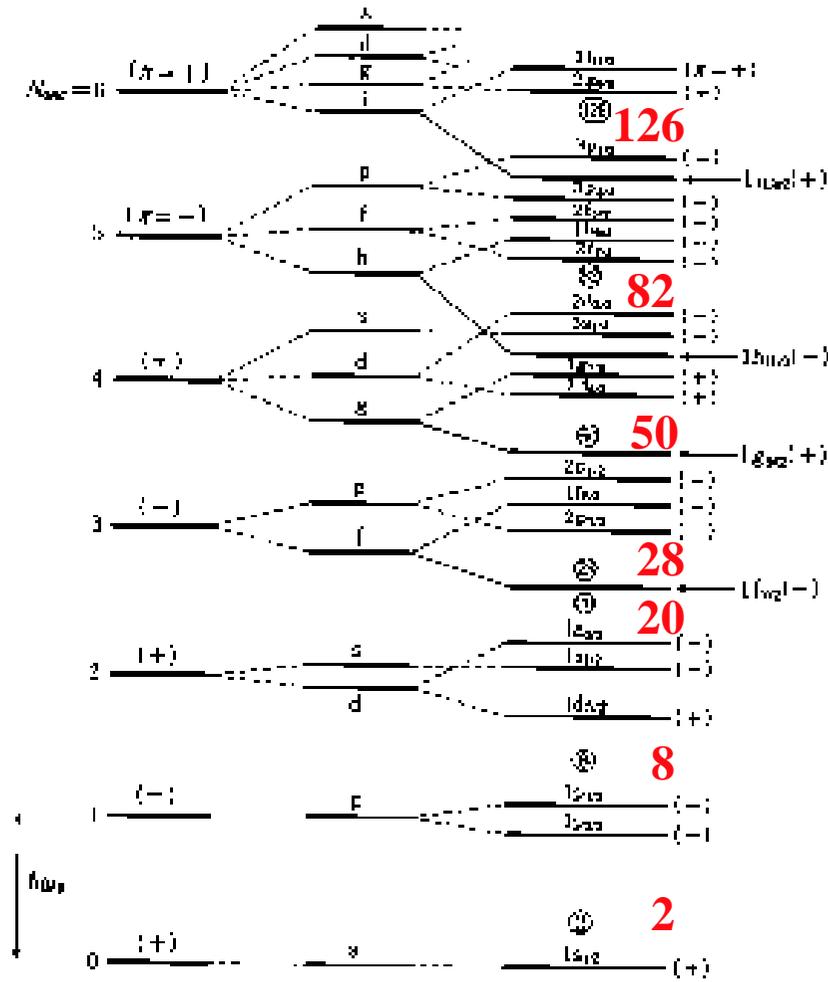


陽子と中性子の数は同じ。
(重元素では中性子数がすこし多い)

陽子、中性子いずれも
相手の粒子がつくるポテンシャル中の
準位へエネルギーの低い順に充填する。

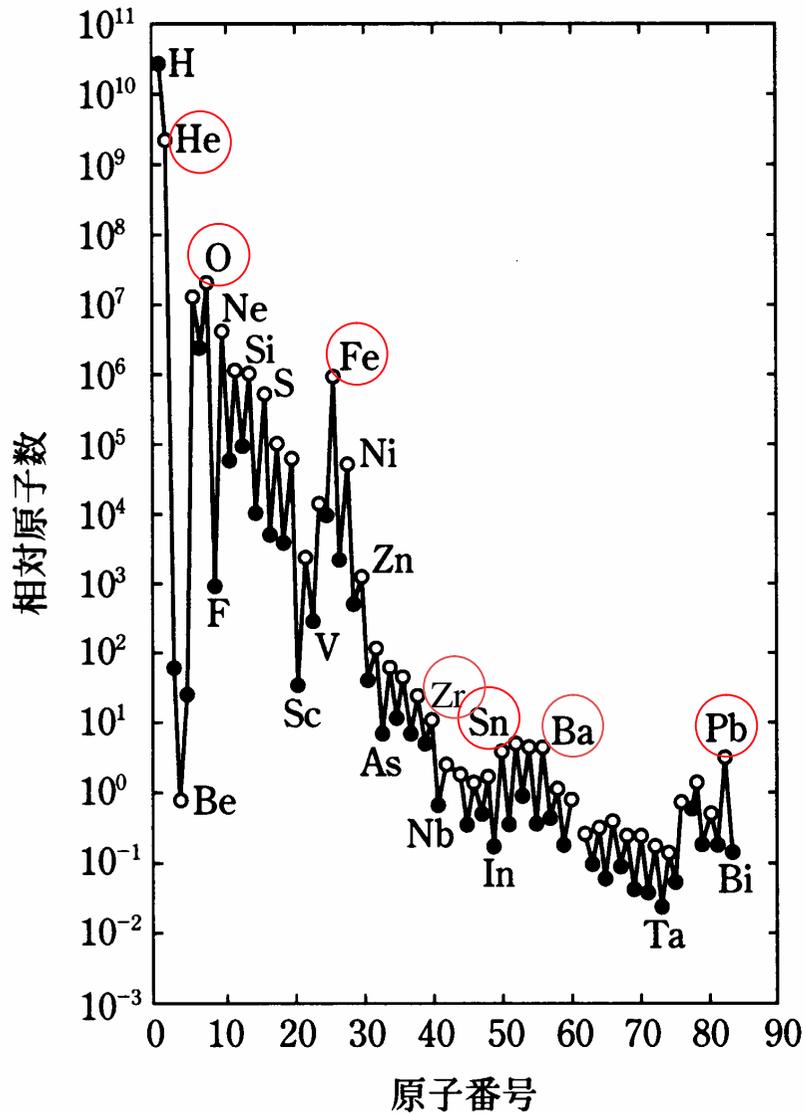


粒子数が2,8,20,28,50,82,126のとき閉殻構造



調和振動子ポテンシャル Woods-Saxonポテンシャル (f-g)ポテンシャルの効果を含む

図2-1 $h\nu_{ij}$ 結合殻モデルの1粒子エネルギー準位(概念図)。Woods-Saxonポテンシャルに12-g項が加わって、異出数2, 8, 20, 28, 50, 82, 126が得られる。記号s, p, d, f, g, h, iは $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ を示し、例えば h_{ij} は $n=1, l=5, j=11/2$ を表す。これらの準位をFから詰めたときの核子の累計数は、各準位の簡並度 $(2j+1)$ から計算できる。



元素の太陽系存在度。Si 原子を 10^6 個としたときの相対原子数。○は偶数番元素，●は奇数番元素

太陽系の元素の存在度と原子核の結合エネルギー

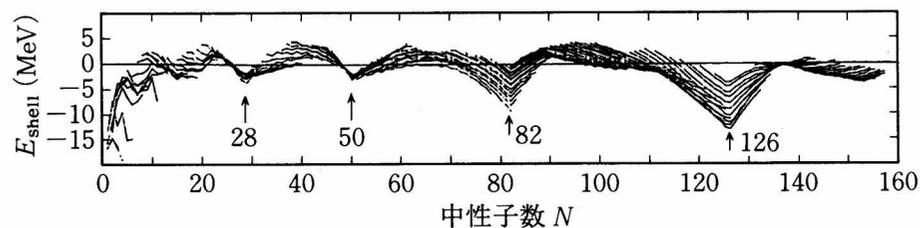


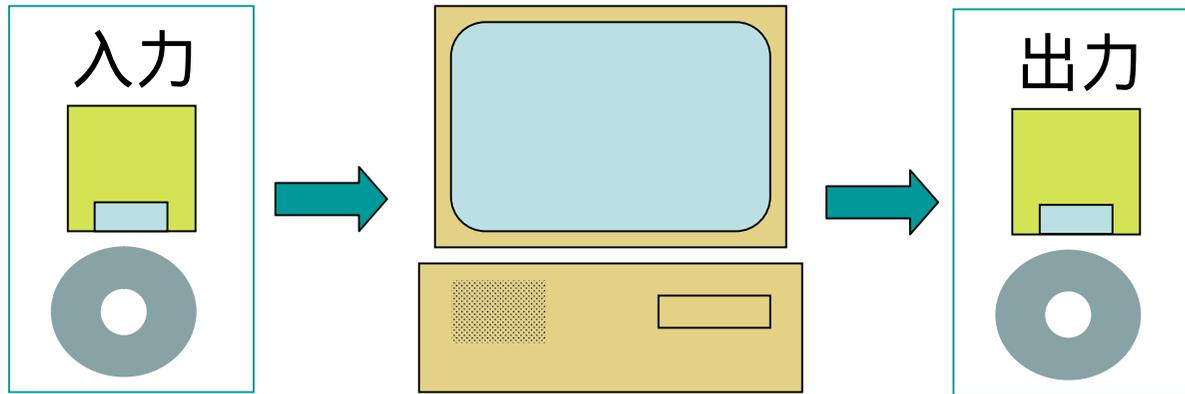
図 1-3 殻構造エネルギー E_{shell} の N 依存性. 折れ線は個々のアイソトープを示す. (W.D.Myers and W.J.Swiatecki: Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 32(1982) 309 による.)

元素と陽子数 (原子番号)
 He 2個, O 8個, Fe 28個,
 Sn 50個, Pb 82個

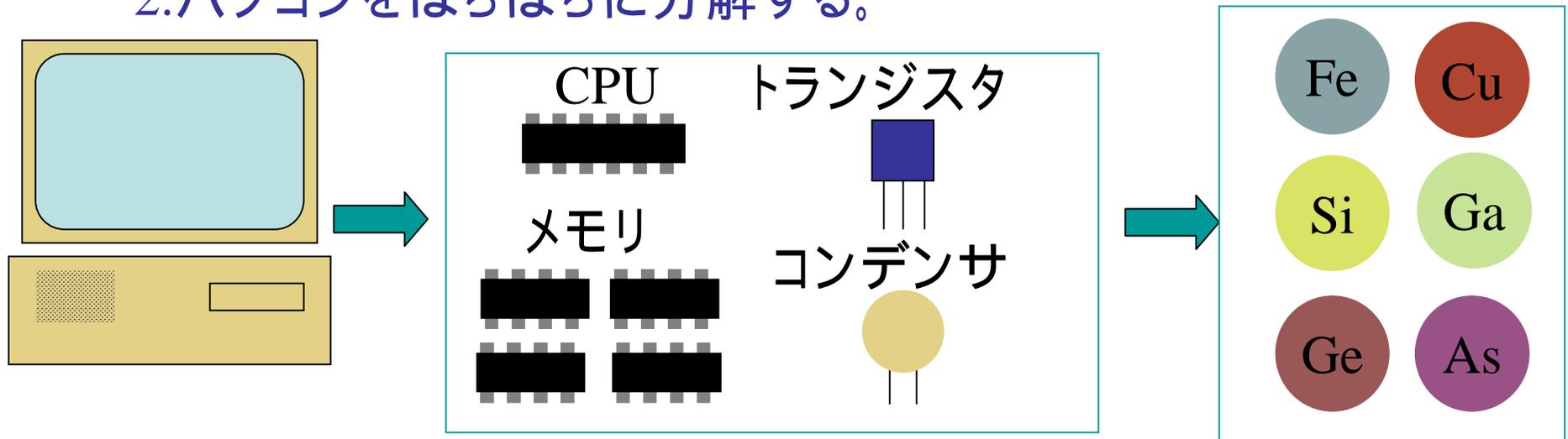
元素と中性子数
 He 2個, O 8個, ^{56}Fe 28個,
 ^{90}Zr 50個, ^{138}Ba 82個, ^{208}Pb 126個

例えば、パソコンの動作の仕組みを理解するには・・・

1. 入力による応答を調べる。

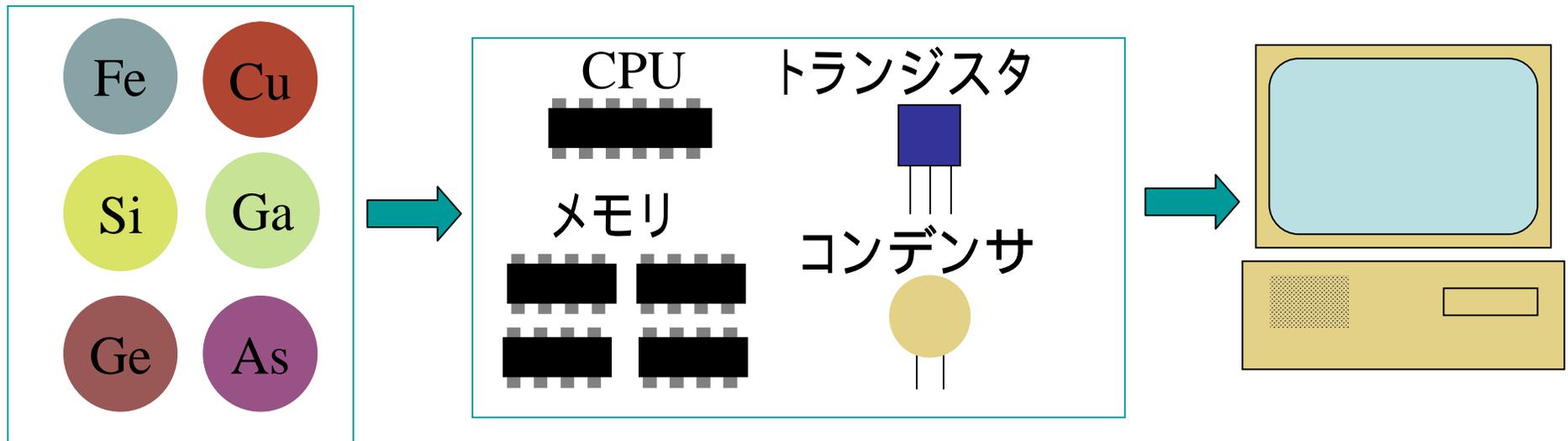


2. パソコンをばらばらに分解する。

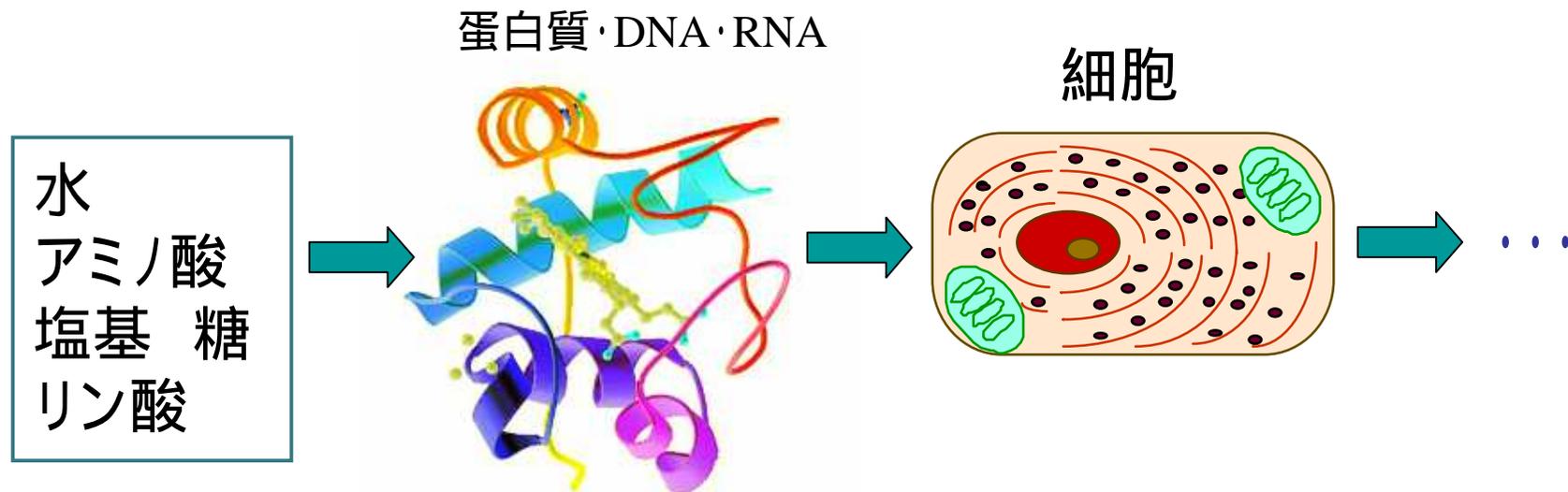


いずれの方法によっても本当のところは理解できない！
全体は分解された要素の単なる総和ではないからである。

分解された要素を組立て再構築することが必要

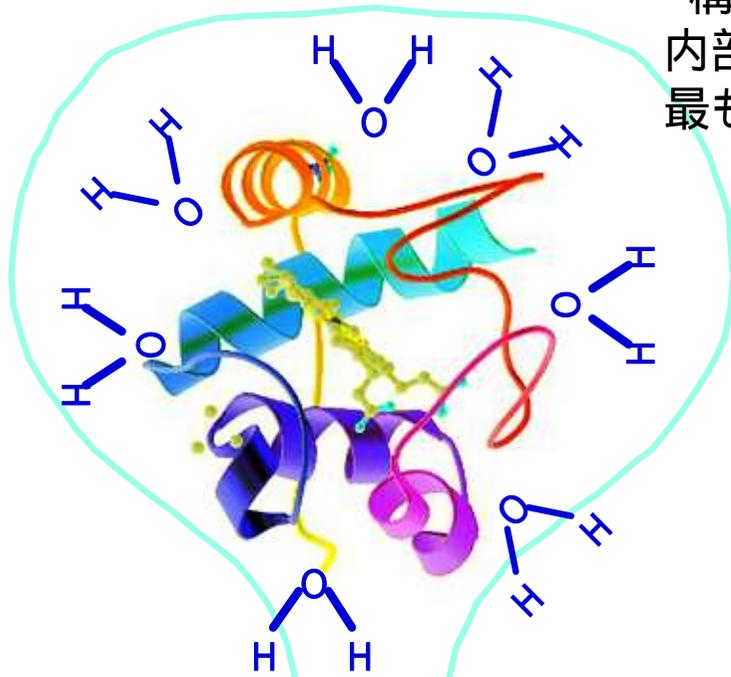


同様に、生命現象を理解するためにも分解された要素を再構築する必要がある。

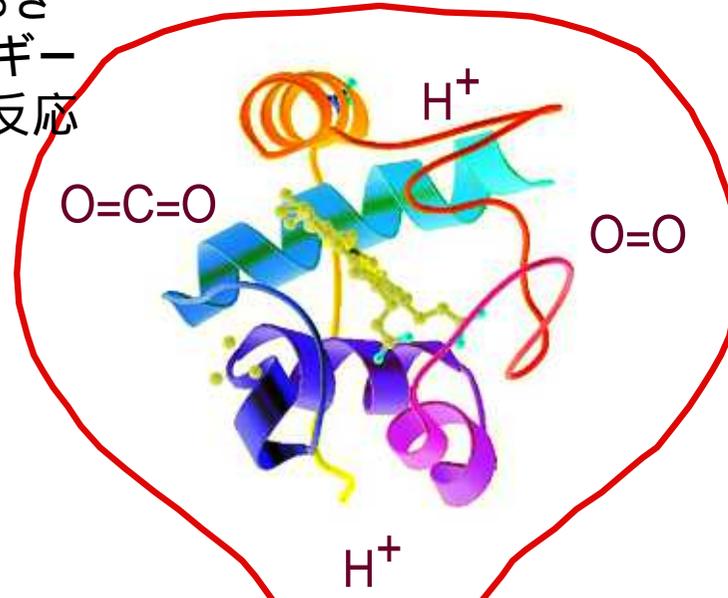


孤立した状態において生体分子を研究する

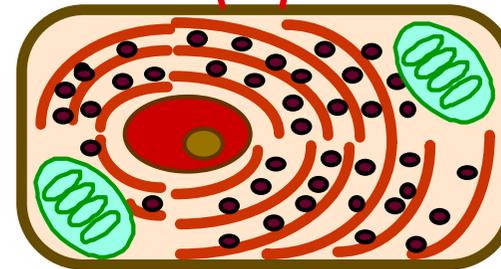
有限な系
構造の揺らぎ
内部エネルギー
最も単純な反応



液相中における生体分子
水分子に囲まれている



生体中における生体分子
かたち
はたらし



タンパク質の階層構造

1次構造・・・アミノ酸の配列

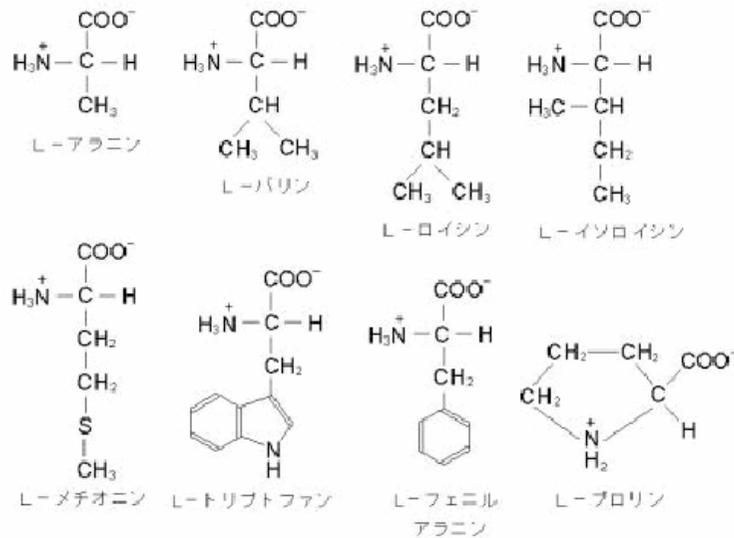
2次構造・・・ヘリックス、シート

3次構造・・・1個のタンパク質の3次元的な立体構造

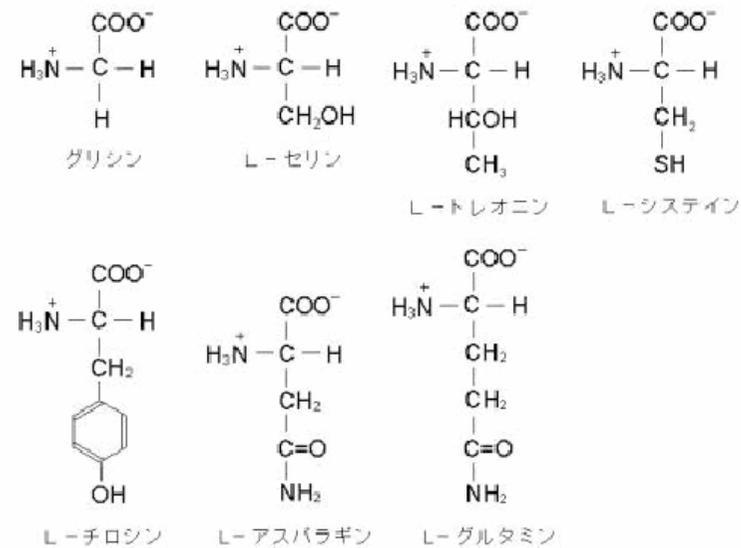
4次構造・・・複数のタンパク質複合体の立体構造

蛋白質は20種類のアミノ酸から構成される

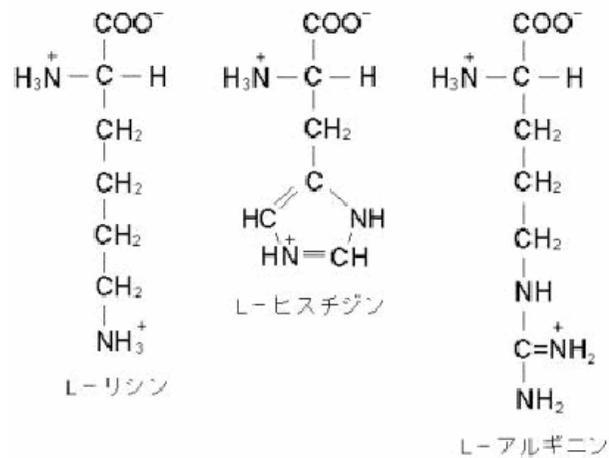
(1) 非極性即ち疎水性アミノ酸



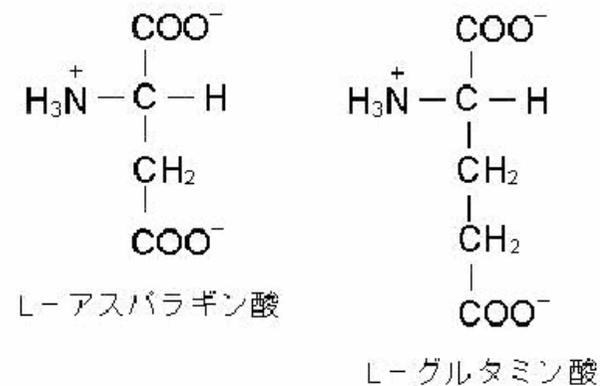
(2) 極性だが電荷のないアミノ酸



(3) 正電荷を有するR基をもつアミノ酸

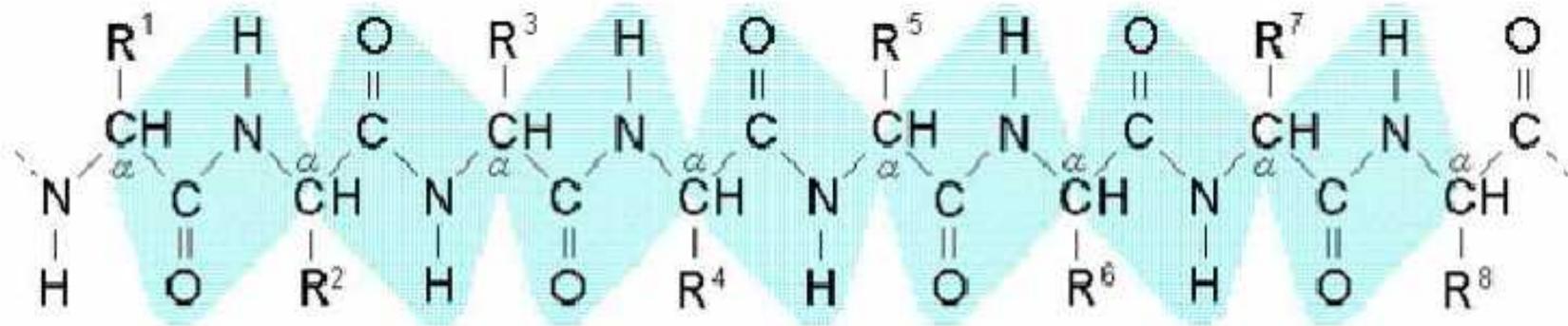


(4) 負電荷を有するR基をもつアミノ酸



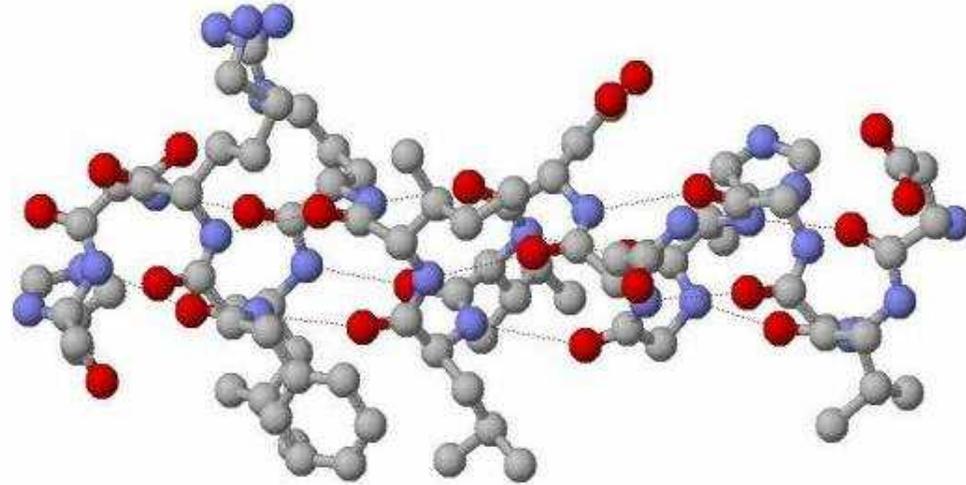
蛋白質の1次構造

アミノ酸がペプチド鎖を形成する

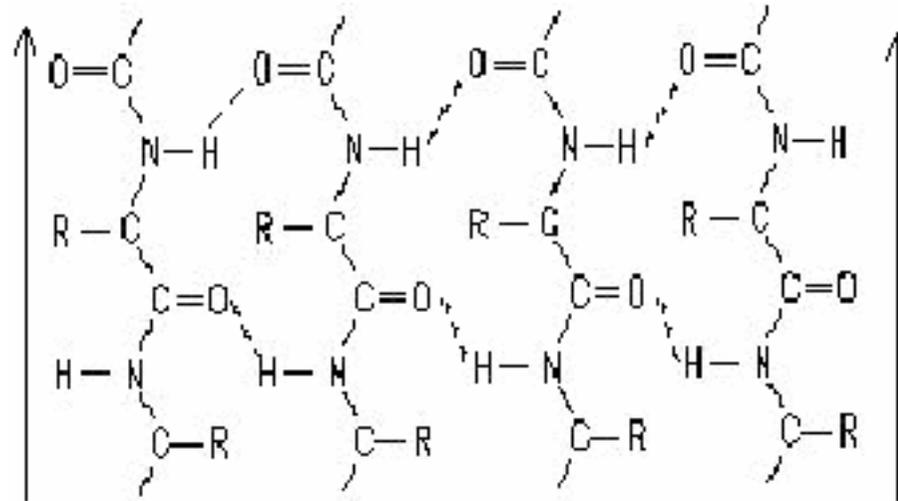


蛋白質の2次構造

-ヘリックス



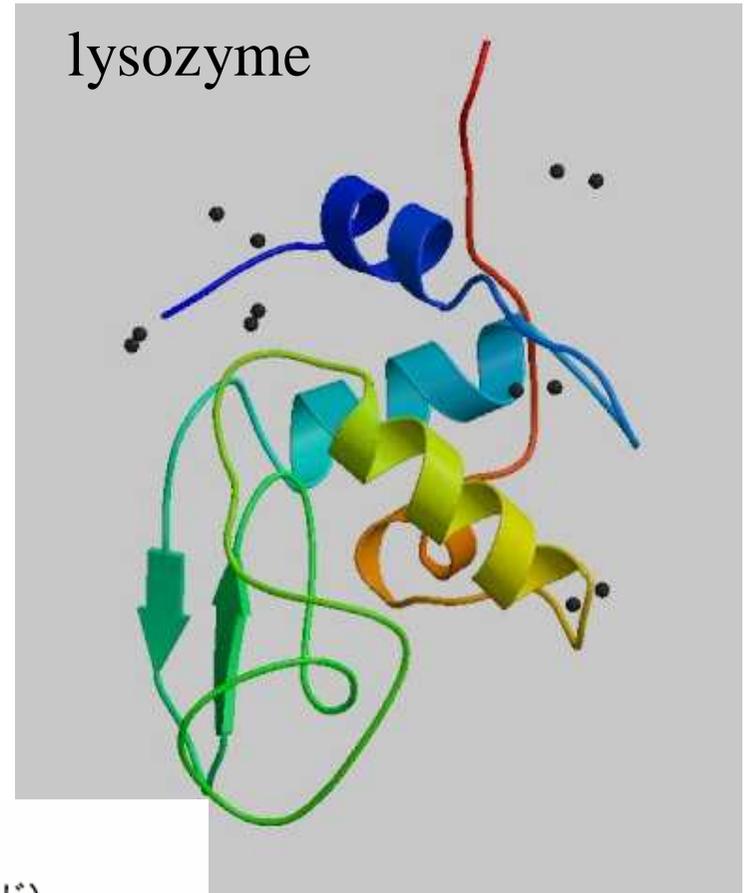
-シート



平行β-シート構造

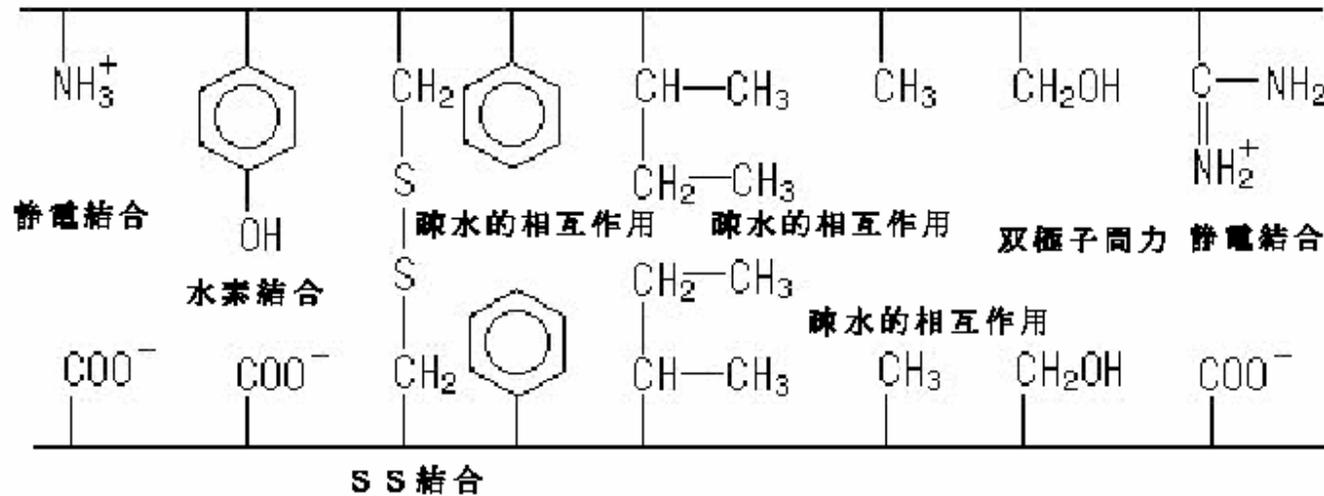
蛋白質の3次構造

lysozyme

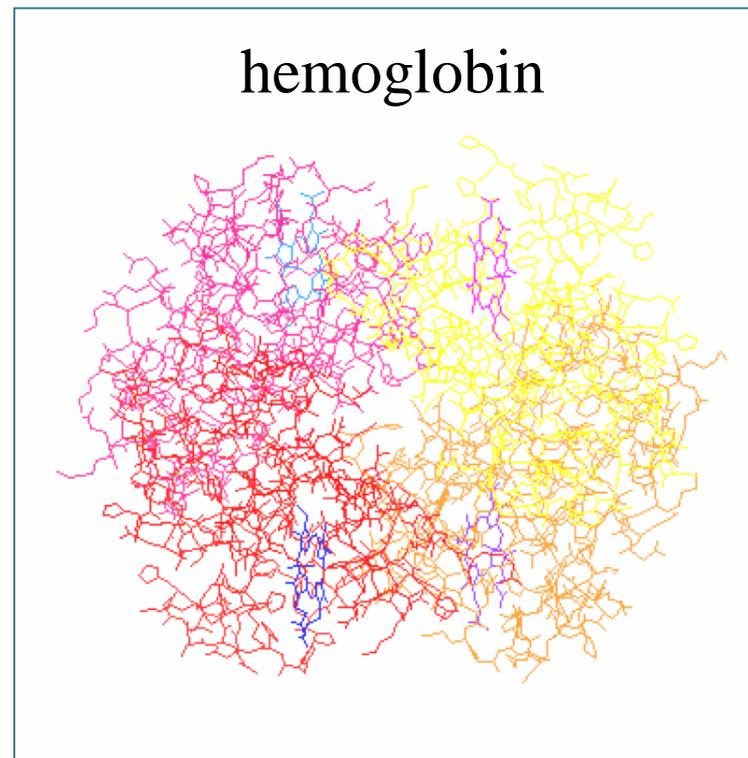


< 3次構造 >

ホリペプチド鎖の比較的離れたアミノ酸同士の相互作用による構造
(静電結合, 水素結合, 疎水的相互作用, 双極子間力, S-S結合, など)

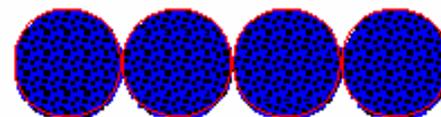
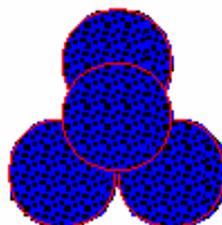
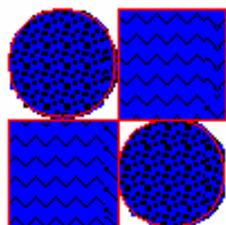
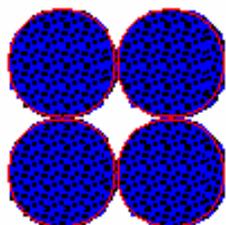


蛋白質の4次構造



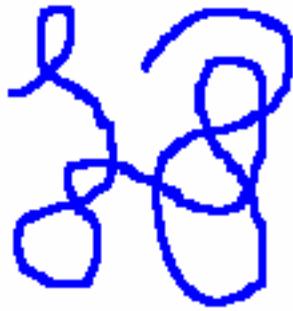
< 4次構造 >

2以上のサブユニットからなるタンパク質の会合による構造
(均一4次構造, 不均一4次構造: ヘモグロビン ($\alpha_2\beta_2$))

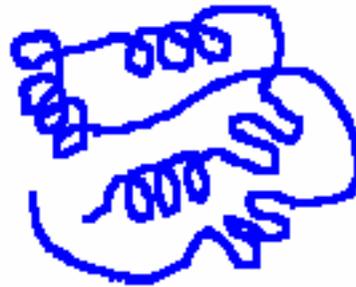


プロトマー → オリゴマー

蛋白質のfolding



C o i l

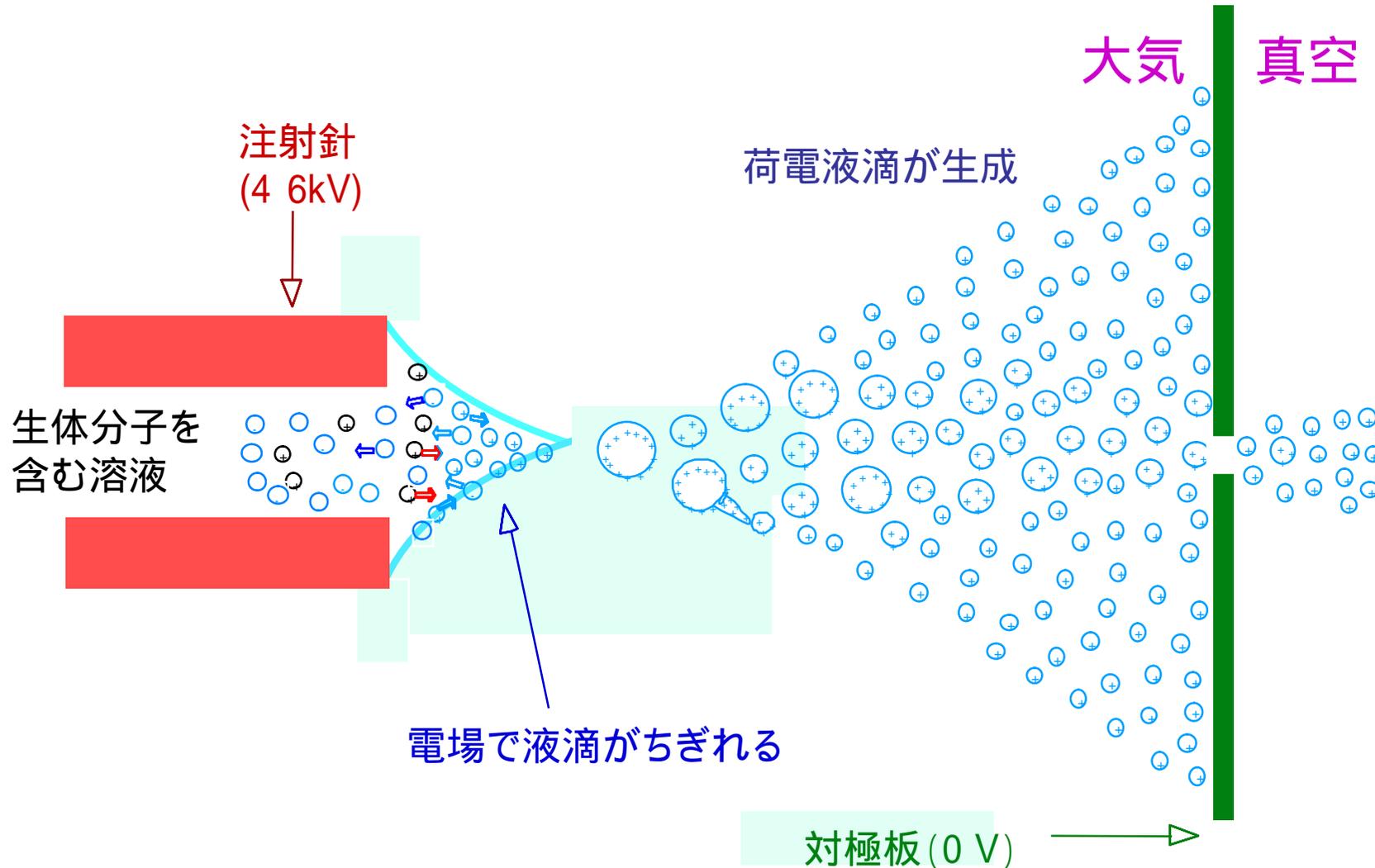


F o l d i n g



P r o t e i n

エレクトロスプレーイオン化法の原理



タンパク質等の生体分子の形を壊さないまま真空中へ導く

まとめ

- 近代の自然科学の発展によって、孤立した原子・分子や固体結晶などの単純な系について、詳しく理解できるようになった。
- しかし、複雑な系については未だによく分かっていない。生命現象は複雑な系の典型である。
- 複雑な系で起こる現象は自然界で重要な領域を占め、多数の科学技術にも関連している。
- 複雑な系で起こる現象の中心にあるものは、ミクロとマクロの間にある”原子分子の集合体(クラスター)”である。
- そもそも我々が生きていることとは何なのだろうか？そのような問に答えることができるかもしれない。

クラスターについてもっと詳しく知りたい人へ

1. **Webラーニングプラザ 技術者Web学習システム**
<http://weblearningplaza.jst.go.jp> 中にある
[クラスターサイエンスコース]
2. 季刊化学総説 38
マイクロクラスター科学の新展開
日本化学会編
3. 新しいクラスターの科学 ナノサイエンスの基礎
菅野暁 近藤保 茅幸二 編著
講談社