

# ビスマスの色発生のメカニズムを解き明かす

浜松学芸中学校・高等学校  
1年 宮野智矢 2年 勝谷 恵伍

## 1 研究の動機

ビスマスは重金属元素としては比較的低い温度で融解するという特徴をもち、防火用スプリンクラーの口金等に使われている。その低い融点のため、ガスコンロで加熱することにより高校の実験室でも容易に融かすことができる。コンロの火を止めて室温で急冷すると、鍋底や液面から順にビスマスが凝固し、多結晶体であるビスマス人工結晶が生成される。その典型的な様子を図1に示す[1]。

ビスマス人工結晶の特徴は、階段状の幾何学構造と虹色とも形容しがたい不思議な色彩である。その発色メカニズムは、多くの文献において構造色によるものであるとされている[2]。

ビスマス人工結晶の色が構造色由来のものとするれば、その発色方法は基盤となる純粋なビスマスの多結晶構造と、ビスマス多結晶構造上に成長する表面酸化膜において反射された各光の光路差によるものである。そのため、ビスマス人工結晶の表面の色は見る角度により変化することになる。しかし、ビスマス人工結晶の表面の色は、見る角度を変えても、変化しているようには見えない。これは、ビスマス人工結晶の色は構造色によるものであるという定説に反した結果であるように思われる。

以上のような背景に基づき、我々は、ビスマスの色は構造色以外の仕組みによって生じているのではないかという仮説を立て、本研究を行うことにした。



図1 典型的なビスマス人工結晶[3]

## 2 研究の目的

本研究の最終目標は、ビスマスの人工結晶の表面に生じる不思議な色彩は、どのような仕組みで生じているのか、そのメカニズムを検証することである。この目標を達成するために、本年度は、まず、以下に示す①～③の手順によって、今後の研究のための基礎となるビスマス人工結晶の構造を特定することを目的とした：

- ① 純粋なビスマス多結晶体の表面として表れやすい結晶面の特定
- ② ①で特定した結晶面上において酸素原子が吸着しやすいサイトの特定
- ③ ②で特定した位置にある酸素原子の影響も考慮したビスマス結晶表面上の表面酸化被膜の構造の決定

## 3 研究の方法

本研究では様々な結晶構造に対して量子化学シミュレーションを実行し、その結晶構造のエネルギーを比較することにより、エネルギー的に最も安定な結晶の構造を決定し、純粋なビスマス多結晶体の表面として表れやすい結晶面やその結晶面上において酸素原子が吸着しやすいサイトを特定した。量子化学シミュレーションにはフリーの量子科学計算ソフトウェアである Quantum Espresso を用いた[3]。

また、本研究において決定し、提案するビスマス結晶表面での表面酸化被膜の構造の妥当性は、過去の実験研究において確認されデータベース上で公開されている酸化ビスマスの結晶構造との動径分布関数を用いた

結晶構造の比較を行うことにより評価した。

#### 4 研究の結果

##### (1) 純粋なビスマス多結晶体の結晶面の特定

純粋なビスマス結晶は、菱面体によって記述される構造を取ることがデータベースの情報より分かった[4, 5]. このような結晶面の候補として、本研究ではビスマス単結晶を販売するWebサイト上の情報を参考に[6], (0001)面, (1010)面, (1120)面の, 3種類の結晶面を取り上げることとした. これら, 3種類の結晶面の六方最密格子状における幾何学配置を図2に示す.

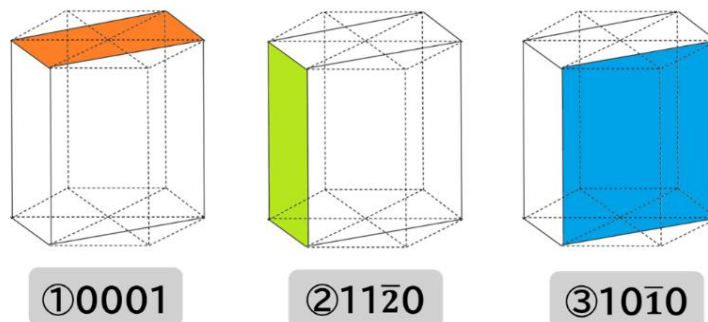


図2 純粋なビスマス単結晶において見られる3種類の結晶

純粋なビスマスの多結晶体の表面として

表れやすい結晶面は図2に示した3種類の結晶面上に真空層を挿入したスラブモデルのエネルギーを量子化学シミュレーションにより計算・比較し, 最もエネルギー的に安定な結晶面を決定することにより与えられる.

この計算により得られた各結晶面の(0001)面を基準とした相対エネルギー[Ry/atom]を表1にまとめて示す.

表1 (0001)面を基準とした相対エネルギー

結晶面	(0001)	(1010)	(1120)
相対エネルギー [Ry/atom]	0.0000	0.0013	0.0021

表1より, 純粋なビスマス多結晶体の表面として表れやすい結晶面は(0001)面であることが明らかとなった. これ以降は, (0001)面上における酸素の吸着位置および(0001)面上の表面酸化膜の構造を量子化学シミュレーションにより調査することにする.

##### (2) (0001)結晶面上の酸素原子吸着サイトの特定

次に, ビスマスの(0001)結晶面上において, 酸素原子が吸着しやすいサイトの特定を行った. 図3に示す(0001)面上の対称性の高いサイトであるsite1~site3の3つを候補として検討した.

各サイト(site1~site3)上に, 酸素原子を1つ置き, z軸(結晶面と垂直な軸)に沿って移動させることによって各サイト上において最も安定となる酸素原子の位置を特定した. 図4に, 各サイト上における酸素原子の位置とエネルギーの関係を横軸に最近接ビスマス-酸素原子間距離[Å]を取ってまとめた結果を示す.

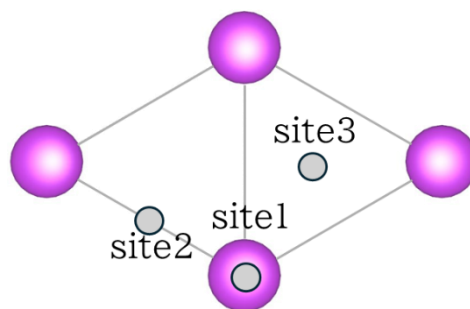


図3 (0001)面上の対称性の高いサイト

この図から, 酸素原子の位置に対する安定性はビスマス-酸素原子間の距離によって決められており, 酸素原子はsite1~site3の3つのサイトの中ではsite2に最も吸着しやすいということが明らかとなった.

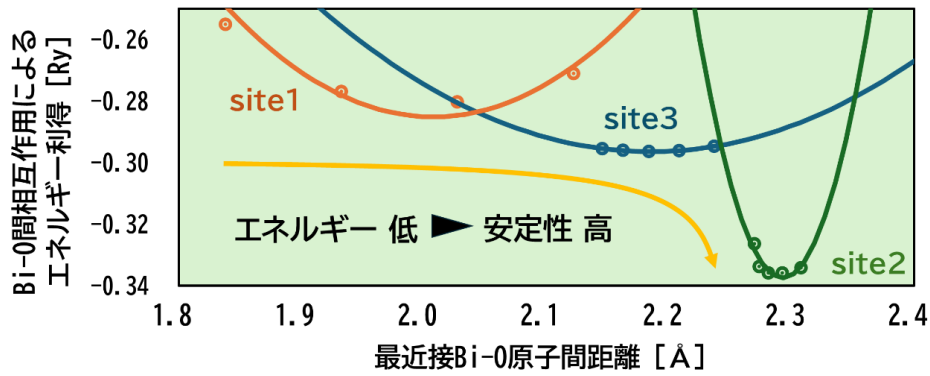


図4 各サイト上における酸素原子の位置とエネルギーの関係

(3) ビスマス結晶表面上の表面酸化被膜の構造の特定

site2上において、エネルギー的に最も安定となる位置に1つめの酸素原子を固定したとき、2つめの酸素原子はsite1～site3の3種類のうちどのsite上に吸着しやすいのかを、量子化学シミュレーションにより調べた。

この計算により得られた、2つめの酸素原子がsite2にある場合を基準とした相対エネルギー[Ry/atom]を表2にまとめて示す。なお、表中のsiteの組2+1は、1つめの酸素原子がsite2に、2つめの酸素原子がsite1に、それぞれ吸着していることを表す。

表2 各構造の相対エネルギー

siteの組	2+1	2+2	2+3
相対エネルギー [Ry/atom]	0.0028	0.0000	0.0873

表2の結果から、2つめの酸素原子もまた、site2上に吸着しやすいことが明らかとなった。

これまでの結果を踏まえると、ビスマス結晶表面上の表面酸化被膜は、純粋なビスマス結晶の(0001)結晶面上でsite2を埋め尽くすように形成されるのではないかと考えられる。

この構造の妥当性を評価するために、この構造と過去の研究において実験的に観察された酸化ビスマス結晶の動径分布関数の比較を行う。図5に酸化ビスマス  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{18}$  結晶の動径分布関数を[5]、図6に本研究によって示唆された表面酸化被膜をもつ酸化ビスマス結晶の動径分布関数をそれぞれ示す。

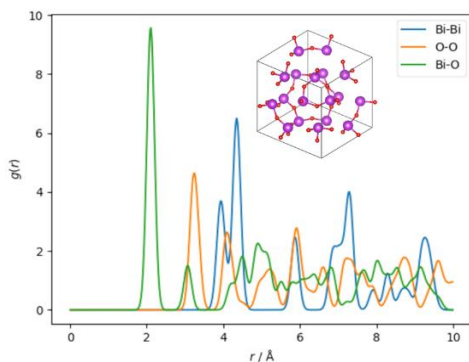


図5  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{16}$  結晶の動径分布関

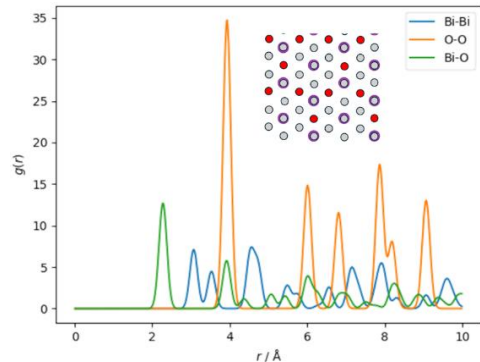


図6 本研究で提案する表面酸化被膜をもつビスマス結晶の動径分布関数

2つの動径分布関数の比較において注目すべきは、ビスマス-酸素原子距離分布の一番目のピーク位置（緑色の曲線）が一致したことである。これは我々の提案した構造が現実の酸化ビスマス結晶中におけるビスマス-酸素原子間の相互作用を反映したものであることを強く示唆している。このことをもって、我々は、本研究により示唆された表面酸化被膜の構造を酸化ビスマス表面上における表面酸化被膜の構造として妥当であると判断し、本論文において提案する。

## 5 まとめと今後の展望

今回設定した目標について、結果をまとめると、①については本文中の表1より、純粋なビスマス多結晶体の表面として表れやすい結晶面は(0001)面であることが明らかとなった。①の結果を踏まえて②については、本文中の図4より、酸素原子は図3に示すsite 2に最も吸着しやすいということが明らかとなった。そして、③については本文中の表2より、2つめの酸素原子もまた、site 2上に吸着しやすいことが明らかとなった。これまでの結果を踏まえることで、ビスマス結晶表面上の表面酸化被膜は、純粋なビスマス結晶の(0001)結晶面上でsite 2を埋め尽くすように形成されるのではないかという結論が得られた。

また、過去の研究において実験的に観察された酸化ビスマス結晶との動径分布関数の比較では、2つの動径分布関数の比較においてビスマス-酸素原子距離分布の一番目のピーク位置が一致していることが分かり、我々は、本研究によって示唆された表面酸化被膜の構造を酸化ビスマス表面上における表面酸化被膜の構造として妥当であると判断し、本論文において提案するものとした。

今後は、量子化学シミュレーションによる状態密度 (Density of states; DOS) の計算結果を用いて、この表面酸化被膜による光学特性を、吸光および放射光がどのようなエネルギーを持つか見積もることにより評価する予定であり、現在準備を進めている。また、表面酸化膜の厚さに対する色の変化特性を見積もるため、表面酸化被膜の構造上にどのように酸素原子が吸着するかを、上記と同様の手法によって、現在も調査中である。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人山崎自然科学教育振興会研究助成金を受けて実施されました。また、研究の遂行にあたっては、浜松学芸中学校・高等学校サイエンス部の皆様、特に同顧問の伊藤信一先生、村上拓先生、火物溜偉先生からの温かいご助言・ご助力がありました。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] “ビスマス人工結晶 55”, <https://note.com/bismuth/n/n258eabf64e68> (2024年12月閲覧).
- [2] 伏屋 雄紀, “ビスマス研究 温故知新 一固体中ディラック電子とバンド間磁場効果”, 物性研究 90, 537-597 (2008).
- [3] “Quantum Espresso”, <https://www.quantum-espresso.org> (2024年12月閲覧).
- [4] “The Materials Project”, <https://legacy.materialsproject.org> (2024年12月閲覧).
- [5] “Crystallography Open Database”, <https://www.crystallography.net> (2024年12月閲覧).
- [6] “Crystal Base”, <https://crystalbase.co.jp/products/index69.html> (2024年12月閲覧).