

## 1B11 金ナノ粒子構造のサイズおよび温度依存性

(産総研ナノテク<sup>1</sup>・産総研計算科学<sup>2</sup>) ○古賀健司<sup>1</sup>, 池庄司民夫<sup>2</sup>, 菅原孝一<sup>1</sup>

**【序】** 物質の大きさがナノメートル領域になると、巨視的な結晶では存在できない対称性を持つ構造が現れることが、これまで様々な系で発見されてきた。どの大きさから通常の結晶構造へ変化するかを解明することは、結晶成長およびナノサイエンス分野での根元的な問題の1つとなっている。1970年代以来、いくつかの基本的な物質系について、クラスター、ナノ粒子の成長過程での構造変化を追跡する実験が数多く行われてきたが、明白な結論が得られていなかった。その理由として、粒子成長過程での準安定構造へのトラップ等、実験結果が実験条件に著しく影響されることが指摘されている。そこで我々は、金ナノ粒子をターゲットとし、最安定構造のサイズ依存性を実験的に調べることを目的に、金ナノ粒子の熱処理効果を定量的に調べた。

**【実験方法】** 高純度 He を用いたガス中蒸発法により生成した金ナノ粒子(3-18nm)は、気相(He)中で一定温度で熱処理され、非晶質炭素膜上に捕集した。1試料について数千個の独立粒子について高分解能電子顕微鏡観察を行い、ナノ粒子構造の統計情報を、サイズおよび熱処理温度の関数として得た。

**【結果と考察】** 図1(a)-(e)は、それぞれ熱処理前、1173, 1223, 1273, 1373 Kでの熱処理後の金ナノ粒子の構造統計の結果<sup>1)</sup>である。

図1(a)の熱処理前ではIh粒子が大勢を占めており、3 nmでは9割、18 nmでは7割程度であった。Ih粒子以外のほとんどすべてがDh粒子であり、結晶(Fcc)粒子はほとんど存在していない。1173 Kの熱処理後、図1(b)で明らかなように、統計データに非常に大きな変化が起こった。6 nm以下のサイズで、Ih粒子が構造転移を起こし、Dh構造へ変化した。この構造転移の最大サイズは、熱処理温度を1223, 1273 Kへ上昇させると、それぞれ7.5 nm, 14 nmへ増加することが図1(c),(d)から明らかとなった。しかし、1173 Kの熱処理で、3-6 nmのIh粒子がほとんどすべてDh構造へ変態した(図1(b))にもかかわらず、より高温の熱処理温度1223, 1273 Kでは、それぞれ3-5 nm, 3-6 nmのサイズ範囲で再びIh粒子が出現している(図1(c),(d))。一方、図1(e)の1373 Kの熱処理温度は、バルク結晶の金の融点1337 K以上であり、すべての粒子が熱処理中に融解→再固化の過程を経ている。1273 Kの熱処理までFcc粒子は出現していなかったが、融解→再固化によってはじめてFcc粒子が生成した。Fcc粒

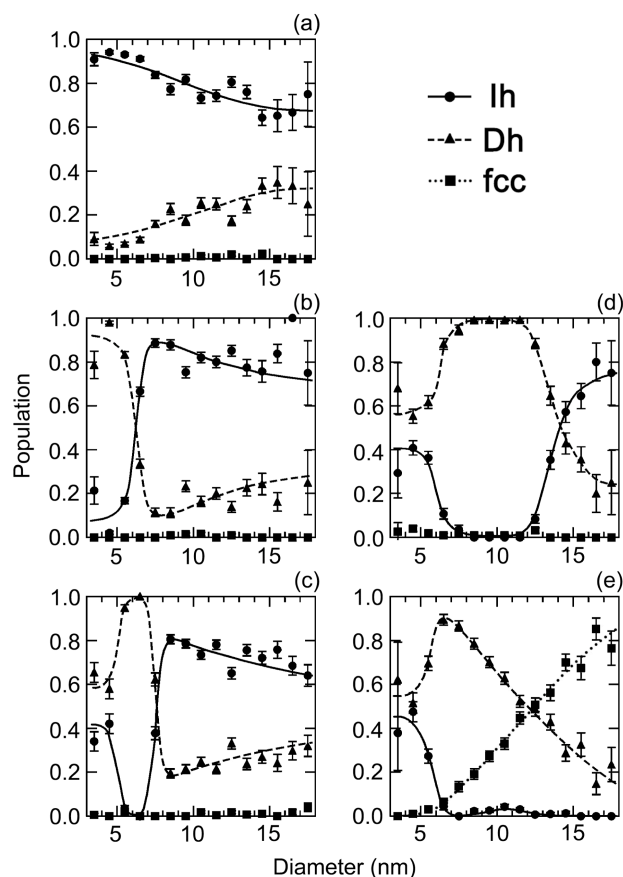


図1. 金ナノ粒子の構造統計データの熱処理温度依存性。(a)熱処理前、(b)1173 Kで熱処理後、(c)1223 Kで熱処理後、(d)1273 Kで熱処理後、(e)1373 Kで熱処理後。

子としては、単結晶および数枚の積層欠陥を平行に含む結晶粒子の両方が観測された。その存在比はサイズ増加とともに 6 nm より除々に増加し、18 nm では 8 割に達した。それと同期し、Dh 粒子が減少した。Dh と Fcc 粒子の生成比がほぼ同比率になるサイズは 12.5 nm であった。図 1(e)の 3-6 nm での分布は、Dh 粒子と Ih 粒子の混合となっており、その比率のサイズ依存性は図 1(c),(d)と統計誤差の範囲で一致している。このことから、1223, 1273 K の熱処理では、それぞれ 5 nm 以下、6 nm 以下のサイズは、サイズ減少による融点降下によって融解→再固化していると考えられるが、この推測の妥当性は以下で示される。

図 1(a)-(d)の結果から、Ih→Dh 構造転移点および Dh 構造粒子の融点を得ることができる。この結果を図 2 の温度—サイズ状態図上に描いた。<sup>1)</sup> 実線はパウロー(Pawlow)<sup>2)</sup>による古典的な融解曲線である。破線は、それを修正したサンプレ(Sambles)<sup>3)</sup>による融解曲線である。空のシンボルは近年行われた幾つかの分子動力学シミュレーションから得られた融点(バルク結晶の融点で規格化)である。黒丸は、図 1(c),(d)より見積もった Dh 粒子の融点であるが、理論曲線上に良く乗っている。一方、四角の黒シンボルは Ih→Dh 転移点であり、これを滑らかに繋いだ転移曲線は融解曲線より 30~70 K 程度低温側に位置しており、Ih→Dh 転移が固相転移であることを示している。すなわち、Ih 構造は、融点より少し低い温度で、より安定な Dh 構造へ変態するために十分な活性化エネルギーを保持する。驚くべきことに、Ih 構造はそのまま融解できないのである。

Ih 構造は Ih→Dh 転移線上で Dh 構造への自由エネルギー障壁を越えることで Dh 構造へ固相変態したが、図 1(e)で明らかのように、Dh から Fcc 構造への変化は融解→再固化によって実現した。このことは、Dh と Fcc 構造間に克服不可能な自由エネルギー障壁が存在することを示している。すなわち、両相の熱力学的平衡は液体状態を経由した準静的固化によりはじめて実現できる。図 1(e)より明らかのように、固化後の Dh または Fcc 構造の比率はサイズとともに緩やかに減少または増加して行く。これは、両構造の自由エネルギー差が小さいことを示している。Dh 構造は比較的小さな歪みを持つために、Fcc 構造とのポテンシャルエネルギー差が小さいことが知られている<sup>4)</sup>が、これは、両構造が広いサイズ領域で共存することと符合する。一方で、両相間の自由エネルギー障壁は非常に高いので、固化と同時に熱力学的平衡状態は凍結されてしまうと考えられる。それ故、両者の境界サイズである 12.5 nm は、固化温度での値であると考えられる。この境界サイズは、0 K での計算値~2 nm<sup>5)</sup>に比べて大きい。この原因は、エントロピー効果<sup>6)</sup>により定性的に説明できる。

#### 【参考文献】

- 1) K. Koga, T. Ikeshoji and K. Sugawara: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 115507.
- 2) P. Pawlow: Z. Phys. Chem. **65** (1909) 1.
- 3) J. R. Sambles: Proc. R. Soc. London A **324** (1971) 339.
- 4) C. L. Cleveland and U. Landman: J. Chem. Phys. **94** (1991) 7376.
- 5) C. L. Cleveland, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1873.
- 6) J. P. K. Doye and F. Calvo: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3570.

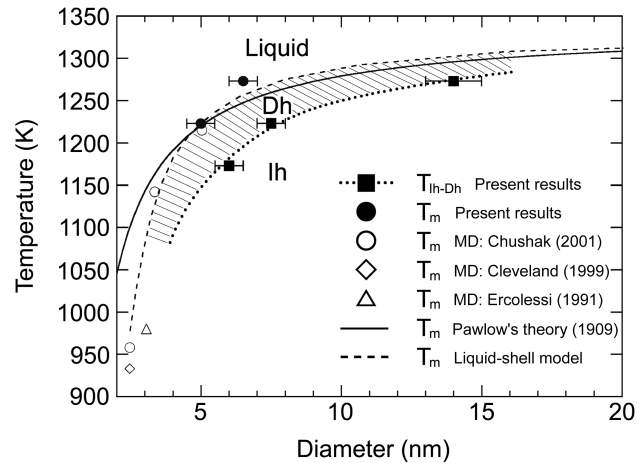


図 2. 金ナノ粒子(Ih 構造)の温度—サイズ状態図 (昇温過程)