

クラスターやナノ粒子を高温で融解させて「ナノ液滴」とし、その冷却による液固転移によって、どのような構造が出来るかを解明するために、実験的研究を行っている。今回は、構造のサイズ依存性と、その冷却速度依存性について報告する。

装置は、生成室(A)、搬送管(B)、熱処理管(石英管)(C)、搬送管(D)、捕集室(E)で構成されており、A→Eの順に結合されている。A室へ高純度Heを400sccmで導入し、E室からロータリーポンプにより排気することで、A→EのHeの定常流を作っている。A室中でガス中蒸発法により生成された3-18nmの金ナノ粒子はHe流に乗って熱処理管(C)へ導かれる。1.5mのC管は1.2mの環状炉中に差し込まれており、金の融点以上の1100°Cに加熱されている。管壁と熱平衡になった高温のHeとの衝突によって金ナノ粒子は融解し、金ナノ液滴となる。ナノ液滴は、環状炉の温度勾配(3ゾーンで設定可)とHeの流速の両方で決まる冷却速度によって冷却され、液固転移を起こす。生成粒子は、E室内でカーボン膜上に希薄に担持される。得られた試料中の千個以上の粒子をHRTEMにより観測し、構造統計を導出した[1]。

以前の報告では、冷却速度4000K/sで行った実験結果を報告した[2]。この結果は以下の通りであった。6nm以上のサイズで結晶(fcc)粒子が出現し、サイズ増加とともにその割合が緩やかに増加、18nmで約8割に達する。同時に、5角10面体構造(Dh)粒子の割合は減少してゆく。両構造の遷移サイズは約12nmである。一方で、およそ6nm以下のサイズで正20面体(Ih)粒子の生成が観測された。

古典的核生成論では、液固転移では液体中にある臨界サイズの球状固体核の形成のための活性化障壁が存在し、それを越える必要があると教える。活性化障壁と臨界サイズは、液相と出現固相の自由エネルギー差 $\Delta G_{sol-liq} = G_{sol} - G_{liq} (< 0)$ と固液界面を作るための自由エネルギー $G_{sol/liq} (> 0)$ の和 $G^* = \Delta G_{sol-liq} + G_{sol/liq}$ によって生じ、臨界核の出現確率は $P^* \propto \exp(-G^*/k_B T)$ に比例する。 $\Delta G_{sol-liq}$ は過冷却度 $\Delta T = T_m - T$ (T_m : 熱力学的平衡固化温度)によって増大するが、 $G_{sol/liq}$ の正確な値は実験・理論両方で非常に見積もりが難しい。液滴からの核形成は無容器で行えるために、均一核形成を観察するためには理想的である。しかしながら、液滴がナノサイズであることは別の特殊性を生じさせる。すなわち、液滴表面に位置する原子の割合が、均一核形成実験に通常用いられるマイクロメートル程度の液滴に比べて非常に大きい。この状況から、核生成プロセス自体にサイズ効果を生じさせる可能性があると考えられる。

最近行われた分子動力学(MD)計算[3]によると、3nm程度の大きさの金ナノ液滴の固化過程では、液滴表面上にその曲率に沿った5回対称を持つ2次元的な核が出現するモードが支配的であり、この表面核は内部へ向かう成長によってIh構造へ固化することが明らかにされた。3nmのIh構造は、融点近くの高温でさえも自由エネルギー的に準安定[2,4]であるので、ナノ液滴のIh化は完全にkineticsに依るものである。我々が6nm以下で観測したIh化は、この表面核起因によるものであると考えられる。液滴表面の原子は内部に比べて束縛が少ない。そのため、規則的な配列をもつ固体核を液滴内部に作る”ゆらぎ”よりも、表面に2次元規則的な”核”を作る”ゆらぎ”の方が核生成障壁は著しく低いと考えられ、Ih構造はエネルギー

一的には不利にもかかわらず生成すると説明できる。

一方、Dh 化と fcc 化については、MD 計算[3]によれば、双方ともに内部核の発生により生成する。しかしながら、Dh 化する時の核と fcc 化する時の核に何の違い（静的には構造、動的には振動モード）があるのかについては未知である。さて、Bi については実験[5]で、L-J については計算[6]で、 $G_{sol/liq}$ の固体表面構造依存性が研究されたが、その依存性はほとんど無いと報告されている。それ故、 $G_{sol/liq}^{Dh} \approx G_{sol/liq}^{fcc}$ とすると、 $P^{*Dh} : P^{*fcc} \approx \exp(-G_{Dh}/k_B T) : \exp(-G_{fcc}/k_B T)$ と、双方の自由エネルギーによる統計分配となる。Dh は小さな歪みを持つために、fcc とのポテンシャルエネルギー差はサイズに対して非常に緩やかに変化する[7]ので、我々の実験で見られたサイズ依存性もエネルギーを反映した結果であると定性的に見ることができ。また、遷移サイズ $\sim 12\text{nm}$ は、0 K の理論値 $\sim 2\text{nm}$ より遥かに大きい、これはエントロピー効果（fcc に比べ Dh の振動エントロピーが大きい[8]、高温になるほど遷移サイズが上昇）であると解釈できる。

上記の通り、Dh 化と fcc 化について thermodynamic な見積りは出来るが、双方に kinetics の寄与がどの程度あるのかはわからない。そこで、今回、冷却速度をより早い 44000K/s と、より遅い 62K/s に設定して同様な実験を行った。その結果、Dh と fcc の生成比のサイズ依存性と遷移サイズは、冷却速度を 3 桁に渡り変化させたにも関わらず、ほとんど変化しなかった。一般に、冷却速度が大きいほど、システムの過冷却度は大きく、臨界核半径は小さく、活性化障壁は低くなる。もしも Dh 化と fcc 化の臨界核の $G_{sol/liq}$ の間に大きな違いがあるとすれば、臨界核半径を変化させた時に、双方の生成率に変化が起こると期待できる。しかし、生成率に変化が出なかったことは、 $G_{sol/liq}$ にはやはり界面構造依存性が無いか、または、臨界核の構造に違いが無い（その後の成長過程において Dh または fcc が決定される）ことを示している。さらに、過冷却度によって影響を受けないことは、生成比には kinetics の寄与も小さいのかもしれない。

一方で Ih の生成率には冷却速度依存性が認められた。4000K/s および 44000K/s では Ih 化は 6 nm 以下でのみ見られたが、62K/s と遅くしたところ、6-13nm の範囲でも Ih が生成することがわかった。そのような大きな Ih 粒子の内部構造は、気相中で（ガス中蒸発法によって）成長した Ih 粒子とは異なり、20 個の四面体が完全に relax して非対称化した構造になっていることも明らかになった。一般に冷却速度を遅くするほど kinetics の寄与は小さくになると考えられるが、この結果は全く逆である。冷却速度が遅いと、システムはより高温で核生成を待つことになるが、内部核生成にとっては、より大きな臨界核を要求されるために、表面核の核生成頻度の方が勝ることが原因なのかもしれない。

講演では、生成された各構造粒子の HRTEM 観測像とともに総合的に議論する予定である。

参考文献

- [1] K. Koga and K. Sugawara, *Surf. Sci.* **529** (2003) 23.
- [2] 分子構造討論会 2004, 1B11; K. Koga et al., *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 115507.
- [3] H.-S. Nam et al., *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 275502.
- [4] C. L. Cleveland et al., *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1873.
- [5] M. E. Glicksman and C. L. Vold, *Acta Met.* **17** (1969) 1.
- [6] J. N. Cape and L. V. Woodcock, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2420.
- [7] F. Balletto et al., *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3856.
- [8] J. P. K. Doye and F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3570.