

# 固液界面における液体原子の規則化の観察に成功

- ナノ粒子に閉じこめることによる新物質創製の可能性にむけて -

平成14年3月22日

独立行政法人物質・材料研究機構

## 1. 概要

独立行政法人物質・材料研究機構の古屋一夫主幹研究員のグループは、イギリス・サルフォード(Salford)大学のスティーブ・ドネリー(Stephen E. Donnelly)教授、アメリカ・アルゴンヌ(Argonne)国立研究所のチャールズ・アレン(Charles W. Allen)教授、アメリカ・ローレンスバークレー(Lawrence Berkeley)国立研究所のウーリッヒ・ダーメン(Ulrich Dahmen)教授らのグループと共同で、微小空間に閉じこめられた希ガス液体の規則化を観察することに世界で初めて成功した。

固体-液体界面において、液体原子が固体界面の影響で規則的な層状構造を持つことは理論的には予測されていたが、今まで実験的には確認されていなかった。今回、アルミニウム中のキセノン析出物の固体-液体界面を高分解能電子顕微鏡法で詳細に調べることで、世界で初めて実験に成功した。実験ではキセノン原子が固体界面にそって、約1nm層状の規則構造を持つ様子が観察された。分子動力学を用いた解析から、固体界面の間隔が2nm程度になるとキセノン原子は界面の影響によって通常の構造とは異なる体心立方構造になることが予想され、微小空間へ閉じこめることにより通常では起こらない構造が起こることを示している。これは、ある材料の空孔中に別な材料を閉じこめることで、サイズに依存した通常では実現できない構造を作ることができる可能性を示しており、新材料の創製に貢献することが期待される。

この研究成果は、3月22日付け米国科学誌「サイエンス」で発表される。( )

## 2. 研究の背景と今回の研究成果

今まで、固体と液体の界面において、液体原子が固体の影響によって規則化し、界面付近に構造を持つことは理論的に予測されており、X線散乱等で試みられてきたが、決定的な証拠は未だ得られていなかった。

今回我々は、希ガス原子であるキセノンの析出物に対して電子顕微鏡技術を駆使することで、これまで高分解能電子顕微鏡法による観察の難しかった固体-液体界面の観察を行い、これをシミュレーションにより得られた像と比較することで、固体界面付近で液相の原子が規則化し、界面に平行に層状に並んでいることを世界で初めて明らかにした。

### 3．研究成果の内容

希ガス原子は、照射などによって材料中に注入されると析出物を作ることが知られている。そこで、高純度のアルミニウムから電解研磨により電子顕微鏡試料を作成し、その試料に「材料照射損傷その場分析・評価装置」を用いて、30keV に加速したキセノンイオンを  $2 \times 10^{19}$  ion/m<sup>2</sup> まで照射しキセノン析出物を作成した。1000kV の加速電圧を持つ超高压電子顕微鏡を用い、キセノン原子のみを選択的に観察するために、試料の傾斜や焦点を適当に選ぶ off-axis 条件にて観察を行った。

図1に観察例を示す。これらの希ガス析出物は母層アルミニウム原子の表面張力によってサイズに反比例した圧力を受け、サイズが直径 8nm 程度までは固体として析出する。左下にはこのような固体キセノン析出物が観察されている。液体キセノン析出物の内側には界面に平行な縞模様がほぼすべての面において観察されている。図2に界面に垂直な方向での像の強度の様子を示す。これらの縞模様は液体状態のキセノン析出物では常に観察されている。

分子動力学を用いて界面からの原子の分布を計算すると、これらの縞模様は原子面に対応していることがわかり、この厚さは3層分で約 1nm であった。このことは固体-液体界面において、液体原子は固体界面の影響を強く受けていることを示している。この様子を図3に描いた。粒子の界面 1nm 程度の領域は規則化して層状構造を持っている。このことは粒子のサイズが小さくなると、析出物の全体の構造が固体界面の影響を反映したものとなることを意味している。

もしキセノン原子がそのようなサイズになったらどのような構造をとるかを分子動力学計算から調べると、キセノンの構造は通常観察される面心立方格子という構造ではなく、体心立方格子という構造に変化することがわかった。これは粒子のサイズを小さくしていくと中に閉じこめられる原子の構造が、固体界面の影響によって変化することを示しており、母層の材料と、閉じこめられる材料の組み合わせを適当に選ぶことで、これまで観察されたことのない構造を得ることが可能になることを意味する。

### 4．今後の展望

材料の示す性質の多くはその構造に依存している。たとえ同じ元素からできていたとしても原子の配列の仕方によってその性質は炭素とダイヤモンドのように全く異なったものとなる。通常、物質の構造を変えることは容易なことではない。今回の成果によって、閉じこめるサイズを小さくしていくことで、原子の構造を本来その原子が持っている構造とは異なった物になることが示された。このことは材料に全く新しい物性を付与することができる可能性を示しており、今後多くの物質の組み合わせによりこの効果を調べていくことで、新しい材料の創製に寄与できるものと期待される。

## 用語説明

### 電子顕微鏡

光よりも波長の短い電子を用いることで、原子のようなより小さいものの観察を可能にした顕微鏡。

### 加速電圧

電子顕微鏡において、どの程度小さなものが見えるかは電子線の波長に依存するが、電子線の波長は電子を加速する時の電圧に依存する。

### 超高圧電子顕微鏡

通常の電子顕微鏡の加速電圧は200 kV程度であるが、分解能を高めるためにより高電圧で電子を加速できるようにした顕微鏡。

### 電解研磨

電子顕微鏡による観察において、観察する試料は電子線が十分透過できる程度に薄い必要がある。電解研磨は化学薬品中に電圧をかけた試料を入れることで均一に薄膜化する技術。

### 面心立方格子および体心立方格子

面心立方格子では単位格子の四隅と各面の中心に原子が位置し、体心立方格子では単位格子の四隅と中心に原子が位置する。(用語説明用図参照)

### (問い合わせ先)

独立行政法人物質・材料研究機構

総務部総務課広報係 TEL: 0298-59-2026

### (研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノマテリアル研究所

主幹研究員 古屋一夫 TEL: 0298-59-5007, E-mail: FURUYA.Kazuo@nims.go.jp

主任研究員 長谷川明 TEL: 0298-59-5053, E-mail: MINGHUI.Song@nims.go.jp

主任研究員 三石和貴 TEL: 0298-59-5053, E-mail: MITSUISHI.Kazutaka@nims.go.jp

本プレス発表の研究成果は、まず日本時間の3月22日(現地時間の3月21日)に「サイエンス」のHPにてオンライン公開され、「サイエンス」本誌には4月19日発行号に掲載されました。

詳しくは、「Science, Vol.296, Issue 5567, 507-510, April 19, 2002」をご覧ください。

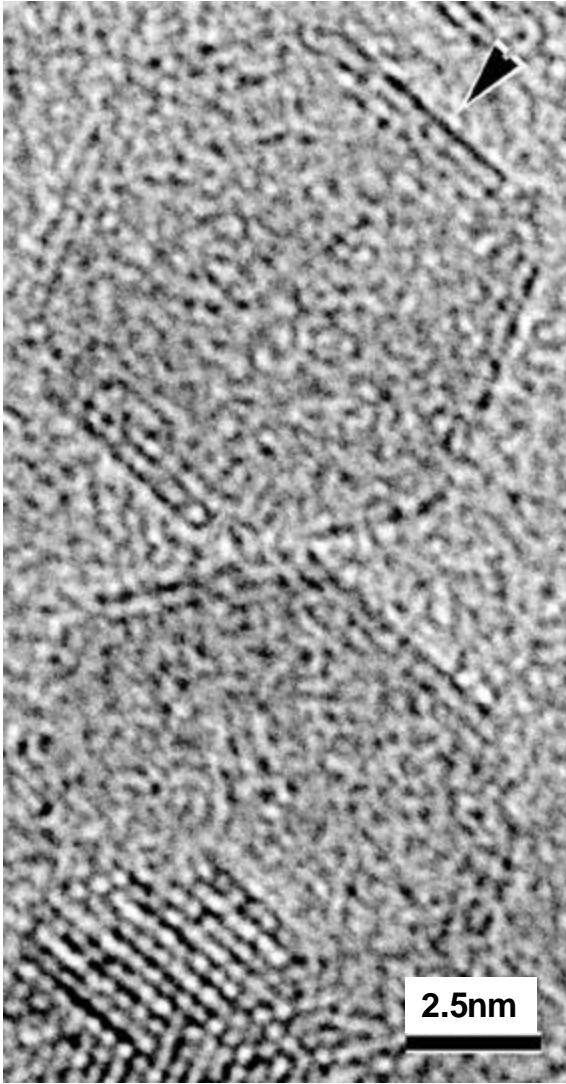


图 1

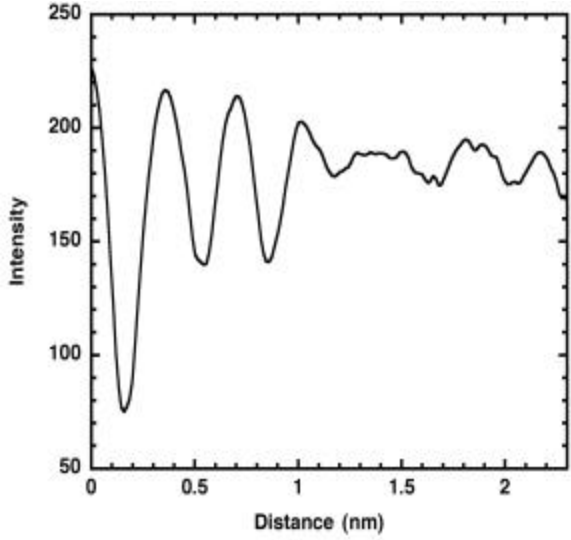


图 2

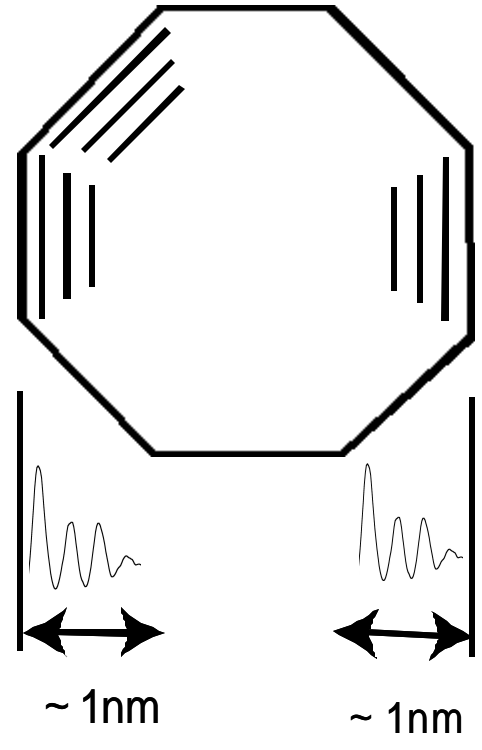


图 3

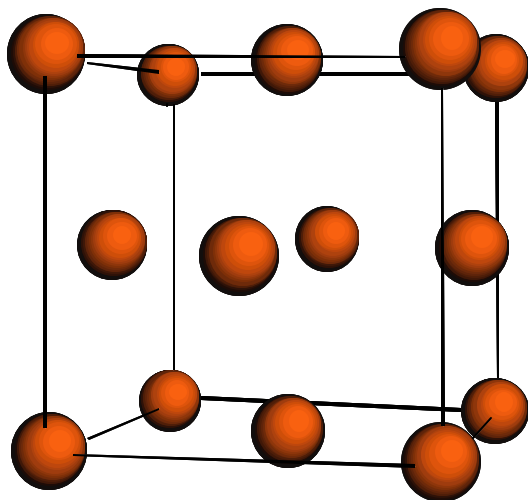
## 図の説明

図 1 .アルミニウム中のキセノン析出物。大きな六角形に見える物は液体状態であり、左隅の小さな六角形の物ではキセノン原子の格子が見えており固体状態にあることがわかる。右上の矢印で示した様に、アルミニウムとの界面(固体界面)に沿って縞模様がみえており、固体界面のところで原子が規則的に並んでいる様子が見える。同様の縞模様は他の面についても見えている。

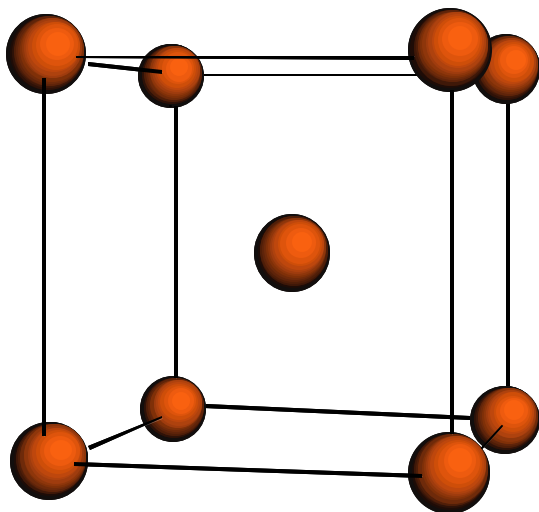
図 2 .固体界面に垂直な方向への図 1の像強度の変化の様子。固体界面から約 1nmにわたって縞が観察されている。

図 3 .固体界面における規則化の模式図。各面から約 1nmにわたって規則化しており、析出物のサイズが小さくなる固体界面の影響は析出物全体に及ぶことがわかる。

## 用語説明用図



面心立方格子



体心立方格子

### 図の説明

面心立方格子および体心立方格子の模式図の比較

面心立方格子では単位格子の四隅と各面の中心に原子が位置し、  
体心立方格子では単位格子の四隅と中心に原子が位置する。