

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22760159

研究課題名（和文）ナノ粒子の比熱容量測定による低次元デバイ理論の実験的検証

研究課題名（英文）Verification of low dimensional Debye theory by specific heat capacity measurement of nano-particles

研究代表者

阿部 陽香（ABE HARUKA）

独立行政法人 産業技術総合研究所・計測標準研究部門・研究員

研究者番号：70462835

研究成果の概要（和文）：低次元デバイ理論の実験的に検証するため、パルスチューブ冷凍機式断熱型熱量計により、金ナノ粒子の比熱容量測定を実施した。金のバルクの試験片を用いて、同様の測定を行い、測定結果を比較したところ、金ナノ粒子とバルクとの比熱容量値に違いがあることが判明した。特に温度が高くなるにつれて、その差は大きくなる。これは、ナノ粒子はバルクとは異なる熱特性を持つことを示唆している。

研究成果の概要（英文）：To verify low dimensional Debye theory experimentally, specific heat capacity of gold nano-particles was measured by adiabatic calorimeter applying a pulse-tube refrigerator. Specific heat capacity of bulk of gold was also measured in the same condition and compared with the result of the nano-particles. It is found that the result in the nano-particles was different from that of the bulk. As temperature in particular rises, the difference increased. This suggests that the nano-particles have thermal characteristics unlike the bulk.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱物性、ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ材料の形状・構造制御技術の向上により、金属、磁性材料、セラミックス等のナノ粒子がさかんに開発され、その用途はますます拡大しつつある。一方、ナノ粒子に対する物理的又は化学的特性はバルク材料とは異なることが指摘されているが、その評価は研究途上の段階にある。例えばナノ粒子の比熱容量は、デバイ理論に

おける 0 次元系としての取り扱いが必要との指摘がなされている。この指摘に関する研究としては、主に 1970 年代に、国外においていくつかの理論的考察と実験がなされているが、論文数の少なさ、当時のナノ粒子の品質への信頼性、測定手法が統一されていない、などの問題点がある。ナノテクノロジーが急速に進歩している今、高品質のナノ粒子を用いた系統的な比熱容量測定

を行い、その振る舞いを明らかにすることは、重要な課題のひとつである。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノ粒子の熱容量測定を実現することにより、0次元系における物質の熱的性質を実験的に検証することを目的とする。さらに、固体比熱容量の理論であるデバイ理論における低次元系への拡張性を検討する。

## 3. 理論

デバイ理論は、固体におけるフォノンの比熱への寄与を扱った理論であり、原子の熱による格子振動を立方体 (3次元) 中のフォノンとして扱っている。まず、N個の単原子からなる、一辺がLで体積が $V=L^3$ の立方体の結晶を考え、これらの原子同士がばねで結ばれ、熱振動していると考え。デバイ近似では、古典的な連続弾性体と同様に、音速を一定と考えるので、分散関係は、 $u$ を一定の音速として次のようにあらわされる。

$$\omega = uK. \quad (1)$$

ここで $K$ は波数ベクトルである。状態密度は

$$D(\omega) = V \omega^2 / 2\pi u^3 \quad (2)$$

となる。結晶の基本単位格子をN個とすると、音響モードの総数はN個である。切断周波数は

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 u^3 N/V \quad (3)$$

で与えられ、これに対応した切断波動ベクトルは

$$K_D = \omega_D / u = (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (4)$$

となる。デバイモデルでは、 $K_D$ 以下の波動ベクトルが許される。結晶が周波数 $\omega$ と $\omega + d\omega$ の間にモード数 $D(\omega) d\omega$ を持つとすると熱エネルギーは

$$\begin{aligned} U &= \frac{3V\eta}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\eta\omega/\tau} - 1} \\ &= \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 u^3 \eta^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (5)$$

と表わされる。ここで

$$x \equiv \eta\omega/\tau \equiv \eta\omega/k_B T \quad (6)$$

$$x_D \equiv \eta\omega_D/k_B T \equiv \theta/T \quad (7)$$

である。デバイ温度は、式 (3) により、

$$\theta \equiv \frac{\eta u}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (8)$$

と定義される。これより、式 (5) は、

$$U = 9N k_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (9)$$

と表わされる。比熱 (定積比熱) は式 (5) を温度について微分することで容易に得られる。

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 u^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\eta\omega/\tau}}{(e^{\eta\omega/\tau} - 1)^2} \\ &= 9N k_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (10)$$

これより、 $T \gg \theta$ において比熱は古典的な値 $3Nk_B$ に近づくことが分かる。

## 4. 測定方法

### (1) 測定原理

比熱容量測定には、断熱法を用いる。断熱法は、試料と外界との熱移動を断ち、比熱の基本定義に従って測定するため、比熱容量を最も正確に測定できる手法として知られている。断熱法による比熱容量測定は熱容量の基本定義に基づき行われる。断熱状態に置かれた熱容量 $C(T)$ の試料に既知の熱エネルギー $\Delta Q$  (J)を投入したときの温度上昇幅を $\Delta T$  (K)とすると、熱容量は以下の式で与えられる。

$$C(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (JK^{-1}) \quad (11)$$

上記熱容量は温度 $T$  ( $\Delta T$ の温度幅)での平均熱容量を与えることになる。一般には、熱容量が温度に対して急激に変化しない領域では、上記 $\Delta T$ の温度幅として1Kないし2Kを取ることによって熱容量の測定を行うことができる。

熱容量から比熱容量への換算は、1gまたは1mol当りの単位物質質量当りで行うことが一般的である。ここでは単位質量当りの換算に倣い、試料質量を $m$  (g)として、比熱容量 $c(T)$ は

$$c(T) = \frac{C(T)}{m} \quad (JK^{-1}g^{-1}) \quad (12)$$

とする。なお、実測されるのは多くの場合、

定圧熱容量である。

## (2) 測定装置

測定には、パルスチューブ冷凍機式断熱型熱量計を用いた。図1に断熱型熱量計の全体図を示す。この熱量計には2点の特徴がある。まず第1点は、冷却手段として、寒剤を使わないパルスチューブ冷凍機を導入したことである。寒剤のコストもかからず、試料の冷却方法が大幅に簡便化され、かつ、長時間の安定した連続運転が可能となった。また、冷凍機稼働による振動を軽減するため、コールドヘッドからロータリーバルブユニットを切り離して設置するなど、工夫を施した。2点目は、3系統の独立した等温断熱制御をソフトウェア方式のPID制御により実現した点が挙げられる。図2に試料セルの断熱制御系、図3にセルの周辺図を示す。真空中に吊るしたセルの中心には、白金抵抗温度計と加熱用ヒーターが埋め込まれている。試料セルと外界との熱力学的平衡状態を得るために、試料セルを囲む断熱シールドを2重にし、試料容器とインナーシールドとアウターシールドの温度差を3組の示差熱電対 (TC1, TC2, TC3) を用いて検出し、その温度差を打ち消すようにヒーター (H1, H2, H3) を調節している。これら一連の計測と制御は、LabVIEW ソフトウェアにより自動化され、測定を容易に行うことができる。

## (3) 測定条件

試料の熱容量は、①試料セルのみの測定、②試料+試料セルの測定を同条件でおこない、測定②により求められた熱容量から測定①により求められた熱容量を差し引くことにより得られる。測定は、外界と測定対象の熱力学的平衡状態(温度  $T_1$ ) →ヒーター加熱による測定対象の等速昇温→外界と測定対象の熱力学的平衡状態(温度  $T_2$ )、を繰り返しながら行われる。本測定では、平衡待ち時間を2400秒、昇温時間を1200秒とした。また昇温幅は、約90K以下では1K、それ以上では2Kに設定した。

## (4) 測定試料

測定試料は、金ナノ粒子と金のバルクの2種類である。図4にそれぞれの試料を示す。金ナノ粒子は、純度99.9%、粒径100nm以下であり、約2gを用いた。金のバルク材は、純度99.9%であり、試料セルの大きさに合わせて直径5mm×高さ15mmの円柱状に加工した。バルク材の質量は約11gである。両試料共に、ヘリウム雰囲気中で試料セルに封入した。

## 4. 研究成果

主な研究成果は以下の3点である。

### (1) 小型試料セルの検討

ナノ粒子の微小な熱容量を検出するためには、熱容量測定のベースとなる試料セル自体の熱容量をいかに抑えるか、ということが課題となる。そこで、既存の試料セルよりも質量が1/6程度である小型セルを試作した。温度計は直径1.2mm、長さ6mmの白金抵抗素子を用いた。さらに、測定試料であるナノ粒子が空气中に飛散しやすいため、セルに封入後、再度取り出して封入する作業を省くために、白金測温抵抗体と加熱用ヒーターの部分と、試料を封入する部分が切り離せるような形状の小型セルを設計し、試作した。この構造により、容易に測定試料を変えることができ、測定の簡便化が期待できる。

### (2) 比熱容量計測システムの整備とその最適化についての検討

比熱容量計測システムをよりコンパクトに、よりデータ処理を高速化するために、リアルタイム自動制御可能な比熱容量計測システムの構築を進めた。測定プログラムに改良を加え、測定の最適化に努めた。

### (3) ナノ粒子を用いた比熱容量測定

パルスチューブ冷凍機式断熱型熱量計を用いて、金ナノ粒子と金のバルクの比熱容量測定を行なった。測定結果を図5に示す。金のバルクの比熱容量を○、金ナノ粒子の比熱容量を□で示した。また、式(10)から求めた3次元デバイモデルの理論値を●で示した。参考値(新編熱物性ハンドブック、養賢堂より)は×で表わした。測定結果から、バルクの測定値とデバイの理論値はよく一致していることがわかる。300Kでの参考値と理論値も近い値であり、理論値の算出も問題ないと推測される。低温においてはナノ粒子とバルクとの測定値に異なる振る舞いがみられると予想していたが、大きな違いは見られなかった。これは、試料量などの測定条件により、振る舞いを捕えられていない可能性が高い。今後は条件を変えた測定を行う必要がある。一方、高温側の振る舞いは、予想外に興味深い振る舞いが観測された。高温になるにつれて、ナノ粒子の比熱容量が大きくなり、220K付近ではバルクの比熱容量より約10%も大きい値となったのである。断熱型熱量計の測定精度と比較しても、ばらつきとは判断しにくく、明らかにナノ粒子の比熱容量が大きくなっていると考えられる。金のデバイ温度は165Kである。高温の極限であるデバイ温度以上では、固体元素の定積モル比熱がどれもほとんど等しく、 $C_v=3R=3N_A k_B$  (R: 気体定数、 $N_A$ : アボガドロ定数、 $k_B$ : ボルツマン定数) であるというデュロン=プティの法則が知られている。本研究の結果は、この経験則も、低次元では適応できない可能性があることを示唆している。

尚、東日本大震災による所属研究所の節電実施の影響により、装置稼働時間が十分に確保できなかったため、研究計画が遅れ、研究費助成期間に研究成果を発表するまで至らなかった。今後は、測定を進め、成果発表を行なっていく予定である。



図1 断熱型熱量計

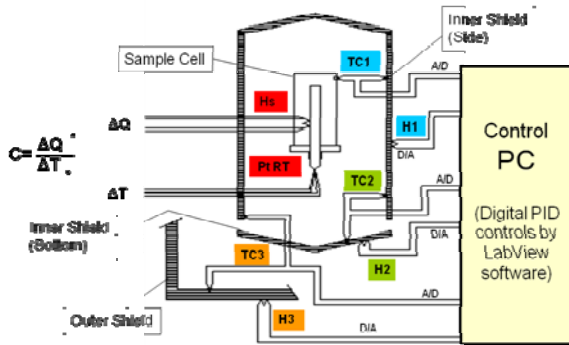


図2 断熱制御系

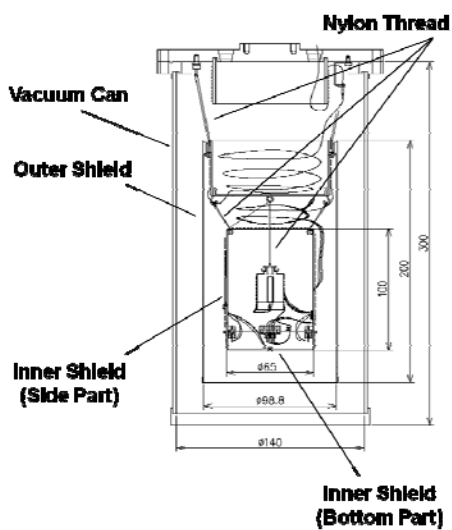


図3 試料セル周辺図



図4 金ナノ粒子 (上)、金バルク試料 (下)

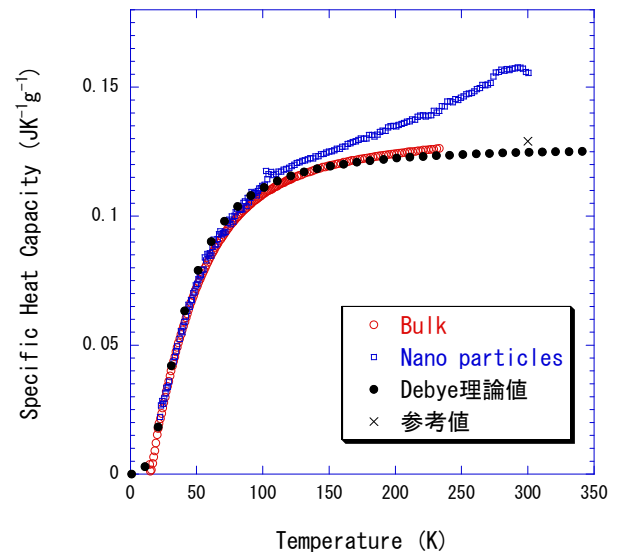


図5 測定結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 陽香 (ABE HARUKA)

独立行政法人 産業技術総合研究所・計測標準研究部門・研究員

研究者番号：70462835