

微粒子の表面融解[†]

酒井 英 樹

早稲田大学理工学部 169-50 東京都新宿区大久保 3-4-1

(1996年2月7日受付, 1996年2月29日掲載決定)

Surface-Induced Melting of Small Particles

Hideki SAKAI

Department of Physics, Waseda University
3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-50

(Received February 7, 1996; Accepted February 29, 1996)

A surface effect on the behavior of solid-liquid phase transition is studied by the Landau theory. We calculate the dependence of melting temperature of a small particle on its surface curvature. We show that taking account of the effect of the curvature is essential in understanding the melting process of small particles, particularly when their radii are in the order of nm. The non-linear relationship between a melting point and a reciprocal radius is derived from a difference between the radius-dependence of the "surface-induced melting temperature (T_s)" and that of the "particle melting temperature (T_m). The calculated results agree satisfactorily with the recent experimental data. We also show that a surface melting state becomes difficult to observe as the particle radius decreases down to a critical value. This is in contrast to the common belief that surface-induced melting becomes more dominant for smaller particles.

1. は じ め に

表面融解とは、バルク中の原子に比べて表面原子は不安定であるために、バルクの融点（3重点）より低い温度で表面が解け出すという現象である^{1,2)}。これは熱力学的にはつぎのように理解することができる。気体と熱平衡状態にある固体を考える。このとき、固体・気体界面エネルギー γ_{sg} が、固体・液体と液体・気体の界面エネルギーの和 $\gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ より大きい（ $\Delta\gamma = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$ が正となる）物質では、固気界面に液体層をはさんだほうが合計の界面エネルギーが低くなる。バルクとしては3重点以下で準安定状態である液体でいることはエネルギー的に損だが、それよりも大きなエネルギーを界面で得をすれば、3重点より低い温度であっても表面（固気界面）から融解する可能性がある。

系が小さくなって表面の割合が大きくなると、融点が降下し、また、ぼやけてくる。微粒子の融点降下はほぼ半径の逆数に比例する。これは簡単な熱力学的理論で説

明されている³⁻⁸⁾。しかし、最近の実験結果から半径が数nm程度になると、融点降下はゆるやかになることがわかってきた^{9,10)}。融解過程については、表面融解によって表面から徐々に解けていくと考えられており、実際に表面液体層が μm サイズの微粒子では観測されている^{11,12)}。しかし、nmサイズの微粒子では表面融解状態は観測されず、一気に液化する^{6-10,13-15)}。これら2つの特徴は理論と一致していない。この原因として、従来の理論では1nm程度である固液界面の厚みや曲率による表面エネルギーの変化を無視していたことが考えられる。

本研究では、簡単なLandau理論をつかって微粒子の融解過程を計算し、上記の実験結果を考察する。その際、固液界面の厚み、および、微粒子の表面エネルギーの曲率依存性を考慮する。Pluisらによって平面の固気界面をもつ半無限系における表面融解はLandau理論によって記述できることがしめされている^{16,17)}。2章でその理論を微粒子のような曲率のある系に拡張する。

2. 計 算 方 法

気体と熱平衡状態にある半径 R の微粒子を考える。オ

[†] 第15回表面科学講演大会（1995年11月28日～11月30日）にて発表

ーダーパラメーターとして、結晶性 M ($M=1$ は完全結晶, $M=0$ は完全液体の状態を表わす)を用いる。 M は微視的には一番小さな逆格子ベクトルに対応する原子密度のFourier成分と思えばよい(文献16の付録A参照)。微粒子の全自由エネルギーは $M(r)$ の汎関数として、

$$F[M(r)] = 4\pi R^2 f_s(M(R)) + 4\pi \int_0^R r^2 [f(M(r)) + \frac{J}{2} \left(\frac{dM}{dr}\right)^2] dr, \quad (1)$$

となる。簡単のため、微粒子は球対称で M は動径座標 r だけの関数であるとした。 $f_s(M(r=R))$ は微粒子表面の単位面積あたりの自由エネルギー、 $f(M(r))$ は結晶性が均一なバルクの単位体積あたりの自由エネルギーである。積分内の第2項は、表面から粒子内部へ結晶性が連続的に変化し、局所的に見ると結晶性が異なる領域が結合するためにエネルギーが増加することを表わしている。このため、固液界面の厚みが適切に記述できる。結合の度合は結合係数 J で決まる。

$f_s(M)$, $f(M)$ はPluisら¹⁰⁾にしたがって、つぎの形を仮定する。

$$f_s(M) = \frac{1}{2} \alpha_s M(R)^2 + C. \quad (2)$$

$$f(M) = \begin{cases} \frac{1}{2} \alpha M(r)^2 + \Lambda(T), & \text{for } M(r) < M^* \\ \frac{1}{2} \alpha (1 - M(r))^2, & \text{for } M(r) > M^*. \end{cases} \quad (3)$$

ここで、表面自由エネルギー $f_s(M)$ は α_s が正のとき $M=0$ を中心とする放物線状の谷であり、表面が液化しやすいことを表わしている。一方、バルクの自由エネルギー $f(M)$ は $M=0$ (液相)と $M=1$ (固相)とを中心とする2つの谷からなり、固液相転移が1次相転移であることを表わす。2つの谷の交点 M^* は、

$$M^* = \frac{1}{2} \frac{\Lambda(T)}{\alpha} \quad (4)$$

で与えられる。簡単のため、 r における状態は $M(r) > M^*$ のとき固相, $M(r) < M^*$ では液相と呼ぶことにしよう。実際には、 $M(r) = M^*$ 付近には固液界面があり、例えばPluisら¹⁰⁾は $0.16 < M(r) < 0.84$ の領域を界面と定義している。しかし、ここでは界面の厚みの値そのものについては問わないことにする。 $\Lambda(T)$ は温度 T における2つの谷底の差、つまり液相と固相の自由エネルギーの差、

$$\Lambda(T) = L_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (5)$$

である。 L_m は単位体積あたりの潜熱、 T_m はバルクの融点($\Lambda(T_m) = 0$ となる温度)で、 $\Lambda(T)$ は T_m を中心に展開し、 T の1次までを考えた。

3章で変分原理 $\delta F[M]/\delta M = 0$ から、(1)式の全自由エネルギー $F[M]$ を最小にする平衡状態 $M_{eq}(r)$ を求める。(1) - (3)式中の係数 J , α_s , α , C は、考えている物質の界面エネルギー γ_{ss} , γ_{sl} , γ_{ll} , および、結晶性が $1/e$ になる相関距離 ξ によって決まる(関係式の導出は文献16を見よ)。平面の固気界面をもつ半無限系にたいしては $M_{eq}(r)$ は解析的に得られている¹⁰⁾。温度 $T_m = T_m - 2\Delta\gamma T_m / (L_m \xi)$ で表面融解が始まり、表面上の液体層(厚み q は $M(q) = M^*$ で定義、よって固液界面の厚みの半分を含む)は系の温度 T が融点 T_m に近づくにつれて $q \propto \ln [T_m / (T_m - T)]$ とひろがっていく。しかし、微粒子では $M_{eq}(r)$ は解析的には得られないので、3章では有限要素法¹⁰⁾をつかって数値的に求めた。

3. 計算結果

表面融解をしめす典型的な物質であり、実験結果も豊富な鉛(Pb)微粒子の融解過程を計算する。計算に使用したパラメーターは $T_m = 600.7$ K, $L_m = 2.47 \times 10^5$ J/m³, $\gamma_{ss} = 544$, $\gamma_{sl} = 62$, $\gamma_{ll} = 460$ J/m²¹⁰⁾, $\xi = 0.63$ nm¹⁰⁾である。今回、計算はPbについてしか行わないが、パラメーターさえわかれば他の物質でできた微粒子でもその融解過程を予測できる。

まず、半径 $R = 10$ nmのときの $M_{eq}(r)$ の温度変化をFig. 1にしめす。 $T < 420$ Kでは表面に近づくにつれて結晶性は低下しているものの、固相状態は保たれている($M(r) > M^*$)。ただし、420 K付近では $M^* \approx 0.3$ であり、実際には微粒子表面は液体に近い。 $T = 420$ Kになると表面融解が始まる($M(R) = M^*$)。この表面融解温度 T_m を超えると、表面上にできた液層は徐々にその厚み q を増していく。 $T > 550$ Kになると一気に全体が解ける($M(r) = 0$)。この温度を微粒子融点 T_{m0} と呼ぶことにしよう。

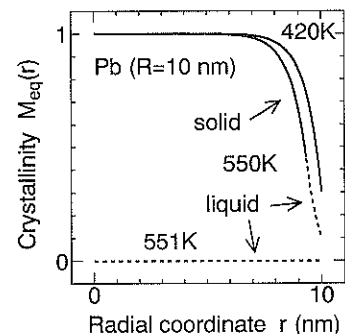


Fig. 1 Temperature dependence of the equilibrium crystallinity profile $M_{eq}(r)$ for a Pb particle ($R = 10$ nm). The calculated $M_{eq}(r)$ at 420, 550 and 551 K are shown. The solid line indicates the solid phase ($M(r) > M^*$) and the dashed line is the liquid phase ($M(r) < M^*$).

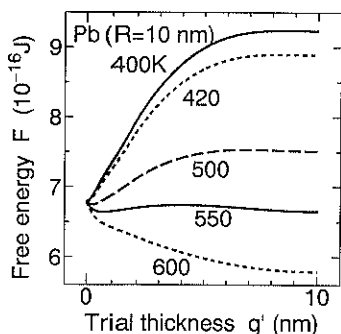


Fig. 2 Liquid-layer thickness dependence of the total free energy of a Pb particle ($R = 10$ nm) for several temperatures. q' is a "trial" liquid-layer thickness. The thickness q , at which the total free energy $F[M]$ takes its minimum value, is realized in equilibrium. Note that, for the particle radius $R = 10$ nm, $q = 10$ nm means that the particle melts completely.

う。

以上の融解過程は全自由エネルギー $F[M]$ の液層の厚み依存性から説明することができる (Fig. 2)。試行厚み q' のなかで、 $F[M]$ が最小値をとるものが各温度の平衡状態で現われる液体の厚み q である。 $T < 420$ K では液層がない状態 ($q = 0$ nm) が最小である。 $T \geq 420$ K では液層が現われた方が安定であり、 $F[M]$ を最小にする q の値は、温度の上昇とともに徐々に増加していく。この温度領域では、半無限系¹⁰⁾ と同じくオーダーパラメーターである $M_{\infty}(r)$ の温度変化にはとびがなく、表面融解は連続相転移である。しかし、 $T = 550$ K になると $F[M]$ は 2 点 $q = 0.7$ と 10 nm にたいして最小値をとり、 $T > 550$ K では全部解けた状態 ($q = 10$ nm) だけが最小になる。したがって、550 K における融解は 1 次相転移である。

つぎに表面融解温度 T_{sl} と微粒子融点 T_{end} の半径依存性を Fig. 3 にしめす。 T_{sl} の傾きは T_{end} の傾きよりゆるやかである。したがって、 T_{end} は T_{sl} によって臨界半径 $R_c = 2$ nm ($R_c^{-1} = 0.5$ nm⁻¹) でさえぎられて、その傾きがゆるやかになる。これが、実験で報告されている半径が小さくなると融点降下がゆるやかになる仕組みであると考えられる。では、なぜ両者の半径依存性は違うのだろうか。 T_{sl} 、 T_{end} それぞれの降下の機構をまとめておこう。

T_{end} の降下は 1 章でも触れたように表面の割合が大きくなることによる熱力学的サイズ効果^{5, 9)} でおきる。 T_{sl} の降下は、曲率の増加にともなって、平面のときよりも表面原子の最近接原子数がさらに少なくなり、より一層不安定化することでおきると考えられる。(本研究では、(1) 式の結合係数 J でこの機構を考慮している。 $f(M)$ で記述される表面はそれだけでは液体になるが、 J を通し

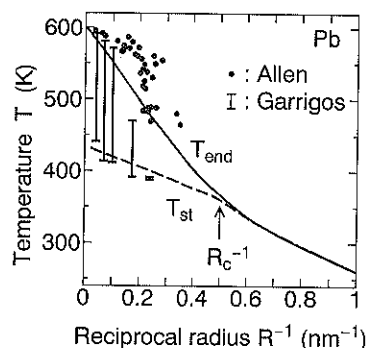


Fig. 3 Relation between calculated melting temperatures (T_{sl} , T_{end}) and the reciprocal particle radius (R^{-1}) for Pb. T_{sl} (dashed line) is the "surface-induced melting temperature," T_{end} (solid line) the "particle melting temperature." The melting temperatures are suppressed as the radius R decreases. The bulk melting point $T_m = 600.7$ K for Pb. Experimental data are also shown. ●: particle melting temperature from Allen et al.⁹⁾ I: temperature range of the solid-liquid transition from Garrigos et al.¹⁰⁾

てバルクと結合することによって結晶性を保つことができる。しかし、曲率が大きくなると、外側の表面層は内側のバルクにたいして引き伸ばされるので、表面のもつ性質が優勢になる。よって、 T_{sl} が降下する、というわけだ。) このように T_{sl} の降下は系のサイズには関係なく表面の曲率だけで済むもので*、 T_{end} の降下とはまったく違う仕組みでおきている。したがって、両者の半径依存性が異なっていっても不思議はない。

4. 実験結果との比較

Fig. 3 の黒丸は TEM によって観測された黒鉛表面上の Pb 微粒子の融点⁹⁾ で、縦棒は Si 中に埋め込まれた Pb 微粒子の固液相転移のおきる温度幅¹⁰⁾ である。両者とも融点降下は半径 $R < 4$ nm でゆるやかになっている。後者では温度幅も縮んでいる。理論では気体と熱平衡にある微粒子を考えているのにたいして、実験はそうでないことや、計算でつかった粗い近似などを考えると、計算結果とこれらの実験結果との一致は満足なものだろう。

臨界半径以下では $T_{sl} = T_{end}$ なので固液相転移は鋭い。これは、小さな系ほどその融点はぼやける、という一般的に言われていることに反する⁹⁾。確かに、粒子が小さくなると表面の割合が増加するので、連続相転移である表面融解^{1, 2)} が顕著になって融点はぼやけてくるだろう。しかし、本研究によって、臨界半径以下になると表面融解はおこらなくなり、融解は鋭くなる (1 次相転移にな

* 例えば、曲がった薄膜でも見られる。

る), ということがわかった。では, なぜ実験でぼやけているのか。おそらく, サイズが小さくなると, 実験で用意する粒子の半径や局所的な温度変化など, 測定誤差が大きくなるためではないだろうか。このように考えると, nmサイズの粒子では表面融解の状態が観測されないにもかかわらず, 融点がぼやけているという多くの実験結果を説明することができる^{4, 6, 7, 9)}。

この点について, 大島ら^{14, 15)}はSn微粒子の固液相転移のTEMによる観察で, 臨界半径 $R_c = 2.5$ nm以下の粒子にたいして固相と液相のあいだに時間的に変動する構造をもった相(かれらは中間相と呼んでいる)が存在することを発見している。これは, 川村²⁰⁾やBerryら²¹⁾が想像しているように小さな系では凝固点 $T_i >$ 融点 T_m となり, その間の温度領域 $T_i > T > T_m$ では構造がゆらぐのではないかと考えられていた。しかし, 本研究の結果から, 逆に固液相転移のおきる温度幅が小さいために, 熱ゆらぎにたいして不安定になって中間相のような固体でも液体でもない構造がゆらいでいる相が観測されているとわかった。しかし, Landau理論ではゆらぎは無視しているため, 実験との定量的な比較には熱ゆらぎを考慮した詳しい解析が必要である。

5. ま と め

本論文では, 従来は無視されていた微粒子表面の曲率と固液界面の厚みを考慮したLandau理論によって, 微粒子の融解過程を予測した。その結果, 表面融解温度 T_s の曲率を通じての半径依存性が微粒子融点 T_{ms} の半径依存性よりも小さいことから, 半径が小さくなると表面融解状態の温度領域($T_s < T < T_{ms}$)が減少していき, 臨界半径 R_c で消滅することがわかった。臨界半径以下では融点降下もゆるやかになる。得られた結果は, 最近の実験結果と一致している。臨界半径の存在は分子動力学法によってもAu微粒子($R_c = 1$ nm)にたいして予測されている²²⁾。物質が違うので単純に比較はできないが, 今回の計算結果と臨界サイズもほぼ一致している。しかし, 分子動力学法では, どの要因が系の振る舞いに効くか決めることは難しい。一方, 本研究で用いたLandau理論は単純で計算量も少なく, 得られた結果を直観的に理解することができる。本研究の手法は, 微粒子の相転移の精巧な理論をつくる際の指針として役立つだろう。

融解現象では, 固体表面が重要な働きをしていると言

われている(例えば文献23の4.3節)。融解の微視的な機構については不明な点が多く, さまざまな方面から研究されている^{24~26)}。微粒子一表面の割合が大きく, また, 粒径を調節することによってその割合が自由に換えられるので, 表面の効果を取り出しやすいという利点がある一は, その機構解明に格好の研究題材である。

文 献

- 1) J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée and J.F. van der Veen: *Phys. Rev.* **B34**, 7506 (1986).
- 2) B. Pluis, A.W.D. van der Gon, J.F. van der Veen and A.J. Riemersma: *Surf. Sci.* **239**, 265 (1990).
- 3) 川村 清: “超微粒子とは何か”(丸善, 1987).
- 4) P.R. Couchman and W.A. Jesser: *Nature* **269**, 481 (1977).
- 5) J.P. Borel: *Surf. Sci.* **106**, 1 (1981).
- 6) S.J. Peppiatt and J.R. Sambles: *Proc. R. Soc. Lond. A.* **345**, 387 (1975).
- 7) S.J. Peppiatt: *Proc. R. Soc. Lond. A.* **345**, 401 (1975).
- 8) M. Takagi: *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 359 (1954).
- 9) G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile and W.A. Jesser: *Thin Solid Films* **144**, 297 (1986).
- 10) R. Garrigos, P. Cheyssac and R. Kofman: *Z. Phys.* **D12**, 497 (1989).
- 11) A. Pavlovskaya, D. Dobrev and E. Bauer: *Surf. Sci.* **286**, 176 (1993).
- 12) J.C. Heyraud, J.J. Métois and J.M. Bermond: *J. Crystal Growth* **98**, 355 (1989).
- 13) 高柳邦夫, 大島義文, 三留正則: *数理科学* **352**, 56 (1992).
- 14) 大島義文, 高柳邦夫: *固体物理* **28**, 951 (1993).
- 15) Y. Oshima and K. Takayanagi: *Z. Phys.* **D27**, 287 (1993).
- 16) B. Pluis, D. Frenkel and J.F. van der Veen: *Surf. Sci.* **239**, 282 (1990).
- 17) H. Sakai: *Surf. Sci.* **348**, 387 (1996).
- 18) 戸川隼人: “変分法と有限要素法”(日本評論社, 1987).
- 19) B. Pluis, T.N. Taylor, D. Frenkel and J.F. van der Veen: *Phys. Rev.* **B40**, 1353 (1989).
- 20) 川村 清: *数理科学* **352**, 5 (1992).
- 21) R.S. Berry, J. Jellinek and G. Natanson: *Phys. Rev.* **A30**, 919 (1984).
- 22) F. Ercolessi, W. Andreoni and E. Tosatti: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 911 (1991).
- 23) 大島忠平: *物理学最前線* **30**, 175 (共立出版, 1992).
- 24) D.W. Oxtoby: *Nature* **347**, 725 (1990).
- 25) H. Löwen: *Phys. Rep.* **237**, 249 (1994).
- 26) M. Kano: *The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference*, 461 (1995).