

ORIGINALS (1)

表面、界面の曲率と溶解度および蒸気圧

猪 股 吉 三

科学技術庁無機材質研究所 〒305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1985年4月10日 受理)

Curvature of Surface or Interface and the Solubility or Vapour Pressure

By Yoshizo INOMATA

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received April 10, 1985)

Some problems are pointed out in the derivation process of the Thomson-Freundlich equation and in extended applications of the equation for the estimation of solubility and vapour pressure at the curved surface or interface. A serious misunderstanding in the derivation process is in the evaluation of the contribution of free energy of the surface or interface on the solubility or the vapour pressure. New ideas are proposed to solve these problems and using these results, the rate process for treating the deformation of a surface pattern is discussed theoretically.

Thomson-Freundlich 式の導出過程と、この式を表面、界面の曲率と蒸気圧や溶解度との関係式として拡張して用いることの問題点を指摘した。大きな誤りは、溶解度や蒸気圧への表面や界面の自由エネルギーの寄与を式の導出過程で考慮しなかった点である。これらの問題点を解決する為新しい提案を行ない、この結果を用いて表面パターンの変形を取り扱う為の速度論を理論的に検討した。

1. 結 言

固体や液体の表面や界面の曲率と、この表面や界面と平衡する液相や気相中のこの物質の溶解度や蒸気圧は、Thomson-Freundlich の概念¹⁾を通じて関係するとして取り扱われることが多い^{2,3)}。典型的な例が微粒子と平衡する溶解度や蒸気圧である。筆者は既にこの問題を Thomson-Freundlich の概念で取り扱うことの誤りを示し⁴⁻⁶⁾、これに代わる関係式を提案している⁷⁾。

微粒子と平衡する気相や液相中のこの物質の化学ポテンシャルは、個々の粒子が表面や界面で閉じた系を構成する為容易に定義できるが、この問題を拡張し、一般に気相や液相中の物質の化学ポテンシャルが、表面や界面の曲率とどのように関係するのかを閉じていない表面や界面について考えることは、また別の問題である。

筆者の既報⁷⁾が、難解であるとの指摘も頂いたので、以下には、Thomson-Freundlich 式の導出過程と、筆者の提案とを対比して論ずることで問題点を明らかにし、表面や界面で閉じていない曲面上の気相や液相中の物質の化学ポテンシャルのとらえ方を考え、非平衡形状の表

面や界面が平衡形状に近づく際の物質移動をどのように取り扱ったらよいのかを考察してみたい。

ここに述べようとする事柄は、半導体薄膜の表面パターンの経時変化、結晶成長時の晶癖の形成、焼結現象等と具体的に関係している。

2. Thomson-Freundlich の概念

Gibbs-Thomson の概念と呼ばれることもある。既に多くの著書や論文に記載されているが、後の理解を助ける為に Swalin の著書¹⁾を参照し、この概念を紹介する。

この概念は、表面や界面の張力基準で導出されたものであるが、一般に、表面や界面の自由エネルギーと表面や界面の張力とは、同じ次元の下で数値的に等しいとして拡張解釈されている。

溶液中にある注目する物質の粒子を考える。粒子半径が r で、等方的物質を仮定し、この物質と溶液との界面張力を σ_i とすると、この粒子の内部圧力 P_i は、充分に粗大な粒子のそれ P_0 に対して次式で表わされる分だけ大きくなる。

$$P_r - P_\infty = (2\sigma_s/r) \quad (1)$$

圧力変化に対するこの物質の化学ポテンシャル μ の変化は、物質のモル容積を V とし、等温変化で次式のよう表わせる。

$$d\mu = VdP \quad (2)$$

したがって次式が成立する。

$$\mu_r - \mu_\infty = V(P_r - P_\infty) = (2\sigma_s V/r) \quad (3)$$

(3)式を用いて、この粒子と平衡する溶液中のこの物質の溶解度をモル分率で X_r とすると、熱力学から、次式が得られる。

$$RT \ln(X_r/X_\infty) = (2\sigma_s V/r) \quad (4)$$

(4)式が Thomson-Freundlich の関係式と呼ばれるものである。同じ論理で、平衡蒸気圧についても、表面張力を σ_s 、蒸気圧を p として次式が得られる。

$$RT \ln(p_r/p_\infty) = (2\sigma_s V/r) \quad (5)$$

3. Thomson-Freundlich の概念の問題点

主要な問題点は、次の三点である。

- a) 表面や界面の自由エネルギーは、同じ次元のもとで表面や界面の張力と数値的に等しいか。
- b) 微粒子が保有する余剰エネルギーを、この粒子を構成するすべての原子や分子に一律に割りつける(3)式の取り扱いが正しいか。
- c) 微粒子を構成する原子や分子の化学ポテンシャルは、粒子内の圧力の関数として(2)式で表現できるか。

まず a) である。Thomson-Freundlich の概念では、ポテンシャルの算出に圧力を用いているから、明らかに表面や界面の張力を用いている。分子量が小さく、会合していない理想的な液体では、同じ次元の下で両者は数値的に等しくなるが、結晶の表面には、液体のような巨視的な表面張力は働かない。液体が内部に構造をもたないのに対し、結晶の内部には三次元的繰返しによる規則的な構造が存在し、表面上の原子位置が、内部の構造に支配されるからである。

この為、液体表面で互いに隣接する原子ないし分子間の平均距離は、内部と独立に膨張できるのに対し、結晶表面ではこれができない。液体表面には、この膨張によって表面張力が現われ、膨張によって表面上の原子数を減ずること系自由エネルギーの低減を計るが、結晶では論理的にこのようなことは起こり得ない⁴⁻⁶⁾。

確かに結晶表面でも、表面自由エネルギー低減の為、表面上の原子が再配列することは知られている。シリコンの 7×7 構造などは、その典形である。しかしながら、この場合でも、表面構造が内部の構造の支配を受けている点に留意する必要がある。内部構造に対応して表面に

規則構造ができるということ自体が、結晶表面での巨視的張力の発現を否定しているからである。

表面張力の発現は、結晶表面の原子間距離が、内部に比べ平均的に膨張することによってのみもたらされ、この為には、内部構造による拘束はあってはならないのである。

次に b) の問題である。微粒子が十分に粗大な粒子に対して保有する余剰エネルギーは、“表面や界面を構成する原子や分子* に主として付随している”のである。Thomson-Freundlich の概念では、このことが忘れられていて、余剰エネルギーは、系を構成する全ての原子や分子に付随していると考えている。ガスならよいのだが、液体や固体の微粒子では、原子間相互作用を考えなければならないから、これは明らかに誤りである。

最後に問題点 c) である。問題点 a) で論じたように、結晶粒子の表面では、液体のような表面張力は働かないから微細化しても、粒子内部の圧力は上昇しない⁴⁾。したがって(2)式の $d\mu=0$ となり、結晶粒子は、Thomson-Freundlich の概念では取り扱えなくなる。液滴では一般に表面張力が働くから、微細化により内部圧力は上昇する。この圧力の上昇は(1)式により求められるが、この上昇による粒子内部の自由エネルギーの増加の見積りには、この液体の圧縮率が関係してきてこの増分を(2)式や(3)式で算定することはできない^{4,6)}。

この圧縮による内部エネルギーの増分を実際に計算してみると、粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、表面に局在している自由エネルギーの寄与の $1/1000$ 以下で⁴⁾、微粒子が、粗大な系に比べ保有する余剰エネルギーに占めるこの内部エネルギーの寄与は実質的に無視できる。

こうして、結晶粒子ならびに液滴が、微細化によって獲得する自由エネルギーの増分は、注目する粒子1モルに付随する総表面ないし総界面エネルギーの増分がよく近似されることになる⁴⁾。Thomson-Freundlich 式にみられる $(2\sigma V/r)$ は、圧力 $(2\sigma/r)$ 、総容積 V のガスが等温変化で保有すべき自由エネルギーに対応しているといえる。圧力と体積の積でエネルギーを算定できるのはガスだけだからである。

4. 微粒子と溶解度および平衡蒸気圧

前章で述べたところから、同じ構造を有する充分に粗大な粒子系との比較で、微粒子系が保有する余剰エネルギーは、等方的物質の球状粒子について次式で表わされる。

$$\Delta G = -(3V\epsilon_s/r) \quad (6)$$

* 表面の第1層のみでなく、第1層に続く数層を含めて考えてもよい。

式中 ϵ_s は、この物質の表面自由エネルギー、 r は粒子半径であり、(6)式は、粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上でよく成立する。

(6)式を用いる場合留意すべきは、この余剰エネルギーが“微粒子の表面に局在している”点である。我々は、このエネルギーを“粒子を構成している原子や分子に一様に割りつける”ことはできない。

まず閉鎖した微粒子分散系での平衡溶解度を考える。微粒子の溶解は、微粒子の表面積の減少により系内の界面自由エネルギーの減少をもたらす、溶液の濃度の増大により、溶液中のこの物質の自由エネルギーを増大させる。したがって(4)式に代わる表現は、次の微分方程式を解いて得られる⁷⁾。

$$RT(dX/X) = -(3V\epsilon_s dr/r^2) \quad (7)$$

式中 ϵ_s は界面自由エネルギーである。 $r=\infty$ で $X=X_\infty$ 、粒子半径が r の時 $X=X_r$ として(7)式を解くと次式が得られ、

$$RT \ln(X_r/X_\infty) = (3V\epsilon_s/r) \quad (8)$$

同様に(5)式に対応して次式も得られる。

$$RT \ln(p_r/p_\infty) = (3V\epsilon_s/r) \quad (9)$$

(6)式(7)式の背景から、結晶粒子の場合のように、微粒子が晶癖を有している場合には、(8)式および(9)式の $(3V\epsilon_s/r)$ ないし $(3V\epsilon_s/r)$ の代わりに注目する粒子1モルに付随する総界面ないし総表面自由エネルギーを用いればよいことになる。

微粒子は表面で閉じた系を構成する。表面で閉じた系には、粒子の他に固体や液体中の気孔と包有液滴がある。球状気孔の半径 r と気孔をとりまく物質の気孔内の平衡蒸気圧との関係も、(9)式の導出と同様にして導かれ、蒸気圧について次式を得る。

$$RT \ln(p_r/p_\infty) = -(3V\epsilon_s/r) \quad (10)$$

溶解度について同じ取り扱いが適用できる系があれば、次のように表わすことができる。

$$RT \ln(X_r/X_\infty) = -(3V\epsilon_s/r) \quad (11)$$

固液の共存する閉鎖系で、溶解や析出に伴って全容積が変わらなければ(11)式は厳密に成立するが、一般にこの条件は満たされず、弾性的歪エネルギーの評価が必要となるから、一般に(11)式は(10)式に比べ厳密さを欠いている。

晶癖を反映した結晶中の気孔や包有液体の場合には、気孔や液体と合同な結晶粒子を仮定し、この粒子モル当りの表面ないし界面自由エネルギーを(10)式ないし(11)式の $(3V\epsilon_s/r)$ ないし $(3V\epsilon_s/r)$ の代わりに用いればよい。(10)式および(11)式の右辺の符号が対応する(9)式および(8)式と異なるのは、微粒子では蒸発や溶解が微粒子に付随する表面ないし界面の自由エネルギーを減ず

るのに対し、気孔や包有液滴では、析出がこれらの自由エネルギーを減ずるのに対応するものである。

5. 粒子表面上の微視的パターンと溶解度および平衡蒸気圧

Fig. 1 に示したように、等方的物質を仮定して、容積が等しく表面状態が異なる二つの粒子を比較することで本題に入ろう。粒子Aは半径 r の安定な形状、Bは巨視的にみると球状であるが、表面に微視的な凹凸を有する不安定な形状であるとする。問題は、双方の粒子をそれぞれ独立の閉鎖系内に置いた時、系内の媒質中の溶解度や蒸気圧がどうなるかである。

粒子Bの比表面積はAに比べて大きいから、単純に(8)式か(9)式によれば、Bの系で溶解度や蒸気圧が大きくなることになるが、粒子から十分に離れた位置における溶解度や蒸気圧は、Aと殆んど同じである。粒子Bの表面のごく近傍では、7章および8章で述べるように、溶解度や蒸気圧が表面の凹凸に依存するが、粒子表面から十分に離れた位置の値は、表面近傍のこれらの値が平均化されたものとなるからである。

もっとも Fig. 1 の例では、Bの状態を不安定な状態と位置付けたから、平衡溶解度や平衡蒸気圧を(8)式や(9)式で議論することはできない。(8)~(11)式は、平衡状態で導かれたものである。

6. 巨視的にみた平面上の微視的な凹凸と平面上の溶解度および蒸気圧

前章では、Fig. 1Bの形が不安定であるとして議論したが、このことを承知した上で(8)式ないし(9)式を適用してみよう。Fig. 1Bの粒子の表面積が、粒子Aのその m 倍であるとすれば、粒子Bと共存する蒸気圧は、

$$\ln(p_B/p_\infty) = (3mV\epsilon_s/rRT) \quad (12)$$

と表わすことができる。粒子Bと表面の凹凸が合同であ

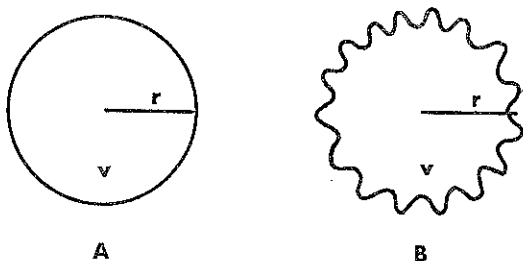


Fig. 1 Schematically illustrated two particles of same material having same structure and same volume but having different surface pattern.

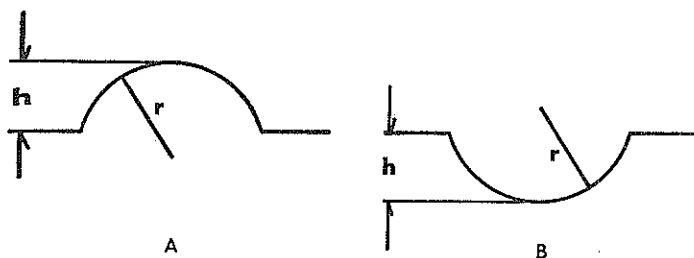


Fig. 2 Convex A and concave B spherical surface pattern formed on a flat surface.

と考えられる表面形状の巨視的にみた平面上の蒸気圧は、(12)式で $r \rightarrow \infty$ とすることにより求められ、次式が成立する。

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \ln(p_B/p_\infty) = \lim_{r \rightarrow \infty} (3mV\epsilon_s/rRT) = 0 \quad (13)$$

同様な式は溶解度についても成立する。

(13)式は、 $r \rightarrow \infty$ で $p_B \equiv p_\infty$, $X_B \equiv X_\infty$ となることを意味し、巨視的にみて平面とみなされるいわば開いた表面上の表面から充分離れた位置の蒸気圧や溶解度は、平滑な表面や界面上のそれと同じで、物質のみに依存し、表面や界面上の微視的な凹凸や、表面や界面の自由エネルギーの大きさに依存しないことを示している。

同じ結論は、結晶にも適用できる。キンクやステップを含む表面の微視的なパターンや凹凸あるいは表面の面指数と無関係に、巨視的にみた平面上の蒸気圧や溶解度は平滑な表面や界面上のそれと同じになるということである。

以上この章で述べた事柄は、巨視的にみた平面上の微視的な凹凸から位置的に充分離れた場所のいわば平衡蒸気圧や溶解度に関するものである。次に表面や界面に局所的に蓄積された余剰エネルギーと局所的蒸気圧や溶解度のとらえ方を考えてみよう。このエネルギーのとらえ方は、凹凸の経時変化を考える際の基本となる。

7. 表面・界面上の微視的な凹凸に近接した位置の溶解度および蒸気圧

無定形物質の表面や、単結晶の特定の結晶面上の微視的な凹凸は、それらが熱平衡状態で許容されるものでなければ、時間の経過と共に消失してゆく。したがって、これらの非平衡の凹凸に極めて近接した位置で蒸気圧や溶解度を求めることができれば、この値は5章や6章で述べたこの表面から充分離れた位置のそれとは異なったものになると考えられる。

従来この問題は、Thomson-Freundlich の概念を拡張して適用することで論じられてきた^{2,3)}が、この概念がくずれたのだから考え直す必要がある。

簡単な例として Fig. 2A および B に示したような碗状の凸部ないし凹部を有する表面を考えてみる。Fig. 2A の凸部には、平滑な表面に比べ次式で表わされる分だけ余剰エネルギーが蓄積されている。

$$\Delta G = -\{(s_1 - s_2) \cdot V \cdot \epsilon_s / v\} = -\{3V\epsilon_s / (3r - h)\} \quad (14)$$

ただし、式中 s_1 は碗状凸部の球面部の表面積、 s_2 は碗状凸部の底面積、 v は碗状部の容積である。

(14)式は、半球状凸部、即ち $h=r$ の時

$$\Delta G = -(3V\epsilon_s/2r) \quad (15)$$

$h \rightarrow 0$ の極限で、

$$\Delta G = -(V\epsilon_s/r) \quad (16)$$

を与える。凹部Bについても(14)~(16)式が成立する。凸部と凹部で異なる点は、凸部に蓄積された余剰エネルギーは、この部分の物質の除去によって消滅するのに対し、凹部では、補充によって消去される点である。

次章でふれるように、このような凹凸のごく近傍の蒸気圧や溶解度を推算することが、それ程重要な意味を持っているとは思わない。しかしながら、あえてこれを論ずるとすれば、微粒子と平衡する蒸気圧や溶解度の導出と同じ取り扱いが可能で、Fig. 1A の凸部の頂点の直上について次式が適用できる。

$$\ln(X_A/X_\infty) = \{3V\epsilon_s / (3r - h)RT\} = (-\Delta G/RT) \quad (17)$$

$$\ln(p_A/p_\infty) = (-\Delta G/RT) \quad (18)$$

凹部の谷底の直上では、(17)式および(18)式の符号が逆転し、次のようになる。

$$\ln(X_B/X_\infty) = \{-3V\epsilon_s / (3r - h)RT\} = (\Delta G/RT) \quad (19)$$

$$\ln(p_B/p_\infty) = (\Delta G/RT) \quad (20)$$

蒸気相や溶液相が、理想気体や理想溶液を形成していれば、蒸気圧や溶解度は、気相や液相内で連続した濃度分布を示すと考えられるが、凸部や凹部の頂点や谷底に近接した部位を除く他の部位の蒸気圧や溶解度を簡単に計算することは困難である。

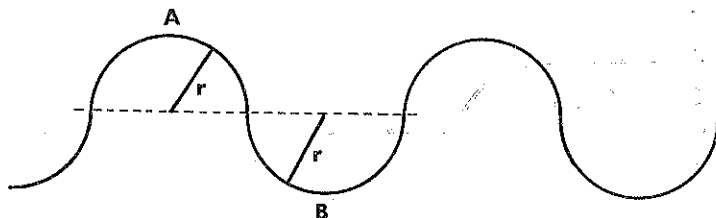


Fig. 3 Waved surface structure consisting of the cylindrical ridge A and furrow B alternatively arranged.

Thomson-Freundlich の概念を拡張して用いる従来の考え方では、(14)式に対応する計算式のエネルギー項は、 $(2V\epsilon_s/r)$ または $(2V\epsilon_s/r)$ となり、表面や界面の曲率のみに依存性を示すことになるが、この章で導かれたエネルギー項は、いずれもこの値より小さくなっている。(16)式に示した $h \rightarrow 0$ の極限における値は、従来考えられた値の $1/2$ である。

表面や界面上の凹凸に起因し、局所的に蓄積される余剰エネルギーに関するところで述べた取り扱い、原理的にあらゆる形態の表面上のパターンに適用可能である。(14)式の表現に沿って ΔG を計算すればよい訳で、曲率を有する表面にのみ限られるものではない。平面の組み合わせで構成された表面や界面上の凹凸であってもさしつかえない。

8. 表面上の微視的凹凸の経時変化

表面に形成された凹凸のパターンは、それが熱力学的に不安定なものであれば、蒸発凝縮、溶解析出、体積拡散、および表面拡散の諸過程を通じて変形し、時間の経過と共に安定な表面状態に推移してゆく。これらの変形過程のうち、気相や液相を経由した変形は、前章の手法で算出される“濃度勾配”を用いて Fick の法則で論ずることも可能だが、前章で述べた事柄を援用しても既存の物質移動の概念で説明できないのが、体積拡散や表面拡散に律せられた変形である。拡散の場に、幾何学的に連続した化学ポテンシャルの勾配が実現していない^{5,6)}である。以下には様式の異なる三例について変形の速度論的取り扱いを検討しておこう。

8.1 体積拡散、表面拡散に律せられた変形

まず閉じた系内に実現している等方的物質の十分に広い表面上の凹凸が、両拡散過程に律せられて変形してゆく過程を、簡単な例を用い、筆者の提案、“拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論”⁸⁾で説明してみよう。

Fig. 3 に示したような半円筒状の起伏から成る表面が正に変形を開始しようとする時点、 $t=0$ を考える。こ

の時点で変形を誘起する局所的エネルギー差 ΔG は、(14)式と同じ取り扱いで次のようになる。

$$\Delta G_0 = - \{4(\pi-2) \cdot V \cdot \epsilon_s / \pi r\} \quad (21)$$

したがって拡散に律せられた凸部Aから凹部Bへの物質の体積移動速度 $(dv/dt)_{t=0}$ は、起伏の半周期について、Fig. 3 の紙面に垂直な単位長さ当りで次のように表わせる^{4,6,8)}。

$$(dv/dt)_{t=0} = D_s (a_s / \lambda_s) \{1 - \exp(-\Delta G_0 / RT)\} \quad (22)$$

式中 D_s は、注目する拡散モードに対応するこの物質の自己拡散係数、 a_s は実効拡散断面積、 λ_s は実効拡散距離である。体積拡散では、 $a_s \sim r$ 、 $\lambda_s \sim \pi r$ と考えられるから、これらを(22)式に代入し、自己拡散係数を D_v として次式を得る。

$$(dv/dt)_{t=0} = (D_v / \pi) \{1 - \exp(-\Delta G_0 / RT)\} \quad (23)$$

$|\Delta G_0| = \{4(\pi-2) / \pi r\} V \epsilon_s \ll RT$ なら(23)式は次のように簡略化できる。

$$(dv/dt)_{t=0} = D_v \{4(\pi-2) V \epsilon_s / \pi^2 r RT\} \quad (24)$$

勿論物質移動の方向は ΔG_0 を緩和する方向であり、山から谷に向かうことになる。

同様に表面拡散に律せられる場合には、表面拡散係数を D_s とし、表面拡散層の厚さを δ として(23)式(24)式に対応して次式を得る。

$$(dv/dt)_{t=0} = (D_s \cdot \delta / \pi r) \{1 - \exp(-\Delta G_0 / RT)\} \quad (25)$$

$|\Delta G_0| \ll RT$ の条件下で、

$$(dv/dt)_{t=0} = D_s \{4(\pi-2) \delta \cdot V \epsilon_s / \pi^2 r^2 RT\} \quad (26)$$

実際に、時間 t に於ける表面の状態がどのようなものかは、(23)~(26)式を基準に数値積分を行なえばよい⁹⁾。この例の場合は、時間が経過しても模様のパッチは変わらず、起伏の断面は円の一部として近似できるから、この積分は可能である。

伝統的な取り扱いによれば(21)式で表わされるべき値は、Thomson-Freundlich の概念により、曲率のみに依存すると考えるから $-(2V\epsilon_s/r)$ となり、(21)式のその約1.5倍となる。

8.2 溶液中の拡散に律せられた変形

Fig. 3 に示した表面上の起伏が、この表面に接する液

中拡散に律せられて変形してゆく過程を、前項と同じ自由エネルギー理論で考えてみよう。液中拡散では(22)式にみられる D_s, a_s および λ_s と共に、溶液中のこの物質の濃度を知る必要がある。

液中の物質濃度に、平滑な表面に対する平衡溶解度 C_0 を用い、液中のこの物質の自己拡散係数を D_l 、この物質の密度を ρ として(22)式に対応して次式を得る。

$$(dv/dt)_{t=0} = (C_0 D_l / \rho) (a_s / \lambda_s) \{1 - \exp(\Delta G_0 / RT)\} \quad (27)$$

凸部から凹部への移動量は、Fig. 3 の紙面に垂直な単位長さ当り、起伏の半周期を考えているから、 $a_s \sim r$ 、 $\lambda_s \sim \pi r$ としてこれらを(27)式に代入して次式を得る。

$$(dv/dt)_{t=0} = (C_0 D_l / \pi r) \{1 - \exp(\Delta G_0 / RT)\} \quad (28)$$

$|\Delta G_0| \ll RT$ なら次式に簡略化される。

$$(dv/dt)_{t=0} = (C_0 D_l / \rho) \{4(\pi - 2) V \epsilon_s / \pi^2 r RT\} \quad (29)$$

(29)式と同じ結果は、山の頂点と谷底との溶解度差を、

$$\ln(X/X_\infty) = (\Delta X/X_\infty) = (\Delta C/C_0) \quad (30)$$

$$\Delta C = C_0 (-\Delta G_0 / RT) = C_0 \{4(\pi - 2) V \epsilon_s / \pi r RT\} \quad (31)$$

として求め、Fick の法則から、

$$\begin{aligned} (dm/dt)_{t=0} &= D_l \cdot a_s \cdot (\Delta C / \lambda_s) \\ &= C_0 \cdot D_l (1/\pi) \{4(\pi - 2) V \epsilon_s / \pi r RT\} \end{aligned} \quad (32)$$

として求めることもできる。(32)式は、質量移動速度を求めているから、両辺を ρ で除せば(29)式と等しくなり、“物質移動の自由エネルギー理論”が Fick の法則を包含する⁸⁾ことを示している。

8.3 蒸発凝縮過程に律せられた変形

Fig. 3 を例に説明する。蒸発速度や凝縮速度は、通常 Langmuir 式¹⁰⁾で取り扱われていて、平衡条件下での平面上への析出速度 $(dl/dt)_e$ は通常次式で表わされる。

$$(dl/dt)_e = \alpha_a (p_0 / \rho) (M / 2\pi RT)^{1/2} \quad (33)$$

式中 l は表面に垂直な長さ、 α_a は凝縮係数、 p_0 は平面に対する平衡蒸気圧、 ρ はこの物質の密度、 M は分子量である。平衡条件にある同じ表面からの蒸発速度 $(dl/dt)_v$ は、次式を満たしていると考えられる。

$$(dl/dt)_v = (dl/dt)_e \quad (34)$$

8.1 項および 8.2 項と同様に、Fig. 3 の例を取り扱おうと、起伏の半周期について、Fig. 3 の紙面に垂直な単位長さ当り、凸部からの蒸発速度 $(dv/dt)_{t=0}$ は

$$\begin{aligned} (dv/dt)_{t=0} &= \alpha_a (p_0 / \rho) (\pi r / 2) (M / 2\pi RT)^{1/2} \\ &\quad \times \{1 - \exp(\Delta G_0 / 2RT)\} \end{aligned} \quad (35)$$

となり、 $|\Delta G_0| \ll RT$ の条件下で次式に簡略化される。

$$(dv/dt)_{t=0} = \alpha_a (p_0 / \rho) (M / 2\pi RT)^{1/2} \{(\pi - 2) V \epsilon_s / RT\} \quad (36)$$

物質収支から、同じ時点の凹部への析出速度も(36)式で与えられることになる。

8.2 項の後半で述べたのと同様にして Δp を求めて速度式を組み上げる方法もあるが、気相を経由して物質移動で、蒸発凝縮といった表面反応が変形を律している場合、この考え方は不自然だろう。(35)式のエネルギー項が $(\Delta G_0 / 2)$ となるのは、拡散過程が律速とならない為であり、8.1 項や 8.2 項の例と異なるところである。蒸発凝縮の過程が律速になるということは、拡散の場に於けるこの物質の濃度がほぼ一様だということであり、このような系に Fick の法則に準じた考え方を適用するのは不適当である。

溶解析出の過程が律速となる場合にも、ここで述べたのと同様な取り扱いができる。

9. む す び

Thomson-Freundlich の概念は、固体表面のパターンの経時変化を取り扱う場合には必ず引用されてきたが、固体や液体が保有する余剰エネルギーの見積りで誤りを犯した為に非現実的なものとなっている。本論文では、これに代わる考え方について筆者の提案を解説し、閉じていない表面や界面に局所的に蓄積された余剰エネルギーのとらえ方と、この余剰エネルギーの放出プロセスである物質移動の速度論を考察した。

ここに記した物質移動のとらえ方は、筆者の提案に基いたものである。もっとよい解法があるかも知れない。

謝 辞

ここに記した知識は、科学技術振興調整費による研究、課題名“界面の制御による無機材料の高性能化に関する研究”で得られたものである。紙上を借り助成に感謝する。

文 献

- 1) R. A. Swalin: "Thermodynamics of Solids", John Wiley & Sons Inc., (1962) p. 143-148.
- 2) W. W. Mullins: J. Appl. Phys., **28**, 333 (1957).
- 3) ibid.: **30**, 77 (1959).
- 4) 猪股吉三: 窯業協会誌, **91**, 318 (1983).
- 5) 猪股吉三: 表面科学, **4**, 102 (1983).
- 6) 猪股吉三: 表面科学, **4**, 223 (1983).
- 7) 猪股吉三: 表面科学, **6**, 60 (1985).
- 8) 猪股吉三: 表面科学, **5**, 308 (1984).
- 9) 猪股吉三: 窯業協会誌, **90**, 527 (1982).
- 10) I. Langmuir: Phys. Rev., **2**, 329 (1913).