

phase Trans formation Problem set #5

20192259 신소재 공대 2학년

1. Gibbs energy의 총 미분은 $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA$ 를 나타낼 수 있다.

이때, 일정한 P에서 $dG = \sum \mu_i dn_i + \gamma dA = \mu_{vap} dn_{vap} + \mu_{liq} dn_{liq} + \gamma dA$ 이고,
 n_{vap} 이 감소하거나 증가한 만큼 n_{liq} 가 증가, 감소하므로, $dn_{vap} = -dn_{liq}$
 $\Rightarrow dG = -(\mu_{vap} - \mu_{liq}) dn_{liq} + \gamma dA$ 이다.

여기서 driving force, $\Delta G_v = -(\mu_{liq} - \mu_{vap}) = \Delta G_{\text{vaporization}}$ 이라고 한다면,

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{이고, (spherical nucleus 가정으로)}$$

해당 atom의 개수 n 과 n 개의 atom (부피 V 를 포함하면, 해당 부피가 나오므로)

$$V_{\text{nucleation}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = nV \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3nV}{4\pi}}$$

이 r 를 Gibbs energy 식에 대입하면, $\Delta G = -nV \Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} (nV)^{\frac{2}{3}} \gamma$ 가 된다.

2. a)
$$\Delta G = -nV \Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} (nV)^{\frac{2}{3}} \gamma$$

b) $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 일때의 n 이 critical number of atom n^* 이고,

$n = n^*$ 일때, ΔG 가 energy barrier ΔG^* 이다.

$$n^* = \frac{32\pi}{3V} \left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 \Rightarrow \Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$$

c) 위의 $dG = -(\mu_{vap} - \mu_{liq}) dn_{liq} + \gamma dA$ 식에서 처럼,

graphite에 대해 서는 $dG_{gr} = -(\mu_{vap} - \mu_{gr}) dn_{gr} + \gamma_{gr} dA_{gr}$

diamond에 대해 서는 $dG_{dia} = -(\mu_{vap} - \mu_{dia}) dn_{dia} + \gamma_{dia} dA_{dia}$

graphite or diamond의 stability를 비교할 때,

$$\Delta G_{gr} - \Delta G_{dia} = 0 = -n(G_{dia}^0 - G_{gr}^0) + \sqrt[3]{36\pi} n^{\frac{2}{3}} (V_{gr}^{\frac{2}{3}} \gamma_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}} \gamma_{dia})$$

$$\sqrt[3]{n} = \frac{\sqrt[3]{36\pi} (V_{gr}^{\frac{2}{3}} \gamma_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}} \gamma_{dia})}{G_{dia}^0 - G_{gr}^0} = \frac{\sqrt[3]{36\pi} ((8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{\frac{2}{3}} \times 1.1 \text{ J/m}^2 - (0.22 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/atom})^{\frac{2}{3}} \times 3.6 \text{ J/m}^2)}{0.22 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/atom} - (6 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{\frac{2}{3}} \times 3.6 \text{ J/m}^2}$$

$n = 466 \text{ atom}$ for $\gamma_{dia} = 3.6 \text{ J/m}^2$

$n = 145 \text{ atom}$ for $\gamma_{dia} = 3.65 \text{ J/m}^2$

$n = 21 \text{ atom}$ for $\gamma_{dia} = 3.7 \text{ J/m}^2$

d) diamond과 graphite에 비해 더 안정적으로 형성되기 위해서는

$\Delta G_{dia} < \Delta G_{gr}$ 이어야 한다. 따라서,

$$\Delta G_{gr} - \Delta G_{dia} > 0 \quad \sqrt[3]{n} < \frac{\sqrt[3]{76\pi} (V_{gr}^{2/3} \gamma_{gr} - V_{dia}^{2/3} \gamma_{dia})}{G_{dia} - G_{gr}} \quad \dots (1)$$

e) $n^* = \frac{32\pi}{3V} \left(\frac{\gamma}{\Delta G_v} \right)^3 = 100$

$\frac{\gamma}{\Delta G_v} = 100^{1/3} \times \left(\frac{20}{32\pi} \right)^{1/3} \quad \Delta G_v = 1.08 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$

f) $\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$

$\Delta G_{gr}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{gr}^3}{(\Delta G_v)^2} = 4.28 \times 10^{-18} \text{ J}$

$\Delta G_{v,gr} V_{gr} - \Delta G_{v,dia} V_{dia} = G_{dia} - G_{gr} = 0.02 \text{ eV/atom}$

$\Delta G_{v,dia} = \frac{\Delta G_{v,gr} V_{gr} - 0.02 \text{ eV/atom}}{V_{dia}} = 1.39 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$

$\Delta G_{dia}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_v)^2} = 4.05 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \text{for } \gamma_{dia} = 3.6 \text{ J/m}^2$

$\Delta G_{dia}^* = 4.22 \times 10^{-18} \text{ J}$

for $\gamma_{dia} = 3.65 \text{ J/m}^2$

$\Delta G_{dia}^* = 4.39 \times 10^{-18} \text{ J}$

for $\gamma_{dia} = 3.7 \text{ J/m}^2$

$I_{gr}/I_{dia} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{gr}^* - \Delta G_{dia}^*}{kT}\right) = 7.46 \times 10^{-25} \text{ for } \gamma_{dia} = 3.67 \text{ J/m}^2$

$I_{gr}/I_{dia} = 5.08 \times 10^{-7}$

for $\gamma_{dia} = 3.65 \text{ J/m}^2$

$I_{gr}/I_{dia} = 3.46 \times 10^{11}$

for $\gamma_{dia} = 3.7 \text{ J/m}^2$

g)

surface energy에 따라서 nucleation ratio가 달라진다는 것을

f)로부터 알 수 있다.

bulk 상태에서는 surface energy가

stability에 미치는 영향이 매우 적지만, nucleation 같은 나노사이클의

반응에서는 표면 에너지가 f)와 같이 많은 영향을 끼칠 수 있다.

다시 말해서, bulk 상태에서는 당연히 보통 T, P에서 graphite가

안정하기만, 나노 사이클에서는 보통 T, P 일 때도 surface energy

에 큰 영향으로 인해 diamond의 nucleation rate가 graphite보다 더 커질 수 있다는 것이다.

h)

C가 diamond 대신 graphite로 nucleation 되었다면, $I_{gr}/I_{dia} \gg 1$ 이었다는 의미이므로, $\Delta G_{v,gr}$ 이 다른 값들에 비해 충분히 커서 driving

force로 작용했음을 의미한다. 해서 상태에서 γ 는 에너지 barrier로 작용한다. ΔG_v 은 그 에너지 barrier를 극복할 driving force로 작용한다.