

HW 115 핵합성 손예림

1. $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$ (spherical nucleus + 2)

구의 부피 = 원자핵 x 원자의 부피

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = nV$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3nV}{4\pi}}$$

$$4\pi r^2 = (36\pi)^{1/3} n^{2/3} V^{2/3}$$

$$\therefore \Delta G = -nV \Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} V^{2/3} \gamma$$

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

n 원자핵, V: 원자의 부피

(b)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \Big|_{n=n^*} = -V \Delta G_v + (36\pi)^{1/3} \frac{2}{3} n^{-1/3} V^{2/3} \gamma = 0$$

$$\therefore n^* = \frac{8(36\pi) V^2 \gamma^3}{27 V^3 \Delta G_v^3} = \frac{32\pi \gamma^3}{3V \Delta G_v^3}$$

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

(c)

$$\Delta G_{gr} = -n({}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{gr}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} \gamma_{gr} \gamma_{gr}$$

$$\Delta G_{dia} = -n({}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{dia}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} \gamma_{dia} \gamma_{dia}$$

$$\Delta G_{gr} = \Delta G_{dia} \Leftrightarrow -n({}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{gr}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} \gamma_{gr} \gamma_{gr} = -n({}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{dia}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} \gamma_{dia} \gamma_{dia}$$

$$\Rightarrow n = 36\pi \left(\frac{\gamma_{gr}^{2/3} \gamma_{gr} - \gamma_{dia}^{2/3} \gamma_{dia}}{{}^{\circ}G_{dia} - {}^{\circ}G_{gr}} \right)^3$$

$$1) \gamma_{dia} = 3.6 \text{ J m}^{-2}$$

$$n = 36\pi \left(\frac{(8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{2/3} (1.935 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2) - (6 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}) (1.247 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2)}{0.02 \text{ eV/atom}} \right)^3$$

$$= 465.7$$

$$\Rightarrow n = 465.7$$

(ii) $\gamma_{dia} = 3.65 \text{ J/m}^2$

$$n = 36\pi \left\{ \frac{(8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{2/3} (1.935 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2) - (6 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{2/3} (2.278 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2)}{0.02 \text{ eV/atom}} \right\}^3$$

= 146.8

∴ n = 146 개

(iii) $\gamma_{dia} = 3.7 \text{ J/m}^2$

$$n = 36\pi \left\{ \frac{(8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{2/3} (1.935 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2) - (6 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom})^{2/3} (2.309 \times 10^{19} \text{ eV/m}^2)}{0.02 \text{ eV/atom}} \right\}^3$$

= 21.9

∴ n = 21 개

(d)

더 빠른 크기 미세는 diamond cluster & graphite 보다 안정하기 위해서는

$\Delta G_{dia} < \Delta G_{gr}$ 가 모든 크기에 대해 만족하면 된다.

∴ $\Delta G_{dia} - \Delta G_{gr} < 0$

∴ $n < 36\pi \left(\frac{V_{gr}^{2/3} \gamma_{gr} - V_{dia}^{2/3} \gamma_{dia}}{G_{dia} - G_{gr}} \right)^3$ 을 만족하면 된다.

(e)

$n^* = 100 = \frac{32\pi \gamma_{gr}^3}{3V_{gr} \Delta G_{gr}^3}$

$\Delta G_{gr} = \left(\frac{32\pi (3.1 \text{ J/m}^2)^3}{3 \times (8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}) \times (100 \text{ atom})} \right)^{1/3} = 1.099 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$

∴ driving force = $1.099 \times 10^9 \text{ J/m}^3$

(f)

$$\frac{I_{gr}}{I_{dia}} = \frac{A \exp\left(-\frac{\Delta G_{gr}^*}{kT}\right)}{A \exp\left(-\frac{\Delta G_{dia}^*}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G_{dia}^* - \Delta G_{gr}^*}{kT}\right)$$

$\Delta G_{v,gr} V_{gr} = G_v - G_{gr}, \quad \Delta G_{v,dia} V_{dia} = G_v - G_{dia}$

⇒ $\Delta G_{v,dia} V_{dia} = \Delta G_{v,gr} V_{gr} + G_{gr} - G_{dia} = \Delta G_{v,gr} V_{gr} - 3.20 \times 10^{-21} \text{ J/atom}$

graphite nucleation의

$n^* = 100$ 을 주면,
 $\Delta G_{v,dia} = \frac{(1.099 \times 10^{10} \text{ J/m}^3) \times (8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}) - 3.20 \times 10^{-21} \text{ J/atom}}{6 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}} = 1.383 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$

$$\Delta G_{gr}^* = \frac{16\pi \gamma_{gr}^3}{3\Delta G_{vol,gr}^2} = \frac{16\pi (3.1 \text{ J/m}^2)^3}{3 \times (1.011 \times 10^{10} \text{ J/m}^3)^2} = 4.30 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta G_{dm}^* = \frac{16\pi \gamma_{dm}^3}{3\Delta G_{vol,dm}^2} = \begin{cases} 4.09 \times 10^{-18} \text{ J} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.6 \text{ J/m}^2 \\ 4.26 \times 10^{-18} \text{ J} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.65 \text{ J/m}^2 \\ 4.44 \times 10^{-18} \text{ J} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.7 \text{ J/m}^2 \end{cases}$$

for $T = 300\text{K}$

$$\frac{I_{grm}}{I_{dm}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{dm}^* - \Delta G_{gr}^*}{kT}\right) = \begin{cases} 9.34 \times 10^{-23} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.6 \text{ J/m}^2 \\ 6.37 \times 10^{-5} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.65 \text{ J/m}^2 \\ 4.86 \times 10^{-4} & \text{for } \gamma_{dm} = 3.7 \text{ J/m}^2 \end{cases}$$

(g)

bulk 상의에서는 표면에너지가 물질의 안정성이 미치는 영향이 작아. 하지만 입자의 크기가 작아지면 (f)의 결과와 같이 매우 작은 표면에너지의 변화에도 nucleation rate 의 ratio 가 매우 달라지는 것 처럼, 표면 에너지가 물질의 안정성이 미치는 영향이 커진다. 일반적인 상온, 상압의 bulk 상의 물질은 graphite가 diamond 보다 안정하나, 입자의 크기가 매우 작아지면 $\gamma_{dm} = 3.6 \text{ J/m}^2$ 일 때 처럼 diamond의 nucleation이 더 우세할 수 있다.

(h)

C가 graphite로 deposit 되기 위해서는 입자가 충분히 커서 capillary effect가 지배하여 graphite가 diamond보다 안정해야 한다. 입자가 충분히 큰 크기로 성장하기 위해서는 많은 양의 C가 필요하게 된다. 즉, graphite nucleation의 driving force는 물리적으로 C의 농도 증가를 의미한다.