상변태론 HW #5 이유준 20170330

1. Spherical nucleus 가 생길때 System의 free energy 변화

⇒ $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

volume of single atom = v, number of single atoms = n.

⇒ $\frac{4}{3}\pi r^3 = nv$; $r^3 = \frac{3}{4\pi} nv$, $r^2 = \left(\frac{3}{4\pi} nv\right)^{2/3}$

$\therefore \Delta G = -nv\Delta G_v + 4\pi\left(\frac{3}{4\pi} nv\right)^{2/3}\gamma$

$= -nv\Delta G_v + n^{2/3} v^{2/3} \gamma \cdot 3^{2/3} \cdot 4\pi^{1/3}$

$= -nv\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v^{2/3} \gamma$

2. (a). For a spherical nucleus. the energy change during nucleation as a function of number of atoms in cluster

⇒ 문제1과 같음, $\Delta G = -nv\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v^{2/3}\gamma$

(b) $\left.\frac{d\Delta G}{dn}\right|_{n=n^*} = -v\Delta G_v + \frac{2}{3}\cdot(36\pi)^{1/3} v^{2/3} \gamma n^{-\frac{1}{3}} = 0$

⇒ $n^{*1/3} = \dfrac{\frac{2}{3}(36\pi)^{1/3} v^{2/3}\gamma}{v\Delta G_v}$

$\therefore n^* = \frac{32\pi}{3v}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3$.

n^*을 ΔG에 대입하면 ΔG^* (critical free energy) 구할 수 있다.

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

(c) diamond 와 graphite의 gibbs free energy는.

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

$\Delta G_{graphite} = -n(G_v - G_{gra}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} V_{gra}^{2/3} \gamma_{gra}$.

$\Delta G_{dia} = \Delta G_{gra}$ 일때는.

$0 = -n(G_{gra} - G_{dia}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} (\gamma_{dia} V_{dia}^{2/3} - \gamma_{gra} V_{gra}^{2/3})$

이 식을, n에 대해 정리하면

$n = 36\pi \dfrac{\gamma_{dia}^3 V_{dia}^2 - \gamma_{gra}^3 V_{gra}^2}{(G_{gra} - G_{dia})^3}$.

$\gamma_{dia} = 3.6$ 일때 → $n = 464$

$\gamma_{dia} = 3.65$ → $n = 145$

$\gamma_{dia} = 3.7$ $n = 21$

d) diamond Cluster가 graphite보다 더 안정하기 위해선,

$\Delta G_{gra} > \Delta G_{dia}$ → $\Delta G_{gra} - \Delta G_{dia} > 0$.

→ $36\pi \dfrac{\gamma_{dia}^3 V_{dia}^2 - \gamma_{gra}^3 V_{gra}^2}{(G_{gra} - G_{dia})^3} < n$.

$\gamma_{dia} = 3.6$ → $n < 464$

$\gamma_{dia} = 3.65$ $n < 145$

$\gamma_{dia} = 3.7$ $n < 21$

이어야 diamond가 더 안정함

(e) $n^* = 100$

$100 = \frac{32\pi}{3v}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3$ ⇒ $\Delta G_v = \left(\frac{32\pi}{3V_{gra}\cdot 100}\right)^{1/3}\cdot\gamma$

$= 1.08\times10^{10}\,J/m^3$

(f) growth rate $I = A\exp(-\Delta G^*/kT)$

A가 graphite. diamond 에서 같다면,

$I_{gra}/I_{dia} = \exp\left(\dfrac{-\Delta G_{gra} + \Delta G_{dia}}{kT}\right)$

$\Delta G_{gra} = \frac{16\pi}{3}\left(\frac{\gamma_{gra}^3}{\Delta G_{gra}^2}\right) = 4.3\times10^{-18}J$.

$\Delta G_{dia} = \frac{16\pi}{3}\left(\frac{\gamma_{dia}^3}{\Delta G_{dia}^2}\right)$ ⇒ $\gamma = 3.6 = 4.1\times10^{-18}J$

$\gamma = 3.65 = 4.3\times10^{-18}J$

$\gamma = 3.7 = 4.5\times10^{-18}J$.

$T = 300K$일때.

I_{gra}/I_{dia} ⇒ $\gamma = 3.6 = 3.2\times10^{-21}$

$\gamma = 3.65 = 5.1\times10^{-3}$

$\gamma = 3.7 = 2.5\times10^{16}$

(g) nucleation rate은 γ_{dia}에 따라 크게 달라지는 것을 알수있다.

γ_{dia}를 조금만 $\begin{pmatrix} 3.6 \to \\ 3.65 \to 3.7 \end{pmatrix}$ 늘리는 것으로도

graphite 와 diamond의 nucleation rate이

매우 증가한다. bulk일때는 분명 graphite가 diamond.

보다 안정했지만 normal pressure & temperature 조건에서

CVD로 diamond을 만들수있다. 이는 diamond의

surface 에너지를 높이는 뭔가 다른원인이 있다는것이다.

(h) $CH_4 \to C + 2H_2$ 반응이 일어나면 C의농도가 증가하므로

이를 줄이기위해 graphite 가 생성되는 쪽으로 반응이 일어난다.

즉, driving force는 CH_4가 분리되면서 생기는 C(gas)의

증가량이다. $= RT\ln a_c$ (a_c: C gas의 activity $\frac{P_c}{P_c^\circ}$).

1보다 커야 deposition 일어남.