

第2章 核の生成

p.46 はじめに

核生成 (nucleation) :

熱力学的に不安定な環境相の中に新しい安定相 (: 核と呼ばれる) が生成されること。 核生成 -水蒸気から液滴まで

p.47 **均一核生成 (homogeneous nucleation) :**

容器の壁や不純物を足場としない純粋な相の中で起こる核生成。

不均一核生成 (spontaneous nucleation) :

容器の壁や不純物を足場として起こる核生成。

問1. 平衡論的には結晶の核が生成されても良い条件になっているにもかかわらず、なぜ過冷却や過飽和の状態がそのまま維持されるのか？

→結晶の核が生成されると、系全体の自由エネルギーが増えるから。(: バルク自由エネルギーは減るが、表面自由エネルギーが増える)

p.48 問2. 過冷却度や過飽和度がある臨界値を越えると、なぜ、核生成が観測にかかるようになるのだろうか？

→過冷却度や過飽和度がある臨界値を越えると、核生成頻度が (観測にかかる程度に) 大きくなるから。

問3. どのような過程を経て不安定環境相の中に安定な結晶相が現れるのか？

→

問4. 現実に起こる相転移の速さは？

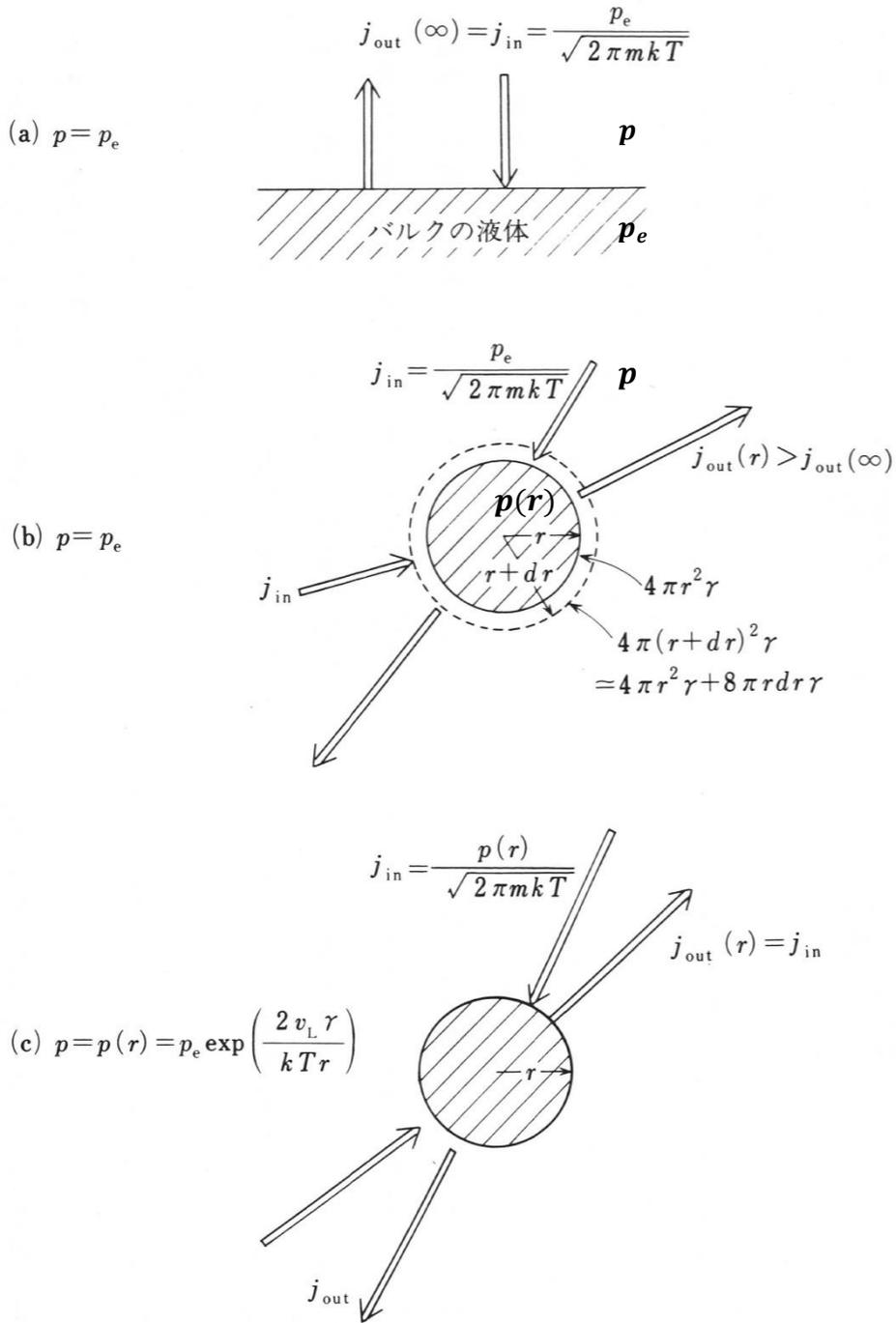
→

p : 実際の蒸気圧

p_e : バルクの (: 平らな表面をもつ) 水の平衡蒸気圧

$p(r)$: 水滴 (半径 r) の蒸気圧

γ : 表面自由エネルギー密度



p.55 ギブス・トムソンの式 (Gibbs-Thomson's equation) :

$p(r)$ と p_e の関係式

$$\log_e \frac{p(r)}{p_e} = \frac{2v_L\gamma}{kT_r} \quad (2.6)$$

$p(r)$: 半径 r の液滴の平衡蒸気圧

p_e : バルクの水の平衡蒸気圧

v_L : 液滴中の分子一個の体積

γ : (液滴の) 表面自由エネルギー密度

k : ボルツマン定数

T_r : 系の温度

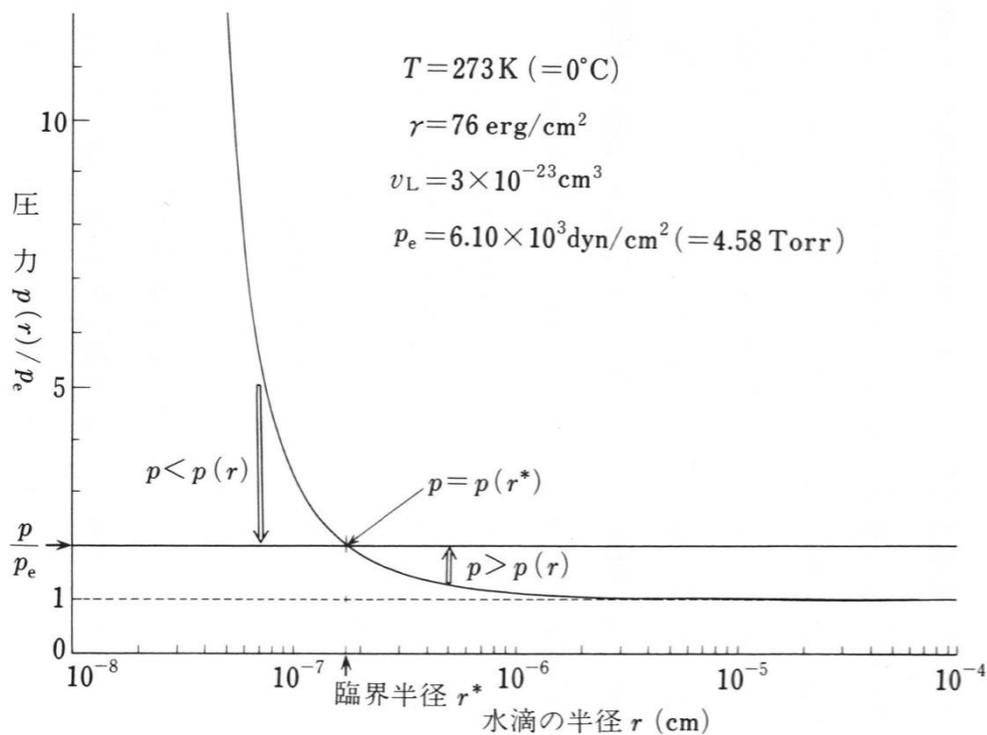


図 2.3 0°Cにおける半径 r の水滴の平衡蒸気圧 $p(r)$ とバルクの水の平衡蒸気圧 p_e の比. 実際の蒸気圧 p と $p(r)$ が等しくなる半径 r^* を持つ水滴は**臨界核**と呼ばれる.

p.58 **臨界半径** (critical radius) :

離脱頻度と凝縮頻度が等しくなるような (液滴の) 半径。

臨界核 (critical nucleus) :

臨界半径の大きさをもった核。

ゆらぎ (fluctuation) :

(自由エネルギーの) 空間的または時間的な平均値からの変動。

核生成頻度 (nucleation rate) :

臨界核以上の大きさのクラスターが単位時間、単位体積あたり何個生成されるか。

p.59 (小さな結晶の) ギブス・トムソンの式:

$$\log_e \frac{p(r)}{p_e} = \frac{2v_c \gamma_i}{kTh_i} \quad (2.10)$$

$p(r)$: 小さな結晶の平衡蒸気圧

p_e : バルクの結晶の平衡蒸気圧

v_c : 結晶の分子一個の体積

γ_i : 着目した方位の表面 (i) の表面自由エネルギー密度

h_i : 結晶の中心 (ウルフ点) から表面 (i) までの垂直距離

k : ボルツマン定数

T : 系の温度

$$\Delta G(r) = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surf} = -\frac{4\pi r^3}{3v} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.11)$$

$G(r)$: 全系（環境相と結晶相）の自由エネルギー

G_{bulk} : バルク自由エネルギー

G_{surf} : 表面自由エネルギー

r : クラスタの半径

v : 分子一個の体積

$\Delta\mu$: 分子1個が環境相から結晶相へ相変化するとき放出するエネルギー

γ : 表面自由エネルギー密度

臨界半径を r^* とすると、 $\Delta G(r)$ が極大値をとるときクラスタ半径 r は臨界半径 r^* となる。

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

これを变形して、

$$-\frac{4\pi r^2}{v} \Delta\mu + 8\pi r \gamma = 0$$

両辺を 4π で割って r について整理すると、

$$r^2 - \frac{2v\gamma}{\Delta\mu} r = r \left(r - \frac{2v\gamma}{\Delta\mu} \right) = 0$$

$$r^* = \frac{2v\gamma}{\Delta\mu} \quad (2.15)$$

$r = r^*$ を(2.11)式に代入すると、

$$\Delta G^* = \left(\frac{-32 + 48}{3} \right) \cdot \frac{\pi\gamma^3 v^2}{\Delta\mu^2} = \frac{4 \cdot 4\pi\gamma^3 v^2}{3\Delta\mu^2} = \frac{1}{3} (4\pi r^{*2} \gamma) \quad (2.16)$$

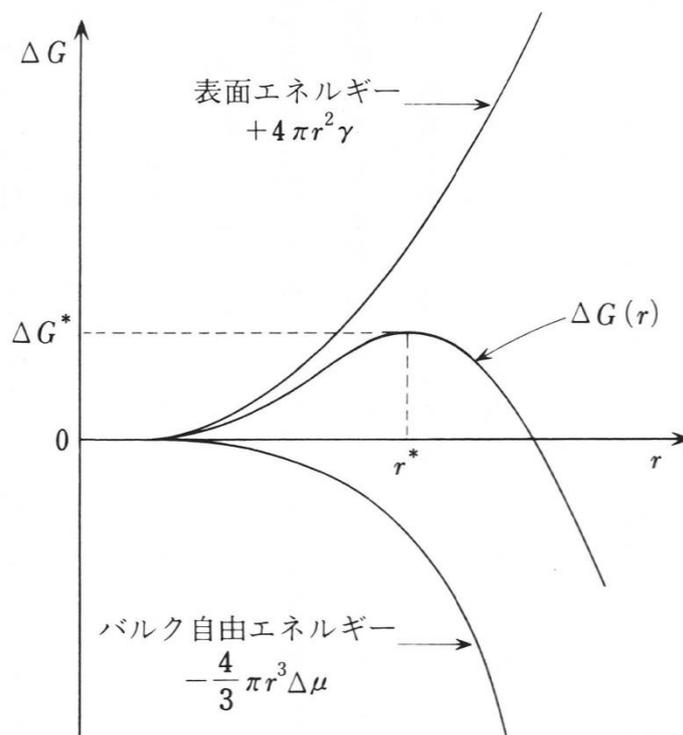


図 2.4 臨界核の半径 r^* と核生成に必要な自由エネルギー変化 ΔG^* .

表 2.1 形が多面体である臨界核の生成自由エネルギー ΔG^* の形状因子 ω . エネルギー的に最も安定な形(平衡形)として左欄の多面体をとる結晶格子と, その多面体を構成する格子面 $\{hkl\}$ も示されている.

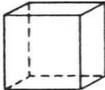
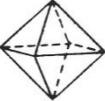
臨 界 核 の 形	ω	結晶格子	$\{hkl\}$
正六面体 	24	単純立方格子	$\{100\}$
正八面体 	$12\sqrt{3}$	ダイヤモンド格子	$\{111\}$
菱形十二面体 	$12\sqrt{2}$	体心立方格子	$\{110\}$

表 1.2 結晶成長の種類と特徴.

結晶成長の種類	環境相の中での成長単位の密度	結晶成長の駆動力 $\Delta\mu$
融液成長	濃 厚	過冷却度 $\Delta T = T_m - T$
溶液成長	稀 薄	過飽和度 $\sigma = \begin{cases} (C - C_e)/C_e \\ (p - p_e)/p_e \end{cases}$
気相成長		
固相成長	濃 厚	歪エネルギー, 粒界エネルギー

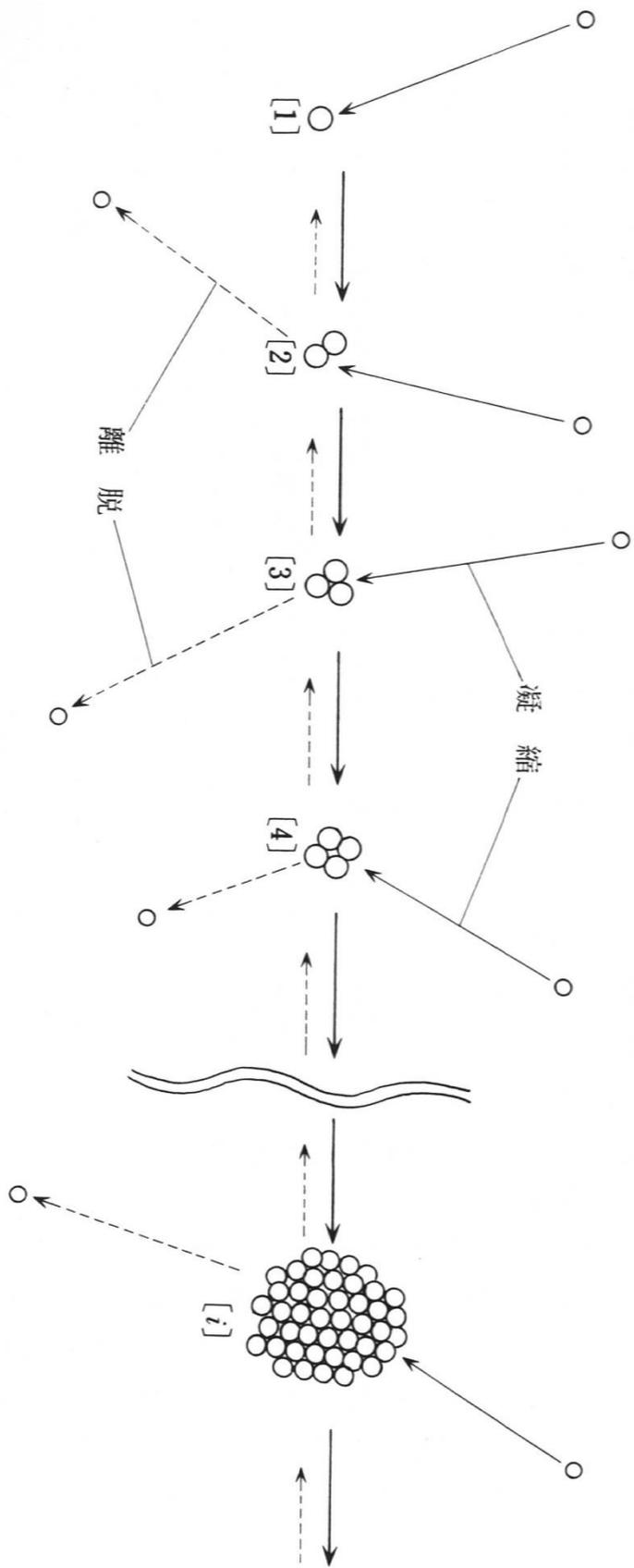


図 2.1 分子の凝縮，離脱によって過飽和水蒸気の中に水滴が生成される過程.

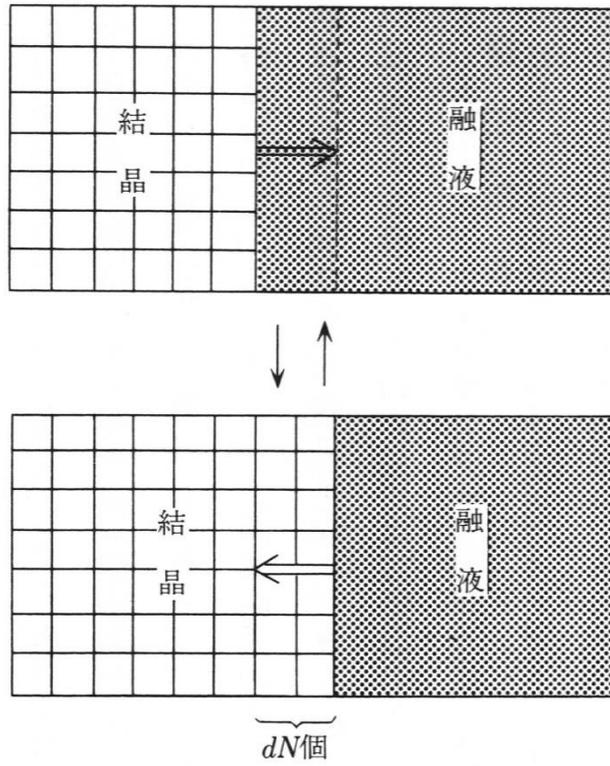


図 1.16 二相(結晶と融液)の共存状態.

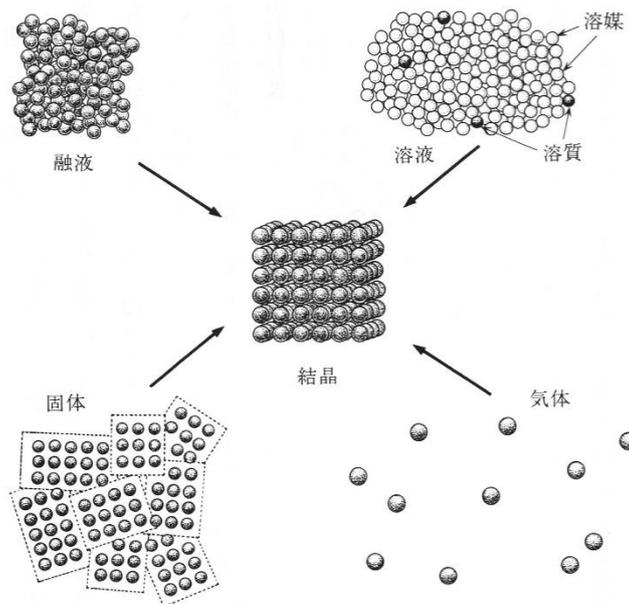


図 1.17 原子配列の乱れた環境相, すなわち融液, 溶液, 気体, 固体の中に秩序構造を持った結晶が現われ成長する.

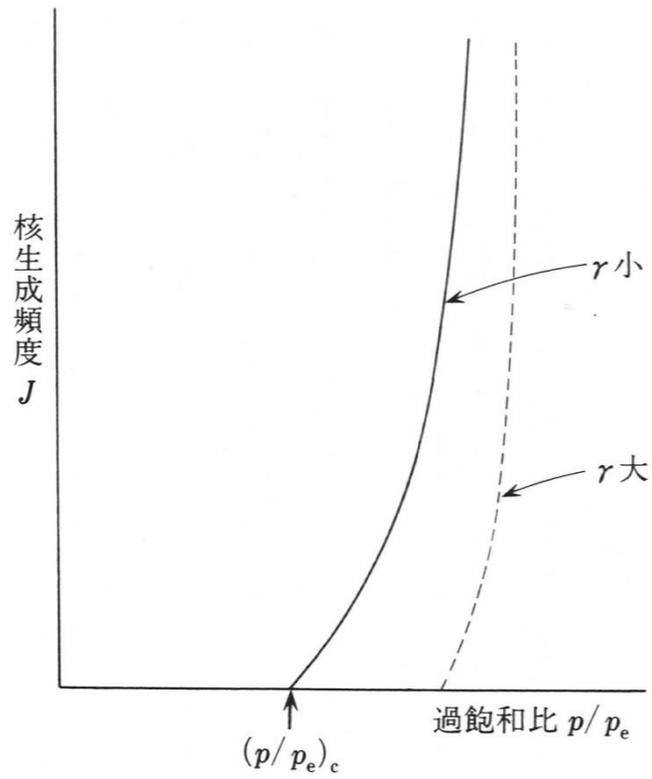


図 2.5 核生成頻度 J の過飽和比 p/p_e 依存性. 低過飽和度では核生成の自由エネルギー ΔG^* が大きすぎて J は観察にかからない程小さいが, 臨界値 $(p/p_e)_c$ を越えると J は急激に大きくなる.