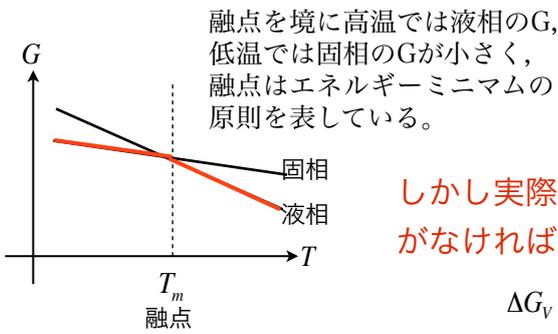


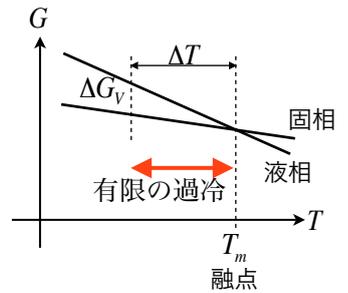
1. 核生成 (まとめ1)



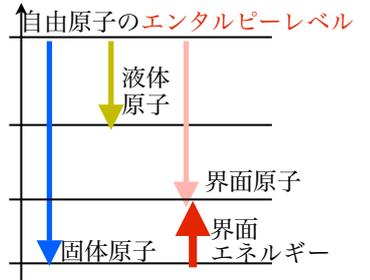
平衡論的に考えれば融点では進行しないが、わずかでも下回れば進行するはずだが実際には目に見える程の過冷が必要

しかし実際には、融点より有限の過冷がなければ凝固は進行しない!

ΔG_V : 自由エネルギーの差 (体積あたり)



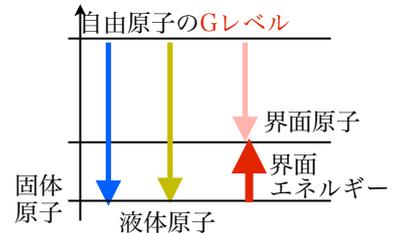
液体状態の原子は熱的に揺らいでいる。温度が高いと激しく動き、温度が下がれば、振動がおとなしくなり、原子同士がくっつき合おうとする。(塊ができやすくなる) この塊は固体のような原子配置になっていると考えられ、エンブリオと呼ぶ。融点以下になると、このエンブリオの結合エネルギーの総和は同じ体積の液体の結合エネルギーの総和よりも小さいのでエネルギーミニマムの原則で、このまま固体になってゆかかという、そうではない! 液体中にエンブリオが形成される際に、同時に**界面が形成**される。界面原子の結合エネルギーのレベルは右図のとおり。界面原子の隣接原子は固体と液体原子の混成で、結合エネルギーも両者の中間の値となる。しかし、界面原子はあくまでも固体原子として考えるので、そのレベルから考えれば、界面原子は固体原子よりも高いレベルにある。この分が**界面エネルギー**!



界面のエントロピーを界面上の原子配列から考えると、ファセット形成を説明することができる

結合エネルギーは厳密にはエンタルピーに組み込まれるもので、自由エネルギーで考えるには、エントロピーを考える必要があるが、ここでは液相と固相のエントロピーはほぼ同じと考える。

よって、エンタルピーの図をそのまま自由エネルギーに当てはめよう!



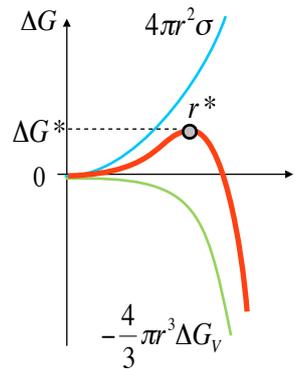
半径rのエンブリオが形成する時の自由エネルギー変化は $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$

第1項はrの3乗、第2項は2乗に比例するので、図に示すような極大値が存在する。そのサイズを**臨界半径 (r*)**という。

$r < r^*$ のサイズのエンブリオが形成された場合、サイズが小さくなる方向で自由エネルギーが減少するので、**エネルギーミニマムの原則**からエンブリオのサイズが小さくなり、エンブリオは**消滅**する。

$r > r^*$ のサイズのエンブリオが形成された場合は逆にエンブリオのサイズが大きくなり、エンブリオは**固体の核**となる。

r^* を境に固体の核となるかならないかが決まる。 r^* が臨界半径と呼ばれる理由



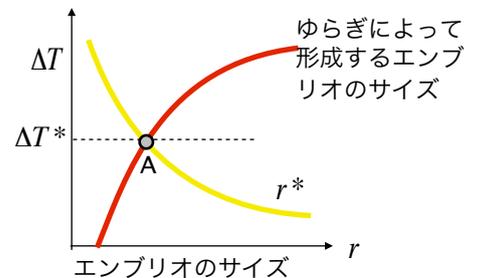
では熱的なゆらぎによって形成されるエンブリオが核となる条件を検討しよう

エンブリオのサイズはエネルギー障壁 ΔG^* に依存し、一般にボルツマン分布で表される。 ΔG^* は ΔT^2 に反比例し、 ΔT が大きくなるにつれて、小さくなり、エンブリオを構成する原子の数 n^* は極端に増加する。横軸をサイズとする模式図を描く
一方、臨界半径は ΔT に反比例するので、同じ図に描くとサイズを示す曲線と点Aで交差することがわかる。

過冷 ΔT がAよりも小さい場合、ゆらぎによって形成されるエンブリオは臨界変形を超えない。すなわち核とならない。

一方、 ΔT がAよりも大きい場合、ゆらぎによって形成されるエンブリオは臨界変形を超え、固体核が形成され、凝固が進行する。

$$\frac{n^*}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$



よって、凝固が進行するには有限の過冷が必要であると結論づけることができる。