

기-액 핵생성에 있어서 critical cluster에 관한 연구

김학균*

서남대학교 환경화학공학과
(hgkim@tiger.seonam.ac.kr*)

A Study on the critical cluster in vapor-liquid nucleation

Hag-Geum Kim*

Department of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University
(hgkim@tiger.seonam.ac.kr*)서론

그동안 핵생성 이론에 있어서 많은 진전이 있었다. 이 이론들로는 i,v클러스터 이론, Fisher의 액적모델, DFT(density function theory)의 응용⁵⁾과 척도관계식^{1,2,3)} 등이 있다. 대부분의 이 식들에서는 분자간 포텐셜이 요구된다. 그러나 대부분 물질에 있어서는 그런 물성치가 제공되고 있지 않다. 따라서 이론적인 한계에도 불구하고 거시적인 열역학 물성치가 요구되는 고전 핵생성 이론을 많이 이용하고 있다. 최근에 McGraw와 Laaksonen이 임계 핵의 크기와 핵생성 장벽의 높이 등에 관한 척도 관계식들에 관하여 보고 하였다^{1,2)}. 이런 척도관계식의 발전은 실험에 의한 현상론적 핵생성 이론식을 발전시키는데 중요한 역할을 하고 있다.

본 연구에 있어서는 이 척도 관계식의 발전형에 관해 다루었고, 이 식을 컴퓨터 프로그램을 작성하여 값을 구하고, DFT를 응용하여 얻어진 값과 비교 하였다.

이론 및 고찰

A. 핵생성 일

세공근사에서 액적을 형성하는 가역적인 일은 다음식과 같다.

$$\Delta\Omega = -\Delta P \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi R^2 \gamma(R) \quad (1)$$

여기서 $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ 이고, α 는 열역학적으로 안정된 상-액체상이고 β 는 열역학적으로 불안정한 상-증기상이다. R 과 ΔP 와의 관계는 아래 Laplace 식과 같다.

$$\Delta P = 2\gamma_t / R_t \quad (2)$$

Laplace식을 대입하여 다시쓰면

$$\Delta\Omega = (16\pi/3)\gamma_t^3 / (\Delta P)^2 \quad (3)$$

이고, CNT(classical nucleation theory)에서는 $\gamma_t = \gamma_\infty$ 이다. 구형 임계 핵에 있어서 핵생성 에너지 장벽의 높이는

$$\Delta\Omega^* = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3(\Delta P)^2} \quad (4)$$

이다. $\phi = \Delta\Omega^*(\Delta\mu)^2$ 로 하면 $\Delta\mu = 0$ 에서 발산 하지 않으므로 일반화된 식으로 전개하면

$$\phi(u) = \frac{1}{2}A + Bu - C u^2 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{D_i}{i} u^{i+2} \quad (5)$$

이고 식의 계수 값은

$$u = \Delta\mu \quad (6)$$

$$A = 2\phi(0) \quad (7)$$

$$B = \phi'(0) \quad (8)$$

$$C = -\frac{1}{2}\phi''(0) \quad (9)$$

$$D_i = -\frac{i}{(i+2)!}\phi^{(i+2)}(0) \quad (10)$$

이다. 다시 핵생성 에너지 장벽식으로 바꾸면 아래식과 같다.

$$\Delta\Omega^* = \frac{1}{2}A(\Delta\mu)^{-2} + B(\Delta\mu)^{-1} - C - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{D_i}{i}(\Delta\mu)^i \quad (12)$$

앞의 계산식들을 이용하여 A, B, C, D₁, D₂를 다시 계산하면

$$A = \frac{32\pi\sigma^3}{3(\Delta\rho)^2} \quad (13)$$

$$B = -\frac{16\pi\sigma^2}{\Delta\rho}(\delta_{\infty} + \frac{1}{3}\Delta_{\infty}) \quad (14)$$

$$C = -16\pi\sigma\left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right]^2 + \frac{\sigma^2}{2(\Delta\rho)^2}\left[\frac{\sigma''}{\sigma} - \frac{2(\Delta\rho^2u)'}{9\Delta\rho}\right] \quad (15)$$

$$D_1 = \frac{16\pi}{3}\left\{\Delta\rho\left[\delta_{\infty} + 2\Delta_{\infty}\right]\left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right]^2 + \frac{3\sigma^2}{\Delta\rho}\left[\frac{\sigma''}{\sigma} - \frac{(\Delta\rho^2u)'}{3\Delta\rho}\right]\right. \\ \left. \left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right] - \frac{\sigma^3}{2(\Delta\rho)^2}\left[\frac{\sigma'''}{\sigma} - \frac{(\Delta\rho^2u)''}{6\Delta\rho}\right]\right\} \quad (16)$$

$$D_2 = -\frac{32\pi}{3}\left\{-\frac{(\Delta\rho)^2}{\sigma}\Delta_{\infty}\left[\delta_{\infty} + \frac{5}{4}\Delta_{\infty}\right]\left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right]^2 + \frac{3\sigma''}{2}\left[\delta_{\infty} + \frac{3}{2}\Delta_{\infty}\right]\right. \\ \left. \left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right] - \frac{\sigma(\Delta\rho^2u)'}{\Delta\rho}\left[\delta_{\infty} + \Delta_{\infty}\right]\left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right] - \frac{\sigma^2}{\Delta\rho}\left[\frac{\sigma'''}{\sigma} - \frac{(\Delta\rho^2u)''}{4\Delta\rho}\right]\right. \\ \left. \left[\delta_{\infty} + \frac{1}{2}\Delta_{\infty}\right] + \frac{3\sigma^3}{4(\Delta\rho)^2}\left[\frac{\sigma''}{\sigma} - \frac{(\Delta\rho^2u)'}{3\Delta\rho}\right]^2 + \frac{\sigma^3}{8(\Delta\rho)^2}\left[\frac{\sigma''''}{\sigma} - \frac{2(\Delta\rho^2u)'''}{15\Delta\rho}\right]\right\} \quad (17)$$

이고, 식의 계산에 사용된 인자들은 아래식과 같다.

$$(\Delta\rho^2u)^n = \left(\frac{\partial^{n+2}\Delta P}{\partial\mu^{n+2}}\right)_T \quad (18)$$

$$\Delta\rho = \rho^{\alpha} - \rho^{\beta} \quad (19)$$

$$\Delta\rho^2u = (\rho^{\alpha})^2u^{\alpha} - (\rho^{\beta})^2u^{\beta} \quad (20)$$

$$\Delta_{\infty} = \frac{\sigma \Delta \rho^2 u}{(\Delta \rho)^2} \quad (21)$$

$$\delta_{\infty} = - \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sigma_s'}{\Delta \rho} \quad (22)$$

위식에서 δ_{∞} 는 Tolman의 관계식⁴⁾을 이용 하였다.

B. 핵의 크기

핵의 크기는 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\left(\frac{\partial(\Delta \Omega^*)}{\partial \mu} \right)_T = -i^* \quad (23)$$

$\Delta \Omega^*$ 에 관한 식을 사용하여 i^* 를 계산하면 다음식과 같다.

$$i^* = A(\Delta \mu)^{-3} + B(\Delta \mu)^{-2} + \sum_{i=1}^{\infty} D_i (\Delta \mu)^{i-1} \quad (24)$$

다음 고전핵생성 이론식은 다음식과 같다.

$$\Delta \Omega_{CNT}^* = \frac{1}{2} A(\Delta \mu)^{-2} \quad (25)$$

$$i_{CNT}^* = A(\Delta \mu)^{-3} \quad (26)$$

위 결과 식들을 C++ 언어로 프로그램 하였다. 데이터 값을 대입하여 구한 상수 값 A, B, C, D₁, D₂은 Table 1.에 나타내었다. 그리고 이 상수를 대입하고 $\Delta \mu$ 를 변화시켜가면서 핵생성에너지 장벽의 높이 에너지 값을 계산하였고, 이 값과 CNT 값의 비를 Fig. 1.에 나타내었다. 다음 임계 핵의 크기를 계산하고 CNT 식에서 구한 데이터 값과의 비를 Fig. 2.에 나타냈다. 그림에서 핵생성 에너지 장벽인 경우 포텐셜 에너지가 증가함에 따라 증가하다가 다시 줄어드는 경향을 보여 주고 있으며 고차 항이 늘어감에 따라 점점 줄어들다가 4차 항이 있는 경우 다시 상승하며 DFT 응용 데이터⁵⁾에 잘 들어맞는 경향을 보여 주고 있다. 임계핵의 크기는 포텐셜 에너지가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보여주고 있으며 이차항까지는 점점 증가하는 경향을 보이다가 4차항인 경우에는 다시 휘어지는 경향을 보이고 있다. DFT 결과 치는 1, 2차 항인 경우에 잘 맞았다.

결론

증기 상에서 액적을 형성하는 균일 핵생성에서 임계핵의 생성과 관계된 핵생성 장벽의 높이, 임계핵의 크기의 척도 관계 인자 식에 대하여 다루었다. 다음 그 결과 식을 프로그램하여 계산한 결과와 CNT값과 비를 그림으로 나타내었다. 고차항의 수와 에너지의 크기에 따라 차이가 있었으며 DFT결과와 비교하였다.

참고문헌

1. R. McGraw and A. Laaksonen, Phys. Rev. Lett. 76, 2754(1996).
2. R. McGraw and A. Laaksonen, J. Chem. Phys. 106, 5284(1997).
3. V. Talanquer, J. Chem. Phys. 106, 9957(1997).
4. R. C. Tolman, J. Chem. Phys. 17, 333(1949).
5. X.C. Zeng and D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 94, 4472(1991).

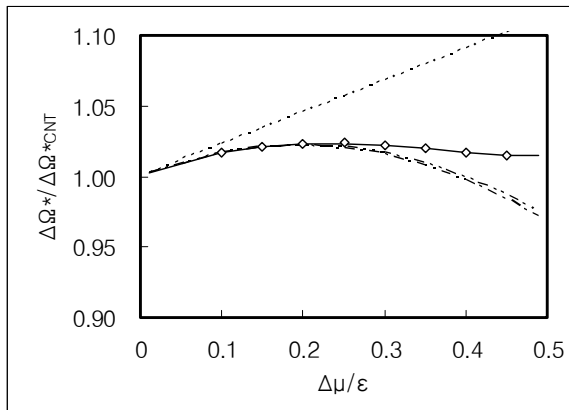


Fig. 1. Comparison of calculated nucleation free energy barrier height: first, second, third and fourth(dotted lines, dashed-dotted lines, dashed-two dotted lines, solid lines), the density-functional result for the critical nucleus(square).

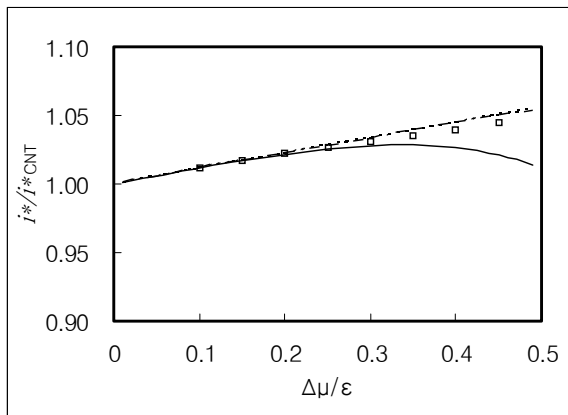


Fig. 2. Comparison of calculated critical nucleus size: first, second and fourth(dotted lines, dashed-dotted lines, solid lines), the density-functional result for the critical nucleus(square).

Table 1. calculation coefficients.

Coefficient	Value
A	100.28
B	11.34
C	29.05
D1	-1.5
D2	-68.9