반 현상론적 접근법에 의한 증기-액체 균일 핵생성

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

Semiphenomenological approach to the homogeneous vapor-liquid nucleation theory

Hag-Geum Kim
Department of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University
(hgkim@tiger.seonam.ac.kr*)

서론

과포화 증기에서 핵을 생성하는 것은 균일 핵생성의 예 중 하나이다. 증기에서 핵이 되는 핵생성 과정에서는 작은 분자들로 이루어진 클러스터가 핵생성 에너지 장벽을 극복하여야 한다. 핵생성 현상에 대하여 널리 사용되는 이론은 고전 핵생성 이론(CNT)[1]이나 실험 데이터와 이론치가 많은 차수의 차이가 있음이 밝혀졌다. 또한 분자간의 미세한 상호 작용에 기인한 밀도함수(DFT)[2]를 응용한 연구가 있으나, 여러 가지 형태의 분자들의 핵생성을 나타내는 데에는 한계가 있다. 다른 방법으로는 반 현상론적인 접근법인데 이 방법은 통계열역학적인 클러스터 이론을 물질의 평형 특성 경험데이터와 결합시켜 해석한 것이다[3]. 본 연구는 반 현상론적 접근법에 의한 핵생성 속도에 관하여 이루어 졌다. 클러스터에 관한 열역학 식을 유도 하고, 여러 개의 클러스터에 대하여 배치 공간 적분을 하고, 클러스터의 구조를 이용하여 표면에 있는 클러스터 분자의 수를 계산하였다. 다음 정상상태 핵생성 속도 식에 대하여 고찰 하였다.

이론 및 고찰

1. 클러스터에 대한 열역학

N_n개의 상호작용이 없는 클러스터계의 분배함수 $Z^{(n)}$은

$$Z^{(n)} = \frac{1}{N_n!} Z_n^{N_n} \tag{1}$$

이고, Z_n은 n개로 이루어진 클러스터의 분배함수 이다.

$$Z_n = \frac{1}{\Lambda^{3n}} q_n \tag{2}$$

Λ은 열적인 de Broglie파장이고, 클러스터의 화학퍼텐셜은 다음과 같다.

$$\mu_n = \frac{\partial F^{(n)}}{\partial N_n} = k_B T \ln\left[\frac{\rho(n)\Lambda^{3n}}{(q_n/V)}\right] \tag{3}$$

(3)식과 Helmholtz 자유에너지 식을 이용하면 다음 결과를 얻는다.

$$\rho(n)_{\mu^v, T} = (\frac{q_n}{V})z^n, \quad z = \frac{e^{\beta\mu^v}}{\Lambda^3} \tag{4}$$

포화점에서 $\mu^v = \mu_*$ 이며 *표시는 포화를 나타낸다. 포화점에서 클러스터 분포는 다음식이 된다.

$$\rho_*(n)_T = (\frac{q_n}{V})z_*^n, \quad z_* = \frac{e^{\beta\mu_*}}{\Lambda^3} \tag{5}$$

핵심부 입자와 표면 입자의 결합에너지에 의한 퍼텐셜 에너지를 구하고 배치공간적분을 하면 다음 식이 얻어진다.

$$q_n = Ve^{n\beta E_0}G_n(\beta), \quad G_n(\beta) = \sum_{1 \leqq n^s \leqq n} g(n, n^s)e^{-\beta w_1 n^s} \tag{6}$$

평균 장 근사에 적용하면 다음 식을 얻어지며, $\overline{n}^s$는 클러스터 표면 분자의 평균치이다.

$$G_n(\beta) = Cg(n, \overline{n}^s)\, e^{-\beta w_1 \overline{n}^s} \tag{7}$$

앞의 결과 식들로부터 다음 식이 얻어 진다.

$$g(n, \overline{n}^s) = \exp[\frac{nS_0}{k_B} + \frac{v_1\overline{n}^s}{k_B}] \tag{8}$$

(8)식과 (7)식을 (6)식에 대입하면 q_n에 대한 (9)식이 얻어진다.

$$\frac{q_n}{V} = C\{\exp[\beta E_0 + \frac{S_0}{k_B}]\}^n\{exp(-\beta\gamma_{micro})\}^{\overline{n}^s} \tag{9}$$

$$\gamma_{micro} = w_1 - v_1 T$$

앞의 결과들을 이용하여 $\rho_*(n)$에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$\rho_*(n) = Ce^{-\theta_{micro}\overline{n}^s} \tag{10}$$

$$\theta_{micro} = \beta\gamma_{micro}$$

$$C = \frac{\rho_*^v}{\sum_{n=1}^{\infty} nh^{-\overline{n^s(n)}}}, \qquad h = e^{\theta_{micro}}$$

2. 클러스터의 구조

클러스터를 표면과 핵심부 분자로 나누어 해석하여 다음 식을 얻는다.

$$\overline{n^s(n;w)} = n - [\xi(n;w)]^3 \tag{11}$$

(11)식에서 ξ의 값은 다음 3차 방정식의 근이다.

$$\xi^3 = -3w\xi^2 - 3w\lambda\xi + (n - w\lambda^2) \tag{12}$$

$$w = \frac{1}{3}\frac{\theta_\infty}{\theta_{micro}}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{N_1}{w} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2}$$

$$N_1 = 5.511\eta^2 + 6.1383\eta + 1.275$$

N_1계산을 위한 액상 충전 분율 η은 다음 식으로 계산한다.[4)]

$$\eta = \frac{\pi d^3}{6v_a} \tag{13}$$

(12)식의 마이크로 표면 장력은 비리알 식의 2차 항을 이용하여 계산 하였다.

$$\theta_{micro} \approx -\ln(-b_2), \qquad b_2 = B_2 P_* / k_B T \tag{14}$$

3. 핵생성 속도 식

클러스터의 분포함수는 모노머의 첨가나 제거에 의하며, 충돌계수가 일정하고, 클러스터에 충돌 후 부착하는 비율이 일정하며, 증발속도는 기체의 압력에 영향을 받지 않는다는 가정한다. n클러스터가 n+1클러스터로 되는 알짜 속도는 다음과 같다.

$$J(n,t) = f(n)\rho(n,t) - b(n+1)\rho(n+1,t) \tag{15}$$

평형에서 $J(n,t)=0$, $b(N+1)$항을 계산하면 다음식이 얻어진다.

$$b(n+1) = f_*(n)\frac{\rho_*(n,t)}{\rho_*(n+1,t)} \tag{16}$$

위식을 (15)식에 대입하면 다음식이 된다.

$$\frac{J(n,t)}{f(n)\rho_*(n,t)} = \frac{\rho(n,t)}{\rho_*(n,t)} - \frac{f_*(n)}{f(n)}\frac{\rho(n+1,t)}{\rho_*(n+1,t)} \tag{17}$$

$S = \frac{P^v}{P_*}$ 과포화 계수를 도입하고 S^{n-1}로 양변을 나누면 (18)식이 된다.

$$\frac{J(n,t)}{f(n)\rho_*(n,t)S^{n-1}} = \frac{1}{S^{n-1}}\frac{\rho(n,t)}{\rho_*(n,t)} - \frac{1}{S^n}\frac{\rho(n+1,t)}{\rho_*(n+1,t)} \tag{18}$$

$n=2$ 로부터 어떤 큰 값N까지의 합을 구하고 정리하면 다음식이 된다.

$$\sum_{n=2}^{N}\frac{J(n,t)}{f(n)\rho_*(n,t)S^{n-1}} = 1 - \frac{1}{S^N}\frac{\rho(n+1,t)}{\rho_*(n+1,t)} \tag{19}$$

핵생성 과정에 있어서 동력학은 다음 속도 식으로 나타낸다.

$$\frac{\partial\rho(n,t)}{\partial t} = J(n,t) - J(n+1,t) \tag{20}$$

위의 식을 풀어 정상상태 핵생성 속도식을 얻으면 (21)식이 된다.

$$J = \left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{f(n)S^n\rho_*(n)}\right]^{-1} \tag{21}$$

현상론적인 접근법에 따르면 클러스터의 포화 분포는 (22)식과 같다[5].

$$\rho_*(n) = \rho_*(1)e^{-\beta\Delta G_*(n)}, \quad \beta = 1/k_B T \tag{22}$$

포화점에서 클러스터의 생성 자유에너지는 다음과 같다.

$$\Delta G_*(n) = \gamma_\infty s_1 n^{2/3} \tag{23}$$

(15), (21), (10)식에 따라 평균 장 핵생성 이론에 의한 다음 속도 식을 쓸 수 있다.

$$J = A\left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-H(n)}\right]^{-1} \tag{24}$$

$$H(n) = \frac{2}{3}\ln n + n\ln S - \theta_{micro}\left[\overline{n^s(n)} - 1\right] \tag{25}$$

$$A = \rho_*^v f_{1,*} S, \qquad f_{1,*} = \frac{P_* s_1}{\sqrt{2\pi m_1 k_B T}}$$

결론

증기 상에서 액적을 형성하는 균일 핵생성의 반 현상론적인 해석을 하였다. 클러스터계의 분배함수의 계산하였고, 평균 장 근사에 의한 배치 공간 적분, 클러스터 구조해석을 통한 표면분자의 개수 추산 그리고 포화 클러스터의 분포를 계산하였다. 다음 정상상태 핵생성 속도 식을 구하고, 얻어진 속도 식에 앞에서 얻어진 변수들을 대입하였다.

참고문헌

1. R. Becker and W. Döring, Ann. Phys. 24, 719(1935).
2. A. Dillmann and G.E.A. Meier, J. Chem. Phys. 94, 3872(1991).
3. X.C. Zeng and D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 94, 4472(1991).
4. J.R. Cahoon, Can. J. Phys. 82, 219(2004).
5. J.L. Katz and H. Wiedersich, J. Colloid Interface Sci. 61, 351(1977).