2차원 클러스터 응집모형을 통한 표면 2상공존 현상에 대한 이론적 분석

최성율*

A Theoretical Analysis of Two Phase Existence Phenomena on Surface with the Two Dimensional Cluster Aggregation Model

Sung-Ryool Choi*

요 약

표면상에서의 흡착현상 중, 특정한 압력에서 흡착량이 불연속적으로 급격하게 증가하는 2상 공존현상을 이론적으로 설명하기 위하여 2차원 클러스터 응집모형을 도입하였다. 이 2차원 클러스터 응집모형에 기초적인 통계열역학과 미정계수법을 적용하여 흡착등온식을 유도하였으며, 유도된 흡착등온식은 표면흡착에서의 2상 공존현상이 흡착입자들 간의 강한 인력에 의한 것임을 정성적으로 잘 보여주었다.

ABSTRACT

We have introduced two dimensional cluster aggregation model to explain theoretically two phase coexistence phenomena such that adsorption is increased sharply discontinuous in particular pressure on the surface. And then, we have derived adsorption isotherms by applying fundamental statistical thermodynamics and Lagrange multipliers to the our model. By analyzing the our derived adsorption isotherms, we can explain well qualitatively that two phase coexistence on the surface adsorption would be a phenomena that occurs with the strong attractive forces between the adsorbed particles.

키워드

Two Dimensional Surface Model, Adsorption, Adsorption Isotherm, Two Phase Coexistence
2차원 표면모형, 흡착, 흡착등온식, 2상 공존

1. 서 론

최근 전자기기들이 고성능화, 고정밀화 되는 과정에서 각종 소자의 초소형화가 필연적으로 요구되고 있다. 대상으로 하는 재료의 크기가 미세해 지면, 벌크분자 대비 표면분자의 공간 점유비율이 높아지게 되어 재료의 물성은 표면에서의 여러 현상들에 민감하게 의존한다. 표면에서 일어나는 주요 현상으로는

환경입자의 충돌, 흡착, 탈리, 표면확산 등이 있다. 이중 흡착현상은 흡착속도, 흡착방식 등에 따라 재료의 표면 혹은 재료 전체의 물성에 큰 영향을 주는 중요한 표면현상 중의 하나이다.

흡착은 기체상 혹은 액체상으로부터 기체입자 혹은 용질입자가 고체표면에 응축되는 현상이다. 흡착의 양과 속도를 결정하는 요소로는 흡착입자의 흡착열, 흡착입자와 고체와의 상호작용, 흡착입자들 간의 상호작용

* 교신저자(corresponding author) : 호남대학교 소방학과 전자전공(srchoi@honam.ac.kr)
접수일자 : 2013. 07. 20

심사(수정)일자 : 2013. 08. 23

게재확정일자 : 2013. 09. 23

용 등 다양하다.

흡착현상 중, 고온영역에서는 압력증가에 따른 흡착량 증가가 연속적이지만, 온도를 내리면 특정한 압력에서 흡착량이 불연속적으로 급격하게 증가하는 특별한 현상이 보고된 바 있다[1-4]. 흡착입자의 밀도가 희박한 상태와 높은 상태가 공존하므로 “2상(two phase) 공존”이라고 불리는 이러한 현상은 흡착입자들 사이에 인력이 작용하는 경우 일어나는 현상으로 알려져 있다. W. Kinzel, L. D. Roelofs 등은 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 수치해석적 방법으로 2상 공존이 흡착입자들 간의 인력에 의한 것임을 보였다[5-6]. 최근 우리 그룹의 C. Kim은 표면을 1차원 점유공간으로 간주하는 모형을 도입하여 2상 공존의 인력 의존성을 논의한 바 있다[7]. 그러나 그 단면이 2차원인 표면층을 1차원 선형 공간으로 취급한 모형으로는 표면흡착을 설명하기에는 여러 면에서 제한이 따를 수밖에 없다.

본 논문에서는 표면층 단면의 2차원성을 적절히 반영하기 위해 1차원 점유공간 모형을 2차원으로 확장한 “2차원 클러스터 응집모형”을 도입한다. 그리고 이 모형을 이용하여 흡착입자 간의 강한 인력을 전제로 한 흡착등온선을 구하고, 이로부터 2상 공존 현상의 강인력 의존성을 정성적으로 설명한다. 흡착등온식을 유도하는 과정에서 이론적인 도구와 방법은 C. Kim이 적용했던 통계열역학과 미정계수법을 준용하였다.

II. 2차원 모형과 흡착등온식의 유도

기체입자가 흡착되는 단분자 흡착층 표면은 서로 접해있는 고체상과 기체상의 경계에 있으며 고체의 벌크 제1분자층 바로 윗면에 위치한다. 이러한 표면을 다수의 정방형 구간(block)으로 나눈다. 각 구간은 다시 가로 세로 같은 수 만큼 균일하게 나뉘어지고 이렇게 나뉘어진 정방형 조각들 하나 하나가 그 구간의 흡착점을 구성한다. 한 개의 흡착점 공간에는 최대 한 개의 흡착입자가 점유될 수 있는 것으로 한다.

j번째 구간의 흡착점 수를 N_j^2 으로 한다. 즉, 흡착점이 구간의 가로로 N_j 개, 세로로 N_j 개 씩 배열되어

정방형 구간 내에 $N_j \times N_j = N_j^2$ 개가 들어 있다. j번째 구간에 흡착된 흡착입자 수는 n_j , 흡착입자 당 에너지는 ϵ_j 이다. 그러면 표면 전체의 흡착점 수는

$$N = \sum_j N_j^2 \quad (1)$$

이 되고, 표면 전체의 흡착입자 수는

$$n = \sum_j n_j \quad (2)$$

가 된다. 그리고 표면 전체의 흡착입자 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon = \sum_j n_j \epsilon_j \quad (3)$$

각 구간은 상호작용 측면에서 독립적인 구간으로 가정한다. 즉, 다른 구간의 흡착입자들 간의 상호작용을 배제한다. 이는 표면 흡착이 Volmer-Weber형 박막 형성과 같이 표면의 여러 지점들을 거점으로 거의 독립적으로 진행되는 상황을 반영한 것이다. 실제로도 많은 경우, 표면 피복이 Volmer-Weber형을 따른다[7-8].

같은 구간 내의 흡착입자들 간에는 강한 인력이 작용된다고 가정한다. 만약 흡착입자들 간에 힘이 작용하지 않는다면, 흡착입자들은 주어진 구간 내의 흡착점 상에서 임의의(random) 분포가 가능하다. 그러나 흡착입자들 간에 인력이 작용한다면, 그것도 지금의 경우와 같이 강한 인력이 작용한다면, 같은 구간 내의 흡착입자들은 서로 떨어지지 않고 덩어리진 클러스터(cluster) 형태로 분포될 가능성이 높다. 흡착 진행에 따른 클러스터의 모양은 흡착입자의 개수에 따라서도 달라지는 등 여러 가지 가능성이 있다. 그러나 여기서는 정방형의 클러스터를 유지해 갈려는 쪽으로 흡착이 이루어진다고 가정한다. 그 이유는 도입한 모형에서 흡착점 단위와 구간 단위의 기하학적 모양을 각각 정방형으로 하였기 때문에 계산상의 편의를 고려한 점이 가장 크다.

그러면, j번째 구간에 N_j 개의 흡착점이 있고 흡착입자의 개수가 $n_j = l^2$ ($l = 1, 2, 3, \dots$)과 같이 제곱형으로 주어지는 경우, 구간 내에서 정방형으로 덩어리진

흡착입자인 $l \times l$ 클러스터의 배치 방법의 수는

$$W_j(N_j^2, l^2) = (N_j - l + 1)^2 \quad (4)$$

이 된다(Fig. 1). $l \times l$ 클러스터를 세로 위치를 고정시키고 가로 방향으로 배치할 수 있는 방법의 수가 $N_j - l + 1$ 이고, 마찬가지로 가로 위치를 고정시키고 세로 방향으로 배치하는 방법의 수가 역시 $N_j - l + 1$ 이므로 총 배치 방법의 수는 식 (4)와 같이 된다.

그림 1. 흡착점 수가 5×5 인 j 번째 2차원 구간($N_j^2=25$)에서 3×3 클러스터($n_j=9$)로 이루어진 흡착입자가 배치될 수 있는 방법의 수 W_j

Fig. 1 The number of distinguishable arrangements W_j when 3×3 cluster($n_j=9$) are placed on a two dimensional array of 5×5 jth bolck($N_j^2=25$)

만약 흡착입자 수가 $l^2 < n_j < (l+1)^2$ 과 같이 제곱형이 아닌 경우는 흡착입자의 덩어리가 $l \times l$ 클러스터 보다는 크고 $(l+1) \times (l+1)$ 클러스터 보다는 작다. 그러므로 이 경우, 흡착점을 점유하는 흡착입자 덩어리를 이 두 클러스터 중 모양이 더 유사한 어느 한 클러스터 쪽으로 근사시킬 수 있다. 그러면 이 때의 배치 방법의 수는, 식 (4)에 의한 $l \times l$ 클러스터의 배치 방법의 수와 다음 식에 의한 $(l+1) \times (l+1)$ 클러스터의 배치 방법의 수 중에서 어느 한 값으로 정할 수 있다.

$$W_j(N_j^2, (l+1)^2) = (N_j - (l+1) + 1)^2 \quad (5)$$

그런데 $l, \sqrt{n_j}, (l+1)$ 은 그 차가 1을 넘지 않으므로 N_j 가 충분히 크면 식 (4), 식 (5) 그리고 다음 식에 의한 값들은 근사적으로 같은 값을 갖는다고 할 수 있다.

$$W_j(N_j^2, n_j) = (N_j - \sqrt{n_j} + 1)^2 \quad (6)$$

그러므로 식 (6)은, 흡착점 수가 N_j^2 인 j 번째 구간에서, 흡착입자 수가 일반적 형태인 경우의 흡착입자 덩어리의 배치 방법의 수로서 쓸 수 있다.

식 (6)으로부터, 표면 전체에 흡착된 흡착입자에 의한 총 배치 방법의 수는

$$W = \prod_j W_j(N_j^2, n_j) = \prod_j (N_j - \sqrt{n_j} + 1)^2 \quad (7)$$

이 된다. 배치 방법의 수 W 와 표면 엔트로피 S 는 다음 식으로 연계된다[9].

$$S = k \ln W \quad (8)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수이다. 표면 엔트로피는 식 (7-8)에 의해 다음과 같은 $n_j (j=1, 2, 3, \dots)$ 의 함수가 된다.

$$S = k \sum_j \ln (N_j - \sqrt{n_j} + 1)^2 \quad (9)$$

표면계가 평형에 달하면 엔트로피는 최대값을 가지게 된다. 그리고 이때의 표면 전체의 흡착입자 수 n 과 이들 입자들의 총 에너지 ϵ 는 평형 값으로서의 일정 값을 가지게 된다. 그러므로 다음과 같이 $n_j (j=1, 2, 3, \dots)$ 의 함수로 정의되는 F 함수

$$F = F(n_1, n_2, n_3, \dots) = \frac{S}{k} - \alpha n - \beta \epsilon \quad (10)$$

를 정의해 두면 미정계수법 적용 조건식인

$$\frac{\delta F}{\delta n_j} = 0 \quad (11)$$

과 식 (2-3)에 의해 평형일 때의 n_j 와 미정계수 α, β 를 구할 수 있다. 식 (2-3), 식 (9-10)에 의해 다음 식이 성립한다.

$$\begin{aligned} & \frac{\delta F}{\delta n_j} \\ &= \frac{\delta}{\delta n_j} \left\{ \sum_i \ln(N_i - \sqrt{n_i} + 1)^2 - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i \epsilon_i n_i \right\} \\ &= \frac{-1}{\sqrt{n_j}(N_j - \sqrt{n_j} + 1)} - \alpha - \beta \epsilon_j \\ &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

식 (10)의 우변은 식 (9), 식 (12)로부터 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} & \frac{S}{k} - \alpha n - \beta \epsilon \\ &= \sum_j \left\{ 2 \ln(N_j - \sqrt{n_j} + 1) - (\alpha + \beta \epsilon_j) n_j \right\} \\ &= \sum_j \left\{ 2 \ln(N_j - \sqrt{n_j} + 1) + \frac{\sqrt{n_j}}{N_j - \sqrt{n_j} + 1} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

표면이 평형상태일 때는 다음의 열역학 관계식이 성립한다.

$$\frac{TS}{kT} + \frac{\mu n}{kT} - \frac{\epsilon}{kT} = \frac{PV}{kT} \quad (14)$$

여기서 T, μ, P 는 각각 온도, 화학퍼텐셜, 기체의 압력을 의미한다. V 는 표면 흡착층을 이루고 있는 단위자 분자층 전체의 부피에 해당하고 다음과 같이도 쓸 수 있다.

$$V = vN = v \sum_j N_j^2 \quad (15)$$

이 식에서 v 는 흡착점 한 개가 점유하는 부피를 나타낸다. 여기서 α 와 β 를

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (16)$$

로 정한다. 그러면 식 (13)의 좌변은 식 (16)에 의해 다음과 같이 된다.

$$\frac{S}{k} - \alpha n - \beta \epsilon = \frac{ST}{kT} + \frac{\mu n}{kT} - \frac{\epsilon}{kT} \quad (17)$$

식 (13-15), 식 (17)로부터 다음 식이 유도된다.

$$\begin{aligned} & \frac{Pv \sum_j N_j^2}{kT} \\ &= \sum_j \left\{ 2 \ln(N_j - \sqrt{n_j} + 1) + \frac{\sqrt{n_j}}{N_j - \sqrt{n_j} + 1} \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

식 (18)로부터, N_j 가 충분히 큰 경우, j 번째 구간의 흡착등온식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{Pv}{kT} = \frac{1}{N_j^2} \left\{ 2 \ln N_j (1 - \sqrt{\theta_j}) + \frac{\sqrt{\theta_j}}{1 - \sqrt{\theta_j}} \right\} \quad (19)$$

여기서

$$\theta_j = \frac{n_j}{N_j^2} \quad (20)$$

이고, j 번째 구간의 피복율(coverage)을 의미한다. j 번째 구간은 표면의 어느 구간을 택해도 무관하므로 식 (19)로 주어지는 피복율 θ_j 는 표면 전체의 평균 피복율로 보아도 된다.

III. 분석

그림 2와 그림 3은 흡착등온식 식 (19)를 그린 그림이다. 세로축은 압력, 가로축은 압력 값에 대응하는 피복율을 나타낸다. 세로축의 압력은 단위압력 P_0 로 나누어져 그 값은 무차원으로 주어진다. 그림에 표시된 환산압력 P/P_0 와 환산온도 $T/(P_0 v/k)$ 의 값들은 실험상의 실제치를 적용한 것은 아니다. 압력변화 혹은 온도변화에 따라 흡착량이 어떻게 거동하는지를 정성적으로 알기위해 인위적으로 적절히 주어진 값들이다. 그러나 원리적으로 그림 2-3의 곡선과 이와 유

사한 패턴을 보이는 실험곡선과의 비교를 통해, 그림 2-3에 표시된 압력스케일 혹은 온도스케일이 실제 실험에서는 어떤 정도의 값에 해당되는지 추정할 수는 있다.

그림 2의 A, B, C곡선은 상대적으로 충분히 낮은 압력에서 흡착이 급격히 상승하는 2상 공존을 뚜렷이 보이고 있다. 그리고 온도가 올라 갈수록 2상 공존이 시작되는 압력도 상대적으로 올라감을 보이고 있다.

그림 3은 압력 값의 스케일을 그림 2보다 충분히 낮게 잡은 그림이다. 그림 3의 곡선 A는 환산온도 $T/(P_0v/k)=100$ 인 흡착등온선이다. 환산압력 P/P_0 이 4.0000에서 6.1019까지 2.1019 포인트 상승하는 동안 피복율은 70%까지 도달하고 있다.

C. Kim은 흡착입자들 간에 상호작용이 없고 피복율이 낮은 경우 흡착등온선은 이상기체 방정식을 만족시킴을 보였다[7]. 지금의 모형에서 이상기체 방정식에 해당하는 흡착등식은 다음과 같다.

$$\frac{Pv}{kT} = \theta_j \quad (21)$$

그림 2. 환산온도 $T/(P_0v/k)$ 의 여러 값에 대해 환산압력의 함수로 나타낸 피복율 θ_j 곡선. 여기서 $T/(P_0v/k)=100$ (A), 110(B), 120(C)

Fig. 2 Plots of coverage θ_j as a function of reduced pressure P/P_0 for various reduced temperatures $T/(P_0v/k)$. Where $T/(P_0v/k)=100$ (A), 110(B), 120(C)

그림 3. 낮은 압력 영역에서 그림 2를 확대한 그림. 추가된 D는 표면에서의 이상기체 방정식을 그린 곡선이다

Fig. 3 Expansion of Fig. 2 in the area of low pressure. Added D is a curve for ideal gas equation on the surface

압력 값의 스케일을 크게 잡은 그림 2의 곡선으로는 외형적으로 드러나 있지 않으나, 그 범위를 세밀하게 잡은 그림 3에서는 흡착등온선 A, B, C 곡선이 피복율 0.25 정도 이하의 낮은 피복율 영역에서 하나의 압력 값에 대해 피복율 값이 이중으로 중복되어 있다. 이는 분석적 함수로서는 바람직하지 않은 모양이다. 그러나 이중 값이 나타나는 환산압력 범위가 대략 0.3 정도에 불과한 점은 시사하는 바가 있다. 흡착입자 간에 상호작용이 없는 Langmuir형 흡착등온식에서 피복율 90% 정도에 이르기까지의 압력은, 재료에 의존하기는 하나, 환산온도 $T/(P_0v/k)=100, 110, 120$ 기준으로 여기서의 환산압력 스케일로 대략 225~300 정도에 해당한다[7]. 즉, 이 정도의 압력 범위를 실험실에서 제어할 수 있는 유용한 압력 범위로 볼 수 있다. 그러므로 2중 값이 나타나는 환산압력 범위 0.3 정도는, 실험실에서 제어하는 압력 범위의 거의 1,000분의 1에 해당하는 극히 좁은 범위에 해당하므로, 실제로는 단일 압력 값으로 취급 가능한 압력 범위이다. 따라서 이 정도 압력 범위에서의 이중적 피복율 변화는, 실험실 상황에 대비하면, 단일 압력 값에서의 단일한 불연속적 피복율 변화로 볼 수 있다.

식 (19)의 흡착등온선은 흡착점 수를 정하는 N_j 를 포함하고 있다. 그러나 어떤 N_j 값을 취하더라도 특정 압력 영역에서 흡착량이 급속히 증가하는 2상 공존을

잘 보여준다.

그리고 예를 들어, 식 (19)를 $N_j=10$ 을 기준으로 그 린 그림 2-3의 A곡선은 피복율 0.15가 되는 환산압력이 4.2574인데 비해, $N_j=100$ 에 대해 계산하면 0.0886이 된다. 즉, N_j 가 커질수록 같은 압력에 대해 피복율이 상대적으로 더 높아지게 된다. 이는 어떤 의미일까? 일반적으로 기관의 흡착점 수는 기관 자체의 재질, 표면 상태 등에도 의존하겠지만, 흡착하는 기체 입자의 크기에 더 좌우될 것으로 예상된다. 즉 기체 입자의 크기가 작을수록 기관의 흡착점 수는 늘어날 것으로 추정된다. 그러므로 앞서, N_j 가 커질수록 같은 압력에 대해 피복율이 상대적으로 더 높아진다는 의미는 N_j 가 커지는 기체 즉, 분자의 크기가 작은 기체일수록 피복 속도가 높아진다는 뜻이다. 이러한 이론적 예측의 정당성은 실험을 통해 입증이 가능하다. 이에 대한 논의는 다음의 연구 과제로 남긴다.

IV. 결 론

표면상에서의 흡착현상 중, 특정한 압력에서 흡착량이 불연속적으로 급격하게 증가하는 2상 공존현상을 이론적으로 설명하기 위하여 2차원 클러스터 응집모형을 도입하였다. 이 2차원 클러스터 응집모형에 기초적인 통계열역학과 미정계수법을 적용하여 흡착등온식 유도하였으며, 유도된 흡착등온식은 표면흡착에서의 2상 공존현상이 흡착입자들 간의 강한 인력에 의한 것임을 정성적으로 잘 보여주었다.

유도된 흡착등온식에 대한 본 논문에서의 분석 방법은 흡착등온식의 특징적 거동에 주목한 정성적 분석이었다. 그러므로 표면 2상 공존현상의 인력 의존성도 정성적으로만 설명이 가능하였다. 우리 이론의 정당성을 더 확보하기 위해서는 실험을 통해 관측되는 데이터들과의 정량적인 비교 분석이 요구된다. 이를 위해서는 식 (19)의 P, v, N_j, T 에 대해 임의 값이 아닌 실제치 적용이 필요하다. P, v, N_j, T 의 실제치는 대상 재료, 실험 환경 등에 따라서도 달라진다. 이 분야는 금후의 큰 연구과제 중의 하나이다[10-12].

감사의 글

이 논문은 2011년도 호남대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었음

참고 문헌

- [1] S. Henon and J. Meunier "Microscope at The Brewster Angle: Direct Observation of First Order Phase Transitions in Monolayers", Rev. Sci. Instrum., Vol. 62, No. 4, pp. 936-939, 1991.
- [2] K. Morishige, S. Kittaka and T. Morimoto "Adsorption Isotherms of Simple Gases on Sodium Fluoride: Significance of Two-dimensional Critical Pressure", Surf. Sci., Vol. 148, No. 2, pp. 401-410, 1984.
- [3] D. G. Kinniburgh "General Purpose Adsorption Isotherms", Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 9, pp. 895-904, 1986.
- [4] D. Vollhardt and V. Melzer "Phase Transition in Adsorption Layers at The Air-water Interface: Bridge to Langmuir Monolayers", J. Phys. Chem. B, Vol. 102, No. 17, pp. 3370-3375, 1997.
- [5] W. Kinzel, W. Selke, K. Binder "Phase Transitions on Centred Rectangular Lattice Gases: A Model for The Adsorption H on Fe(100)", Surf. Sci., Vol. 21, No. 1, pp.13-31, 1982.
- [6] L. D. Roelofs "Chemistry and Physics of Solid Surfaces", Springer-Verlag, Vol. 4, pp. 219-250, 1982.
- [7] To be published to C. Kim "Theoretical Study of the Adsorption Isotherm Patterns According to the Interactions between Adsorbed Particles", Korean Journal of Materials Research, Vol. 23, No. 8, pp. undetermined, 2013.
- [8] A. Kinbara and H. Fujiwara "Thin Films", Shokabo Press, Chap. 2, 1988.
- [9] R. K. Pathria "Statistical Mechanics", Pergamon Press, Chap. 4, 1972.
- [10] J. H. Jung, I. Choy and J. Y. Choi "Modeling and Analysis of the Buck Converter in Photovoltaic Power Conditioning System", Korea Institute of Electronic Communication

- Sciences, Vol. 8, No. 7, pp. 1039-1048, 2013.
- [11] S. C. Lee, S. J. Kang and Y. H. Joung "A Study on the Solution Prepared System Design for Analysis Automation", Korea Institute of Electronic Communication Sciences, Vol. 8, No. 7, pp. 1033-1038, 2013.
- [12] D. H. Suh and C. B. Park "A Novel Method of Basic Probability Assignment Calculation", Korea Institute of Electronic Communication Sciences, Vol. 8, No. 3, pp. 465-470, 2013.

저자 소개

최성율(Sung-Ryool Choi)

1979년 서강대학교 전자공학과 졸업
(공학사)

1982년 서울대학교 대학원 전자공
학과 졸업(공학석사)

1994년 충북대학교 대학원 전기공학과 수료

2013년 현재 호남대학교 소방학과 전자전공 교수

※ 관심분야 : 전자재료, 전자통신