

최근접상호작용계에서의 흡착등온식

김철호 황보승
호남대학교 전기전자전파공학부, 광주 506-714

Adsorption Isotherm on the Nearest Neighbour Interaction System

Cheol Ho KIM and Seung HWANGBO
Faculty of Electrical, Electronic and Radio-wave Engineering, Honam Univ. Kwangju 506-714

Abstract - 흡착입자간의 상호작용이 존재하는 경우 특히 최근접상호작용(nearest neighbour interaction)만이 고려된 경우의 흡착등온식(adsorption isotherm)을 구한다. 분배함수의 계산에는 Kramers와 Wannier에 의한 행렬식 방법이 유용하게 사용된다

1. 서론

유명한 Langmuir의 단분자흡착층 흡착이론은 액체상 혹은 기체상으로부터 용질 내지는 기체분자가 고체표면에 흡착하는 현상을 설명하기 위한 것이었으며 계를 구성하는 입자들간의 상호작용은 고려하지 않았었다. 실제 고체 표면에서의 기체분자의 흡착은 예를 들어, 흡착입자간 상호작용, 흡착층간의 상호작용, 흡착층과 흡착입자간의 상호작용 등 다양한 효과에 의해 결정되고 있다. 이러한 복잡한 상호작용을 고려한 흡착등온식을 이론적으로 구하는 문제는 결국은 상호작용 다체계문제(interacting many body problem)로 귀결되므로 엄밀히(exactly) 취급하기가 대단히 난해한 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 흡착입자간의 상호작용이 존재하는 경우 특히 최근접상호작용(nearest neighbour interaction)만이 고려된 흡착등온식(adsorption isotherm)을 구하는 것이 목적이다. 상호작용계에서 많은 경우 최근접상호작용이 지배적인 상호작용으로 역할을 하는 경우가 많으므로, 본 논문에서 얻어진 흡착등온식은 여러 실험현상을 설명할 수 있는 중요한 근거가 될 수 있다. 최근접상호작용(nearest neighbour interaction)이 고려된 흡착등온식(adsorption isotherm)을 구하는 과정에서 분배함수의 계산에는 Kramers와 Wannier에 의한 행렬식 방법이 유용하게 사용된다[1,2].

2. 본론

2.1 모형

고체상과 기체상 사이에 경계상인 표면이 있고, 이 경계상은 1차원 단분자흡착층을 형성하고 있다. 경계상과 접하는 기체상은 온도 T 의 열평형상태의 이상기체로 한다. 분자흡착층에서의 흡착site는 N 개가 있으며, 1개의 흡착site에서는 최대 1개의 기체분자가 흡착가능하다. 흡착된 기체분자는 기체상에 있을때를 기준으로 했을 때 ϵ_0 의 에너지를 갖는다. 그리고 흡착분자간의 최근접상호작용은 ϵ_1 으로 한다. 그러면 경계상의 Hamiltonian은

$$H = \epsilon_0 \sum_{i=0}^N n_i + \epsilon_1 \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (1)$$

으로 된다. 단, $n_i (i=1, 2, \dots, N)$ 는 i 번째 흡착site에 흡착된 기체분자의 수이다 ($n_i=0, 1$).

2.2 분배함수의 계산

경계상의 정준분배함수는

$$Q_{N_1}(T) = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta H) \quad (2)$$

이다. 여기서 $\sum_{\{n_i\}}$ 은 흡착분자수

$$N_1 = \sum_{i=1}^N n_i \quad (3)$$

을 만족시키는 그러한 $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ 의 모든 조합에 관한 총합을 나타내고, β 는 $\beta = \frac{1}{kT}$ 이다. 여기서 k 는 Boltzmann상수이다. 그러므로 대정준분배함수

$$Z(T) = \sum_{N_1=0}^N Q_{N_1}(T) \exp(\beta \mu N_1) = \sum_{n_1=0,1} \dots \sum_{n_N=0,1} \exp(-\beta(H - \mu N_1)) \quad (4)$$

으로된다. 단, μ 는 경계상의 화학퍼텐셜이다. 식(2)의 Hamiltonian은 대칭성을 가진 형태인

$$H = \frac{1}{2} \epsilon_0 \sum_{i=0}^{N+1} (n_i + n_{i+1}) + \epsilon_1 \sum_{i=0}^{N+1} n_i n_{i+1} \quad (5)$$

$(n_{N+2} = n_0, n_0 = n_{N+1} = 0)$

으로 다시 쓸 수 있다. 식(3), (5)을 식(4)의 분배함수에 대입하면

$$Z(T) = \sum_{n_1=0,1} \dots \sum_{n_N=0,1} \exp \left[\sum_{i=0}^{N+1} \left\{ \frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0) \times (n_i + n_{i+1}) - \beta \epsilon_1 n_i n_{i+1} \right\} \right] = \langle 0 | \tilde{P} | 0 \rangle \sum_{n_1=0,1} \dots \sum_{n_N=0,1} \langle 0 | \tilde{P} | n_1 \rangle \langle n_1 | \tilde{P} | n_2 \rangle \dots \langle n_N | \tilde{P} | 0 \rangle \quad (6)$$

$(n_{N+2} = n_0, n_0 = n_{N+1} = 0)$

으로 된다. 여기서 기호 $\langle n_i | \tilde{P} | n_{i+1} \rangle$ 은

$$\langle n_i | \tilde{P} | n_{i+1} \rangle = \exp \left\{ \frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0)(n_i + n_{i+1}) - \beta \epsilon_1 n_i n_{i+1} \right\} \quad (7)$$

을 나타내고, 행렬 \tilde{P} 의 (n_i, n_{i+1}) 요소를 의미한다.

행렬 \tilde{P} 는

$$\tilde{P} = \begin{pmatrix} \langle 0 | \tilde{P} | 0 \rangle, \langle 0 | \tilde{P} | 1 \rangle \\ \langle 1 | \tilde{P} | 0 \rangle, \langle 1 | \tilde{P} | 1 \rangle \end{pmatrix}$$

3. 결 론

식(14), (15)로부터, 식(13)의 피복율을 계산하면,

$$\theta = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial \lambda_0}{\partial \mu}}{\lambda_0} = \frac{ap + \frac{1}{2} \{ (ap+1)^2 + bp \}^{-\frac{1}{2}} \{ 2(ap+1)ap + bp \}}{1 + ap + \{ (ap+1)^2 + bp \}^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

로 주어진다. 단,

$$a = f(T) \exp(-\beta \epsilon_0 - \beta \epsilon_1) \quad (18)$$

$$b = 8a \exp\left(\frac{1}{2} \beta \epsilon_1\right) \sinh\left(\frac{1}{2} \beta \epsilon_1\right). \quad (19)$$

식(17)을 검증해보는 예로서, Langmuir의 모형에 해당하는 흡착분자간의 상호작용을 배제하면 즉 $\epsilon_1 = 0$ 을 식(17)의 피복율에 대입하면

$$\theta = \frac{Pf(T) \exp(-\beta \epsilon_0)}{1 + Pf(T) \exp(-\beta \epsilon_0)}$$

가 얻어지며, 이것은 다름아닌 Langmuir 흡착등온식이다.

본 논문의 결과 식(17)에 대한 정량적인 평가는, 많은 재료에 대하여 그 재료의 특성과 실험환경에 맞는 실제적인 수치를 식(17)에 대입하였을 때 해당 재료의 흡착현상을 얼마나 잘 재현하는지에 달려 있다. 이에 대한 연구는 추후 보고할 예정이다.

[참 고 문 헌]

- [1] A. Zangwill : Physics at Surfaces(Cambridge Univ. 1988)
- [2] H. A. Kramers and G. H. Wannier: Phys. Rev. Vol.60, 252(1941)
- [3] R. Kubo, *Statistical Mechanics*(North-Holland, Amsterdam, 1964) p.92.

$$= \left(\begin{array}{cc} 1 & , \exp\left\{\frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0)\right\} \\ \exp\left\{\frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0)\right\} & , \exp\{\beta(\mu - \epsilon_0) - \beta \epsilon_1\} \end{array} \right) \quad (8)$$

같은 대칭행렬이다. 식(7)의 계산에는, Ising모형에서의 자화문제를 풀기위해 Kramers와 Wannier에 의해 도입된 행렬방법이 이용되었다[2]. 식(6)의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z(T) &= \left(\begin{array}{c} \sim \\ P \end{array} \right)_{0,0}^{N+1} \\ &= \left(\begin{array}{c} \sim \\ S \left(\begin{array}{cc} \sim^{-1} & \sim \\ \sim & \sim \end{array} \right)^{N+1} \sim^{-1} \\ S \end{array} \right)_{0,0} \\ &= \left(\begin{array}{c} \sim \\ S \quad \lambda \quad \sim^{n+1} \quad \sim^T \\ S \end{array} \right)_{0,0} \\ &= S_{00}^2 \lambda_0^{N+1} + S_{01}^2 \lambda_1^{N+1} \\ &= \lambda_0^{N+1} \left\{ S_{00}^2 + S_{01}^2 \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^{N+1} \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

으로 정리된다. 여기서 행렬 \sim_λ 는

$$\sim_\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_0 & , 0 \\ 0 & , \lambda_1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

로써, λ_0, λ_1 은 행렬 \sim_P 의 고유치이다($\lambda_0 > \lambda_1$). 또한

행렬 \sim_S 는

$$\sim_S = \begin{pmatrix} S_{00} & , S_{01} \\ S_{10} & , S_{11} \end{pmatrix} \quad (11)$$

을 의미하고, 행렬 \sim_P 의 대각화행렬로 된다.

피복율 θ 는

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} [\ln Z(T)] \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{N+1}{N} \ln \lambda_0 + \frac{1}{N} \ln \left\{ S_{00}^2 + S_{01}^2 \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^{N+1} \right\} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

인데, $N \rightarrow \infty$ 로 하는 열역학적 극한을 취하면

$$\theta = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \lambda_0 \quad (13)$$

로 된다. 여기서 고유치 λ_0 는

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \exp\left\{\frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0 - \epsilon_1)\right\} \cosh\left(\frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0 - \epsilon_1)\right) \\ &\quad + \left[\exp\{\beta(\mu - \epsilon_0 - \epsilon_1)\} \cosh^2\left(\frac{1}{2} \beta(\mu - \epsilon_0 - \epsilon_1)\right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \exp\{\beta(\mu - \epsilon_0 - \epsilon_1/2)\} \sinh\left(\frac{1}{2} \beta \epsilon_1\right) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

이다.

경계상은 열평형상태의 기체상과 접하고 있으므로, 기체상의 화학퍼텐셜 μ 는 다음과 같은 식으로 주어지는 기체상의 화학퍼텐셜과 동등하다[3].

$$\exp(\beta \mu) = Pf(T), \quad (15)$$

$$f(T) = \beta \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

여기서 P 는 기체상의 압력, h 는 Planck상수, m 은 기체분자의 질량이다.