# 탈리율에 대한 벌크 결합상태의 효과

김 철 호 황보 승
호남대학교 전기전자전파공학부, 광주 506-714

# Effect of Bulk Bond State on the Rate of Desorption

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

**Abstract** - Beeby등은 흡착분자와 고체표면분자간의 결합력의 함수로서 탈리율을 계산했다. 본 논문에서는 벌크의 제2분자층 내부 분자간의 결합상태가 반연된 탈리율 유도의 가능성에 관하여 고려한다.

## 1. 서 론

고체표면에 흡착되어 있던 기체입자가 표면으로부터 탈리하여 기체상으로 되돌아가는 문제를 고려한다. Beeby 등[1]은 흡착분자와 고체표면분자간의 결합력의 함수로서 탈리율(rate of desorption: RD)을 계산했다. 실제로 기체분자의 고체표면에 있어서의 흡착, 탈리율등의 반응은 기체-표면간의 직접적인 상호작용 뿐만 아니라 벌크내의 진동자간의 결합상태에 의해서도 크게 영향을 받는다. 최근 저자중의 한 사람인 C.H.Kim은 흡착분자-고체표면분자간의 결합상수 이외에도 표면분자-제1벌크층 분자간의 결합상수(back bond: BBD)도 포함하는 RD를 유도하였다[2]. 본 논문에서는 벌크의 제2분자층 내부 분자간의 결합상태(bulk bond state: BUBS)가 반연된 RD 유도의 가능성에 관하여 고려한다. 이를 위해 C.H.Kim의 이론[2]을 요약하고 어느 점을 개선하여야 하는지에 대해 논의한다.

## 2. 본 론

### 2.1 모형

$N$개의 분자로 구성된 1차원완전격자고체와 흡착기체분자로 이루어진 계를 고려한다. 각 격자분자에는 차례로 1,2, ...,$N$이라는 이름을 붙이고, 각 격자분자의 변위와 속도를 각각 $x_1, x_2, \ldots, x_N$ 및 $v_1, v_2, \ldots, v_N$으로 한다. 고체의 양 끝에 해당하는 분자로는 1격자분자와 $N$격자분자가 가능하나 기체상과 접하는 곳은 1격자분자로 한다. $N$이 무한대로 확장되면, 주어진 격자고체는 1차원반무한완전격자모형이 된다. 기체분자의 변위와 속도는 $x_0, v_0$로 표시한다. 계의 에너지는

$$E = \frac{1}{2} m_0 v_0^2 + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V(x_0 - x_1) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} K_i (x_i - x_{i+1})^2 \tag{1}$$

으로 쓸 수 있다. 여기서, $V(x_0 - x_1)$은 기체분자와 표면격자분자간의 상호작용 퍼텐셜이다:

$$V(x_0 - x_1) = \begin{cases} \frac{1}{2} K_0 [ (x_0 - x_1)^2 - x_c^2 ], & x_0 - x_1 < x_c \\ 0, & x_0 - x_1 \geq x_c. \end{cases} \tag{2}$$

여기서 $m_0$는 기체분자의 질량, $K_0$는 기체분자-표면분자 간의 결합력상수이고, $m_i$ ( $1 \leq i \leq N$ ), $K_i$ ( $1 \leq i \leq N-1$ )는 각 격자분자의 질량, 각 격자분자간의 결합력상수를 각각 나타낸다. 식(2)로부터, 표면 근처에 속박되어 있던 흡착분자는 경계점 $x_0 - x_1 = x_c$에 도달하면 흡착분자와 표면과의 상호작용은 없어져 끊어져 표면으로부터 탈리하게 됨을 알 수 있다. 계의 운동방정식으로부터 각 분자의 변위 및 속도는 각각

$$x_i = \sum A_j m_i^{-1/2} \chi_i^j \cos(\omega_j t + \phi_j), \tag{3}$$

$$v_i = -\sum A_j \omega_j m_i^{-1/2} \chi_i^j \sin(\omega_j t + \phi_j) \tag{4}$$

와 같이 구해진다. 여기서 $\omega_j^2$은 $L_{ij} = (m_i m_j)^{-1/2} K_{ij}$ 를 요소로하는 행열 $L$의 고유치, $\chi_i^j$는 고유치 $\omega_j^2$에 대응하는 고유벡터, $A_j$는 진폭, $\phi_j$는 위상이다. 식(3), (4)로부터, $x_0 - x_1 < x_c$인 경우의 계의 에너지는

$$E = \frac{1}{2} \sum A_j^2 \omega_j^2. \tag{5}$$

로 쓸 수 있으며, Maxawell-Boltzmann분포를 만족한다고 가정한다.

### 2.2 상대위치 확률분포

상대위치 $x_0 - x_1 = x$ 되는 확률은 다음과 같다.

$$G(x) = \Pi \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_j \int_0^{\infty} d A_j^2 P(A_j^2) \times \delta (x - \sum A_j ( \chi_0^j / m_0^{1/2} - \chi_1^j / m_1^{1/2}) \cos(\omega_j t + \phi_j)) \tag{6}$$

식(6)의 특성함수는

$$\xi(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(i s x/N) G(x)$$

$$= \prod_j \sum_{n=0}^{\infty} [i(s/N)( X_0^j / m_0^{1/2} - x_1^j / m_1^{1/2})]^n \times < A_j^n > < \phi_j^n > / n! \tag{7}$$

이고 여기서

$$< A_j^n > = \int_0^{\infty} d A_j^2 P(A_j^2) A_j^n, \tag{8}$$

$$< \phi_j^n > = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d \phi_j \cos^n(\omega_j t + \phi_j) \tag{9}$$

식(7)은 2차항까지만 고려하여 3차항 이상을 무시하면

$$\xi(s) = \exp [ - (s/N)^2 \sum ( \chi_0^j / m_0^{1/2} - \chi_1^j / m_1^{1/2})^2 \times < A_j^2 > < \phi_j^2 > / 2]$$

$$= \exp [ - (s/N)^2 kT \sum ( \chi_0^j / m_0^{1/2} - \chi_1^j / m_1^{1/2})^2 / 2 \omega_j^2 ]$$

$$= \exp[-(s/N)^2 kT( L^{-1}{}_{00}/m_0 + L^{-1}{}_{11}/m_1 + 2L^{-1}{}_{01}/(m_0 m_1)^{1/2} )] \quad (10)$$

와 같이 되고, 여기서

$$\sum \chi_i^{\beta} \chi_j^{\beta} / \omega_{\beta}^2 = L^{-1}{}_{ij} \quad (11)$$

이 적용되었다. 이 식에서 $L^{-1}{}_{ij}$ 는 행열 $L$의 $ij$ 요소의 역이 아니라, 행열 $L$의 역행열의 $ij$ 요소임에 주의하라.

식(10)의 역변환은

$$G(x) = \frac{1}{2\pi N}\int_{-\infty}^{\infty} ds \exp(-i\, s\, x/N)\,\xi(s)$$
$$= \left(\frac{1}{2\pi f(L)kT}\right)^{1/2} \exp[-x^2/(2f(L)kT)] \quad (12)$$

이고 여기서

$$f(L) = L^{-1}{}_{00}/m_0 + L^{-1}{}_{11}/m_1 + 2L^{-1}{}_{01}/(m_0 m_1)^{1/2} \quad (13)$$

### 2.3 상대속도의 확률분포

식(12)를 구할 때와 같은 방법으로 상대속도 $v_0 - v_1 = v$ 되는 확률 $H(v)$는 다음과 같이 구해진다.

$$H(v) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp[-\mu\, v^2/2kT]\,. \quad (14)$$

여기서

$\mu = m_0 m_1 / (m_0 + m_1)$.

### 2.4 위치속도 결합 확률분포

위치와 속도의 결합확률분포는

$$P(x,\ v) = G(x)H(v)$$
$$= \frac{1}{2\pi kT}(\mu/f(L))^{1/2} \exp[-(x^2/f(L) + \mu v^2)/2kT] \quad (15)$$

### 2.5 결합확률분포

RD는

$$R = \int_0^{\infty} dv\ v\ P(x_c,\ v)$$
$$= \left(\frac{1}{4\pi^2 f(L)\mu}\right)^{1/2} \exp[-x_c^2 / 2f(L)kT] \quad (16)$$

이 되고 여기서

$$f(L) = \frac{[\ M_{00}/m_0 + M_{11}/m_1 + 2M_{10}/(m_0 m_1)^{1/2}\ ]}{K_0 M_{00}/m_0 + K_0 M_{01}/(m_0 m_1)^{1/2}}$$
$$= \frac{1}{K_0},\ N = 1,\ 2,\ \ldots \quad (17)$$

이며 $M_{ij}$는 $L_{ij}$의 minor이다.

## 3. 결 론

특성함수 식(7)은 2차항 근사에 의해 식(10)과 같은 s의 2승을 포함하는 지수함수로 되었다. 따라서 이를 역변환한 식(12)는 다름아닌 잘 알려진 가우스적분형이 되어 계산결과 식(16)과 같은 RD가 유도되었다. 이 RD에는 BBD가 나타나 있지 않다. BBD가 포함되는 RD는 행열 $L$이 대각화되는 특별한 경우에 한한다. BBD 혹은 BUBS를 포함하는 RD는 식(7)을 근사하지 않고 엄밀히 계산하든가 아니면 정확도가 높은 근사를 행함에 의해 가능하게 된다.

**〔참 고 문 헌〕**

〔1〕 S.Holloway and J.L.Beeby, J. Phys. C: Solid State Physics. **8**, 3531 (1975).
〔2〕 C.H.Kim, New Physics(Korean Physical Society), **36**, 589 (1996).