

## 과포화 증기로부터 액적의 균일 핵생성에 관한 연구

김학균\*

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

## Homogeneous nucleation of droplets from supersaturated vapor

Hag-Geum Kim\*

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

과포화 증기에서 핵을 형성하는 것은 잘 알려진 균일 핵생성의 예중 하나이다. 연구의 실제적인 중요성으로 인하여 기상에서 액상으로 변하는 상간의 핵생성에 관한 실험적 연구가 많이 이루어졌다. 실험 방법으로는 열확산 안개상자, 팽창 안개상자, 증류 확산상자, 팽창 과동튜브등이 있다. 핵생성 과정에서 증기에서 작은 액적이 되는 과정에는 새로운 상을 성장시킬 수 있는 클러스터를 만드는 과정이 필요하고, 이 과정에는 에너지 장벽을 극복하는 에너지가 필요하다. 어떤 크기의 클러스터는 이 에너지가 최대치에 도달하는데 이 에너지를 핵생성 에너지 장벽이라고 한다. 연구는 단일 성분에 있어서 균일 핵생성 속도에 관하여 이루어 졌으며, 핵의 생성속도, 핵의 크기, 핵의 생성일 에 관해 고찰하였다.

이론 및 고찰

과포화 증기 내에는 여러 크기의 클러스터들이 존재하고 있다. 이런 클러스터를 생성하는 자유에너지는 다음과 같다.

## A. 클러스터생성에너지

클러스터를 형성하는 평형상수는 다음과 같다.

$$f(n) = e^{-\Delta G/kT} \quad 1)$$

즉 클러스터 농도는 생성 자유에너지와 상관 관계가 있다. 여기서  $\Delta G$ 는 다음과 같다.

$$\Delta G = -n\mu + G_n \quad 2)$$

$G_n$ 은 n차 차원에서 자유에너지이고 자유에너지를 구하는 식은 이론의 배경에 따라 다음과 같은 여러 가지 형태가 있다.

모세관현상근사<sup>1)</sup>

$$G_n^{ca} = \mu n + \sigma A_n, \quad A_n = 4\pi r^2 n \quad (3)$$

$\mu$ 는 화학포텐셜이고  $\sigma$ 는 표면 자유에너지 그리고  $A_n$ 은 n-mer의 표면적이다.

Tolman 의 교정식<sup>2)</sup>

$$G_n^b = \mu n + \sigma A_n (1 - 2\delta/r + O(r^{-2})) \quad (4)$$

$\delta$ 는 Tolman 의 길이이다

Lothe와 Pound 보정식<sup>3)</sup>

$$G_n^{LP} = \mu_n + kT\theta n^{2/3} - 4kT \ln(n) \quad (5)$$

SCC(self-consistent cluster correction)<sup>4)</sup>

$$G_n^{SCC} = G_n^{ca} - \Delta G_1^{ca} = \mu n + \sigma A_n - \sigma A_1 \quad (6)$$

Fisher의 액적모델<sup>5)</sup>

$$F_n^{Fisher} = nf_\infty + \sigma S_1 n^{2/3} + \tau kT \ln(n) - kT \ln(q_0) \quad (7)$$

Dillmann 과 Meier<sup>6)</sup>

$$F_n^{DM} = nf_\infty + \sigma_\infty S_1 n^{2/3} + \alpha_1 \sigma_\infty S_1 n^{1/3} + \tau kT \ln(n) + \alpha_2 \sigma_\infty S_1 - kT \ln q_0 \quad (8)$$

DM은 비리알 상태식과 증기압 함수로 되어있는 증기 밀도 식을 비교함으로써  $\alpha_1, \alpha_2$ 를 구하였다.

다음 핵생성과 관련된 인자는 핵생성속도, 핵생성 일, 그리고 핵의 크기등이 있다.

B. 핵생성속도

핵생성 속도는 상의 변화와 관련된 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC_n}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t) \quad (9)$$

여기서  $C_n(t)$  ; 시간 t에 있어서 크기가 n인 클러스터의 수밀도,  $J_n$  ; 클러스터 플럭스(단위 부피 단위시간당 크기가 n인 핵의 생성된 수)이며 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$J_n(t) = k_n^+ C_n - k_{n+1}^- C_{n+1} \quad (10)$$

이식에서  $k_n^+$ 는 분자의 부착주기이고 충돌이론에서 다음 식으로 나타낸다.

$$k_n^+ = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_n$$

여기서,  $P$ 는 증기압이다.

탈리주기  $k_{n+1}^-$ 는 다음 식에 의하여 구해진다.

$$k_{n+1}^- = k_n^+ \frac{C_n^0}{C_{n+1}^0} \quad (11)$$

이식에서  $C_n^0$ 는 평형 상태에서 핵의 수 밀도이며 다음 식으로 나타낸다.

$$C_n^0 = B \exp\left(-\frac{W_n}{k_B T}\right)$$

이식에서  $B$ 는 경험인자이며 Self-consistent 모델에서 구할 수 있다.

$$B = N_1 \exp(-\Delta\mu + \beta)$$

윗 식에서  $N_1$ 은 과포화 증기에서 모노머의 수이며,  $\Delta\mu$ 는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta\mu = \ln S$$

위식의  $S$ , 과포화도는 다음 식에서 구할 수 있다.

$$S = \frac{N_1}{N_1^0} = \frac{P}{P_0}$$

이식의  $N_1^0$ 은 과포화 증기의 분자 수이고  $P_0$ 은 포화 증기압이다.

우리는 여기에서 핵의 생성과 관련지어 임계크기를  $n^*$ 로 나타내고,  $J_{n^*}$ 는 핵생성 속도를 나타낸다. 그리고 모노머 수의 밀도는 다음 식이 된다.

$$C_1(t) = N_1(t=0) - \sum_{n>1} n C_n(t)$$

### C. 핵생성 일

핵생성 일은 모세관 근사식을 사용하여 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{\Delta W_n}{k_B T} = -n\Delta\mu + \beta n^{2/3} \quad (12)$$

이식에서  $\Delta\mu$ 는 양 상간의 화학포텐셜의 차이,  $k_B$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 온도이다. 식의 오른쪽 두 번째 항  $\beta n^{2/3}$ 은  $n$ 개의 모노머로 이루어진 클러스터의 표면 에너지이다.

표면일은 다음식으로 나타낸다.

$$\frac{W_n^*}{k_B T} = \frac{A_n \sigma}{k_B T} = \frac{4\pi r^2 \sigma}{k_B T} \quad (13)$$

이식에서  $A_n$ 은  $n$ 개의 분자로 이루어진 핵의 표면적,  $r$ 은 반경,  $\sigma$ 는 계면에너지이다.  $A_n$ 은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$A_n = \gamma n^{2/3}$$

이식에서  $\gamma$ 은 형상인자이다.  $\beta$ 는 다음 식으로 구하였다.

$$\beta = \frac{\gamma\sigma}{k_B T} \quad (14)$$

액적이 구형인 경우에 형상인자  $\gamma$ 는 아래 식과 같다.

$$\gamma = \frac{(36\pi)^{1/3} m^{2/3}}{\rho^{2/3}}$$

이식에서  $m$ 은 분자의 질량,  $\rho$ 는 액체상의 밀도를 나타낸다.

#### D. 핵의 크기

클러스터가 생성되는 최대의 일은 다음 식으로부터 구해지며 이때의 클러스터 크기를  $n^*$ 로 나타낸다.

$$\frac{\partial(\Delta W_n/k_B T)}{\partial n} = 0 \quad (15)$$

$$n^* = \left(\frac{2\beta}{3\Delta\mu}\right)^3 \quad (16)$$

또 증기에 있어서 모노머의 수가 일정한 조건은 다음 식과 같다.

$$C_1(t) = N_1 = \text{const}$$

$$J^s = z C_n^0 k_n^+ \quad (17)$$

여기서  $J^s$ 는 정지상 핵생성속도이고,  $z$ 는 Zeldovich 인자이며 다음 식으로 계산한다.

$$z = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T} \left(-\frac{\partial^2 W_n}{\partial n^2}\right)_{n^*}} \quad (18)$$

#### 결론

증기 상에서 액적을 형성하는 균일 핵생성과 관련된 여러 인자들에 관하여 고찰하였다. 즉, 핵의 생성에 있어서 클러스터를 생성하는 여러 자유에너지모델 식과, 핵의 생성속도, 핵의 생성일, 핵의 크기등에 관하여 고찰하였다.

#### 참고문헌

1. D.R. Warren, J.H. Seinfeld, *Aerosol Sci. Technol.* 3, 135(1984).
2. R.C. Tolman, *J. Chem. Phys.* 17, 333(1949).
3. J. Lothe, G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* 36, 2080(1962).
4. S.L. Girshick, C.P. Chiu, *J. Chem. Phys.* 93, 1273(1990).
5. M.E. Fisher, *Physics* 3, 255(1967).
6. A. Dillmann, G.E.A. Meier, *J. Chem. Phys.* 94, 3872(1991).