

〈研究論文〉

AgI 결정면에 물의 흡착에 관한 이론적 고찰

백 영 현*

Interaction of Water with Silver Iodide

Young H. Paik

초 록

AgI 육방결정체의 저면과 물분자 사이에서 작용하는 결합에너지를 통계열역학적인 관점에서 계산하였다. 물분자와 AgI 결정내에 있는 격자이온들 간에 작용하는 포텐셜 에너지는 1-4-6-12형의 포텐셜에 의하여 정의된다. 육방격자의 격자화를 결정면상의 특정된 위치에서 계산할 수 있는 일반식이 제시되었다. 저 흡착밀도의 경우에 이로부터 계산된 흡착열은 12.25 내지 12.75kcal/mole로서 이는 얼음의 승화잠열과 대단히 유사한 값임이 밝혀졌다.

Abstract

The interaction energy of water molecule over the surfaces of basal planes of silver iodide has been calculated, assuming 1-4-6-12 type potentials between the gas molecule and lattice ions in the silver iodide lattice. The heat of adsorption ranges from 12.25 to 12.75 kcal/mole at low coverage which is around the level of the latent heat of sublimation of water.

1. 서 론

고체에 대한 기체의 흡착열은 고체-기체간에 상호 작용하는 에너지를 계산함으로써 이론적으로 계산할 수 있다. 가장 많이 논의되었던 흡착계는 흑연과 같은 비극성표면에 불활성기체의 흡착이었다. 이와같은 결과는 흡착계의 단순성 때문에 실험치와 잘 일치됨을 입증하였다. 그러나 이와는 달리 비대칭성의 분자가 이 핵 이원자분자와 같은 표면에 흡착하는 경우와 같은 흡착계에 대하여는 거의 연구된 바가 없다. 그 이유는 실질적인 중요성에 반하여 저의 이론적인 취급이 곤란하다는 점과 계산의 복잡성에 그 원인이 있다. 흑연표면에 불활성기체나 이에 해당하는 분자의 흡착에너지는 Lennard-Jones의 6-12형 포텐셜에 의하여 계산되어 왔다^(1,2,3).

근래에 와서 Kiselev⁽⁴⁾ 및 Poskus⁽⁵⁾ 등은 6-12형의 포텐셜에 dipole-quadrupole(8-포텐셜)를 보강하여

계산의 충실을 기하려 하였고 Ross⁽³⁾는 또한 흑연-불활성기체 간의 흡착을 dipole-quadrupole 및 quadrupole-quadrupole(10-포텐셜)의 작용을 함께 고려한 예가 있다. 그러나 이러한 경우에 8-10 포텐셜에 해당하는 에너지는 대단히 적어서 총 에너지에 불과 1~2% 정도 밖에 안되어 계산의 편의상 간과하는 예가 많다.

AgI는 얼음의 점중체로서 잘 알려진 화합물⁽⁶⁾이며 실제 계획강철에 널리 사용되고 있다. AgI-H₂O 계에 대한 흡착실험은 많은 사람들^(7,8)에 의하여 이루어졌으며 그들이 제시한 흡착열은 최저 5kcal/mole에서 최고 25kcal/mole로 실험과 시료에 따라 다양하다. 그러나 물리화학적 제현상들로 부터 흡착열은 얼음의 승화잠열 정도가 될 것이라는 추정이 공통된 견해였다. 그러므로 AgI-H₂O 계에 대한 정확한 흡착열의 계산은 AgI의 탁월한 결정현상과 더불어 우리의 많은 관심사가 되어왔다.

포텐셜 에너지의 계산은 흡착계의 정확한 물리화학적 성질들로부터 이루어져야 함은 당연하다. 결정표면에 대한 태타의 결어는 필연적으로 계산상의 오차를

*고려대학교 이공대학 부교수

유발할것이 예상된다. 그러나 많은 실예(2,4)에서 결정 표면을 이상화했음에도 불구하고 실측치와 잘 일치한다는 사실은 계면특성이 용 포텐셜 에너지에 기여하는 정도가 크지 않음을 입증해주고 있다.

물분자의 모형

물분자의 구조에 대하여는 많은 연구가 이루어져 있으며 특히 Bernal and Fowler(9)가 제시한 모형이 가장 신빙성이 있어 본 흡착열의 계산에 있어서는 이 모형을 채택하였다. 그에 따르면 물분자는 두개의 수소가 각기 +0.49의 전하를 갖고 있으며 하나의 산소는 -2×0.49의 전하를 갖고 있다. 이들 세개의 원자들은 V-형을 이루고 H—O—H의 각은 104.52°이며 O—H의 전하중심간의 거리는 0.90Å이다. 두개의 수소전하들의 중심들 간을 잇는 선상의 중심에서 산소의 전하 중심을 잇는 거리는 l'=0.43Å이다. 또한 물분자는 산소를 중심으로한 구로 가상되며 이의 반지름은 1.28Å이다. 가장 잘 인용되는 물분자의 dipole moment와 polarizability는 각기 $\mu=1.87 \times 10^{-18}$ esu-cm, $\alpha_w=1.575 \times 10^{23}$ cm³이다. 물분자의 크기는 사실상 quantum state에 좌우되나 본 계산에서 채택한 온도 범위에서는 무시할 수 있다. Ionization potential은 4.807×10^{-22} kcal/molecule(10)의 값을 택하였다.

AgI 결정구조

상온에서 AgI는 β형의 육방체(11)이며 Zincite와 같은 구조를 갖는다. 한 단위 격자내에 두개의 분자를 포함하며 축비 c/2a는 0.818이며 이 값은 이상구(ideal sphere)들로 이루어진 육방체의 축비 0.816과 대단히 유사하다. AgI 결정구조내의 각 ion들의 위치는 다음과 같다.

Ag⁺ : 000, 2/3 1/3 1/2

I⁻ : 00v, 2/3 1/3 (v+1/2); v=±5/8

Wyckoff(12)에 따르면 격자상수들은 a=4.580Å과 c=7.494Å이다. Ag⁺ 및 I⁻의 이온반경은 Pauling(13)에 의하면 각기 1.26Å과 2.16Å이며 또한 AgI의 ionic character는 54%이다. Ag⁺ 및 I⁻의 polarizability는 $\alpha_+=2.4 \times 10^{-24}$ cm³과 $\alpha_-=6.43 \times 10^{-24}$ cm³으로 Tessman, Kahn, and Schockley(14)의 값을 택하였다. Ionization potential 값들은(10) Ag에 대하여 2.886×10^{-22} kcal/molecule이고 I에 대하여는 4.057×10^{-22} kcal/molecule이다.

본 계산에서는 AgI결정의 저면에 대하여 행해졌으며 이들 저면은 이온의 면에서 보면 가장 외부에 노출되는 것이 Ag⁺인 경우와 I⁻인 경우 둘로 나누어 생각

할 수 있고 계산의 편의상 표면에서의 원자배열은 결정내부의 원자배열과 동일하다고 가정한다.

흡착 포텐셜

AgI—H₂O의 흡착계는 결정성 탄소표면에 불활성기체의 흡착의 경우와 달라 이론적인 취급이 대단히 복잡하다. 이 계에서 흡착열에 관련된 가장 중요한 포텐셜 요소들을 분류해 보면 다음과 같다.

1. 격자이온과 물분자간의 Ion-dipole interaction (Coulomb potential).
2. Induction forces
 - a. 격자 ion과 이에 의하여 induced된 물분자와의 interaction
 - b. 물분자와 이에 의하여 induced된 격자와 ion과의 interaction.
3. London의 dispersion force
4. 전자운의 겹침에 따르는 척력.

Ion-dipole interaction 에너지는 결정격자내에 있는 이온들(Ag⁺, I⁻)과 물분자를 구성하는 이온들(2H⁺, O⁻) 간에 상호작용하는 인력 및 척력들로부터 구할 수 있으며 Ion-dipole interaction 에너지, U_c를 거리 R의 함수로 표시하면 다음과 같다.

$$U_c = 2e_0(Z_-e) \sum R_1^{-1} + 2e_0(Z_+e) \sum R_2^{-1} + 2e_H(Z_-e) \sum R_3^{-1} + 2e_H(Z_+e) \sum R_6^{-1} \dots \dots (1)$$

여기서 O, H, + 및 -는 각기 산소, 수소, Ag⁺ 및 I⁻를 표시하며 e는 경우에 따라 정, 또는 부의 하전을 갖을 수 있고 Z는 이온의 원자가를 말한다. 또한

- R₁ : 산소와 I⁻이온들 간의 거리
- R₂ : 산소와 Ag⁺이온들 간의 거리
- R₃ : 수소와 I⁻이온들 간의 거리
- R₆ : 수소와 Ag⁺이온들 간의 거리

원자나 분자가 전장의 영향을 받을 때에는 전장의 방향으로 쌍극자가 형성되며 이때 물분자와 격자내의 이온들간의 상호 유도에너지들은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$U_{D1} = -\frac{1}{2} \alpha_w [(Z_-e)^2 \sum R_3^{-6} + (Z_+e)^2 \sum R_4^{-6}] \dots \dots \dots (2)$$

$$U_{D2} = -\frac{1}{2} \mu^2 [\alpha_- \sum (1+3\cos^2\theta_-) R_3^{-6} + \alpha_+ \sum (1+3\cos^2\theta_+) R_4^{-6}] \dots \dots \dots (3)$$

U_{D1}과 U_{D2}는 격자이온에 의한 induction potential과 영구 쌍극자(H₂O)에 의한 inductoin potential들을 각기 표시하며 θ₋와 θ₊는 I⁻와 Ag⁺ 이온들에 대하여 쌍

극자가 이루는 각을 각기 표시한다. w 는 물분자를 표시하고

R_1 : 물 쌍극자의 중심과 I⁻간의 거리

R_2 : 물 쌍극자의 중심과 Ag⁺간의 거리

그러므로 총 induction energy 는

$$U_D = U_{D1} + U_{D2} \dots\dots\dots(4)$$

가 되고 London dispersion potential 은

$$U_L = -\frac{3}{2} \alpha_w J_w \left[\frac{\alpha_- I_-}{I_w + I_-} \sum R_1^{-6} + \frac{\alpha_+ I_+}{I_w + I_+} \sum R_2^{-6} \right] \dots\dots\dots(5)$$

여기서 I 는 해당하는 이온들의 ionization potential 을 표시한다.

상호 전장이 점침으로써 발생하는 척력 포텐셜은 격자이온과 물분자간에 작용하며 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$U_R = R(\sum R_1^{-12} + \sum R_2^{-12}) \dots\dots\dots(6)$$

R 은 척력상수이며 반응계에 따라 결정된다.

이상의 결과들로 부터 AgI 결정상에 놓인 물분자에 대한 총 포텐셜 에너지 U_T 는 4개의 포텐셜들의 합으로 표시할 수 있다. 즉

$$U_T = U_C + U_D + U_L + U_R \dots\dots\dots(7)$$

2. 포텐셜 에너지의 계산

AgI 결정면과 물분자 사이에서 작용하는 포텐셜 에너지를 계산하려면 결정내에 존재하는 모든 이온들에 대하여 개개의 포텐셜에너지를 구한 다음 이들의 총화를 구해야한다. 이러한 계산은 격자화(Lattice sum)를 구함으로써 가능하다.

결정구조가 가장 간단한 단순입방격자의 경우에는 격자화의 계산이 편해서 문제가 안되나 육방결정의 경우에는 이의 계산이 쉽지 않다. Crowell⁽²⁾은 흑연류의 결정에 대하여 포텐이 균일 연속성을 갖는다는 가정하에 적분을 해서 격자화를 구한 예가 있으나 지금과 같은 복잡한 계에 대하여는 적당치 않다. 그러므로 결정 격자내의 각 이온들의 위치를 좌표로 표시함으로써 전자계산기를 사용하여 계산할 수 있는 방법에 대하여 연구되었다.

Fig. 1에 도시된바와 같이 육방격자는 oblique coordination system에 의하여 쉽게 정의되며 여기서 i 와 j 는 좌표 축의 정수이고 오직 k 는 정의 정수를 갖도록 한다.

β -AgI 결정은 그 육방체의 저면이 Ag⁺나 I⁻의 close packing layer로 되어 있으며 이들은 상호 교환하여가며 결정을 이룬다. 가장 가까운 저면들 사이의 거리는

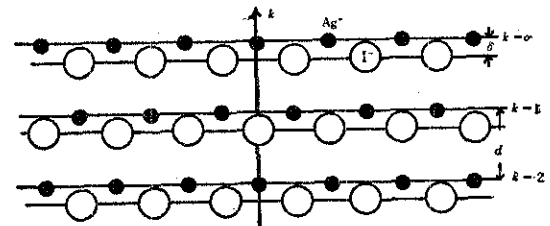
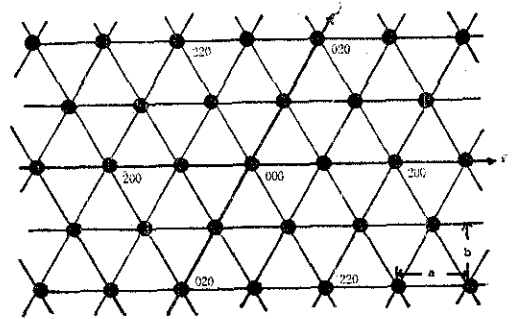


Fig. 1 Ionic array in β -AgI crystal with indices of lattice points.

$\delta = 0.937 \text{ \AA}$ 이며 동일면들 사이의 거리는 $d = 3.747 \text{ \AA}$ 이다. 그러므로 각 이온들의 전하중심과 물의 쌍극자를 잇는 거리는 분리거리 r , 격자상수, 그리고 좌표의 합들로 쉽게 표시할 수 있다.

이러한 계산을 위하여 편이상 β -AgI 결정의 저면상에 물분자가 앉을 수 있는 대표적인 8개의 위치를 선정하여 계산하였다. 이 8개의 위치는 Fig. 2에 표시하였다.

가장 밖을 구성하는 이온들의 중심과 물의 쌍극자와의 거리는 다음과 같이 표시된다.

$$R_I = \left[(r + kd)^2 + \left(jb - m \pm \frac{1 - (-1)^k}{2} \cdot \frac{b}{3} \right)^2 + \left(l + (i-1)a + \left(j \pm \frac{1 - (-1)^k}{2} \right) \frac{a}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \dots\dots\dots(8)$$

또한 표면으로부터 다음 결정면을 구성하는 이온들에 대하여는

$$R_{II} = \left[(r + kd + \delta)^2 + \left(jb - m \pm \frac{1 + (-1)^k}{2} \cdot \frac{b}{3} \right)^2 + \left(l + (i-1)a + \left(j \pm \frac{1 + (-1)^k}{2} \right) \frac{a}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \dots\dots\dots(9)$$

상기 두식에서 표시하는 “ \pm ”부호는 자기 다음을 말한다: “+”부호는 흡착위치 B와 E 그리고 “-”부호

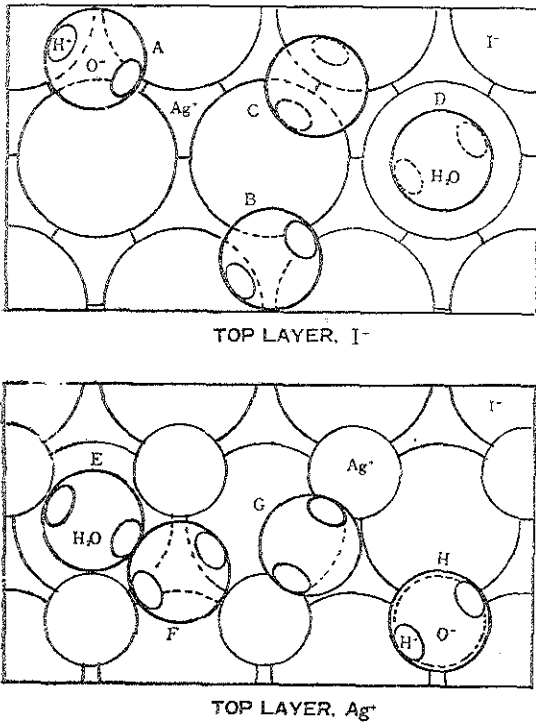


Fig. 2 Basal planes of β -AgI crystal and selected positions for H_2O adsorption.

는 흡착위치 A 및 F. 이 이외의 흡착위치 C, D, G, 및 H는 A, B, E, 및 F의 특수한 경우로 생각할 수 있다. 이와 같이 상기 두식 (8) 및 (9)에 각기 해당하는 r 값을 대입함으로써 격자이온들의 중심으로부터 물 분자의 이온중심들과의 거리나 쌍극자와의 거리를 구할 수 있다.

U_D 항을 계산하기 위하여는 쌍극자의 상관각 θ , 및 θ_0 를 격자내의 임의의 한 이온에 대하여 적용할 수 있도록 정의해야 한다. Fig. 3에 도시된 바와 같이 cartesian 좌표를 써서 이 문제를 해결할 수 있다.

좌표상에 P_2 를 공통으로 하는 \vec{P}_1P_2 및 \vec{P}_3P_2 두 벡터가 있다고 하고 이때 direction cosine을 L_1, M_1, N_1 , 및 L_2, M_2, N_2 라고 하면 벡터들 사이의 각 ρ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\cos \rho = L_1L_2 + M_1M_2 + N_1N_2 \dots \dots \dots (10)$$

어떤 특정된 흡착 mode를 선정하는 경우에 P_1, P_2, P_3 의 좌표는 결정된다. 또한 격자내의 이온의 위치 P_i 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$X_i = \left(i + \frac{1}{2}j\right) a \pm \frac{1 \pm (-1)^k}{2} \cdot \frac{a}{2} \dots \dots \dots (11)$$

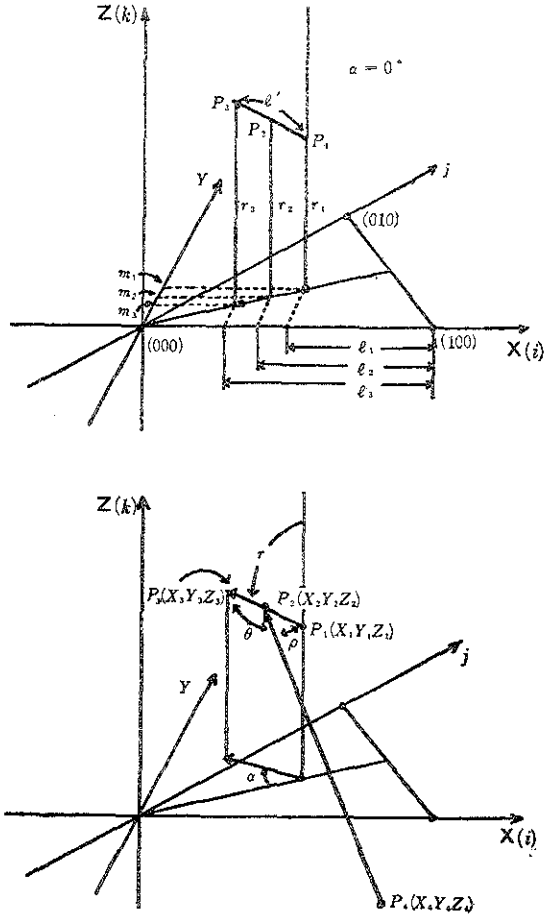


Fig. 3 Geometrical representation of the water dipole and lattice points.

$$Y_i = jb \pm \frac{1 \pm (-1)^k}{2} \cdot \frac{b}{3} \dots \dots \dots (11-b)$$

$$Z_i = -(kd + \delta) \dots \dots \dots (11-c)$$

(11-a) 및 (11-b) 양식에 표시된 두개의 “±” 기호중 첫째번 것은 흡착위치에 관련되는 것으로 B 및 E에 대하여는 “+”부호이고 A 및 F에 대하여는 “-”부호를 갖는다. 둘째번의 것은 물의 쌍극자중심과 격자내의 이온과의 거리에 관련되는 것으로 표면이온들과의 거리를 표시할 때에는 “-”부호이고 표면 다음 결정면에 속하는 이온들과의 거리를 표시할 때에는 “+”부호가 된다.

방정식 (10)과 (11)로부터 쌍극자 상관각을 표시하면

$$\cos \rho = \cos(\pi - \theta)$$

$$\cos \theta = \frac{-2}{r^2 R_3} [(x_2 - x_1)(x_2 - x_3) + (y_2 - y_1)(y_2 - y_3) + (z_2 - z_1)(z_2 - z_3)] \dots \dots (12-a)$$

$$\cos\theta_+ = \frac{-2}{\sqrt{R_4}} \{ (x_2 - x_1)(x_2 - x_4) + (y_2 - y_1)(y_2 - y_4) + (z_2 - z_1)(z_2 - z_4) \} \dots\dots (12-b)$$

이와 같이 격자화의 계산은 상관거리의 역수의 화가 되며 이 상관거리는 기저의 평행분리거리 r , 격자상수, 좌표, 그리고 기하학적인 인자 l 과 m 등으로 표시된다. 결정면에 있는 물분자의 쌍극자는 여위도 (colatitude) γ 와 각 α 에 의하여 그 방향이 결정되며 기하학 인자 l 및 m 은 두각과 결정상수들로 결정된다.

4 중의 포텐셜 에너지들은 격자화를 각 에너지에 대하여 계산함으로써 가능하다. 격자화 L 들은 다음과 같이 표시된다.

$$L_c = \sum_{i,j,k} \{ R_1^{-i} - R_2^{-i} - R_5^{-i} + R_6^{-i} \} \dots\dots (13-a)$$

$$L_{D1} = \sum_{i,j,k} \{ R_3^{-i} + R_4^{-i} \} \dots\dots (13-b)$$

$$L_{D2} = \sum_{i,j,k} \{ \alpha_- (1 + 3\cos^2\theta_-) R_3^{-i} + \alpha_+ (1 + 3\cos^2\theta_+) R_4^{-i} \} \dots\dots (13-c)$$

$$L_L = \sum_{i,j,k} \left\{ \frac{\alpha_- I_-}{I_w + I_-} R_1^{-i} + \frac{\alpha_+ I_+}{I_w + I_+} R_2^{-i} \right\} \dots\dots (13-d)$$

$$L_R = \sum_{i,j,k} \{ R_1^{-i2} + R_2^{-i2} \} \dots\dots (13-e)$$

1 물의 물에 대하여 식 (7) 을 격자화의 항으로 표시하면

$$U_T = N \sum_{i,j,k} \bar{U}_T = N \left\{ 2Z |cc_0| L_c - \frac{1}{2} (\alpha_w(Ze)^2 L_{D1} + \mu^2 L_{D2} + 3\alpha_w I_w L_L) + R_{LR} \right\} \dots (14)$$

여기서 $Z = |Z_-| = |Z_+| = 0.54^{(13)}$ 가 된다.

적력상수 R 에 대한 이론적인 수식은 알려진 바가 없으나 평행분리거리에서 포텐셜 에너지는 최소가 된다는 조건으로부터 간접적으로 구할 수 있다. 즉 $\cos^2\theta_-$ 와 $\cos^2\theta_+$ 에 대하여 평균치 $\frac{1}{3}^{(15)}$ 을 잡고 $\partial U_T / \partial r = 0$ 라 놓으면

$$R = \left[\frac{1}{2} \alpha_w (Ze)^2 L'_{D1} + \frac{\mu^2}{2} L'_{D2} + \frac{3}{2} \alpha_w I_w L'_L - 2Z |cc_0| L'_c \right] / L'_R \dots\dots (15)$$

로 표시되며 여기서 푸라임은 해당하는 격자화의 평균 분리거리 r 에 대한 미분을 의미한다.

각 격자화들의 수렴도를 알기 위하여 Burroughs B-5500 digital computer 를 사용하여 격자내의 이온수를 증가시켜가며 조사하였다. 이때 물분자의 흡착 mode 는 A 이고 쌍극자의 방향은 $\alpha = 0^\circ$, $\gamma = 180^\circ$ 였다.

Fig. 4 에 도시된 바와 같이 격자화 L_{D2} , L_R , 및 L_L 들은 대단히 급속히 수렴함을 볼 수 있고 반면에 L_C 및 L_{D1} 은 완만하게 수렴한다. 또한 L_C 의 경우에는 indices 가 기수냐 또는 우수냐에 따라 약간의 진동을 한다. 이는 선택된 좌표의 특성때문에 물분자와 가까

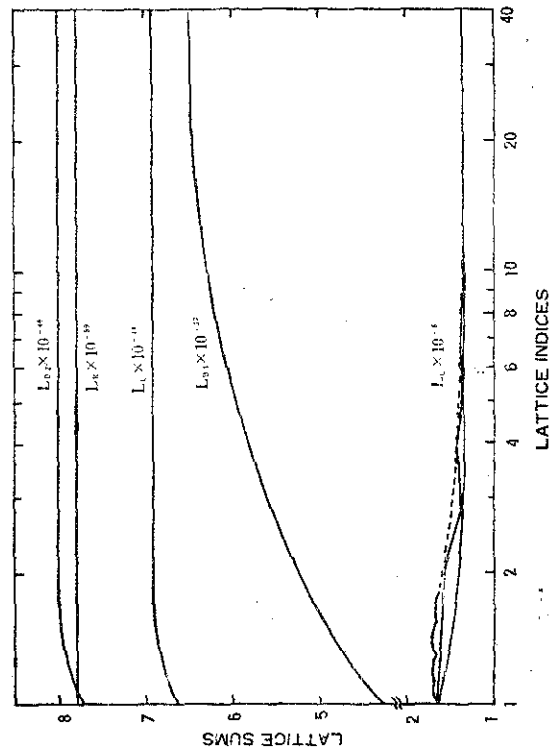


Fig. 4 Lattice sums as a function of lattice indices when $i=j=k$. Constants used are all in cgs units. (Position A, $\gamma=180^\circ$),

운 거리에 있는 격자이온들의 밀도가 변함에 기인된다고 믿어진다. 이상의 결과들로부터 모든 위치에너지의 계산에 있어서는 $\pm i$, $\pm j$, 및 $\pm k$ 의 값들을 L_C , L_{D1} , L_{D2} , L_L , L_R 들에 대하여 각각 다른 수렴치 15, 20, 4, 2, 및 2 가 되도록 택하여 계산시간을 절약하였다. 또한 R 을 계산하기 위하여 L' 들을 계산할 때에는 이들은 L 들의 값들 보다 더 빨리 수렴하므로 L'_{D1} 및 L'_C 에 대하여는 6 그리고 L'_{D2} , 그리고 L'_L 에 대하여는 3 을 취하였다.

Table. 1 은 (14) 식에 따라 계산된 U_T 의 값들을 각 흡착 mode 별로 표시한 것이다. 여기서 $\gamma=0^\circ$ 와 180° 는 물 쌍극자의 방향이 결정면에 대하여 수직으로 외부를 가리키는 경우와 내부쪽을 가리키는 것을 각각 의미한다. 최소의 위치에너지는 흡착 mode H, $\gamma=0^\circ$ 의 경우에 -12.5 kcal/mole 이며 반면에 최대의 것은 같은 경우에 $\gamma=180^\circ$ 때 -2.73 kcal/mole 이었다.

여기서 흥미있는 사실은 Ag^+ 로 되어있는 결정면에 대하여 포텐셜에너지의 최대 최소의 차는 1° 로 되어있는 결정면에 대한 것보다 현저하게 적다는 사실이다.

Table 1. Calculated values of U_r by eq. (14) for water molecule adsorbed on the basal plane of AgI crystal

	r (degrees)	Top layer: I ⁻				Top layer: Ag ⁺			
		position				position			
		A	B	C	D	E	F	G	H
$r_s(\text{\AA})$		2.35	2.35	2.70	3.54	2.60	1.42	2.35	2.64
U_r (kcal/mole)	0	-4.48	-5.09	—	—	-9.85	-12.38	-12.11	-12.51
	180	-12.01	-10.62	-11.22	-9.80	-4.46	-8.99	—	-2.73

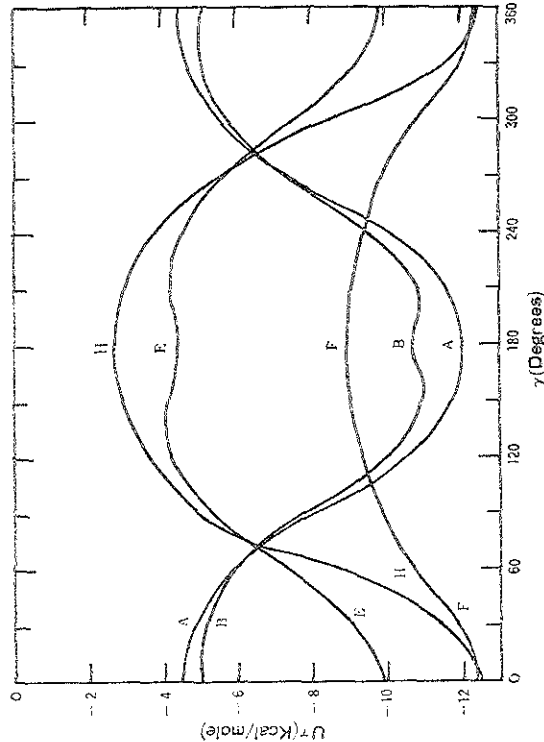


Fig. 5 Total potentials as a function of angle γ .

이것은 전자의 평면에서 후자의 것보다 흡착된 물 쌍극자의 선택적인 방향성이 현저할 것을 말해준다. 또한 Ag⁺결정면에 존재하는 F-G-H의 위치에 대하여 $\gamma=0^\circ$ 일때 위치에너지의 차이는 오직 0.4kcal/mole이며 이는 Thermal 에너지 RT 보다도 적은 값이다. 그러므로 이 결정면에서는 흡착된 물분자의 평면이동이 용이할것이 예상된다. Fig. 5는 역시 γ 에 따르는 U_r 의 변화를 표시한다.

β -AgI 결정면 상에서 물분자를 결정면에 평행하게 회전시킬 즉 α 를 변화시킬 때 U_r 의 값은 거의 일정

하며 mode A의 경우에 계산에 의하면 최대의 차이는 ± 0.11 kcal/mole 이었다. 이러한 차이는 물분자가 위치한 인근의 격자이온들의 비대칭적인 분포에 기인하는 것으로 추측되며 결정면에 평행한 평면내에서의 물분자의 회전은 대단히 자유롭게 이루어짐을 알 수 있다.

3. 검토

AgI의 결정면에 물 1몰이 흡착하는 경우에 발생하는 에너지의 감소는 T°K에서 다음과 같이 표시할 수 있다. 즉

$$\Delta E = U_r + \Delta_c E_v T + \Delta E_k + E_{A-B} \dots \dots \dots (16)$$

여기서 $\Delta_c E_v T$ 는 T°K에서 흡착상태에 있는 물분자의 평균 진동에너지를 표시하며 ΔE_k 는 기체분자에 대한 운동에너지의 변화 그리고 E_{A-B} 는 흡착된 물분자 상호간의 작용에너지를 표시한다. 표면에 흡착된 물분자들의 밀도가 적어서 분자접합을 이루지 않는다면 즉 상호 분자간 거리가 충분히 멀다면 E_{A-B} 는 무시할 수 있다. 이와같은 조건에서 흡착된 물분자는 이차원적 카스로 생각할 수 있으며 자유롭게 표면병진운동(free translation), 표면에 대한 수직진동과 표면에 평행한 면에서의 회전운동들이 허용된다.

진동에너지의 준위는 포텐셜의 저면에 대하여 다음과 같이 표시된다. 즉

$$\Delta_c E_v T = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/RT} - 1} + \frac{1}{2}h\nu \dots \dots \dots (17)$$

여기서 h 는 프랑크상수이고 ν 는 기초진동수(fundamental frequency)이며 n 는 볼츠만상수이다. 제 (17)식에서 진동에너지를 구하려면 ν 를 계산해야 한다. Harmonic oscillator에 대하여 다음이 성립된다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{f}{m} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (18)$$

여기서 f 는 restoring 상수이며 m 은 reduced mass 이다.

다. 평형위치로부터 전이가 대단히 적다면 포텐셜에너지의 증가는

$$\Delta U_T = \frac{1}{2} f X_1^2 \dots \dots \dots (19)$$

가 된다. X_1 은 수직편이를 표시하면 $0.3 \times 10^{-8} \text{cm}$ 에 대하여 $\Delta U_T = 2.37 \text{kcal/mole}$ 이 되고 (18)과 (19)식으로부터 $\nu = 5.6 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$ 이 된다.

이 값을 (17)식에 대입하면 $\Delta_e E_0^{273} = 0.58 \text{kcal/mole}$ 을 얻는다. 이 값은 RT 의 값보다 약 8%가 더 큰 양이다.

다음, 에너지 ΔE_k 는 병진에너지, 진동에너지 및 회전에너지의 3종을 포함하며 이의 일반식은

$$\Delta E_k = ({}_a E_t - {}_g E_t) + ({}_a E_r - {}_g E_r) + ({}_a E_v - {}_g E_v) \dots \dots \dots (20)$$

로 표시된다. 여기서 a 와 g 는 흡착상태 및 가스상태를 각각 표시하며 t, r, v 는 병진, 회전 및 진동에너지를 각각 표시한다. 이의 계산은 Equipartition의 원리를 적용함으로써 쉽게 대략의 값을 구할 수 있다.

즉 ${}_a E_t - {}_g E_t = -\frac{1}{2} RT$, ${}_a E_r - {}_g E_r = -RT$ 그리고 ${}_a E_v - {}_g E_v = 0$. 그러므로 $\Delta E_k = -\frac{3}{2} RT$ 가 된다.

물 1몰에 대하여 흡착에 따르는 isosteric heat 은

$$q_{st} = q_{diff} + RT \dots \dots \dots (20)$$

이며 여기서 q_{diff} 은 흡착에 따르는 differential heat을 표시한다. 온도 273°K에서 $q_{diff} = -\Delta E$ 를 (16)식에 대입하면

$$q_{st} = -U_T + 0.25 (\text{kcal/mole}) \dots \dots \dots (21)$$

이 된다. 이미 Table 1에서 보여준 바와 같이 포텐셜에너지의 최소값들은 12 내지 12.5 kcal/mole(흡착 mode A, F, H)이 됨으로 흡착밀도가 적은 경우에 q_{st} 는 -12.25 내지 -12.75kcal/mole가 될 것이다. 그러나 실제 q_{st} 는 이보다 약간 높은 값들을 갖을 것이 예상된다. 이 결과는 q_{st} 의 값이 물의 승화잠열(12.2 kcal/mole)이나 증발잠열(10.8kcal/mole)의 값들과 대단히 유사하다는 것을 보여준다. 전인하면 물분자는 얼음위나 물위에서 갖는 열역학적 성질을 AgI결정면에서도 동일하게 갖는다는 것을 암시한다.

Hall and Tompkins⁽⁷⁾는 이와 동일한 계에 대하여 Kirkwood-Muller dispersion potential⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾에 척력항을 첨가하여 흡착열을 계산한 바 있다. 그는 계산의 편의상 β -AgI를 입방체로 가정하였고 또한 $\gamma = 0^\circ$, 180° 에서 Coulomb 항이 영이 된다는 가상밑에서 구하였다. 그값은 4.3kcal/mole이었다. 그러나 $\gamma = 0^\circ$ 나 180° 에서 결코 U_c 가 영이 아니며 최대의 값 8.1kcal/mole을 갖고 입방격자의 가정도 대단히 무모한 것이

다. 그러므로 이 결과는 하나의 흡착열의 계산에 대한 예로서의 가치를 지닐 뿐이다.

4. 결 론

AgI육방격자의 두 저면 즉 Ag^+ 로 구성된 저면과 I^- 로 구성된 저면들에 물분자가 흡착될때 포텐셜 에너지를 1-4-6-12경 포텐셜을 사용하여 계산하였다. 물분자를 결정면에 평행한 면에서 회전시킬 경우에는 에너지의 증감은 거의 무시할 수 있는 반면에 수직면 상에서 회전시킬 경우에는 항상 최대적과 최소치를 갖음이 밝혀졌고 특히 흡착 mode F (Ag^+ 로 구성된 저면)의 경우에는 회전각의 변화에 대하여 에너지의 증감이 가장 낮았다.

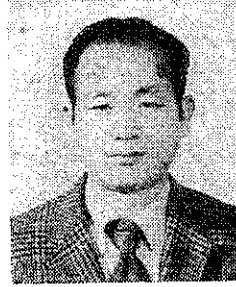
초기 흡착(흡착밀도가 낮은)의 경우 계산에서 얻은 흡착열은 12.25 내지 12.75kcal/mole이었으며 이는 얼음의 승화잠열 12.2kcal/mole과 잘 일치한다. 이 결과는 β -AgI의 결정구조가 얼음의 그것과 대단히 유사하다는 사실과 함께 수증기-얼음의 변태에 있어서 β -AgI결정이 가장 효과적인 epitaxial nuclei로서 작용한다는 사실의 이론적 근거를 제시한다.

참 고 문 헌

1. R. M. Barrer; Proc. Roy. Soc. (London), A161, 476 (1937).
2. A. D. Crowell; J. Chem. Phys., 26, #6, 1407 (1957).
3. S. Ross and J. P. Oliver; Solid Surfaces. Adv. in Chem. Ser. 33, 309 (1961).
4. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus; Trans. Farad. Soc., 59, 176 (1963).
5. D. P. Poshkus; Disc. Farad. Soc., #14, 195 (1965).
6. B. Vonnegut; J. Appl. Phys., 18, 593 (1947).
7. P. G. Hall and F. C. Tompkins; Trans. Farad. Soc., 58, 1734 (1962).
8. M. L. Corrin and J. A. Nelson; J. Phys. Chem., 72, 643 (1968).
9. J. D. Bernal and R. H. Fowler; J. Chem. Phys. 1, 515 (1933)
10. C. D. Hodgman, R. C. West, and S. M. Selby; Hand Book of Chemistry and Physics, Chem. Rub. Co., 2589 (1961).

11. A. J. Majumdar and R. Roy; J. Phys. Chem., 63, 1858 (1959).
12. R. W. G. Wyckoff; Crystal Structures, Vol. I, 2nd Ed. Interscience Pubs., 112 (1963).
13. L. Pauling; The Nature of the Chemical Bond, 2nd Ed. Cornell Univ. Press., 73 (1947).
14. J. R. Tessman, A. H. Kahn, and W. Schockly; Phys. Rev., 92, 890 (1953).
15. E. A. Moelwyn-Hughes; Physical Chemistry. Pergamon Press., 297 (1961).
16. J. G. Kirkwood; Phys. Z., 33, 57 (1932).
17. A. Muller; Proc. Roy. Soc. (London), A 154, 324 (1936).

저자 소개



저자는 현재 고려대학교 이공대학에서 비철야금 및 선광학분야를 담당하고 있다. 저자는 1951년 서울대학교공과대학에서 금속공학 학사학위, 동교에서 1965년 석사학위란 각각 취득하였고 1966년 N. M. Tech. 에서 석사학위 그리고 Univer-

sity of Utah에서 1969년 화학야금분야에서 박사학위를 각각 취득하였다. 동년 University of Denver에 귀직하여 1972년까지 만 3년간 연구원겸 교수로서 활동하였으며 기체-액체, 기체-고체의 변태속도에 대한 연구를 하였다. 현재 한국금속표면공학회 편집이사로 활약하고 있다.