

흑연 표면에서의 Kr 기체의 물리흡착

安雲善[†] · 孫鎔根 · 劉銀娥 · 李廣純*

성균관대학교 이과대학 화학과

(1981. 6. 18 접수)

Physical Adsorption of Kr Gas on Graphite Surface: 2D Equation of State

Woon-Sun Ahn[†], Yong Keun Son, Eun Ah Yoo and Kwang Soon Lee*

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Seoul 110, Korea

(Received June 18, 1981)

요 약. 흑연 표면(0001)에 흡착한 Kr 분자를 2D 기체로 보고 Kr-흑연의 상호작용 에너지와 Henry 상수 K_H 를 Fourier series expansion에 의해서 해석함수로 구하였다. 그리고 2D virial 계수 B_{2D} 와 C_{2D} 를 계산하여 2D 상태방정식을 얻었으며, 이것으로부터 구한 흡착등온곡선을 실험 결과와 비교하였다. 상호작용 에너지는 Lennard-Jones (12, 6) 퍼텐셜의 pairwise additivity로 가정하였으며, 사용한 파라미터는 $\epsilon_{gs}/k=70$ K, $\sigma_{gs}=0.35$ nm, $\epsilon_{gg}/k=170$ K 및 $\sigma_{gg}=0.37$ nm이다.

ABSTRACT. Assuming krypton molecules adsorbed on graphite surface as 2D gas, the interaction energy of Kr-graphite and the Henry's constant are calculated analytically by the Fourier series expansion method. 2D virial coefficients, B_{2D} and C_{2D} , are also calculated to obtain 2D equation of state, and thence adsorption isotherms. The isotherms so obtained are compared with experimental results reported by Putnam and Fort. The pairwise additivity of Lennard-Jones (12, 6) interaction energy is also assumed, and parameters therein are taken as; $\epsilon_{gs}/k=70$ K, $\sigma_{gs}=0.35$ nm, $\epsilon_{gg}/k=170$ K, and $\sigma_{gg}=0.37$ nm.

1. 서 론

흑연 표면상에서의 Kr의 물리흡착은 그동안 많은 사람들에 의해서 연구가 이루어져 왔으며¹, 그리하여 그 흡착등온곡선은 흡착 표면이 균일할 경우에 step-wise form을 나타내고, 또 초기 단계의 흡착 단분자층은 이차원(2D) 기체와 같이 행동한다는 것을 알게 되었다. Thomy와 Duval²은 상당히 uniform한 exfoliated graphite를 만들고, 이 표면상에서의 Kr의 흡착등온곡선을 상당한 온도 범위에서 측정하여 이

것으로부터 흡착된 Kr 단분자층의 2D 삼중점과 2D 임계점을 처음으로 얻어내었다. 후에 Larher^{3,4}는 이들 값을 새로이 측정하여 보고하였다.

Kramer와 Suzanne⁵은 LEED와 Auger spectroscopy를 이용해서 흑연 표면상에서의 Kr 흡착을 10^{-4} torr 이하의 평형 증기압력에서 측정하였다. 이들의 실험 결과에 의하면 2D 삼중점과 2D 임계점 사이의 온도 영역에서는 흡착등온곡선의 1st step이 2D gas \rightleftharpoons 2D liquid 및 2D liquid \rightleftharpoons 2D solid의 두 sub-step으로 되어있다. 그리고 2D 삼중점 이하에서는 2D-gas \rightleftharpoons 2D solid의 상전이만이 일어난다.

*Department of Chemistry, Sacred Heart College for Women, Bucheon 150-71, Korea

최근에 Putnam과 Fort⁶는 sterling FT graphitized carbon black 표면상에서의 Kr 물리흡착을 volumetric method를 이용하여 상당히 낮은 coverage에서부터 비교적 정확하게 측정하였다. 이들은 또 2D gas 영역에서의 흡착등온식을 구하기 위하여 2D 비리알 계수를 제안하였고 상전이를 이론적으로 고찰하였다.^{7,8}

이들은 2D 기체 영역에서 실험 결과와 비교적 잘 맞는 비리알 계수를 구하였으나 Kr 원자와 탄소 원자사이의 Lennard-Jones Potential을 (12, 3)으로 놓았으며, 또 potential parameter도 합리적인 값을 사용하지 못하였다.

저자들은 흑연 표면이 2D lattice임을 고려하여 Steele^{9,11} 등이 제안한 방법에 따라 Kr-solid interaction energy를 Lennard-Jones의 (12, 6) potential을 사용하여 Fourier expansion method로 구하였다. 이와 같이 하면 gas-solid interaction energy를 analytic function으로 나타낼 수 있다. 그리고 이 결과를 이용해서 낮은 흡착 상태에서의 흡착 Henry 상수를 구하였고, 또 2D 비리알 계수 B_{2D} 와 C_{2D} 를 새로운 analytic form으로 구하였다.

2. 이 론

2.1 Kr 분자와 고체 표면사이의 상호작용 에너지

흑연 표면과 Kr 원자사이의 엄밀한 상호작용은 탄소 원자의 결합상태라든가 자유전자 등을 고려해야 하고 또 삼체 상호작용도 고려에 넣어 주어야하므로 그 계산은 실제에 있어서 매우 어렵다. 이러한 난관을 넘어가는 한가지 방법은 semi-empirical pair-wise potential을 가정하고 이 속에다 흑연의 bulk 성질을 집어넣는 것이다. 이러한 pair-wise potential로서는 다음과 같은 Lennard-Jones의 (12, 6) potential을 가장 많이 이용하고 있다.

$$e_{gs}(\rho_{ij}) = 4\epsilon_{gs} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{\rho_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{\rho_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

여기서 ρ_{ij} 는 Kr 원자 i 와 탄소원자 j 까지의 거리, ρ_{gs} 는 이들 사이의 퍼텐셜에너지 우물의 깊이, 그리고 σ_{gs} 는 이 퍼텐셜에너지가 0일때

의 기체-고체 원자간 거리이다.

흑연 표면은 이차원 병진 대칭 벡터를 가지며, 따라서 이 표면과 Kr 원자 사이의 상호작용 에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U_s(Z_\alpha, \bar{r}) = \sum_j e_{gs}(\rho_{ij}) = \sum_{\mathbf{l}} e_{gs}(Z_\alpha, \bar{r} + \mathbf{l}) \quad (1.2)$$

여기서 Z_α 는 기체 원자에서 고체 α 층까지의 수직거리이며 \bar{r} 는 2D 단위세포 안에서의 2D 변위 벡터이다. 또 \mathbf{l} 은 2D 병진 대칭 벡터로서 이차원 세포의 기본 벡터를 \mathbf{a}_1 과 \mathbf{a}_2 라고 할 경우, $\mathbf{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2$ 로 표시된다. l_1 과 l_2 는 정수이다. 이와 같이 U_s 는 고체 표면에 대하여 주기적 함수이므로 이것을 Fourier series expansion으로 나타낼 수 있다.^{10,11}

$$U_s(Z_\alpha, \bar{r}) = \sum_{\mathbf{g}} W_{\mathbf{g}}(Z_\alpha) \exp(i_{\mathbf{g}} \cdot \bar{r}) \quad (1.3)$$

여기서 \mathbf{g} 는 \mathbf{l} 에 대한 역벡터이고 Fourier 전개계수 $W_{\mathbf{g}}(Z_\alpha)$ 는 간단한 수식 계산에 의해서 다음과 같이 주어진다.

$$W_{\mathbf{g}}(Z_\alpha) = \frac{2\pi}{a_s} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{k}}] \int_0^a J_0(g, t) e_{gs}[\sqrt{Z_\alpha^2 + t^2}] t dt \quad (1.4)$$

여기서 $t = \bar{r} + \mathbf{l}$ 이며, J_0 는 영차의 Bessel 함수이다. 이 식에다 (1.1)식을 넣은 다음 그 결과를 다시 (1.3)식에 대입하면 기체 Kr 원자와 고체 표면사이의 상호작용 에너지를 구할 수 있으며, 이 에너지를 모든 고체면에 대하여 합하면 다음과 같은 고체 전체에 대한 상호작용 에너지를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{U_s(\mathbf{r})}{\epsilon_{gs}} = \frac{2\pi}{a_s} \sum_{\mathbf{g}} \left\{ g \left(\frac{2}{5} \frac{\sigma_{gs}^{12}}{Z_\alpha^{10}} \cdot \frac{\sigma_{gs}^6}{Z_\alpha^4} \right) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{l}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i_{\mathbf{g}} \cdot [\mathbf{m}_{\mathbf{k}} + \bar{r}]) \times \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}}{30} \left(\frac{g}{2Z_\alpha} \right)^5 \right. \right. \\ \left. \left. K_5(g \cdot Z_\alpha) - 2\sigma_{gs}^6 \left(\frac{g}{2Z_\alpha} \right)^2 K_2(g, Z_\alpha) \right] \right\} \quad (1.5) \end{aligned}$$

여기서 K_n 은 제 2종의 변형 Bessel 함수이며, g 는 고체 단위격자 안에 있는 전체 원자수이다.

이 식을 이용하여 계산한 Kr-흑연 상호작용 에너지는 흡착 분자가 흑연의 육각형 고리 중심 위에 있을 때 최소로 되며 이러한 자리들 사이의

에너지 barrier는 82.1k이다. 이것은 kT ($T=94\sim 105$ k)에 비해서 매우 작으며, 따라서 흡착된 Kr 분자는 2D 기체와 같이 행동한다고 볼 수 있다.

2.2 흡착 상태방정식

고체 표면에 흡착된 2D Kr의 비리알 상태방정식은 다음과 같이 표시된다¹¹.

$$\ln\left(\frac{n_a}{P}\right) = \ln K_H + 2B_{2D}\left(\frac{n_a}{A}\right) + \frac{3}{2}C_{2D}\left(\frac{n_a}{A}\right)^2 + \dots \quad (2.1)$$

여기서 n_a 는 평형압력 P 에서 표면적이 A 에 흡착된 기체의 양이다. K_H 는 Henry 상수, B_{2D} 와 C_{2D} 는 2D 비리알 계수를 나타낸다. 낮은 흡착 영역에서는 흡착량이 다음과 같이 압력에 비례한다.

$$\lim_{n_a \rightarrow 0} n_a = K_H P$$

따라서 K_H , B_{2D} 및 C_{2D} 를 analytic function으로 얻으면 낮은 흡착량 영역에 대한 흡착등온곡선을 구할 수 있다.

Henry 상수 K_H 와 2D 비리알 계수들은 Kr-고체 표면 및 Kr-Kr 분자 사이의 상호작용 에너지로부터 다음 식들을 이용해서 구할 수 있다.

Henry 상수 K_H 계산. Henry 상수 K_H 는 다음과 같이 주어진다.

$$K_H = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \{\exp[-U_s(r_1)/kT] - 1\} dr_1 \quad (2.1.1)$$

여기서 v 는 흡착계 전체 부피이다. Fourier series expansion으로 $U_s(r_1)$ 을 구했던 바와 같이 이 식 속의 Boltzmann factor도 Fourier series로 전개할 수 있다. 이와 같은 방법을 쓰고 또 (1.6)식을 이용하면 Henry 상수가 다음과 같이 표시된다.

$$K_H = \frac{a_1 a_s}{kT} \int_0^{\infty} [\Gamma(Z^* T^* - 1)] dZ^* \quad (2.1.2)$$

여기서,

$$\Gamma(Z^* T^*) = \exp\left[-\frac{E_0}{T^*}\right] \left[I_0\left(\frac{E_0}{T^*}\right)^3 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ I_n\left(\frac{E_1}{T^*}\right)^3 \right\} \right] \quad (2.1.3)$$

여기서 I_m 은 제 1종의 변형 Bessel 함수이고, $T^* = kT/\epsilon_{gs}$ 이다. (2.1.2)식을 Z^* 에 대하여 적분하면 K_H 를 구할 수 있다.

2D 비리알 계수 B_{2D} 및 C_{2D} 계산. 흡착 분자들 사이의 상호작용 에너지로부터 B_{2D} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{B_{2D}}{A} = \frac{1}{2} \frac{\int \int_{V'} \exp\{-[U_s(r_1) + U_s(r_2)]/kT\} f_{12} dr_1 dr_2}{\int \int_{V'} \exp\{-[U_s(r_1) + U_s(r_2)]/kT\} dr_1 dr_2} \quad (2.2.1)$$

여기서 f_{ij} 는 Mayer 함수로서 다음과 같이 주어진다.

$$f_{ij} = \exp[-U(r_{ij})/kT] - 1 \quad (2.2.2)$$

K_H 계산에서와 같은 방법을 이용하면 B_{2D} 를 다음과 같이 보다 간단하게 표시할 수 있다.

$$B_{2D} = -\pi \sum_g \bar{f}(g^+) \frac{\int \bar{e}_g(Z) dZ \int \bar{e}_g(Z) dZ}{[\int \bar{e}_0(Z) dZ]^2} \quad (2.2.3)$$

여기서 $g^+ = g\sigma_{gs}$ 이고 $\bar{f}(g^+)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{f}(g^+) = \sigma_{gs}^2 \int_0^{\infty} J_0(g^+ \tau^+) f(\tau^+) \tau^+ d\tau^+ \quad (2.2.4)$$

$\tau^+ = \tau/gg$ 이고 σ_{gs} 는 기체-기체 분자 상호작용 에너지가 0일 때의 기체-기체 분자간 거리이다. $f(\tau^+)$ 는 Lennard-Jones (12, 6) 퍼텐셜로 주어지는 기체-기체 상호작용 에너지 함수이다.

$$f(\tau^+) = \exp[-4T^+{}^{-1}(\tau^{*12} - \tau^{*6})] - 1 \quad (2.2.5)$$

여기서 $T^+ = kT/\epsilon_{gs}$ 이며, ϵ_{gs} 는 기체-기체 분자쌍 상호작용 퍼텐셜 에너지 우물의 깊이이다. 따라서 (2.2.3)식으로부터 B_{2D} 를 계산할 수 있으며 $g=0$ 일 때는 표면이 완전히 고르다고 볼 수 있으며 이 때의 B_{2D} 는 훨씬 간단하게 나타낼 수 있다.

$$B_{2D} = -\pi \bar{f}(0) \quad (2.2.6)$$

C_{2D} 도 B_{2D} 와 같은 방법으로 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{C_{2D}}{A} = \frac{1}{3} \frac{\iiint_V \exp\{-[U_s(r_1) + U_s(r_2) + U_s(r_3)]/kT\} f_{12} f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3}{\iiint_V \exp\{-[U_s(r_1) + U_s(r_2) + U_s(r_3)]/kT\} dr_1 dr_2 dr_3}$$

Mayer 함수 f_{ij} 를 Fourier 변환식으로 표현하고 적분값을 Kronecker delta 의 곱으로 표현한 다음 이 결과를 Dirac delta 함수로 나타낼 수 있다.¹⁰ 또 표면이 완전히 고르다고 가정하면 C_{2D} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{2D} = -\frac{4}{3} (\pi \sigma_{gs}^2)^2 \int_0^\infty [\bar{f}(g^*)]^3 g dg^* \quad (2.2.8)$$

(2.2.6) 및 (2.2.8)식을 이용하여 B_{2D} 와 C_{2D} 를 계산할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

기체-고체 상호작용 에너지 함수인 (1.6)식은 \mathcal{Z} (10.4) 퍼텐셜 항과 Fourier summation 항으로 되어있다. 실제로 Z^* 가 클 경우에는 Fourier term 이 무시할 정도로 작아져서 U_s^* 는 \mathcal{Z} (10.4) 퍼텐셜로 수렴하고 Z^* 가 작아지면 Fourier term 이 상당히 크게 작용한다. 또 흑연의 (0001)면의 lattice dimension 에 비해서 흡착분자가 클 때 Fourier term 이 무시된다. 이것은 표면을 uniform 하게 볼 수 있다는 것을 뜻한다.

이 (1.6)식을 이용하여 Kr-흑연의 평형 거리에서의 상호작용 에너지를 구하여 Table 1에 나타내었다. 이 계산에서 사용한 분자쌍 상호작용 에너지 파라미터 ϵ_{gs}/k ($=71.1$ K)는 실험결과로부터 얻은 흡착열 (q_{st})과 일치하도록 취하였다. σ_{gs} 는 Lennard-Jones potential 에 가장 큰 영향을 미치는 파라미터로서 다음과 같이 두 원자 파라미터의 평균을 취하였다.

$$\sigma_{gs} = (\sigma_{gs} + \sigma_{ss})/2$$

흑연의 탄소 원자간의 거리 σ_{ss} 와 Kr-Kr 의 거리 σ_{gg} 를 각각 340 pm 와 368 pm 로 주고 σ_{gs} 를 구하였다. 흑연의 탄소-탄소 거리가 142 pm 이지만 이 길이는 화학적 상호작용에 기인한 길이므로 탄소의 총간거리 340 pm 를 σ_{ss} 로 사용하는 것이 타당하다. Crowell 과 Steele¹²도 흑연표면은 탄소원자의 pairwise dispersion force 에 의하여 유지된다고 보고 계산한 결과 σ_{ss} 가 344 pm 가 된다고 보고하였다. Crystallography 실험 data¹³로부터 얻은 Kr(111)면의 격자길이 370 pm 와 비교할 때 본 계산에서 사용한 σ_{gs} 값은 대단히 합리적인 값으로 생각된다. 이렇게 구한 σ_{gs} 값 350 pm 를 사용하여 Kr-흑연의 평형거리가 344 pm 가 되는데 이 값이 σ_{gs} 보다 적은 이유는 Kr 한 분자가 전체 흑연 표면과의 강한 상호작용에 기인하기 때문이다.

이들 에너지 파라미터를 사용하여 계산한 Henry 상수 K_H 를 Fig. 1에 나타내었으며 2D 비리알 계수 B_{2D} 및 C_{2D} 도 (2.2.6) 및 (2.2.8) 식을 사용하여 계산한 결과를 Table 2와 Fig. 2

Table 1. Energy parameters for Kr-graphite interaction.

q_{st} (KJ/mol)	ϵ_{gs}/k (K)	σ_{gs} (Pm)	Z^*_{min}	$U_s^*_{min}$	Position [†]
12.3	68.9	354	1.40	21.34	S
			1.43	20.14	SP
			1.43	20.03	A

† S; Center of hexagon, SP; center of C-C bond and A; top of C atom of graphite.

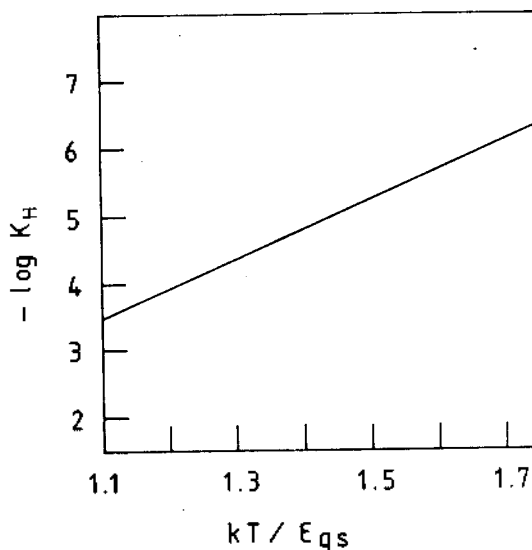


Fig. 1. The Henry's constant for Kr gas on graphite surface.

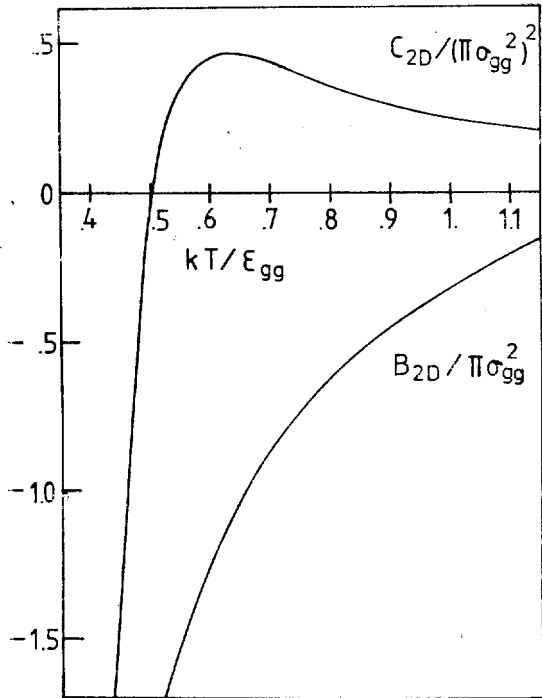


Fig. 2. 2D virial coefficients calculated.

Table 2. 2D virial coefficients calculated.

T^*	B_{2D}^*	C_{2D}^*
0.40	-3.21	-5.44
0.45	-2.41	-1.33
0.50	-1.88	-0.0644
0.55	-1.51	0.339
0.60	-1.24	0.450
0.65	-1.03	0.458
0.70	-0.861	0.430
0.75	-0.729	0.393
0.80	-0.620	0.355
0.85	-0.529	0.321
0.90	-0.452	0.291
0.95	-0.386	0.266
1.00	-0.329	0.244

Table 3. Results of Henry's constant and 2D virial coefficients theory fit.

ϵ_{gg}/k (K)	A (m ² /g)	σ_{gg} (pm)	Z_e (pm)	$K_H \times 10^5$ (mol/Nm ⁻²)	$B_{2D} \times 10^{-5}$ (m ² /mol)	$C_{2D} \times 10^{-10}$ (m ² /mol) ²	T (K)
				2.01	-3.71	2.50	94.72
				1.09	-3.34	2.84	99.34
				0.50	-2.99	3.03	104.5

에 나타내었다.

이들 결과로부터 흑연 표면(0001)에 흡착한 Kr의 흡착상태방정식을 구하는데 사용한 K_H , B_{2D} 및 C_{2D} 를 에너지 파라미터와 함께 Table 3에 실었다.

Kr-Kr 간의 상호작용 에너지 우물의 깊이인 ϵ_{gg} 는 $\epsilon_{gs} = (\epsilon_{gg}\epsilon_{cc})^{1/2}$ 관계로부터 구하였으며 여기서 ϵ_{cc} 는 흑연 표면의 탄소-탄소 상호작용 에너지 우물의 깊이로서 $28.0 k^{14}$ 를 사용하였다. 이 ϵ_{cc} 의 값은 ϵ_{cc} 의 값은 Hirshfelder가 구한 이른다. ϵ_{gg} 의 값은 본 연구에서 $170 k$ 를 사용하였는데, Putnam⁷은 이 값을 $145 \pm 3 k$ 로 취하였으며, 또 Halsey¹⁰ 등은 $183 k$ 를 취하였

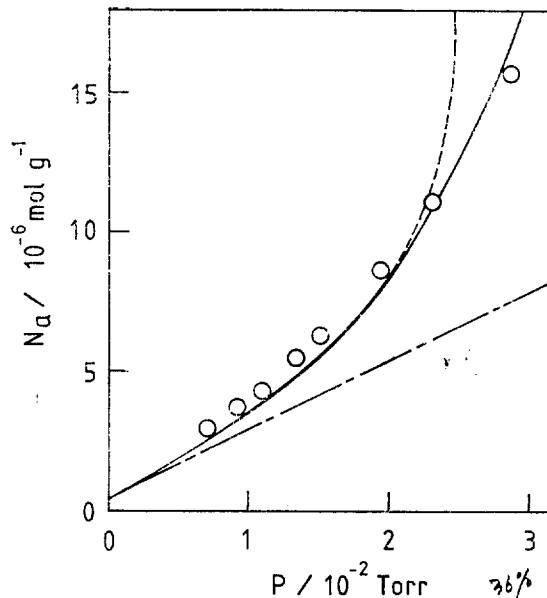


Fig. 3. The adsorption isotherms at low coverage region at 94.72 K. K_H only is taken into consideration in the broken line, K_H and B_{2D} in the dotted line, and K_H , B_{2D} and C_{2D} in the solid line. Circles stand for the experiments.

Table 4. 2D Compressibility factor calculated.

N_a μ mole/g	ϕ_1^* 94.72 K	ϕ_2^* 99.34 K	ϕ_3^* 104.49 K
0	1.0000	1.0000	1.0000
2	0.9403	0.9465	0.9522
4	0.8820	0.8944	0.9060
6	0.8250	0.8438	0.8614
8	0.7693	0.7948	0.8183
10	0.7149	0.7473	0.7769
12	0.6619	0.7012	0.7371
14	0.6101	0.6567	0.6989
16	0.5597	0.6137	0.6623
18	0.5106	0.6137	0.6273
20	0.4629	0.5321	0.5939
25	0.3493	0.4385	0.5174
30	0.2439	0.3544	0.4510
35	0.1468	0.2797	0.3945
40	0.0579	0.2939	0.3481

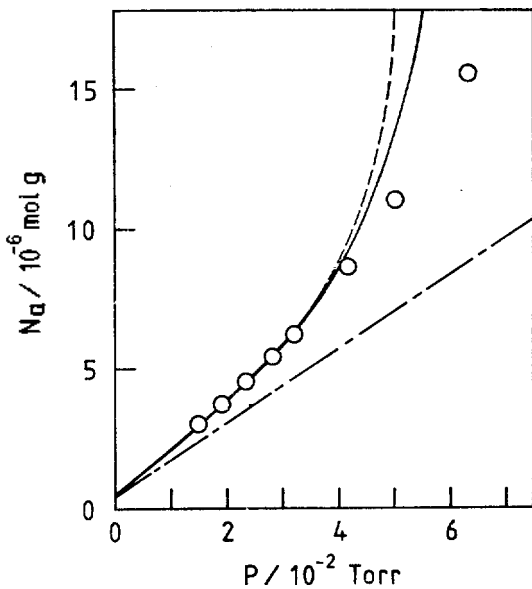


Fig. 4. The adsorption isotherms at low coverage region at 99.34 K. The notations are same as Fig. 3.

다.

이들 Henry 상수 K_H 와 2D 비리알 계수 B_{2D} 및 C_{2D} 를 사용하여 Kr-흑연계의 낮은 흡착층 영역에 대한 2D 상태방정식을 구하고 이 상태방정식을 이용하여 압축인자를 계산하여 Table 4

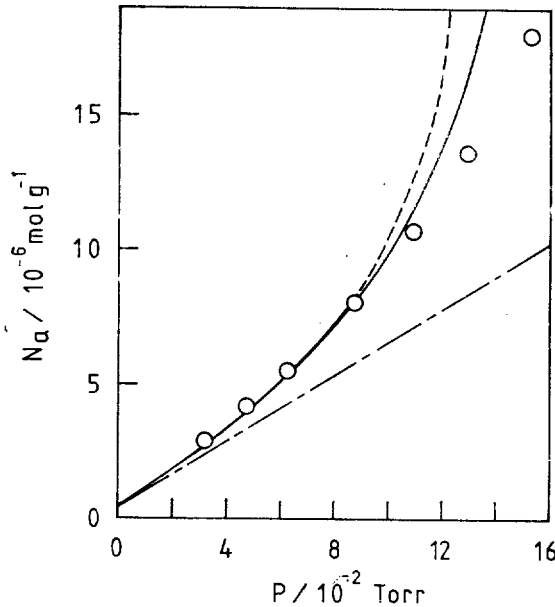


Fig. 5. The adsorption isotherms at low coverage region at 104.49 K. The notations are same as Fig. 3.

에 실었으며 또 이 식을 이용하여 구한 흡착등온곡선을 실험 결과와 함께 Fig. 3, 4 및 5에 각각 도시하였다. 여기서 구한 흡착등온곡선은 Lennard-Jones(12,6) 퍼텐셜의 pairwise additivity만을 가정하고 구한 것이지만 실험결과와 잘 일치하고 있다. 이 계산에서는 Lennard-Jones potential energy parameter를 제외하고는 다른 parameter를 전혀 쓰지 않았다. 만일 2nd layer의 기여를 고려하고 또 D_{2D} 등 고차의 비리알 계수를 이용하면 좀 더 좋은 결과를 얻을 것으로 짐작된다.

이 연구는 성균학술연구소성비의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 사의를 표합니다.

REFERENCE

- (a) M. Freeman Freeman and G. D. Halsey Jr., *J. Phys. Chem.*, **59**, 181 (1955); (b) J. K. Sams Jr., G. Coustaharis and G. D. Halsey Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1334 (1962); (c) B. E. Fender and G. D. Halsey Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962); (d) J. A. Barker and D. H.

- Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962);
(e) I. D. Morrison and S. Ross, *Sur. Sci.*, **39**,
21 (1973).
2. (a) A. Thomy and X. Duval, *J. Chin. Phys.*,
66, 1966 (1969); (b) A. Thomy and X. Duval,
J. Chin. Phys., **77**, 286 (1970); (c) A. Thomy
and X. Duval, *J. Chin. Phys.*, **67**, 1101 (1970).
3. Y. Larher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **70**,
320 (1974).
4. Y. Larher, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1257 (1978).
5. H. M. Kramer and J. Suzanne, *Sur. Sci.*, **54**,
659 (1975).
7. F. A. Putnam and T. Fort, *J. Phys. Chem.*,
81, 2164 (1977).
8. F. A. Putnam, T. Fort, R. B. Griffiths, *J.*
Phys. Chem., **81**, 2171 (1977).
9. W. A. Steele, *Sur. Sci.*, **36**, 317 (1973).
10. W. A. Steele, *Sur. Sci.*, **39**, 149 (1973).
11. J. M. Zimann, "Principle of the Theory of Solid",
2nd Ed., Cambridge University Press, 1972.
12. A. D. Crowell, R. B. Steele, *J. Chem. Phys.*,
34, 1437 (1961).
13. G. L. Pollack, *Rev. Modern Phys.*, **26**, 748 (19
64)
14. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird,
"Molecular Theory of Gases and Liquid", New
York, John Wiley, 1954.