

Ethene 기체의 밀도변화에 따른 압력 계산에 의한 YHB 동경분포함수에 대한 연구

윤종호[†] · 김해원

경일대학교 공과대학 공업화학과
(1998년 2월 17일 접수, 1998년 5월 18일 채택)

A Study on YHB RDF via Density Dependent Pressure Calculation of Ethene Gas

Jong Ho Yoon[†] and Hae Won Kim

Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received February 17, 1998; accepted May 18, 1998)

요약: Stockmayer 분자 모델을 도입하여 linear spheroidal 형태의 C_2H_4 기체분자를 사중극자 (quadrupole) 분자로 단순화하여 C_2H_4 기체의 동경분포함수 (radial distribution function)를 계산하였다. 또한 이렇게 얻어진 동경분포함수의 신뢰도를 조사하기 위해 여러 온도에서의 밀도 변화에 따른 C_2H_4 기체의 압력을 계산하여 문헌에 알려진 실험치와 비교하였다. 계산에 사용된 온도는 50, 100, 그리고 150 °C 이었으며 조사된 밀도의 범위는 최대 약 $0.02/\text{Å}^3$ (최대 압력 = 1500 atm) 까지이다. 동경분포함수는 Baker와 Henderson의 섭동이론을 응용하여 Yoon, Hacura, 그리고 Baglin (YHB)에 의해 얻어진 동경분포함수의 형식을 사용하여 컴퓨터로 계산 하였으며 계산 결과는 최대 $\pm 5\%$ 의 오차범위내에서 실험치와 일치하였다. 이는 YHB 동경분포함수를 사용하여 압력과 같은 밀도변화에 민감한 각종 물리량을 충분히 정확하게 예측할 수 있다는 것을 나타낸다.

Abstract: The radial distribution functions of a linear spheroidal type gas molecule C_2H_4 were calculated by using the Stockmayer molecular model, which assumed the C_2H_4 molecule as a simple quadrupolar molecule. To examine the validity of the calculated radial distribution of C_2H_4 gas, the density dependent pressures of C_2H_4 gas at several temperatures were calculated and compared with literarily known experimental pressure data of C_2H_4 gas. The temperatures examined was 50, 100, and 150 °C and the densities were up to $0.02/\text{Å}^3$ (maximum pressure = 1500 atm). The radial distribution function expression used was derived by Yoon, Hacura, and Baglin (YHB) with Barker and Henderson's perturbation theory. The calculated results by a computer showed that the C_2H_4 pressures calculated agreed well with the experimental values within $\pm 5\%$ of error range. This indicated that the YHB radial distribution function expression is good enough to obtain various physical quantities sensitive to density such as pressure with reasonable accuracy.

Key words: Radial Distribution Function, Ethene, Pressure, Quadrupole

1. 서 론

기체분자 시스템에서 기체분자들의 동경분포는 분자간 포텐셜의 크기에 따라 특별한 구조가 없는 Boltzmann 분포함수로 나타난다. 그러나 기체분자 시스템의 밀도가 높아지면 액체의 경우와 같이 분자차원의 짧은 거리의 범위 내에서 지역적인 동경분포구조가 나타난다. 이러한 동경분포구조는 밀도가 매우 높은 고체에서 나타나는 격자구조의 기원이 되며 이를 묘사할 수 있는 함수를 동경분포함수라 한다[1,2].

이론적으로 분자의 동경분포함수를 정확히 알면 분자의 거의 모든 여러 가지 물리 및 화학적 물성을 정확히 예측할 수 있다[3]. 특히 최근들어 각광을 받고 있는 제올라이트와 같은 분자크기 차원의 다공성 고체내에서 일어나는 현상인 기체의 encapsulation[4], 다공성 고체 동공내 물리 및 화학흡착, 촉매현상의 연구, 그리고 이러한 현상들을 이용하여 분자단위 제어로 이루어지는 각종 유기물의 micro synthetic 공법[5] 등의 개발 등에는 정확한 분자의 동경분포함수를 구하는 것은 필수적이라 할 수 있다.

동경분포함수는 X-Ray[6]나 neutron 회절법을[7] 사용하면 측정이 가능하다. 이러한 회절효과를 이용한 동경분포함수의 측정원리

는 1930년대에 Kirkwood[8]에 의해 알려지게 되었는데, 회절법으로 얻은 구조인자 (structure factor)를 Fourier 변환을 하면 동경분포함수를 실험적으로 구할 수 있다. 이론적으로 액체나 기체분자의 동경분포함수를 구하는 방법으로는 통계역학의 이론을 도입하여 Monte Carlo법이나 molecular dynamics법을 이용한 computer simulation을 이용할 수 있다[2]. 그러나 위의 방법들로는 특히 밀도에 민감한 동경분포함수를 임의의 밀도에서 얻기에는 계산시간이 오래 걸린다는 필요조건 장치의 어려움 등으로 인해 사용하기가 쉽지않다. 밀도를 변수로 하는 동경분포함수의 해석학적인 형식을 구할 수 있다면 이상적이라 할 수 있지만, 이러한 해석학적인 형식은 분자간 상호작용이 없는 hard sphere 시스템[9,10], 그리고 hard sphere 시스템을 기준으로하여 분자간 상호작용을 하나의 섭동으로 처리하여 Baker와 Henderson[11] (BH)에 의해 얻어진 분자간 상호작용이 매우 약한 구형의 Lennard-Jones 분자 시스템에서만 가능하였다. 비교적 분자간 상호작용이 강한 비구형 분자들에 대한 동경분포함수가 1989년 Yoon, Hacura, Baglin (YHB)[12]에 의해 고안되어 비구형 분자인 CO_2 분자의 넓은 범위의 밀도에서 압력 및 Raman spectral intensity들을 성공적으로 예측할 수 있었다. 그러나 아직 CO_2 외 다른 비구형 분자들에 대하여는 조사되어진 적이 없다.

따라서 본 연구에서는 YHB 동경분포함수를 비구형 분자인 C_2H_4 분자에 적용하여 그 정당성을 조사하고자 한다. 조사 방법은 넓은

[†] 주 저자 (e-mail: yoonjh@bear.kyungil.ac.kr)

범위의 온도 및 밀도에 따른 C₂H₄ 기체분자의 압력을 C₂H₄의 YHB 동경분포함수로 계산하여 알려진 실험치와 비교하여 그 정당성을 조사하는 것이다. 압력은 밀도의 가장 직접적인 함수이며 밀도의 함수로 나타나는 동경분포함수의 효과가 가장 극적으로 나타나는 물리량이므로 동경분포함수의 정당성 조사에 적합하다고 할 수 있다. C₂H₄ 분자의 linear spheroidal 구조에 따라 독특하게 존재하는 사중극자간 상호작용의 동경에 따른 유효 작용범위 등은 이러한 구조에 따른 상호작용의 효과가 없는 Lennard-Jones 분자의 동경분포함수를 따로 구하여 비교 조사하였다. 이러한 연구는 특히 분자차원의 짧은 거리에서의 분자간 상호작용에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있게 되어 이러한 짧은 거리에서의 분자간 상호작용이 중요한 변수가 되는 흡착 혹은 촉매 등의 현상에 중요하게 이용될 수 있으리라 믿어진다.

2. 이 론

2.1. 포텐셜 함수

본 논문에서 다루고자 하는 C₂H₄ 분자는 linear spheroidal 형태의 분자로 알려져 있다. 이러한 분자에 대한 동경분포함수의 해석학적인 해는 존재하지 않기 때문에 본 논문에서는 Stockmayer 분자 모델[13]을 도입하여 C₂H₄ 분자의 기하학적인 형태를 구형으로 단순화하고 여기에 사중극자 (quadrupole)를 부여하여 linear spheroidal 형태에 의한 효과를 사중극자간 상호작용으로 처리할 수 있는 Stockmayer 포텐셜 함수를 사용하여 동경분포함수를 구하였다. 사용한 C₂H₄ 분자의 Stockmayer 포텐셜 함수는 식 (1)과 같다.

$$U_{ST}(r) = U_{LJ}(r) + U_{QQ}(r) \tag{1}$$

여기서 U_{ST}(r), U_{LJ}(r), 및 U_{QQ}(r)은 각각 Stockmayer 포텐셜, Lennard-Jones 포텐셜, 그리고 사극자 상호작용을 나타내며 r은 분자간 거리를 나타낸다. U_{LJ}(r)과 U_{QQ}(r)는 다음과 같다.

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \tag{2}$$

$$U_{QQ}(r) = -\beta \frac{(7/5)}{r^{10}} + \beta^2 \frac{(9/35)}{r^{15}} \tag{3}$$

식 (2)에서 σ는 두 분자간 인력이 0가 되는 지점의 분자간 거리를 나타내며, ε은 포텐셜의 깊이를 나타낸다. 식 (3)의 β는 Boltzmann 상수와 온도 곱의 역수를 나타내며 Q는 C₂H₄ 분자의 영구 사중극자를 나타낸다. 식 (3)에서 사용된 U_{QQ}(r)은 C₂H₄ 기체분자의 자유 회전을 고려하여 전 방향에 대하여 각평균을 취한 형태이며 각평균을 취할 때 Boltzmann 인자를 도입하여 C₂H₄ 분자간의 자유회전에 따라 변화하는 사중극자간 상호작용의 세기를 인력이 세어지는 각도의 구조에서 좀더 오랫동안 유지할 수 있게 되어 있다. C₂H₄ 분자의 linear spheroidal 형태에 의한 방향성은 이렇게 Boltzmann 인자를 도입하여 처리하였다.

2.2. 동경분포함수

동경분포함수를 계산하는 방법은 처음에 Kirkwood[8]에 의해 개발되어 Born-Green-Yvon (BGY) 식[8]과 Percus-Yevick(PY) 식[9]으로 발전되었다. 특히 PY식은 분자간 인력이 존재하지 않는 hard sphere 시스템에서 해석학적인 특수해를 가지므로, 본 연구에서는 PY식에 의해 구해진 hard sphere 동경분포함수를 기준으로 하고 실제 분자간에 작용하는 상호작용을 섭동으로 처리하는 BH 섭동법[11]을 응용하여 고안된 YHB 동경분포함수[12]의 형식을 사용하였다. YHB 동경분포함수는 식 (4)와 같다.

$$g(r) = g_0(r) \left[1 - \beta \frac{U^*(r)}{1 - \frac{\beta e}{3} \int_0^\infty 4\pi r^3 U'_0(r) g_0(r) dr} \right] \tag{4}$$

식 (4)에서 g(r)은 실제기체분자의 동경분포 함수, g₀(r)은 기준 동경분포함수 U*(r)은 실제기체와 기준 시스템의 포텐셜 함수의 차이, U'_0(r)은 기준 시스템의 포텐셜 함수의 r에 대한 미분값, 그리고 e는 기체의 밀도를 나타낸다.

2.3. 밀도 변화에 따른 기체압력의 변화

밀도변화에 따른 기체의 압력은 통계역학적으로 정의된 압력식을 사용하였으며 압력식은 다음과 같다[2].

$$\beta p = e - e^2 \beta / 6 \int_0^\infty r U'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \tag{5}$$

여기서 p는 압력을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Lennard-Jones 분자의 동경분포함수

Lennard-Jones C₂H₄ 분자의 동경분포함수는 식 (4)의 YHB 동경분포함수의 표현에 의해 hard sphere를 기준 동경분포함수로 하여 계산하였다. 기준 동경분포함수의 계산에 필요한 hard sphere 직경은 C₂H₄ 분자에 대해 주어진 Lennard-Jones 포텐셜 함수를 이용하여 다음의 식에 따라 계산하였다[11].

$$d = \int_0^{r_{min}} [1 - \exp(-\beta U_{LJ}(r))] dr \tag{6}$$

식 (6)에서 d는 hard sphere 직경, r_{min}은 Lennard-Jones 포텐셜이 최소가 되는 지점에서의 분자간 거리를 나타낸다. 사용한 Lennard-Jones 인자는 문헌에 나타난 σ = 4.232 Å와 ε = 2.8304 × 10⁻¹⁴ erg를 사용하였다[1]. 식 (6)에 의하면 hard sphere 직경은 밀도와 무관한 온도 의존 함수이다. 계산한 hard sphere 직경은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과를 조사해 보면 hard sphere 직경은 Lennard-Jones 포텐셜 인자 σ보다 약 0.1 Å 더 작으며 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 온도 의존성은 고온일수록 기체의 운동에너지가 증가하여 Lennard-Jones 척력이 작용하는 단거리 지역으로의 침투가 보다 용이해지기 때문인 것으로 알려져 있다. Table 1의 hard sphere 직경을 이용하여 계산한 Lennard-Jones C₂H₄ 분자의 동경분포함수의 보기는 Figure 1에 나타내었다.

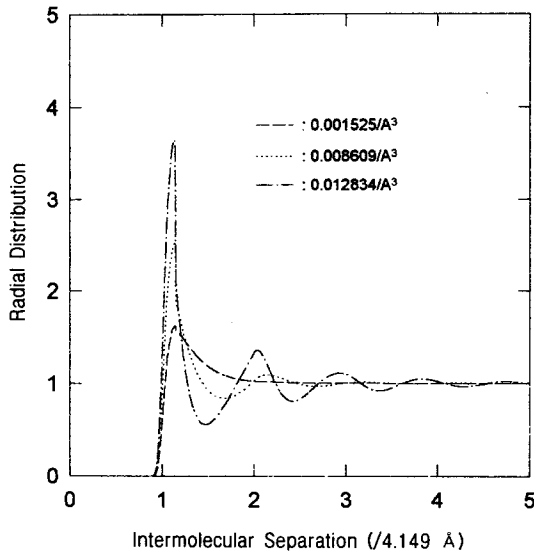
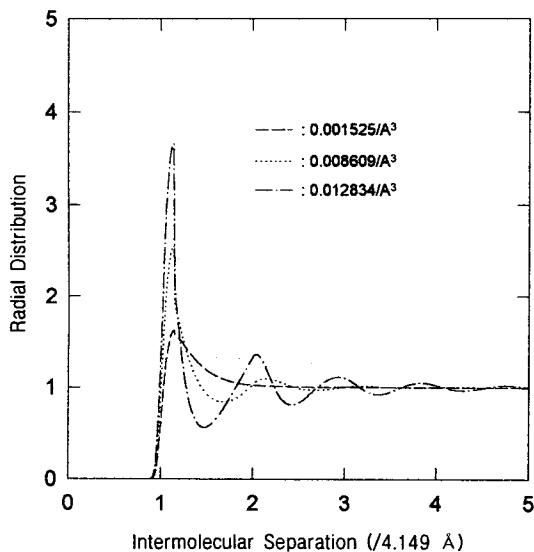
Figure 1의 Lennard-Jones C₂H₄ 분자의 동경분포 함수를 조사해 보면 저밀도에서는 나타나지 않는 동경분포함수의 구조가 밀도가 증가함에 따라 분자간 거리가 1~5배의 분자직경 범위내에서 점차 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 동경분포함수 구조의 원인은 분자의 위치 요동 (fluctuation) 현상이 밀도가 증가함에 따라 감소하기 때문에 나타난다고 알려져 있다. 특기할 만한 사실은 Lennard-Jones 분자는 무른 중심핵을 가지고 있기 때문에 분자내부로 다른 분자의 침투가 허용된다는 사실이다. 본 논문에서 계산된 Lennard-Jones 분자의 동경분포함수를 살펴보면 분자간 거리가 hard sphere 직경보다 짧은 거리에서도 일부 동경분포함수가 0이 아닌 값을 가지는 부분이 나타나는데 이는 바로 다른 분자의 침투를 나타내는 부분이라 할 수 있다.

3.2. Stockmayer 분자의 동경분포함수

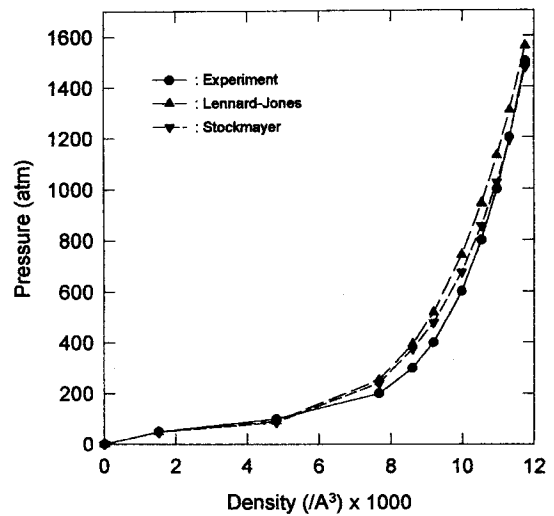
방향성이 없는 Lennard-Jones 포텐셜에 덧붙여 비구형 분자들에 나타나는 영구다중극자를 포함시켜 고안된 Stockmayer 포텐셜

Table 1. Temperature Dependent Hard-Sphere Diameter of C₂H₄ Molecule

Temperature (K)	Diameter (Å)
323	4.149
373	4.133
423	4.118

Figure 1. Density dependence of Lennard-Jones molecular radial distribution function of C₂H₄.Figure 2. Density dependence of stockmayer molecular radial distribution function of C₂H₄.

은 본 연구에서 다루고자 하는 C₂H₄의 분자를 보다 실제에 가깝게 묘사할 수 있는 포텐셜중의 하나라 할 수 있다. C₂H₄ 분자의 Stockmayer 동경분포함수 역시 식 (4)를 이용하여 계산하였다. 이 계산에서 C₂H₄ 분자의 사중극자 값은 문헌치 범위 내에 드는 3.3×10^{-26} esu cm²을 사용하였다[13]. 계산된 Stockmayer C₂H₄ 분자

Figure 3. Density dependent pressure of C₂H₄ gas at 50 °C.

의 YHB 동경분포함수의 보기는 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2를 보면 Stockmayer 동경분포함수도 밀도가 증가함에 따라 점차적으로 동경분포구조가 나타나며 대체로 Lennard-Jones의 경우와 비슷한 경향을 보인다. Figure 2의 Stockmayer 동경분포함수를 Figure 1의 Lennard-Jones 동경분포함수와 비교하면 분자직경의 약 2배의 범위내에서 약간씩 기준 분자 쪽으로 이동되어 있다는 것을 알 수 있다. 이는 사중극자간 상호작용이 인력으로 작용하여 기준분자와 인접한 지역의 동경분포가 증가한다는 것을 나타내며 C₂H₄ 분자의 사중극자간 인력은 분자직경의 약 2배 범위까지 효과적으로 작용한다는 것을 뜻한다.

3.3. 밀도변화에 따른 C₂H₄ 분자의 압력

앞에서 계산한 Lennard-Jones, 그리고 Stockmayer 분자의 YHB 동경분포함수의 신뢰성을 조사하기 위해 얻어진 동경분포함수와 식 (5)의 압력 식을 사용하여 C₂H₄ 분자의 50, 100, 그리고 150 °C에서의 밀도변화에 따른 압력변화를 1500 atm의 고압영역까지 계산하여 그 결과를 Figures 3~5에 문헌에 알려진 실험치[14]와 함께 도시하였다.

그림에 나타난 Lennard-Jones와 Stockmayer 동경분포함수로 계산한 압력변화 곡선들을 문헌에 나타난 실제 C₂H₄ 기체의 압력변화곡선과 비교해 보면 조사한 모든 온도 및 밀도 범위 내에서 잘 일치하고 있다. 특히 중밀도($0.0005/\text{Å}^3 < \rho < 0.008/\text{Å}^3$)와 고밀도($\rho > 0.008/\text{Å}^3$) 지역에서 Stockmayer 기체의 압력이 Lennard-Jones 기체의 압력 보다 낮아서 더욱 실제 C₂H₄ 기체 압력곡선과 일치하고 있다는 사실은 C₂H₄ 분자 시스템의 사중극자간 상호작용에 의한 인력이 분자간 거리가 충분히 가까운 중밀도 이상의 상태에서 만 기체의 압력에 관측할만한 영향을 미친다는 것을 뜻한다.

온도에 따른 경향을 살펴보면, 본 연구에서 조사한 두 가지 기체 모델로 계산한 압력곡선들 모두가 온도가 높아질수록 실제 C₂H₄ 기체의 압력곡선에 더욱 접근해가는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 온도가 높아질수록 분자가 자유회전을 더욱 활발히 하여 나타나는 현상이라 할 수 있다. C₂H₄ 기체분자와 같이 구형이 아닌 linear spheroidal 분자의 경우 회전운동을 활발히 할수록 겉보기 분자모양은 구를 닮아가며 동시에 분자간에 작용하는 여러 가지 힘들의 방향성이 감소하여 보다 대칭적이 되어 서로 상쇄되어 버린다. 사용한 C₂H₄ 기체 모델들은 모두가 구를 그 기본 분자모양으로 하고 있기 때문에 고온일수록 실험치와 계산치가 더욱 일

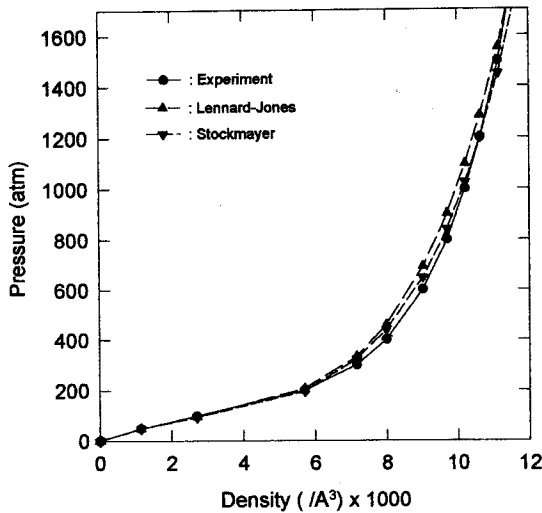


Figure 4. Density dependent pressure of C₂H₄ gas at 100 °C.

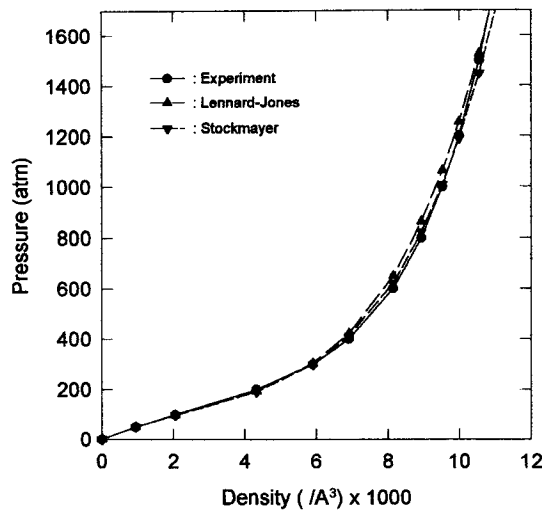


Figure 5. Density dependent pressure of C₂H₄ gas at 150 °C.

치한다는 것은 당연하다고 할 수 있다.

마지막으로 본 연구에 나타난 동경분포함수가 포함된 모든 적분식의 계산은 0.01 분자직경을 적분간격으로 하여 trapezoidal rule을 사용하여 계산하였음을 밝혀둔다.

4. 결 론

본 연구에서는 linear spheroidal 형태의 분자로 알려진 C₂H₄ 분자의 밀도변화에 따른 YHB 동경분포함수를 Lennard-Jones 및 Stockmayer 분자모델을 도입 계산하여 Stockmayer 분자모델에 나타난 C₂H₄ 분자의 사중극자간 상호작용의 작용범위를 조사하였다. 또한 이 동경분포함수의 정당성을 조사하기 C₂H₄ 분자의 압력 밀도의 함수로 하여 50, 100, 150 °C의 온도에서 각각 최대 밀도 $\rho = 0.02/\text{Å}^3$ (약 1500 atm) 영역까지 확장 계산하여 문헌에 알려진 C₂H₄ 기체의 압력치와 비교하였다. 이렇게 조사된 C₂H₄ 분자의 사중극자간 인력의 유효범위는 조사된 밀도 범위내에서 분자직경의

약 2배까지로 나타났다. 한편 계산된 압력을 실험치와 비교해 본 결과 Stockmayer 모델의 경우 조사된 모든 밀도에서 $\pm 5\%$ 의 오차내에 일치하였다. 이는 Stockmayer 분자모델을 기초로한 YHB 동경분포함수가 실제 C₂H₄ 분자의 압력과 같은 각종 성질을 밀도의 함수로 하여 넓은 온도 및 밀도 범위에서 정확히 예측할 수 있을 만큼 신뢰성이 있음을 나타낸다.

사 용 기 호

- r : Intermolecular separation
- $U_{ST}(r)$: Stockmayer potential function
- $U_{LJ}(r)$: Lennard-Jones potential function
- $U_{QQ}(r)$: Quadrupole-Quadrupole interaction potential
- σ : Lennard-Jones potential parameter
- ϵ : Lennard-Jones potential depth
- β : Reciprocal of the product of Boltzmann constant and temperature
- d : Reference hard sphere diameter
- r_{min} : Intermolecular separation at which Lennard-Jones potential minimum
- Q : Quadrupole moment
- $g(r)$: Radial distribution function
- $g_0(r)$: Reference radial distribution function
- $U^*(r)$: Potential difference from reference potential
- $U'_0(r)$: Derivative of reference potential function with respect to r
- e : Number density
- p : Pressure

참 고 문 헌

1. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and B. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, Ins., N.Y.(1967).
2. D. A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper & Row, N.Y.(1973).
3. F. Barocchi and M. Zoppi, *Phys. Lett.*, **66**, 99(1978).
4. J. H. Yoon and M. W. Huh, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3202(1994).
5. R. Pool, *Science*, **263**, 1698(1994).
6. J. F. Kanicky and C. J. Pings, *Adv. Chem. Phys.*, **64**, 4592 (1976).
7. R. A. Howe, in "Progress in Liquid Physics", C. J. Croxton Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1978).
8. J. G. Kirkwood, in "Theory of Liquids", B. J. Alder Ed., Gordon and Beach, N.Y.(1968).
9. J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, **110**, 1(1958).
10. G. J. Troop and R. J. Bearman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2408 (1965).
11. J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856 (1967).
12. J. H. Yoon, A. Hacura, and F. G. Baglin, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5230(1989).
13. G. Stell, J. C. Rasaiah, and H. Narang, *Mol. Phys.*, **27**, 1393(1974).
14. Landolt-Börnstein, 2 Band, 1 Teil, 6 Auflage, 151(1971).