

On strong interaction dependence of the surface phase transition: Consideration through the partition function

Cheol Ho Kim[†] and Bo Seung Hwang

Faculty of Electrical, Electronic and Radio-wave Engineering, Honam Univ. Kwangju 506-714, Korea

(Received October 12, 2001)

Abstract We manipulate properly the partition function of the surface system to evaluate an adsorption isotherm. We explain the dependence of strong interaction on the surface phase transition via analysis of the derived adsorption isotherm. Our theoretical results for adsorption well reflect to the experiments.

Key words Surface, Surface phase transition, Adsorption, Adsorption isotherm, Partition function

표면상변이의 강인력 의존성: 분배함수로 부터의 고찰

김철호[†], 황보승

호남대학교 전기전자전파공학부, 광주, 506-714

(2001년 10월 12일 접수)

요 약 표면계의 분배함수를 적절히 계산하여 흡착등온식을 유도하였다. 유도된 흡착등온식의 분석을 통하여 표면상변이 현상은 흡착분자간에 강한 인력이 존재할 때 일어나는 것임을 보였다. 얻어진 이론적 결과는 실험 사실을 잘 설명한다는 것을 알 수 있었다.

1. 서 론

종래 금속 등의 고체 재료의 주된 연구대상은 병진 대칭적인 구조를 갖는 고체내부 즉 벌크였다. 그러나 최근 재료 개발의 발전에 따라 대단히 미세한 물체가 여러 종류의 첨단기술제품에 이용되기도 하고 정밀가공 처리된 표면이 요구되기도 하여 표면에 관한 연구는 중요한 분야로 대두되고 있다. 표면은 표면완화, 표면 재배열 등에 의해 표면에 수직인 방향으로 병진 대칭성이 붕괴되어 있고 또한 두 개의 다른 상태 즉, 기체 와 고체간의 에너지, 입자 등의 교환 등 여러 가지 반응이 일어나는 곳이기도 하다 [1]. 표면상에서의 입자의 동적거동(dynamic behavior)으로는 탄성/비탄성산란[2, 3], 흡착(adsorption)[4-7], 탈리(desorption)[8], 표면 확산(surface diffusion)[9, 10] 등이 있으며, 결정의 성장은 이들 동적거동의 총체적 결과로서

나타나는 현상이다.

흡착에 관해서는 Langmuir[11] 이래 많은 연구들이 실험과 이론의 양면에서 보고되어 왔다. 특히 금속흡착 즉 표면상변이와 관련된 중요한 실험으로서 T. Takaishi 그룹 [12]과 K. Morishige 그룹[13]의 실험을 들 수 있다. T. Takaishi 그룹은 KCl 기관상의 Kr 기체의 흡착 등온선을 그리고 K. Morishige 그룹은 NaF 기관상의 CH₄ 기체의 흡착 등온선을 관측하여 보고하였다. 이들의 실험 결과는 고온하에서는 기압이 증가함에 따라 표면피복율(surface coverage)이 비교적 완만히 증가해 가나 일정 온도 이하의 저온영역에서는 특정한 압력에서 피복율이 급격히 증가하는 표면상변이(surface phase transition) 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 실험 경험에 의하면 표면에 흡착된 입자들 간에 강한 인력 퍼텐셜이 존재할 경우 일어나는 것으로 알려져 있다[14]. 저자 중의 한 사람인 C. H. Kim 은 최근의 논문에서 표면상변이 현상의 강인력 의존성에 대한 이론적 설명을 점유통계를 이용하여 정성적으로 제시한 바 있다[15]. 그러나 이 논문[15]에서는 “상변이가 일어나지 않는 낮은 압력하 일지라도 압력이 영에서 임계점

[†]Corresponding author

Tel: 82-62-940-5561

Fax: 82-62-940-5077

E-mail: chkim@honam.honam.ac.kr

까지 변화하는 동안 소폭이기는 하지만 피복이 진행된다”는 실험 사실[12, 13]에 대해서는 설명이 되지 않았었다. 뿐만 아니라 인력의 세기 정도에 따른 상변이 속도의 차별성에 대해서도 전혀 설명이 불가능하였었다. 그 이유는 사용한 점유통계법 자체가 입자간 인력 변화 인수를 필요로하지 않기 때문이다.

본 논문에서는 입자간 인력에 관한 정보를 정확히 담고 있는 분배함수를 직접 계산하는 방법으로 표면상변이를 설명하고자 한다. 본 논문에서 제시한 이론은 표면상변이에 관련된 여러 실험 사실들을 잘 설명하게 된다.

2. 모 형

고체상과 기체상이 서로 접하고 있다. 이 둘의 경계를 이루는 고체 표면은 단분자 흡착층(mono-layer)을 형성하고 있는 것으로 본다. 문제를 간단히 하기 위해 표면 흡착층은 1차원 공간으로 가정한다. 기체상은 온도 T의 열평형 상태의 이상기체로 한다. 그리고 표면 흡착층에는 N개의 흡착 site가 있으며, 1개의 흡착 site에는 1개의 기체 분자만이 흡착 가능하다고 가정한다. 흡착 site에 흡착된 분자의 에너지는 기체상에 있을때를 기준으로 하여 ϵ_0 의 에너지값을 갖는 것으로 하고, 흡착 분자간의 상호작용은 최근접 상호작용만이 작용되며 ϵ_1 으로 주어진다고 본다. 그러면 표면의 Hamiltonian은

$$H = \epsilon_0 \sum_{i=1}^N n_i + \epsilon_1 \sum_{i=1}^N n_i n_{i+1} \quad (1)$$

으로 된다. 단, $n_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 는 i번째 흡착site에 흡착된 기체분자의 수이다($n_i = 0, 1$).

3. 흡착등온식

N_1 개의 기체입자가 흡착된 경우, 표면의 정준 분배함수(canonical partition function)는

$$Q_{N_1}(T) = \sum_{\{n\}} \exp(-H/kT) \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서 $\sum_{\{n\}}$ 은

$$N_1 = \sum_{i=1}^N n_i \quad (3)$$

을 만족시키는 집합 $\{n\} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ 의 모든 가능한 조합에 관한 총합을 의미하고, k는 Boltzmann 상수이다. 그러므로 표면의 대정준 분배함수(grand canonical

partition function)는

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{N_1=0}^N Q_{N_1}(T) \exp(\mu N_1/kT) \\ &= \sum_{n_1=0,1} \dots \sum_{n_N=0,1} \exp\{-(H - \mu N_1)/kT\} \end{aligned} \quad (4)$$

으로된다. 단, μ 는 표면의 화학퍼텐셜이다. 여기서, 각 흡착site에 흡착하는 기체분자는 띄엄띄엄이 아니라 이어진 형태로만 흡착할 수 있다 라고 하는 제한 조건이 가해진 경우를 고려하자. 이는 흡착 입자간의 인력이 대단히 강한 경우에 해당된다. 그러면 식(4)의 분배함수는

$$Z(T) = \sum_{\{n\}} \xi^{N_1} \eta^{N_2} \quad (5)$$

로 된다. 단,

$$\xi = \exp\{(\mu - \epsilon_0)/kT\} \quad (6)$$

$$\eta = \exp(-\epsilon_1/kT) \quad (7)$$

이며, N_2 는

$$N_2 = \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (8)$$

로써 표면에 있어서의 최근접상호작용(nearest neighbour interaction)의 총합을 나타낸다. 식(5)의 $\sum_{\{n\}}$ 은 이어진 형

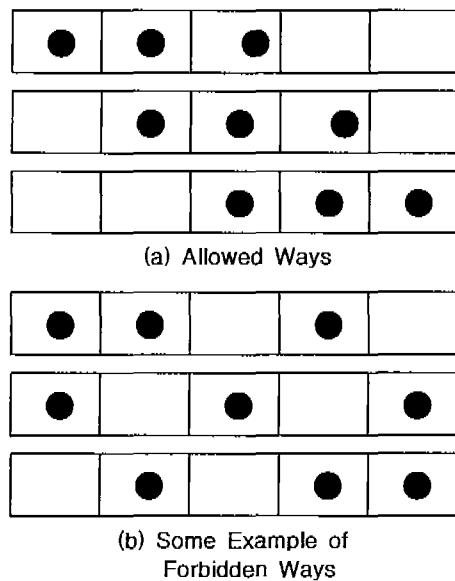


Fig. 1. Illustration of allowed and forbidden ways for three particles to be adsorbed on the five sites of 1-dimensional surface.

태로 흡착되는 모든 가능한 배열상태에 대한 합을 의미한다. Fig. 1은 흡착분자수 $N_1 = 3$ 인 경우, 허용되는 배열상태(이어진 형태로 흡착되는 배열상태)와 허용되지 않는 배열상태의 예이다. 그러면 식(5)의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{l=0}^N (\text{연결된 흡착분자의 갯수가 } l\text{인 경우의 배열상태에 대한 항}) \\ &= 1 + \sum_{l=1}^N (N-l+1)\xi^l \eta^{l-1} \\ &= 1 + \frac{\xi}{1-\xi\eta} \sum_{v=1}^N \{1 - (\xi\eta)^v\} \\ &= 1 + \frac{\xi}{1-\xi\eta} \left[N - \frac{\xi\eta(1 - (\xi\eta)^N)}{1-\xi\eta} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

로 되며, 열역학 관계식을 이용하면 피복율은

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{kT}{N} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(T) \\ &= \frac{\frac{\xi}{A^2} \left[N - \frac{\xi\eta B}{A} \right] - \frac{\xi^2 \eta}{A^3} \{ [B - N(\xi\eta)^N] A + \xi\eta B \}}{N + \frac{\xi N}{A} \left\{ N - \frac{\xi\eta B}{A} \right\}} \end{aligned} \quad (10)$$

와 같이 계산된다. 여기서

$$A = 1 - \xi\eta \quad (11)$$

$$B = 1 - (\xi\eta)^N \quad (12)$$

이다.

열평형상태에서 표면의 화학퍼텐셜은, 다음식으로 주어지는 표면과 접한 기체상의 화학퍼텐셜 μ 와 동등하다 [16]:

$$\exp(\mu/kT) = Pg(T), \quad (13)$$

$$g(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}. \quad (14)$$

여기서 h 는 Planck 상수, m 은 기체분자 혹은 흡착된분자의 질량이다. 그리고 P 는 표면에 미치는 압력으로서 표면과 접하고 있는 기체상의 농도에 비례하는 양이다. 식(13), (14)를 식(10)에 대입하면, 식(10)은 온도 T 와 압력 P 를 외형적으로(explicitly) 포함하게 되며, 이는 다음이인 주어진 표면에서의 흡착등온식이다. 흡착등온식 식(10)은 다음식으로 주어지는 압력 $P = P_0$ 에서 특이성(singularity)을 갖으며 이 압력특이점 P_0 가 실험에서의 임계 압력점에 해당된다:

$$P = P_0 = \exp\{(\epsilon_0 + \epsilon_1)/kT\}/g(T). \quad (15)$$

4. 논의 및 결론

Fig. 2에서 Fig. 7은 유도된 흡착등온식 식(10)을 그림으로 나타낸 것으로 이중 Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4는 흡착분자간 인력 ϵ_1 의 변화에 따른 그림이며, Fig. 5, Fig. 6 그리고 Fig. 7은 온도 T 의 변화에 따라 그린 그림이다. 각 그림에서 가로축은 압력, 세로축은 표면 피복율이며 어느 그림에서나 축의 스케일은 같게 잡혀있다. 그림을 그리는데 있어 대입된 각 물리량의 값은 무차원(dimensionless)이며 실험환경에 맞는 수치는 아니다. 그러므로 그려진 그림에서는, 특정 물리량 ϵ_1 혹은 T 가 상대적으로 커거나 작을 때의 θ 곡선의 압력에 대한 변화율이 그 의미를 갖는다. Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4는 ϵ_1 이 작아짐에 따라, 특이 압력점 P_0 의 값은 작아져가며, P_0 를 경계로하는 등온선의 경사(slope)는 급해져 감을 보이고 있다. 이는 흡착분자간 인력이 강할수록 상변이가 일어나는 임계 압력값이 낮아지며 또한 상변이의 속도(압력에 대한

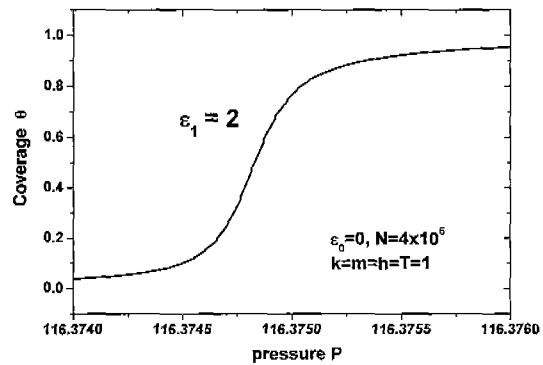


Fig. 2. Plots of coverage θ versus pressure P for interaction $\epsilon_1 = 2$. Where we put $\epsilon_0 = 0$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = T = 1$.

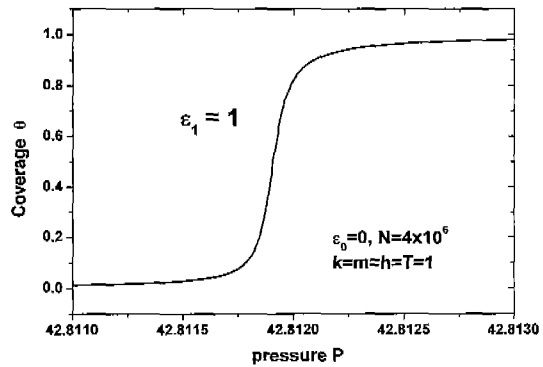


Fig. 3. Plots of coverage θ versus pressure P for interaction $\epsilon_1 = 1$. Where we put $\epsilon_0 = 0$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = T = 1$.

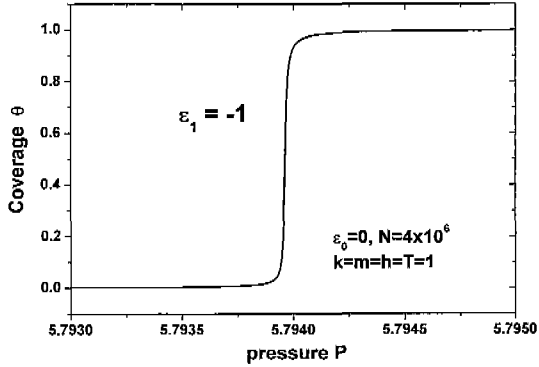


Fig. 4. Plots of coverage θ versus pressure P for interaction $\varepsilon_1 = -1$. Where we put $\varepsilon_0 = 0$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = T = 1$.

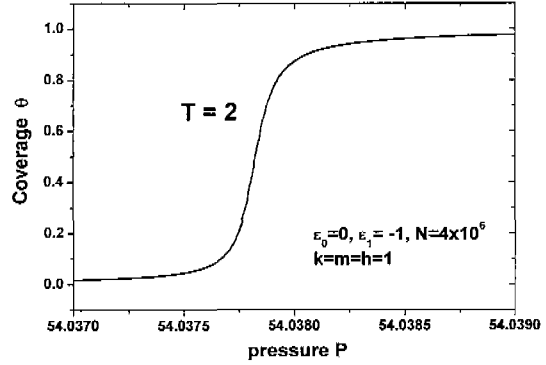


Fig. 6. Plots of coverage θ versus pressure P for temperature $T = 2$. Where we put $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = -1$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = 1$.

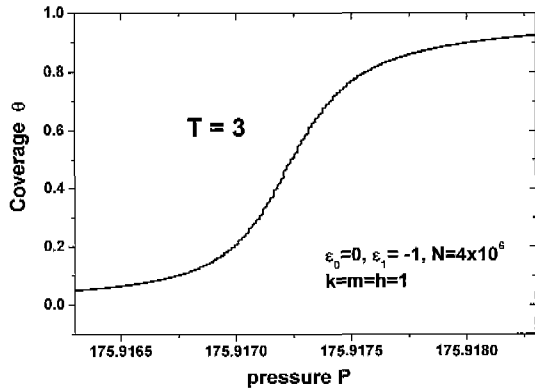


Fig. 5. Plots of coverage θ versus pressure P for temperature $T = 3$. Where we put $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = -1$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = 1$.

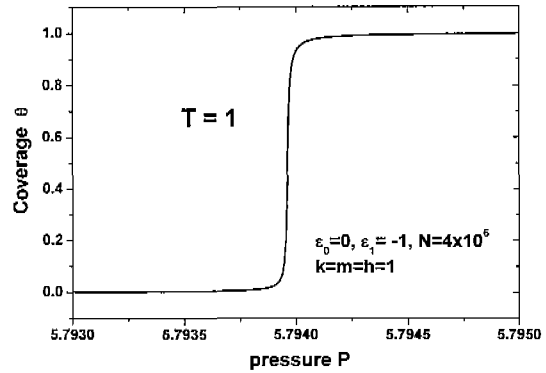


Fig. 7. Plots of coverage θ versus pressure P for temperature $T = 1$. Where we put $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = -1$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = 1$.

피복 변화율)가 빨라짐을 의미한다. Fig. 5, Fig. 6 그리고 Fig. 7은 온도 T 가 낮아짐에 따라, P_0 는 저압쪽으로 옮겨져가며, 동시에 P_0 를 경계로하는 등온선의 경사는 급해져 감을 보이고 있다. 이는 온도가 낮을수록 상변이가 일어나는 임계 압력값이 낮아지며 또한 상변이 속도도 빨라지게 될을 뜻한다. 뿐만아니라 Fig. 2~7의 어느 그림도 저압 영역에서의 완만한 피복 현상을 잘 재현하고 있다. 이상으로부터 본 논문이 제시한 이론의 결과는 T. Takahashi 그룹과 K. Morishige 그룹의 실험 사실과 잘 일치하며, 이로부터 표면상변이 현상이 흡착 입자간의 강한 인력에 의한 것임을 확인할 수 있다.

본 논문의 결과에 대한 정량적인 평가는, 많은 재료(표면상변이를 일으키는 재료)에 대하여 그 재료의 특성과 실험환경에 맞는 실제적인 수치를 식(10)에 대입하였을 때 해당 재료의 상변이 현상을 얼마나 잘 재현하는지에 달려 있다. 이에 대한 연구는 추후 보고할 예정이다.

참고 문헌

- [1] A. Zangwill, Physics at Surfaces (Cambridge Univ. Press, 1988).
- [2] C.H. Kim and M. Fujinohara, Inelastic Collision and Trapping of a Gas Atom with a Crystal Surface, J. Korcan Phys. Soc. 25 (1992) 415.
- [3] C.H. Kim, Energy Dissipation Process of the Surface Atom, New Physics (Korean Physical Society) 32 (1992) 793.
- [4] M. Fujinohara and C.H. Kim, Microscopic Studies on the Growth in a One-Dimensional System: Steady State, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 4381.
- [5] C.H. Kim, Henry's Law Behavior of Multilayered Adsorption at Low Pressure, Proc. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS(Seoul, 11-13, June 1997) 87.
- [6] C.H. Kim, Henry's Low Behavior on Multilayer Adsorption Considered Layer Location Dependence

- of the Bonding Energy, J. Korean Association of Crystal Growth 8(1) (1998) 106.
- [7] C.H. Kim, On the Unsaturation Adsorption Phenomena: Consideration through the Adsorption Isotherm. J. Korean Association of Crystal Growth 8(2) (1998) 365.
- [8] C.H. Kim, Effect of the Back-Bond on the Rate of Desorption of Gas Molecule Adsorbed on a Solid Surface, New Physics (Korean Physical Society) 36 (1996) 589.
- [9] C.H. Kim, Coverage Dependence of the Surface Diffusion Length for Monolayer Adsorption, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2154.
- [10] C.H. Kim, Coverage Dependence of the Surface Diffusion Length of an Adsorbed Molecule, J. Korean Association of Crystal Growth 8(3) (1998) 474.
- [11] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [12] T. Takahashi and M. Mohri, JCS Faraday Trans. I 68 (1972) 1921.
- [13] K. Morishige, S. Kittaka and T. Morimoto, Surf. Sci. 148 (1984) 401.
- [14] Chap. 11 of the ref. [1].
- [15] C.H. Kim, On the Strong Attractive Force Dependence of the Surface Phase Transition: Qualitative Consideration from the Occupation Statistics, J. Korean Association of Crystal Growth 7(4) (1997) 573.
- [16] R. Kubo, Statistical Mechanics (North-Holland, Amsterdam, 1964) 92.