

자유팽창으로 생성된 아세틸렌 Cluster의 온도변화에 관한 모델링

†이 경 희 · 김 홍 락 · 김 철 현

안동정보대학 가스산업과

(2003년 2월 3일 접수, 2003년 3월 21일 채택)

The Modeling of Temperature Changes of Acetylene Clusters formed in Free Jet Expansion

Kyung Hee Lee · Hong Rak Kim and Cheol Hyun Kim

Dept. of Gas Industry, Andong Institute of Information Technology

(Received 3 February 2003 ; Accepted 21 March 2003)

요 약

14atm, 233K의 아세틸렌 기체를 자유팽창 시켜서 생성한 아세틸렌 cluster의 상과 온도 변화를 실험적으로 측정하였으며, cluster를 여러 겹의 shell로 나누어 취급하고 각 shell마다 증발과 열전도 현상에 근거한 온도계산을 하는 모델링을 적용하여 이론적인 온도를 구하고 실험값과 비교함으로써, 생성된 cluster의 크기를 4.88μ 으로 결정하였다.

Abstract - The phase and temperature changes of large clusters formed in a free jet expansion of acetylene in 14atm and 233K has been studied. The cluster has been treated as a sphere composed of many shells. A mean diameter of 4.88 microns was obtained by modeling the experimental cooling curve of clusters based on evaporation and heat conduction theory.

Key words : Acetylene Clusters, Nucleation, Evaporative Cooling, Heat Conduction

1. 서 론

기체가 어떤 조건이 되면 핵을 형성하는 현상(nucleation)은 응축(condensation)이나 결정화(crystallization), 상 전이(phase transition) 뿐 아니라 성층권에서의 입자형성과 같은 다양한 반응을 이해하는 데 중심이 되는 과정이기 때문에 오래 전부터 많은 과학자들의 관심을 불러 일으켰으며, 단일 기체 분자로부터 분자 덩어리를 생성하는 핵형성의 메커니즘을 상세히 이해하기 위해서 실험적인 방법과 이론적인 접근 양쪽에서 모두 많은 연구가 행해져왔다(1-3).

최근에 수행되고 있는 nucleation에 대한 실험적인 연구는 주로 기체를 자유팽창(free jet expansion)했을 때 형성되는 분자덩어리

(molecular cluster)의 물리, 화학적 성질과 성장, 변화를 이해하고 규명하는 쪽에 집중되어 있는데, 왜냐하면 이와 같은 조건에서 과포화된 증기가 작은 분자 고립체를 이상적으로 형성하기 때문이다. 이 자유팽창 조건에서는 팽창의 초기조건, 즉 압력이나 온도, 기체의 조성 등을 변화시키면 원하는 크기와 온도의 분자덩어리를 생성하는 것이 어느 정도 가능하게 된다. 초기조건이 온화하면 비교적 작은 크기의 분자덩어리가 생성되는 반면 극한 초기 조건에서는 거대한 분자덩어리가 생성되는 것이 관측되었다. 팽창조건에서 driving pressure가 높고 nozzle의 온도가 낮으면 팽창을 통하여 condensation 이 일어나는 비율이 높으며 또한 이 때 생성되는 분자덩어리도 수 nm에서 수천nm 정도까지의 크기로

그 크기가 매우 크게 된다. 보통 100개 이상의 분자로 구성된 분자덩어리는 그 성질이 bulk 상태의 성질과 거의 같을 것이라고 기대한다.

본 연구는 앞에서의 문헌(4)에서와 같은 방법으로 아세틸렌 기체를 nozzle을 통하여 자유팽창 시켰을 때 생성되는 아세틸렌 분자덩어리를 CARS 분광법으로 관측하고 또 평형상태의 아세틸렌 시료에 대한 CARS spectrum을 얻어서 비교함으로써 jet에서 형성된 아세틸렌 분자덩어리의 상(phase)과 온도를 결정하였다. 본 연구에서 사용한 팽창의 초기조건과 또 실제로 관찰된 산란 현상으로 볼 때 형성된 분자덩어리의 크기는 수십 nm 또는 그 이상에 이르는 상당히 큰 크기로 예상된다. 이와 같은 크기의 분자덩어리에서는 jet 내에서 cluster가 아래쪽으로 이동함에 따라 표면에서는 증발이 일어나서 표면의 온도는 낮아지게 되며 덩어리가 크므로 덩어리 내에 온도 분포가 있게되며 이 온도 차에 기인한 덩어리 내의 열전이가 cluster의 온도를 결정하는 데 중요한 역할을 하게된다. 따라서 본 연구에서는 생성된 분자덩어리를 구형으로 가정하고 jet 내에서 아세틸렌의 cubic solid 만 존재하여 비교적 문제를 간단히 다룰 수 있는 영역을 택하여 이 cubic solid cluster 내에서 일어나는 현상을 구형 cluster를 여러 개의 shell로 나누어 각 shell의 온도를 결정하고 평균온도를 구하여 실험적으로 결정한 온도와 비교함으로써 cluster의 크기를 추정해 보았다.

II. 실험

실험에 사용한 아세틸렌 기체는 99.6% Matheson 제로 아세톤을 제거하기 위하여 charcoal filter를 통과시켜 사용하였으며, 아세톤이 완전히 제거되었는지는 FTIR scan을 통하여 확인하였다. 실험 방법은 참고문헌 4에서 사용한 방법과 근본적으로 동일하므로 상세한 설명은 생략하고 다음과 같이 간략하게 나타내고자 한다. 다만 실험장치의 분리능이 향상되어 0.05 cm^{-1} 의 분리능으로 spectrum을 얻을 수 있었으므로 보다 더 정확한 frequency-temperature 관계의 정립이 가능하였고 이 데이터를 바탕으로 관측된 cluster의 온도를 더 정확하게 결정할 수 있었다.

실험은 두 가지로 구성되어 있는데 equilibrium sample에 대한 측정과 jet sample에 대한 측정으로 나누어진다. equilibrium sample에 대한 측정 방법은 다음과 같다. 먼저 아세틸렌 기체를 stainless steel capillary를 통하여 2mm 간격의 두 개의 사파이어 윈도우와 indium으로 봉합된 저온 셀 내로 주입하고 이 저온 셀은 He 냉각기에 연결되어 cooling이 가능하게 된다. 아세틸렌은 상압 하에서는 액체를 만들 수 없는 특징이 있는데 200K 부근에서 압력을 9atm 정도로 유지하면 액체 아세틸렌이 만들어진다. 온도를 변화시키면서 액체 아세틸렌의 스펙트럼을 얻어서 평형 상태의 액체 아세틸렌에 대한 frequency-temperature의 관계를 정립한다. 액체 아세틸렌을 더욱 온도를 낮추면 고체 아세틸렌이 만들어진다.

Jet Experiment에서는 14 atm, 233K의 C_2H_2 기체를 240μ 크기의 nozzle을 통하여 자유팽창 시켜서 형성된 cluster를 jet 축을 따라 X/D를 변화시키면서 CARS 분광법으로 스펙트럼을 얻어서 jet 내에서 cluster가 이동해 가면서 상과 온도가 어떻게 변화하는지를 관측하였다. 여기서 D는 nozzle의 구경이며 X는 nozzle로부터의 거리를 의미한다. 예를 들어 X/D=1이면 nozzle로부터 nozzle 구경만큼의 거리가 떨어진 위치를 나타낸다.

III. 결과 및 토의

3.1. Jet에서 형성된 C_2H_2 Cluster의 상과 온도

Jet에서 형성된 아세틸렌 cluster의 상(phase)과 온도는 equilibrium sample에 대하여 얻은 실험 데이터를 바탕으로 결정되었으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 팽창의 조건은 nozzle의 크기는 240μ 이며 아세틸렌의 초기압력 $P_0=14 \text{ atm}$, 초기온도 $T_0=233\text{K}$ 이다. Table 1에서 보는 바와 같이 이와 같은 조건에서 C_2H_2 기체를 자유팽창 시킨 결과 cluster의 형성이 관찰되었으며, 이 cluster는 jet 축을 따라 아래쪽으로 이동해가면서 cooling과 phase transition을 겪는 것이 관찰되었다. 먼저 실험적으로 측정된 위치 중 nozzle에 가장 가까운 위치인 X/D=0.74에서 157K의 과냉각된 액체와 cubic solid가 함께 관찰되었다. 이 cluster는 Jet 축을 따라 이동

해 가면서 cubic solid의 분율이 증가하고 X/D=6.75 에서는 액체 form은 완전히 사라지고 X/D=6.75~25.19 의 범위에서는 모든 cluster는 cubic solid form으로 존재하게 된다. 이 cubic solid는 온도가 점차 낮아지다가 X/D=27.82 부터 조금씩 orthorhombic solid로 상(phase) 전이를 하게된다. 이 고체-고체 간의 상(phase) 전이는 X/D=27.82~64.71 의 범위에서 일어나고 X/D=69.98 에서 완결되어 이 위치에서 모든 cluster는 orthorhombic solid form으로 존재하게 된다. Jet에서의 이와 같은 아세틸렌 cluster의 생성과 온도변화, 상(phase) 전이에 대하여 관찰된 전체적인 과정은 앞서의 연구4에서와 동일하다.

Table 1. Temperatures of Acetylene Clusters Formed in Jet.

	Liquid	Cubic	Ortho	xcubic
X/D	T(K)	T(K)	T(K)	xcubic
0.74	157.2	197.0		0.248
1.47	158.2	202.7		0.308
2.53	158.3	195.6		0.382
3.58	154.6	191.9		0.405
4.11	157.6	191.0		0.509
5.16	154.4	190.8		0.570
6.22	149.9	181.1		0.858
6.75		176.7		
7.27		177.2		
7.80		178.6		
8.85		172.2		
9.38		172.3		
11.49		166.8		
13.60		160.6		
17.28		155.0		
19.92		151.6		
25.19		150.3		
27.82		148.7	148.6	0.910
30.46		146.3	144.7	0.827
35.73		146.4	140.9	0.745
38.36		144.5	139.1	0.653
48.90		138.4	132.2	0.348
59.44		140.1	130.9	0.248
64.71		138.7	131.6	0.237
69.98			127.7	

본 연구에서는 개선된 실험장비로 인하여 cluster의 온도 결정이 더 정확하게 이루어졌으므로 이 데이터를 바탕으로 cluster에서 일어나고 있는 현상에 대한 이론적인 모델링을 시도하여 cluster의 크기를 추정해보고자 한다.

Table 2에는 이론적인 계산에 사용된 아세틸렌의 주요한 물리적인 값들을 나열하였다. 아세틸렌은 1atm 하에서는 액체 form으로 존재하지 않으나 (1atm 하에서 승화온도가 189.4K 이다) cryostat cell의 압력을 9atm 이상으로 유지하면 쉽게 액체 아세틸렌을 만들 수 있다. 또 고체 아세틸렌은 두 가지 구조를 가지고 있는데 133K 이상에서는 cubic form으로, 133K 이하에서는 orthorhombic form으로 존재한다. Table 2의 액체 아세틸렌의 증기압 데이터를 보면 jet 팽창의 초기 압력과 온도 $P_0=14 \text{ atm}$, $T_0=233\text{K}$ 의 조건은 아세틸렌이 이미 액체상임을 말해주고 있다. 즉, 본 연구에서는 액체 아세틸렌을 spray 방식으로 jet에서 자유팽창 시켰고 그 결과로 대형의 과냉각된 액체 분자덩어리와 cubic solid 분자덩어리가 생성된 것이다.

Table 2. Physical Properties of Acetylene.

열역학적 변수	값	참고
임계점	$T_c = 308.3 \text{ K}$, $P_c = 60.58 \text{ atm}$	5
삼중점	$T_{tr} = 192.6 \text{ K}$, $P_{tr} = 1.265 \text{ atm}$	6
승화온도	$T_{sub} = 189.4 \text{ K}$	6
고체의 상전이	$T_{trans} = 133 \text{ K}$, 142.7 K	7,8
밀도(ρ)	193 K 0.613 g/cm ³ (액체) 188 K 0.73 g/cm ³ (cubic) 132.5 K 0.77 g/cm ³ (ortho)	7
증발열(ΔH_{vap})	21300 J/mol at 192.6 K	5
승화열(ΔH_{sub})	23000 J/mol (cubic) at 189.6 K	5
용해열(ΔH_{fus})	3758 J/mol at 192.4 K	8
상전이열(ΔH_{tr})	2540 J/mol at 133 K	8
증기압(P_{vap})	$\log p(\text{atm}) = a + b/T$ (liquid) $a=4.57209$, $b=-860.8$ $\log p(\text{torr}) = a + b/(T+c)$ (cubic) $a=8.99032$, $b=-1162.05$, $c=0.854$	10 9
열용량상수(C_p)	$C_p = a + bT + cT^2$ (J/mol.K) liquid $a=200.11$ $b=-1.1988$ $c=0.0030027$ cubic solid $a=160.088$ $b=-0.95904$ $c=0.002402$	8
열전도도(K)	0.1 J/m.s.K	11
열확산도(κ)	$5.51 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ($K/C_p \cdot \rho$)	

3.2. Large Cluster 내에서의 온도변화에 대한 계산

본 실험에서 사용한 팽창의 초기조건에서 형성된 cluster는 그 크기가 매우 클 것으로 예상되는 바 cluster 내의 온도가 전체적으로 동일하다고 할 수 없다.

따라서 cluster를 구형으로 가정하고 cluster를 20개의 shell로 나누어서 각 shell의 개별적인 온도를 계산하는 방법을 사용한다. 계산을 간단히 하기 위하여 phase transition이나 background 기체의 영향을 받지 않는 영역인 cubic solid phase만 존재하는 영역을 모델링의 대상으로 삼았다. 즉, X/D=6.75~25.19의 범위가 이에 해당한다. 먼저, 가장 바깥쪽에 있는 shell, 즉 cluster의 표면에서는 evaporation이 일어나며 이 evaporation의 결과로 온도가 낮아지게 되고, 그 안쪽 shell과의 온도차가 발생하게 되므로 이 온도차에 의해 안쪽 shell에서 표면으로의 열전달이 일어나게 된다. 즉, 온도 계산의 기초는 표면 shell은 evaporation에 의한 cooling, 나머지 shell들은 heat conduction에 의한 cooling 또는 heating의 과정을 도입하였다.

3.2.1. cluster 표면의 온도 계산

cluster 표면의 온도를 결정하는 인자는 2가지이다. 첫째는 표면에서 일어나는 evaporation으로 인한 온도 강하이며, 나머지 하나는 2번째 shell에서의 열전달로 인한 온도상승이다. 이 두 가지 요인에 의한 온도변화는 각각 다음과 같다.

1) evaporation에 의한 cooling

표면에서의 evaporation에 의한 온도 강하는 다음의 식으로 주어진다.

$$\Delta T = -N_{out} \times \Delta H_{evap} / (C_p \cdot N_{outer}) \quad (1)$$

여기서 ΔH_{evap} 와 C_p 는 각각 cubic solid의 증발에너지와 열용량 상수이며 단위는 J/molecule 이고, N_{outer} 는 표면 shell에 있는 분자수이다. N_{out} 는 표면에서 증발하는 분자수이며 다음의 식으로 주어진다.

$$N_{out} = Z \times 4\pi R^2 \cdot \Delta t \quad (2)$$

여기서 $4\pi R^2$ 은 표면적이며, Δt 는 time interval, Z는 단위 시간 및 단위 면적 당의 충돌수로서 잘 알고 있는 $Z = P_{vap} / (2\pi mk_B T)$ 의 식을 이용하여 구할 수 있다.

2) 표면 shell로의 heat flow

주어진 시간 구간에서 온도가 높은 안쪽 shell에서 온도가 낮은 바깥 shell로의 heat flow는 매체의 열전도도 K 및 각 shell의 표

면적 s, 각 shell의 온도 T의 함수로 다음과 같이 주어지며 여기서 1, 2는 shell 번호를 나타낸다.

$$Q = K(T_2 S_2 - T_1 S_1) / (R_1 - R_2) \times dt \quad (3)$$

따라서 이 heat flow에 의한 shell 1의 온도 상승은 $Q / (C_p \cdot N_{outer})$ 식에 의하여 계산할 수 있다. 표면 shell의 온도는 이 두 인자에 의해 결정되며, 시간이 변함에 따라 증발하는 분자수가 증가하고 cluster의 반경은 줄어들게 되고 새로운 값을 바탕으로 반복적인 계산이 이루어진다.

3.2.2. 내부 shell의 온도변화

두 번째 shell 부터는 각각 안쪽과 바깥쪽의 두 개의 shell 들과 접촉하고 있으며 각 shell은 접촉하고 있는 양 쪽의 shell들로부터 온도차에 의한 열전달이 일어나서 최종 온도가 결정된다. 모든 shell은 각각 그 이웃 shell에 열전달을 일으키며 이와 같이 한 shell의 온도는 다른 모든 shell의 온도에 영향을 미치게 된다. 접촉하고 있는 두 shell로부터의 열전달은 Carslaw 와 Jaeger(12)의 고체 내의 열전달에 관한 식을 사용하여 다음과 같이 계산하였다.

먼저 cluster의 반경에 따른 온도변화 및 시간에 따른 온도변화는 각각 $T' = dT/dr$, $T/dt = \kappa (T'' + 2T'/r)$ 이며, Carslaw & Jaeger (12)의 저서 18.2.17 p 469를 참고하면 반경 및 시간에 대한 각 shell의 온도 및 온도변화는 다음 식으로 주어진다.

$$k(T'' + 2T'/r)_{m,n} = ((m-1)T_{m-1,n} - 2T_{m,n} + (m+1)T_{m+1,n}) \kappa / m e^2 \quad (4)$$

$$(dT/dt)_t = n t = (T_{m,n+1} - T_{m,n}) / t \quad (5)$$

여기서 n은 시간 증가에 대한 지수이며 m은 반경 증가에 대한 지수를 나타내고 t는 시간, r은 반경을 나타내며, κ 는 매체의 thermal diffusivity, e는 shell의 두께를 나타낸다. 이 두 식을 m에 대하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$T_{m,n+1} = (M(m-1)T_{m-1,n} - (2M-m)T_{m,n} + M(m+1)T_{m+1,n}) / m \quad (6)$$

위 식에서 $M = t\kappa/e^2$ 를 의미하며, 경계조건은 반경 $r=a$ 일 때 $m=0$ 의 조건을 사용하였다. 위의 식 (6)을 제일 바깥 shell을 제외한 모든 shell에 대하여 적용하여 각 shell의 시간 변위, 즉 X/D 증가에 따른 온도를 계산한다. 아세틸렌 cluster의 jet 내에서의 평균 속도 300 m/s와 nozzle 지름 $D=240\mu\text{m}$ 를 이용하면 시간에 대한 변수를 X/D 에 대한 변수로 전환할 수가 있다.

위의 식에서 보듯이 각 shell의 온도는 서로 연결되어 영향을 주면서 변화한다. Fig. 1에 X/D 에 따른 각 shell의 온도와 평균온도를 도시하였다.

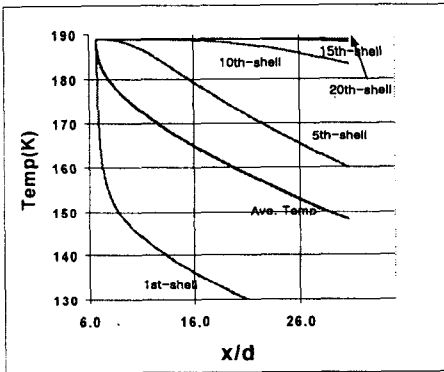


Fig. 1 Cubic solid의 x/d 에 따른 각 shell의 온도($r_0=4.88\mu$, $D=240\mu$, $T_0=233\text{K}$, $P_0=14\text{ atm}$).

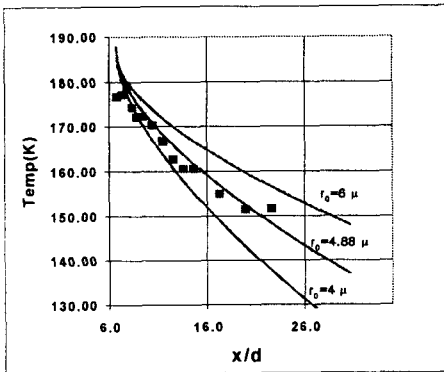


Fig. 2 아세틸렌 cubic solid의 x/d 에 따른 온도 변화의 실험값과 계산값 (■:실험값).

이 때 평균 온도는 number density 제곱에

비례하는 CARS 실험 데이터와 비교하기 위하여 각 shell의 분자수를 계산하고 분자수의 제곱으로 평균한 것이다.

한편 실험적으로 측정된 각 X/D 에서의 cubic solid의 온도를 주어진 cluster size에서의 계산값과 비교하면 cluster의 크기를 결정할 수 있으며 Fig. 2에 나타난 바와 같이 실험값과 일치하는 cluster size는 지름이 약 $4.88\mu\text{m}$ 인 것으로 계산되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 고압, 저온의 아세틸렌 기체를 자유팽창시켜서 생성한 대형의 아세틸렌 분자덩어리의 온도변화를 실험적으로 측정하였으며, cluster를 여러 겹의 shell로 나누고 각 shell마다 증발현상과 열전달에 근거한 온도계산을 하는 모델링을 적용하여 주어진 cluster 크기에서 이론적인 온도를 구하여 실험값과 비교함으로써, 생성된 cluster의 크기를 4.88μ 으로 결정하였다.

참고 문헌

1. Laaksonen, A.; Talanquer, V.; Oxtoby, D. W., *Annual Rev. Phys. Chem.* 46, 489 (1995)
2. Oxtoby, D. W. "Nucleation of crystals from the melt" in *Evolution in Size Effects in Chemical Dynamics*, pt. 2, ed. I Prigogine and S. A. Rice, Wiley New York 1988
3. Bartell, L. S., *J. Phys. Chem.*, 99, 1080 (1995)
4. Lee, K. H.; Triggs, N. E.; Nibler, J. W., *J. Phys. Chem.*, 98, 4382 (1994)
5. McIntosh, C. J., *Phys. Chem.*, 11, 306 (1907)
6. A. M. Clark and F. Din, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 901 (1950)
7. Y. A. Schwartz, A. Ron and S. Kimel, *J. Chem. Phys.*, 51, 1667 (1969)
8. Miskiewicz, K. Rieser and T. Dorfuller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80, 395 (1976)
9. D. Ambrose, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 772 (1956).

10. Regression form using *CRC Handbook* data
11. 아세틸렌 분자에 대한 열전도도 값은 문헌에 나와 있지 않다. 따라서 *CRC Handbook*의 탄소와 수소로 구성되어 있는 유기화합물들의 열전도도 값을 평균하여 사용한다.
12. Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., "*Conduction of Heat in Solids*", Oxford Press (1959, 1986)