

불균일 핵형성에 관한 연구: n-Hexadecane 표면 위에서 수증기의 응축

송요순[†] · Joseph L. Katz*

전남대학교 공과대학 응용화학부
(2001년 7월 30일 접수, 2001년 11월 3일 채택)

A Study on Heterogeneous Nucleation: The Condensation of Water Vapor on n-Hexadecane

Yo Soon Song[†] and Joseph L. Katz*

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Chemical Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218, USA

(Received 30 July 2001; accepted 3 November 2001)

요 약

고체 위에 응축이 시작되는 불균일 핵형성에 고전적인 식으로 알려진 Volmer식을 n-hexadecane 액상 위에 수증기가 응축하는 계에 적용하였다. 액상 표면에서 Volmer 식을 새롭게 해석하고 thermal diffusion cloud chamber를 이용하여 n-hexadecane 표면 위에 물이 응축하는 불균일 핵형성에 대한 실험을 수행하였다. 관찰된 임계과포화도는 Volmer 식으로 계산된 임계과포화도보다 작았다. 또한 분자 운동론에 의해 유도된 불균일 핵형성 속도식은 Volmer 식에서 구한 값과 같았다. 실험에서 구한 임계 과포화 값이 이론값으로부터 편이 되는 이유는 계면장력의 거시적 물성값이 핵형성이 일어나는 미시적 상태의 물성값과 달라질 수 있다고 생각하였다. 한편 임계 과포화에 대한 정의가 실험값과 이론값이 다르기 때문에 두 값은 차이가 날 수 있다고 생각하였다.

Abstract – The classical Volmer's theory of heterogeneous nucleation on solid surfaces was applied to a condensing system of water vapor on n-hexadecane liquid surface. The Volmer's equation was newly analyzed in the case of liquid surface and an experiment was carried out to study the condensation of water vapor on the surface of n-hexadecane in a thermal diffusion cloud chamber. The observed critical supersaturation was smaller than the theoretical value calculated from the Volmer's theory. And the critical supersaturation predicted by a kinetic theory was found to be equal to that by the Volmer's equation. The discrepancy of critical supersaturation between experimental and theoretical values probably stemmed from the difference in the value of interfacial tensions between macroscopic and microscopic states. Also this discrepancy seemed to be reasonable since the theoretical and empirical definitions of the critical supersaturation were different.

Key words: Heterogeneous Nucleation, Thermal Diffusion Cloud Chamber, Supersaturation, Volmer Equation

1. 서 론

핵형성은 상변화의 시작단계이기 때문에 자연계에 다반사로 일어나고 있다. 핵형성을 눈이나 비의 생성, 휘발단계, 결정화, 매연의 시작단계에서 볼 수 있다. 핵형성은 중요 기술의 핵심단계인데, 예를 들어 순수 알루미늄이나 실리콘 같은 고품질 분말의 제조에 이용된다. 또한 금속 비금속에 상관없이 부가 가치가 높은 재료를 생성하는 공정에 이용되기도 하고 매연 처리 기술에 응용될 뿐 아니라 자연 현상에서는 인공강우에 이용되기도 한다[1]. 증기가 응축이 되어 새로운 상이 형성되는 균일 핵형성이 일어나려면 어느 정도의 과포화가 필요하다. 그 이유는 과포화가 이루어지면 몇 개의 원자가 모이기 시작하여 클러스터가 되고

이 클러스터에 계속 분자가 달라붙으면 입자가 커져서 자라기 시작하지만, 낮은 과포화에서는 응축이 시작하여 생성된 구형의 응축물은 평면의 액상 표면보다 증기압이 크기 때문에 다시 증발하여 소멸된다[2]. 그러나 곡면의 증기압 증가보다 기상의 과포화 압력이 더 커지면 입자는 다시 증발하여 소멸되지 않고 더 자라서 커지며 응축이 시작한다. 이와 같이 상변화가 시작되기 위하여 분자가 모여 클러스터가 되는 과정을 핵형성이라고 한다.

핵형성이 일어날 때 이미 존재하는 상이 없는 경우를 균일 핵형성이라고 하는데 이는 높은 과포화가 요구된다. 예를 들어 물의 경우 상온에서(25 °C) 증기압의 4배 정도의 과포화가 필요하다[1, 2]. 또한 핵형성이 일어날 때에 이미 존재하는 다른 상이 있는 것을 불균일 핵형성이라고 하는데 불균일 핵형성은 액체나 고체의 표면인 다른 상에 접촉시키거나, 입자(또는 하전된 입자)를 주입하기도 하고, 빛을 조사하기도 한다[1]. 보통 다른 상과의 접촉에 의한 것을 불균일 핵형성, 하전된 입자

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yssong@chonnam.ac.kr

를 주입하는 것을 이온유도 핵형성이라고 하고, 광을 조사하여 방법에 의한 것을 광유도에 의한 핵형성이라고 한다[3]. 이와 같은 여러 가지 불균일 핵형성은 균일 핵형성에 비해 현저히 낮은 과포화에서도 핵형성이 일어날 수 있기 때문에 불균일 핵형성이 많이 이용된다. 균일 핵형성 경우같이 높은 과포화를 유지하기 위해서는 에너지 필요량이 많고 낮은 과포화에서는 핵형성이 속도가 느려서 상변화가 쉽지 않으나 불균일 핵형성은 낮은 과포화에서도 핵형성이 시작되며 균일 핵형성에 비해 핵형성 속도가 매우 빠르다.

Volmer는 고체 표면 위에서 증기의 핵형성 속도를 응축액체와 고체 표면과의 표면장력 및 계면장력의 함수로 표시하여 불균일 핵형성에 대해 최초로 속도식을 제시하였다[4]. 균일 핵형성의 경우 핵형성 속도를 유도하면 Kelvin 식으로 귀결되어 Volmer의 이론식이 균일 핵형성 과정을 잘 설명하지만 고체 표면에서 불균일 핵형성을 유도한 Volmer 식은 실험값과 잘 맞지 않는 경우가 많다[5-7]. 이유는 Volmer 식은 고체 표면이 물리화학적으로 완전히 균일하다는 가정 하에 유도되지만 실험적으로 완전히 균일한 표면을 얻는 것은 불가능하다고 볼 수 있다. 또한 속도식은 계면 장력이 매우 중요한 인자가 되는데 우리가 측정할 수 있는 장력 등의 특성값은 분자가 많이 모여있는 거시계에서의 값을 측정하게 되지만, 실제 핵형성이 일어나는 동안의 계는 수 개에서 수십 개의 미시적인 분자 수준의 특성값이 적용되리라 생각되기 때문이다. 완전히 균일한 표면의 관점에서 보면 액체 표면이 고체 표면보다 훨씬 균일하다고 볼 수 있다[5, 7, 8]. Sheu 등[8]은 액체 표면 위의 핵형성 속도를 증기상에서 물분자가 직접 충돌하여 성장하는 경우와 흡착된 물분자의 이동으로 핵심이 커지는 모델로 식을 유도한 바 있다. 본 연구는 물을 전혀 흡수하지 않은 액체 위에서 핵형성이 일어나는 경우에 그동안 Volmer식 형태로 유도된 식을 새롭게 해석하고, n-hexadecane 액체 표면 위에서 물을 응축시키는데 적용해 보았다 또한 분자 운동론에 의해 유도된 핵형성 속도식을 과포화도에 따른 핵형성 속도를 계산하여 Volmer식과 비교해 보았다.

2. Volmer의 핵형성 속도식

고전적인 핵형성 속도식은 $J=A \exp(-\Delta G^*/kT)$ 로 표시되며 여기서 J는 단위시간 및 단위 면적당(불균일 핵형성의 경우) 또는 부피당(균일 핵형성의 경우) 생성되는 핵심(또는 클러스터)의 개수이다. A는 지수 앞 상수로 분자 충돌 이론으로 유도될 수 있고, 균일 핵형성의 경우 약 $10^{31} \text{ m}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 정도의 매우 큰 값인데도 이 값은 핵형성 속도 J에 미치는 영향은 과포화도에 비해서 훨씬 민감하지 않다[1, 5, 9]. ΔG^* 는 상변화가 일어나는데 수반하는 임계 자유에너지 변화 즉 일함수이고 k는 Boltzmann 상수다. 고체 표면에 응축하는 핵형성 속도와 과포화의 관계식을 1926 년도에 Volmer가 제안하였고 이 식에 핵형성 속도를 표시하는 고전적인 식으로 대부분 이론 속도식을 추정하는데 이용되어왔다.

2-1. 균일 핵형성

물이 증발하여 증기상으로 존재하는 계를 냉각시키거나 등온으로 압축시키면 과포화가 생성되어 증기상의 물은 액상으로 응축한다. 응축이 일어나면 물의 자유에너지 변화는 감소하게 되나 액상의 표면의 계면에너지는 증가하여 이 두 과정의 합은 액상 구형 입자의 반지름이 증가함에 자유에너지 변화가 증가하다가 임계반지름보다 입자가 커지면 자유에너지 변화가 다시 감소하여 그 다음부터는 핵형성이 빠르게 진행된다. μ_L 와 μ_V 를 물의 증기와 액상의 자유에너지라고 하고, 응축하여 생기는 부피를 V_c 그리고 응축 입자의 표면적을 A_c 라고 하자. 계가 변하는데 수반하는 자유에너지 변화를 ΔG 라 하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\Delta G = n_L(\mu_L - \mu_V)V_c + \sigma_{vc}A_c \quad (1)$$

여기서 n_L 는 응축물의 단위 부피당 분자의 개수이고, σ_{vc} 는 물과 기상과의 계면장력, 즉 물의 표면장력이다. 평형이 되면 화학퍼텐셜은 증기와 액상이 모두 같게된다. 이 경우 액상의 화학퍼텐셜은 평면 액상에서의 증기압을 p_e 라고 보면 $\mu_L = \mu_V(p_e)$ 가 된다. 그러면 $\mu_L \mu_V = \mu_V(p_e) - \mu_V(p)$ 가 되고, $dG = -SdT + Vdp$ 식을 감안하면, $d\mu_V = Vdp$ 가 되고 증기상은 이상기체라고 가정하면 $\mu_L - \mu_V = -kT \ln(p/p_e)$ 가 된다. 그리고 p/p_e 의 비를 과포화도 S로 정의한다. 응축이 구형으로 이루어질 때 그 반경을 r이라 하면, 자유에너지 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta G = -4/3 \pi r^3 n_L k T \ln(p/p_e) + 4\pi r^2 \sigma_{vc} \quad (2)$$

등호 오른쪽 식의 첫 항은 물이 응축함에 따라서 생기는 자유에너지 변화의 감소 항이고, 둘째 항은 액상 입자가 생성됨에 따른 자유에너지 변화의 증가 항이다. 여기서 식 (2)는 반경 r이 제로부터 성장하며 커지면 ΔG 도 증가하다가 최고점에 도달하고 다시 감소한다. 최고점에 도달하는 반경인 임계반경 r^* 을 구하기 위하여 r로 식 (2)을 미분하여 그 값을 제로로 되는, 즉 $d\Delta G/dr=0$, ΔG^* 는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{vc}^3}{3[n_L k T \ln S]^2} \quad (3)$$

핵형성 초기에 r이 커짐에 따라 ΔG 값도 커지는 구간에서는 입자의 곡률 때문에 증기압이 커져서 응축물은 다시 소멸된다. 그러나 반경이 r^* 의 값보다 커지게 되면 응축액체 표면의 증기압은 그때의 기상의 분압보다 작아져서 그때부터 빠르게 입자가 커져서 응축이 일어난다. 반경과 자유에너지 식의 관계를 Fig. 1에 표시하였다. 그리고 입자가 안정하게 커지기 시작하는 임계반경 r^* 을 구해보면

$$r^* = 2\sigma_{vc}/n_L k T \ln(p/p_e) \quad (4)$$

이 된다. 이것은 응축물의 곡률과 증기압의 관계를 나타낸 유명한 Kelvin의 식과 같다[2].

2-2. 고체 표면 위의 불균일 핵형성

고체 표면에서 응축물이 자랄 때의 모양을 Fig. 2와 같은 모양이라고 하고 응축물은 고체 표면과 접촉각 θ 의 값으로 표면에 붙어있다. 이러한 계에서 자유에너지 변화식은 다음과 같다.

$$\Delta G_{solid} = n_L(\mu_L - \mu_V)V_c + \sigma_{vc}a_{vc} + (\sigma_{cs} - \sigma_{vs})a_{cs} \quad (5)$$

여기서 σ_{vc} 와 σ_{cs} 는 각각 응축물과 기상사이의 계면장력 및 응축물과 고체사이의 계면장력으로 계면에너지 수지식은 $\cos\theta = (\sigma_{vs} - \sigma_{cs})/\sigma_{vc}$ 이다[10]. 각 상끼리 접촉하고 있는 면적은 다음과 같은 식으로 표시된다. $a_{vc}=2$

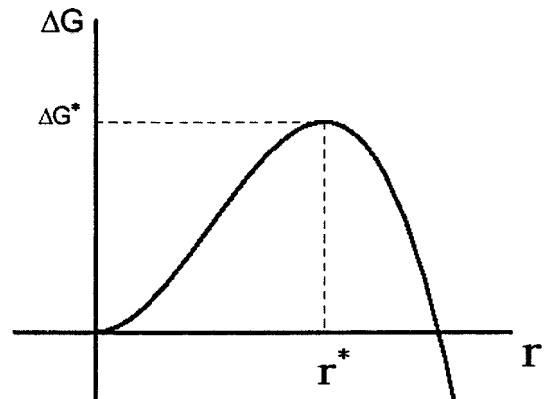


Fig. 1. Gibbs free energy change for nucleation with increasing radius of water droplet.

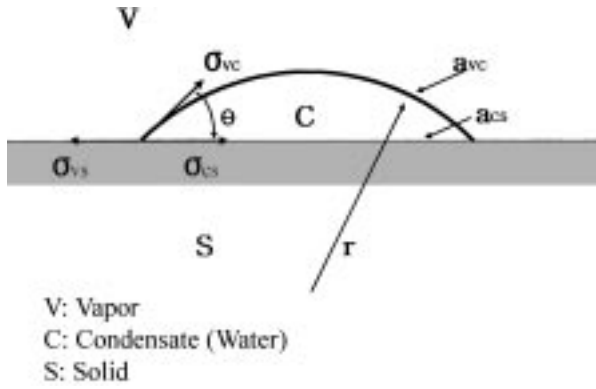


Fig. 2. A spherical cap embryo of liquid (C) in contact with its vapor (V) and a nucleating surface (S).

$\pi r^2(1-\cos\theta)$, $a_{cs}=\pi r^2(1-\cos^2\theta)$. 고체 위에 자라는 응축물의 부피는 다음과 같은 식으로 표시된다. $V_c=(4\pi r^3/3) \cdot (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4$. 여기서 $(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4$ 는 반경 r 을 갖는 구형 부피 중에 고체 위에 응축한 부피가 차지하는 비율을 나타내고 있으므로 부피 분율이라고 할 수 있으면 접촉각 θ 에 따라서 모양이 결정됨으로 shape factor라고 하기도 한다. 그 부피 분율을 $f(\theta)_{solid}$ 라고 하면 식 (5)를 다음과 같은 식으로 정리된다.

$$\Delta G_{solid}=-4/3\pi r^3 n_L kT \ln(p/p_e) \cdot f(\theta)_{solid} + 4\pi r^2 \sigma_{vc} \cdot f(\theta)_{solid} \quad (6)$$

여기서 $f(\theta)_{solid}=(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4$ 이고 0에서 1 사이의 값을 갖는다. 식 (6)을 다른 방법으로 표시하면 다음과 같다.

$$\Delta G_{hetero}=\Delta G_{homo} \cdot f(\theta)_{solid} \quad (7)$$

이 식은 균일 핵형성의 경우에 비해서 자유 에너지 변화가 $f(\theta)_{solid}$ 만큼 작아진 것을 보여주고 나머지 항목은 균일 핵형성의 경우와 같다. 임계 반경을 구하기 위하여 식 (6)을 미분하여, 즉 $d\Delta G/dr=0$, 정리하면 다음과 같다.

$$\Delta G_{hetero}^* = \frac{16\pi\sigma_{vc}^3}{3[n_L kT \ln S]^2} \cdot f(\theta)_{solid} \quad (8)$$

또한 임계반경 r^* 를 구해보면 $r^*=2\sigma_{vc}/n_L kT \ln(p/p_e)$ 이 된다. 이 값은 식 (4)에서 밝힌 균일 핵형성의 값과 같다. 즉 고체 위에 핵형성이 일어나는 것은 자유에너지가 균일 핵형성에 비해서 작아진 부피 비율만큼 작아지고 같은 반경을 갖는 응축물이 생길 때 안정하게 되어 입자로 커진다는 의미다.

3. 액체 표면 위에서의 불균일 핵형성 속도식

3-1. Volmer식 유형의 핵형성 속도식

액체 표면에서 핵형성이 일어나면 클러스터는 일부 액체 속에 잠겨있고 액체 위에 물분자의 클러스터가 떠 있는 Fig. 3과 같은 모양이 된다고 볼 수 있다. 이러한 기하모양을 갖는 증기상, 물 및 응축하는 데 필요한 표면을 제공하는 액상 기질에 대해 자유에너지변화 식을 세워 보면 다음과 같다.

$$\Delta G_{liquid} = n_L(\mu_L - \mu_V)V_c + \sigma_{vc}a_{vc} + \sigma_{cs}a_{cs} - \sigma_{vs}a_{vs} \quad (9)$$

σ_{vc} , σ_{cs} , σ_{vs} 는 각각 계면장력으로 물과 기상, 물과 기질(응축할 표면을 제공하는 액체) 및 기상과 기질사이의 계면장력이다. 또한 a_{vc} 와 a_{cs} 는 물이 증기와 접촉한 면적과 기질과 접촉한 면적이다. 또한 a_{vs} 는 물이 기질 위에 응축하여 점유함으로써 기질 표면이 없어진 만큼의 면적이다.

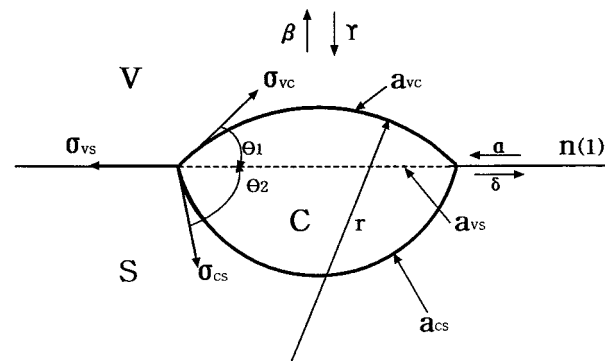


Fig. 3. A liquid droplet (C) on an insoluble bulk liquid (S) under a vapor phase (V).

이 경우에 계면 수지식은 다음과 같다. $\sigma_{vc}\cos\theta_1 + \sigma_{cs}\cos\theta_2 = \sigma_{vs}$, $\sigma_{vc}\sin\theta_1 = \sigma_{cs}\sin\theta_2$ 이 성립한다[5, 8, 10]. 접촉각 θ_1 및 θ_2 로 응축물이 증기상과 접촉되어지는 곡면의 곡률의 역수인 반경을 r 로 할 때 각각의 면적 a_{vc} 및 a_{cs} 를 r 과 $\cos\theta_1$ 및 $\cos\theta_2$ 로 나타낼 수 있다[5, 7, 8].

식 (9)을 다시 전개하여 고체의 경우 부피 분율 $f(\theta)_{solid}$ 와 같은 형태의 식으로 정리해 보고자 한다. Fig. 3에서 증기상에 노출되어 있는 표면의 응축물의 반경을 r 이라고 하고 반경 r 을 갖는 구형부피를 기준으로 할 때 접촉 액체 위쪽으로 위치하는 부피 분율은 고체 표면 위의 응축과 마찬가지로 $(2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1)/4$ 이다. 그리고 아래쪽 접촉 액체 속에 파묻혀 있는 부분의 부피 분율을 정리하면 $(2-3\cos\theta_2 + \cos^3\theta_2) \cdot (\sin\theta_1/\sin\theta_2)^3/4$ 이다. 이 둘을 더하면 $([2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1] + [2-3\cos\theta_2 + \cos^3\theta_2] \cdot [\sin\theta_1/\sin\theta_2]^3)/4$ 가 된다. 또한 계면 에너지 증가의 항에 대해서 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \sigma_{vc}a_{vc} + \sigma_{cs}a_{cs} - \sigma_{vs}a_{vs} = \\ & 4\pi r^2 \cdot \sigma_{vc} \cdot \sin^2\theta_1 \cdot (1/[1+\cos\theta_1] + 1/[1+\cos\theta_2]) \cdot [\sigma_{cs}/\sigma_{vc}] \\ & - 1/2 \cdot [\sigma_{cs}/\sigma_{vc}]/2 \end{aligned} \quad (10)$$

그런데 계면 에너지 수지식을 적용하면, 식 (10)은 $4\pi r^2 \cdot \sigma_{vc} \cdot \sin^2\theta_1 \cdot (2/[1+\cos\theta_1] + 2/[1+\cos\theta_2]) \cdot [\sigma_{cs}/\sigma_{vc}] - [\cos\theta_1 + \cos\theta_2 \cdot (\sin\theta_1/\sin\theta_2)]/4$ 가 되고 이 식을 정리하면 다음과 같다.

$$4\pi r^2 \cdot \sigma_{vc} \cdot ([2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1] + [2-3\cos\theta_2 + \cos^3\theta_2] \cdot [\sin\theta_1/\sin\theta_2]^3)/4 \quad (11)$$

식 (9)을 앞에서 유도한 항으로 다시 간추려 보면

$$\begin{aligned} \Delta G_{liquid} &= n_L(\mu_L - \mu_V)V_c + \sigma_{vc}a_{vc} + \sigma_{cs}a_{cs} - \sigma_{vs}a_{vs} \\ &= n_L(\mu_L - \mu_V) \cdot 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot ([2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1] + [2-3\cos\theta_2 \\ & + \cos^3\theta_2] \cdot [\sin\theta_1/\sin\theta_2]^3)/4 + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{vc} \cdot ([2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1] \\ & + [2-3\cos\theta_2 + \cos^3\theta_2] \cdot [\sin\theta_1/\sin\theta_2]^3)/4 \end{aligned}$$

여기서 액체 표면 위에 응축하는 물의 부피 분율을 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$f(\theta_1, \theta_2)_{liquid} = ([2-3\cos\theta_1 + \cos^3\theta_1] + [2-3\cos\theta_2 + \cos^3\theta_2] \cdot [\sin\theta_1/\sin\theta_2]^3)/4 \quad (12)$$

따라서 식 (9)를 다시 정리하면 다음과 같이 되고

$$\Delta G_{liquid} = n_L(\mu_L - \mu_V) \cdot 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot f(\theta_1, \theta_2)_{liquid} + \sigma_{vc} \cdot 4\pi r^2 \cdot f(\theta_1, \theta_2)_{liquid} \quad (13)$$

이 식은 액상 표면 위에서의 물의 불균일 핵형성이 $\Delta G_{hetero}=\Delta G_{homo} \cdot f$

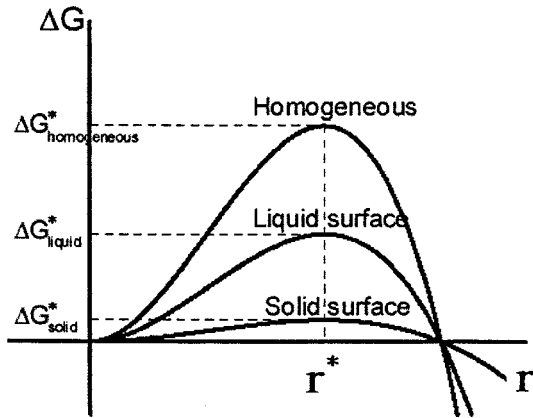


Fig. 4. Gibbs free energy changes for nucleation with increasing radius of water droplet: in homogeneous nucleation and in heterogeneous nucleation on solid and liquid surfaces.

$(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 로 표시된다. 이는 고체의 경우와 마찬가지로 균일 핵형성 자유에너지 변화값에 부피분율을 곱한 형태가 되기 때문에 고체표면이나 액체표면에서의 핵형성이 완전히 같은 유형의 식이 된다. 따라서 식 (13)은 액체나 고체 위에서 응축물이 생길 때 모두 증기상에 노출되어 있는 표면의 곡률이 균일 핵형성의 경우와 같은 곡률을 갖는 반경이 임계 반경이 될 때부터 핵심이 자란다는 것을 말한다. 또한 불균일 핵형성의 자유에너지 변화는 응축물이 기상에 접촉되어있는 표면을 반경으로 하는 구에 대해서 응축된 부피의 비율을 나타내는 분율만큼 감소한다. 마찬가지로 임계 과포화도에서 자유에너지 변화를 구해보면 다음과 같다.

$$\Delta G_{liquid}^* = \frac{16 \pi \sigma_{vc}^3}{3[n_L k T \ln S]^2} \cdot f(\theta_1, \theta_2)_{liquid} \quad (14)$$

임계반경은 식 (4)와 같이 되어 액체 표면에서도 불균일 핵형성의 같은 온도에서는 균일 핵형성과 같은 반경을 갖는 것으로 표시하고 있다. 균일 및 불균일 핵형성에 있어서 반지름과 에너지 장벽의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯 균일 및 불균일 핵형성은 증기상에 노출된 표면이 같은 곡률을 가질 때 임계반경이 되고 ΔG^* 값은 부피 분율만큼 작아짐을 볼 수 있다. 또한 Volmer 이론은 고체 표면 위에 응축할 때와 액체 표면 위에 응축할 때 모두 접촉각을 함수로 하는 부피분율만큼 자유에너지가 감소한다는 의미가 되고, 이 값이 성립할 때에 접촉각은 응축대상 표면에 모이는 분자의 개수에 관계없이 모두 일정하다는 것이 전제가 되어야 한다.

3-2. 분자 운동론에 의한 핵형성 속도식

핵형성이 표면에서 일어날 때 클러스터가 커지는 과정은 증기상에서 응축물에 직접 부딪혀서 증가하거나, 아니면 표면에서 움직이는 물분자의 이동에 의해서 클러스터가 커질 수 있다. 이와 같은 과정이 Fig. 3에 있다. 한편 i 개의 물분자로 이루어진 클러스터의 생성 속도는 다음과 같이 표현할 수 있다[8].

$$J(i) = [\beta a_o i^{2/3} + \alpha_o i^{1/3}]n(i) - [\gamma a_o (i+1)^{2/3} + \delta l_o (i+1)^{1/3}]n(i+1) \quad (15)$$

여기서 $J(i)$ 는 i 개의 물분자가 모인 클러스터(또는 핵심) 생성 플럭스 (clusters $m^{-2} \cdot s^{-1}$)이다. β 및 γ 는 각각 응축물에 기상에서 물분자가 부딪히는 속도 및 응축물에서 증기상으로 달아나는 속도이고, α 및 δ 는 각각 응축물에 흡착되어 있는 표면 물분자가 부딪히는 속도 및 응축물에서 기질 표면으로 달아나는 속도이다. 핵형성이 일어나는 클러스터는 증기상에서 직접 부딪히거나, 표면에서 이동하는 물분자의 모임으로 커

진다. 따라서 그 속도는 분자 운동론에 의하여 증기상에서 클러스터에 부딪히는 분자 플럭스는 다음과 같다[2].

$$\beta = p/(2\pi m k T_s)^{1/2} \quad (16)$$

또한 기질 표면에서 움직이는 단위 길이당 분자의 수는 다음과 같다[8].

$$\alpha = n(1)(\pi k T_s/32m)^{1/2} \quad (17)$$

여기서 $n(1)$ 은 표면에 흡착되어있는 물분자의 개수이고, m 은 물분자 한 개의 질량이고 T_s , T_s 는 각각 증기상과 기질 표면에서의 온도인데 본 실험에 이용한 thermal diffusion cloud chamber(열확산 구름상자) 안에서는 같다. 또한 a_o 와 l_o 는 각각 물분자 하나가 응축되어 Fig. 3의 모양으로 되어 있다고 할 때에 응축물이 기상에 노출되어 있는 면적과 원주이고 $a_o = 2\pi r_o^2(1 - \cos\theta_1)$ 및 $l_o = 2\pi r_o \sin\theta_1$ 이다. 여기서 r_o 는 분자하나가 Fig. 3의 모양을 할 때의 반지름 r 의 값이다. 식(15)를 간단히 표현하면 다음과 같아진다.

$$J(i) = f(i)n(i) - b(i+1)n(i+1) \quad (18)$$

여기서 $f(i)$ 는 i 분자가 모인 클러스터가 물분자 하나를 받아 더 큰 클러스터가 생기는 커지는 유속이고, $b(i+1)$ 는 $i+1$ 분자가 모인 클러스터가 물분자 하나를 잃어 더 작은 클러스터가 생기는 유속이다.

평형이면 $J=0$ 가 되고 그때의 β 와 α 는 각각 다음과 같다.

$$\beta_e = p_e/(2\pi m k T_s)^{1/2} \quad (19)$$

$$\alpha_e = n_e(1)(\pi k T_s/32m)^{1/2} \quad (20)$$

위 식을 이용하여 식 (18)을 정리하면 다음과 같은 최종식을 얻는다[8].

$$J(\beta + \alpha) = \frac{(\beta a_o + \alpha l_o)n(1)}{\sum_{i=1}^i \frac{n_e(1)}{n_e(i)} \prod_{j=2}^i \frac{\beta_e a_o (j-1)^{2/3} + \alpha_e l_o (j-1)^{1/3}}{\beta a_o j^{2/3} + \alpha l_o j^{1/3}}} \quad (21)$$

여기서는 표면 위에서 이동하는 분자를 무시하면($\alpha=0$) 다음과 같이 간단하게 된다.

$$J(\beta) = \frac{\beta a_o n(1)}{\sum_{i=1}^i \frac{n_e(1)}{n_e(i)} \left(\frac{\beta_e}{\beta}\right)^{i-1} \frac{1}{i^{2/3}}} \quad (22)$$

위 식은 핵형성이 일어날 때에 기상에서 물분자만 부딪혀서 클러스터가 자란다고 할 때의 식이다. 또한 기상에서 클러스터에 부딪히는 분자를 무시하면($\beta=0$) 다음과 같다.

$$J(\alpha) = \frac{\alpha l_o n(1)}{\sum_{i=1}^i \frac{n_e(1)}{n_e(i)} \left(\frac{\alpha_e}{\alpha}\right)^{i-1} \frac{1}{i^{1/3}}} \quad (23)$$

위 식은 핵형성이 일어날 때에 표면에 흡착된 물분자의 이동에 의해서만 응집하여 클러스터가 자란다고 할 때의 식이다.

한편 표면에 흡착된 물분자 수 $n(1)$ 과 분압 p 와의 관계는 다음과 같다[11].

$$\frac{p}{p_e} = \frac{k_a n(1)}{(1/b_2) - n(1)} \exp\left[\frac{n(1)}{(1/b_2) - n(1)} - \frac{2a_2 n(1)}{k T_s}\right] \quad (24)$$

여기서 p_e 는 포화증기압, k_a 는 흡착 강도에 관련된 계수, T_s 는 기질의 온도, k 는 볼츠만 상수이고, a_2 와 b_2 는 각각 2차원 van der Waals 상수이다. 압력이 크지 않으면 식 (24)는 다음과 같이 간단하게 된다.

$$p/p_e = k_a b_2 n(1) \quad (25)$$

물분자의 경우 a_2 와 b_2 의 값은 각각 $19,600 \times 10^{-32} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$ 이고, $13.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 의 값을 갖기 때문에 [12] 아주 큰 고압이 아닌 경우에는 식 (25)를 사용해도 큰 오차는 없다. 평형에서는 $p/p_e = 1$ 이 되고 그때의 흡착된 물분자 수를 $n_e(1)$ 로 한다. 흡착된 물분자와 물분자들이 모여서 된 클러스터 수에 관한 상관관계는 다음과 같다 [8].

$$n_e(i) = n_e(1) \exp[-W/kT_s] \quad (26)$$

여기서 W 는 클러스터가 생성되는데 요구되는 최소 가역 일로서 다음과 같이 계산된다.

$$W = \sigma_{vc} a_{vc} + \sigma_{cs} a_{cs} - \sigma_{vs} a_{vs} \quad (27)$$

한편 $\sigma_{vc} = a_o i^{2/3}$, $a_{cs} = a_{ocs} i^{2/3}$, $a_{vs} = a_{ovs} i^{2/3}$ 으로 계산한다. 여기서 a_{ocs} 와 a_{ovs} 는 각각 물분자 하나로 Fig. 3과 같은 모양으로 이루어져 있을 때의 a_{cs} 와 a_{vs} 의 면적이고 다음과 같이 계산한다.

$$a_{ocs} = 2\pi r_o^2 (\sigma_{cs}/a_{vc})^2 (1 - \cos\theta_2), \quad a_{ovs} = \pi r_o^2 \sin^2\theta_1.$$

4. 실험

액체 표면 위에 물이 응축하는 불균일 핵형성 실험을 하였다. 액체 표면으로 제공되는 기질의 요구 조건은 실험 조건에서 증기압이 낮아야 되고, 물과 친화력이 없어야 하고, 물과 표면 장력이 가능한 한 크게 달라야 하고, 물보다 밀도가 낮아야 한다. 이와 같은 조건을 만족시키는 액체는 노르말 파라핀이 좋다. 증기압이나 상온에서 고체로 존재하지 않는 조건 등을 고려할 때에 *n*-hexadecane이 가장 적합하다 [5, 7, 8].

4-1. 실험장치

실험장치는 thermal diffusion cloud chamber를 이용하였다. 이 장치는 과포화를 발생시킬 수 있는 장치로 1939년 Langsdorf [13]가 고안한 이래 균일 및 불균일 핵형성 실험 장치로 이용하였으며 많은 연구자들에 의해 발전을 이루어 왔다. 장치의 간단한 개략도는 Fig. 5에 있다. 이 장치는 온도를 조절할 수 있는 상하 두 개의 알루미늄 금속판 및 직경이 0.2 m인 원통형 유리로 구성되어 있다. 위 판은 실험 중 일정한 온도로 유지되고, 아래판은 과포화를 만들기 위해서 온도를 위판보다 높게 유지해야 하기 때문에 hot plate라고 명명했다. 아래판은 약 0.003 m

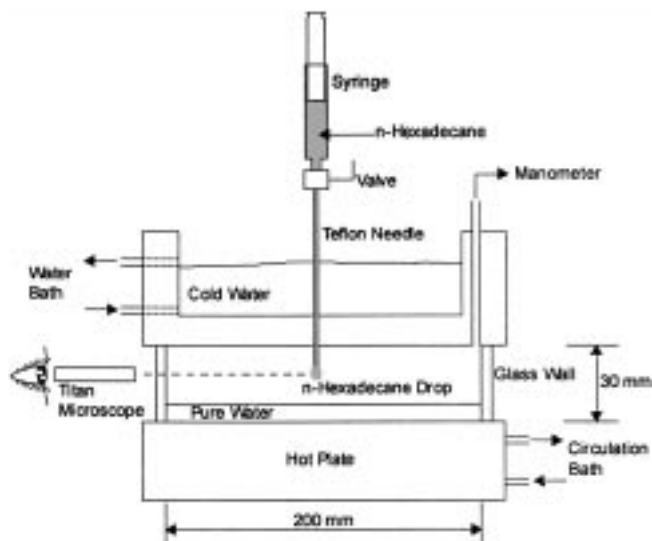


Fig. 5. Schematic diagram of the upward thermal diffusion cloud chamber used.

정도의 깊이로 초순수물로 채워진 수조(pool)가 있어서 물이 증기가 되어 위로 확산하도록 되어있다. 금속판 아래는 circulation bath에 연결시켜 물의 온도를 변화시킬 수 있도록 하였다. 위판에도 항온조를 연결시켜 온도를 일정하게 유지시킬 수 있도록 하였다. 두 금속판 사이의 공간은 열전도가 잘 되도록 고순도(99.999%, Ultra High Purity, Matheson Co.)의 수소로 채웠다. *n*-hexadecane은 Sigma사의 특급 사양을 사용하였다.

4-2. 실험방법

처음에 위판의 온도는 23 °C로 일정하게 하고 아래 판 온도를 3 °C로 내려 물의 증기압을 줄여서 위판 천장에 붙어있는 물을 건조시킨다. 보통 3시간 이상 유지시켜 위판 천장에 붙어있는 물분자를 완전히 마르게 하였다. 그 다음 위판 중앙에 설치한 테프론 주사 바늘로 *n*-hexadecane을 주입하여 액적을 만든다. 그 후 3시간 정도 같은 온도를 유지시켜 위판과 액적 표면 위에 있는 물분자도 제거시켰다. 그 후 아래판의 온도를 서서히 올려 위판과 같은 23 °C로 온도를 유지시켰다. 이렇게 되면 챔버 내의 온도는 전체 공간 위치에서 23 °C로 유지되어 있다. 챔버 안에 온도가 일정하기 때문에 물의 분압은 증기압과 같고 평형에 있다.

그 다음 아래판의 온도를 0.1 °C/min 속도로 승온시켰다. 아래판 온도를 증가시키면 증기압도 증가되어 아래쪽의 수증기의 농도(분압)는 증가되어 수증기가 위로 확산하게 된다. 확산이 되어서 올라간 증기는 천장에 도달하는데 천장의 온도는 아래 쪽 보다 낮기 때문에 천장 표면에서 응축이 시작한다. 아래판에 담겨있는 물의 표면 바로 위에서는 물의 증기압과 분압이 항상 같다. 한편 천장은 온도가 26 °C 정도가 되면 천장에 응축되고 있는 물이 전 천장 표면에 적시게 되어서 천장 역시 아래와 같이 물의 분압과 증기압이 같게 된다. 아래 위 두 물의 표면 사이의 온도 및 수증기 농도 분포는 열전달 방정식과 물질전달 방정식을 이용하여 온도와 증기의 분압은 계산하면 선형함수가 되어 온도 분압 모두 선형적으로 감소된다 [3, 5]. 온도에 따른 증기압은 지수 함수가 되어 분압보다는 작아 아래판과 위판 사이의 공간에는 과포화가 이루어지게 된다. 과포화는 확산 길이 중간이 가장 높은 것으로 계산되었다 [3, 5]. 이 과포화가 크게 증가되면 균일 핵형성이 일어날 수 있고 균일 핵형성이 일어나기 전에 다른 표면이 존재하면 불균일 핵형성이 일어난다. 실험에서는 테프론 주사기 바늘 끝에 매달린 *n*-hexadecane 표면에 물의 응축이 생기는 것을 배울 20의 현미경으로(Titan Co. ZMM-45B) 관찰하였다.

불균일 표면으로 이용 사용한 액체로는 *n*-hexadecane 외에 *n*-tetradecane 및 acetophenone도 사용하였고, *n*-hexadecane의 경우에 승온속도의 영향을 알아보기 위하여 0.03 °C min⁻¹부터 시작해서 0.05 °C min⁻¹, 0.1 °C min⁻¹, 0.3 °C min⁻¹, 0.5 °C min⁻¹의 다섯 종류의 속도로 실험을 해 보았다.

5. 실험결과 및 고찰

5-1. Thermal diffusion cloud chamber를 이용한 과포화도 측정

n-hexadecane 표면을 관찰한 결과 아래판 물의 온도가 올라가 과포화가 진행되면 *n*-hexadecane 표면에 한 두 개의 응축물이 보이기 시작한다. 이때의 과포화는 약 1.005 정도가 되는데 온도가 계속 올라가서 과포화가 더 커지면 *n*-hexadecane 표면에 많은 클러스터가 보이기도 하고, *n*-hexadecane 표면 주위에 안개 같은 입자의 부딪힘이 보이는 순간이 있다. 이 순간을 임계 과포화라고 정의하였다. 그때의 아래 판 온도를 측정하여 응축물이 생기는 지점을 테프론 주사바늘 끝에 매달린 *n*-hexadecane 액적의 제일 하단부의 위치에 핵형성이 일어난다고 보고 그 위치에서 온도와 증기압을 계산하여 과포화를 측정할 수 있었다. 계산된 임계 과포화는 보통 1.048-1.078 사이에서 관찰되었다. 그 당시의 아래판 온도는 38-42 °C인데 핵형성이 일어나는 *n*-hexadecane 표면은 온도가 약 25-26 °C정도가 된다. 25 °C에서 균일 핵형성이 일어나는 과포화는 4로 상당한 큰 값이며, 그때의 핵형성 속도는 약 10¹² m⁻³ 정도의 값

Table 1. Surface and interfacial tensions of liquids at 26.18 °C

	Water	n-Hexadecane	Ref.
Surface tension	0.0721	0.0269	[5]
Interfacial tension*		0.0532	[5]

Unit: N/m

*n-Hexadecane-Water

Table 2. Experimental nucleation results of water vapor on n-hexadecane surface

θ_1	θ_2	$f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$	S_c	Surface temperature
37.3°	124.9°	0.3838	1.078	26.18 °C

을 갖는다. 온도 26.18 °C에서 물과 n-hexadecane의 표면장력 및 계면장력을 Table 1에 정리하였다.

이 값을 이용하여 액체 표면에서의 물의 접촉각을 구해보면 θ_1 은 37.3°이고 θ_2 는 124.9°이다. 이 값으로 식 (12)를 이용하여 부피 분율 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 를 구해보면 0.3838이 된다. 이 온도의 경우 균일 핵형성에서 핵형성이 활발히 일어나는 임계 과포화에서의 자유에너지 변화 ΔG^* 는 약 10^{-19} Joul의 크기를 갖는다. 그런데 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 가 0.3838의 값에서는 그때의 이론 과포화는 보통 2.3은 되어야 균일 핵형성에서의 과포화도 4에 대응하는 값을 갖는다. 그러나 본 실험에서 얻은 과포화 값은 1.048-1.078사이의 값이다. 이렇게 작은 범위의 과포화를 가지려면 부피 분율도 작아야 되는데 대략 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 가 10^{-5} 의 크기를 가져야 한다. 이렇게 작은 부피 분율은 물이 균일 핵형성이 일어날 때 보통 수심에서 수천까지의 물분자로 이루어짐[24]을 볼 때에 불가능하다. 따라서 Volmer식을 이용하여 작은 과포화에서 핵형성이 일어나는 실험 속도식을 예측하는 것은 다소 무리가 있다. Table 2에는 n-Hexadecane 표면 위에 물이 응축할 때의 임계 과포화가 이루어진 온도에서 여러 파라미터의 값을 정리하였다.

다른 연구자들의 실험도 Volmer 식과는 편이가 있다고 발표하였다. 본 실험값보다 작은 값으로는 Mitchell[5]은 1.0145에서 1.0167의 값을 갖는다고 발표하였고, 본진 고체표면 위에 물의 핵형성 연구한 Chen 등 [6] 1.0052에서도 핵형성이 일어난다고 하였다. Scheludko와 Chakarof [14]는 물을 n-hexadecane 표면 위에서 단일 팽창시키는 방법으로 응축시켜 핵형성 속도를 연구한 바 1.3 정도의 다소 큰 값을 얻었다.

Table 3에서는 n-hexadecane 외에 n-tetradecane 및 acetophenone도 불균일 표면으로 사용하였을 때에 임계 과포화를 보였다. n-Tetradecane은 계면장력, 밀도, 용해도 등이 n-hexadecane과 크게 다르지 않다고 생각할 수 있고 예상대로 실험결과가 n-hexadecane에 비해 비교 설명할 만한 다른 결과가 나오지 않았다. Mitchell[5]은 탄소수가 12개인 n-dodecane을 사용하여 실험을 한 결과 shape factor $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 는 3.5% 정도 감소하고 임계 과포화는 0.25%로 약간 증가하였지만 실험 오차 범위 안의 결과가 얻어졌다고 볼 수 있었다. Acetophenone을 불균일 표면으로 사용한 경우는 거의 과포화가 필요치 않는 것으로 생각되었다. Thermal diffusion cloud chamber 내에 과포화가 형성되려면 위판 천장에 물이 응축되어 고르게 적시고 난 후이다. 그때의 아래판의 온도는 약 25–26 °C 사이이고 그때의 과포화도는 1.001에서 1.002 사이이다. Mitchell[5]은 분자 구조에 알코올기가 있는 n-dodecyl alcohol로 실험을 한 결과 과포화가 필요하지 않았는데 본 연구에서는 케톤기가 있는 acetophenone의

Table 3. Critical supersaturation of various surfaces

	n-Hexadecane	radecane	Acetophenone
S_c	1.048-1.078	1.05-1.078	1.001-1.002
Surface tension*[17]:	0.0271	0.0261	0.039

*: Unit: N/m, and Temperature at 25 °C.

경우에도 과포화가 필요치 않았다. 응축물의 force balance를 살펴보면 $\sigma_{vc} > \sigma_{cs} + \sigma_{vs}$ 의 경우가 되면 응축물이 기질 속으로 들어가 작은 물방울이 생기는 시스템이 생기는 것으로 알려졌는데[5], 본 실험에서도 과포화가 생성되려는 시점에서부터 acetophenone 표면에 주름이 보이며 선명도가 떨어지는 것을 보아 핵형성이 일어남을 알 수 있었다.

승온 속도의 영향은 의미 있을 정도로 특별히 달라진 점이 없었다. 이론적으로는 승온 속도가 빨라지면 정상상태에 이르는 시간이 더 걸릴 수 있어 과도상태에서 실험을 수행할 우려가 있다. 그러면 n-hexadecane의 표면 온도가 예상하고 있는 값보다 낮아질 수 있기 때문에 그때 계산된 과포화도는 낮은 승온 속도에서 낮은 임계과포화도를 얻게 된다. 그러나 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온 속도에서 얻어지는 임계 과포화는 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 보다 같거나 약간 높은 경우가 있었는데 이는 의미 있을 정도가 아니었고 아래판은 계속해서 온도가 상승되기 때문에 온도 기록의 시간차에 의한 오차라고 생각되었다. 또한 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 보다 더 낮은 승온 속도인 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $0.05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 에서는 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 과 같은 결과를 얻었다. Mitchell[5]은 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 부터 $0.6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 까지 여러 승온 온도 값을 이용해서 실험을 수행해 본 결과 얻어진 과포화도가 차이가 없는 것으로 보아서 이 범위에서는 thermal diffusion cloud chamber 내에 정상상태가 잘 이루어지는 것으로 결론지었다.

5-2. 측정된 과포화도를 이용하여 분자 운동론에 의한 핵형성 속도식 계산

Sheu 등[8]이 제안한 분자 운동론으로 속도식 (21)을 이용하여 핵형성 속도를 측정해 보았다. 온도 및 수증기의 분압은 n-hexadecane을 표면액체로 하여 표면에 수증기의 응축물을 관찰한 온도 및 분압을 사용하였다. 물분자 하나가 Fig. 3과 같은 모양을 하고 있을 때에 θ_1 , θ_2 의 값을 기준으로 원주 l_0 , 계면의 면적 a_0 , a_{ocs} , a_{ovs} 및 반지름 r_0 를 구해보면 다음과 같다. $l_0 = 1.0085 \times 10^{-9}$ m, $a_0 = 9.0143 \times 10^{-20}$ m², $a_{ocs} = 3.778 \times 10^{-19}$ m², $a_{ovs} = 8.094 \times 10^{-20}$ m², $r_0 = 2.650 \times 10^{-10}$ m이다. 그리고 핵형성 속도식을 구하기 위하여 β 를 구하면, $\beta = 1.314 \times 10^{26}$ m² s⁻¹이다. α 를 계산하려면 $n(1)$ 값이 필요한데 그 값은 식 (24)에서 보통 k_0 를 구해야 한다. 이것은 실험으로 구해야 하는데 액체 위에서의 k_0 를 구하기는 거의 불가능하여 다음과 같은 기준으로 $n(1)$ 의 값을 추정해보았다. 우선 기상 분자의 수에 2/3승 해당되는 개수가 표면에 늘 부딪혀서 그 이상이 표면에 존재하고 있다고 보면 26 °C에서 기상에서의 분자 개수를 감안하면 약 0.9×10^{16} m⁻²이 된다. 표면에는 이 수보다 다소 많다고 볼 수 있어서 약 1×10^{17} m⁻² 정도가 있다고 가정하였다. 이 $n(1)$ 수의 크기는 핵형성 속도식에서 크게 의존하지 않기 때문에 [1, 3, 5, 7-9, 14, 15] 0.9×10^{16} m⁻²에서 1×10^{17} m⁻²까지의 값이면 적당하다고 볼 수 있다. 식 (24)에서 보면 2차원 van der Waals 상수 값과 비교해 보면 $n(1)$ 은 7×10^{18} m⁻²보다는 작아야 하므로 본 연구에서 가정한 값이 타당한 값이라고 생각할 수 있다. 이 범위의 수에서는 식 (24)를 선형으로 간주한 식 (25)를 이용하여도 0.9×10^{16} m⁻²이하에서는 두 식의 차가 1% 미만으로 오차가 거의 없고, 1×10^{17} m⁻²에서도 7% 미만의 오차만 보일 뿐이다. 그러므로 $n(1)$ 을 1×10^{17} m⁻²로 하였을 때의 α 값은 1.077×10^{18} m⁻¹ s⁻¹의 값을 갖는다. 속도식 J를 구하기 위해서는 $n_c(1)/n_c(i)$ 의 값이 필요한데, 그 값은 식 (26)에 의해서 $\exp(W/kT_s)$ 로 계산할 수 있다. 이 계산에 필요한 가역일 W는 $\sigma_{vc}a_{vc} + \sigma_{cs}a_{vc} - \sigma_{vs}a_{vs} = (\sigma_{vc}a_0 + \sigma_{cs}a_{ocs} - \sigma_{vs}a_{ovs}) \cdot i^{2/3}$ 으로 계산할 수 있다.

Fig. 6에는 과포화도 S_c 가 1.078, 1.5, 2, 2.3 및 3일 때의 $J(\beta + \alpha)$ 의 속도를 보였다. 임계 과포화도가 작게 되면 클러스터의 생성 속도가 상당히 작고 표면에 큰 물분자가 농도라고 생각되는 1,300개가 모인 클러스터의 농도도 10^{-230} m⁻² 이하로 아주 작아서 핵형성이 일어나기 힘들다. 따라서 실험에서 구한 $S_c = 1.078$ 은 핵형성 속도가 상당히 작고 일정한 속도에 이루지 못한다. 반면 S_c 가 2 이상 되면 핵형성 속도 $J(\beta + \alpha)$

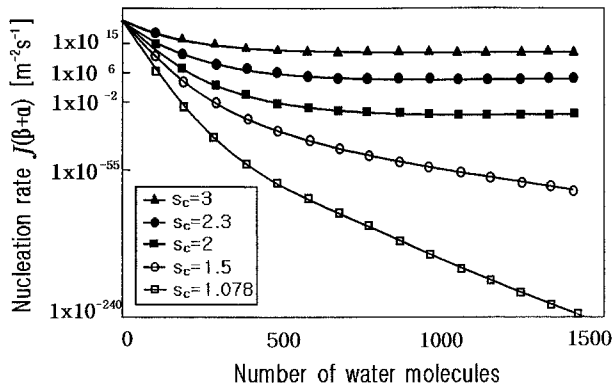


Fig. 6. Nucleation rates, $J(\beta+\alpha)$, of water vapor on n-hexadecane with respect to number of water molecules.

는 물 분자수가 200개 이상에서는 $10^{-2} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 정도의 값이기는 하지만 일정하게 수렴함을 보이다가, $S_c=2.3$ 이 되면 클러스터의 생성속도는 약 $10^7 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 값에 도달한다. 25°C 에서 균일 핵형성의 값이 $10^{12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 인 정도인데 단위를 감안할 때에 표면에서 이 정도 속도면 균일 핵형성 속도와 같다고 볼 수 있어 그때의 과포화도를 충분히 임계 과포화라고 볼 수 있다. 임계 과포화도가 더 커서 3이면 아주 큰 생성 속도를 갖게 되는데 이러한 큰 수의 클러스터가 생기기 이전에 응축물들을 서로 응집하여 표면을 완전히 적시게 될 것이다. 물의 균일 핵형성의 25°C 에서는 약 4 정도의 임계과포화가 필요하다고 알려진 점으로 보아서 2.3 정도면 훨씬 낮은 값에서 임계과포화가 형성된다고 볼 수 있으나 실험에서 얻어진 1.078에서 응축물이 관찰된다는 점에서는 이론값은 아직도 높은 값이다. 그리고 S_c 값이 크면 과포화 값에 따라서 식 (21)에서의 분모항은 어느 일정한 값에 도달하여 속도 $J(\beta+\alpha)$ 가 일정한 값에 수렴하나 S_c 가 1.5 이하에서는 분모항이 일정한 값에 수렴하지 않고 계속 커져서 $J(\beta+\alpha)$ 가 수렴하지 않았다. S_c 가 2.3이라는 숫자는 $\Delta G_{hetero} = \Delta G_{homo} \cdot f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 의 관계식에서 불균일 핵형성이 균일 핵형성과 같은 속도를 가질 때에 불균일 핵형성의 자유에너지가 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 의 만큼 작아질 때의 대응하는 과포화도의 값이다.

Table 4에는 임계 과포화가 $S_c=2.3$ 일 때에 식 (22)의 증기상만에 의한 생성속도 $J(\beta)$ 와, 식 (23)에 의한 기질 표면 위에서 이동하면서 유입되는 물분자에 생성 속도 $J(\alpha)$, 그리고 $J(\beta+\alpha)$ 는 그 두 속도를 합한 식 (21)에 의해 계산한 것이다. 물분자의 표면이동에 의한 속도식인 $J(\alpha)$ 가 증기상에서 물분자가 부딪혀서 커지는 $J(\beta)$ 보다 클러스터가 작을 때는 1,000배정도 빠르다가 나중에 클러스터가 커지면 약 100배정도 빠르며, $J(\beta+\alpha)$ 는 두 속도값을 더한 만큼 빠르다. 물분자의 표면 이동에 의한 속도와 증기상 부딪힘에 의한 증가 속도를 상대적으로 비교하기 위하여 다음과 같은 수 R 을 정의하면 다음과 같다.

$$R = (\alpha l_o i^{1/3}) / (\beta a_o i^{2/3}) \quad (28)$$

상대적인 크기를 알기 위하여 식 (16), (17)을 대입하면,

$$\begin{aligned} R &= [n(1)(\pi k T_s / 32m)^{1/2} \cdot 2\pi r_0 \sin \theta_1 \cdot i^{1/3}] / [p / (2\pi m k T_o)^{1/2} \cdot 2\pi r_0^2 (1 - \cos \theta_1) \cdot i^{2/3}] \\ &= \frac{n(1)}{p} \left(\frac{\pi k T_s 2\pi m k T_o}{32m} \right)^{1/2} \left[\frac{2\pi r_0 \sin \theta_1}{2\pi r_0^2 (1 - \cos \theta_1)} \right] i^{1/3} \\ &= \frac{n(1) \pi k T \sin \theta_1}{p 4 r_0 (1 - \cos \theta_1) i^{1/3}} \end{aligned}$$

이상기체에서 $p = nkT$ 임으로 위 식은

Table 4. Nucleation rates of water vapor on n-hexadecane surface at $S_c = 2.3$

Number of molecules	$J(\beta)$	$J(\alpha)$	$J(\beta+\alpha)$
5	2.714×10^{19}	1.600×10^{22}	1.602×10^{22}
10	5.198×10^{16}	2.435×10^{19}	2.440×10^{19}
20	1.707×10^{13}	6.350×10^{15}	6.367×10^{15}
50	8.822×10^7	2.426×10^{10}	2.435×10^{10}
100	1.108×10^5	2.475×10^7	2.486×10^7
200	4.377×10^4	9.101×10^6	9.145×10^6
500	4.377×10^4	9.101×10^6	9.145×10^6

Unit: numbers $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$

$n(1) = 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$

$$R = \frac{\pi n(1) \sin \theta_1}{4\pi r_0 (1 - \cos \theta_1) i^{1/3}} \quad (29)$$

여기서 n 은 증기상에서 단위 부피당 물 분자수이다. 따라서 R 은 표면에 흡착된 물 분자수 $n(1)$ 에 따라서 변하고, 또한 응축된 입자의 크기에 따라 변하는데 응축물의 분자수 i 에 대해서는 $i^{-1/3}$ 비율로 변한다. 그 이유는 핵형성 초기에 물분자가 합칠 때에는 크기는 매우 작아서 증기상에서 부딪히는 분자수는 적고, 주위에서 합쳐지는 분자가 상대적으로 매우 크다. 그러나 클러스터가 커지면 a_c 의 면적이 늘어나 증기상에서 부딪혀 증가되는 분자수도 많아지기 때문이다. 본 연구에서 n-hexadecane 표면의 경우는 $R=990 i^{-1/3}$ 의 정도의 값을 가진다. 한편 $n(1)$ 이 $0.9 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 인 경우에는 $R=90 i^{-1/3}$ 정도의 값이 되고 $J(\alpha)$ 는 $J(\beta)$ 에 비해 10-100배 빠르다.

n-Hexadecane 표면에서 수증기를 응축시킬 때에 과포화도가 낮개는 1.048 정도에서 표면에 응축이 관찰되고 1.078 정도에는 거의 기질 표면에 물의 응축물이 관찰되었으나, 이 값을 이용하여 계산한 속도식으로는 Sheu 등[8]이 유도한 분자 운동론에 의한 핵형성 속도식이나 Volmer 식으로도 J 가 너무 작게 나온다. 그러나 두 식 모두 S_c 가 2.3이 되면 핵형성 속도가 급격히 커져서 같은 값의 임계과포화를 갖는 것으로 보아 불균일 핵형성의 Volmer 식과 Sheu 등[8]이 유도한 식 (21)은 같다고 보여지는데 이를 Katz와 Donohue[16]는 유도하여 증명하였다.

Volmer형의 속도식이나 분자운동론에 의거한 속도식이 이론식에 비해서는 임계과포화도가 낮은 것에 대해서 고체 표면이라면 표면이 완전히 깨끗하지 않아 물을 끌어들이는 친수점(hydrophilic site)이 존재한 것으로 설명하고 있다[5, 7]. 친수점은 표면에 불순물이 존재하거나 표면에 작은 구멍이나 표면 구조상 TSK(terrace, step, kink) site가 존재하면 그 자리에 쉽게 물이 달라붙을 수 있다. 고체 표면에서는 물리적으로 결합이 있겠지만 액체 표면에서는 물리적인 결합보다는 표면을 이루는 분자 종류에 따라서 친수점이 존재할 수 있다. 표면에 알코올기나 케톤기가 있으면 물이 친하게 달라붙을 수가 있다고 볼 수 있어서 응축되는데 과포화가 필요하지 않다고 볼 수 있었다. 순수한 n-hexadecane은 물과의 친수점은 없다고 보나 본 연구에서나 다른 연구에서 밝힌 바와 같이 이론값과 실험값이 현저히 다른 것을 감안하면 핵형성 초기 단계에는 핵심이 커지는데 따른 자유에너지 변화가 Volmer 식으로 예측한 식과 달리 현저히 작으리라 생각해 볼 수 있다. Fig. 4의 관계식이 성립하려면 응축물의 계면 장력이 분자 개수에 관계없이 항상 일정해야 한다. 한편 측정된 계면에너지는 물질이 어느 정도 많은 양이 모여있는 거시계에서 측정된 것이지만, 핵심이 자라는 초기 단계에서는 분자가 몇 개 또는 수십개만이 안 되는 미시계 상태이기 때문에 측정된 물성값은 핵형성 단계인 적은 수의 분자가 모여있는 미시계에서는 다르다는 것에는 이견이 없다[3, 10, 15]. 표면장력 등의 물성값이 작아지면 접촉각인 θ 가 달라질 수 있는데, 접촉각이 작아지면 곡률이 작아져(반경이 커져서) 응축물의 표면의 증기압이 작아서 과포화도가 낮은 값에서도

사용기호

a_{cs}	: condensate-substrate interfacial area
a_{vc}	: vapor-condensate interfacial area
a_{vs}	: original substrate surface area
a_o	: lens shape vapor-substrate interfacial area of one water molecule adsorbed
a_{ocs}	: lens shape condensate-substrate interfacial area of one water molecule adsorbed
a_{ovs}	: original substrate surface area of one water molecule adsorbed
a_2	: two-dimensional van der Waals constant
A	: preexponential factor
A_c	: surface area of condensate
$b(i+1)$: backward rate, the rate at which molecules leave the cluster
b_2	: two-dimensional van der Waals constant
$f(i)$: forward rate, the rate at which molecules are added to the cluster
$f(\theta)_{solid}$: shape factor concerning a water droplet on solid surface
$f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$: shape factor concerning a water droplet on liquid surface
ΔG	: change in Gibbs's free energy
ΔG^*	: change in Gibbs's free energy at critical supersaturation
i	: number of water molecules
J	: nucleation rate per unit volume per unit time
$J(i)$: nucleation rate of size i per unit area per unit time
$J(\alpha)$: nucleation rate by migration of adsorbed water molecules per unit area per unit time
$J(\beta)$: nucleation rate by direct condensation from the vapor per unit area per unit time
$J(\beta+\alpha)$: nucleation rate per unit area per unit time
k	: Boltzmann's constant
k_a	: constant related to the strength of adsorption
l_o	: circumferential length of one water molecule adsorbed in lens shape
m	: mass of one molecule
n	: number of molecules per unit volume in vapor phase
n_L	: number of molecules of condensate per unit volume
$n(i)$: number of molecules of size i per unit area
$n(1)$: number of water molecules on liquid surface per unit area
p	: pressure
p_e	: equilibrium pressure
r	: radius of condensate
r^*	: radius of condensation at critical supersaturation
R	: ratio of two-dimensional migration to direct vapor addition
r_0	: radius of one water molecule adsorbed in lens shape
S	: supersaturation defined as $S=p/p_e$
S_c	: critical supersaturation
V_c	: Volume of condensate
W	: minimum reversible work required to form a cluster

그리스 문자

α	: rate of two dimensional migration per unit circumferential length per unit time
β	: rate of direct vapor addition per unit interfacial area per unit time
σ_{cs}	: condensate-substrate interfacial tension
σ_{vc}	: vapor-condensate interfacial tension
σ_{vs}	: vapor-substrate interfacial tension

핵형성이 일어날 수도 있다. 계면 수지식을 보면 물의 표면장력과 물과 n-hexadecane의 계면장력이 작아지면 접촉각이 점점 작아지고 부피 분율인 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 도 작아진다. 기질인 n-hexadecane의 표면장력은 일정하다고 가정할 때 물의 표면장력과 n-hexadecane과의 계면장력이 같은 비율로 작아지면 θ_1, θ_2 접촉각은 작아지는데 약 35% 정도로 작아지면 S_c 가 1.078에서도 Volmer 식으로 계산한 핵형성 속도가 10^6 정도가 된다. 이론상으로 물의 표면장력과 n-hexadecane과의 계면장력이 약 21.5% 정도로 작아지면 $f(\theta_1, \theta_2)_{liquid}$ 가 거의 제로에 가까워지고 과포화가 필요없이 포화 압력에서도 핵형성이 활발히 일어날 수 있다. 실험값과 이론값이 다르다는 것을 설명하는 것으로는 또 한가지 이론은 응축물 가장자리의 선장력(line tension)이 존재하여 렌즈모양의 응축물을 바깥쪽으로 잡아당겨 렌즈 두께를 얇게 만드는 효과가 있다고 설명한다 [7, 14]. 그러면 응축물의 반경이 커져서 얇아지기 가까워지기 때문에 임계과포화가 낮아진다고 설명한다. 계면에너지는 흡착량에 의존하는 것을 볼 때 [10, 11], 증기 분자가 다른 상 표면에 응축하여 달라붙으면 흡착력이나 분자 상호 간의 인력으로 증기압이 감소하여 낮은 과포화에서도 쉽게 응축이 일어난다고 볼 수 있다. 이는 표면장력이 감소한다거나 line tension이 존재한다는 것도 결과적으로는 같은 의미를 갖는다고 볼 수 있다.

한편 Volmer가 제안한 속도식은 응축물의 곡률 때문에 증기압이 커져서 핵심이 소멸되는데, 핵형성이 일어나려면 이 증기압을 이기는 임계과포화를 결정하는 정의가 열역학 관점에서 정의되는 반면, 통상적인 불균일 핵형성의 임계과포화는 대부분 핵형성이 활발히 일어나는 압력을 과포화로 정하는 속도론적인 정의이기 때문에 Volmer 식이나 식 (21)을 실험값에 맞추어 비교한 것은 다소 무리라고 볼 수 있다.

6. 결 론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 액체 표면 위에 불균일 핵형성의 Volmer이론의 임계 자유에너지 변화 ΔG^* 는 고체와 마찬가지로 균일 핵형성의 값에 부피 분율 만큼 작아지고, 임계반경은 균일 핵형성과 고체 및 액체 표면 위에서 핵형성이 모두 같다.

(2) 수증기가 n-hexadecane 표면에서 26.18 °C에서 핵형성이 일어날 때 과포화도는 1.078정도이었으나 Volmer 이론으로부터 예측한 값 2.3 보다는 낮다.

(3) 분자 운동론에 의한 핵형성 속도식으로 예측한 임계 과포화도는 Volmer식으로 계산한 것과 같게 계산되었다.

(4) 분자운동론에 의한 클러스터가 자라는 두 경로로 증가된다. 증기상의 물분자가 클러스터에 직접 부딪혀서 증가되거나 기질에 흡착하여 이동하는 물분자의 합쳐짐으로써 자라는 경로의 상대적인 크기는 흡착된 물분자가 $1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 라고 할 때 약 100-1,000배 정도로 표면 이동 분자의 증가가 크다.

(5) 이론값과 실험값이 잘 안 맞는 한가지 이유는 Volmer 이론은 계면 장력이 거시적 특성값으로 예측하는데 반해서 핵형성이 관여하는 계는 미시적인 특성값이 관여하기 때문이라고 볼 수 있다. 증기상에서 다른 표면에 응축한 분자는 흡착 표면과 상호작용으로 증기압이 낮아질 것으로 생각할 수 있고, 이는 표면장력이 감소하는 경우와 같은 효과라고 볼 수 있다.

감 사

이 논문은 1996년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

- θ : contact angle
 μ_L : free energy of a water molecule in liquid state
 μ_V : free energy of a water molecule in vapor state

참고문헌

1. Heist, R. H. and He, H.: *J. Phys. Chem, Ref. Data*, **23**, 781(1994).
2. Alberty, R. A.: "Physical Chemistry," John Wiley & Sons, Inc., 7th ed. 781(1987).
3. Katz, J. L.: Project Description to NSF GPG II.D.4, 3(1995).
4. Volmer, M. and Weber, A.: *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277(1926).
5. Mitchell, D. F.: M. S. Thesis, Clarkson College of Technology, 47(1976).
6. Chen, C., Hing, L. and Hsu, H.: *J. Colloid and Interface Science*, **157**, 465(1993).
7. Chakarov, V. M., Alexandrov, A. D., Toshev, B. V. and Scheludko, A. D.: *Colloid and Surfaces*, **52**, 177(1991).
8. Sheu, J. S., Maa, J. R. and Katz, J. L.: *J. Statical Physics*, **52**, 1148 (1988).
9. Twomey, S.: *J. Chemical Physics*, **30**, 942(1959).
10. Adamson, A. W. and Gast, A. P.: "Physical Chemistry of Surfaces," John Wiley & Sons, Inc., 6th ed., 465(1997).
11. Pound, G. M., Simnad, M. T. and Yang, L.: *J. Chemical Physics*, **22**, 1215(1954).
12. Defay, R. and Prigogine, I.: "Surface Tension and Adsorption," Longmans, London, 87(1966).
13. Langsdorf, A.: *Rev. Sci. Inst.*, **10**, 91(1939).
14. Scheludko, A. and Chakarov, V.: *Colloid & Polymer Sci.*, **261**, 776(1983).
15. Smolik, J. and Schwarz, J.: *J. Colloid and Interface Science*, **185**, 382(1997).
16. Katz, J. L. and Donohue, M. D.: *Adv. Chem. Phys.*, **40**, 137(1977).
17. Lied, D. R.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics," **77**, 6(1996).