

물분자클러스터의 형성과정에 대한 류체력학적연구

최창호, 리경수

선행연구[1-4]에서는 물의 상태 그리고 외부작용에 의한 물의 변화과정과 그 물림새를 제기하였으나 물에서 물분자클러스터의 형성문제를 정량적으로 취급하지 못하였다.

우리는 기체상의 물분자로부터 프락탈구조를 가지는 물분자클러스터의 형성과정을 고찰하였다.

일반적으로 프락탈구조를 가지는 결합체는 클러스터나 립자들이 접촉할 때 형성된다.

물분자들의 클러스터형성과정을 취급하는데서 무엇보다먼저 요구되는것은 클러스터의 크기에 따르는 분포함수를 아는것이다.

우리는 클러스터의 크기에 따르는 분포함수를 리용하여 물분자나 물클러스터로부터 보다 큰 클러스터에로의 결합과정을 고찰하였다.

이제 반경이 R_0 인 클러스터에 반경이 R' 인 물분자나 물분자클러스터가 결합된다고 하자.

고찰을 쉽게 하기 위하여 크기가 R_0 인 클러스터는 정지해있고 크기가 R' 인 결합대상(분자나 클러스터)들은 물속(류체력학적점성결수 η)에서 확산결수 D' 로 브라운운동을 한다고 가정하겠다.

그러면 정지한 클러스터에로 확산되여오는 결합대상물들의 확산흐름밀도는

$$j = -D' \frac{dN}{dr} \quad (1)$$

과 같다. 여기서 N 은 정지한 클러스터로부터 r 만 한 거리에 있는 결합대상물의 밀도(단위 체적당 물분자나 클러스터의 수), r 는 정지한 클러스터의 중심과 결합대상물의 중심사이거리이다.

따라서 정지한 클러스터에로 단위시간동안에 이동해오는 결합대상물의 수는

$$J = \oint j ds = -4\pi r^2 D' \frac{dN}{dr} \quad (2)$$

으로 될것이다. 여기서 정지된 클러스터로부터 매우 먼거리에서 결합대상물의 밀도는 N_0 으로서 상수이며 정지된 클러스터에 도달한 결합대상물의 결합확률을 1이라고 보겠다. 그러면 $r = R_0 + R'$ 일 때 $N(r) = 0$ 이 만족된다.

이것을 고려하여 식 (2)를 풀면 다음과 같다.

$$4\pi D' dN = J \frac{dr}{r^2}, \quad 4\pi D' \int_{N(R_0+R')}^{\infty} dN = J \int_{R_0+R'}^{\infty} \frac{dr}{r^2}$$
$$J = 4\pi D' (R_0 + R') N_0 \quad (3)$$

클러스터결합의 모체인 정지하였던 클러스터도 확산결수 D 로 브라운운동한다고 하면 식 (3)으로부터

$$J = 4\pi(D + D')(R_0 + R')N_0 \quad (4)$$

이 된다.(왜냐하면 크기가 $R_0 + R'$ 인 클러스터의 브라운운동이 진행되기때문이다. 이때 단위시간동안의 흐름밀도는 $j_{R_0+R'} = -D \frac{dN}{dr}$ 이다.)

이제 식 (4)를 리용하여 클러스터의 크기에 따르는 분포함수를 보자. 새로 생긴 클러스터의 크기 R 가 $R_0 + R'$ 와 같지 않기때문에 클러스터의 크기 R 대신에 클러스터에 결합되어있는 물분자의 수 n 을 받아들이겠다. 그러면

$$n = n_0 + n'_2 \quad (5)$$

일것이다. 즉 가산성이 만족되므로 n 에 따르는 클러스터의 분포함수를 $f(n, t)$ 로 표시할 수 있다. 여기서

$$\int_0^{\infty} f(n, t) dn = 1 \quad (6)$$

이다.

물분자수가 n 인 클러스터와 물분자수가 n' 인 결합대상들이 결합하여 물분자수가 $n + n'$ 인 새로운 클러스터가 형성되는 과정을 확률방정식

$$\frac{\partial}{\partial t} f(n, t) = -Jf(n, t) + J \int_0^n f(n - n', t) f(n', t) dn' \quad (7)$$

로 줄수 있다. 그 일반풀이는

$$f(n, t) = \frac{1}{\bar{n}} e^{-\frac{n}{\bar{n}}} \quad (8)$$

으로 될것이다. 여기서 $\bar{n}(t)$ 는 t 순간 클러스터에 있는 평균물분자수(클러스터의 크기는 균일하다.)이다. 즉

$$\bar{n}(t) = \int_0^{\infty} n f(n, t) dn \quad (9)$$

이다. 그러면 식 (6)과 (7)로부터

$$\frac{d\bar{n}(t)}{dt} = J\bar{n}(t) \quad (10)$$

가 얻어진다.

이로부터 임의의 J 에 대하여 $\bar{n}(t)$ 를 결정할수 있다. 이것은 실험에서 얻게 되는 측정결과가 \bar{n} 에 의한것임을 고려한다면 아주 중요한 결과로 된다.

식 (10)에서 단위체적에 있는 클러스터들의 질량 즉 총물분자수 n'_0 가 변하지 않는다고 하자. 그때 단위시간동안에 결합되는 물분자의 총수인 $J\bar{n}$ 는 일정할것이다. 즉 $J\bar{n}$ = 상수 가 성립하게 된다. 여기서 상수는 단위시간동안에 결합되는 물분자의 수의 의미를 가진다. 이것을 고려하면 식 (10)은 $\frac{d\bar{n}}{dt}$ = 상수 이다. 따라서

$$\bar{n}(t) = \text{상수} \cdot t = \bar{n}(0)Jt. \quad (11)$$

물론 풀이 식 (11)은 $\bar{n} \gg \bar{n}(0)$ 일 때 성립된다. 왜냐하면 식 (10)의 일반풀이는

$$\bar{n}(t) = Ce^{Jt}, \quad \bar{n}(t=0) = \bar{n}(0) = C = \bar{n}(0)e^{Jt}$$

이며 $Jt \ll 1$ 인 시간 t 가 존재할 때

$$\bar{n}(t) \approx \bar{n}(0)Jt \quad (12)$$

이기때문이다. 두 풀이 식 (11)과 (12)를 비교할 때 식 (12)가 $\tau \ll \frac{1}{J}$ 인 조건에서 성립한다면 식 (11)은 $\bar{n} \gg \bar{n}(0)$ 이므로 $t > \tau$ 인 때에 성립한다. 식 (11)의 의미는 클러스터의 성장에 주는 초기조건의 영향이 제거된다는것이다. 다시말하여 풀이 식 (11)과 (12)는 다같이 시간에 대하여 선형화되였다.

그러나 그 의미는 서로 다르다. 풀이 식 (12)가 클러스터의 형성과 성장에 주는 초기조건의 영향을 전제로 하며 그런 의미에서 τ 를 특성시간이라고 한다면 풀이 식 (11)은 $t > \tau$ 일 때 진행되는 클러스터의 형성과 성장과정에서 초기조건의 영향이 제거된 경우에 대한것이다.

두 경우에 단위시간동안에 결합되는 클러스터나 물분자의 수 J 를 얻어보겠다.

이를 위하여 식 (4)에서 D 와 D' 는 동일한 값을 가지며 다만 R 의 함수로 된다는것을 강조해둔다. 따라서 단위시간동안에 결합되는 클러스터의 총수는

$$J = 8\pi DRN_0 \quad (13)$$

과 같을것이다. 여기서 $D = k_B T b$, k_B 는 볼츠만상수, b 는 클러스터의 이동도로서 $b = \frac{v}{F}$ 에 의하여 결정되며 v 는 클러스터의 확산속도, F 는 v 를 주는 힘이다. 물속에 있는 물클러스터의 경우 거기에는 류체력학적힘 F 가 작용하는데 이 힘이 류체력학적점성힘과 비기면 즉 $F = F_\eta$ 일 때 v 는 일정한 값에 도달하며 이 속도로 등속표류운동하게 된다.

$F_\eta = 6\pi R \eta v$ 임을 고려하면 $b = \frac{1}{6\pi R \eta}$ 이므로 $D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$ 를 얻는다. 여기서 η 는 클러스터

의 류체력학적점성결수인데 클러스터의 질량을 M 이라고 할 때 $\eta = \frac{2}{3\pi^{3/2} R^2} \sqrt{M k_B T}$ 이다.

따라서

$$D = \frac{\pi^{1/2} R}{4} \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \quad (14)$$

이고

$$J = 2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} R^2 \quad (15)$$

을 얻는다.

식 (15)를 풀어 식 (11)과 (12)에 대입하면

$$\bar{n}(t) = \bar{n}(0) 2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} R^2 \tau \quad (\tau J \ll 1) \quad (16)$$

$$\bar{n}(t) = \bar{n}(0) 2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} R^2 t \quad (t > \tau) \quad (17)$$

를 얻는다. 여기서 $\bar{n}(0)$ 이 $t=0$ 즉 초기순간 클러스터안의 평균물분자수라는것을 고려하면 그 값은 1보다 작을수 없다. 만일 기체상태의 물분자들이 응축되어 단분자상태로 존재할 때를 $t=0$ 으로 정한다면 시간구간 $0 \leq t \leq \tau$ 에서 령을 어떤 한계값 τ_c 로 바꾸어야 한다.(물론

$\tau=0$ 일 때 식 (16)은 령으로 된다.) 그러면 식 (16)이 성립하기 위한 조건

$$\bar{n}(\tau_c) = \bar{n}(\tau_0) 2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} R^2 \tau_c \quad (18)$$

가 나오며 일반적으로 클러스터성장과정은

$$\bar{n}(t) = \bar{n}(\tau_c) 2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} R^2 \tau \quad (19)$$

로 표시되어야 한다.

식 (18)로부터 τ_c 를 평가할수 있다. 즉

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi^{3/2} N_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M}} r_0^2} \quad (20)$$

이다. 여기서 r_0 과 m_0 은 각각 물분자의 선형크기와 질량이다.

그러면 식 (19)는

$$\bar{n}(t) = \left(\frac{R}{r_0}\right)^2 \sqrt{\frac{m_0}{M}} \frac{\tau}{\tau_c} \quad (21)$$

로 된다.

이것을 리용하여 물계에서 클러스터들의 분포함수 식 (8)을 구체화할수 있다. 물은 클러스터들의 복합체이며 물클러스터들은 프락탈성을 가진다. 여기서 $\frac{M}{m_0} = n$ 임은 명백하

지만 $\left(\frac{R}{r_0}\right)^2$ 은 클러스터의 프락탈성을 고려하여 n 의 함수로 넘겨야 한다.

일반적으로 프락탈클러스터의 질량분포는

$$M = m_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^D \quad (22)$$

으로 주어진다. 이 식에서 클러스터형성립자가 한변의 길이가 r_0 인 립방체이고 클러스터도 한변의 길이가 R 인 립방체라면 $D=3$ 이 될것이다.

그러나 립자나 클러스터의 모양이 립방체로부터 이지러진다면 $D=3$ 으로 클러스터에 결합된 립자의 수가 줄어들것이므로 식 (22) 즉 $\frac{M}{m_0} = n$ 이 만족되자면 $\left(\frac{R}{r_0}\right)^{D+\delta}$ 이 되지 않으면 안된다. 여기서 $1 < \delta < 2$ 이다. 이에 따르면 $\left(\frac{R}{r_0}\right)^2 = n^{\frac{2}{D+\delta}}$ 이므로

$$\bar{n}(\tau) = n^{-1/2} n^{2/(D+\delta)} \frac{\tau}{\tau_c} \quad (23)$$

이고 클러스터의 크기에 따르는 분포함수 식 (8)은

$$f(n, t) = \frac{\tau_c}{\tau} n^{\frac{1}{2} - \frac{2}{D+\delta}} \exp\left(-n^{\frac{3}{2} - \frac{2}{D+\delta}} \frac{\tau_c}{\tau}\right) \quad (24)$$

로 된다.

맺는 말

물에서 물분자들이 결합되어 클라스터를 형성하는 과정을 클라스터의 크기에 따르는 분포함수에 대한 확률방정식을 리용하여 고찰하였다.

- 1) 클라스터에 있는 평균물분자수에 대한 미분방정식과 선형화된 풀이를 얻었다.
- 2) 클라스터의 크기에 따르는 분포함수를 얻었다. 이 분포함수를 규격화하여 물클라스터의 프락탈차원을 결정할수 있다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 10, 67, 주체104(2015).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 12, 39, 주체105(2016).
- [3] 최창호 등; 물리, 4, 2, 주체105(2016).
- [4] Yunyue Ye et al.; Applied Mechanism and Materials, 416—417, 1026, 2013.

주체107(2018)년 3월 5일 원고접수

Hydrodynamic Study on the Formation Process of Water Molecule Cluster

Choe Chang Ho, Ri Kyong Su

We considered the formation process of water molecule cluster with the probability equation of distribution function of cluster size in free gas particle model and obtained a distribution function of average number of water molecules in clusters and the cluster size.

Key words: water molecule cluster, fractal dimension, distribution function, average number of molecules, combined object