

# 분자 동역학 모사를 이용한 액상과 기상 계면에서의 확산계수의 예측

김경윤<sup>†</sup> · 최영기<sup>\*</sup> · 권오명<sup>\*\*</sup> · 박승호<sup>\*\*\*</sup> · 이준식<sup>\*\*\*</sup>

Estimation of diffusion coefficient at the interface between liquid and vapor phases  
using the equilibrium molecular dynamics simulation

Kyeong Yun Kim, Young Ki Choi, Ohmyoung Kwon, Seungho Park and Joon Sik Lee

**Key Words :** Equilibrium molecular dynamics simulation (평형분자동역학), Argon(아르곤), Diffusivity(확산계수), Interface(계면), Lennard-Jones Potential(레나드-존스 포텐셜), Green-Kubo equation(그린-쿠보 관계식)

### Abstract

This work applies the equilibrium molecular dynamics simulation method to study a Lennard-Jones liquid thin film suspended in the vapor and calculates diffusion coefficients by Green-Kubo equation derived from Einstein relationship. As a preliminary test, the diffusion coefficients of the pure argon fluid are calculated by equilibrium molecular dynamics simulation. It is found that the diffusion coefficients increase with decreasing the density and increasing the temperature. When both argon liquid and vapor phases are present, the effects of the system temperature on the diffusion coefficient are investigated. It can be seen that the diffusion coefficient significantly increases with the temperature of the system.

로마 문자	기호설명	그리스 문자	직교좌표계
$A$	격자상수 [m]	$x, y, z$	
$C$	속도 시간 상관 관계함수	$\varepsilon$	포텐셜 함수의 에너지 크기 [J]
$D$	확산계수 [m <sup>2</sup> /s]	$\phi$	포텐셜 에너지 함수 [J]
$F$	힘 [N]	$\sigma$	분자간 특성 길이 [m]
$k_B$	Boltzmann 상수 [JK <sup>-1</sup> ]	$\tau$	지연 시간 [s]
$L$	해석공간의 특성길이 [m]	$\rho$	밀도 [kg/m <sup>3</sup> ]
$m$	분자의 질량 [kg]	상첨자	
$N$	분자의 개수	*	무차원화된 양
$r$	분자간 거리 [m]	하첨자	
$t$	시간 [s]	k	슬랩의 번호
$v$	속도 [m/s]	liq	액상
$V$	부피 [m <sup>3</sup> ]	vap	기상

---

<sup>†</sup> LG 전자  
E-mail : kky0724@lge.com  
TEL : (02)880-7123 FAX : (02)880-0179

<sup>\*</sup> 중앙대학교 기계공학부  
<sup>\*\*</sup> 홍익대학교 기계·시스템 디자인공학과  
<sup>\*\*\*</sup> 서울대학교 기계항공공학부

---

## 1. 서론

액상과 기상 계면에서의 현상은 상변화 열전달이나, 확산 수화 작용(spread wetting)과 같은 산업적인 분야에서 중요하기 때문에 오래 전부터 연구가 진행되어 왔다. 그러나 계면의 두께는 보통 나노 단위이기 때문에 실험보다는 이론이나 수치적인 해석방법을 이용한 연구가 주로 이루어지고 있다. 분자 동역학 해석은 적절한 포텐셜 에너지 함수가 주어진다면 계면의 분자구조에 대한 자세한 정보를 표현할 수가 있기 때문에 계면 현상을 해석하는데 유용하다. 계면 현상을 이해하고 해석하기 위해서는 계면에서의 표면장력, 응축계수 및 안정성에 대한 많은 연구가 필요하다. 또한 미시적인 영역에서의 여러 가지 현상들을 이해하는데 분자 동역학이라는 효과적인 방법이 제시됨에 따라 분자의 위치와 속도, 에너지로 정의되는 여러 가지 물성치를 예측할 수 있는데 그 중에서도 전달계수들에 대한 예측도 가능하여 이에 대한 연구도 발표 되었다 [3,5,8]. 순수한 기상이나 액상에서의 확산 계수는 Einstein의 상관관계에서 유도된 Green-Kubo의 관계식 [3]을 이용하여 구할 수 있고, 전달계수는 모두 시간 상관관계 함수로써 정의가 된다. 표면장력이나 안정성 외에 이와 같은 상관 관계식을 이용하여 액상과 기상의 계면에서의 전달 계수를 예측할 수가 있다.

Jian-Gang 등 [1]은 액상과 기상 계면에서의 표면장력, 안정성에 대해 연구를 수행했고, S.I.Anisimov 등 [2]은 응축계수에 대하여 연구했으며, David M.Heyes [3]는 순수한 Lennard-Jones 유체에 대해서 Green-Kubo의 식을 적용한 평형 분자 동역학을 이용하여 전달계수를 예측하였다.

본 연구에서는 평형 분자 동역학을 이용하여 분자의 거동을 해석한 후 Green-Kubo의 전달계수식 중에서 확산계수를 구하는 식을 이용하여 액상과 기상 계면에서의 확산계수를 예측하였다. 특히 온도 변화와  $r_c$ 에 따른 확산 계수의 변화를 고찰하였다.

## 2. 모사방법

### 2.1 모사 조건 및 지배 방정식

본 연구에서는 아르곤 분자를 이용하여 모사를 수행했고, 아르곤에 대한 물성치는 Table 1에 나와 있다. 본 연구에서 사용되는 모든 식 및 물성치들은 길이, 질량 그리고 에너지의 단위인  $\sigma$ ,  $m$  및  $\epsilon$  값으로 무차원화 되었고 Table 2에 나와 있다. 아르곤과 같은 단원자 비활성 분자에 대한 포텐셜 에너지 함수는 보통 Lennard-Jones(12-6) 포텐셜 함수를 사용하고 다음과 같다.

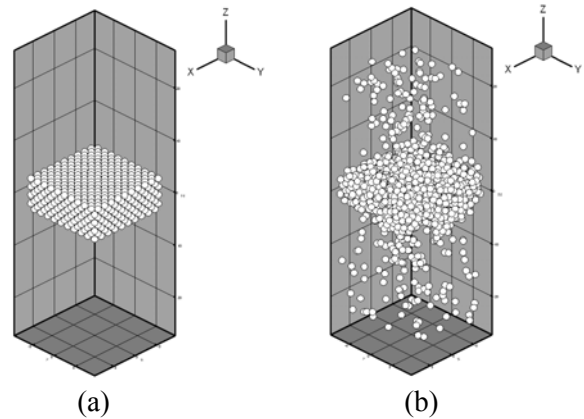


Fig. 1 Position at 99K with 1600 argon particles and cut-off radius of  $2.5\sigma$  (a) Initial position( $t=0$  ns) (b) Final position( $t=1$  ns).

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (r_{ij} \leq r_c)$$

$$\phi(r_{ij}) = 0 \quad (r_{ij} > r_c) \quad (1)$$

여기서,  $r_{ij}$ 는 임의의 분자  $i$ 와 분자  $j$  사이의 거리이고,  $r_c$ 는 임계 거리(cut-off radius)를 나타낸다. 어느 정도의 분자간의 거리가 멀어지면 포텐셜 에너지값은 영(zero)으로 수렴하기 때문에 분자간의 힘을 계산할 때 임계 거리까지만 계산을 해도 오차는 거의 없다. 길이방향의 경계조건은 주기적인 경계조건을 사용하여 실제 계산 영역보다 훨씬 큰 영역을 모사할 수 있다. Figure 1.(a)와 같이 아르곤 분자의 초기 위치는 계산 영역의 중간에 면심 입방 구조(FCC)로 쌓았고 초기 속도는 Maxwell-Boltzmann 분포를 이용하여 임의로 주었다. Figure 1.(b)는 시간간격 100000(1 ns) 이후 평형 상태에 도달한 분자들의 위치이다. 실제 시간이 지남에 따라 운동량은 보존이 되어야 하기 때문에, 속도가 계속해서 보정이 되어야 하고, 속도를 보정하기 위해 여러 가지 알고리즘이 사용되지만, 본 연구에서는 분자의 개수, 부피, 온도를 일정하게 유지시키는 NVT 알고리즘을 사용하였고 다음과 같다.

$$v_i^{*new} = v_i^{*old} \sqrt{\frac{3NT_D^*}{\sum_i |v_i^{*old}|^2}} \quad (2)$$

여기서,  $v_i^{*new}$  및  $v_i^{*old}$ 는 보정 후 및 보정전의 속도를 나타내고,  $T_D^*$ 는 초기 온도를 나타낸다.

평형 분자동역학을 이용하여 물성치를 계산하기 위해서는 평형상태 이후에 실제 계산을 하여야 하므로 시스템이 평형상태에 도달하였는지 확인해야 한다. 본 연구에서는 평형상태를 확인하기 위한 기준으로 상태변수(translational order parameter)를

Table 1. Properties of argon particle

	Value	Description
$k_B$	$1.38 \times 10^{-23}$ (J/K)	Boltzmann constant
$\sigma$	$0.34 \times 10^{-9}$ (m)	$r_{ij}$ at $\phi(r_{ij}) = 0$
$\varepsilon$	$1.67 \times 10^{-21}$ (J)	$\phi(r_{ij})$ at $d\phi(r_{ij})/dr_{ij} = 0$
$m$	$66.3 \times 10^{-27}$ (kg)	Mass of argon particle
$A$	$0.531 \times 10^{-9}$ (m)	Lattice constant
$\Delta t$	5(fs) or 10(fs)	Time step

정의 하였고, 이로부터 판단한 평형상태에서 실제 계산을 위한 모사를 시행하였다. Figure 2 에 서 시간간격 10000(0.1 ns)의 시간이 되기 전에 시스템이 평형상태에 도달하는 것을 볼 수 있지만, 실제 모사에서는 시간간격 100000(1 ns)까지 충분히 모사를 한 후 실제 물성치를 예측하였다.

본 연구에서 공간적인 밀도분포는  $z$  방향으로 슬랩을 나누어서 각 슬랩에서의 시간에 따른 분자수의 평균값을 슬랩의 부피로 나눈 값으로 구할 수 있고, 온도분포는 통계 열역학에서 정의되는 분자들의 운동에너지를 이용하여 다음과 같이 결정하였다.

$$n_k^* = \left\langle \frac{N_k}{V_k^*} \right\rangle \quad (3)$$

$$T_k^* = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} v_i^* \cdot v_i^* \right\rangle \quad (4)$$

여기서,  $k$  는 슬랩번호를 나타내고,  $V_k^*$ ,  $N_k$  그리고  $T_k^*$  는 각각  $k$  슬랩에 해당하는 부피, 평균 분자수 그리고 온도를 나타내며,  $\langle \rangle$  는 시간에 대한 평균값을 의미한다. 슬랩 두께가 작을수록 정확한 값을 얻을 수 있으나 계산 시간이 매우 방대해 지므로, 본 연구에서는 슬랩 두께를  $0.1\sigma$  로 고정하였다. Figure 3 은 슬랩별 밀도 및 온도 분포를 나타낸다. 액상, 기상 그리고 계면의 밀도 분포 및 두께를 결정하기 위해서는 아래와 같이 실제 모사된 밀도 분포로부터 구한 보정식 [6]을 이용해야 한다.

$$\rho(z) = 0.5(\rho_{\text{vap}} + \rho_{\text{liq}}) - 0.5(\rho_{\text{vap}} - \rho_{\text{liq}}) \times \tanh \left[ \frac{2(z - z_e)}{d} \right] \quad (5)$$

여기서,  $\rho(z)$  는 보정된 밀도이고,  $\rho_{\text{vap}}$ ,  $\rho_{\text{liq}}$  는 각각 기상과 액상의 평균 밀도이며,  $z_e$  는 등분자 밀도(equimolar density)에서의  $z$  축 좌표,  $d$  는 슬랩의

Table 2. Reduced properties for Lennard-Jones system

Property	Reduced Form	
Length	$r^* =$	$r/\sigma$
Time	$t^* =$	$t(\varepsilon/m\sigma^2)^{1/2}$
Temperature	$T^* =$	$k_B T/\varepsilon$
Force	$F^* =$	$f\sigma/\varepsilon$
Energy	$\phi^* =$	$\phi/\varepsilon$
Pressure	$P^* =$	$P\sigma^3/\varepsilon$
Number density	$N^* =$	$N\sigma^3$
Density	$\rho^* =$	$\sigma^3 \rho/m$
Diffusion coefficient	$D^* =$	$D \cdot \sigma \sqrt{(\varepsilon/m)}$

두께이다. 보정된 밀도 곡선은 Fig.3 과 같다.

액상과 기상 계면에서의 확산 계수를 구하기 위해서는 먼저 계면두께의 정의가 필요하다. 본 연구에서는 S.I.Anisimov 등 [2]에서 정의된 식을 이용하여 계면의 두께를 다음과 같이 정의한다.

$$L = \Delta\rho \left( \frac{\partial\rho}{\partial z} \right)_e^{-1} \quad (6)$$

여기서,  $L$  은 계면의 두께를 나타내고,  $\Delta\rho$  는 기상과 액상의 평균 밀도 차이의 크기를 나타내며,  $(\partial\rho/\partial z)_e$  는 등분자 밀도에서의 기울기를 나타낸다. 평형 분자 동역학을 이용하여 확산계수를 계산하기 위해서는 다음과 같은 Green-Kubo 의 관계식이 이용된다.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle v_i(t_k) \cdot v_i(t_k + \tau) \rangle \quad (7)$$

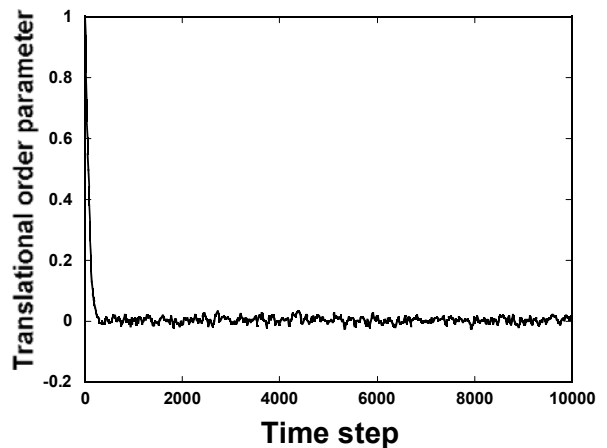


Fig. 2 Translational order parameter at 99K with 1600 particles and cut-off radius of  $2.5\sigma$ .

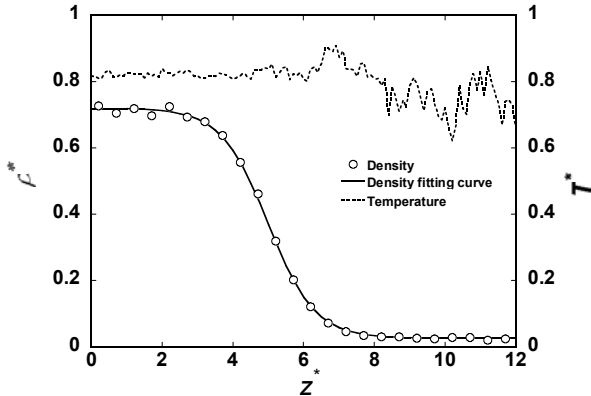


Fig. 3 Density distribution at 99K with 2400 particles and cut-off radius of  $2.5\sigma$ .

여기서,  $t_k$ ,  $\tau$  는 각각 원시시간(time origin)과 지연 시간(delay time)을 나타낸다. 식 (7)은 Green-Kubo 식이다.  $\langle \rangle$  는 시간 상관 관계 함수(time correlation function)이고, 원시시간  $t_k$  에서의 물성치와 지연시간  $\tau$  이후의 물성치와의 상관 관계 정도를 나타낸다. 일반적으로 속도 상관관계 함수는 아래와 같이 정의 된다.

$$C(\tau) = \langle \vec{v}_i(t_k) \cdot \vec{v}_i(t_k + \tau) \rangle$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \langle \vec{v}_i(t_k) \cdot \vec{v}_i(t_k + \tau) \rangle dt_k \quad (8)$$

## 2.2 해석방법

본 연구에서는 다음과 같은 Verlet 알고리즘 [3] 을 이용하여 분자 동역학 모사를 수행하였다.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \cdot \frac{F(t)}{m}$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{F(t)}{m} \quad (9)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{F(t + \Delta t)}{m}$$

식 (9)에서 초기 시간에서 분자의 위치와 속도 그리고 분자간의 힘을 알면  $\Delta t$  이후의 시간에서의 속도 및 위치도 예측할 수 있다. 분자간에 작용하는 힘은 식 (1)에 나와 있는 포텐셜 에너지 함수를 미분함으로써 계산할 수 있다.

$$\vec{F}_{ij} = - \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \hat{r}_{ij}$$

$$\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (10)$$

확산 계수를 구하기 위해서는 식 (8)에서 시간 상관 관계 함수를 이산화 해야 하고 다음과 같다.

$$\langle v(t_k) \cdot v(t_k + \tau) \rangle = \frac{1}{MN} \sum_k^M \sum_i^N [\vec{v}_i(t_k) \cdot \vec{v}_i(t_k + \tau)] \quad (11)$$

여기서,  $M$  은 전체 원시시간의 총 수이고, 다음과 같다.

$$M = L - \frac{\tau}{\Delta t} \quad (12)$$

여기서,  $L$  은 총 시간 간격의 수이고,  $\Delta t$  는 시간 간격의 값이다. 계면의 확산 계수를 예측 하기 위해서는 밀도분포나 온도분포와 같이  $z$  방향으로 슬랩별로 구하는 것이 확실한 방법이지만 원시시간에 슬랩에 있는 분자들이 지연시간 이후에 처음 슬랩에 있지 않을 수도 있고, 지연시간이 커질수록 기상의 경우에는 분자가 그대로 있을 확률은 매우 작기 때문에 본 연구에서는 기상, 액상, 계면의 세 영역으로 나누어서 확산 계수를 예측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

계면에서의 확산 계수를 예측 하기에 앞서 순수 유체에 대한 분자 동역학 모사를 실시하였고 그 결과를 David M. Heys [3]와 비교 하였다. 온도를 고정시키고 밀도를 변화시키면서 확산계수를 계산하였고 모사 조건은 Table 3 에 있는 S1 과 같다. 평형 상태에 도달하기 위해서 0.5 ns 동안 모사를 시행한 이후에 확산 계수를 구하기 위해 100 ps 의 시간 동안 계산을 수행하였다. Figure 4 는 밀도가 0.835 일 때와 0.884 일 때 시간 상관 관계 함수를 나타내는데, 밀도가 클수록 더 빨리 값이 수를 나타내는데, 밀도가 클수록 더 빨리 값이 줄어

Table 3. Simulation conditions

Label	$L_x, L_y$	$L_z$	N	$\Delta t$	$T^*$	$r_c^*$
S1	6.24	7.8738 ~7.1775	256	5 fs	0.72	2.5
S2	4.7	6.9844 ~16.297	108	5 fs	0.8 ~1.0	1.5
S3	17.1	49.59	1600	10 fs	0.72302 ~0.6676	2.5
S4	17.1	49.59	1600	10 fs	0.818	2.25 ~5.5

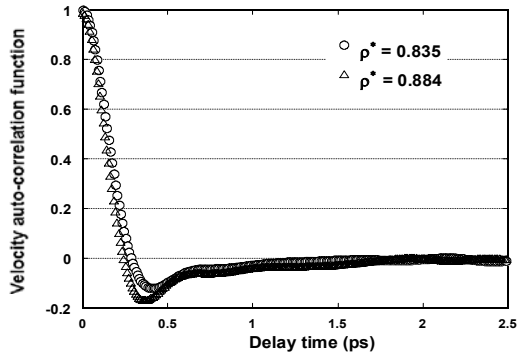


Fig. 4 VACF(velocity auto-correlation function) at 0.72K when density is 0.835 and 0.884 respectively.

든다. 밀도가 커지면 분자들이 움직일 공간이 상대적으로 작아지게 되고 분자의 운동은 밀도가 작을 때보다 더 큰 제약을 받게되므로 결국 확산 계수는 줄어들게 된다. Table 4 에서 David. M. Heys 와 비교 했을 때 계산값이 차이가 나는 이유는 확산 계수는 속도의 상관 관계 함수로 표현되므로 계산

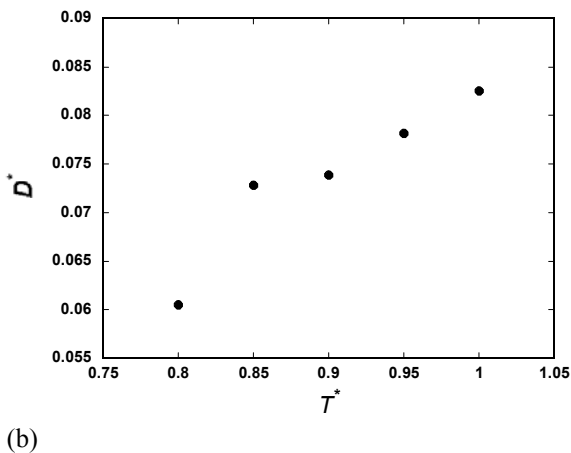
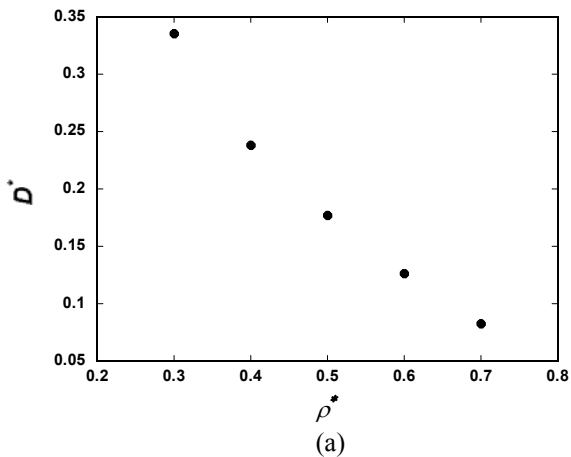


Fig. 5 Diffusion coefficient distributions affected by (a) the density at  $T^* = 1.0$  (b) the temperature of the system at  $\rho^* = 0.7$

Table 4. Comparison between David M. Heyes values and simulation results

Density	M.	Heyes	Simulation
0.835	0.031		0.039
0.848	0.029		0.037
0.864	0.023		0.033
0.884	0.019		0.029
0.916	0.013		0.010

시 초기 속도 조건과  $r_c$ 의 차이에 의한 차이 때문이다. 아르곤의 포화 곡선에서 온도, 밀도가 각각 1.0, 0.7 에서 포화상태이고, Table 3 의 S2 를 모사 조건으로 하여 밀도와 온도를 각각 낮추면서 모사를 했다. Figure 5.(a), (b)는 포화상태에서 온도, 밀도를 낮추었을 때 확산 계수이다. 분자확산 계수는 밀도가 증가할수록 감소하고, 온도가 증가할수록 증가한다.

순수한 유체에 대해 모사한 결과를 바탕으로 실제 기상, 액상, 계면의 세 영역으로 나누어서 모사를 하였다. 계면 영역은 식 (6)의 정의에 의해 결정되고, Table 3 의 S3 를 모사 조건으로 하였다. 평형상태 도달 시간은 1 ns, 평형 상태 이후 실제

확산계수의 계산 시간은 0.1 ns, 원시시간의 개수는 1 ps 마다 100 개, 지연시간은 50 ps 모사를 하였고, 밀도함수와 결과는 각각 Fig.6 과 Table 5 에 나와 있다.

계면에서의 확산계수는 온도가 증가할수록 대체로 증가하는 경향을 보여준다. Table 5 에서 계면의 두께는 온도가 증가함에 따라 일정한 경향을 보일 것으로 예상 하였으나 그렇지 않았다. Table 6 은 S4 의 조건으로 모사한 결과를 나타내었다.  $r_c^*$ 에 따라 확산 계수의 변화는 있지만 증가하거나 감소하는 경향을 보이지는 않았다.

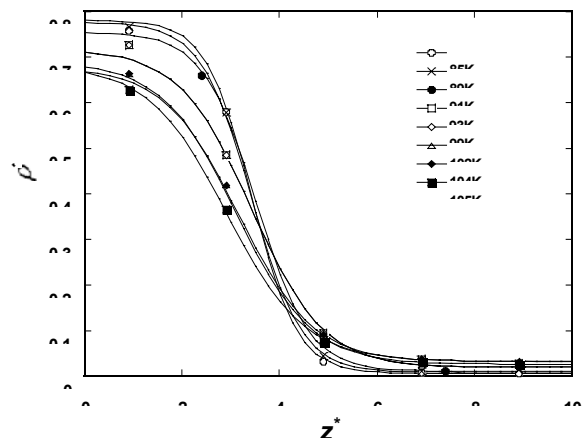


Fig. 6 Density profile at liquid, vapor and interface regions with various temperatures.

Table 5. Diffusion coefficient at liquid and vapor interface with various temperatures

Temperature	Liquid densit	Interface Density	Vapor density	Interrface thickness	Interface Diffusion coefficient
85K	0.781	0.3936	0.0060	1.787	0.0050761
89K	0.776	0.3922	0.0082	3.023	0.0054525
91K	0.754	0.3824	0.0104	2.433	0.0055034
93K	0.737	0.3758	0.0145	1.995	0.005448
99K	0.717	0.3685	0.0195	4.003	0.0056576
102K	0.714	0.3665	0.0187	2.513	0.0064922
104K	0.679	0.3557	0.0323	2.814	0.0068533
105K	0.682	0.3576	0.0327	2.170	0.0067746

#### 4. 결론

본 연구에서는 평형분자 동역학(equilibrium molecular dynamics simulation) 및 Einstein의 상관관계에서 유도된 Green-Kubo 식을 이용하여 액상과 기상 계면에서의 확산 계수를 예측하였고 그 결과는 다음과 같다.

(1) 순수한 유체에서는 밀도가 증가할수록 감소하고, 온도가 올라갈수록 증가한다.

(2) 계면 사이의 현상을 확인하기 위해서는 좌표축을 슬랩별로 나누어 계산을 해야 하지만, 확산 계수의 경우 Green-Kubo 관계식을 이용하여 모사를 하기 때문에 액상, 기상 계면의 세 영역으로 나누어서 모사를 실시했고 그 결과 계면의 두께는 온도에 따라 특별한 경향을 보이지 않음을 알 수 있었다. 또한  $r_c^*$ 의 증가에 따른 특별한 경향도 보이지 않았다.

(3) 순수한 유체에서와 마찬가지로 계면에서의 확산 계수도 온도가 증가함에 따라 대체로 증가하는 경향을 보였다.

Table 6. Diffusion coefficient at liquid and vapor interface with various cut-off radii.

$r_c^*$	Diffusion coefficient
2.25	0.0059075
2.50	0.0056576
3.50	0.0057604
4.00	0.0051106
5.50	0.0055875

#### 참고문헌

- (1) Jian-Gang, Jennifer R, and Chang-Lin Tien, 2000, "Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films", *Journal of chemical physics*, Vol.113, No. 14, pp. 5917-5923.
- (2) S. I. Anisimov, D. O. Dunikov, V. V. Zhakhovskii, and S. P. Malysenko, 1999, "Interface properties at high-rate phase transitions", *Russ. J.Eng. Thermophys.* Vol. 9, No. 3-4.
- (3) David M. Heyes, 1988, "Transport coefficients of Lennard-Jones Fluids : A molecular-dynamics and effective-hand-sphere treatment", *Physical Review B*, Vol. 37, No. 10, pp. 5677-5699.
- (4) J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, (Clemson University, 1997)
- (5) Jerome J. Erpenbeck, 1988, "shear viscosity of the Lennard-Jones fluid near the triple point : Green-Kubo results", *Physical review A*, Vol. 38, No. 12, pp. 6255-6266.
- (6) Van P. Carey, *Liquid-vapor phase-change phenomena*, (Department of Mechanical Engineering University of California at Berkeley).
- (7) M. P. Allen, and D. J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, (Uninversity of Bristol, The Uniersity, Southampton).
- (8) R. Vogelsang and C. Hoheisel and G. Ciccotti, 1987, "Thermal conductivity of the Lennard-Jones liquid by molecular dynamics calculations", *J. Chem. Phys.*, 86(11).