

< 기술논문 >

분자동역학법을 이용한 기액계면현상에 관한 연구

최현규* · 송치성** · 김혜민*** · 이정혜**** · 최순호†
 (2004년 7월 31일 접수, 2004년 12월 9일 심사완료)

A Study on the Phenomena at a Liquid-Vapor Interface by the Molecular Dynamics Method

Hyun-Kue Choi, Chi-Sung Song, Hye-Min Kim, Jung-Hye Lee and Soon-Ho Choi

Key Words : Density Boundary Layer Thickness(밀도경계층 두께), Interface(계면), Lennard-Jones Potential(L-J 포텐셜), Molecular Dynamics(분자동역학)

Abstract

In recent studies, it was reported that there existed the temperature discontinuity at a liquid-vapor interface in an equilibrium state. However, from the viewpoint of the classical thermodynamics, it is highly questionable result although considering that the experiments related with a boundary layer is very difficult due to the extremely thin thickness of it. To clarify whether the temperature discontinuity over a liquid-vapor interface really exists, the computer simulations were performed. From the simulation results, it could be concluded that the misconception in a temperature calculation might result in non-uniform temperature distributions over an interface under an equilibrium state.

기호설명

E : 에너지 [J]
 F : 분자간력 [N]
 fs : 펨토초 [femto second, 10^{-15} s]
 k_B : 볼츠만상수 [1.3807×10^{-23} J/K]
 l : 최인접 분자간 거리, 두께 [m or Å]
 m : 분자질량 [kg]
 N : 분자개수
 ps : 피코초 [pico second, 10^{-12} s]
 R : 반경 [m or Å]
 r : 분자간거리 [m or Å]
 t : 시간 [s]

u : 속도 [m/s]
 T : 온도 [K]
 V : 체적 [m^3]
 v : 비체적 [m^3/kg]
 v_m : 분자 1 개당 체적 [m^3/ea]
 x : 건도

그리스문자

ϕ : 분자간포텐셜 [J]
 ε : L-J 포텐셜 우물의 깊이 [J]
 σ : 분자직경 [m or Å]

상첨자

‘ : 포화액
 “ : 포화증기
 * : 무차원

하첨자

AR : 아르곤

† 책임저자, 회원, 한국해양대학교 해사대학
 E-mail : choi_s_h@naver.com
 TEL : (051)410-4865 FAX : (051)405-5938

* 회원, 한국해양대학교 대학원 기관시스템공학과
 ** 회원, 한국기계연구원 열유체공정그룹
 *** 회원, 한국해양대학교 대학원 기계공학과
 **** 회원, 특허청 심사과

ave	: 평균
cut	: 절단거리
des	: 설정치
int	: 경계면
k	: 운동성분
sat	: 포화상태
sys	: 계
x	: x 방향
y	: y 방향
z	: z 방향

1. 서론

유체의 경계층두께(Boundary Layer Thickness)는 고전적인 유체역학의 분야 뿐만 아니라 열전달 및 물질전달의 분야에 있어서도 중요한 연구주제로서 취급되고 있으나,^(1,2) 관찰대상인 경계층의 두께가 μm 에서 nm 정도에 불과하기 때문에 실험수행이 매우 어렵다. 예를 들어, 기액계면(Liquid-Vapor Interface)에서의 열/물질전달현상, 혹은 최근에 연구대상으로서 집중적인 조명을 받고 있는 미세유동관(Micro Channel)에서의 유동비등(Flow Boiling)이나 유동응축(Flow Condensation)과 같은 상변화현상(Phase Change Phenomemon)은 관찰대상의 크기가 일반적으로 μm 이하이기 때문에 가시화는 고사하고 현상의 측정 자체가 곤란한 경우도 있다. 이와 같이 관찰대상의 크기가 극도로 적은 경우에는 전산모의실험이 훌륭한 대응수단으로서 실제의 실험을 대체할 수 있다. 즉 최소한 전산모의실험을 수행하기 위한 경계조건들의 설정이 실제 실험하고자 하는 계의 실험조건과 비교하여 동일하고 물리적으로 합당한 범위 내에 있다면 실제의 계를 충분히 그리고 정확히 모사할 수 있다.⁽³⁾

최근의 분자동역학법(Molecular Dynamics Method, MD)에 기초한 기액계면의 현상에 관한 연구는 1990년대 중반기부터 S. Maruyama et al.에 의해 수행되기 시작하였으나, 이들의 연구는 액적(Liquid Droplet)의 경계면^(4,5) 혹은 고체표면상에 존재하는 액적^(6,7)의 증발과 응축에 관한 것으로서 자유표면을 유지하고 있는 기액계면에 관한 체계적인 연구는 현재까지 드문 실정이다.

본 연구는 기액계면의 자유표면(Free Surface)에서 발생하는 열/물질전달현상의 전반적인 특징을

미시적인 관점(Microscale Viewpoint)에서 파악하기 위한 본 연구 저자들의 일련의 연구계획중의 첫번째 시도로서, 포화상태 및 정지상태에 있는 기액계면의 경계층 두께가 포화온도와 건도에 따라서 어떻게 변화하는지를 알아보기 위해 단거리력(Short Range Force)만을 고려해도 충분한 아르곤(Argon)을 대상으로 분자동역학법을 이용하여 수행하였다.⁽⁸⁾ 본 논문은 2장에서 분자동역학법에 관해 간단히 소개한 후, 3장에서 계산방법과 계산결과를 기술하고, 4장은 연구결과의 결론에 대해 논의하는 순서로 구성되어져 있다.

2. 분자동역학법

분자동역학법은 계에 주어진 초기상태로부터의 시간의 경과(Time Evolution)에 따른 계의 천이과정을 추적하는 방법으로서, 결정론적인 뉴턴역학(Deterministic Newton's Mechanics)에 근거하고 있다. 즉 분자의 초기배치상태(Initial Configuration)를 설정하고 이로부터 각 분자가 감지하는 포텐셜에너지(Potential Energy)를 구한 후 힘, 가속도, 속도를 차례로 계산한다. 그리고 계산된 속도에 시간간격을 곱하면 이후 시점의 새로운 분자배치상태가 구해지고, 이와 같은 계산과정을 반복함으로써 시간경과에 따른 계의 천이상태를 일의적으로 구한다.⁽⁹⁾

전술한 분자동역학법을 분자계에 적용하기 위해서는 각 분자가 주위의 분자들로부터 감지하는 분자간 상호작용, 즉 포텐셜에너지를 우선 구해야 하며, 본 연구와 같이 아르곤을 대상으로 하는 경우에는 분자간의 상호작용은 식 (1)과 같은 경험식인 레나드-존스(Lennard-Jones)의 12-6 포텐셜로 주어진다.^(3,8,9)

$$\varphi(r) = 4 \cdot \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

식 (1)에서 φ 는 두개의 분자간에 작용하는 짝으로 더해지는 포텐셜(Pairwise Additive Potential)을, r 은 분자간의 거리, σ 는 분자직경을, 그리고 ε 는 Fig. 1에 보인 것과 같이 포텐셜에서 최소치까지의 깊이를 나타낸다.⁽¹⁰⁾ 분자간의 상호작용력은 식 (2)의 r 에 대한 포텐셜의 미분치로부터 식 (3)과 같이 주어진다.

$$F(r) = - \frac{d}{dr} \varphi(r) \quad (2)$$

3. 계산방법 및 결과

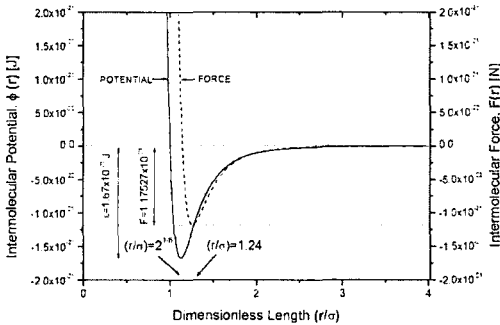


Fig. 1 Lennard-Jones potential with an intermolecular distance between two molecules⁽¹⁰⁾

$$F(r) = 24 \cdot \epsilon \cdot \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{1}{r} \quad (3)$$

식 (3)은 2개의 분자간에 작용하는 분자간의 상호작용력(Intermolecular Force)이며, 반데르발스력(Van der Waals Force)이라고도 불리운다.

분자동역학법에서는 분자간의 포텐셜을 계산하기 위해 식 (1)의 쪽으로 더해지는 포텐셜을 계산하고 이를 합산하는 방법을 취하는데, 본 연구에서는 저자들의 고체박막의 열진달 특성을 계산하기 위한 이전의 연구경험에 기초하여,⁽¹¹⁻¹⁴⁾ 분자간 상호작용의 절단거리(Cut-off Length)로서 3.5σ로 채택하였다. 그러나 최근의 J. I. Lee et al.⁽¹⁵⁾은 표면장력의 계산과 같이 분자간력이 관련되지 않는 경우에는 절단거리로서 3.0σ 이상을 선정하면 절단거리에 따른 영향은 존재하지 않음을 보고하였으며, 따라서 본 연구에서의 절단거리인 3.5σ의 값은 매우 합리적임을 알 수 있다.

시간경과에 따른 분자운동의 위상계적을 구하기 위해서는 뉴턴의 제 2법칙인 운동방정식을 유한차분식(Finite Difference Equation)으로 변형시켜야 하는데, 본 연구는 개인용 컴퓨터를 이용하여 수행한 관계로 분자위치의 계산오차가 시간간격의 2승에 비례하지만 프로그래밍이 가장 간단하면서도 계산시간이 짧은 Euler 법을 사용하였으며,^(3,8,9,16) 분자의 위치와 속도는 각각 식 (4)와 식 (5)로부터 계산하였다.

$$u(t + \Delta t) = u(t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (4)$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + u(t) \cdot \Delta t \quad (5)$$

3.1 계산계의 배치와 온도제어

분자동역학법을 이용한 전산모의실험을 위해 분자들을 배치하여 계산계를 구성할 때에 유의해야 할 부분은 가능한 한 현실계와 동일한 크기의 계에 실제와 유사하도록 분자를 배치해야만 한다는 점이다. 예를 들어, 기체상태가 연구의 대상이라면 분자를 계산계의 전체적에 걸쳐 일정분포로 등간격의 배치를,⁽⁹⁾ 액체상태의 경우에는 불규칙적인 배치나 임의의 간격을 이용한 규칙적 배치를 하는 것이 일반적이다. 그리고 고체상태의 경우에는 단지 실험으로부터 알려진 인접분자간의 거리를 사용하는 것으로 충분하다.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾

하지만, 본 연구와 같이 액체와 기체상태가 공존하는 자유표면(Free Surface)에서의 기액계면이 연구의 대상이라면 기체, 액체 혹은 고체만의 단상(Single Phase)만을 대상으로 하는 경우와 비교하여 상황이 상당히 복잡하게 된다. 만일 분자를 기체상태의 경우와 같이 전체 계산계 내에 등간격으로 배치하면 분자간의 거리가 너무 멀어져 인력이 매우 약하게 되며, 따라서 계는 기체상태를 유지하고 만다. 반대로 분자들을 너무 가깝게 배치하면 주위의 분자들로부터의 영향이 매우 강하게 되어 고체상태 혹은 액적(Droplet)의 상태를 유지하거나 강한 반발력의 영향에 의해 계가 쪼개어질 가능성도 배제할 수 없으며, 이는 곧 자유표면을 형성시킬 수 없음을 의미하는데 이에 대해서는 3.2절에서 자유표면의 형성을 위한 액막두께와 함께 자세히 기술할 것이다.

본 연구에서는 기액계면을 유지시키기 위해 분자간 거리는 전산모사를 수행하고자 하는 계의 상태에 대응하는 액체상태의 실제의 분자간 거리를 구해서 Fig. 2에 보인 것과 같이 10x10x10의 1000개의 분자를 배치하였다. 이와 같이 배치하면 액체의 표면에 위치하는 분자는 주위 분자들의 불규칙한 운동의 영향에 의해 순간적으로 증기영역으로 이탈할 수 있는 기회를 가지게 되며, 일단 수밀도(Number Density)가 낮은 증기영역으로 유입되면 주위에는 액체영역과 달리 분자들이 거의 존재하지 않으므로 분자들과의 상호작용이 상당히 약화되어 증기분자로서 거동하게 된다. 하지만 시간이 경과할수록 액체로부터 이탈된 증기분자의 수가 증가하게 되고, 일정수준 이상이 되면 증기영역에서 액체로 유입되는 분자수와 액체로부터 증기영역으로 유출되는 분자수가 동일하게 되어 평형상태의 기액계면이 형성되어질 것이다.

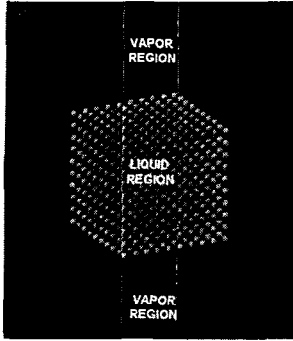


Fig. 2 Simulation system for a liquid-vapor Interface

Fig. 2에 보인 계산계는 수백에서 수천개의 분자를 이용하여 미시영역(Micro System)에 대한 모의 실험을 수행할지라도 거시영역(Macro System)에 대해 수행한 것과 동일한 결과를 얻기 위해 x, y, z의 3차원 방향으로 계산영역과 동일한 복제영역(Replica)이 무한히 확장되었다고 가정하는 주기경계조건(Periodic Boundary Condition, PBC)을 적용하였다.⁽⁹⁾ 특히 액체영역을 계산계의 중앙에 위치시킴으로써 상부의 증기영역과 하부의 증기영역이 상호연결되는 효과를 얻을 수 있도록 하였다.

시뮬레이션의 방법은 Fig. 2의 N (입자수), V (체적), E (에너지) 일정의 Micro Canonical Ensemble에 대해서 반복계산을 위한 시간간격을 $\Delta t=5$ fs로 하여 100 번의 계산마다 식 (6)을 이용한 계의 온도제어(Temperature Control)를 수행하면서 초기 10 만번의 계산(500 ps 에 해당)을 반복하였다.

$$u = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T_{des}}{m}} \quad (6)$$

초기계산 후에는 동일한 500 ps의 시간동안 어떤 조작도 하지 않고 계를 그대로 방치하는 완화과정(Relaxation Process)을 거치도록 하였으며, 이 완화과정을 통해 계는 완전히 평형상태에 도달하게 된다. 연구의 대상이 되는 기액계면의 물성 혹은 특성은 평형상태에 계를 도달시킨 후, 또 한번의 동일한 시간간격 동안의 계산결과로부터 시간평균(Time Average)을 취하는 방법을 통해 해석하였다. 상기의 Table 1에 아르곤의 물성 및 시뮬레이션에서 사용한 파라미터들을 나타내었다.

3.2 인접분자간 거리 및 액막두께의 결정

아르곤의 경우 고체상태에서 실제적으로 면심입방(Face Centered Cubic, FCC)의 결정구조를 이루고 있기 때문에⁽¹⁷⁾ 계산계의 상태에 관계없이 대부분

Table 1 Properties of argon and simulation parameters

Mass of Argon, m_{AR} (kg)	6.634×10^{-26}
Diameter of Argon Molecule, σ_{AR} (Å)	3.4
Depth of Potential Well, ϵ_{AR} (J)	1.67×10^{-21}
Time Interval, Δt (fs)	5.0
Cut-off Length, R_{cut} (σ_{AR})	3.5
Initial Arrangement of Molecules (x, y, z Directions)	10x10x10
Intermolecular Distance for Initial Arrangement, l (Å)	3.70 @ $T_{sys}=100$ K 3.77 @ $T_{sys}=110$ K

의 연구에서는 FCC 구조로 배치하는 것이 일반적이나,⁽⁵⁻⁷⁾ 본 연구에서는 비현실적이기는 하지만 분자배치에 있어 가장 단순한 형태인 한번의 길이가 l 인 정육면체의 중앙에 1개의 분자를 위치시킨 단순입방구조(Simple Cubic Structure)로 배치하였다. 이는 고체의 경우에는 정확한 전산모사를 위해 분자배치가 실제의 결정구조와 일치하는 배치가 요구되지만 기체나 액체의 경우에는 시뮬레이션 도중에 초기의 배치상태가 깨어져 분자들이 무질서(Random)하게 움직이게 되므로 초기상태와는 전혀 무관한 결과를 제공해주기 때문이다.⁽⁹⁾

분자수 N 인 계산계에 Fig. 2에 보인 바와 같이 분자를 배치하기 위해서는 우선 계산계의 전체적을 구해야 하며, 3.1절에서 기술한 바와 같이 가능한 한 실제의 포화상태에 대응하도록 하기 위해 아르곤의 포화상태 물성치⁽¹⁸⁾와 시뮬레이션시 가정한 건도(Quality), x 를 이용하여 다음과 같이 체적을 산정하였다.

$$V_{sys} = N \cdot x \cdot v_m'' + N \cdot (1-x) \cdot v_m' \quad (7)$$

식 (7)에서 v_m' 와 v_m'' 는 각각 포화상태의 액체와 증기의 분자 1개당의 평균체적을 의미하며, 이는 각 상태의 비체적(Specific Volume)과 분자 1개의 질량으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$v_m' = v' / m \quad (8)$$

$$v_m'' = v'' / m \quad (9)$$

계산계는 Fig. 2에서 보인 것과 같이 직육면체로 설정하였으며, 계산계의 중앙에 개개의 분자를 배치하기 위한 최인접 분자간의 거리, l 은 액체상태에서의 분자 1개가 차지하는 평균체적, v_m' 를 1/3 승

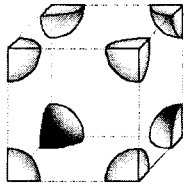


Fig. 3 Unit cell of a simple cubic structure

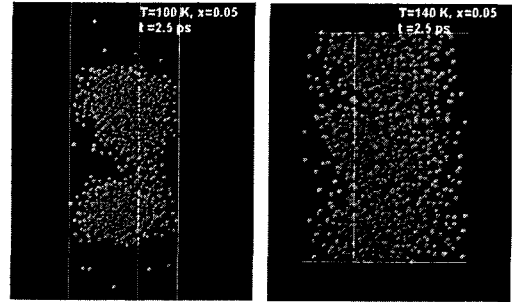
함으로써 다음과 같이 구하였다.

$$l = \sqrt[3]{v_m} \quad (10)$$

한 개의 분자는 식 (9)로 주어지는 한변의 길이가 l 인 정육면체의 한가운데에 위치한 걸로 가정하였는데 이는 단순입방구조의 경우에는 Fig. 3에 보인 것과 같이 기본격자의 각 모서리에 1/8개의 분자가 존재하므로 기본격자(Unit Cell) 내에는 실제적으로 1개의 분자가 존재하는 것으로 간주할 수가 있기 때문이다. 식 (10)에 의한 l 은 3.1절에서 설명한 것과 같은 이유로 인하여 기체와 액체간의 경계를 이루는 자유표면을 성공적으로 형성시키기 위해서는 매우 중요한데, Fig. 4는 부적절하게 분자간의 거리를 선정한 경우의 예를 보이는 것이다. Fig. 4의 (a)는 포화온도가 100 K, 그리고 (b)는 140 K로 설정하고 분자간 거리를 식 (10)에 의한 값보다 약 10% 정도 적게 하여 초기배치한 후, 5000 회의 반복계산, 즉 2.5 ps의 시간이 경과하였을 때의 계산계의 상태를 보여주는 것으로서 계의 내부에 자유표면이 형성되지 않음을 보여주고 있다.

본 연구에서는 안정된 자유표면의 형성을 위한 인접분자간의 거리를 산정하기 위해 식 (10)에 의해 주어지는 l 값의 90%에서 130%까지의 다양한 값들에 대해 자유표면의 형성을 조사하였다. 시뮬레이션 결과에 의하면, 식 (10)의 l 보다 적은 값을 사용하면 3.1절에서 기술한 바와 같이 Fig. 4에 보인 것처럼 자유표면은 형성되지 않으나 30% 정도의 큰 값까지는 Fig. 2에 보인 증양부의 액체영역이 초기에 수축되어진 후 안정된 기액계면을 형성함을 확인하였다. 따라서 본연구의 저자들은 식 (10)의 분자간 거리, l 은 포화상태의 기액계면을 형성하고자 하는 경우, 안정된 기액계면을 형성시키기 위한 인접분자간 거리의 최소치에 대한 기준을 제공한다고 판단하고 있다.

상기의 분자간 거리 이외에 본 연구에서는 취급하지 않았지만 안정된 기액계면 형성을 위해 추가적으로 고려해야할 점은 액막의 두께, 즉 Fig. 2에



(a) $T_{sat} = 100$ K

(b) $T_{sat} = 140$ K

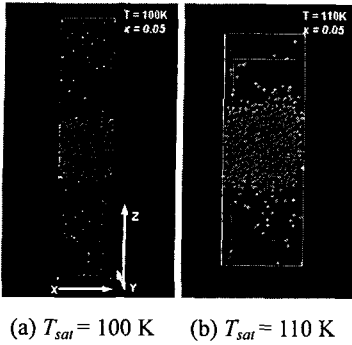
Fig. 4 The snapshots in the case of the improper intermolecular distance for a liquid-vapor interface

보인 증양부의 분자층의 두께 역시 중요한 인자로서 작용한다. 최근에 수행된 J. I. Lee et al.⁽¹⁵⁾과 J. G. Weng et al.⁽¹⁹⁾의 연구결과에 의하면, Fig. 2와 같이 배치한 계산계에서 액막의 두께가 얇으면 양쪽 표면층의 분자들간의 상호작용이 겹치는 효과에 의해 액막이 파괴됨을 보였다. 이들은 $T^* = 0.818$ (약 100 K의 온도에 해당, $T^* = T \cdot k_B / \epsilon$)인 다양한 계산영역의 크기에 대해 수행하였으며, 액체영역의 두께가 최소 $5.0 \sigma_{AR}$ 이상이 되면 안정된 기액계면이 형성됨을 보이는 주목할 만한 연구결과를 보고하였으나 이 절에서 언급하고 있는 인접분자간의 적정한 거리, l 에 대한 사항은 검토하지 않았다.

본 연구에서는 S. H. Park et al.의 연구결과^(15,19)를 참조하여, 경계층(Boundary Layer)의 두께를 산정하기 위해 수행한 최대의 포화온도 110 K($T^* = 0.909$ 에 해당)를 고려하여 Table 1에 기술한 것과 같이 초기의 분자층을 $10.0 \sigma_{AR}$ 로 배치하여 Fig. 5에 보인 바와 같이 안정한 기액계면을 형성시켰다. 하지만 본 연구의 저자들은 연구대상이 적어도 나노사이즈의 계산계인 경우에는 안정한 기액계면의 형성을 위해서는 계의크기나 액막의 두께 및 건도 등에 대한 다양한 조건에서의 체계적인 계산결과가 필요하다고 인식하고 있으며, 따라서 자유표면형성을 위한 최소액막의 두께에 관한 결론은 유보하는 것이 적절하다고 판단하고 있다.

3.3 밀도경계층과 온도경계층

본 연구에서는 밀도경계층과 온도경계층의 두께를 평가하기 위해서 계가 평형상태에 도달한 이후의 500 ps의 계산구간에 걸친 시간평균으로부터 구하였다. 이를 위해 Fig. 5에 보인 계산계를 적당히 설정한 두께로 균등히 분할한 후, 분할된 각 슬랩(Slab)에 속하는 분자들을 계수(Counting)하고 슬랩의 체적으로 나누어 수밀도(Number Density)를



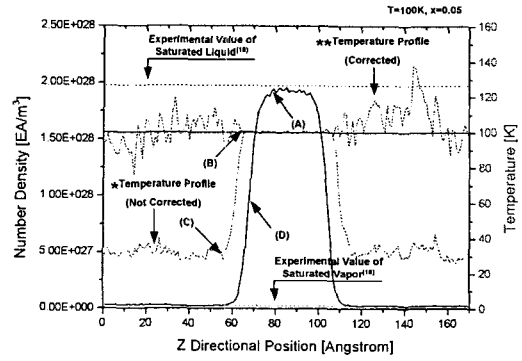
(a) $T_{sat} = 100 \text{ K}$ (b) $T_{sat} = 110 \text{ K}$

Fig. 5 The snapshots of a liquid-vapor interface in the case of the quality, $x=0.05$

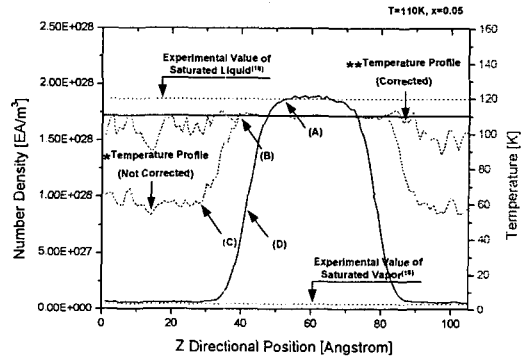
구하는 방법으로부터 밀도경계층을 구하였다. 그리고 온도경계층은 각 슬랩에 포함된 분자들의 속도로부터 3.1절의 식 (6)을 사용하여 각 슬랩의 온도를 구하였다.

Fig. 6은 상술한 방법으로 구한 $T=100 \text{ K}$, $x=0.05$ 인 경우, 슬랩의 두께를 1 \AA 으로 하여 구한 밀도경계층과 온도경계층을 보이는 것으로서 비교를 위하여 실제의 실험치로부터⁽¹⁸⁾ 계산한 수밀도를 함께 보이고 있다. 중앙의 볼록한 산모양의 실선부는 밀도경계층을, 그리고 요철모양의 점선부는 온도경계층을 나타내고 있으며, 슬랩의 두께에 따른 밀도분포와 온도분포의 변화를 파악하기 위해 1 \AA 외에 2 \AA 및 4 \AA 의 두께에 대해서도 계산하였으나 그래프의 변동폭을 감소시키는 효과 외에는 어떤 본질적인 변화도 없음을 확인하였다. 밀도경계층의 경우, 증기영역의 수밀도는 계산계의 포화온도에 대응하는 포화증기의 실험치와 일치하며, 액체영역은 약 3% 정도의 오차를 가짐을 확인하였다. 그러나 계를 구성하고 있는 분자수가 거시적인 관점에서 연속체로서의 가정에 대한 여부조차 의심스러운 정도인 단지 1000개 밖에 되지 않음을 고려한다면 본 연구결과는 매우 만족할 만한 수준의 재현성(Reproducibility)을 제공한다고 할 수 있다.

Fig. 6에서 특히 주목해야 할 부분이 있는데, 이는 온도분포를 나타내기 위해 “*”표시와 “***”표시의 2가지를 사용했다는 점이다. “*”표시의 온도분포는 계산시간에 걸쳐 매 순간마다 계산되는 Fig. 5의 분자분포로부터 각 슬랩에 속한 분자들을 계수하고, 이들의 운동에너지를 온도로 환산한 시간 평균으로부터 구한 것이다. 이는 미소계(Microscale System)의 경우에는 포화상태의 기액계면이 평형상태에 있을지라도 증기영역과 액체영역의 온도가



(a) $T_{sat} = 100 \text{ K}$



(b) $T_{sat} = 110 \text{ K}$

Fig. 6 The density profile and the temperature profile of a Liquid-Vapor Interface in the case of the quality, $x=0.05$

서로 다름을 의미하며, 평형상태하에서 증기와 액체사이의 온도차는 거시적인 열역학적 관점에서 고려하면 납득하기 힘든 상황임에 틀림없다. Z. Y. Guo et al.도 분자동역학법을 이용하여 액적과 액막에 대해 동일한 주제의 연구를 수행하였으며, 결과로서 얻은 Fig. 6과 유사한 밀도 및 온도분포로부터 전체 계가 평형상태에 있다고 할지라도 미소계의 경우라면 온도경계층이 존재한다고 주장하였다.⁽²⁰⁾ 하지만 본 연구의 저자들은 이는 시뮬레이션을 통해 얻은 분자들의 위치 및 속도에 관한 값들로부터 각 슬랩의 온도를 계산할 때에 슬랩내에 분자가 존재하지 않는 경우를 고려하지 않음에 의해 나타나는 계산상의 오류라고 판단하고 있다. 즉 전산모의실험은 수천개의 분자들을 대상으로 수행하는 것이 일반적이며, 특히 본 연구와 같이 기액계면이 연구대상인 경우 많은 분자들이 존재하는 액체영역이나 계면영역과는 달리 증기영역에

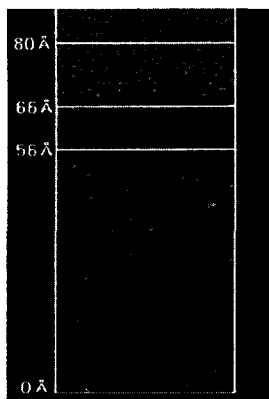


Fig. 7 Molecular configuration at a liquid-vapor interface

속하는 슬랩에는 분자가 존재하지 않는 순간들이 존재하기 마련이다. 따라서 온도가 분자의 운동에너지로부터 평가되는 것을 고려하면, 분자가 없다는 것은 그 순간에 있어 온도를 정의할 수 없음을 의미한다. 이와 같은 사실로부터 본 연구의 저자들은 온도분포의 적절한 평가를 위해서는 평형상태에 도달한 이후의 시뮬레이션 시간에서 분자가 존재하지 않는 경우의 순간들을 시간평균시에 제외해야 한다고 판단하며, Fig. 6의 “***”으로 표현한 온도분포가 분자가 존재하지 않는 순간을 고려하여 재계산한 온도분포를 보이는 것이다.

재계산된 Fig. 6의 “***”의 온도분포는 증기영역의 경우에는 매우 적은 수의 분자가 존재하는 관계로 액체영역에 비해 포화온도를 중심으로 하여 매우 심한 온도변동을 보이고는 있으나, 증기영역, 계면영역 및 액체영역 구분없이 포화온도를 유지함을 보이고 있다. 이로부터 Z. Y. Guo et al.⁽²⁰⁾에 의해 제기되었던 평형상태일지라도 기액혼합계의 크기가 미소하다면 증기영역과 액체영역에 온도경계층이 존재한다는 주장은 받아들이기 어렵다. 하지만 이들 “*”, “***”표시의 온도분포는 다음과 같이 기액계면 두께에 관한 일차적인 정보를 제공해준다고 할 수 있다.

물리적인 직관에 의하면, 기액계면은 열역학적인 물성치가 액체의 값에서 증기의 값으로 연속적으로 변화하는 영역일 것으로 추정되나, 물성이 연속적으로 변화하기 시작하는 지점을 어디로 정의할 것인가의 극히 애매모호한 부분이 있으며, 이에 대한 명확한 정의가 필요하다. S. H. Park et al.^(15,19)은 Fig. 5에 보인 것과 같은 계산계에 대해서 액막의 두께를 정의하기 위해 그래프상에 (D)로 표시한 증기의 수밀도와 액체의 수밀도와의 산술평균과 동일

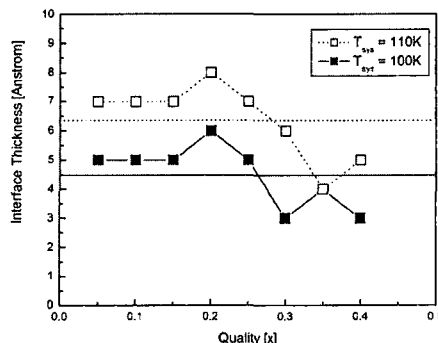


Fig. 8 Thickness of a liquid-vapor interface at the various qualities

한 값을 가지는 지점을 기준으로 정하였으며, 적어도 이는 액막과괴에 대한 최소두께에 대한 기준으로서는 전혀 무리가 없다. 그러나 (D)점은 명백히 천이영역에 해당하므로 실제의 계층 두께를 측정하기 위한 기준으로서는 적절치 않다고 판단되며, 따라서 본 연구에서는 “*”와 “***”로 표시한 온도분포 곡선이 분리되는 (B)점을 기준으로 선정하였다. 이는 (C)점부터는 물성이 완전히 증기와 같아지기 시작한다고 할 수 있으나, “*”의 온도분포와 “***”의 온도분포가 분리되는 (B)점은 물성이 액체에 가까운 영역과 증기에 가까운 영역의 천이점에 해당되며, 그래프상에서 용이하게 구분할 수 있는 점이기 때문이다. 그러나 실제적으로 기액계면의 시작점은 밀도가 액체의 물성치로부터 감소하기 시작하는 (A)점임에 분명하나 본 연구에서 전산모의실험을 수행한 액막의 두께는 40 Å에서 60 Å에 불과하며, 이를 명확히 구분하기 힘든 관계로 편의상 (B)점을 기준으로 선정하였다. 물론 이는 계층 두께를 정량적으로 평가하기 위한 기준으로서는 적절하지 않음에 틀림없으나, Fig. 6에서 알 수 있듯이 계산조건에 대응하여 (B)-(C)간의 거리가 달라지므로 적어도 정성적인 평가를 위한 기준으로서는 타당하다고 할 수 있다.

Fig. 7은 맨 위의 위치로부터 Fig. 6(a)의 (A), (B), (C)에 해당하는 각 부분의 예를 보이는 것으로서 (A)점의 위치는 Fig. 6으로부터 자유표면에 해당한다고 할 수 있다. 본 연구에서는 Table 2에 정리되어 있는 것과 같이 (B)에서 (C)까지의 거리를 상기에서 설명한 바와 같은 이유로 편의상 계층의 두께로서 간주하였으나, Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 Fig. 7의 자유표면에서 액체영역의 일부까지도 계속해서 밀도가 연속적으로 변화하기 때문

Table 2 Interface Thicknesses with Temperatures and Qualities

T_{sat}	x	A (Å)	B (Å)	C (Å)	Interface Thickness, l_{int} (Å)	Average Thickness, l_{ave} (Å)	Initial Intermolecular Length, l (Å)	Dimensionless Thickness, l_{ave}/l
100 K	0.05	56	66	71	5	4.5	3.7	1.22
	0.10	121	130	135	5			
	0.15	200	217	222	5			
	0.20	257	272	278	6			
	0.25	334	346	351	5			
	0.30	414	423	426	3			
	0.35	486	502	506	4			
	0.40	548	563	566	3			
110 K	0.05	28	40	47	7	6.38	3.77	1.69
	0.10	48	63	70	7			
	0.15	94	107	114	7			
	0.20	122	134	142	8			
	0.25	143	160	167	7			
	0.30	185	199	205	6			
	0.35	219	232	236	4			
	0.40	266	278	283	5			

Refer to Fig. 6 for the meanings of (A), (B) and (C).
Average thickness is the distance between (B) and (C).

에 경계층은 실제적으로 이보다 두꺼움에 틀림없다.

본 연구에서는 포화온도와 건도에 따른 경계층의 두께변화를 파악하기 위해 $T_{sat}=100\text{ K}, 110\text{ K}$ 의 두 경우에 대해 $x=0.05$ 부터 $x=0.40$ 까지 건도를 5%씩 증가시키면서 계산을 수행하였으며, 그 결과 경계층의 실제적인 두께는 Fig. 8에 보인 것과 같이 건도가 0.2까지는 일정하나, 그 이상이 되면 감소하는 듯한 경향을 보임을 확인할 수 있었다.

하지만 Fig. 8에 보인 결과는 각 경우에 대한 1회의 계산결과를 보인 것으로서 미소계를 대상으로 하는 MD 계산의 특성상 큰 변동(Fluctuation)을 고려할 때 이를 단정적으로 주장하기에는 무리가 있으며, 이를 확인하기 위해서는 보다 많은 계산결과가 필요하다고 판단된다. 그럼에도 불구하고 Fig. 6으로부터 경계층의 두께는 계의 온도, 즉 포화온도가 증가할수록 경계층은 두꺼워지며, 이는 기존의 연구와 일치하는 결과이다.⁽¹⁵⁾ 그러나 포화온도가 증가하면 일반적으로 포화액의 밀도는 감소하고 포화증기의 밀도는 증가하므로 이는 증기상태와 액체상태에서의 평균적인 분자간 거리가 포화온도에 따라 변화함을 의미하며, 따라서 경계층의 두께를 평가하는 경우 이의 영향을 배제하기

위한 수단이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 포화온도에 대응하는 포화액의 평균적인 분자간의 거리와 계산된 경계층 두께와의 비로서 정의한 무차원 두께로서 평가하였으며, Table 2의 최우측 열의 값에서 알 수 있듯이 포화온도에 따른 분자간 평균적인 거리의 변화를 고려하더라도 경계층의 두께는 포화온도에 따라 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 서론에서 기술한 바와 같이 미시적인 관점에서 기액계면에서의 열/물질전달현상을 파악하기 위한 연구계획의 첫번째 시도로서 자유표면의 형성을 위한 초기의 분자배치에 관한 조건 및 밀도경계층 및 온도경계층의 두께를 구하기 위해 분자동역학법을 이용하였으며, 그 결과들은 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 전산모의실험에서 포화상태에서의 기액계면의 자유표면을 형성시키기 위해서는 초기의 분자배치에 있어 분자간 거리와 본 연구에서는 취급하지 않았으나 액막의 두께는 매우 중요한 인자이며, 특히 분자간 거리를 부적절하게 선택하는 경우 자유표면은 형성되지 않는다. 적절한 분자간 거리는

포화상태의 실험치를 이용하여 식 (10)으로부터 구할 수 있으며, 이는 분자간 거리의 최소치에 대한 기준을 제공한다. 즉 식 (10)에 의해 구해진 값보다 적은 값을 사용하여 분자들을 배치하면 자유표면의 형성은 매우 어려우나, 적어도 130 % 정도의 큰 값까지는 무난히 자유표면이 형성되어짐을 확인하였다.

(2) 기존의 연구⁽²⁰⁾에서는 계의 크기가 나노미터 정도인 미소계의 경우 평형상태일지라도 증기영역과 액체영역의 온도는 동일하지 않음을 보고하였으나 이는 온도분포를 평가할 때 발생하는 계산상의 오류이며, 온도평가를 위한 시간평균시에 수밀도가 낮은 영역에서 분자가 존재하지 않는 시간을 제외한다면 온도분포는 증기영역과 액체영역에서 동일한 포화온도가 구해진다. 그러나 본 연구와 같은 미소크기의 실제 기액영역의 온도검출을 위한 측정장치의 응답특성이 fs 정도로 빠르고 계측기의 출력이 시간 평균치를 제공한다면 온도분포는 Fig. 6의 “*”으로 표시한 분포로서 표현될 것이므로 이에 대해서는 추가적인 검토가 필요하다.

(3) 계가 적어도 특정온도의 평형상태에 있을 경우 밀도경계층의 두께는 건도가 0.02 까지는 일정하게 유지되나 그 이상이 되면 감소하는 경향을 보인다. 하지만 본 연구에서 건도의 변화에 따른 경계층 두께의 계산은 1 회에 한해 수행된 관계로, 후속계산에 의해 확인되어야만 하는 사항이다.

(4) 밀도경계층의 두께는 포화온도에 의해 민감한 영향을 받으며, 포화온도에 따른 포화액의 평균적인 분자간 거리를 고려하더라도 포화온도가 높을수록 두꺼워진다.

(5) 밀도경계층의 두께를 평가하기 위해서는 경계층이 시작되는 부분의 정의를 명확히 할 필요가 있으며, 특히 액체영역에서 경계층이 시작되는 부분을 지정하는 것이 매우 중요하다. 하지만 현재까지 이에 대한 명확한 연구결과는 보고된 적이 없으며, 최소한 본 연구의 결과로부터 정성적인 평가를 위해서는 Fig. 6에 보인 “*”과 “**”의 2개의 온도분포로부터 명확히 지정할 수 있다.

본 연구의 저자들은 특히 위의 (5)항에서 언급한 액체영역에서 경계층이 시작되는 부분을 액체의 수밀도가 감소되기 시작하는 부분으로 판단하고 있다. 하지만 본 연구에서 이용한 계산계의 액막두께가 너무 얇아 이를 적절히 평가하기 어려운 관계로 현재 액막의 두께를 증가시킨 후속연구를 수행하고 있으며, 조만간 명확한 결과가 얻을 수 있을 것으로 기대하고 있다.

후 기

이 논문의 내용 중, 저자 이정혜, 최순호에 의해 수행된 부분은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다 (KRF-2004-002-D00208).

참고문헌

- (1) Schlichting, H. and Gersten, K., 2000, Boundary Layer Theory, *Springer-Verlag*, Berlin, pp. 29~48.
- (2) Incopera, F. P. and DeWitt, D. P., 1996, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, *John Wiley & Sons*, New York, pp. 346~396.
- (3) Frenkel, D. and Smit, B., 1996, “Understanding Molecular Simulation—From Algorithms to Applications,” *Academic Press*, New York, pp. 1~6.
- (4) Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., 1994, “Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method,” *Thermal Sci. & Eng.*, Vol. 2, No. 1, pp. 77~84.
- (5) Maruyama, S., 1994, “Simulation of Liquid-Vapor Inter-face by Molecular Dynamics—To Understand the Microscopic Mechanism of Evaporation and Condensation,” *J. of JSME*, Vol. 97, No. 907, pp. 484~486.
- (6) Maruyama, S., Kurashige, T., Matsumoto, S., Yamaguchi, Y. and Kimura, T., 1998, “Liquid Droplet in Contact with a Solid Surface,” *Micro. Thermophys. Eng.*, Vol. 2, No. 1, pp. 49~62.
- (7) Kimura, T. and Maruyama, S., 2002, “Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on a Solid Surface,” *Micro. Thermophys. Eng.*, Vol. 6, No. 1, pp. 3~13.
- (8) Haile, J. M., 1997, “Molecular Dynamics Simulation—Elementary Methods,” *John Wiley & Sons*, New York, pp. 188~193.
- (9) Choi Soon-Ho, 2004, “A Study on the Velocity Distribution of Gas Molecules by the Molecular Dynamics Method,” *J. of KOSME*, Vol. 28, No. 3, pp. 441~450.
- (10) Choi, S. H., Lee, J. H., Choi, H. K., Yoon, S. H., Oh, C. and Kim, M. H., 2004, “Analysis on Thermal Boundary Resistance at the Interfaces in Superlattices by Using the Molecular Dynamics,” *Proc. of Spring Conf. of KSME.*, pp. 1382~1387.
- (11) Choi, S. H., Maruyama, S., Kim, K. K. and Lee, J. H., 2003, “Evaluation of a Phonon Mean Free Path in Solid Thin Films by the Classical Molecular Dynamics,” *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol. 43, No. 5, pp. 747~753.
- (12) Choi, S. H., Maruyama, S., Kim, K. K. and Lee, J. H., 2004, “Feasibility Study of a New Model for the Thermal Boundary Resistance at Thin Film Interface,” *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol. 44, No. 2, pp. 317~325.
- (13) Choi, S. H. and Maruyama, S., 2004, “Variations in the Thermal Conductivity of Insulating Thin Films with Temperature and Pressure,” *J. of Kor. Phys. Soc.*,

- Vol. 45, No. 4, pp. 897~906.
- (14) Choi, S. H. and Maruyama, S., 2004, "Thermal Boundary Resistance at an Epitaxially Perfect Interface of Thin Films," *Int. J. of Thermal Sciences*, Accepted.
- (15) Lee, J. I., Park, S. H., Kwon, O. Y., Choi, Y. K. and Lee, J. S., 2002, "Characterization of Thin Liquid Films Using Molecular Dynamics Simulation," *KSME Int. J.*, Vol.16, No. 11, pp. 1477~1484.
- (16) Ueda Akira, 1997, Computer Simulation, *Asakura*, Tokyo, pp. 26~34.
- (17) Kittel, C., 1996, "Introduction to Solid State Physics," *Wiley*, New York, pp. 10~25.
- (18) JSME, 1983, "JSME Databook: Thermophysical Properties of Fluids," *JSME*, Tokyo, pp. 63~93.
- (19) Weng, J. G., Park, S. H., Lukes, J. R. and Tien, C. L., 2000, "Molecular Dynamics Investigation of Thickness Effect on Liquid Films," *J. of Chem. Phys.*, Vol. 113, No. 14, pp. 5917~5923.
- (20) Guo, Z. Y., Xiong, D. X., Yang, C., Chen, M. and Li, Z. X., 2000, "Continuous Liquid-Vapor Phase Transient in Microspace," *Int. J. of Thermal Sciences*, Vol. 39, pp. 481~489.