

분자동역학법에 의한 기액계면 분자의 운동특성에 관한 고찰

김혜민* · 박권하** · 최현규*** · 최순호†
(원고접수일 : 2004년 11월 12일, 심사완료일 : 2004년 12월 15일)

A Study on the Characteristics of Molecular Motions on a Liquid-Vapor Interface by a Molecular Dynamics Method

Hye-Min Kim* · Kweon-Ha Park** · Hyun-Kue Choi*** · Soon-Ho Choi†

Abstract : An experimental study of molecular motions on a liquid-vapor interface is limited due to micro-scale characteristics of a system with an angstrom or a nanometer size. Therefore, in recent, many studies for micro-scale systems have been conducted by a computer simulation because it is free from experimental limitations. In this study, through the molecular dynamic (MD) method, molecular behavior was clarified on a liquid-vapor interface and a criterion to distinguish between liquid and vapor was suggested by a potential energy and the number of neighboring molecules. At an interface, the potential energy of a molecule was increased but the number of neighboring molecules was decreased when the molecule moved into a vapor region from a liquid region, and vice versa.

Key words : Lennard-Jones potential(레나드-존스 포텐셜), Liquid-vapor interface(기액계면), Molecular dynamics(분자동역학), Neighboring molecules(인접분자), Potential energy(포텐셜 에너지)

기호설명

	N : 분자개수(number of molecules) [EA]
	ps : 피코초(pico second) [10^{-12} s]
F : 힘[N]	R : 분자간 상호작용의 절단거리(cut-off length) [σ]
k_B : 볼츠만 상수(Boltzmann constant) [J/K]	r : 거리[m]
l : 인접 분자간 거리(intermolecular distance) [m]	T : 계의 설정온도 [K]
m : 질량[kg]	

† 책임저자(한국해양대학교 해사대학), E-mail : choi_s_h@naver.com, Tel: 051)410-4261

* 한국해양대학교 대학원 기계공학과

** 한국해양대학교 기계공학과

*** 한국해양대학교 대학원 기관시스템공학부

- t : 시간[s]
- v : 속도[m/s]
- x : 전도(quality)
- Δt : 시간간격(time interval) [ps]
- ϵ : 포텐셜 웰의 깊이(depth of potential well) [J]
- ϕ : 포텐셜 에너지(potential energy) [J]
- ρ : 밀도(Density) [kg/m³]
- σ : 분자의 직경 [m]
- Å : 앙스트롬(angstrom) [10⁻¹⁰s]

1. 서 론

화력 및 원자력 발전과 같은 전통적인 산업에서의 가열/냉각시스템, 주거용 냉난방시스템 및 화공산업 등의 적절한 설계와 효율적인 운영을 위해서는 열/물질 전달현상의 정성적, 정량적 해석은 필수불가결의 요소이며, 이는 유체유동 및 열적특성에 의해 결정됨은 주지의 사실이다. 그리고 근래에 들어 새로운 연구분야로서 주목받고 있는 MEMS(Micro Electromechanical Systems) 혹은 NEMS(Nano Electromechanical Systems) 분야에서도 열물성은 매우 중요한 요소로 인식되고 있다^[1].

거시적인 열/물질 전달현상은 기존의 연구에 의해 이미 충분히 파악되고 있지만, Micro 혹은 Nano 단위의 시스템에 있어서는 물성의 변화로 인하여 현재까지 체계적으로 파악하지 못하고 있는 것도 현실이다. 이는 연구 혹은 해석대상인 계의 크기가 Micro 혹은 Nano 단위로 축소되면 거시적인 계로부터 유도된 종래의 물리법칙을 미소계에 그대로 적용할 수 없다는 것을 의미하며^[2], 심지어는 미소계의 상태를 파악하기 위해 사용되는 측정장치의 크기에 의한 제한, 오차 및 응답속도의 한계에 의해서 실험자체가 불가능하거나 실험기법이 연구의 대상이 되는 경우도 있다^[3].

그러나 최근에 와서는 컴퓨터의 급격한 성능 향상 및 대량보급으로 인해 분자동역학 및 몬테-카를로 전산모사에 의한 가상실험기법이 미소계의

특성이나 거동을 파악하기 위한 수단으로서 활발하게 연구되고 있으며, 실제로 실험조건을 적절히 계산에 반영하면 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다^{[4]-[6]}.

전술한 바와 같이 관심의 대상이 되는 계가 Micro 혹은 Nano단위가 되면 물질의 기계적, 화학적, 광학적, 열적인 물성은 일반적으로 벌크상태(Bulk State)로부터 구한 실험치와는 판이하게 다르다^{[7],[8]}. 평형상태에서의 미소계의 물성연구를 수행하는 경우, 물리적인 직관과 상식에 의해 고체로 인식되는 나노입자(Nano Particle)와는 달리 유체의 경우에는 수개에서 수백 개의 분자들이 모인 집합체인 클러스터(Cluster)가 증기 혹은 액체상태인지 그 구분이 모호해진다. 특히 기액계면에서의 온도경계층 혹은 밀도경계층을 연구대상으로 하는 경우에는 기-액 구분의 적절한 정의가 선결요소이며, 이와 같은 경우에는 개개 분자의 운동을 추적하는 분자동역학법을 이용한 해석이 최적의 방법이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 미소계에 있어서 증기, 액체상태의 구분을 위한 명확한 경계를 확립하기 위해서 분자동역학법을 이용하여 기액계면에서의 분자거동을 살펴보고, 이로부터 상태구분을 위한 특징적인 인자들을 추출하고 비교하였다.

2. 지배방정식

2.1 뉴턴의 운동방정식

분자동역학에서 분자의 움직임은 식(1)의 뉴턴의 운동방정식에 의해 결정된다.

$$F = m \ddot{r} \quad \left(\ddot{r} = \frac{d^2 r}{dt^2} \right) \quad (1)$$

상기의 식에서 m 은 분자의 질량이고, t 는 시간을 나타내고, r 는 분자의 위치벡터이다.

분자운동의 위상계적을 구하기 위해서는 식(1)의 운동방정식을 유한차분법으로 변경해야한다. 본 연구의 경우 PC를 사용하여 수행한 관계로 프로그래밍이 가장 간단하면서도 계산시간이 짧은 Euler법을 사용하였는데, 시간경과, Δt 에 따른

분자의 새로운 위치, r 과 속도, u 는 각각 식(2)과 식(3)에 의해 계산된다.^{(4)~(6)}

$$u(t+\Delta t) = u(t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (2)$$

$$r(t+\Delta t) = r(t) + u(t) \cdot \Delta t \quad (3)$$

2.2 Lennard-Jones Potential

분자동역학법은 원칙적으로 식(2)와 식(3)에 의해 주어지는 분자 혹은 입자의 운동계적만을 제공할 뿐이고, 이들 계산치로부터 계의 특성이나 물성 등을 직접적으로 구할 수는 없다. 즉 이는 관찰대상이 되는 계의 성질을 알기 위해서는 운동계적을 후처리해야 함을 의미한다.

2.1절의 식들을 사용하여 분자계적을 계산하기 위해서는 식(2)로부터 알 수 있듯이 분자상호간에 작용하는 힘, F 가 우선적으로 주어져야만 한다.

본 연구에서는 아르곤을 그 대상으로 하였으며, 아르곤과 같은 불활성 물질의 경우 분자들 간의 상호작용은 식(4)로 주어지는 Lennard-Jones 포텐셜에 의해 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다.^{(4)~(6)}

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (4)$$

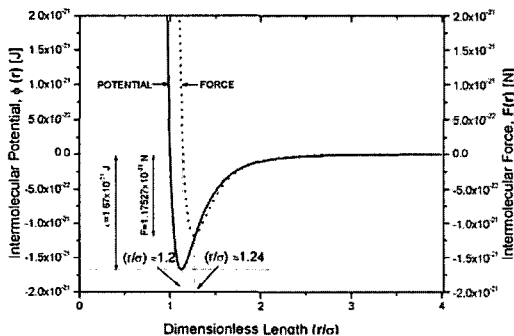


Fig. 1 Lennard-Jones potential and intermolecular force between two molecules of argon

위의 식에서 $\phi(r)$ 은 두 개의 분자 간에 작용하는 포텐셜이고, r 은 분자간의 거리, σ 는 분자직경, 그리고 ϵ 은 포텐셜 에너지가 최소일 때의 값

으로 포텐셜웰의 깊이(Depth of Potential Well)를 의미한다. 분자간의 힘은 포텐셜을 r 에 대해서 미분함으로써 얻어질 수 있으므로 분자간의 상호작용력은 최종적으로 식(6)과 같이 표현된다.

$$F = -\frac{d}{dr} \phi(r) \quad (5)$$

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

Fig. 1은 두 분자 간의 거리에 따라 작용하는 포텐셜과 힘의 변화를 나타낸다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 분자간의 상호작용은 거리 r 이 증가할수록 급격하게 감소하고, 약 $r=2.5\sigma$ 이상이 되면 거의 $\phi=0$ 이 되어 상호작용을 무시할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 분자간의 상호 작용력을 계산할 때 이 범위 내에 존재하는 주변 분자들만을 고려해도 충분하나 본 연구에서는 기존의 연구경험으로부터 $r=3.5\sigma$ 를 채택하였다.⁽¹⁾

3. 계산조건 및 방법

본 연구는 미소계에서의 증기와 액체분자의 특성을 알아보기 위한 것으로 기액계면을 형성시키기 위해서 Fig. 2(a)에 보인 것과 같이 $10 \times 10 \times 10$ 의 1000개의 아르곤 분자들을 단순입방구조(Simple Cubic Lattice)로 배치하였다. 기액계면의 성공적인 형성을 위해서는 분자간의 배치거리가 매우 중요한데, 이는 계산계의 상태에 대응하는 액체밀도의 실험치로부터 적절히 계산할 수 있음이 기존의 연구결과⁽⁹⁾에 의해 제안되었으며, 본 연구에서도 이를 적용하였다. 계산에 사용된 아르곤의 포텐셜 관련물성은 Table 1에 나타내었고, Table 2는 시뮬레이션을 위한 계산조건을 나타낸 것이다. 시뮬레이션은 평균온도가 100 K인 계에 대해서 수행하였고, 이 온도에 대응하는 포화액의 밀도는 $\rho_l = 1311.2 \text{ kg/m}^3$ 이므로 이로부터 Table 2에 보인 분자간 거리 l 을 구하였다.

Fig. 2에 보인 계산계는 건도 $x=0.05$ 를 가정한 계로서 3차원 방향으로 계산영역과 동일한 복제 영역이 무한히 확장되었다고 가정하는 3차원

주기경계조건(Periodic Boundary Condition, PBC)^[9]을 적용하였다. X방향과 Y방향의 길이는 약 36.986Å이고, Z방향의 길이는 약 178.870Å이다.

Table 1 Properties of argon

Mass of argon (m)	6.634×10^{-26} kg
Diameter of argon molecule (σ)	3.4×10^{-10} m
Depth of potential well (ϵ)	1.67×10^{-21} J

Table 2 Simulation conditions

Total number of molecules (N)	1000EA
System average temperature (T)	100K
Intermolecular distance (l)	3.6986×10^{-10} m
Quality of mixture (x)	0.05
Time interval (Δt)	0.005ps (=5fs)
Cut-off length (R)	3.5σ

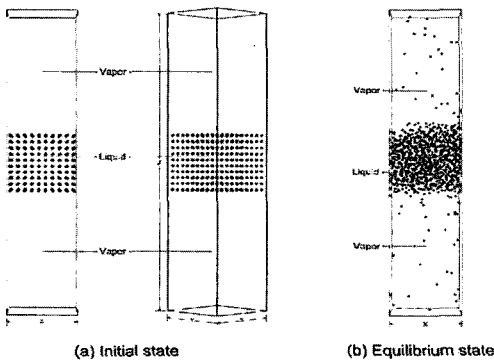


Fig. 2 Arrangement of argon molecules

시뮬레이션은 최초 온도제어를 하면서 10만 번의 반복계산을 하여 설정온도로 유지시킨 후, 초기계산과 동일한 시간동안 계를 완화시켜 평형상태에 도달시켰다. 이어서 2만 번의 반복계산을 수행한 운동론적으로부터 결과를 고찰하였다.

계산계의 온도제어는 분자의 속도를 인위적으로 조절하는 식(7) 및 (8)의 Velocity Scaling법을 이용하였으며, 이들 식에서 v_i 는 분자 i 의 순간속도, k_B 는 볼츠만 상수(Boltzmann Constant)로서 $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K이며, T_i 는 분자 i 의 속도로부터 계산되어지는 순간온도이며 T_{des} 는 계의 설정온도이다.

$$T_i = v_i^2 \times \frac{m_{AR}}{3k_B} \quad (7)$$

$$v_i |_{\neq w} = v_i \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}} \quad (8)$$

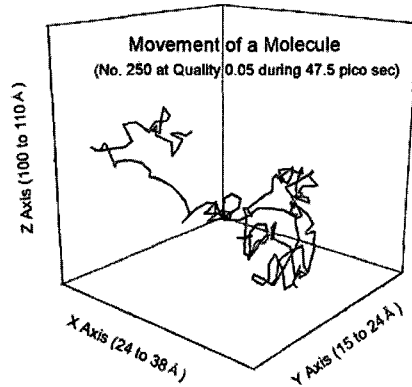


Fig. 3 The random motion of a molecule in the vicinity of a liquid-vapor interface

4. 계산 결과 및 고찰

현재까지 분자동역학을 이용한 전산모의실험에서는 액체와 증기상태를 정의하는 명확한 구분이 확립되어있지 않지만, 본 연구에서는 물리적인 직관에 기초하여 특정분자의 포텐셜에너지와 그 분자 주위에 있는 다른 분자들의 수를 이용하여 증기 및 액체의 상태를 구분하였다.

만일 특정분자가 증기로 구분된다면 주위의 분자수는 적을 것이고, 따라서 포텐셜에너지는 증가하며, 액체로 구분된다면 그 반대가 될 것이다. 주위에 있는 분자수로 구분하는 경우에는 공간범위

의 설정치에 따라 주위 분자수가 달라지는데, 본 연구에서는 3.5σ 와 1.4σ 의 두 가지 경우에 대해서 계산하였다. $r=1.4\sigma$ 는 S. Maruyama 등^[10]이 액적상태 아르곤에 대해 사용한 값이며, $r=3.5\sigma$ 는 Table 2에서 보인 분자간 상호작용의 절단거리(Cut-off Length)이다.

고체와 달리 유체의 분자운동은 Fig. 3에 보인 것처럼 그 특성상 무질서(Random)한 속성을 보이기 때문에 분자들의 거동과 포텐셜 에너지변화를 살펴보기 위하여 액체영역(No. 177), 증기영역(No. 736), 기액계면에 위치하는 분자(No. 53)와 증기영역에서 기액계면(No. 479), 또 기액계면에서 액체영역으로 이동하는 분자(No. 157)의 다섯 개의 분자를 선택하여 해석결과를 고찰하였다.

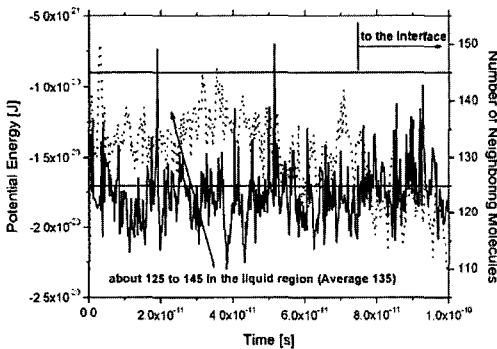


Fig. 4 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid state

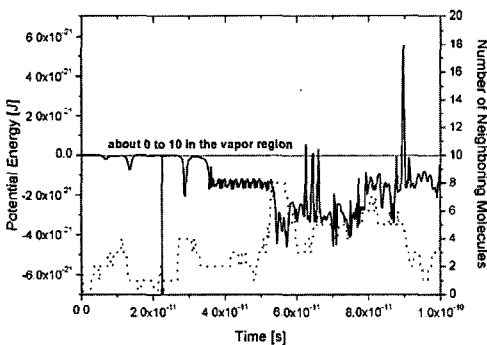


Fig. 5 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the vapor state

Fig. 4는 액체영역에서 대부분의 시간을 보낸 후 기액계면영역으로 이동하는 분자(No. 177)의 포텐셜에너지(실선)와 $r=3.5\sigma$ 에 있는 주위 분자수(점선)의 변화를 보여주는 것으로서 주위 분자는 평균적으로 135개 정도이며, 포텐셜 에너지는 -1.7×10^{-20} J 정도이다. 그래프상에서 20 ps와 50ps에서 급격히 포텐셜 에너지가 증가한 것은 특정분자와 매우 접근하여 분자간 충돌이 발생했음을 의미한다.

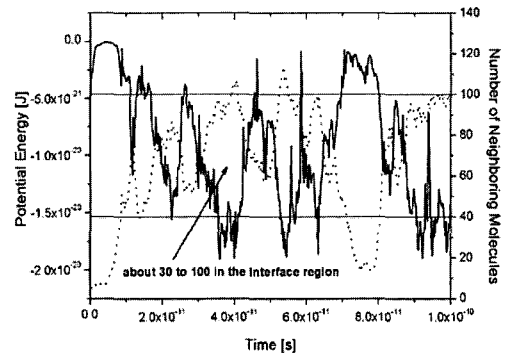


Fig. 6 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid-vapor interface

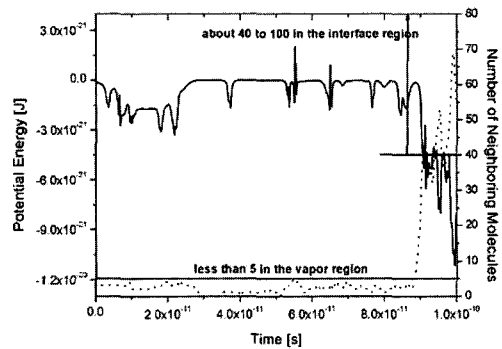


Fig. 7 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid-vapor interface from the vapor state

Fig. 5는 증기영역에 존재하는 분자(No. 736)의 예를 보인 것으로서 실선과 점선의 의미는 Fig. 4의 경우와 동일하다(Fig.6~8까지 동일). 초기에 포텐셜 에너지는 거의 0에 가까우며 이는 절단거리 $r=3.5\sigma$ 에 다른 분자가 약 2~3개정

도 존재함을 의미하며, 55 ps부터 -3.0×10^{-21} J 정도의 값을 보이는 것은 주위 분자수가 평균적으로 약 5개정도가 분포함을 나타내는 것이다. 따라서 증기영역에서는 0에서 최대 10개 정도의 분자가 주위에 존재함을 알 수 있다. 그리고 90 ps에서 포텐셜 에너지가 급격히 증가한 것은 Fig. 4에서처럼 분자간 충돌을 의미한다.

Fig. 6은 기액계면에서 움직이는 분자(No. 53)에 대한 것으로서 평균적으로 -1.0×10^{-20} J의 포텐셜 에너지를 나타내고 30에서 100개정도의 주위 분자수를 가짐을 알 수 있다. Fig. 4 및 Fig. 5의 경우와 달리 액체와 증기의 계면상에 위치하는 계로 포텐셜에너지와 주위 분자수의 변화가 급격함을 알 수 있는데, 이는 액체영역과 증기영역을 수시로 이동하기 때문이다.

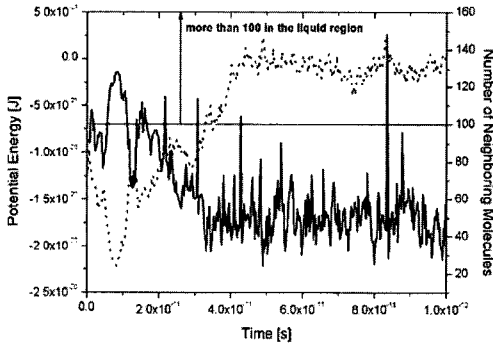


Fig. 8 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid state from the liquid-vapor interface

Fig. 7은 증기영역에서 기액계면으로 움직이는 분자(No. 479)로 0에서 -3.0×10^{-21} J의 포텐셜 에너지를 나타내는 증기영역은 5개이하의 주위 분자수를 가지며, 90 ps부터는 분자가 기액계면으로 움직이고 있음을 보여주고 그 때의 주위 분자수는 40에서 100개정도이다.

Fig. 8은 기액계면에서 액체영역으로 이동하는 분자(No. 157)로서 30 ps까지는 -1.0×10^{-20} J의 평균값을 가지며 이 때의 주위 분자수는 40에서 100개정도이고, 이는 분자가 기액계면에 존재함을 의미한다. 30 ps부터는 약 -1.7×10^{-20} J의 포텐셜 에너지를 가지며, 주위 분자수는 135개정도

이다.

Fig. 9(a)와 (b)는 앞에서 언급한 다섯 개의 분자에 대한 포텐셜에너지를 비교한 것이다. Fig. 9(a)는 기액계면, 기액계면에서 액체영역, 증기영역에서 기액계면으로 움직이는 분자들에 대한 것으로 증기영역으로 움직일수록 포텐셜에너지의 증가를 보여주고, Fig. 9(b)는 0에서 -3.0×10^{-21} J의 포텐셜에너지를 나타내는 증기영역과 약 -1.7×10^{-20} J의 포텐셜에너지를 가지는 액체영역을 비교한 것이다.

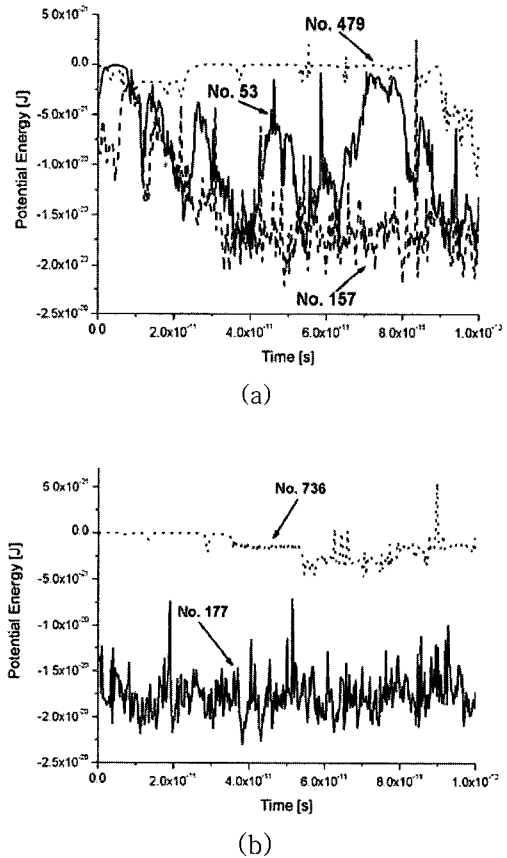
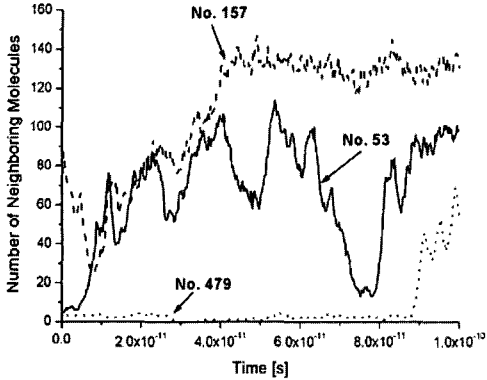


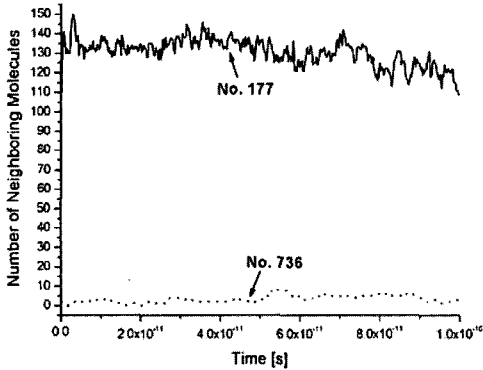
Fig. 9 Potential energy of molecules

Fig. 10(a)와 (b)는 Fig. 9(a)와 (b)에서 언급한 분자들의 주위 분자수에 대한 것이다. Fig. 10(a)는 포텐셜에너지와는 반대로 액체영역으로 갈수록 더 많은 분자수를 나타내고 있다. 증기영역과 액체영역에 각각 존재하는 분자의 주위 분자

수를 나타낸 Fig. 10(b)는 더 높은 포텐셜에너지를 보여주는 증기영역과 평균적으로 135개 정도의 더 많은 주위 분자수를 보여주는 액체영역을 볼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 10 The number of neighboring molecules

5. 결론 및 후속 연구과제

본 연구에서는 전산모의실험에 있어 증기와 액체의 특성을 파악하기 위하여 기체, 액체, 기액계면에서의 포텐셜 에너지와 주위 분자수에 대해서 정량적으로 검토하였다. 증기보다 액체의 밀도가 더 높기 때문에 액체의 경우 주위 분자 수는 증기보다 많을 것이라고 예상되는 물리적인 직관과 일치하는 결과를 얻었다. 주위 분자수가 많을수록 분자간 상호작용에 의해 포텐셜에너지는 낮아지며,

액체의 경우 분자 한 개당 평균적으로 -10^{-20} J의 값을 가지며, 증기의 경우에는 -10^{-21} J 정도임을 알 수 있었다. 기액계면영역의 분자는 상기의 두 값들 사이의 포텐셜 에너지를 가지지만 전체적으로는 액체영역에 있는 분자의 포텐셜에너지에 더 가까운 값을 보여주었다. 본 연구에서는 주위 분자수를 파악하기 위해서 $r=3.5\sigma$ 를 사용하였으나, 액체에 관한 S. Maruyama 등에 의해 수행된 연구에서 사용한 $r=1.4\sigma$ 를 적용하여도 그들과 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그들의 연구에서는 $r=1.4\sigma$ 와 같은 조건을 적용하였는지에 대한 구체적인 이유에 대해 언급하고 있진 않지만, 본 연구의 저자들은 $r=1.4\sigma$ 의 기준은 기존의 중성자 및 X-ray 회절실험의 결과인 실험계의 구조적 특성에 관한 정보를 제공하는 반경분포함수(Radial Distribution Function, RDF)로부터 결정되었다고 추측하고 있다. 하지만 RDF는 분자동역학법을 이용하더라도 충분히 계산 가능함으로 후속 연구를 통해서 이를 입증할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

참고문헌

- [1] S. H. Choi, S. Maruyama, K. K. Kim and J. H. Lee, Evaluation of the Phonon Mean Free Path in Thin Films by Using Classical Molecular Dynamics, J. of Kor. Phys. Soc., Vol. 43, No. 5, pp. 747-753, 2003.
- [2] 임세영, 나노역학 및 나노소재에 관한 테마기획을 내면서, 기계저널, 제42권, 제11호, pp. 26-28, 2002.
- [3] 박상일, 원자현미경에 의한 나노측정, 기계저널, 제42권, 제11호, pp. 55-60, 2002.
- [4] D. Frenkel and B. Smit, 1996, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Academic Press, New York, pp.1-6, 1996.

- [5] 김상락, 분자 동역학, 아카넷, pp. 5-6, 2003.
- [6] J.M. HAILE, Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods, John Wiley & Sons, pp. 38-39, pp. 177-193, 1997.
- [7] M. I. Flik, B. I. Choi, K. E. Goodson, Heat Transfer Regimes in Microstructures, ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 114, pp. 666-674, 1992.
- [8] S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu, F.E. Lockwood, E.A. Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions, Appl. Phys. Lett. 79, pp. 2252-2254, 2001.
- [9] 최현규, 송치성, 김혜민, 이정혜, 최순호, 분자동역학법을 이용한 기액계면현상에 관한 연구, 대한기계학회 논문집(B), 인쇄중, 2005.
- [10] S. Maruyama, S. Matsumoto and A. Ogita, Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method, Thermal Science & Engineering Vol. 2, No. 1, pp. 77-84, 1994.

저 자 소 개



김혜민 (金惠敏)

1982년 2월생, 2004년 한국해양대학교 기계시스템공학과 졸업(공학사), 2004년 한국해양대학교 기계공학과 대학원(석사과정).



박권하 (朴權夏)

1960년생, 1982년 성균관대학교 기계공학과 졸업(공학사), 1983년 현대자동차 제품개발연구소, 1991년 UMIST 공학석사, 1995년 UMIST 공학박사, 1995년 한국기계연구원 엔진환경연구부, 1998년 한국해양대학교 부교수.



최현규 (崔顯奎)

1975년 1월생, 1997년 군산대학교 기관공학과 졸업(공학사), 1999년 한국해양대학교(원) 기관공학과 졸업(공학석사), 2004년 한국해양대학교(원) 기관시스템공학과 박사과정 수료, 2002년~현재 (주)쓰리케이 엠아이텍 연구원, 2003년~현재 한국해양대학교 시간강사.



최순호 (崔淳豪)

1961년생, 1987년 한국해양대학교 선박기계공학과 졸업(공학사), 1989년 동대학원 선박기계공학과 수료(공학석사), 1989년 동의공업대학 시간강사, 1990년 (주)현대엔지니어링, 1992년 한국원자력연구소, 1997년 한국해양대학교 시간강사, 2003년 동경대학교 대학원 수료(공학박사), 2004년~현재 한국해양대학교 시간강사, 한국기계연구원 비상근연구원.