

Ar의 녹는점에 관한 분자동역학적 고찰

정 재 동[†]

세종대학교 기계공학과

Study on the Melting Point of Ar by Molecular Dynamic Simulation

Jae Dong Chung[†]

Mechanical Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received September 21, 2007; revision received November 16, 2007)

ABSTRACT: As a starting point of investigating what molecular dynamic simulations can reveal about the nature of atomic level of heating and cooling process, argon described by the LJ potential is considered. Stepwise heating and cooling of constant rates are simulated in the NPT (constant number, pressure and temperature) ensemble. Hysteresis is found due to the superheating and supercooling. Drastic change of volume and energy is involved with phase change, but the melting point can not be obtained by simply observing the changes of these quantities. Since liquid and solid phases can co-exist at the same temperature, Gibbs free energy should be calculated to find the temperature where the Gibbs free energy of liquid is equal to that of the solid since the equilibrium state is the state of minimum Gibbs free energy. The obtained melting temperature, $T^* = 0.685$, is close to that of the experiment with only 2% error.

Key words: Molecular dynamics(분자동역학), Melting point(녹는점), Hysteresis(이력현상), Gibbs free energy(Gibbs 자유에너지)

———— 기 호 설 명 ————

<p>E : 에너지</p> <p>G : Gibbs 자유에너지</p> <p>k_B : Boltzmann 상수, 1.381×10⁻²³ J/molecular · K</p> <p>m : 분자 질량 [kg/molecular]</p> <p>N : 분자수</p> <p>P : 압력 [Pa]</p> <p>r : 분자간 거리 [m]</p> <p>t : 시간 [s]</p> <p>T : 온도 [K]</p>	<p>T_m : 녹는점 [K]</p> <p>V : 체적 [m³]</p> <p style="text-align: center;">그리스 문자</p> <p>ϵ : Lennard-Jones 에너지 단위</p> <p>σ : Lennard-Jones 길이 단위</p> <p>ψ : 포텐셜 함수</p> <p style="text-align: center;">상첨자</p>
--	--

[†] Corresponding author

Tel.: +82-2-3408-3776; fax: +82-2-3408-3333

E-mail address: jdchung@sejong.ac.kr

* : 무차원

+ : 과열

- : 과냉

1. 서론

상변화 현상은 물리적인 측면에서의 관심뿐만 아니라 공학적인 측면에서도 그 응용 범위가 광범위한 중요한 현상이다. 거시적인 측면에서는 상경계면 해석을 위한 방법으로 VOF(Volume of Fraction)법과 Phase field법, Level set법 등의 고정격자계를 사용하는 방법^(1,2)과 ALE나 CIP법 등의 라그랑지안기법⁽³⁾이 알려져 있다. 하지만 미시적인 측면에서의 상변화 해석은 아직 기본적인 물성에 대한 연구수준이며 결정성장, 대류와의 연계, 다성분 응고 등의 복잡한 해결과제가 남아 있다. 또한 기존 연구에서도 대부분 액적⁽⁴⁾, 액체 박막⁽⁵⁾, 기포⁽⁶⁾ 등에 대한 연구나, 기·액계면⁽⁷⁾에 대한 연구들은 이루어졌으나, 상대적으로 용융과 관련된 연구는 그 중요성에 비해 많이 이루어지지 않았다.

거시적인 측면에서의 물성은 결정구조(morphology)에 따라 결정되며, 이러한 결정구조는 분자 관점에서의 결정면의 성장을 예측함으로써 알 수 있다. 급속히 발달하고 있는 전산 환경의 변화는 이러한 수요를 부분적으로 해결하고 있으며 분자동역학(Molecular dynamic simulation), 몬테칼로법(Monte Carlo simulation) 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 분자동역학을 이용하여 용융현상을 해석하기 위한 기초 연구로서 아르곤(Ar)의 녹는점을 살펴보기로 한다.

2. 분자동역학

분자동역학해석은 공간 및 시간적으로 매우 작은 영역을 대상으로 하지만, 통계적 방법과 열역학적 모델을 이용하여 시스템의 미시적인 거동과 유용한 물성들을 파악할 수 있다. 분자동역학을 이용한 구체적인 전산해석 방법은 참고문헌^(8,9)에 자세히 기술되어 있는 관계로 반복을 피하고 해석에 적용된 중요한 인자만을 언급하기로 한다.

다원자 분자 또는 포텐셜에너지와 관련된 불확실이 미치는 영향을 배제하고자 해석은 면심입방(FCC) 결정구조를 가지는 아르곤을 대상으로 한다. 이 경우 식(1)과 같이 정의된 Lennard-Jones 12-6 포텐셜을 따른다.

$$\psi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Table 1 Reduced properties for Lennard-Jones system

Property	Reduced Form
length	$r^* = r/\sigma$
time	$t^* = t(\epsilon/m\sigma^2)$
temperature	$T^* = k_B T/\epsilon$
energy	$\psi^* = \psi/\epsilon$
pressure	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
number density	$N^* = N\sigma^3$

여기서 r 은 분자간 거리를 의미하며 σ ($\sigma = 3.405 \text{ \AA}$)과 ϵ ($\epsilon/k_B = 119.8$)는 각각 포텐셜에너지가 0이 되는 길이와 포텐셜에너지 우물의 깊이를 의미한다. ϵ 는 평형상태에서 $2^{1/6}\sigma$ 의 분자거리에 대응하는 포텐셜에너지이다. 해석결과는 ϵ 과 σ 를 이용하여 무차원화 하였으며 Table 1에 정리하였다.

FCC구조의 아르곤은 3차원으로 $5 \times 5 \times 5$, 즉 $N = 500$ 분자로 구성하였다. 경계는 주기경계조건을 적용하였고 운동량방정식은 Verlet leap-frog 알고리즘을 사용하여 적분하였다. 해석영역의 영향을 살펴보기 위해 $4 \times 4 \times 4$ ($N = 256$), $6 \times 6 \times 6$ ($N = 864$), $7 \times 7 \times 7$ ($N = 1372$)에 대해서도 해석을 수행한 결과 결과에 차이를 보이지 않고 계산 시간 측면에서 합리적인 $5 \times 5 \times 5$ 를 선택하였다. 전형적인 계산시간은 가열속도 $4.17 \times 10^9 \text{ K/s}$ 로 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열할 경우 P4 2GHz에서 54시간 정도이다. 해석시간간격은 2 fs, 절단거리(cut-off distance)는 12 \AA ($\sim 3.5\sigma$)으로 하고 절단거리에서의 갑작스런 에너지변화로 인한 오차를 줄이기 위해 포텐셜함수는 8 \AA 에서 12 \AA 까지 테이퍼함수를 도입하여 1차, 2차 미분이 연속이 되도록 수정되었다.

해석은 다음 순서로 진행되었다. 우선 주어진 초기온도에서 300 ps의 평형과정 후 얻어진 분자분포에서 0.5 K만큼 온도를 상승시키고 60 ps동안 NPT해석을 수행한다. 즉 일정 온도, 일정 압력(1기압)을 유지하면서 체적, 에너지 등의 계의 특성값을 시간평균하여 구한다. 이후 다시 0.5 K 온도를 올리고 60 ps동안 NPT 해석을 수행하는 계단식 온도상승 과정을 계속 진행하면서 용융이 일어나는지를 확인하였다. 계단식 온도 상승 과

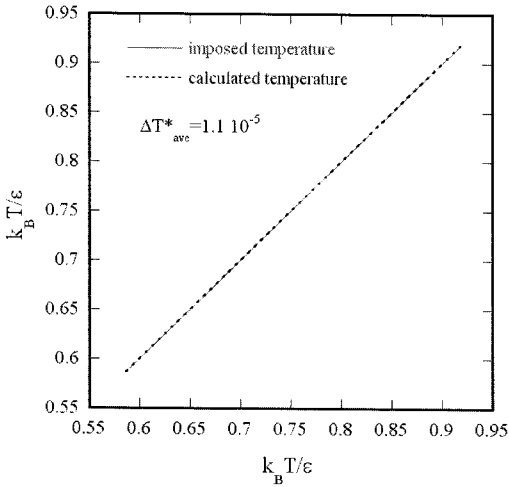


Fig. 1 Comparison of calculated temperature with imposed stepwise temperature increase.

정 시 주어진 온도와 분자동역학 계산 결과 온도는 그 차이를 구별하기 어려울 정도로 일치한다 (Fig. 1). 또한, 동일한 가열속도라면 온도변화 정도나 등온 유지 시간은 결과에 영향이 없음을 확인하였다. 등온과 등압을 유지하기 위해 Langevin piston Nose-Hoover 방법^(10,11)이 사용되었다.

응고과정은 용융과정의 마지막 온도에서의 조건을 초기조건으로 하여 용융과정과 마찬가지로 계단식 온도감소를 가지는 일정 냉각속도로 진행하였다.

가열/냉각속도가 0.5 K/60 ps = 8.33×10^9 K/s인 경우 외에도 0.25 K/60 ps = 4.17×10^9 K/s, 0.25 K/120 ps = 2.08×10^9 K/s, 0.1K/120 ps = 8.33×10^8 K/s의 서로 다른 경우에 대해 해석을 수행하였고 그 영향을 살펴보았다.

3. Ar의 용융과정/응고과정

가열속도와 냉각속도가 8.33×10^9 K/s인 경우에 가열시와 냉각시에 온도에 따른 체적의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 해석결과의 타당성을 확인하기 위해 Tepper and Briels⁽¹²⁾의 해석결과와 McGaughey and Kaviany⁽¹³⁾의 해석결과를 합쳐 도시하였다. Tepper and Briels⁽¹²⁾는 본 연구와 동일한 $N=500$ 분자를 사용하였고, McGaughey and Kaviany⁽¹³⁾는 $N=256$ 분자를 사용하였다. 본

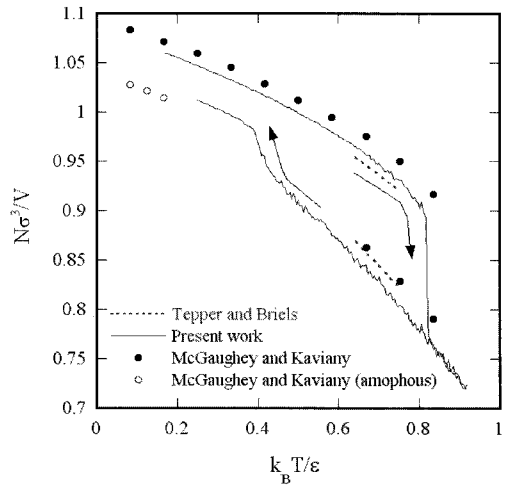


Fig. 2 Number density variations in heating and cooling process at 8.5×10^9 K/s.

연구에서와 동일하게 두 경우 모두 해석방법으로 분자동역학을 사용하였다. 정량적, 정성적으로 매우 일치하는 결과를 보인다. 특히, 본 연구와 유사한 조건에서 수행된 Tepper and Briels⁽¹²⁾의 결과는 1.5%의 범위 내에서 일치한다. 또한, 0 K에서의 결정상수는 해석결과를 검증하는 수단이 된다. 4.25 K에서 실험값⁽¹⁴⁾은 5.30017 Å로서 본 연구결과 5.267와 0.6%의 오차로 일치한다.

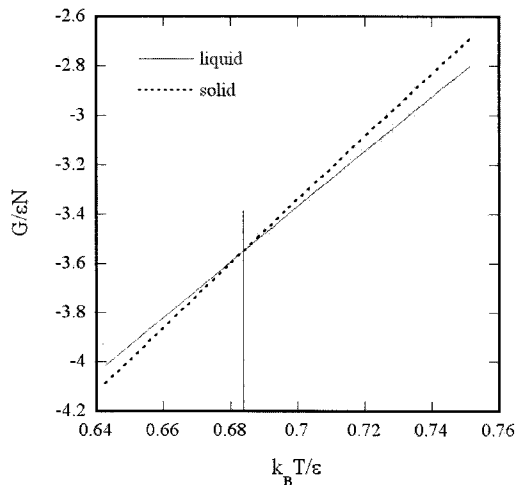


Fig. 3 Gibbs free energy as a function of temperature for solid and liquid phases. The vertical line indicates the melting point at $T^* = 0.685$.

Fig. 2에서 부호 ○로 표시된 점은 비정질(amorphous)로서 McGaughey and Kaviani⁽¹³⁾에 따르면 액상을 초기조건으로 하여 매우 빠른 속도로 냉각(8.5×10^9 K/s) 할 경우 $T^* = 0.17$ 이하에서 발견된다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 유사한 냉각속도에서(8.33×10^9 K/s) 마찬가지로 비정질이 발견되며, McGaughey and Kaviani보다 높은 온도($T^* = 0.43$)에서도 비정질이 안정적으로 유지됨을 알 수 있다. 하지만 보다 낮은 냉각속도에는(Fig. 7참조) 더 이상 비정질이 발견되지 않는다.

용융시에는 $T^* = 0.82$ 에서 급격한 체적증가를 보이고 응고시에는 $T^* = 0.43$ 부근에서 체적의 감소를 보여 용융과 응고가 이력현상(hysteresis)을 보인다.

4. Ar의 녹는점

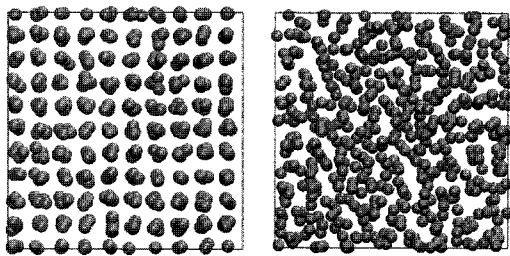
초기 연구에서는 고체에서 액체로의 상변화시 체적이 급격히 변화하는 온도를 녹는점으로 발표한 경우가 많이 있었다. 하지만 체적이 급격히 증가하는(또는, Fig. 6에서 보이듯이, 포텐셜에너지가 급격히 증가하는) $T^* = 0.82$ 은 실험값으로 보고되는 녹는점 $T^* = 0.699$ 와 상당한 차이가 있다. 용융시 보이는 이러한 과열(superheat)뿐만 아니라, 응고시에는 과냉(supercooling)으로 급격한 체적감소가 나타나는 온도($T^* = 0.43$)도 응고점(즉, 녹는점)과는 큰 차이가 있다. 따라서 정확한 녹는점을 예측하기 위해서는 Gibbs 자유에너지를 계산할 필요가 있다. 평형상태에서 Gibbs

자유에너지가 최소가 되어야 한다는 사실에서 녹는점을 정확히 예측할 수 있다. 하지만 이는 매우 많은 계산부하를 요구하는 작업이고 그 방법론 자체가 연구의 주제이기도 하다. 본 연구에서는 분자동역학의 결과를 아르곤의 액상⁽¹⁵⁾과 고상⁽¹⁶⁾에 대해 알려져 있는 정교한 상태방정식에 대입하여 간접적으로 Gibbs 자유에너지를 구하였다. Fig. 3은 그 결과로서 고려한 온도 범위 내에서 액상(직선)과 고상(점선)이 모두 가능하지만, 각상의 Gibbs 자유에너지를 구해보면 $T^* = 0.685$ 이하에서는 고상이 안정적이고 $T^* = 0.685$ 이상에서는 액상이 안정적인 상이 됨을 알 수 있다. 따라서 온도 0.685이 녹는점이 된다. 이 값은 실험값과 비교하여 2% 오차로 정확히 녹는점을 예측한다. 또한, 예측된 녹는점에서의 엔탈피 차이로 예측된 잠열(latent heat)은 Fig. 6에서 보이듯이 1.12 kJ/mol로서 실험값(1.18 kJ/mol)에 5% 오차로 일치한다.

비교적 간단한 방법으로 Luo et al.⁽¹⁸⁾은 과열 온도(T^+)와 과냉온도(T^-)가 식(2)로 연관되어 녹는점을 1% 오차 내에서 예측할 수 있다고 주장하였다. 하지만 식(2)에 대한 물리적 근거는 전혀 없는 상태이다. 식(2)를 이용하여 Fig. 2의 결과에서 녹는점을 예측하면 $T^* = 0.656$ 으로 실험값과 6%의 오차를 보인다. 녹는점을 대강 추정하기에는 유용하지만 정확한 값으로 받아들이기에는 무리가 있다고 판단된다.

$$T_m = T^+ - \sqrt{T^+ T^-} + T^- \quad (2)$$

액상과 고상에서의 전형적인 분자 거동을 보여 주기 위해 용융이 일어나기 직전인 $T^* = 0.75$ 와 용융 직후인 $T^* = 0.85$ 에서의 스냅샷을 Fig. 4에 나타내었다. 상변화시 체적의 변화가 동반되나 그림에서는 동일한 체적으로 표시하였다. Fig. 4(a)는 온도가 용융직전까지 올라간 상태이므로 FCC구조에서 다소 벗어났지만 아직도 규칙적인 분자배열을 가진 고상으로 반경분포함수(radial distribution function)을 나타낸 Fig. 5에서 확인되듯이 아직 고상의 특성을 유지하고 있다. 반면에 용융이 일어난 직후인 Fig. 4(b)에서는 분자가 불규칙하게 배열되고 반경분포함수를 보면 고상의 특성을 모두 잃어버리고 액상으로 상변화가 일어났음을 확인할 수 있다. 냉각시 $T^* = 0.75$ 는



(a) $T^* = 0.75$

(b) $T^* = 0.85$

Fig. 4 Snapshot of atomic configuration from MD simulations just before phase change (a) $T^* = 0.75$ and just after phase change (b) $T^* = 0.85$

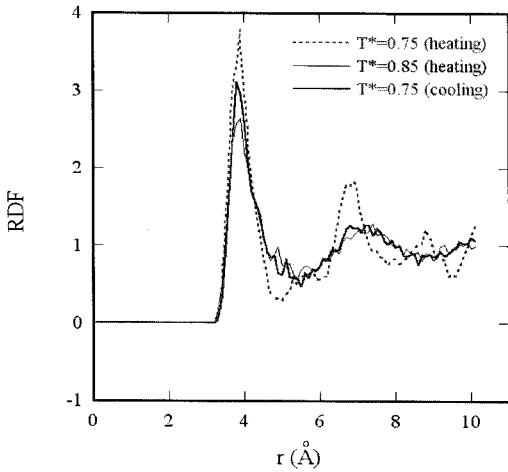


Fig. 5 Radial distribution function at $T^* = 0.75$ and 0.85 for heating process and $T^* = 0.75$ for cooling process.

가열시와는 달리 아직 액상으로, 분자거동을 나타내는 스냅사진은 Fig. 4(b)와 유사하므로 생각한다. Fig. 5에 나타난 반경분포함수를 살펴보면 액상의 특성을 지니고 있음을 확인할 수 있다.

5. 가열속도/냉각속도의 영향

가열속도와 냉각속도가 녹는점에 미치는 영향

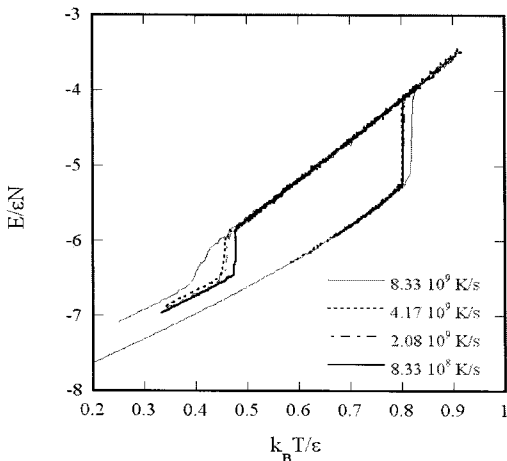


Fig. 6 Energy variations in heating and cooling process at various heating/cooling rates.

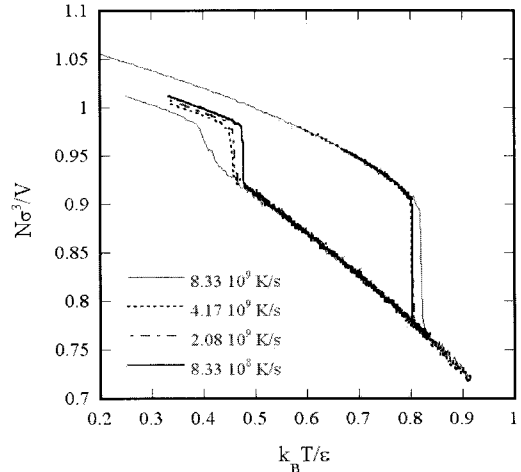


Fig. 7 Number density variations in heating and cooling process at various heating/cooling rates.

을 살펴보기 위해 4가지 서로 다른 가열속도와 냉각속도에 대해 온도에 따른 에너지와 수밀도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 가열속도가 점근적으로 0에 가까울 경우 평형상태의 거동을 보여 점차로 녹는점이 실험값에 수렴할 것으로 기대하고 계산을 수행하였다. 하지만 가열속도와 냉각속도가 가장 빠른 8.33×10^8 K/s만 다소 다른 거동을 보일 뿐 다른 가열/냉각속도의 경우 상변화에 따른 체적 또는 에너지의 급격한 변화에 큰 영향을 주지 않았다. 가열속도와 냉각속도가 점근적으로 0에 가까운 상태로 설정한 8.33×10^8 K/s는 120 ps마다 0.1 K 온도를 증가(감소)시킨 경우로 총 72 ns 동안의 해석이 이루어진 셈이다. 이는 일반적으로 분자동역학에서 수행되는 해석보다 훨씬 긴 해석 시간으로 많은 계산부하가 요구된다.

6. 결 론

분자동역학을 이용하여 용융현상을 해석하기 위한 기초 연구로서, 아르곤(Ar)의 용융, 응고과정을 살펴보고 녹는점을 예측하였다. 일정한 가열속도와 냉각속도로 계단식 온도상승/하강 과정을 NPT해석하였다. 용융시에는 $T^* = 0.82$ 에서 급격한 체적증가를 보이고 응고시에는 $T^* = 0.43$ 부근에서 체적의 감소를 보여 용융과정과 응고과정

이 이력현상(hysteresis)을 보인다. 가열속도와 냉각속도의 영향은 가장 빠른 8.33×10^8 K/s만 다소 다른 거동을 보일 뿐 상변화에 따른 체적 또는 에너지의 급격한 변화에 큰 영향을 주지 않았다. 특히, 냉각속도 8.33×10^8 K/s에서는 비정질이 발견되었다. 용융시의 과열과 응고시의 과냉으로 녹는점의 예측은 단순히 체적 또는 에너지의 급격한 변화로는 예측할 수 없고 Gibb 에너지를 비교하여 구하였다. $T^* = 0.685$ 로 예측된 녹는점은 실험값과 2% 오차로 일치하였다.

후 기

본 논문은 학술진흥재단의 대학중점연구소 지원사업(No.D00247)에 의하여 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

- Sethian, J. A., Level set methods, Cambridge University Press, 1996.
- Lakehal, D., Meiser, M. and Fulgosi, M., 2002, Interface tracking towards the direct simulation of heat and mass transfer in multiphase flows, *Int. J. Heat Fluid Flow*, Vol. 23, pp. 242-257.
- Takewaki, H., Nishiguchi, A. and Yabe, T., 1985, Cubic interpolated pseudoparticle method (CIP) for solving hyperbolic type equations, *J. Comput. Phys.*, vol. 61, pp. 261-268.
- Consolini, L., Aggarwal, S. K. and Murad, S., 2003, A molecular dynamics simulation of droplet evaporation, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 46, pp. 3179-3188.
- Weng, J. G., Park, S. H., Lukes, J. R. and Tien, C. L., 2000, Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films, *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, pp. 5917-5923.
- Park, S. H., Weng, J. G., and Tien, C. L., 2001, A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 44, pp. 1849-1856.
- Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., 1994, Surface phenomena of molecular clusters by molecular dynamics method, *Thermal Sci. Eng.*, Vol. 2, pp. 77-84.
- Haile, J. M., *Molecular dynamics simulation: elementary methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer simulation of liquid*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- Martyna, G. J., Tobias, D. J. and Klein, M. L., 1994, Constant pressure molecular dynamics algorithms, *J. Chem. Phys.*, Vol. 101, pp. 4177-4189.
- Feller, S. E., Zhang, Y., Pastor, R. W. and Brooks, B. R., 1995, Constant pressure molecular dynamics simulation: The Langevin piston method, *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, pp. 4613-4621.
- Tepper, H. L. and Briels, W., 2001, Crystallization and melting in the Lennard-Jones system: Equilibration, relaxation, and long-time dynamics of the moving interface, *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, pp. 9434-9443.
- McGaughey, A. J. H. and Kaviani, M., 2004, Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations. Part I. Lennard-Jones argon, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 47, pp. 1783-1798.
- Peterson, O. G., Batchelder, D. N. and Simmons, R. O., 1966, Measurements of X-ray lattice constant, thermal expansivity, and isothermal compressibility of argon crystals, *Physical Review*, Vol. 150, pp. 703-711.
- Johnson, J. K., Zollweg, A. and Gubbins, K. E., 1993, The Lennard-Jones equation of state revisited, *Molecular Physics*, Vol. 78, pp. 591-618.
- van der Hoef, M. A., 2000, Free energy of the Lennard-Jones solid, *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, pp. 8142-8148.
- Luo, S.-N., Strachan, A. and Swift, D. C., 2004, Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system, *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, pp. 11640-11649.