

하전입자의 응집성장에 대한 수치적 연구

박형호* · 김상수* · 장혁상**

Numerical Simulation for the Aggregation of Charged Particles

Hyungho Park, Sangsoo Kim and Hyuksang Chang

Key Words : Brownian Dynamic Simulation (브라운 운동 모사법), Aggregation (응집), Aggregate (응집체), Fractal Aggregate (프랙탈 응집체)

Abstract

A numerical technique for simulating the aggregation of charged particles was presented with a Brownian dynamic simulation in the free molecular regime. The Langevin equation was used for tracking each particle making up an aggregate. A periodic boundary condition was used for calculation of the aggregation process in each cell with 500 primary particles of 16 nm in diameter. We considered the thermal force and the electrostatic force for the calculation of the particle motion. The morphological shape of aggregates was described in terms of the fractal dimension. The fractal dimension for the uncharged aggregate was $D_f = 1.761$. The fractal dimension changed slightly for the various amounts of bipolar charge. However, in case of unipolar charge, the fractal dimension decreased from 1.641 to 1.537 with the increase of the average number of charges on the particles from 0.2 to 0.3 in initial states.

기호설명

- d_0 : 기본 입자의 직경 [m]
- D_f : 질량 프랙탈 차원
- F : 정전기력 [kg m s^{-2}]
- k_b : 볼츠만 상수 [$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$]
- k_e : 쿨롱 상수 [$\text{kg m}^3 \text{s}^{-2} \text{C}^{-2}$]
- L : 계산 격자 변의 길이 [m]
- m_p : 응집체의 질량 [kg]
- m_0 : 기본 입자의 질량 [kg]
- n : 응집체를 이루는 기본 입자의 수
- N_0 : 계산 격자에 있는 기본 입자의 총 수
- N : 계산 격자에 있는 응집체의 총 수
- q_i, q_j : i, j 번째 응집체의 전하량 [C]
- r : 응집체의 변위 [m]
- r_0 : 응집체의 질량 중심 [m]
- R_g : 응집체의 회전반경 [m]
- t : 시간 [s]
- T : 기체 온도 [K]

- u : 응집체의 속도 [m s^{-1}]
- v_{avg} : 응집체의 부피 [m^3]
- v_0 : 기본 입자의 부피 [m^3]
- X : 랜덤 힘 [kg m s^{-2}]

그리스 문자

- β : 마찰상수 [s^{-1}]
- ϕ : 전위 에너지 [$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$]
- ρ : 입자의 부피 분율
- ρ_p : 입자 밀도 [kg/m^3]
- τ : 단위 시간 [s]
- τ_i : 무차원 시간

하첨자

- k : 직교좌표의 각 성분 $k = 1, 2, 3$

1. 서론

"나노 입자(nanoparticle)"는 일반적으로 크기가 100 nm 보다 작은 입자를 지칭하는데, 거대재료에서 볼 수 없었던 많은 특성을 갖기 때문에, 새로

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과

** 회원, 영남대학교 환경공학과

운 전기적, 광학적, 자기적 응용분야에 널리 적용되고 있다.⁽¹⁾

나노 입자는 주로 기상제조법을 통해 제조된다. 특히 TiO₂ 나 SiO₂ 등 산화물 입자들은 화염 에어로졸 반응기(Flame aerosol reactors)를 통해 주로 생산되고 있는데, 화염 에어로졸 반응기에서 나노 입자는 동질 핵 생성을 통해 생성되며 응축과 응집과정을 통해 성장한다. 이러한 공정은 순도가 높고 복합물질을 만드는데 용이하며 경제적이고 대량생산이 가능하다는 장점이 있으나 일반적으로 응집체를 형성하기 때문에 응용이 제한적이다.^(2,3)

응집체는 일반적으로 구형이 아니며 프랙탈(Fractal)을 형성하는데, 기존연구에 의하면 부피가 같은 입자에 대하여, 응집체의 프랙탈 차원에 따라 성장 속도 및 광산란 특성들이 변하는 것으로 알려져 있다.^(4,5) 따라서 에어로졸 동역학을 해석하기 위하여 응집체의 형상에 대한 정확한 예측이 선행되어야 한다.

응집체의 성장 특성을 연구하기 위하여 몇 가지 수치 모사 방법이 개발 되었는데, Meakin 과 Wasserman⁽⁶⁾ 은 무작위 걷기 모델(Random Working Model)을 통해 기존의 실험에서 구한 프랙탈 차원과 유사한 값을 얻었다. 그러나 이 방법은 응집체의 거동을 크기에 관계없이 단순화 하였기 때문에 시간에 따른 입자의 성장 특성을 연구하기에 적합하지 않다. Mountain 등⁽⁷⁾은, 외력이 없는 조건에서, 응집체 성장을 브라운 운동 모사법(Brownian Dynamic Simulation)으로 계산하였다. 그들은 무작위 걷기 모델에서 계산된 값과 일치하는 프랙탈 차원을 얻었고, 기존의 에어로졸 동역학에서 밝혀진 성장특성을 잘 설명하였다.

나노 입자의 응용분야가 광범위해 지면서, 입자 생성 공정에서 나노 입자의 크기와 형상을 제어하는 것이 중요한 문제로 대두되었다. Xiong 등⁽⁸⁾은 전기적인 힘을 이용하여 응집을 제어하는 방법을 제시하였다. 그러나 그들의 결과는 입자가 항상 구형으로 성장한다는 가정에 근거한 것이기 때문에, 일반적으로 비구형으로 성장하는 응집과정을 모사하기 어렵다.

본 논문에서는 하전 입자의 응집성장을 모사하기 위하여, 무한 수의 하전 입자 사이에 작용하는 정전기력을 다룰 수 있는 수치적 방법을 유도하였다. 여기에서 얻어진 정전기력은 주기적 경계조건을 갖는 브라운 운동 모사법의 외력 항으로 다루어졌으며, 자유 분자 영역의 응집과정을 모사하는데 사용되었다.

2. 이론

2.1 응집체의 지수 법칙

응집체의 성장을 모사하기 위하여 응집체의 크기 및 형상을 정량화 할 필요가 있는데, 응집체는 수학적으로 프랙탈로 정의된다. Forrest 와 Witten⁽⁹⁾은 Hausendorff 차원을 사용하여 에어로졸 응집체의 프랙탈 특성을 연구하였다. 그들은 실험을 통해 특성길이와 기본입자의 개수 사이에 지수 관계가 있음을 확인 하였고, iron, zinc, silicon oxide 등의 프랙탈 차원이 1.7 ~ 1.9 의 값을 가짐을 보였다. 특성길이는 응집체 양 끝 단의 거리나 회전 반경(radius of gyration) 등을 사용하는데, 대체로 기존의 에어로졸 운동학에 조응하기 위하여 회전반경을 특성길이로 본다. 회전반경과 프랙탈 차원, 그리고 응집체에 포함되어 있는 기본입자의 개수는 다음과 같은 지수관계를 갖는다.

$$n \sim R_g^{D_f} \quad (1)$$

따라서 대수 차트에 n 과 R_g 를 그리면, 그래프의 기울기로부터 프랙탈 차원을 얻을 수 있다. 여기에서 R_g 는 회전반경으로 $R_g^2 = (1/n) \sum (r_j - r_0)^2$ 이며, r_0 는 응집체의 질량중심이며 $r_0 = (1/n) \sum r_j$ 이 된다.

2.2 랑게빈 방정식 (Langevin Equation)

브라운 동역학은 기체에 포함되어 있는 입자의 거동을 기술해 주는데, 입자의 크기는 기체분자에 비하여 상당히 크다. 이러한 입자들은 기체입자와 불규칙적인 충돌을 하는데, 충돌의 결과, 입자들은 불규칙적인 거동을 보인다. 이때 입자가 주변 기체와 열역학적인 평형상태에 놓여있다면, 브라운 운동에 의한 개별입자의 불규칙적인 병진 운동은 다음과 같은 랑게빈 방정식으로 표현된다.⁽¹⁰⁾

$$\frac{d(m_p u_k)}{dt} = F_k - m_p \beta u_k + X_k \quad (2)$$

여기에서 X_k 는 가우시안 랜덤 분포(Gaussian Random Distribution)를 갖는 통계적인 힘으로 나타나며 다음과 같이 평균과 제곱평균 값을 갖는다.

$$\langle X_k \rangle = 0, \quad \langle X_k^2 \rangle = 2\beta m_p k_b T \quad (3)$$

2.3 랑게빈 방정식의 해

랑게빈 방정식을 풀기 위하여 다양한 수치적

방법들이 사용되었다.⁽¹¹⁾ 본 연구는 Ermak 과 Buckholz⁽¹⁰⁾가 유도한 결과를 사용하여 수행되었다. 방정식의 해석 해는 적분시간동안 입자가 받는 힘이 일정하다는 가정을 기반으로 유도되었는데, 단일 주변기체와 열역학적 평형상태에 놓여있다면, 다음과 같이 속도와 변위에 대한 식이 유도된다.

$$u_k = u_{0,k}e^{-\beta} + \frac{F_{0,k}}{m_p\beta}(1 - e^{-\beta}) + B_1 \quad (4)$$

$$r_k = r_{0,k} + \frac{1}{\beta} \left(u_k + u_{0,k} - \frac{2F_{0,k}}{m_p\beta} \right) \left(\frac{1 - e^{-\beta}}{1 + e^{-\beta}} \right) + \frac{F_{0,k}}{m_p\beta} t + B_2 \quad (5)$$

여기에서 B_1 과 B_2 는 가우시안 랜덤 분포를 갖는 랜덤변수로서 다음과 같은 특성을 갖는다.

$$\begin{aligned} \langle B_1 \rangle &= 0 \\ \langle B_1^2 \rangle &= \frac{k_b T}{m_p} (1 - e^{-2\beta}) \\ \langle B_2 \rangle &= 0 \\ \langle B_2^2 \rangle &= \frac{2k_b T}{m_p \beta^2} \left[\beta t - 2 \left(\frac{1 - e^{-\beta}}{1 + e^{-\beta}} \right) \right] \\ \langle B_1 B_2 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

3. 수치 계산

3.1 초기 조건

응집체의 성장을 모사하기 위하여, 기본입자의 속도와 위치에 대한 초기조건을 주어야 한다. 화염 에어로졸 반응기에서 기본입자는 대부분 화염 대 하류에서 순간적으로 생성되어 응집과정을 거치게 된다. 따라서 기본입자는 통계적으로 균일한 수 농도로 분포되어있다고 가정하였고, 이때 위치는 3 차원의 각 성분에 대하여 균일 난수 발생 법 (Uniform Random Number Generator)을 이용하여 결정하였다.

한편, 초기 기본 입자는 주변 기체와 열적인 평형 상태에 놓여 있기 때문에, 속도는 각 방향에 대하여 평균이 0 이고, 분산이 $k_b T/m_0$ 인 특성을 갖는 가우시안 분포에서 무작위적으로 선택하여 결정하였다. 본 연구에서는 표준 난수 발생 법 (Normal Random Number Generator)을 이용하여 초기 속도 값을 얻었다.

계산영역에서 기본입자의 수는 500 개로 고정하였다. 계산의 특성상 랜덤변수를 사용하기때문에

통계적으로 유용한 결과를 얻기 위하여 동일 조건에 대하여 10 회 계산하여 평균치를 택했다. 또한 입자의 부피 분율을 변화시키기 위하여 입자 수는 고정하고 계산 영역의 크기를 변화시켰다.

수치 모사에서 사용한 단위 거리는 기본입자의 직경으로 하였고, 단위시간은 $\tau = (m_0 d_0^2 / k_b T)^{1/2}$ 으로, 주어진 온도와 기체조건에서 기본입자가 평균 속력으로 기본입자의 크기만큼 움직이는데 걸리는 시간으로 하였다. 여기에서 m_0 는 기본입자의 질량을 나타낸다. 또한 실제 계산은 단위시간의 1/50 에 해당하는 시간 간격으로 계산하여, 수치 계산 상 발생할 수 있는 충돌 응집체 간의 겹침 효과 (Over Lap)를 최소화하였다.

3.2 경계 조건

본 연구에서는 계산 격자 내부의 기본입자의 부피 분율을 일정하게 유지하는 주기적 경계 조건 (Periodic Boundary Condition)을 사용하였다. 또한 주기적 경계 조건은 계산 격자 내부의 하전 입자에 작용하는 정전기력을 계산하기 위하여 사용되었다. 정전기력은 장거리 힘(Long Range Force)이기 때문에, 계산 격자 내부에 있는 입자에 작용하는 정전기력은 원시격자에 있는 다른 하전 입자에 의해 작용하는 힘과 그것의 무한 복제 격자에 있는 하전 입자에 의해 작용하는 힘의 무한 합으로 주어진다. 따라서 이 힘은 Kasper⁽¹²⁾가 언급한 정전기 분산력을 미시적으로 포함한다. 이러한 정전기력은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$F_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} k_e \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \hat{r}_{ij} \quad (7)$$

정전기력은 거리의 제곱에 반비례하는 힘이므로 만일 충분히 많은 수의 복제된 계산 격자를 포함한다면 정확한 정전기력을 구할 수 있을 것이다. 그러나 이러한 과정은 상당히 많은 계산시간을 필요로 하기 때문에 현실적으로 적용하기가 어렵다. Brush⁽¹³⁾와 Ermak⁽¹⁴⁾은 단 성분 플라즈마 계의 전위를 구하기 위하여, 원시격자와 무한 복제 격자에 의한 정전기력을 원시격자에 있는 입자에 의한 정전기력으로 표현하는 방법을 제시하였다.

본 연구는 전하가 응집체의 중심에 놓여있고 기체의 유전상수는 일정하다고 가정으로 수행되었다. 이들의 제시한 방법을 본 연구에 적용하면, 무한 하전 입자에 의해 작용하는 정전기력을 다음과 같이 계산 격자 내부에 있는 입자에 의한 정전기력으로 단순화 할 수 있다.

$$F_i = -\nabla\phi_i \quad (8)$$

$$= -\sum_{j=1}^N k_e q_i q_j [\nabla\psi_1(\vec{r}_{ij}) + \nabla\psi_2(\vec{r}_{ij})],$$

여기에서 ϕ_i 는 i 번째 응집체의 전기 에너지이고 N 은 원시 계산 격자에 있는 응집체의 수이다. 그리고 q_i 와 q_j 는 응집체가 갖는 전하량을 나타내며, ψ_1 와 ψ_2 는 다음과 같다.

$$\psi_1(r) = \text{erfc}(\sqrt{\pi}r/L)/r - 1/L - Em/L, \quad (9)$$

$$\psi_2(\vec{r}) = \frac{1}{L} \sum_{\vec{l}} \left(\frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}|\vec{r}/L + \vec{l}|)}{|\vec{r}/L + \vec{l}|} + \frac{\exp(-\pi^2 \cos(2\pi\vec{l} \cdot \vec{r}/L))}{\pi^2} \right).$$

여기에서 L 은 격자의 한 변의 길이를 나타내며, Em 은 Madelung 상수이고 그 값은 단순 입방 격자(simple cubic lattice)에 대하여 $Em = 2.83729479$ 이 된다.⁽¹⁵⁾ 또한 \vec{l} 은 각 성분이 정수 값을 갖는 벡터이며, * 는 $\vec{l} = 0$ 인 경우를 제외하는 것을 나타낸다. ψ_2 에 대한 식을 다루기 위하여, Hansen⁽¹⁶⁾ 이 사용한 3 차 조화함수 전개(Cubic Harmonic Expansion)의 결과를 이용하였다.

Fig. 1 은 식 (8)에서 구한 개선된 정전기력(Modified Electrostatic Force)과 단순 쿨롱 힘(Simple Coulomb Force)을 비교한 것이다. 이 힘은 격자의 중심에 한 개의 하전 입자를 두고 나머지 한 개의 하전 입자를 대각선 방향으로 이동하면서 계산된 값이다. 단순 쿨롱 힘은 단일 계산 격자 내부에 있는 입자에 의한 정전기력만을 고려했고, 개선된 정전기력은 위에서 유도된 무한 복제 격자에 있는 하전 입자의 영향을 모두 고려한 것이다. 두 입자의 거리가 아주 가까우면 그림에서 보는 바와 같이 두 힘의 차이는 거의 없다. 그러나 거리가 커짐에 따라 상대적인 차이는 매우 커지게 된다. 한편 주기적 경계 조건으로 인하여 계산 격자의 중심과 모서리에 위치한 두 하전 입자 사이에 작용하는 정전기력은 0 이 되어야 한다. Fig. 1 을 보면, 개선된 정전기력은 단순 쿨롱 힘과 달리 모서리에서 0 이 된다. 따라서 본 연구에서 유도한 개선된 정전기력은 무한 하전 입자를 포함한 실제 시스템의 특성을 잘 묘사해 줌을 알 수 있다.

3.3 계산 과정

두 응집체에 속해있는 입자의 기본입자 가운데 서로 최단거리에 있는 기본입자 사이의 거리가 단위거리가 되면, 두 응집체가 충돌하여 새로운 응집체를 형성한다고 본다. 여기에서 충돌 후 부착

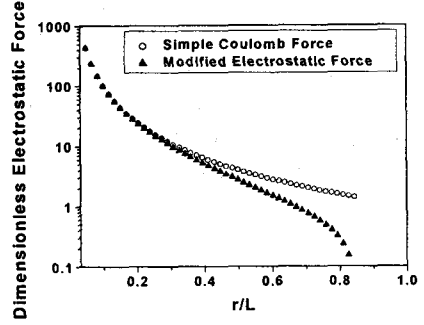


Fig. 1 Comparison between modified electrostatic force versus simple Coulomb force along the diagonal axis

확률은 1 로 하였다. 또한 응집전후에 운동량과 전하량은 보존되며, 응집이 일어난 후 새로 생성된 응집체는 곧바로 기체와 열적인 평행상태에 도달하여 또 다시 브라운 운동을 한다. 이러한 과정을 반복하여 응집체의 성장이 일어나게 된다.

4. 결과

4.1 브라운 운동 해석법의 구형 모델

본 연구에서 사용한 수치모사법을 검증하기 위하여 잘 알려진 일반 동역학 방정식과 브라운 운동 모사법을 비교해 보았다. 일반 동역학 방정식은 구형입자에 대하여 구성되어 있으므로 비교를 위하여 브라운 입자는 서로 충돌이 일어난 직후 용합되어 항상 구형을 유지한다고 가정하였고, 논문에서는 이를 구형모델로 명명하였다.

Fig. 2 에서 볼 수 있듯이, 응집의 초기에서 수 농도 감소 비(reduced number concentration)은 단분산 입자(Monodisperse Particle)와 유사한 경향을 보인다. 이것은 본 연구의 초기 응집이 단분산 구형입자로부터 개시되는 점을 고려했을 때, 서로 잘 일치하는 결과이다. 한편 응집이 진행됨에 따라 수 농도 감소 비는 자기 유사형 분포(Self-preserving distribution)와 유사해진다. 이것은 응집 후기로 갈수록 크기분포가 자기 보존형으로 근사된다는 연구결과와 잘 일치한다. 여기에서 수 농도 감소 비는 응집체의 평균크기와 직접적인 연관이 있으며 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\frac{N_0}{N(t)} - 1 = \frac{v_{avg}}{v_0} - 1 \quad (10)$$

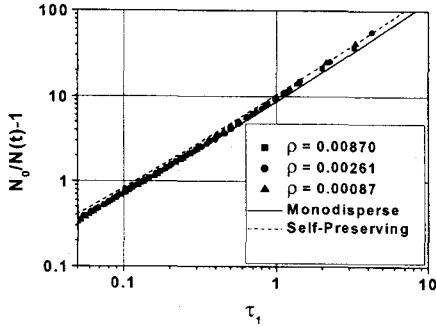


Fig. 2 Comparison of Brownian dynamic simulation versus general dynamic equations for instantaneously coalescing particles

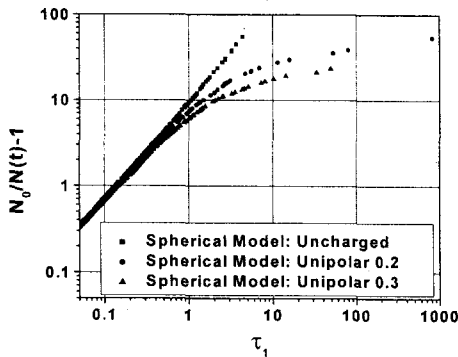


Fig. 3 Effect of particle charge quantity on reduced number concentration for instantaneously coalescing particles

여기에서 v_0 는 기본입자의 부피를 나타낸다. 한편 τ_1 은 $t/\tau \times \text{volume fraction}$ 을 나타내는 무차원 시간이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 만일 시간 축이 τ_1 으로 표시된다면 부피 분율이 변하더라도 응집체의 성장특성은 변하지 않는다. 이 결과는 기존의 여러 연구와 잘 일치한다.^(7, 17)

기본입자가 하전된 경우, 하전 특성에 따른 구형입자의 응집성장 과정이 연구되었다. Fig. 3 는 기본입자가 0 에서 0.3 까지 단극 하전 된 경우, 시간에 따른 응집체의 평균크기의 변화를 보여주고 있다. 응집 초기에서 하전 입자의 응집성장은 중성입자와 유사한 특성을 보인다. 반면 응집이 진행될수록 응집체의 평균크기는 중성과 비교하여 상당히 작아졌으며 0.3 하전의 경우 상당한 시간이 지나도 더 이상 성장이 일어나지 않는 것처럼 보인다. 이것은 응집이 진행될수록 응집체의 하전량이 증가하여 응집체 사이에 강한 전기적 척력이 작용하기 때문이다.

4.2 하전 응집체의 프랙탈 차원

응집체의 구조는 프랙탈 차원으로 정량화 된다. 프랙탈 차원은 응집체를 이루고 있는 기본입자의 수와 응집체의 회전반경의 관계에서 구해진다. 본 연구에서는 통계적으로 안정된 값을 얻기 위하여 $N_0/N(t) = 99$ 가 되는 시간에서 평균 프랙탈 차원을 구하였다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 기본입자의 수와 회전반경은 거의 선형적인 관계를 가진다. 이 그래프는 기본입자가 전기적으로 중성인 경우에 대한 결과이며, 프랙탈 차원은 $D_f = 1.76$, 표준편차는 0.060 으로서 Mountain 등⁽⁷⁾이 구한 $D_f = 1.7 - 1.9$, Meakin 과 Wasserman⁽⁶⁾의 $D_f = 1.75 \pm 0.05$, 그리고 Forrest 와 Witten⁽⁹⁾의 1.7-1.9 와 유사한 값을 보인다. 본 연구에 의하면 식 (1)의 지수 관계식은 다음과 같이 정량화 된다.

$$n = 5.658 \left(\frac{R_g}{d_0} \right)^{1.761} \quad (11)$$

한편 Fig. 4(b)에서 보여진 것과 같이, 입자가

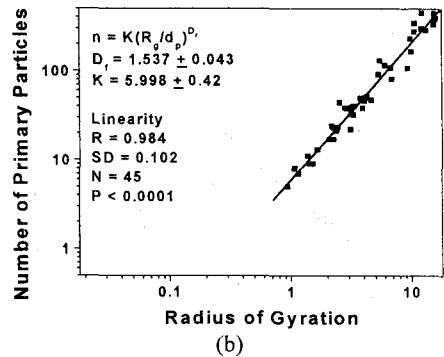
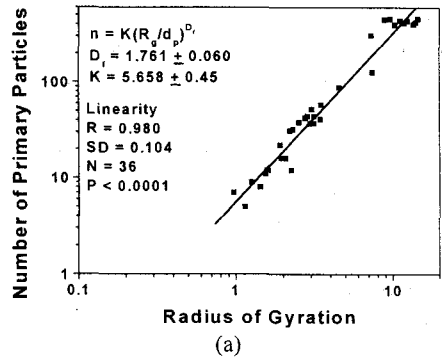


Fig. 4 Radius of gyration, in units of d_0 , versus number of primary particles in aggregates at $N_0/N(t)=99$ for two different charged cases, (a) uncharged case, (b) 0.3 unipolar charged case

Table 1 Fractal dimensions for various charged states; these data are obtained for $N_0/N(t) = 99$.

Charging State	BC3	BC1	UN0	UC0.2	UC0.3
D_f	1.756	1.732	1.761	1.641	1.537
STD of D_f	0.046	0.044	0.060	0.052	0.043
K	5.473	6.069	5.658	6.122	5.998

동극 하전 된 경우, 프랙탈 차원은 중성입자의 경우 보다 더 작아진다. 입자가 0.3 으로 하전 된 경우, 프랙탈 차원은 1.537 이었고, 표준편차는 0.043 이었다.

응집체의 형상에 미치는 전기적 효과가 Table 1 에 정리되었다. 여기에서 “BC”, “UC”, 그리고 “UN”은 각각 양극성(Bipolar), 동극성(Unipolar), 중성(Uncharged) 하전 상태를 나타내고, 숫자는 그때의 하전량을 나타낸다. 표에서 볼 수 있듯이, 동극성 하전인 경우, 프랙탈 차원은 하전량이 증가함에 따라 작아지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 강한 전기적 반발력으로 인하여 하전 된 작은 응집체가 큰 응집체 내부 깊이 침투하지 못하고, 주로 큰 응집체의 외각에 부착된다. 결과적으로 동극성으로 하전 된 입자의 응집체는 중성인 경우에 비하여 더욱 성긴 구조를 갖게 된다. 그러나 양극 하전인 경우, 프랙탈 차원은 거의 변화가 없었다. 이러한 결과는 응집체의 형상이 중성입자의 응집체와 매우 비슷하기 때문에 나타난 것이라고 보이며, 반대 극성을 갖는 입자가 충돌하면 곧바로 전기적으로 중화되는 것이 원인이라고 생각된다.

4.3 응집체의 성장

하전 상태에 따른 응집체의 성장이 Fig. 5 과 Fig. 6 에 표현되어 있다. Fig. 5 에서, 가로 축은 무차원

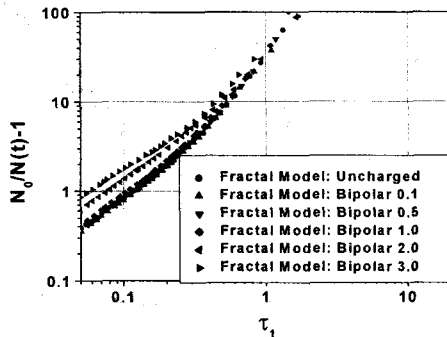


Fig. 5 Reduced number concentration, $N_0/N(t) - 1$, versus reduced time, τ_1 ($(t/\tau) \times$ volume fraction), for various bipolar charged states.

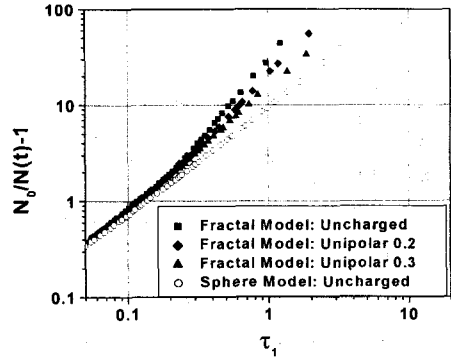


Fig. 6 Reduced number concentration, $N_0/N(t) - 1$, versus reduced time τ_1 ($(t/\tau) \times$ volume fraction), for various unipolar charged states.

시간을 나타내고 세로 축은 수 농도 감소 비로서 평균 부피를 나타낸다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 하전량이 1.0 보다 작은 경우, 양극성 하전 응집체의 평균크기는 중성 응집체의 크기와 거의 같게 나타난다. 반면 1.0 이상의 하전량에서, 응집체의 평균 크기는 중성인 경우보다 더 크게 나타나는데 주로 응집의 초기와 중기에서 나타난다. 이러한 경향은 응집의 후기에서 사라지고 중성과 같은 특성을 보인다. 이것은 양극성으로 하전 된 입자 사이에 작용하는 인력과 충돌 직후 전기적으로 중화되는 현상으로부터 이해될 수 있다. 양극성으로 하전 된 입자 군은 두 가지 전기력을 받게 된다. 동극성 입자들 사이의 척력과 양극성 입자들 사이의 인력이다. 이들 두 힘 모두 응집체를 성장시키게 한다. 즉 동극성 입자의 척력에 의해 이동하는 입자는 양극성 입자에 의한 인력으로 인해 충돌이 촉진된다. 따라서 응집체의 평균크기는 이러한 힘들이 강하게 작용하는 응집의 초기에서 주로 성장하고, 이러한 영향은 양극성 입자충돌이 이루어짐에 따라 전기적으로 중화되어 사라지게 된다. 이러한 경향은 하전량이 1 보다 큰 영역에서 더욱 분명히 나타난다.

Fig. 6 은 단극성 하전 입자들의 응집 성장과정을 나타낸다. 하전량이 증가할수록 응집체의 평균 크기는 상대적으로 작아진다. 이 결과는 위의 구형 모델에서 본 바와 같이 동극성 입자들 사이에 작용하는 강한 반발력 때문에 나타나는데, 초기 하전량이 클수록 더욱 크게 나타난다. 동극성 하전 입자의 그래프는 특정한 응집체 크기에 다르면 중성입자의 그래프에서 벗어나는다. 이 값은 0.3 과 0.2 하전량에 대하여 약 2 와 3 정도가 되는데, 이때 응집체에 포함된 평균 하전량은 0.6 정도가 된다. 이 경우 정전기력은 거의 열적인 힘과 같은

크기가 되어 그래프의 분기가 시작되는 것으로 보인다.

5. 결론

하전 입자의 응집과정을 모사하기 위한 수치모사 기법이 브라운 운동 모사법을 기반으로 개발되었고, 자유분자 영역의 응집과정을 모사하는데 사용되었다. 정전기력의 무한 합을 계산하기 위하여 개선된 정전기력을 도입하였으며, 이 모델은 주기적 경계조건의 특성을 잘 표현 하였다.

중성 입자의 프랙탈 차원은 1.761 으로서 기존의 여러 연구와 잘 부합되었다. 전하가 응집체의 중심에 놓여 있다고 가정하면, 양극성으로 하전된 입자의 경우, 프랙탈 차원은 중성과 비교하여 거의 변화가 없었으며 응집체의 평균 크기는 응집 초기에서 중성입자보다 더 커짐을 알 수 있었다. 반면 단극성인 경우, 입자의 하전량이 0.2 에서 0.3 으로 증가하면, 프랙탈 차원은 1.641 에서 1.537 으로 줄어 들었고 응집체의 평균 크기도 더 줄어 들었다.

후 기

본 논문은 과학기술부의 국가지정 연구실 사업과 교육인적자원부의 두뇌한국 21 사업, 그리고 한국과학재단의 기본연구 과제(no. 98-02000-03-01-3)의 재정지원을 받아 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Kruis, F. E., Fissan, H. and Peled, A., 1998, "Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications-a Review," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 511~535
- (2) Pratsinis, S. E., 1988, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219
- (3) Hurd, A. J. and Flower, W. L., 1988, "In Situ Growth and Structure of Fractal Silica Aggregates in a Flame," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 122, pp. 178~192
- (4) Julien. R. and Bodet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapore, pp. 77~102
- (5) Matsoukas, T. and Friedlander, S. K., 1991, "Dynamics of Aerosol Aggregate Formation," *J.*

- Colloid Interface Sci.*, Vol. 146, pp. 495~506
- (6) Meakin, P. and Wasserman, Z. R., 1984, "Some Universality Properties Associated with Cluster-Cluster Aggregation Model," *Phys. Lett.*, Vol. 103A, pp. 337~341
- (7) Mountain, R. D., Mulholland, G. W. and Baum Howard, 1986, "Simulation of Aerosol Agglomeration in the Free Molecular and Continuum Flow Regimes," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 114, pp. 67~81
- (8) Xiong, Y., Pratsinis, S. E. and Mastrangelo S. V. R., 1992, "The Effect of Ionic Additives on Aerosol Coagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 153, pp. 106~117
- (9) Forrest, S. R. and Witten Jr, T. A., 1979, "Long-Range Correlations in Smoke-Particle Aggregates," *J. Phys. A: Math. Gen.*, Vol. 12, pp. L109~L117
- (10) Ermak, D. L. and Buckholz, H., 1980, "Numerical Integration of the Langevin Equation: Monte Carlo Simulation," *J. Comp. Phys.*, Vol. 35, pp. 169~182
- (11) Turq, P., Lantelme, F. and Friedman, H. L., 1977, "Brownian Dynamics: Its Application to Ionic Solutions," *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, pp. 3039~3044
- (12) Kasper, G., 1980, "Electrostatic Dispersion of Homopolar Charged Aerosols," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 81, pp. 32~40
- (13) Brush, S. G., Sahlin, H. L. and Teller, E., 1966, "Monte Carlo Study of One-Component Plasma. I," *J. Chem. Phys.*, Vol. 45, pp. 2102~2121
- (14) Emark, D. L., 1975, "A Computer Simulation of Charged Particles in Solution. I. Technique and Equilibrium Properties," *J. Chem. Phys.*, Vol. 62, pp. 4189~4196
- (15) Kittel, C., 1967, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, pp. 91
- (16) Hansen, J. P., 1973, "Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasma," *Phys. Rev. A*, Vol. 8, pp. 3096~3109
- (17) Kaplan, C. R. and Gentry, J. W., 1988, "Agglomeration of Chain-Like Combustion Aerosols Due to Brownian Motion," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 8, pp. 11~28