분자 동력학을 이용한 액적 기화 시뮬레이션

남건우†·윤웅섭*

Molecular Dynamics Simulation of Droplet Vaporization

Gun-woo Nam · Woong-sup Yoon

Key Words: Molecular Dynamics(분자동역학), Droplet(액적), Vaporization(기화)

Abstract

A study of argon droplet vaporization is conducted using molecular dynamics, instead of using traditional methods such as the Navier-Stokes equation. Molecular dynamics uses Lagrangian frame to describe molecular behavior in a system and uses only momentum and position data of all molecules in the system. So every property is not a hypothetical input but a statistical result calculated from the momentum and position data. This work performed a simulation of the complete vaporization of a three dimensional submicron argon droplet within quiescent environment. Lennard-Jones 12-6 potential function is used as a intermolecular potential function. The molecular configuration is examined while an initially non-spherical droplet is changed into the spherical shape and droplet evaporates. And the droplet radius versus time is calculated with temperature and pressure profile.

기호설명

ϕ 분자간 퍼텐셜 함수
ϕ_{ij} i.j 두 분자간 퍼텐셜 에너지
U 퍼텐셜 에너지
F 힘
F_{ij} i.j 두 분자간 힘
H Hamiltonian 에너지
p 운동량벡터
q 위치벡터
p_i i분자의 운동량벡터
q_i i분자의 위치벡터
r 입자간 거리
ϵ 최소 에너지
zero energy separation distance
v 속도벡터
v_i^n i분자의 n번째 시간단계에서의 속도벡터
a 가속도벡터
a_i^n i분자의 n번째 시간단계에서의 가속도벡터
$\triangle t$ 시간 간격
m 분자의 질량
T 온도
T_{cr} 임계 온도
압력
P_{cr} 임계 압력
ρ 밀도
ρ_{cr} 임계 밀도
k 볼츠만 상수

† 연세대학교 기계공학과 대학원, 분무연소 연구실
E-mail : zenon12@hanmail.net
TEL : (02)2123-4812 FAX : (02)312-2159
* 연세대학교 기계공학과(부교수), 분무연소 연구실

1. 서 론

기존의 전산해석 방법은 연속체 가정 하에 시스템의 물성치를 정의하고 이것을 Navier-Stokes equation을 사용하여 해석하는 것이 주류였다. 그러나 이 방법은 시스템을 구성하는 화학종의 수가 두 개 이상이 되면 물성치의 조합의 수가 무수히 늘어나므로, 여러 가지 물질이 혼합되어 반응하는 실제의 기화 및 연소 과정의 해석에 어려움이 있다.

분자동력학은 Eulerian 좌표계를 사용하는 기존의 전산 해석 방법과는 달리 Lagrangian 좌표계를 사용하여 시스템을 구성하는 분자의 속도와 위치를 직접 계산하여 현상을 해석하기 때문에, 분자들 사이의 힘을 계산하기 위한 분자간 퍼텐셜 함수(intermolecular potential function)만 있으면 화학종의 수나 온도, 압력, 등의 환경 조건과 무관하게 사용할 수 있다. 또한 연속체 가정을 사용할 수 없는 수 나노미터 스케일의 영역에서도 분자동력학으로 해석하는 것이 가능하다.

그러나 분자동력학은 계산하는 분자의 수가 길이의 3제곱에 비례하여 증가하므로 실제 관심있게 다루는 마이크로미터 이상의 스케일에서는 시뮬레이션 하는데 많은 시간이 걸린다. 이를 해결하기 위해 다수의 분자들을 하나의 가상분자(quasi molecule)로 만들어 계산하는 스케일링(scaling) 기법을 사용한다.

본 연구에서는 스케일링 기법으로 해석하기 위한 전 단계로 submicron 크기의 아르곤 액적이 기화하는 것을 분자동력학을 사용하여 해석한다. 분자간 퍼텐셜 함수로 Lennard-Jones 12-6 potential을 사용하여 분자들 사이의 힘을 구하고 뉴턴의 운동법칙을 사용하여 분자들의 위치와 속도를 계산함으로써 기화 과정을 전개시킨다.

2. 분자 동역학

2.1 분자의 운동의 계산

분자의 운동을 묘사할 때는 분자의 위치와 운동량 두 가지 정보가 필요하다. 직교 좌표계에서 분자의 위치(q_i)와 선 운동량(p_i)은 다음과 같이 정의한다.

$$q_i \equiv xi + yj + zk$$
$$p_i \equiv m_i \frac{dq_i}{dt} \quad (1)$$

운동방정식과 운동량의 정의로부터 시간변화율에 대한 2개의 방정식을 다음과 같이 얻는다.

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i\{q_1, q_2, \cdot\cdot\cdot, q_N\} \ , \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad (2)$$

보존계에서 시스템의 총에너지는 시스템을 구성하고 있는 모든 입자들의 운동량과 위치의 함수이며, 운동에너지와 퍼텐셜에너지의 합인 Hamiltonian 에너지로 다음과 같이 정의된다.

$$H\{p_i, q_i\} \equiv \sum_{i=1}^{n} \frac{{p_i}^2}{2m_i} + U\{q_1, q_2, \cdot\cdot\cdot, q_N\} \quad (3)$$

q_i와 p_i는 독립변수이므로 위치(q_i)에 대해 Hamiltonian 함수를 편미분하면 식(4)과 같고, 이로부터 i입자에 작용하는 힘을 구할 수 있다.

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} = - F_i \quad (4)$$

분자들 사이의 위치에 따른 퍼텐셜 에너지를 분자간 퍼텐셜(intermolecular potential ϕ)이라하며, 시스템 내부에 이로 인한 분자간 힘(intermolecular force)만이 존재한다고 하면, 분자i가 받는 힘은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F_i = - \nabla\phi\{q_1, q_2, \cdot\cdot\cdot, q_N\} \quad (5)$$

따라서 어느 순간, 시스템을 구성하는 모든 분자의 위치(q_i)와 운동량(p_i)을 알고 있다면, 식(5)로부터 힘을 구하고, 식(2)로부터 시간변화율을 구하여 다음 순간에서의 위치와 운동량을 계산할 수 있다.

2.2 분자간 퍼텐셜과 분자간 힘

분자들 사이의 위치에너지를 다루는 퍼텐셜 함수로 Lennard-Jones 12-6 potential 함수(6)가 사용된다.

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

r만큼의 거리를 두고 있는 두 개의 분자는 식(7)과 같이 pairwise potential에 의한 분자간 힘을 받는다.

$$F = - \nabla\phi = 4\epsilon\left[12\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}}\right) - 6\left(\frac{\sigma^{6}}{r^{7}}\right)\right] \quad (7)$$

분자 사이의 거리에 따른 분자간 퍼텐셜과 분자간 힘을 도시하면 다음과 같다.

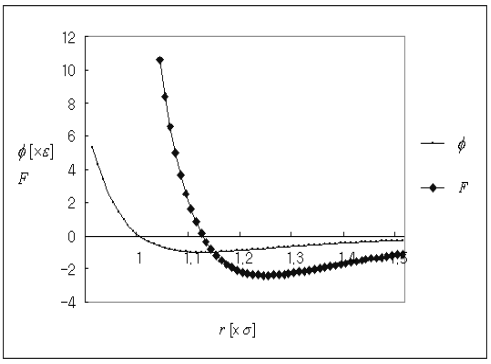


Fig. 1 Intermolecular potential(ϕ) and intermolecular force(F)

분자 사이의 거리가 1.122σ보다 크면 분자 사이에 인력이 작용하고, 1.122σ보다 작으면 척력이 작용한다. 2.67σ위치에서는 퍼텐셜 에너지가 최대 값의 1%로 감소한다.

2.3 한 개의 분자에 작용하는 힘

두개의 분자 사이에 작용하는 힘은 식(7)에 의해 구해지며, 한 개의 분자는 자신을 제외한 시스템 내부의 N-1 개의 분자와 힘을 받게 된다. 계산의 속도를 위하여 실제 시뮬레이션에서는 분자간 힘의 계산은 cutoff distance (퍼텐셜에너지가 최대 값의 1%로 감소하는 거리 2.67σ)이내에 인접한 분자들 사이에서만 계산 한다.

if $r_{ij} < 2.67\sigma$

$$F_{ij} = -\bigtriangledown\phi_{ij} = 4\epsilon[12(\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}}) - 6(\frac{\sigma^{6}}{r_{ij}^{7}})] \quad (8)$$

$$F_i = \sum_{j=1, j\neq i}^{N} F_{ij}$$

.

2.4 운동방정식

식(8)에 의해 구해진 힘으로부터 분자가 받는 가속도를 구한 후, 다음 시간단계에서의 분자의 속도와 위치가 뉴턴의 운동 방정식으로부터 계산된다.

$$a_i^n = \frac{F_i^n}{m_i}$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + a_i^n \triangle t \quad (9)$$

$$q_i^{n+1} = q_i^n + v_i^n dt + \frac{1}{2} a_i^n \triangle t^2$$

시간전개는 leap-frog scheme을 사용한 Verlet 알고리즘을 사용한다.

2.5 분자의 충돌 시험

두 개의 분자가 분자간 퍼텐셜에 의해서 충돌하는 모델을 실험함으로써 계산이 수렴할 수 있는 $\triangle t$를 정한다. 정지한 두개의 분자가 2σ 거리만큼 떨어져 있을 때 분자간 힘에 의한 인력과 척력에 의해 충돌을 반복하는 것을 모델링 하여 분자의 중심의 궤적을 도시하면 다음과 같다.

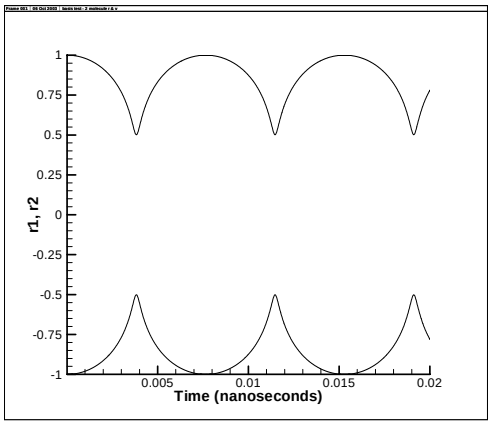


Fig. 2 Distance between two centers of colliding molecules($\times\sigma$)

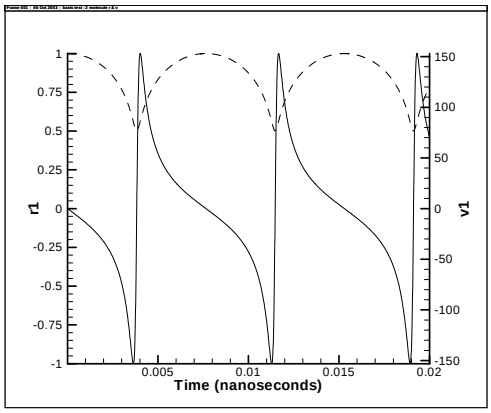


Fig. 3 Velocity profile of colliding molecule(m/s^2)

두개의 분자사이의 거리가 1.122σ 보다 크면 인력에 의해 두 분자가 서로 당기고, 1.122σ 보다 작으면 척력에 의해 서로 밀어내는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 충돌 후에 멀어지며 인력에 의해 감속된 분자는 분자 사이의 거리가 처음과 같은 2σ가 되면, 속도가 0이 되고, 인력을 이기지 못하고 다시 충돌하게 된다. $\triangle t = 10\, femto\,\sec$ 일 때 분자의 충돌 궤적을 Fig. 4에서 보면 roundoff error없이 분자의 충돌이 진행됨을 볼 수 있다. 2σ거리에서 초기속도 0으로 일 때 두 개의 분자는 $1\, nano\,\sec$동안에 131번 충돌한다.

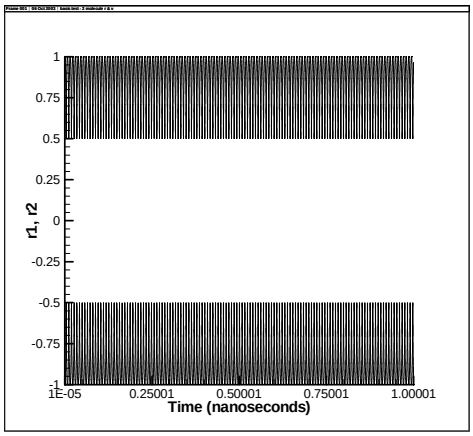


Fig. 4 Molecular trajectory for $1\,nano$ sec ($\triangle t = 10\,femto$ sec)

3. 액적기화(Droplet vaporization)

3.1 아르곤 분자

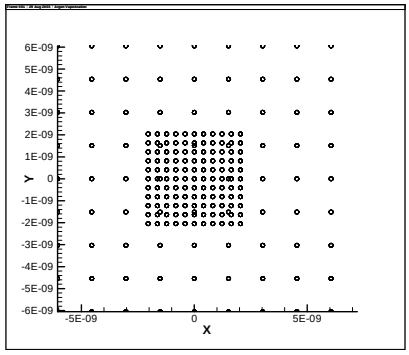
본 연구에서 사용되는 아르곤(Ar)분자는 불활성 단원자 분자이다. 따라서 운동량을 계산할 때 선운동량만을 계산할 수 있으며 분자들 사이에 분자간 퍼텐셜에 의한 힘 이외의 다른 정전기적 힘이 작용하지 않는다. 아르곤의 물성치는 다음과 같다.

σ : $0.34\,nm$	ϵ : $120k$
m : $6.6\times10^{-26}kg$	T_{cr} : $150K$
P_{cr} : $4.86Mpa$	ρ_{cr} : $535.6\,kg/m^3$

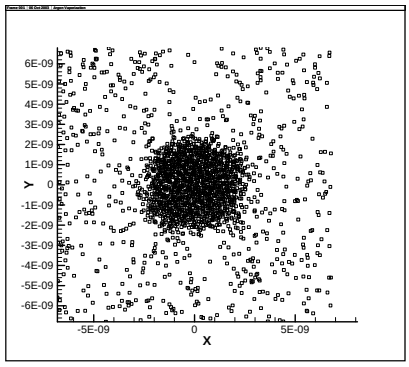
3.2 평형상태의 액적

대류속도가 0 인 기체 안에 있는 액적은 표면장력으로 인해 구형을 이루고 있다. 구형의 액적을 이루고 있는 분자들의 좌표를 일일이 정하는 것은 불가능하다. 따라서 여기서는 액적을 이루고 있는 분자를 정육면체의 격자구조로 배치한 후 스스로 분자간 힘에 의해 구형이 되도록 한다. 시스템을 구성하는 cell 하나의 크기를 한 변의 길이가 2.67σ인 정육면체로 하고, 시스템의 전체 크기를 $15\times15\times15$개의 cell로 구성된 정육면체로 한다. 초기 액적은 시스템 중앙에 있는 한변이 1.122σ인 정육면체 격자구조의 꼭지점에 $11\times11\times11$개의 분자들을 등 간격으로 배열하여 구성되며, 액적 외부의 기체는 시스템 전체 격자 안에 $9\times9\times9$ 개의 분자들을 등 간격으로 배열하여 구성한다. 이렇게 하면 분자들 사이의 최소 거리가 1.122σ보다 조금 커서 분자들은 서로 약한 인력을 받는 상태가 된다. 초기 분자들의 속도는 Maxwell 분포를 따르며, 평균온도가 $86K$가 되도록 주어진다.

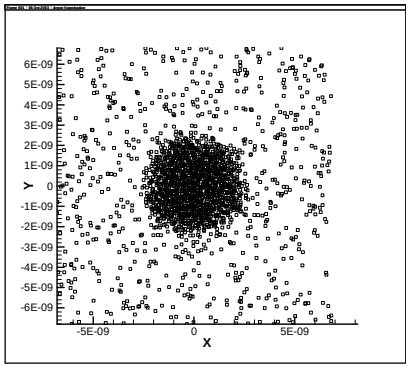
이와 같은 초기조건의 분자들을 Verlet 알고리즘을 사용하여 $\triangle t$을 $10\,femto$ sec로 하여 전개시키면, 정육면체 격자구조로 배열된 액적의 분자들과 주변 기체의 분자들은 분자간 힘에 의해 움직이며 평형상태를 이룬다. 액적은 빠르게 구형으로 변형되며 평형상태에 이르게 되는데, 정지 상태의 완전한 구형이 아니라, 요동하는 동적 평형상태가 된다.



(a) $0\,nano$ sec (initial configuration)



(b) $0.01\,nano$ sec



(c) $0.05\,nano$ sec

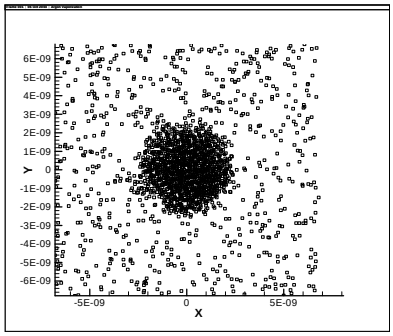
Fig. 5 Dynamic equilibrium state for droplet

분자 운동의 계산과정에서 시스템의 경계 밖으로 나가는 분자들은 다시 시스템 안으로 들어오게 하여 시스템 안에 있는 분자들의 수와 에너지가 보존되게 하며, 시스템의 경계는 periodic boundary condition을 적용한다.

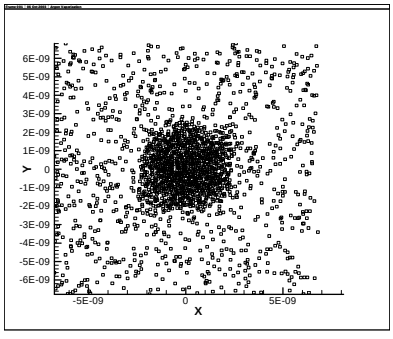
초기에 액적의 퍼텐셜이 0이 아니었으므로, 액적이 평형 상태가 되어감에 따라 퍼텐셜 에너지가 운동에너지로 바뀌어 액적의 온도는 상승한다. 따라서 구형의 액적으로 평형상태가 되는 과정에서 평균 온도가 $86K$ 가 되도록 온도를 보정해준다. 또한 액적이 브라운 운동(Brownian motion)에 의해 움직이는 것을 막기 위해 액적을 구성하는 분자들의 평균위치가 0이 되도록 액적과 분자들의 위치를 보정하여 액적이 항상 시스템의 중앙에 있게 한다.

3.3 액적의 기화

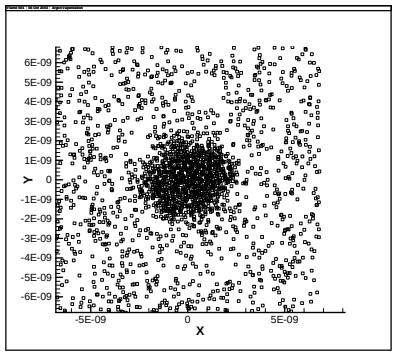
액적과 주변기체가 $86K$에서 평형상태를 이루며 $0.6\,nano$ sec까지 전개된 시스템을 경계면 cell에 있는 기체 상태의 분자들을 120K로 가열함으로써 기화시킨다. 분자를 가열하는 것은 분자의 운동에너지를 가열 온도에 맞게 증가시킴으로써 이루어지는데, 기체상태의 분자들이 액적표면의 분자들과 충돌하면서 경계면 cell에서 받은 에너지를 액적에 전달하여 액적이 기화되게 한다. 다음은 시간에 따라 액적이 기화하는 과정을 시뮬레이션 한 결과이다.



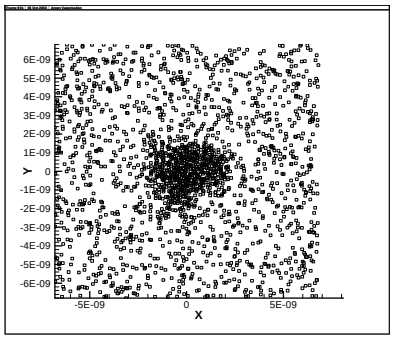
(a) $0\,nano$ sec



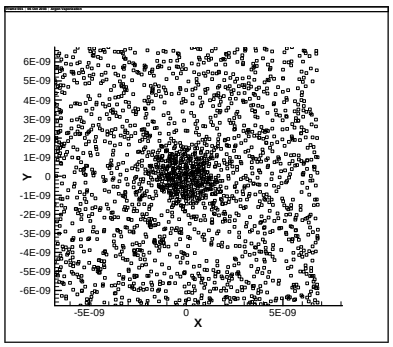
(b) $1\,nano$ sec



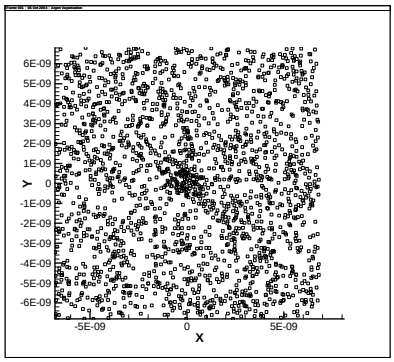
(c) $2\,nano$ sec



(d) $3\,nano$ sec



(e) $4\,nano$ sec



(f) $5\,nano$ sec

Fig. 6 Molecular distribution of evaporating droplet

분자들의 radial density 가 $0.4 \times \rho_{cr}$ 인 지점을 액적의 표면으로 하여 액적의 반경을 구하고, 시간에 따른 액적의 반경을 계산한다. 액적의 기화 과정에서 액적의 반경 변화 및 온도와 압력의 변화는 다음과 같다.

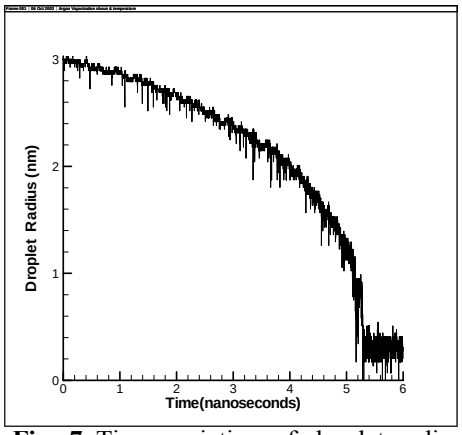


Fig. 7 Time variation of droplet radius

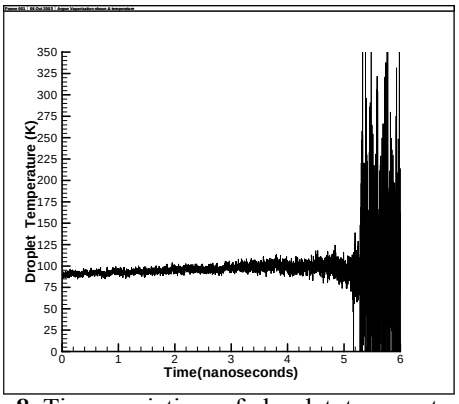


Fig. 8 Time variation of droplet temperature

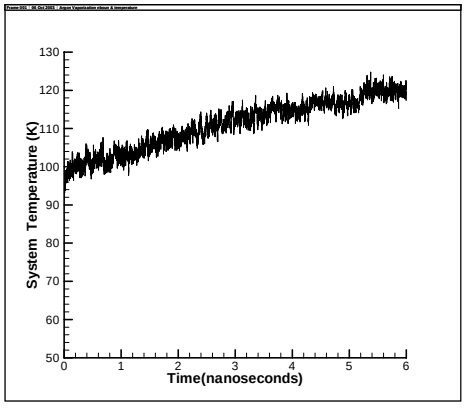


Fig. 9 Time variation of system temperature

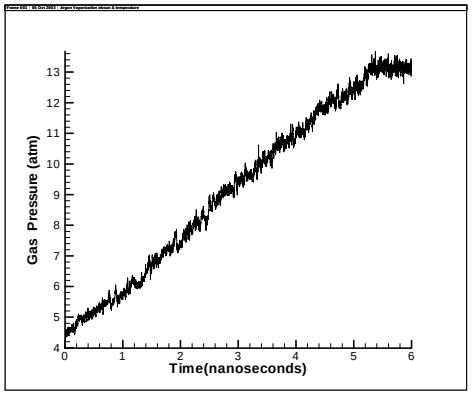


Fig. 10 Time variation of system pressure

액적이 기화하는 $0 \sim 5.2 nano\,\mathrm{sec}$ 동안에는 액적의 온도가 상승하지 않으면서 기화하는 유사 습구상태(pseudo wet bulb state)의 온도 특성을 보인다. **Fig. 10**에서 시스템의 압력이 기화가 종료될 때까지 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 시스템의 부피가 일정한 상태에서, 기화가 진행되는 동안 기체 상태의 분자 수가 증가하고 경계면 cell에서 온도를 높여주기 때문이다. 기화가 끝난 후인 $5.2\,nano\,\mathrm{sec}$ 이후엔 시스템 전체의 온도와 압력의 변화가 거의 없어 기화가 종료되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

분자 동력학을 이용하여 submicron 아르곤 액적이 기화하는 것을 시뮬레이션 하였다. 시스템을 구성하는 개개의 분자들의 운동량과 위치를 분자 동력학으로 계산하여 전개함으로써 액적의 기화율과 온도와 압력 등의 물성치를 구해낼 수 있음을 보였다. submicron 크기의 액적도 유사습구상태에서 기화가 진행된다.

기화 과정에서 압력이 증가하여 정압상태의 기화율을 얻지 못한 것과 적은 수의 분자를 시뮬레이션 하여 통계 처리함으로써 발생된 편차는 앞으로 해결해야할 과제이다.

참고문헌

(1) Lyle N. Long, Michael M. Micci, Brian C. Wong, 1996, " Molecular dynamics simulations of droplet evaporation ", Computer Physics Communication 96 167-172

(2) Donal A. McQuarrie, John D. Simon, "Molecular Thermodynamics"

(3) Lorenzo Consolini, Suresh K. Aggarwal, Sohail Murad, 2003, " Molecular dynamics simulations of droplet evaporation ", Heat and Mass Transfer 46 3179-3188

(4) M.M.Micci, T.L.Kaltz, L.N.Long, 2001, "Molecular dynamics simulations of micrometer scale droplet vaporization",Atomization and sprays. vol.11 pp 653-666