

일차 상변화 과정의 분자 동력학적 모사

이재연* · 윤용섭**

Molecular Dynamics Simulation of First-Order Phase Transition

Jae-Yeon Lee, Woong-sup Yoon

ABSTRACT

A study of argon droplet vaporization is conducted using molecular dynamics. Instead of using traditional method 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 first-order stability for phase transition of a three dementional 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 or condensates.

Key Words : Molecular Dynamics, Metastable State, Phase transition

기 호 설 명

U 분자간 포텐셜 함수	v 속도벡터
U_{ij} i, j 두 분자간 포텐셜 에너지	a 가속도벡터
r 입자간 거리	Δt 시간 간격
ϵ 최소 에너지	m 분자의 질량
σ zero energy separation distance	T 온도
F 힘	k boltzmann constant

1. 서 론

일반적인 물리적 현상, 압력, 온도 등은 모두 분자간의 상호 작용의 결과이다. 분자의 운동에너지와 포텐셜에너지의 합으로 일반적인 열역학적 물성치를 나타낼 수 있다. 반면에, 전달물성치의 경우 분자들 간의 correlation function의 형태

로 표시되어질 수 있다.

Molecular dynamics는 기본적으로 분자간의 포텐셜을 계산하여 분자간의 상대운동을 일일이 계산하기 때문에 기존의 전산유체적 접근방법의 제약성을 극복할 수 있다. Molecular dynamics simulation에서는 모든 물성치와 상평형은 더 이상 별도의 식이 아닌 분자간의 상호운동에 모두 포함되어져 있다. 그러므로, molecular dynamics simulation은 기존의 전산유체역학적 접근방법을 대체할 수 있는 획기적인 방법이라 할 수 있다.

상변화가 일어날 때는 두 상간의 화학 포텐셜이 같을 때이다. 화학 포텐셜이 적을수록 물질의

* 연세대학교 기계공학과 대학원

† 연락처, vostoc@nate.com

** 연세대학교 기계공학과

상태가 안정해지기 때문에 두 상간의 화학 포텐셜이 더 낮은 쪽으로 물질의 상태가 변하게 되는 것이다. 이때 화학 포텐셜의 값은 연속적이거나 그 1차 미분 값이 연속적이지 않은 상 변화를 1차 상변화라고 한다.

Rocket combustor 안에서의 액적의 기화, 연소 과정에서 이러한 상변화 과정은 필연적이다. 제한된 공간에서 제한된 시간 안에 액적을 연소 시켜야 하는 경우 충분한 에너지 전달이 일어나기란 쉽지가 않다. 따라서 이러한 조건에서 연소가 일어나는 경우 액적이 증발하는 과정에서 액체 분자가 superheated되는 metastable state가 생기게 된다.

Metastable state는 갑자기 온도나 압력이 변하였을 때 나타나는 과응축, 과포화 상태이다. 일정 온도하에서 압력이 갑자기 떨어지면 액체가 끓는점을 지나서도 끓지 않고, 압력이 갑자기 상승하면 어는점을 지나서도 얼지 않는 것을 말한다. Fig. 1을 보면 액체의 압력이 끓는점 이하로 내려갔음에도 계속 액체상태인 것을 L-L' 선에서 볼 수 있다. 기체 역시 마찬가지로 응축점 이상의 압력을 가지고 있음에도 불구하고 계속 기체상태로 남아있는 것을 V-V'에서 볼 수 있다. Fig. 2의 μ -P diagram에서도 마찬가지로 metastable state를 보여주고 있다. 그러나 점선과 같이 L'-V'간의 이동은 불가능하다. 불안정한 상태이므로 인위적으로 만들지 않는 한 자연상태에서는 그렇게 변할 수 없다.

이러한 상변화 과정은 고온 고압하에서 일어나기 때문에 기존의 수치해석 식으로는 모사하기엔 어려움이 많기 때문에 molecular dynamics simulation을 사용하여 모사하고자 한다.

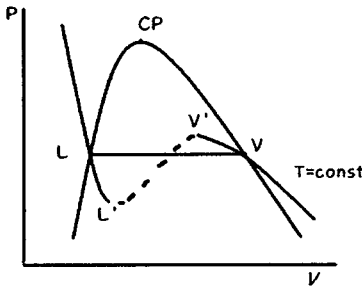


Fig. 1 Metastable state P-V diagram

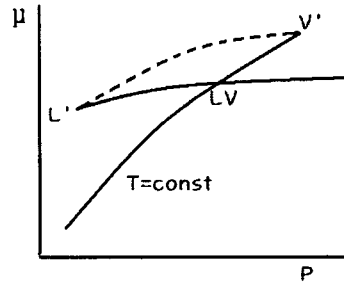


Fig. 2 Metastable state μ -P diagram

2. Molecular Dynamics Simulation

2.1 분자간의 포텐셜

분자의 직교좌표를 x_n , 속도를 v_n 으로 하면

$$E = \sum_n \frac{1}{2} m_n v_n^2 + U(x_1, x_2, \dots) \quad (1)$$

이므로

$$m_n \cdot \frac{\partial v_n}{\partial t} = - \frac{\partial U}{\partial x_n} \quad (2)$$

$$\frac{\partial x_n}{\partial t} = v_n \quad (3)$$

와 같이 된다. 이것을 분자동력학의 기초식이라고 부른다. 기초식의 우변은 분자간에 작용하는 힘

$$F_n = - \frac{\partial U}{\partial x_n} \quad (4)$$

을 나타내며, 포텐셜 U는 원자핵 사이의 것과 전자상태에 의한 것으로 이루어진다. 이러한 포텐셜 중 가장 간단하게 원자나 분자 집단의 특성을 나타내면서 널리 쓰이는 것은

$$U(r) = \epsilon_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \epsilon_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \quad (5)$$

식 (5)의 형태이며 Lennard-Jones (n-m) 포텐셜이라고 부른다. 우변 제 1항이 반력항, 제 2항이 인력항이다. 특히

$n=12, m=6, \epsilon_1 = \epsilon_2 = 4\epsilon$ 으로 한

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

을 Lennard-Jones (12-6) 포텐셜이라고 하고, 여기서 $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma = 1.122\sigma$, $U(r_{\min}) = -\epsilon$ 이다. 즉, 포텐셜의 골 깊이를 나타내는 ϵ 과 그 때의 원자-분자간 위치인 σ 의 두 개의 파라미터로 포텐셜 특성을 간단하게 나타내므로, 원자-분자간의 포텐셜 특성이 그들의 운동과 상태에 정성적으로 어떻게 작용하는가를 알아보는데 편리하며, 이 정도로 충분할 때가 많다. 특히 비극성의 중성분자에서는 비교적 잘 맞으며, 많은 분자에 대한 ϵ, σ 의 값이 알려져 있다. 일반적으로 분자간의 거리가 가장 가까울 수 있는 거리는 1.122σ 이다. 분자들이 이보다 가까워지면 분자간에 척력이 작용하고, 분자들이 이보다 멀어지면 분자간에 인력이 작용하게 된다. 만약 분자간의 거리가 점점 멀어져서 어느 거리 이상 멀어지게 되면 인력이 작용하는 범위를 넘어서게 되어, 분자간의 포텐셜이 거의 없어지게 된다. 그러한 분자간의 거리를 cut-off radius라고 하며 약 2.67σ 정도이다. 이 위치에서는 포텐셜 에너지가 약 1% 정도로 감소한다. 따라서 molecular dynamics simulation을 위한 초기 분자 배열 셋팅을 할 때 분자 간의 간격이 cut-off radius 안에 들도록 설정해놓는 것이 매우 중요하다.

2.3 분자의 온도

분자의 운동에너지를 $E_i^{(k)}$, 그 운동의 자유도를 v 로 하면, 그 분자 i 의 운동에 대응하는 분자온도 T_i 는

$$vkT_i = 2E_i^{(k)} \quad (7)$$

로 대응시킬 수 있다. 따라서 무차원화 온도 T_{ref} 를 포텐셜 에너지의 대표값 U_{ref} 로 하여

$$T_{ref} = \frac{U_{ref}}{k} \quad \text{또는} \quad \frac{\epsilon}{k} \quad \text{로 나타낼 수 있다.}$$

온도라고 하는 개념은 열역학적으로 평형인 시스템에 대한 것이며, 평형 시스템에서는 모든 온

도가 같게 되거나 또는 모든 온도가 같게 되면 그 시스템은 열역학적으로 평형에 도달한다고 하는 개념이다. 이를 위하여 운동의 자유도 v 를 위의 식(7)에 도입하고 있다. 그러나 이와 같은 개념과 일치시키기 위해서는 어느 정도의 크기의 분자계가 어느 정도의 계측시간으로 위에 정의한 온도를 생각하여야 하는가 하는 문제가 남는다. 게다가 상변화 중에는 평형 시스템으로 가정하여 따라서 원자, 분자계의 열역학적인 온도를 원자, 분자의 운동에너지로서 정의하기 위해서는 적당한 크기의 분자계 및 계측시간을 고려하지 않으면 안 된다.

2.4 Periodic Boundary Condition

molecular dynamics simulation을 하다 보면, 분자들이 설정해놓은 경계에 닿을 경우 어떻게 처리해야 하는지 고민이 된다. 어디까지나 simulation을 위해 가상적으로 설정해놓은 경계면이기 때문에 그 경계면에서 분자들이 튕겨 나온다고 처리를 하면 올바른 분자의 운동을 모사할 수 없게 된다. 반면, 그냥 투과하는 것으로 처리를 한다면 분자들의 밀도가 점점 줄어들어 이 또한 올바른 계산이 되지 못하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 periodic boundary condition 이라는 방법을 사용한다. [1]

3. Molecular Dynamics를 이용한 phase-transition simulation

3.1 기초식

(m_i, σ, ϵ) 에 의해 기준량들을 아래와 같이 모두 무차원화 한다.

$$t_{ref} = \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \sigma \quad (15)$$

$$x_{ref} = \sigma \quad (16)$$

$$v_{ref} = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}} \quad (17)$$

$$\epsilon_{ref} = \epsilon \quad (18)$$

$$T_{ref} = \frac{\epsilon}{k} \tag{19}$$

기준량들이 무차원화 되면 지배 방정식은

$$\frac{dv_i}{dt} = F_i \tag{20}$$

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i \tag{21}$$

$$F_i = \sum_{j=1}^{\infty} (x_i - x_j) \cdot 24r_{ij}^{-8} (2r_{ij}^{-6} - 1) \tag{22}$$

가 된다. 이들 지배 방정식들은

$$\sum_{i=1}^N x_i = 0, \quad \sum_{j=1}^N v_j = 0 \text{ 을 만족한다.}$$

periodic boundary condition을 적용하여 분자 위치의 계산값이 $x_i > l/2$ 이면 $x_i - l \rightarrow x_i$ 으로, $-l/2 > x_i$ 이면 $x_i + l \rightarrow x_i$ 으로, $y_i > l/2$ 이면 $y_i - l \rightarrow y_i$ 으로, $-l/2 > y_i$ 이면 $y_i + l \rightarrow y_i$ 으로 바뀌도록 한다.

3.2 모델 분자

본 연구에서 모델이 된 분자는 단원자 불활성인 아르곤 분자이다. 단원자 분자이므로 운동량을 계산할 때 회전 운동량의 고려없이 선 운동량만을 고려하여도 된다는 잇점이 있다. 또한 불활성이므로 분자간 포텐셜에 의한 힘 이외의 다른 전자기적 힘이 작용하지 않는다. 아르곤의 물성치는 다음과 같다.

$\sigma = 0.34\text{nm}$	$\epsilon = 120\text{k}$
$m = 6.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$	$T_{cr} = 150\text{K}$
$P_{cr} = 4.86 \text{ Mpa}$	$\rho_{cr} = 535.6\text{kg/m}^3$

3.3 Simulation 결과

한 번에 분자들이 24개씩 위치하도록 분자들의 위치를 설정한 다음에 $T_{ref} = 0.2$ 로 하여서 T_{ref} 를 0.1씩 높여가면서 언제 분자들이 모두 기화하는지를 조사하여 보았다. Fig. 3은 본격적인 조사 시작 전의 초기 분자배열 모습이다. 분자들이 각각 cut-off radius 안에 들도록 설정하였다.

Fig. 4를 보면 $T_{ref} = 0.2$ 일때는 응축상의 온

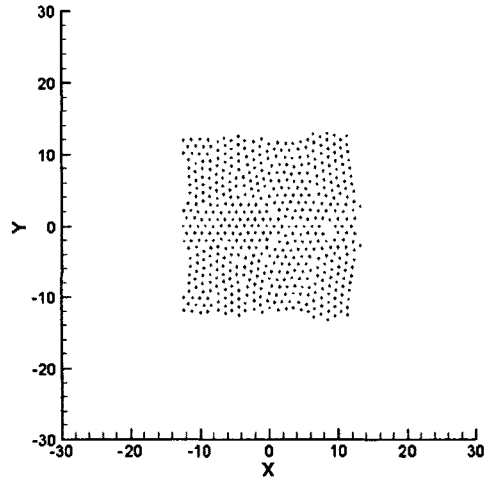


Fig. 3 24 x 24 분자 배열에서 초기 배열 상태

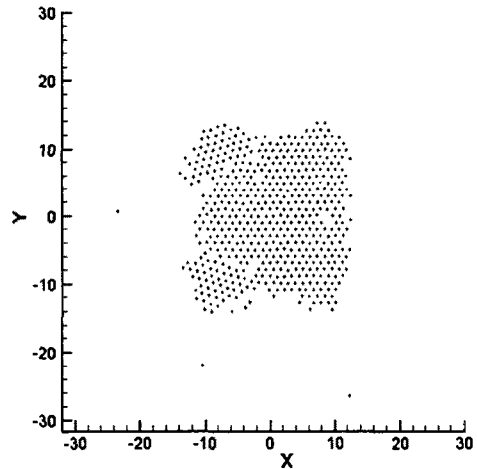


Fig. 4 24 x 24 분자 배열, $T_{ref} = 0.2$ 일때

도이므로 분자들의 움직임을 관찰한 결과 별 차이가 없다. 상호작용에 의해 약간씩 움직이기는 하나 전반적으로 큰 덩어리를 유지하고 있는 게 보인다. 점차적으로 온도를 0.1 씩 올려가면서 관찰한 결과 분자들의 움직임이 서서히 빨라졌으며 $T_{ref} = 0.4$ 정도에서 중심의 덩어리만 남고 가장 자리의 분자들은 거의 기체상태로 변화였다. Fig. 5에서 보면 0.5에서 분자들이 세 조각으로 쪼개지다가 완전히 기체 상태로 변화였다. 24 X 24 분자 배열에서는 계속 열을 가하여 기화를 시킬 때 완전히 기화되는 점, 즉 끓는 점은 $T_{ref} = 0.5$ 임을 알 수가 있다.

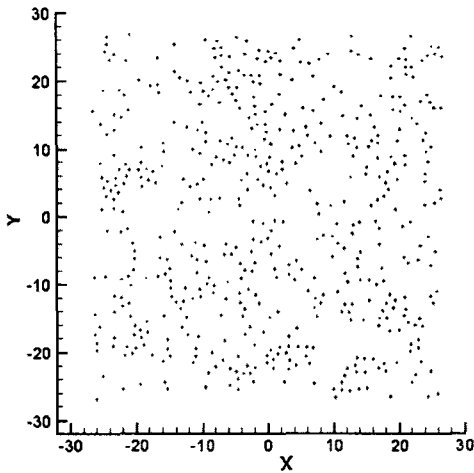


Fig. 5 24 x 24 분자 배열, $T_{ref} = 0.5$ 일 때

24 x 24 분자 배열에서 응축 과정 모사를 해 보았다. 초기 온도는 $T_{ref} = 3.0$ 으로 하였다. Fig.6을 보면 완전히 분자들이 자유롭게 흩어져 있는 것을 볼 수가 있다. 기체상태이거나 혹은 임계상태를 넘어선 supercritical fluid라고 할 수 있다.

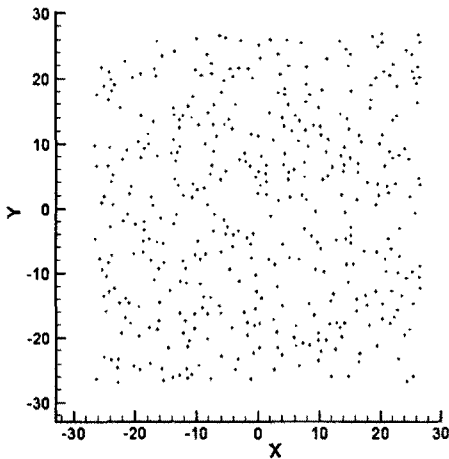


Fig. 6 24 x 24 분자 배열, $T_{ref} = 3.0$ 일 때

점차 온도를 0.1씩 낮추어가며 언제 응축되는 지 관찰하였다. $T_{ref} = 0.3$ 일때 분자들이 응축되는 모습이 관찰되었다. 확인을 위해 $T_{ref} = 0.2$ 까지 온도를 낮추어봤지만 더 응집되는 모습은 관찰할 수 없었다. 초기에 배열했던 모양대로 생기

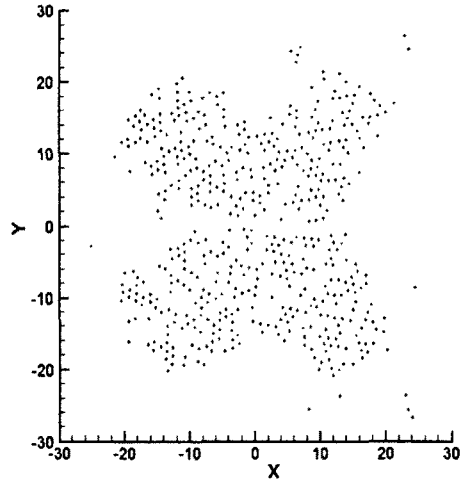


Fig. 7 24 x 24 분자 배열, $T_{ref} = 0.3$ 일 때

지는 않았지만 자유롭게 흩어졌던 분자들이 완전히 모이는 온도 즉, 응축점은 $T_{ref} = 0.3$ 임을 알 수 있었다.

앞의 24 x 24 분자 배열에서 모사한 결과 끓는점과 응축점이 다름을 확인하였다. 분자갯수가 이러한 현상의 또 다른 지배요인이 아님을 밝히 고자 32 x 32 분자 배열에서의 모사도 해 보았다. 밀도와 분자간격은 24 x 24 분자 배열 계산에서와 동일하게 맞추었다. 24 x 24 분자 배열 계산에서와 마찬가지로 초기 응축상 온도는 $T_{ref} = 0.2$ 로 설정하였다. 동일하게 T_{ref} 를 0.1 씩 올려가면서 분자들의 모습을 관찰하였다. 마찬가지로 $T_{ref} = 0.5$ 일 때 모든 분자들이 완전히 흩어져서 기체상태가 되었음을 확인할 수 있었다.

32 x 32 분자 배열에서 응축 과정 모사도 해 보았다. 앞의 24 x 24 분자 배열의 응축 과정 모사와 달리 초기 온도는 $T_{ref} = 1.5$ 로 하였다. 먼저 24 x 24 분자 배열의 응축과정 모사에서 초기 온도를 $T_{ref} = 3.0$ 으로 설정해주었을 때 $T_{ref} = 0.4$ 에서야 분자 운동이 눈에 띄게 느려지는 경향을 보였으므로 $T_{ref} = 1.5$ 으로 줄여도 결과에 영향을 미치지 않을 것이라는 판단이 들어서였다. $T_{ref} = 1.5$ 일 때 모든 분자가 흩어져서 빠르게 움직이고 있었으므로 기체상태임을 확연히 알 수 있었다. T_{ref} 를 0.1씩 낮추어가며 언제 응축되는지를 관찰하였다. $T_{ref} = 0.3$ 에서 분자들이 점차 응집되면서 덩어리를 형성하였다. 혹시 더 응집될까 하여 $T_{ref} = 0.2$ 로 온도를 낮춰보았으나 계속 같은 형상을 유지하였고 분자들이 거의 제

자리에서만 진동운동을 하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 $T_{ref} = 0.3$ 에서 응축되는 것임을 알 수가 있었다. 24 x 24 분자 배열에서의 모사 결과와 같음을 볼 수가 있었다. 따라서 분자 개수는 끓는점과 응축점을 다르게 하는 지배요인이 아님을 확인할 수 있었다.

또 다른 변수인 밀도에 의한 영향을 배제하기 위해 밀도를 변화시켜 보았다. 앞에서 24 x 24 분자 배열의 경우와 32 x 32 분자 배열의 경우에서 같은 결과가 나왔으므로 분자 개수는 이 현상의 지배요인이 아님을 확인하였다. 따라서 좀 더 빠른 계산 결과를 위해 24 x 24 분자 배열로 계산을 하였다. 분자 간격은 처음과 동일하게 하였고, 대신 분자들이 움직일 공간을 작게 함으로써 밀도를 높였다. 앞의 모사 과정들과 마찬가지로 초기 응축상 온도는 $T_{ref} = 0.2$ 로 하였다. 처음에는 앞의 두 모사에서와 마찬가지로 분자들이 모여서 한 덩어리를 유지하고 있었다. T_{ref} 를 0.1씩 높여가면서 언제 완전히 기화하는지를 관찰하였다. 역시 앞의 두 모사 결과에서와 마찬가지로 $T_{ref} = 0.5$ 일 때 모든 분자들이 자유롭게 흩어졌다. 이로써 밀도가 변해도 끓는점은 $T_{ref} = 0.5$ 임을 알 수가 있었다.

마찬가지로 밀도를 높여서 응축과정 모사를 할 때에 초기 온도는 $T_{ref} = 1.5$ 로 하였다. 앞의 결과에서와 마찬가지로 모든 분자들이 자유로이 흩어져있는 기체상태임을 볼 수가 있었다. 앞의 모사 과정과 마찬가지로 T_{ref} 를 0.1씩 낮추어가며 언제 응축되는지를 관찰하였다. $T_{ref} = 0.3$ 에서 분자들이 응축되어 있는 것을 관찰할 수가 있었다. 외형적으로는 별로 응집된 것 처럼 보이지는 않는다. 그러나 분자들이 거의 제자리에서만 움직이고 있는 것을 관찰할 수가 있었다. 따라서 이 경우에는 기체상태가 아닌 액체상태임을 알 수가 있었다. 분자 간격이 초기상태와 같지 않은 이유는 초기상태에서는 분자들이 활발히 반응하도록 최대한 가깝게 밀집하게끔 인위적으로 설정을 해 놓았기 때문이다. 앞의 두 모사 과정에서와 같이 끓는점과 응축점의 차이 현상이 나타났으므로 밀도 또한 이 현상을 지배하는 요인이 아님이 밝혀졌다.

4. 결론

Molecular dynamics simulation을 사용하여 액체의 1차 상변화를 특히 기화와 응축에 초점을 맞추어 모사하였다. 예상했던 대로 끓는점과 응축점이 일정하지 않음을 볼 수가 있었다. 갑작스런 온도 변화로 인해 metastable state가 됨으로써

과응축되고 과포화되는 현상이 일어난 것을 끓는점과 응축점이 일치하지 않음을 통해 molecular dynamics simulation을 이용해 보인 것에 의의가 있다고 본다. 또한 이 현상이 분자의 개수나 밀도에 관계가 없는 현상임을 밝혔다.

참고문헌

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, 1987
- [2] Ken A. Dill, Sarina Bromberg, "Molecular Driving Forces", Garland Science, 2003
- [3] Herbert B. Callen, "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", Wiley, 1985
- [4] Donald A. McQuarrie, John D. Simon, "Molecular Thermodynamics", University Science Books, 1999
- [5] Lyle N. Long, Michel M. Micci, Brian C. Wong, "Molecular Dynamics Simulations of Droplet Evaporation", Computer Physics Communication, 1996, pp. 167-172
- [6] M. M. Micci, T. L. Kaltz, L. N. Long, "Molecular Dynamics Simulations of Micrometer Scale Droplet Vaporization", Atomization and Sprays, 2001, vol. 11, pp. 653-666