

분자동역학을 이용한 액상과 기상계면에서의 열전도율 예측

구진오[†] · 최영기* · 이준식** · 박승호***

Estimation of Thermal Conductivity at Liquid and Vapor Interface by Molecular Dynamics Simulation

Jin Oh Koo, Young Ki Choi, Joon Sik Lee and Seungho Park

Key Words : nonequilibrium molecular dynamics (비평형 분자동역학), Lennard - Jones potential (레너드-존스 포텐셜), interface (계면), thermal conductivity (열전도율)

Abstract

This work applies the nonequilibrium molecular dynamics simulation method to study a Lennard-Jones liquid thin film suspended in the vapor and calculates the thermal conductivity by linear response function. As a preliminary test, the thermal conductivity of pure argon fluid are calculated by nonequilibrium molecular dynamics simulation. It is found that the thermal conductivity decrease with decreasing the density. When both argon liquid and vapor phase are present, the effects of the system temperature on the thermal conductivity are investigated. It can be seen that the thermal conductivity of liquid-vapor interface is constant with increasing the temperature

기호설명

			m	분자의 질량	$[kg]$
B	선형반응함수		N	분자의 개수	
E	전체에너지	$[J]$	p	모멘텀	
F	힘	$[N]$	r	분자의 거리	$[m]$
H	해밀토니언		t	시간	$[s]$
J	열유동량	$[W]$	u	포텐셜 에너지 함수	
k	슬랩번호		v	속도	$[m/s]$
k_B	볼츠만 상수	$[J/K]$	V	부피	$[m^3]$
L	해석공간의 특성길이	$[m]$	ε	포텐셜 함수의 에너지 크기	$[J]$
			σ	분자간 특성 길이	$[m]$
			ρ	밀도	$[kg/m^3]$
			τ	지연시간	$[s]$
			λ	열전도율	$[W/m \cdot K]$

[†] 중앙대학교 대학원

E-mail : ykchoi@cau.ac.kr

TEL : (02)820-5281 FAX : (02)826-2510

* 중앙대학교 기계공학부

** 서울대학교 기계항공공학부

*** 홍익대학교 기계시스템 디자인 공학부

1. 서 론

계면 현상은 제약, 화장품, 식품, 윤활유, 페인트, 세제, 섬유가공 등의 일상생활로부터 약물전달 시스템, 초박막 기술, 테이프의 가공, 나아가 초미세 전자회로의 설계와 가공에 이르기까지 인간의 생활과 산업의 어디에나 존재하므로 계면에서의 특성 및 물성치를 예측하는 것은 중요한 문제가 되어 왔다. 이에 계면의 안정성이나 표면장력, 응축계수 및 전달계수의 예측 등 계면의 특성을 알기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 대부분의 계면연구는 계면의 영역이 아주 작은 나노 스케일의 영역이므로 기존의 실험을 이용한 연구는 측정 장비의 한계로 인해 정확한 연구가 이루어질 수 없기 때문에 대부분 이론이나 수치적인 해석방법을 이용한 연구가 주로 이루어지고 있다. 수치해석 방법으로 주로 사용되는 분자동역학 해석은 물질을 구성하는 분자들에 대해 뉴턴의 운동 방정식을 적용하여 시간에 따른 분자들의 움직임을 묘사하는 방법이다. 본 연구에서는 비평형분자 동역학을 이용하여 아르곤의 액상과 기상의 계면에서의 열전도율을 예측함으로써 계면의 특성을 파악하고자 하였다.

계면영역은 나노 스케일의 영역을 다룬다. 아주 작은 해석 공간에서의 현상을 해석하는 데는 표면장력이 중요한 역할을 하고 많은 연구가 진행되었다. Jian-Gang⁽¹⁾ 등은 횡방향 및 수직방향의 압력을 새롭게 정의함으로써 아르곤의 기상 및 액상 계면에서의 표면장력을 예측하였는데 액상과 기상에 비해 계면에서 횡방향의 압력이 크게 상승함으로써 표면 장력이 커지는 것을 확인하였다. Heyes⁽²⁾는 Einstein 상관관계에 의해 유도된 Green-Kubo 식을 적용하여 평형 분자 동역학을 이용하여 전달계수를 예측하였고 Evans⁽³⁾는 선형 반응 이론을 적용한 비평형 분자동역학을 이용하여 단상에서의 아르곤의 열전도율과 확산계수를 예측하였다.

비평형분자동역학에서 열전도율은 시스템에 형성된 온도장에 따른 열유동의 선형반응함수를 통해 정의될 수 있고 선형반응함수는 각 시간에서의 분자의 위치와 속도에 대한 정보만 알 수 있다면 계산할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 전체 계산 시스템을 작은 구간으로 나누어 각 구간에서의 분자 속도와 위치를 파악함으로써 구간에서의 밀도와 온도 분포를 계산하였고 시스템 내부에서의 상변화 과정을 예측하였다. 또한 각 구간에서의 열전도율을 계산하여 액상과

기상계면에서의 열전도율을 예측하였고 온도의 변화에 따른 계면의 특성을 파악하기 위해 온도를 증가시켰을 때의 계면에서의 열전도율을 예측하였다.

2. 분자 동역학 해석

2.1 지배방정식

분자 동역학에서 분자의 거동은 다음과 같은 뉴턴의 운동방정식을 풀어서 계산한다.

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij} \quad (1)$$

여기서 \vec{F}_i 는 분자 i 에 작용하는 힘, \vec{F}_{ij} 는 분자 i 와 주변의 다른 분자 j 사이에 상호 작용하는 힘이다. 위 식에서 분자 사이에 작용하는 힘은 분자간의 거리의 함수로 주어진 포텐셜 에너지 함수의 미분값에 의해 결정된다. 분자 사이에 작용하는 힘과 포텐셜 함수의 관계는 다음 식과 같다.

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \quad (2)$$

여기서 $u(r_{ij})$ 는 포텐셜 함수이고, \vec{r}_{ij} 는 분자 i 와 j 사이의 위치 벡터이다. 포텐셜 함수를 이용하여 분자간 상호 작용력을 계산하여 이 상호 작용력의 합으로 각각의 분자에 작용하는 힘이 결정된다. 본 연구에서는 경험적 포텐셜인 Lennard-Jones 포텐셜을 사용하였고 포텐셜 함수식은 다음과 같다.

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

여기서 ε 의 절대값은 포텐셜 에너지가 최소일 때의 값이고, σ 는 포텐셜 에너지가 0 이 될 때의 분자간의 거리이다. 본 연구에서는 아르곤의 길이, 질량, 에너지의 특성값인 σ , m , ε 로 모든 물성치를 무차원화 하였다.

밀도 분포는 해석 영역의 z-좌표를 슬랩별로 나누어서 각 슬랩에서의 시간에 따른 분자수의 평균값을 슬랩의 부피로 나눈 값으로 구하고 밀도에 대한 식은 다음과 같다.

$$N_k^* = \left\langle \frac{N_k}{V_k^*} \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \left(\frac{N_k}{V_k^*} \right) d\tau \quad (4)$$

온도분포는 통계열역학에서 정의되는 분자들의 운동에너지로 구하고 슬랩에서의 온도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$T_k^* = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \left(\frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \right) d\tau \quad (5)$$

실제로 발생하는 대부분의 현상에서는 시스템의 온도 분포가 균일하지 않기 때문에 본 연구에서는 비평형분자동역학 (Nonequilibrium molecular dynamics: 이하 NEMD) 방법을 이용하여 물성치들을 계산한다. NEMD 에서 분자들의 열유동은 분자들의 총 에너지와 분자 속도의 곱의 총합으로 구할 수 있고 열유동에 대한 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \bar{J}(t) &= \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) E_i(t) \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} |\vec{v}_i|^2 \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left\{ \vec{r}_{ij} (\vec{F}_{ij} \cdot \vec{v}_i) + u(r_{ij}) \vec{v}_i \right\} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

비평형 분자동역학에서는 시스템에 작용하는 외부조건이 분자의 거동에 관계되기 때문에 분자의 운동방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} + \bar{C}_i(\vec{r}, \vec{p}) F_e(t) \quad (7)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \bar{F}_i + \bar{D}_i(\vec{r}, \vec{p}) F_e(t) \quad (8)$$

여기서 \vec{p}_i 는 분자 i 의 모멘텀을 나타내고, $F_e(t)$ 는 시스템에 작용하는 외부조건, \bar{C}_i 와 \bar{D}_i 는 외부조건에 대한 변수들이다. 시스템 총 에너지에 대한 식은 다음과 같다.

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = E = E_k + E_p = \sum_i \left(\frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \right) \quad (9)$$

여기서 H 는 총 에너지를 나타내는 Hamiltonian 이다. 운동 방정식을 대입하여 총 에너지의 변화율을 외부조건에 대한 식으로 정리 할 수 있다.

$$\begin{aligned} \dot{H} &= \sum_i \left(\dot{\vec{p}}_i \cdot (\vec{p}_i/m) - \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{F}_i \right) = - \sum_i \left(\vec{p}_i \cdot (\bar{D}_i/m) + \vec{F}_i \cdot \bar{C}_i \right) F_e(t) \\ &\equiv \bar{A} F_e(t) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 \bar{A} 는 소산유동이다. 외부조건에 의한 시스템의 시간에 따른 선형반응함수 $\langle B(t) \rangle$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\langle B(t) \rangle = \frac{1}{k_B V T} \int_0^t \langle B(t-t') A(t') \rangle F_e(t') dt' \quad (11)$$

1차원 온도장이 외부조건으로 작용하는 시스템에서 온도장은 모멘텀에만 영향을 준다고 가정⁶⁾을 한다면 분자들의 운동방정식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \dot{\vec{p}}_i &= \bar{F}_i + (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}) F(t) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left\{ \bar{F}_{ij} (\vec{r}_{ij} \cdot F(t)) \right\} + \frac{1}{2N} \sum_{j,k} \left\{ \bar{F}_{jk} (\vec{r}_{jk} \cdot F(t)) \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 $\bar{\varepsilon}$ 는 시스템의 분자들의 평균에너지이고 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij} \right) \right\} \quad (14)$$

식 (12)과 식(13)을 식(10)에 대입하면 1 차원 온도장 $F(t)$ 가 작용하는 시스템의 소산유동은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \dot{H} &= \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i \cdot \varepsilon_i}{m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \vec{r}_{ij} \left(\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{F}_{ij}}{m} \right) \right\} \cdot F(t) \\ &= \bar{J}(t) \cdot F(t) = \bar{A} \cdot F(t) \end{aligned} \quad (15)$$

위의 식 (15)에서 결국 소산유동은 열유동과 같다는 것을 알 수 있다. 열유동에 대한 선형반응함수는 (11)의 정의에 의해 다음과 같이 정리되어진다.

$$\langle \bar{J}(t) \rangle = \frac{1}{k_B V T} \int_0^t \langle \bar{J}(t-t') \bar{J}(t') \rangle F_e(t') dt' \quad (16)$$

1 차원 온도장이 작용하는 z 방향에 대한 열유동 벡터를 $\bar{J}_z(t)$ 라고 정의하고 식 (16) 을 Green Kubo 상관 관계식⁴⁾에 대입하면 1 차원 온도장이 작용하는 시스템의 열전도율에 대한 식은 다음과 같이 정리된다.

$$\lambda = \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty \langle \bar{J}_z(\tau) \cdot \bar{J}_z(0) \rangle d\tau = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F(t) \rightarrow 0} \frac{\langle \bar{J}_z(t) \rangle}{TF(t)} \quad (17)$$

2.2 해석방법 및 조건

본 연구에서는 운동방정식의 시간적분 방법들 중 분자동역학 시뮬레이션에서 많이 사용되는 'Verlet 알고리즘'⁴⁾을 사용하였다. 본 연구에서

는 해석영역 중간에 면심입방구조로 1600 개의 아르곤 분자를 쌓아서 형성된 기상내의 얇은 액상 박막을 대상으로 모사를 시행하였다. 초기 분자속도는 랜덤함수를 사용해서 임의로 분포에 맞는 초기속도를 주었다. 초기온도는 액상을 유지시키기 위해서 60K 으로 설정하였고 전체 해석영역 크기는 무차원 길이로 16.77*16.77*33.54 로 설정하였다. 임계분자간 거리는 무차원 길이로 2.5, neighbor list 영역은 2.8 이다. 초기상태에서 100ps 동안 평형화 과정을 진행시켜 시스템을 평형화 시킨 후에 아르곤 분자들 사이에 0.17nm 두께의 가열구간을 만들어서 해석영역 내부에 z 방향으로 1 차원 온도장을 형성하였다. 가열구간에서의 온도는 전체 모사시간에 걸쳐 일정하게 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 액상과 기상계면에서의 열전도율 예측

열전도율을 계산하기 위해서 선행 연구에서 Jian-Gang 이 표면장력을 계산 했던 것과 같은 방법으로 z 좌표축 방향으로 구간을 나누어 각 구간에 대한 열유동 벡터의 선형 반응 함수를 구하였다. 액상과 기상의 계면 현상을 예측하기 위해서는 비평형 과정이 진행된 이후 액상의 필름이 파괴가 일어나지 않고 잘 형성되었는지 확인할 필요가 있기 때문에 시스템의 밀도곡선을 확인하였다. **Figure.1** 은 모사 조건을 85K, 시간간격은 10 fs 으로 하여 500 ps 이후의 액상과 기상계면에서의 밀도분포를 나타낸 것이다. 선행 연구에서 실험적으로 구한 액상의 아르곤의 밀도는 0.8 ~ 0.7 정도이고 기상의 아르곤 밀도는 0.01 정도이다. **Figure.2** 는 실제 모사후의 분자들의 위치를 나타낸 것으로써 실제 액상과 기상 그리고 계면 영역을 나타내고 있다. **Figure.3** 은 각 슬랩에서의 밀도와 온도, 그리고 운동에너지를 그래프로 나타낸 것이다. 운동에너지는 액상과 계면영역에서 일정하다가 계면의 끝 부분부터 기상으로 가면서 운동에너지가 불규칙하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. **Figure.3** 에서 액상에서의 온도는 가열구간의 온도로 평형화 되어 일정한 것을 볼 수 있다. 계면에서의 온도는 밀도가 0.2 이상인 구간까지는 액상의 온도를 유지하다가 밀도가 0.2 밀도로 떨어져 기상에 가까워지면서 부터는 온도가 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

열전도는 서로 다른 에너지를 가지는 두 분자가 충돌할 때, 보다 활동적인 분자의 에너지 일부가 덜 활동적인 분자에게 전달되면서 이루어진다. 이러한 분자 상호 작용에 의한 열전도는 분자들이

조밀하게 배치되어 있으면 더 자주 발생하기 때문에 분자들의 운동에너지는 작지만 밀도가 높은 고체와 액체의 열전도율이 운동에너지가 커도 밀도가 낮은 기체의 열전도율 보다 큰 것을 알 수 있다. **Figure.4** 는 식 (17)에 의해 계산된 z 좌표축 구간에서의 열전도율을 나타낸 것이다. 계산된 열전도율을 **Figure.1** 의 밀도 분포와 비교하였을 때 액상의 열전도율이 기상보다 큰 것을 확인 할 수 있고 계면 영역에서의 열전도율은 밀도에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 계면에서는 분자들의 운동에너지가 액상과 비슷하기 때문에 밀도가 계면의 열전도율에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

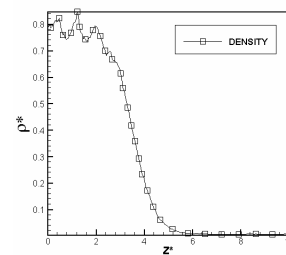


Figure.1 Density profile of argon interface at 85K

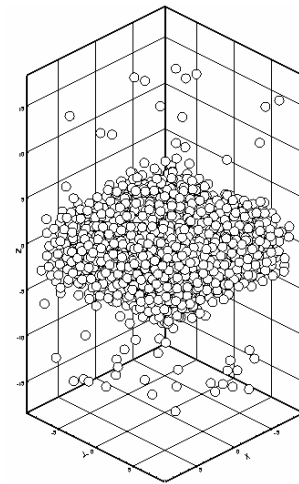


Figure.2 Molecular position of 1600 argon particles (t= 500ps) at 85K

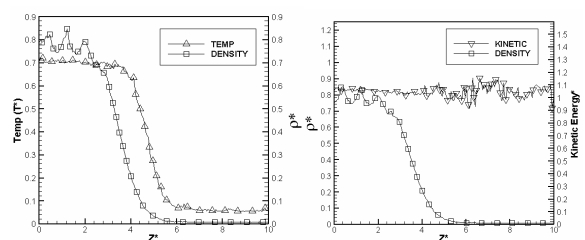


Figure.3 Density, temperature and kinetic energy profile of argon interface at 500ps (85K heating slab)

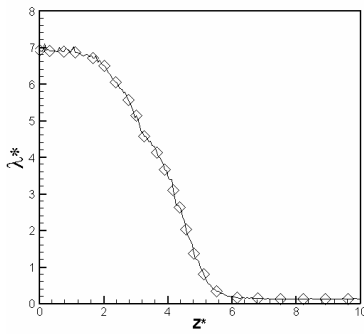


Figure.4 Thermal conductivity profile of argon interface at 500ps (85K heating slab)

3.2 온도에 따른 계면에서의 열전도율 예측

본 절에서는 온도의 변화에 따른 아르곤의 계면에서의 열전도율 변화를 알아보기 위하여 가열 구간의 온도를 증가시키면서 열전도율을 예측하였다.

Figure.5, Figure.6 은 각각 가열 구간의 온도가 100K, 110K 일 때의 밀도 분포, 온도 분포, 열전도율 분포를 보여준다. 가열 온도가 증가할수록 기상의 밀도가 증가하고 액상의 밀도가 감소하는 것을 확인 할 수가 있고 그 이유는 온도가 증가할수록 액상에 있는 분자들의 운동이 활발해져 기상의 영역으로 나오기 때문이다. 온도가 증가하면서 액상과 계면 영역의 밀도는 감소하지만 액상필름의 두께와 계면 영역의 두께는 거의 변화가 없음을 확인 할 수 있다.

각 그래프에서 일정한 밀도에서의 온도와 열전도율을 구해서 Table 1 에 정리하여 열전도율을 비교하였다. Table 1 에 정리된 데이터를 통해 다른 온도에서도 같은 밀도의 계면에서는 같은 열전도율을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서 아르곤의 액상과 기상 계면에서의 열전도율은 온도에 따라 변화하지 않고 밀도에 따라 변화한다는 것을 알 수 있다.

Table 1 Comparison of thermal conductivity for different temperature

밀도	T=0.73	T=0.78	T=0.8	T=0.82	T=0.85
0.2	3.206	3.155	3.065	3.081	3.022
0.3	3.867	3.894	3.687	3.519	3.538
0.4	4.085	4.035	4.053	4.017	3.919
0.5	4.390	4.346	4.303	4.306	4.210
0.6	4.675	4.661	4.825	4.719	4.737

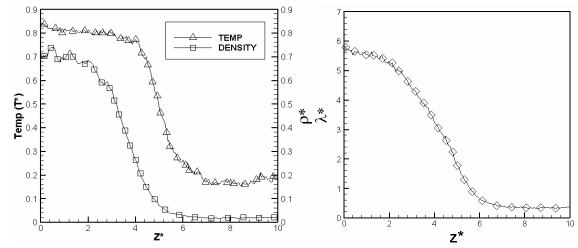


Figure.5 Thermal conductivity, density and temperature profile of argon interface at 500ps (100K heating slab)

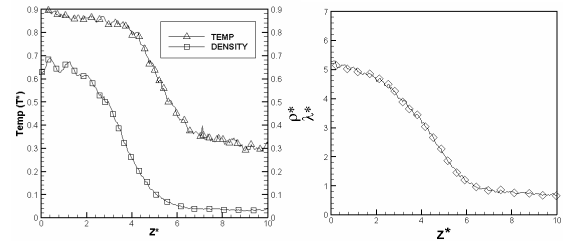


Figure.6 Thermal conductivity, density and temperature profile of argon interface at 500ps (110K heating slab)

4. 결 론

본 연구는 아르곤의 액상과 기상 계면에서의 특성을 파악하기 위하여 비평형분자 동역학 해석을 이용하여 아르곤 분자의 거동을 모사하였고 1 차원 온도장이 형성된 해석영역의 선형반응함수로 정의되는 열전도율을 예측하였다. 이를 위해 모사시간 동안 일정한 온도를 유지하는 가열 구간을 해석 영역에 설정하였고 해석영역의 위치에 따라 물성치를 구하기 위해 해석영역을 z 방향으로 해석구간을 나누어 구간별 온도, 밀도, 운동에너지, 열전도율을 구하였다. 온도의 변화에 따른 아르곤의 계면에서의 열전도율 변화를 알아보기 위하여 가열구간의 온도를 증가시키면서 열전도율을 예측하였다.

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액상에서 기상으로 갈수록 계면에서의 열전도율은 밀도에 비례해서 감소한다.
2. 계면에서의 분자들의 운동에너지는 일정하고 계면 영역은 기상으로 증발하는 영역과 기상과 액상 사이에서 분자들이 순환하는 영역으로 구분되는 것을 확인하였다.
3. 계면에서의 열전도율은 온도의 영향을 받지 않고 계면의 밀도에 따라 일정한 값을 갖는다.

후 기

본 연구는 한국과학재단에서 지원하는 마이크로 열시스템 연구센터 연구사업에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Jiang-Gang Weng, Seungho Park, Jenifer R, and Chang-Lin Tien, 2000, Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films, *Journal of chemical physics*, Vol.113, No.14, pp.5917-5923.
- (2) David M. Heyes, 1998, Transport coefficients of Lennard-Jones Fluids: A molecular-dynamics and effective-hard sphere treatment, *Physics Review*, Vol.37, No. 10, pp. 5677-5699.
- (3) D. J. Evans and G. P. Morriss, 1990, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic, London
- (4) J.M. Haile, 1997, *Molecular Dynamics Simulation*, Clemson University .
- (5) M.P.Allen, and D.J.Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, University of Bristol, The University, Southampton.
- (6) R. Vogelsang and C. Hoheisel and G. Cicocotti, 1987, Thermal conductivity of the Lennard-Jones liquid by molecular dynamics calculation, *J. Chem. Phys.* 86(11)
- (7) F. M. Plathe, 1997, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *J. Chem. Phys.* 106(14)
- (8) Matthias Mecke and Jochen Winkelmann, 1997, Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: The Lennard-Jones fluid *J.Chem.Phys.*, Vol.107, No. 21
- (9) S. H. Park, J. G. Weng, and C.L. Tien, 2000, A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol 44, pp 1849-1856
- (10) D. C. Rapaport, 1995, *The art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge university
- (11) D.R. Lide, 1993, *Handbook of Chemistry and physics* 74th ed , Chemical Rubber, Boca Raton
- (12) A. M. Bazhenov and D. M. Heyes, 1990, Dynamical properties and transport coefficients of one-dimensional Lennard-Jones fluids, *J. Chem. Phys.* Vol. 92, No. 2
- (13) Werner Loose and G. Ciccotti, 1991, Temperature and temperature control in nonequilibrium molecular dynamics simulations of the shear flow dense liquids, *Physical Review A*, Vol 45, No, 6