

# 분자동역학 모의실험을 이용한 아르곤 기체의 Joule-Thomson 반전 곡선

송연호\*, 진희정, 원난영

강원도 춘천시 강원대학길 1, 강원대학교 화학과, 200-701.

전화: (010) 9013-5569, 이메일: syh6076@naver.com

Chemworks (or Chemworks2) ID: ecc13\_knu\_cclab

## 초록

NPT ensemble을 이용하여 Joule-Thomson 반전 곡선 (Joule-Thomson inversion curve, JTIC)를 구하는 기존의 모의실험 방법들과는 달리, 본 연구에서는 NVT 분자동역학 모의실험을 이용하여 JTIC를 구하는 방법을 개발하고, 이 방법을 이용하여 아르곤 기체의 JTIC를 구할 수 있음을 보인다. 본 연구 결과를 실험 및 다른 이론들과 비교, 분석한 결과, 낮은 온도에서의 JTIC는 실험 및 이론 결과와 유사한 반면, 높은 온도에서는 일정 정도의 차이를 나타냄을 알 수 있다. 이 차이는 분자동역학 모의실험에 사용하는 적은 입자 수와 모의실험 시간, 그리고 curve fitting 방법 등에 기인하는 것으로 여겨진다. 또한 본 연구를 통하여 NVT 분자동역학 모의실험 방법만 가능한, EDISON 계산화학 프로그램 중 하나인 “Mixed LJ(12-6) particles MD”가 JTIC를 구하는데 유용하게 사용될 수 있고, 이를 통해 학부생들이 열역학의 기본 개념을 이해하는데 도움을 줄 것으로 기대한다.

**핵심어** : Joule-Thomson effect, Joule-Thomson coefficient( $\mu_{JT}$ ), Joule-Thomson inversion curve(JTIC), Compression factor( $Z$ ), NVT ensemble

### 서론

일정 엔탈피 하에서 기체의 압력이 변함에 따라 온도가 변하는 현상인 Joule-Thomson 효과는 (1) 식과 같이 정의되는 Joule-Thomson coefficient( $\mu_{JT}$ )에 의해 표현된다.<sup>1,2</sup>

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \tag{1}$$

위 식에 따르면,  $\mu_{JT} > 0$  인 지점에서는 압력이 낮아지면 온도가 낮아지고,  $\mu_{JT} < 0$ 인 지점에서는 압력이 낮아지면 온도는 높아진다.  $\mu_{JT}$ 의 부호가 바뀌는 지점, 즉  $\mu_{JT} = 0$ 인 지점에서 기체의 온도와 압력을 구하고, 이를 그래프로 나타낸 것을 Joule-Thomson 반전 곡선 (Joule-Thomson inversion curve, JTIC)이라고 한다. 특정 기체의 JTIC를 알고 있으면 Joule-Thomson effect를 이용하여 기체를 냉각시킬 수 있고, 이러한 방법을 적용하여 에어컨, 냉장고의 원리로 사용하고 있다.

기체의  $\mu_{JT} = 0$ 인 지점의 온도와 압력은 일반적으로 고온, 고압이기 때문에 실험적으로 JTIC를 구하기에는 많은 어려움이 따른다. 이를 해결하기 위해 최근에는 분자동역학 모의실험, Monte Carlo 모의실험, 또는 기체의 상태방정식을 이용하여 JTIC를 구하는 방법들이 많이 개발되어 왔다. Vrabec그룹은 분자동역학 모의실험을 이용하여 아르곤 기체에 대한 JTIC를 구하였으며,<sup>3</sup> Colina그룹, Muller그룹, 그리고 Lagache그룹은 Monte Carlo 모의실험으로 여러 기체의 JTIC를 계산하였다.<sup>4-8</sup> Haghghi와 공동 연구원들은 몇

종류의 기체 상태방정식을 이용하여 아르곤을 비롯한 다양한 기체의 JTIC를 예측하였다.<sup>9</sup>

분자동역학 모의실험이나 Monte Carlo 모의실험을 사용하여 기체의 JTIC를 구하는 경우에 (1) 식에 정의된  $\mu_{JT}$ 를 다음과 같이 변형하여 사용한다.<sup>2</sup>

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p}(\alpha \cdot T - 1) = \frac{RT^2}{PC_p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

(2) 식에서  $C_p$ 는 일정압력 열용량,  $\alpha$ 는 정압팽창계수,  $Z$ 는 압축인자로서 다음과 같이 정의된다.

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (3)$$

식 (2)에서  $C_p$ 와  $V$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $P$ 는 모두 양의 값을 가지므로 JTIC를 구하기 위해 필요한  $\mu_{JT} = 0$ 인 조건은 아래와 같다.

$$(\alpha \cdot T - 1) = 0 \quad (4)$$

또는,

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (5)$$

분자동역학 모의실험이나 Monte Carlo 모의실험을 이용하여 JTIC를 구하는 경우에 (5)

식을 이용하기 위하여 일반적으로 일정 온도, 일정 압력 하에서 모의실험이 진행되는 NPT ensemble 모의실험 방법을 이용한다. 이 방법을 이용하면 쉽게 반전 온도를 구할 수 있지만, Mixed LJ(12-6) Particles MD와 같은 간단한 모의실험 프로그램들이 제공하는 NVT ensemble 방법으로는 구하기 힘든 단점이 있다.

본 연구에서는 NVT ensemble 분자동역학 모의실험과 식 (5)를 사용하여 JTIC를 구할 수 있는 방법을 개발하고, 이를 통하여 아르곤 기체의 JTIC를 구한다. 이 결과를 실험 및 다른 계산 결과들과 비교 및 검토해 보고, 본 방법의 개선점을 논의한다. 또한, EDISON 계산화학 프로그램 중 하나인 Mixed LJ(12-6) particles MD와 본 연구에서 개발된 방법을 결합하여 기체의 JTIC를 구할 수 있는 가능성에 대해 논의한다.

### 이론 및 계산방법

최종적으로 이용할 Mixed LJ(12-6) Particles MD 프로그램의 조건은 NVT ensemble이므로 이에 맞게 분자동역학 모의실험 조건을 설계하였다. 계산에 사용한 아르곤 기체는 500 개이며, 아르곤 원자의 LJ parameter는  $\epsilon = 119.8 \text{ K}$ ,  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ 로 설정하였다.<sup>10</sup> 분자동역학 모의실험은 초기 구조로 cubic 구조를 이용하여 아르곤 분자 500 개를 배열하였다. 초기 5000 step 동안 minimization을 진행하였고, 그 후 time step을 4 fs로 하여 총 1.6 ns 동안 모의실험을 진행하였다. 그 중 초반 800 ps 동안은 equilibration을, 후반 800 ps 동안은 얻어진 자료를 저장 및 분석하였다. 실험으로 구한

아르곤 기체의 JTIC를 바탕으로 150 K ~ 750 K의 온도 범위 안에서 일련의 분자동역학 모의실험을 수행하였으며, 일정 온도에서는 압력의 함수로 압축인자를 나타내기 위하여 부피를 일정하게 변화시켜 가면서 모의실험을 진행하였다. 각 모의실험으로부터 압력을 구하기 위하여 다음 식으로 주어지는 virial theorem을 이용하였다.<sup>11</sup>

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_j m_j \dot{\mathbf{r}}_j^2 \right\rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{f}_j \right\rangle \quad (6)$$

일정한 온도와 부피에서 수행한 모의실험 결과와 (6) 식을 이용하면 압력을 구할 수 있고, 다음 식과 같이 주어지는 압축인자의 정의를 이용하면 압축인자 값을 구할 수 있다.

그러므로 부피를 변화시켜가면서 일련의 모의실험을 수행하면 압력 (P)의 함수로 압축인자 (Z)를 나타낼 수 있다. 150 K ~ 750 K의 온도 범위 이렇게 구한 압력, 압축인자 값들을 polynomial fitting function을 이용하여 각 온도에서  $Z=f_T(P)$ 로 나타낸다.  $Z=f_T(P)$ 를 이용하면 일정 압력 하에서 온도의 함수로 압축인자를 나타낼 수 있으므로 polynomial fitting function을 이용하면  $Z=f_P(T)$ 를 구할 수 있다. 이렇게 얻은  $Z=f_P(T)$  식과 (5) 식을 이용하면 일정 압력 하에서 반전 온도, 즉  $\mu_{JT} = 0$ 인 지점을 구할 수 있고, 이를 반복하면 아르곤 분자의 JTIC를 나타낼 수 있다. 본래의 계획으로는 Mixed LJ(12-6) Particles MD를 사용하여 모의실험을 수행하려고 하였으나, 접속이 자주 끊기고 모의실험 계산 속도가 예상보다 느려 이 프로그램을 사용하지 못하였다. 대체 방안으로 다른 분자동역학 모의실험 프로그램인 NAMD 2.9<sup>12</sup>를 사용하여 모의실험을 진행하였다. 이 때 모의실험 조건은 Mixed

LJ(12-6) Particles MD에서 사용할 조건과 동일하게 설정하였다.

### 결과 및 토의

그림 1은 300 K의 온도에서 모의실험 상자 한 변의 길이를 35.5 Å에서 66.0 Å까지 변화시키면서 각 모의실험을 진행할 때의 압력 변화에 따른 압축인자의 변화와, 이를 polynomial function을 이용하여 fitting한 그래프이다. 그림 1로부터 압력에 관계없이  $Z=1$ 인 이상기체와 달리, 아르곤 기체는 압력 변화에 따라 압축인자가 변화하는 것을 알 수 있다. 위와 같은 방법으로 150 K 부터 750 K까지 polynomial function을 이용하여  $Z=f_T(P)$ 를 구하였다.

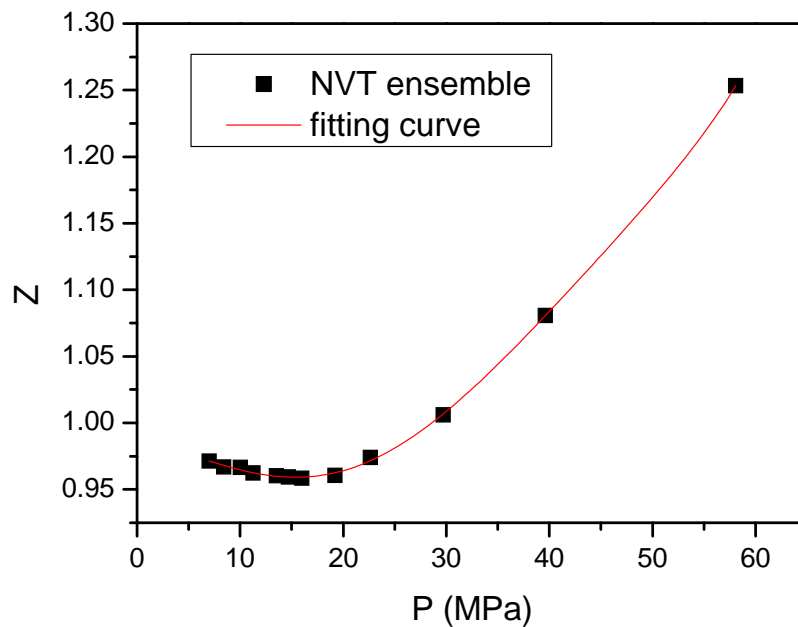


그림 1. NVT 분자동역학 모의실험에서 온도가 300 K일 때 아르곤 기체의 압력에 따른 Z 값 비교. 위의 점들을 fitting 한 function은 아래의 표 1에 나와 있다.

표 1은 각 온도에서 아르곤 기체의 압력과 Z값을 polynomial function을 이용하여 fitting 할 때 얻어진 계수들과 함수를 나타낸 표이다.

표 1. 각 온도에서 아르곤 기체의 압력과 Z값을 fitting 하여 얻어진 function. 압력 단위는 bar 이다.

T (K)	fitting function(P ; bar)
150	$Z = (0.06924) + (2.74 \times 10^{-3})P - (4.74 \times 10^{-7})P^2$
175	$Z = (0.33307) + (1.55 \times 10^{-3})P + (3.66 \times 10^{-7})P^2$
200	$Z = (0.43958) + (1.22 \times 10^{-3})P + (5.36 \times 10^{-7})P^2$
225	$Z = (1.13659) - (4.88 \times 10^{-3})P + (2.25 \times 10^{-5})P^2 - (3.91 \times 10^{-8})P^3$ $+ (3.29 \times 10^{-11})P^4 - (1.08 \times 10^{-14})P^5$
250	$Z = (0.99121) - (8.95 \times 10^{-4})P - (3.14 \times 10^{-6})P^2 + (3.53 \times 10^{-8})P^3$ $- (7.07 \times 10^{-11})P^4 + (4.52 \times 10^{-14})P^5$
300	$Z = (0.98078) + (5.35 \times 10^{-5})P - (4.41 \times 10^{-6})P^2 + (2.76 \times 10^{-8})P^3$ $- (5.12 \times 10^{-11})P^4 + (3.26 \times 10^{-14})P^5$
350	$Z = (1.01862) - (5.27 \times 10^{-4})P + (3.17 \times 10^{-6})P^2 - (4.22 \times 10^{-9})P^3$ $+ (2.57 \times 10^{-12})P^4$
400	$Z = (1.00163) - (3.13 \times 10^{-5})P + (1.32 \times 10^{-6})P^2 - (1.61 \times 10^{-9})P^3$ $+ (1.15 \times 10^{-12})P^4$
450	$Z = (1.00264) + (6.54 \times 10^{-6})P + (1.05 \times 10^{-6})P^2 - (1.11 \times 10^{-9})P^3$ $+ (4.83 \times 10^{-12})P^4$
500	$Z = (0.99554) + (5.61 \times 10^{-4})P + (2.47 \times 10^{-7})P^2$
550	$Z = (0.99872) + (2.71 \times 10^{-4})P + (2.04 \times 10^{-7})P^2$
600	$Z = (0.99877) + (2.93 \times 10^{-4})P + (1.37 \times 10^{-7})P^2$
650	$Z = (0.99896) + (3.06 \times 10^{-4})P + (9.38 \times 10^{-8})P^2$
700	$Z = (0.99936) + (3.05 \times 10^{-4})P + (7.55 \times 10^{-8})P^2$
750	$Z = (0.99997) + (2.91 \times 10^{-4})P + (7.32 \times 10^{-8})P^2$



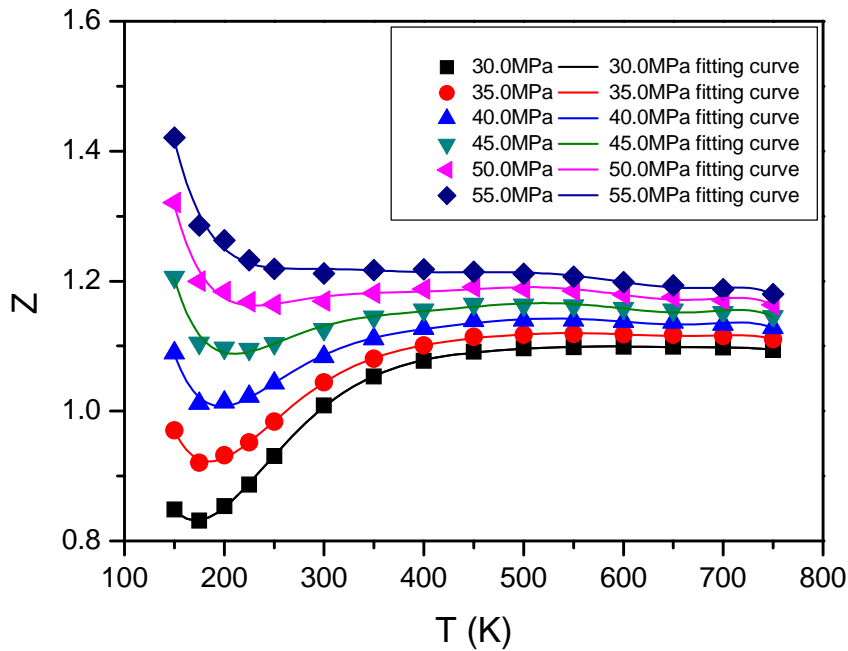


그림 2. 표 2에서 구한 fitting function을 이용하여 계산한 일정 압력 하에서 온도에 따른 압축인자 값들. 선은 얻어진 점들을 polynomial function으로 fitting하여 나타냈다.

그림 2는 표 2에서 구한 fitting function을 이용하여 일정 압력 하에서 온도에 따른 압축인자의 값과, 이를 polynomial function을 이용하여 fitting한 그래프, 즉  $Z=f_p(T)$ 이다. 그림 2에서는  $Z=f_p(T)$ 를 polynomial 형태로  $Z=a_0+a_1T+\dots+a_7T^7$  로 나타냈으며, 이 때 (5) 식에서와 같이 접선의 기울기가 0이 되는 온도가 주어진 압력 하에서의 반전 온도, 즉  $\mu_{JT} = 0$  이 되는 점이다.

그림 3은 본 모의실험 결과로부터 구한 일정 압력 하에서의 반전 온도를 실험 및 다른 계산 결과와 비교한 그래프이다.

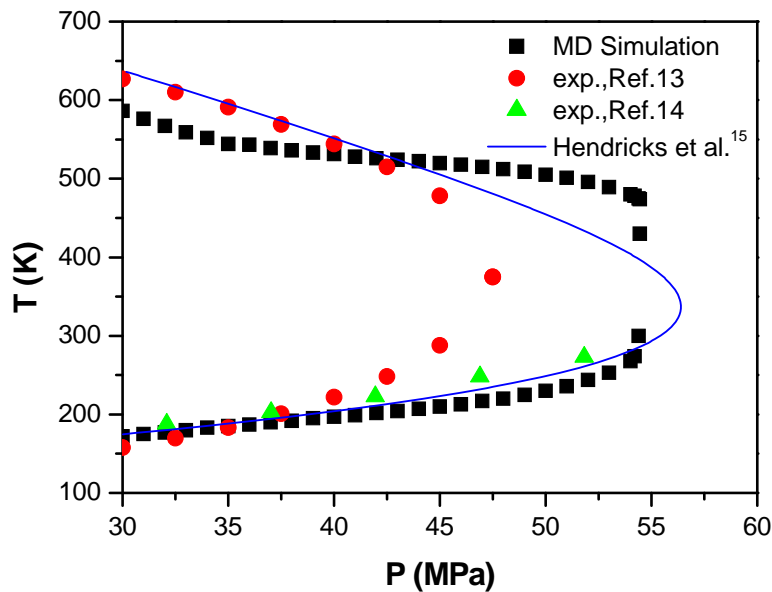


그림 3. 분자동역학 모의실험으로부터 구한 JTIC 결과와 실험 및 다른 계산 결과와의 비교 그래프.

온도 범위로 보았을 때에는 약 250 K 아래의 낮은 온도지점에서는 이전의 실험이나 계산 값들과 잘 맞는 것을 알 수 있다. 그러나 높은 온에서는 이전 결과들과 잘 맞지 않는 것을 확인 할 수 있는데, 그 원인을 그림 2의 T vs Z 그래프로부터 추론할 수 있다. 반전 온도를 구하기 위해서는 그림 2에 있는 그래프의 fitting curve에서 접선의 기울기가 0인 지점을 정확하게 찾는 것이 매우 중요하다. 그러나 높은 온도에서는 접선의 기울기가 0인 지점을 정확하게 구하지 못해 본 모의실험 결과가 이전 결과들과 잘 일치하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 본 분자동역학 모의실험에서는 아르곤 분자 수를 500개 밖에 쓰지 않았고, 비교적 짧은 모의실험 시간인 1.6 ns동안 모의실험을 진행하였기 때문에 결과 값이 매우 정확하지는 않을 것임을 알 수 있다. 그러므로 이 불일치는 모의실험에 사용하는 분자 수를 증가시키고, 모의실험을 좀 더 오래 진행하면 상당 부분 줄일 수 있을 것이다. 또한, 본

연구에서 50 K 간격으로 설정한 온도 간격을 더 세밀하게 나누고, 사용한 polynomial function의 항을 더 증가시켜 더 정확하게 fitting하는 것도 오차를 줄이는데 많은 도움이 될 것이다.

## 결론

본 연구에서는 기존의 NPT ensemble 모의실험 대신에 좀 더 간단한 NVT 모의실험 방법을 이용하여 기체의 JTIC를 구하는 방법을 소개하였고, NVT 분자동역학 모의실험을 이용하여 아르곤 기체의 JTIC를 구하였다. 이전의 실험 및 계산 결과들과 본 연구 결과를 비교한 결과, 250 K 이하의 낮은 온도에서는 기존의 실험 및 계산 결과들과 비교적 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 높은 온도에서는 일정 정도의 차이를 보임을 알 수 있었다. 이 오차는 모의실험 상자의 입자 수를 증가시키고 모의실험 시간을 늘이는 한편, fitting 함수의 항들을 증가시켜 fitting을 더 정확히 함으로써 상당부분 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 우리는 이 방법을 개선하여 아르곤 기체보다 더 복잡한 메탄-아르곤 기체 혼합물에서 혼합물의 비율에 따른 JTIC의 변화를 연구할 계획이다.

본 연구에서 사용한 방법은 NVT 분자동역학 모의실험 방법만을 제공하는 Mixed LJ(12-6) particles MD 프로그램을 이용하여 JTIC를 구하는데 유용하게 사용될 수 있을 것이며, JTIC 등과 같은 열역학의 기본 개념을 학생들이 직접 실행하면서 이해하는데 좋은 예가 될 것으로 기대한다.

감사의 말. 이 연구를 할 수 있게 많은 도움과 지원을 주신 황현석 교수님과 이지혜 박사님,  
이하 실험실 식구들께 감사 드립니다.

### 참고문헌

1. Atkins, Peter W.; de Paula Julio. *Physical Chemistry*, 8th Ed.: Oxford University Press: Oxford, 2006; p 63-67.
2. Reif, F.; *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1st Ed.: McGraw-Hill : New York, 1965; p 178-184.
3. Colina, C.; Müller, E. A. *Mol. Sim.* **1997**, *19*, 273.
4. Colina, C.; Müller, E. A. *Int. J. Thermophys.* **1999**, *20(1)*, 229.
5. Colina, C.; Lisal, M.; Siperstein, F. R.; Gubbins, K. E. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *202*, 253.
6. Colina, C.; Olivera-Fuentes, C.; Siperstein, F. R. Lisal, M.; Gubbins, K. E. *Mol. Sim.* **2003**, *29(6-7)*, 405.
7. Lagache M. H.; Ungerer, Ph.; Boutin, A.; Fuchs A. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4333.

8. Lagache M. H. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *220*, 211.
9. Haghighi, B.; Laee, M. R.; Husseindokht, M. R.; Matin, N. S. *Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10*, 316.
10. Phan-Van-Diep, G.; Erwin, D.; Muntz, E. P. *Science*, **1989**, *245*, 624.
11. Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; Computer Simulation of Liquids; Clearendon Press: Oxford, U. K., 1987; p 46.
12. Phillips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Vila, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K. *J. Comp. Chem.* **2005**, *26*, 1781.
13. R. H. Perry ; D. W. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th Ed.: McGraw-Hill: New York, 1984. p 3-109
14. Michels, A.; Levelt, J. M.; Wolkers, G. J. *Physica* **1958**, *24*, 769.
15. Hendricks, R. C.; Peller I. C.; Baron, A. K. *Joule-Thomson Inversion Curves and Related Coefficients for Several Simple Fluids*, NASA Technical Note NASA TN D-6807: National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., 1972.