

분자동역학법에 의한 기체분자의 속도분포에 관한 연구

최 순 호†

(원고접수일 : 2003년 12월 9일, 심사완료일 : 2004년 1월 14일)

A Study on the Velocity Distribution of Gas Molecules by the Molecular Dynamics Method

Soon-Ho Choi†

Abstract : The velocity distribution of gas molecules from the experimental results was confirmed as the same with the Maxwell-Boltzmann's theoretical results within the experimental error. This study is on the realization of the Maxwell-Boltzmann's velocity distribution of gas molecules by the molecular dynamics(MD) method. The Maxwell-Boltzmann's velocity distribution of gas molecules is extremely important to confirm the equilibrium state because the properties of a thermodynamic system shall be obtained from the system's equilibrium configuration in the MD method. This study is the first trial in the successive researches to calculate the properties of a thermodynamic system by the computer simulations. We confirmed that the maxwell-boltzmann's velocity distribution is developed in some transient time after starting a simulation and dependent on the size of a system. Also it is found that the velocity distribution has no relation with an initial configuration of gas molecules.

Key words : Lennard-Jones Potential(레나드-존스 포텐셜), Maxwell-Boltzmann Velocity Distribution(맥스웰-볼츠만 속도분포), Molecular Dynamics(분자동역학), Periodic Boundary Condition(주기경계조건)

기호설명	
a	: 가속도 (m/s^2)
F	: 힘 (N)
G	: 가우스분포 (-)
k	: 볼츠만수 (J/K)
m	: 질량 (kg)
ps	: 피코초 (10^{-12} s)
r	: 거리 (m)
T_{des}	: 계의 설정온도 (K)
U	: 계의 포텐셜에너지 (J)
v	: 속도 (m/s)
t	: 시간 (s)
ϵ	: 포텐셜웰(Potential Well)의 깊이 (J)

† 책임저자(주) 3kMitech., Post-Doc, E-mail : choi_s_h@naver.com, T : 051)410-4865

- ρ : 확률밀도 (-)
 σ : 분자의 직경 (m)
 ϕ : 2체 포텐셜에너지 (J)

1. 서 론

1950년대 초반 확률론을 근거로 한 몬테-칼로 법(Monte-Carlo Method, MC법)⁽¹⁾으로 미시적 크기(Micro-scale)의 열역학적 계에 대한 컴퓨터를 이용한 모의실험기법이 처음으로 소개되었으며, 몇 년 뒤에 뉴턴역학의 결정론에 근거한 분자동역학법⁽²⁾(Molecular Dynamics Method, MD법)을 이용한 2차원의 계에 대한 계산이 발표되었다. 그러나 이 당시에는 컴퓨터의 사용이 극히 제한된 연구자들에게만 접근이 허용된 관계로 이들 MC법과 MD법은 대다수의 과학연구자들의 연구활동에 보급되지 못하였다. 이후 1970년 후반부터 시작된 미니컴의 성능향상과 워크스테이션(Work Station) 및 퍼스컴의 대량보급에 의해 1980년대부터 이들 전산모의실험기법은 광범위하게 수행되기 시작하였으며 최근에는 MC법과 MD법의 두 가지를 혼합한 Hybrid법까지 개발된 상태이다.

이들 모의실험방법들은 실험환경을 구성하기 어려운 경우, 실제실험을 대치하여 열역학적 물성연구, 전열현상, 재료의 파괴현상 및 물질의 상변화 등의 해석을 수행할 수 있는 대체실험방법으로서 뿐만 아니라, 기존의 혹은 새로운 이론적인 모델의 적합성을 시험할 수 있는 강력한 수단으로서 받아들여지고 있다⁽³⁾.

MC법의 경우 본 연구에서 자세한 설명은 생략하지만 기법의 특성상 평형계(Equilibrium System)에 대해서만 해석을 수행할 수 있으나, MD법은 초기의 분자배치상태에서 시간의 경과에 따른 계의 변화추이를 정확히 모사할 수 있기 때문에 평형계 및 비평형계(Non-Equilibrium System)에 대해서도 적용이 가능하며, 따라서 물리, 화학 및 재료 등의 많은 응용분야에서 이용되고 있다⁽⁴⁾.

본 연구는 전산모의실험을 이용하여 미시적 크기의 열역학적 계의 해석으로부터 거시적인 계(Macro-scale System)의 물성치를 계산하기 위한 일련의 연구중, 첫 단계로서 계의 열역학적 평형상태의 중요지표인 맥스웰-볼츠만 속도분포(Maxwell-Boltzmann Velocity Distribution)의 구현을 실현하고 이를 확인하는데 그 목적이 있다. 비평형상태로 부터 평형상태로의 계의 변화 추이를 연구대상으로 하는 경우와는 달리 열역학적 물성치의 경우에는 계가 평형상태에 도달한 이후의 분자배치상태(Configuration)로 부터 계산해야만 하므로, 이 분야의 연구에서는 계의 평형상태 도달여부의 확인은 극히 중요하다.

계의 평형상태는 압력이 일정히 유지되는 기계적 평형상태, 온도 혹은 내부에너지 일정의 열역학적 평형상태 및 화학포텐셜(Chemical Potential) 일정의 화학적 평형상태의 3가지 모두가 만족되는 경우에만 진정한 의미의 평형상태에 도달하였다고 할 수 있다. 그러나 각 경우에 있어서 평형상태까지의 도달시간(Relaxation Time)은 차이를 보이며, 일반적으로 화학적 평형상태의 도달이 가장 긴 시간을 요한다⁽⁵⁾.

계의 열역학적 물성계산의 경우에는 열역학적 평형상태의 확인만이 필요하며, 따라서 계의 온도 혹은 전에너지가 평형상태의 판단기준을 제시하는 지표임을 쉽게 유추할 수 있다. 기체분자운동론(Kinetic Theory of Gas)에 의하면 계의 온도는 분자의 운동에너지에 의해 표현되며, 따라서 전산모의에 의한 실험대상인 계를 구성하는 기체분자의 속도분포가 온도의 함수로 표현되는 맥스웰-볼츠만 속도분포식과 일치한다면 열역학적 평형상태에 도달하였음을 확신할 수 있다^(3,4). 따라서 분자동역학법을 이용한 전산모의실험으로 부터 열역학적 물성치를 계산하고자 하는 경우 계의 평형상태유지는 반드시 거쳐야만 하는 과정이며, 이는 상기의 이론적인 속도분포와 계산계의 속도분포와의 비교로부터 확인할 수 있다.

본 연구는 분자동역학법을 이용한 열물성치를 계산하기 위한 일련의 연구과정의 첫 번째 단계로서 계의 열역학적 평형상태를 구현하고 그 과정을

고찰하기 위한 것이다.

2. 분자동역학법

분자동역학법은 앞에서 이미 기술한 바와 같이 결정론적인 뉴턴역학에 근거하고 있다. 즉 계의 초기상태가 결정되면 이로부터 포텐셜에너지가 구해지고 힘, 가속도, 속도가 차례로 계산된다. 계산된 속도로부터 계의 새로운 배치상태가 결정되므로 그 변화과정이 계의 초기상태와 계에 작용하는 외부로부터의 작용에 의해 일의적으로 정해지고, 따라서 결정론(Deterministic)이라 한다. 특히 전자와 같은 아원자 크기(Subatomic Size)의 입자들을 취급하는 경우에는 양자효과(Quantum Effect)를 고려해야 하므로 이는 양자분자동역학(Quantum Molecular Dynamics)의 범위에 포함되며, 몇 개 혹은 수백개로 이루어진 원자들의 집합체인 클러스터(Cluster)나 분자만을 대상으로 하는 경우에는 고전분자동역학(Classical Molecular Dynamics)의 범위에 속한다^(3,4).

본 연구에서는 아르곤(Argon)분자로 구성된 기체계를 대상으로 하였는데, 이는 아르곤의 경우 단원자분자로서 운동에너지가 병진운동에너지(Translational Kinetic Energy)만으로 표현되므로 해석이 쉽고, 특히 기체상태의 경우 특정 종류의 기체에 관한 물성치를 구한 경우, 이는 상태대응의 원리(Principle of Corresponding States)에 의해서 공업적으로 널리 쓰이는 다른 종류의 기체에 대해서도 그 결과를 적용할 수 있기 때문이다⁽⁶⁾.

2.1 레나드-존스 포텐셜(Lennard-Jones Potential)

분자동역학법으로 계를 구성하고 있는 분자들의 운동을 계산하기 위해서는 우선 분자들의 포텐셜 에너지를 구해야 하는데 이는 분자운동의 원인이 되는 분자간력(Intermolecular Force)이 식(1)과 같이 포텐셜에너지의 미분치로부터 구해지기 때문이다. 아르곤과 같은 불활성기체(Inert Gas)는 식(2)와 같은 경험적인 레나드-존스(L-J)의 12-6포텐셜로 주어진다⁽³⁻⁵⁾.

$$F(r) = -\frac{d}{dr} \phi(r) \tag{1}$$

$$\phi(r) = 4 \cdot \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \tag{2}$$

식(2)에서 r 은 분자간의 거리, ϵ 는 포텐셜 0에서 최소치까지의 깊이 (Depth of Potential Well), 그리고 σ 는 분자의 직경이다. 식(1)과 (2)의 관계로부터 분자간력(Intermolecular Force)을 구하면 다음과 같다.

$$F(r) = 24 \cdot \epsilon \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{1}{r} \tag{3}$$

열역학적 계의 경우 거시적으로 정지상태에 있다고 할지라도 미시적으로는 개개의 구성분자들은 끊임없이 인력(Attractive Force)과 반발력(Repulsive Force)을 상호간에 미치면서 운동하고 있으며, 다만 이들 분자 개개의 운동량의 합이 집합평균적으로 0의 값을 취하고 있을 뿐이다. L-J 유체의 경우 식(3)의 {}내 첫 번째 항은 반발력을, 그리고 두 번째 항은 인력을 나타내는 항인데, 인력과 반발력의 실체는 분자간에 인력만이 존재한다면 기체가, 그리고 반발력만이 존재한다면 액체가 구성되어질 수 없다는 물리적 현상의 이해로부터 충분히 인정할 수 있다.

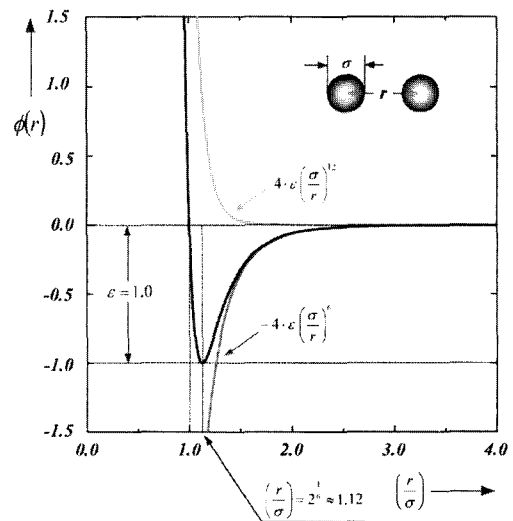


Fig. 1 Lennard-Jones potential of argon with the change of a distance between two molecules

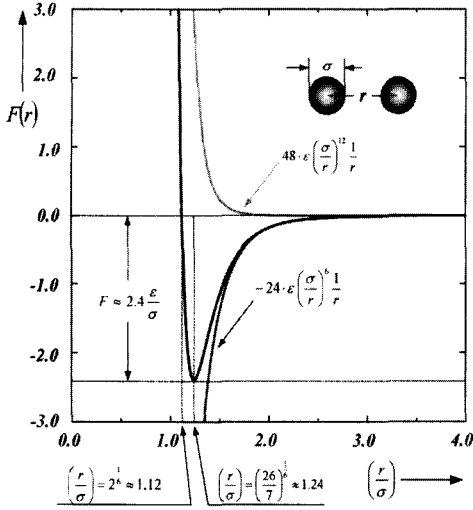


Fig. 2 Intermolecular force by Lennard-Jones potential with the change of a distance between two molecules

Fig.1과 Fig.2는 분자간의 거리에 따라 두 분자간에 작용하는 포텐셜과 분자간력의 변화를 보이는 것으로서, 포텐셜과 분자간 상호작용력이 0이 되는 거리는 $\frac{d}{dr} \phi(r) = 0$ 및 $\frac{d}{dr} F(r) = 0$ 의 미분조건으로부터 1.12 σ 및 1.14 σ 임을 알 수 있다.

2.2 분자간 상호작용의 절단거리

분자동역학법에서는 분자간 포텐셜을 계산하는 경우 식(4)와 같이 통상 2체간 포텐셜을 계산하고 이를 합하는 방법(Pairwise Additive Potential)을 취하는데, 이때 분자간의 상호작용을 어느 거리까지 고려해야 하는지가 계산효율상 문제가 된다. 물론 계내에 포함된 모든 분자를 고려하면 가장 정확한 포텐셜이 구해지지만, 상당한 계산시간을 요하기 때문에 현실적이지 않다. 따라서 계산 시에는 특정위치 이내에 존재하는 분자들만을 고려하고, 이의 계산결과가 계 전체의 분자들을 고려한 결과를 부여할 수 있도록 해주는 방법을 사용한다.

$$U(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \phi(r) \quad (4)$$

Fig. 1의 12-6포텐셜의 거리에 따른 함수관계를 보면 알 수 있듯이 포텐셜은 거리 r 이 증가할수록 급격하게 감소하는 함수이며, 약 2.5 σ 의 거리에서는 거의 0이 됨을 알 수 있다. 현재까지의 일반적인 권고사항으로는 분자간 상호작용의 절단거리는 2.5 σ 가 추천되고 있으나^(3,4), 본 저자의 계산경험으로는 3.5 σ 가 열물성치 혹은 비평형정상상태(Non-Equilibrium Steady State)의 구현에 가장 적합한 절단거리이며, 본 연구에서도 이를 적용하였다^(5,7-10).

2.3 주기경계조건(Periodic Boundary Condition)

실제실험의 경우 측정대상인 계의 구성 원자 혹은 분자의 수는 적어도 10^{23} 개 이상인데 반해 분자동역학법을 이용한 전산모의실험에서는 슈퍼컴을 이용하지 않는 한 현재의 컴퓨터의 계산능력의 한계로 인해 통상 10^2 개로 부터 최대 10^4 개의 극소수의 분자들을 이용하여 수행할 수 밖에 없으며, 슈퍼컴을 사용한다 할지라도 이와 같은 제약에서 자유롭지는 못하다. 따라서 극소수의 분자들로 이루어진 전산모의실험의 대상인 계가 물리적으로 연속체(Continuum)로서 취급되어질 수 있는 방법이 강구되어야만 하고, 본 연구에서와 같이 열물성치의 계산을 목적으로 하는 경우에는 Fig. 3의 주기경계조건을 이용하는 것이 일반적이다⁽¹¹⁾.

주기경계조건은 Fig. 3(편의상 2차원으로 표현하였으나 실제의 계산에서는 지면에 수직인 방향으로 상하 동일한 셀들이 배치되므로 총 27개의 셀을 고려)과 같이 계산의 대상인 중앙의 5번 셀(Cell)과 완전히 동일한 셀(Image Cell)들이 3차원 방향으로 무한히 연속적으로 배열되어 있다고 가정한다. 따라서 만일 5번 셀의 분자 A가 상부의 2번 셀로 이동하면 하부의 8번 셀내의 분자 a가 5번 셀내의 대응하는 위치로 이동한다는 조건을 부여함으로써 5번 셀내의 분자수는 계산시간내에 일정하게 유지되도록 한다. 이와 같이 주기경계조건을 이용함으로써 극소수의 분자만으로도 막대한 분자수를 포함하는 연속체 거동의 모사가 가능하게 된다.

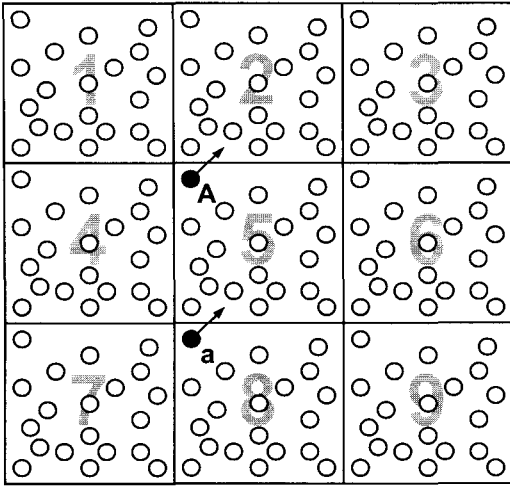


Fig. 3 Two dimensional periodic boundary condition for the simulation of a continuum

2.4 운동방정식의 수치적분

분자동역학법은 뉴턴의 제2법칙인 식(5)의 미분방정식으로 부터 매 시각의 분자의 새로운 위치를 계산함으로써 분자의 운동궤적(Trajectory)을 구하는 것이 그 목적이다.

$$F(r) = m \cdot a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2} \quad (5)$$

분자동역학법은 크게 2부분으로 나누어지는데, 한가지는 분자들의 운동을 계산하여 위상공간(Phase SPace)에서의 그 궤적을 저장하는 것이고, 나머지는 이 저장된 운동궤적으로부터 연구대상인 물성을 구하기 위하여 궤적의 해석을 수행하는 부분이다. 분자의 운동궤적을 컴퓨터로 계산하기 위해서는 우선 식(5)의 미분방정식을 다음과 같이 유한차분방정식(Finite Difference Equation)으로 변형시켜야 한다.

$$a(t) = \frac{F(t)}{m} \quad (6)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + a(t) \cdot \Delta t \quad (7)$$

$$x(t+\Delta t) = x(t) + v(t) \cdot \Delta t \quad (8)$$

상기의 식들로 부터 알 수 있듯이 분자들의 운

동은 현재시각의 분자배치상태로 부터 포텐셜, 힘, 가속도, 속도를 차례대로 구한 후 이로 부터 다음 시각에서의 새로운 분자들의 위치를 계산해 나감을 알 수 있다. 이는 오일러법(Euler Method)이라 불리우는 가장 간단한 계산방법⁽⁷⁾이나 다음의 테일러의 급수전개식과 비교함으로써 계산오차가 Δt^2 에 비례하는 단점을 가지고 있다. 이는 계산오차를 감소시키기 위해 반복계산의 시간간격을 적게 설정해야만 하는 관계로 동일한 모의실험 시간에 대해서 보다 많은 계산회수를 요구한다.

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (9)$$

이외에도 수치적분의 다양한 방법들이 개발되었으며, 본 연구에서는 하기의 식(10) 및 식(11)에 의한 Velocity-Verlet법을 적용하였다.

$$x(t+\Delta t) = x(t) + v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2m} F(t) \cdot \Delta t^2 \quad (10)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m} \{F(t+\Delta t) + F(t)\} \cdot \Delta t \quad (11)$$

상기의 Velocity-Verlet법은 오일러법보다 계산정도가 좋으며(계산오차가 Δt^3 에 비례), 동시에 프로그래밍이 간편한 관계로 분자동역학법에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 유한차분법이다.

3. 계산방법 및 계산결과

3.1 계산방법

분자동역학법을 수행하기 위해서는 우선 모의실험 대상인 계를 구성하는 분자들을 적당히 배치하여야 하는데, 본 연구와 같이 아르곤을 대상으로 하는 경우에는 Fig. 4 (a)와 같이 면심입방격자(Face Centered Cubic Lattice, fcc로 약칭)로 배치하는 것이 일반적이다. 이는 실제 고체상태의 아르곤이 fcc 구조이기 때문에 가능한 실제의 물리적인 상태로 부터 수행하기 위해서이다⁽¹²⁾.

fcc 구조는 Fig. 4 (b)와 같이 기본셀(Unit

Cell)을 직각좌표계를 따라서 차례대로 쌓아감으로서 만들 수 있는데 이와 같이 분자들을 배치하는 경우 계내의 분자수는 기본셀의 개수를 I 라고 하면 $4I^3$ 개이며, 이 관계는 분자들을 단순입방구조(Simple Cubic Lattice)로 배치하는 경우에도 마찬가지이다.

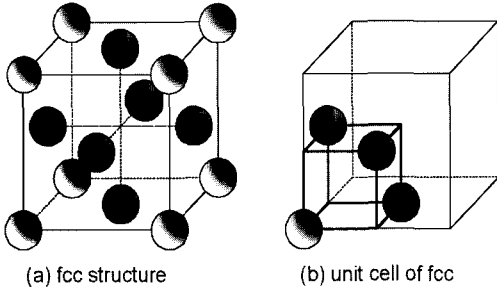


Fig. 4 Face centered cubic (fcc) structure and its unit cell

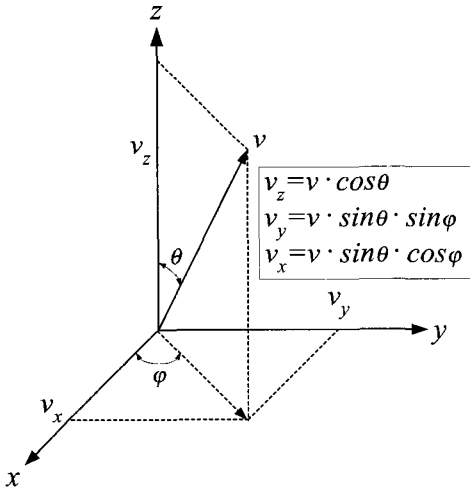


Fig. 5 Velocity components of a gas molecule

모의실험의 초기조건으로서는 분자배치뿐만 아니라 분자의 초기속도 역시 중요한 인자이며, 이는 실험대상인 계의 설정온도로부터 식(12)와 같이 계산하였으며, 3차원 방향의 각 속도성분은 난수를 이용하여 Fig. 5와 같이 부여하였다^(3,4).

$$v = \sqrt{\frac{3k \cdot T_{des}}{m}} \quad (12)$$

본 연구는 모의실험의 대상이 기체인 경우 계가 초기상태로부터 평형상태까지 도달하는데 필요한 시간, 즉 완화시간(Relaxation Time)의 변화를 확인하는데 그 목적이 있는 관계로 분자의 초기배치상태와 초기속도의 부여에 따른 영향을 평가하였다. 이를 위해 계산은 대표적인 L-J 포텐셜 입자인 총 256개의 아르곤분자로 구성된 계를 Fig. 4와 같이 fcc로 배치한 경우와 단순입방구조(Simple Cubic Lattice)로 배치한 각각에 대해서 초기속도를 부여한 경우와 초기속도를 부여하지 않은 4가지의 경우에 대해 계산을 수행하였으며, 계산에 사용된 각 인자들은 Table 1의 값을 사용하였다.

Table 1 Parameters of a simulation

Mass of Argon (kg)	6.634×10^{-26}
Diameter of Argon Molecule (m)	3.4×10^{-10}
Depth of Potential Well (J)	1.67×10^{-21}
Time Interval for Calculation (ps)	0.01
Cut-off Length (σ)	3.5

3.2 계산결과

계산계의 상태는 120 °C 포화상태의 아르곤기체를 선정하였으며, 이에 대응하는 포화증기의 밀도는 60.18 kg/m^3 이다^(*). 따라서 256개의 포화상태 아르곤기체는 한변의 길이가 65.59 Å인 정육면체의 체적에 해당된다.

Fig. 6은 초기속도를 부여한 경우의 fcc<100>의 구조로 분자를 배치한 계의 초기상태로부터 20 ps까지의 계의 변화추이를 보이는 그림으로서, 화살표는 분자번호 1의 분자가 시간의 경과에 따라 어떻게 이동하는가의 배치를 보이고 있다. Fig. 7 (a)은 1 ps의 시간 경과후의 순간속도분포와 누적분포를, (b)는 20 ps 경과후의 순간속도분포와 누적분포의 측정결과로서 시간의 경과에 따라 계가 점차 평형상태로 이행하고 있음을 명확히 보여주고 있다.

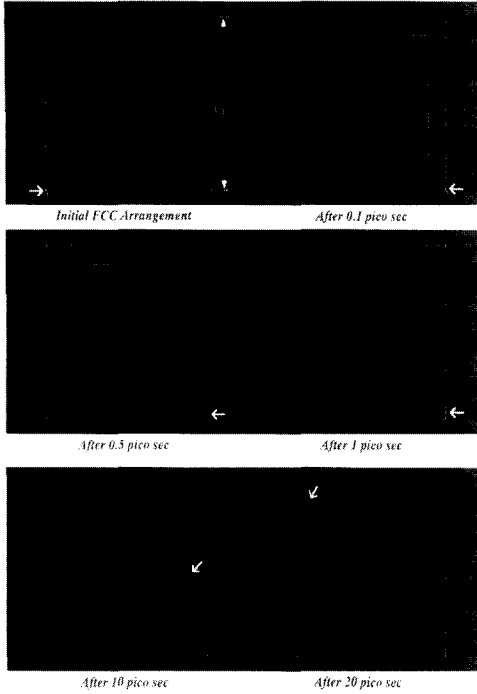


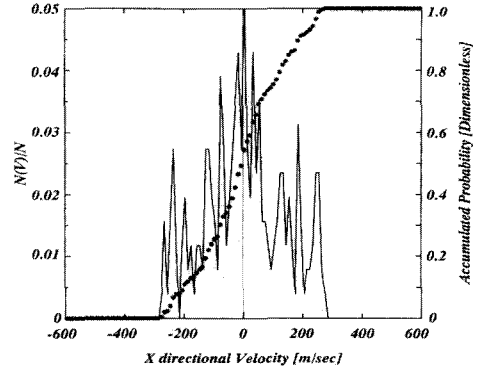
Fig. 6 Snapshots of a system during a simulation

Fig. 8 (a)는 Z방향의 속도성분에 관한 것으로서 Fig. 7과는 달리 순간속도가 아니라 초기상태로부터 5 ps의 시간동안의 시간평균적인 속도분포를, (b)는 5 ps부터 10 ps까지의 시간평균적인 속도분포로서 역시 계의 평형상태로의 천이과정을 보이고 있다. 그러나 이들 그림은 모두 계가 평형상태에 도달하기 이전의 천이상태를 보여주는 것으로서 초기의 비현실적인 분자배치로부터 충분한 시간이 경과하면 계는 필연적으로 평형상태에 도달하며, 이는 Fig. 8로부터 확인할 수 있다.

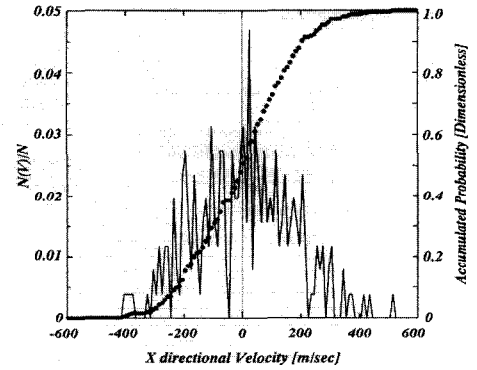
Fig. 9는 초기상태로부터 100 ps가 경과한 후, 이후의 100 ps동안 계를 구성하고 있는 분자들의 X방향 속도성분의 MD계산에 의한 측정치(실선)와 표준편차가 식(13)으로 주어지는 가우스 분포(Gauss Distribution)에 의한 이론적인 속도분포치(점선)를 보이는 것으로서 Y 및 Z방향의 속도성분도 동일한 결과를 얻었다.

$$G(v) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{v^2}} \quad (13)$$

상식에서 $\alpha = \frac{1}{2\sigma^2}$, $\sigma = \sqrt{\frac{k \cdot T}{m}}$ 이다.



(a) After 1 ps from the initial state



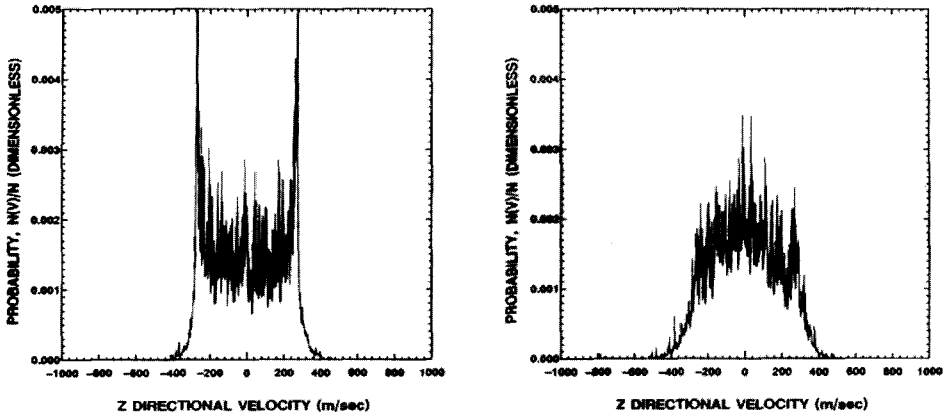
(b) After 20 ps from the initial state

Fig. 7 Velocity distribution (X direction) with a time evolution

Fig. 9로부터 계는 초기상태로부터 300 ps(30000회의 계산에 해당) 정도의 시간이 경과하면 계는 충분히 평형상태에 도달하였다고 가정할 수 있으며, 계가 평형상태에 도달하였다면 기체분자운동론(Kinetic Theory of Gases)에 의해 이론적으로 주어지는 식(14)의 맥스웰-볼츠만의 속도분포식을 만족해야만 한다⁽¹³⁾.

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (14)$$

Fig. 10 (a)는 초기상태에서 각각 10 ps와 20 ps의 시간에서 계를 구성하고 있는 256개의 아르곤분자 개개의 속도로 부터 계산한 속도분포이며,



(a) From an initial state to 5 ps

(b) From 5 ps to 10 ps

Fig. 8 Time average velocity distribution (Z direction)

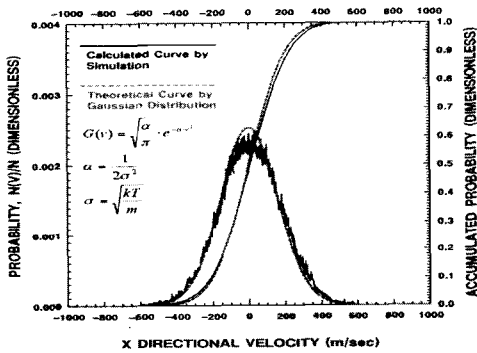
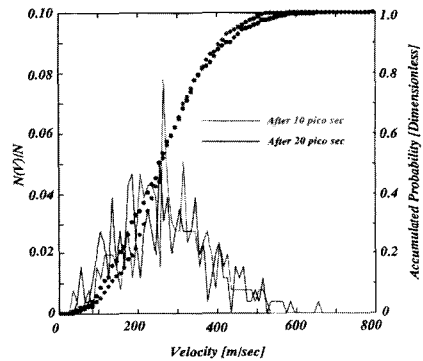


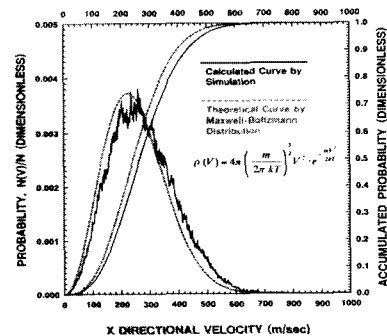
Fig. 9 Comparison of a measured velocity distribution from 200 ps to 300 ps (X direction) and a theoretical value

(b)는 Fig. 9와 마찬가지로 100 ps의 시간간격에 걸쳐 계산한 시간평균적인 속도분포로서 비교를 위해 맥스웰-볼츠만의 속도분포의 이론치도 함께 나타내었다. 이론치와 MD 계산의 측정치와의 평균적인 오차는 10 % 이내의 값을 보이며, 계의 분자수가 단지 256개에 불과하다는 점과 통상적인 거시계의 실험에서 허용되는 실험오차의 범위를 고려하면 계산계는 완전한 평형상태에 도달하였다고 가정할 수 있다.

Fig. 10 (a)는 초기상태에서 각각 10 ps와 20 ps의 시간에서 계를 구성하고 있는 256개의 아르곤분자 개개의 속도로 부터 계산한 속도분포이며,



(a) Instantaneous velocity distribution



(b) Comparison of a measured velocity distribution and a theoretical value from 200 ps to 300 ps

Fig. 10 Comparison of a measured velocity distribution from 200 ps to 300 ps and a theoretical Maxwell-Boltzmann velocity distribution

(b)는 Fig. 9와 마찬가지로 100 ps의 시간간격에 걸쳐 계산한 시간평균적인 속도분포로서 비교를 위해 맥스웰-볼츠만의 속도분포의 이론치도 함께 나타내었다. 이론치와 MD 계산의 측정치와의 평균적인 오차는 10 % 이내의 값을 보이며, 계의 분자수가 단지 256개에 불과하다는 점과 통상적인 거시계의 실험에서 허용되는 실험오차의 범위를 고려하면 계산계는 완전한 평형상태에 도달하였다고 가정할 수 있다.

4. 결 론

수백 혹은 수천개의 분자들로 이루어진 극히 미소한 계를 대상으로 하는 분자동역학법을 이용하여 거시계의 평형상태에서의 물성을 파악하기 위한 연구를 수행하기 위해서는 계산계가 평형상태에 도달하였는지의 여부를 확인하는 것이 지극히 중요하다.

본 연구는 분자동역학법을 이용한 거시계의 평형상태하에서의 열물성치를 계산하기 위한 일련의 연구에 있어, 그 시발점으로 계산계의 평형상태의 판단여부를 제시할 수 있는 기준을 수립하기 위해 기체분자의 속도분포를 계산한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기체를 대상으로 하는 경우에는 적어도 초기의 분자배치가 평형상태에 도달하기까지의 시간에는 영향을 주지 않는다.

(2) 기체분자에 계의 설정온도에 대응하는 초기 속도를 부여하는 경우 평형상태에 도달하기까지의 시간은 초기상태를 부여하지 않은 경우보다 감소하지만, 그 크기가 유의미할 정도의 크기까지는 아니다.

(3) 본 연구에서는 계의 분자수가 256개인 경우에 한정하여 결과를 보였으나, 108개의 분자계에 대한 계산결과와의 비교로부터 분자수가 적을수록 평형상태하의 속도분포를 얻기까지 긴 시간을 요하는 것이 확인되었으나, 이의 정량적인 분석을 위해서는 체계적인 별도의 연구에 의해 확인할 필요가 있다.

(4) 적어도 본 연구의 결과로 부터는 초기상태

로부터 약 300 ps(30000회의 계산에 해당)의 완화시간(Relaxation Time)을 거치면 기체계는 평형상태에 도달되며, 계산계의 분자수가 증가하면 완화시간은 감소될 것으로 예측되어진다. 즉 분자수가 256개 이상인 기체계의 경우, 초기상태로부터 300 ps 이후의 계의 거동으로부터 열물성치를 계산하더라도 비평형상태의 영향은 배제되어진다.

(5) 거시계와 비교할 수 없을 정도의 극소수의 분자를 이용한 분자동역학법에서 거시적인 기체계에 대한 이론적인 맥스웰-볼츠만 속도분포와 일치하는 결과를 얻었으며, 이는 실제실험환경을 구성하기 어려운 조건의 시험을 대처할 수 있는 수단으로서 분자동역학법의 적용가능성을 제시하고 있다.

참고문헌

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", J. Chem. Phys., Vol.21, pp299-322, 1953.
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase Ttransition for a Hard Sphere System", J. Chem. Phys., Vol.27, pp1208-1209, 1957.
- [3] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation", Academic Press, 1996.
- [4] J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation", Wiley-Interscience, 1992.
- [5] 崔淳豪, 丸山茂夫, "分子動力學法による Entropy見積りへの試み", 第37會日本伝熱 Symposium講演會, 2000.
- [6] W. Z. Black and J. G. Hartley, "Thermodynamics", Addison-Wesley, 1996.
- [7] 崔淳豪, 丸山茂夫, "固体熱伝導現象の分子動力學解析", 第38會日本伝熱Symposium講演

- 會, 2001.
- [8] 崔淳豪, 丸山茂夫, “古典分子動力學によるによる
固体の熱伝導”, 第39會日本伝熱Symposium
講演會, 2002.
- [9] 崔淳豪, 丸山茂夫, “分子動力學による固体境界
面での熱低抗に関する考察”, 第40會日本伝熱
Symposium講演會, 2003.
- [10] S. H. Choi, S. Maruyama, K. K. Kim,
J. H. Lee, “Evaluation of a phonon
Mean Free Path in Solid Thin Films
by the Classical Molecular Dynamics”,
J. Kor. Phys. Soc., Vol.43, No.5,
pp747-753, 2003.
- [11] M. P. Allen and D. J. Tildesley,
“Computer Simulation of Liquids”,
Oxford, 1987.
- [12] 志村史夫, “したしむ固体構造論”, 朝倉書店,
2000.
- [13] F. W. Sears and G. L. Salinger,
“Thermodynamics, Kinetic Theory and
Statistical Thermodynamics”, Addison-
Wesley, 1986.

저 자 소 개



최순호 (崔淳豪)

1961년 2월생, 1987년 한국해양대학교
선박기계공학과 졸업(공학사), 1989년
동 대학원 선박기계공학과 수료(공학
석사), 1989년 동의공업전문대학 시간
강사, 1990년 (주)현대엔지니어링, 1992
년 한국원자력연구소, 1997년 한국해
양대학교 시간강사, 2003년 동경대학
교 대학원 박사과정수료(공학박사)