

침투성 구형 모델에 관한 분자 전산 연구: I. 상태 방정식

김춘호 · 서승혁[†]

계명대학교 화학공학과

(2011년 1월 27일 접수, 2011년 3월 3일 수정, 2011년 3월 7일 채택)

Molecular Simulation Studies for Penetrable-Sphere Model: I. Equation of State

Chun-Ho Kim and Soong-Hyuck Suh[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University,

1000 Sindang-dong, Dalseo-ku, Daegu 704-701, Korea

(Received January 27, 2011; Revised March 3, 2011; Accepted March 7, 2011)

초록: 침투 가능한 구형 모델 유체의 상태 방정식을 고찰하고자 다양한 범위의 입자 충전 분율 ϕ 및 척력적 에너지 상수 ϵ^* 에 대하여 분자 동력학 방법을 이용한 전산 모사를 수행하였다. 전산 모사로부터 얻어진 결과는 문헌에 보고된 고침투 근사식 및 저침투 근사식으로 알려진 두 가지의 한계적 이론식들과 직접 비교하였다. 낮은 척력적 에너지를 갖는 $\epsilon^* < 3.0$ 의 경우 전산 모사 결과는 이들 두 이론식들과 일치하였으나, 반면 입자간 상호 포텐셜 에너지가 입자 자체 평균 운동 에너지의 두 배 이상 높은 척력적 에너지를 갖는 $\epsilon^* \geq 3.0$ 의 경우 이들 이론식들 모두 전산 모사 결과를 재현하지 못하였다. 이는 특히 높은 입자 밀도와 높은 척력적 에너지를 갖는 $\phi \geq 0.7$ 및 $\epsilon^* = 6.0$ 의 경우 입자들의 클러스터 형성 및 자체 입자 배제 부피에 따른 비연속적 크기 효과에 기인되었다.

Abstract: Molecular simulations via the molecular dynamics method have been carried out to investigate an equation of state of penetrable-sphere model fluids over a wide range of packing fraction ϕ and finite repulsive energy ϵ^* . The resulting simulation data are compared to theoretical predictions from the two limiting cases of high- and low-penetrability approximations available in the literature. A good agreement between theoretical and simulation results is observed in the case of $\epsilon^* < 3.0$. However, for the highly repulsive energy systems of $\epsilon^* \geq 3.0$, where the potential energy barrier is more than two times higher than the particle kinetic energy, a poor agreement is found due to the clustering formation and the non-continuum size effects in the dense systems of $\phi \geq 0.7$ and $\epsilon^* = 6.0$.

Keywords: equation of state, penetrable-sphere model, molecular dynamics simulation.

서론

통계역학적 고분자 이론 및 전산 모사 분야에 있어서 2000년대를 전후하여 새로운 시도 중의 하나는 소위 연체형 응집체(soft condensed matter)에 대한 열역학적, 구조적 및 이동현상적 접근 방법을 들 수 있다. 이러한 연체형 응집체는 폴리머, 콜로이드, 미셀 형성체, 젤 복합체, 고점도 거품 등 다양한 분야에 적용될 수 있다. 강체형 응집체(hard condensed matter)에는 hard-sphere, square-well, Yukawa, Lennard-Jones 등을 포함한 다양한 모델의 인력 포텐셜(interaction potential)이 사용되고 있으나, 반면 연체형 응집체에서는 거동 분자의 구조적 요동(structural fluctuation)을 포함한 거시적 연성(macroscopic softness) 특성을 단순 구조화학적으로 기술하기가 매우 어렵다.

비록 강체형 응집체와 비교하여 제한적으로 적용되고 있지만, 연체형 응집체에 사용되는 대표적인 인력 포텐셜 모델로 연속적 함수 형태의

Gaussian core 모델과 입자의 충돌 직경에서 비연속적 함수 형태의 penetrable-sphere(PS) 모델이 있다. 실험적 관점에서 볼 때, 전자의 경우 실제 측정된 거동 분자의 정적 및 동적 효과를 고려한 다양한 유효 인력 파라미터에 직접 도입할 수 있는 장점이 있다. 한편 이론적 관점에서 볼 때, 후자의 경우인 PS 모델은 hard-sphere(HS) 모델과 같이 인력 함수 자체가 갖는 단순성 때문에 Ornstein-Zernike equation에 기초한 다양한 통계역학적 이론식의 개발이 가능하다는 장점이 있다. 이에 관하여 보다 관심이 있는 독자는 Likos의 총설을 참조하기 바란다.¹

Marquest와 Witten에² 의하여 현탁액 내 공중합체의 구조적 결정화 특성을 설명하기 위하여 처음으로 적용된 PS 모델은, 이후 분자 통계열역학 이론 및 전산 모사 분야에 널리 사용되고 있다.^{3–11} 또한, 강체형 응집체에서 HS 모델이 통계열역학 이론의 매우 중요한 기준계(reference system) 역할을 하는 것과 유사하게, PS 모델은 연체형 응집체의 중요한 기준계로 활용될 수 있다. 예를 들어, 최근에는 단순 PS 모델 인력에 square-well 또는 square-shoulder 형태의 단거리 인력 또는 척력 에너지를 부여하고, 이에 섭동 이론(perturbation theory)

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shsuh@kmu.ac.kr

을 적용하여 그 응용성을 확장하고 있다.¹²

본 연구자와 동료들은 Schmidt의⁵ fundamental measure 방법과 Zhou와 Ruckenstein의¹³ bridge density functional 방법에 기초한 밀도 함수 이론(density functional theory)을 구형 세공계에 구축된 PS 모델 입자에 적용한 바가 있다.¹⁴ 최근에는 bridge density functional과 contact value theorem을 복합하여 밀도 함수 이론을 편형 세공계에 확장하였으며, 이와 동시에 Choudhury와 Ghosh가⁸ 제안한 단 성분계의 PS 모델 유체를 이성분 혼합계에 확장 적용하였다.¹⁵ 또한, 보다 최근에는 이와 같은 이론 및 모사 연구의 연속으로 Santos가¹⁶ PS 모델 유체에 확장 개발한 분자 이동현상 이론식을 Enskog 형태의 경험식과 비교한 바가 있다.¹⁷

본 연구에서는 상호 침투 가능한 PS 유체의 상태 방정식을 고찰하고자, 다양한 범위의 입자 밀도 및 척력적 에너지 상수 조건에 대하여 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 방법을 이용한 분자 전산 모사를 수행하고 이를 문헌에 보고된 이론식들과 직접 비교하고자 한다. 소위 사고 실험(thought experiment)으로 불리는 이러한 전산 모사 기법은 일반 실험에서 직접적으로 검증하기 어려운 분자 차원의 미시적 형태를 해석하는데 가장 이상적인 방법으로 PS 거동 입자의 정적 및 동적 특이 현상을 규명하는데 확대 적용될 수 있을 것이다.

모델 및 상태방정식

계의 부피 V 에 전체 N 개로 구성된 PS 모델 유체에서 입자간 인력 포텐셜은 상호 입자 i 와 j 의 상대 거리 r_{ij} 의 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$u^{\text{PS}}(r_{ij}) = \begin{cases} \varepsilon, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

위 식에서 $\varepsilon(>0)$ 은 유한값을 갖는 척력적 에너지 상수를 나타내며, σ 는 겹침 구형 입자 자체의 직경을 의미한다. $\varepsilon^*(\equiv \varepsilon/kT) \rightarrow \infty$ 또는 $T^*(\equiv kT/\varepsilon) \rightarrow 0$ 의 조건에서 PS 모델 유체는 HS 모델 유체로 환원되며, 반면 $\varepsilon^* \rightarrow 0$ 또는 $T^* \rightarrow \infty$ 의 경우 PS 모델 유체는 비충돌적 이상 기체(collisionless ideal gas)로 변환된다. 여기에서 k 와 T 는 각각 Boltzmann 상수와 온도를 나타내며, 또한 $T^* = 1/\varepsilon^*$ 의 역수 관계를 갖는다.

최근 문헌에서 Santos 등은^{10,11} $T^* \gg 0$ 경우인 high-penetrability approximation (HPA)와 $\varepsilon^* \gg 0$ 경우인 low-penetrability approximation (LPA)에서 통계열역학적 비선형 적분 이론식(non-linear integral theory)을 개발하고, PS 모델 유체에 관한 상태 방정식(equation of state)의 압축 인자(compressibility factor) Z^{PS} 를 보고한 바 있다.

$$Z^{\text{PS}}(\equiv \frac{PV}{NkT}) = 1 + 4\phi x g(\sigma^+) \quad (2)$$

및

$$x = 1 - e^{-\varepsilon^*} \quad (3)$$

위 식 (2) 및 (3)에서 x 는 ε^* 에 따라 0에서 1 범위의 상수값을 갖는 PS 유체의 겹침 정도를 나타내는 상대적 척도이다. $\phi(\equiv (\pi/6)\rho^*)$

는 충전 분율(packing fraction)로 정의되며, 여기에서 $\rho^*(\equiv \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V)$ 는 개수 밀도(reduced number density)를 의미한다. 또한, $g(\sigma^+)$ 는 충돌 거리 $r = \sigma^+$ 에서 반경 방향 분포 함수(radial distribution function, RDF)의 접촉값을 나타낸다. 따라서 주어진 ε^* 및 ϕ 의 조건에서 $g(\sigma^+)$ 값을 알면, 식 (2)를 이용하여 PS 유체의 압축 인자 Z^{PS} 를 이론적으로 계산할 수 있다.

$T^* \gg 0$ 또는 $\varepsilon^* \rightarrow 0$ 의 한계에서 HPA의 경우 $g(\sigma^+)$ 는 연속적 함수 형태를 갖는 소위 cavity function($y(r) \equiv g(r)e^{u(r)/kT}$)을 $x \rightarrow 0$ 의 조건에서 Mayer 함수의 비리알 확장(virial expansion)을^{10,11} 이용하여 x 의 일차식까지 포함한 다음의 식으로 나타낸다.

$$g_{\text{HPA}}^{\text{PS}}(\sigma^+) = 1 + xw(1)e^{xw(1)} \quad (4)$$

및

$$w(r) = \frac{48\phi x}{\pi r} \times \int_0^\infty dk \frac{(k \cos k - \sin k)^2}{k^3 - 24\phi x(k \cos k - \sin k)} \frac{\sin(kr)}{k^2} \quad (5)$$

위의 식 (4)는 $\varepsilon^* \rightarrow 0$ 또는 $x \rightarrow 0$ 의 조건에서 1의 값을 갖는다.

한편, $\varepsilon^* \gg 0$ 또는 $T^* \sim 0$ 의 한계에서 LPA의 경우 $g(\sigma^+)$ 는 HS 유체에 관한 통계열역학적 Percus-Yevick 이론식을 $0 \leq r < 1$ 의 범위로 확장하여 계산된^{10,11} 다음의 식으로 표현된다.

$$g_{\text{LPA}}^{\text{PS}}(\sigma^+) = \frac{A}{x} \frac{1 + \phi/2}{x(1 - \phi)^2 + (1 - A)\phi(4 - \phi)} \quad (6)$$

위 식의 A 는 아래에 주어진 초월식(transcendental equation)으로부터 계산될 수 있다.

$$\begin{aligned} & 12 \frac{(1-x)A^2}{x(1-A)} \frac{\phi(1+\phi/2)}{(1-\phi)^2 + (1-A)\phi(4-\phi)} \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{z_i e^{z_i}}{B_1 + 2B_2 z_i + 3B_3 z_i^2} \end{aligned} \quad (7)$$

여기에서, $z_i (i=1,2,3)$ 는 아래와 같은 삼차식의 근으로 주어지며, 관련 계수 B_i 는 다음과 같다.

$$1 - B_1 z - B_2 z^2 - B_3 z^3 = 0 \quad (8)$$

및

$$B_1 = \frac{3}{2} \frac{\phi}{1+2\phi} \quad (9)$$

$$B_2 = \frac{1}{2} \frac{(1-\phi)}{1+2\phi} \quad (10)$$

$$B_3 = \frac{1}{12} \left(\frac{1}{\phi A} - \frac{4-\phi}{1+2\phi} \right) \quad (11)$$

전술한 바와 같이 $\varepsilon^* \rightarrow \infty$ 또는 $T^* \rightarrow 0$ 의 조건에서 PS 모델은 아래와 같은 단순 HS 모델로 환원된다.

$$u^{\text{HS}}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (12)$$

HS 모델에서 압축 인자 Z^{HS} 는 이미 잘 알려진 바와 같이 전산 모사 연구로부터 그 정확성이 확인된 Carnahan-Starling(CS) 이론식으로부터 계산될 수 있다.¹⁸

$$Z^{\text{HS}} = 1 + 4\phi g^{\text{HS}}(\sigma^+) = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (13)$$

동시에 CS 상태 방정식을 이용하여 HS 모델 유체에 대한 RDF 접촉값 $g(\sigma^+)$ 및 화학 퍼텐셜(chemical potential) μ^{HS} 등은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$g^{\text{HS}}(\sigma^+) = \frac{1 - \phi/2}{(1 - \phi)^3} \quad (14)$$

또한

$$\frac{\mu^{\text{HS}}}{kT} = \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (15)$$

결과 및 토론

본 연구에서 수행된 MD 전산 모사는 Alder와 Wainwright가¹⁹ 최초로 제안한 비연속적 인력 함수의 분자 동력학 방법을 사용하여, 전체 에너지, 체적 및 온도가 일정한 소정준 앙상블(micro-canonical ensemble)에서 수행하였다. 본 MD 전산 실험에서는 구성 입자 개수 N 에 따른 의존도를 측정하기 위하여, $N=100$ 에서 $N=5000$ 범위에서 예비 전산 모사를 구현하였다. 이로부터 $N=256$ 이상의 경우 구성 입자의 개수에 따른 의존도가 통계적 오차 범위 이내임을 확인하였다. 본 연구에서는 이러한 근거를 바탕으로, 모든 입력 조건에서 $N=864$ 의 PS 입자를 사용하여 MD 전산 모사를 실행하였다. 한편, 무차원의 환산 단위(reduced unit)로 나타내기 위하여 단위 길이 σ , 단위 질량 m , 단위 에너지 kT 를 기본 계산 단위로 사용하였다. 초기 조건을 포함한 MD 전산 모사 방법에 대한 보다 자세한 내용은 본 연구자 등의 기 발표 논문¹⁷ 및 연속 보문에²⁰ 기술된 바 있다.

참고로 입자 겹침이 가능한 PS 모델에서 충전 분율 ϕ 는 0에서 무한대까지 모든 값을 가질 수 있는 단지 명목상 충전 분율(nominal packing fraction)이며, 반면 상호 겹침이 불가능한 HS 유체에서 ϕ 는 전체 체적에 대한 실제 입자의 충전 분율을 의미한다. HS 모델계에서 최대 충전 분율은 면심 입방체(face-centered cubic structure)로부터 얻어질 수 있는 최대값인 $\rho^* = \sqrt{2}$ (≈ 1.414) 또는 $\phi = \pi\sqrt{2}/6$ (≈ 0.7405)이다.

비연속적 인력 에너지를 갖는 MD 전산 모사에서 압축 인자 Z_{MD} 는 충돌 입자간의 운동 에너지의 변화로부터 계산될 수 있다.²¹

$$Z_{\text{MD}} = 1 + \frac{m}{3NkT} \frac{1}{t_{\text{tot}}} \sum_{c=1}^{N_c} \Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t_c) \quad (16)$$

위 식에서 N_c 는 전체 모사 시간 t_{tot} 에 발생한 총 충돌 빈도를 나타내며, $\Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c)$ 및 $\mathbf{r}_{ij}(t_c)$ 는 각각 충돌 입자 i 와 j 의 순간 충돌 시간 t_c 에서 충돌 전후의 상대 속도 변화 벡터 및 상대 거리 벡터를 의미한다.

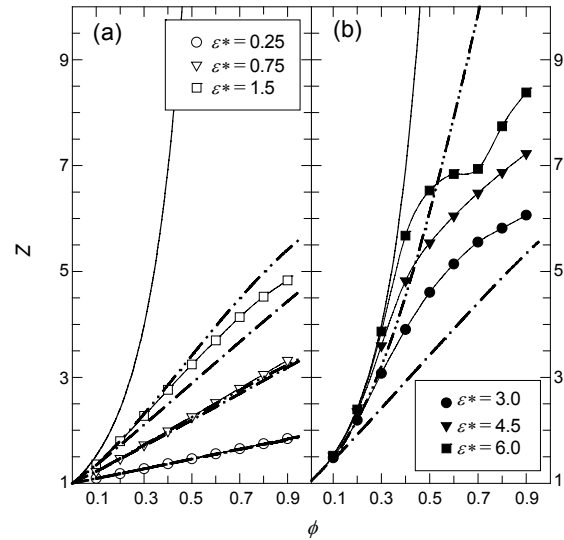


Figure 1. The compressibility factor Z as a function of the packing fraction ϕ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the chain-dotted and the chain-dot-dotted curves, respectively, correspond to HPA and LPA predictions (see details in the text); the solid curves in (a) and (b) are given by eq. (13) for the hard-sphere model.

Figure 1에 PS 유체의 압축 인자 Z^{PS} 를 충전 분율 ϕ 의 함수로 도식화하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 압축 인자 Z^{PS} 는 충전 분율 및 척력적 에너지의 증가에 따라 증가하고 있다. Figure 1(a)에 나타난 가장 낮은 척력적 에너지 조건인 $\epsilon^*=0.25$ 의 경우 ϕ 값의 증가에 따라 압축 인자는 선형적으로 증가하고 있으며 아래와 같은 단순식에 매우 근접한 결과를 보이고 있다.

$$Z^{\text{PS}} = 1 + 4\phi\epsilon^* \quad (17)$$

$\epsilon^*=0.75$ 및 1.5의 경우에도 특히 낮은 충전 분율에서 선형적 증가를 보이고 있으나, 식 (17)과의 오차는 $\phi=0.9$ 의 경우 $\epsilon^*=0.75$ 에서 예측값 3.7(MD, 3.322) 및 $\epsilon^*=1.5$ 에서 예측값 6.4(MD, 4.831)로 ϵ^* 에 따라 오차가 급격히 증가함을 알 수 있다.

Figure 1에 식 (4)의 HPA 이론식과 식 (6)의 LPA 이론식에서 계산된 예측 압축 인자를 각각 일점 쇄선과 이점 쇄선으로 나타내었다. Figure 1(a)의 $\epsilon^*=0.25$ 및 0.75의 경우 HPA와 LPA의 두 이론식들 모두 정확한 값들을 예측하고 있다. $\epsilon^*=1.5$ 의 조건에서도 정확성을 확인할 수 있으나, 충전 분율이 증가함에 따라 상대적으로 오차가 약간 증가하고 있다. 전체적으로 HPA 이론식에 비하여 LPA 이론식이 보다 정확한 값을 제시하고 있다. Figure 1(b)의 $\epsilon^*=3.0$ 의 경우는 약간 다른 경향을 보이고 있다. 즉, 낮은 충전 분율에서 LPA 이론식이 보다 정확한 결과를 예측하는 반면 높은 충전 분율에서는 HPA 이론식이 정성적으로 보다 유사한 형태의 결과를 보이고 있다. 그러나 $\phi \leq 0.3$ 의 경우를 제외한 모든 조건에서 두 이론식들 모두 MD 측정치와 비교하여 오차가 크게 나타났다. Figure 1(b)에 $\epsilon^*=4.5$ 와 $\epsilon^*=6.0$ 의 조건에서는 두 이론식들의 결과를 도식화하지는 않았으나, 두 이론식들 모두 MD 측정값에 비하여 $\epsilon^*=3.0$ 보다 더욱 큰 오차를 보이고 있으며 그 유용성이 매우 떨어진다.

여기에서 흥미로운 사실은 $\varepsilon^*=6.0$ 에서 측정된 MD 압축 인자는 $\phi \geq 0.6$ 범위에서 비연속적 효과(non-continuum effect)를 보이고 있다는 점이다. 전술한 바와 같이 ε^* 가 증가함에 따라 PS 모델은 HS 모델과 분자 거동 특성이 유사하게 된다. Figure 1에서 보이는 실선은 CS 이론식에 의하여 계산된 HS 모델 유체의 압축 인자이다. Figure 1(b)의 $\varepsilon^*=4.5$ 및 $\varepsilon^*=6.0$ 의 경우, $\phi \leq 0.3$ 범위의 낮은 충전 분율 조건에서 PS 유체의 압축 인자는 HS 유체와 매우 근접한 값을 보이고 있다. 또한 $\varepsilon^*=6.0$ 의 경우, PS 입자의 밀도가 증가함에 따라 $0.5 \leq \phi \leq 0.7$ 의 범위에서 압축 인자의 증가는 더딘 증가 형태를 보이나, 이후 $\phi > 0.7$ 에서 급격한 증가를 보이고 있다.

한편, $\varepsilon^*=6.0$ 에서 충전 분율이 증가함에 따라 압축 인자에 나타나는 계단적 증가 현상은, PS 입자들이 비록 자체 겹침이 가능하지만 척력적 에너지에 의한 열역학적 엔탈피 변화 효과와 구조적 엔트로피 겹침 효과가 증폭이 되어 부피 배제(size-exclusion)에 의한 분자 단위의 비연속적 특성으로 설명될 수 있다. 이러한 경우 PS 유체는 자체 구조를 안정화하고 전체 부피를 최소화하기 위하여 일종의 클러스터 형성(clustering formation)을 보이게 되며 밀도가 더욱 증가함에 따라 클러스터 형태의 고체 상태에서 재차로 유체 상태로 상전이 현상(reentrance phase transition)이 나타날 수 있다.

본 MD 전산 모사에서는 PS 입자간의 환산 배치 에너지(reduced configurational energy)를 아래와 같이 입자당 평균값으로 계산하였다.

$$U_{MD}^* = \frac{1}{NkT} \left\langle \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N u^{PS}(r_{ij}) \right\rangle \quad (18)$$

여기에서 부호 $\langle \dots \rangle$ 는 통계역학적 앙상블 평균(ensemble average)을 의미한다.

Figure 2에 주어진 ε^* 및 ϕ 의 조건에서 MD 전산 모사를 계산된 환산 배치 에너지 U_{MD}^* 를 충전 분율 ϕ 의 함수로 도식화하였다.

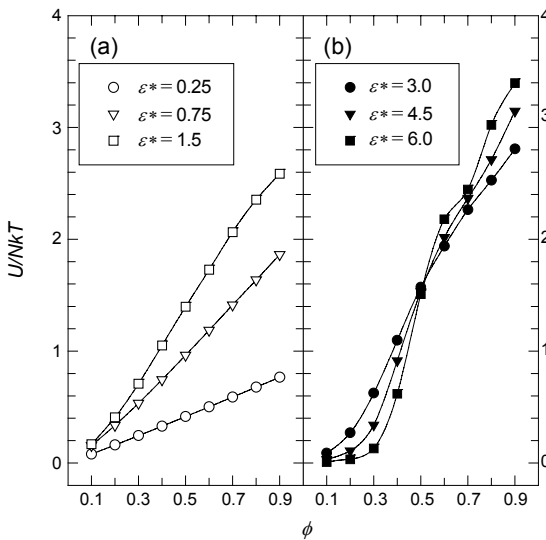


Figure 2. The reduced configurational energy U/NkT as a function of the packing fraction ϕ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.

Figure 2(a)에 나타난 U_{MD}^* 는 Figure 1(a)의 압축 인자 Z_{MD} 와 유사한 형태로 변화하고 있다. 즉, Figure 2(a)의 낮은 척력적 에너지 조건에서는 선형적 증가를 보이나, 반면 Figure 2(b)의 높은 척력적 에너지 조건에서는 비선형적 증가를 보이고 있다. Figure 2(b)에 나타난 바와 같이 $\phi < 0.5$ 의 경우 높은 척력적 에너지의 PS 유체는 거동 입자의 겹침 확률이 감소하여 상대적으로 낮은 투과성을 가지며 이에 따라 배치 에너지는 $U_{MD}^*(\varepsilon^*=6.0) < U_{MD}^*(\varepsilon^*=4.5) < U_{MD}^*(\varepsilon^*=3.0)$ 의 순서로 증가하나, 반면 $\phi > 0.5$ 의 경우 Figure 1(b)와 같이 PS 거동 입자의 클러스터 형성 효과에 의하여 $U_{MD}^*(\varepsilon^*=3.0) < U_{MD}^*(\varepsilon^*=4.5) < U_{MD}^*(\varepsilon^*=6.0)$ 의 순서로 역전되고 있다. 특히, $\varepsilon^*=6.0$ 경우 MD 배치 에너지 결과는 $\phi = 0.6 \sim 0.7$ 의 범위에서 전이적 특성을 보이고 있다.

한편, 위에서 살펴 본 엔탈피적 효과를 엔트로피적 관점에서 비교하기 위하여, MD 전산 모사에서 초과 화학 포텐셜(excess chemical potential) μ_{MD}^{ex} 을 아래 식을 이용하여 계산하였다.²²

$$\frac{\mu_{MD}^{ex}}{kT} = -\ln \left[\frac{1}{\langle kT_{in} \rangle^{3/2}} \left\langle (kT_{in})^{3/2} \exp \left(-\frac{U_t}{kT_{in}} \right) \right\rangle \right] \quad (19)$$

위 식에서 kT_{in} 은 주어진 시간에서 실제 계가 가지는 소정준 앙상블에서의 운동 에너지(instantaneous kinetic energy)를 의미한다. 또한, U_t 는 Widom이 최초로 제안한 test particle method를²³ 이용하여 임의로 무작위 추가된 가상 입자(fictitious particle)가 실제 계의 입자들과 작용하는 인력 에너지를 나타내며, 따라서 물리화학적인 의미에서 가상 입자를 추가하기 위한 가역적인 일(reversible work)의 양으로 해석할 수 있다.

Figure 3에 주어진 ε^* 및 ϕ 의 조건에서 MD 전산 모사를 이용한 초과 화학 포텐셜 μ^{ex} 을 충전 분율 ϕ 의 함수로 도식화하였다. Figure 3(a)의 낮은 ε^* 및 낮은 ϕ 의 조건에서 화학 포텐셜의 결과로부터

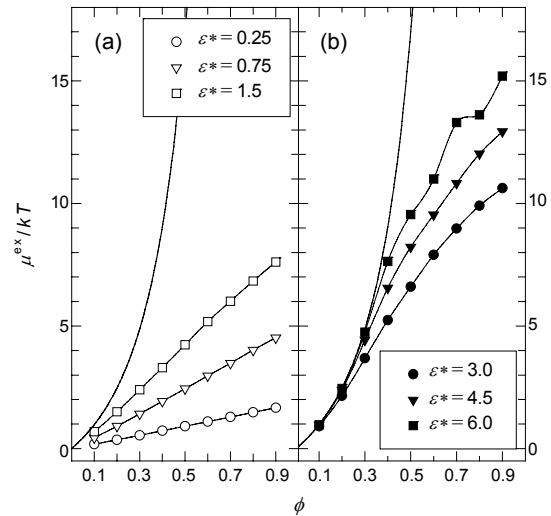


Figure 3. The reduced excess chemical potential μ^{ex}/kT as a function of the packing fraction ϕ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the solid curves in (a) and (b) are given by eq. (15) for the hard-sphere model.

유추할 수 있는 엔트로피 효과는 앞에서 살펴 본 엔탈피 효과와 비슷한 선형적 특성을 보이고 있다. 한편, 이 그림들에서 실선은 CS 이론식으로부터 계산된 HS 모델의 화학 포텐셜을 의미한다. Figure 3(b)에 나타난 $\varepsilon^*=4.5$ 및 $\varepsilon^*=6.0$ 의 경우, 높은 척력적 에너지로 인하여 자체 겹침 현상이 매우 제한적인 PS 모델 유체는 $\phi \leq 0.3$ 의 범위에서 단순 강체성 HS 모델 유체와 매우 유사한 값을 갖는다. 즉, 이러한 조건에서 PS 입자는 HS 입자와 동적 및 정적 거동 특성이 유사함을 알 수 있다. 충전 분율이 증가함에 따라 $\phi \sim 0.7$ 에서 특이적 전이 특성을 가지며, 이는 전술한 압축 인자(Figure 1) 및 배치 에너지(Figure 2)의 결과들과 매우 유사하게 나타나고 있다.

한편, MD로부터 계산된 초과 화학 포텐셜로부터 입자당 초과 자유 에너지(excess free energy per particle) a^{ex} 를 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.

$$\frac{a^{\text{ex}}}{kT} = \frac{\mu^{\text{ex}}}{kT} - \frac{PV}{NkT} + 1 \quad (20)$$

동시에, 비록 본 그림에서는 도식화하지 않았으나, 위 식은 아래에서 주어진 상태 방정식과 관련하여 비교할 수 있다.

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \rho \left(\frac{\partial(a^{\text{ex}}/kT)}{\partial \rho} \right) \quad (21)$$

지금까지 살펴본 PS 유체의 압축 인자, 배치 에너지, 화학 포텐셜 등

을 포함한 열역학적 결과들을 구조적 특정 함수로부터 이를 보다 미시적인 분자 차원에서 해석할 수 있다. Figures 4와 5에 MD로부터 계산된 다양한 조건에서의 RDF를 축방향 거리 r 의 함수로 나타내었다. Figure 4(a)와 4(b)의 결과는 척력적 에너지가 동일한 경우이며, Figure 5(a)와 5(b)의 결과는 충전 분율이 동일한 경우에 대하여 각각 RDF를 도식화하였다.

Figure 4(a)에 나타난 $\varepsilon^*=0.25$ 의 경우 $\phi=0.1$ 에 해당하는 RDF는 입자 내 RDF($r < 1$) ~ 0.8 및 입자 외 RDF($r > 1$) ~ 1.0 과 같이 거의 일정한 상수의 값을 가지고 있음을 알 수 있다. RDF가 1에 가까운 값을 가짐은 PS 유체의 배치가 이상 기체와 같이 무작위로 분포하고 있음을 함축한다. ϕ 값이 증가함에 따라 입자 내 RDF는 입자 중앙($r=0$)을 중심으로 선형적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 입자 외 RDF는 변화량이 적은 단지 매우 미미한 증가를 보이고 있다. 전술한 바와 같이 엔탈피 변화와 엔트로피 변화에 의한 해당 RDF의 구조적 변화는 앞에서 살펴 본 열역학적 특성과 일치하고 있다. 즉, 낮은 척력적 에너지의 경우 압축 인자(Figure 1), 배치 에너지(Figure 2), 화학 포텐셜(Figure 3) 등은 단순 선형적 변화를 의미하고 있다.

Figure 4(b)와 같이 척력적 에너지가 매우 큰 $\varepsilon^*=6.0$ 의 조건에서 RDF의 특성은 단순 선형적 특성이 아닌 자체 배제 부피 효과와 안정적 배위 구조 효과가 포괄적으로 나타나는 보다 복잡한 형태의 비선형적 특성을 나타내고 있다. 자유 이동 부피가 매우 큰 $\phi=0.1$ 의 경우 입자 내 RDF는 모두 0의 값을 가지고 있으며, 따라서 모든 PS 입자들의

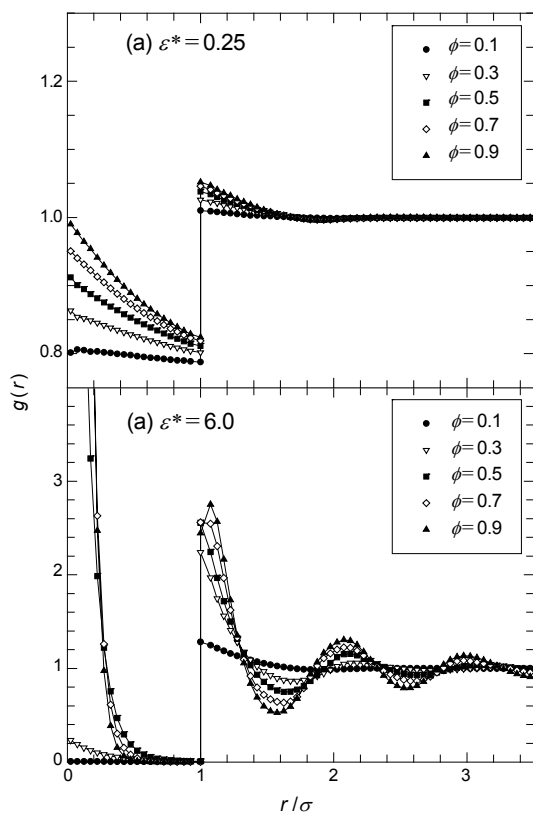


Figure 4. The radial distribution function $g(r)$ as a function of r/σ for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=6.0$. The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.

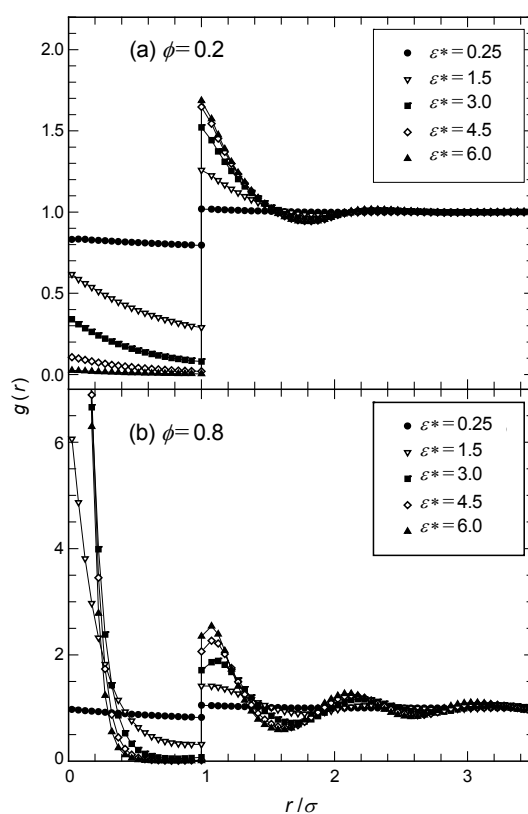


Figure 5. The radial distribution function $g(r)$ as a function of r/σ for (a) $\phi=0.2$; (b) $\phi=0.8$. The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.

거동 특성은 충첩이 불가능한 HS 입자들과 매우 유사한 특징을 갖는다. 한편, 충전 분율이 증가함에 따라 자유 이동 부피가 지수적으로 감소하는 기하학적 제약점에 의하여, PS 유체는 입자 당 자체 평균 운동 에너지(1.5 kT)의 4배에 해당하는 상호 위치 에너지 $\epsilon^* = 6.0$ 과 상호 경쟁적 효과를 유발한다. 이에 따라 구조적 엔트로피 효과를 최소화하기 위하여 입자 중량을 중심으로 RDF는 매우 급격하게 증가한다. Figure 4(b)의 중첩 척도에는 나타나지 않으나 $\phi = 0.5, 0.7, 0.9$ 의 조건에서 입자 중량에 근접한 RDF($r = 0.025$)의 MD 값들은 각각 13.09, 49.94 및 89.52로 비이상적인 매우 높은 값들을 갖는다는 점이 이를 보충 설명하고 있다. 결과적으로 PS 입자들은 밀도의 증가함에 따라 거동 입자들이 서로 겹치는 큰 클러스터를 형성하게 되며, 일종의 ‘sit on top of each other’의 특이한 구조 형태가 나타난다. 이러한 본 전산 모사로부터 구현된 단순 PS 모델에서의 열역학적 및 구조적 특성은 비록 특정 고분자 계와 정량적으로 비교하기에는 많은 한계점이 있으나, 핵상 충첩이 가능한 다양한 고분자의 구조적 특성을 정성적으로 설명하는데 널리 이용되고 있다. 예를 들어, 본 PS 입자계에서 나타나는 구조적 특이성은 HS 형태의 강체형 응집계로는 설명할 수 없으나 실제 star polymer 및 dendrimer 등에서 실측되고 있는 연체형 응집계의 비대칭적 바구니 효과(asymmetric cage effect)를 설명하는 미시적 분자 차원에서 이론 및 전산 모사의 실증적 근거로 제시되고 있다.^{24,25}

Figure 5에 도식화한 바와 같이, 이러한 구조적 특징들은 충전 분율이 일정한 RDF 함수의 변화에서도 유사하게 관측될 수 있다. Figure 5(a)의 $\phi = 0.2$ 에서 ϵ^* 값이 증가함에 따라 $g(\sigma^+)$ 의 값들은 초기에 선형적으로 증가하고 있으나, $\epsilon^* = 3.0$ 이상의 조건에서 증가율이 둔화되어 $\epsilon^* = 4.5$ 와 $\epsilon^* = 6.0$ 의 조건에서는 해당 값들은 서로 유사하다. 따라서 식 (2)의 PS 상태 방정식에서 주어진 바와 같이 $g(\sigma^+)$ 의 함수인 Z^{PS} 값은 $\epsilon^* = 4.5$ 와 $\epsilon^* = 6.0$ 조건에서 서로 유사함을 알 수 있다. 한편, $\epsilon^* = 6.0$ 에서의 입자 외 RDF는 ‘particle crowding effect’라 불리는 자체 배제 부피 효과에 의한 입자 크기 σ 의 주기를 갖는 진동적 분포 특성을 갖는다. Figure 5(b)의 $\phi = 0.8$ 의 경우 척력적 에너지가 낮은 $\epsilon^* = 0.25$ 에서의 입자 외 RDF는 단순 상수에 가까운 값을 가지나, 반면 $\epsilon^* \geq 3.0$ 이상에서의 조건에서는 입자 내 RDF가 입자 중량을 중심으로 급격히 증가함과 동시에 입자 외 RDF의 진동성이 보다 확대되어 나타나고 있다. 특히, $\epsilon^* = 6.0$ 의 조건에서 입자 외 RDF의 진동적 주기 특성은 보다 확실하게 나타나고 있다(Figure 4(b)의 $\phi = 0.7$ 및 $\phi = 0.8$ 참조).

Figure 4(b) 및 Figure 5(b)에 또한 분명하게 나타난 바와 같이, $\epsilon^* = 6.0$ 의 경우 특이한 점은 PS 입자들의 거동이 보다 제한된 $\phi > 0.7$ 의 조건에서 입자 외 RDF의 최대값이 입자 충돌 거리 $r = \sigma$ 보다 약간 큰 r 값에서 나타난다는 점이다. 이는 열역학적 및 구조적으로 불안정한 높은 ϵ^* 및 높은 ϕ 의 조건에서, 클러스터 입자들이 입자 중량을 중심으로 중첩되어 커짐에 따라 일종의 클러스터 자체 상호 간에 충돌이 일어나는 것을 의미한다. 결과적으로 클러스터의 동적 충돌 현상에 따라 입자 외 RDF의 최대값이 PS 입자의 충돌 직경 σ 보다 약간 큰 r 거리에서 나타남을 알 수 있다. 이미 언급한 바와 같이 $\epsilon^* = 6.0$ 조건의 상태 방정식 및 압축 인자는 비연속적 특성을 보이고 있으며, 이는 PS 거동 입자의 구조적 진동에 따른 특이성과 함께 클러스터 상호 충돌 특성에 기인한다. 이러한 특이 현상을 실제 실험에서 직접 관측하기는 매우 어려우나, 이를 설명할 수 있는 분자 차원의 열역학적 및 구조적

이론식의 개발은 매우 흥미로운 연구 과제 중의 하나일 것이다.

결론

본 연구에서는 침투 가능한 PS 모델 유체의 상태 방정식을 고찰하고자, HPA 및 LPA의 이론식들과 병행하여 MD 전산 모사를 수행하였다. 또한 MD 전산 모사로부터 실측된 압축 인자, 배치 에너지, 화학 포텐셜 등의 열역학적 특성과 입자 내 및 입자 외 축방향 분포 함수 등의 구조적 특성을 자체 입자 크기의 미시적 분자 차원에서 고찰하였다. PS 모델 유체가 가지는 자체 운동 에너지와 비교하여 이에 상응하거나 보다 낮은 척력적 에너지를 갖는 $\epsilon^* < 3.0$ 의 조건에서 HPA 및 LPA의 이론식들은 모든 충전 분율에서 비교적 정확한 예측값을 제시하고 있으나, 반면 $\epsilon^* \geq 3.0$ 의 높은 척력적 에너지 조건에서는 단지 낮은 충전 분율의 경우에서만 그 적용성이 확인되었다. 이러한 입자 침투성이 매우 제한적인 경우 PS 모델 유체는 HS 모델 유체와 거동 특성이 매우 유사하였으며, 이에 따른 상태 방정식 등은 CS 이론식을 이용한 열역학적 계산값들과 매우 근사한 특성을 보여주었다. 한편, $\epsilon^* = 6.0$ 에서 측정된 MD 압축 인자는 $\phi \geq 0.6$ 범위에서 비연속적 효과를 보였으며, 이는 입자 내 RDF가 입자 중량을 중심으로 급격히 증가함과 동시에 입자 외 RDF의 진동성이 보다 확대되어 나타나는 PS 모델 유체의 구조적 특성에 기인함을 알 수 있었다.

감사의 글: 전산 모사 수행에 있어서 코드 실행 및 데이터 정리에 많은 도움을 준 양재문 군과 하영진 군에게 깊은 감사를 표하는 바이다.

참고 문헌

1. C. N. Likos, *Phys. Rep.*, **348**, 267 (2001).
2. C. Marquest and T. A. Witten, *J. Phys. France*, **50**, 1267 (1989).
3. C. N. Likos, M. Watzlawek, and H. Löwen, *Phys. Rev. E*, **58**, 3135 (1998).
4. M. Schmidt, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 10163 (1999).
5. M. J. Feraud, E. Lomba, and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **112**, 810 (2000).
6. M. Schmidt and M. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6308 (2002).
7. N. Choudhury and S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4827 (2003).
8. L. Acedo and A. Santos, *Phys. Lett. A*, **323**, 427 (2004).
9. A. Malijevský and A. Santos, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074508 (2006).
10. A. Santos and A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **75**, 021201 (2007).
11. A. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **76**, 021504 (2007).
12. R. Fantoni, A. Giacometti, A. Malijevský, and A. Santos, *J. Chem. Phys.*, **133**, 024101 (2010).
13. S. Zhou and E. Ruckenstein, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8079 (2000).
14. S.-C. Kim and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9880 (2002).
15. S.-C. Kim, B.-S. Seong, and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **131**, 134701 (2009).
16. A. Santos, “Kinetic Theory of Soft Matter: The Penetrable-

- Sphere Model”, in *Rarefied Gas Dynamics*, M. Capitelli, Editor, AIP Conf. Proc. No. 762, AIP, New York, p 276 (2005).
17. S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-C. Kim, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **82**, 051202 (2010).
18. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
19. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
20. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polymer(Korea)*, submitted.
21. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.
22. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
23. B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2808 (1963).
24. C. Mayer, E. Zaccarelli¹, E. Stiakakis, C. N. Likos, F. Sciortino, A. Munam, M. Gauthier, N. Hadjichristidis, H. Iatrou, P. Tartaglia, H. Löwen, and D. Vlassopoulos, *Nature Mat.*, **7**, 780 (2008).
25. A. Jusufi and C. N. Likos, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 1753 (2009).