

유한 척력적 유체의 이동 특성에 관한 분자 동력학 연구: I. 자체 확산

김춘호 · 하기룡 · 서승혁[†]

계명대학교 화학공학과

(2016년 2월 1일 접수, 2016년 3월 2일 수정, 2016년 4월 10일 채택)

Molecular Dynamics Studies for the Transport Properties of Bounded Repulsive Fluids: I. Self-Diffusion

Chun-Ho Kim, Ki Ryong Ha, and Soong-Hyuck Suh[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Dalgubeol-daero 2800, Dalseo-ku, Daegu 42601, Korea

(Received February 1, 2016; Revised March 2, 2016; Accepted April 10, 2016)

초록: 유한 척력적 유체의 자체 확산 특성을 고찰하고자 침투성 구형 모델에서 분자 동력학 방법을 이용한 전산 모사를 다양한 범위의 입자 충전 분율 ϕ 및 척력적 에너지 상수 ϵ^* 조건에서 수행하였다. 전산 모사로부터 측정된 자체 확산 계수 D 는 기체 운동 이론식을 기초로 한 Boltzmann 및 Enskog 확산식을 포함하여 관련 이론식들과 비교하였으며 Enskog 이론식과 유사한 형태의 경험적 확산식을 제안하였다. 입자 충전 분율과 자체 확산 계수의 곱의 항 ϕD 는 전이적 변환 특성을 보였다. 연체형 입자 충돌이 주된 낮은 척력적 에너지 조건인 $\epsilon^*=0.25$ 에서 거의 상수 함수 형태를 띠지만, 반면 강체형 입자 충돌이 주된 높은 척력적 에너지 조건인 $\epsilon^*=4.0$ 에서 급격한 감소를 보인다. 높은 밀도 조건에서 높은 척력적 에너지를 갖는 경우 본 연구에서 제안된 Enskog 형태의 경험식과 전산 결과와의 불일치는 유한 척력적 유체에서 나타나는 클러스터 형성 구조 및 이에 기인되는 유체 상태에서 고체 상태로 상전이 변화가 주된 이유로 설명되었다.

Abstract: Molecular dynamics simulations for the penetrable-sphere model have been carried out over a wide range of the packing fraction ϕ and the repulsive energy parameter ϵ^* to investigate the self-diffusion properties of the bounded repulsive fluids. The resulting self-diffusion data D are compared with theoretical approximations including Boltzmann and Enskog diffusion predictions in the gas kinetic theory. Empirical Enskog-like approximation based on the Enskog theory in the hard-sphere model we also proposed. The product of ϕD exhibits the transitional behavior from a nearly constant function of density in the lower repulsive system ($\epsilon^*=0.25$) where the soft-type collisions are dominant, to a rapidly decreasing function in the higher repulsive system ($\epsilon^*=4.0$) where most particle collisions are the hard-type reflections. For highly repulsive systems with high densities, a relatively poor agreement with our proposed prediction are observed due to the cluster-forming structure and phase transition from the fluid-like to the solid-like state in such bounded repulsive fluids.

Keywords: self-diffusion, molecular dynamics simulation, bounded repulsive fluid.

서 론

1950년대 묶은 용액 내 고분자의 겹침 현상을 설명하는 준 경험적 Flory-Krigbaum 인력식과¹ 1970년대 비리얼 확장, 상 평형 등 고분자의 통계 열역학적 평형 특성을 설명하는 이론적 Stillinger 인력식² 통칭하여, Flory-Krigbaum-Stillinger 인력식 또는 자체 함수 형태로부터 Gaussian core model(GCM)

인력식이라고 부른다. 이를 보다 일반화한 인력 모델을 n -Gaussian core model(n -GCM)이라 하며, $u^{n\text{GCM}}(r)=\epsilon \exp[-(r/\sigma)^n]$ 와 같이 표현된다. 여기에서 σ 는 분자 직경이며, ϵ 은 분자 상호간 에너지 상수이다.

n -GCM에서 $n=2$ 인 경우가 GCM이며, $n \rightarrow \infty$ 조건에서 Gaussian 함수는 단순 계단 형태를 갖는 penetrable-sphere(PS) 모델과 같다. 또한 PS 모델에서 $\epsilon \rightarrow \infty$ 의 경우 강체형 hard-sphere(HS) 모델로 환원된다. 지난 십여 년 동안 특히 고분자 이론에서 널리 쓰이는 GCM 모델과³⁻⁷ PS 모델에⁸⁻¹³ 대하여 많은 이론 및 전산 실험이 진행되어 왔으며, 성형 및 가지형 고분자 또는 용해 능력이 좋은 용매(good solvent)에 거동하

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shsuh@kmu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

는 고분자의 중첩 특성 및 관련 열역학적 특성을 이해하는데 널리 사용되어 왔다.

비록 n 값은 다르지만 같은 부류에 속하는 GCM과 PS 유체는 함수적 유사성과는 달리 서로 상이한 열역학적 및 구조적 특성을 보인다. 예를 들어, GCM 유체는 높은 온도의 경우 모든 밀도에서 유체 안정성을 보이거나, 낮은 온도에서 밀도의 증가는 비연속적 일차 상 변이와 함께 격자형 입방 결정 구조를 유도한다. 반면, $n \rightarrow \infty$ 의 PS 유체는 모든 온도 조건에서 밀도가 증가하면 클러스터 형성 구조를 갖는다. 이와 함께 단독 격자 구조의 GCM과는 달리 PS 유체의 클러스터는 많은 입자들이 가까이 중첩이 되어 있다. 이러한 구조적 상호 특이성을 포함하여 열역학적 평형 상태에서 더욱 흥미로운 점은, 이 두 척력적 유체의 경우 모두 밀도의 증가에 따라 특징적 고체 상태로 선별적 고상 변화를 하며 밀도를 계속 증가시키면 reentrance melting이라는 재용융 현상을 동반한다는 점이다.^{14,15}

본보를 포함한 후 연구에서는 본 연구자들의 기수행 연구 결과들을¹⁶⁻¹⁹ 바탕으로, 과연 유한한 척력적 PS 유체의 열역학적 및 구조적 특성(정적 특성)이 시간 지배적인 이동 현상 특성(동적 특성)에 미치는 영향은 어느 정도일까라는 의문에 대한 답을 분자 차원에서 구하고자 한다. 본 연구에서 궁극적으로 규명하고자 하는 바 중의 하나는, 현재 사용 중인 통계 역학적 이론을 유한한 척력적 유체에 확장하기 위하여 어떠한 점들을 중요하게 고려하여야 할 것인가라는 문제이다. 정성적인 관점에서 볼 때, 이러한 해답은 기체 운동 이론(gas kinetic theory)에 기초한 Boltzmann 이론식 및 Enskog 이론식과 직접 비교함으로써 적어도 유한한 척력적 유체에 대한 정성적 해석이 가능할 것이다.

이를 위하여 본 연구에서는 주어진 분자 인력 모델에서 정확한 실측값을 구현할 수 있는 분자 동력학(molecular dynamics, MD) 전산 모사 방법을 다양한 밀도와 척력적 에너지 조건에서 유한 척력적 PS 유체에 적용하고자 한다. 기계 실험(machine experiment) 또는 사고 실험(thought experiment)으로 불리는 이러한 전산 모사 기법은 실제 실험에서는 직접 검증하기 어려운 분자 차원의 미시적 행태를 해석하는데 가장 이상적인 방법으로 거동 원자 또는 분자의 정적 및 동적 특이 현상을 규명하는데 확대 적용될 수 있을 것이다.

한편, 최근 본 연구자들은 PS 모델 유체의 상태 방정식을 포함한 열역학적 특성²⁰ 및 충돌 빈도수와 평균 자유 행로 등의 거동 입자 충돌 특성에²¹ 대하여 보고한 바 있다. 이러한 기초적 특성 연구를 바탕으로 유한 척력적 유체의 거동 입자의 이동현상적 전달 특성을 고찰하고자 한다. 즉,

- Fick's law of diffusion으로 대표되는 물질 전달(mass transfer)의 자체 확산(self-diffusion) 특성

- Newton's law of viscosity로 대표되는 모멘텀 전달(momentum transfer)의 전단 점도(shear viscosity) 특성

- Fourier's law of heat conduction으로 대표되는 열 전달(heat transfer)의 열적 전도도(thermal conductivity) 특성에 관한 분자 전산 결과를 각각 보고하고자 한다. 여타의 가정이 배제된 본 MD 전산 모사로부터 측정된 이동 현상 계수들은 문헌에 발표된 이론식들과 직접 비교하고자 한다. 동시에 본 연구에서는 이러한 이론식들을 기초하여 유한 척력적 유체에 적용이 가능한 경험적 확장 이론식을 제안하고, 이를 타 이론식 및 전산 결과와 비교하여 경험적 확장 이론식이 가지는 활용 범위 및 제한점을 설명하고자 한다.

자체 확산 이론

입자간 중첩이 가능한 PS 유체의 모델 포텐셜(model potential)은 일종의 계단 형태의 함수로 다음 식(1)과 같이 주어진다.

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

위 식의 r_{ij} 는 i 와 j 입자간 상대 거리를 의미하며, σ 와 $\varepsilon(>0)$ 은 각각 입자 직경 및 분자의 열적 운동 에너지 크기의 척력적 에너지 상수를 의미한다.

PS 모델에서 척력적 에너지가 무한대의 값을 갖는 경우, 즉 $\varepsilon^*(\equiv \varepsilon/kT) \rightarrow \infty$ 또는 $T^*(\equiv kT/\varepsilon) \rightarrow 0$ 의 조건에서 PS 모델 유체는 HS 모델 유체로 환원된다. 여기에서 k 와 T 는 각각 Boltzmann 상수와 절대온도를 나타내며, 또한 $T^* = 1/\varepsilon^*$ 의 역수적 관계를 갖는다. 반면, $\varepsilon^* \rightarrow 0$ 또는 $T^* \rightarrow \infty$ 의 경우 PS 모델 유체는 비충돌적 이상 기체(collisionless ideal gas)로 변환된다.

2005년 Santos는²² Chapman-Enskog 분자 운동 이론식을²³ PS 입자에 확장하여 유한 척력적 분자 확산에 관한 이론식을 개발한 바 있다. 그의 접근 방법은 Boltzmann의 기체 운동식(gas kinetic theory)을²⁴ 일차 Sonine 근사법(first Sonine approximation)을 이용하여, PS 모델 유체에 적용하였다. 그의 이론식에 의하면 0에 가까운 환산 계수 밀도 $\rho^*(\equiv \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V)$ 또는 충전 분율 $\phi(\equiv (\pi/6)\rho^*)$ 의 조건에서 입자 질량 m 을 갖는 PS 모델 유체의 자체 확산 계수 D_0^{PS} 는 일정 온도 T 에서 다음의 식 (2)와 같이 표현된다.

$$D_0^{\text{PS}} = \frac{1}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi kT} \sigma}{m \phi \Omega_{11}^*} \quad (2)$$

위 식 (2)에서 아래 첨자 0은 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)를 의미하며, 여기에서 주의할 점은 비록 유체 밀도가 0에 가까울지라도 밀도와 자체 확산 계수와의 곱 ϕD_0^{PS} 는 일정한 상수 값을 갖는다는 점이다.

위 식 (2)에 포함된 환산 충돌 적분(reduced collisional integral) Ω_{11}^* 는 단지 온도 T 또는 척력적 에너지 ε 만의 함수

로 아래와 같이 주어지며,

$$\Omega_{11}^* = 1 - \int_{\varepsilon^*}^{\infty} dy e^{-y} y^2 R_1(y/\varepsilon^*) \quad (3)$$

여기에서,

$$R_1(y) = \frac{(y-1)(y+2)}{6y^2} + \frac{4y^2-4y+3}{12y^{3/2}(y-1)^{1/2}} + \frac{(2y-1)}{8y^2(y-1)} \ln[2y-2\sqrt{y(y-1)}-1] \quad (4)$$

HS 유체의 경우 위 식 (3)은 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)의 조건에서 소위 Boltzmann 확산식으로 불리는 식 (5)로 환원된다.

$$D_0^{HS} = \frac{1}{16\sqrt{m}} \frac{\pi k T \sigma}{\phi} \quad (5)$$

현재는 주로 Enskog 확산식으로 알려져 있으나, Chapman과 Enskog는 1920년대 초 희박 밀도의 HS 유체에 관한 식 (5)에 밀도의 영향을 고려한 이론식을 서로 독립적으로 개발하였다. 임기 응변형(*ad hoc*)에 가까운 Enskog의 분자 운동 가설에 의하면 주어진 밀도에서 자체 확산 계수는 Enskog 확장 계수(Enskog factor) χ^{HS} 에 반비례로 주어진다.^{23,24}

$$D_E^{HS} = \frac{D_0^{HS}}{\chi^{HS}} \quad (6)$$

여기에서, χ^{HS} 는 입자의 밀도가 증가함에 따라 주변 입자들과의 충돌이 증가하여 실제 HS 충돌 입자들 사이에는 일종의 인력 결핍(interaction depletion) 효과에 의한 입자 모임 (particle crowding) 현상에 기인된다. HS 유체의 경우 χ^{HS} 는 축 방향 밀도 함수(radial distribution function, RDF)에서 두 HS 입자의 접촉 거리에서의 분포값인 $g^{HS}(\sigma^+)$ 와 동일하다.

한편, 통계 열역학적 접근 방법에 의하면 Enskog 확장 계수는 유체 상태 방정식(equation of state)의 압축 인자 (compressibility factor) $Z(\equiv p/\rho kT)$ 와 직접 연관된다.²⁵ 즉, HS 유체에 관하여

$$Z^{HS} = 1 + 4\phi\chi^{HS} \quad (7)$$

및 PS 유체에 관하여

$$Z^{PS} = 1 + 4\phi\chi^{PS} \quad (8)$$

식 (8)에 나타나는 $x(\equiv 1-e^{-\varepsilon^*})$ 는 일종의 침투 정도를 나타내는 척도로 완전 침투성 유체의 경우와 HS와 같이 비 침투성 유체의 경우 각각 0과 1의 값을 갖는다.

위의 식 (7)에 주어진 HS 유체에 관한 상태 방정식과 Enskog 확장 계수(또는, RDF 접촉값)는 Carnahan-Starling 이론식에서²⁶ 직접 계산될 수 있으며, 이로부터 얻어진 이론값들은 모든 HS 유체 범위에서 매우 정확하다고 보고되고 있다.

$$Z^{HS} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1-\phi)^3} \quad (9)$$

및

$$\chi^{HS}(\equiv g^{HS}(\sigma^+)) = \frac{1-\phi/2}{(1-\phi)^3} \quad (10)$$

한편, HS 유체에 대하여 위에서 언급한 이론식 이외에 다양한 경험적(empirical) 이론식들이 MC 및 MD 전산 모사로부터 제시되고 있다. 이 중에서 특히 Sigurgeirsson과 Heyes²⁷ 최대 32000 HS 입자를 이용한 MD 전산 모사에서 측정된 자체 확산 계수로부터 아래와 같은 형태의 경험식을 보고한 바 있다.

$$D_{MS}^{HS} = D_0^{HS} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_g}\right) \left[1 + c_1 \left(\frac{\phi}{\phi_g}\right)^2 + c_2 \left(\frac{\phi}{\phi_g}\right)^4\right] \quad (11)$$

식 (11)에서 HS 유체의 유리 상전이(glass phase transition) 밀도 ϕ_g 는 0.57의 값을 가지며, 보조 상수 c_1 및 c_2 는 각각 0.4740 및 1.1657의 값들이다.

본 연구에서는 위에서 제시된 HS 유체에 관한 이론적 및 경험적 접근 방법들을 기초로 하여, PS 유체의 경우에서도 식 (6)과 유사한 Enskog 형태를 갖는 단순 경험적 확장식을 제안하고자 한다. 즉,

$$D_E^{PS} = \frac{D_0^{PS}}{\chi^{PS}} \quad (12)$$

여기에서, D_0^{PS} 는 PS 유체에 관한 희박 밀도의 Boltzmann 확산 이론식의 값으로 식 (2)부터 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다. 반면, 지금까지 개발된 PS 유체에 관한 통계 열역학적 상태 방정식은 낮은 밀도 범위에서만 적용이 가능하기 때문에, 식 (12)에 주어진 χ^{PS} 는 MD 전산 모사에서 직접 측정된 Z_{MD}^{PS} 를 식 (8)에 직접 대입하여 계산하고자 한다.

결과 및 토론

본 연구에서 사용된 MD 분자 전산 모사는 Alder와 Wainwright에²⁸ 의하여 제안된 hard-core를 포함한 비연속적 포텐셜 에너지에 대한 MD 전산모사 방법을 침투성 PS 모델 유체에 확대 적용하였으며, 이에 관한 구체적인 모사 기법 및 조건들은 전보에서 이미 보고한 바 있다.^{20,21} 한편, 본 연구에서 얻어진 MD 모사값은 단위 길이 σ , 단위 질량 m , 단위 에너지 kT 를 기본 계산 단위로 사용하여 무차원의 환산 단위(reduced unit)로 표시하였다. 이로부터 계산된 환산 자체 확산 계수는 $D^* = D/\sigma\sqrt{kT/m}$ 의 관계를 갖는다.

MD 전산 모사에서 자체 확산 계수는 통계 역학적으로 다음과 같은 관계식으로부터 계산될 수 있다.

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty d\tau \left\langle \sum_{i=1}^N v_i(\tau) \cdot v_i(0) \right\rangle \quad (13)$$

및

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \quad (14)$$

위 식의 $\langle \dots \rangle$ 부호는 통계 역학적 앙상블 평균을 의미한다.

식 (13)은 velocity autocorrelation function(VAF)을 이용한 Green-Kubo 관계식으로 불리며, 또한 식 (14)는 mean-square displacement (MSD)을 이용한 Einstein 관계식으로 알려져 있으며, $t \rightarrow \infty$ 의 조건에서 두 상관값들은 동일한 값을 갖는다. 위의 식들은 열역학적 평형 상태에서 적용이 가능하며, 비평형 상태에서의 확산 계수는 여타의 방법에 의하여 계산될 수 있다.^{29,30}

Figure 1에 확산 자체 확산 계수 D^* 와 충전 분율 ϕ 의 곱 ϕD^* 를 $0 \leq \phi \leq 1.0$ 의 범위에서 준 로그(semi-logarithm) 형태로 도식화하였다. 여기에서 도형으로 나타난 값들은 PS 유체의 주어진 척력적 에너지 ϵ^* 값에서 구현된 MD 전산 모사 값들로 실제 측정값 또는 실험값을 의미한다. 본 MD 전산

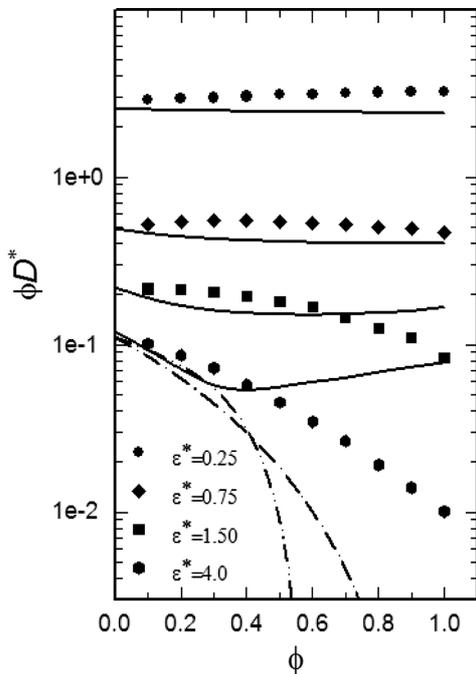


Figure 1. A semi-logarithmic plot for the product of the packing fraction ϕ and the reduced self-diffusion coefficient D^* as a function of ϕ . Symbols denote MD results for the PS fluid; the chain-dotted and the chain-dot-dotted lines correspond to the HS Enskog prediction in eq. (6) and the MD-based HS empirical equation in eq. (11), respectively; the solid lines represent our proposed Enskog-like approximation at a given ϵ^* -value in eq. (12).

모사에서는 식 (13) 및 식 (14)의 방법 모두를 이용하여 자체 확산 계수를 계산하였으며, 두 식들 사이의 최대 오차는 3% 내외임을 확인하였다. 또한 일점쇄선과 이점쇄선은 각각 HS 유체에서의 Enskog 이론식(식 (6)) 및 MD 재현식(식 (11))을 나타내며, 각각의 척력적 에너지 조건에서 실선은 본 연구에서 제안된 PS 유체에서의 경험적 Enskog 확장식(식 (12))의 결과이다.

먼저 HS 유체의 경우 $0 \leq \phi \leq 0.4$ 의 범위에서 식 (6)의 Enskog 이론식은 식 (11)의 HS 전산 결과에 비하여 약간 낮은 값을 나타내고 있으나 비교적 정확한 자체 확산 계수를 제시하고 있다. 그러나 밀도가 더욱 증가하는 경우, 충돌 입자들의 주기적인 후방 산란(back scattering) 효과가 크게 증대되어 일종의 갇힌 바구니(cage) 효과에 의하여 확산 효과가 더욱 제한적이 된다. Enskog 이론식과 MD 재현식과 비교할 때, 특히 상전이 상태에서 자체 확산 계수는 급격히 감소한다. 이러한 고밀도($\phi \geq 0.4$)에서 입자 구조적 변화에 따른 제한적 확산 특성이 Enskog 이론식에는 반영이 되어 있지 않다.

Figure 1에 유추할 수 있듯이 외삽법에 의하여 MD 전산 결과를 $\phi=0$ 의 희박 밀도의 조건으로 확장할 경우, MD 전산 결과는 식 (2)에 주어진 PS 유체의 Boltzmann 확산식과 매우 정확한 일치도를 보이고 있다. PS 유체에서 척력적 에너지 값이 감소할수록 거동 입자의 자유로운 운동성에 기인하여 자체 확산 계수는 상대적으로 증가한다. 낮은 척력적 에너지 조건에서 진행 궤적은 입자 충돌에 영향을 적게 받으며 동시에 상호 모멘텀의 변화가 적기 때문이다. 따라서 낮은 척력적 에너지 조건의 $\epsilon^*=0.25$ 및 0.75 경우 ϕD^* 는 거의 일정한 상수의 값을 갖는다(단, D^* 값이 아님).

예상하는 바와 같이 ϵ^* 값이 증가할수록 연체형(soft-type) 충돌보다 강체형(hard-type) 충돌 효과가 보다 증대되어 입자 밀도가 증가함에 따라 ϕD^* 는 비선형적 감소 특성을 보이고 있다. 이러한 강체형 충돌 효과에 의한 자체 확산 특성은 Figure 1에서 실선으로 표시된 Enskog 형태의 경험적 확장식에서 부분적으로 설명되고 있다. 즉, 식 (12)로 주어진 본 연구에서 제안한 유한 척력적 유체의 자체 확산 계수는 $\epsilon^*=0.25$ 및 0.75 경우 강체형 충돌 효과가 거의 미미하며, 따라서 ϕD^* 는 거의 상수 함수 형태로 MD 전산 결과와 유사한 값을 갖는다. 그러나 $\epsilon^*=1.5$ 및 4.0 의 경우 Enskog 형태 확장식의 적용 가능 ϕ 의 범위는 약 $\phi \leq 0.7$ 및 0.4 로 감소함을 알 수 있다. 특히 매우 흥미로운 점은 $\epsilon^*=4.0$ 의 경우 $\phi \leq 0.3$ 의 조건에서 PS 유체의 자체 확산 계수는 HS 유체의 전산 결과와 매우 유사한 결과를 보이고 있다.

Figure 2에 각각 $\epsilon^*=0.25$ 및 4.0 의 경우 MD 전산 모사로 부터 측정된 VAF을 t^{HS} 의 시간 함수로 도식화하였다. 여기에서, $t^{\text{HS}}(=6\sqrt{2}\phi/\sigma)$ 는 HS 유체의 평균 자유 시간(mean free time)을 의미한다. 식 (13)에 나타난 바와 같이 자체 확산 계수는 시간에 대한 VAF의 적분으로부터 계산될 수 있다. 한

편, Boltzmann의 ‘Stosszahlansatz(collision number hypothesis)’ 또는 ‘molecular chaos assumption’에 의하면, 충돌 전후 두 입자들의 탄성 충돌은 서로 속도 상관성이 전혀 없이 충돌 변화한다. 이러한 무작위성 충돌(random collision)의 조건에서 VAF는 지수(exponential) 함수 형태로 단순 감소한다.

Figure 2(a)의 $\epsilon^*=0.25$ 의 경우 VAF는 모든 밀도의 조건에서 위에서 언급한 단순 지수적 감소 함수 형태를 보이고 있다. VAF의 감소는 입자들의 상호 유효 충돌 효과에 기인된다. 입자 밀도가 증가할수록 유효 충돌 효과는 증대되며 동시에 충돌 전후의 상호 속도 상관도는 무시할 수 없게 된다. 그러나 낮은 척력적 에너지 또는 높은 온도 조건의 경우 ($\epsilon^*=0.25$) 연체형 충돌이 대부분이며 유효 충돌 효과는 미미하다. 이에 VAF는 지수 함수 형태 또는 지수 함수와 유사하게 단순 감소하고 있다. 결과적으로 $\epsilon^*=0.25$ 의 조건에서 자체 확산 계수는 Figure 1에 나타난 바와 같이 Boltzmann의 희박 밀도 확산식과 매우 근접한 결과를 제시하고 있다.

Figure 2(b)에 나타난 바와 같이, 높은 척력적 에너지 또는 낮은 온도의 경우($\epsilon^*=4.0$) 밀도의 증가에 따라 VAF는 서로 다른 함수 형태를 보이고 있다. 즉, $\phi \leq 0.4$ 의 조건에서 VAF는 Figure 2(a)와 유사하게 단순 감소 형태를 보이고 있으며, 이는 낮은 밀도에서 충돌 특성은 상호 무작위성임을 의미한

다. 반면, 밀도가 증가할수록 입자들의 충돌 전후의 속도들은 무작위성이 아닌 후방 산란 효과가 크게 증대되어, VAF는 $t \approx t^{HS}$ 에서 음의 값을 갖기 시작한다. 높은 밀도에서 VAF는 $t^{3/2}$ 형태에 비례하는 음수적 꼬리(negative tail) 효과와 함께 자체 확산 계수는 크게 감소한다. 결과적으로 Figure 1에 나타난 바와 같이 자체 확산 계수는 $\epsilon^*=4.0$ 의 경우 밀도의 증가에 따라 급격한 비선형적 감소를 나타내고 있다.

위에서 설명한 VAF에 상응하는 MSD를 Figure 3에 로그-로그 형태로 도식화하였다. 식 (14)에 나타난 MSD는 Einstein의 무작위성 운동(random motion)을 기초로 하며, 또한 자체 확산 계수는 시간에 대한 MSD의 기울기로부터 계산될 수 있다. MSD는 시간의 증가에 따라 크게 두 가지 영역으로 대별된다. 즉, 초기 시간에서 입자 충돌 전까지 입자 궤적 $r(t)$ 는 진행 시간 t 에 단순 비례하며, 따라서 MSD는 탄도적 궤적(ballistic trajectory) 변화와 같이 t^2 의 형태로 증가한다. 시간이 보다 증가할수록 충돌 효과에 의하여 입자의 궤적은 무작위성 운동으로 변화하며, 이러한 경우 MSD는 t 에 비례하여 증가한다.

Figure 3(a)에 나타난 바와 같이, $\epsilon^*=0.25$ 의 경우 MSD는 모든 밀도의 조건에서 서로 유사한 함수 형태로 변화하고 있다. 즉, 초기 t^2 의 기울기를 갖는 함수 형태에서 시간이 증가함에 따라 t 에 비례하여 증가하고 있다. 또한 밀도가 증가할수록 MSD의 크기는 비록 단순 비례적으로 감소하나 그 기울기 또는 자체 확산 계수는 크게 변화하지 않는다. 그러나

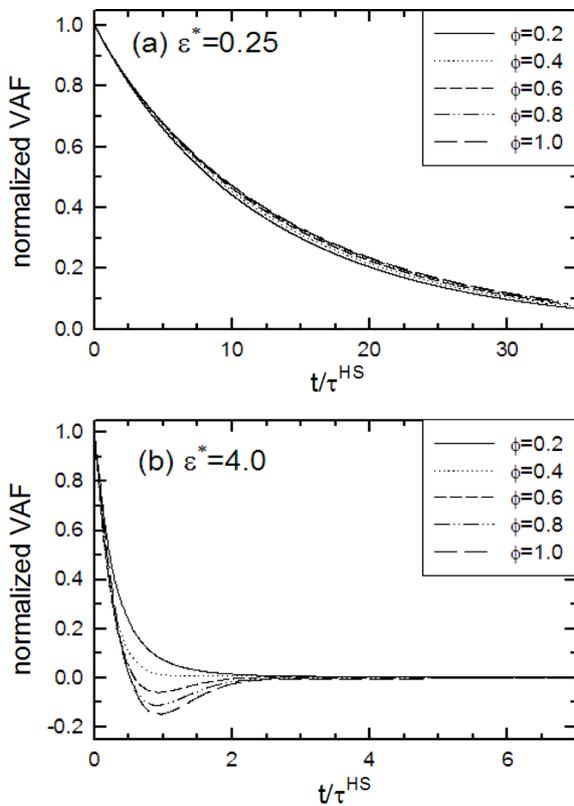


Figure 2. Normalized velocity autocorrelation function as a function of t/τ^{HS} for (a) $\epsilon^*=0.25$; (b) $\epsilon^*=4.0$.

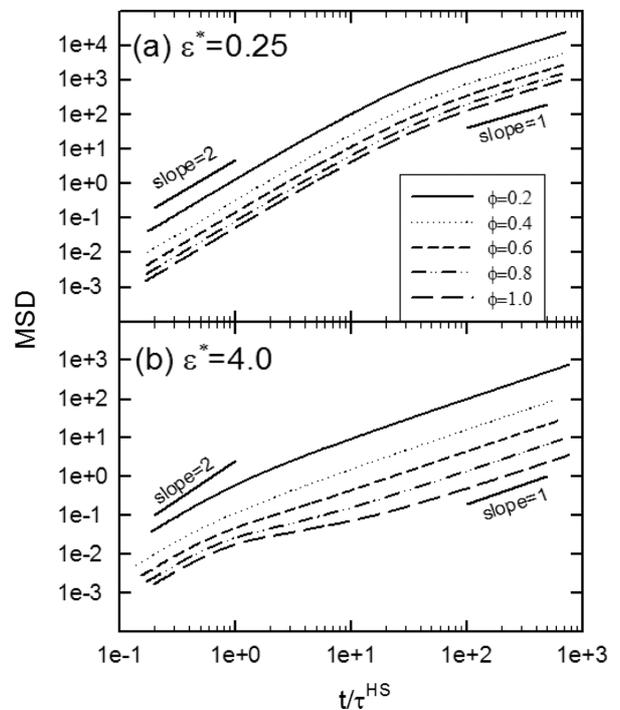


Figure 3. Mean-square displacement curve as a function of t/τ^{HS} for (a) $\epsilon^*=0.25$; (b) $\epsilon^*=4.0$.

참고 문헌

Figure 3(b)의 $\epsilon^*=4.0$ 의 경우, 특히 높은 밀도의 조건에서 Figure 3(a)와 매우 다른 특성을 보이고 있다. 초기 t 의 기울기를 갖는 상호 충돌 전까지의 자유 탄도적 궤적은 매우 짧은 시간까지만 유지되며 또한 t 의 기울기에 도달하기 전에 약간의 전이적 형태로 변화하고 있다. 이는 $\epsilon^*=4.0$ 및 $\phi \geq 0.6$ 의 조건에서 거동 입자의 밀도 증가와 함께 입자들의 궤적이 유체성 병진 운동(translational motion)보다 일종의 고체성 진동 운동(vibrational motion)으로 바뀔을 나타내고 있다. 예를 들어, Figure 3(b)의 $\phi = 1.0$ 의 MSD의 크기는 시간 변화에 따라 거의 일정하게 약 $0.02\sigma^2$ 에 가까우며, 따라서 이러한 경우 PS 입자의 궤적 변화는 약 $0.14\sigma^2$ 의 범위로 자체 진동하고 있다. 이는 일종의 입자 뭉침 현상(blob formation)에 의한 상변이 특성을 반영하고 있다. 또한 열역학적 및 충돌적 현상을 고찰한 전보에서^{20,21} 설명한 바와 같이, PS 입자들은 높은 척력적 에너지 조건에서 밀도가 증가함에 따라 거동 입자들이 서로 겹치는 큰 클러스터를 형성하게 되며 일종의 ‘sit on top of each other’의 특이한 구조 형태를 가짐을 의미하고 있다.

결론

본 연구에서는 침투 가능한 PS 모델 유체의 자체 확산 특성을 체계적으로 고찰하고자, 다양한 밀도 및 척력적 에너지 조건에서 MD 전산 모사를 수행하고 이를 문헌에 보고된 이론식들과 비교하였다. 동시에 HS 유체에 관한 Enskog 이론식을 기초로, PS 유체에 대하여 Enskog 형태의 경험적 자체 확산식을 제안하였다. 희박 밀도 $\phi \rightarrow 0$ 의 조건에서 MD 전산 결과는 일차 Sonine 근사법을 이용한 PS Boltzmann 확산식과 매우 근접한 결과를 보여 주었다. PS 유체가 가지는 입자 당 평균 운동 에너지 $1.5 kT$ 와 비교하여 낮은 척력적 에너지를 갖는 $\epsilon^*=0.25$ 및 0.75 조건의 경우, 본 연구에서 제안된 Enskog 형태의 PS 확산식은 비교적 모든 밀도 범위에서 일치함을 알 수 있었다. 그러나 밀도가 증가함에 따라 높은 척력적 에너지 조건($\epsilon^*=4.0$)에서 본 제안식의 유용성의 범위는 감소하였다. 입자 충전 분율과 자체 확산 계수의 곱의 항인 ϕD 는 전이적 변환 특성을 보였다. 예를 들어, 연체형 입자 충돌이 주된 낮은 척력적 에너지 조건인 $\epsilon^*=0.25$ 에서 거의 상수적 함수 형태를 보이나, 반면 침투 불가능한 강체형 입자 충돌이 주된 높은 척력적 에너지 조건인 $\epsilon^*=4.0$ 에서 급격 감소 함수 형태로 나타났다. 이러한 높은 밀도에서 VAF은 $t^{3/2}$ 형태에 비례하는 음수적 꼬리 효과와 함께 자체 확산 계수는 크게 감소하였으며, 또한 MSD로부터 입자들의 궤적이 일종의 고체성 진동 운동 바뀔을 알 수 있었다.

감사의 글: 서승혁 교수 연구실을 방문하여 연체 응집물 및 이론식을 토론한 스페인 Universidad de Extremadura의 Andrés Santos 교수에게 감사를 표하는 바이다.

1. P. J. Flory and W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
2. F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3968 (1976).
3. S. Prestipino, F. Saija, and P. V. Giaquinta, *Phys. Rev. E*, **71**, 50102 (2005).
4. B. M. Mladek, D. Gottwald, G. Kahl, M. Neumann, and C. N. Likos, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12799 (2007).
5. B. M. Mladek, P. Charbonneau, C. N. Likos, D. Frenkel, and G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 494245 (2008).
6. W. P. Krekelberg, T. Kumar, J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, *Phys. Rev. E*, **79**, 031203 (2009).
7. J. P. Mithen, A. J. Callison, and R. P. Sear, *J. Chem. Phys.*, **142**, 224505 (2015).
8. M. J. Fernaud, E. Lomba, and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **112**, 810 (2000).
9. M. Schmidt and M. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6308 (2002).
10. L. Acedo and A. Santos, *Phys. Lett. A*, **323**, 427 (2004).
11. A. Santos and A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **75**, 021201 (2007).
12. A. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **76**, 021504 (2007).
13. K. Qamhieh and A. A. Khaleel, *Colloids Surf. A*, **442**, 191 (2014).
14. C. N. Likos, *Phys. Rep.*, **348**, 267 (2001).
15. C. N. Likos, *Soft Matter*, **2**, 478 (2006).
16. S.-C. Kim and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9880 (2002).
17. S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-C. Kim, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **82**, 051202 (2010).
18. S.-H. Suh and H. L. Liu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 1336 (2011).
19. V. Chihaiia, J. M. Calderon-Moreno, N. Stanica, V. Parvulescu, M. Gartner, and S.-H. Suh, *Rev. Roum. Chim.*, **56**, 1115 (2011).
20. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 325 (2011).
21. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 513 (2011).
22. A. Santos, “Kinetic Theory of Soft Matter: The Penetrable-sphere Model”, in *Rarefied Gas Dynamics*, M. Capitelli, Editor, *AIP Conf. Proc.*, No. 762, p 276 (2005).
23. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
24. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc., NY, 1954.
25. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, Amsterdam, 2006.
26. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
27. H. Sigurgeirsson and D. M. Heyes, *J. Molec. Phys.*, **101**, 469 (2003).
28. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
29. J. M. D. MacElroy and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8595 (1997).
30. J. M. D. MacElroy, L. A. Pozhar, and S.-H. Suh, *Colloids Surf. A*, **187**, 493 (2001).