

유한 척력 유체의 이동 특성에 관한 분자 동력학 연구: III. 열적 전도도

김춘호 · 하기룡 · 배재영* · 서승혁†

계명대학교 화학공학과, *계명대학교 화학과

(2016년 7월 6일 접수, 2016년 10월 18일 수정, 2016년 11월 1일 채택)

Molecular Dynamics Studies for the Transport Properties of Bounded Repulsive Fluids: III. Thermal Conductivity

Chun-Ho Kim, KiRyong Ha, Jae Young Bae*, and Soong-Hyuck Suh†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-ku, Daegu 42601, Korea

*Department of Chemistry, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-ku, Daegu 42601, Korea

(Received July 6, 2016; Revised October 18, 2016; Accepted November 1, 2016)

초록: 유한 척력적 유체의 열적 전도도 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 열적 전도도 계수 λ 는 기체 운동 이론식을 기초로 한 Boltzmann 및 Enskog 확산식을 포함하여 관련 이론식들과 비교하였다. 동시에 강체구 모델 유체의 Enskog 이론식과 유사한 형태의 경험적 확산식을 제안하였다. $\epsilon^*=0.25$ 및 0.75 의 낮은 척력적 에너지 조건에서 열적 전도도 계수 λ 는 모든 밀도의 범위에서 거동 입자의 운동 에너지(kk, kinetic-kinetic)에 의한 상호 기여도가 매우 높았으나($\lambda \approx \lambda_{kk}$), 반면 $\epsilon^*=4.0$ 의 높은 척력적 에너지 조건에서 충전 밀도가 증가할수록($\phi \geq 0.4$) 상호 입자 충돌(cc, collision-collision)에 의한 기여도가 대부분으로 나타났다($\lambda \approx \lambda_{cc}$). 또한 본 연보에서 구현된 분자 전산 연구를 통하여 보고된 유한 척력적 유체의 자체 확산, 전단 점도 및 열적 전도도의 관련 이동 특성이 분자 차원에서 고찰되었다.

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 thermal conductivity properties of bounded repulsive fluids. The resulting thermal conductivity coefficients λ are compared with theoretical approximations including Boltzmann and Enskog predictions in the gas kinetic theory. We have also proposed the empirical Enskog-like approximation based on the Enskog theory in the hard-sphere model. In the lower repulsive energy systems of $\epsilon^*=0.25$ and 0.75 , the kinetic-kinetic (kk) contributions are dominant over entire densities ($\lambda \approx \lambda_{kk}$), whereas the collision-collision (cc) contributions are gradually significant in the highly repulsive energy systems of $\epsilon^*=4.0$ with increasing the packing densities of $\phi \geq 0.4$ ($\lambda \approx \lambda_{cc}$). Based on the molecular scale, relevant transport properties of bounded repulsive fluids are discussed for self-diffusion, shear viscosity, and thermal conductivity reported in this series of molecular simulation studies.

Keywords: thermal conductivity, molecular dynamics simulation, bounded repulsive fluid.

서 론

강체 응집물(hard condensed matter)의 가장 단순한 인력 형태가 무한대의 척력을 갖는 중첩 불가능한 hard-sphere(HS) 유체라면, 반면 입자간 상호 중첩이 가능한 penetrable-sphere(PS) 유체는 콜로이드, 마이셀, 성형 및 가지형 고분자 등 연체 응집물(soft condensed matter)에 대한 가장 단순한 인력 모델이다. Marquest와 Witten에¹ 의하여 현탁액 내 공중

합체의 구조적 결정화 특성을 설명하기 위하여 처음으로 적용된 유한 척력적 PS 모델은, 이후 분자 통계열역학 이론 및 전산 모사 분야에 널리 사용되고 있다.²⁻¹⁴

PS 유체는 비록 이상화 형태의 단순 모델 입자 계이지만 다양한 열역학적 및 구조적 특징을 보이고 있다. 예를 들어, kT 단위의 열적 요동을 갖는 척력적 PS 유체는 밀도가 증가하면 구조적 엔트로피 효과와 열적 엔탈피 효과가 서로 상충하여, 특정 밀도 이상의 조건에서 거동 입자들은 서로 겹쳐 일종의 클러스터 형성(clustering formation) 고체를 구성하게 된다. 즉, 낮은 밀도에서 거동 입자들은 서로 반발적으로 거동하지만 높은 밀도에서는 국부적인 겹침 효과가 오히려 안

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shsuh@kmu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

정적인 구조를 유도하게 된다. 이에 더욱 밀도가 증가하면 reentrance melting이 진행되어 PS 입자들은 다시 유체적 특성을 나타낸다. 본 연구자들의 전산 경험에 의하면 강체형 인력 포텐셜에서는 단일 입자에 인력과 척력이 복합적으로 나타나는 two-Yukawa 경쟁 인력 모델 등의 특별한 경우를 제외하고 이러한 열역학적 및 구조적 특이성을 관측하기 매우 어렵다.

방법론적 관점에서 볼 때, 분자 전산 모사는 크게 나누어 확률론(stochastic) 기반의 몬테 카를로(Monte Carlo, MC) 방법과 결정론(deterministic) 기반의 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 방법으로 구분할 수 있다.¹⁵ *NVT*의 정준 앙상블(canonical ensemble)에서 Gibbs의 통계열역학 개념을 바탕으로 하는 MC 방법은, μVT 가 일정한 열린계의 대정준(grand canonical) 앙상블을 포함하여 다양한 열역학적 앙상블에 확대 적용할 수 있다는 장점이 있다. 반면, *NVE*의 소정준(micro-canonical) 앙상블에서 Newton 또는 Euler의 운동 방정식으로부터 분자들의 궤적을 직접 구현하는 MD 방법은, MC 방법으로 계산하기 어려운 시간 지배적 동적 특성을 측정할 수 있다는 장점이 있다. 통계 역학적으로 앙상블 평균(ensemble average)의 MC와 시간 평균(time average)의 MD는 열역학 평형 상태에서 동일한 평균값을 재현하며, 이를 에르고드 가설(ergodic hypothesis)이라고 한다.¹⁶ 따라서 본 PS 유체의 경우 MC와 MD로 계산된 열역학적 및 구조적 측정치는 서로 동일한 값을 재현하나, 이동 특성을 고찰하기 위하여서는 MD 방법의 도입이 필요하다.

본 연보에서는 유한 척력적 PS 유체에 대한 물질 전달(mass transfer)의 자체 확산(self-diffusion) 특성¹⁷ 및 모멘텀 전달(momentum transfer)의 전단 점도(shear viscosity) 특성¹⁸ 관한 연구 결과와 연속하여, 열 전달(heat transfer)의 열적 전도도(thermal conductivity) 특성을 분자 차원에서 고찰하고자 한다. 본보는 다음과 같이 구성이 되어 있다. 이론 부분에서 분자 운동학적 관점에서 열적 전도도 계수에 관련된 Boltzmann 및 Enskog 이론식들을 소개하고, 동시에 이를 기초로 유한 척력적 유체에 관한 일종의 경험적 Enskog 형태의 근사식을 제안하고자 한다. 다음 장에 비연속적 인력을 사용한 equilibrium MD 전산 모사에서 적용될 수 있는 generalized Einstein relation에 관한 수치적 접근법을 기술하고자 한다. 결과 및 토론의 장에서 본 연구에서 제안된 Enskog 형태의 경험식에 대한 타당성과 함께, 특히 본 연보에서 보고된 자체 확산 효과, 전단 점도 효과가 열적 전도도 효과와 함께 상호 종합적으로 분자 차원에서 해석될 것이며, 마지막 장에서 본 연구의 주요 결론이 제시될 것이다.

열적 전도도 이론

계의 부피 *V*에 전체 *N*개로 구성된 PS 모델 유체에서 입자

간 인력 포텐셜은 상호 입자 *i*와 *j*의 상대 거리 *r_{ij}*의 함수로 다음과 같이 표시된다.

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

여기에서, σ 는 PS 입자 자체의 직경을 의미하며, $\varepsilon(>0)$ 은 척력적 에너지 상수를 나타낸다.

Santos의 보고에 의하면,¹⁹ Chapman-Enskog 분자 운동 이론식²⁰ 일차 Sonine 근사법(first Sonine approximation)을 이용한 Boltzmann의 기체 운동식(gas kinetic theory)을 PS 모델 유체에 관하여 확장 개발하였다. 그의 이론식에 의하면 0에 가까운 환산 개수 밀도 $\rho^* (\equiv \rho \sigma^3 = N \sigma^3 / V)$ 또는 충전 밀도 $\phi (\equiv (\pi/6) \rho^*)$ 의 조건에서 PS 모델 유체의 열적 전도도 계수 λ_0^{PS} 는 다음과 같이 표현된다.

$$\lambda_0^{PS} = \frac{75}{64\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m\sigma^2}} \frac{k}{\sigma \Omega_{22}^*} \quad (2)$$

여기에서, *m*은 입자 질량이며, *k*와 *T*는 각각 Boltzmann 상수와 온도를 나타낸다. 한편, 아래 첨자 0은 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)를 의미한다.

위 식 (2)에 포함된 환산 충돌 적분(reduced collisional integral) Ω_{22}^* 는 단지 온도 $T(T^* \equiv kT/\varepsilon)$ 또는 척력적 에너지 $\varepsilon(\varepsilon^* \equiv \varepsilon/kT)$ 만의 함수로 아래와 같이 주어진다.

$$\Omega_{22}^* = 1 - \frac{1}{2} \int_{\varepsilon^*}^{\infty} dy e^{-y} R_2(y/\varepsilon^*) \quad (3)$$

또한

$$R_2(y) = \frac{(y-1)(3y^2+4y-12)}{15y^3} + \frac{8y^4-16y^3+58y^2-50y+15}{60y^{5/2}(y-1)^{3/2}} + \frac{(2y-1)(2y^2-2y+1)}{8y^3(y-1)^2} \times \ln(2y-2\sqrt{y(y-1)}-1) \quad (4)$$

HS 유체의 경우 식 (2)는 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)의 기체 조건에서 소위 Boltzmann 열적 전도도식으로 환원된다.

$$\lambda_0^{HS} = \frac{75}{64\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m\sigma^2}} \frac{k}{\sigma} \quad (5)$$

통계 열역학적 접근 방법에 의하면 Enskog 확장 계수는 기체 또는 유체의 상태 방정식(equation of state)인 압축 인자(compressibility factor) $Z (\equiv p/\rho kT)$ 와 직접 연관된다.²¹ 즉, HS 유체에 관하여

$$Z^{HS} = 1 + 4\phi \chi^{HS} \quad (6)$$

및, PS 유체에 관하여

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

식 (7)에 나타나는 $x(\equiv 1 - e^{-\epsilon})$ 는 일종의 침투 정도를 나타내는 척도로 완전 침투성 유체의 경우와 HS와 같이 비침투성 유체의 경우 각각 0과 1의 값을 갖는다.

HS 유체의 경우 Enskog 확장 계수 χ^{HS} 는 식 (6)에 주어진 상태 방정식 Z^{HS} 또는 축방향 분포 함수(radial distribution function, RDF)의 접촉값 $g^{HS}(\sigma^+)$ 으로부터 계산될 수 있다. 본 연구에서는 통계 열역학적 Carnahan-Starling 이론식을²² 사용하였으며, 이로부터 얻어진 이론값들은 모든 HS 유체 범위에서 매우 정확하다고 보고되고 있다.

$$Z^{HS} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (8)$$

및

$$\chi^{HS}(\equiv g^{HS}(\sigma^+)) = \frac{1 - \phi/2}{(1 - \phi)^3} \quad (9)$$

한편, HS 모델에 관한 기체 운동학적 접근법에 의하면 Enskog 열적 전도도 계수는 다음과 같다.

$$\frac{\lambda_E^{HS}}{\lambda_0^{HS}} = \left[\frac{(1 + (12/5)\phi\chi^{HS})^2}{\chi^{HS}} + \frac{512}{25\pi}\phi^2\chi^{HS} \right] \quad (10)$$

또는, 식 (6)의 압축 인자를 이용하여

$$\frac{\lambda_E^{HS}}{\lambda_0^{HS}} = \frac{4\phi}{Z^{HS}-1} \times \left[\left(1 + \frac{2}{5}(Z^{HS}-1)\right)^2 + \frac{32}{25\pi}(Z^{HS}-1)^2 \right] \quad (11)$$

HS 유체에 대하여 위에서 언급한 이론식 이 외에 다양한 경험적(empirical) 이론식들이 MC 및 MD 전산 모사로부터 제시되고 있다. 이 중에서 특히 Sigurgeirsson과 Heyes²³ 최대 32000 HS 입자를 이용한 MD 전산 모사에서 측정된 열적 전도도 계수로부터 아래와 같은 형태의 경험식을 보고한 바 있다.

$$\frac{\lambda_{MD}^{HS}}{\lambda_0^{HS}} = \frac{1}{[1 - (\phi/\phi_1)]^m} \quad (12)$$

이 식에서 매개 상수는 각각 $m=4.35$ 및 $\phi_1=0.98$ 의 값을 갖는다. 식 (12)에 주어진 경험식은, HS 입자의 경우 유체의 범위로 알려진 $\phi \leq 0.493$ 에서 매우 정확한 것으로 알려져 있다. 반면, HS 유체가 유리 상전이(glass phase transition) 밀도 $\phi_g \approx 0.57$ 에 가까워 질 때 MD 결과값은 매우 급격히 증가하며, 따라서 식 (12)를 $\phi \geq 0.55$ 이상의 범위에 적용하기는 어렵다.

본 연구에서는 위 식 (10) 및 (11)에서 제시된 HS 유체에 관한 이론적 접근 방법을 기초로 하여, PS 유체의 경우에서도 Enskog 형태를 갖는 유사 경험식을 제안하고자 한다. 즉,

$$\frac{\lambda_E^{PS}}{\lambda_0^{PS}} = \left[\frac{(1 + (12/5)\phi_{eff}^X \chi^{PS})^2}{\chi^{PS}} + \frac{512}{25\pi}\phi_{eff}^X{}^2 \chi^{PS} \right] \quad (13)$$

또는 식 (7)의 압축 인자를 이용하여

$$\frac{\lambda_E^{PS}}{\lambda_0^{PS}} = \frac{4\phi_{eff}^X}{Z^{PS}-1} \times \left[\left(1 + \frac{2}{5}(Z^{PS}-1)\right)^2 + \frac{32}{25\pi}(Z^{PS}-1)^2 \right] \quad (14)$$

여기에서, λ_0^{PS} 는 PS 유체에 관한 희박 밀도의 Boltzmann 이론식의 값으로 식 (4)부터 식 (6)을 이용하여 계산할 수 있다. 또한 ϕ_{eff}^X , χ^{PS} 및 Z^{PS} 는 각각 PS 유체의 유효 충전 분율(effective packing fraction), Enskog 확장 계수 및 상태 방정식의 압축 인자를 의미한다.

열적 전도도 계수의 수치적 계산 방법

소위 generalized Einstein relation에 의하면, 임의의 시간 t_0 에서 시간 t 의 변화에 따른 특정치 $A(t)$ 에 대한 Green-Kubo 관계식과 Einstein 관계식은 다음과 같은 동등성을 갖는다.^{15,16}

$$\int_0^\infty dt \langle \dot{A}(t+t_0) \dot{A}(t_0) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [A(t+t_0) - A(t_0)]^2 \rangle \quad (15)$$

여기에서, $\dot{A}(t)$ 는 시간에 대한 미분을 의미한다. 예를 들어 $A(t)$ 가 위치이면 $\dot{A}(t)$ 는 속도가 된다. 식 (15)의 $\langle \dots \rangle$ 부호는 앙상블 평균을 의미하며, 열역학적 평형 상태에서 임의의 시간 t_0 와는 무관하다.

좌변 Green-Kubo 관계식의 앙상블 평균에 나타나는 항을 시간에 대한 $\dot{A}(t)$ 의 autocorrelation이라고 하며, 또한 우변 Einstein 관계식 항을 $A(t)$ 의 mean-square displacement(MSD)라고 한다. Fourier 열 전달 현상을 기초로 한 열적 전도도 계수에 대한 $A(t)$ 는 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$A(t) = \sum_{k=1}^N [x_k(t) + y_k(t) + z_k(t)] e_k(t) \quad (16)$$

및

$$e_k(t) = \frac{1}{2} m (v_{kx}^2(t) + v_{ky}^2(t) + v_{kz}^2(t)) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N u^{PS}(r_{ki}) \quad (17)$$

열역학적 무한대의 상태를 구현하기 위하여 periodic boundary condition(PBC)을 적용한 경우, 자체 확산을 제외한 집합적(collective) 이동 특성인 점도 계수나 열적 전도도 계수는 식 (15)의 Green-Kubo 관계식은 유용하나, 반면 Einstein

관계식을 직접 MD에 적용할 수 없다. 한편, HS나 PS 유체와 같은 비연속적 인력 모델에서는 입자 충돌 시 입자 속도와는 달리 입자의 힘은 순간적으로 무한대의 값을 갖기 때문에 $\dot{A}(t)$ 또는 $\dot{e}(t)$ 를 직접 계산할 수 없다. 따라서 연속적 인력 모델과 달리 HS나 PS 유체의 경우 Green-Kubo 관계식을 이용할 수 없다.

이러한 문제점을 극복하기 위하여 Alder 등은²⁴ 비연속적 인력 모델에서 다음과 같은 수치적 계산 방법을 제시하고, 이를 Einstein 관계식에 적용하였다.

$$\Delta A(t) (\equiv A(t+t_0) - A(t)) = \int_{t_0}^{t+t_0} \dot{A}(\tau) d\tau \approx \sum \dot{A}_i(t_i) \Delta t_i \quad (18)$$

Alder 등의 방법에 의하면, PBC의 경계 조건에서 Einstein 관계식을 사용하기 위하여 $\dot{A}(t)$ 항에 입자들의 절대적 위치 벡터를 사용하지 않고 대신 상대적 위치 벡터를 사용하였다. 동시에 비연속적 인력 모델과 같이 순간적 입자 충돌의 경우 아래와 같은 전개를 유도하였다.

x 좌표 성분에 관한 유도만을 예시하자면 다음과 같다(아래 식들부터 수식 표현의 간편성을 위하여 시간 변수 t 및 합산 범위 N 은 생략하기로 한다.). 식 (16)의 시간에 대한 미분치 \dot{A} 의 x 성분은 아래와 같이 주어진다.

$$\dot{A} = \sum_k \dot{x}_k e_k + \sum_k x_k \dot{e}_k \quad (19)$$

여기에서, 최초 두 입자 i 와 j 가 상호 충돌하는 최소 시간 t_c 까지 다른 입자들의 속도 및 에너지 변화는 없기 때문에

$$\dot{A} = \sum_k \dot{x}_k e_k + x_i \dot{e}_i + x_j \dot{e}_j \quad (20)$$

이며, 충돌 입자 i 와 j 의 충돌 전후 에너지 보존 법칙에 의하여 $e_i + e_j$ 상수 또는 $\dot{e}_i + \dot{e}_j = 0$ 이다. 따라서 x 성분의 상대 거리 $x_{ij} (\equiv x_i - x_j)$ 를 이용하여 다음의 식을 얻는다.

$$\dot{A} = \sum_k \dot{x}_k e_k + x_{ij} \dot{e}_i \quad (21)$$

한편, $\dot{x}_i (\equiv v_i)$ 와 달리 비연속적 인력 모델에서는 \dot{e}_i 를 직접 계산할 수 없기 때문에, 전체 시간의 변화에 대하여 매우 짧은 시간으로 간주할 수 있는 t_c 동안 e_i 의 시간 변화율을 단순 변화량의 비로부터 계산한다.

$$\dot{e}_i \left(\equiv \frac{de_i}{dt} \right) \approx \frac{\Delta e_i}{\Delta t} = \frac{e_i^{\text{post}} - e_i^{\text{pre}}}{t_c} \quad (22)$$

즉, 위에 나타난 $(e_{ci}^{\text{post}} - e_{ci}^{\text{pre}})$ 항은 입자 i 의 운동 및 위치 에너지를 합한 충돌 전후 전체 에너지의 변화량이다.

이로부터 일정 시간 t 까지 ΔA 의 변화량은 식 (18)에 나타난 바와 같이, 연속적 적분이 아닌 각각 충돌 시간 t_c 까지의

단계적 합으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta A = \sum_{c=1}^{N_c} \dot{A} t_c = \sum_{c=1}^{N_c} \left\{ \left(\sum_{k=1}^N \dot{x}_k e_k \right) t_c + (e_i^{\text{post}} - e_i^{\text{pre}}) x_{ij} \right\} \quad (23)$$

여기에서, N_c 는 전체 충돌수이며, t_c 를 포함한 첫째 항은 입자 자체가 갖는 운동 에너지(kinetic energy)에 기여되는 항을 의미하며, 둘째 항은 입자 충돌(collision) 효과에 의한 열 전달 기여를 의미한다. 따라서 이를 식 (15)와 같이 $[A(t+t_0) - A(t_0)]^2$ 형태로 전개하면, 전체 열적 전도도 계수를 (kk) -기여도, (cc) -기여도 및 (kc) -기여도로 세분화하여 계산할 수 있다. 전단 점도 계수에도 유사한 전개식을 유도할 수 있으나, 자체 확산 계수 경우에는 위와 같은 구분이 불가능하다.

식 (23)으로부터 generalized Einstein relation을 이용한 x 성분에 대한 분자 열적 전도도 계수 λ 는 아래와 같이 계산될 수 있으며, 또한 y 및 z 성분에 대한 수식도 이와 유사하다.

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \frac{m^2}{V k T^2} \times \left\langle \left[\sum_{c=1}^{N_c} \left\{ \left(\sum_{k=1}^N \dot{x}_k e_k \right) t_c + (e_i^{\text{post}} - e_i^{\text{pre}}) x_{ij} \right\} \right]^2 \right\rangle \quad (24)$$

결과 및 토론

본 연구에서 사용된 MD 분자 전산 모사는 Alder와 Wainwright에 의하여 제안된 hard-core를 포함한 비연속적 포텐셜 에너지에 대한 MD 전산 모사 방법²⁵ 칠투성 PS 모델 유체에 확대 적용하였으며, 이에 관한 구체적인 모사 기법 및 조건들은 전보에서 이미 보고한 바 있다.^{17,18} 본 연구에서는 $N=864$ PS 입자를 사용하여 모든 두 쌍의 PS 입자의 척력적 강체형 충돌, 칠투성 연체형 충돌, 분리적 연체형 충돌 조건에 따라 충돌시간이 계산된다. 이로부터 최초 충돌 시간을 구하여 최소 시간의 입자 궤적을 모사할 수 있으며, 충돌 후 입자의 속도는 탄성적 충돌 에너지 보존의 법칙을 이용하였다. 본 연구에서는 $4 \sim 5 \times 10^8$ 의 충돌 조건에서 앙상블 평균치를 계산하였다. 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 열적 전도도 계수는 $\lambda^* = \lambda / (\sqrt{kT/m} k / \sigma^2)$ 의 관계를 갖는다.

본 연구의 열적 전도도 결과를 기술하기에 앞서, 먼저 거동 입자들의 겹침 현상을 포함한 구조적 특징을 언급하고자 한다. 본 연구자는 부분 겹침이 가능한 HS 유체²⁶ 및 유한 척력적 PS 유체의¹² 구조 특성 및 충돌 특성에 관한 분자 전산 연구에서 명목상 충전 밀도 ϕ (nominal packing fraction)와 실제 유효 충전 밀도 ϕ_{eff} (effective packing fraction)의 차이에

기인한 유효 체적 차이점에 대하여 보고한 바가 있다. 입자 자체 특성(single property)인 mass transfer의 확산 계수와는 다르게, 이러한 충전 밀도 특성은 총괄적 특성(collective property)의 이동 현상인 momentum transfer의 전단 점도 계수 및 heat transfer의 열적 전도도 계수의 이론식 확장에 매우 중요한 역할을 한다.

예를 들어, 입자간에 상호 겹침이 불가능한 non-overlapping HS 유체($\epsilon \rightarrow \infty$)의 경우 유효 충전 밀도는

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \quad (25)$$

와 같이 주어지며, 반면 비충돌성 이상 기체 모델과 같이 totally random overlapping 유체($\epsilon = 0$)의 경우 유효 충전 밀도는 통계 열역학적으로

$$\phi_{\text{eff}} = 1 - e^{-\phi} \quad (26)$$

와 같이 주어진다.

본 연구에서 제안된 PS 유체의 Enskog 경험식에는 다음과 같은 몇 가지 가정이 전제되어 있다(전보의¹⁸ 전단 점도 계수 도 유사한 방법이 사용되었다). 즉, HS Enskog 이론식을 기본으로 하여

- (i) λ_0^{HS} 를 λ_0^{PS} 로 대체
- (ii) χ^{HS} 또는 Z^{HS} 를 χ^{PS} 또는 Z^{PS} 로 대체
- (iii) ϕ 를 ϕ_{eff} 로 대체

의 가정을 전제하여 유도되었다. 전제 (i)은 물리적으로 타당하며, 이는 Boltzmann의 HS 이론을 PS 이론으로 확장한 경우이다. 또한 열역학적 근거에서 전제 (ii)는 타당하며, 이는 일종의 Enskog 경험식을 HS 유체에서 PS 유체로 확장한 경우이다.

전제 (iii)의 경우 유효 충전 밀도가 크게 변하지 않는 HS 유체 또는 낮은 충전 분율에서 적용이 가능하다. 그러나 밀도가 증가함에 따라 그 적용성은 현저히 저하된다. 예를 들어, 식 (25)에서 HS의 면심 입방 구조체의 최대 충전 밀도는 $\pi\sqrt{2}/6 \approx 0.7405$ 이다(수학적으로는 아직까지 이에 대한 충분한 증거가 성립하지 않고 있다.). 따라서 약 $\phi \geq 0.74$ 이상의 조건에서 HS 유체는 적어도 물리적으로 존재하지 않는다.

위에서 설명한 바와 같이 유효 체적이 밀도에 따라 변하는 유한 척력적 PS 유체의 경우, 특히 높은 밀도 및 높은 척력적 에너지의 조건에서 아래와 같은 전제가 보다 우수한 결과를 제시하였다.

- (iv) ϕ 를 ϕ_{eff} 로 대체

Figure 1에 준로그(semi-logarithm) 형태로 환산 열적 전도도 계수 λ^* 를 충전 분율 ϕ 의 함수로 $0 \leq \phi \leq 1.0$ 의 범위에서 도식화하였다. 여기에서 도형으로 나타난 값들은 PS 유체의 주어진 다양한 척력적 에너지 ϵ^* 값에서 구현된 MD 전산 모사값들로 실제 측정값 또는 실험값을 의미한다. MD 측정된 열적 전도도 계수는 전보의¹⁸ 전단 점도 계수에 비하여 보다

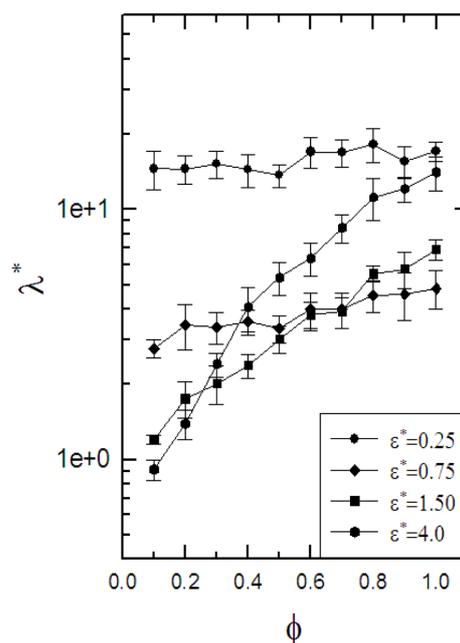


Figure 1. A semi-logarithmic plot for the reduced thermal conductivity coefficient λ^* as a function of the packing fraction ϕ . Symbols denote MD results for the PS fluid at a given ϵ^* -value. The error bars represent statistical uncertainties determined at ± 2 standard deviations over 10 partial blocks during the entire MD run.

큰 오차를 보이고 있다. 이는 λ 는 $\lambda_{xx}, \lambda_{yy}, \lambda_{zz}$ 의 평균인 반면, η 의 경우 $\eta_{xy}, \eta_{yx}, \eta_{xz}, \eta_{zx}, \eta_{yz}, \eta_{zy}$ 의 평균으로 λ 의 MD 전산 sampling이 η 에 비하여 2배 적기 때문이다. 따라서 무작위 추출에 의하면 이론적으로 λ 의 오차가 η 에 비하여 동일한 조건에서 $\sqrt{2}$ 배 크다.

Figure 2에 본 연구에서 적용된 이론식과 MD 전산 결과를 명확하게 비교하기 위하여, 각각의 척력적 에너지 조건에 대하여 보다 세부적으로 도식화하였다. 여기에서 나타난 일점 쇄선과 이점 쇄선은 HS 유체의 Enskog 이론식(식 (10), 또는 식 (11)) 및 MD 재현식(식 (12))을 나타내며, 실선은 본 연구에서 제안된 PS 유체에서의 경험적 Enskog 이론식(식 (13), 또는 식 (14))을 의미한다. 또한 Figure 2에 나타난 상방향 삼각형 및 하방향 삼각형은 각각 kk -기여도 및 cc -기여도에 의한 λ_{kk} 및 λ_{cc} 를 의미하고 있으며, 여기에서 k 는 kinetic energy를 c 는 collision을 각각 나타내고 있다. Figure 2의 결과를 보다 정성적으로 설명하기 위하여, Einstein 관계식에서 계산되는 mean-square displacement (MSD) 함수를 각각 kk -기여도(Figure 3), cc -기여도(Figure 4) 및 전체 tt -기여도(Figure 5)로 나누어 계산하여 이를 각각 t^{HS} 의 시간 함수로 도식화하였다. 여기에서 $t^{\text{HS}} (\equiv 6\sqrt{2} \phi / \sigma)$ 는 HS 유체의 평균 자유 시간(mean free time)을 의미한다.

Figure 1에서 Figure 5에 나타난 본 연구의 유한 척력적 PS 유체의 열적 전도도 특성들은 전보의 전단 점도 특성과 매우

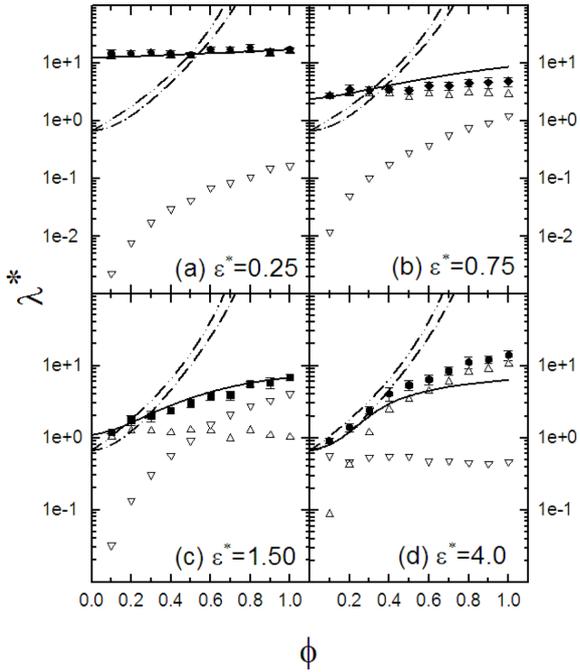


Figure 2. The reduced thermal conductivity coefficient λ^* as a function of the packing fraction ϕ for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=0.75$; (c) $\varepsilon^*=1.5$; (d) $\varepsilon^*=4.0$. MD results for the PS fluid are given by symbols; the chain-dotted and the chain-dot-dotted lines, respectively, correspond to the HS Enskog prediction in eq. (10) (or, eq. (11)) and the MD-based empirical equation in eq. (12); the solid lines represent our empirical Enskog-like approximation in eq. (13) (or, eq. (14)), complemented by Z_{MD}^{PS} and ϕ_{eff} . The upper- and lower-triangles denote the kinetic-kinetic and the collision-collision contributions to shear viscosity, respectively.

유사한 경향을 보이고 있다. 한편, 본 연구에서 제안된 PS 유체에 관한 Enskog 형태의 확장식은 대부분의 조건에서 MD 실험 결과와 매우 일치되는 결과를 제시하고 있다. 즉, $\phi=0$ 의 희박 밀도의 조건으로 확장하는 경우, MD 전산 측정값인 식 (4)에 주어진 PS 유체의 Boltzmann 점도식과 매우 정확한 일치도를 보이고 있다. 또한 $\varepsilon^*=0.25, 0.75$ 및 1.5의 경우 $0.0 \leq \phi \leq 1.0$ 의 전 범위에서 우수한 결과를 보여주며, $\varepsilon^*=4.0$ 의 경우 적어도 $\phi \leq 0.4$ 의 범위에서 제안식의 적용성은 나타내고 있다(Figure 2 참조).

여기에서, 부연 설명하고자 하는 점은, 높은 척력적 에너지 ($\varepsilon^*=4.0$)를 갖는 PS 유체는 초기에 HS 유체와 유사한 구조를 갖다가 밀도가 증가함에 따라, 특히 $\phi \geq 0.6$ 이상의 조건에서 무작위 구조보다 더욱 조밀한 유효 밀도를 갖는다는 점이다. 이와 같은 경우 주의할 사항은, $\phi \geq 0.6$ 이상의 조건에서만 클러스터가 형성된다는 점이 아니다. $\varepsilon^*=4.0$ 의 경우 $d(\phi_{eff})/d\phi$, 즉 밀도의 증가에 따른 유효 밀도 증가율이 $\phi \approx 0.4$ 부터 점차 크게 변화하는 점을 고려할 때 클러스터의 형성은 밀도의 증가와 함께 점차 증진된다고 할 수 있다. 무작위 구

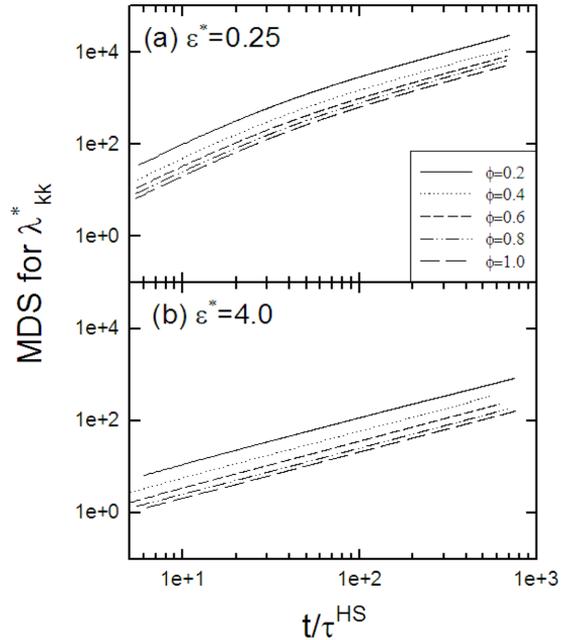


Figure 3. Mean-square displacement curve for the kinetic-kinetic (kk) contribution to the thermal conductivity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

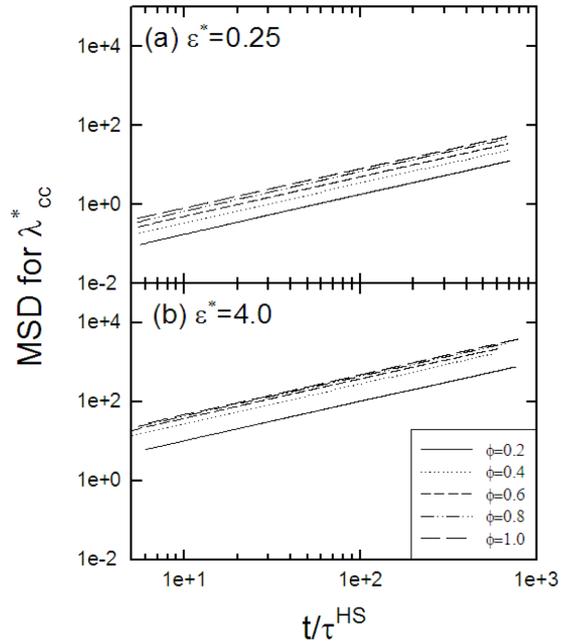


Figure 4. Mean-square displacement curve for the collision-collision (cc) contribution to the thermal conductivity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

조의 $\varepsilon^*=0.25$ 의 경우 $\phi \leq 1.0$ 의 조건에서 클러스터 형성 효과는 거의 미미하나, 반면 $\varepsilon^*=4.0$ 의 경우 밀집형 클러스터 형성 효과가 $\phi \approx 0.4$ 부터 점진적으로 나타나기 시작하며, 특히

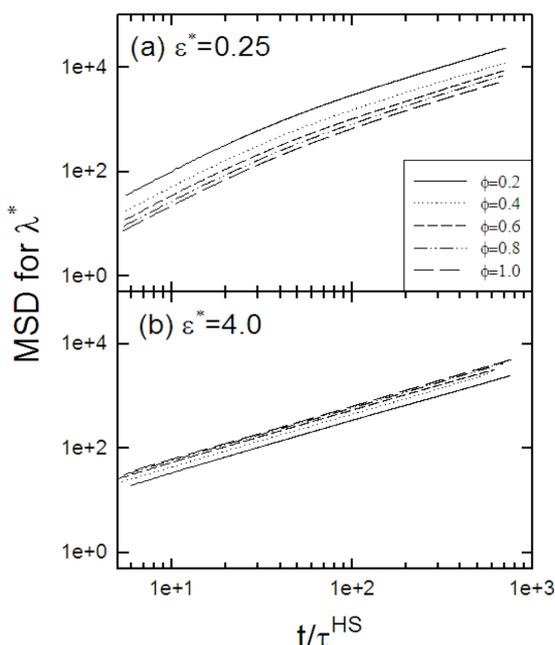


Figure 5. Mean-square displacement curve for the total (tt) contribution to the thermal conductivity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

$\phi \geq 0.6$ 의 범위에서는 그 효과가 지수적으로 증가한다. 따라서 이러한 구조적 특성(정적 효과)에 의하여 열적 전도도 계수 또는 전보의 전단 점도 계수(동적 효과) 오차도 상대적으로 증가한다.

전보에서 고찰된 자체 확산 계수 D ,¹⁷ 전단 점도 계수 η ,¹⁸ 및 본보의 열적 전도도 계수 λ 를 종합적인 관점에서 상호 비교할 때, 유한 척력적 상수 ε 를 갖는 PS 유체에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(i) 모든 조건에서 D 는 ϕ 및 ε 가 증가할 때 단순감소한다. 반면, 모든 조건에서 η 와 λ 는 ϕ 및 ε 가 증가함에 따라 단순 증가한다. $\varepsilon^* = 0.25$ 및 0.75 조건에서 거의 미미한 증가 또는 감소를, 반면 ε^* 값이 입자 평균 운동 에너지 $1.5 kT$ 이상으로 증가함에 따라 매우 급격한 증가 또는 감소 특성을 보인다.

(ii) 유한 척력적 상수 ε 값이 입자 평균 운동 에너지의 두 세 배 이상의 경우($\varepsilon^* \geq 2\sim 3$), 낮은 충전 밀도의 범위에서 PS 유체는 HS 유체와 유사한 특성을 보인다. 그러나 밀도가 증가함에 따라 ε 값에 따른 특이성이 나타난다.

(iii) $\log(\phi D)$ 및 $\log(\eta)$ 는 $\varepsilon^* = 0.25$ 및 0.75 조건에서 거의 상수의 값을 갖는다. 반면, $\varepsilon^* = 1.5$ 및 4.0 조건에서 $\log(\phi D)$ 는 일차 함수적 증가 및 $\log(\eta)$ 는 일차 함수적 감소를 보인다. 따라서 주어진 ε 값에서 $D\eta$ 는 일정한 상수로 표현될 수 있으며, 이는 Stokes-Einstein 상관식을 만족시키고 있다.

(iv) 밀도가 낮을 경우 ε 가 감소할수록 η 와 λ 는 증가한다.

반면, 밀도가 높은 경우 이러한 현상은 역전이 되어 ε 가 감소할수록 η 와 λ 는 감소한다(Figure 1에서 $\varepsilon^* = 0.25$ 의 경우를 제외하면 보다 쉽게 이해할 수 있다. 또는 ϕ 의 범위를 1.0 이상으로 크게 확대하여 유추하면 된다).

위에서 제시한 (i)부터 (iii)의 경우는 물리화학적인 측면에서 쉽게 설명이 가능하다. 그러나 (iv)의 경우 분자 차원의 부연 설명은 다음과 같다. 밀도가 낮은 경우는 기체에 해당되며, ε 가 감소하는 경우는 kT 가 증가하는 경우로, 즉 계의 온도가 증가한다고 할 수 있다. 즉, 기체에서는 온도가 증가함에 따라 점도 또는 열전도도가 증가한다. 반면, 액체(높은 밀도)의 경우 온도가 증가(낮은 ε)할수록 점도 또는 열전도도는 감소한다.

이러한 분자 차원의 해석을 통하여, 기체의 점도는 온도에 비례하지만, 액체의 경우 반비례할까라는 물음에 답을 할 수 있을 것이다. 즉, 기체분자는 입자간의 충돌에 의해 운동량이 이동되기 때문에 온도가 증가하면 분자의 열적 운동이 증가하며, 따라서 입자간의 충돌 횟수가 증가하여 비록 미미하지만 점성이 증가한다. 반면, 액체에서는 온도의 증가에 따른 충돌 거리 및 입자의 구조적 변화가 기체에 비하여 크지 않다. 액체 분자는 서로 근접해 있으며, 이러한 경우 분자간의 상호 작용에 의해서 운동량이 이동되기 때문에 온도의 증가로 분자가 서로 움직이기 쉽게 되면 분자간의 상호 작용은 반대로 감소하게 되어 그 결과 점성은 기체에 비하여 더욱 큰 값으로 감소한다.

열적 전도도 증진 유체는 실제 공학적으로 다양하게 응용되고 있다. 1990년 중반 시작된 나노유체(nanofluid)의 연구가 그 대표적인 예이다. 최근까지의 연구 동향은 Chandrasekar와 Suresh의 총설에²⁷ 잘 서술되어 있다. 여기에서 적용되는 base fluid는 water, ethylene glycol, engine oil 등이며, 첨가 나노 소재인 고분자 재료, 세라믹 또는 금속 분말 및 탄소 나노 섬유 등이 있다. 흥미로운 사실은 첨가물의 크기가 마이크로 크기일 경우 열전도도 증가가 거의 없으나, 첨가물이 나노 크기일 경우 매우 소량이어도 열전도도 증가가 매우 높다는 점이다. 이러한 열전도 증진을 규명하기 위하여 Brownian motion, nanolayer 효과, nanocluster 효과 등이 제시되고 있으나, 이마저도 연구자들에 따라 서로 다른 해석을 하고 있다. 가장 근본적인 접근법은 본 연구에서와 같이 분자 차원에서 이러한 현상이 규명되어야 될 것이며, 현재 비평형적 MD 또는 direct simulation MC 전산 모사를²⁸ 이용한 기초 연구가 진행되고 있다.

결론

본 연구에서는 침투 가능한 PS 모델 유체의 열적 전도도 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 열적 전도도식을 제안하였다. 희박 밀도 $\phi \rightarrow 0$ 의 조건에서 MD 전산 결과는 일차 Sonine 근사법을 이용한 PS Boltzmann 확산식과 매우 근접한 결과를 보여 주었다. 또한 본 연구에서 제안된 PS 유체의 Enskog 형태 경험식은 MD에서 측정된 ϕ_{eff} 와 Z^{S} 를 사용하는 경우 우수한 결과를 보여 주었다. PS 입자들은 높은 척력적 에너지 조건에서 밀도가 증가함에 따라 거동 입자들이 서로 겹치는 큰 클러스터를 형성하게 되며, 이러한 경우 본 연구에서 제안된 Enskog 형태의 경험식과 전산 결과와의 불일치는 구조적인 관점에서 침투성 유체에서 나타나는 클러스터 형성 구조 및 열역학적 관점에서 유체 상태에서 고체 상태로 상전이 변화가 주된 이유로 설명되었다. 한편, 본 연보에서 도출된 자체 확산, 전단 점도, 열적 전도도의 상호 효과들을 분자 차원에서 종합적으로 고찰하였다.

참 고 문 헌

1. C. Marquest and T. A. Witten, *J. Phys. France*, **50**, 1267 (1989).
2. M. J. Feraud, E. Lomba, and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **112**, 810 (2000).
3. C. N. Likos, *Phys. Rep.*, **348**, 267 (2001).
4. M. Schmidt and M. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6308 (2002).
5. S.-C. Kim and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9880 (2002).
6. L. Acedo and A. Santos, *Phys. Lett. A*, **323**, 427 (2004).
7. A. Santos and A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **75**, 021201 (2007).
8. A. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **76**, 021504 (2007).
9. S.-C. Kim, B.-S. Seong, and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **131**, 134701 (2009).
10. S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-C. Kim, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **82**, 051202 (2010).
11. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 325 (2011).
12. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 513 (2011).
13. S.-C. Kim and Y.-S. Han, *J. Mol. Liq.*, **208**, 298 (2016).
14. E.-Y. Kim and S.-C. Kim, *Physica A*, **448**, 121 (2016).
15. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.
16. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley & Sons, Inc., NY, 1992.
17. C.-H. Kim, S.-H. Suh, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 594 (2016).
18. C.-H. Kim, S.-H. Suh, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **41**, 39 (2017).
19. 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).
20. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
21. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, Amsterdam, 2006.
22. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
23. H. Sigurgeirsson and D. M. Heyes, *J. Molec. Phys.*, **101**, 469 (2003).
24. B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3813 (1970).
25. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
26. S.-H. Suh, W.-K. Min, and J. M. D. MacElroy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 1521 (1999).
27. M. Chandrasekar and S. Suresh, *Heat Transfer Eng.*, **30**, 1136 (2009).
28. V. P. Carey, G. Chen, C. Grigoropoulos, M. Kaviani, and A. Majumdar, *Nanoscale & Microscale Thermophysical Eng.*, **12**, 1 (2008).