

## 침투성 구형 모델에 관한 분자 전산 연구: II. 충돌 특성

김춘호 · 서승혁<sup>†</sup>

계명대학교 화학공학과

(2011년 1월 27일 접수, 2011년 6월 14일 수정, 2011년 6월 15일 채택)

## Molecular Simulation Studies for Penetrable-Sphere Model: II. Collision Properties

Chun-Ho Kim and Soong-Hyuck Suh<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Keimyung University

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

(Received January 27, 2011; Revised June 14, 2011; Accepted June 15, 2011)

**초록:** 침투 가능한 구형 모델 유체의 충돌 특성을 고찰하고자 분자 동력학 방법을 이용한 전산 모사를 수행하였다. 이로부터 다양한 범위의 입자 충전 분율  $\phi$  및 척력적 에너지  $\epsilon^*$  조건에 대한 충돌 빈도수, 평균 자유 행로, 강체형 반사 충돌각 및 연체형 침투 충돌각의 분포도, 유효 충전 분율 등을 계산하였다. 낮은 척력적 에너지 조건에서는 연체형 충돌이 주된 특성이거나, 반면 높은 척력적 에너지 조건에서는 강체형 충돌이 주된 요인이었다. 매우 흥미롭게도, 전체 충돌 빈도수에 대한 연체형 충돌비(또는, 강체형 충돌비)는 정준 앙상블의 몬테카를로 전산 모사에서 받아들임 확률(또는, 되돌림 확률)로 표시되는 볼츠만 인자와 직접적으로 관계되었다. 이와 같은 거동 입자들의 동적 충돌 특성들은  $\epsilon^* \geq 3.0$  및  $\phi \geq 0.7$  범위의 높은 척력적 에너지 및 높은 충전 분율 조건에서 제한적이었으며, 이는 침투성 구형 모델에서 나타나는 클러스터 형성 구조를 함축하고 있다.

**Abstract:** Molecular simulations via the molecular dynamics method have been carried out to investigate the dynamic collision properties of penetrable-sphere model fluids. The collision frequencies, the mean free paths, the angle distributions of the hard-type reflection and the soft-type penetration, and the effective packing fractions are computed over a wide range of the packing fraction  $\phi$  and the repulsive energy  $\epsilon^*$ . The soft-type collisions are dominated for lower repulsive energy systems, while the hard-type collisions for higher repulsive energy systems. Very interestingly, the ratio of the soft-type (or, the hard-type) collision frequency to the total collision frequency is directly related with the Boltzmann factor of acceptance (or rejection) probabilities in the canonical ensemble Monte Carlo calculations. Such dynamic collision properties are shown to be restricted for highly repulsive and dense systems of  $\epsilon^* \geq 3.0$  and  $\phi \geq 0.7$ , indicating the cluster forming structures in the penetrable-sphere model.

**Keywords:** dynamic collision properties, penetrable-sphere model, molecular dynamics simulation.

### 서 론

최근 star polymer, dendrimer, 콜로이드 등에서 클러스터 형성에 기인되는 분자 차원의 재차 용융(reentrance melting) 또는 분자 영김 현상을 포함한 특이 현상을 거동 입자 자체 크기의 미시적 단위에서 고찰하기 위하여, 새로운 형태의 유효 인력 포텐셜(effective interaction potential)이 제시되고 있다. 이러한 유효 인력 포텐셜을 일반적으로 soft-core 인력 포텐셜로 총칭하고 있으며, 일종의 연체형 응집물(soft condensed matter) 형태를 재현 모사할 수 있다. 분자 자체 중심에서 무한대의 척력 에너지를 갖는 hard-sphere, square-well, Lennard-Jones 모델 등의 비중첩 인력 포텐셜과는 달리, 분자간 상호 침투 중첩이 가능한 제한적(bounded) 척력 에너지를 갖는다.

이 중에서 대표적인 soft-core 인력 포텐셜로  $\epsilon_{\text{eff}} \exp[-(r/\sigma_{\text{eff}})^n]$  함수 형태를 갖는 generalized Gaussian core(GGC) 모델이 있으며, 여기에서  $\epsilon_{\text{eff}}$ 와  $\sigma_{\text{eff}}$ 는 각각 분자간의 유효 척력적 에너지 및 유효 분자 직경과 관련된다. GGC 모델 포텐셜은 특히 star polymer 또는 dendrimer와 같이 중첩형 핵상 구조로 가정할 수 있는 구형 고분자 폴리머에 적용성이 우수하다. 이로부터 전산 구현된 모사 예측값들은 다양한 고분자 사슬과 배위 구조에서 small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering, neutron spin-echo spectroscopy 등 실제 측정된 구조 인자(structure factor)의 실험값들과 유사한 측정값들을 보이고 있다.<sup>1</sup>

가장 단순한 GGC 인력 포텐셜은  $n \rightarrow \infty$ 일 때의 계단 함수 형태로, 이러한 모델을 소위 침투성 구형(penetrable-sphere, PS) 인력 포텐셜이라 하며, 분자 유체 이론 및 분자 전산 연구 분야에 널리 사용되고 있다.<sup>2-13</sup> 또한 이러한 PS 인력 포텐셜은 비침투성 강체구(hard-sphere,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: shsuh@kmu.ac.kr

HS) 인력 포텐셜과 함께 자체 모델 함수가 가지는 수학적 단순성을 이용하여 Percus-Yevick theory, hypernetted-chain theory, mean-spherical theory 등 다양한 통계역학적 이론식의<sup>14</sup> 응용성을 확대하는데 널리 사용되고 있다.

한편 실험 결과와 이론식과의 비교 검증은 다양한 고분자 구조에 따르는 복합 인자 이외에도 거동 고분자 자체 및 고분자와 용매와의 영향을 포함한 분자 차원의 정밀한 실험이 요구된다. 이러한 실제 실험에 수반되는 어려움을 극복하기 위하여 최근에는 실험을 대체할 수 있는 방법으로 분자 전산 모사(molecular computer simulation)에 의한 사고 실험(thought experiment)이 다양하게 활용되고 있으며, 동시에 이론적 및 실험적 측면에서 이를 적용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 활용 예로, 본 연구자 등은 밀도 함수 이론(density functional theory)을 확장하여, 벌크 PS 모델 유체 및 판형 및 원통형 구조를 갖는 제한적 세공 내에서 PS 모델 유체의 열역학적 및 구조적 특성<sup>15,16</sup> 자체 확산을 포함한 이동현상적 특성을<sup>17</sup> 보고한 바 있다.

본 연구에서는 PS 모델 유체에 관한 상태 방정식을 포함한 열역학적 특성을 보고한 전보에<sup>18</sup> 연속하여, 다양한 온도에 해당하는 척력적 에너지와 다양한 밀도 범위에서 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 방법을 이용한 전산 모의 실험을 수행하였다. 본보에서는 PS 거동 입자의 상호 거동 현상과 이와 관련된 충돌 입자의 동적 특성을 고찰하고자 한다. 전술한 바와 같이 이러한 전산 모사 실험은 실제 실험에서 검증하기 어려운 PS 모델 유체의 분자 특성을 해석하는데 가장 이상적인 재현 방법으로, 특히 PS 거동 입자의 충돌 및 동적 특이 현상을 규명하는데 확대 적용될 수 있을 것이다.

### 모델 및 입자 충돌

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 식 (1)에서  $\varepsilon(>0)$ 은 유한 값을 갖는 척력적 에너지 상수를 나타내며,  $\sigma$ 는 PS 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 역수적 관계를 갖는다. PS 모델에서 개수 밀도  $\rho(\equiv N/V)$  또는 충전 분율  $\phi(\equiv (\pi/6)\rho\sigma^3)$ 는 상호 입자 겹침이 가능하기 때문에 무한대까지 모든 값을 가질 수 있는 단지 명목상의 밀도 상수를 의미한다.

본 연구에서 사용된 MD 분자 전산 모사는 Alder와 Wainwright에<sup>19</sup> 의하여 제안된 hard-core를 포함한 비연속적 인력 에너지에 대한 MD 전산모사 방법을 침투성 PS 모델 유체에 확대 적용하였다.

두 PS 입자들의 초기 위치 벡터  $r_i$  및  $r_j$ 와 초기 속도 벡터  $v_i$  및  $v_j$ 가 주어질 때, 충돌 입자  $i$ 와  $j$ 의 상호 충돌 시간  $t_{ij}$ 는 식 (2)와 같이 이차식의 형태로 표시될 수 있다.

$$t_{ij} = \frac{-b_{ij} \pm \sqrt{b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2)}}{v_{ij}^2} \quad (2)$$

여기에서,  $r_{ij} = r_i - r_j$ 는 상대 거리 벡터 및  $v_{ij} = v_i - v_j$ 는 상대 속도 벡터이며,  $b_{ij} = r_{ij} \cdot v_{ij}$ 이다. 분자의 제곱근 항에 나타나는  $\pm$ 의 부호 중에서 상호 입자가 겹친 경우에는  $-$ 의 부호를, 반면 상호 입자의 거리가  $\sigma$ 보다 클 경우에는  $+$ 의 부호만을 갖는다. 후자의 경우 상호 충돌이 일어나기 위하여  $b_{ij}$ 는 단지 음의 값만이 가능하며, 양의 값을 가질 경우 두 입자는 상대적으로 서로 멀어지게 된다.

한편 분자 개수  $N$ , 자체 부피  $V$  및 내부 운동 에너지  $E$ 가 일정한 소정준 앙상블(micro-canonical ensemble)에서 두 입자들이 상호 탄성적 충돌(elastic collision)을 하는 경우, 충돌 후 속도 변화에 따른 위치 및 속도 에너지 변화의 합은 일정하게 유지된다. 이에 따른 충돌 후 속도  $v_i'$  및  $v_j'$ 는 각각 다음과 같이 주어진다.<sup>20,21</sup>

$$v_i' = v_i + \alpha r_{ij} \quad (3)$$

및

$$v_j' = v_j - \alpha r_{ij} \quad (4)$$

척력적 형태의 인력을 갖는 PS 모델의 경우, 충돌 입자의 상대적 거리가  $\sigma$ 보다 클 때에는 주어진  $b_{ij}$  및  $\varepsilon$ 의 값에 따라 충돌 후 운동 에너지가 일정한 척력적 강체형 충돌(repulsive hard-type collision) 또는 운동 에너지가 감소하는 침투적 연체형 충돌(penetrable soft-type collision)의 두 가지 충돌 조건이 가능하다. 그러나 상대 거리가  $\sigma$ 보다 작은 겹친 입자의 경우에는 단지 운동 에너지가 증가하는 분리적 연체형 충돌(dissociative soft-type collision)만이 일어난다.

이러한 각각의 조건에 대하여 선형 속도 모멘트 보존(total linear momentum conservation) 및 충돌 에너지 보존(total energy conservation)의 탄성적 충돌에서 다음과 같은  $\alpha$  값을 갖는다. 즉,

(i) 척력적 강체형 충돌의 경우

$$\alpha = -b_{ij} \quad (5)$$

(ii) 침투적 연체형 충돌의 경우

$$\alpha = -\frac{b_{ij}}{2} - \sqrt{\frac{b_{ij}^2 - 4\varepsilon}{4}} \quad (6)$$

(iii) 분리적 연체형 충돌의 경우

$$\alpha = -\frac{b_{ij}}{2} + \sqrt{\frac{b_{ij}^2 + 4\varepsilon}{4}} \quad (7)$$

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 측정하였다. 본 연구에서는 이러한 근거를 바탕으로, 모든 입력 조건에서  $N=864$ 의 PS 입자를 사용하여 MD 전산 모사를 실행하였다. 한편, 본 MD 모사 방법의 정확성을 확인하기 위하여 이미 문헌에 보고된 HS 모델 유체<sup>22</sup> 및 PS 모델 유체와<sup>13</sup> 동일한 조건에서의 예비 모사를 구현하고, 이로부터 열역학적 및 구조적 보고값들과 비교하여 일치되는 결과를 얻었다.

초기 입자 배치는 충전 분율  $\phi$ 에 따라 격자형 위치를 구성하고, 또한 거동 입자의 초기 속도는 통계 열역학적 평형 상태인 Maxwell-Boltzmann 속도 분포식에서 무작위 추출하였다. 모사 단위 체적의 삼차원 경계면에 각각 periodic boundary condition을 설정하여 열역학적 무한대 상태를 재현하였다. 통계적 오차를 최소화하기 위하여 각각의 주어진 조건에서 초기 약  $4 \sim 5 \times 10^6$ 의 충돌 조건은 무시하고 이후 평형 상태에 도달한 약  $4 \sim 5 \times 10^8$ 의 충돌 조건에서 앙상블 평균치를 계산하였다.

**충돌 빈도수 및 평균 자유 행로.** HS 모델 입자에 관한 분자 운동 이론식에 의하면,<sup>23</sup> 밀도가 매우 희박한 기체의 조건( $\rho \rightarrow 0$  또는  $\phi \rightarrow 0$ )에서 충돌 빈도수(collision frequency)  $\omega_0^{\text{HS}}$ 는 입자 밀도  $\rho (\equiv N/V)$ , 입자간 상대 속도  $\sqrt{2} v_{\text{avg}}$ , 및 입자간 충돌 단면적  $\pi \sigma^2$ 에 비례한다.

$$\omega_0^{\text{HS}} = \rho \sqrt{2} v_{\text{avg}} \pi \sigma^2 \quad (8)$$

여기에서, 아래 첨자 0은 매우 희박한 밀도 조건을 의미한다. 또한 입자들의 평균 속도  $v_{\text{avg}}$ 는 단지 온도  $T$ 만의 함수이다.

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \quad (9)$$

희박 밀도 조건에서 HS 모델 입자의 평균 자유 행로(mean free path)  $\lambda_0^{\text{HS}}$ 는 입자 평균 속도에 비례하며 충돌 빈도수에 반비례한다.

$$\lambda_0^{\text{HS}} = \frac{v_{\text{avg}}}{\omega_0^{\text{HS}}} = \frac{\sigma}{6\sqrt{2}\phi} \quad (10)$$

Enskog의 분자 운동 가설에 의하면,<sup>24</sup> HS 입자의 밀도가 증가함에 따라 주변 입자들과의 충돌이 증가하여 실제 HS 충돌 입자들 사이에는 일종의 인력 결핍(interaction depletion) 효과에 의한 입자 모임(particle crowding) 현상이 발생하게 된다. 이에 따라 충돌 밀도 효과를 포함한  $\omega_0^{\text{HS}}$ 와  $\lambda_0^{\text{HS}}$ 는 아래와 같은 Enskog 보정 인자(Enskog correction factor)  $\chi_E^{\text{HS}}$ 의 도입이 필요하다.

$$\omega^{\text{HS}} = \omega_0^{\text{HS}} \chi_E^{\text{HS}} \quad (11)$$

및

$$\lambda^{\text{HS}} = \frac{\lambda_0^{\text{HS}}}{\chi_E^{\text{HS}}} \quad (12)$$

전술한 가설과 같이 Enskog 인자  $\chi_E^{\text{HS}}$ 는 두 입자 사이의 충돌 거리에서의 국부 밀도(local density)에 비례하며, 이는 두 입자 사이의 분포 함수(pair distribution function) 또는 축방향 분포 함수(radial distribution function, RDF)로 불리는  $g(r)$ 의 충돌 거리  $r = \sigma^+$ 의 값으로 표시된다.

$$\chi_E^{\text{HS}} = g(\sigma^+) \quad (13)$$

위 식 (13)에서의 Enskog 보정 인자  $\chi_E^{\text{HS}}$ , 즉 HS 모델에서의  $g^{\text{HS}}$

( $\sigma^+$ )는 Carnahan-Starling(CS) 이론식으로부터<sup>25</sup> 계산될 수 있다.

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

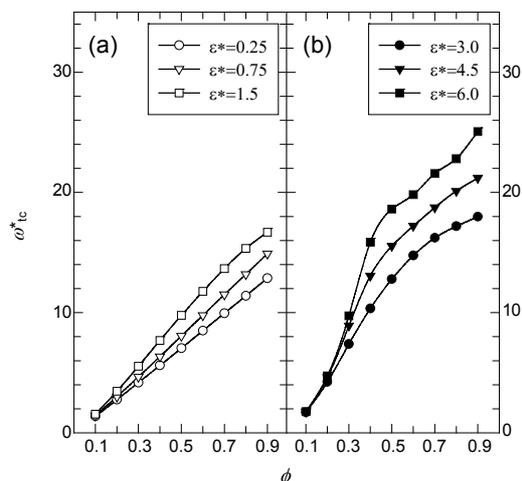
한편 식 (14)에서 주어진 CS 이론식은 이미 문헌에서 잘 알려진 바와 같이,<sup>22</sup> HS 모델의 유체 조건인  $0 \leq \phi \leq 0.494$ 의 범위에서 분자 전산 결과와 비교하여 매우 정확한 예측값을 제시하고 있다.

## 결과 및 토론

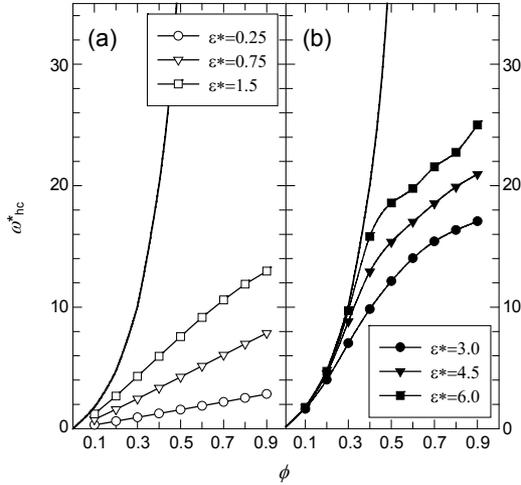
본 연구에서 얻어진 MD 모사값은 단위 길이  $\sigma$ , 단위 질량  $m$ , 단위 에너지  $kT$ 를 기본 계산 단위로 사용하여 무차원의 환산 단위(reduced unit)로 표시하였다.

Figure 1부터 Figure 3에 PS 입자의 환산 충돌 빈도수  $\omega^*$ 를 충전 분율  $\phi$ 의 함수로 도식화하였다. 여기에서  $\omega_c^*$ 는 전체 충돌(total collision) 빈도수,  $\omega_{\text{hc}}^*$ 는 강체형(hard-type collision) 충돌 빈도수,  $\omega_{\text{sc}}^*$ 는 연체형(soft-type collision) 충돌 빈도수를 각각 의미한다. 이 그림들에서 나타난 바와 같이, 충돌 빈도수는 충전 분율이 증가함에 따라 증가하고 있다. 한편 척력적 에너지  $\epsilon^*$ 가 증가할수록  $\omega_{\text{hc}}^*$ 가 증가하는 반면  $\omega_{\text{sc}}^*$ 는 감소하며, 전체 충돌 빈도수  $\omega_c^*$ 는 증가하고 있다. Figure 1에 도식화된 전체 충돌 빈도수는 전보에<sup>18</sup> 보고한 PS 유체의 상태 방정식의 압축 인자와 유사한 형태를 보이고 있다. 즉, Figure 1(a)에 주어진 낮은 척력적 에너지 조건인 경우 전체 충돌 빈도수는  $\phi$  값의 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있으나, 반면 Figure 1(b)의 높은 척력적 에너지 조건에서는 비선형적으로 증가하고 있으며 특히  $\epsilon^* = 6.0$ 에서 측정된 MD 측정값은  $\phi \geq 0.6$  범위에서 비연속적 효과(non-continuum effect)를 보이고 있다.

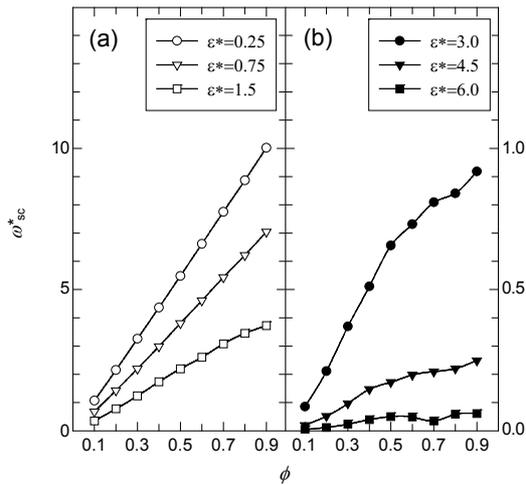
강체형 충돌 빈도수를 도식화한 Figure 2에서 표시된 실선은 Enskog 보정 인자를 포함한 식 (11)의 HS 모델의 이론값을 의미한다. 척력적 에너지  $\epsilon^*$ 가 증가할수록 PS 입자의 충돌 특성은 HS 입자의 충돌 특성



**Figure 1.** The reduced total collision frequency  $\omega_c^*$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.



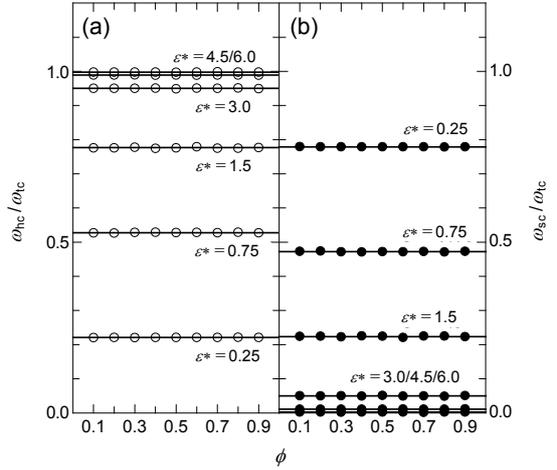
**Figure 2.** The reduced hard-type collision frequency  $\omega_{hc}^*$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the solid curves in (a) and (b) are given by Eq. (11) for the hard-sphere model.



**Figure 3.** The reduced soft-type collision frequency  $\omega_{sc}^*$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.

과 유사하게 되며, Figure 2(b)에서 나타난 바와 같이  $\varepsilon^* = 4.5$  및 6.0의 경우  $\phi \leq 0.3$ 의 범위에서 충돌 빈도수는 HS 이론식과 유사한 값을 갖는다. Figure 3(a)에 나타난 바와 같이, 낮은 척력적 에너지인  $\varepsilon^* = 0.25$  및 0.75의 경우 연체형 충돌은 선형적으로 증가하고 있다. 이는 척력적 에너지가 적은 경우 PS 충돌 입자들은 서로 침투적으로 충돌하며, 강체형 충돌과는 달리 충돌 후 입자들의 경로가 크게 바뀌지 않기 때문이다. 한편 Figure 3(b)와 같이  $\phi \geq 0.6$  범위에서 연체형 충돌 빈도수의 선형성은 급격히 감소하며, 이는 전보 RDF에서 보고한 바와 같이<sup>18</sup> PS 입자들의 구조적 특성이 자체 입자들과 서로 겹치게 되는 중첩적 클러스터 형태로 변환되기 때문이다.

여기에서 매우 흥미로운 관찰은 Figure 4에 도식화한 바와 같이, 전체 충돌 빈도수에 대한 강체형 충돌 빈도수의 비율  $\omega_{hc}/\omega_{tc}$  또는 연체



**Figure 4.** The ratio of (a) the hard-type  $\omega_{hc}^*$  and (b) the soft-type  $\omega_{sc}^*$  collision frequencies to the total collision frequency  $\omega_{tc}^*$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the solid lines in (a) and (b) are given by Eqs. (15) and (16), respectively.

형 충돌 빈도수의 비율  $\omega_{hc}/\omega_{tc}$ 은 충전 분율과 전혀 무관하며 단지 주어린 척력적 에너지에 따라 일정한 값을 갖는다는 점이다. 이들의 충돌 빈도수 비율은 아래의 식으로 표시될 수 있다. 즉, 강체형 충돌 빈도수의 비율은

$$\frac{\omega_{hc}}{\omega_{tc}} = 1 - e^{-\varepsilon^*} \quad (15)$$

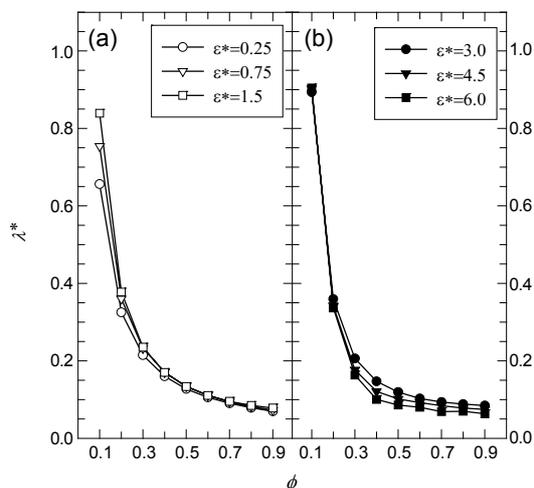
이며, 연체형 충돌 빈도수의 비율은

$$\frac{\omega_{sc}}{\omega_{tc}} = e^{-\varepsilon^*} \quad (16)$$

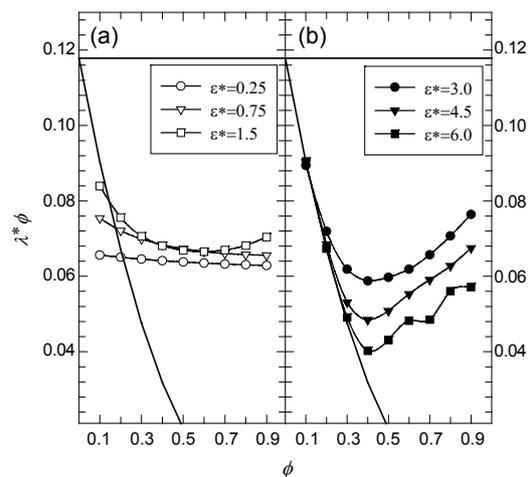
로 나타난다.

이러한 PS 모델에서 충돌 입자가 갖는 침투성 에너지에 따른 일정 충돌 비율에 대한 물리적인 해석은 다음과 같다. MD 전산 모사에서는 다중성 충돌 효과(multi-collision effect)를 제외한 단지 이분자 충돌(binary collision)만을 고려하고 있으며, 따라서 상호 반발적 또는 침투적 충돌 특성은 단지 비연속적 PS 입자간 척력적 에너지만의 함수이다. 한편  $NVT$ 가 일정한 정준 앙상블(canonical ensemble)을 이용한 Monte Carlo (MC) 전산 모사에서 무작위로 이동된 추출 입자에 대한 받아들임 비율(acceptance ratio) 또는 되돌림 비율(rejection ratio)은, 확률적으로 무작위 이동에 따른 에너지의 변화  $\Delta U$ 의 함수인 Boltzmann 인자  $e^{-\Delta U/kT}$ 에 비례한다.<sup>20</sup> PS 충돌 입자들의 침투 확률은 단지 척력적 에너지만의 함수( $\Delta U/kT = \varepsilon^*$ )이며, 이러한 위치 변화 또는 겹침 확률에 대한 관계가 식 (15) 및 (16)과 같이 반사적 충돌 비율 또는 침투적 충돌 비율로 표시되고 있다. PS 모델 입자에 관한 본 MD 모사에서 측정된 비에 의하면,  $NVE$ 가 일정한 MD에서 충돌 겹침 비율이  $NVT$ 가 일정한 MC에서의 무작위 이동 효과와 같이 나타나고 있다.

Figures 5와 6에 PS 입자의 환산 평균 자유 행로  $\lambda^*$  및 충전 분율과



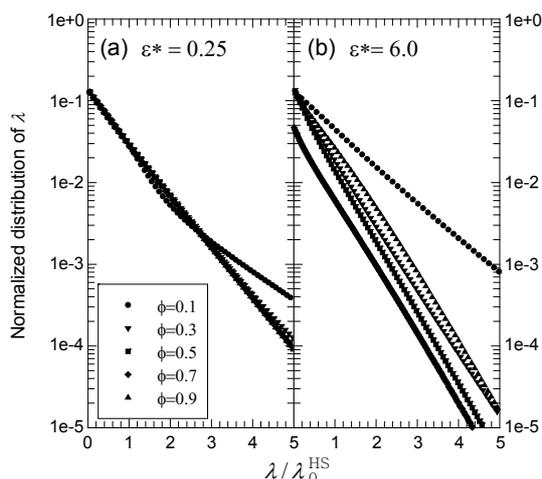
**Figure 5.** The reduced mean free path  $\lambda^*$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model.



**Figure 6.** The product of the reduced mean free path and the packing fraction  $\lambda^*\phi$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the upper- and lower-curves in (a) and (b) are evaluated from the  $\lambda^*$ -values using Eqs. (10) and (12), respectively.

의 곱인  $\lambda^*\phi$ 를 충전 분율  $\phi$ 의 함수로 각각 도식화하였다. Figure 5에 나타난  $\lambda^*$ 는  $\phi$ 의 증가에 따라 지수적으로 감소한다. 낮은 척력적 에너지의 Figure 5(a)에 나타난  $\lambda^*$ 는 낮은  $\phi$ 의 범위에서  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라 증가하나 높은  $\phi$ 의 범위에서 서로 유사한 값들을 갖는다. 이에 반하여 높은 척력적 에너지의 Figure 5(b)의 경우 낮은  $\phi$ 의 범위에서는  $\epsilon^*$ 와 관계없이 서로 일정한 값들을 가지나 높은  $\phi$ 의 범위에서  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라 감소하고 있다.

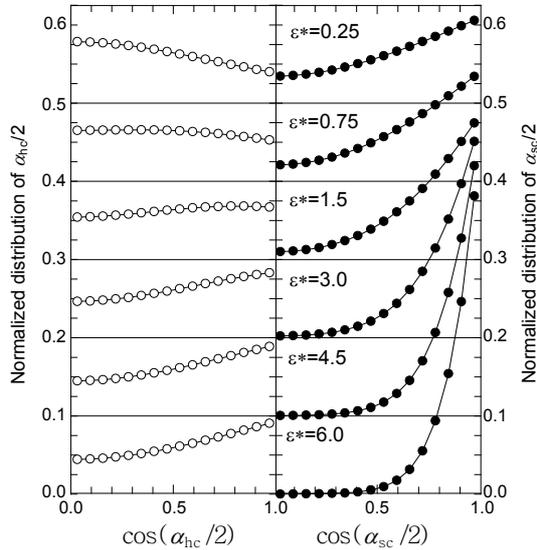
이러한 특성은 Figure 6과 비교하여 설명될 수 있다. 여기에서 나타나는 위 실선과 아래 실선은 각각 식 (10)과 (12)에 주어진 HS 모델에서의 단순 이론식 및 Enskog 보정 이론식에 해당한다. Figure 6(a)의  $\epsilon^* = 0.25$ 의 경우  $\lambda^*\phi$ 는 일정한 값( $\approx 0.06 \sim 0.066$ )을 가지며, 이는 HS 이론식 (10)에서 계산되는  $1/6\sqrt{2}$  ( $\approx 1.1179$ )의 약 반의 값을 갖는다.



**Figure 7.** The normalized distribution of mean free path  $\lambda$  as a function of  $\lambda/\lambda_0^{\text{HS}}$ . The symbols represent our simulation data for the penetrable-sphere model.

모든  $\phi$ 의 범위에서 침투 확률은 약 79%이며 (Figure 4(b)), 연체형 충돌의 경우 평균 자유 행로는 PS 입자 직경  $\sigma$  보다 작아 무시될 수 있다. 따라서  $\lambda^*\phi$ 는 HS 이론식의 절반 값과 유사할 것이다.  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라 PS 충돌 입자의 침투성은 감소하며, 따라서  $\lambda^*\phi$ 는 Figure 6(a)와 같이 증가한다. Figure 6(b)의 높은 척력적 에너지의 경우 평균 자유 행로는 낮은  $\phi$ 의 범위에서 Enskog 보정 인자를 갖춘 이론식 (12)와 유사한 값들을 갖는다. 또한  $\phi$ 와  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라 PS 유체는 더욱 큰 클러스터 형태를 구성하며 평균 자유 행로는 클러스터 사이의 충돌 거리에 관계하게 된다. 이러한 비선형적 충돌 현상이 Figure 6(b)에 나타난 바와 같이  $\epsilon^* = 6.0$  경우  $\phi \geq 0.6$  이상의 범위에서 반영되고 있다.

위에서 설명한 평균 자유 행로 특성을 이에 상응하는 평균 자유 행로의 표준화 분포도(normalized distribution)를 살펴보고자, Figure 7에 일정한 척력적 에너지 조건인  $\epsilon^* = 0.25$  및  $\epsilon^* = 6.0$ 의 두 가지 경우를 준 로그형(semi-logarithmic) 함수로 나타내었다(비록 여기에서 도식화하지는 않았으나, 낮은 평균 자유 행로에 해당하는 분포도는 단지 높은 충돌 빈도수에서의 분포도를 의미할 뿐 이에 대응하는 충돌 빈도수 특성은 유사한 비례적 특성을 보일 것이다). Figure 7(a)의 낮은 척력적 에너지 조건인  $\epsilon^* = 0.25$ 의 경우 평균 자유 행로의 분포도는 단순 지수적 감소가 아닌 두 개의 기울기를 갖는 분포를 갖는다. 이는 강체형 충돌에 의한 상대적으로 매우 큰  $\lambda(\gg \sigma)$ 와, 이에 비하여 연체형 침투성 충돌에 의한 매우 작은  $\lambda(\ll \sigma)$  분포를 갖기 때문으로 설명될 수 있다.  $\epsilon^* = 0.75$  및  $\epsilon^* = 1.5$ 의 경우 모든  $\phi$ 의 조건에서 평균 자유 행로의 분포도는 서로 일치하는 단순 지수적 감소를 보이고 있다. Figure 7(b)의 높은 척력적 에너지 조건인  $\epsilon^* = 6.0$ 에서는 강체형 충돌이 더욱 빈번하게 일어나며, 이에 따라 분포 곡선의 기울기는 Figure 7(a)에 비하여 더욱 급격한 감소를 보인다. 이러한 경우 평균 자유 행로의 분포도는  $\phi$ 가 증가함에 따라 증가율이 점진적으로 감소하다가,  $\phi = 0.7$ 의 조건에서 클러스터 크기 변화에 따른 평균 자유 행로의 분포도가 낮게 나타나고 있다. 이러한 클러스터 형성에 의한 비연속적 효과가  $\phi = 0.9$ 의 경우 더욱 크게 나타나 분포 곡선의 증가율은 다시  $\phi = 0.1$ 을 제외한 모든 경우보다 높게 나타나고 있다. 이러한 분포 특성은  $\epsilon^* = 6.0$ 의 조건에서  $\phi > 0.5$ 의 범위에서 PS 입자들의 구조적 배치에 따른 평균 자유 행로의 급격

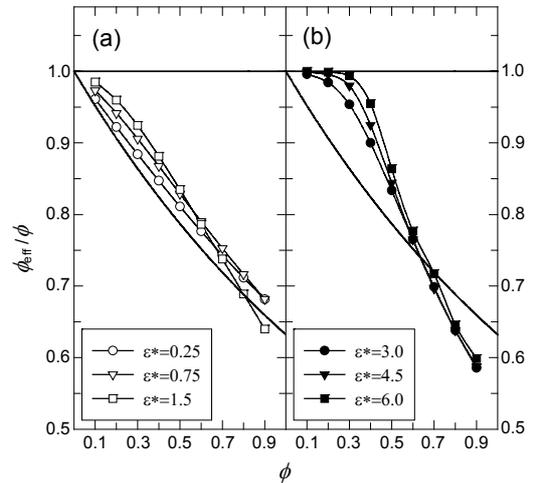


**Figure 8.** The normalized distribution of  $\alpha/2$  as a function of  $\cos(\alpha/2)$  for the hard-type reflection,  $\alpha_{hc}/2$ , in the left panels and the soft-type penetration,  $\alpha_{sc}/2$ , in the right panels. The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model, where the ordinate axis for a given value of  $\epsilon^*$  is shifted by 0.1 from bottom to top.

한 변화를 의미하고 있다.

Figure 8에 PS 입자의 상호 충돌 효과에 따른 충돌각의 변화를 관찰하고자, 이에 상응하는 표준화 분포도를 충돌 반각의 여현(cosine) 함수로 도식화하였다. 여기에서  $\alpha_{hc}/2$  및  $\alpha_{sc}/2$ 는 각각 강제형 및 연체형 충돌 후 산란 및 침투 반각들을 나타내고 있으며, 이들의 범위는  $0 \leq \cos \alpha/2 \leq 1$ 이 된다. Figure 8(a)의 경우 낮은 척력적 에너지  $\epsilon^*=0.25$ 에서  $\cos \alpha_{hc}/2$ 의 분포는 0의 값, 즉  $\alpha_{hc} \equiv \pi$ 에서 더욱 큰 값을 갖는 직진형 궤적이 주된 산란 분포도를 나타내고 있다. 반면, 높은 척력적 에너지  $\epsilon^*=6.0$ 에서는  $\cos \alpha_{hc}/2$ 의 분포는 1의 값, 즉  $\alpha_{hc} \equiv 0$ 에서 더욱 높은 분포도를 보이는 반사적 강제형 충돌을 의미하고 있다. 한편 Figure 8(b)에 나타나는 바와 같이 척력적 에너지가 증가할수록 충돌 후 침투성 PS 입자들의 산란 반각들은 제한적인 분포도를 보이고 있다. Figure 4에서 관찰한 바와 같이  $\epsilon^*=6.0$ 에서 PS 입자들은 강제형 반사 충돌이 대부분이나, 입사각이 거의 0에 가깝게 정면 침투한 PS 입자들이 침투 후 거의 직진적으로 산란하고 있음을 알 수 있다. 이러한 충돌 변화는 PS 유체의 자체 확산 거동에 있어서 back-scattering 효과를 포함한 동적 특성과 직접적인 관계가 있을 것이다.

본보 및 전보에서<sup>18</sup> 보고한 PS 모델 유체의 특이한 구조적 특성인 클러스터 형성을 보다 구체적으로 관찰하기 위하여, Figure 9에 충전 비율에 대한 유효 충전 비율의 비율  $\phi_{eff}/\phi$ 을 도식화하였다. 여기에서 유효 충전 비율  $\phi_{eff}$ 는 본 MD 전산 모사 도중에 구현된  $10^6$  정도의 배치(configuration)에 대하여, 일종의 단순 MC 방법의 하나인 hit and miss 기법을 단위 모사 부피에 ( $10 \times 10 \times 10$ )의 일정 격자점을 도입하여 계산하였다. Figure 9에 나타나는 두 실선들은 다음과 같은 두 가지 제한적인 경우의 이론식들이다. 위 직선으로 주어진 유효 충전 비율  $\phi_{eff}$ 는 PS 입자간에 상호 겹침이 전혀 없는 HS 모델( $\epsilon^*=\infty$ )과 같이



**Figure 9.** The ratio of the effective packing fraction to the nominal packing fraction  $\phi_{eff}/\phi$  as a function of the packing fraction  $\phi$ . The symbols (with lines to guide the eye) represent our simulation data for the penetrable-sphere model; the upper- and lower-curves in (a) and (b) correspond to Eqs. (17) and (18), respectively.

$$\phi_{eff} = \phi \quad (17)$$

로 계산되는 경우이며, 반면 아래 곡선으로 주어진 이론식은<sup>26</sup> 치우침이 없는 무작위(unbiased random) 구조에서 모든 상호 겹침이 허용되는 비충돌성 이상 기체( $\epsilon^*=0$ )에서 가능한 유효 충전 비율인

$$\phi_{eff} = 1 - e^{-\phi} \quad (18)$$

에서 계산되는 경우이다.

Figure 9(a)에 도식화된 바와 같이  $\epsilon^*=0.25$ 에서  $\phi_{eff}$ 는 무작위 구조인 이론식 (18)에 근접하고 있으며,  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라 침투성의 감소로 인하여 상대적으로 증가하는 오차를 보이고 있다. Figure 9(b)에 나타난  $\phi_{eff}$ 는 예상되는 바와 같이  $\epsilon^*$ 가 증가함에 따라, 특히  $\phi \leq 0.3$ 의 경우 이론식 (17)인 강제형 모델의 경우에 근접한다. 그러나  $\phi > 0.3$  이상의 조건에서  $\phi_{eff}$ 는 급격한 감소를 보이며 특히  $\phi \geq 0.7$  이상에서의 유효 충전 비율은 이론식 (18)의 무작위성 상호 겹침 조건보다 점진적으로 낮은 값을 갖게 되며, 이는 전술한 바와 같이 상호 겹침 구조의 가능성을 보다 구체적으로 설명하고 있다. 결과적으로 전보에서<sup>18</sup> 관찰한  $r=0$ 에서 RDF의 급격한 증가와 함께, 높은 충전 비율 및 높은 척력적 에너지의 조건에서 PS 입자들은 밀도가 증가함에 따라 거동 입자들이 서로 겹치는 큰 클러스터를 형성하게 되며 일종의 ‘sit on top of each other’의 특이한 구조 형태가 나타나게 된다.

본 결과 및 토론을 마치기 전에, 분자 전산 모사에 구현된 정적 및 동적 특성들이 과연 이론적으로 어떻게 반영될 수 있는지에 대한 설명을 부연하고자 한다. 현재 본 연구자를 포함한 다수의 이론적 연구에서 열역학적 및 구조적 변화를 예측하는 통계역학적 이론식을 개발하고 있으나, 실제 모든 충전 비율과 척력적 에너지 조건을 충족하는 PS 모델 유체의 이론식을 개발하기에 많은 어려움이 있다. 예를 들어, 문헌에 보고된 바와 같이<sup>5,15,16</sup>  $r < \sigma$  범위의 입자 내 RDF는 전산 모사와 비교하여 Percus-

Yevick 이론으로부터 계산된 예측치는 너무 큰 값을 가지고, 반면 hypernetted chain 이론에 의한 예측치는 너무 작은 값으로 보고되고 있다. 이러한 해결책의 하나로 일종의 self-consistency 방법을 분자 열역학적 조건에서 도입하고 있으나, 모든 조건을 만족하는 해당 이론식은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 MD 모사와 같이 주어진 밀도 및 척력적 에너지 조건에서 측정된 충돌 특성 등 분자 전산 모사로부터 구현된 경험적 결과를 해당 이론식에 반영하는 복합적 접근 방법이 보다 효과적인 대안책으로 제시될 수 있을 것이다.

### 결 론

본 연구에서는 다양한 범위의 입자 충전 분율  $\phi$  및 척력적 에너지 상수  $\epsilon^*$  범위에서 PS 모델 유체의 충돌 특성을 고찰하고자, 강제형 HS 모델 및 Enskog 보정 인자를 포함한 분자 운동 이론식들과 병행하여 침투 가능한 MD 전산 모사를 수행하였다. 또한 MD 전산 모사로부터 실측된 충돌 빈도수, 평균 자유 행로 및 분포도, 충돌 입자의 강제형 및 연체형 입사각, 유효 충전 분율 등 동적 충돌 특성을 거동입자 크기의 미시적 분자 차원에서 고찰하였다.

낮은 척력적 에너지를 갖는  $\epsilon^* < 3.0$ 의 조건에서 PS 거동 입자들은 침투성 연체형 충돌이 주된 특성이었으나, 반면 높은 척력적 에너지를 갖는  $\epsilon^* \geq 3.0$ 의 조건에서 반사성 강제형 충돌이 주된 요인이었다. 후자의 경우 낮은 충전 분율  $\phi \leq 0.3$ 의 범위에서 CS 이론식으로부터 계산된 Enskog 보정 인자를 포함한 충돌 빈도수 및 평균 자유 행로의 예측값들과 MD 전산 모사값들과 일치함을 알 수 있었다. 또한, 매우 흥미롭게도 전체 충돌 빈도수에 대한 연체형 충돌비(또는, 강제형 충돌비)는 정준 앙상블의 Monte Carlo 전산 모사에서 받아들임 확률(또는, 되돌림 확률)로 표시 되는 Boltzmann 에너지 인자와 직접적으로 관계되었다.

또한 본 MD 전산 모사에서 실측된 평균 자유 행로의 분포도 및 충돌 입자의 입사각에 대한 분포도 등에서 관찰된 비에 의하면, PS 입자들의 동적 충돌 특성들은  $\epsilon^* \geq 3.0$  및  $\phi \geq 0.7$  범위의 높은 척력적 에너지 및 높은 충전 분율 조건에서 제한적이었다. 이러한 조건에서 부차적으로 계산된 유효 충전 분율을 무작위 겹침 구조와 비교할 때 PS 입자들의 상호 높은 겹침이 예측되었으며, 이는 침투성 구형 모델 유체에서 나타나는 클러스터 형성 구조를 의미하고 있다.

이러한 클러스터 형성은 열역학적 및 구조적 특성뿐만 아니라 거동 입자의 동적 특성에도 중요한 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구자들은 본 MD 모사를 더욱 확장하여 침투성 구형 유체의 자체 확산(self-diffusion), 전단 점성도(shear viscosity), 열전도도(thermal conductivity) 효과를 보다 체계적으로 조사하고자 하며, 이에 대한 결과들은 전보와 본보에 이어 연속 형태의 보문으로 추후에 계속 발표할 예정이다.

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

### 참 고 문 헌

1. A. Jusufi and C. N. Likos, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 1753 (2009).
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. Fernaud, E. Lomba, and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **112**, 810 (2000).
6. C. N. Likos, *Phys. Rep.*, **348**, 267 (2001).
7. M. Schmidt and M. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6308 (2002).
8. N. Choudhury and S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4827 (2003).
9. L. Acedo and A. Santos, *Phys. Lett. A*, **323**, 427 (2004).
10. 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).
11. A. Malijevský and A. Santos, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074508 (2006).
12. A. Santos and A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **75**, 021201 (2007).
13. A. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **76**, 021504 (2007).
14. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, Amsterdam, 2006.
15. S.-C. Kim and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9880 (2002).
16. S.-C. Kim, B.-S. Seong, and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **131**, 134701 (2009).
17. S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-C. Kim, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **82**, 051202 (2010).
18. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polymer(Korea)*, submitted.
19. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
20. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.
21. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
22. H. Sigurgeirsson and D. M. Heyes, *J. Molec. Phys.*, **101**, 469 (2003).
23. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1954.
24. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
25. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
26. S.-H. Suh, W.-K. Min, and J. M. D. MacElroy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 1521 (1999).