

# Mixed LJ particles MD 를 이용한 혼합물의 밀도, 온도 별 방사 분포 연구

저자: 이민준\*, 박희수

서울특별시 관악구 신림동 관악로 599, 서울대학교 화학부, 151-747.

전화: (02) 880-4356, 이메일: ak3220@nate.com

Chemworks (or Chemworks2) ID: ecc13\_snu\_dcrookie, ecc13\_snu\_dcrookie2,  
ecc13\_snu\_dcrookie2\_2, ecc13\_snu\_dcrookie3, ecc13\_snu\_dcrookie3\_2,  
ecc13\_snu\_dcrookie4, ecc13\_snu\_dcrookie4\_2, ecc13\_snu\_dcrookie5,  
ecc13\_snu\_dcrookie5\_2, ecc13\_snu\_dcrookie6, ecc13\_snu\_dcrookie6\_2,  
ecc13\_snu\_dcrookie7

## 초록

두 물질의 단순 혼합물에서 각 물질이 어떤 상을 가지고 행동하는지는 순수 과학은 물론이고 그것을 적용하는 공학에서도 역시 중요하다. 계를 표현하는 여러 가지 방법이 있지만, Lennard-Jones potential 이 그 중 가장 단순하면서도 효과적이기 때문에 널리 쓰인다. 이 연구는 입자간의 에너지가 Lennard-Jones potential 로 표현된 혼합물의 상변화를 Chemworks2 의 “Mixed LJ particles MD” 프로그램으로 모사 실험 하고, 그 결과를 방사 분포 함수를 통해 분석했다. 분석을 통해서 Lennard-Jones 상수가 다른 두 가지의 경우에 대하여 각각 혼합물의 온도와 밀도 변화에 따른 상변화가 다르게 나타나는 것을 보였다.

**핵심어** : Lennard-Jones potential, Molecular dynamics(MD), 모사 실험(simulation), 방사 분포 함수(radial distribution function), 혼합물, 온도, 밀도, 상(phase), .

## 서론

화학은 분자들 사이의 상호작용에 대한 학문이다. 사람들이 일반적으로 화학이라 하면 생각하기 마련인 유기물질의 반응을 다루는 유기화학뿐만 아니라, 생체 내의 분자들을 다루는 생화학, 그 외의 금속들을 포함한 넓은 범위의 물질들을 다루는 무기화학, 그리고 그것들을 이해하고 조사하는 분석화학까지, 화학은 분자간의 작용을 가장 중요하게 다루는 학문이라고 말하는 것에 대해 이견을 제시할 화학자는 많지 않을 것이다. 물리화학에서 분자들 사이의 상호작용을 기술하는 방법에 대한 연구가 과거부터 지금까지 큰 이슈인 것은 같은 맥락에서 이해할 수 있을 것이다.

분자들 사이의 상호작용에 대해서는 1924 년 Jones 가 처음 제안한 Lennard-Jones potential(LJP) 이 가장 잘 알려져 있다.<sup>1</sup> LJP 는 그 단순함과 효율을 장점으로 이후 컴퓨터 모사 실험에 더 정확한 다른 모델들을 제치고 많이 적용되기 시작했다. 1957 년 Brown 은 LJP 분자들의 혼합물의 통계 열역학적 분석 논문을 내기도 하였고,<sup>2</sup> 1999 년 Hitchcock 은 두 가지 LJP 혼합물의 고체-액체 상평형에 대한 연구를 발표하기도 하였다.<sup>3</sup> 최근의 연구에서도 LJP 의 적용 사례를 쉽게 찾아 볼 수 있다. 2003 년 Parneix 는 Molecular dynamics(MD) 모사 실험을 통해 LJP 집합체들의 증발 역학에 대해 연구하였다.<sup>4</sup>

본 연구에서는 기존의 연구들에서 이루어졌던 논의들을 조금 더 확장시켜 두 가지 물질이 섞여 있는 혼합물의 온도와 밀도에 따른 특성을 알아보기 위하여 mixed LJP MD 모사 실험을 통해 연구해보고자 한다.

## 이론 및 계산방법

우리는 chemworks2 상의 “Mixed LJ particles MD” 프로그램을 사용하여 모사 실험을 진행하였고, MD 의 결과로 얻은 각 단계의 원자들의 좌표를 가지고 방사 분포 함수(Radial Distribution Function: RDF)를 계산하였다.<sup>5</sup>

**Lennard-Jones Potential.** LJP 는 중성의 원자들 혹은 분자들 사이의 상호작용을 표현하기 위해 John Edward Lennard-Jones 에 의해 고안된 단순한 모델이다.<sup>1</sup> LJP 의 일반적인 표현은 다음과 같다.

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$\varepsilon$  은 위치 에너지 우물의 깊이를,  $\sigma$  는 위치 에너지 값이 0 이 되는 거리를,  $r$  은 두 입자 사이의 거리를 의미한다. Pauli 의 배타 원리에 의한 가까운 거리에서의 전자 사이의 반발력이  $r^{-12}$  항으로 표현되고, 먼 거리에서 주로 작용하는 van der Waals 힘, 분산력 등의 인력이  $r^{-6}$  항으로 나타난다. 에너지의 최저점은  $2^{\frac{1}{6}}\sigma$  에서 나타난다.

**Mixed Lennard-Jones Potential.** Chemworks2 상의 “Mixed LJ particles MD” 프로그램은 mixed LJP 를 Lorentz-Bertholet rules 을 통해 계산한다.<sup>5</sup> Lorentz-Bertholet rules 은 다음과 같이 각각의  $\sigma$  와  $\varepsilon$  을 정의하여 계산한다.<sup>6</sup>

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$$

**방사 분포 함수(Radial Distribution Function).** 통계역학에서 RDF 는 기준 입자부터 거리에

따라 그 밀도가 어떻게 되는지를 보여주는 함수다. 일반적으로 RDF  $g(r)$  은 특정 분자로부터 거리가  $r$  인 지점의  $dr$  안에서 다른 분자가 발견될 확률이  $4\pi r^2 g(r) dr$  이 되도록 정의된다. 우리는 RDF 를 다음과 같이 조금 수정하여 도입하였다.

$$g(r) = \frac{1}{P} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\delta(r - \vec{r}_{ij})}{4\pi r^2} \right\rangle, \quad P = \int_0^L \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\delta(r - \vec{r}_{ij})}{4\pi r^2} \right\rangle dr$$

이 연구의 모사 실험은 부피가 일정한 정육면체에서 온도와 입자의 개수를 변화시켰고, 그것들의 일반적인 비교를 하기 위해  $g(r)$  의 적분 값을 통해 정규화 하였다.

**모사 실험 세부 사항.** 모든 계산은 chemworks2 ID 들의 각 workflow 에서 Mixed LJ particles MD 를 사용하여 진행되었다.<sup>5</sup> 모사 실험은 다음의 표와 같이 크게 두 가지로 나누어서 진행되었다.

	Type1		Type2	
	$\epsilon$	$\sigma$	$\epsilon$	$\sigma$
atom A	70	5	30	5
atom B	30	10	70	10

각각의 type 에 대하여 atom A 와 atom B 의 개수가 각각 50 개씩, 총 100 개의 atom 을 가지고 있는 계(1\_50:50, 2\_50:50) 부터 각 atom 들의 개수를 5 개씩 늘려가며 총 atom 개수가 200 개인 계(1\_100:100, 2\_100:100) 까지, 총 11 개를 생성하였다. 모사 실험의 초기 상태는 입자들을 격자 형태로 배열하고, 무작위로 속도를 부여하였다. 각 계에서 300 K, 250 K, 200 K, 150 K, 100 K, 50 K, 0 K 을 표적 온도로 하는 7 단계의 계산이 순차적으로 진행되었다. 각 계산 단계의 시간 간격은 1 fs 이며, 300 K 모사 실험의 경우 계의 충분한 안정화를 위해 4 ns(4000000 steps) 동안 진행하였다. 300 K 모사 실험 외에 이후 250 K 부터 0 K 까지는 각각 2 ns(2000000 steps) 씩 모사 실험을 진행했다. 그리고

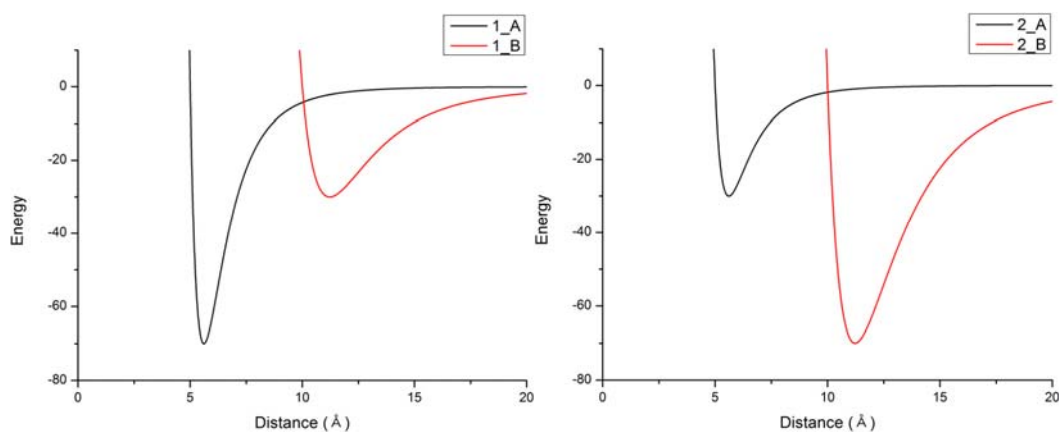


그림 1. 각 type 에서 A 와 B 의 LJP.

온도에 따른 변화를 확실하게 관찰하기 위해, 1\_50:50 계는 추가적으로 표적 온도 400 K, 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K 모사 실험을 시행했다. 이 모든 과정은 한 변이 42.33 Å 인 정육면체 periodic boundary condition 에서 진행되었다.

## 결과 및 토의

**모사 실험 계들의 평형.** Chemworks2 의 Mixed LJ particles MD 프로그램의 결과로 얻을 수 있는 파일 중 하나에서 시간에 따른 위치 에너지와 그 온도를 확인할 수 있다.<sup>5</sup> 그림 2 는 그 중 일부인 type1 의 각 계에서 300 K 과 250 K 에 대한 온도를 도표로 그린 것이다. 300 K 에서의 4 ns, 250 K 이후에서의 2 ns 모사 실험은 계가 평형 상태에 도달하기에 그 시간이 충분했다고 할 수 있다. 200 K 부터 0 K 까지의 온도 도표는 약 100 ps 의 짧은 시간 만에 평형 상태에 도달한 250 K 의 온도 도표와 같은 양상을 보였다. 300 K 도표에서 1\_65:65 계를 눈여겨볼 필요가 있다. 총 입자수가 120 개 이하인 계까지는 약 500 ps 만에 빠르게 평형에 도달하였으나, 총 입자가 130 개 이상인 계들은 상대적으로 초기 온도가 훨씬 높고, 평형 상태까지 도달하는 시간이 긴 것을 확인할 수 있다. 이는 LJP 로

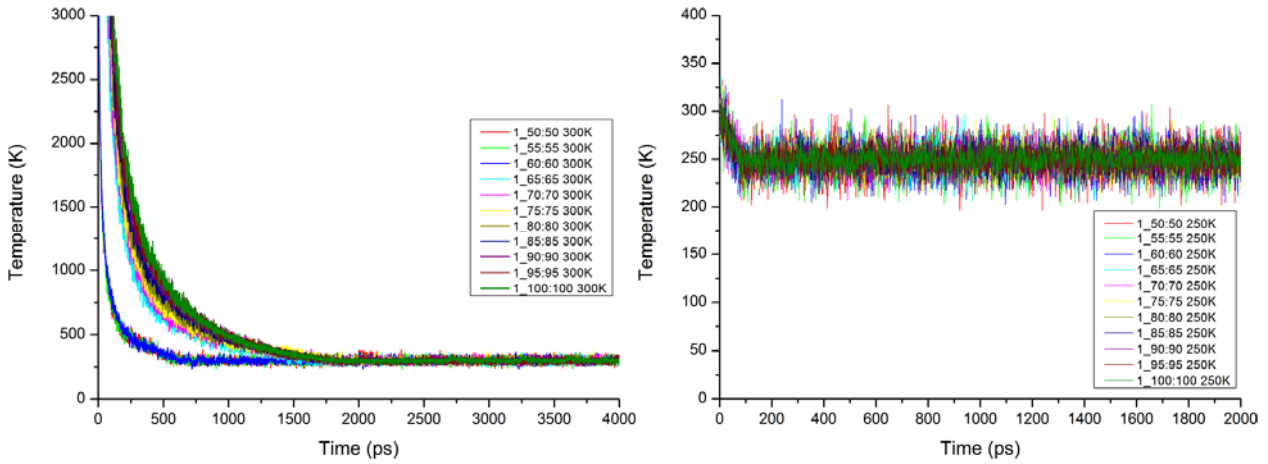


그림 2. Type1 계들의 300 K, 250 K 모사 실험의 온도 변화.

표현되는 입자 간의 상호 작용을 통해 설명될 수 있다. 우리가 설정한 계들은 A 와 B 가

같은 수로 섞여있다. Mixed LJP 에 의해 A 와 B 사이의 LJP 상수는  $\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2} = 7.5 \text{ \AA}$

으로 표현된다. 따라서, A 와 B 의 LJP 에서 가장 안정한 거리는  $2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ab} = 8.418 \text{ \AA}$  이다.

이를 토대로 단위 상자에 안정적으로 꼭 찰 수 있는 한계 입자 수를 계산하면  $(42.33 \div 8.418)^3 = 127.15$  개다. 따라서 130 개 이상의 입자가 들어있는 단위 상자의 경우 입자의 농도가 높은 과포화 상태라고 할 수 있고, 그에 따라 표적 온도까지 안정화되는데 오래 걸리는 것이다.

1\_50:50 계의 온도 별 방사 분포 함수 비교. 그림 3 은 1\_50:50 의 온도 별 RDF 를

보여준다. 가로축을 기준으로 위쪽은 A 와 A 사이의 RDF(aa) 를, 아래쪽은 B 와 B 사이의

RDF(bb) 를 보여준다. aa 와 bb 두 도표 모두 첫 번째 봉우리가 각 입자의  $2^{\frac{1}{6}}\sigma$  값 5.61

Å, 11.22 Å 에서 공통적으로 보이는 것을 확인할 수 있다. aa 의 경우 온도의 변화에 따라

RDF 의 변화가 두드러지는 반면, bb 의 경우 온도의 변화에 따른 차이가 aa 만큼 눈에

띄지는 않는다. bb 는 온도가 변하더라도 11.22 Å ( $2^{\frac{1}{6}}\sigma_{bb}$ ), 20 Å (약  $2^{\frac{1}{6}}\sigma_{bb} \times 2$ ) 부근에서

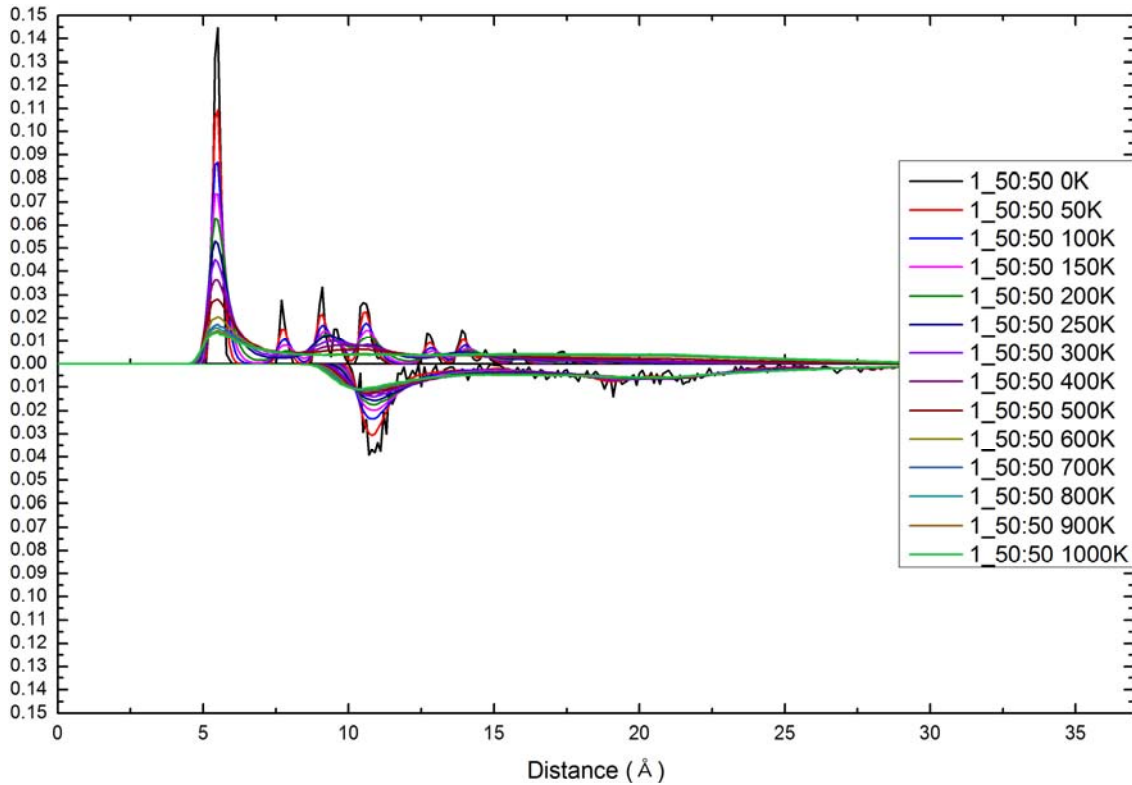


그림 3. 1\_50:50 계들의 RDF. 가로축을 기준으로 위는 aa, 아래는 bb 를 나타낸다.

일정하게 굉장히 퍼진 봉우리 모양을 보이고 있다. 이는 입자 B 의 위치 에너지 우물의 깊이가 A 보다 얕다는 것을 생각해보면 당연한 결과로 보인다. 위치 에너지 우물의 깊이가

얕기 때문에 온도가 낮아도 B 끼리 뭉치려는 경향이 상대적으로 약하다.

하지만, 위치 에너지가 깊은 A 의 경우 온도에 따른 RDF 변화가 확실하다. aa

만을 따로 확대한 그림 4 를 보면 그 추세가 명확하다. 0 K 부터 200 K 까지

보이는 뾰족한 봉우리들, 7.8 Å(약  $2^{1/6}\sigma_{aa}\times\sqrt{2}$ ), 9.2 Å(약  $2^{1/6}\sigma_{aa}\times\sqrt{3}$ ), 10.6

Å (약  $2^{1/6}\sigma_{aa}\times 2$ ) 들은 해당 온도에서 A

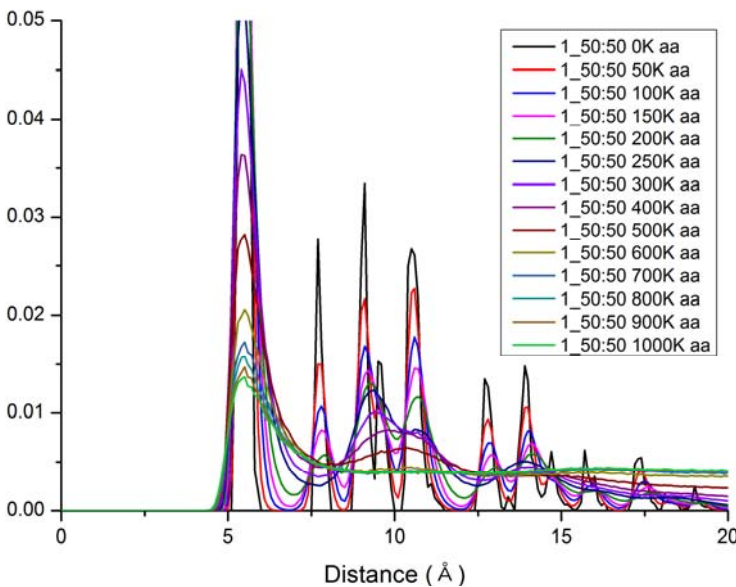


그림 4. 1\_50:50 aa 의 RDF 를 확대한 것. 일종의 상변화를 관찰할 수 있다.



와 B 와 함께 있을 때, A 가 일종의 고체와 같은 행동을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 250 K 이후 온도가 점점 상승하면서 500 K 까지 7.8 Å, 9.2 Å, 10.6 Å 의 봉우리가 무더지면서 하나의 퍼진 봉우리로 변하게 되는데, 이는 A 의 상이 마치 액체와 같게 변한다는 것을 보여준다. 600 K 이상의 온도에서는 5.61 Å 의 첫 번째 봉우리 외에는 뚜렷한 봉우리를 찾아볼 수 없는데, 이는 A 가 B 와의 혼합물을 이룰 때 기체와 같이 완전히 자유로운 운동을 한다고 할 수 있다.

**Type1 의 각 온도 별 입자의 농도에 따른 방사 분포 함수 비교.** 그림 5 는 온도가 일정할 때 입자의 농도에 따른 RDF 를 보여준다. 각 도표를 보면 모든 경우 aa 가 1\_50:50 부터 1\_100:100 까지 봉우리가 낮아지고 퍼지는 경향이 보이고, bb 의 경우 봉우리가 높아지며 뾰족해 지면서 동시에 봉우리 사이 간격이 좁아지는 것을 볼 수 있다. aa 의 경우 그림 3 과 동일한 경향을 보여주는 것을 볼 수 있다. 해당 온도에서 50:50 계의 A 가 어떤 상이었든, 농도가 높아지면 A, B 혼합물 내에서 A 의 움직임이 상대적으로 자유로워진다. 특히, 농도가 높아지면서 앞에서 언급하였던 몇 가지 봉우리 들이 낮아지면서 퍼지는 현상을 보이는데 마치 현실에서 물질에 압력을 가해주면 고체에서 액체로, 액체에서 기체로의 상변화를 보이는 것과 비슷하다고 할 수 있다. 일정한 모사 실험 단위 상자 안에서 입자의 농도를 높여주어 마치 압력을 가한 것과 같은 효과를 보여주는 것이다. A, B 혼합물에서 A 와 B 가 서로 분리된 상을 가지고 있다가도, 압력이 주어지면 상이 변하여 서로 섞이는 것이다. 이는 RDF 뿐만 아니라 Jmol 을 통해 직접 관찰한 순간 사진을 들여다봐도 확연히 드러난다.<sup>7</sup> 그림 6 은 순간 사진들의 일부를 보여준다. aa 가 이렇게 일관적인 양상을 보여주는 반면, bb 는 그림 3 과 다른 추세를 보인다. 그림 3

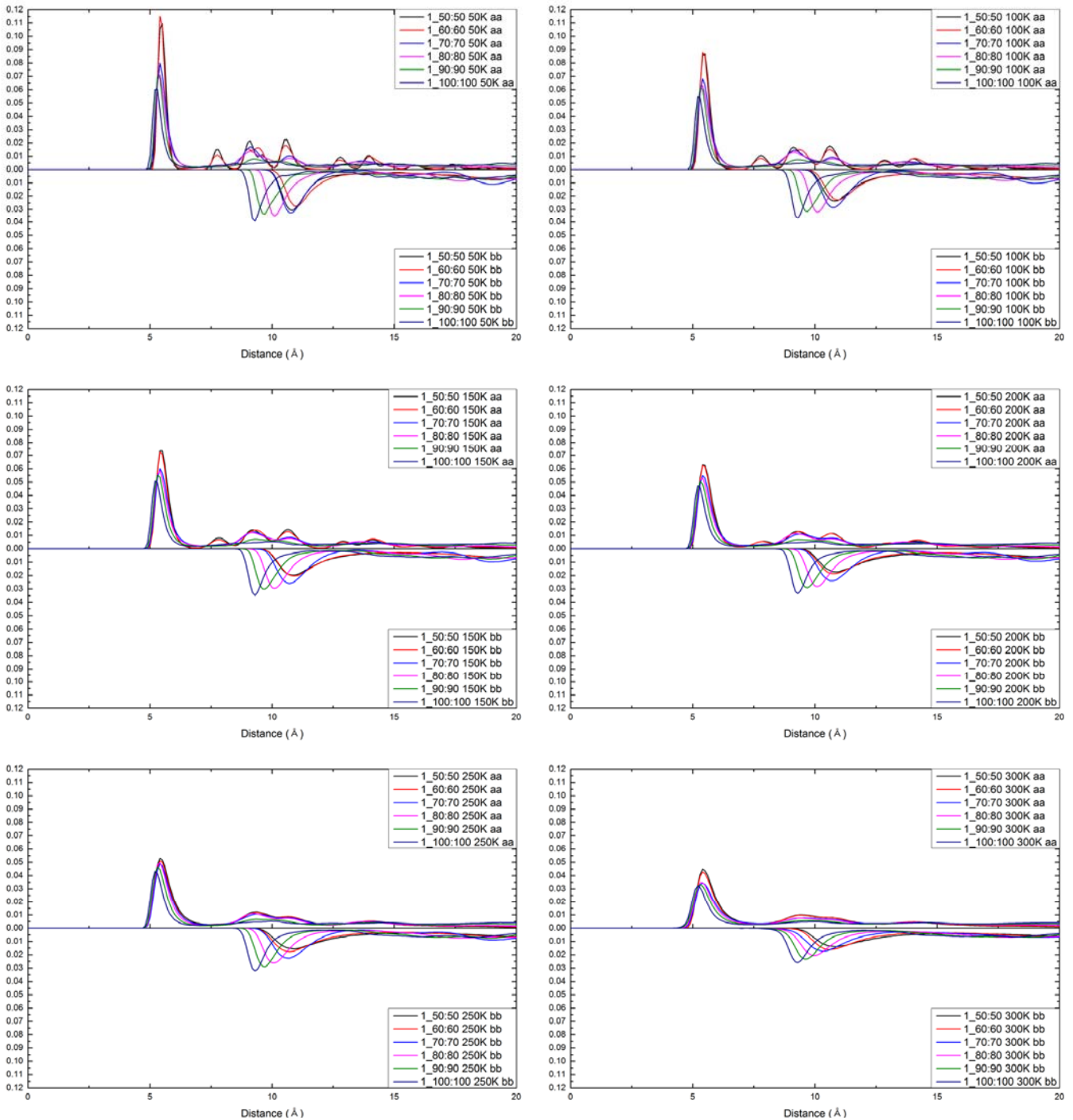


그림 5. Type1 의 각 온도 별 입자 농도에 따른 RDF 도표. 일정한 온도에서 농도가 높아지면 A 의 상이 점점 변하는 것을 볼 수 있다. 그림 4 와 함께 생각해 볼 수 있다.

의 경우, 같은 농도 내에서 온도를 높여도 bb 는 퍼지는 작은 변화만 있을 뿐, 큰 변화가 없었다. 하지만 이 경우, 즉 온도가 일정할 때 압력을 준 경우에는 봉우리들 사이의 간격이 좁아졌다. 즉 압축되었다. 이는 현실에서 기체가 압력에 의해 압축되는 현상과 비슷하다고 하겠다. 위치 에너지 우물의 깊이가 깊지 않은 B 는 가장 농도가 낮은 50:50 계에서도 그

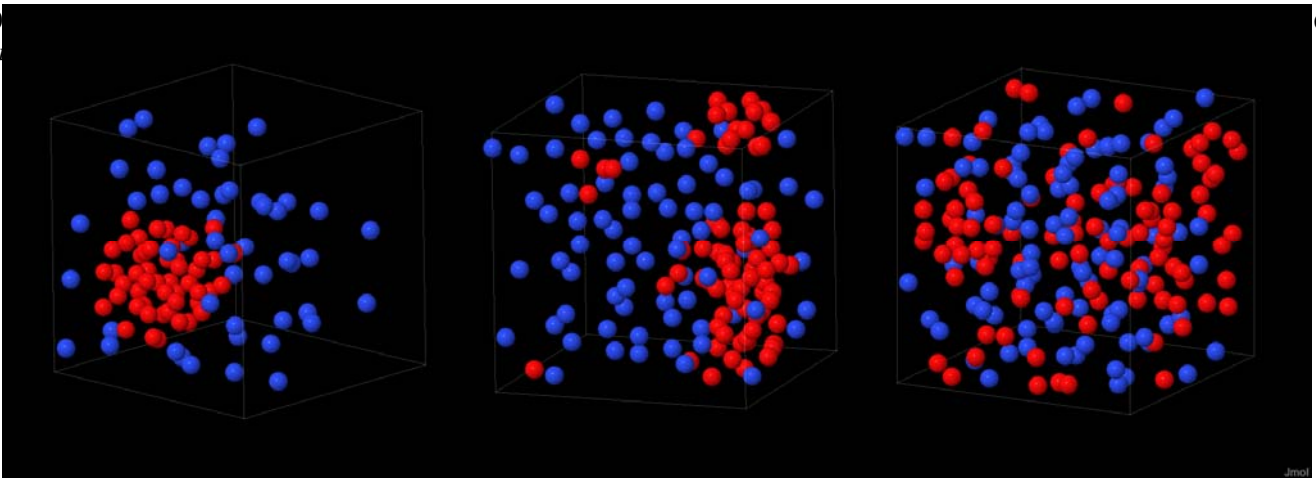


그림 6. 왼쪽부터 순서대로 1\_50:50, 1\_75:75, 1\_100:100 의 순간 사진들. 입자의 농도가 높아질수록, 뭉쳐있던 A 가 혼합물에 녹아 퍼지는 것을 볼 수 있다.

활동이 자유로운 마치 기체와 같은 상을 보이기 때문에 농도가 높아질수록 압축되기만 할 뿐 상변화는 없는 것으로 보인다.

Type2 의 각 온도 별 입자의 농도에 따른 방사 분포 함수 비교. 그림 7 은 type2 의 RDF 를 보여준다. Type2 의 경우 A, B 의 위치에너지 우물의 깊이가 type1 과 반대다. 그에 따라 RDF 역시 차이가 있다. Type1 의 경우 aa 의 변화가 두드러졌지만, type2 의 경우 aa 의 위치 에너지 우물이 얇기 때문에 같은 온도에서 농도에 의한 변화가 거의 없었다. 마치 type1 의 bb 와 같은 RDF 의 변화가 보였다. Type2 의 bb 의 경우 위치 에너지 우물이 깊어졌기 때문에 type1 의 aa 와 같은 눈에 띄는 변화를 기대하였으나, 봉우리 들

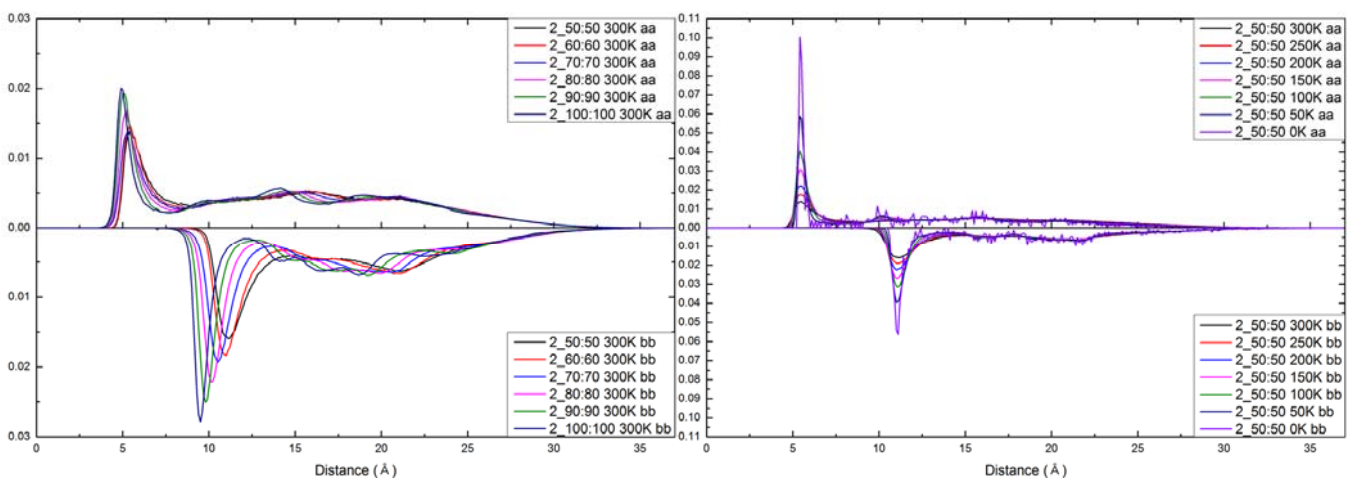


그림 7. Type2 300 K 에서 농도 별 RDF 와 50:50 계에서 온도 별 RDF. 사이 간격이 줄어들었을 뿐, 상의 변화와 같은 큰 변화를 RDF 상에서 볼 수 없었다. 이는

위치 에너지가 깊어져 B 사이의 인력이 상대적으로 강해진 것은 주지의 사실이나,  $\sigma_{bb}$  역시 상대적으로 크기 때문에 그림 1 에서 보았듯, LJP 의 변화가 거리에 변화에 상대적으로 민감하지 않다는 것을 생각해야 한다. 우물의 깊이가 같더라도, 좁고 깊은 type1 의 A 와 넓고 깊은 type2 의 B 는 차이가 있을 수밖에 없다. 같은 농도에서의 온도의 변화는 type1 과 같은 경향을 보였다.

### 결론

우리는 Chemworks2 의 Mixed LJ particles MD 프로그램을 통해 혼합물의 온도, 농도 별 방사 분포 함수를 계산하여 분석하였다.<sup>5</sup> 방사 분포 함수의  $2^{\frac{1}{6}}\sigma$ ,  $2^{\frac{1}{6}}\sigma\times\sqrt{2}$ ,  $2^{\frac{1}{6}}\sigma\times\sqrt{3}$ ,  $2^{\frac{1}{6}}\sigma\times 2$  부근의 봉우리들을 통해 입자들의 상의 변화를 볼 수 있었다. 온도와 밀도가 높아질수록 입자들이 활발히 움직이면서 혼합도가 올라갔다. 특정 온도와 밀도의 혼합물에서 A 와 A 사이, B 와 B 사이, 그리고 A 와 B 사이의 상호작용을 계산하여 구한 안정적인 평형 상태에서의 A, B 분포가 다르다는 것은 상평형을 보이고 있는 것이 분명하다. 실제 현실의 상평형과의 구체적이고 과학적인 비교는 이후의 추가 연구에서 밝혀야 하겠지만, 이해와 그 적용에 이점이 있는 단순한 Lennard-Jones potential 로 혼합물의 상변화를 관찰하고 혼합물이 들어있는 계의 조건에 따라서 달라지는 경향성도 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. Jones, J. E., *P R Soc Lond a-Conta* 1924, 106 (738), 463-477.
2. Brown, W. B., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 1957, 250 (976), 175-220.
3. Hitchcock, M. R.; Hall, C. K., *The Journal of Chemical Physics* 1999, 110 (23), 11433-11444.
4. Parneix, P.; Brechignac, P., *The Journal of Chemical Physics* 2003, 118 (18), 8234-8241.
5. 한국과학기술정보연구원, Chemworks2, <http://chem.edison.re.kr/>.
6. (a) Lorentz, H. A., *Annalen der Physik* 1881, 248 (1), 127-136; (b) Berthelot, D., *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences* 1898, 126, 1703-1855.
7. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.