

## 분자동력학을 이용한 윤활유의 해석적 연구

## An Analysis for Lubricants via Molecular Dynamics

金鍾億\* · 金庸燮\*\*

J. E. Kim · Y. S. Kim

## Abstract

We apply Molecular Dynamics simulation technics to a system of Lennard-Jones potential interacting Argon liquid to study shear flow behavior.

The thermodynamic state of the system is  $\rho = 35.54 \text{ Kg.mole/m}^3$ ,  $T = 86.5^\circ \text{K}$  which is the triple point of Argon liquid. We apply shear rate:  $\dot{\epsilon} = 9.26 \times 10^9 \text{ 1/sec}$  in the system.

We find the response function, shear viscosity changes, and shear rate build-up as a function of time. We also find the thermal conductivity in a soft-sphere system.

## Nomenclature

a : 입자의 크기에 따른 상수  
 C(t) : response function  
 $\hat{C}(t)$  : Linear response function  
 $\dot{\epsilon}$  : shear rate  
 F : 상호작용력  
 $K_B$  : Boltzmann 상수  
 N : 입자의 수  
 m : 질량  
 G : shear rigidity modulus  
 $\phi$  : potential function  
 r : 입자의 체적  
 L : 입자의 shift 거리  
 T : 온도  
 t : 시간  
 $\Delta t$  : time step duration

$U_0$  : 에너지 상수  
 $v$  : 속도  
 V : 체적  
 $\eta$  : shear viscosity  
 $\nu$  : molecular frequency  
 $\lambda$  : thermal conductivity  
 l : 격자에 대해 가장 가까이 있는 이웃거리  
 $\sigma$  : shear stress  
 B(t) : soft-sphere second virial coefficient  
 $\rho$  : 밀도  
 q(t) : 에너지유속

## 1. 서론

Wang<sup>1)</sup>은 thrust bearing에 대하여 Reynolds equation을 적용할 경우와 고속운동을 하는 경우

\* 弘益大學校 教授

\*\* 弘益工業專門大學 助教授

그 한계성에 대하여 연구하였다. 그 후 Wang<sup>11)</sup>, Knedy<sup>12)</sup>, Naitoh<sup>13)</sup> 등은 통계역학적으로 비평형, non-Newtonian fluid의 transport 현상을 설명하는데는 fluctuation의 time-correlation함수를 이용하여 많은 성과를 이룩하였으나 이 방법도 한계성을 가지고 있으므로 높은 진단력을 받는 윤회이론에 적용하는 데는 많은 문제점이 있다.

Molecular Dynamics 이론은 Alder와 Wainwright<sup>14)</sup>가 hard sphere model을 이용하여 고밀도 고액체에 대한 열역학적인 양을 계산해 내는데 성공한 이래 대형 전산기의 개발과 함께 중전에는 풀기 어려웠던 많은 문제들을 해결하기 시작하였다.

이 Molecular Dynamics 이론은 고속 회전하는 경우와 같이 높은 진단력을 받는 액체에 대하여, 비압축, 등은, 동점성, Newtonian fluid이라는 가정을 하지 않고도 이론적인 접근이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

Lennard-Jones, Verlet<sup>15)</sup> 등이 단순유체에 대하여 Ar.을 model로 하여 외부하중에 대하여 시간의 경과에 따른 단순유체의 물리적성질의 변화에 대하여 연구하였다.

## 2. Molecular Dynamics 의 기본개념

Molecular Dynamics 의 기본원리는 측정하고자 하는 계의 밀도에 따라 결정되는 부피내에 있는 N개의 입자에 의한 3N개의 2차 미분운동방정식을 풀어 2개의 phase space에서 궤적을 구하는 것이다.

계내의 입자간에는 상호작용에 의한 힘이 작용하므로 운동방정식은 연립방정식이 되며 i 번 입자의 궤적  $\vec{r}_i$ 를 구하려면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\vec{F}_i(t) = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \dots\dots\dots (1)$$

Molecular Dynamics 에서는 이 운동방정식을 풀이하는데 있어서 몇가지 방법이 있으나 본 연구에서는 가장 간단한 L. Verlet<sup>16)</sup>의 방법을 사용하였다. 이 방법은 식 (1)의 미분방정식을 다음의 유한차 분방정식으로 바꾸어서 풀이한다.

$$\frac{\vec{F}_i(t)}{m} = \frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t-\Delta t)}{(\Delta t)^2} \dots\dots\dots (2)$$

위의 식에서 입자의 속도  $\vec{V}_i(t)$ 가 필요없이  $\vec{r}_i(t)$ 를 구할 수 있으나 계의 운동에너지의 시간적변화를 측정하기 위하여 수치적 계산으로는

$$\vec{V}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [(\Delta \vec{r}_i + \vec{r}_i) + (\Delta \vec{r}_i)] \dots\dots\dots (3)$$

으로 구한다. 여기서  $\Delta \vec{r}_i = \vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{r}_i(t)$ 로  $\Delta t$ 시간 후의 공간증분을  $\Delta \vec{r}_i = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t)$ 로  $\Delta t$ 시간전의 공간증분을 표시한다.

이와 같은 증분의 사용은 위치  $\vec{r}_i(t)$ 의 미분에 의하여 속도를 구하는 것보다 단절오차를 감소시킨다. 계산과정중  $\vec{r}_i(t)$ 의  $\Delta \vec{r}_i$ 와  $\vec{r}_i$ 만 전산기에 수록하며 각종 물리량을 시간의 함수로 계산하게 된다.

$\Delta t$ 는 계의 총역학적 에너지가 일정하게 유지되도록 충분히 짧아야 하며 계산시간의 단축이 가능하도록 정하며, 통상적으로  $\Delta t$ 는  $1 \times 10^{-14}$  sec를 사용한다.

제한된 입자수의 사용으로 나타나는 경계면 효과를 줄이기 위하여 주기적으로 반복되는 image cell을 사용한다. 계산이 이루어지는 실험 cell과 동일한 image cell를 x, y, z 축방향에 배열하므로 +x 축 방향으로 벗어나는 입자가 있을 때는 -x 축 방향에서 image cell의 입자가 들어오므로 실험 cell 내의 입자의 수, 에너지, 운동량 등이 일정하도록 한다. Image cell 사용에 의한 주기적 경계조건은 관측하고자 하는 물리량의 적용 범위에 제한을 가지게 되나 transport 현상을 다루는 대부분의 물리량은 바로 인접인자와의 작용만을 다루게 되므로 문제되지 않는다.

본 연구에서는 shear flow에 대한 물리량을 관측하기 위하여는 한 축 방향으로 속도구배를 유지하여야 한다. 이 방법으로 Ashurst와 Hoover<sup>17)</sup>는 x와 y축 방향으로는 주기적 image cell을 사용하고 z축 방향으로는 일정한 속도로 서로 반대방향으로 흐르는 wall fluid 층을 겹치게 하여 cell 내의 입자와 wall fluid 층의 입자와는 서로 섞이지 않도록 하며 wall fluid 층의 총에너지를 항

상 일정하게 유지시킴으로써 shear flow의 속도 분포를 얻도록 하였다.

3. Molecular Dynamic에 의한 해석적 Model 선정

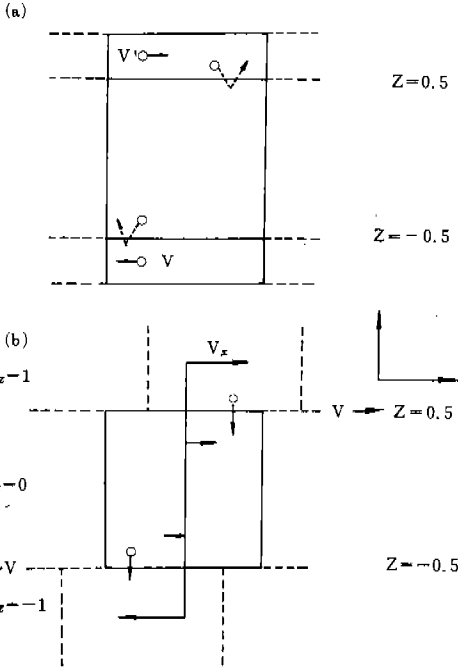


Fig. 1 (a) Shear flow by the wall fluid used by A-H  
(b) Homogeneous shear method

Fig. 1은 Ashurt와 Hoover가 제시한 방법이며 이 방법은 cell 내의 입자밀도 및 속도분포에 주기적으로 반복하는 경향이 나타난다는 점이다. 이 방법의 결점을 보완하기 위하여 제시한 것이 Lees와 Edwards<sup>(6)</sup>가 고안한 Homogeneous shear method이다. 여기에서는 x, y, z 방향으로 모두 반복적인 image cell을 사용하나 z축 방향으로만  $\epsilon L_z$ 만큼 입자들이 서로 다른 상대속도로 움직이게 함으로써 shear flow를 유지하게 된다.

여기서  $L_z$ 는 주어진 입자의 z축 위치를 표시한다. 이와 같은 방법을 개략적으로 표시한 것이 Fig. 1-(b)이며 여기서  $n_z=0$ 은 본 cell을  $n_z=1, n_z=-1$ 은 image cell을 가르킨다.

모든 입자는 각 time step에서 주어진 shear의 양에 따라 shear의 방향으로 다음의 양만큼 이

동하게 된다.

$$\delta_x = dt \epsilon L_z \dots \dots \dots (4)$$

비교적 작은 외부 perturbation을 걸어 주었을 때 액체에 일어나는 반응을 측정한다는 것은 thermal fluctuation에 의한 noise 때문에 한번 측정으로는 어떤 현상을 명확하게 분별하기가 어렵다.

따라서 어떤 현상에 관한 뚜렷한 결과를 얻으려면 같은 조건을 반복해 가면서 여러번 측정하여 평균치를 사용함으로써 noise를 제거한다. Molecular Dynamics 이론에 이와 같은 원리를 도입한 것이 Segmented M. D. Method<sup>(9)</sup>이다.

여기서는 모든 것이 일치하는 두개의 cell을 준비하여 하나의 cell에는 요구하는 외부의 perturbation을 걸어주고 다른 하나의 cell은 평형상태의 궤적을 따르도록 하면서 두 cell로부터 구하고자 하는 물리량을 계산하여 그 차를 구하므로 thermal fluctuation에 의한 영향을 제거하여 준다. 한 번의 측정 ( $\sim 200\Delta t$ )이 끝나면 최초의 평형상태를 유지하고 있던 cell에 다시 perturbation을 걸고 새로운 실험을 반복할 수 있게 되므로 이와 같은 과정의 반복(30~60회 정도)<sup>(9)</sup>은 통계적으로 ensemble 평균을 얻는 것과 같은 결과를 주게 된다.

본 실험에서는 4개의 cell을 동시에 계산하므로 한 번의 계산 과정에서 여러가지 물리량의 변화를 관측할 수 있도록 하였다. Fig. 2에 본 실험에서 사용된 perturbation의 형태를 개략적으로 나타내었다.

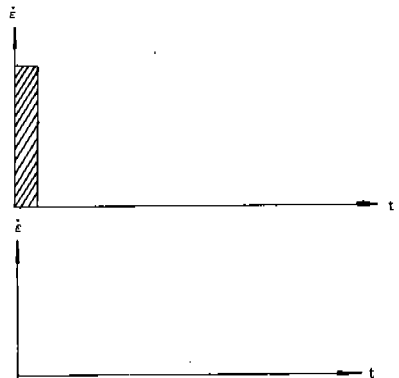


Fig. 2 Perturbation of the 4 cells used by M-D

제 1 번 cell은 어떤 순간 액체에 pulse의 형태로 strain을 가한 다음 이완되는 과정을 관찰할 수 있도록 한 것이다. 제 2 번 cell은 일정한 shear rate를 계속 가하여 줄 때 액체에 build-up 되는 stress를 관측하는 실험으로 여기서 shear rate를 가하면서 일어나는 열을 계속 제거함으로써 cell의 온도가 일정하게 유지되도록 한 것이다. 제 3 번 cell은 2 번 cell과 같은 조건이나 열을 제거하지 않고 온도를 계속 상승시킬때 일어나는 열적 fluctuation의 영향을 관측하도록 하였다. 제 4 번 cell은 평형상태를 유지하며 한 segment의 계산이 끝나면 다시 실험을 시작하기 위한 초기조건을 제공하는 역할을 한다.

4. Model 에 대한 기초적인 해석

본 실험에서 계산에 사용한 108개의 Argon 분자는 다음 식으로 표기되는 Lennard-Jones의 6-12 potential 함수로 상호작용하는 불활성 원자와 같은 조건을 만족시키고 있다.

$$\phi(r) = -4U_0 \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right] \dots \dots \dots (5)$$

위의 식에서  $U_0$ 는 에너지차원을 가진 상수이며  $a$ 는 입자의 크기에 따라 결정되는 상수로 Argon 원자의 경우 그 값은 0.3405 nm이다. 또한 모든 계산 과정에서 사용된 단위는 측정물의 미세한 변화를 편리하고 효과적으로 기술하기 위하여 Lennard-Jones reduced unit를 사용하였다. 이것은 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Lennard-Jones reduced unit

| Physical value       | L-J unit             | SI unit                     |
|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Length               | a                    | 0.3405 nm                   |
| Mass                 | m                    | $6.64 \times 10^{-26}$ kg   |
| Energy               | u                    | $1.65 \times 10^{-21}$ J    |
| Time                 | $a(m/u)^{1/2}$       | 2.16 Psec                   |
| Density              | $a^{-3}$             | 42.1 kg-mol/m <sup>3</sup>  |
| Temperature          | $u/K_B$              | 119.8°K                     |
| Pressure stress      | $u/a^3$              | 41.8 MPa                    |
| Modulus              | $u/a^3$              | 41.8 MPa                    |
| Viscosity            | $(mu)^{1/2}/a^2$     | $9.03 \times 10^{-4}$ Pasec |
| Thermal conductivity | $K_B/a^2 (mu)^{1/2}$ | 18.79 mW/m-K                |

운활유문제에 접근할 수 있도록 본 논문에서 선택한 상태점은 액체의 밀도가 가장 높은 Argon의 3중점 부근인  $\rho=35.54 \text{ kg} \cdot \text{mole}/\text{m}^3$ ,  $T=86.5^\circ\text{K}$ 인 값을 취하였다.

본 실험에 사용된 전산기는 MV 8000으로 한 segment의 계산에 소요된 Cpu시간은 대략 40분이었다.

제 1 번 cell에  $t=0$ 인 순간에 가하는 pulse는 shear stress를 자 입자의 성분을 그 입자의 z 성분비례하도록  $x_i = z_i \Delta \dot{\epsilon}$ 만큼 변위시킨후  $t \geq 0$ 에서 변화하는 stress tensor의 각 성분은 다음과 같다.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^n m \cdot \vec{V}_i^\alpha \cdot \vec{V}_i^\beta - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum \left( \frac{\vec{r}_{ij}^\alpha \cdot \vec{r}_{ij}^\beta}{r_{ij}} \right) \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \right] \dots \dots \dots (6)$$

위의 식에서 V는 cell내의 부피를 가리키고  $\vec{V}_i^\alpha$ ,  $\vec{V}_i^\beta$ 는 i 번 입자의 각각  $\alpha, \beta$  성분의 속도이다.

Model에 strain pulse가 가해진 직후 액체는 perturbation에 구조적으로 반응할 수 없으므로 액체에 형성되는 stress는 shear rigidity modulus : ( $G_\infty$ )에 의해서 결정된다.

$$\sigma_{xz}(0) = G_\infty \cdot \Delta \dot{\epsilon} \dots \dots \dots (7)$$

이처럼 perturbation이 가해진 직후 액체는 shear stress를 계속 유지할 수 없으므로 시간에 따라 relaxation이 일어나고 stress도 0으로 감소하게 된다.

Strain의 크기가 작은 경우에는 평형상태의 response function을 얻을 수 있다.

$$\hat{C}(t) = \sigma_{xz}(t) \Delta \dot{\epsilon} \dots \dots \dots (8)$$

이 response function은 계의 동자이완 현상을 나타내는 함수로서 shear stress의 time correlation 함수의 향으로 된 linear response theory로 표시된다.<sup>(9)</sup>

$$\hat{C}(t) = \frac{V}{K_B T} \langle \sigma_{xz}(0) \sigma_{xz}(t) \rangle \dots \dots \dots (9)$$

여기서  $\sigma_{xz}(0)$ 은 입자의 시간에서의 stress이고  $\sigma_{xz}(t)$ 는 t시간 후의 stress이며  $\sigma_{xz}(0) \sigma_{xz}(t)$ 는 초기의 평형상태를 초과하는 전체 평균치

를 나타낸다.

다음에 제 2 번 model에는  $t=0$  에서 strain 이 시간에 따라 선형적으로 증가하는 일정량의 shear rate를 걸어주었다. 이때 액체내에 축적된 stress는 correlation function에의해서 다음과같이 시간에 따라서 변화한다.

$$\sigma_{xz}(t) = \int_0^t dt' \hat{C}(t-t') \dot{\epsilon}(t') \dots\dots\dots (10)$$

위의 식에서 만약  $t \rightarrow \infty$  로 가정하면 식(10)은 다음과 같이 된다.

$$\sigma_{xz}(t \rightarrow \infty) = \dot{\epsilon} \int_0^\infty dt' \hat{C}(t') \dots\dots\dots (11)$$

여기서  $\dot{\epsilon}$  는 일정하다. 따라서 shear viscosity 는 정의에 의해 다음과 같다.

$$\eta = \sigma_{xz}(t \rightarrow \infty) / \dot{\epsilon} = \int_0^\infty dt' \hat{C}(t') \dots\dots\dots (12)$$

또 열유동의 비평형 상태의 Molecular Dynamic simulation은 다음과 같이 가정하여 해석한다.

열전도성을 고려한 Couette 유동은 열유속으로 정해지는 다른 벽의 온도를 제외하고는 벽속도에 비교하여 변화가 없다.

속도의 척도는 외력의 합과 전체 평균 유체벽의 변위가 외부일때 유체벽으로부터 전달되는 외열에 상당한다.

정상상태의 Couette 유동에 대해서 한 일은 유체벽 영역들로부터 이동된 열과 같다.

정상상태의 열 유동을 유지하기 위하여는 자체의 온도를 유지하기 위하여 열이 고온 유체벽 영역에 부가된 비율은 계를 통과하는 에너지 유속이고 저온유체벽 영역으로부터 열이 이전되는 비율과 같아야 한다. 평균시간 에너지 유속과 벽(z 입방체면)사이의 온도구배는 열전도 계수로 결정한다.

단위 입방체내의 온도구배(z 방향)는 입방체면(즉 각 지역은 단위 체적당 1/10이다)사이의 10개의 지역에 대한 평균시간 운동온도로부터 결정된다.

체적을 통과하는 에너지 유속은 다음과 같이 표현된다.

$$q_z(t) V = \sum_{i=1}^N (\dot{Z}_i E_i + Z_i \dot{E}_i) \dots\dots\dots (13)$$

여기서  $E_i$  는 입자 i 에 대한 운동에너지와 위치에너지를 합이고  $\dot{E}_i$  는  $E_i$  의 시간변화율이다.

첫번째 항은 유동운동에 의한 에너지 전달이고 두번째 항은 위치에 의한 것이다.

대수학적인 재조정에 의해서 위치항은 상대적인 입자공간인  $Z_{ij} (\equiv Z_i - Z_j)$  의 곱과 입자속도의 합으로서 각쌍의 결합으로서 측정되어질 수 있다.

$$q_z V(t) = - \sum_{i=1}^N \dot{Z}_i E_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N 12 \phi_{ij} \frac{Z_{ij}}{2r_{ij}^3}$$

$$X \{ X_{ij} (\dot{X}_i + \dot{X}_j) + Y_{ij} (\dot{y}_i + \dot{y}_j) + Z_{ij} (\dot{Z}_i + \dot{Z}_j) \} \dots\dots (14)$$

지역경계를 교차하는 쌍결합에 대하여 에너지 유속은 각지역 체적내에서의 결합길이의 크기에 따라 달라진다.

유동운동에 의한 것은 국소적인 성질이기 때문에, 입자의 지역체적에 부가되어 진다.

또 위치결합의 수는  $N^2$  에 비례하므로 적당한 계 크기는 선택할 수 있게 된다.

Soft-sphere 점성에 대하여 108로 계를 증가시키면 변화가 없게되므로  $108^{-run}$  으로 만들어졌다(Fig. 3 참조).

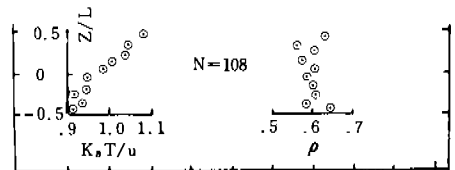


Fig 3 Typical soft-sphere temperature and density profiles for 108 particles in the unit cube

108계에서 4-run 평균(각 run은 8000 time

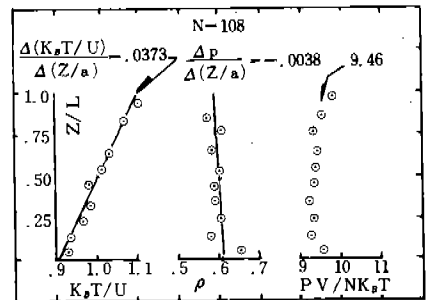


Fig 4 Soft-sphere temperature, density and Pressure profiles for four-run average with N=108.

step)에 대한 온도, 밀도와 압력 profile은 Fig. 4에 표시하였다.

어떤 질량의 유량이 없는 상태는 zero 압력구배를 (표시된  $PV/NK_s T$  값을 갖은) 요구한다.

Fig. 4에서 압력은 양 외부지역을 제외하고는 대략적으로 일정하다.

### 5. 연구되어온 결과 및 고찰

Fig. 5는 계에 형성되었던 전단응력이 시간의 경과와 함께 이완되는 모양을 나타낸 것으로서 식 (9)에 의하여 구한 것을 L-J 단위로 표시한 것이다.

실선으로 나타난 것은  $C(t)$ 를 다음의 식 (15)에 의하여 fitting한 것이다.

$$C(t) = (1-A) \exp\left(1 - \frac{t}{t_L}\right) + A \exp\left(-\frac{t}{t_s}\right) \dots (15)$$

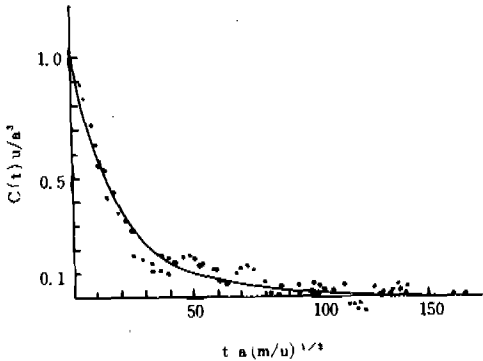


Fig 5 Response function

여기서  $A, t_L, t_s$ 의 값은 상수이다.

이것을 살펴보면 계에 형성되었던 전단 응력은 시간의 경과와 함께 점점 소멸되어 150dt에서 완전히 소멸되는 것을 알 수 있다. 그림에 나타난 값이 다소 불규칙하게 진동하고 있는 것은 앞에서 설명한 반복적인 계산을 더욱 여러번 실시하면 결국 제거할 수 있으나 계산에 소요될 시간을 고려하여 거의 확실한 경향이 드러난 26회째 반복 계산에서 계산을 끝마쳤기 때문이다.

Fig. 6은 주위에 가해진 외력에 의하여 계에 형성된 전단응력이 시간의 경과와 함께 변화하는 모양을 나타낸 것으로서 식 (15)에 의하여 구한 것을 L-J 단위로 표시한 것이다. 실선은 역시 식

(15)에 의하여 구한  $C(t)$ 를 식 (10)에 대입하여 구한 것이다. 이것을 살펴 보면 계에 형성되는 전단응력은 시간이 경과함에 따라 증가하다가 100 dt경에서  $0.10\mu/a^2$ 에 거의 수렴하면서 약간의 불규칙한 진동을 일으키고 있음을 알 수 있다.

이러한 현상도 역시 입자가 열적으로 비평형 상태에 있음으로써 발생한 불규칙한 진동현상으로써 이 영향을 제거하기 위하여 사용하였던 segment방법에 의한 반복계산을 더욱 여러번 실시하면 이러한 현상은 없어진다.

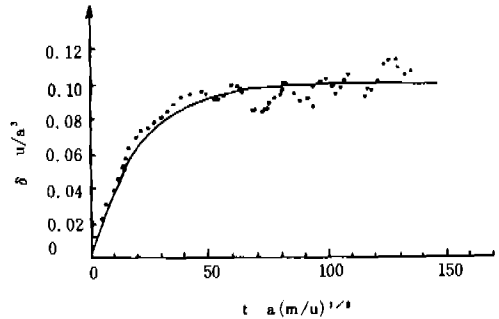


Fig 6 Behavior of stress build up

전단응력으로 인하여 계에 발생한 열에너지에 의한 온도상승을 방지하기 위하여 처음 주어진 온도에 맞추어 계 주위로 흐르는 입자의 속도를 재조정하여 열에너지를 제거한 경우에 비하여 훨씬 크게 나타나고 있음을 알 수 있는데 이것은 계의 크기를 일정하게 유지하기 위하여 열에 의

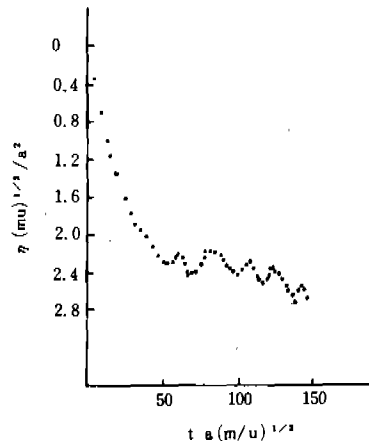


Fig 7 Behavior of shear viscosity

한 계의 팽창을 억제함에 따라서 발생한 열응력이 함께 작용했기 때문이다.

Fig. 7 은 시간의 경과에 따른 점성의 변화율식 (12)에 의하여 구한 것을 L-J 단위로 표시한 것이다.

### 6. Soft-Sphere Model 에 대한 열전도성 해석

(1) 비평형상태의 분자역학적 결과

Soft-sphere 계 [potential 함수  $\phi=U(a/r)^{12}$ ]의 열전도는  $1/2\rho_f$ 와  $\rho_f$  사이의 4- 밀도에 대한  $K_B T=U$ 의 등온에 의하여 계산되어졌다. 여기서  $\rho_f$ 는  $0.813[(K_B T/u)^{1/4}]$ 이다.

이 계는 일반적인 Lennard-Jones Potential의 제한된 높은 온도이기 때문에 초기의 연구로 선택하였다.

부가적인 잇점은 어떤역 power potential system<sup>(10)</sup>의 길이와 에너지 사이에 존재하는 특별한 척도이다. 왜냐하면 실험은  $ua^n$ 량만 결정할 수 있기 때문이다.

등온에 따른 밀도-온도 감소항 내에서 감소된 열전도계수의 결정은 완전한 유체상으로 적용되어진다.

Table 2는 soft-sphere 계에 대한 4-run 열전도 평균을 나타낸다. 만약 이러한 원자가 대기

온도하에서 단위 질량당의 직경이  $3\text{\AA}$  이라면 계산되어진 무차원 시간 주기는 단지  $6 \times 10^{-11}$  초의 실제시간 주기에 일치된다.

MV 8000 에서 계산시간은 대개 2시간이 필요하다.

이러한 계산은 두개의 다른 주어진 유체벽 온도차, 즉  $\Delta(K_B T/u) = 1/4$ 과  $1/8$ 에 대하여 행하여졌다.

(2) 유사모덴에 대한 해석결과

밀도가 높은 유체전달에 대한 가장 잘 알려진 유사모덴은 두개의 구가 충돌할 때 모멘텀과 에너지의 순간적인 전달로 설명되는 hard-sphere에 대한 것이다.<sup>(11)</sup>

전달계수는 충돌진동에 의존되어지는데 그것은 hard-sphere에 대한 상태방정식  $y = (PV/N K_B T) - 1$ <sup>(10)</sup>로서 관계된다.

Hard-sphere 전달에 대한 이론은 열압력(thermal pressure)으로부터 충돌진동계수를 결정하므로 soft-sphere의 계로 생각할 수 있다.

$$y = \frac{V}{NK_B T} \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\} - 1 \dots\dots\dots (17)$$

그리고 효과적인 hard-sphere second virial 계수는

$$b = B + T \frac{dB}{dT} \dots\dots\dots (18)$$

이다.

Table 2. Calculated soft-sphere thermal conductivity from a 108 non-equilibrium molecular dynamic system.

| Density<br>$\rho \left( \frac{u}{K_B T} \right)^{1/4}$ | Compressibility<br>Factor<br>$\frac{PV}{NK_B T}$ | Temperature<br>Gradient<br>$\frac{\Delta K_B T/u}{\Delta Z/a}$ | Thermal<br>Conductivity<br>$\frac{\lambda a^2}{K_B} \left( \frac{m}{u} \right)^{1/2} \left( \frac{u}{K_B T} \right)^{2/3}$ | Prantl<br>Ratio<br>$\frac{m\lambda}{K_B \eta}$ |
|--|--|--|--|--|
| 0.4  | 4.56   | 0.030  | 2.30 ± 0.13  | 4.60   |
|  |  | 0.010  | 2.14 ± 0.9   | 4.28   |
| 0.6  | 9.46   | 0.037  | 4.64 ± 0.52  | 3.09   |
|  |  | 0.015  | 4.12 ± 0.5   | 2.75   |
| 0.7  | 13.47  | 0.036  | 7.84 ± 0.42  | 2.80   |
|  |  | 0.016  | 7.39 ± 0.9   | 2.64   |
| 0.8  | 18.76  | 0.034  | 10.24 ± 0.75   | 1.90   |
|  |  | 0.020  | 9.17 ± 1.4   | 1.70   |

여기서  $B(T)$ 는  $(=3.62959\rho(u/K_B T)^{1/4})$  soft-sphere 의 second virial 계수이다. (11, 12)

Table 2 는 soft-sphere 계에 대한 Enskog 점성 계수와 열전도 계수를 나타낸 것이다.

밀도가 어느 점으로 증가하므로 유동운동의 양은 충돌적인 전달에 의하여 크게 변화하는 것과 대조적으로 거의 일정하다.

이것은 동적 contribution 이 밀도와 무관하므로 평형상태 성질의 밀도변동은 거의없다.

수치적인 결과와 Enskog 의 산출결과는 Fig. 8 에서 보여준다.

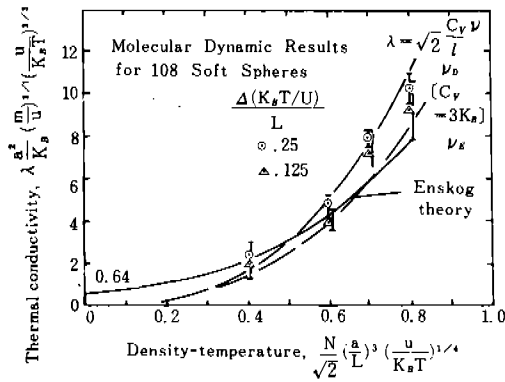


Fig 8 Soft-sphere thermal conductivity for 108 particles at two reduced temperature gradients. Four-run average is shown (vertical line denotes one standard error).

Enskog 산출 결과로부터 soft-sphere 결과의 편차는 rigid sphere 에 대하여 얻은 Alder, Gass 와 Wainwright (13) 의 결과와 유사하다.

그들은 또한 완전변심 입방체 (f. c. c.) 고체를 연구하였고 그 결과는 Enskog 가 가정 한 이론과 잘 일치하였다. (14)

액체는 고유한 밀도에서 고체형태의 구조에 의해서 근사적으로 나타낼 수 있다(즉 분자들은 격자 위치 틀레에서 작은 진동을 행한다).

Horrocks 와 McLaughlin (15) 은  $\lambda = \sqrt{2} C_v \nu / l$  를 얻었다.

여기서  $l$  은  $a\rho^{-1/3}$ , 즉 f. c. c. 격자에 대하여 가장 가까이 있는 이웃 거리이고  $\nu$  는 분자의 진동수이고  $C_v = 3K_B$  이다.

Soft-sphere f. c. c. 의 Einstein 진동수는 (11)

$$\nu_B a [(m/u)^{1/2} = 3.6661 \rho^{2/3} \text{ 이다.}$$

Horrocks 와 McLaughlin 의 근사적인 열전도성은

$$\lambda \frac{a^2}{K_B} (m/u)^{1/2} \left( \frac{U}{K_B T} \right)^{2/3} = 15.55 \times \rho^{2/3}$$

이다. 여기서  $x [ = \rho (u/K_B T)^{1/4} ]$  은 soft-sphere 척도변수이다.

만약 Einstein 진동수가 Debye 진동수로 대신되며 수치적인 값은  $20(\nu_D/\nu_E = (5/3)^{1/2})$  로 변화한다.

두 값 모두 Enskog 산출결과와 비평형 상태의 molecular dynamics 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

## 7. 결 론

Molecular Dynamics에 의하여 3중점 부근의 아르곤을 model 로 이론 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 외력에 의하여 액체 내부에 전단응력이 발생하는 모양은 초기에는 선형적이지만 전단응력이 증가하여 어떤 한계 이상이 되면 비선형적으로 변화한다.
2. 액체 내부에 발생한 전단 응력은 외력이 제거되면 시간의 경과와 함께 이완되어 완전히 소멸된다.
3. 액체의 점성은 내부에 발생한 전단응력이 증가함에 따라 점점 감소한다.
4. Enskog가 soft-sphere 를 model로 하여 구한 편차는 Alder, Gass와 Wainwright가 hard-sphere 를 model로 하여 구한 것과 거의 일치하였다.
5. Lennard-Jones 의 열전도는 soft-sphere 의 온도차  $(K_B T/u)$  에 의하여 결정되며, Enskog 의 계산결과와 30%의 오차가 나타났다.

## References

- (1) C. Y. Wang, Limitation of the Reynolds Equation for Porous Thrust Bearings, AS ME J. of Lubrication Tech., Vol. 97, 642, 1975
- (2) F. E. Kennedy Jr., F. F. Ling, A Thermal,



- Thermoelastic, and Wear Simulation of A High-energy Sliding Contact Problem, AS ME J. of Lubrication Tech., Vol. 96, 497, 1974
- (3) T. Naitoh, S. Ono, J. of Chem. Phys., Vol. 70, No. 10, May 1979
- (4) B. J. Alder, T. E. Wainwright, Proceeding of International Conference, Brussels, Interscience 1956
- (5) D. Levesque, L. Verlet, J. Kurkijarvi, Phys. Rev. A, Vol. 7, No. 5 1690, 1973
- (6) L. Verlet, Computer Experiment on Classical Fluids, Phys. Rev., Vol. 159, 98, 1967
- (7) W. T. Ashurst, W. G. Hoover, Physical Review A, Vol. 11, No. 2, 1975
- (8) A. W. Lees, S. F. Edwards, J. Phys. C, May, 1972
- (9) G. Cicotti, G. Jacucci, I. R. McDonald, Phys. Rev. A, Vol. 13, Jan. 1976
- (10) W. G. Hoover, S. G. Gray, K. W. Johnson, Thermodynamic Properties of the Fluid and Solid Phases for Inverse Power Potentials, J. of Chem. Phys. 55, 1128, 1971
- (11) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, New York, 1964, Chap. 7, 9, and 11
- (12) W. G. Hoover, et al, Soft-sphere Equation of State, J. of Chem. Phys. 52, 4931, 1970
- (13) B. J. Alder, D. M. Gass, T. E. Wainwright, Studies in Molecular Dynamics, VIII. The Transport Coefficients for A Hard-sphere Fluid, J. of Chem. Phys. 53, 3813, 1970
- (14) D. M. Gass, B. J. Alder, T. E. Wainwright, The Thermal Conductivity of A Hard-sphere Solid, J. of Phys. Chem. Solids, 32, 1797, 1971
- (15) E. McLaughlin, The Thermal Conductivity of Liquids and Dense Gasses, Chem. Rev. 64, 389, 1964

#### 후 기

본 연구는 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구가 수행되었으며 문교부 당국자에 감사드립니다.

APPENDIX 1

