

분자동력학법(Molecular Dynamics)을 이용한 새로운 평균밀도근사법(NTMDA)의 유도

권 영 중*

Derivation of The New Type of Mean Density Approximation (NTMDA) Using Molecular Dynamics Method

Yong Jung Kwon*

ABSTRACT

The approximation of the radial distribution functions(RDF) of mixture plays an important role in deriving the mixing rules for the corresponding states principle(CSP). The mean density approximation(MDA), one of the most successful approximations, fails to predict the radial distribution functions when the size ratio in terms of the Lennard-Jones size parameters is greater than 1.5.

To get a better prediction of important structural integrals over the radial distribution functions that arise in the asymmetrical attraction contribution of the perturbation theory, the new type of mean density approximation(NTMDA) is proposed. With this NTMDA, quite reliable results for those integrals for systems with comparatively large ratio of the size parameters are obtained.

1. 서 론

화학공정의 설계나 운영에서 순수한 유체와 그 유체의 혼합물의 상평형(phase equilibria)에 대한 지식은 필수적이다. 이 상평형을 예측하는 데는 크게 상태방정식(equation of state)을 이용하는 반경험적(semi-empirical)인 방법과 교란이론(per-

turbation theory)을 비롯한 통계열역학에 근거한 방법이 있는데, 혼합물의 열역학적 성질예측에서 성분의존성을 이론에 바탕을 둔 후자의 방법이 보다 나은 결과를 보여준다.

지난 십여년이상동안 여러 유체의 혼합물의 평형열역학적 성질의 예측하는 방법에 있어서 많은 발전이 있었다. 그중에서 혼합물의 열역학적 성질들을 비교적 측정이 용이한 순수한 유체의 그것들로부터 알아내는 대응상태원리(CSP, corresponding states principle)와 CSP에 사용되는 여러 형태의 혼합법

* 강원대학교 공과대학 화학공학과 조교수

칙(mixing rules)이 유도되었다.

동경분포함수(RDF, radial distribution function) $g_{ij}(r)$ 은 입자 j 에서 상대적인 거리 r 만큼 떨어진 범위 내에 입자 i 를 발견 할 확률에 비례하며, 혼합물의 RDF는 순수유체에 비해 식 (1)에서 처럼 온도(T), 밀도(ρ)외에도 구성입자의 크기(σ), 에너지 파라미터(ϵ)등 많은 변수에 의존하므로 매우 복잡하다.

$$g_{ij}(r) = g_{ij}(r; \rho, T; \{x_k\}, \{\sigma_{kl}\}, \{\epsilon_{kl}\}) \quad (1)$$

식 (1)에서 x_k 는 구성성분 k 의 몰분률(mole fraction)을, 하첨자 kl 은 혼합물을 구성하는 k 성분과 l 성분쌍(pair)을 나타낸다.

혼합물의 RDF를 잘 선택된 순수한 기준유체(reference fluid)의 RDF로 표현하므로써 CSP에 적용될 여러 형태의 혼합법칙을 유도할 수 있다. 그런 많은 근사법중에 가장 성공적인 것은 Mansoori와 Leland 등에 의해 제안된 평균밀도근사법(MDA, mean density approximation)으로 구형입자들로 이루어진 유체에서 식 (2)과 같이 정의된다.

$$g_{ij}(r) = g_o(r/\sigma_{ij}; kT/\epsilon_{ij}, \rho\bar{\sigma}^3) \quad (2)$$

윗 식에서 $\rho\bar{\sigma}^3$ 는 평균밀도(mean density), k 는 Boltzmann 상수, 하첨자 o 는 순수한 성분의 기준유체를 나타내며 에너지비율($\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$)이 1일 때 MDA는 VdW-1 근사법(Leland)과 같게된다.

본 논문에서는 Lennard-Jones(LJ) 포텐셜에 따르는 LJ입자의 이성분계 혼합물(binary mixture)에 대해 분자동력학법을 사용하여 MDA에서의 RDF와 혼합물의 RDF를 비교하고, MDA의 단점을 보완하는 MDA(NTMDA)를 제안하며 이 결과를 원래의 MDA, Ely 등이 제안한 다른 형태의 MMDA들과도 비교한다.

2. 전산기모사(Computer Simulations)

본 연구에서는 순수한 LJ유체와 이성분계 혼합물

에 각각 256개의 입자들을 Fujitsu 컴퓨터에서 실험을 행하였다. 전산기모사에 대한 자세한 사항은 표1과 같으며 미분방정식을 해결하는 algorithm은 Gear의 제5차 predictor-corrector 방법이 사용되었다.

표 1. 분자동력학(MD) 변수

	순수 LJ유체	혼합물
입자수	256	256
초기배치	fcc	fcc
시간간격	10 fs	10 fs
평형도달 step 수	2000	2000
계산 step 수	8000	10000
cut-off 반지름	3.0 A	3.0 A

표2는 분자동력학법을 사용해 LJ유체혼합물의 몰분률(mole fraction)과 LJ에너지 파라미터(ϵ) 비율을 변화시키며 내부에너지(configurational internal energy)에 대한 전산기모사결과이며 이는 Gupta, Ely등의 결과와도 전산기모사의 불확실성 범위내에서 잘 일치한다. 표2에서 크기와 에너지 파라미터의 하첨자 11은 두 성분중 크기가 작은 입자쌍을 표시한다.

표 2. MD를 이용한 열역학적 성질결과($T^*=1.0$)

몰분률	$\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$	p^*	ρ^*	U_c^*
0.90	0.5	0.422	0.466	-4.372
	1.0	0.512	0.494	-5.381
	1.5	0.504	0.508	-6.210
0.50	0.5	0.520	0.190	-3.098
	1.0	0.488	0.200	-5.574
	1.5	0.527	0.210	-8.108
0.10	0.5	0.344	0.110	-2.459
	1.0	0.520	0.127	-6.039
	1.5	0.440	0.130	-9.686

$$(p^* = p\sigma_{11}/\epsilon_{11}, \rho^* = \rho\sigma_{11}^3, T^* = kT/\epsilon_{11}, U_c^* = U_c/N\epsilon_{11})$$

그림 1은 혼합물의 1-1쌍(작은 입자쌍)에 대한

RDF와 MDA를 이용한 RDF의 결과인 데 그림에서 볼 수 있듯이 MDA의 첫번째 peak의 높이는 혼합물 RDF의 첫번째 그 것보다 낮다. 반면에 그림 2와 그림 3에서 보듯이 1-2쌍과 2-2쌍에 대해 MDA는 혼합물 RDF를 비교적 잘 표현하고 있음을 알 수 있다.

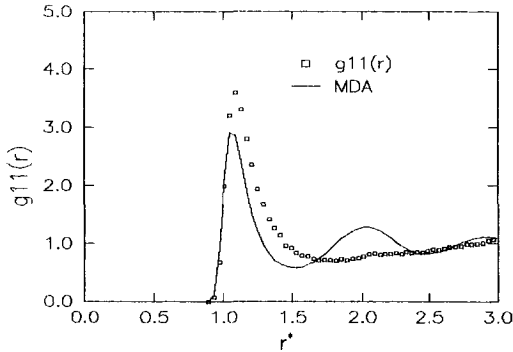


그림 1. 혼합물의 $g_{11}(r)$ 과 MDA에 의한 RDF의 비교 ($\epsilon_{22}/\epsilon_{11}=1.0$ $\sigma_{22}/\sigma_{11}=2.0$)

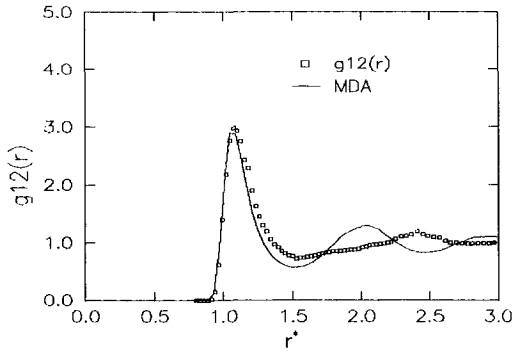


그림 2. 혼합물의 $g_{12}(r)$ 과 MDA에 의한 RDF의 비교

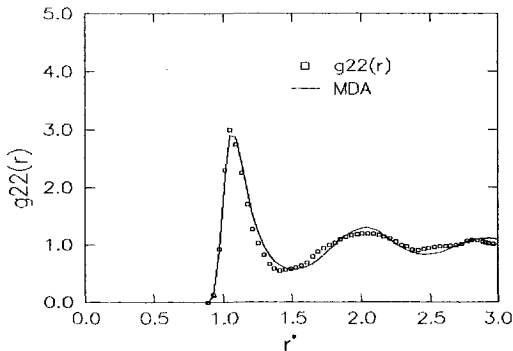


그림 3. 혼합물의 $g_{22}(r)$ 과 MDA에 의한 RDF와의 비교

직경비율(σ_{22}/σ_{11})과 물분율을 변화시키더라도 위의 경향은 비슷하게 나타나며 직경비율(σ_{22}/σ_{11})의 증가는 1-1쌍의 첫번째 peak의 높이에서 더 큰 차이를 보인다.

3. 새로운 평균밀도근사법의 유도

교란이론(perturbation theory)나 전달이론(transport theory)의 비대칭인력 기여부분(asymmetrical attraction contribution)에서 식 (3)의 구조적분(structural integral)은 매우 중요한 의미를 갖는다.

$$J_{ij}^{(n)} = \int g_{ij}(r) r^{n-2} dr \quad (3)$$

앞 절에서 언급한 바와 같이 MDA를 이용한 RDF가 혼합물중 1-1쌍에 대한 RDF예측에 많은 오차가 있으므로 이는 구조적분값에도 상당한 차이를 유발시킨다. 이에 원래의 MDA의 그러한 단점을 보완하는 $g_{ij}(r)$ 를 식 (3)에 대입하여 얻은 구조적분값과 분자동력학법으로부터 구한 구조적분값과 비교하므로써 보다 나은 형태의 MDA를 만들려는 노력이 있었다.

Hoheisel 등 (HL)은 MDA에 전산기모사의 결과로부터 얻은 경험인자(empirical factor)를 곱해주므로써 보다 정확한 구조적분값을 얻었고, 원래의 MDA로부터 얻은 $J_{ij}^{(n)}$ 이 전산기모사결과에 비해 크기가 작은 입자쌍에서는 작았고 큰 입자쌍에서는 큰 결과를 얻었다. HL방법이 경험인자를 전산기모사결과로 구했으므로 온도, 밀도 등의 조건에 따라 그 값이 변하게 되어 불편하다.

Ely는 HL에 대응하는 경험인자를 이론에 근거한 보정인자(scaling factor)를 다음과 같이 정의하므로써 MDA의 결점을 보완했으며 이를 MMDA(modified mean density approximation)라 명했다.

$$g_{ij}(r) = S_{ij} g_o(r/\sigma_{ij}; kT/\epsilon_{ij}, \rho \bar{\sigma}^3) \quad (4)$$

$$S_{ij} = g_{ij}^{ss}(r_x/d_{ij}; \{\rho_k\}, \{d_{kl}\}) / g_o^{ss}(r_x/d, \rho \bar{\sigma}^3) \quad (5)$$

식 (5)에서 상점자 ss 는 soft-sphers distribution을 의미하며 이는 Weeks-Chandler-Anderson(WCA) 포텐셜과 RDF에서 구해지고 효과강구직경(effective hard-sphere diameter)도 WCA교란방법에 의해 정의되며, r_x 는 soft-sphere distribution 첫 peak 정상 위치를 나타낸다.

위 근사법의 단점은 식 (5)에서 볼 수 있듯이 거리 r 이 무한대로 감에 따라 보정인자 S_{ij} 값이 1이 되지 않기 때문에 RDF도 1에 수렴하지 않게 된다. RDF의 정의에 따라 r 이 무한대에 가면 RDF는 당연히 1에 접근해야 한다.

이러한 MMDA의 이론적인 단점을 극복하기 위하여 여기에서는 MMDA에서의 R_{ij} 와 비슷한 형태의 보정인자 T_{ij} 를 가지며 r 의 증가에 따라 $g_{ij}(r)$ 이 1에 수렴하는 새로운 형태의 MDA(NTMDA, new type of mean density approximation)를 식 (6)에서와 같이 제안한다.

$$g_{ij}(r) = T_{ij} [g_o(r/\sigma_{ij}; kT/\epsilon_{ij}, \rho\bar{\sigma}^3) - 1] + 1 \quad (6)$$

$$T_{ij} = [g_{ij}^{ss}(r_x/d_{ij}; \{\rho_k\}, \{d_{kl}\}) - 1] / [g_o^{ss}(r_x/d, \rho\bar{\sigma}^3) - 1] \quad (7)$$

표 3. Lennard-Jones 혼합물에 대한 구조적분값 $J^{(6)}$ 의 비교

$\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$	pair	MD	HL	MMDA	MDA	This work(NTMDA)
1.0	11	0.688	0.687	0.701	0.632	0.698
	12	0.666	0.687	0.686	0.632	0.679
	22	0.670	0.673	0.683	0.632	0.674
1.5	11	0.703	0.691	0.714	0.632	0.710
	12	0.662	0.675	0.677	0.619	0.666
	22	0.641	0.648	0.654	0.609	0.656
3.0	11	0.712	0.701	0.739	0.632	0.739
	12	0.661	0.651	0.660	0.594	0.656
	22	0.597	0.602	0.600	0.566	0.603
5.0	11	0.713	0.713	0.752	0.632	0.735
	12	0.659	0.637	0.651	0.581	0.657
	22	0.571	0.578	0.570	0.543	0.575

표 4. Lennard-Jones 혼합물에 대한 구조적분값 $J^{(12)}$ 의 비교

$\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$	pair	MD	HL	MMDA	MDA	This work(NTMDA)
1.0	11	0.530	0.542	0.583	0.527	0.556
	12	0.548	0.549	0.569	0.527	0.552
	22	0.613	0.597	0.570	0.527	0.587
1.5	11	0.545	0.548	0.595	0.527	0.561
	12	0.518	0.512	0.533	0.487	0.520
	22	0.524	0.514	0.488	0.454	0.509
3.0	11	0.573	0.565	0.616	0.527	0.602
	12	0.481	0.450	0.472	0.425	0.468
	22	0.401	0.398	0.373	0.351	0.387
5.0	11	0.582	0.584	0.627	0.527	0.592
	12	0.454	0.413	0.436	0.389	0.442
	22	0.338	0.336	0.312	0.297	0.325

식 (7)에서의 T_{ij} 는 1에 수렴하지 않지만 이미 언급한 바와 같이 $g_{ij}(r)$ 은 1에 수렴하게 되므로 MMDA가 가지는 이론적인 약점을 보완하게됨을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 원래의 MDA가 직경비가 큰 LJ 혼합물에 대한 RDF 예측이 부정확해지는 단점을 보완하기 위해 새로운 형태의 MDA가 제안되었다. 여기에서 제안된 MDA(NTMDA)는 이미 설명한 바와 같이 Ely가 제안한 MMDA의 이론적인 단점도 보완하며 구조적분 값에 있어서도 Ely의 MMDA에 의한 결과와 비슷한 상당히 타당한 값을 얻었다.

본 연구에서 유도된 NTMDA는 앞으로 CSP에 사용되는 여러형태의 혼합법칙들을 유도하는 데 적용될 수 있다.

참 고 문 헌

1. Ely, J.F., "A Test of Mean Density Approximation for Lennard-Jones mixtures with Large Size ratios", *Int. J. of Thermophysics*, 7, 381-393(1986)
2. Ely, J.F., "Improved mixing rules for one-fluid conformal solution calculations", *ACS Symp. Ser.* 300, 331-350(1986)
3. Gupta, S., Ph.D. dissertation, Clemson University, Clemson, S.C.(1984)
4. Hoheisel, C. and Lukas, K., "Pair correlation functions in binary mixtures from pure fluid data", *Mol. Phys.*, 53, 51-67 (1984)
5. Leland, T.W., Rowlinson, J.S., and Sather, G.A., "Statistical thermodynamics of mixtures of molecules of different sizes", *Trans. Faraday Soc.* 64, 1447-1460(1968)
6. Mansoori, G. A., and Leland, T.W., "Statistical thermodynamics of mixtures: A new version for the theory of conformal solution" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 6, 320-344(1972)
7. Weeks, J.D., Chandler, D., Anderson, H. C., "Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids", *J. Chem. Phys.*, 54, 5237-5247 (1971)