

하전 입자의 비구형 응집 성장에 대한 수치적 연구

박형호* · 김상수† · 장혁상**

(2001년 5월 25일 접수, 2001년 12월 3일 심사완료)

Numerical Simulation for the Non-Spherical Aggregation of Charged Particles

Hyungho Park, Sangsoo Kim and Hyuksang Chang

Key Words : Brownian Dynamic Simulation (브라운 운동 모사법), Aggregation (응집), Aggregate (응집체), Fractal Aggregate (프랙탈 응집체)

Abstract

A numerical technique for simulating the aggregation of charged particles was presented with a Brownian dynamic simulation in the free molecular regime. The Langevin equation was used for tracking each particle making up an aggregate. A periodic boundary condition was used for calculation of the aggregation process in each cell with 500 primary particles of 16 nm in diameter. We considered the thermal force and the electrostatic force for the calculation of the particle motion. The electrostatic force on a particle in the simulation cell was considered as a sum of electrostatic forces from other particles in the original cell and its replicate cells. We assumed that the electric charges accumulated on an aggregate were located on its center of mass, and aggregates were only charged with pre-charged primary particles. The morphological shape of aggregates was described in terms of the fractal dimension. In the simulation, the fractal dimension for the uncharged aggregate was $D_f = 1.761$. The fractal dimension changed slightly for the various amounts of bipolar charge. However, in case of unipolar charge, the fractal dimension decreased from 1.641 to 1.537 with the increase of the average number of charges on the particles from 0.2 to 0.3 in initial states. In the bipolar charge state, the average sizes of aggregates were larger than that of the uncharged state in the early and middle stages of aggregation process, but were almost the same as the case of the uncharged state in the final stage. On the other hand, in the unipolar charge state, the average size of aggregates and the dispersion of particle volume decreased with the increasing of the charge quantities.

기호설명

d_0 : 기본 입자의 직경 [m]
 D_f : 질량 프랙탈 차원
 F : 정전기력 [kg m s^{-2}]
 k_b : 볼츠만 상수 [$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$]
 k_e : 쿨롱 상수 [$\text{kg m}^3 \text{s}^{-2} \text{C}^{-2}$]
 L : 계산 격자 변의 길이 [m]

m_p : 응집체의 질량 [kg]
 m_0 : 기본 입자의 질량 [kg]
 n : 응집체를 이루는 기본 입자의 수
 N_0 : 계산 격자에 있는 기본 입자의 총 수
 N : 계산 격자에 있는 응집체의 총 수
 q_i, q_j : i, j 번째 응집체의 전하량 [C]
 r : 응집체의 변위 [m]
 r_0 : 응집체의 질량 중심 [m]
 R_g : 응집체의 회전반경 [m]
 t : 시간 [s]
 T : 기체 온도 [K]
 u : 응집체의 속도 [m s^{-1}]
 v_{avg} : 응집체의 부피 [m^3]

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 † 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 E-mail : sskim@kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3021 FAX : (042)869-3210
 ** 회원, 영남대학교 환경공학과

v_0 : 기본 입자의 부피 [m^3]
 X : 랜덤 힘 [kg m s^{-2}]

그리스문자

β : 마찰상수 [s^{-1}]
 ϕ : 전위 에너지 [$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$]
 ρ : 입자의 부피 분율
 ρ_p : 입자 밀도 [kg m^{-3}]
 τ : 단위 시간 [s]
 τ_l : 무차원 시간

하첨자

k : 직교좌표의 각 성분 $k=1, 2, 3$

1. 서론

"나노 입자(nanoparticle)"는 일반적으로 크기가 100 nm 보다 작은 입자를 지칭하는데, 거대재료에서 볼 수 없었던 많은 특성을 갖기 때문에, 새로운 전기적, 광학적, 자기적 응용분야에 널리 적용되고 있다.⁽¹⁾

나노 입자는 주로 기상제조법을 통해 제조된다. 특히 TiO_2 나 SiO_2 등 산화물 입자들은 화염 에어로졸 반응기(Flame aerosol reactors)를 통해 주로 생산되고 있는데, 화염 에어로졸 반응기에서 나노 입자는 동질 핵 생성을 통해 생성되며 응축과 응집과정을 통해 성장한다. 이러한 공정은 순도가 높고 복합물질질을 만드는데 용이하며 경제적이고 대량생산이 가능하다는 장점이 있으나 일반적으로 응집체를 형성하기 때문에 응용이 제한적이다.^(2,3)

응집체는 일반적으로 구형이 아니며 프랙탈(Fractal)을 형성하는데, 기존연구에 의하면 부피가 같은 입자에 대하여, 응집체의 프랙탈 차원에 따라 성장 속도 및 광산란 특성들이 변하는 것으로 알려져 있다.^(4,5) 따라서 에어로졸 동역학을 해석하기 위하여 응집체의 형상에 대한 정확한 예측이 선행되어야 한다.

응집체의 성장을 해석하기 위하여 프랙탈 차원이 보정된 일반 동역학 방정식(General Dynamic Equation, GDE)을 이용하거나, 통계적인 기법을 이용한다. 전자의 방법은 후자에 비하여 단시간에 효율적으로 계산할 수 있는 반면, 응집체의 프랙탈 차원을 미리 알고 있어야 하는 한계가 있다. 따라서 프랙탈 차원이 잘 알려진 경우를 제외하면 통계적인 방법에 의존해야 한다.

응집체의 성장 특성을 연구하기 위하여 몇 가지 수치 모사 방법이 개발되었는데, Meakin 과 Wasserman⁽⁶⁾은 무작위 걷기 모델(Random Walking

Model)을 통해 기존의 실험에서 구한 프랙탈 차원과 유사한 값을 얻었다. 그러나 이 방법은 응집체의 거동을 크기에 관계없이 단순화 하였기 때문에 시간에 따른 입자의 성장 특성을 연구하기에 적합하지 않다. Mountain 등⁽⁷⁾은, 외력이 없는 조건에서 응집체 성장을 브라운 운동 모사법(Brownian Dynamic Simulation)으로 계산하였다. 그 결과 무작위 걷기 모델에서 계산된 값과 일치하는 프랙탈 차원을 얻었고, 기존의 에어로졸 동역학에서 밝혀진 성장특성을 잘 설명하였다.

나노 입자의 응용분야가 광범위해 지면서, 입자 생성 공정에서 나노 입자의 크기와 형상을 제어하는 것이 중요한 문제로 대두되었다. Xiong 등⁽⁸⁾은 전기적인 힘을 이용하여 응집을 제어하는 방법을 제시하였다. 그러나 그들의 결과는 입자가 항상 구형으로 성장한다는 가정에 근거한 것이기 때문에, 일반적으로 비구형으로 성장하는 응집과정을 모사하기 어렵다.

하전 입자의 응집성장을 모사하기 위하여, 무한수의 하전 입자 사이에 작용하는 정전기력을 다룰 수 있는 수치적 방법이 필요하다. 또한 응집체 위의 전하 위치를 결정할 수 있어야 하는데, 응집체의 전기 전도도에 따라 전하의 위치가 달라지며, 따라서 응집체 주위의 전기장도 변하기 때문이다. 그러나 아직까지 이와 관련된 연구가 없는 실정이다. 본 논문에서는 하전 입자의 응집성장 모사의 일환으로, 무한수의 입자에 의해 작용하는 정전기력을 다룰 수 있는 방법을 개발하였다. 이 방법으로부터 얻어진 정전기력은 브라운 운동 모사법의 외력 항으로 다루어졌으며, 자유 분자 영역의 응집과정을 모사하는데 사용되었다. 또한 하전 입자의 응집성장 과정에서 응집체의 형상에 의한 효과를 살펴보기 위하여, 프랙탈 응집체와 구형 응집체에 대한 수치모사를 수행하였고 결과를 비교하였다. 한편, 본 연구에서 사용된 방법은 응집체 위의 전하가 임의의 위치에 존재한다고 하더라도 수치적으로 다룰 수 있으나, 계산의 편의를 위하여 전하가 응집체 중심에 집중된 경우에 한정하여 계산하였다.

2. 이론

2.1 응집체의 지수 법칙

응집체의 성장을 모사하기 위하여 응집체의 크기 및 형상을 정량화 할 필요가 있는데, 응집체는 수학적으로 프랙탈로 정의된다. Forrest 와 Witten⁽⁹⁾

은 Hausendorff 차원을 사용하여 에어로졸 응집체의 프랙탈 특성을 연구하였다. 그들은 실험을 통해 특성길이와 기본입자의 개수 사이에 지수 관계가 있음을 확인 하였고, iron, zinc, silicon oxide 등의 프랙탈 차원이 1.7 ~ 1.9 의 값을 가짐을 보였다. 특성길이는 응집체 양 끝 단의 거리나 회전 반경(radius of gyration) 등을 사용하는데, 대체로 기존의 에어로졸 운동학에 조응하기 위하여 회전반경을 특성길이로 본다. 회전반경과 프랙탈 차원, 그리고 응집체에 포함되어 있는 기본입자의 개수는 다음과 같은 지수관계를 갖는다.

$$n \sim R_g^{D_f} \quad (1)$$

따라서 대수 차트에 n 과 R_g 를 그리면, 그래프의 기울기로부터 프랙탈 차원을 얻을 수 있다. 여기에서 R_g 는 회전반경으로 $R_g^2 = (1/n) \sum (r_j - r_0)^2$ 이며, r_0 는 응집체의 질량중심이며 $r_0 = (1/n) \sum r_j$ 이 된다.

2.2 Langevin 방정식 (Langevin Equation)

브라운 동역학은 기체에 포함되어 있는 입자의 거동을 기술해 주는데, 입자의 크기는 기체분자에 비하여 상당히 크다. 이러한 입자들은 기체입자와 불규칙적인 충돌을 하는데, 충돌의 결과, 입자들은 불규칙적인 거동을 보인다. 이때 입자가 주변 기체와 열역학적인 평형상태에 놓여있다면, 브라운 운동에 의한 개별입자의 불규칙적인 병진 운동은 다음과 같은 Langevin 방정식으로 표현된다.⁽¹⁰⁾

$$\frac{d(m_p u_k)}{dt} = F_k - m_p \beta u_k + X_k \quad (2)$$

여기에서 좌변은 입자의 관성력을 나타내며, u_k 는 질량 m_p 인 입자의 질량 중심의 속도이다. 우변은 브라운 입자에 작용하는 외력들이다. 첫 번째 항 F_k 는 Van der Waals 력, 전기력, 중력, 영상력, 자기력등 기체분자의 거동과 관련 없이 순수하게 외부의 장에 의해서 생기는 체력(Body Force)을 나타낸다. 하전 된 나노 크기의 입자인 경우, 전기력이 월등히 우세하기 때문에 다른 외력은 무시할 수 있다. 두 번째 항은 기체에 의해서 생기는 유체 항력을 나타낸다. 여기에서 β 는 마찰상수(Friction Constant)로서 마찰 계수(Friction Coefficient) f 를 브라운 입자의 질량으로 나눈 값이다. 특히 β^{-1} 은 입자의 이완 시간(Relaxation Time)을 나타내는데, β 와 입자의 평균 자유 행로 λ 를 곱하면 입자의 평균 속력이 된다. 한편, X_k 는 입자 주위의 기체 분

자와 입자의 충돌에 의해서 발생하는 불규칙적인 가속력을 나타낸다. 또한 X_k 는 입자의 확산 속도에 독립적이고 입자 속도의 변화에 비하여 아주 빨리 동요하는 특성을 갖기 때문에 X_k 는 가우시안 랜덤 분포(Gaussian Random Distribution)를 갖는 통계적인 힘으로 나타나며 다음과 같이 평균과 제곱평균 값을 갖는다.

$$\langle X_k \rangle = 0, \quad \langle X_k^2 \rangle = 2\beta m_p k_b T \quad (3)$$

따라서 기체 중에 부유해 있는 나노 입자의 거동을 브라운 운동 모사법으로 풀기 위해서 식 (2) 와 (3)으로 특징지어진 Langevin 방정식을 풀어야 한다.

2.3 Langevin 방정식의 해

Langevin 방정식을 풀기 위하여 다양한 수치적 방법들이 사용되었다.⁽¹¹⁾ 본 연구는 Ermak 과 Buckholz⁽¹²⁾가 유도한 결과를 사용하여 수행되었다. 방정식의 해석 해는 적분시간동안 입자가 받는 힘이 일정하다는 가정을 기반으로 유도되었는데, 만일 주변기체와 열역학적 평형상태(Thermodynamic Equilibrium)에 놓여있다면, 다음과 같이 속도와 변위에 대한 식이 유도된다.

$$u_k = u_{0,k} e^{-\beta t} + \frac{F_{0,k}}{m_p \beta} (1 - e^{-\beta t}) + B_1 \quad (4)$$

$$r_k = r_{0,k} + \frac{1}{\beta} \left(u_k + u_{0,k} - \frac{2F_{0,k}}{m_p \beta} \right) \left(\frac{1 - e^{-\beta t}}{1 + e^{-\beta t}} \right) + \frac{F_{0,k}}{m_p \beta} t + B_2 \quad (5)$$

식 (4)와 (5)에서 볼 수 있듯이, 변위는 새로운 속도와 이전 속도, 그리고 이전변위와 이전 시간에서 작용하는 힘에 대하여 선형적인 관계를 갖는다. 한편, 변위식에 현재의 속도 값이 변수로 들어 있다. 따라서 변위는 속도식과 변위식을 동시에 풀어야 구할 수 있다. 위식의 B_1 과 B_2 는 가우시안 랜덤 분포를 갖는 랜덤변수로서 다음과 같은 특성을 갖는다.

$$\begin{aligned} \langle B_1 \rangle &= 0 \\ \langle B_1^2 \rangle &= \frac{k_b T}{m_p} (1 - e^{-2\beta t}) \\ \langle B_2 \rangle &= 0 \\ \langle B_2^2 \rangle &= \frac{2k_b T}{m_p \beta^2} \left[\beta t - 2 \left(\frac{1 - e^{-\beta t}}{1 + e^{-\beta t}} \right) \right] \\ \langle B_1 B_2 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

3. 수치 계산

3.1 입자 하전

본 계산에서 기본 입자들은 첨가된 이온들에 의해 하전 된다고 가정하였다. Xiong 등⁽⁸⁾이 계산한 것과 같은 방법으로 이온-입자, 그리고 입자-입자의 충돌에 대한 특성시간을 비교하면, 16 nm 크기의 입자와 알칼리 이온에 대하여, 이온-입자의 충돌 특성시간이 입자-입자에 비하여 약 10000 배 정도 큰 값을 갖게 된다. 즉 입자들 간의 충돌이 일어나기 전에 대부분의 이온이 입자에 부착되어 자유 이온은 존재하지 않는 것으로 생각될 수 있다. 따라서 응집체는 미리 대전 된 기본입자의 응집과정을 통해서만 대전 된다고 가정한다. 이 경우 응집체의 대전량은 응집체를 이루고 있는 기본입자에 포함된 전하들의 총합이 되며, 따라서 응집체의 하전량은 응집체 부피에 비례하게 된다.

한편 기본입자의 하전량은 Adachi 등⁽¹³⁾의 결과를 이용하여 결정하였다. 기본입자의 하전량은 주로 입자의 크기와 이온농도, 그리고 거주시간 등에 의해 결정된다. 그들의 결과에 의하면, 16 nm의 작은 입자는 부분적으로 하전 된다. 따라서 본 연구에서는 동극성 하전의 경우, 평균 하전량 0.3 을 최대로 하였다. 이 경우 기본입자의 30%가 독립적으로 단일 전하를 운반하게 된다. 반면 양극성 하전의 경우, 하전량이 0.3 이라면, 이는 기본 입자의 15%가 단일 양전하를 운반하고, 나머지 15%가 단일 음전하를 운반하는 경우를 지칭한다. 예외적으로 양극성으로 하전 된 경우, 하전량을 3.0 까지 증가시켰다. 비록 이 값이 매우 극단적인 경우에 해당하지만, 하전 효과를 분명히 보여주기 위하여 사용하였다.

3.2 초기 조건

응집체의 성장을 모사하기 위하여, 기본입자의 속도와 위치에 대한 초기조건을 주어야 한다. 화염 에어로졸 반응기에서 기본입자는 대부분 화염대 하류에서 순간적으로 생성되어 응집과정을 거치게 된다. 따라서 기본입자는 통계적으로 균일한 수 농도로 분포되어 있다고 가정하였고, 이때 위치는 3 차원의 각 성분에 대하여 균일 난수 발생 법 (Uniform Random Number Generator)을 이용하여 결정하였다.

한편, 초기 기본 입자는 주변 기체와 열적인 평형 상태에 놓여 있기 때문에, 속도는 각 방향에 대하여 평균이 0 이고, 분산이 $k_b T/m_0$ 인 특성을 갖는 기우시안 분포에서 무작위적으로 선택하여

결정하였다. 본 연구에서는 표준 난수 발생 법 (Normal Random Number Generator)을 이용하여 초기 속도 값을 얻었다.

계산영역에서 기본입자의 수는 500 개로 고정하였다. 계산의 특성상 랜덤변수를 사용하기 때문에 통계적으로 유용한 결과를 얻기 위하여 동일 조건에 대하여 10 회 계산하여 평균치를 택했다. 또한 입자의 부피 분율을 변화시키기 위하여 입자 수는 고정하고 계산 영역의 크기를 변화시켰다.

수치 모사에서 사용한 단위 거리는 기본입자의 직경으로 하였고, 단위시간은 $\tau = (m_0 d_0^2 / k_b T)^{1/2}$ 로, 주어진 온도와 기체조건에서 기본입자가 평균 속력으로 기본입자의 크기만큼 움직이는데 걸리는 시간으로 하였다. 여기에서 m_0 는 기본입자의 질량을 나타낸다. 또한 실제 계산은 단위시간의 1/50 에 해당하는 시간 간격으로 계산하여, 수치 계산상 발생할 수 있는 충돌 응집체 간의 겹침 효과 (Over Lap)를 최소화하였다.

3.3 경계 조건

에어로졸 시스템은 무수히 많은 입자로 구성되어 있기 때문에, 모든 개별입자의 거동을 추적하는 것은 불가능 하다. 이와 같은 경우, 전체 시스템을 대표할 수 있는 적당한 계산 영역을 설정하여 수치 모사를 하게 된다. 따라서 본 연구에서는 계산 격자 내부의 기본입자의 부피 분율을 일정하게 유지하는 주기적 경계 조건 (Periodic Boundary Condition)을 사용하였다. 또한 주기적 경계 조건은 계산 격자 내부의 하전 입자에 작용하는 정전기력을 계산하기 위하여 사용 되었다. 정전기력은 장거리 힘 (Long Range Force)이기 때문에, 계산 격자 내부에 있는 입자에 작용하는 정전기력은 원시 격자에 있는 다른 하전 입자에 의해 작용하는 힘과 그것의 무한 복제 격자에 있는 하전 입자에 의해 작용하는 힘의 무한 합으로 주어진다. 따라서 이 힘은 Kasper⁽¹⁴⁾가 언급한 정전기 분산력을 명시적으로 포함한다. 이러한 정전기력은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$F_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} k_e \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \hat{r}_{ij} \quad (7)$$

정전기력은 거리의 제곱에 반비례하는 힘이므로 만일 충분히 많은 수의 복제된 계산 격자를 포함한다면 정확한 정전기력을 구할 수 있을 것이다. 그러나 이러한 과정은 상당히 많은 계산시간을 필요로 하기 때문에 현실적으로 적용하기가 어렵다.

Brush⁽¹⁵⁾와 Ermak⁽¹⁶⁾은 단 성분 플라즈마 계의 전위를 구하기 위하여, 원시격자와 무한 복제 격자에 의한 전위(Electric Potential)을 원시격자에 있는 입자에 의한 전위로 표현하는 방법을 제시하였다. 그러나 그들의 방법은 계산 격자의 전체 전하량이 항상 0 이 되는 경우에만 적용되는 방법인데, 유한한 전위를 갖기 위한 필요조건 이다. 따라서 그들의 방법은 단극성 하전 상태나 비 균일 양극성 하전의 경우처럼 전체 전하량이 0 이 아닌 경우에 곧바로 적용할 수 없다.

다행히 본 연구에서는 브라운 모사법을 수행하기 위해서 전위가 아닌 정전기력만이 필요하다. 이러한 정전기력은 전위를 도입하지 않고 전위 에너지(Electrostatic Potential Energy)의 구배 함수를 통해 구해진다. 비록 무한개의 하전 입자가 주어진 입자에 정전기력을 작용하지만, 거시적으로 이러한 힘은 서로 상쇄되어 유한한 힘이 되기 때문이다.

본 연구에서 전하는 응집체의 중심에 놓여있고 기체의 유전상수는 일정하다고 가정하였다. 위의 방법을 본 연구에 적용하면 무한 하전 입자에 의해 작용하는 정전기력을 다음과 같이 계산 격자 내부에 있는 입자에 의한 정전기력으로 단순화 할 수 있다.

$$F_i = -\nabla\phi_i \tag{8}$$

$$= -\sum_{j=1}^N k_i q_i q_j [\nabla\psi_1(r_{ij}) + \nabla\psi_2(\bar{r}_{ij})],$$

여기에서 ϕ_i 는 i 번째 응집체의 전위 에너지이고 N 은 원시 계산 격자에 있는 응집체의 수이다. 그리고 q_i 와 q_j 는 응집체가 갖는 전하량을 나타내며, ψ_1 와 ψ_2 는 다음과 같다.

$$\psi_1(r) = \text{erfc}(\sqrt{\pi}r/L) / r - 1/L - Em/L, \tag{9}$$

$$\psi_2(\bar{r}) = \frac{1}{L} \sum_i \left(\frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}|\bar{r}/L + \bar{i}|)}{|\bar{r}/L + \bar{i}|} + \frac{\exp(-\pi l^2) \cos(2\pi \bar{i} \cdot \bar{r}/L)}{\pi l^2} \right).$$

여기에서 L 은 격자의 한 변의 길이를 나타내며, Em 은 Madelung 상수이고 그 값은 단순 입방 격자(simple cubic lattice)에 대하여 $Em = 2.83729479$ 이 된다.⁽¹⁷⁾ 또한 \bar{i} 은 각 성분이 정수 값을 갖는 벡터이며, * 는 $\bar{i} = 0$ 인 경우를 제외하는 것을 나타낸다. ψ_2 에 대한 식을 다루기 위하여, Hansen⁽¹⁸⁾ 이 사용한 3 차 조화함수 전개(Cubic Harmonic Expansion)의 결과를 이용하였다.

따라서 ψ_1 , ψ_2 의 구배는 다음과 같이 표현된다.

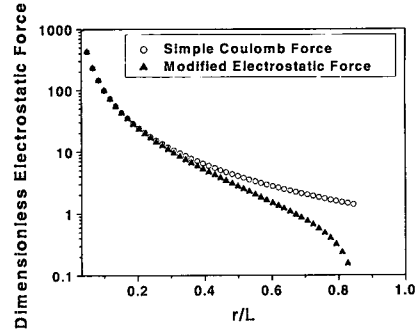


Fig. 1 Comparison between modified electrostatic force versus simple Coulomb force along the diagonal axis

$$\nabla\psi_1(r)_{\hat{x}_k} = -\frac{1}{L^2} \left(2 \frac{\exp(-\pi A)}{A} + \frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi A})}{A^{3/2}} \right) x_k \hat{e}_k \tag{10}$$

$$\nabla\psi_2(\bar{r})_{\hat{x}_k} = -\frac{1}{L^2} \left(\alpha \frac{1}{x_k} + \beta x_k + \gamma x_k^3 + \delta x_k^7 \right) \hat{e}_k \tag{11}$$

여기에서 α, β, γ , 와 δ 는 다음과 같다.

$$\alpha = -\frac{2EFM}{A^3}$$

$$\beta = 2\pi EH - EI + \frac{2\pi EGB - EJB}{A^2} + \frac{4EGB + 2\pi EFM - EKM}{A^3} \tag{12}$$

$$+ \frac{6EFM + 2\pi EDC - ECL}{A^4} + \frac{8EDC}{A^5}$$

$$\gamma = -\frac{4EG}{A^2}$$

$$\delta = -\frac{8ED}{A^4}$$

식 (12)의 대문자는 다음과 같이 표현된다.

$$A = |\bar{r}/L|^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

$$B = x_1^4 + x_2^4 + x_3^4$$

$$C = x_1^8 + x_2^8 + x_3^8$$

$$D = d_8 A^4 + d_{10} A^3 + d_{12} A^6$$

$$E = \exp(-\pi A)$$

$$F = c_6 A^3 + c_8 A^4 + c_{10} A^5 + c_{12} A^6$$

$$G = b_4 A^2 + b_6 A^3 + b_8 A^4 + b_{10} A^5$$

$$H = a_4 A^2 + a_6 A^3 + a_8 A^4 + a_{10} A^5$$

$$I = 4a_4 A + 6a_6 A^2 + 8a_8 A^3 + 10a_{10} A^4$$

$$J = 4b_4 A + 6b_6 A^2 + 8b_8 A^3 + 10b_{10} A^4$$

$$K = 6c_6 A^2 + 8c_8 A^3 + 10c_{10} A^4 + 12c_{12} A^5$$

$$L = 8d_8 A^3 + 10d_{10} A^4 + 12d_{12} A^5$$

$$M = x_1^2 x_2^2 x_3^2 \tag{13}$$

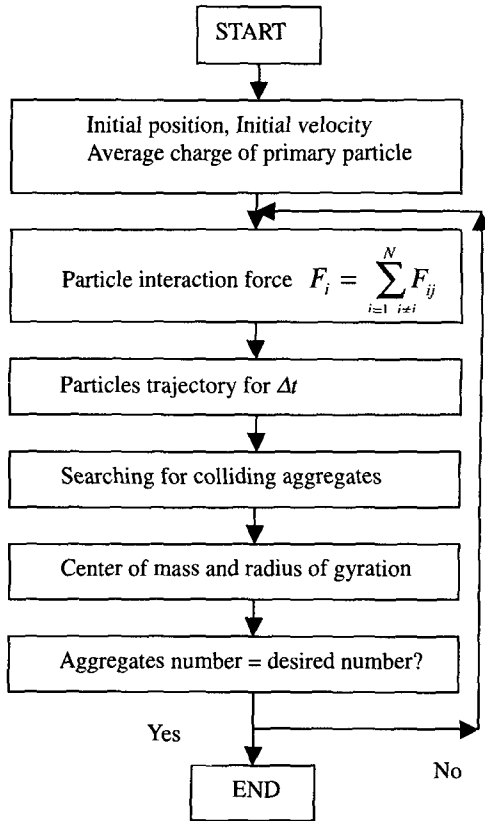


Fig. 2 Flow chart for Brownian dynamic simulation including electrostatic force

계수 a_1, \dots, d_{12} 는 Hansen 의 논문⁽¹⁸⁾에서 제시한 값을 사용하였다.

Fig. 1 은 식 (8)에서 구한 개선된 정전기력 (Modified Electrostatic Force)과 단순 쿨롱 힘(Simple Coulomb Force)을 비교한 것이다. 이 힘은 격자의 중심에 한 개의 하전 입자를 두고 나머지 한 개의 하전 입자를 대각선 방향으로 이동하면서 계산된 값이다. 단순 쿨롱 힘은 단일 계산 격자 내부에 있는 입자에 의한 정전기력만을 고려했고, 개선된 정전기력은 위에서 유도된 무한 복제 격자에 있는 하전 입자의 영향을 모두 고려한 것이다. 두 입자의 거리가 아주 가까우면 그림에서 보는 바와 같이 두 힘의 차이는 거의 없다. 그러나 거리가 커짐에 따라 상대적인 차이는 매우 커지게 된다. 한편 주기적 경계 조건으로 인하여 계산 격자의 중심과 모서리에 위치한 두 하전 입자 사이에 작용하는 정전기력은 0 이 되어야 한다. Fig. 1 을 보면, 개선된 정전기력은 단순 쿨롱 힘과 달리 모서리에서 0 이 된다. 따라서 본 연구에서 유도한 개선된 정전기력은 무한 하전 입자를 포함한 실제

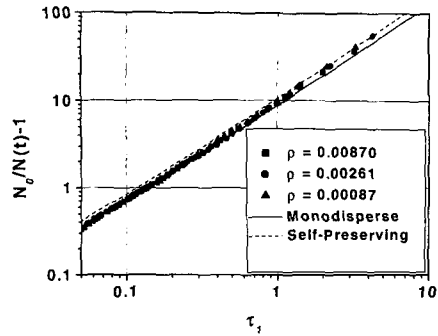


Fig. 3 Comparison of Brownian dynamic simulation versus general dynamic equations for instantaneously coalescing particles

시스템의 특성을 잘 모사해 줌을 알 수 있다.

3.4 계산 과정

두 응집체에 속해있는 임의의 기본입자 가운데 서로 최단거리에 있는 기본입자 사이의 거리가 단 위거리가 되면, 두 응집체가 충돌하여 새로운 응집체를 형성한다고 본다. 여기에서 충돌 후 부착 확률은 1 로 하였다. 또한 응집전후에 운동량과 전 하량은 보존되며, 응집이 일어난 후 새로 생성된 응집체는 곧바로 기체와 열적인 평행상태에 도달 하여 또 다시 브라운 운동을 한다. 이러한 과정을 반복하여 응집체의 성장이 일어나게 되며, Fig. 2 는 대략적인 수치 모사의 흐름도이다.

4. 결과

4.1 브라운 운동 해석법의 구형 모델

본 연구에서 사용한 수치모사법을 검증하기 위하여 잘 알려진 일반 동역학 방정식과 브라운 운동 모사법을 비교해 보았다. 일반 동역학 방정식은 구형입자에 대하여 구성되어 있으므로 비교를 위하여 브라운 입자는 서로 충돌이 일어난 직후 융합되어 항상 구형을 유지한다고 가정하였고, 본 논문에서는 이를 구형모델로 명명하였다.

Fig. 3 에서 볼 수 있듯이, 응집의 초기에서 수 농도 감소 비(reduced number concentration)은 단 분산 입자(Monodisperse Particle)와 유사한 경향을 보인다. 이것은 본 연구의 초기 응집이 단 분산 구형입자로부터 개시되는 점을 고려했을 때, 서로 잘 일치하는 결과이다. 한편 응집이 진행됨에 따라 수 농도 감소 비는 자기 상사형 분포 (Self-preserving distribution)와 유사해 진다. 이것은 응집 후기로 갈수록 크기분포가 자기 보존형으로 근사

된다는 연구결과와 잘 일치한다. 여기에서 수 농도 감소 비는 응집체의 평균크기와 직접적인 연관이 있으며 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\frac{N_0}{N(t)} - 1 = \frac{v_{avg}}{v_0} - 1 \quad (14)$$

여기에서 v_0 는 기본입자의 부피를 나타낸다. 한편 τ_i 은 $v\tau \times \text{volume fraction}$ 을 나타내는 무차원 시간이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 만일 시간 축이 τ_i 으로 표시된다면 부피 분율이 변하더라도 응집체의 성장특성은 변하지 않는다. 이 결과는 기존의 여러 연구와 잘 일치한다.^(7,19)

기본입자가 하전된 경우, 하전 특성에 따른 구형입자의 응집성장 과정이 연구되었다. Fig. 4 는 기본입자가 0 에서 0.3 까지 단극 하전 된 경우, 시간에 따른 응집체의 평균크기의 변화를 보여주고 있다. 응집 초기에서 하전 입자의 응집성장은 중성입자와 유사한 특성을 보인다. 반면 응집이 진행될수록 응집체의 평균크기는 중성과 비교하여 상당히 작아졌으며 0.3 하전의 경우 상당한 시간이 지나도 더 이상 성장이 일어나지 않는 것처럼 보인다. 이것은 응집이 진행될수록 응집체의 하전량이 증가하여 응집체 사이에 강한 전기적 척력이 작용하기 때문이다.

4.2 프랙탈 모델로 계산된 응집체의 형상

프랙탈 모델은 융합이 배제된 구형 모델과 같다. 그러므로 이 경우 응집체의 형상은 응집체의 동역학적 거동을 해석하는데 중요한 요소가 된다. Fig. 5(a)는 중성 입자의 응집과정을 통해 생성된 응집체의 대표적인 형상이다. 이 응집체는 205 개의 기본입자로 구성되어 있는데, 한 변이 31 d_0 인

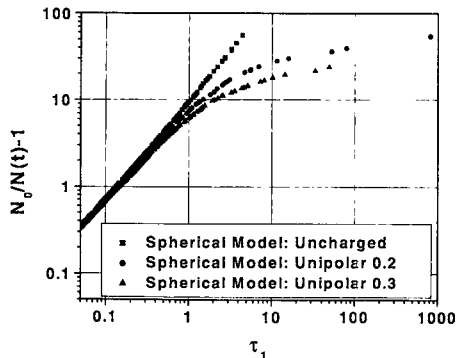
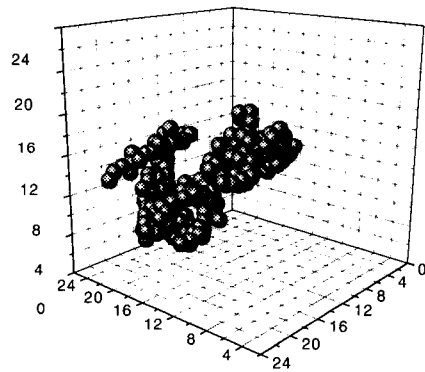


Fig. 4 Effect of particle charge quantity on reduced number concentration for instantaneously coalescing particles

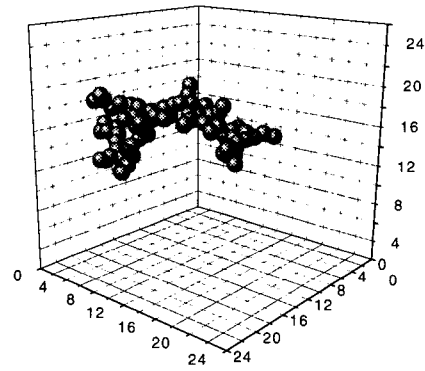
입방체 내부에 존재하는 500 개의 기본입자가 응집과정을 통해 5 개의 응집체로 성장했을 때 얻어진 것이다. 이 응집체의 구조는 대단히 성긴 구조를 갖고 있는데, 기존의 많은 연구자들^(3,6,7,9)에 의해 보고된 응집체의 구조와 유사하다. 한편 Fig. 5(b)의 구조는 Fig. 5(a)보다 더 성긴 구조를 갖는다. 이 응집체는 91 개의 기본입자로 구성되어 있는데, 하전량이 0.3 이며 Fig. 5(a)와 같은 조건에서 구해진 것이다.

4.3 하전 응집체의 프랙탈 차원

응집체의 구조는 프랙탈 차원으로 정량화 된다. 프랙탈 차원은 식 (1)에서 보인 바와 같이 응집체를 이루고 있는 기본입자의 수와 응집체의 회전반경의 관계에서 구해진다. 기본적으로 최소한 두개의 응집체에 대하여 기본입자 수와 회전반경을 대



(a)



(b)

Fig. 5 Visualization of aggregates at $N_0/N(t)=99$ for two different charged cases, (a) initially uncharged case, $n = 205$, (b) 0.3 unipolar charged case, $n = 91$

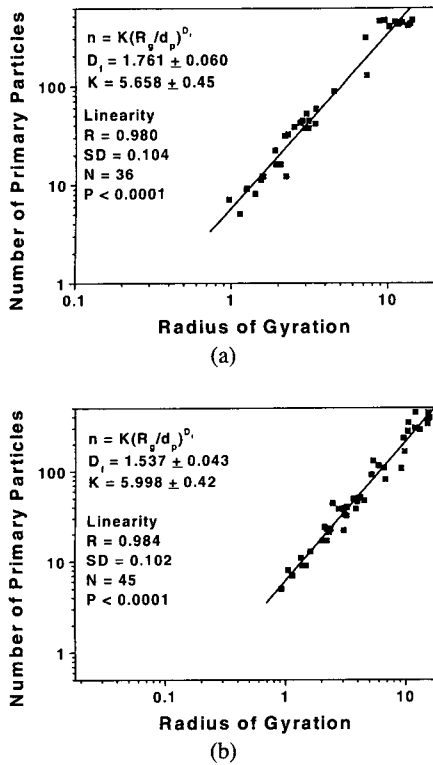


Fig. 6 Radius of gyration, in units of d_0 , versus number of primary particles in aggregates at $N_0/N(t)=99$ for two different charged cases, (a) uncharged case, (b) 0.3 unipolar charged case

수차트에 도시하면 그래프의 기울기로부터 응집체의 프랙탈 차원을 구할 수 있다. 본 연구에서는 통계적으로 안정된 값을 얻기 위하여 $N_0/N(t) = 99$ 가 되는 시간에서, 기본입자를 5 개 이상 포함한다수의 응집체로부터 평균 프랙탈 차원을 구하였다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, 기본입자의 수와 회전반경은 거의 선형적인 관계를 가진다.

이 그래프는 기본입자가 전기적으로 중성인 경우에 대한 결과이며, 프랙탈 차원은 $D_f = 1.76$, 표준편차는 0.060 으로서 Mountain 등⁽⁷⁾이 구한 $D_f = 1.7 - 1.9$, Meakin 과 Wasserman⁽⁶⁾의 $D_f = 1.75 \pm 0.05$, 그리고 Forrest 와 Witten⁽⁹⁾의 1.7-1.9 와 유사한 값을 보인다. 본 연구에 의하면 식 (1)의 지수 관계식은 다음과 같이 정량화 된다.

$$n = 5.658 \left(\frac{R_g}{d_0} \right)^{1.761} \quad (15)$$

한편 Fig. 6(a)에서 보여진 것과 같이 기본입자가

Table 1 Fractal dimensions for various charged states; these data are obtained for $N_0/N(t) = 99$.

Charging State	BC3	BC1	UN0	UC0.2	UC0.3
D_f	1.756	1.732	1.761	1.641	1.537
STD of D_f	0.046	0.044	0.060	0.052	0.043
K	5.473	6.069	5.658	6.122	5.998

동극 하전 된 경우, 프랙탈 차원은 중성입자의 경우 보다 더 작아진다. 입자가 0.3 으로 하전 된 경우, 프랙탈 차원은 1.537 이었고, 표준편차는 0.043 이었다.

응집체의 형상에 미치는 전기적 효과가 Table 1 에 정리되었다. 여기에서 “BC”, “UC”, 그리고 “UN”은 각각 양극성(Bipolar), 동극성(Unipolar), 중성(Uncharged) 하전 상태를 나타내고, 숫자는 그때의 하전량을 나타낸다. 표에서 볼 수 있듯이, 동극성 하전인 경우, 프랙탈 차원은 하전량이 증가함에 따라 작아지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 강한 전기적 반발력으로 인하여 하전 된 작은 응집체가 큰 응집체 내부 깊이 침투하지 못하고, 주로 큰 응집체의 외각에 부착된다. 결과적으로 동극성으로 하전 된 입자의 응집체는 중성인 경우에 비하여 더욱 성긴 구조를 갖게 된다. 그러나 양극 하전인 경우, 프랙탈 차원은 거의 변화가 없었다. 이러한 결과는 응집체의 형상이 중성입자의 응집체와 매우 비슷하기 때문에 나타난 것이라고 보이며, 반대 극성을 갖는 입자가 충돌하면 곧바로 전기적으로 중화되는 것이 원인이라고 생각된다.

4.4 응집체의 크기 분포

Fig. 7 은 응집체의 크기분포와 하전 상태의 관계를 보여준다. 이 그래프들은 각 하전 상태에 따라 100 개의 응집체로부터 얻어졌다. 정밀한 분포를 얻기 위해서 몇 개의 응집체가 필요한지를 조사하기 위하여, 구형 응집체에 대하여 응집체를 50 개에서 200 개까지 증가시키면서 분포함수의 평균과 표준편차를 구하였다. Table 2 에서 볼 수 있듯이, 응집체의 수가 50 개인 경우 표준 편차는 응집체의 샘플링 그룹에 따라 편차가 심한 반면, 응집체의 수가 100 개 이상이면 분포의 표준편차는 거의 안정된 값에 수렴함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 편차의 정밀성과 계산시간을 고려하여 100 개의 응집체를 사용하였다. 한편 이 자료들은 500 개의 기본입자가 5 개의 응집체로 성장했을 때 얻어진 것이므로, 응집체의 평균 부피는 $100 v_0$ 로 모든 경우에 대하여 같은 값을 갖는다.

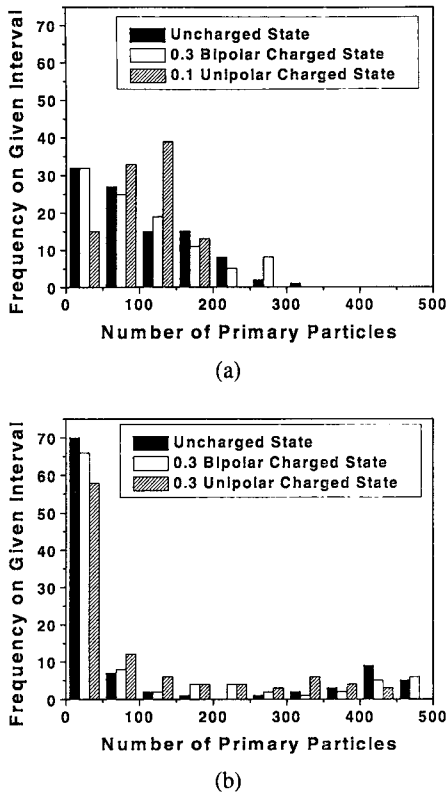


Fig. 7 Aggregate number density for $N_0/N(t) = 99$ for (a) spherical aggregates, and (b) fractal aggregates. This histogram plotted in the interval of 50 primary particles. These data are obtained for $N_0/N(t) = 99$

Table 2 Optimal number of aggregates for stable number distribution; these data are obtained for $N_0/N(t)$

No. of Samples	Average (v_0)	Std Dev. (v_0)
50	100	76.30
50	100	81.35
50	100	83.18
50	100	77.21
100	100	79.84
100	100	78.47
200	100	78.96

Table 3(a)와 3(b)는 Fig. 7(a)와 7(b)의 응집체 분포곡선의 평균과 표준편차를 나타낸다. 중성인 프랙탈 응집체에 대하여, 표준편차는 $160 v_0$ 이며 이 값은 구형 응집체에 비하여 상당히 큰 값을 보인다. 이것은 프랙탈인 경우 구형인 경우에 비하여 충돌단면적이 더 커서 큰 입자의 수가 더 많아졌기 때문이다. 이러한 결과는 Wu 와 Friedlander 의

Table 3 Average volume and standard deviation of number distribution for (a) spherical aggregates, and (b) fractal aggregates; these data are obtained for $N_0/N(t) = 99$

(a)		
Charging State	Average (v_0)	Std Dev. (v_0)
UN	100	79.84
BC 0.3	100	77.68
UC 0.1	100	41.46

(b)		
Charging State	Average (v_0)	Std Dev. (v_0)
UN	100	158.64
BC 0.3	100	147.04
UC 0.3	100	124.24

결과⁽²⁰⁾와 잘 일치한다.

한편 기본입자가 하전 된 경우, 응집체의 부피 분포는 하전 상태에 따라 서로 다른 특성을 보인다. 동극성으로 하전 된 경우, 구형 응집체에 대하여 표준편차는 $41.46 v_0$ 이며 프랙탈 응집체에 대하여 $124.24 v_0$ 의 값을 가지며, 중성 입자와 비교하여 상당히 작은 값이다. 이 결과는 동극성 전하를 갖는 응집체 사이에 작용하는 강한 반발력때문이라고 생각된다. 응집이 진행됨에 따라 많은 전하를 갖는 큰 응집체가 형성되며, 큰 응집체 사이에는 강한 반발력이 형성된다. 반면 작은 응집체는 상대적으로 반발력이 작게 작용하여 응집이 지속적으로 진행된다. 따라서 작은 응집체는 성장이 지속되며 큰 응집체의 성장은 억제 되어 전체적으로 중성인 경우보다 크기분포가 좀더 균일해진다.

양극성으로 하전 된 경우, 구형 응집체의 표준편차는 $77.68 v_0$ 이고 프랙탈 응집체는 $147.04 v_0$ 로서 중성 응집체와 비교하여 약간 작은 값을 갖는다. 양극성으로 대전된 입자는 전기적 인력으로 인해 중성인 경우보다 충돌 빈도수가 높으며 이러한 효과는 주로 응집의 초기에 나타난다. 응집의 중기와 말기에서는 응집체는 양극성 충돌에 의하여 전기적으로 중화된다. 결과적으로 작은 응집체의 수가 약간 줄고 중간 크기의 응집체가 약간 증가함으로써 응집체 크기의 표준편차는 중성 입자에 비하여 약간 작아지게 되는 것으로 생각된다.

4.5 응집체의 성장

하전 상태에 따른 응집체의 성장이 Fig. 8 과 Fig 9 에 표현되어 있다. Fig. 8 에서, 가로 축은 무차원 시간을 나타내고 세로 축은 수 농도 감소 비로서 평균 부피를 나타낸다. 그래프에서 볼 수 있듯이,

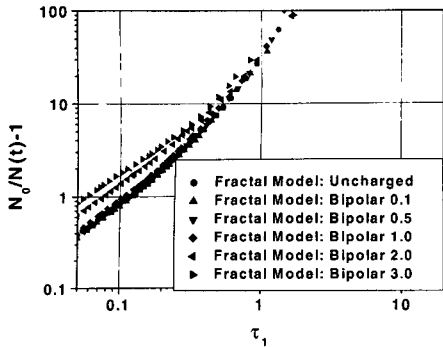


Fig. 8 Reduced number concentration, $N_0/N(t) - 1$, versus reduced time, τ_1 ($(t/\tau) \times \text{volume fraction}$), for various bipolar charged states

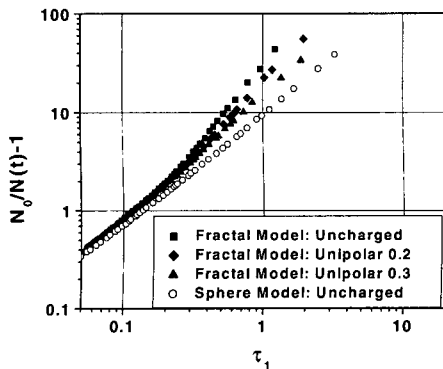


Fig. 9 Reduced number concentration, $N_0/N(t) - 1$, versus reduced time τ_1 ($(t/\tau) \times \text{volume fraction}$), for various unipolar charged states

하전량이 1.0 보다 작은 경우, 양극성 하전 응집체의 평균크기는 중성 응집체의 크기와 거의 같게 나타난다. 반면 1.0 이상의 하전량에서, 응집체의 평균 크기는 중성인 경우보다 더 크게 나타나는데 주로 응집의 초기와 중기에서 나타난다. 이러한 경향은 응집의 후기에서 사라지고 중성과 같은 특성을 보인다. 이것은 양극성으로 하전된 입자 사이에 작용하는 인력과 충돌 직후 전기적으로 중화되는 현상으로부터 이해될 수 있다. 양극성으로 하전된 입자 군은 두 가지 전기력을 받게 된다. 동극성 입자들 사이의 척력과 양극성 입자들 사이의 인력이다. 이들 두 힘 모두 응집체를 성장시키게 한다. 즉 동극성 입자의 척력에 의해 이동하는 입자는 양극성 입자에 의한 인력으로 인해 충돌이 촉진된다. 따라서 응집체의 평균크기는 이러한 힘들이 강하게 작용하는 응집의 초기에서 주로 성장하고, 이러한 영향은 양극성 입자충돌이 이루어짐에 따라 전기적으로 중화되어 사라지게 된다. 이러한 경향은 하전량이 1 보다 큰 영역에서 더욱 분명히 나타난다.

Fig. 9 는 단극성 하전 입자들의 응집 성장과정을 나타낸다. 하전량이 증가할수록 응집체의 평균 크기는 상대적으로 작아진다. 이 결과는 위의 구형 모델에서 본 바와 같이 동극성 입자들 사이에 작용하는 강한 반발력 때문에 나타나는데, 초기 하전량이 클수록 더욱 크게 나타난다. 동극성 하전 입자의 그래프는 특정한 응집체 크기에 다다른 중성입자의 그래프에서 벗어난다. 이 값은 0.3 과 0.2 하전량에 대하여 약 2 와 3 정도가 되는데, 이때 응집체에 포함된 평균 하전량은 0.6 정도가 된다. 이 경우 정전기력은 거의 열적인 힘과 같은 크기가 되어 그래프의 분기가 시작되는 것으로 보인다. Fig. 9 를 보면 또 다른 흥미로운 결과를 볼 수 있다. 프랙탈 모델로부터 계산된 동극성 하전 입자의 응집체가 구형 모델로부터 계산된 중성 입자의 응집체 크기보다 더 크게 나타난다. 이 결과는 다음의 두 가지 효과의 경쟁관계로부터 해석될 수 있다. 하나는 프랙탈 차원이고 다른 하나는 전기적 반발력이다. 즉 프랙탈 차원이 감소하면 응집체의 충돌 단면적이 급격히 증가하여 응집체의 충돌율을 증가시킨다. 한편 동극성 하전량이 증가함에 따라 충돌 입자들 간의 반발력이 커져서 충돌율을 낮추게 된다. 본 연구결과에서 충돌율은 주로 충돌 단면적의 증가에 의해 지배적인 영향을 받으며, 전기적 반발력의 영향은 상대적으로 미미한 것으로 나타났다. 따라서 하전 입자의 응집성장을 모사하기 위해서는 프랙탈 모델이 사용되어야 한다.

5. 결론

하전 입자의 응집과정을 모사하기 위한 수치모사 기법이 브라운 운동 모사법을 기반으로 개발되었고, 자유분자 영역의 응집과정을 모사하는데 사용되었다. 정전기력의 무한함을 계산하기 위하여 개선된 정전기력을 도입하였으며, 이 모델은 주기적 경계조건의 특성을 잘 표현하였다.

중성 입자의 프랙탈 차원은 1.761 으로서 기존의 여러 연구와 잘 부합되었다. 전하가 응집체의 중심에 놓여 있다고 가정하면, 양극성으로 하전된 입자의 경우, 프랙탈 차원은 중성과 비교하여 거의 변화가 없었으며 응집체의 평균 크기는 응집 초기에서 중성입자보다 더 커짐을 알 수 있었다. 반면 단극성인 경우, 입자의 하전량이 0.2 에서 0.3 으로 증가하면, 프랙탈 차원은 1.641 에서 1.537 으로 줄어 들었고 응집체의 평균 크기도 더 줄어들었다.

한편, 본 연구는 전하가 응집체의 중심에 집중된 경우를 가정하여 수행되었다. 그러나 일반적으로 전하의 위치는 입자의 전기 전도도에 따라 서로 다르다. 예를 들어 입자가 비 전도체인 경우, 전하는 응집이 진행되는 동안 기본 입자 위에 고정된다. 반면 입자가 전도체이면, 전하는 응집체 위의 표면에 분포하게 되는데, 비 구형 응집체의 경우 전하분포는 균일하지 않으며, 전하는 전체 응집체 시스템의 전기 에너지를 최소로 하는 위치에 놓이게 된다. 그러나 아직까지 전하의 위치에 따른 응집특성의 변화에 대한 연구가 없는 실정이다. 따라서 하전 입자의 응집 성장을 입자의 전기적 물성에 따라 엄밀히 살펴볼 필요가 있으며, 이에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

후 기

본 논문은 과학기술부의 국가지정 연구실 사업과 교육인적자원부의 두뇌한국 21 사업, 그리고 한국과학재단의 기본연구 과제(no. 98-02000-03-01-3)의 재정지원을 받아 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Kruijs, F. E., Fissan, H. and Peled, A., 1998, "Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications-a Review," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 511~535.
- (2) Pratsinis, S. E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219.
- (3) Hurd, A. J. and Flower, W. L., 1988, "In Situ Growth and Structure of Fractal Silica Aggregates in a Flame," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 122, pp. 178~192.
- (4) Julien, R. and Bodet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapore, pp. 77~102.
- (5) Matsoukas, T. and Friedlander, S. K., 1991, "Dynamics of Aerosol Aggregate Formation," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 146, pp. 495~506.
- (6) Meakin, P. and Wasserman, Z. R., 1984, "Some Universality Properties Associated with Cluster-Cluster Aggregation Model," *Phys. Lett.*, Vol. 103A, pp. 337~341.
- (7) Mountain, R. D., Mulholland, G. W. and Baum Howard, 1986, "Simulation of Aerosol Agglomeration in the Free Molecular and Continuum Flow Regimes," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 114, pp. 67~81.
- (8) Xiong, Y., Pratsinis, S. E. and Mastrangelo S. V. R., 1992, "The Effect of Ionic Additives on Aerosol Coagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 153, pp. 106~117.
- (9) Forrest, S. R. and Witten Jr, T. A., 1979, "Long-Range Correlations in Smoke-Particle Aggregates," *J. Phys. A: Math. Gen.*, Vol. 12, pp. L109~L117.
- (10) Reif, F., 1985, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics - International Edition 1985*, McGraw-Hill, Singapore, pp. 560~577.
- (11) Turq, P., Lantelme, F. and Friedman, H. L., 1977, "Brownian Dynamics: Its Application to Ionic Solutions," *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, pp. 3039~3044.
- (12) Ermak, D. L. and Buckholz, H., 1980, "Numerical Integration of the Langevin Equation: Monte Carlo Simulation," *J. Comp. Phys.*, Vol. 35, pp. 169~182.
- (13) Adachi M., Kousaka Y. and Okuyama K., 1985, "Unipolar and Bipolar Diffusion Charging of Ultrafine Aerosol Particles," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 16, pp. 109~123.
- (14) Kasper, G., 1980, "Electrostatic Dispersion of Homopolar Charged Aerosols," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 81, pp. 32~40.
- (15) Brush, S. G., Sahlín, H. L. and Teller, E., 1966, "Monte Carlo Study of One-Component Plasma. I," *J. Chem. Phys.*, Vol. 45, pp. 2102~2121.
- (16) Emark, D. L., 1975, "A Computer Simulation of Charged Particles in Solution. I. Technique and Equilibrium Properties," *J. Chem. Phys.*, Vol. 62, pp. 4189~4196.
- (17) Kittel, C., 1967, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, pp. 91.
- (18) Hansen, J. P., 1973, "Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasma," *Phys. Rev. A*, Vol. 8, pp. 3096~3109.
- (19) Kaplan, C. R. and Gentry, J. W., 1988, "Agglomeration of Chain-Like Combustion Aerosols Due to Brownian Motion," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 8, pp. 11~28.
- (20) Wu, M. K. and Friedlander, S. K., 1993, "Enhanced Power Law Agglomerate Growth in the Free Molecule Regime," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, pp. 273~282.