

## 분자간 충돌과정에 따른 병진-회전-진동에너지의 이완율

허 중 식\*

(2004년 3월 18일 접수, 2004년 10월 19일 심사완료)

### The Effects of the Collision Process Between Molecules on the Rates of Thermal Relaxation of the Translational-Rotational-Vibrational Energy Exchange

Joong-Sik Heo

**Key Words:** Thermal Relaxation Rates(열적 이완율), Direct Simulation Monte Carlo Method(직접 모사법), Double Relaxation(이중이완), Number of Degrees of Freedom(자유도), Simple Harmonic Oscillator(단순조화진동자)

#### Abstract

A zero-dimensional direct simulation Monte Carlo(DSMC) model is developed for simulating diatomic gas including vibrational kinetics. The method is applied to the simulation of two systems: vibrational relaxation of a simple harmonic oscillator and translational-rotational-vibrational energy exchange process under heating and cooling. In the present DSMC method, the variable hard sphere molecular model and no time counter technique are used to simulate the molecular collision kinetics. For simulation of diatomic gas flows, the Borgnakke-Larsen phenomenological model is adopted to redistribute the translational and internal energies.

#### 기호설명

$c$	:	속도
$d$	:	분자의 지름
$f$	:	분포함수
$F$	:	fraction
$k$	:	볼츠만 상수
$Kn$	:	Knudsen number
$m_r$	:	reduced mass
$n$	:	수밀도(number density)
$N$	:	분자수
$t$	:	시간
$T$	:	온도

$v$	:	진동에너지
$Z$	:	이완충돌수

#### 그리스 문자

$\alpha$	:	포텐셜 지수
$\epsilon$	:	에너지
$\zeta$	:	내부 자유도(DOF)
$\Theta$	:	특성온도
$\lambda$	:	평균자유경로(mean free path)
$\mu$	:	점성계수
$\sigma_T$	:	충돌단면적
$\tau$	:	충돌시간

#### 하첨자

$g$	:	relative
$o$	:	초기상태

\* 회원, 한국기체유화시험연구원 연구개발팀

E-mail : jsheo@mpi.or.kr

Tel : (031)785-1272 Fax : (031)785-1239

*rot, r* : 회전(rotation)  
*tr* : 병진(translation)  
*vib, v* : 진동(vibrational)

상첨자  
 \* : 평형상태

### 1. 서 론

극초음속 또는 고온의 희박기체유동(rarefied gas flow)은 연속체유동과 비교할 때 기체분자들 간의 상대적인 충돌수의 감소로 인해 열적 또는 화학적인 비평형상태에 놓이게 된다. 이러한 비평형유동에서는 각 에너지모드간의 평형상태는 깨어지고 이와 관련된 병진, 회전, 진동온도는 서로 달라지게 된다.

이러한 비평형 유동장에 대한 유동해석은 기존의 Navier-Stokes 방정식만을 사용해서는 해석할 수 없고, 위상공간에서의 분포함수에 대한 보존적인 Boltzmann 방정식을 풀어야 한다. 그러나, Boltzmann 방정식의 풀이는 충돌을 무시할 수 있는 자유분자영역등 극소수의 경우를 제외하고는 입자간의 충돌을 고려해 생긴 적분항으로 인해 해석이 매우 어렵다.

DSMC(direct simulation Monte Carlo)법<sup>(1)</sup>은 미시적인 관점에서 이러한 비평형유동과 관련된 실제 기체를 모델링하는 수치기법이다. 비평형유동은 분자들간의 연속적인 충돌로 인해 각 에너지모드간의 에너지교환이 이루어져 평형상태로 이완(relaxation)되게 된다. 본 연구에서는 이러한 분자간의 충돌과정에 따른 이완문제를 다루고자 한다.

DSMC법의 주된 가정은 일정한 시간간격동안에 분자간의 충돌과 자유운동을 분리시키는 것이다. 즉, 먼저 공간적으로 균일하게 분포되어 있는 기체들에 대한 이완문제를 풀고, 그 다음에는 각각의 분자들을 자유운동(free molecular motion without collision)시키게 된다. DSMC법에서 가장 중요한 계산과정이라고 할 수 있는 분자들간의 충돌과정은 많은 선행연구자들에 의해 연구되어 왔으며, 충돌계산의 목적은 결국 충돌후의 분자들의 에너지상태를 결정하는 것이라고 할 수 있다.

일반적으로 병진 및 회전에너지는 연속적으로

분포되어 있는 평형상태함수로부터 샘플링하고, 진동에너지는 연속적이 아닌 분할된 에너지분포(discrete or quantized energy distribution)로부터 얻어진다. DSMC 수치해석시 분자들간 충돌과정의 묘사는 Borgnakke-Larsen<sup>(2)</sup> 현상학적 모델을 이용하게 되며, 이 모델의 핵심은 충돌의 일부분은 비탄성충돌로 가정하고, 나머지는 모두 탄성충돌로 간주하는 것이다.

Boyd<sup>(3,4)</sup>는 회전-병진 운동간의 에너지교환시 이완에 필요한 회전 분자충돌수(rotational relaxation collision number)  $Z_r$ 를 두 분자간의 상대 병진에너지 및 충돌에너지로부터 구하였으며, 이를 1차원 충격파문제에 적용시켰다. 또한 Landau-Teller 이론을 이용하여 진동-병진 운동간의 에너지교환시 단순조화진동자(simple harmonic oscillator)에 대한 각 레벨간의 천이확률(one-step transition probability)을 구하였으며, 연속체이론과 DSMC 수치해석결과가 매우 잘 일치함을 보여주었다.<sup>(5)</sup>

Hass와 Boyd<sup>(6)</sup>는 화학반응시 나타나는 해리(dissociation)과정을 묘사하기 위하여 분자가 해리될 확률을 이론적으로 구하였다. 또한 이 확률을 이용하여 1차원 충격파해석을 수행하였고 기존 실험결과와 잘 일치함을 보여주었다. 그러나 해리 확률에 나타나는 상수를 결정하기가 매우 곤란하며, 이를 위해서는 실험결과와의 비교가 필수적이라는 단점이 있다.

Hass 등<sup>(7)</sup>은 병진-회전-진동운동(T-R-V)간의 에너지교환시 각각 병진-회전 및 회전-진동과정을 따로 구분하여 반복계산을 수행함으로써 각 에너지모드간의 정확한 에너지 균형을 이룸을 보여주었다. 또한 회전에너지의 이완시에는 에너지교환 확률을 단순히 회전충돌수의 역수로 보지 않고, 이를 Jeans 방정식으로부터 이론적으로 구하였으며, 결과적으로 DSMC 수치해는 이론해와 잘 일치하였다.<sup>(8)</sup>

이와 같은 DSMC 수치해석시 가장 중요한 부분이라고 할 수 있는 분자간 충돌과정은 먼저 에너지교환확률  $P$ 를 계산한다. 그 다음 이 확률값과 난수(random number)를 비교함으로써 실제 에너지가 교환되는지의 여부를 판별하게 되며, 이를 acceptance-rejection 방법이라고 한다. 이 때 충돌하는 두 개의 분자들 중 어느 하나가 acceptance-rejection 방법에 의해 이완되면 다른 나머지 분자 한 개도 역시 이완시키는 방법을 pair selection 방

법이라 하고, 두 개의 분자 각각에 대해 acceptance-rejection 방법을 적용시키는 것을 particle selection 방법이라고 한다. 본 연구에서는 후자인 particle selection 방법을 선택하여 해석하고자 한다.

본 연구에서는 병진-회전-진동운동의 이완이 복합된 다모드이완(multi-mode relaxation)인 경우, 한 개의 에너지모드가 이완되면 다른 분자 또는 다른 에너지모드는 이완시키지 않는 단일이완(single relaxation)과 각 에너지모드와 각각의 분자에 대해 acceptance-rejection 방법을 적용시키는 이중이완(double relaxation)을 대상으로 이에 따른 이완과정을 각각 살펴보고자 한다.

## 2. 수치해석방법

### 2.1 분자모델

기체의 점성계수나 확산계수를 정확히 표현할 수 있는 분자모델에 대한 많은 연구들이 진행되었으며, 본 연구에서는 Bird<sup>(1)</sup>에 의해 개발된 가변강구(VHS, variable hard sphere) 모델을 이용하여 해석하였다. VHS 모델인 경우 총 충돌단면적(total collision cross-section)  $\sigma_T$ 는  $\pi d^2$ 이고, 여기서  $d$ 는 분자간 상대속도  $c_r$ 의 함수로서 다음과 같이 표현된다.

$$d = d_{ref} \left\{ \frac{(2kT_{ref}/m_r c_r^2)^{\omega-1/2}}{\Gamma(5/2-\omega)} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $\omega$ 는 점성계수와 온도사이의 관계식에서 나타나는 지수( $\mu \propto T^\omega$ )이며, 본 연구에서는 지수  $\omega$ 가 1인 Maxwell분자를 이용하였다. VHS 충돌모델인 경우 분자간 충돌후의 산란각 분포는 강체구(hard sphere) 모델처럼  $0 \sim 180^\circ$ 사이에서 균일하게 분포하지만 실제기체의 점성계수에 대한 온도의 관계식에 맞도록 충돌단면적이 상대속도에 따라 변하게 된다.

### 2.2 에너지교환 모델

이원자분자 이상의 경우 분자간의 충돌시 내부 에너지 변화를 고려해야 한다. Borgnakke-Larsen 현상학적 모델<sup>(2)</sup>은 충돌의 일부분은 비탄성충돌

로 가정하고, 나머지는 모두 탄성충돌로 간주하는 것이다. 비탄성충돌에 의한 병진에너지와 내부에너지는 평형상태분포를 따르도록 샘플링하게 된다. 이러한 에너지의 재분배는 다음과 같은 과정을 거쳐 이루어진다.

분자가 서로 충돌하는 경우의 총에너지  $\varepsilon_T$ 는 다음과 같다.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_g + \varepsilon_{r1} + \varepsilon_{r2} + \varepsilon_{v1} + \varepsilon_{v2} \quad (2)$$

여기서  $\varepsilon_g$ 는 병진에너지,  $\varepsilon_r$ 과  $\varepsilon_v$ 는 회전 및 진동 에너지를 각각 나타내고, 하첨자 1과 2는 충돌쌍(collision pair)을 의미한다.

식 (2)의 총에너지  $\varepsilon_T$ 는 충돌후 다음 식으로 표현되는 샘플링 비율  $F$ 에 의하여 상대 병진 에너지를 각각의 분자에 부여하게 된다.

$$\varepsilon_g' = \varepsilon_T F \quad (3)$$

$$f^*(F) dF = \frac{\Gamma(\zeta_T/2)}{\Gamma(\zeta_g/2)\Gamma((\zeta_T-\zeta_g)/2)} \times \times F^{\zeta_g/2-1} (1-F)^{(\zeta_T-\zeta_g)/2-1} dF \quad (4)$$

여기서  $\zeta$ 는 각 분자의 내부 자유도를 나타내며,  $\zeta_T = \zeta_g + \zeta_{r1} + \zeta_{r2} + \zeta_{v1} + \zeta_{v2}$ 이다.

식 (4)는 샘플링 비율  $F$ 의 평형상태분포를 나타낸 것이다. 결국 내부에너지간의 분배는 선형 이원자분자인 경우  $2:\zeta_v$ 의 비율로 각 분자에 나뉘어진다.

### 2.3 물리량의 계산

본 연구에서는 병진운동, 회전운동 및 진동운동에 의한 에너지를 고려하였으며, 평형상태에서 총 온도(overall temperature)는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$T = (3T_{tr} + \zeta_{rot} T_{rot} + \zeta_v T_v) / (3 + \zeta_{rot} + \zeta_v) \quad (5)$$

여기서  $T_{tr}$ 은 병진온도,  $T_{rot}$ 는 회전온도,  $T_v$ 는

진동온도,  $\zeta_{rot}$ 는 회전자유도,  $\zeta_v$ 는 진동자유도를 각각 나타낸다.

병진온도, 회전온도 및 진동온도는 각각 다음과 같다.

$$\frac{3}{2} kT_{tr} = \overline{mc^2} - mc_o^2 \quad (6)$$

$$T_{rot} = (2/k) (\overline{\varepsilon_{rot}} / \zeta_{rot}) \quad (7)$$

$$T_v = \frac{\Theta_v}{\ln(N_0/N_1)} \quad (8)$$

여기서  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $\overline{\varepsilon_{rot}}$ 는 평균 회전에너지,  $c_o$ 는 평균속도(stream velocity)를 각각 나타낸다. 그리고  $\Theta_v$ 는 진동특성온도(vibrational characteristic temperature),  $N_0$  및  $N_1$ 은 각각 진동에너지 레벨 0과 1에 있는 분자수를 각각 의미한다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 분자간 충돌과정시 단일이완과 이중이완을 대상으로 이에 따른 이완과정을 각각 살펴보았다. 병진에너지가 이완중 일정한 등온조, 병진-회전-진동 에너지 교환과정, 그리고 가열 및 냉각 열저장조(heat bath)에 대하여 DSMC법을 각각 적용시켰다.

#### 3.1 등온조(isothermal heat bath)

분자의 진동이완시간  $\tau_v$ 는 분자들의 평균 진동에너지  $\langle v \rangle$ 의 변화율에 의해 다음과 같은 Laundau-Teller 식으로 표현된다.<sup>(9)</sup>

$$\frac{d\langle v \rangle}{dt} = \frac{\langle v \rangle^* - \langle v \rangle}{\tau_v} \quad (9)$$

여기서 상첨자 \*는 평형상태,  $\langle \rangle$ 는 분자들의 평균값을 각각 의미한다. 등온상태에서는 온도  $T$ 와  $\tau_v$ 가 각각 일정하므로 윗 식은 다음과 같

이 적분된다.

$$\frac{\langle v \rangle^* - \langle v \rangle}{\langle v \rangle^* - \langle v \rangle_o} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \quad (10)$$

Fig. 1은 무차원 시간에 따른 진동에너지의 변화를 나타낸 것으로서 병진에너지가 이완과정동안 일정하게 유지되는 등온조인 경우이다. 여기서 초기의 진동에너지  $\langle v \rangle_o$ 는 0으로 가정하였으며, 평형온도  $T^*$ 는 진동특성온도  $\Theta_v$ 의 0.45배로 가정하였다. 또한 분자간 진동충돌수는  $Z_v=10$ 으로 일정하게 두었으며, DSMC 해석시 진동에너지 교환확률은  $1/Z_v$ 로 하였다. 한편 Fig. 1에서 시간  $t$ 는 분자간 충돌시간  $\tau_c$ 로 무차원화 하였으며, 다음 식 (11)로 정의된다.<sup>(1)</sup>

$$\tau_c = \frac{1}{4 d_{ref}^2 n \sqrt{\pi k T_{ref}/m} (T/T_{ref})^{(1-\omega)}} \quad (11)$$

지수함수형태로 표현되는 Laundau-Teller 방정식의 엄밀해인 식 (10)과는 다른 두 개의 수치해를 Fig. 1에서 볼 수 있다. 초기에는 엄밀해 보다 빠르게 이완되고 있으며, 시간의 경과에 따라 엄밀해 보다 느리게 이완되는 것을 볼 수 있다.

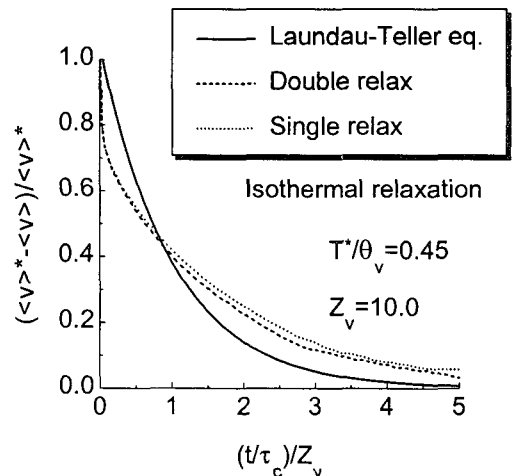


Fig. 1 Vibrational energy during relaxation in isothermal reservoir

이중이완은 각 에너지모드 및 분자가 독립적으로 이완되므로 단일이완인 경우보다 약간 더 빨리 이완이 진행됨을 볼 수 있으나, 큰 차이는 보이지 않는다. 두 결과 모두 Landau-Teller 방정식의 엄밀해와는 크게 차이가 있음을 볼 수 있다.

이러한 차이점은 회전에너지의 이완과정에서도 나타난다.<sup>(8)</sup> 결국 Fig. 1으로부터 진동에너지 교환 확률을 단순히  $1/Z_v$ 로 가정하여 계산하는 것은 부정확하다는 결론이 된다.

3.2 T-R-V energy exchange

Fig. 2는 T-R-V(translational-rotational-vibrational) 에너지 교환과정일 때, DSMC 해석시 충돌과정에서 나타나는 분자간 상대 병진에너지의 샘플링 비율  $F$ 의 분포를 이론해인 식 (4)와 비교하여 나타낸 것이다.

그림에서 보듯이 Borgnakke-Larsen 모델을 이용한 DSMC 수치해석은 전체적인  $F$ 의 분포경향은 비슷하지만 정량적으로 이론해와 차이를 보임을 알 수 있으며, 샘플링 비율  $F$ 가 1에 가까울수록 그 차이는 더욱 증가함을 알 수 있다. 이는 일반적으로 DSMC법에 적용되고 있는 Borgnakke-Larsen 모델의 단점을 보여주고 있다.

이를 해결하는 방안으로서 T-R과 R-V 에너지 교환과정을 각각 반복적으로 계산하는 방법(iteration-equipartition scheme)을 Haas등<sup>(7)</sup>이 제시하였으나, 위와 같은 결과를 직접적으로 나타내지는 않았다. 한편 Fig. 2는 이중이완의 DSMC 결과이며, 단일이완의 경우에도  $F$ 의 분포가 이중이완의 결과와 비슷하기 때문에 편의상 그림에 나타내지는 않았다.

Fig. 3은 시간에 따른 병진, 회전 및 진동온도의 이완과정을 나타낸 것으로서 Fig. 1의 경우에서와 같이 이중이완인 경우 다소 빨리 이완이 진행됨을 볼 수 있으며, 특히 회전온도의 이완이 빨라짐을 확인할 수 있다.

시간에 따른 유효 진동자유도(effective vibrational degrees of freedom)의 변화를 Fig. 4에 나타내었으며, 시간의 증가에 따른 평형상태로의 수렴과정을 볼 수 있다. 본 연구에서는 진동에너지의 분포모델로 단순조화진동자(simple harmonic oscillator)를 사용하였으며, 이 때 진동자유도  $\zeta_v$ 는 다음 식으로 표현되며, 이를 Fig. 4에 DSMC 수치해

석 결과와 같이 나타내었다.

$$\zeta_v = \frac{2\theta_v T}{\exp(\theta_v/T) - 1} \tag{12}$$

Fig. 5는 시간에 따른 진동에너지와 회전에너지간의 에너지비율과 각각의 자유도비율에 관해 나타낸 것이다. 회전에너지와 진동에너지간에 정확한 에너지분배가 이루어지고 있으며, 이 비율은 각각의 자유도의 비율과 같음을 알 수 있다.

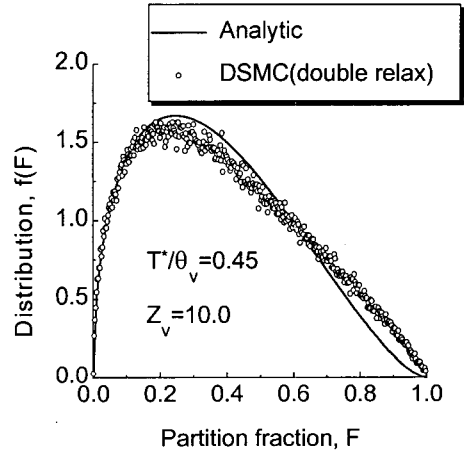


Fig. 2 Comparison between equilibrium distribution of partitioning function and Borgnakke-Larsen model

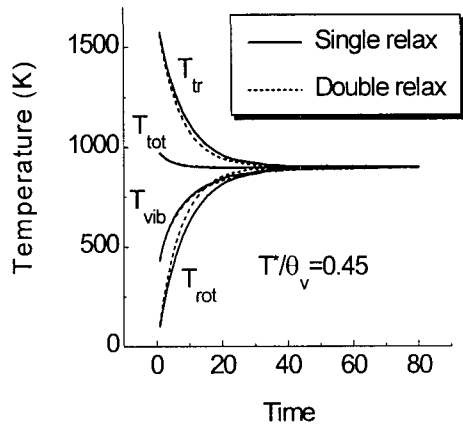


Fig. 3 T-R-V relaxation at  $T^*/\theta_v=0.45$

3.3 가열조 및 냉각조

다음은 비평형상태에서의 진동에너지분포의 이완과정을 알아보았다. 이 경우 이중이완과 단일이완의 해석결과에는 거의 차이가 없었기 때문에 본 연구결과로는 이중이완의 결과를 제시하였다.

가열되는 경우와 냉각되는 경우 두 가지를 해석대상으로 하였다. 즉 초기에 분자의 진동에너지를 2000 K에 해당되는 에너지분포를 주고, 이완이 시작되면서 급격히 열저장조의 온도를 6000 K으로 높이는 가열의 경우, 그리고 이와는 반대로 초기 진동에너지를 6000 K에 해당되는 분포를 주고, 급격히 열저장조의 온도를 2000 K으로 낮추는 냉각의 경우이다. 단, 회전-진동운동간의 에너지 교환과정을 알아보기 위하여 병진에너지의 교환은 고려하지 않았다.

Fig. 6은 위의 두 가지 경우에 대한 평형상태에서의 진동분포함수를 각각 나타낸 것이다. 레벨이 높을수록 분자들의 샘플링이 작아 흐트러짐의 정도가 더욱 심해짐을 알 수 있다. 또한 실선으로 표시한 각 경우의 지수함수적인 평형상태의 볼츠만분포를 따르고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 가열인 경우 레벨 0과 1에 있는 분자들의 시간에 따른 분포를 보여주고 있으며, 전체 분자수로 정규화된 값을 나타낸 것이다. 레벨 0에 있는 분자들은 이완과 동시에 에너지를 공급받아 상류의 에너지 레벨로 급격히 천이가 발생함을 볼 수 있으며, 상대적으로 레벨 1에 있는 분자들의 천이는 이보다는 작음을 알 수 있다.

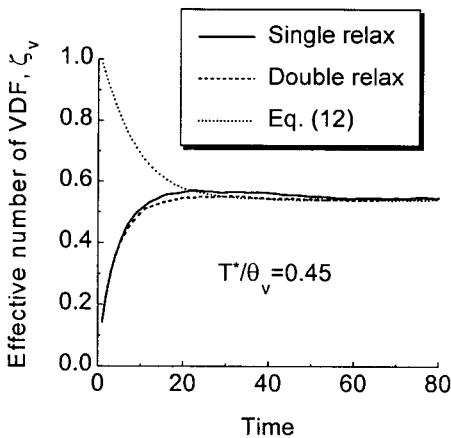


Fig. 4 Degree of excitation at  $T^*/\theta_v=0.45$

한편 Fig. 8은 냉각인 경우 레벨 0과 1에 있는 분자들의 시간에 따른 분포를 각각 보여주고 있다. 상류의 에너지 레벨에 있는 분자들은 이완과 동시에 주위로 에너지를 빼앗겨 보다 안정한 에너지 레벨인 기저상태로 다시 돌아옴을 알 수 있다.

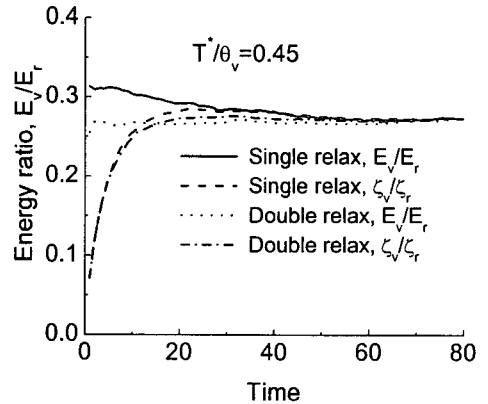


Fig. 5 Comparison between energy ratio and DOF ratio

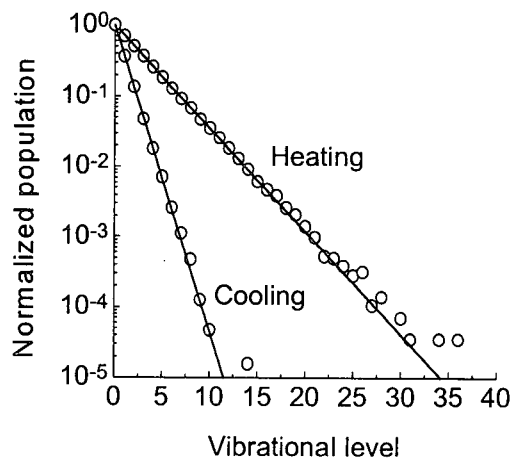


Fig. 6 Equilibrium steady-state distributions of vibrational energies for simple harmonic oscillator

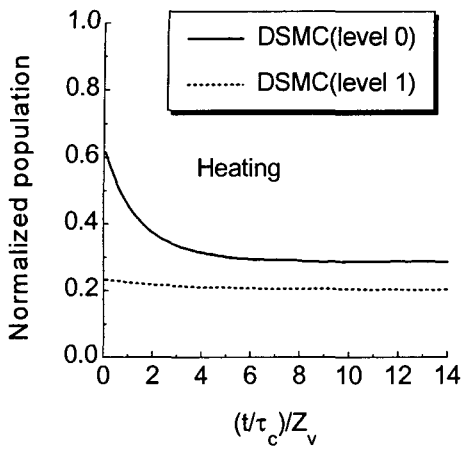


Fig. 7 Vibrational relaxation history in a heating environment

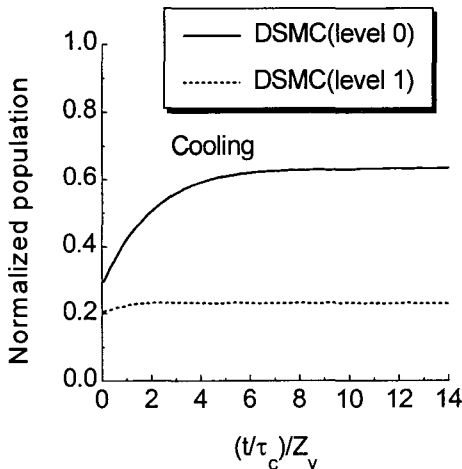


Fig. 8 Vibrational relaxation history in a cooling environment

#### 4. 결론

본 연구에서는 병진-회전-진동운동의 이완이 복합된 다모드이완의 경우 단일이완과 이중이완의 이완과정을 각각 고찰해 보았다.

이중이완은 각 에너지모드 및 분자가 독립적으로 이완되므로 단일이완인 경우보다 약간 더 빨리 이완이 진행됨을 볼 수 있었으나, 큰 차이는 보이지 않았다. 그리고 모두 Landau-Teller 방정

식의 엄밀해와는 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 병진-회전-진동 에너지 교환과정일 때 단일이완과 이중이완 모두 회전에너지와 진동에너지간에 정확한 에너지분배가 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 결론적으로 DSMC 수치해석결과에는 단일이완과 이중이완간의 차이점이 크게 나타나지는 않았으며, 이에 따라 보다 시간이 단축되는 단일이완을 사용하는 것이 복잡한 유동문제를 푸는데 매우 효과적이라고 판단된다.

#### 참고문헌

- (1) Bird, G. A., 1994, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, Oxford.
- (2) Borgnakke, C. and Larsen, P. S., 1975, "Statistical Collision Model for Monte Carlo Simulation of Polyatomic Gas Mixture," *J. Comput. Phys.*, Vol. 18, pp. 405~420.
- (3) Boyd, I. D., 1990, "Rotational-Translational Energy Transfer in Rarefied Nonequilibrium Flows," *Phys. Fluids*, Vol. A2, No. 3, pp. 447~452.
- (4) Boyd, I. D., 1990, "Analysis of Rotational Nonequilibrium in Standing Shock Waves of Nitrogen," *AIAA J.*, Vol. 28, No. 11, pp. 1997~1998.
- (5) Boyd, I. D., 1991, "Analysis of Vibrational-Translational Energy Transfer Using the Direct Simulation Monte Carlo Method," *Phys. Fluids*, Vol. A3, No. 7, pp. 1785~1791.
- (6) Hass, B. L. and Boyd, I. D., 1993, "Models for Direct Monte Carlo Simulation of Coupled Vibration-Dissociation," *Phys. Fluids*, Vol. A5, No. 2, pp. 478~489.
- (7) Hass, B. L., McDonald, J. D. and Dagum, L., 1993, "Models of Thermal Relaxation Mechanics for Particle Simulation Methods," *J. Comput. Phys.*, Vol. 107, pp. 348~358.
- (8) Hass, B. L., Hash, D. B., Bird, G. A., Lumpkin III, F. E. and Hassan, H. A., 1994, "Rates of Thermal Relaxation in Direct Simulation Monte Carlo Methods," *Phys. Fluids*, Vol. A6, No. 6, pp. 2191~2201.
- (9) Anderson, J. D., 1998, *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics*, McGraw-Hill.