

工學博士 學位論文

分子動力學法을 利用한 **Nano-Scale**界의
平衡狀態에 關한 研究

**A Study on the Equilibrium State of Nano-Scale System
with Molecular Dynamics**

指導教授 金 京 根

2005年 8月

韓國海洋大學校 大學院

기관시스템공학과

崔 顯 奎

本 論 文 을 崔 顯 奎 의 工 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長 吳 喆 印

委 員 崔 順 烈 印

委 員 金 京 錫 印

委 員 金 由 澤 印

委 員 金 京 根 印

2005年 7月 11日

목 차

| | |
|-----------------------|-----------|
| Abstract | iii |
| 그림 목차 | v |
| 표 목차 | viii |
| 사용기호 | ix |
| | |
| 제1장 서론 | 1 |
| 1.1 연구의 배경 | 1 |
| 1.2 종래의 관련 연구 | 5 |
| 1.3 연구의 목적 | 9 |
| | |
| 제2장 계산방법 | 12 |
| 2.1 분자동역학법 | 12 |
| 2.2 온도의 정의 | 27 |
| 2.3 온도제어법 | 33 |
| 2.4 압력의 정의 | 36 |
| 2.5 계산계의 구성 | 49 |
| 2.6 네이버리스트 | 57 |
| | |
| 제3장 계산결과 | 61 |
| 3.1 네이버리스트의 영향 | 61 |

| | |
|-------------------------|------------|
| 3.2 기액계면 분자의 운동특성 | 72 |
| 3.3 온도경계층 | 86 |
| 3.4 밀도경계층 | 103 |
| 제4장 결론 | 108 |
| 참고문헌 | 109 |
| 부록 | 119 |
| 감사의 글 | 143 |

Abstract

Recently, we noticed the studies on the temperature boundary layer at a liquid-vapor interface, which reported that there exists the temperature difference over a liquid-vapor interface even though the system is at equilibrium state when the size of a system reduces to a micro-scale. The conclusion of those studies leaves a highly attractive question on whether the definition of equilibrium state should be changed in the case that the size of a system reduces to a nano-scale dimension. From the viewpoint of classical thermodynamics, if a system is at equilibrium state, the properties of interest should be measured as the same value within an instrument error. As example, the temperatures of a liquid and a vapor region are actually measured to be identical if they are in a saturated state.

Although there are many molecular dynamics (MD) studies to survey the features of a liquid-vapor interface, a solid-liquid interface, or a solid-solid interface, there is no reported study that ascertains the temperature difference over a liquid-vapor interface at equilibrium state.

In regard with the temperature discontinuity over an interface, which is the main focus of the present study, Maruyama et al. firstly observed the temperature jump at the solid-liquid interface

that is called Kapitza resistance through the MD simulation when evaporation and condensation occur. In their study, they estimated the quantitative temperature jump at solid-liquid interface and calculated the equivalent liquid heat conduction thickness corresponding to an interface thermal resistance. Therefore, it is needed to confirm the temperature discontinuity over a liquid-vapor interface in an equilibrium two phase state. At present study, I clarified through the molecular dynamics method that the conclusions of the previous studies might be resulted from the misleading method to calculate the temperature profile.

Molecular dynamics simulations compute the motions of individual molecules in models of solids, liquids, and gases. The key idea is motion which describes how positions, velocities, and orientations change with time.

From this study, I suggest that there is no temperature discontinuity over a liquid-vapor interface independent of a system size if the system is in equilibrium state. Even though this research is contrary to other recent MD studies, the definition of an equilibrium state from classical thermodynamics can be still applicable to a nano-scale system if the approach is adopted.

그림 목차

- Fig. 1.1 Density variation in transition region at 55K
- Fig. 1.2 Temperature variation in transition region at 55K
- Fig. 1.3 Thermal conductivity, density and temperature profile of Argon interface at 500ps (100K heating slab)
- Fig. 1.4 Thermal conductivity, density and temperature profile of Argon interface at 500ps (110K heating slab)
- Fig. 2.1 Lennard-Jones potential with an intermolecular distance between two molecules
- Fig. 2.2 The energy profiles of Euler method
- Fig. 2.3 The energy profiles of Verlet method
- Fig. 2.4 The energy profiles of Leapfrog method
- Fig. 2.5 Comparison of total energy of equation method
- Fig. 2.6 Two molecules collide along to one direction path
- Fig. 2.7 Image surface in inner molecules and boundaries
- Fig. 2.8 X-directional molecule distance in boundaries
- Fig. 2.9 Pressure profile of the liquid-vapor system
- Fig. 2.10 Pressure profile of the liquid-vapor system with time averaged
- Fig. 2.11 Fundamental FCC lattice of a solid state of Argon
- Fig. 2.12 Unit cell of FCC lattice of a solid state of Argon
- Fig. 2.13 Argon molecular face centered cubic lattices

- Fig. 2.14 Repeated the unit cell in the X, Y, Z direction
- Fig. 2.15 Arrangement of 27 molecules
- Fig. 2.16 Numbering system in FCC lattice
- Fig. 2.17 FCC lattice of Argon and mirror indices of lattice
- Fig. 2.18 Cut-off length of intermolecular interaction
- Fig. 2.19 Array of the neighbor list with cut-off length of intermolecular interaction
- Fig. 2.20 Array of the neighbor list with list and npoint of intermolecular interaction
- Fig. 3.1 Comparison of the potential energy in initial simulation between the values obtained by using the neighbor list and not used
- Fig. 3.2 Comparison of the potential energy in continue simulation between the values obtained by using the neighbor list and not used
- Fig. 3.3 Comparison of potential energy in the change of DR value between the values obtained by using the neighbor list and not used
- Fig. 3.4 Comparison of CPU time in the molecular dynamic simulation between the values obtained by using the changed neighbor list and old neighbor list and not used
- Fig. 3.5 Arrangement of Argon molecules

- Fig. 3.6 The random motion of a molecule in the velocity of a liquid-vapor interface
- Fig. 3.7 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid state
- Fig. 3.8 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the vapor state
- Fig. 3.9 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid-vapor interface
- Fig. 3.10 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid-vapor interface from the vapor state
- Fig. 3.11 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid state from the liquid-vapor interface
- Fig. 3.12 Potential energy of molecules
- Fig. 3.13 The number of neighboring molecules
- Fig. 3.14 Snap shots to show the time evolution of a system
- Fig. 3.15 Temperature and density profile of the system
($T_{sat.}=100K$, Molecules : 1,000 ea)
- Fig. 3.16 Temperature and density profile of the system
($T_{sat.}=110K$, Molecules : 1,000 ea)
- Fig. 3.17 Temperature and density profile of the system
($T_{sat.}=100K$, Molecules : 8,000 ea)

Fig. 3.18 **Temperature and density profile of the system**

($T_{sat.}=110K$, Molecules : 8,000 ea)

Fig. 3.19 **The system for a though experiment**

Fig. 3.20 **Enlarged temperature profile**

($T_{sat.}=100K$, Molecules : 8,000 ea)

Fig. 3.21 **Enlarged temperature profile**

($T_{sat.}=110K$, Molecules : 8,000 ea)

Fig. 3.22 **Enlarged density profile with the same concept as the temperature calculation** ($T_{sat.}=100K$, Molecules : 8,000 ea)

Fig. 3.23 **Enlarged density profile with the same concept as the temperature calculation** ($T_{sat.}=110K$, Molecules : 8,000 ea)

표 목 차

Table 2.1 **Condition of equation method**

Table 3.1 **Parameter of a simulation**

Table 3.2 **The result of calculated CPU time of the variation of molecules and iteration**

Table 3.3 **Properties of Argon**

사용 기 호

Alphabets

| | | |
|----------------------|---|------------------------|
| <i>A</i> | : 면적 (Area) | m^2 |
| <i>a</i> | : 가속도 (Acceleration) | m^2/sec |
| <i>E</i> | : 에너지 (Energy) | <i>J</i> |
| <i>F</i> | : 힘 (Force) | <i>N</i> |
| <i>f</i> | : 분자의 자유도 | — |
| <i>fs</i> | : 시간단위 (Femto sec, 10^{-15} sec) | sec |
| <i>k</i> | : 가상계면 <i>i</i> 위치의 분자수 | — |
| <i>k_B</i> | : 볼츠만 상수 (Boltzmann constant, 1.381×10^{-23}) | <i>J/K</i> |
| <i>L</i> | : 정육면체계의 단면 길이 (Side length of cubic system) | Å or <i>m</i> |
| <i>m</i> | : 분자의 질량 (Mass of one molecule) | <i>kg</i> |
| <i>N</i> | : 분자수 (Number of molecules) | — |
| <i>n</i> | : 계산회수 (Number of calculations) | — |
| <i>NCOUNT</i> | : FORTRAN 변수 | — |
| <i>NPOINT</i> | : FORTRAN 변수 | — |
| <i>O</i> | : 고차원 미분의 임의 값 | — |
| <i>p</i> | : 압력 (Pressure) | N/m^2 |
| <i>ps</i> | : 시간단위 (Pico sec, 10^{-12} sec) | sec |
| <i>q</i> | : 열에너지 (Heat energy) | <i>J</i> |

| | | | |
|-----------|---|--------------------------------------|-------------------|
| \dot{q} | : | 열유속 (Heat flux) | $W/m^2 \cdot K$ |
| R | : | 기체상수 (Universal gas constant, 8.314) | $kJ/kmol \cdot K$ |
| Ra | : | 분자 배열격자 체적배율(Ratio) | — |
| r | : | 거리 (Distance) | m |
| T | : | 온도 (Temperature) | K |
| t | : | 시간 (Time) | sec |
| V | : | 체적 (Volume) | m^3 |
| v | : | 속도 (Velocity) | m/sec |

Greeks

| | | | |
|---------------|---|-------------------------------------|---------------------|
| \AA | : | 길이의 단위 (Angstrom, 10^{-10} m) | m |
| γ | : | 분자의 속도방향성분(x, y, z) | — |
| Δ | : | 변화량 (Difference) | — |
| ε | : | 포텐셜 우물 깊이 (Depth of potential well) | J |
| φ | : | 포텐셜 에너지 (Potential energy) | J |
| ρ | : | 밀도 (Density) | kg/m^3 |
| σ | : | 분자간 거리 (Diameter of molecule) | \AA or m |

Subscripts

| | | |
|-------|---|-----------------------------|
| N_A | : | 아보가드로 수 (Avogadro's number) |
| AR | : | 아르곤 (Argon) |

| | | |
|------------|---|--------------------------------|
| <i>av</i> | : | 평균치 (Average value) |
| <i>des</i> | : | 설정치 온도(Designed) |
| <i>f</i> | : | 분자 상호간력에 의한 분자 운동량 전환 |
| <i>H</i> | : | 고온(High temperature) |
| <i>in</i> | : | 유입(Internal) |
| <i>k</i> | : | 운동성분 (Kinetic component) |
| <i>L</i> | : | 저온(Low temperature) |
| <i>m</i> | : | 분자의 운동량(Movement) |
| <i>out</i> | : | 유출(Outflow) |
| <i>sys</i> | : | 계 (System) |
| <i>TC</i> | : | 온도제어 (Temperature control) |
| <i>x</i> | : | x 방향성분(X-direction component) |
| <i>y</i> | : | y 방향성분 (Y-direction component) |
| <i>z</i> | : | z 방향성분 (Z-direction component) |

제1장 서론

1.1 연구의 배경

기계공학에 있어 중요한 분야의 하나로 인식되고 있는 열역학은 P , v , T 와 같은 단지 몇 개의 열역학적 물성을 이용하여 거시계의 상태를 정의하고 초기상태로부터 최종상태간의 변화량을 파악하는 학문으로서 전체 계의 상태가 연구의 대상이다. 그러나 1811년 Avogadro에 의해 분자가 기체의 최소단위라는 개념이 발표^[1]된 이후, Van der Waals에 의해 분자의 개략적인 크기가 제시되었고,^[2] 이로부터 계를 구성하고 있는 각 분자들 특성의 집합평균적인 거동이 거시계의 상태를 결정한다는 가정아래 각 분자들의 거동을 계산하고 이로부터 이론적인 해석을 통해 계의 상태를 구하고자 하는 통계열역학이 태동하였음은 주지의 사실이다.^{[3]-[8]}

이의 대표적인 예로서 몇 가지의 단순한 가정을 통해 기체의 종류 및 온도에 따른 분자들의 속도분포를 구한 Maxwell-Boltzmann의 법칙을 들 수 있다. 이와 같이 다원자 분자의 구성 혹은 이들로 이루어진 미시계는 19세기 초반부터 관심의 대상이었으나 관찰대상의 크기가 일상적으로 접할 수 있는 거시계와 비교하여 매우 적은 관계로 실제 실험을 통한 관찰은 거의 불가능하였으며, 최근에 들어서야 전자현미경^[9] 및 원

자간력 현미경^{[10]-[13]}의 출현에 의해 표면층 구조의 관찰이 가능한 정도에 이르렀으나, 여전히 미지의 세계로 남아있다.

이와 같이 관찰 대상의 크기가 나노미터 수준인 경우 실제 실험을 대체하는 전산모의실험(Computer simulation)에 의한 분자동역학법은 훌륭한 대안으로 사용될 수 있으며, 이는 제2차 세계대전 말기에 핵무기의 개발을 위해 사용된 컴퓨터가 종전 후 일반 연구자들의 연구를 위해 개방된 이후부터 시작되었다.^{[14],[15]} 1953년 미국의 로스 알라모스 국립연구소(Los Alamos national laboratory)에서 MANIAC I 이라 불리는 컴퓨터를 시험하기 위한 도구로 액체에 대한 전산모의 실험이 처음으로 수행되었다.^{[16],[17]} 이 후 1950년대 초반 확률론을 근거로 한 몬테카를로(Monte Carlo, MC)법^{[18],[19]}으로 미시적 크기(Micro scale)의 열역학적 계에 대하여 컴퓨터를 이용한 모의실험기법이 처음으로 소개되었다.

또한, 몇 년 뒤 뉴턴역학의 결정론에 근거한 분자동역학(Molecular dynamics, MD)법^[20]을 이용한 2차원계에 대한 계산이 발표되었다. 이후 Alder^[20], Wainwright^[20], Rahman^[21], Verlet^[22] 및 Stillinger^[23] 등에 의해 체계화되기 시작하였으며, 1970년 이후의 컴퓨터의 성능향상과 W/S 및 PC의 대량보급에 힘입어 물리 및 화학분야에서 광범위하게 응용되기 시작하였다. 1980년대부터 전산모의 실험기법은 전세계적으로 광범위하게 수행되기 시작하여, 여러 분자들에 대한 포텐셜모델이 개발되었고 이를 이용하여 다양한 분자에 대한 시뮬레이션이 가능해져서 재료학 및 생물학 관련분야에서 신물질 개발 및 각종 프로세스의 모사 등에 이용

되었다.^[24]

분자동력학은 **Eulerian** 좌표계를 사용하는 기존의 해석방법과는 달리 **Lagrangian** 좌표계를 사용하여 시스템을 구성하는 분자의 속도와 위치를 직접 계산하여 현상을 해석하기 때문에 분자들 사이의 힘을 계산하기 위한 분자간 퍼텐셜함수(**Intermolecular potential function**)만 있으면 화학종의 수나 온도, 압력 등의 환경조건과 무관하게 사용할 수 있으며, 연속체 가정을 사용할 수 없는 수 **nm** 스케일의 영역에서도 분자동역학으로 해석하는 것이 가능하다.^[25] 또한, 전산모의 실험방법은 실험 환경을 구사하기 어려운 경우, 실제 실험을 대체하여 열역학적 물성연구, 전열현상, 재료의 파괴현상 및 물질의 상변화 등의 해석을 수행할 수 있는 대체 실험방법으로서 뿐만 아니라, 기존의 혹은 새로운 이론적인 모델의 적합성을 시험할 수 있는 강력한 수단으로 받아들여지고 있으며, 통계물리, 전산물리, 계산화학, 분자생물학 등의 다양한 분야에서 응용되고 있고, 최근에는 기계공학 분야에 까지 응용되고 있다.^{[26]-[29]}

유체의 경계층두께(**Boundary layer thickness**)는 고전적인 유체역학의 분야뿐만 아니라 열전달 및 물질전달의 분야에 있어서도 중요한 연구주제로서 취급되고 있으나,^{[30]-[33]} 관찰대상인 경계층의 두께가 **mm** 에서 **nm** 정도에 불과하기 때문에 실험수행이 매우 어렵다. 예를 들어, 기액계면(**Liquid-Vapor interface**)에서의 열/물질전달현상, 혹은 최근에 연구대상으로서 집중적인 조명을 받고 있는 미세유동관(**Micro channel**)에서의 유동비등(**Flow boiling**)이나 유동응축(**Flow condensation**)과 같은

상변화현상(Phase change phenomenon)은 관찰대상의 크기가 일반적으로 mm 이하이기 때문에 가시화는 고사하고 현상의 측정 자체가 곤란한 경우도 있다. 이와 같은 경우에는 분자동역학법을 이용한 전산모의 실험은 훌륭한 대응수단이 될 수 있으며, 최소한 전산모의 실험을 수행하기 위한 경계조건들의 설정이 실제 실험하고자 하는 계의 실험조건과 비교하여 동일하고 물리적으로 합당한 범위 내에 있다면 실제의 계를 충분히 그리고 정확히 모사할 수 있다.^{[34]-[35]}

또한, 기액계면 현상은 제약, 화장품, 식품, 윤활유, 페인트, 세제, 섬유가공 등의 일상생활로부터 약물전달 시스템, 초박막 기술, 테이프의 가공, 나아가 초미세 전자회로의 설계와 가공에 이르기까지 인간의 생활과 산업의 어디에나 존재하므로 계면에서의 특성을 예측하는 것은 중요한 문제가 되어왔다.^[36]

1.2 종래의 관련 연구

기액계면현상에 관한 연구는 1974년 K. S. Liu^[37]에 의해 분자의 움직임을 거시적인 관점의 확률론에 근거한 몬테카를로법(Monte Carlo, MC)을 사용하여 증기와 액체가 공존하는 현상에 대한 연구를 시작으로 연구가 진행되었으며, 이 후 1970대 후반 M. Rao 등^[38]에 의해 기액상태의 온도차를 두었을 때의 표면장력을 분자동역학법 (Molecular dynamics method, MD)에 의한 계산에 의해 실험치와의 비교를 통한 연구를 수행하였다.

최근의 분자동역학법에 기초한 기액계면의 현상에 관한 연구는 1990년대 중반기부터 S. Maruyama 등에 의해 수행되기 시작하였으나, 이들의 연구는 액적(Liquid droplet)의 경계면^{[39],[40]} 혹은 고체표면상에 존재하는 액적^{[41],[42]}의 증발과 응축에 관한 것으로서 자유표면을 유지하고 있는 기액계면에 관한 체계적인 연구는 현재까지 드문 실정이며, 1988년 S. I. Anisimov 등^[43]에 의해 기액계면의 응축계수에 관한 연구가 수행되었다. 1990년대 후반에 들어 Gilbert M. Nathanson 등^[44]에 의해 기액계면의 운동을 실험과의 비교를 통한 연구를 수행하였으며, M. Mecke 등^[45]에 의해 분자동역학법에 의한 기액계면 현상의 밀도경계와 표면장력에 관한 연구가 수행되었다. David M. Heyes 등^[46]은 순수한 Lennard-Jones 유체에 대해서 Green-Kubo의 식을 적용한 평형 분자동역학을 이용하여 전달계수를 예측하는 등의 연구를 수행하였다.

최근 2000대 초반에 들어서면서 국내에서는 S. H. Park 등^{[47],[48]}에 의해 분자동역학법을 이용한 기액계면 액막의 밀도와 표면장력에 관한 연구 등을 수행하였고, Jian-Gang 등^[49]은 액상과 기상 계면에서의 표면장력, 안정성에 대해 연구를 수행하였다. 또한 W. S. Youn 등^[50]은 Submicron 아르곤(Argon) 액적의 기화에 관한 연구를 수행함에 있어 다수의 분자들을 하나의 가상분자(Quasi molecule)로 만들어 계산하는 스케일링(Scaling)기법을 사용하였다. J. I. Lee 등^[51]은 액상과 기상에서의 열전도율을 예측하는 연구를 수행하였고, S. J. Kim 등^[52]은 나노스케일 채널내에서의 유체유동과 열적특성에 관한 연구를 수행하였다.

Z. Y. Guo 등^{[53],[54]} 및 Jin Oh Koo 등^[55]은 미세구조 계에서의 열역학적 물성에 대한 연구를 발표하였으나, 고전열역학의 관점에서 본 평형상태의 의미는 측정장치로 계내의 어느 부분을 측정하여도 열역학적 물성은 변함이 없다는 것을 의미함에도 불구하고,^{[56],[57]} 계의 크기가 Nano-scale로 미세화 됨에 따라 기액계면상에 온도차가 발생한다고 발표하였다. Fig. 1.1과 Fig. 1.2는 Z. Y. Guo 등의 아르곤(Argon) 온도 55K 상태에서의 액상과 기상의 밀도변화와 온도변화에 대한 연구결과로서, 액상에서 기상으로 갈수록 포화상태에서도 온도차가 발생하고 있음을 보여주고 있으며, Fig. 1.3과 Fig. 1.4는 Jin Oh Koo 등의 연구결과로서, 아르곤 온도 100K와 110K에서의 열전도성, 밀도, 온도 형상에 대한 연구결과를 나타내고 있다. 여기에서도 마찬가지로 액상과 기상의 온도에 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다.

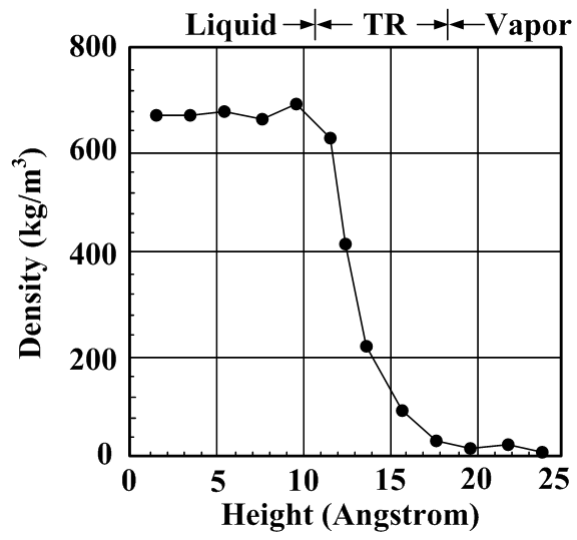


Fig. 1.1 Density variation in transition region at 55K^[53]

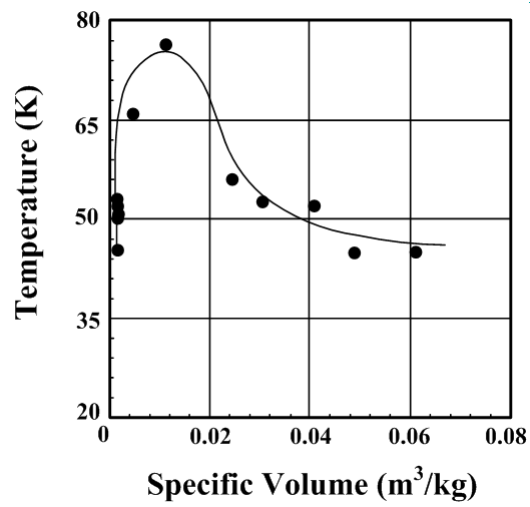


Fig. 1.2 Temperature variation in transition region at 55K^[53]

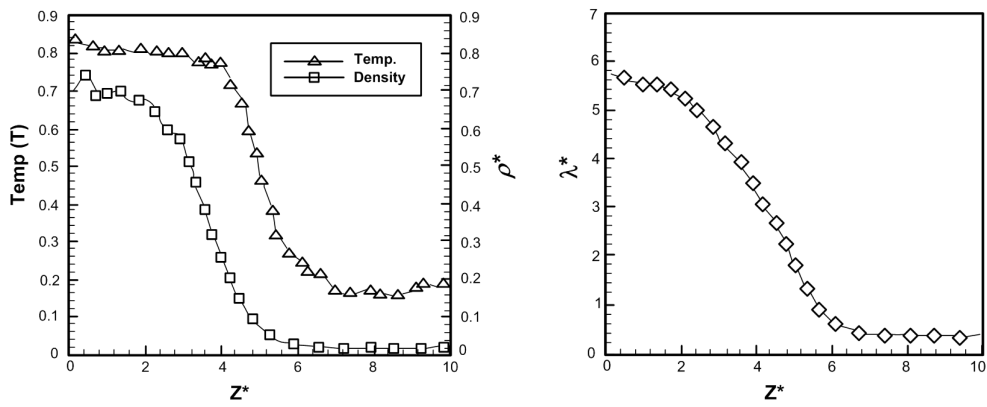


Fig. 1.3 Thermal conductivity, density and temperature profile of Argon interface at 500ps (100K heating slab)^[55]

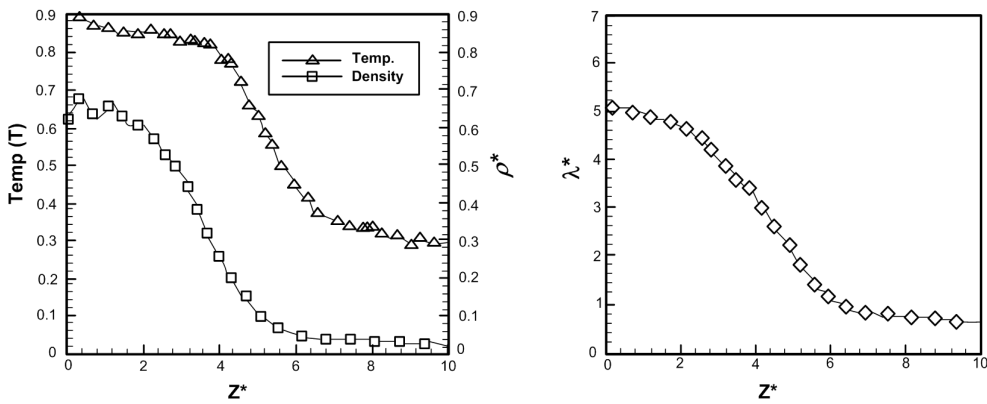


Fig. 1.4 Thermal conductivity, density and temperature profile of Argon interface at 500ps (110K heating slab)^[55]

1.3 연구의 목적

1950년대 이후 전산장치의 성능이 급속도로 발전함에 따라 전산시뮬레이션에 의한 연구는 다양한 분야에서 그 영역이 확대되고 있다. 특히, 현재의 전산시뮬레이션은 공학응용분야 중에서 계의 크기가 **Nano** 단위의 현상에 대한 물성과 현상예측에 관한 연구에서 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 최근들어 기액계면에서의 온도 경계층에 대한 연구가 **Nano** 영역으로 연구범위를 확대해 나가게 됨에 따라 연구대상인 계가 평형상태에 있다하더라도 기액계면에서 온도차가 발생한다는 연구가 발표되고 있다.

이와같은 연구결과는 계가 **Nano** 단위의 크기로 작아짐에 따라 열적 평형상태에 대한 정의가 거시계와 달라진다는 것을 의미한다. 왜냐하면, 고전열역학의 관점에서 계가 평형상태에 있다면, 측정하고자하는 물성은 측정장치의 오차범위 내에서 동일한 값을 가져야만 하기 때문이다. 따라서, 계가 열적평형상태라면, 액체와 증기영역의 온도는 동일하게 측정되어야만 한다.

분자동역학법을 사용하여 액체-증기^{[58],[59]}, 액체-고체^{[61]-[63]}, 고체-고체^{[63],[64]}사이의 현상을 조사하는 연구결과가 발표되어 있으나, 상기에 언급된 연구결과를 제외하고는 **Nano** 영역의 평형상태 조건에서 기액계면의 온도차 발생은 언급되지 않고 있다.

Nano-scale 계에서 기액계면의 온도양상은 분자들의 운동에너지로부터 정의된 온도를 나타낸다. 그러나, 아보가드로수(6.02×10^{23} atoms/mol)에 상당하는 분자를 전산시뮬레이션하기에는 불가능하기 때문에 수 천 ~ 수 만개까지의 분자만을 사용하여 시뮬레이션하고 결과를 분석하여 경향을 도출하는 방법을 사용한다.

온도분석은 계의 높이방향을 1 \AA 으로 구분하고, 구간안에 포함된 분자가 보유하고 있는 운동에너지로부터 온도를 계산하게 된다. 이 구간의 온도는 시간의 경과에 따라 분자가 이동함에 따라, 다음 시간간격에서 구간안에 존재하는 분자들로부터 온도를 재차 계산하게 된다. 이렇게 계산된 온도의 합을 전체 계산시간으로 나누게 되면 해당 구간영역의 시간평균온도를 취하게 된다. 그렇지만, 분자가 존재하지 않는 영역의 계산에서는 오류를 갖게 된다. 왜냐하면, 온도자체를 정의할 분자가 존재하지 않기 때문이다.

거시계의 물성에서는 분자가 존재하지 않는 영역을 고려하지 않아도 계산에 전혀 지장을 주지 않는다. 그러나, 수 천개에 이르는 분자를 전산시뮬레이션 하는 경우, 증기영역에서 분자가 존재하지 않는 영역이 발생하게 된다. 그리하여, 이 영역에 대한 온도는 계산과정에서 0 K 로 인식하게 되며, 해당 영역을 전체 시간평균으로 계산하게 되면서 기액계면의 온도차를 가져오게 된다.

상기와 같은 결과는 분석단계에서 발생하는 해석의 차이라고 판단된다. 따라서, 분자동역학법을 이용한 전산시뮬레이션으로 거시계와 동일

하면서, 신뢰하는 물성값을 얻는 방법을 찾고, 기액계면 분자들이 거동되는 경로와 운동특성을 파악한다. 또한 이결과를 통하여 미시계의 기액계면에서 발생하는 온도차가 사실과 다르다는 것과, 열적 평형상태가 거시계 뿐만 아니라 미시계에서도 동일하게 적용되고 있음을 규명하고자 하는 것이 연구의 목적이다.

제2장 계산방법

2.1 분자동역학법

분자동역학법은 계에 주어진 초기상태로부터의 시간의 경과(Time evolution)에 따른 계의 천이과정을 추적하는 방법으로서, 결정론적인 뉴턴 역학(Deterministic Newton's mechanics)에 근거하고 있다. 즉 분자의 초기 배치상태(Initial configuration)를 설정하고 이로부터 각 분자가 감지하는 포텐셜에너지(Potential energy)를 구한 후 힘, 가속도 및 속도를 차례로 계산한다. 그리고 계산된 속도에 시간간격을 곱하면 이후 시점의 새로운 분자배치상태가 구해지고, 이와 같은 계산과정을 반복함으로써 시간경과에 따른 계의 천이상태를 구한다.^[65]

전술한 분자동역학법을 분자계에 적용하기 위해서는 각 분자가 주위의 분자들로부터 감지하는 분자간 상호작용, 즉 포텐셜에너지를 우선 구해야 하며, 아르곤을 대상으로 하는 경우에는 분자간의 상호작용은 식(2.1)과 같은 경험식인 레나드-존스(Lennard-Jones)의 12-6 포텐셜로 주어진다.^{[66],[67]}

$$\Phi(r) = 4 \cdot \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

식(2.1)에서 ϕ 는 두개의 분자간에 작용하는 짝으로 더해지는 포텐셜 (Pairwise additive potential)을, r 은 분자간의 거리, σ 는 분자직경을, 그리고 ε 은 Fig. 2.1에 보인 것과 같이 포텐셜 0에서 최소치까지의 깊이를 나타낸다.

분자간의 상호작용력은 식(2.2)의 r 에 대한 포텐셜의 미분으로부터 식(2.3)과 같이 주어진다.

$$F(r) = - \frac{d}{dr} \phi(r) \quad (2.2)$$

$$F(r) = 24 \cdot \varepsilon \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{1}{r} \quad (2.3)$$

식(2.3)은 2개의 분자간에 작용하는 분자간의 상호작용력(Intermolecular force)이며, 반데르발스력(Van der Waals force)이라고도 부른다.

분자동역학법에서는 분자간의 포텐셜을 계산하기 위해 식(2.1)의 짝으로 더해지는 포텐셜을 계산하고 이를 합산하는 방법을 취하는데, 본 논문에서는 고체박막의 열전달 특성을 계산하기 위한 S. H. Choi 등^{[68]-[72]}의 연구결과에 기초하여, 분자간 상호작용의 절단거리(Cut-off length)를 3.5σ 로 채택하였다. 최근의 J. I. Lee 등은 표면장력의 계산과 같이 분자간력이 관련되지 않는 경우에는 절단거리로서 3.0σ 이상을 선정하면 절단거리에 따른 영향은

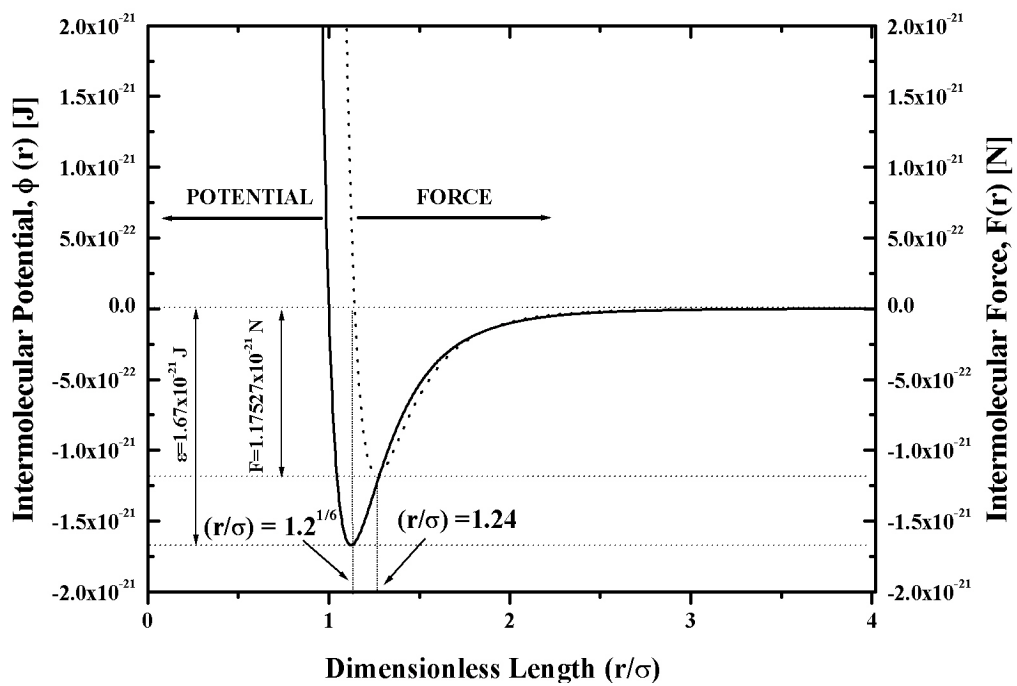


Fig. 2.1 Lennard-Jones potential with an intermolecular distance between two molecules^[66]

존재하지 않음을 보고하였으며, 따라서 절단거리인 3.5σ 의 값은 매우 합리적임을 알 수 있다.

시간경과에 따른 분자운동의 위상궤적을 구하기 위해서는 뉴턴의 제2법칙인 운동방정식을 유한차분식(Finite difference equation, FDE)으로 변형시켜야 하며, 분자동역학의 운동방정식은 Euler method, Verlet method, Velocity verlet method 및 Leapfrog method 등이^{[73]-[75]} 주로 사용된다.

뉴턴의 제2법칙인 식(2.4)~식(2.6)의 미분 방정식은 매 시각 분자의 새로운 위치를 계산하여 분자의 운동궤적(Trajectory)를 구하는 방법이다. 식(2.5)는 식(2.4)의 가속도를 시간에 대해 미분하여 분자속도를 계산하며, 식(2.6)은 식(2.5)의 시간에 대한 이차미분형태로서, 분자의 속도로부터 새로운 시간에서의 위치를 알 수 있다.

$$F(r) = m \cdot a \quad (2.4)$$

$$F(r) = m \cdot \frac{dv}{dt} \quad (2.5)$$

$$F(r) = m \cdot \frac{d^2r}{dt^2} \quad (2.6)$$

또한, 분자동역학법은 크게 2부분으로 나누어지는데, 분자들의 운동을 계산하여 위상공간(Phase space)에서의 그 궤적을 저장하는 것과, 이 저장된 운동궤적으로부터 연구대상인 물성을 구하기 위하여 궤적의 해석을 수행하는 부분이다. 분자의 운동궤적을 컴퓨터로 계산하기 위해서는 우선 식(2.4)의 미분방정식을 유한차분방정식으로 변형시켜야 한다.

오일러법(Eular method)은 분자들의 운동을 현재시각의 분자배치상태로부터 포텐셜, 힘, 가속도, 속도를 차례대로 구한 후 이로부터 다음 시각에서의 새로운 분자들의 위치를 계산해 나가는 방법으로서, 뉴턴의 제2법칙을 시간의 함수로 정리한 식(2.7)로부터, 식(2.8)은 식(2.7)을 시간으로 미분하여 속도의 식으로 나타내었고, 분자의 초기 속도와 다음시간에서의 속도를 나타내는 식이다. 식(2.9)는 식(2.8)의 속도의 식을 시간에 대해 다시 미분하여, 분자의 위치와 다음시간에서의 위치를 나타내는 식이다.

$$a(t) = \frac{F(t)}{m} \quad (2.7)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + a(t) \cdot \Delta t \quad (2.8)$$

$$x(t+\Delta t) = x(t) + v(t+\Delta t) \cdot \Delta t \quad (2.9)$$

상기의 식(2.7)~식(2.9)들로부터 알 수 있듯이 식(2.10)의 테일러의 급수 전개식과 비교함으로써 오일러 법은(Eular method) 계산오차가 Δt^2 에 비례하는 단점을 가지고 있다. 이는 계산오차를 감소시키기 위해 반복계산의 시간간격을 적게 설정해야만 하는 관계로 동일한 모의실험 시간에 대해서 보다 많은 계산회수를 요구한다.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 \quad (2.10)$$

버렛 법은(Verlet method) 운동방정식의 2계 도함수를 2차의 중앙차분법에 근접시키는 방법으로 식(2.11)로 나타낸다.

$$x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 f_i(t)/m + O(\Delta t^4) \quad (2.11)$$

시간스텝을 n 으로 표시하면, 식(2.12)로 나타낼 수 있다.

$$x_i^{n+1} = 2x_i^n - x_i^{n-1} + \Delta t^2 f_i^n/m + O(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

속도는 위치의 시간적분을 중앙차분으로 근접시켜서 얻을 수 있으

며, 식(2.13)로 나타낸다.

$$v_i^n = (x_i^{n+1} - x_i^{n-1}) / 2\Delta t \quad (2.13)$$

산출식 x_i^0, x_i^1 은 식(2.13)의 입자 위치를 식(2.14), 식(2.15)와 같이 위치로 나타내어 전산시뮬레이션을 수행한다.

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n + \Delta t^2 f_i^n / 2m \quad (2.14)$$

$$x_i^1 = x_i^0 + \Delta t v_i^0 + \Delta t^2 f_i^0 / 2m \quad (2.15)$$

버렛 샘플링은 현재의 위치와 그 전의 위치를 사용하여 계산하므로 이중시간 단계(Double time-step method)이며, 처음에 시작하기 위해서는 $x(0)$ 와 $v(0)$ 뿐만 아니라 $x(t-\Delta t)$ 값도 반드시 주어야 한다. $x(t-\Delta t)$ 는 보통 역방향 오일러방법에 의해 쉽게 얻을 수 있으나, 버렛 샘플링은 어느정도 큰 시간 단계에서도 안정성이 좋을 뿐만 아니라 아주간단하다는 장점이 있다. 반면, 큰 값의 차이로 두 개의 속도가 주어지므로 상당한 크기의 유효성을 잃어버리게 되어 결국 운동 에너지를 계산할 때 상당히 큰 오차를 발생한다. 위치 계산이 속도의 함수로만 되어야 하므로 계의 온도를 조절할 필요가 있을 경우에는 적절하지 못하다는 단점을

가지고 있다.

Velocity-Verlet법은 입자의 속도와 위치를 같은 시간스텝 평면에서 버렛 셈법을 사용하는 방법으로서, 입자의 위치, x_i^{n+1} 과 속도 v_i^{n+1} 을 1급수전개하면, 식(2.16), 식(2.17)과 같다.

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n + \frac{\Delta t^2}{2m} f_i^n + \frac{\Delta t^3}{6m} \frac{df_i^n}{dt} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.16)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{\Delta t}{m} f_i^n + \frac{\Delta t^2}{2m} \frac{df_i^n}{dt} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.17)$$

Δt^3 항 이상은 무시하고, 1계 미분으로 표시하면서 전진차분으로 접근하면, 식(2.18)과 식(2.19)을 얻을 수 있다.

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n + \frac{\Delta t^2}{2m} f_i^n + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.18)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{\Delta t}{2m} (f_i^{n+1} + f_i^n) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.19)$$

본 논문에서는 상기의 식(2.18) 및 식(2.19)에 의한 Velocity-Verlet법

을 적용하였으며, 상기의 **Velocity-Verlet**법은 오일러법보다 계산오차가 Δt^3 에 비례하여 계산정도가 좋고 동시에 프로그래밍이 간편한 관계로 분자동역학법에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 유한차분법이다.

운동방정식의 적분법으로 **Leapfrog method**는 중앙차분접근을 사용한다.

$$v_i^{n+\frac{1}{2}} = \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^{n+\frac{1}{2}} = \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.20)$$

$$\frac{f_i^n}{m} = \left(\frac{dv_i}{dt} \right)^n = \frac{v_i^{n+\frac{1}{2}} - v_i^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.21)$$

상기 식(2.20), 식(2.21)을 변형하여 **Leapfrog method**의 차로서, 식(2.22) 및 식(2.23)을 얻을 수 있다.

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^{n+\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.22)$$

$$v_i^{n+\frac{1}{2}} = v_i^{n-\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{m} f_i^n + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.23)$$

운동에너지를 산출하여 시간스텝 n 의 속도를 식(2.24)로부터 구할 수 있다.

$$v_i^n = \frac{\left(v_i^{n+\frac{1}{2}} + v_i^{n-\frac{1}{2}} \right)}{2} \quad (2.24)$$

운동방정식의 적분법으로 Euler method, Verlet method, Velocity Verlet method 및 Leapfrog method에 대한 각각의 계산정도를 비교하기 위해 Table 2.1의 조건으로 운동방정식과 포텐셜에너지 그리고 전체 에너지에 대해서 비교하였다. 계산에 사용된 분자는 불활성기체이면서 Lennard-Jones 12-6 Potential을 따르는 아르곤을 사용하였다.

Fig. 2.2는 Euler method의 운동방정식의 적분법을 사용한 계산결과를 운동에너지, 포텐셜에너지 그리고 전체에너지에 대해서 그래프로 나타내었으며, Fig. 2.3은 Verlet method를 Fig. 2.4에서는 Leapfrog method에 대한 각 에너지값의 비교를 나타내었다. Fig. 2.5는 각각의 운동방정식을 하나의 그래프로 표시한 것으로서, Verlet method에서 전체에너지에 해당하는 그래프의 진폭이 거의 나타나지 않고 있으며, Leapfrog method의 계산결과는 상당한 진폭을 확인할 수 있다.

운동방정식을 사용하는 방법에 있어서 상기의 방법들은 계산하고자 하는 계의 조건에 따라 선택해야 한다.

Table 2.1 Condition of equation method

| Item | Description |
|---|--|
| System temperature | 120 K |
| Molecule's number | 864 ea |
| Length of simulation box | 98.39 Å |
| Time interval for iterative calculation | 0.01 ps |
| Potential | Lennard-Jones(12-6) potential |
| Cut-off length | 4.5 σ ($\sigma=3.405$ Å) |
| Velocity interval for probability calculation | 1.0 m/ sec |
| Equation of motion | Eular method, Verlet method Leapfrog method |

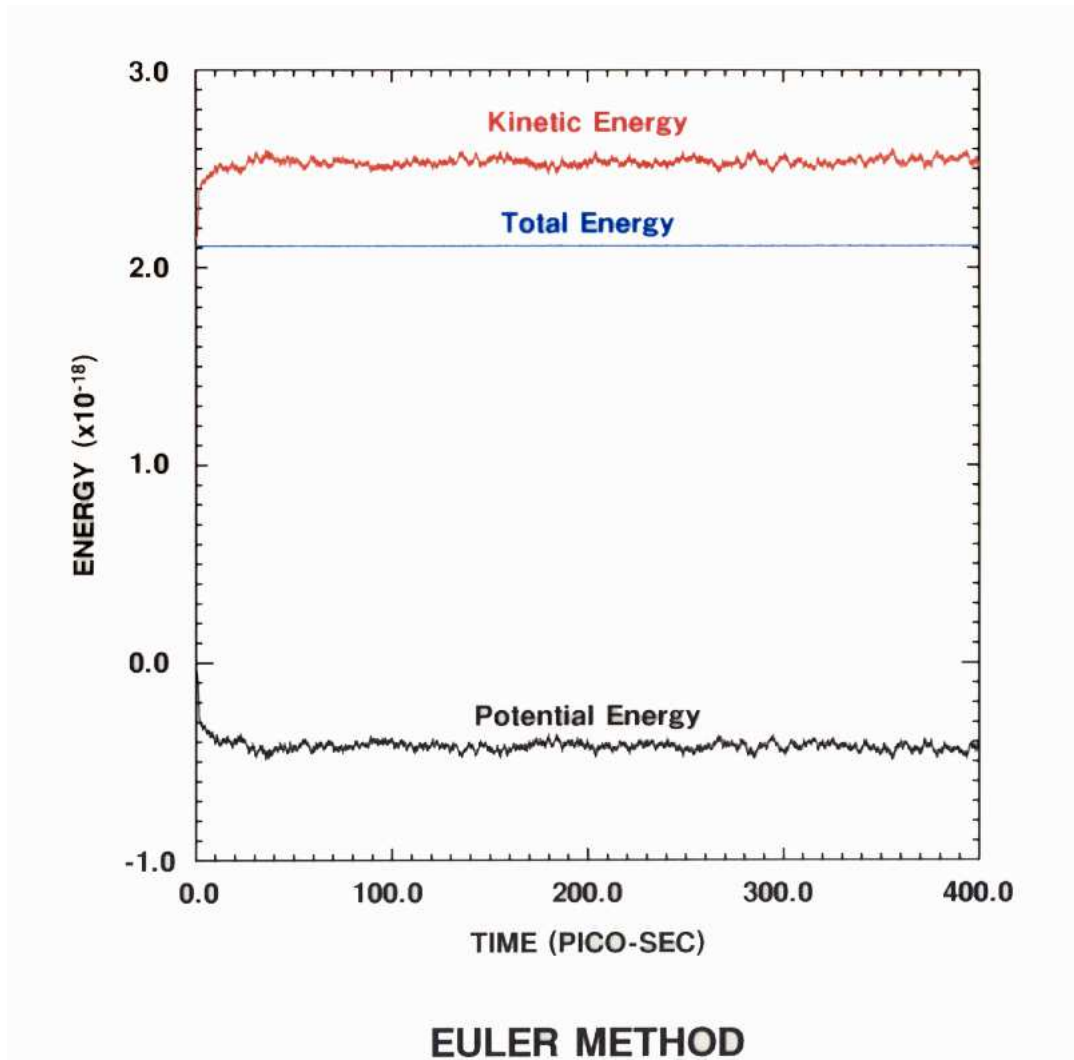


Fig. 2.2 The energy profiles of Euler method

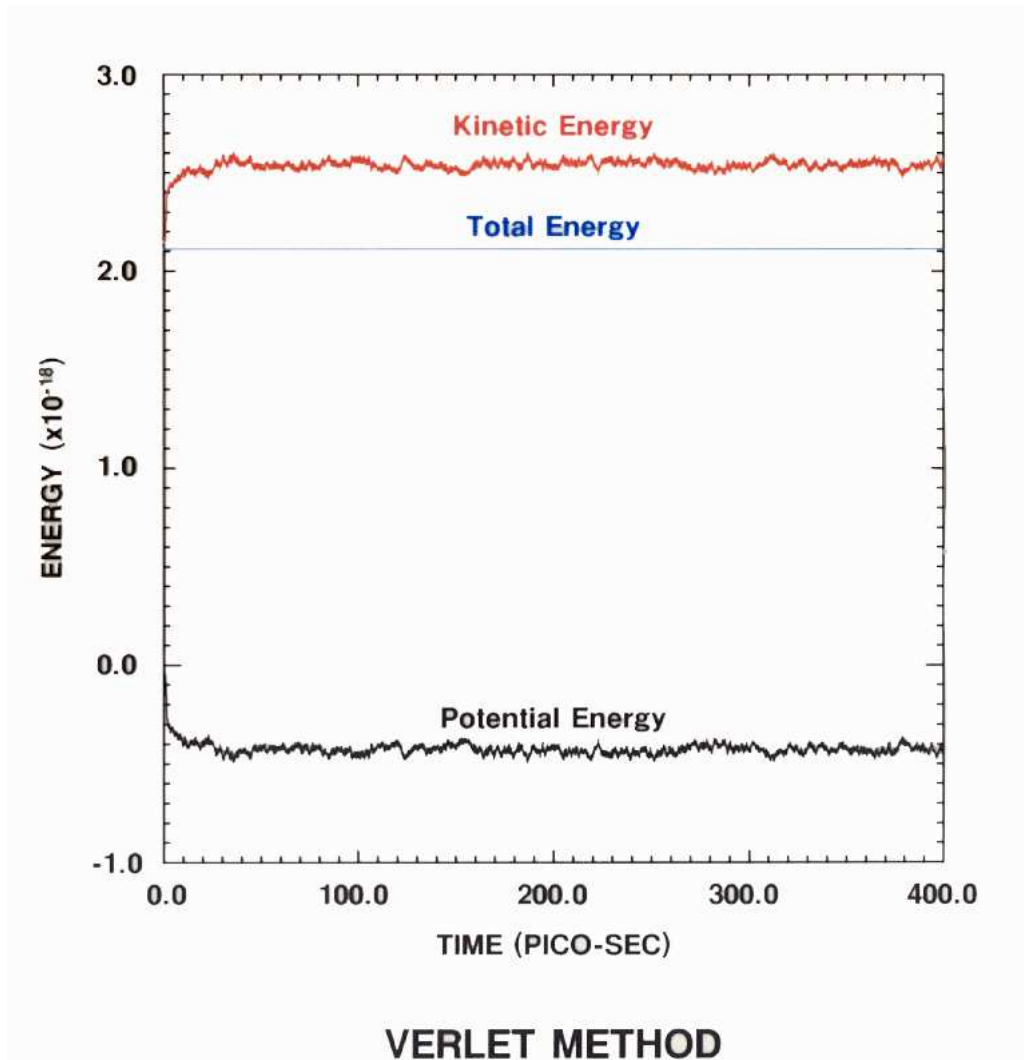


Fig. 2.3 The energy profiles of Verlet method

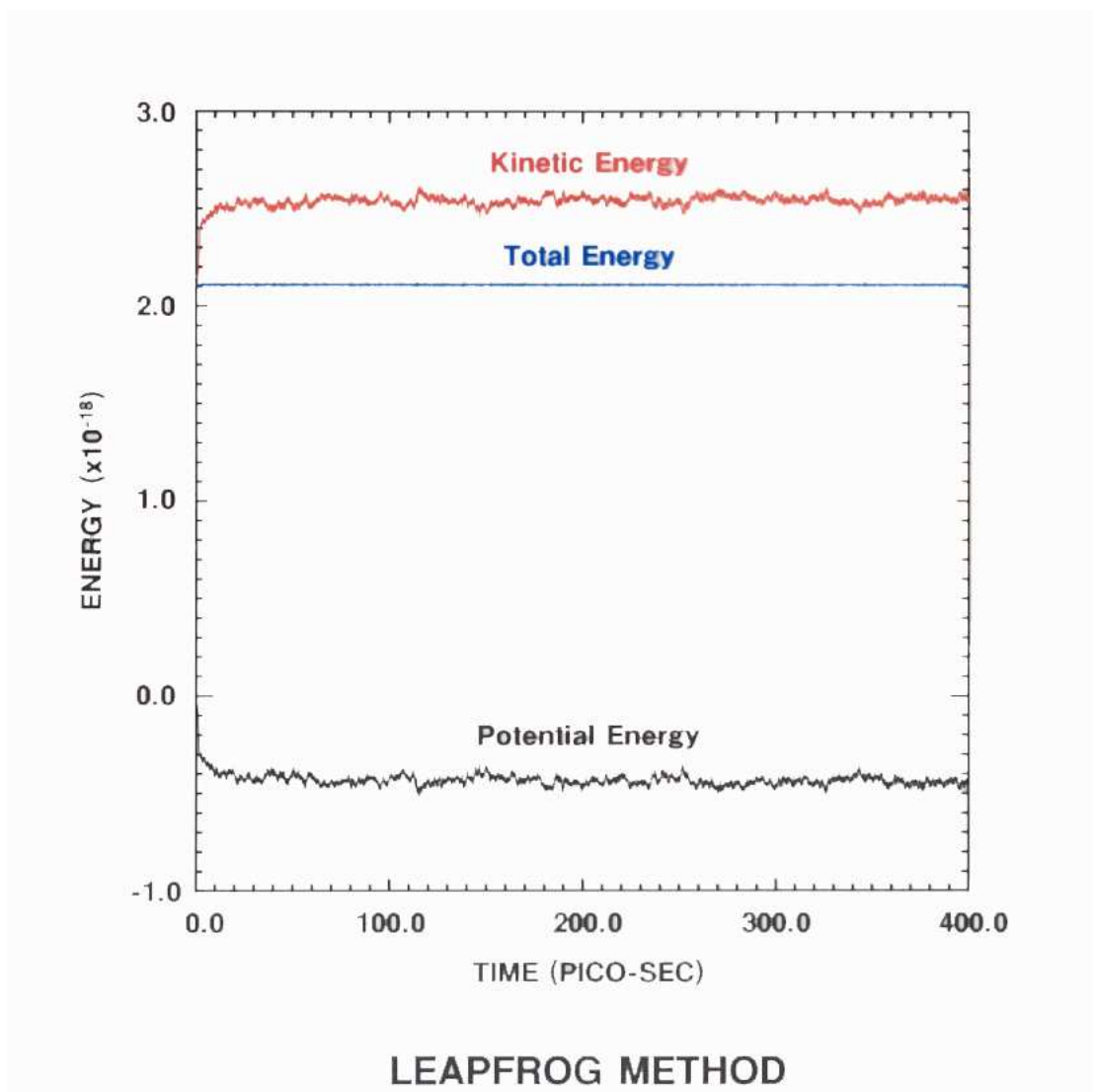


Fig. 2.4 The energy profiles of Leapfrog method

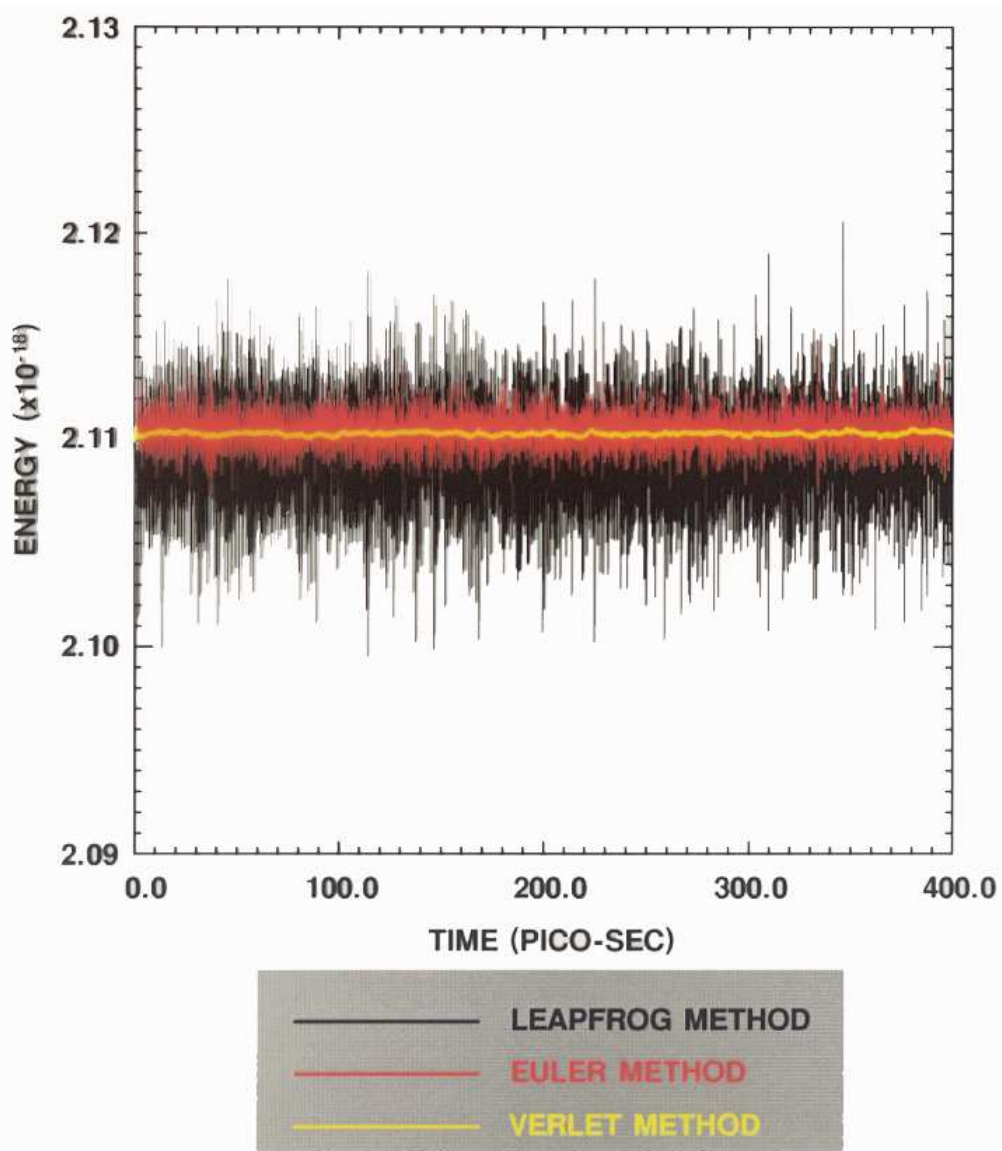


Fig. 2.5 Comparison of total energy of equation method

2.2 온도의 정의

증기분자의 평균속도와 온도와의 관계는 분자의 평균속도를 v_{av} 로 표시하고, 분자의 평균 운동에너지(Kinetic energy)를 $\overline{E_k}$ 로 표시하면, 식(2.25)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m v_{av}^2 \quad (2.25)$$

증기분자를 이상기체 상태방정식에 적용하기 위한 상태방정식은 식(2.26)과 같다.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.26)$$

식(2.27)은 x 방향 분자의 속도성분을 x, y, z 방향에 대한 전체 속도 성분으로 변환한 것으로서, 분자들의 평균운동에너지와 압력과의 관계를 나타내는 식(2.28)에 대입하면, 식(2.29)와 같다.

$$\begin{aligned} \overline{E_k} &= \frac{3}{2} m \overline{v_x^2} \\ &= \frac{1}{2} m \overline{v^2} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= \frac{2}{3} \sum_{i=1}^N E_{ki} \\
 &= \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_k}
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= n \cdot RT \\
 &= \frac{N}{3} m \overline{v_{av}^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.29}$$

식(2.29)의 우변 항을 기체상수와 온도의 식으로 정리하면, 식(2.30)과 같다.

$$RT = \frac{N_A}{3} m \overline{v_{av}^2}
 \tag{2.30}$$

식(2.29)에서 n 은 1 로서 가스기체가 1몰임을 의미하며, 식(2.30)의 N_A 는 아보가드로수 (6.024×10^{23} atoms/mol)를 의미한다. 우변의 속도식으로 정리하면, 식(2.31)과 같다.

$$\overline{v_{av}^2} = 3 \frac{R}{N_A} \cdot \frac{T}{m}
 \tag{2.31}$$

상기 식(2.31)의 양변에 제곱근을 취하면, 식(2.32)와 같다.

$$v_{av} = \sqrt{3 \frac{R}{N_A} \cdot \frac{T}{m}} \quad (2.32)$$

볼츠만상수(Boltzmann constant)는 가스상수를 아보가드로수로 나눈 값으로서, 분자들의 가스상수 값을 의미하며, 식(2.33)과 같이 나타낸다.

$$\begin{aligned} k_B &= \frac{R}{N_A} & (2.33) \\ &= \frac{8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

식(2.33)의 볼츠만 상수 k_B 를 식(2.32)에 대입하여 정리하면, 식(2.34)와 같다.

$$u_{av} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.34)$$

식(2.34)의 평균속도 v_{av} 의 의미는 식(2.35)와 같은 산술계산에 의한 값과는 다르며, 평균 제곱속도(Root mean square velocity)를 의미한다.

$$v_{av} \neq \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots + v_N}{N} \quad (2.35)$$

식(2.34)의 속도식은 각각의 분자들이 연속적인 충돌상황에서 적용되어지며, 두 가지의 상황을 가정할 수 있는데, Fig. 2.6과 같이 두 분자가 서로 다른 속도로 한 방향길(Path)에 따라 움직이는 상황과, 두 분자가 한 방향 통로에서 서로 충돌하는 상황으로 가정할 수 있으며, 두 분자의 충돌은 완전 탄성(Elastic)상태이다.

분자동역학에서 온도의 정의는 분자의 운동에너지로부터 계산되어진다. 기액계면에서의 온도는 미시계의 높이방향을 1Å으로 구분하여 각 구간(Slab)에 존재하는 분자의 운동에너지로부터 온도를 계산하게 되며, 시간단계에 따라 분자가 이동하게 되며, 다음시간 단계에서 구간안에 포함된 분자들로부터 온도를 다시 계산하게 된다. 이렇게 계산된 온도를 전체시간에 대해 시간평균한 평균값으로부터 온도를 취한다. 기액계면의 액체영역에서는 분자들이 다수 밀집되어 있어 전체 시간에 대한 평균온도는 포화온도와 동일한 값을 갖지만 증기영역에서는 액체영역에 비하여 분자수가 희박하므로, 높이방향으로의 영역구분에서 분자가 없는 영역이 존재하게 된다.

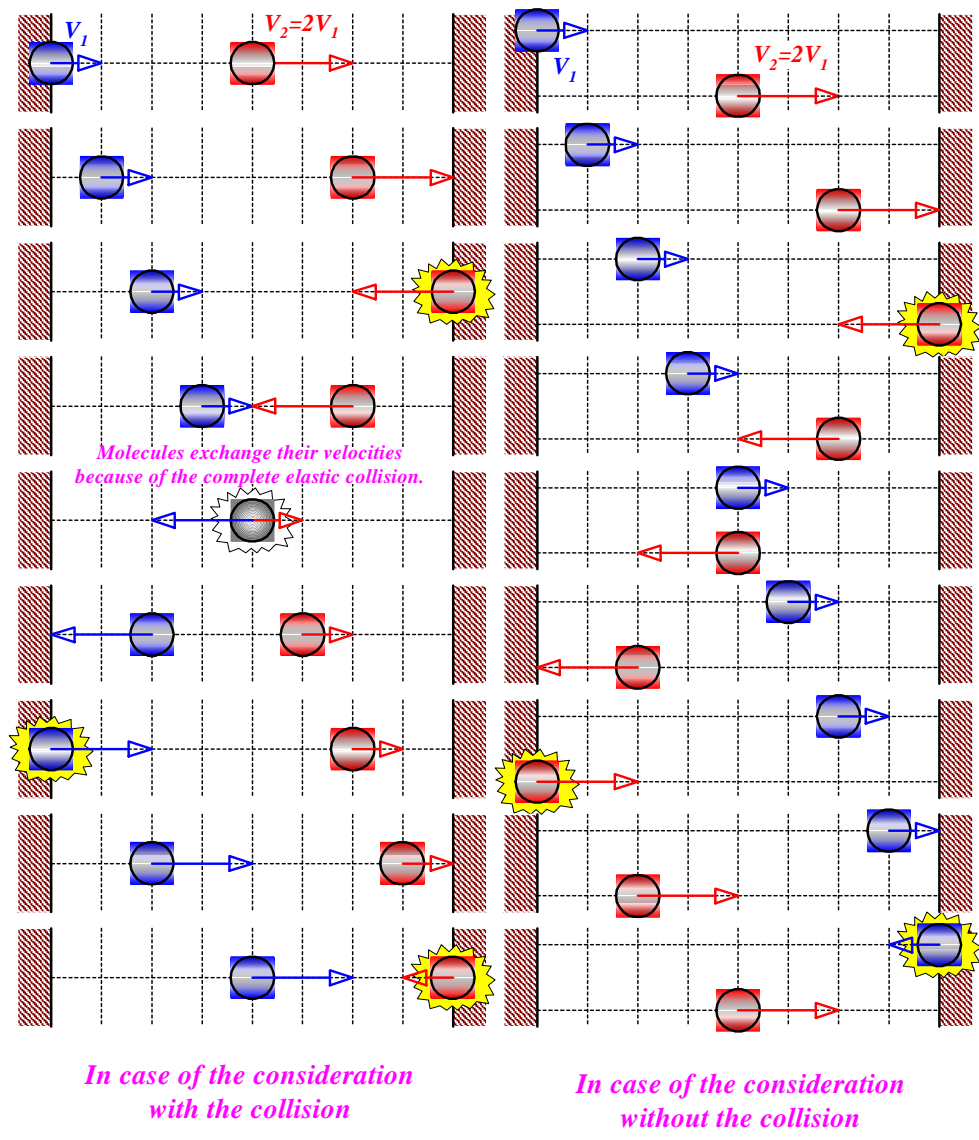


Fig. 2.6 Two molecules collide along to one direction path

분자동역학에서 온도는 분자가 존재하지 않는 영역에서는 정의할 수 없다. 따라서, 분자가 존재하지 않는 구간의 온도는 계산과정에서 0 K로 계산되어지며, 전체시간에 대한 평균값에 영향을 미치게 된다. 결국 액체영역에서는 분자들이 밀집되어있어 포화온도를 유지할 수 있으나, 증기영역은 해당영역 내에 분자가 존재하지 않는 구간을 포함하게 되므로, 기액면상의 온도차를 유발하게 되는 것이다.

이와같은 문제를 해결하기 위하여 분자가 존재하지 않는 영역을 전체 시간평균에 포함시키지 않으면, 액체영역과 증기영역간의 온도차는 발생하지 않는다. 거시계를 전산시뮬레이션 하고자 하는 경우는 Micro 영역만 하더라도 분자수가 10^{10} 개에 해당되며, 현재의 전산장치의 성능으로는 불가능한 실정이다. 따라서, 전체 분자에 대하여 전산시뮬레이션 하지 않는다 하더라도 수 천개~수 만개의 분자만을 가지고 거시계와 동일한 결과값을 도출할 수 있다면 가능한 문제이다.

이와같은 결과를 얻기위해 사용된 수 천개의 분자들로부터 증기영역에서 분자가 존재하지 않는 영역이 발생하게 된 것이다. 증기영역이다 하더라도 거시계에서는 항상 분자가 존재하므로, 분자가 존재하지 않는 영역에 대한 온도계산은 전체 시간평균온도에 포함시키지 않아야만 한다.

2.3 온도제어법

온도는 운동 방정식의 시간평균치이며, 계산결과로부터 얻어지는 물리량이다. 계의 초기온도의 설정은 목적하는 설정온도에 대응하는 초기속도를 결정하여 전산시뮬레이션하며, 속도분포의 형성은 Maxwell의 속도분포에 근접한 형태를 나타낸다. 계의 온도를 제어하기 위해서는 계의 속도 스케일링(Velocity scaling, VS)법을 이용하여 온도를 제어하는 방법이 있다.

기체분자운동론(Kinetic theory of gas)에서 병진운동에너지로 얻을 수 있는 단원자분자(Mono-atomic molecule)의 온도는 식(2.36)으로 표현되며, 단원자분자계의 평균온도분자수가 N 개인 경우는 식(2.37)로부터 계산된다.

$$T_i = \frac{m \cdot v_i^2}{3k_B} \quad (2.36)$$

$$T_{sys} = \frac{m}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (2.37)$$

속도 스케일링법은 전산시뮬레이션 중에 식(2.36)의 i 에 해당되는 분자의 속도 v_i 를 인위적으로 변경하여 계의 온도를 설정치인 T_{des} 로

유지하는 방법이다. 또한, 식(2.36)으로부터 계산된 분자의 속도는 온도의 평균값에 비례한 속도스케일링시의 분자속도이며, 식(2.38)과 같이 변경한다.

$$v_{new|_i} = v_{old|_i} \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}} \quad (2.38)$$

식(2.38)의 $v_{old|_i}$ 는 속도 스케일링 전의 i 의 분자의 속도이며, $v_{new|_i}$ 는 속도 스케일링 한 후의 속도를 나타낸다. 열유속(Heat flux)은 분자의 속도가 속도 스케일링법을 적용하기 전의 운동에너지와 후의 운동에너지의 차가 계에 대하여 시간에 대한 에너지의 차를 적분한 값의 평균치로부터 열유속을 얻을 수 있다. 식(2.39)는 에너지가 높은 위치에서의 열량이며, 식(2.40)은 에너지가 낮은 영역에 해당되는 열량에 해당된다. 열량이 출입하는 열유속은 식(2.41)과 식(2.42)로 표현한다.

$$q_{in} = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{n_{rc}} \sum_{i=1}^{N_H} (V_{new|_i}^2 - V_{old|_i}^2) \quad (2.39)$$

$$q_{out} = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{n_{rc}} \sum_{i=1}^{N_L} (V_{new|_i}^2 - V_{old|_i}^2) \quad (2.40)$$

$$\dot{q}_{in} = \frac{q_{in}}{n \cdot \Delta t} \quad (2.41)$$

$$\dot{q}_{out} = \frac{q_{out}}{n \cdot \Delta t} \quad (2.42)$$

2.4 압력의 정의

기체분자의 운동이론(Kinetic theory of gas)으로부터 압력을 계산하면, 식(2.43)과 같이 나타낸다.

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^N E_{ki} & (2.43) \\ &= \frac{2N}{3V} \overline{E_k} \end{aligned}$$

식(2.43)은 분자상호간에 작용하는 어떠한 힘도 고려하지 않은 상태에서 압력의 식으로 유도되었으며, 이상기체 상태방정식에서의 압력의 값과 동일하다. 또한, 압력은 단위 면적당 작용하는 힘으로서 여기서 x 방향 분자간의 힘은 식(2.44)와 같은 운동량이동(Momentum flux)으로 나타낸다.

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{F_x}{A} & (2.44) \\ &= \frac{1}{A} \frac{d}{dt} (m \cdot u_x) \end{aligned}$$

Fig. 2.7은 시스템 내에 존재하는 분자들이 좌변에서 우변으로 이동할 때 가상의 표면을 만들고 표면을 이동하는 분자들에 대한 식(2.44)의 운동량 이동을 보여주고 있으며, 운동량은 시간 dt 동안에 가상의 표면을 분자들이 통과할 때 분자 자신들에 의해 이동되어진 운동량 P_m 과 가상표면 반대편에 위치한 분자들과의 분자 상호간력의 결과로 인한 운동량 전환 P_f 를 고려해 주어야만 한다. 운동량이동에 따른 압력계산은 식(2.45)와 같이 표현할 수 있다.

$$P_x = P_{mx} + P_{fx} \quad (2.45)$$

분자상호간의 힘을 2체 분자간 또는 그 이상이라고 가정하고, 가상의 표면이 첫 번째 분자와 다른 나머지 분자들 사이에 위치한다면, x 방향에 작용하는 압력식은 식(2.46)과 같다.

$$P_{fx1} = \frac{1}{A} (\overrightarrow{F_{x12}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x13}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x14}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x1N}} \cdot \vec{i}) \quad (2.46)$$

식(2.46)에서 \vec{i} 는 x 방향으로의 단위 Vector이며, $\text{Dot}(\cdot)$ 는 항간의 곱을 의미하는 것으로, 식(2.47)과 같이 나타낼 수 있다.

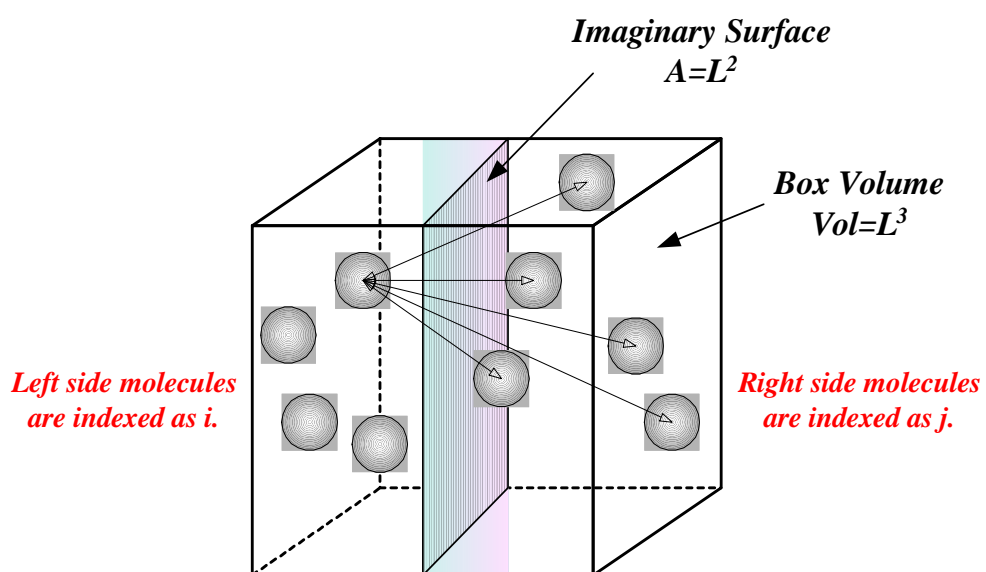


Fig. 2.7 Image surface in inner molecules and boundaries

$$P_{fx1} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^1 \sum_{j=2}^N F_{xij} \quad (2.47)$$

Fig. 2.7의 가상적인 표면에서 좌측에 위치한 분자가 2개 또는 3개 이상 존재한다고 가정하면, x 방향에 작용하는 압력식은 식(2.48)과 같다.

$$P_{fx2} = \frac{1}{A} \left(\begin{array}{c} \overrightarrow{F_{x13}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x14}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x15}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x1N}} \cdot \vec{i} \\ + \overrightarrow{F_{x23}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x24}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x25}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x2N}} \cdot \vec{i} \end{array} \right) \quad (2.48)$$

상기 식(2.48)을 다시 정리하면, 식(2.49)와 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{fx2} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^N F_{xij} \quad (2.49)$$

계내의 가상표면 좌측에 3개의 분자가 위치해 있는 경우는 식(2.50)과 같으며,

$$P_{fx3} = \frac{1}{A} \left(\begin{array}{c} \overrightarrow{F_{x14}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x15}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x16}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x1N}} \cdot \vec{i} \\ + \overrightarrow{F_{x24}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x25}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x26}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x2N}} \cdot \vec{i} \\ + \overrightarrow{F_{x34}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x35}} \cdot \vec{i} + \overrightarrow{F_{x36}} \cdot \vec{i} + \dots + \overrightarrow{F_{x3N}} \cdot \vec{i} \end{array} \right) \quad (2.50)$$

식(2.50)을 다시 정리하면 식(2.51)과 같다.

$$P_{fz3} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^N F_{xij} \quad (2.51)$$

Fig. 2.7의 좌변분자의 수를 점차적으로 증가시켜, $N-1$ 개의 분자가 존재할 경우 식(2.52)와 같다.

$$P_{fxN-1} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=N}^N F_{xij} \quad (2.52)$$

x 축 사이에 위치한 가상표면은 좌측과 우측의 분자간 상호작용력이 가상표면에 미치는 힘에 대하여 전체 길이 L 로 적분하면, 식(2.53)과 같이 x 방향의 평균압력으로 나타낼 수 있다. **Dot**(\cdot)는 좌측면에 위치한 분자들의 위치를 나타내고, **Double Dot**($\cdot\cdot$)는 우측면에 위치한 분자들의 위치를 나타낸다.

$$\overline{P_{fx}} = \frac{1}{A \cdot L} \int_0^L \left[\sum_i \dot{\cdot} \sum_j \ddot{\cdot} F_{xij} \right] dx \quad (2.53)$$

x 축 방향의 전체길이 L 에서 가상표면의 가능한 위치를 Fig. 2.8과

같이 N 개로 나누었다. 처음과 마지막과의 간격 $\Delta x_0, \Delta x_N$ 에서는 모든 N 개의 분자가 시스템 경계구역(Boundary)내에 위치해 있으므로, 분자상호간에 작용하는 운동량변화에는 영향을 주지 않는 것으로 보았다.

식(2.54)는 경계구역내에 위치한 분자간의 상호작용력에 따른 평균압력을 나타내고 있다.

$$\overline{P_{fx}} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=1}^k \sum_{i=k+1}^N F_{xij} x_{k,k+1} \quad (2.54)$$

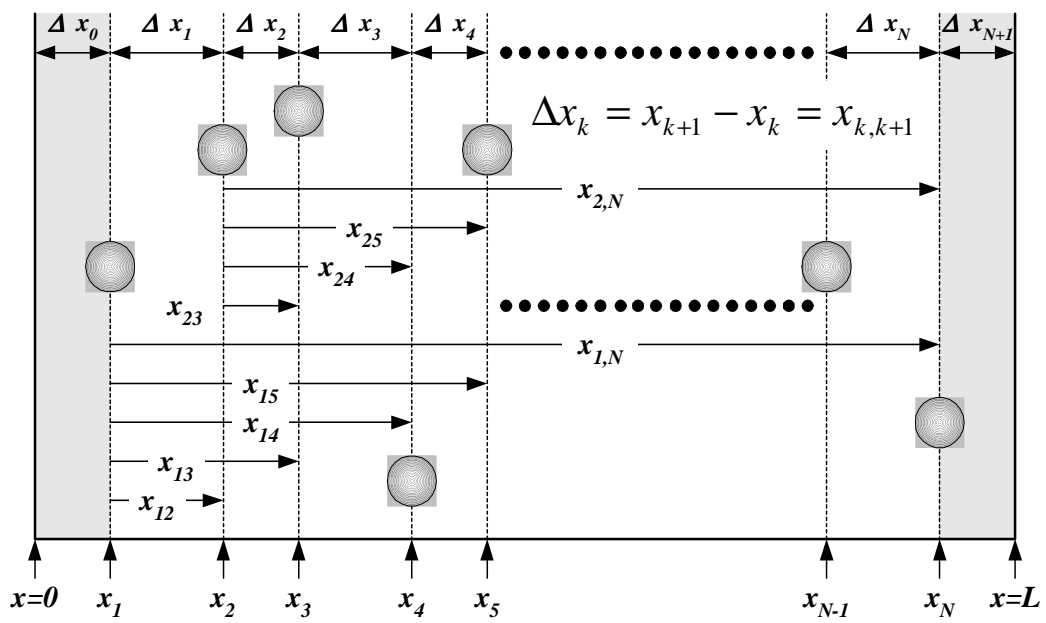
만약, 두 개 분자가 같은 x 위치를 가지고 있다면, 이들 상호간에는 $\Delta x=0$ 이기 때문에 x 방향으로의 힘에 영향을 주지 않는다. 식(2.54)의 우변의 힘과 x 의 위치에 대해서 우변의 i, j, k 의 변화를 식(2.55)~식(2.59)에 순차적으로 나타내었다.

(1) $k=1, i=1, j=2 \text{ to } N$

$$x_{12} (F_{x12} + F_{x13} + F_{x14} + F_{x15} + \cdots + F_{x1,N}) \quad (2.55)$$

(2) $k=2, i=1 \text{ to } 2, j=3 \text{ to } N$

$$x_{23} (F_{x13} + F_{x14} + F_{x15} + F_{x16} + \cdots + F_{x1,N}) + \\ x_{23} (F_{x23} + F_{x24} + F_{x25} + F_{x26} + \cdots + F_{x2,N}) \quad (2.56)$$



$$(0 \leq x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq x_4 \cdots \leq x_{N-1} \leq x_N \leq L)$$

Fig. 2.8 X-directional molecule distance in boundaries

(3) $k=3$, $i=1$ to 3, $j=4$ to N

$$\begin{aligned}
& x_{34} (F_{x14} + F_{x15} + F_{x16} + F_{x17} + \cdots + F_{x1, N}) + \\
& x_{34} (F_{x24} + F_{x25} + F_{x26} + F_{x27} + \cdots + F_{x2, N}) + \\
& x_{34} (F_{x34} + F_{x35} + F_{x36} + F_{x37} + \cdots + F_{x3, N})
\end{aligned} \tag{2.57}$$

(4) $k=N-2$, $i=1$ to $N-2$, $j=N-1$ to N

$$x_{N-2, N-1} \left[\begin{array}{l} F_{x1, N-1} + F_{x1, N} + x_{N-2, N-1} (F_{x2, N-1} + F_{x2, N}) \\ + \cdots + x_{N-2, N-1} (F_{xN-2, N-1} + F_{xN-2, N}) \end{array} \right] \tag{2.58}$$

(5) $k=N-1$, $i=1$ to $N-1$, $j=N$

$$x_{N-1, N} (F_{x1, N} + F_{x2, N} + F_{x3, N} + F_{x4, N} + \cdots + F_{xN-1, N}) \tag{2.59}$$

상기의 식(2.55)~식(2.59)를 식(2.60)으로 정리하였다.

$$\overline{P_{\hat{x}}} = \frac{1}{V} \left[\begin{array}{l} \left\{ F_{x12}x_{12} + F_{x13}(x_{12} + x_{23}) + F_{x14}(x_{12} + x_{23} + x_{34}) + \right. \\ \left. \cdots + F_{x1, N}(x_{12} + x_{23} + x_{34} + \cdots + x_{N-1, N}) \right\} + \\ \left\{ F_{x23}x_{23} + F_{x24}(x_{23} + x_{34}) + F_{x25}(x_{23} + x_{34} + x_{35}) + \right. \\ \left. \cdots + F_{x2, N}(x_{23} + x_{34} + x_{35} + \cdots + x_{N-1, N}) \right\} + \\ \left\{ F_{x34}x_{34} + F_{x35}(x_{34} + x_{35}) + F_{x36}(x_{34} + x_{35} + x_{36}) + \right. \\ \left. \cdots + F_{x3, N}(x_{34} + x_{45} + x_{56} + \cdots + x_{N-1, N}) \right\} + \\ \cdots + F_{xN-2, N}(x_{N-2, N-1} + x_{N-1, N}) + F_{xN-1, N}x_{N-1, N} \end{array} \right] \tag{2.60}$$

식(2.60)을 단순화시켜 정리하면 식(2.61)과 같으며, 식(2.62)를 식(2.61)에 대입하여 정리하면, 식(2.63)을 얻을 수 있다.

$$\overline{P_{\dot{x}}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{x_{ij}} \cdot \sum_{k=1}^{j-1} x_{k, k+1} \quad (2.61)$$

$$\sum_{k=1}^{j-1} x_{k, k+1} = x_{ij} \quad (2.62)$$

$$\overline{P_{\dot{x}}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{x_{ij}} x_{ij} \quad (2.63)$$

식(2.63)에서 만약 $i=1$ 이고 $j=2$ 이면 k 는 1 에서 1 구간내에 있으므로 $F_{x_{12}}, x_{12}$ 이 되며, 만약 $i=1$ 이고 $j=3$ 이면 k 는 1 에서 2 까지 이며, 식으로 표현하면, $F_{x_{13}}, x_{12} + x_{23} = x_{13}$ 이 된다. 또한, 만약 $i=1$ 이고 $j=4$ 이면 k 는 1 에서 3 구간내에 있으므로 $F_{x_{14}}, x_{12} + x_{23} + x_{24} = x_{14}$ 가 된다. 따라서, 동일한 방향에 있는 각각의 압력 항은 미분할 이유가 없게 된다. 압력을 x, y, z 방향에 대해 평균값을 취하면, 식(2.64)와 같다.

$$\begin{aligned}
\overline{P}_f &= \frac{1}{3}(\overline{P}_{fx} + \overline{P}_{fy} + \overline{P}_{fz}) \\
&= \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{xij} x_{ij} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{yij} y_{ij} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{zij} z_{ij} \right)
\end{aligned} \tag{2.64}$$

식(2.64)의 힘과 방향을 벡터의 스칼라 곱으로 표현하면, 식(2.65)와 같다.

$$\overline{P}_f = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \tag{2.65}$$

따라서, 분자간 작용하는 평균압력은 시간 dt 동안에 가상적인 표면을 분자들이 통과할 때 분자 자신들에 의해 이동되어진 운동량과 가상표면 반대편에 위치한 분자들과의 분자간 상호작용력과의 결과로 인한 운동량 전환이라 할 수 있으며, 식(2.66)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{P} = \overline{P}_m + \overline{P}_f \tag{2.66}$$

식(2.43)과 식(2.65)을 식(2.66)에 각각 대입하여 정리하면, 식(2.67)과 같다.

$$\overline{P} = \frac{2N}{3V} \overline{E}_k + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \tag{2.67}$$

상기의 식(2.67)과 같이 계산계의 압력을 정의할 수 있다. 기액계면의 온도분포 뿐만 아니라 계의 압력분포 또한 계산의 수행이 가능하게 되는데, 전산시물레이션하는 계의 상태는 포화상태로서 포화압력에 상당하는 포화온도로 계를 초기배치하게 된다. Fig. 2.9는 기액계면 전체 계의 압력분포를 나타낸 것으로서 계 전체의 분자간력에 의한 압력분포와 분자의 운동에너지에 의한 압력분포를 동일한 그래프에 나타낸 것이다. 또한 청색으로 표시된 부분은 포화온도 120K에 대한 포화압력을 표시한 부분으로서, 분자의 운동에너지로 계산된 압력과 비슷한 값을 취하고 있음을 알 수 있다. 분자간력에 의한 압력에 의해서도 평균적으로 동일한 값을 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 2.10은 Fig. 2.9의 시간에 대한 압력을 10ps의 시간에 대하여 시간평균한 값을 나타내고 있다. 실험에 의해 계산된 압력의 값과 비슷한 값을 나타내고 있으며, 시간의 경과와는 무관하게 일정한 압력값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 상기와 같은 이유로 인하여 기액계면 포화상태의 온도분포를 대상으로 하는 본 연구는 시간의 경과에 따른 압력의 변화가 없으므로 인하여 압력에 의한 영향을 고려하지 않았다. 그러나, 평형상태가 되기까지의 과정에서 압력의 변화가 있다면, 상기의 압력식을 적용하여 계산한다.

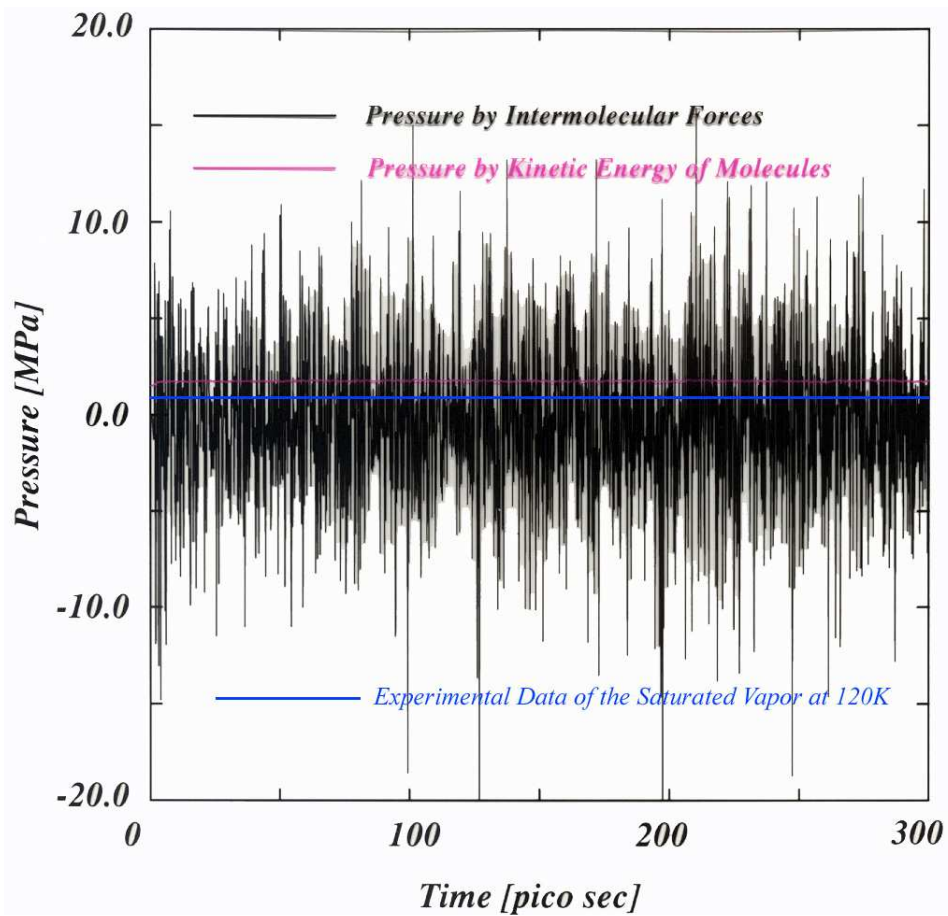


Fig. 2.9 Pressure profile of the liquid-vapor system

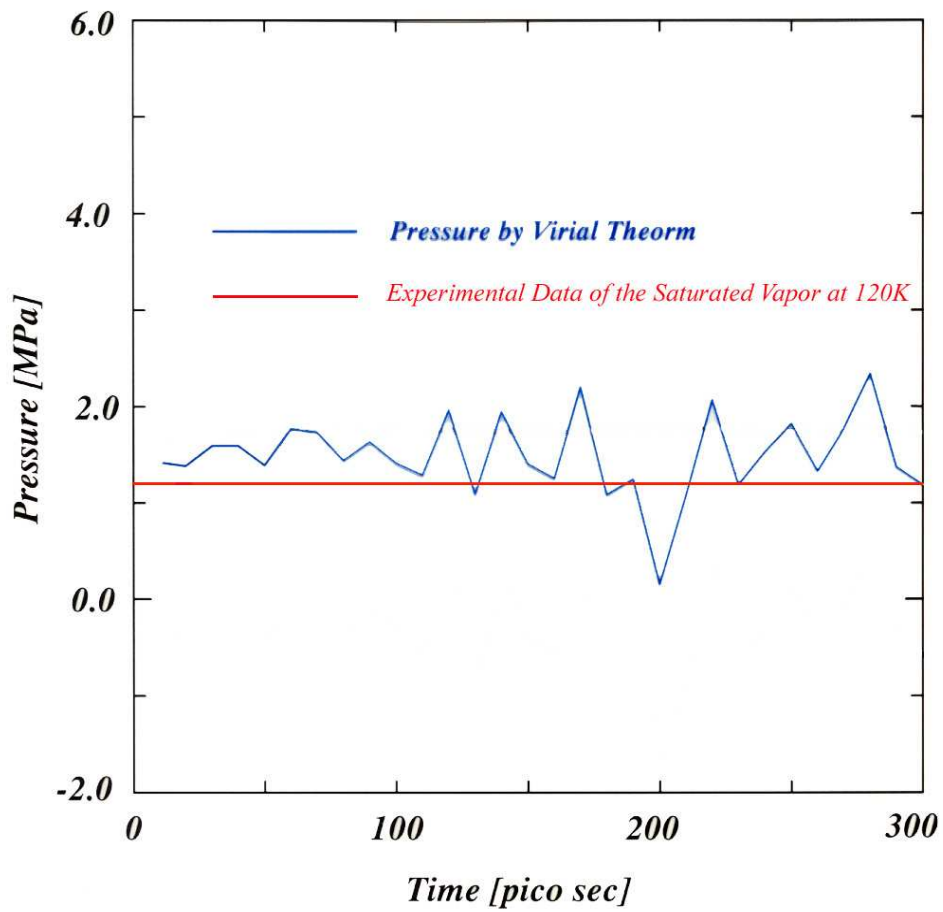


Fig. 2.10 Pressure profile of the liquid-vapor system with time averaged

2.5 계산계의 구성

아르곤의 고체상태 구조(Lattice)는 FCC구조(Face centered cubic lattice, FCC)로서 분자구조는 Fig. 2.11과 같이 가로 세로 높이가 a 인 정육각면체 내에 FCC구조를 기반으로 하고 있다. 단위계의 구성은 Fig. 2.12과 같다.

면심입방구조(FCC)는 Fig. 2.13과 같이 어떤 정육각면체에 원자가 입방체의 꼭지점과 면의 중심에 위치하는 구조로서, 1개의 면심입방구조에 들어있는 입자의 수는 6면에 각각 $1/2$ 개가 있으며, 8개의 꼭지점에 $1/8$ 개의 입자가 위치하고 있어 총 4개의 입자가 있다고 할 수 있다. Fig. 2.13의 (a)는 밀집된 면심입방구조를 사선에서 입체적으로 바라본 것이며, Fig. 2.13의 (b)는 FCC구조를 정면으로 보여주고 있다. 또한, FCC구조는 x, y, z 방향의 단위구조에 같은 수의 배열을 포함하고 있으며, FCC의 단위구조가 4개의 분자를 포함하고 있다면, 전체 분자는 $4I^3$ 의 관계를 가지게 된다. 따라서, 단위구조의 분자개수가 $I=1, 2, 3, 4, \dots, N$ 으로 변하면 전체 분자의 개수는 $4, 32, 108, 256, \dots, 4N^3$ 으로 변한다.

Fig. 2.14는 FCC 단위 셀 안에 4개의 분자를 포함하고 있으며, 가장 근접하게 정돈된 상태에서의 계의 체적은 식(2.68)과 같으며, 계의 시스템 Box의 단위길이 L 은 식(2.69)와 같다.

$$V = 8 \sigma^3 \cdot \frac{N}{4} \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} L &= V^{1/3} \\ &= 2\sigma \cdot \left(\frac{N}{4}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.69)$$

시스템 체적은 초기 체적에 의해 조절되어질 수 있으며, 비율(Ratio)이 Ra 인 경우의 시스템 Box의 단위길이 L 은, 식(2.70)과 같다.

$$L = (R \cdot V)^{1/3} = 2\sigma \cdot \left(R \cdot \frac{N}{4}\right)^{1/3} \quad (2.70)$$

FCC 구조는 단위 Cell의 X, Y, Z 방향의 밀집도에 의해 쉽게 조절되어질 수 있으며, Fig. 2.13과 같이 가장 밀집된 2개 단위의 Cell이 단위 FCC 격자 길이만큼 반복함으로 분자를 배치 할 수 있다. Fig. 2.14는 면심입방격자의 3차원 좌표 상에 위치되어있는 배치상태를 보여주고 있으며, Fig. 2.15와 Fig. 2.16은 분자배치에 따른 전산모의계산에 부여된 분자번호를 부여하였다. 각 분자에 부여된 번호를 추적하여 각 분자의 위치와 배치상태를 전산모의 실험을 통해 계산하며, 기액계면상에 이동하는 분자의 이동특성을 파악할 수 있게 된다. 기액계면상에 존재하는 증기영역과 액체영역 그리고 증기와 액체의 경계면인 중간영역에 존재

하는 분자를 추적하여, 각 분자의 이동경로에 따른 포텐셜에너지의 변화와 분자주위에 상호작용력이 미치는 분자의 수를 파악하기 위한 것이다.

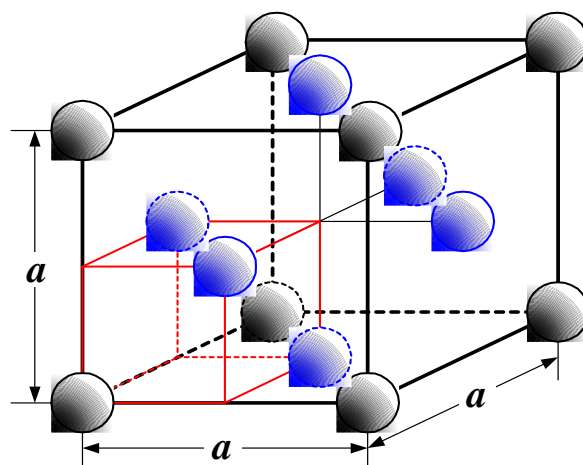


Fig. 2.11 Fundamental FCC lattice of a solid state of Argon

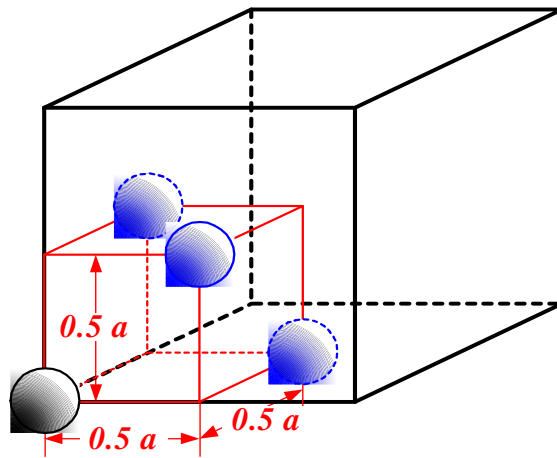


Fig. 2.12 Unit cell of FCC lattice of a solid state of Argon

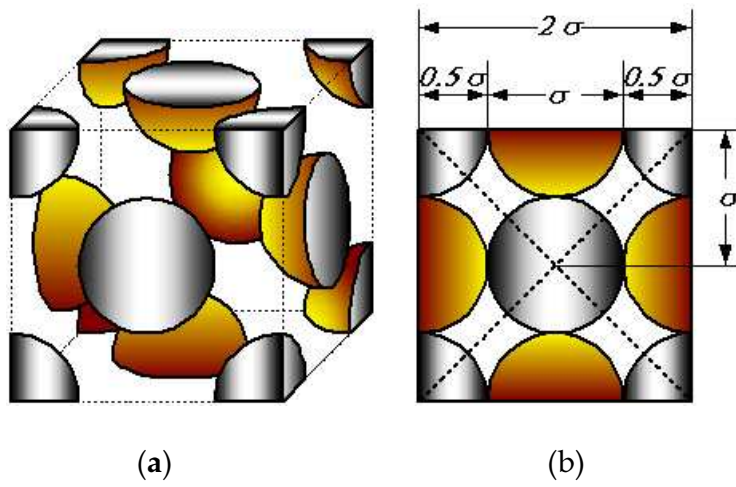


Fig. 2.13 Argon molecular face centered cubic lattices

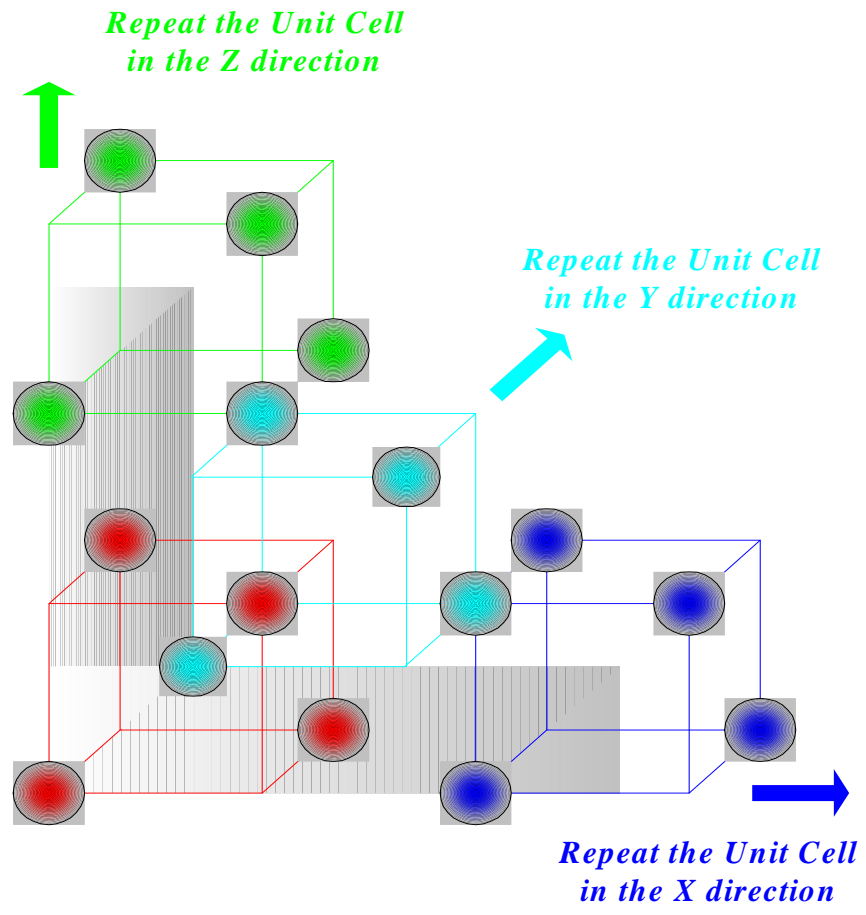


Fig. 2.14 Repeated the unit cell in the X, Y, Z direction

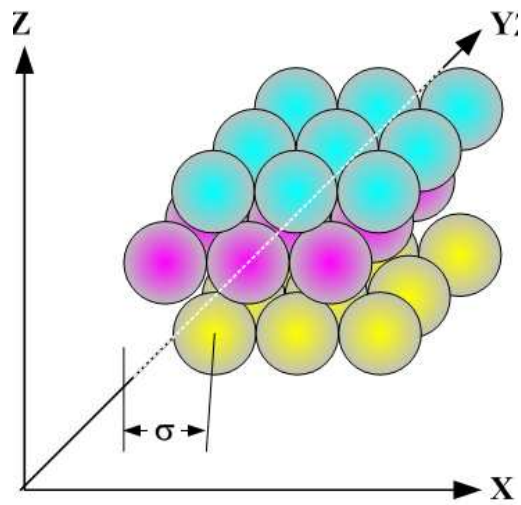


Fig. 2.15 Arrangement of 27 molecules

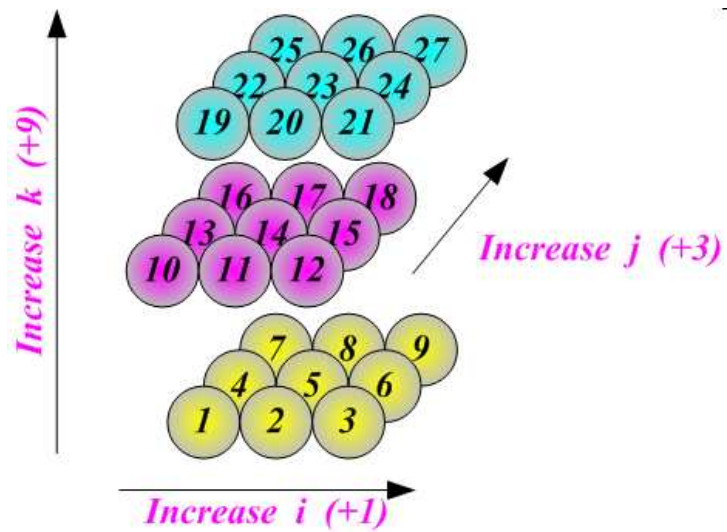
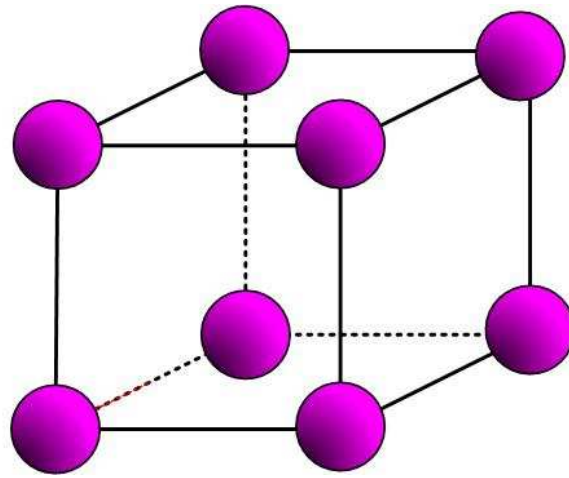


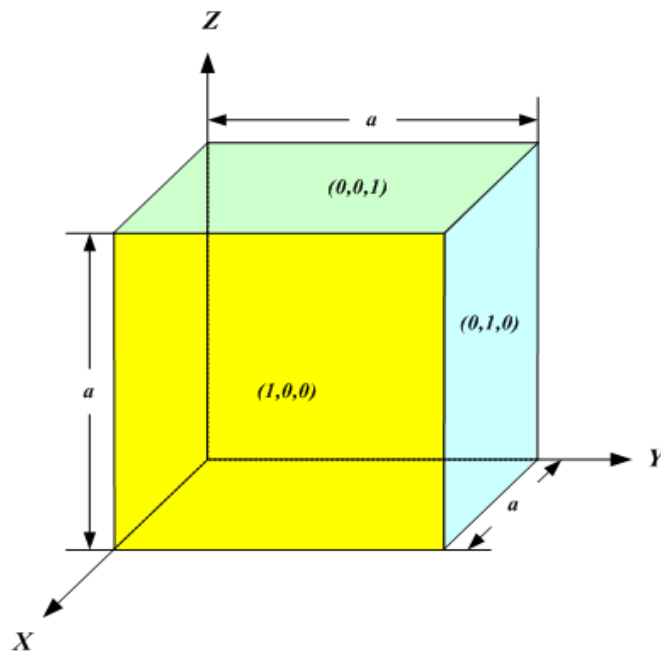
Fig. 2.16 Numbering system in FCC lattice

Fig. 2.17(a)는 고체상태 아르곤의 격자구조인 FCC Lattice 대신에 기액계면의 전산모의 실험을 위해 아르곤의 기상과 액상에 해당되는 단순 입방격자인 SCS (Simple cubic structure, SCS) 격자구조를 보여주고 있으며, 기액계면의 초기분자 배치구조에 적용하였다.

분자의 배치상태는 Fig. 2.17(b)에서 분자배치상태를 x , y , z 방향에 따라 $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(1,1,1)$ 각각의 표면을 정면으로 취할 수 있다. 분자격자구조는 바라보는 시각에 따라 분자의 배치상황이 달라진다. 따라서, 계산수행 결과를 평가하기 용이하고, 계산 후 처리상황에 있어서도 용이한 배치상태인 $(1,0,0)$ 를 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 2.17 FCC lattice of Argon and mirror indices of lattice

2.6 네이버리스트

버렛(Verlet)에 의한 네이버리스트(Neighbor List, NBL)는 분자동력학의 분자 전산모의실험을 보다 신속하게 계산하고자하는 방법이다. 원리는 Fig. 2.18과 같이 No. 3 분자와 이웃하는 분자들의 목록을 만들어 분자간 상호작용력이 미치지 않는 거리를 분자 절단거리(Cut-off length)로 설정하여 신뢰성이 있는 계산을 신속히 처리하고자 함에 목적이 있다.

네이버리스트를 작성하기 위해서는 두개의 배열이 필요하며, 첫 번째는 이웃하는 분자들의 규칙적으로 색인된 수를 기록하는 배열이고 두 번째는 첫 번째 배열에서 No. 3 분자의 이웃하는 분자들의 초기지점을 기록하기 위한 배열이다. Fig. 2.18에 No. 3 분자의 이웃하는 분자들을 절단거리에 맞는 구역으로 정하였다. Fig. 2.19에서 상단의 배열은 특정분자의 이웃하는 분자들을 규칙적으로 색인한 수를 나타내고, 하단의 배열은 특정분자의 이웃하는 분자들의 초기지점을 기록하기 위한 배열을 나타낸다.

전산 시뮬레이션을 시작할 때, 초기 환경에서 처음 이웃하는 분자 목록을 만들게 되며, 1개의 특정분자와 이웃하는 분자들의 수를 계산하기 위한 변수를 만든다. 계수를 위한 변수이름을 NCOUNT라고 하며, 네이버 리스트를 포트란 프로그램(Fortran program)에 적용하기 위한 순서

는 다음과 같다.

초기 NCOUNT에 0를 입력한 후 No1 분자 주위에 이웃하는 분자들을 찾는다. 이웃하는 분자들이 발견되면, NPOINT의 처음 메모리에 1을 입력한다. No1 분자의 이웃하는 분자들이 처음으로 기록되었기 때문이며, 식(2.71)과 같이 표현한다.

$$\text{NPOINT}(1)=1 \quad (2.71)$$

No2에서 NoN 분자까지 No1 분자의 영역에 포함된 분자 중에서 상호 영향을 미치는 분자들을 찾는다. No1 분자의 이웃하는 분자들을 찾을 때는 언제라도, 계수에 1을 증가시키고 LIST에 순서대로 배열된 이웃하는 분자들의 색인수를 입력하며, 식(2.72)와 같이 표현한다.

$$\text{NCOUNT}=\text{NCOUNT}+1 \quad (2.72)$$

No1의 분자에 이웃하는 4개의 분자들(No4, No8, No17, No21)이 발견되었다면 Fig. 2.20과 같이 NCOUNT는 4가 되고, LIST(1)=4, LIST(2)=8, LIST(3)=17, LIST(4)=21을 입력한다. No2 분자의 이웃하는 분자들을 찾기 전에 이웃하는 분자들이 LIST 배열의 5번째 메모리에

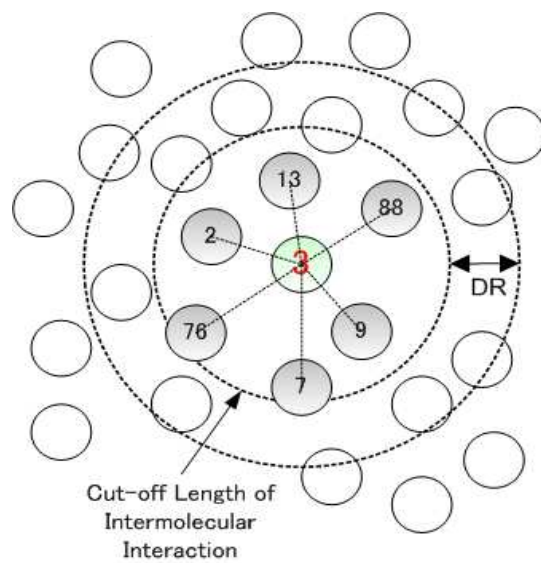


Fig. 2.18 Cut-off length of intermolecular interaction

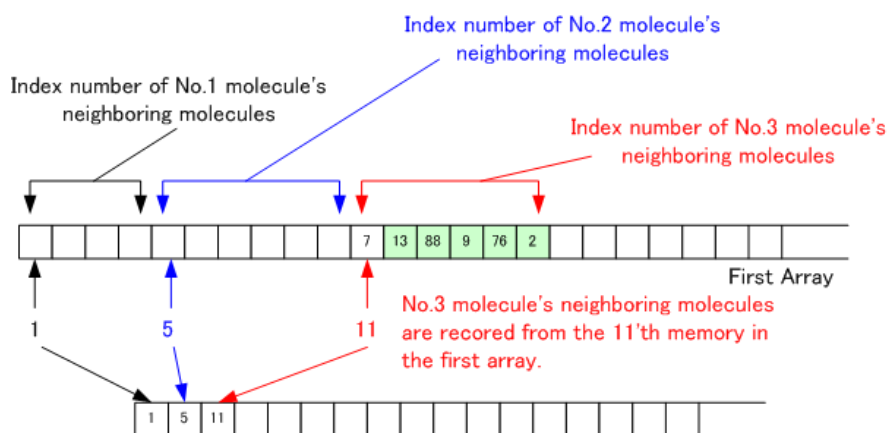


Fig. 2.19 Array of the neighbor list with cut-off length of intermolecular interaction

기록되어지기 때문에 NCOUNT에 1을 추가한다. 그래서 5는 식 (2.73)과 같이 NPOINT 배열의 두 번째 메모리에 입력되어지며, 다른 분자들도 같은 방법으로 배열이 이루어진다.

$$\text{NCOUNT}=5, \text{NPOINT}(2)=5 \quad (2.73)$$



Fig. 2.20 Array of the neighbor list with list and npoint of intermolecular interaction

제3장 계산결과

3.1 네이버리스트의 영향

기액계면의 분자동역학 전산모의실험을 수행하기 위한 전산장치의 재원은 HP Workstaion-X4000, 2CPU, 2.4GHz, 1Gigabyte Memory를 사용하였으며, 계산에 사용된 아르곤의 물성 및 전산모의실험에 사용된 변수들을 Table 3.1에 나타내었다. 전산모의실험방법은 Fig. 3.1의 N(입자수), V(체적), E(에너지)일정의 계에 대하여 반복계산을 위한 시간간격을 $\Delta t = 5fs$ 로 설정하였으며, 100회의 반복계산시마다 식(3.1)를 이용하여 계의 온도제어(Temperature control)를 수행하면서 500 ps에 해당하는 초기 100,000번의 반복계산을 수행하였다.^[76]

$$v = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T_{des}}{m}} \quad (3.1)$$

모의실험의 초기조건으로서는 분자배치뿐만 아니라 분자의 초기 속도 역시 중요한 인자이며, 이는 실험대상인 계의 설정온도로부터 식(3.1)과 같이 계산하였다.

Table 3.1 Parameter of a simulation^[77]

| Item | Description |
|--|--|
| Mass of Argon, m_{AR} (kg) | 6.634×10^{-26} |
| Diameter of Argon molecule, σ_{AR} (Å) | 3.4 |
| Depth of potential well, ε_{AR} (J) | 1.67×10^{-21} |
| Time interval, Δt (fs = 10^{-15} sec.) | 5.0 |
| Cut-off length, R_{cut} (σ_{AR}) | 3.5 |
| Initial arrangement of molecules (x, y, z Directions) | $10 \times 10 \times 10$ (1,000 ea) $20 \times 20 \times 20$ (8,000 ea) |
| Temperature, T (K) | 100, 110 |
| Quality, χ | 0.05 |

v 는 아르곤 분자의 속도, k_B 는 볼츠만 상수(1.3806×10^{-23} J/K)를 T_{des} 는 계내 분자의 설정온도를 나타낸다. 초기계산 후에는 동일한 500 ps의 시간 동안 어떤 조작도 하지 않고 계를 그대로 방치하는 완화과정(Relaxation process)을 거치도록 하였으며, 이 완화과정을 통해 계는 완전히 평형상태에 도달하게 된다.

전산모의실험방법은 네이비리스트의 적용 여부에 따라 아르곤 분자 1,000개에 대한 온도조건 100K의 초기 조건으로 100,000번의 반복계산을 통해 에너지 준위의 변화를 비교하였다. Fig. 3.1은 최초 비평형상태에서 평형상태로 이동하는 과정의 포텐셜에너지 준위변화를 나타내었으며, 초기상태에서 평형상태가 되기까지 포텐셜에너지 준위에 상당한 차이가 있음을 볼 수 있다.

Fig. 3.2는 Fig. 3.1과 동일한 조건에서 초기계산 이후 다시 100,000번의 계산을 수행하였으며, 계가 평형상태에 도달한 경우는 NBL의 적용여부에 따른 포텐셜에너지 준위가 상당히 근접해 있음을 알 수 있었다. 물성계산에 있어서 계가 충분히 평형상태로 도달되어진 후 계산됨에 따라 비평형상태의 포텐셜 에너지의 준위차이는 전혀 문제가 되지 않지만, 초기상태에서 평형상태로 천이하는 비정상구간인 비평형상태가 연구대상일 경우 Fig. 3.1의 계산결과는 적절하지 않은 값을 제시하게 된다.

이와 같은 문제해결을 위하여 전체 분자에 대한 포텐셜에너지를 NBL을 사용하지 않은 계산으로 사용하여야 한다. 그러나, 그로인한 CPU 계

산시간이 장시간 소요됨에 따라, 초대형 전산장치를 사용할 경우 상당한 계산소용비용이 요구되며, 계산시간을 단축하기 위해 비평형상태에서 NBL내에 존재하는 분자간 이동거리(DR)를 변수로 하여 NBL을 적용하지 않고 전체분자에 대한 포텐셜에너지를 계산한 Non-NBL(Non-neighborist)계산결과와 일치되는 값을 찾고자 하였다. 그러나 DR의 범위를 아주 작게 하였을 경우 분자의 미소한 이동에도 다시 전체의 분자에 대해 NBL을 재계산해야 함에 따라 계산시간의 연장이 예상된다.

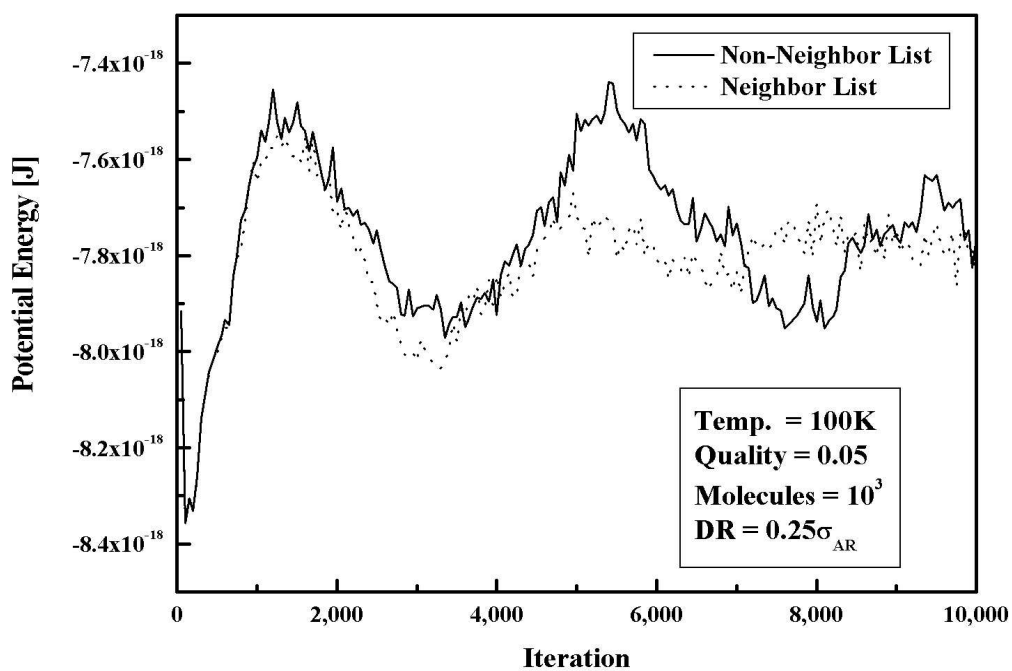


Fig. 3.1 Comparison of the potential energy in initial simulation between the values obtained by using the neighbor list and not used

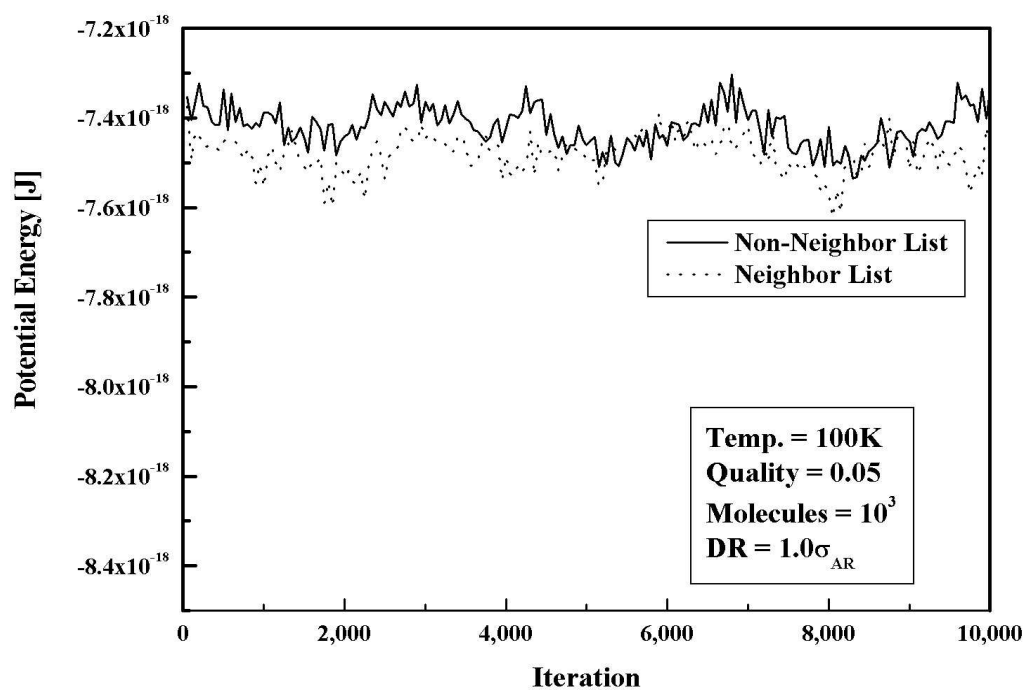


Fig. 3.2 Comparison of the potential energy in continue simulation between the values obtained by using the neighbor list and not used

NBL의 주된 목적은 CPU의 계산시간을 단축시키기 위함이므로 비평형상태에서도 포텐셜에너지의 변화가 없고, CPU의 계산시간을 줄일 수 있는 적절한 DR의 값을 선정하는 것이 중요하다. Fig. 3.3에서는 DR의 값을 $0.03 \sigma_{AR}$, $0.25 \sigma_{AR}$, $0.5 \sigma_{AR}$ 으로 변화시켜가면서 포텐셜에너지의 변화를 초기 NBL을 사용한 상태(DR= $1.0 \sigma_{AR}$)와 비교하였다. Fig. 3.3에서 보는 바와 같이 DR의 값이 점차 감소됨에 따라 비평형상태의 포텐셜에너지의 준위에 근접함을 알 수 있으며, DR의 거리를 $0.03 \sigma_{AR}$ 으로 설정하였을 경우의 포텐셜에너지 준위가 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이는 실제 전산모사 실험에서 비평형계를 연구대상으로 할 경우 NBL의 사용에 있어서 반드시 고려되어야만 한다.

포텐셜에너지의 준위가 일치됨에 따른 CPU의 계산 시간을 고려하면, Fig. 3.4는 비평형상태에서 기존의 NBL인 DR= $1.0 \sigma_{AR}$ 을 사용할 경우와 전체분자에 대한 포텐셜에너지를 계산하는 Non-NBL, 그리고 분자간 이동거리를 DR= $0.03 \sigma_{AR}$ 로 수정한 NBL을 사용하였을 경우의 전산모의 실험에서의 CPU 계산시간을 분자수와 반복계산회수에 따라 계산한 결과를 나타내고 있다. CPU의 계산시간은 분자수 2,744개 ($14 \times 14 \times 14$)에 대해서 30,000회 반복계산시 DR= $1.0 \sigma_{AR}$ 인 NBL 사용에 따른 계산시간은 NBL을 사용하지 않을 때보다 34.7% 감소하였고, 정확하고 정밀한 계산을 위한 DR= $0.03 \sigma_{AR}$ 의 NBL 사용시 Non-NBL일 때

보다 45.6%로 계산시간이 감축되는 결과를 얻었다. Table 3.2에 분자수와 계산시간에 따른 CPU 계산소요시간의 결과값을 보여주고 있다. 따라서, NBL을 사용하지 않은 경우와 포텐셜 에너지가 일치되면서 CPU 계산시간을 단축시킬 수 있는 분자간 이동거리인 (DR)의 설정치를 찾을 수 있었다.

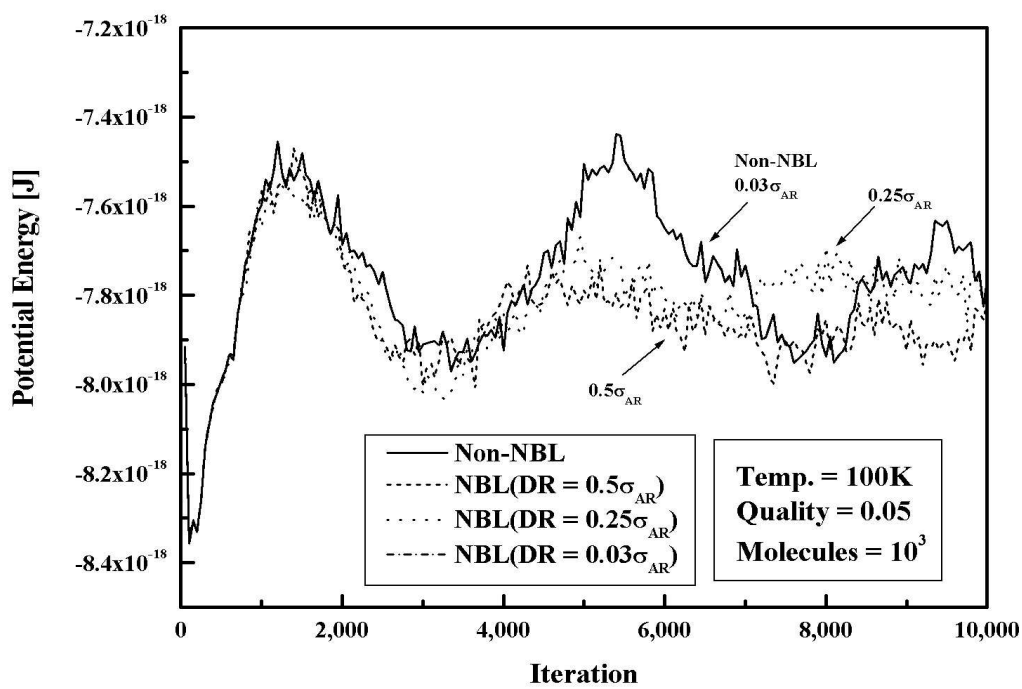


Fig. 3.3 Comparison of potential energy in the change of DR value between the values obtained by using the neighbor list and not used

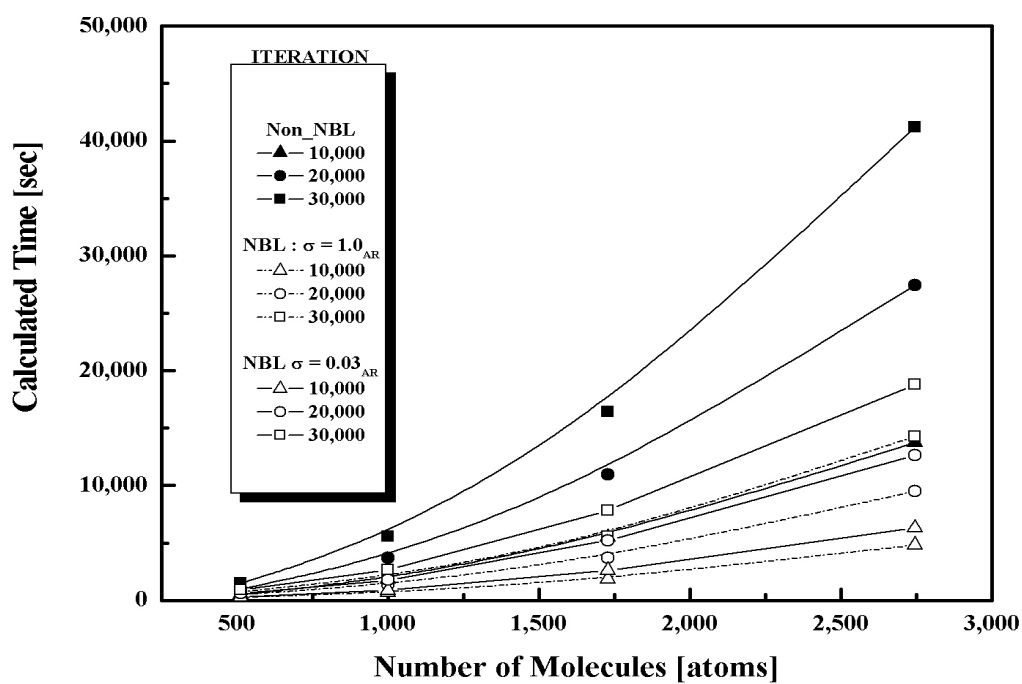


Fig. 3.4 Comparison of CPU time in the molecular dynamic simulation between the values obtained by using the changed neighbor list and old neighbor list and not used

Table. 3.2 The result of calculated CPU time of the variation of molecules and iteration

(Unit : sec.)

| Iteration Molecules | 10,000 | 20,000 | 30,000 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| 8^3 | 493 | 986 | 1,479 |
| 10^3 | 1,847 | 3,692 | 5,535 |
| 12^3 | 5,472 | 10,940 | 27,447 |
| 14^3 | 13,725 | 27,447 | 41,178 |

3.2 기액계면 분자의 운동특성

미시계에서의 증기와 액체분자의 특성을 알아보기 위한 것으로 기액계면을 형성시키기 위해서 Fig. 3.5(a)에 보인 것과 같이 $10 \times 10 \times 10$ 의 1,000개의 아르곤 분자들을 단순입방구조(Simple cubic lattice)로 배치하였다. 기액계면의 성공적인 형성을 위해서는 분자간의 배치거리가 매우 중요한데, 이는 계산계의 상태에 대응하는 액체밀도의 실험치로부터 적절히 계산할 수 있음이 기존의 연구결과에 의해 제안되었다. 계산에 사용된 아르곤의 포텐셜 관련물성은 Table 3.2에 나타내었다. 전산모의 실험은 평균온도가 100 K인 계에 대해서 수행하였고, 온도에 대응하는 아르곤 포화액의 밀도는 $\rho_l = 1311.2 \text{ kg/m}^3$ 이므로 이로부터 분자간 거리인 $l = 3.6986 \times 10^{-10} \text{ m}$ 을 구하였다.^[78]

Fig. 3.5에 보인 계산계는 건도 $x=0.05$ 를 가정한 계로서 3차원 방향으로 계산영역과 동일한 복제 영역이 무한히 확장되었다고 가정하는 3차원 주기경계조건(Periodic boundary condition, PBC)을 적용하였다. X방향과 Y방향의 길이는 약 36.986 Å이고, Z방향의 길이는 약 178.870 Å이다.

현재까지 분자동역학을 이용한 전산모의 실험에서는 액체와 증기상태를 정의하는 명확한 구분이 확립되어있지 않지만, 물리적인 직관에 기

초하여 특정분자의 포텐셜에너지와 그 분자 주위에 있는 다른 분자들의 수를 이용하여 증기 및 액체의 상태를 구분하였다.

만일 특정분자가 증기로 구분된다면 주위의 분자수는 적을 것이고, 따라서 포텐셜에너지는 증가하며, 액체로 구분된다면 그 반대가 될 것이다.

Table 3.3 Properties of Argon^[79]

| Item | Description |
|---|----------------------------|
| Mass of Argon (m) | 6.634×10^{-26} kg |
| Diameter of Argon molecule (σ) | 3.4×10^{-10} m |
| Depth of potential well (ϵ) | 1.67×10^{-21} J |

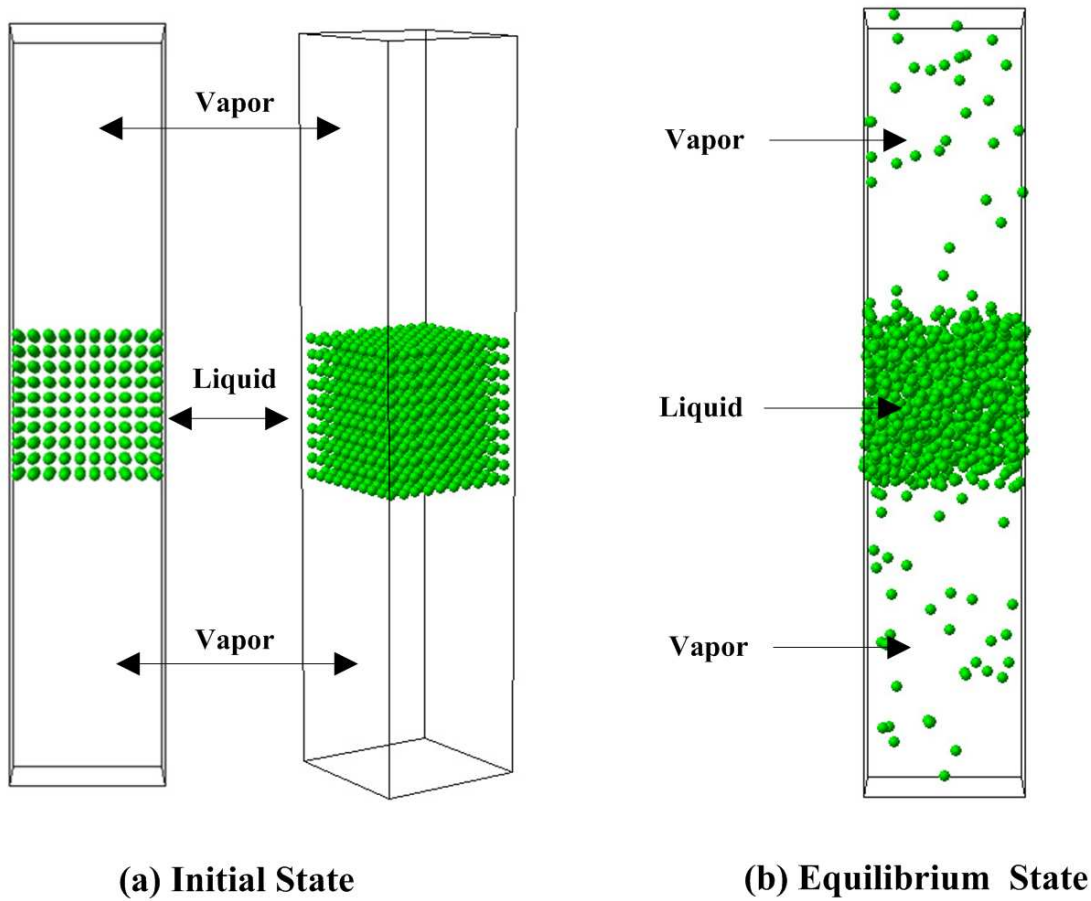


Fig. 3.5 Arrangement of Argon molecules

주위에 있는 분자수로 구분하는 경우에는 공간범위의 설정치에 따라 주위 분자수가 달라지며, 분자간 절단거리 $r=3.5\sigma$ 와 $r=1.4\sigma$ 의 두 가지 경우에 대해서 계산하였다. $r=1.4\sigma$ 는 S. Maruyama 등이 액적상태 아르곤에 대해 사용한 값이며, $r=3.5\sigma$ 는 Table 3.2에서 보인 분자간 상호작용의 절단거리(Cut-off length)이다.

고체와 달리 유체의 분자운동은 Fig. 3.6에 보인 것처럼 그 특성상 무질서(Random)한 속성을 보이기 때문에 분자들의 거동과 포텐셜 에너지변화를 살펴보기 위하여 액체영역(No. 177), 증기영역(No. 736), 기액계면에 위치하는 분자(No. 53)와 증기영역에서 기액계면(No. 479), 또 기액계면에서 액체영역으로 이동하는 분자(No. 157)의 다섯 개의 분자를 선택하여 해석결과를 고찰하였다.

Fig. 3.7은 액체영역에서 대부분의 시간을 보낸 후 기액계면 영역으로 이동하는 분자(No. 177)의 포텐셜에너지(실선)와 $r=3.5\sigma$ 내에 있는 주위 분자수(점선)의 변화를 보여주는 것으로서 주위 분자는 평균적으로 135개 정도이며, 포텐셜 에너지는 -1.7×10^{-20} J 정도이다. 그래프상에서 20 ps와 50 ps에서 급격히 포텐셜 에너지가 증가한 것은 특정분자와 매우 접근하여 분자간 충돌이 발생했음을 의미한다.

Fig. 3.8는 증기영역에 존재하는 분자(No. 736)의 예를 보인 것으로서 실선과 점선의 의미는 Fig. 3.7의 경우와 동일하다. 초기에 포텐셜 에너지는 거의 0에 가까우며 이는 절단거리 $r=3.5\sigma$ 내에 다른 분자가 약 2~3개 정도 존재함을 의미하며, 55 ps부터 -3.0×10^{-21} J 정도의 값을 보이는

것은 주위 분자수가 평균적으로 약 5개정도가 분포함을 나타내는 것이다. 따라서 증기영역에서는 0에서 최대 10개 정도의 분자가 주위에 존재함을 알 수 있다. 그리고 90 ps에서 포텐셜 에너지가 급격히 증가한 것은 Fig. 3.7에서처럼 분자간 충돌을 의미한다.

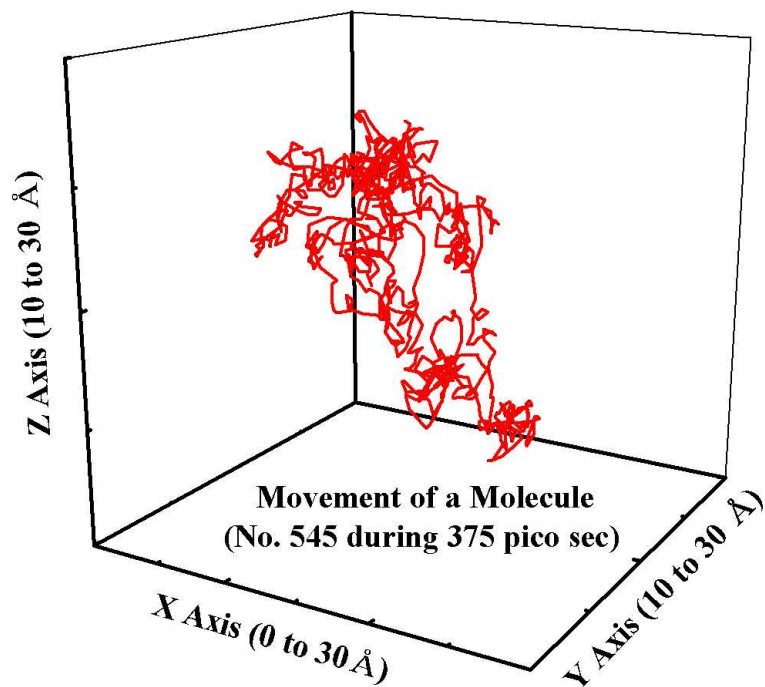


Fig. 3.6 The random motion of a molecule in the velocity of a liquid-vapor interface

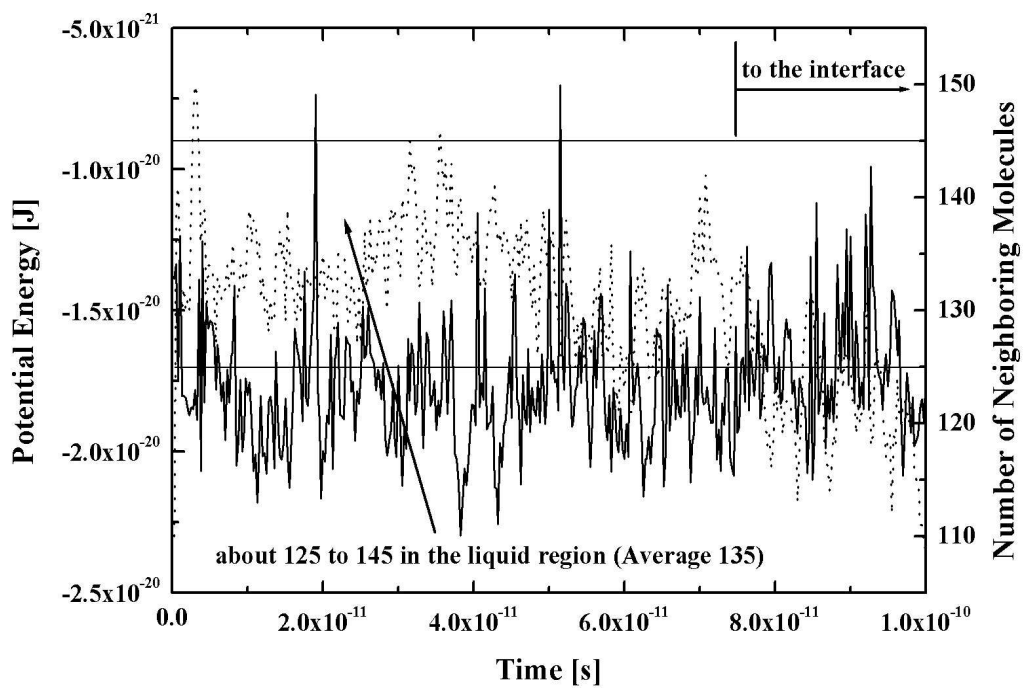


Fig. 3.7 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid state

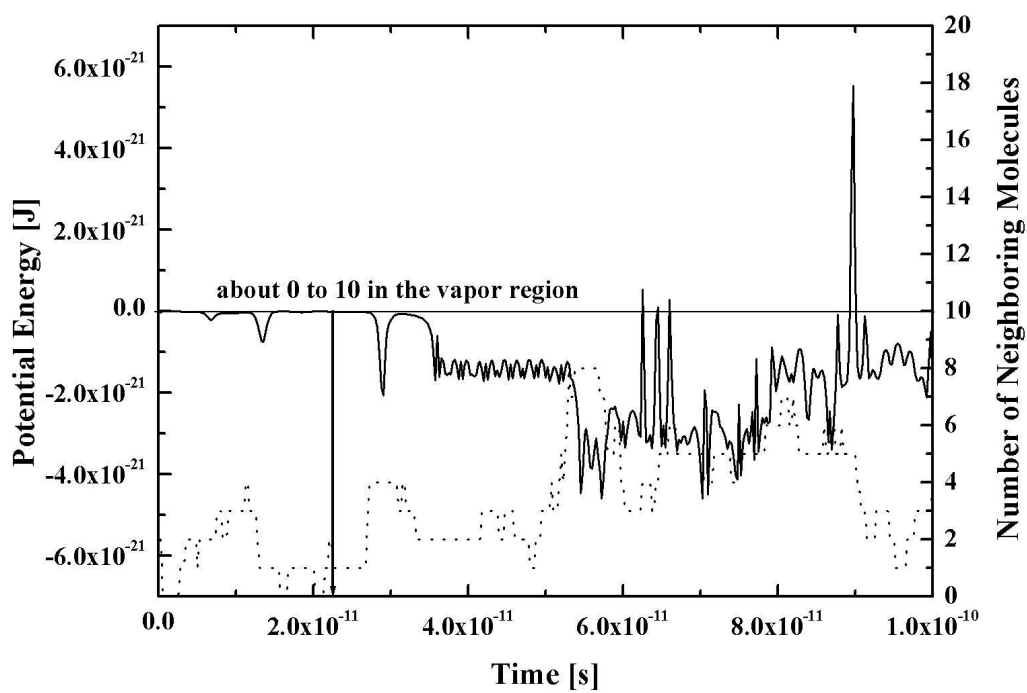


Fig. 3.8 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the vapor state

Fig. 3.9는 기액계면에서 움직이는 분자(No. 53)에 대한 것으로서 평균적으로 -1.0×10^{-20} J의 포텐셜 에너지를 나타내고 30에서 100개정도의 주위분자수를 가짐을 알 수 있다. Fig. 3.7 및 Fig. 3.8의 경우와 달리 액체와 증기의 계면상에 위치하는 계는 포텐셜에너지와 주위 분자수의 변화가 급격함을 알 수 있는데, 이는 액체영역과 증기영역을 수시로 이동하기 때문이다.

Fig. 3.10은 증기영역에서 기액계면으로 움직이는 분자(No. 479)로 0에서 -3.0×10^{-21} J의 포텐셜 에너지를 나타내는 증기영역은 5개 이하의 주위 분자수를 가지며, 90 ps부터는 분자가 기액계면으로 움직이고 있음을 보여주고 그 때의 주위 분자수는 40에서 100개정도이다.

Fig. 3.11은 기액계면에서 액체영역으로 이동하는 분자(No. 157)로서 30 ps까지는 -1.0×10^{-20} J의 평균값을 가지며 이 때의 주위 분자수는 40에서 100개정도이고, 이는 분자가 기액계면에 존재함을 의미한다. 30 ps부터는 약 -1.7×10^{-20} J의 포텐셜 에너지를 가지며, 주위 분자수는 135개정도이다.

Fig. 3.12(a)와 (b)는 앞에서 언급한 다섯 개의 분자에 대한 포텐셜에너지를 비교한 것이다. Fig. 3.12(a)는 기액계면, 기액계면에서 액체영역, 증기영역에서 기액계면으로 움직이는 분자들에 대한 것으로 증기영역으로 움직일수록 포텐셜에너지의 증가를 보여주고, Fig. 3.12(b)는 0에서 -3.0×10^{-21} J의 포텐셜에너지를 나타내는 증기영역과 약 -1.7×10^{-20} J의 포텐셜에너지를 가지는 액체영역을 비교한 것이다.

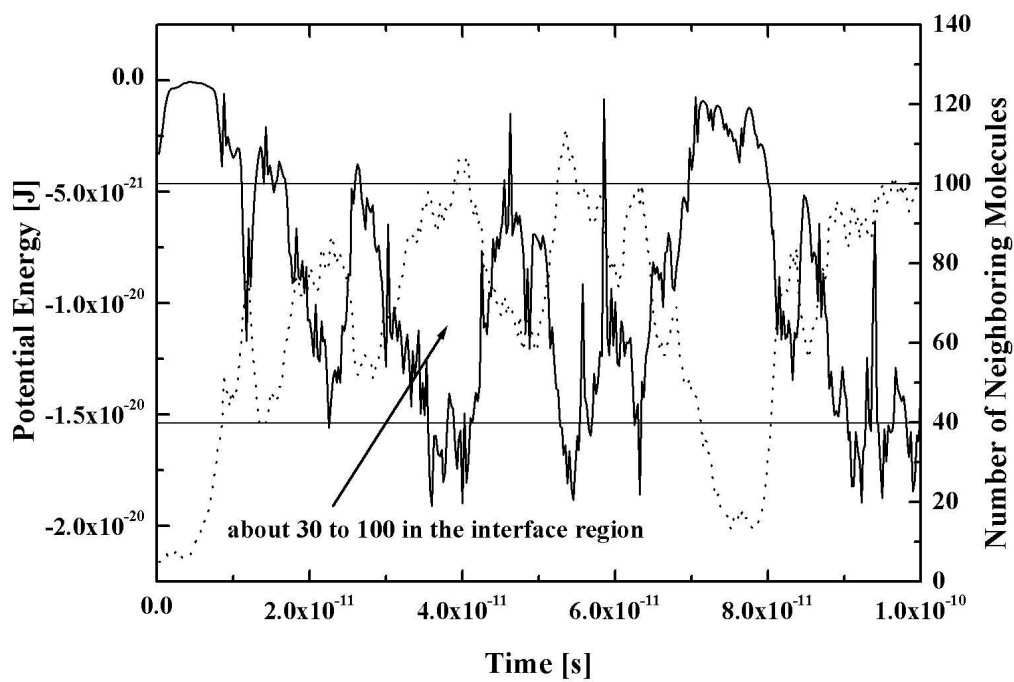


Fig. 3.9 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of the liquid-vapor interface

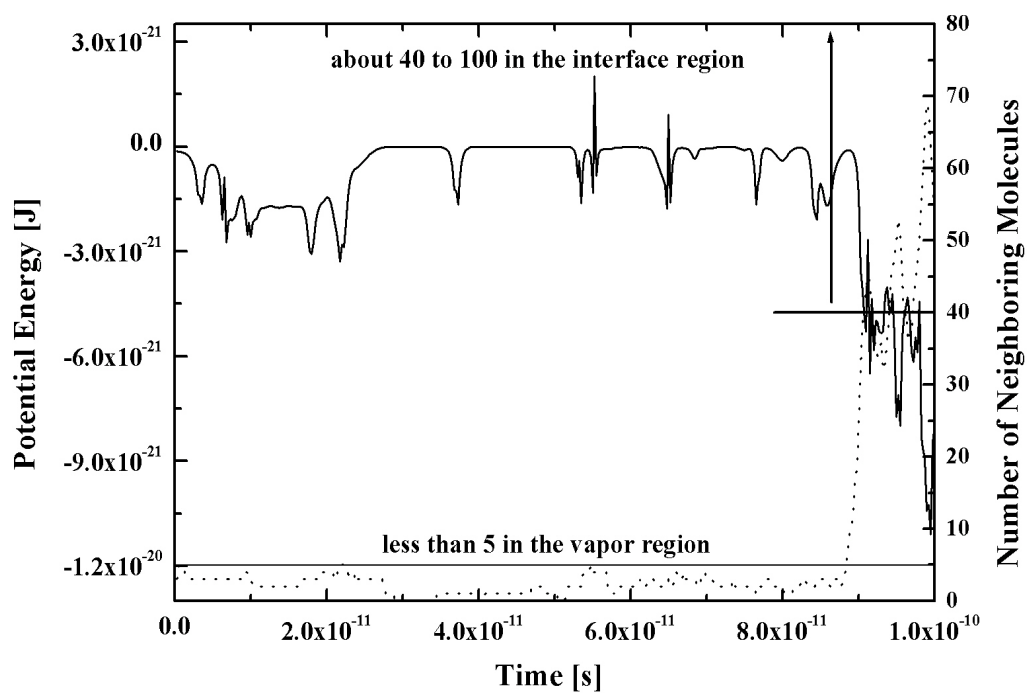


Fig. 3.10 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid-vapor interface from the vapor state

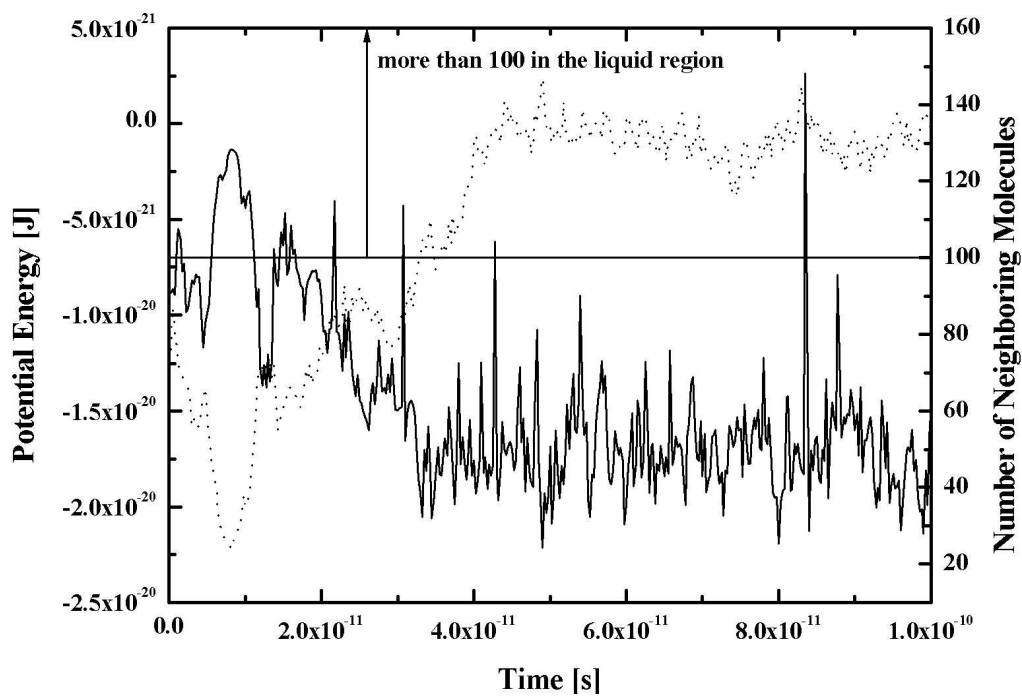
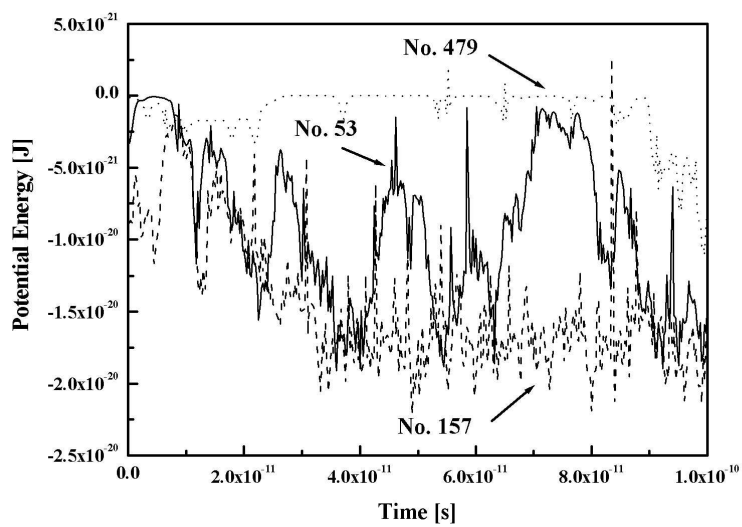


Fig. 3.11 Potential energy and the number of neighboring molecules in the case of moving into the liquid state from the liquid-vapor interface

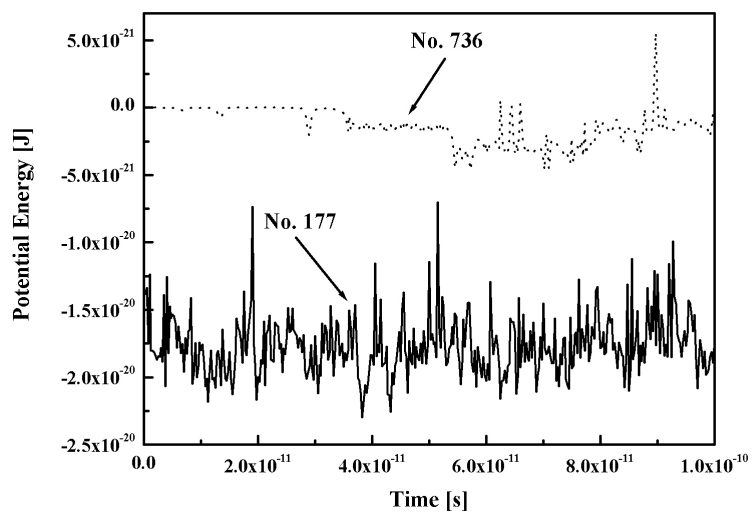
Fig. 3.13(a)와 (b)는 Fig. 3.12(a)와 (b)에서 언급한 분자들의 주위 분자수에 대한 것이다. Fig. 3.13(a)는 포텐셜에너지와는 반대로 액체영역으로 갈수록 더 많은 분자수를 나타내고 있다. 증기영역과 액체영역에 각각 존재하는 분자의 주위 분자수를 나타낸 Fig. 3.13(b)는 더 높은 포텐셜에너지를 보여주는 증기영역과 평균적으로 135개 정도의 더 많은 주위 분자수를 보여주는 액체영역을 볼 수 있다.

전산모의실험에 있어 증기와 액체의 특성을 파악하기 위하여 증기, 액체, 기액계면에서의 포텐셜 에너지와 주위 분자수에 대해서 정량적으로 검토하였으며, 증기보다 액체의 밀도가 더 높기 때문에 액체의 경우 주위 분자 수는 증기보다 많을 것이라고 예상되는 물리적인 직관과 일치하는 결과를 얻었다. 주위 분자수가 많을수록 분자간 상호작용에 의한 포텐셜에너지는 낮아지며, 액체의 경우 분자 한 개당 평균적으로 -10^{-20} J의 값을 갖는다. 증기의 경우는 -10^{-21} J 정도임을 알 수 있었다.

기액계면영역의 분자는 상기의 두 값들 사이의 포텐셜 에너지를 가지지만 전체적으로는 액체영역에 있는 분자의 포텐셜에너지에 더 가까운 값을 보여주었다. 주위 분자수를 파악하기 위해서 $r=3.5\sigma$ 를 사용하였으나, 액체에 관한 S. Maruyama 등에 의해 수행된 연구에서 사용한 $r=1.4\sigma$ 를 적용하여도 그들과 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그들의 연구에서는 $r=1.4\sigma$ 와 같은 조건을 적용하였는지에 대한 구체적인 이유에 대해 언급하고 있진 않지만, $r=1.4\sigma$ 의 기준은 기존의 중성자 및 X-ray 회절실험의 결과인 실험계의 구조적 특성에 관한 정보를 제공하는 반경 분포함수(Radial distribution function, RDF)로부터 결정되었다고 추측하고 있다.

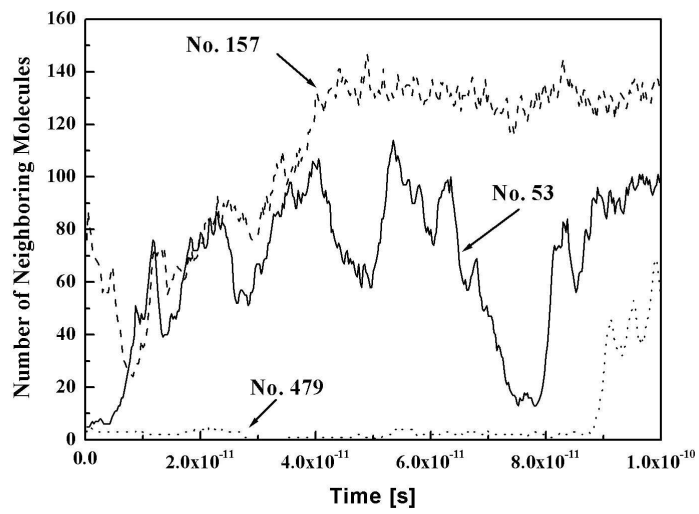


(a)

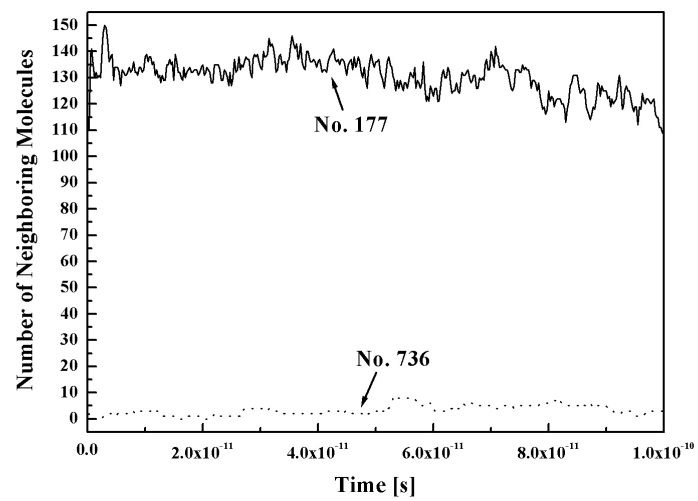


(b)

Fig. 3.12 Potential energy of molecules



(a)



(b)

Fig. 3.13 The number of neighboring molecules

3.3 온도경계층

Fig 3.14는 분자수 8,000개($20 \times 20 \times 20$)에 대하여, 계가 시간의 진행에 따른 분자의 움직임을 나타낸 것으로서, 3차원 주기경계조건을 사용한 (a)초기 배치상태, (b)10 ps 경과,(c) 50 ps 경과후의 분자의 배치상태를 나타내고 있다.

열역학적 물성을 계산하기 위해서는 평형상태에까지 도달할 때까지 반복계산을 하며, 기액계면의 열적물성을 계산하기 위해 액체의 영역을 계의 중심부위에 위치시켰다. 기액계면의 전산모의 실험에서는 액막의 두께선정과 안정된 액막을 형성하기 위한 분자상호간의 거리가 중요시 되고 있으며, 액막의 두께를 $10 \sigma_{AR}$ 이하로 배열할 경우 액막을 유지할 수 없다는 연구결과가 발표되었다. 따라서, 액막두께를 실험적인 결과값을 적용하여 분자간의 거리 L을 적용시켜 나타내었고, 실험적인 계산에 의한 밀도보다 더 작은 분자간의 간격을 초기 배치시킬 경우 분자 배치 상태는 깨지게 됨을 알 수 있었다.^[80]

액체분자는 초기배치상태와 독립적으로 분산운동을 함에 따라 배치 구조를 아르곤의 고체배치구조인 FCC(Face centered cubic)구조가 아닌 SCS(Simple cubic structure)구조로 초기 배치시켰다. 분자상호간의 거리는 아르곤의 격자구조가 SCS구조로 되어있을 경우 실험치로부터 쉽게 분자간의 거리를 구할 수 있다. 분자간 거리는 건도 $x = 0.05$ 이고, 포화 온도가 $T=100K$ 로 설정하였을 때 $l = 3.698 \text{ \AA}$ 이며, 같은 건도 조건에서 포

화온도 T=110 K일 경우 분자간의 거리는 $l = 3.768 \text{ \AA}$ 이다.

분자간의 거리를 적용한 계의 전체 크기는 T=100K일 때, x, y, z 방향으로 $73.97 \text{ \AA} \times 73.97 \text{ \AA} \times 357.74 \text{ \AA}$ 이며, T=110K일 경우 $75.37 \text{ \AA} \times 75.37 \text{ \AA} \times 211.88 \text{ \AA}$ 이다.

전산모의 실험은 500ps에 상당하는 시간인 100,000번의 반복계산을 하는 동안 매 50번째마다 속도 스케일링법으로 온도를 제어한 상태에서 수행되었다. 다음으로 다시 500ps에 해당되는 시간만큼 온도제어로 인한 영향을 소거하기 위한 완화과정으로 계산을 수행한다. 다음으로 500ps동안의 반복계산을 수행하면서 다른 외부적인 조작없이 데이터를 얻기 위한 계산을 수행하며, 4번째로 500ps의 반복계산을 수행하였으나 3번째의 계산의 결과값과 동일한 값을 얻을 수 있어서, 3번째 계산에서 결과값을 얻었다.

계의 온도계산은 식(3.2)와 같이 증기 분자들의 시간평균된 운동방정식으로 부터 온도를 구할 수 있다.

$$T_{\text{sys}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{mv_{ij}^2}{fk_B} \right) \quad (3.2)$$

식(3.2)는 계안의 온도를 계산하는 식으로서, f 는 분자의 자유도를 나타내며, 아르곤 분자의 운동에 대하여 회전과 진동의 영향을 고려한 값이다. 아르곤 분자 운동의 자유도 값을 x, y, z 방향에 대하여 3으로 설정하였다. 식(3.2)는 평형상태인 계의 높이 방향을 1 \AA 으로 구분하여 각 구간 안에 포함되

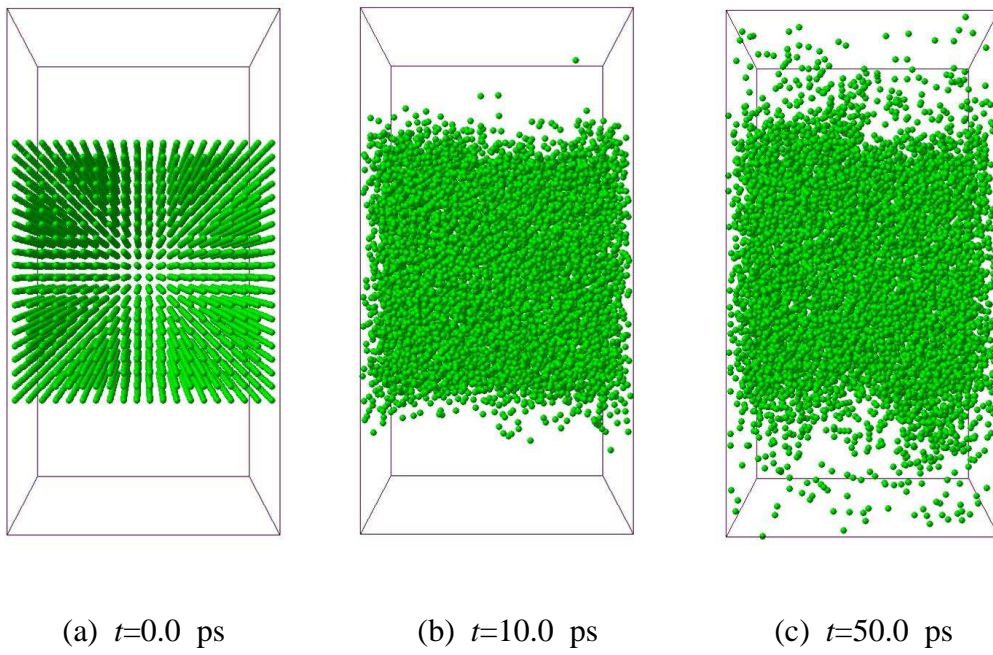


Fig. 3.14 Snap shots to show the time evolution of a system

어 있는 분자의 수로 온도를 계산한 것으로서, **Nano-scale**의 미시계에서는 식(3.2)로 계산한 결과 값으로 인한 온도차가 발생한다는 연구결과가 발표되었다. 하지만, 계의 높이 방향에 따른 1\AA 의 구분으로 인한 각 구간에 분자가 존재하지 않는 구역이 존재한다는 것을 고려하지 않을 수 없다.

온도라는 의미는 분자들이 가지고 있는 운동에너지로 나타내는 것으로서, 분자가 존재하지 않는다는 것은 온도 자체를 측정할 수 없다는 것을 의미한다. 따라서, 식(3.2)의 계산결과로 인한 미시계에서의 온도차는 실제로 분자가 존재하지 않는 구역의 구간까지 포함하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

그러나, 거시계에서는 1mol 당 6.02×10^{23} 개의 분자를 포함하며, 전산장치가 1mol 에 해당하는 계산을 수행하여야 만이 실제 거시적인 물리량을 측정할 수 있지만, 현재 최신 전산장비로는 최대 10^9 개정도까지 분자계산이 가능하며, 개인용 W/S의 경우 현실적으로 계산수행이 불가능한 관계로 $1,000 \sim 8,000$ 개 정도의 분자를 사용하여 계산을 수행함으로써, 높이방향으로의 구간에 분자가 존재하지 않는 영역이 존재하게 된다. 실제 미시계에서는 분자의 수가 전산시뮬레이션에 사용된 계보다 많은 수의 분자를 포함하고 있음으로 인하여 각 구간내에 분자가 없는 영역이 존재하지 않는다는 개념으로 접근하고자 한다.

따라서, 높이 방향의 구간에 분자가 존재하지 않는 영역은 식(3.3)과 같이 실제계산에 포함시키지 않고 계산하여야 한다.

$$T_{sys} = \frac{1}{(n - n_{empty})} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{mv_{ij}^2}{3k_B} \right) \quad (3.3)$$

n_{empty} 는 증기영역에서 존재하지 않는 구간으로서 증기영역의 온도 계산에서는 고려되어야 하지만, 액체계를 계산하는 경우는 구간에 항상 분자가 존재함으로 인하여 식(3.3)이 필요하지 않게 된다. 따라서 실제 증기영역에 해당되는 분자수를 가지고 계산하는 경우에는 각 구간에 항상 분자가 존재하게 됨으로 식(3.2)을 사용하여 계산을 수행하지만, 거시계를 전산모의 실험을 수행할 수 없는 경우에는 각 구간안에 분자를 포함하지 않는 영역은 온도계산에서 제외시켜야만 하는 식(3.3)을 따라야 한다.

Fig. 3.15는 기액계면의 아르곤 분자 1,000개에 대해서 계의 포화온도 $T=100K$ 에 대한 온도와 밀도형상을 나타낸 것으로서, 횡축은 계의 높이 방향을 나타내고 종축으로 좌측은 계의 수밀도를 우측은 계의 온도를 나타내고 있다. 또한, 식(3.2)의 증기영역의 온도계산 결과와 식(3.3)의 결과를 비교하여 나타내었다. 높이 방향의 구간을 1\AA 으로 설정한 경우로서, 식(3.2)의 계산결과로 포화온도에서 증기영역에서 $70\sim 100K$ 의 온도차가 발생하였으며, 식(3.3.2)으로 계산한 결과는 $100K$ 근방에 온도형상이 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.16은 기액계면의 포화온도를 $T=110K$ 에 대해서 Fig. 3.15와 같은 조건으로 계산한 결과로서, 증기영역에서 $40\sim 60K$ 의 온도차가 발생

하였다.

Fig. 3.17, Fig. 3.18은 Fig. 3.15, Fig. 3.16의 계산결과와의 비교를 위해 동일계의 아르곤 분자개수를 1,000개($10 \times 10 \times 10$)에서 8,000개($20 \times 20 \times 20$)로 증가시켜 계산을 수행하였다.

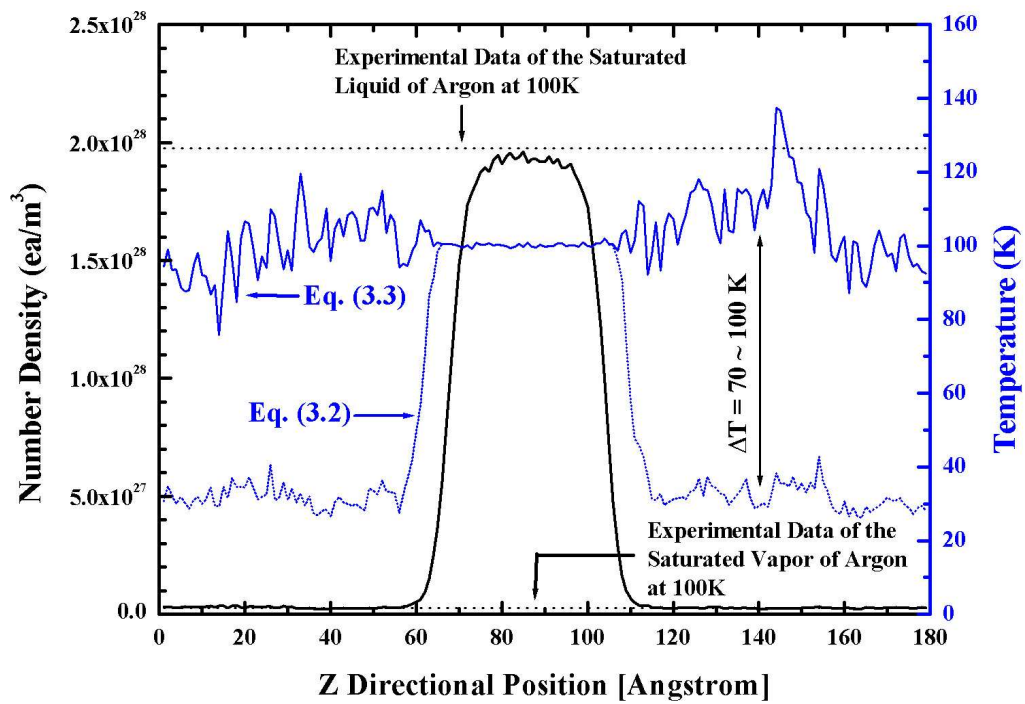


Fig. 3.15 Temperature and density profile of the system
 ($T_{sat}=100$ K, Molecules : 1,000 ea)

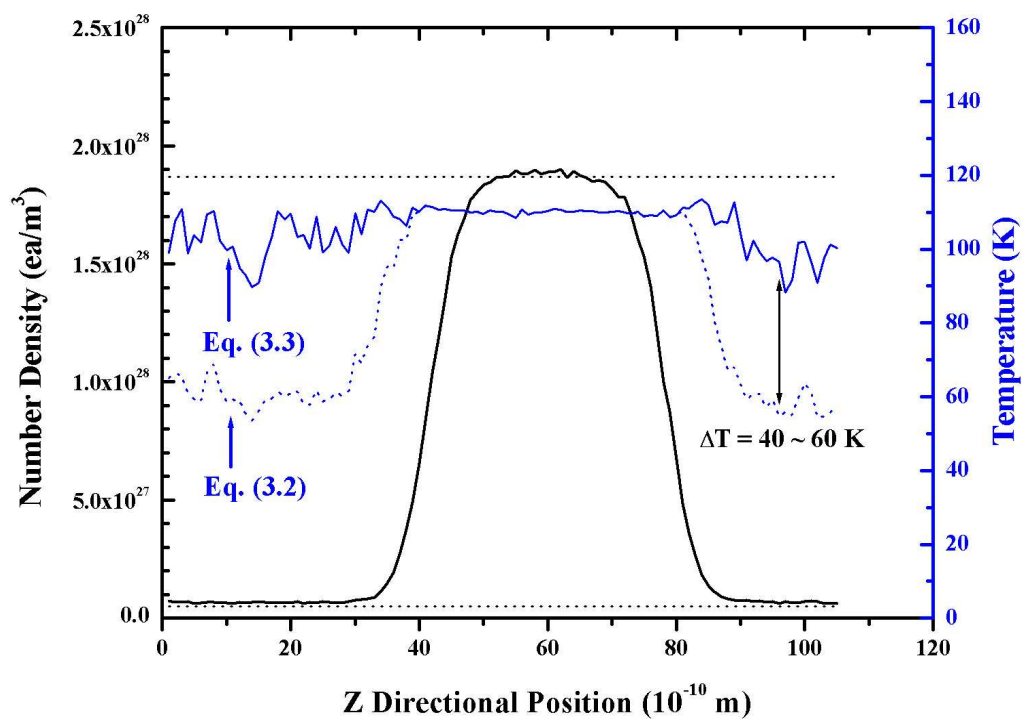


Fig. 3.16 Temperature and density profile of the system
 ($T_{sat}=110$ K, Molecules : 1,000 ea)

Fig. 3.17은 Fig. 3.15와 동일한 조건으로 분자개수를 증가시킨 것으로서, 분자개수가 증가됨에 따른 온도차의 변화를 알아보기 위한 것이다. Fig. 3. 17에서 나타나듯이 계의 기액계면의 온도형상과 밀도형상이 더 치밀해져 있음을 알 수 있으며, 증기영역의 온도차가 20~25K의 차이를 보임으로서, 분자수가 증가함에 따른 증기영역의 온도차가 50~75 K이상 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.18은 기액계면의 포화온도 $T=110K$ 에 대하여 아르곤 분자개수 8,000개에 대한 온도와 밀도 계산결과를 나타낸 것으로서, 증기영역의 온도차가 0~5K정도의 차이가 나는 것으로서, 액체와 증기영역간의 온도차가 미세하게 발생하고 있음을 나타내고 있다.

전산모의 실험은 실험결과를 실제 거시계에 적용시키고자 하는 것이 주 목적이며, 식(3.2)에 의한 실험결과가 사실이라면, 미시계를 다루게 될 경우 열역학적 평형상태를 다시 정의해야만 하는 결과를 낳게 된다. 식(3.2)의 실험결과는 액체영역의 고에너지 분자가 증기영역으로 이동하면서 기존의 증기영역의 분자들과 충돌함에도 불구하고 저에너지 형태를 유지하는 것을 의미하며, 이런 현상은 거시계의 물리현상과 실험결과와도 맞지 않는 현상을 보이게 된다. 또한 분자가 존재하지 않는 영역을 식(3.2)에서 0 K의 값으로 계산하여 전체시간으로 평균한 것으로서, Fig. 3.15~Fig. 3.18에 나타난 온도차가 발생할 수 밖에 없게 된다.

거시계에서는 분자가 존재하지 않는다고 해서 그 영역에서의 온도를 0K로 정의해서는 안된다. Fig. 3.19는 온도를 가지고 있는 양단벽면 사

이에 분자가 존재하는 가상적인 실험으로 온도의 정의를 고찰해 보고자 한다. 양단 벽면에 T_w 라는 온도를 보유하고 있으며, Fig. 3.19(a)는 양단 벽면 사이에 분자가 존재하고, (b)는 분자가 존재하지 않는 영역이다. 이 두 영역사이의 온도를 정의하기 위해서는 분자가 보유하고 있는 운동에너지로부터 온도를 정의할 수 있으며, (a)영역은 양단벽면 사이에 존재하는 분자의 운동에너지에 의해 중심에서의 온도가 양단 벽면의 온도와 동일한 값을 얻게 될 것이다.

Fig. 3.19(b)와 같이 분자가 존재하지 않는 영역에서는 양단벽면의 중심온도를 정의할 수 있는 분자가 존재하지 않게 되므로 온도를 정의할 수 없으며, 양단벽면사이의 중심온도는 0 K로 정의하게 된다. 그러나, 거시계에서도 분자가 존재하지 않는다고 하여 중심의 온도를 0 K로 단정지을 수는 없다. 양단벽면사이에 전혀 열을 전달할 만한 매개체가 없다 하더라도 양단벽면의 열원에 의한 복사에너지가 상호 교환하게 된다. 따라서, 양단벽면의 중심에 분자가 존재하지 않는 영역에서의 온도의 정의는 양단벽면의 온도의 평균온도와 동일한 값을 갖게 된다는 것이다. 선행연구의 결과는 분자가 존재하지 않는 영역까지도 계산에 포함하여 전체시간평균에 반영된 경우로서, 기액계면에 온도차가 발생한 경우라고 할 수 있다.

미시계에서의 기액계면의 온도를 거시계에 해당되는 분자수 만큼 전산모의 실험을 수행할 수 없는 경우에는 분자가 존재하지 않는 영역을 반드시 제거한 상태에서의 시간평균된 온도를 계산하여야만 한다. 계의

높이방향의 구간을 1\AA 으로 구분한다 하더라도 거시계에서는 각 구간에
는 분자들이 항상 존재함으로서, **Nano-scale**계에서도 분자가 없는 구간
은 실제 존재하지 않는다.

Fig. 3.15와 Fig. 3.17 을 통해 분자개수가 증가함에 따라 증기영역분
자의 온도차가 감소하고 있음을 알 수 있었으며, Fig. 3.18에서도 동일
한 결과를 얻을 수 있었다.

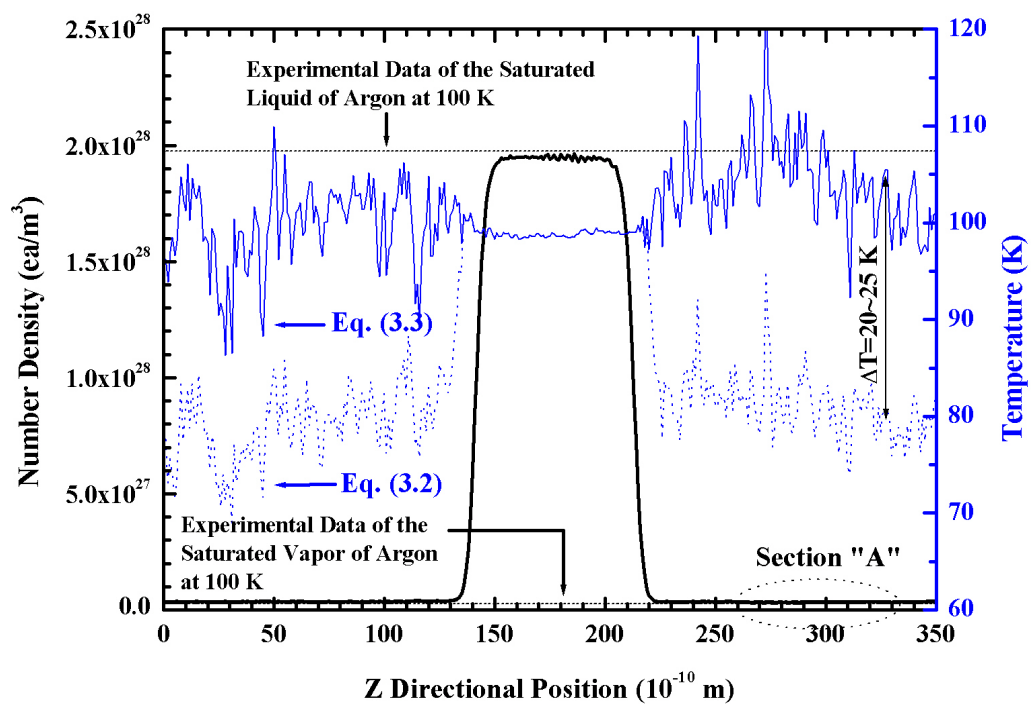


Fig. 3.17 Temperature and density profile of the system
 ($T_{\text{sat}}=100$ K, Molecules : 8,000 ea)

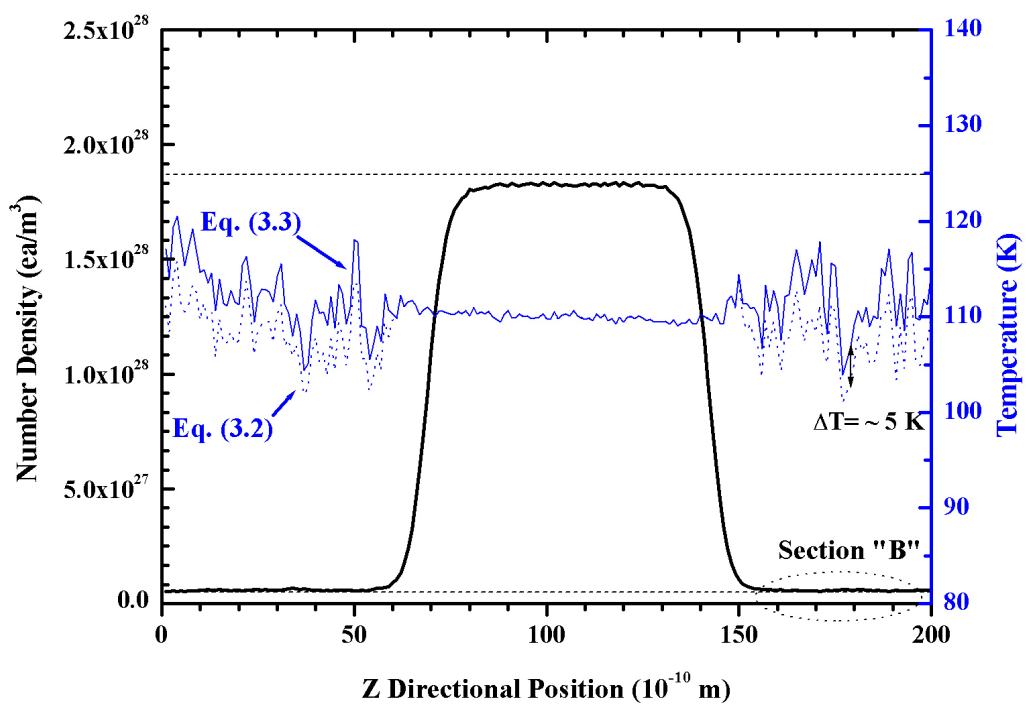
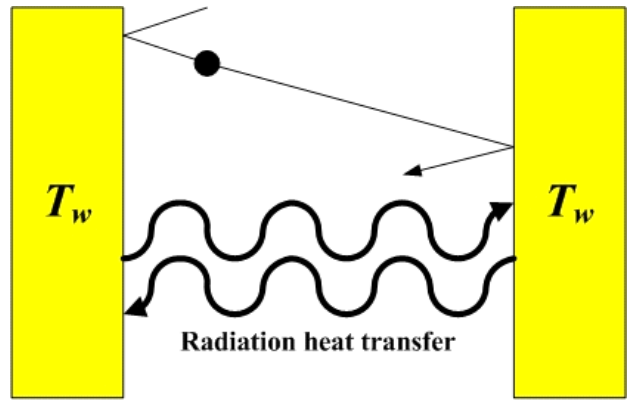
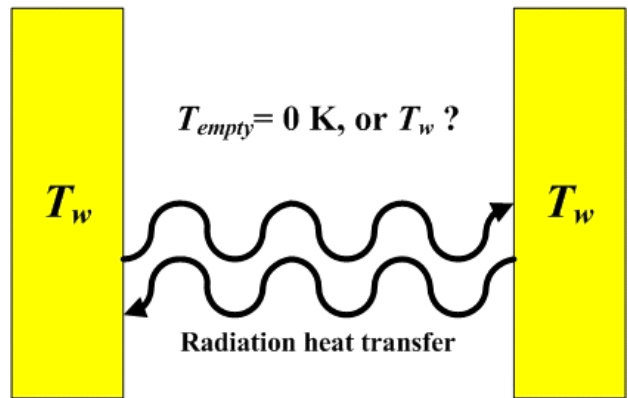


Fig. 3.18 Temperature and density profile of the system
 ($T_{sat}=110$ K, Molecules : 8,000 ea)



(a) Not empty space



(b) Purely empty space

Fig. 3.19 The system for a tough experiment

Fig. 3.20은 포화온도 $T=100\text{K}$ 에 대하여 높이방향의 구간을 1\AA 에서 2\AA 으로 변형시켜 계산한 온도결과로서, 구간의 크기를 1\AA 에서 2\AA 으로 변경한 결과의 온도차는 $T=20\sim 25\text{K}$ 였던 온도차가 $T=5\sim 10\text{K}$ 로 현저하게 감소하였음을 알 수 있다.

이는 온도를 계산하는 높이방향의 구간의 크기가 증감함으로 인하여 구역내에 분자가 존재하지 않을 확률이 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 4.21은 포화온도 $T=110\text{K}$ 에서 높이방향의 구간을 증가시킨 결과로서, 증기영역의 온도차가 $T=0\sim 0.2\text{K}$ 로 나타남으로서, 기액계면의 증기영역의 온도차가 대부분 일치하고 있음을 알 수 있다. $T=100\text{K}$ 에서는 구간의 두께를 3\AA 으로, $T=110\text{K}$ 에서는 구간의 두께를 5\AA 으로 설정한 결과 더 이상의 온도차가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 상기와 같은 결과는 높이방향의 각 구간에 분자가 존재하지 않는 구간이 감소함으로 인한 결과라고 할 수 있다.

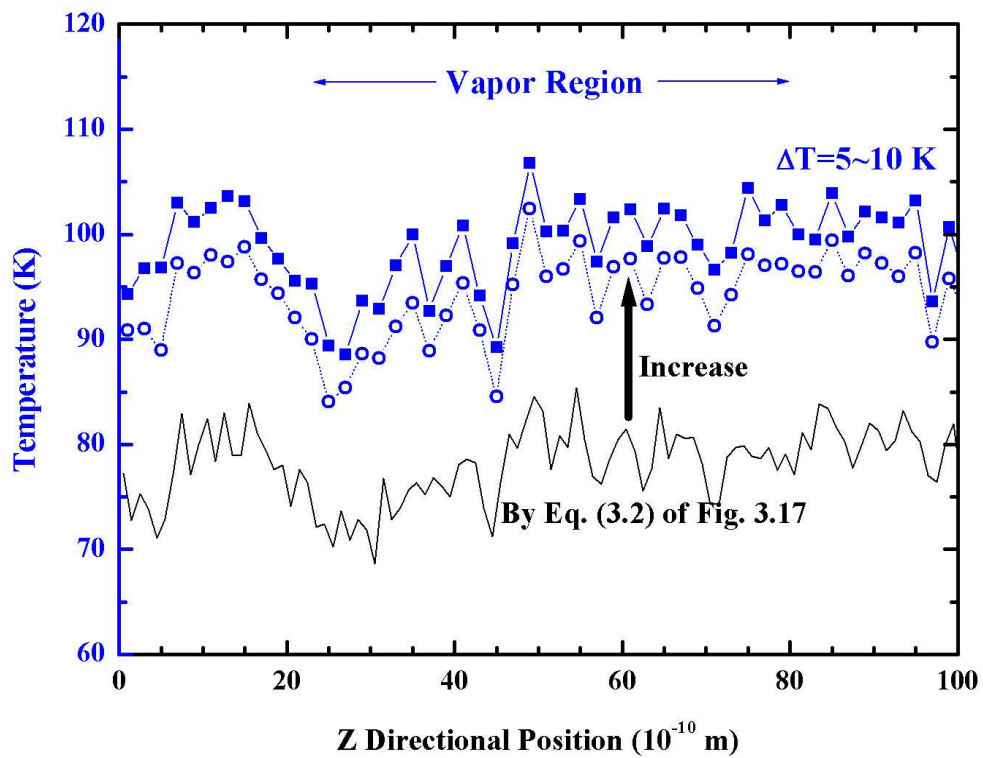


Fig. 3.20 Enlarged temperature profile with the same concept as the temperature calculation

($T_{sat}=100$ K, Molecules : 8,000 ea)

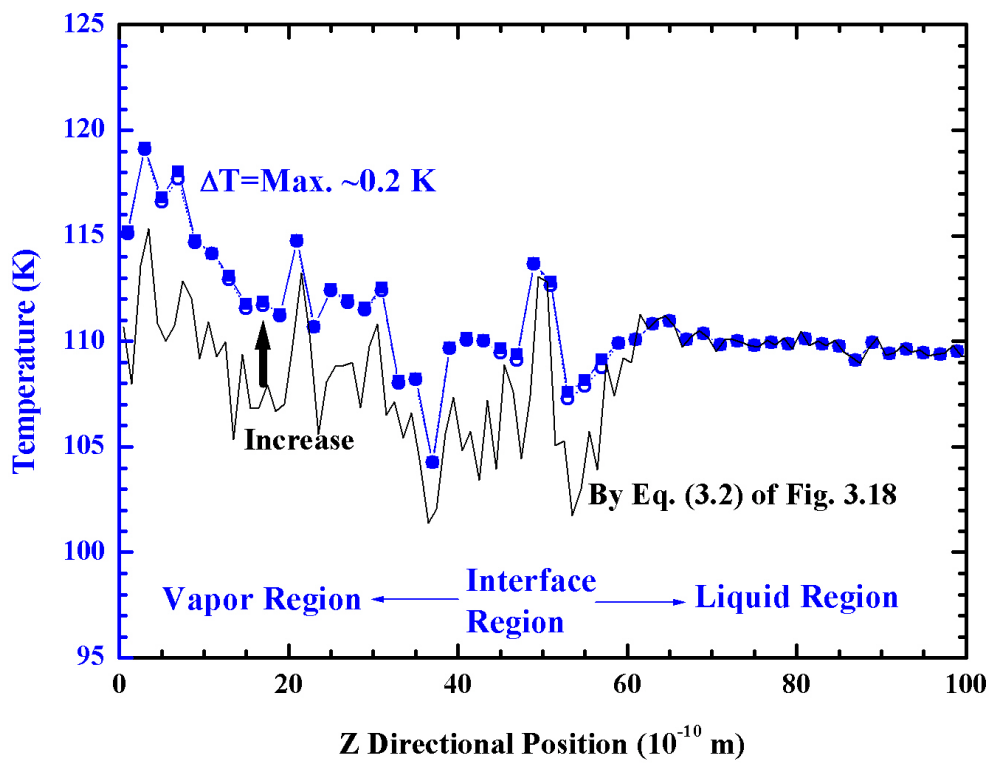


Fig. 3.21 Enlarged temperature profile with the same concept as the temperature calculation

($T_{sat}=110 \text{ K}$, Molecules : 8,000 ea)

3.4 밀도경계층

기액계면의 밀도경계층은 Fig. 3.15~Fig. 3.18에 온도경계층과 병행하여 그래프로 표시되었으며, 밀도의 의미는 단위체적당의 무게를 나타내는 물리량으로서, **Nano-scale**계의 밀도는 계의 높이방향의 각 구간에 존재하는 분자의 개수를 세어 나타내는 수밀도를 의미한다.

Fig. 3.22은 아르곤분자 8,000개에 대한 계의 포화온도 $T=100\text{K}$ 에서의 증기영역의 밀도를 확대해서 나타낸 것이다. 밀도에 대해서도 마찬가지로 높이방향의 구간을 1\AA 에서 2\AA 으로 증가함에 따라 식(3.2)와 식(3.3)으로 계산된 수밀도의 값이 상당히 근접해 가는 것을 볼 수 있다. 두 밀도형상이 상호 근접해 간다는 의미에서는 동일하나 밀도형상에는 온도형상과 다른 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 온도경계층에서는 구간의 두께가 증가함에 따라 식(3.2)로 계산한 온도경계층이 식(3.3)의 온도경계가 나타나지 않는 상단의 방향으로 근접해 가고 있지만, 밀도의 경우는 식(3.3)으로 계산한 밀도값이 반대로 식(3.2)로 계산된 밀도값으로 감소되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.23은 $T=110\text{K}$ 분자수 8000개에 대한 계의 밀도형상을 확대해서 보여주고 있는 것으로서, 상기와 동일한 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상은 온도와 밀도간의 물리적이 성질이 상호 독립적임에도 매우 흥미로운 현상이라고 할 수 있으며, 이런 현상이 나타나는 의미는 각각의 물성이 나타내는 고유의 물리적 특성으로부터 기인한다고 볼 수 있다.

온도라고 하는 것은 분자의 운동에너지로부터 필수적으로 계산되어 지고, 여기에서 분자의 존재가 필수적이며, 분자가 존재하지 않는 곳에서의 온도의 정의는 물리적으로 의미가 없으나 밀도의 경우 공간과 구간에 포함된 분자에 의존되는 물리량으로서, 분자가 존재하지 않는 공간자체도 물리적인 의미를 가지고 있다는 것이다.

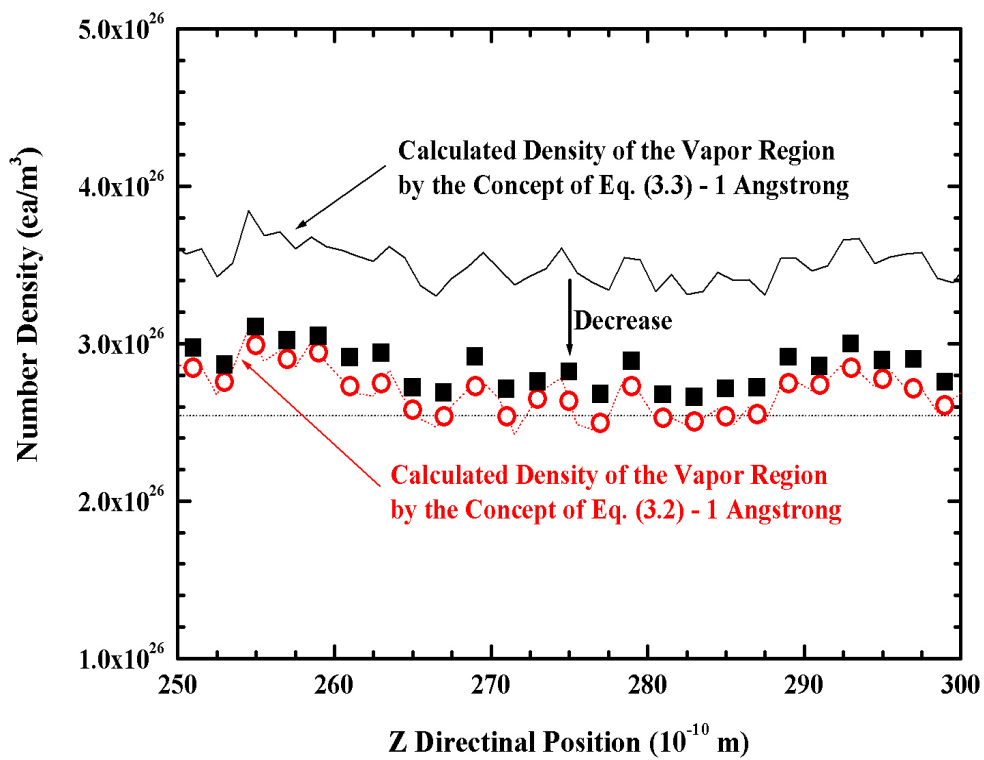


Fig. 3.22 Enlarged density profile with the same concept as the temperature calculation

($T_{sat}=100$ K, Molecules : 8,000 ea)

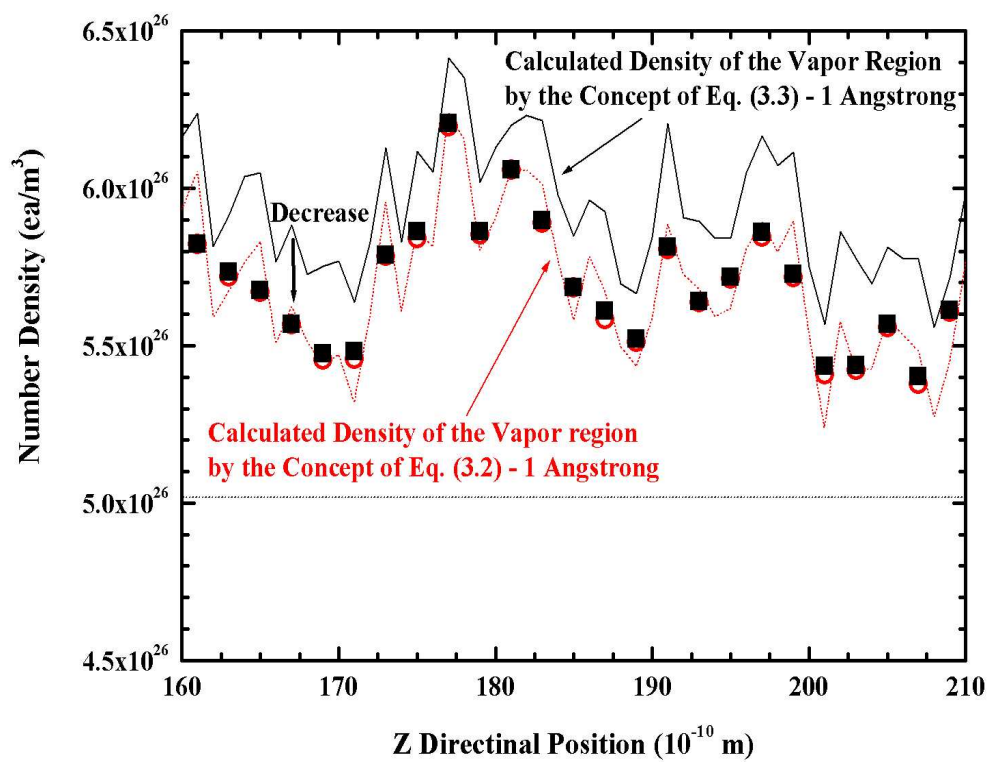


Fig. 3.23 Enlarged density profile with the same concept as the temperature calculation

($T_{sat}=110$ K, Molecules : 8,000 ea)

상기와 같은 경우는 특정온도를 가지고 있는 벽면에 존재하는 빈 공간을 생각하면 밀도는 0으로 정의되지만, 온도의 경우 빈 공간은 온도를 정의할 분자가 존재 하지 않음으로 인하여 정의 할 수 없게 된다. 따라서, 분자동역학 전산모의 실험에서는 높이방향의 구간에서 온도계산의 경우 분자가 존재하지 않는 구간을 포함시켜서는 안되며, 밀도계산을 위해서는 반드시 포함시켜야 함을 보여주고 있다.

상기와 같은 연구결과는 최근의 **Nano-scale**계의 분자동역학연구에서 나타나는 기액계면의 온도차에 대한 반대적인 연구결과로서, 이 연구결과가 적용이 된다면, 고전열역학으로 부터의 평형상태의 정의가 여전히 **Nano-scale** 영역에서도 동일하게 적용되고 있다는 것을 보여주고 있는 단적인 결과라고 할 수 있다. 따라서, 기액계면의 증기영역에서 온도차가 발생하는 계산은 분석과 개념상의 오류로 인한 결과이며, **Nano-scale**계에서도 기액계면의 온도 불연속현상인 온도차가 발생하지 않는다는 결과를 얻을 수 있었다.

Nano-scale계의 증기영역의 온도를 측정하는 장치가 있다 하더라도 시간 평균된 기능이 있는 장비라면, 온도의 불연속성은 찾을 수 없게 될 것이며, **Nano-scale**계에서 다루어지는 분자동역학 전산모의 실험에서는 상호 작용하는 물리적인 특성을 고려하여 시간 평균된 결과값을 취하여야만 한다.

제 4 장 결론

Nano-scale계의 기액계면에서 발견되는 온도차가 전산모의 실험 후 분석과정에서 발생하는 계산상의 오류라고 가정하고 미시계의 기액계면 온도를 정의하는 과정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 미시계의 전산모의 실험과정중 비평형과정과 평형과정에서 계산시간을 단축하기 위해 네이버리스트를 사용하였으며, 계산시간을 단축하면서도 각각의 포텐셜에너지 값이 일정한 변수를 구하였다.

(2) 미시계 분자의 운동특성을 파악하기 위해 액체영역, 기액계면, 증기영역에 존재하는 분자를 추적하여 이동경로에 따른 분자의 수밀도와 포텐셜에너지를 구하였다.

(3) **Nano-scale**계의 기액계면에서 발생하는 온도 불연속 현상은 분자가 존재하지 않는 영역에서는 온도를 정의할 수 없음에도 불구하고 온도분석과정에 포함시켜 발생하는 결과라고 할 수 있으며, 실제 온도 분석 과정에서는 분자가 존재하지 않는 영역을 배제하고 계산하여야 한다.

(4) **Nano-scale**계에서 기액계면의 밀도경계층을 확인하였으며, 밀도경계층은 분자가 존재하지 않는 영역에서도 거시계와 동일한 밀도값을 가지고 있다.

참고문헌

- [1] **Amedeo Avogadro**, "Essay on a Manner of Determining the Relative Masses of the Elementary Molecules of Bodies, and the Proportions in Which They Enter into These Compounds", J. de Phy.73, [Alembic Club Reprint No.4], pp.58~76, 1811.
- [2] **Arthur Beiser**, "Concepts of Modern Physics sixth edition", McGraw-Hill, pp.335-386, 2003.
- [3] **조순탁**, "통계역학", 민음사, 1992.
- [4] **연규황**, "통계열역학", 청범출판사, 1994.
- [5] **藤田重次**, "統計熱物理學", 裳華房, pp.201~234, 1991.
- [6] **小島和夫**, "化學統計熱力學", 講談社, pp.1~187, 1996.
- [7] **小出昭-郎**, "熱學", 東京大學出版會, pp.83~105, 1979.
- [8] **Denis J Evans, Gary P Morriss**, "Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids", Australian National University, Chap.1, 1990.
- [9] **박강호**, "나노세계의 눈과 손: 원자현미경 기술", Journal of the KSME, Vol.43, No.3, pp.39~48, 2003.

- [10] 부두완, "Bio-AFM 기술의 최근 동향과 전망", *Journal of the KSME*, Vol.44, No.10, pp.70~75, 2005.
- [11] 박상일, "원자현미경에 의한 나노측정", *Journal of the KSME*, Vol.42, No.11, pp.55~60, 2002.
- [12] 이학주, 김재현, 조기호, "AFM을 이용한 기계적 물성 측정", *Journal of the KSME*, Vol.44, No.12, pp.51~55, 2004.
- [13] G. Fang, C.A. Ward, "Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid", *Physical Review E*, Vol.59, No.1, pp.417~428, 1999.
- [14] F. C. Chou, J. R. Lukes, S. G. Liang, K. Takahashi, C. L. Tien, *Annu., Rev. Heat Transfer*, Vol. 10, pp.141, 1999.
- [15] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot, *App. Phys. Rew.* Vol.93, No.2, pp.793, 2003.
- [16] E. Fermi, J. Pasta, S. Ulam, *Studies of Nonlinear Problems*, LASL Rep., LA-1940, 1955.
- [17] J. Tuck, M. Menzel, "The superperiod of the nonlinear weighted string (FPU) problem" *Adv. Math*, Vol.9, pp.399, 1972.
- [18] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", *J. Chem. Phys.*, Vol.21, pp.299~322, 1953.

- [19] W. Wood, in *Physics of Simple Liquids*, H. Temperly, J. Rowlinson, and G. Rushbrooke, eds., (North-Holland, Amsterdam, 1968)
- [20] B. J. Alder, T. E. Wainwright, "Phase Transition for Hard Sphere System", *J. Chem. Phys.*, Vol.27, pp.1208~1209, 1957.
- [21] A. Rahman, *Phys. Rev.*, Vol.136, pp.405, 1964.
- [22] L. Verlet, *Phys. Rev.*, Vol.159, pp.98, 1967.
- [23] A. Rahman, F. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 55, pp.3336, 1971.
- [24] F. Abraham, *Adv. Physics*, Vol.35, pp.1, 1986.
- [25] M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford Science Publications, pp.71~239, 1986.
- [26] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Dynamics Simulation-From Algorithms to Applications", Academic Press, 1996.
- [27] J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation", John Wiley & Sons, INC., 1997.
- [28] 이금배, Stephen U.-S. Choi, "A New Challenge in Advanced Fluids", 공주대학교 생산기술연구소 논문집, 제4권, pp.75~82, 1996.

- [29] Deok-Kee Choi, Jin-Woon Kim, "A Study on Distribution of Plastic Region near a Crack Tip Using Three-Dimensional Molecular Dynamics Simulation" *Metals and Materials*, Vol. 4, No.4, pp.925~930, 1998.
- [30] H. Schlichting, K. Gersten, "Boundary Layer Theory", Springer, pp.29~50, 1999.
- [31] Incopera, F. P. and DeWitt, D. P., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", John Wiley & Sons, New York, pp.346~396, 1996.
- [32] Philip M. Gerhart, Richard J. Gross, John I. Hochstein, "Fundamentals of Fluid Mechanics", pp.698~735. 1992.
- [33] 최순호, 송치성, 최현규, 이정혜, 김경근, "기액계면의 경계층 두께에 관한 연구, 대한기계학회 2004년도 추계학술대회 논문집, pp.1086~1091, 2004.
- [34] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications", Academic Press, New York, pp.1~6. 1996.
- [35] 구진오, 최영기, 이준식, 박승호, "분자동역학을 이용한 액상과 기상계면에서의 열전도율 예측", 대한기계학회 2004년도 춘계학술대회 논문집, pp.1558~1563, 2004.
- [36] 최용석, 김성진, "분자 동역학 시뮬레이션을 이용한 나노 스케일 채

널내에서의 유체 유동 및 열적 특성에 관한 연구”, 대한기계학회
2004년도 춘계학술대회 논문집, pp.1880~1884, 2004.

- [37] K. S. Liu, J. Chem. Phys., Vol.60, pp.4226, 1974.
- [38] M. Rao, D. Levesque, "Surface structure of a liquid film", J. Chem. Physics, Vol.65, No.8, pp.3233~3236, 1976.
- [38] 남건우, 윤웅섭, “분자 동력학을 이용한 액적 기화 시뮬레이션”, 대한기계학회 2003년도 추계학술대회 논문집, pp.121~126, 2003.
- [39] Shigeo Maruyama, Sohei Matsumoto, Akihiro Ogita, "Surface Phenomena of Molecular Cluster by Molecular Dynamics Method", Thermal Science & Engineering, Vol.2, No.1 pp.77~84, 1994.
- [40] S. Maruyama, "Simulation of Liquid-Vapor Interface by Molecular Dynamics to Understand the Microscopic Mechanism of Evaporation and Condensation", J. of JSME, Vol. 97, No. 907, pp. 484~486, 1994.
- [41] S. Maruyama, T. Kurashige, S. Matsumoto, Y. Ya-maguchi and T. Kimura, "Liquid Droplet in Contact with a Solid Surface", Micro. Thermophys. Eng., Vol. 2, No. 1, pp. 49~62, 1998.
- [42] T. Kimura and S. Maruyama, "Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on a Solid Surface", Micro. Thermophys. Eng., Vol. 6, No. 1, pp. 3~13, 2002.
- [43] S. I. Anisimov, D. O. Dunikov, V. V. Zhakhovskii, S. P.

- Malysenko, "Interface properties at high-rate phase transitions", Russ. J. Eng. thermophys, Vol.9, pp.3~4, 1999.
- [44] Gilbert M. Nathanson, Paul Davidovits, Douglas R. Worsnop, Charles E. Kolb, "Dynamics and Kinetics at the Gas-Liquid Interface", J. Phys. Chem., Vol.100, pp.13007~13020, 1996.
- [45] M. Mecke, J. Winkelmann, J. Fischer, "Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: The Lennard-Jones fluid", J. Chem. Physics, Vol.107, No.21, pp.9264~9270, 1997.
- [46] David M. Heyes, "Transport coefficients of Lennard-Jones Fluids : A Molecular-dynamics and effective-hard-sphere treatment", Physical Review B. Vol. 37, No.10, pp.5677~5699, 1988.
- [47] S.H.Park, J.G.Weng, C.L.Tien, "A Molecular dynamics study on surface tension of microbubbles", Int. J. Heat and Mass Transfer, Vol.44, pp.1849-1856, 2001.
- [48] Seungho Park, Sung San Cho, "Molecular Dynamics Study on External Field Induced Crystallization of Amorphous Argon Structure", KSME International Journal, Vol.18, No.11, pp.2042~2048, 2004.
- [49] Jian-Gang Weng, Seungho Park, Jennifer R. Lukes, Chang-Lin Tien, "Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films", J. Chem. Phys., Vol.113, No.14, pp.5917~5923, 2000.

- [50] 남건우, 윤웅섭, “분자 동역학을 이용한 액적 기화 시뮬레이션”, 대한 기계학회 2003년도 추계학술대회 논문집, pp.121~126, 2003.
- [51] J. I. Lee, S. H. Park, O. Y. Kwon, Y. K. Choi and J. S. Lee, "Characterization of Thin Liquid Films Using Molecular Dynamics Simulation", *KSME Int. J.*, Vol.16, No. 11, pp. 1477~1484. 2002.
- [52] Yong Seok Choi, Sung Jin Kim, "Study on Fluid Flow and Thermal Characteristics in a Nanoscale Channel Using MD Simulation", *Proceedings of the KSME 2004 Spring Annual Meeting*, pp.1880~1884, 2004.
- [53] Zeng-Yuan Guo, Da-Xi Xiong, Chun Yang, Min Chen, Zhi-Xin Li, "Continuous liquid-vapor phase transition in microspace", *Int. J. Therm. Sci.*, Vol.39, pp.481~489, 2000.
- [54] Min Chen, Zeng-Yuan Guo, Xin-Gang Liang, "Molecular Simulation of Some Thermophysical Properties and Phenomena", *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol.5, pp.1-16, 2001.
- [55] Jin Oh Koo, Young Ki Choi, Joon Sik Lee, Seungho Park, *Proc. of 2004 Spring Conf. KSME*, pp.1558, 2004.
- [56] G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag, "Fundamentals of Classical Thermodynamics 3rd ed.", *John Wiley & Sons, Hoboken*, 1991.
- [57] 최인규, 유병철, 서정일, “공업열역학”, 보성문화사, 1993.

- [58] S. Maruyama, T. Kurashige, S. Matsumoto, Y. Ya-maguchi and T. Kimura, "Liquid Droplet in Contact with a Solid Surface", *Micro. Thermophys. Eng.*, Vol. 2, No. 1, pp. 49~62, 1998.
- [59] T. Kimura and S. Maruyama, "Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on a Solid Surface", *Micro. Thermophys. Eng.*, Vol. 6, No. 1, pp. 3~13, 2002.
- [60] T. Ohara and T. Yatsunami, *Micro. Thermophys. Eng.* Vol.7, pp.1, 2003.
- [61] T. Ohara and D. Suzuki, *Micro. Thermophys. Eng.* Vol.4, pp.189, 2000.
- [62] S. P. Jang and S. U.S. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.84, No.21, pp.4316, 2004.
- [63] A. R. Abramson, C. L. Tien, A. Majumdar, *ASME J. Heat Transfer* Vol.124, pp.963, 2002.
- [64] M. Matumoto, H. Yakayabashi, T. Makino, *Trans., JSME (B)*, Vol.68 , No.671, pp.87, 2002.
- [65] 김상락, "분자동역학," 아카넷, pp.15-169, 2003.
- [66] J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods", *John Wiley & Sons*, New York, pp. 188~193, 1997.

- [67] Akira Ueda, "Computer Simulation", Asakura, Tokyo, pp. 26~34, 1997.
- [68] S. H. Choi and S. Maruyama, "Thermal Conductivity Behavior of Thin Films with Temperature and Pressure", J. of Kor. Phys. Soc., Vol.45, No.4, pp.897, 2004.
- [69] Soon-Ho Choi, Shigeo MARUYAMA, Kyung-Kun Kim, Jung-Hye Lee, "Evaluation of the Phonon Mean Free Path in Thin Films by Using Classical Molecular Dynamics", J. the Korean Physical Society, Vol.43, No.5, pp.747-753, 2003
- [70] 崔淳豪, "分子動力學法による薄膜の熱傳達に関する研究", 東京大學教 博士學位 論文, 2003.
- [71] 최순호, 이정혜, 최현규, 윤석훈, 오철, 김명환, "분자동역학법을 이용한 초격자 내부의 경계면 열저항의 해석", 대한기계학회 2004년도 춘계 학술대회 논문집, pp.1382~1387, 2004.
- [72] Soon-Ho Choi, Shigeo MARUYAMA, "Variations in the Thermal Conductivity of Insulating Thin Films with Temperature and Pressure", J. the Korean Physical Society, Vol.45, No.4, pp.897~906, 2004.
- [73] 北川 活, "初心者のための分子動力學法", 養賢堂發行, pp.1~10, 1997.
- [74] 神山新一, 佐藤 明, "分子動力學シミュレーション", 朝倉書店, pp12-42, 1997.

- [75] 神山新一, 佐藤 明, “モンチカルロ・シミュレーション”, 朝倉書店, pp12-42, 1997.
- [76] 최현규, 김혜민, 최순열, 김경근, 최순호, “분자동역학법에 있어 인접분자 리스트의 영향”, 한국박용기관학회지, 제29권, 제1호, pp.60~67. 2005.
- [77] JSME, "JSME Databook: Thermophysical Properties of Fluids", Tokyo, pp. 63~93, 1983.
- [78] 김혜민, 박권하, 최현규, 최순호, “분자동역학법에 의한 기액계면 분자의 운동특성에 관한 고찰”, 한국박용기관학회지, 제29권, 제1호, pp.34~41, 2005.
- [79] “技術資料 流體の熱物性値集”, 日本機械學會, Vol.1, 1983.
- [80] 최현규, 송치성, 김혜민, 이정혜, 최순호, “분자동역학법을 이용한 기액계면현상에 관한 연구”, 대한기계학회 논문집 B권, 제29권, 제1호, pp.159~168. 2005.

부 록

SOURCE PROGRAM

(1) COMM.FOR

```
C-----  
C      COMM.FOR  
C-----  
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)  
C-----  
C      PARAMETER (NX=10)           ! Number of molecules in X direction  
C      PARAMETER (NY=10)           ! Number of molecules in Y direction  
C      PARAMETER (NZ=10)           ! Number of molecules in Z direction  
C      PARAMETER (NT=NX*NY*NZ)     ! Total number of molecules  
C      PARAMETER (NL=150*NT)       ! Memory for neighboring list  
C-----  
C      COMMON/ Conditions / DENSL,DENSV,DR,DT,RCUT,ROUT2,TDES,QUAL  
C      COMMON/ Control   / IDAT,IREPT,IUP,NTC  
C      COMMON/ Constant  / ANG,AVO,BK,BK3,FEM,FNT,PI,PI2,PICO  
C      COMMON/ Energy     / ACCIN,ACCOU,ACCTOT,PE,TOTE,VKE  
C      COMMON/ Force      / FX(NT),FY(NT),FZ(NT)  
C      COMMON/ Neighboring/ XE(NT),YE(NT),ZE(NT),NPOINT(NT),LIST(NL)  
C      COMMON/ Parameters / CF1,CF2,CF3,EP4,EP48,SIG6,NP  
C      COMMON/ Position   / X(NT),Y(NT),Z(NT),ZP(NT)  
C      COMMON/ Properties / DIST,EPSI,SIG,FMASS  
C      COMMON/ System_Size/ BXI,BY1,BZI,XBOX,YBOX,ZBOX,VOL  
C      COMMON/ Temperature/ TEMP  
C      COMMON/ Velocity   / VX(NT),VY(NT),VZ(NT)  
C-----
```

(2) INITIAL.FOR

```
C=====
C          PROGRAM LIQUID_INI
C=====
C          1. MD Program for the phenomenon of the liquid-vapor Interface.
C          2. This is the initial program to set the temperature of a system to the
C             desired one by the velocity scaling.
C          3. Integration method of the motion of a equation is the Euler Method.
C          4. By Choi Hyun Kue, 2004
C=====
C
C          INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C          OPEN FILE
C-----
C          OPEN(50,FILE='POS_INI.DAT')
C          OPEN(60,FILE='VEL_INI.DAT')
C          OPEN(70,FILE='ENR_INI.DAT')
C          OPEN(80,FILE='POS_NEX0.DAT')
C          OPEN(90,FILE='VEL_NEX0.DAT')
C-----
C          PREPATATION OF CALCULATION
C-----
C          CALL GLOBAL_CONSTANT           ! Constant for a simulation
C          CALL MOLECULAR_PROPERTY        ! [DATA INPUT BY USER]
C          CALL CALCULATION_CONDITION    ! [DATA INPUT BY USER]
C          CALL INTERMOLECULAR_LENGTH
C          CALL CALCULATION_PARAMETER
C          CALL INITIAL_POSITION          ! Simple cubic structure
C          CALL INITIAL_VELOCITY
C          CALL CHECK_SYSTEM
C          CALL EXPLAIN_SYSTEM
C          CALL WRITE_DATA                ! Record the data for the next calculation
C-----
C          **** MAIN PROGRAM START ****  MAIN PROGRAM START ****  MAIN PROGRAM START **
C-----
C          PVT=DT*DFLOAT(IDAT)*PICO      ! Elapsed time during a simulation
C-----
C          WRITE(50,*) 1,NT,IREPT/IDAT,XBOX*ANG,YBOX*ANG,ZBOX*ANG,0.0d0,PVT
C          WRITE(50,500) (X(J)*ANG,Y(J)*ANG,Z(J)*ANG,J=1,NT)
C-----
C          INITIALIZATION OF THE SUMMING MEMORIES
C-----
C          SUMTE=0.0d0                    ! Summing memory for total energy
C          SUMPE=0.0d0                    ! Summing memory for potential energy
C          SUMKE=0.0d0                    ! Summing memory for kinetic energy
C          SUMTT=0.0d0                    ! Summing memory for system temperature
```

```

NUMB =0                                ! Counting of iteration calculation
C=====
C   START OF A MAIN LOOP
C=====
DO K=1,IREPT
  NUMB=NUMB+1
  TIME=DFLOAT(NUMB)*DT
  CALL FORCE_CALCULATION
  CALL ADVANCED_STATE
  IF (MOD(K,IDAT).EQ.0) THEN
    PRINT*, 'ITERATION NO.=',NUMB
    TOE =PE+VKE
    DIV =DFLOAT(NUMB/ IDAT)
    SUMTE=SUMTE+TOE
    SUMPE=SUMPE+PE
    SUMKE=SUMKE+VKE
    SUMTT=SUMTT+TEMP
    AVTOE=SUMTE/ DIV
    AVPOE=SUMPE/ DIV
    AVKIE=SUMKE/ DIV
    AVTEM=SUMTT/ DIV
    WRITE(50,500) (X(J)*ANG,Y(J)*ANG,Z(J)*ANG,J=1,NT)
    WRITE(60,600) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
    WRITE(70,700) K,TIME,PE,VKE,TOE,TEMP,AVPOE,AVKIE,AVTOE,AVTEM
  END IF
  IF (MOD(K,NTC).EQ.0) CALL VELOCITY_SCALING
  CALL CHECK_UPDATE
END DO
C=====
C   END OF A MAIN LOOP
C=====
C   WRITE DATA FOR THE NEXT SIMULATION
C=====
WRITE(80,800) ( X(J), Y(J), Z(J),J=1,NT)
WRITE(90,900) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
C=====
500 FORMAT(3(E20.10,2X))
600 FORMAT(3(E20.10,2X))
700 FORMAT(I7,2X,4(E13.6,2X),F8.3,2X,3(E13.6,2X),F8.3)
800 FORMAT(3(E20.10,2X))
900 FORMAT(3(E20.10,2X))
C=====
C   CLOSE FILE
C=====
CLOSE(50)
CLOSE(60)
CLOSE(70)
CLOSE(80)
CLOSE(90)
C=====

```

```

      PRINT*, 'PROGRAM IS FINISHED IN NORMAL.'
C-----
C ***** MAIN PROGRAM END ***** MAIN PROGRAM END ***** MAIN PROGRAM END ****
C-----
C
C=====
      END PROGRAM LIQUID_INI
C=====
C
C      SUBROUTINE PARTS
C
C*****
      SUBROUTINE GLOBAL_CONSTANT
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      AVO =6.02214d+23           ! Avogadro number (1/ mole)
      ANG =1.0d+10             ! Inverse of angstrom (10** -10)
      FEM =1.0d+15             ! Inverse of femto (10** -15)
      PICO=1.0d+12             ! Inverse of pico (10** -12)
      BK  =1.38066d-23         ! Boltzmann Constant (J/ K)
      FNT =DFLOAT(NT)         ! Making total number of the molecules as a
                              ! real number

      BK3 =3.0d0*BK
      PI  =4.0d0*ATAN(1.0d0)
      PI2 =2.0d0*PI
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE MOLECULAR_PROPERTY
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      AMASS=39.95d-3           ! Mass of one mole (kg/ mole)
      FMASS=AMASS/ AVO         ! Mass of one molecule (kg/ ea)
      EPSI =1.67d-21           ! Depth of L-J potential well (J)
      SIG  =3.405d-10          ! Diameter of molecule (m)
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE CALCULATION_CONDITION
C*****

```

```

C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      DT  =5.0d0/FEM           ! Time interval for the calculation
      RCUT =3.5d0*SIG          ! Cut-off length of the interaction
      ROUT =RCUT+1.0d0*SIG     ! Cut-off length for the neighboring list
      IREPT=100000            ! Total iteration number of a simulation
      IDAT =50                 ! Interval to output the calculation data
      IUP  =1                   ! Flag number for the neighboring list
      NTC  =100                 ! Interval for the velocity scaling
      TDES =100.0d0            ! Saturation temperature of a system
      DENSL=1311.2d0          ! Density of saturated liquid
      DENSV=16.87d0           ! Density of saturated vapor
      QUAL =0.05               ! Quality of a liquid-vapor mixture
C-----
      ROUT2=ROUT**2
      DR   =ROUT-RCUT
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE INTERMOLECULAR_LENGTH
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      CALCULATION OF AN INTERMOLECULAR LENGTH BY THE EXPERIMENTAL DATA
C-----
      FNLIQ=DENSL/ FMASS       ! Molecule's number per 1 m**3 of liquid
      FNVAP=DENSV/ FMASS       ! Molecule's number per 1 m**3 of vapor
      FLIQ1=1.0d0/ FNLIQ       ! Volume per one liquid state molecule
      FVAP1=1.0d0/ FNVAP       ! Volume per one vapor state molecule
      VOLIQ=FLIQ1*FNT*(1.0-QUAL) ! Volume of a liquid fraction
      VOVAP=FVAP1*FNT*QUAL     ! Volume of a vapor fraction
      VOL  =VOLIQ+VOVAP        ! Total volume of a system
      DIST =FLIQ1**(1.0d0/ 3.0d0) ! Intermolecular length among liquid molecules
      XBOX =DIST*DFLOAT(NX)     ! X directional length of a system (m)
      YBOX =DIST*DFLOAT(NY)     ! Y directional length of a system (m)
      ZBOX =VOL/ (XBOX*YBOX)    ! Z directional length of a system (m)
C-----
      BXI=1.0d0/ XBOX           ! Inverse of XBOX
      BYI=1.0d0/ YBOX           ! Inverse of YBOX
      BZI=1.0d0/ ZBOX           ! Inverse of ZBOX
C-----
      RETURN
      END
C

```



```

C*****
C      SUBROUTINE CALCULATION_PARAMETER
C*****
C
C      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C      CF1 =DT/ FMASS                ! FMASS is the mass of one molecule
C      CF2 =FMASS/ BK3
C      CF3 =0.5d0*FMASS
C      SIG3=SIG*SIG*SIG
C      SIG6=SIG3*SIG3
C      EP4 =4.0d0*EPSI
C      EP48=48.0d0*EPSI
C-----
C      NP=584267                    ! Parameter for a random number
C-----
C      RETURN
C      END
C
C*****
C      SUBROUTINE INITIAL_POSITION
C*****
C
C      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C      THIS IS A SUBROUTINE OF AN ARRANGEMENT FOR A SIMPLE CUBIC STRUCTURE
C-----
C      DETERMINATION OF FIRST MOLECULE'S POSITION
C-----
C      X(1)=DIST/ 2.0d0
C      Y(1)=DIST/ 2.0d0
C      Z(1)=DIST/ 2.0d0
C-----
C      X-DIRECTIONAL ARRANGEMENT
C-----
C      DO J=1,NX-1
C          X(J+1)=X(J)+DIST
C          Y(J+1)=Y(1)
C          Z(J+1)=Z(1)
C      END DO
C-----
C      Y-DIRECTIONAL ARRANGEMENT
C-----
C      DO K=1,NY-1
C          DO L=1,NX
C              X(K*NX+L)=X(L)
C              Y(K*NX+L)=Y(L)+DIST*DFLOAT(K)
C              Z(K*NX+L)=Z(L)

```

```

END DO
END DO
C-----
C   Z-DIRECTIONAL ARRANGEMENT
C-----
      DO K=1,NZ-1
        DO L=1,NX*NY
          X(K*NX*NY+L)=X(L)
          Y(K*NX*NY+L)=Y(L)
          Z(K*NX*NY+L)=Z(L)+DIST*DFLOAT(K)
        END DO
      END DO
C-----
C   VERTICAL MOVEMENT OF THE MOLECULES TO THE MEDIUM OF A SIMULATION BOX
C-----
      DO K=1,NT
        Z(K)=Z(K)+(ZBOX-DIST*DFLOAT(NZ))/ 2.0
      END DO
C-----
C   RECORD OF THE INITIAL MOLECULE'S POSITION IN A FILE
C-----
      OPEN(10,FILE='POS_START.DAT')
C
      WRITE(10,*) 1,NT,1,XBOX*ANG,YBOX*ANG,ZBOX*ANG,0.0,0
      WRITE(10,100) (X(J)*ANG,Y(J)*ANG,Z(J)*ANG,J=1,NT)
C
100 FORMAT(3(E30.10,2X))
C
      CLOSE(10)
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
C   SUBROUTINE INITIAL_VELOCITY
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C   INITIAL VELOCITY CORRESPONDING TO THE INITIAL TEMPERATURE
C-----
      VEL=DSQRT(TDES/ CF2)
C-----
      SUMVX=0.0d0
      SUMVY=0.0d0
      SUMVZ=0.0d0
C-----
C   ASSIGN THE MOLECULES'S VELOCITIES AS THE RANDOM DIRECTIONS
C-----

```

```

DO J=1,NT
  RA=RANFOR()
  RB=RANFOR()
  RA=RA*PI
  RB=RB*PI2
  VX(J)=VEL*DSIN(RA)*DCOS(RB)
  VY(J)=VEL*DSIN(RA)*DSIN(RB)
  VZ(J)=VEL*DCOS(RA)
  SUMVX=SUMVX+VX(J)
  SUMVY=SUMVY+VY(J)
  SUMVZ=SUMVZ+VZ(J)
END DO
C-----
C   REMOEMENT OF THE COLLECTIVE MOVEMENT OF A SYSTEM
C-----
SUMVX=SUMVX/FNT
SUMVY=SUMVY/FNT
SUMVZ=SUMVZ/FNT
C-----
DO J=1,NT
  VX(J)=VX(J)-SUMVX
  VY(J)=VY(J)-SUMVY
  VZ(J)=VZ(J)-SUMVZ
END DO
C-----
C   RECORD OF THE INITIAL VELOCITY OF THE MOLECULES IN A FILE
C-----
OPEN(20,FILE='VEL_START.DAT')
C
WRITE(20,200) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
C
200 FORMAT(3(E30.10,2X))
C
CLOSE(20)
C-----
RETURN
END
C
C=====
C   DOUBLE PRECISION FUNCTION RANFOR()
C=====
C
INCLUDE 'COMM.FOR'
C-----
PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,IQ=127773)
PARAMETER (IR=2836)
C
C-----
AM =1.0d0/DFLOAT(IM)
KNUM=NP/IQ

```

```

NP =IA*(NP-KNUM*IQ)-IR*KNUM
C-----
IF(NP.LT.0) NP=NP+IM
RANFOR=AM*DFLOAT(NP)
C-----
RETURN
END
C
C*****
SUBROUTINE CHECK_SYSTEM
C*****
C
INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C CHECK IF THE CUT-OFF LENGTH IS MORE THAN HALF LENGTH OF A SIMULATION BOX
C-----
SIZEX=0.5d0*XBOX
SIZEY=0.5d0*YBOX
SIZEZ=0.5d0*ZBOX
C-----
IF (SIZEX.LE.RCUT) THEN
PRINT*,'=====/'
PRINT*,' Increase the size of a system (X direction) or      '
PRINT*,' decrease the cut-off length.                        '
PRINT*,' Cut-off length exceeds the half of the XBOX.      '
PRINT*,' XBOX is the Y-directional length of a simulation box.'
PRINT*,'=====/'
STOP
END IF
C-----
IF (SIZEY.LE.RCUT) THEN
PRINT*,'=====/'
PRINT*,' Increase the size of a system (Y direction) or      '
PRINT*,' decrease the cut-off length.                        '
PRINT*,' Cut-off length exceeds the half of the YBOX.      '
PRINT*,' YBOX is the Y-directional length of a simulation box.'
PRINT*,'=====/'
STOP
END IF
C-----
IF (SIZEZ.LE.RCUT) THEN
PRINT*,'=====/'
PRINT*,' Increase the size of a system (Z direction) or      '
PRINT*,' decrease the cut-off length.                        '
PRINT*,' Cut-off length exceeds the half of the ZBOX.      '
PRINT*,' ZBOX is the Z-directional length of a simulation box.'
PRINT*,'=====/'
STOP
END IF

```

```

C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE EXPLAIN_SYSTEM
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      OUTPUT FILE OF CALCULATION CONDITIONS
C-----
      OPEN(30,FILE='EXPLAIN-SYS.DAT')
C-----
      WRITE(30,300) NT
      WRITE(30,305) TDES
      WRITE(30,310) DENSL
      WRITE(30,315) DENSV
      WRITE(30,320) DIST
      WRITE(30,325) QUAL
      WRITE(30,330) XBOX*ANG
      WRITE(30,335) YBOX*ANG
      WRITE(30,340) ZBOX*ANG
      WRITE(30,345) VOL*ANG**3
C-----
      300 FORMAT('Total Number of Molecules',T30,':',I20,T55,'EA')
      305 FORMAT('System Temperature',T30,':',E20.10,T55,'K')
      310 FORMAT('Density of Liquid',T30,':',E20.10,T55,'kg/ m**3')
      315 FORMAT('Density of Vapor',T30,':',E20.10,T55,'kg/ m**3')
      320 FORMAT('Distance between Molecules',T30,':',E20.10,T55,'m')
      325 FORMAT('Quality of Mixture',T30,':',E20.10,T55,'non-dimension')
      330 FORMAT('X directional length',T30,':',F20.10,T55,'Angstrom')
      335 FORMAT('Y directional length',T30,':',F20.10,T55,'Angstrom')
      340 FORMAT('Z directional length',T30,':',F20.10,T55,'Angstrom')
      345 FORMAT('System Volume',T30,':',F20.10,T55,'Angstrom**3')
C-----
      CLOSE(30)
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE WRITE_DATA
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      OPEN(40,FILE='PARAMETER.DAT')

```

```

C-----
      WRITE(40,*) XBOX,YBOX,ZBOX           ! 1
      WRITE(40,*) BXI,BYI,BZI            ! 2
      WRITE(40,*) ANG,FEM,PICO           ! 3
      WRITE(40,*) RCUT,ROUT2,DR         ! 4
      WRITE(40,*) TDES,DT,FNT            ! 5
      WRITE(40,*) IUP,IDAT,NTC           ! 6
      WRITE(40,*) CF1,CF2,CF3            ! 7
      WRITE(40,*) SIG6                    ! 8
      WRITE(40,*) EP4,EP48                ! 9
C-----
      CLOSE(40)
C-----
      RETURN
      END
C*****
      SUBROUTINE FORCE_CALCULATION
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      PE=0.0d0                             ! Summing memory for potential energy
C-----
      DO J=1,NT
          FX(J)=0.0d0
          FY(J)=0.0d0
          FZ(J)=0.0d0
      END DO
C-----
      IF (IUP.EQ.1) THEN
          CALL SAVE_LIST
          NLIST=0
          DO I=1,NT-1
              NPOINT(I)=NLIST+1
              DO J=I+1,NT
                  RXIJ=X(I)-X(J)
                  RYIJ=Y(I)-Y(J)
                  RZIJ=Z(I)-Z(J)
                  RXI=RXIJ-DNINT(RXIJ*BXI)*XBOX
                  RYI=RYIJ-DNINT(RYIJ*BYI)*YBOX
                  RZIJ=RZIJ-DNINT(RZIJ*BZI)*ZBOX
                  RSQ =RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ
                  IF (RSQ.LT.ROUT2) THEN
                      NLIST=NLIST+1
                      LIST(NLIST)=J
                  IF (NLIST.EQ.NL) THEN
                      PRINT*,'=====
                      PRINT*,' Number of neighbor list array is small. '
                      PRINT*,' Increase the number of array elements. '

```

```

        PRINT*,'=====/'
        STOP
    END IF
    RADI =DSQRT(RSQ)
    RADI6=RSQ*RSQ*RSQ
    SR6  =SIG6/ RADI6
    COEF =0.5d0+DSIGN(0.5d0,RCUT-RADI)
    ENR  =EP4*SR6*(SR6-1.0d0)*COEF
    VIRI =EP48*SR6*(SR6-0.5d0)*COEF
    FORCE=VIRI/ RADI
    FORX =FORCE*RXIJ/ RADI
    FORY =FORCE*RYIJ/ RADI
    FORZ =FORCE*RZIJ/ RADI
    FX(I)=FX(I)+FORX
    FY(I)=FY(I)+FORY
    FZ(I)=FZ(I)+FORZ
    FX(J)=FX(J)-FORX
    FY(J)=FY(J)-FORY
    FZ(J)=FZ(J)-FORZ
    PE  =PE+ENR
    END IF
END DO
END DO
NPOINT(NT)=NLIST+1
ELSE
DO I=1,NT-1
    NB=NPOINT(I)
    NE=NPOINT(I+1)-1
    IF (NB.LT.NE) THEN
        DO K=NB,NE
            J  =LIST(K)
            RXIJ =X(I)-X(J)
            RYIJ =Y(I)-Y(J)
            RZIJ =Z(I)-Z(J)
            RXIJ =RXIJ-DNINT(RXIJ*BXI)*XBOX
            RYIJ =RYIJ-DNINT(RYIJ*BYI)*YBOX
            RZIJ =RZIJ-DNINT(RZIJ*BZI)*ZBOX
            RSQ  =RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ
            RADI =DSQRT(RSQ)
            RADI6=RSQ*RSQ*RSQ
            SR6  =SIG6/ RADI6
            COEF =0.5d0+DSIGN(0.5d0,RCUT-RADI)
            ENR  =EP4*SR6*(SR6-1.0d0)*COEF
            VIRI =EP48*SR6*(SR6-0.5d0)*COEF
            FORCE=VIRI/ RADI
            FORX =FORCE*RXIJ/ RADI
            FORY =FORCE*RYIJ/ RADI
            FORZ =FORCE*RZIJ/ RADI
            FX(I)=FX(I)+FORX
            FY(I)=FY(I)+FORY

```

```

          FZ(I)=FZ(I)+FORZ
          FX(J)=FX(J)-FORX
          FY(J)=FY(J)-FORY
          FZ(J)=FZ(J)-FORZ
        PE  =PE+ENR
      END DO
    END IF
  END DO
END IF
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE ADVANCED_STATE
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C      CALCULATION OF THE SOLID MOLECULE'S VELOCITIES
C-----
      VSQ=0.0d0
      VKE=0.0d0
C-----
      DO J=1,NT
        VX(J)=VX(J)+CF1*FX(J)
        VY(J)=VY(J)+CF1*FY(J)
        VZ(J)=VZ(J)+CF1*FZ(J)
        V2  =VX(J)**2+VY(J)**2+VZ(J)**2
        VSQ =VSQ+V2
        VKE =VKE+CF3*V2
      END DO
C-----
      AVSQ=VSQ/FNT
      TEMP=CF2*AVSQ
C-----
C      CALCULATION OF THE SOLID MOLECULE'S POSITIONS
C-----
      DO J=1,NT
        X(J)=X(J)+VX(J)*DT
        Y(J)=Y(J)+VY(J)*DT
        Z(J)=Z(J)+VZ(J)*DT
        X(J)=X(J)-DNINT(X(J)*BXI-0.5d0)*XBOX
        Y(J)=Y(J)-DNINT(Y(J)*BYI-0.5d0)*YBOX
        Z(J)=Z(J)-DNINT(Z(J)*BZI-0.5d0)*ZBOX
      END DO
C-----
      RETURN
      END

```



```

C
C*****
      SUBROUTINE SAVE_LIST
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
-----
      DO J=1,NT
         XE(J)=X(J)
         YE(J)=Y(J)
         ZE(J)=Z(J)
      END DO
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE CHECK_UPDATE
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
-----
      DISTMAX=0.0d0
C-----
      DO J=1,NT
         DISTMAX=MAX(ABS(X(J)-XE(J)),DISTMAX)
         DISTMAX=MAX(ABS(Y(J)-YE(J)),DISTMAX)
         DISTMAX=MAX(ABS(Z(J)-ZE(J)),DISTMAX)
      END DO
C-----
      DISTMAX=2.0d0*DSQRT(3.0d0*DISTMAX*DISTMAX)
C-----
      IF (DISTMAX.GT.DR) THEN
         IUP=1
      ELSE
         IUP=0
      END IF
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE VELOCITY_SCALING
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
-----

```

```
SCALE=DSQRT(TDES/TEMP)
SUMVX=0.0d0
SUMVY=0.0d0
SUMVZ=0.0d0
```

C-----

```
DO J=1,NT
  VX(J)=SCALE*VX(J)
  VY(J)=SCALE*VY(J)
  VZ(J)=SCALE*VZ(J)
  SUMVX=SUMVX+VX(J)
  SUMVY=SUMVY+VY(J)
  SUMVZ=SUMVZ+VZ(J)
END DO
```

C-----

```
SUMVX=SUMVX/FNT
SUMVY=SUMVY/FNT
SUMVZ=SUMVZ/FNT
```

C-----

```
DO J=1,NT
  VX(J)=VX(J)-SUMVX
  VY(J)=VY(J)-SUMVY
  VZ(J)=VZ(J)-SUMVZ
END DO
```

C-----

```
RETURN
END
```

(3) CONTINUE.FOR

```
C=====
C      PROGRAM LIQUID_EQUI
C=====
C      1. MD Program for the phenomenon of the liquid-vapor Interface.
C      2. This is the initial program to set the temperature of a system to the
C         desired one by the velocity scaling.
C      3. Integration method of the motion of a equation is the Euler Method.
C      4. By Choi Hyun Kue, 2004
C=====
C
C      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C      ITERATION NUMBER FOR THIS CONTINUOUS SIMULATION
C-----
C      IREPT=100000
C-----
C      OPEN FILE
C-----
C      OPEN(10,FILE='PARAMETER.DAT')
C      OPEN(20,FILE='POS_NEX1.DAT')
C      OPEN(30,FILE='VEL_NEX1.DAT')
C      OPEN(40,FILE='POS_2.DAT')
C      OPEN(50,FILE='VEL_2.DAT')
C      OPEN(60,FILE='ENR_2.DAT')
C      OPEN(70,FILE='POS_NEX2.DAT')
C      OPEN(80,FILE='VEL_NEX2.DAT')
C-----
C      READ DATA FOR CALCULATION
C-----
C      READ(10,*) XBOX,YBOX,ZBOX          ! 1
C      READ(10,*) BXL,BYL,BZI           ! 2
C      READ(10,*) ANG,FEM,PICO          ! 3
C      READ(10,*) RCUT,ROUT2,DR        ! 4
C      READ(10,*) TDES,DT,FNT          ! 5
C      READ(10,*) IUP,IDAT,NTC         ! 6
C      READ(10,*) CF1,CF2,CF3          ! 7
C      READ(10,*) SIG6                 ! 8
C      READ(10,*) EP4,EP48             ! 9
C-----
C      READ(20,200) (X(J),Y(J),Z(J),J=1,NT)
C      READ(30,300) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
C-----
C      **** MAIN PROGRAM START **** MAIN PROGRAM START **** MAIN PROGRAM START **
C-----
C      PVT=DT*DFLOAT(IDAT)*PICO          ! Elapsed time during a simulation
C-----
```

```

WRITE(40,*) 1,NT,IREPT/IDAT,XBOX*ANG,YBOX*ANG,ZBOX*ANG,0.0d0,PVT
WRITE(40,400) (X(J)*ANG,Y(J)*ANG,Z(J)*ANG,J=1,NT)
C-----
C      INITIALIZATION OF THE SUMMING MEMORIES
C-----
SUMTE=0.0d0          ! Summing memory for total energy
SUMPE=0.0d0          ! Summing memory for potential energy
SUMKE=0.0d0          ! Summing memory for kinetic energy
SUMTT=0.0d0          ! Summing memory for system temperature
NUMB =0              ! Numbering of iteration calculation
C=====
C      START OF A MAIN LOOP
C=====
DO K=1,IREPT
  NUMB=NUMB+1
  TIME=DFLOAT(NUMB)*DT
  CALL FORCE_CALCULATION
  CALL ADVANCED_STATE
  IF (MOD(K,IDAT).EQ.0) THEN
    PRINT*, 'ITERATION NO.=',NUMB
    TOE =PE+VKE
    DIV =DFLOAT(NUMB/IDAT)
    SUMTE=SUMTE+TOE
    SUMPE=SUMPE+PE
    SUMKE=SUMKE+VKE
    SUMTT=SUMTT+TEMP
    AVTOE=SUMTE/DIV
    AVPOE=SUMPE/DIV
    AVKIE=SUMKE/DIV
    AVTEM=SUMTT/DIV
    WRITE(40,400) (X(J)*ANG,Y(J)*ANG,Z(J)*ANG,J=1,NT)
    WRITE(50,500) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
    WRITE(60,600) K,TIME,PE,VKE,TOE,TEMP,AVPOE,AVKIE,AVTOE,AVTEM
  END IF
*   IF (MOD(K,NTC).EQ.0) CALL VELOCITY_SCALING
  CALL CHECK_UPDATE
END DO

C=====
C      END OF A MAIN LOOP
C=====
C      WRITE DATA FOR THE NEXT SIMULATION
C-----
WRITE(70,700) ( X(J), Y(J), Z(J),J=1,NT)
WRITE(80,800) (VX(J),VY(J),VZ(J),J=1,NT)
C-----
200 FORMAT(3(E20.10,2X))
300 FORMAT(3(E20.10,2X))
400 FORMAT(3(E20.10,2X))
500 FORMAT(3(E20.10,2X))

```

```

600 FORMAT(I7,2X,4(E13.6,2X),F8.3,2X,3(E13.6,2X),F8.3)
700 FORMAT(3(E20.10,2X))
800 FORMAT(3(E20.10,2X))
C-----
C      CLOSE FILE
C-----
      CLOSE(10)
      CLOSE(20)
      CLOSE(30)
      CLOSE(40)
      CLOSE(50)
      CLOSE(60)
      CLOSE(70)
      CLOSE(80)
      CLOSE(90)
C-----
      PRINT*, 'PROGRAM IS FINISHED IN NORMAL.'
C-----
C ***** MAIN PROGRAM END ***** MAIN PROGRAM END ***** MAIN PROGRAM END ***
C-----
C=====
      END PROGRAM LIQUID_EQUI
C=====
C
C      SUBROUTINE PARTS
C
C*****
      SUBROUTINE FORCE_CALCULATION
C*****
C
C      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      PE=0.0d0                                ! Summing memory for potential energy
C-----
      DO J=1,NT
        FX(J)=0.0d0
        FY(J)=0.0d0
        FZ(J)=0.0d0
      END DO
C-----
      IF (IUP.EQ.1) THEN
        CALL SAVE_LIST
        NLIST=0
        DO I=1,NT-1
          NPOINT(I)=NLIST+1
          DO J=I+1,NT
            RXIJ=X(I)-X(J)
            RYIJ=Y(I)-Y(J)

```

```

RZIJ=Z(I)-Z(J)
RXIJ=RXIJ-DNINT(RXIJ*BXI)*XBOX
RYIJ=RYIJ-DNINT(RYIJ*BYI)*YBOX
RZIJ=RZIJ-DNINT(RZIJ*BZI)*ZBOX
RSQ =RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ
IF (RSQ.LT.ROUT2) THEN
  NLIST=NLIST+1
  LIST(NLIST)=J
  IF (NLIST.EQ.NL) THEN
    PRINT*,'=====
    PRINT*,' Number of neighbor list array is small. '
    PRINT*,' Increase the number of array elements. '
    PRINT*,'=====
    STOP
  END IF
  RADI =DSQRT(RSQ)
  RADI6=RSQ*RSQ*RSQ
  SR6 =SIG6/ RADI6
  COEF =0.5d0+DSIGN(0.5d0,RCUT-RADI)
  ENR =EP4*SR6*(SR6-1.0d0)*COEF
  VIRI =EP48*SR6*(SR6-0.5d0)*COEF
  FORCE=VIRI/ RADI
  FORX =FORCE*RXIJ/ RADI
  FORY =FORCE*RYIJ/ RADI
  FORZ =FORCE*RZIJ/ RADI
  FX(I)=FX(I)+FORX
  FY(I)=FY(I)+FORY
  FZ(I)=FZ(I)+FORZ
  FX(J)=FX(J)-FORX
  FY(J)=FY(J)-FORY
  FZ(J)=FZ(J)-FORZ
  PE =PE+ENR
  END IF
END DO
END DO
NPOINT(NT)=NLIST+1
ELSE
  DO I=1,NT-1
    NB=NPOINT(I)
    NE=NPOINT(I+1)-1
    IF (NB.LT.NE) THEN
      DO K=NB,NE
        J =LIST(K)
        RXIJ =X(I)-X(J)
        RYIJ =Y(I)-Y(J)
        RZIJ =Z(I)-Z(J)
        RXIJ =RXIJ-DNINT(RXIJ*BXI)*XBOX
        RYIJ =RYIJ-DNINT(RYIJ*BYI)*YBOX
        RZIJ =RZIJ-DNINT(RZIJ*BZI)*ZBOX
        RSQ =RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ

```

```

        RADI =DSQRT(RSQ)
        RADI6=RSQ*RSQ*RSQ
        SR6  =SIG6/ RADI6
    COEF =0.5d0+DSIGN(0.5d0,RCUT-RADI)
    ENR  =EP4*SR6*(SR6-1.0d0)*COEF
    VIRI =EP48*SR6*(SR6-0.5d0)*COEF
    FORCE=VIRI/ RADI
        FORX =FORCE*RXIJ/ RADI
        FORY =FORCE*RYIJ/ RADI
        FORZ =FORCE*RZIJ/ RADI
        FX(I)=FX(I)+FORX
        FY(I)=FY(I)+FORY
        FZ(I)=FZ(I)+FORZ
        FX(J)=FX(J)-FORX
        FY(J)=FY(J)-FORY
        FZ(J)=FZ(J)-FORZ
    PE  =PE+ENR
    END DO
    END IF
    END DO
    END IF
C-----
    RETURN
    END
C
C*****
C      SUBROUTINE ADVANCED_STATE
C*****
C
C      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
C      CALCULATION OF THE SOLID MOLECULE'S VELOCITIES
C-----
    VSQ=0.0d0
    VKE=0.0d0
C-----
    DO J=1,NT
        VX(J)=VX(J)+CF1*FX(J)
        VY(J)=VY(J)+CF1*FY(J)
        VZ(J)=VZ(J)+CF1*FZ(J)
        V2  =VX(J)**2+VY(J)**2+VZ(J)**2
        VSQ =VSQ+V2
        VKE =VKE+CF3*V2
    END DO
C-----
    AVSQ=VSQ/ FNT
    TEMP=CF2*AVSQ
C-----
C      CALCULATION OF THE SOLID MOLECULE'S POSITIONS

```

```

C-----
      DO J=1,NT
        X(J)=X(J)+VX(J)*DT
        Y(J)=Y(J)+VY(J)*DT
        Z(J)=Z(J)+VZ(J)*DT
        X(J)=X(J)-DNINT(X(J)*BXI-0.5d0)*XBOX
        Y(J)=Y(J)-DNINT(Y(J)*BYI-0.5d0)*YBOX
        Z(J)=Z(J)-DNINT(Z(J)*BZI-0.5d0)*ZBOX
      END DO
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE SAVE_LIST
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      DO J=1,NT
        XE(J)=X(J)
        YE(J)=Y(J)
        ZE(J)=Z(J)
      END DO
C-----
      RETURN
      END
C
C*****
      SUBROUTINE CHECK_UPDATE
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      DISTMAX=0.0d0
C-----
      DO J=1,NT
        DISTMAX=MAX(ABS(X(J))-XE(J),DISTMAX)
        DISTMAX=MAX(ABS(Y(J))-YE(J),DISTMAX)
        DISTMAX=MAX(ABS(Z(J))-ZE(J),DISTMAX)
      END DO
C-----
      DISTMAX=2.0d0*DSQRT(3.0d0*DISTMAX*DISTMAX)
C-----
      IF (DISTMAX.GT.DR) THEN
        IUP=1
      ELSE
        IUP=0

```



```

      END IF
C-----
      RETURN
      END
C-----
C*****
      SUBROUTINE VELOCITY_SCALING
C*****
C
      INCLUDE 'COMM.FOR'
C
C-----
      SCALE=DSQRT(TDES/TEMP)
      SUMVX=0.0d0
      SUMVY=0.0d0
      SUMVZ=0.0d0
C-----
      DO J=1,NT
         VX(J)=SCALE*VX(J)
         VY(J)=SCALE*VY(J)
         VZ(J)=SCALE*VZ(J)
         SUMVX=SUMVX+VX(J)
         SUMVY=SUMVY+VY(J)
         SUMVZ=SUMVZ+VZ(J)
      END DO
C-----
      SUMVX=SUMVX/FNT
      SUMVY=SUMVY/FNT
      SUMVZ=SUMVZ/FNT
C-----
      DO J=1,NT
         VX(J)=VX(J)-SUMVX
         VY(J)=VY(J)-SUMVY
         VZ(J)=VZ(J)-SUMVZ
      END DO
C-----
      RETURN
      END

```

(4) DATA-ANALYSIS.FOR

```
C=====
C          PROGRAM DATA_ANALYSIS
C=====
C          1. Program for the calculation of a density and a temperature.
C          2. By Choi Hyun Kyu.
C          3. Programmed in June, 2004
C=====
C
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C
C          PARAMETER (NZHI =179)
C          PARAMETER (NSTEP=2000)
C
C          DOUBLE PRECISION DENSITY(NZHI)           ! Number Density (EA/ m**3)
C          DOUBLE PRECISION TEMPER(NZHI)           ! Temperature (K)
C          DOUBLE PRECISION COUNTING(NZHI)
C          DOUBLE PRECISION TEMPORAL(NZHI)
C          INTEGER NUMBER(NZHI)
C
C-----
C          INITIALIZATION OF THE SUMMING MEMORIES
C-----
C          SCENE=DFLOAT(NSTEP)
C-----
C          DO I=1,NZHI
C              COUNTING(I)=SCENE
C              TEMPORAL(I)=0.0d0
C              DENSITY(I) =0.0d0
C              TEMPER(I)  =0.0d0
C              NUMBER(I)  =0
C          END DO
C-----
C          COEFFICIENT CALCULATION FOR A TEMPERATURE & NUMBER DENSITY
C-----
C          FMASS=6.634d-26
C          AVO  =6.02214d23
C          BOLTZ=1.3807d-23
C          AREA =36.9855713332d0*36.9855713332d0
C          VOL  =AREA*1.0d-30
C          DENSL=1311.2d0           ! Density of Liquid (kg/ m**3)
C          DENSV=16.87d0           ! Density of Vapor (kg/ m**3)
C          DNLIQ=(DENSL/ FMASS)    ! Number Density of Liquid (EA/ m**3)
C          DNVAP=(DENSV/ FMASS)    ! Number Density of Vapor (EA/ m**3)
C          COEFF=FMASS/ (3.0d0*BOLTZ)
C-----
C          OPEN FILE
C-----
C          OPEN(10,FILE='POS_3.DAT')
C          OPEN(20,FILE='VEL_3.DAT')
```

```

OPEN(30,FILE='DATA3.DAT')
C-----
C READ DATA AND CALCULATION
C-----
READ(10,*) N1,NT,N2,A1,A2,A3,A4,A5
C-----
DO I=1,NSTEP
  NUM=MOD(I,50)
  IF (NUM.EQ.0) PRINT*, 'SCENE=',I,'/',NSTEP
  DO J=1,NT
    READ(10,100) XPOS,YPOS,ZPOS
    READ(20,200) XVEL,YVEL,ZVEL
    LIST=INT(ZPOS)
    NUMBER(LIST+1) =NUMBER(LIST+1)+1
    TEMPERATURE =COEFF*(XVEL**2+YVEL**2+ZVEL**2)
    TEMPORAL(LIST+1)=TEMPORAL(LIST+1)+TEMPERATURE
  END DO
  DO K=1,NZHI
    IF (NUMBER(K).EQ.0) THEN
      COUNTING(K)=COUNTING(K)-1.0d0
    ELSE
      DENSITY(K)=DENSITY(K)+DFLOAT(NUMBER(K))
      TEMPER(K) =TEMPER(K)+TEMPORAL(K)/ DFLOAT(NUMBER(K))
    END IF
    NUMBER(K) =0
    TEMPORAL(K)=0.0d0
  END DO
END DO
C-----
C WRITE CALCULATION RESULTS
C-----
DO J=1,NZHI-1
  DIV=COUNTING(J)
  WRITE(30,300) J,DNVAP,DNLIQ,DENSITY(J)/ (VOL*SCENE),
/ TEMPER(J)/ DIV,TEMPER(J)/ SCENE
END DO
C-----
100 FORMAT(3(E20.10,2X))
200 FORMAT(3(E20.10,2X))
300 FORMAT(I4,2X,5(E10.5,2X))
C-----
C CLOSE FILE
C-----
CLOSE(10)
CLOSE(20)
CLOSE(30)
C-----
PRINT*, 'PROGRAM IS FINISHED IN NORMAL.'
C=====
END PROGRAM DATA_ANALYSIS
C=====

```

감사의 글

논문이 완성되기까지 인도하여 주신 하나님께 감사드립니다. 무엇보다도 먼저 오늘이 있기까지 늘 기도해주시고 사랑과 정성으로 뒷바라지해주신 아버지, 어머니께 이 영광을 돌리지 않을 수 없습니다. 그리고 학문에 대한 열정과 배움의 길을 열어 주시고, 시종일관 성심껏 지도해 주시고 격려해 주신 김경근 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 아울러 이 학위논문의 학문적 완성도가 보다 성숙할 수 있도록 도와주신 다음의 분들에게도 감사드립니다.

바쁘신 중에도 귀중한 시간을 내시어 논문심사를 하여 주신 오철교수님, 김경석교수님, 김유택교수님과 박사과정을 무사히 끝마칠 수 있도록 많은 사랑과 용기를 주시면서 공부에 전념할 수 있도록 배려해주신 군산대학교의 최순열 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 대학원 과정중에 논문작성과 시뮬레이션 기법에 대한 조언을 해준 최순호 박사님께도 진심으로 감사드립니다.

물론, 늘 따뜻한 마음으로 격려해 주셨던 이장희 실장님과 어렵고 힘든 학문의 길을 함께 하는 한국해양대학교 열공학연구실의 김창복님과 특허청의 이정혜님, 군산대학교의 문수범선배님과 마지막까지 격려를 아끼지 않으셨던 여러 선후배님들께 진심으로 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

논문이 완성되기까지 묵묵히 집안의 대소사를 도맡아 했던 정규, 민규 그리고 부산까지 오고가는 중에 항상 염려를 아끼지 않았던 사랑하는 아내와 태중의 아이와 함께 이 영광을 나누고 싶습니다. 감사합니다.

2005. 7.