

## 원통형 미세공내에서 Hard-Sphere 및 Lennard-Jones 유체의 평형 분산 계수

서승혁 · 김종식 · 박찬영\*

계명대학교 공과대학 화학공학과  
\*전남대학교 공과대학 정밀화학공학과  
(1991년 8월 26일 접수, 1991년 10월 16일 채택)

## Equilibrium Partitioning for Hard-Sphere and Lennard-Jones Fluids inside Cylindrical Micropores

Soong-Hyuck Suh, Jong-Shik Kim and Chan-Young Park\*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea  
\*Department of Fine Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 26 August 1991; accepted 16 October 1991)

### 요 약

본 논문에서는 모델 유체의 외부 벌크상과 분자 단위 크기를 갖는 원통형 세공상에서 세공내 평형 분산 계수, solvation force 및 반경 방향 분포 함수를 구하기 위하여 다양한 세공비에에서의 grand canonical ensemble Monte Carlo 전산 모사를 수행하였다. 원통형 hard-wall 세공내의 hard-sphere 유체로부터 얻은 전산 모사 결과는 virial 확장 이론식 및 일차원 막대 유체식을 포함한 여러 가지 이론식들과 비교하여 이러한 식들이 가지는 유용성을 평가하였다. 또한, 비구조적 soft-wall 세공내의 Lennard-Jones 유체를 전산 모사하여 세공 흡착 인력이 유체에 미치는 열역학적 및 구조적 영향을 조사하였다.

**Abstract**—In this paper the grand canonical ensemble Monte Carlo calculations over a wide range of pore-size ratio are carried out to evaluate equilibrium partition coefficients, solvation forces, and radial density profiles for model fluids distributing between an external bulk phase and a cylindrical pore phase with molecular dimension. The simulation results obtained from hard-sphere fluids confined within the cylindrical hard-wall pores are used to assess the applicabilities of various theoretical approximations including the virial expansion equation and the extended one-dimensional hard-rod prediction. In addition, Lennard-Jones fluids inside the structureless soft-wall pores are also computed to investigate the influence of adsorption force field on the thermodynamic and structural properties.

### 1. 서 론

기체나 유체의 선택적 흡착에 사용되는 분자 단위 크기의 세공 구조를 갖는 zeolite, porous oxide, silica gel, active carbon, pillared clay 등의 흡착 세공 물질은

공업 및 산업 분야에서 물질 분리, 정제, 추출, 이온교환, 건조 등의 목적으로 다양하게 응용되고 있다. 이러한 미세공내에서 흡착 유체의 열역학적 및 이동 현상을 이해하기 위하여 다양한 이론적 및 실험적 접근 방식[1-5]이 제시되어 왔으나, 이러한 식들 대부분 흡착 벌크

유체의 거시적 형태에 기초를 두고 있기 때문에 많은 제약점과 한계성을 지니고 있다. 특히, 평균 세공 직경이 30-50 Å 이하의 분자 크기 구조를 갖는 미세공내에서 흡착 분자는 벌크 유체상에서 볼 수 없는 capillary condensation, layering transition, hysteresis effect 등의 특이 현상을 수반하기도 한다.

미세공 흡착 실험에서 70년대 이후에 소개된 기술적 성과중의 하나는, 얇은 운모 박막에 무거운 중성자를 조사시켜 흡집을 만든 다음 화학적 처리로 정밀한 분자 단위 직경을 갖는 원통형 미세공 막막(cylindrical microporous membrane) 제조에 사용되는 track-etching 방법의 개발[6-8]이라 할 수 있다. 이 방법은 투사 중성자의 속도와 양을 변화시켜 세공의 크기와 분포를 용이하게 조절할 수 있으며, 또한 분자 단위 크기의 고른 미세공막을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 또 다른 정밀 실험으로, 흡착 분자 유체의 세공내에서의 구조적 분포에 따르는 disjoining pressure 차이를 전기 화학적 방법으로 실제 전기 계측하여 세공벽에 미치는 흡착 분자의 solvation force를 정밀 실험 측정하였다[9, 10].

최근 이러한 track-etching 방법으로 제조된 원통형 막막[8] 및 porous glass bead를 이용한 다양한 용질 및 용액에서 평형 분산 계수 실험[11]에 의하면, 저농도 벌크 유체 및 흡착 분자 크기가 세공 직경에 비하여 무시될 수 있는 경우에는 벌크 유체의 세공내 열역학적 특성값은 이론 예측값과 유사하나, 반면 세공 크기가 흡착 분자 크기에 접근하고 벌크 유체 농도가 증가함에 따라 이론식과 상당한 오차를 보임을 보고하였다. 또한, 세공 크기나 농도의 영향과 더불어 분자 자체 모양에 따라 선형 구조의 dextran과 구형 구조를 갖는 bovine serum albumin의 분자 구조적 특성 분산 계수값을 나타내었다[12].

실험결과와 이론식과의 비교 검증은 각각 세공 구조 특성에 따르는 복합인자 이외에도 유체와 유체 및 유체와 세공과의 흡착 인력적 영향을 포함한 매우 정밀한 실험이 요구된다. 이러한 실제 실험에 수반되는 어려움을 극복하기 위하여 최근에는 실제 실험을 대체할 수 있는 방법으로 전산 모사(computer simulation)에 의한 사고 실험(thought experiment)이 다양하게 수행되고 있으며[13-18] 이론적 및 실험적 측면에서 이를 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는, 이론 및 실제 실험에서 널리 사용되고 있는 원통형 세공 모델내에서 흡착 분자의 열역학적 및 구조적 특성을 체계적으로 고찰하려는 바, grand canonical ensemble Monte Carlo(GCEMC) 전산 모사 기법을 이용한 모의 실험을 수행하여 다양한 세공 크기비에서의 hard-sphere(HS) 유체 및 Lennard-Jones

(LJ) 유체의 원통형 미세공내에서 평형 분산 계수, solvation force 및 반경 방향 분포 함수를 구하였다. 이러한 전산 모의 실험은 일반 실험에서 검증하기 어려운 모델 유체의 미시적 행태를 해석하는데 가장 이상적인 재현 방법으로, 미세공 흡착제의 구조적 특성을 이해하고 세공내에서의 흡착 분자의 열역학적 특이 현상을 규명하는데 확대 적용될 수 있을 것이다.

## 2. 평형 분산 계수 이론

열역학적 평형 상태에서 서로 다른 두 상 간의 배치적 엔트로피(configurational entropy) 차에 기인되는 평형 분산 계수(equilibrium partition coefficient)  $K$ 는 세공 유체 농도에 대한 벌크 유체의 비로 다음과 같이 정의된다.

$$K = \frac{\langle n_p \rangle}{n_b} \quad (1)$$

윗 식의 첨자  $b$ 와  $p$ 는 각각 벌크(bulk)와 세공(pore)을 나타내며, 부호  $\langle \dots \rangle$ 는 전체 ensemble phase space에서 열역학적 평균값을 의미한다.

평형 상태에 있는 두 상의 화학 퍼텐셜  $\mu$ 는 일정한 온도  $T$ 에서 동일하며 각각의 화학 퍼텐셜은 활동도 계수  $\gamma$ 를 포함한 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$\mu_b = \mu^0 \quad (2)$$

$$\mu_b = \mu^0 + kT \ln(\gamma_b n_b) \quad (3)$$

$$\mu_p = \mu^0 + kT \ln \left( \frac{V_p}{V_{p,eff}} \gamma_p n_p \right) \quad (4)$$

여기에서  $k$ 는 Boltzmann 상수이며,  $V_p$ 와  $V_{p,eff}$ 는 각각 전체 세공 부피와 세공내 분자의 실제 유효 부피를 표시한다.

식 (1)에 식 (2)-(4)의 관계를 대입하여 정리하면 평형 분산 계수는 유효 세공 부피에 대한 전체 세공 부피의 비와 두 상 간의 활동도 계수비의 곱으로 주어진다.

$$K = \frac{V_{p,eff}}{V_p} \frac{\gamma_b}{\gamma_p} \quad (5)$$

식 (5)에 나타나는 벌크 유체의 활동도 계수  $\gamma_b$ 는 균일 벌크 유체에 대하여 상태 방정식을 이용한 여러 가지 이론식들로부터 직접 계산될 수 있다. 그중 이상적 단순 유체인 HS 벌크 유체에 대한 활동도 계수는 Carnahan-Starling 상태 방정식[19, 20]을 이용한 충진분율  $\eta$  ( $\eta = \pi/6 n_b^*$ )의 함수로 다음과 같이 계산될 수 있으며,

$$\gamma_b = n_b \exp [(8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3)/(1-\eta)^3] \quad (6)$$

식 (6)으로부터 계산된 HS 유체 활동도 계수값은 여러 가지 이론식들중에서 유상-고상 전이점(fluid-solid phase transition) 이하 모든 농도 구간에서 전산 모사 결과와 가장 잘 일치한다고 보고되고 있다[20].

한편, 전체 세공 구조가 동일한 세공물내에서의 HS 유체가 가지는 유효 부피비는 다음과 같이 간단히 표시될 수 있으며,

$$\frac{V_{p,eff}}{V_p} = (1-\lambda)^n \quad (7)$$

$\lambda$ 는 원형 분자 반지름  $R_b$ 를 세공 반지름  $R_w$ 로 나눈 값인 환산 세공 크기비를 나타낸다.

$$\lambda = \frac{R_b}{R_w} \quad (8)$$

또한, 식 (7)의  $n$  값은 판형 세공(slit pore), 원통형 세공(cylindrical pore), 구형 세공(spherical pore)에 대하여 각각 1, 2, 3으로 주어진다.

식 (5)에 나타나는 벌크 유체와 세공상에서의 활동도 계수비를 벌크 유체의 환산 농도  $n_b^*$ 로 순차적으로 정리하여 일반화하면 다음과 같은 virial 형태 확장식을 얻을 수 있다.

$$K = K_0(1 + \alpha_1 n_b^* + \alpha_2 n_b^{*2} + \dots) \quad (9)$$

여기에서  $\alpha$  값들은 세공내에서의 흡착 분자와 세공 물질과 상호 인력 및 척력에 기인되는 세공 virial 계수로,  $\alpha_1$ 은 세공 물질과 two-cluster 확장 계수이며  $\alpha_2$ 는 three-cluster 확장 계수이다. 식 (9)의 첫번째 항인  $K_0$ 는 벌크 유체 농도가 아주 묽을 때( $n_b^* \rightarrow 0$ ), 즉 세공내 단일 흡착 분자만을 고려한 전체 세공중의 흡착 분자가 실제 움직일 수 있는 배제 부피 효과(size-exclusion volume effect)로 나타나는 세공 Henry 법칙 상수로 불리운다. 원통형 hard-wall 세공내의 HS 벌크 유체에 대한  $K_0$  값은 식 (7)에서 보는 바와 같이 단지 원형 분자 자체에 대한 세공내 배제 부피인  $(1-\lambda)^2$ 과 같다.

원통형 세공내 흡착 분자의 크기가 세공 직경에 근접할 때( $\lambda \rightarrow 1$ ), 분자 형태가 비록 구형일지라도 실제 유체의 세공내에서 거동은 흡착 분자의 자리 바꿈이 가능하지 않는 일차원 막대 유체(one-dimensional hard-rod fluids)로 간주할 수 있다. 이러한 원형 흡착 분자의 지름이 막대 유체의 길이와 같은 일차원 막대 유체에 대한 원통형 세공내 평형 분산 계수값은 아래와 같이 표시된다.

$$K = (1-\lambda)^2 \frac{\gamma_b}{\gamma_b^{HR}} \quad (10)$$

Lebowitz 등[21]의 이론에 의한 일차원 막대 유체의 활동도 계수  $\gamma_b^{HR}$ 는 여타의 가설이 배제된 일차원 상태 방정식으로부터 모든 농도에 대하여 이론식으로 정확하게 표현될 수 있으며,

$$\ln \gamma_b^{HR} = \left(1 - \frac{\pi}{4} \frac{n_b^*}{\lambda^2}\right)^{-1} - \ln \left(1 - \frac{\pi}{4} \frac{n_b^*}{\lambda}\right) \quad (11)$$

식 (10)에 식 (6)과 (11)을 대입하여 계산되는 일차원 막대 유체 모델의 평형 분산 계수는 원통형 세공내의 HS 유체 지름이 세공 크기에 접근할 경우 이론식으로 얻어지는 정확한 값이다.

### 3. 모델 유체 및 전산 모사 방법

세공 흡착 분자의 열역학적, 구조적 및 동적 변화를 재현하는 전산 모의 실험은 Monte Carlo(MC)와 molecular dynamic(MD)의 두 가지 방법으로 대별된다[22]. Boltzmann의 time-averaging 개념하에서 분자의 운동 궤적을 직접 계산하는 MD 방법은 계의 동적 상태를 직접 구현하므로서 MC 방법으로 구할 수 없는 시간 지배 특성치를 얻을 수 있는 장점이 있다. 반면, Gibbs의 ensemble-averaging 개념을 기초로 하는 MC 방법은 단지 정적 열역학 모사값만을 얻을 수 있다는 단점이 있으나, MD 방법으로 구현할 수 없는 열린 계(open system)에서의 모의 실험인 grand canonical ensemble Monte Carlo(GCEMC) 전산 모사를 포함한 다양한 계에 적용할 수 있다.

MC 및 MD를 포함한 전산 모사 실험에 필요한 미시적 분자 거동은 단지 분자 상호간 상대 거리  $r$ 의 함수로 표시되는 인력 및 척력 에너지에 관한 모델 함수로부터 계산된다. 본 GCEMC 전산 모사에서는 두 가지 형태의 서로 다른 유체와 세공간의 모델, 즉 이상적 단순 모델인 원통형 hard-wall내의 hard-sphere 유체(HS/HW 모델)와 실제 흡착 세공계와 유사한 흡착 인력이 미치는 비구조적(structureless) soft-wall 세공내의 Lennard-Jones 유체(LJ/SW 모델)가 사용되었으며, 흡착 분자 상호간에 미치는 인력 퍼텐셜  $\phi_{ff}$  및 흡착 분자와 원통형 세공 구조 물질과의 외부 인력 퍼텐셜  $\phi_{fw}$ 는 다음과 같이 가정하였다.

HS/HW 모델에서  $\sigma$ 의 지름을 가지는 두 HS 분자간의 상호 인력은 없으나 서로 겹쳐질 수 없는 무한대의 척력을 가지며, 또한 원통형 세공 구조의 유효 세공 부피

내에서 외부 인력이 미치지 않는 유사한 hard-wall 형태의 척력을 갖는다.

$$\phi_{ff}^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (12a)$$

$$\phi_{fw}^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r > R_w - R_p \\ 0, & r < R_w - R_p \end{cases} \quad (12b)$$

6-12 형태의 인력 퍼텐셜을 갖는 LJ 모델 유체는 각각  $\sigma_{ff}$ 와  $\epsilon_{ff}$ 로 표시되는 분자 크기와 상호 인력 에너지의 분자 고유적인 두 가지 물리 상수로 표현되며 soft-wall 세공내에서 세공 물질과의 상호 외부 인력은 아래와 같이 나타난다.

$$\phi_{ff}^{LJ}(r) = \begin{cases} 4 \epsilon_{ff} [(\sigma_{ff}/r)^{12} - (\sigma_{ff}/r)^6], & r < r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (13a)$$

$$\phi_{fw}^{LJ}(r) = \frac{2\pi}{3} \epsilon_{fw} n_w \sigma_{fw}^3 \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{fw}}{R_w - r} \right)^9 f^{(9)}(r) - \left( \frac{\sigma_{fw}}{R_w - r} \right)^3 f^{(3)}(r) \right] \quad (13b)$$

여기에서  $r_c$ 는 전산 모사에 있어서 유효 cut-off radius를 나타내며 본 모의 실험에서는 두 분자간의 상대 거리  $3.3 \sigma_{ff}$  이내에서만 인력에너지를 계산하였다.

식 (13b)에서  $r$ 의 9차 및 3차 다항식으로 표시되는  $f^{(9)}(r)$ 과  $f^{(3)}(r)$ 은 Nicholson[23]에 의하여 계산된 연속적 원통형 세공내에서의 흡착 분자와 세공벽과의 인력 및 척력 에너지 함수이다. 본 LJ/SW 모델에 대한 GCEMC 전산 모의 실험에 사용된 LJ 유체는 아르곤 형태 유체로 가정하여  $\sigma_{ff}$ 와  $\epsilon_{ff}/k$ 의 값은 각각  $3.405 \text{ \AA}$  및  $119.8 \text{ K}$ 로 주어졌으며, 비구조적 형태를 갖는 원통형 세공의 SW 흡착 세공계는 LJ 유체와 동일한 세공 물질로 가정하여  $\sigma_{ff} = \sigma_{fw}$  및  $\epsilon_{ff} = \epsilon_{fw}$ 로 계산되었다. 또한, 환산 세공 농도  $n_w \sigma_{fw}^3$ 의 값은 1.0으로 주어졌으며, 이 값은 단순 입방 격자 구조(simple cubic lattice)에서 관형 세공 구조물의 단위 밀도와 같은 값을 갖는다.

한편, 화학 퍼텐셜, 부피, 온도( $\mu VT$ )가 일정한 grand canonical ensemble에서 주어진 상태  $i$ 에서 확률 빈도수  $P_i$ 는

$$P_i = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N_i/2} \frac{V^{N_i}}{N_i!} \frac{\exp[-(U_i + \mu N_i)/kT]}{\Xi(\mu VT)} \quad (14)$$

로 주어지며,  $m$ 과  $h$ 는 분자 질량과 Planck 상수이다. 또한,  $N_i$ 와  $U_i$ 는 각각 상태  $i$ 에서 전체 계내의 분자수 및 전체 계가 가지는 에너지이며,  $\Xi(\mu VT)$ 는 grand canonical partition function이다.

이러한  $\mu VT$ 계에서의 상태  $i$ 로부터 상태  $j$ 로 전이 가

능한 상대 빈도 확률  $P_{ij}$ 는 대칭적 및 비대칭적 확률을 이용한 두 가지 방법이 있으나, 본 모의 실험에서는 Adams의 HS 유체[24] 및 LJ 유체[25] GCEMC 전산 모사에서 사용된 바 있는 비대칭적 상대 확률 방법을 이용하였다.

$$P_{ij} = P_j / P_i \\ = \frac{N_i!}{N_j!} \exp[(N_j - N_i)B - \Delta U/kT] \quad (15)$$

Adams에 의하여 제안된 식 (15)의  $B$  값은 화학 퍼텐셜이 일정한 열린 계에서 일정한 값을 갖는 매개 변수로 아래와 같은 관계식으로 표시된다.

$$B = \mu/kT + \ln \left[ V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (16)$$

HS 벌크 유체에 대한 화학 퍼텐셜 또는  $B$ 의 값은 앞장에서 기술한 바와 같이 식 (2)-(4)의 관계에서 구할 수 있으며 원통형 HW 세공내 HS 흡착 분자에 대한  $B$ 의 값은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$B = \ln \left( V^* \frac{n_b^* \gamma_b}{8 \lambda^3} \right) \quad (17)$$

비대칭적 상대 확률을 이용한 Adams의 GCEMC 전산 모사는 크게 나누어 아래에서 설명되는 두 단계의 상호 독립적 Markov chain을 갖는다. 첫번째 단계는 Metropolis가 최초로 제안한 NVT Monte Carlo 전산 모사[26]와 동일한 방법으로 무작위로 분자를 선택하여 임의의 위치로 이동하여 각각 상태에서 전체 에너지를 계산한다. 이러한 단계에서 상태  $i$ 와  $j$ 의 분자수는 변함이 없고( $N_i = N_j$ ), 상대 확률은 단지 두 상태의 에너지 차  $\Delta U$ 로 나타난다.

$$P_{ij} = \exp(-\Delta U/kT) \quad (18)$$

두번째 단계에서는 분자 제거 또는 추가가 무작위로 이루어지며, 각각의 상대 확률은 임의의 분자를 증가시킬 때 ( $N_j = N_i + 1$ )

$$P_{ij} = \frac{1}{N_i + 1} \exp(B - \Delta U/kT) \quad (19)$$

및 임의의 분자를 감소시킬 때 ( $N_j = N_i - 1$ )

$$P_{ij} = N_i \exp(-B - \Delta U/kT) \quad (20)$$

의 식 (19)와 (20)으로 주어진다.

상태  $i$ 에서 상태  $j$ 로의 선택이 이루어지지 않을 경우를 포함한 모든 단계에 대하여 GCEMC 평균값이 독립적

으로 계산되며, 이와 같은 모든 조건에서 HS/HW 및 LJ/SW 세공 모델의 모의 실험은 약 200-500개의 분자로 실행되었으며 열역학적 무한대 상태를 재현하기 위하여 세공 축 방향에 periodic boundary condition을 설정하였다. 본 GCEMC 전산 모의 실험에서는  $4 \cdot 10 \times 10^6$  이상의 상호 독립적인 단계를 모사하여 이 중에서 초기  $1 \cdot 2 \times 10^6$  단계는 열역학적 평형에 이르기 전의 상태로 가정하여 전체 평균값에서 제외하였다. 또한, 세공 반지름을 100등분하고 각각 반경에 포함된 분자수를 평균하여 세공 반경 방향의 분자 분포 함수(radial density profile)도 계산하였다.

#### 4. 전산 결과 및 논의

본 GCEMC 전산 모사는 HS/HW 및 LJ/SW 세공계 모두 액체 상태로 가정할 수 있는 벌크 유체 농도  $n_b^* = 0.6$ 에서 시행하였다. 일정한 HS 벌크 유체 농도에 상응하는 HW 세공내 GCEMC 매개 변수 B 값은 전산 모사로부터 직접 구하지 않고  $n_b^* < 0.9$  농도 범위에서 정확하다고 알려진 Carnahan-Starling 이론식[19, 20]을 이용한 식 (6)과 식 (17)로부터 직접 계산할 수 있다. HS 유체의 HW 세공내에서의 평형 분산 계수를 포함한 GCEMC 전산 실험은 이들 식들로부터 계산된 HS 벌크 유체의 B 값을 이용하였다.

LJ 벌크 유체에서 다양한 온도 및 농도에 따른 화합 퍼텐셜 또는 B 값을 직접 계산할 수 있는 이론 예측식이나 이미 실행된 전산 모의 실험은 본 연구자의 조사에 의하면 지금까지 문헌에 보고된 바 없다. 이러한 이유로 LJ벌크 유체에 대한 GCEMC 모사는 모의 실험 조건인 환산 온도  $T^* = 1.15$  ( $T^* = Tk/\epsilon$ )에서 몇몇의 B 값으로부터 시행 착오적으로 수행하여, 일정한 단위 모사 부피(fundamental unit volume)  $512\sigma^3$ 에서  $B = 3.30$ 의 값으로  $n_b^* = 0.608$ 이 계산되었다. 이와 같은 LJ 벌크 유체의 GCEMC 전산 실험으로 계산된 LJ 벌크 유체 농도는 HS 유체 농도에서 가정한  $n_b^* = 0.6$ 과 거의 일치하며, 이러한 B 값으로부터 모사된 LJ/SW 세공계 특성값은 HS/HW 세공계와 동일한 벌크 유체 농도로 가정하여 열역학적 및 구조적 특성값을 직접 비교하였다. Fig. 1에 HS 유체의 원통형 HW 세공내 GCEMC 평형 분산 계수를 virial 확장식을 포함한 이론식들과 함께 도식하였다. Virial 계수  $\alpha_1$  및  $\alpha_2$ 는 전체 세공계를 흡착 분자 및 흡착 물질로 구분한 이성분계 가정하에서 계산될 수 있으며, 원통형 세공을 포함한 다양한 구조를 갖는 HS/HW 세공계에 대하여 Glandt[27, 28] 및 Anderson과 Brannon[29]이 이미 이론값을 보고한 바 있다. 이들에 의하여 계산된 HS/HW 세공계의 일차 virial

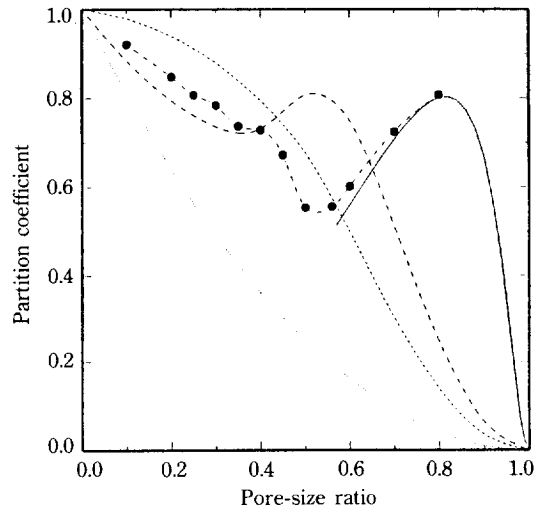


Fig. 1. Equilibrium partition coefficient as a function of  $\lambda$  for hard-sphere fluids inside a cylindrical hard-wall.

●- GCEMC results; — one-dimensional hard-rod model. The theoretical virial predictions of the zero, second, and third order expansions [Eq. (9)] are, respectively, represented as the small, medium, and long dash-lines.

계수  $\alpha_1$ 은 two-cluster 배제 부피로부터 직접 구하였으나, 이차 virial 계수  $\alpha_2$ 는 Percus-Yevick(PY) approximation을 이용하여 three-cluster에서의 배제 부피를 계산하였다.

HS 유체 및 HW 세공계로 가정할 수 있는 porous glass bead내의 bovine serum albumin에 대한 Brannon과 Anderson[12]의 실험결과와 비교할 때, 저농도 벌크 유체에 대한  $\alpha_2$ 를 포함한 virial 확장식은 비교적 정확한 값을 가지나 고농도에서는 상당한 오차를 보였다. 특히, albumin의 크기가 세공 크기에 접근할수록 PY 가정으로부터 계산된 이차 virial 계수  $\alpha_2$  값은 30% 이상의 오차를 보였다. 일반적으로 HS 유체와 같이 강한 척력을 갖는 계는 이러한 가정에 의하여 비교적 정확한 세공내 흡착 분자의 전체적 구조분포를 보여주나 세공 벽과의 접촉점에서 PY 가정에 의한 분자 분포값은 전산 모사값과 비교하여 상당히 적은 값을 예측한다고 알려져왔다[30].

Fig. 1의 왼쪽 점선은 아주 묽은 유체에 대한 세공 Henry법칙 상수의 평형 분산 계수 이론값이며, 짧은 사선 및 긴 사선으로 표시되는 값들은 각각 식 (9)의 virial형태 확장식에서 HS 벌크 유체의 HW 세공벽과의 계수  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 를 포함한 이론 예측값들이다.  $n_b^*$ 에 대하여

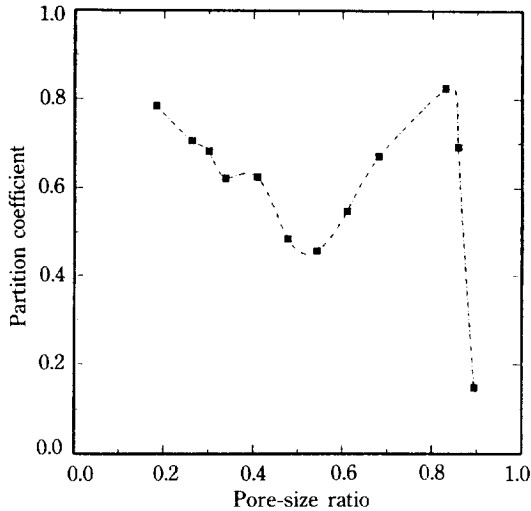


Fig. 2. Equilibrium partition coefficient as a function of  $\lambda$  for Lennard-Jones fluids inside a cylindrical soft-wall.

■- GCEMC results.

0차와 1차식인 점선과 짧은 사선은 세공비  $\lambda$ 가 증가함에 따라 원통형 HW 세공내 HS 흡착 분자의 배제 부피 증가로 단순 감소함을 보여준다. 비교적 세공 크기비가 작은( $\lambda < 0.3$ ) HS/HW 세공계에서의 평형 분산 계수는 virial 계수항이 확장됨에 따라 전산 실험값에 유사한 값을 가지나,  $\lambda > 0.5$  범위 구간에서는 GCEMC 전산 값과 비교하여 전혀 다른 예측값을 보이고 있다.  $\lambda$ 값이 증가할수록 오차가 증가하는 가장 주된 원인은  $n_b^{*3}$  이상의 항이 무시된 이유도 있으나, 전술한 바와 같이  $\alpha_2$  계수를 계산할 때 복잡한 부피 적분항을 단순화하기 위한 PY 가정에 기인된다고 볼 수 있다. Brannon과 Anderson[12]의 실제 실험결과와 비교하여 볼 때 이러한 경향의 유사한 결론을 얻을 수 있다.

본 모의 실험조건은  $n_b^{*} = 0.6$ 에 대하여 실선으로 표시된 일차원 유체의 평형 분산 계수 이론값은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 전산 모의 실험값과 매우 유사한 값을 가짐을 알 수 있다. 즉,  $\lambda > 0.5$ 의 범위에서  $\lambda$ 값이 증가함에 따라 평균 분산 계수  $K$ 값은 증가하여  $\lambda = 0.82$ 에서 부분 최대값  $K = 0.803$ 을 지나 흡착 입자의 크기가 세공 크기에 접근함에 따라  $K$ 값은 감소하여 0에 접근한다. 일차원 막대 유체 이론식에 의하면 벌크 유체 농도  $n_b^{*}$ 가 증가함에 따라 평형 분산 계수 곡선은 오른쪽으로 전이되어  $\lambda$  및 부분 최대  $K$  값은 증가하며, 반면  $n_b^{*}$ 가 감소함에 따라  $K$  곡선은 왼쪽으로 치우쳐  $\lambda$  및 부분 최대값은 각각 감소하여  $n_b^{*} \rightarrow 0$ 의 조건에서 부분 최대값이 사라진다. 예를 들어, 일차원 이론식에 의하면

$n_b^{*} = 0.7$ 에서  $\lambda$ 와 부분 최대  $K$  값은 각각 0.89와 0.948이며,  $n_b^{*} = 0.2$ 일 때  $\lambda = 0.39$ 에서  $K = 0.446$ 의 값을 가져 저농도에서  $K$  값은 이차 세공 계수  $\alpha_2$ 를 포함한 virial 확장식과 유사한 값을 가짐을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 단지 이상적인 HS/HW 세공계에만 국한되지 않고 LJ/SW 흡착 세공계와 같이 외부 흡착 인력에 영향을 받는 대부분 실제 흡착 세공에서도 볼 수 있다. Fig. 2에 도식된 LJ/SW 흡착 세공 구조의 전산 평형 분산 계수값은 부분적으로 HS/HW 세공계(Fig. 1)에 비하여  $\lambda < 0.5$ 의 세공 크기비에서 감소하였으나 전체적으로는 비슷한 경향의 실험값을 보였다. 즉, Fig. 1과 2에 보이는 GCEMC 전산 실험값은  $\lambda < 0.5$ 의 조건에서는  $\lambda$  값이 증가함에 따라 모의 분산 계수값  $K$ 는 LJ/SW 세공계의 유효 세공 부피 축소에 의한 감소적 추이를 보이나, 반면  $\lambda > 0.5$  조건의 일차원적 세공 내 흡착 분자는 HS/HW 세공계에서 설명한 바와 같이 세공 축상으로 분포되는 일차원적 구조에 따른 선택적 부분 최대값을 갖는다.

HS/HW 및 LJ/SW 세공 구조 모델내의 본 흡착 분자 모의 실험결과로부터 관측할 수 있는 매우 특이한 현상 중의 하나는 대부분의 세공 크기비  $\lambda$ 에서 세공내 HS 및 LJ 흡착 유체 모두 비연속적 배제 부피 효과(non-continuum size-exclusion effect)에 기인되는 선택적 분산 계수값을 갖는다는 점이다. 이러한 현상은 LJ/SW 세공 구조에서 더욱 두드러지게 나타남을 알 수 있다. 즉,  $1/\lambda = 2, 3, 4, \dots$  등의 정수값에서 평형 분산 계수는 비연속적 분산 계수를 가지며,  $1/\lambda$  정수값이 작을수록 감소하는 부분 최소값을 갖는다.  $\lambda = 0.5$ 에서 평형 분산 계수가 최소값을 가짐은 이러한 이유로 설명될 수 있다.

Lebowitz 등[21] 및 Reiss 등[31]의 scaled particle theory에 의한 또 다른 물리적 해석으로 평형 분산 계수는 벌크와 세공의 서로 다른 두 상에서  $\lambda$  크기 반지름을 갖는 원형 빈 공간을 만들기 위한 공간 확장 일량의 차이로 설명될 수 있다. 이러한 개념하에서 원통형 세공 내에서 HS 흡착 분자의 평형 분산 계수는 지수 형태를 갖는 두 상의 전체 가역적 일량 차이로 표시된다.

$$K = (1 - \lambda)^2 \exp \left[ - \{ W_b(\lambda) - W_s(\lambda) \} / kT \right] \quad (21)$$

벌크 유체에서 빈 유효 공간을 확장하기 위한 가역적 일량  $W_b$ 는 벌크 유체 농도의 증가에 따라 고농도 유체에 대하여 급속한 압력의 증가로 큰 값을 가지나, 세공내 공간 확장을 위한 가역적 일량  $W_s$ 는 세공 흡착 분자의 분포에 따라  $\lambda$  값에 지배되는 선택적 특성값을 갖는다.

Fig. 3a( $\lambda = 0.3$ )와 Fig. 3b( $\lambda = 0.6$ )에 실선과 점선으로 나타나는 곡선은 각각 HS/HW 및 LJ/SW 세공 구조에서의 세공 반경 방향의 분자 분포 함수를 표시한다. Fig. 3a

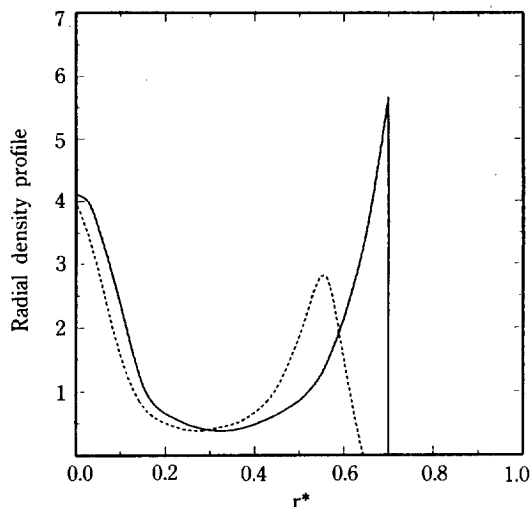


Fig. 3a. Pore phase density profile as a function of  $r^*$ .  
—  $\lambda=0.3$  for HS/HW; -----  $\lambda=0.301$  for LJ/SW.

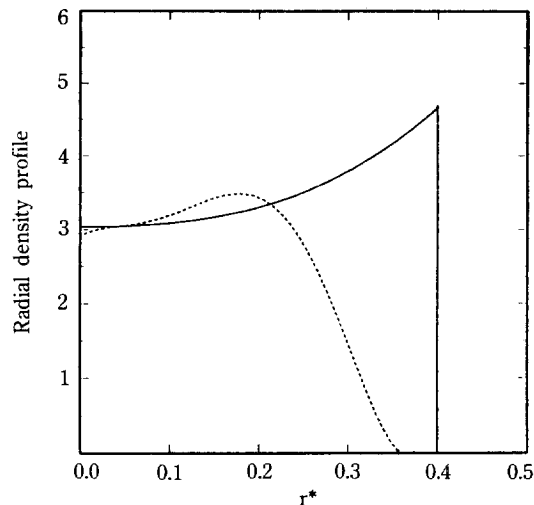


Fig. 3b. As in Fig. 3a.  
—  $\lambda=0.6$  for HS/HW; -----  $\lambda=0.610$  for LJ/SW.

에서 보는 바와 같이  $\lambda=0.301$ 의 LJ 유체의 세공 분포 함수는  $\lambda=0.3$ 의 HS 유체와 서로 비슷한 형태를 갖는다. HS/HW 및 LJ/SW 흡착 세공내의 분자 분포 함수들은 원통형 세공내에서  $1/\lambda-3$ 에 일치하는 세 개의 층형 구조(layering structure)를 형성하며, 세공 중앙 부분의 분포값은 서로 비슷하나 세공벽 근처에서는 LJ/SW 흡착 구조에 비하여 HS/HW 세공계가 두 배 정도의 높은 값을 보였다. 이러한 이유는 LJ 유체 상호 최대 안정 거리가 HS 유체의 지름보다 12% 이상 증가하며, 또한 LJ 흡착 분자와 SW 세공벽과의 안정된 최대 인력적 흡착 효과가 미치는 거리가 HS/HW 세공 구조에 비하여 상대적으로 멀기 때문에 나타나는 LJ/SW 세공계내 반경 방향의 유효 부피 감소로 설명될 수 있다.

외부 세공 인력에 의한 세공벽 근처 흡착 분자 분포 함수 변이는  $\lambda$  값이 증가함에 따라 Fig. 3b에 도식된 바와 같이 더욱 확대되어 나타난다.  $\lambda=0.6$ 의 HS 유체와  $\lambda=0.610$ 의 LJ 유체 세공 분포 곡선들은 전술한 바와 같이  $r^*>0.2$ 의 세공벽 부분에서 서로 상이한 구조를 갖는다. Fig. 1에 도식된 HS/HW 세공계( $\lambda=0.3$ ,  $K=0.784$ ) 및 ( $\lambda=0.6$ ,  $K=0.601$ )의 전산 실험값과 Fig. 2의 LJ/SW 세공계( $\lambda=0.301$ ,  $K=0.682$ ) 및 ( $\lambda=0.610$ ,  $K=0.548$ )를 서로 비교하여 볼 때, LJ/SW 흡착 구조에서의 평형 분산 계수 감소는 이러한 SW 세공벽 부분 LJ 유체의 유효 부피 감소 효과로 나타나는 세공벽 부근의 흡착 분자층의 양적 감소로 설명될 수 있다. LJ/SW 세공 인력 에너지  $\epsilon_{fw}$  값이 감소할수록 이러한 효과는 극대화되어 LJ 유체 상호 인력만이 중요한 변수로 작용하며

SW 세공내 LJ 유체는 non-wetting 상태의 liquid drop 형태로 존재할 것이다. 반면, LJ 유체와 세공벽과의 상호 인력 에너지  $\epsilon_{fw}$  값이 증가할수록 세공내 LJ 유체 상호 인력은 세공 인력에 비하여 무시될 수 있으며 이러한 조건에서 LJ 유체는 thin film 형태의 강한 흡착적 세공 분포를 보일 것이다.

세공 구조내 흡착 분자의 또 다른 중요한 구조 물리적 특성값은 유체가 세공벽 단위 면적당 수직 방향으로 미치는 solvation force로 다음과 같이 정의된다.

$$f_s = - \int_{V_p} n_p(r) \frac{d\phi_{fw}(r)}{dr} dr \quad (22)$$

여기에서  $n_p(r)$ 은 세공 반경 위치  $r$ 에서의 세공내 분자 분포 함수이며, 또한  $-d\phi_{fw}(r)/dr$  항은 유체와 세공벽과의 상호 인력 에너지 구배로 유체가 세공벽에 미치는 반경 방향 힘과 같다.

Fig. 4에 HS/HW 및 LJ/SW 세공 구조에 벌크 유체 압력으로 환산된 solvation force,  $f_s^*$  값을 세공 크기비  $\lambda$ 의 함수로 표시하였다. 유체가 세공벽에 미치는 힘은 흡착 분자 크기가 세공 크기에 비하여 무시될 수 있을 때( $\lambda \rightarrow 0$ ) 외부 벌크유체 압력과 같은 값으로 접근하며( $f_s^* \rightarrow 1$ ),  $\lambda$  값이 증가함에 따라 특정  $\lambda$  값에서 주기 진동적인 부분 최대 또는 부분 최소값을 보인다. LJ/SW 세공계의  $\lambda=0.301$ 과  $\lambda=0.610$ 의 조건에서  $f_s^*$  전산 실험값은 각각 3.460과 3.381로 서로 유사한 값을 갖는다. 이러한 이유는 Fig. 3a와 3b에 나타난 분자 분포 함수들을 서로 비교하여 볼 때, 흡착 분자 분포 함수의

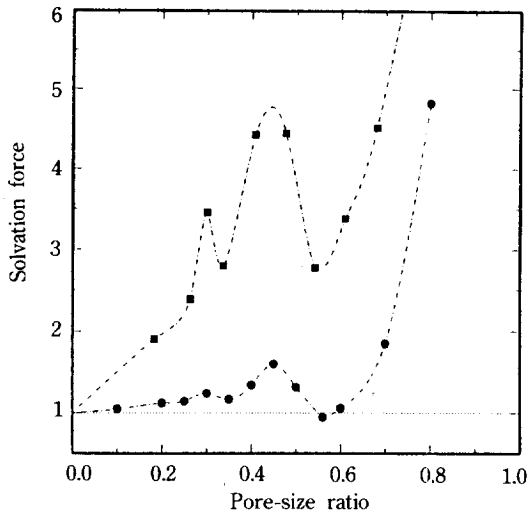


Fig. 4. Reduced solvation force as a function of  $\lambda$ .

●- and ■- are GCEMC results for HS/HW and LJ/SW model pore systems, respectively. The horizontal dash-line corresponds to the external bulk pressure value.

세공 중심 부분의 분포값은 비록 서로 다르나 세공벽 근처의 LJ 흡착 분자 분포값이 상호 유사한 값을 갖기 때문이다. 세공벽으로부터 멀어질수록 세공과 흡착 분자의 인력적 힘은 감소하며 전체 세공 구조에 미치는 solvation force 크기는 주로 세공벽 흡착 분자층에 의하여 결정된다고 할 수 있다.

HS/HW 및 LJ/SW 세공계 모두 Fig. 4에 나타난 바와 같이  $\lambda$  값의 변화에 따라 solvation force는 전체적으로 서로 유사한 유형의 주기적 증가 및 감소 현상을 보이나, 세공벽과 흡착적 인력이 작용하는 LJ/SW 세공계에서의  $f_s^*$  값은 강한 척력적 HS/HW 세공계의 진동을 확대한 형태의 큰 진동폭을 가지고 있다. 이러한 세공비 변화에 따른 solvation force의 주기적 진동 현상은 분자 단위 크기의 미세공 구조내에서 disjoining pressure 차이를 실제 전기 계측한 실험으로 이미 확인된 바 있으며[9, 10], 또한 최초 Lane과 Spurling[32]을 비롯한 다양한 모델 유체 및 세공 구조에서의 MC[33, 34] 및 MD[35, 36] 전산 실험으로 보고된 바 있다. 이러한 solvation force의 진동적 현상을 나타내는 주된 원인은 전술한 바와 같이  $\lambda$  값의 변화에 따른 세공내 유체의 구조적 재배치(structural reordering)에 기인한 세공벽과의 구조적 힘의 차이로 설명될 수 있다.

## 5. 결 론

다양한 세공 크기비에서 원통형 세공내 흡착 분자의 열역학적 및 구조적 특성값을 재현하기 위한 본 GCEMC 전산 실험에서는 이상적 단순 모델인 HS/HW 세공계와 실제 흡착 세공계를 모사한 LJ/SW 세공계에 적용하여 평형 분산 계수, solvation force 및 반경 방향 분포 함수 등을 계산하였다.

HS/HW 및 LJ/SW 세공계 모두 세공비  $\lambda$  값에 따라 배제 부피 효과에 기인되는 비연속적인 선택적 특성값을 보였다. 세공 직경이 흡착 분자 크기에 비하여 비교적 큰 범위( $\lambda < 0.3$ )에서 평형 분산 계수는 virial 확장식을 이용한 이론 예측값과 유사한 값을 가지나, 세공비가 증가함에 따라 예측 불가능한 오차를 나타내었다. 특히,  $\lambda > 0.5$  세공비 조건에서 평형 분산 계수는 부분 최대값을 보였으며 이러한 세공내 흡착 분자는 서로 자리 바꿈이 가능하지 않고  $\lambda \rightarrow 1$ 에 접근함에 따라 흡착 분자 지름이 막대 유체 지름으로 가정할 수 있는 일차원적 막대 유체 확장 이론식에 매우 근사한 실험값을 보였다.

이와 같이 고농도에서 부분 최대 평형 분산값이 나타나는 가장 주된 이유는 흡착 유체의 세공 축상 구조 효과로 설명되는 흡착 분자의 일차원적 조밀 배열을 갖기 때문으로 해석된다. 'Single-file' 또는 'in-line' 유체로 명칭되는 이러한 유체에서 세공 크기비는 생물학적 분리막(biological membrane)에서 중요한 매개 변수로 알려져 왔으며[37], 이러한 세공 유체의 고농도에서 높은 선택적 투과성은 세공 축에 근접하여 분포되는 구조적 특징에 기인된다고 볼 수 있다. 또한, 본 GCEMC 전산 모사에 나타난  $\lambda$  값에 따른 세공내 유체의 선택적 분포와 흡착 세공 인력이 작용하는 세공벽 근처의 분자 분포는 실제 실험에서 나타난 solvation force의 주기 진동적인 현상을 설명할 수 있다.

## 감 사

이 논문은 교육부지원 한국학술진흥재단의 학술연구 조성비(91년도 자유공모과제)에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며, 당 재단에 감사드립니다. 또한, 본 전산 모사 실행에 도움을 준 노승백 교수와 김우철 군에게 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

- B : parameter defined in Eq. (16)
- $f_s$  : solvation force per unit area [dyne/cm<sup>2</sup>]
- h : Planck constant [erg·sec]
- K : partition coefficient
- $K_\infty$  : partition coefficient at infinite dilution



$k$	: Boltzmann constant [erg/K]
$m$	: particle mass [g]
$N$	: number of particle
$n$	: number density [particles/cm <sup>3</sup> ]
$P_i, P_j$	: frequencies of occurrence of state $i$ and state $j$
$P_{ij}$	: relative frequency of occurrence between states $i$ and $j$
$R_p$	: particle radius [cm]
$R_w$	: pore radius [cm]
$r$	: radial coordinate in cylindrical pore systems
$r_c$	: cut-off radius [cm]
$T$	: absolute temperature [K]
$U_i$	: total internal energy of state $i$ [erg]
$\Delta U$	: total internal energy change between states $i$ and $j$ [erg]
$V$	: volume [cm <sup>3</sup> ]
$V_{p, eff}$	: effective pore volume [cm <sup>3</sup> ]
$W(\lambda)$	: reversible work required to create a cavity of size $\lambda$ [erg]

## Greek Letters

$\alpha_1, \alpha_2$	: first and second virial coefficients
$\gamma$	: activity coefficient
$\epsilon$	: Lennard-Jones energy parameter [erg]
$\eta$	: hard-sphere packing fraction
$\lambda$	: pore-size ratio reduced by $R_w$
$\mu$	: chemical potential [erg]
$\Xi$	: grand canonical partition function
$\sigma$	: hard-sphere diameter or Lennard-Jones length parameter [cm]
$\phi(r)$	: interaction potential [erg]

## Superscripts

HR	: hard-rod
HS	: hard-sphere
LJ	: Lennard-Jones
o	: standard reference state
*	: reduced quantity

## Subscripts

b	: external bulk phase
ff	: fluid-fluid
fw	: fluid-wall
p	: pore phase

## REFERENCES

- Giddings, J. C., Kucera, E., Russell, C. P. and Myers, M. N.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4397(1968).
- Casassa, E. F. and Tagami, Y.: *Macromol.*, **2**, 14 (1969).
- Brenner, H. and Gaydos, L. T.: *J. Coll. Interface Sci.*, **58**, 312(1977).
- Anderson, J. L.: *Adv. Coll. Interface Sci.*, **19**, 405 (1981).
- Deen, W. M.: *AIChE J.*, **33**, 1409(1987).
- Quinn, J. A., Anderson, J. L., Ho, W. S. and Petzny, W. J.: *Biophys. J.*, **12**, 990(1972).
- Beck, R. E. and Schultz, J. S.: *Biochim. Biophys. Acta*, **255**, 273(1972).
- Dean, W. M., Bohrer, M. P. and Epstein, N. B.: *AIChE J.*, **27**, 952(1981).
- Horn, R. G. and Israelachvili, J. N.: *J. Chem. Phys.*, **75**, 1400(1981).
- Christenson, H. K.: *J. Chem. Phys.*, **78**, 6906(1983).
- Colton, C. K., Satterfield, C. N. and Lai, C.-J.: *AIChE J.*, **21**, 289(1975).
- Brannon, J. H. and Anderson, J. L.: *J. Polymer Sci.*, **20**, 875(1982).
- Nicholson, D. and Parsonage, N. G.: "Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption", Academic Press, New York, NY(1982).
- Van Meegen, W. and Snook, I. K.: *Mol. Phys.*, **54**, 741(1985).
- Suh, S.-H. and MacElroy, J. M. D.: *Mol. Phys.*, **58**, 445(1986).
- Peterson, B. K. and Gubbins, K. E.: *Mol. Phys.*, **62**, 215(1987).
- Bratko, D., Blum, L. and Wertheim, M. S.: *J. Chem. Phys.*, **90**, 2752(1989).
- Fanti, L. A. and Glandt, E. D.: *AIChE J.*, **35**, 1883 (1989).
- Carnahan, N. F. and Starling, K. E.: *J. Chem. Phys.*, **51**, 635(1969).
- Reed, T. M. and Gubbins, K. E.: "Applied Statistical Mechanics", McGraw-Hill, New York, NY(1973).
- Lebowitz, J. L., Helfand, E. and Praestgaard, E.: *J. Chem. Phys.*, **43**, 774(1965).
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford(1987).
- Nicholson, D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 238(1975).
- Adams, D. J.: *Mol. Phys.*, **28**, 1241(1974).

25. Adams, D. J.: *Mol. Phys.*, **29**, 307(1975).
26. Metropolis, N. A., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087(1953).
27. Glandt, E. D.: *J. Coll. Interface Sci.*, **77**, 512(1980).
28. Glandt, E. D.: *AIChE J.*, **27**, 51(1981).
29. Anderson, J. L. and Brannon, J. H.: *J. Polymer Sci.*, **19**, 405(1981).
30. Hansen, J. P. and McDonald I. R.: "Theory of Simple Liquids", 2nd ed., Academic Press, New York, NY(1986).
31. Reiss, H., Frisch, H. L. and Lebowitz, J. L.: *J. Chem. Phys.*, **31**, 369(1959).
32. Lane, J. E. and Spurling, T. H.: *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 107(1979).
33. Snook, I. K. and van Megen, W.: *J. Chem. Phys.*, **72**, 2907(1980).
34. Van Megen, W. and Snook, I. K.: *J. Chem. Phys.*, **74**, 1409(1981).
35. Antonchenko, V. Ya., Ilyin, V. V., Makovsky, N. N., Pavlov, A. N. and Sokhan, V. P.: *Mol. Phys.*, **52**, 345(1984).
36. Magda, J., Tirrell, J. M. and Davis, H. T.: *J. Chem. Phys.*, **83**, 1888(1985).
37. Abercrombie, R. F.: *Am. J. Phys.*, **46**, 425(1978).