

## 겹침 구형 세공 모델 내 Knudsen 확산에 관한 분자 전산 연구

서승혁<sup>†</sup> · 민웅기 · 김순철\*

계명대학교 공과대학 화학공학과

\*안동대학교 자연과학대학 물리학과

(1999년 2월 2일 접수, 1999년 4월 9일 채택)

### Molecular Simulation Studies for Knudsen Diffusion in the Overlapping Sphere Pore Model

Soong-Hyuck Suh<sup>†</sup>, Woong-Ki Min and Soon-Chul Kim\*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

\*Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received 2 February 1999; accepted 9 April 1999)

#### 요 약

본 논문에서는 겹침 구형 세공 모델 내 비흡착적 Knudsen 분자의 동적 특성을 조사하기 위하여 molecular dynamic 기법을 이용한 분자 전산 모사를 수행하였다. Knudsen 세공 확산 계수, 평균 충돌 시간, 세공 크기 분포도, velocity autocorrelation functions, mean-square displacement curves 등을 세공률  $\Psi \geq 0.1$  이상의 다양한 조건에서 계산 실행하고, 이를 문헌에 보고된 이론식들과 비교하여 이들 이론 예측식들이 가지는 유용성을 평가하였다. 단순 Boltzmann 확산 이론식은 단지 높은 세공률  $\Psi \geq 0.8$ 의 조건에서 Knudsen 확산 계수가 일치하였으나, 반면 세공 분자와의 다중 충돌 효과를 고려한 동역학적 확장 이론식은 보다 낮은 세공률  $\Psi \geq 0.3$ 의 조건에서도 예측 적용성이 확장됨을 알 수 있었다. 한편, 본 전산 모사에서 얻어진 부차적인 결과는 이와 같은 세공 모델계의 분포 및 동적 효과에 관한 보다 세부적인 미시적 거동 특성을 분자 차원에서 설명하는데 이용되었다.

**Abstract** – Molecular simulations using the molecular dynamic method have been carried out to investigate the dynamic properties of the non-adsorbed Knudsen molecules in the overlapping sphere pore model. Knudsen pore diffusivities, mean collision times, pore-size distributions, velocity autocorrelation functions, mean-square displacement curves were computed over a wide range of porosity,  $\Psi \geq 0.1$ . Simulation data were used to assess the applicabilities of theoretical calculations reported in the literature. The simple Boltzmann approximation was found to be applicable only for the systems of higher porosity,  $\Psi \geq 0.8$ , whereas the extended kinetic equation based on multi-collisional density expansions has proven to be successful to predict Knudsen diffusivities in the range of  $\Psi \geq 0.3$ . The additional simulation results obtained in this work were used to elucidate detailed microscopic information on the distribution and dynamic effects of such pore systems at a molecular level.

**Key words**: Molecular Dynamics Simulation, Overlapping Sphere Pore Model, Knudsen Pore Diffusivity, Pore-Size Distribution, Velocity Autocorrelation Function, Mean-Square Displacement Curve

#### 1. 서 론

기체나 유체의 선택적 흡착에 사용되는 분자 단위 크기의 세공 구조를 갖는 다공성 미세 구조물은 공업 및 산업 분야에서 물질 분리, 정제, 추출, 건조, 이온 교환 등의 목적으로 다양하게 응용되고 있다 [1]. 이러한 미세공 내에서 흡착 및 비흡착 분자의 열역학적 및 이동 현상을 이해하기 위하여 다양한 이론적 및 경험적 접근 방식 [2]이 제시되어 왔으나, 이러한 식들 대부분 벌크 분자의 거시적 행태에 기초를 두고 있기 때문에 많은 제약점과 한계성을 지니고 있다. 특히, 평균 세공 직경이 20-50 Å 이하의 분자 크기 구조를 갖는 미세공 내에서

거동 분자는 벌크 유체 상에서 볼 수 없는 layering transition, capillary condensation, hysteresis effect 등의 특이 현상을 수반하기도 한다 [3].

세공계의 전체 압력이 충분히 낮은 경우 거동 분자 상호 충돌은 무시될 수 있으며 단지 세공 구성 분자와의 충돌 효과만이 전체 분자 확산을 지배한다. 이러한 영역에서의 확산을 Knudsen diffusion 또는 free molecular diffusion이라고 하며, 세공계의 유효 세공 반경은 거동 분자의 평균 자유 행로(mean free path)에 비하여 매우 작다. 실제 실험에서 Knudsen 확산 계수의 측정은 세공계의 유효 세공 반경을 수은 침투법 또는 등온 흡착 곡선으로부터 결정하고, 이를 세공 구조 특성에 따라 원통형 또는 판형으로 가정된 이상적 세공 구조에서의 확산식에 대입하여 계산하고 있다. 이러한 실험결과는 비록 거대 세공계에서 비교적 정확한 실험값을 제시하나, 분자 단위 크기의 미세

<sup>†</sup>E-mail : shsuh@kmucc.keimyung.ac.kr

공계에서는 자체 실험방법에 따라 많은 오차가 있으며 더욱이 모든 세공 구조를 단순화한 이상적 세공계의 적용 가능성에 의문점을 제시하고 있다[4, 5].

한편, 실제 실험결과와 이론식과의 비교 검증은 세공 크기 분포도, 세공 단면 형태, 공간적 상호 연결성 등 세공 구조 특성에 따르는 복합 인자 이외에도 거동 분자 자체 및 세공 구성 분자와의 인력적 영향을 포함한 매우 정밀한 실험이 요구된다. 그러나 실제 실험 측정 수준을 분자 차원으로 높인다는 것은 기술적으로 매우 어렵고 또한 이론적 측면에서 이들 실험 측정된 자료를 통계 열역학적으로 적용하기는 분자 자체 특성을 단순화한 이유로 직접 비교 활용이 거의 불가능하다. 따라서 이러한 실제 실험에 수반되는 어려움을 극복하기 위하여 최근에는 실제 실험을 대체할 수 있는 방법으로 분자 전산 모사(molecular simulation)에 의한 사고 실험(thought experiment)이 다양하게 수행되고 있으며 이론적 및 실험적 측면에서 이를 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다[6-10].

본 연구에서는 이론 및 실제 실험에서 널리 사용되고 있는 겹침 구형 세공 모델[11-13] 내에서 Knudsen 확산 거동을 보이는 분자의 열역학적 및 이동 현상적 특성을 체계적으로 고찰하려는 바, molecular dynamics 전산 모사 기법을 이용한 모의 실험을 수행하여 다양한 세공물에서의 무한대의 척력적 탄성을 보이는 비흡착적 거동 분자의 Knudsen 세공 확산 계수, 평균 충돌 시간, 세공 크기 분포도, velocity autocorrelation functions, mean-square displacement curves 등을 측정하였다. 이러한 전산 모의 실험은 일반 실험에서 검증하기 어려운 모델 세공 분자의 미시적 행태를 해석하는데 가장 이상적인 방법으로 거동 분자의 정적 및 동적 특이 현상을 규명하는데 확대 적용될 수 있을 것이다.

## 2. 모델 및 전산 모사 방법

전술한 바와 같이 비흡착적 세공계의 Knudsen 영역에서는 거동 분자 상호 간의 충돌은 무시할 수 있으며, 따라서 자체 거동 분자의 직경 및 질량  $m$ 은 세공계 구성 분자의 직경  $\sigma_s$  및 질량  $m_s$ 에 비하여 무한대로 적다고 가정할 수 있다.

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} \rightarrow 0 \quad (1)$$

$$\frac{m}{m_s} \rightarrow 0 \quad (2)$$

겹침 구형 세공 모델[11, 12]은 세공계를 구성하는 구형 분자가 서로의 위치에 상관성이 없이 겹침이 가능한 세공 모델로 이상화된 무정형성 세공 구조물로 가정할 수 있으며, 겹침 구형 모델에서 세공물 (porosity)  $\Psi$ 는 세공 구성 분자의 환산 개수 밀도(reduced number density)  $\rho_s^*$  ( $=\rho_s \sigma_s^3$ )와 다음과 같은 관계식으로 주어진다[13].

$$\Psi = \exp\left(-\frac{\pi}{6}\rho_s^*\right) \quad (3)$$

모델 세공계 내 거동 분자의 정적 및 동적 변화를 평형 상태 조건에서 재현하는 전산 모의 실험은 크게 나누어 Gibbs의 ensemble-averaging 개념을 기초로 하는 Monte Carlo(MC)와 Boltzmann의 time-averaging 개념하의 molecular dynamics(MD)의 두 가지 방법으로 대별된다. 거동 분자의 위치와 운동 궤적을 실제 시간의 변화에 따라 Newton 운동 방정식으로부터 직접 계산하는 MD 방법은 세공계 분자의 동적 상태를 직접 구현하므로써 MC 방법으로 구할 수 없는 시간 지배 특성치를 얻을 수 있다는 장점이 있다[14]. 분자 자체 및 세공 구성 분자와의 상호 인력이 없다고 가정되는 비흡착적 모델 세공계에서 거동 분자의 시간 변화에 따른 위치 및 속도 변화는 Alder와

Wainwright[15]가 처음 적용한 비연속적 강체계(hard-core system)에서의 MD 알고리즘으로 구현될 수 있다. Lennard-Jone 분자 등의 연체계(soft-core system)의 MD 모사보다 hard-sphere, square-well 분자 등의 강체계 MD 모사는 분자 간의 상호 인력이 단순하여 동일수의 세공계에서 전산 시간의 절약이라는 장점이 있다.

$N$  개의 거동 분자  $i$ 와  $N_s$  개의 세공 구성 분자  $j$ 의 각각 초기 위치 벡터  $\underline{r}$  및 초기 속도 벡터  $\underline{v}$ 가 주어질 때 각각의 충돌 시간  $t_{ij}$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$t_{ij} = \frac{-b_{ij} - \sqrt{b_{ij}^2 - (r_{ij}^2 - \sigma_s^2)}}{v_{ij}^2} \quad (4)$$

여기에서

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \underline{r}_{ij} \cdot \underline{v}_{ij} \\ &= (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot (\underline{v}_i - \underline{v}_j) \end{aligned} \quad (5)$$

이며, 상대 질량이 무한대이며 움직임이 없는 세공 구성 분자의 속도 벡터  $\underline{v}_j$ 는 영 벡터이다. 한편,  $b_{ij}$ 가 음의 부호를 가질 경우에만 상호 충돌이 가능하며, 양의 부호를 가질 경우 두 분자는 상대적으로 서로 멀어진다.

상호 충돌 후에도 속도 변화에 따른 운동량은 보존되어 전체 세공계의 온도는 일정하게 유지되며, 이러한 탄성적 충돌에 따른 거동 분자의 속도 변화는 다음과 같은 specular reflection 조건으로 주어진다.

$$\underline{v}_i^{new} = \underline{v}_i^{old} - 2 \frac{\underline{r}_{ij,c} \cdot \underline{v}_{ij,c}}{\sigma_s^2} \underline{r}_{ij,c} \quad (6)$$

여기에서 첨자  $c$ 는 충돌 상태에서의 상대 위치 및 상대 속도를 의미한다.

이와 같은 MD 전산 모사로 구현된 구성 분자의 시간 변화에 따른 위치 및 속도 궤적으로부터  $N$  개 거동 분자의 확산 계수  $D$ 는 아래와 같은 통계 열역학적 상관식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3N} \int_0^t \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{v}_i(\tau) \cdot \underline{v}_i(0) \right\rangle d\tau \quad (7)$$

또는

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i=1}^N (\underline{r}_i(t) - \underline{r}_i(0))^2 \right\rangle \quad (8)$$

여기에서 부호  $\langle \dots \rangle$ 는 평형화된 전체 ensemble phase space에서 통계 열역학적 평균값을 의미한다. 한편, 식 (7)은 Green-Kubo relationship으로 불리며, 이 식에서 나타나는 지연 시간에 따른 속도 벡터를 초기 속도 벡터와 내적한 항인  $\langle \underline{v}(\tau) \cdot \underline{v}(0) \rangle$  함수를 velocity autocorrelation function(VACF)이라 한다. 또한, Einstein relationship으로 알려진 식 (8)에 포함되는 시간 진행에 따른 초기 위치 벡터와의 차를 제공한 항인  $\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle$  함수를 mean-square displacement(MSQD)라고 한다.

본 MD 전산 실험에서는 구성 분자 개수에 따른 의존도를 살펴 모든 세공물 조건에서 100개의 거동 분자 및 500개의 세공 구성 분자로 구성된 겹침 구형 세공계를 모사 실험하였다. 이는 100개에서 1,500개 범위의 예비 모사에서 500개 이상의 경우 구성 분자 개수에 따른 의존도가 오차 범위 이내임에 근거하였다. 먼저 주어진 세공물에 따라 random number generator를 이용하여 입방형 체적을 갖는 세공계와 거동 분자를 구성하였다. 여기에서 모사 체적의 삼차원적 경계에는 각각 periodic boundary condition을 설정하여 경계 조건에 따른 오차를 최소화하고 열역학적 무한대 상태를 재현하였다. 또한, 거동 분자의 초기 속도는 통계 열역학적 평형 상태에서의 Maxwell-Boltzmann 속도 분포식으로부터 주어졌으며,  $\sigma_s$ ,  $m$ ,  $v_{rms}$  ( $=\sqrt{3k_B T/m}$ ) 등

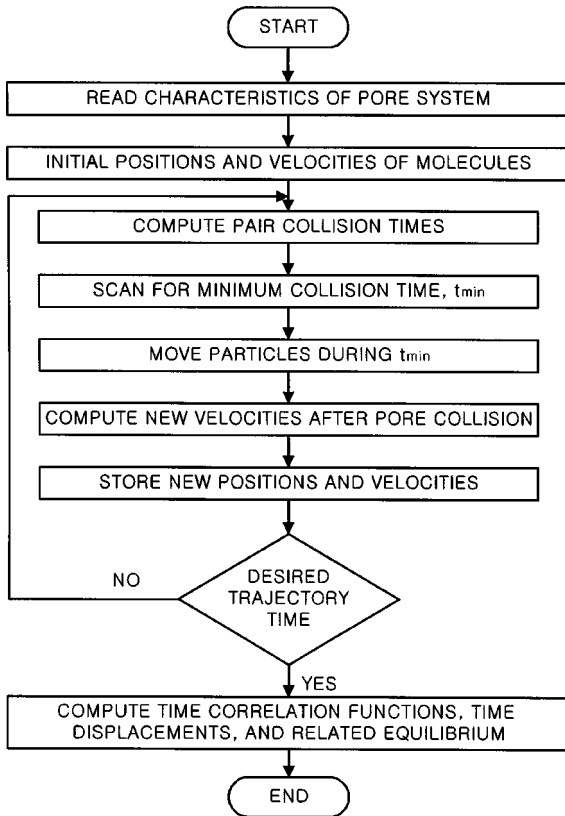


Fig. 1. Program flow chart for the MD method.

을 단위 환산 인자로 사용하였다. 적용된 MD 알고리즘의 전체 흐름도를 Fig. 1에 나타내었으며, 벌크 유체를 적용하여 계산된 열역학적, 구조적 및 이동 현상적 특성을 이미 문헌에 보고된 값들과 비교하여 사용된 MD 코드를 검증을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

모든 MD 모사의 전산 결과는 각각의 세공률  $\Psi$ 에 따른 서로 다른 독립적인 20개의 겹침 세공 구조에서 계산되었으며, 주어진 세공률에서의 확산 계수는 식 (7)의 VACF 및 식 (8)의 MSQD의 결과로부터 측정되었다. Knudsen 확산 계수 결과에 대한 이들 식들 간의 상대 오차는 5% 이내로 계산되었으며, 이는 본 전산 모사가 평형화된 phase space에서 수행되었다는 근거를 제시하였다.

Boltzmann 확산식으로 불리는 충돌 분자와 세공 구조물과의 일차 충돌 효과만을 고려한 단순 예측식에서의 Knudsen 확산 계수  $D_B$ 와 분자 평균 충돌 시간  $t_{c,B}$ 은 아래와 같이 주어진다[11].

$$D_B = \frac{4v_{avg}\sigma_s}{3\pi\rho_s^*} \quad (9)$$

$$t_{c,B} = \frac{4}{\pi\rho_s^*} \frac{\sigma_s}{v_{avg}} \quad (10)$$

여기에서  $v_{avg} (= \sqrt{8k_B T / \pi m})$ 는 분자 평균 속력을 의미한다.

한편, 겹침 구형 세공 분자의 다중 충돌 효과를 고려한 동역학적 이론식은 다음과 같이  $\rho_s^*$  또는  $n_s^* (= \rho_s^* / 8)$ 의 확장 형태로 표시될 수 있다.

$$D_{kin} = \frac{v_{avg}\sigma_s}{b_1 n_s^* + b_2 n_s^{*2} + b_3 n_s^{*3} \ln n_s^*} \quad (11)$$

Weyland와 Van Leeuwen[16]은 통계역학적 충돌 연산자를 사용하여 겹침 구형 세공계에서의  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ 의 값을 각각  $6\pi$ , 38.1 및 1.29로

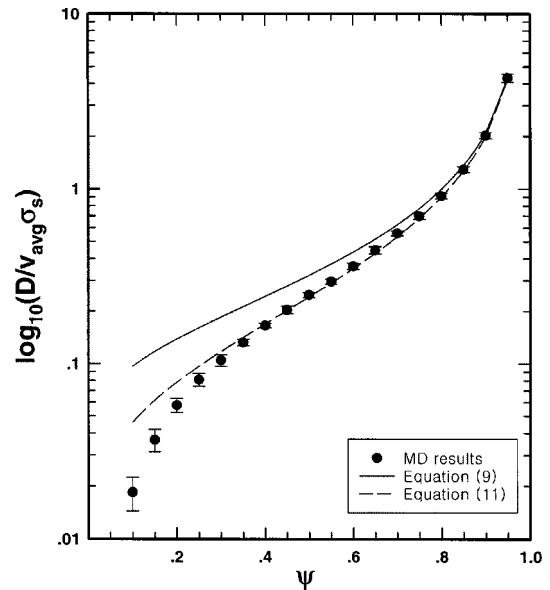


Fig. 2. A semilogarithmic plot for the reduced diffusion coefficients as a function of porosity  $\Psi$ . The error bar in this plot was determined from the independent sets of 20 different configurations employed in MD simulations.

계산하였으며, 세공률  $\Psi \rightarrow 1.0$ 의 조건에서 확산식 (11)의  $D_{kin}$ 은 단순 이론식 (9)의  $D_B$  값에 접근한다.

Fig. 2에 이들 이론식 추정값들과 함께 Knudsen 확산 계수의 전산 결과를 세공률에 대한 함수로 도식화하였다. 확산 계수의 오차 범위는 각각 독립적인 세공 구조에서의 표준 편차로부터 계산하였으며, 낮은 세공률에서 상대적 오차 범위가 높게 나타나는 점은 겹침 구형 세공계의 세공률을 계산하는 이론식 (3)은 무한대 크기의 세공 구조물에 적용되는 수렴값으로 세공률이 낮을수록 독립적 오차가 크다는 점에 기인된다. 실선으로 나타나는 Boltzmann 확산 이론식 (9)의 결과는  $\Psi=0.8$  이상 높은 세공률에서는 적용 가능하나, 점선으로 나타나는 동력학적 확장 형태 이론식 (11)은  $\Psi=0.3$  이하를 제외한 모든 구간의 세공률에서도 적용 가능함을 알 수 있다. 이러한 주된 이유는 낮은 세공률에서의 거동 분자는 collision diagram을 고려한 세공 분자와의 다중 충돌 효과가 확산 계수에 미치는 영향이 크다는 사실로 해석될 수 있다. 그러나 이러한 이론식들 모두 세공률이 감소할수록 적용 가능성이 줄어들며, 예를 들어 매우 낮은 세공률  $\Psi=0.1$  조건에서  $D_B/D_{MD}$  및  $D_{kin}/D_{MD}$ 의 확산 계수비는 각각 5.24 및 2.50으로 실측되었다.

본 전산 모사 결과에서 나타나는 흥미있는 사실은 확산 계수 결과와는 달리 거동 분자와 세공 분자와의 평균 충돌 시간은 낮은 세공률을 포함한 모든 세공률 구간에서 단순 이론식 (10)으로 추정될 수 있다는 점이다. Fig. 3에 세공률에 대한 함수로 도식화된 바와 같이 전산 결과로 측정된 평균 충돌 시간은 Boltzmann 이론에 근거한 평균 충돌 시간과 매우 잘 일치하고 있다. 이러한 사실은 평균 충돌 시간은 단지 세공 크기 분포도에 비례하나, 확산 효과를 포함한 거동 분자의 동적 특성은 다중 충돌 효과의 영향이 크다는 점을 설명하고 있다. 즉, 전술한 바와 같이 Boltzmann 이론식은 세공 구조물과의 이분자 충돌(binary collision)만을 고려한 단순식이나, 세공률이 낮을수록 다중 충돌 효과가 증대되어 제한적 확산(hindered 또는 restricted diffusion) 효과가 겹침 세공 모델을 포함한 무정형성 세공 구조물에 매우 크다는 점을 제시하고 있다. 일반적으로 실제 실험으로부터 측정된 확산 계수는 세공계 자체 내에서 충돌 분자 궤적의 복잡성을 고

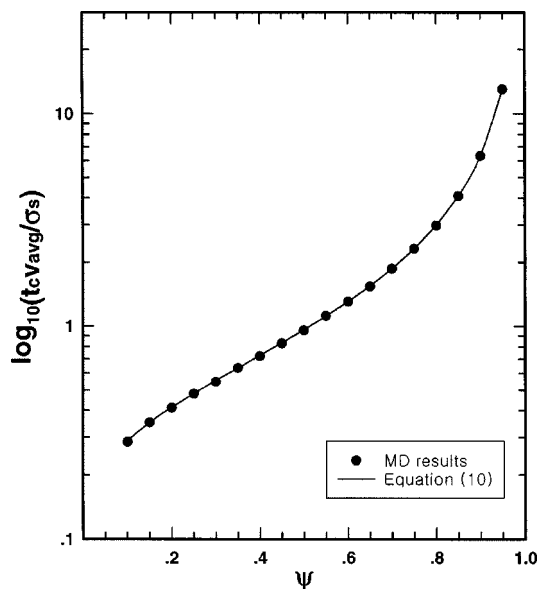


Fig. 3. A semilogarithmic plot for the reduced mean collision time as a function of porosity  $\Psi$ .

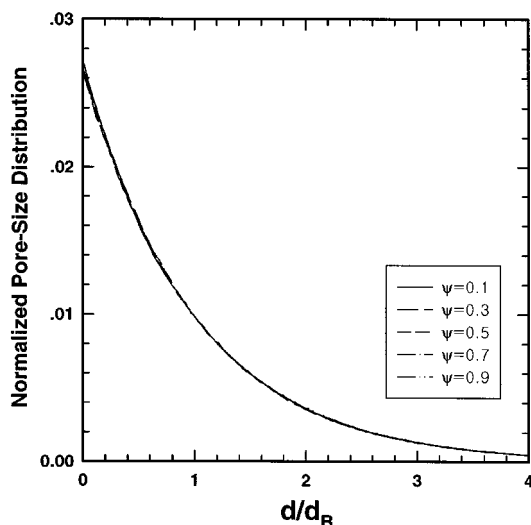


Fig. 4. Normalized pore-size distributions as a function of pore-size  $d/d_B$ .

려한 굴곡 인자(tortuosity factor)를 고려하며, 따라서 겹침 구형 세공 모델 내에서의 굴곡 인자는 본 전산 모사에서 계산된  $D_B/D_{MD}$ 의 비와 직접적인 비례 관계가 있다[5, 6].

이러한 점은 Fig. 4에 도식화된 겹침 세공계의 세공률 변화에 따른 표준화된 세공 크기 분포도가 모든 세공률에서 상호 유사하다는 사실과도 일치된다. 이들 그림에서 세공 크기축은 Boltzmann 이론식의 세공 직경  $d_B (=4\sigma_s/\pi p_s^*)$ 로 환산되었으며 세공 크기 분포도의 전체 면적은 1.0이 되도록 표준화하였다. MD 전산 모사로 얻어진 세공 크기  $d$ 에 따른 겹침 세공계의 세공 크기 분포도  $f_p(d)$ 는 모든 세공률에서 다음과 같은 지수 분포 함수 형태로 얻어졌다.

$$f_p(d) = \frac{1}{d_B} \exp\left(-\frac{d}{d_B}\right) \quad (12)$$

겹침 구형 세공계의 세공 크기 분포식 (12)에서 나타난 바와 같이 겹침 세공계의 실제 세공 크기 분포도는 세공 크기가 감소할수록 지

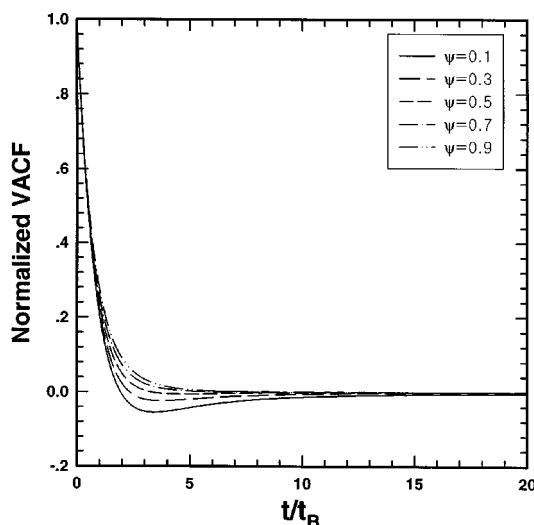


Fig. 5. Normalized velocity autocorrelation functions as a function of time  $t/t_B$ .

수 함수 형태로 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 무정형성 미세공 구조물에서 기존의 세공 크기 분석법은 중기공(mesopore) 이상에 적용되는 Kelvin 이론식에 근거하고 있어 분자 단위 크기의 미세공의 유효 세공 직경을 추정하는데 많은 오차를 보이고 있다. 이와 같은 현상은 단지 이상적인 비흡착 세공계에만 국한되지 않고 외부 흡착 인력에 영향을 받는 대부분 실제 흡착 세공에서 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 따라서 제올라이트, 활성 탄소 섬유 등을 포함한 20 Å 이하의 유효 세공 직경을 갖는 미세공계에서의 세공 크기 분석에는 세공 구조물의 비흡착적 세공 구조 형태와 함께 흡착 구조물과의 인력 포텐셜을 고려하여야 함을 제시하고 있다.

Fig. 5에 표준화된 VACF(velocity autocorrelation function) 형태의 변화를 각각 서로 다른 세공률에서 환산 지연 시간  $t/t_B$ 의 함수로 도식화하였다. 여기에서 나타나는 표준화된 VACF는 초기 지연 시간  $t=0$ 의 값으로 나눈 VACF를 의미한다. 초기 지연 시간의 증가에 따른 VACF 함수 감소는 거동 분자와 세공 구조물과의 상호 충돌에 의한 속도 성분 벡터의 변화가 주된 원인으로, 일반적으로 상호 인력적 흡착 세공계보다 척력적 비흡착 세공계에서 더욱 큰 감소를 보인다.  $\Psi=0.9$ 의 높은 세공률에서 VACF는 Boltzmann 이론식과 유사한 단순 지수형 감소 형태를 보이고 있다. 거동 분자의 궤적은 단순 충돌 이론식의 주된 가정 중의 하나인 molecular chaos라고 불리는 무작위적인 동력학적 변화를 나타내고 있으며, 이러한 조건에서 전산 실측된 확산 계수는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Boltzmann 이론식과 서로 부합됨을 설명하고 있다.

반면, 세공률  $\Psi=0.5$  이하 세공계에서는 세공률이 감소하면서 VACF는 지연 시간 증가에 따라 negative tail effect가 더욱 확대 증가함을 보이고 있다. 이는 세공률이 감소함에 따라 세공 충돌은 증가하며 충돌 후 속도 성분 벡터가 초기 시간에 비하여 서로 간섭적으로 편향되어 나타나는 backscattering effect에 기인된다. 이와 같은 현상으로 인한 특히 낮은 세공률 조건에서 다중 충돌 효과가 거동 분자에 미치는 영향은 증대되어 전체 확산 계수의 감소를 가져온다. 보다 세부적인 다중 충돌 효과를 고려한 memory function/mode coupling theory, repeated ring kinetic theory 등에 기초한 이론식들이 연구되고 있으나, 현재 모든 세공률 조건에서 확산 계수를 포함한 이동 현상 특성이 예측 가능한 이론식의 개발은 지연되고 있다. 모델 세공계의 실제 실험값을 분자 차원에서 직접 모사 재현하는 분자 전산 실험의 중요성은 이러한 부분적인 이유로도 제시될 수 있다.

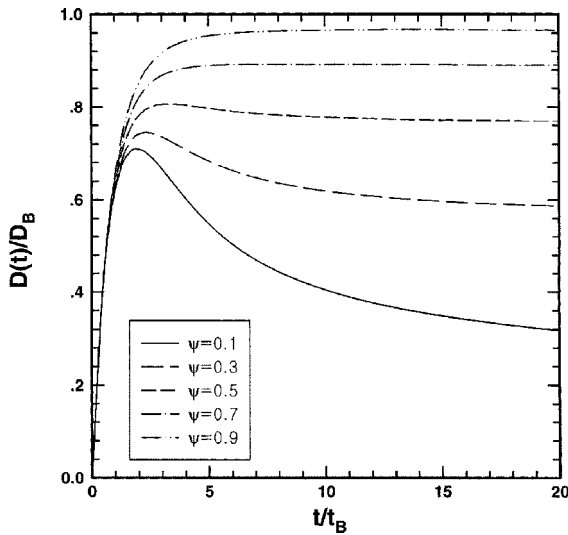


Fig. 6. Time-dependencies of diffusion coefficients calculated from velocity autocorrelation functions as a function of time  $t/t_B$ .

Fig. 6에 VACF를 지연 시간에 따라 적분하여 계산된 확산 계수의 변화를 주어진 세공물 조건에서 단순 확산 이론식 (9)에 대한 척도 변화로, 즉  $D(t)/D_B$ 를 지연 시간의 함수로 도식화하였다. 확산 계수는 초기 지연 시간의 증가에 따라 증가함을 보이며 세공물  $\Psi=0.5$  이상의 경우  $t \approx 5t_B$  이내의 지연 시간에 거의 평형 곡선에 도달하나,  $\Psi=0.5$  이하 세공계에서는 세공물이 감소할수록 확산 계수는 최대점에 빨리 도달하며 오랜 시간 동안 지속적인 감소 형태를 보이고 있다. 전술한 바와 같이 이러한 초기 지연 시간 증가에 따른 충돌 속도의 negative correlation은 backscattering effect가 주된 요인으로, 세공물이 낮거나 또는 거동 분자의 크기가 유효 세공 직경에 비하여 클 경우 나타난다[13]. 세공물  $\Psi=0.1$ 의 경우  $t \approx 20t_B$  이상의 오랜 시간에서도 확산 계수는 현저한 감소 함수 형태를 보이고 있으며, 보다 정확한 확산 계수의 측정에는 negative tail effect를 충분히 고려하여야 한다.

이러한 확산 특성은 지연 시간 변화에 따른 MSQD(mean-square displacement) 곡선의 변화를 log-log 함수로 도식화한 Fig. 7에서도 살필 수 있다. 확산 계수는 지연 시간 변화에 따른 MSQD 함수 변화율, 즉

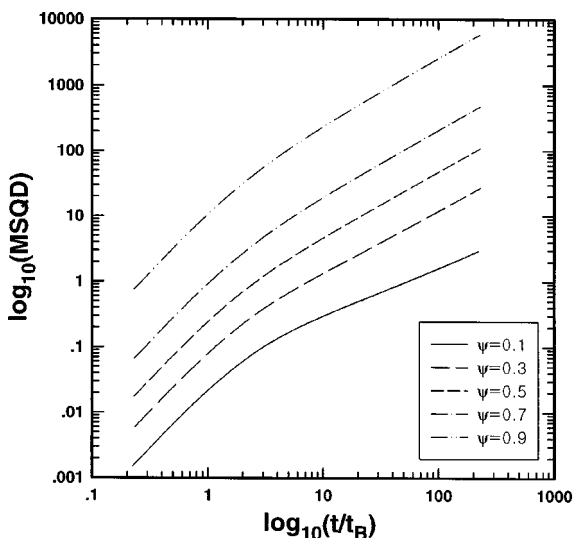


Fig. 7. A log-log plot for mean-square displacement curves as a function of time  $t/t_B$ .

$d(MSQD)/dt$ 에 직접 비례한다. 초기 단시간의 경우 시간 변화에 따른 MSQD 곡선 변화율은 증가하다가 세공물 조건에 따라  $t \approx 5-10t_B$  이내에서 점차적으로 감소하여 지연 시간이 증가함에 따라 일정한 상수의 값을 갖는다. 본 전산 결과에서는  $t \approx 100t_B$  이상의 장시간에서 변화율을 측정하여 확산 계수를 결정하였으며, 모든 MSQD의 경우 일차 선형 회귀법에 의한 상관 계수가 0.999999 이상으로 계산되어 직선에 일치하는 선형 함수임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 전산 실험에서는 겹침 구형 세공 모델 내 비흡착적 Knudsen 영역에서 거동 분자의 확산 특성을 구현하고자 MD 전산 방법을 적용하여, 다양한 세공물에서 확산 계수, 평균 충돌 시간, VACF, MSQD 함수 등을 계산하고 이를 문헌에 보고된 이론식들과 비교하였다. 높은 세공물에서의 분자 확산 특성은 단순 Boltzmann 확산 이론식과 일치하나 세공물이 감소할수록 보다 큰 오차를 보였으며, 세공 분자와의 다중 충돌 효과를 고려한 동력학적 확장 이론식은 보다 낮은 세공물에서도 적용 가능성을 확장하였다. 한편, 세공물이 0.3 이하로 낮아지는 경우 이러한 이론식들 모두 예측 불가능한 오차를 나타내었다.

거동 분자와 세공 구성 분자와의 평균 충돌 시간은 확산 계수 결과와 달리 모든 세공물 조건에서 Boltzmann 이론식과 일치하였으며, 겹침 구형 세공계에서의 세공 크기 분포도는 모든 세공물 조건에서 지수 형태의 분포 함수를 보였다. 이러한 점들은 세공물이 낮을수록 제한적 확산 효과가 겹침 세공 모델을 포함한 무정형성 세공 구조물에 매우 크다는 점을 제시하고 있다. 한편, 세공물 0.5 이하의 조건에서 VACF는 지연 시간 증가에 따라 backscattering effect에 기인되는 장시간의 negative tail을 나타내었으며, 간섭적 다중 충돌 효과가 증대되어 확산 계수의 감소를 가져왔다. 이러한 분자 차원의 MD 전산 모사에서 얻어진 결과는 통계 열역학에 근거한 이론 예측식의 적용성을 판단하는 근거로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 유사 세공계에서 얻어진 실제 실험과 비교 검토하여 미세공계 내 거동 분자의 확산 특성을 규명하는데 확장 적용될 수 있을 것이다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단(CAPT)의 학술연구비에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며, 당 재단에 감사를 드립니다.

## 사용기호

$b_{ij}$	: parameter defined in Eq. (5) [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
$b_1, b_2, b_3$	: parameter defined in Eq. (11) [-]
$D$	: diffusivity [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
$d$	: pore diameter [cm]
$k_B$	: Boltzmann constant [erg/K]
$m$	: molecular mass [g]
$N$	: number of molecules [-]
$r$	: position vector [cm]
$T$	: absolute temperature [K]
$t$	: time [sec]
$t_c$	: mean collision time [sec]
$t_{ij}$	: collision time between $i$ and $j$ [sec]
$\underline{v}$	: velocity vector [cm/sec]
$v_{avg}$	: molecular average speed [cm/sec]
$v_{rms}$	: molecular root-mean-square speed [cm/sec]

## 그리스 문자

$\rho$	: number density [number of molecules/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	: molecular diameter [cm]
$\tau$	: time-lag [sec]
$\Psi$	: porosity [-]

## 하첨자

B	: Boltzmann theory
c	: collision
kin	: kinetic theory
MD	: molecular dynamics results
s	: scattering pore molecule

## 상첨자

*	: reduced quantity
---	--------------------

## 참고문헌

1. Suzuki, M.(ed.): "Fundamentals of Adsorption," Elsevier, The Netherlands(1993).
2. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths, Boston(1987).
3. Gubbins, K. E., Sliwiska-Bartkowiak, M. and Suh, S.-H.: *Mol. Simul.*, **17**, 333(1996).
4. Nicholson, D. and Parsonage, N. G.: "Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption," Academic Press, New York(1982).
5. Smith, D. M.: *AIChE J.*, **32**, 329(1986).
6. Abbasi, M. H., Evans, J. W. and Abramson, I. S.: *AIChE J.*, **29**, 617 (1983).
7. Tomadakis, M. M. and Sotirchos, S. V.: *AIChE J.*, **37**, 74(1991).
8. MacElroy, J. M. D. and Suh, S.-H.: *J. Chem. Phys.*, **106**, 8595(1997).
9. Suh, S.-H., Kim, S.-C. and Morooka, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 571(1997).
10. Suh, S.-H., Heo, N.-H. and Nicholson, D.: *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 644(1998).
11. Bruin, C.: *Physica*, **72**, 261(1974).
12. Park, I.-A. and MacElroy, J. M. D.: *Mol. Simul.*, **2**, 105(1989).
13. MacElroy, J. M. D.: Chap. 1 in "Diffusion in Polymers", (ed.) Neogi, P., Marcel Dekker, Inc., New York(1996).
14. Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: "Computer Simulation of Liquids," Clarendon Press, Oxford(1987).
15. Alder, B. J. and Wainwright, T. E.: *J. Chem. Phys.*, **31**, 459(1959).
16. Weyland, A. and van Leeuwen, J. M. J.: *Physica*, **38**, 35(1968).