

유한 척력적 유체의 이동 특성에 관한 분자 동력학 연구: II. 전단 점도

김춘호 · 하기룡 · 서승혁[†]

계명대학교 화학공학과

(2016년 6월 1일 접수, 2016년 8월 10일 수정, 2016년 8월 10일 채택)

Molecular Dynamics Studies for the Transport Properties of Bounded Repulsive Fluids: II. Shear Viscosity

Chun-Ho Kim, KiRyong Ha, and Soong-Hyuck Suh[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 800 Dalgubeol-daero 2, Dalseo-ku, Daegu 42601, Korea

(Received June 1, 2016; Revised August 10, 2016; Accepted August 10, 2016)

초록: 상호 침투가 가능한 유한 척력적 침투성 구형 유체의 전단 점도 특성을 고찰하고자 분자 동력학 방법을 이용한 전산 모사를 다양한 범위의 입자 충전 분율 ϕ 및 척력적 에너지 상수 ϵ^* 조건에서 수행하였다. 외삽법에 의하여 전단 점도 계수를 $\phi \rightarrow 0$ 의 희박 밀도의 조건으로 확장하는 경우, 전산 모사 결과는 모든 ϵ^* 값에 대하여 침투성 유체에 관한 Boltzmann 확산식과 매우 좋은 일치도를 보여 주었다. 또한, 본 연구에서 제안한 Enskog 형태의 경험식에 전산 모사로부터 구현된 유효 충전 밀도와 상태 방정식의 압축 인자를 모두를 포함하는 경우, 제안된 경험식은 상호 일치되는 전단 점도 계수 예측값을 주었다. 높은 밀도 및 높은 척력적 에너지의 경우 정적 특성인 구조적 영향뿐만 아니라 연체형 또는 강체형 충돌 등 침투성 구형 입자의 자체 충돌 특성에 기인하는 서로 상관된 움직임 등 동적 특성이 전단 점도 특성에 매우 큰 영향을 나타내었다. 이와 동시에 기체 분자 운동론 및 관련 이론적 성과를 과학사적 배경과 함께 설명하였다.

Abstract: Molecular dynamics simulations have been carried out over a wide range of the packing fraction ϕ and the repulsive energy parameter ϵ^* to investigate the shear viscosity properties in the bounded repulsive molecular systems of penetrable-sphere fluids. By extrapolating simulation data to the zero-density limit ($\phi \rightarrow 0$), an excellent agreement is found with the Boltzmann kinetic equation for all sets of ϵ^* -values. A good agreement is found between simulation results and an empirical Enskog-like approximation proposed in this present work, in conjunction with both the effective packing fraction and the compressibility factor obtained from simulation results. In the range of higher densities with higher repulsive interactions, the shear viscosity process is greatly affected not only by static structural effects but also by the dynamic correlated motion involved in colliding particles, namely, soft-type and hard-type collisions. In addition, relevant historical background on viscosity is addressed to sketch the traditional gas kinetic theory and further developments.

Keywords: shear viscosity, molecular dynamics simulation, bounded repulsive fluid.

서 론

연체 응집물(soft condensed matter)은 폴리머, 콜로이드, 미셀 형성체, 젤 복합체, 고점도 거품 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 전보에서^{1,2} 본 연구자들은 중첩 특성을 보이는 척력적 연체 응집계의 열역학적 및 구조적 평형 특성을 고찰하고자 식 (1)과 같은 침투성 구형(penetrable-sphere, PS) 모델 유

체의 분자 전산 결과를 보고한 바 있다.

$$u^{\text{PS}}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

여기에서, r_{ij} 는 i 와 j 입자간 상대 거리를 나타내며, σ 와 $\epsilon(>0)$ 은 각각 입자 직경 및 유한 값을 갖는 척력적 에너지 상수를 의미한다.

이론적 관점에서 볼 때, PS 모델은 인력 함수 자체가 갖는 단순성 때문에 hard-sphere(HS) 모델과 같이 다양한 통계역학적 이론식에 응용이 가능하다는 장점이 있다.³ 또한 실험적 관점에서 볼 때 전산 모사로부터 구현된 단순 PS 모델에서

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shsuh@kmu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

의 열역학적 및 구조적 특성은 비록 특정 고분자에 직접 정량적으로 비교하기에는 많은 한계점이 있으나, 핵상 중첩이 가능한 다양한 고분자의 구조적 특성을 정성적으로 설명하는데 널리 이용되고 있다. 예를 들어, PS 입자계에서 나타나는 구조적 특이성은 HS 형태의 강체형 응집계로는 설명할 수 없으나 실제 star polymer 및 dendrimer 등에서 실측되고 있는 연체 응집계의 중첩성 효과와 비대칭적 바구니 효과 (asymmetric cage effect)를 설명하는 미시적 분자 차원에서 실증적 근거로 제시되고 있다.^{4,5} 이러한 유한(bounded) 척력적 인력 모델에 관한 연구 동향은 Likos의 총설에^{6,7} 충실한 문헌 조사와 함께 자세히 서술되어 있다.

PS 모델 유체에 관한 이론 및 전산 연구는⁸⁻¹⁵ 지금까지 대부분 Monte Carlo(MC) 기법을 이용하여 수행되어 왔다. 매우 최근에는 MC 모사를 통한 침투성 square-well 및 침투성 square-shoulder 포텐셜에 관한 확장 연구가 통계 열역학적 관점에서 상평형 및 구조 특성과 함께 발표된 바 있다.^{16,17} 본 연구자들의 문헌 조사에 의하면, PS 모델 유체에서 동적 특성에 관한 전산 보고는 최근 본 연구자들에 의하여 수행된 분자 동력학적(molecular dynamics, MD) 전산 연구가¹⁸ 최초의 문헌 보고인 것으로 알고 있다. 한편, PS 모델과 같이 중첩성 유체에 관한 연구가 타 모델 유체에 비하여 상대적으로 늦게 시작된 주된 이유 중의 하나는, kT 단위의 열적 요동을 갖는 유한 척력 에너지가 성형 고분자, 가지형 고분자 등 다양한 연체 응집물 구조에 적용될 수 있다는 점이 2000년대를 전후하여 비로소 실제 실험 및 전산 모사를 통하여 확인되었기 때문이다.⁶

본 연구자들은 지난 10여년 동안 중첩성 모델 유체에 대한 이론적 및 모사적 연구를 수행한 바 있다.¹⁹⁻²² 본 연구에서는 이러한 연구 경험을 바탕으로 유한 척력적 PS 모델 유체의 자체 확산 특성에 관한 전보의 연구 결과와 연속하여,²³ PS 거동 입자의 시간 지배적 전단 점도 특성을 체계적으로 고찰하고자 한다. 특히, 분자 단위 차원에서의 이해를 돕기 위하여 다음 장에서 전단 점도에 관한 과학사적 배경을 입자론적 입장에서 설명하고자 한다. 전단 점도 이론 부분에서는 이러한 이론적 배경과 함께 유한 척력적 PS 유체의 전단 점도 계수에 관한 일종의 경험적(empirical) 또는 체험적(heuristic) Enskog 형태의 근사식(Enskog-like approximation)을 제안하였다. 본 제안식에 대한 타당성은 결과 및 토론의 장에서 기타 이론식들과 함께 고찰될 것이며, 마지막 장에서 주요 결론이 제시될 것이다.

역사적 배경

과학사적 관점에서 기체 및 유체의 이동현상과 관련하여 가장 오래된 연구 주제 중의 하나는 점도에 관한 연구일 것이다. 다음 장에서 기술된 이론 부분의 다양한 전단 점도(shear

viscosity) 이론식 개발의 배경으로, 여기에서 먼저 점도에 관련된 역사적 배경을 과학사를 중심으로 기술하고자 한다. 보다 세부적인 내용은 최근 전자 기록 보관소 arXiv.org에 수록된 Viscardy의 총설과²⁴ 그 참고문헌에 잘 제시되어 있다.

1866년 스코틀랜드 Maxwell은²⁵ ‘유체 흐름에 대한 비례적 변형도’라는 거시적 관점에서의 점도 개념을, ‘분자 입자들의 질량 속도(모멘텀)의 균등화’라는 미시적 관점에서 접근하였다. 그는 처음으로 기체 운동 이론(gas kinetic theory)을 확장하여 Maxwell의 전단 점도 계수 η_M 을 다음과 같이 표현하였다.

$$\eta_M = \frac{1}{3}m\rho\lambda v_{\text{avg}} \quad (2)$$

여기에서, λ 와 v_{avg} 는 각각 평균 자유 행로(mean free path) 및 분자 평균 속도(molecular average velocity)를 의미한다.

Maxwell은 통계 열역학적 개념을 도입하여 이들의 값들을 유도하였다. 그의 분자 기체 운동에 따르면 평균 자유 행로 λ 는 밀도 ρ 에 반비례하며 평균 속도 v_{avg} 는 온도만의 함수이므로, η_M 은 밀도와 전혀 무관하고 단지 온도만의 함수로 표시된다. 그는 당시 기체에 대한 Stokes의 실험값 $\sqrt{\eta/(m\rho)} \cong 0.116$ 의 관계를 알고 있었다. 따라서 Maxwell은 이러한 실제 실험과 불일치하는 결론에, 분자 기체 운동에 기초한 분자 운동론적 접근 방법은 무의미하다고 또는 적어도 완전하지 못하다고 생각하였다.

이 후 19세기 후반 고전 통계 역학의 창시자로 대표되는 오스트리아 Boltzmann은²⁶ Maxwell의 입자 분포 개념을 확장하고, 또한 이분자 충돌 항까지를 포함하여 시간에 대한 one-particle distribution의 변화를 적분미분 방정식으로 표현되는 Boltzmann equation을 발표하였다. 기체 분자 운동론의 기초 방정식인 이 식에서 그는 소위 ‘Stosszahlansatz’라고 불리는 ‘molecular chaos assumption’을 도입하여 탄성 충돌의 경우 충돌 전후 두 분자들의 속도 상관성이 전혀 없이 무작위 충돌 변화한다고 가정하였다. 이러한 Boltzmann의 입자론적 분자 운동론은 새로운 양자 역학의 대두로 크게 관심을 받지 못하였으나, 1905년 Einstein의 random motion에 대한 발표와 함께 다시 새로운 관심의 대상이 되었다.

1920년 초반 Maxwell의 평균 자유 행로 개념을 기반으로 한 영국 Chapman과 Boltzmann의 이론식을 확장한 스웨덴 Enskog은 서로 독립적으로 희박 조건($\rho \rightarrow 0$)에서 HS 입자의 점도에 관한 이론식을 발표하였다.

$$\eta_B = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma^2} \quad (3)$$

잘 알려진 바와 같이 식 (3)을 Boltzmann의 입자론적 업적을 기념하여 현재 Boltzmann 점도식으로 부른다. 여기에서 주의할 점은 식 (3)의 Boltzmann의 η_B 에서도 식 (2)에 주어

진 Maxwell의 η_M 과 같이 밀도의 항은 나타나지 않는다는 점이다. 이는 단지 η_M 과 η_B 모두 희박 밀도의 조건을 전제로 표현되었기 때문이다.

식 (2) 또는 식 (3)에 생략된 밀도의 영향은 소위 Enskog 이론식에서 처음으로 설명되었다.²⁷ 독자적으로 이론식을 자체 개발하였고 또한 당시에는 무명에 가까운 Enskog 이론식을 처음으로 소개한 사람이 Chapman임을 고려할 때, 이 식의 이름에서 Chapman의 이름이 빠진 이유는 불분명하다. 임기 응변형(*ad hoc*)에 가까운 Enskog의 분자 운동 가설에 의하면, 주어진 밀도에서 물질 이동 이론에 보정적 확장 계수인 Enskog factor χ 가 포함된다. 일종의 거동 입자의 구조적 인자 χ 는 입자의 밀도가 증가함에 따라 주변 입자들과의 충돌이 증가하여 실제 충돌 입자들 사이에는 일종의 인력 결핍 (interaction depletion) 현상이 일어난다. 따라서 이로 인한 일종의 ‘crowding 효과’라고 하는 충돌 입자 주변에 입자 모임 (particle crowding) 현상에 발생한다. HS 유체의 경우 χ^{HS} 는 축방향 분포 함수(radial distribution function, RDF)에서 두 HS 입자의 접촉 거리 분포값인 $g^{HS}(\sigma)$ 와 동일하다.

이러한 Enskog의 분자 가설은 비록 준이론적인 접근 방법이지만, 점도에 관한 정확한 실험 데이터가 부족하였던 당시를 고려할 때 열적 확산 효과의 설명과 함께 획기적인 과학적 성취의 하나로 평가된다. 동시에 Enskog의 이론식은 식의 단순성에 비하여 높은 정확도를 보이며, 현재에도 실험 및 이론에서 가장 널리 쓰이는 점도식으로 알려지고 있다.

전단 점도 이론

Santos는²⁸ PS 유체에 Chapman-Enskog 분자 운동 이론식을^{27,29} 적용하여 모멘텀 전달(momentum transfer)에 기본이 되는 전단 점도 계수를 포함한 이동현상적 이론식을 발표한 바 있다. 그는 일차 Sonine 근사법(first Sonine approximation)을 이용하여 Boltzmann의 기체 운동식을 PS 모델 유체에 관하여 확장 개발하였다. 이에 기반한 이론식에 의하면 0에 가까운 확산 개수 밀도 $\rho^*(\equiv \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V)$ 또는 충전 분율 $\phi(\equiv (\pi/6)\rho^*)$ 의 조건에서 입자 질량 m 을 갖는 PS 모델 유체의 전단 점도 계수 η_0^{PS} 는 일정 온도 T 에서 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_0^{PS} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma^2} \frac{1}{\Omega_{22}^*} \quad (4)$$

여기서, 아래 첨자 0은 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)를 의미한다.

위 식 (4)에 포함된 확산 충돌 적분(reduced collisional integral) Ω_{22}^* 는 온도 T 또는 척력적 에너지 ε 만의 함수로 식 (5)와 같다.

$$\Omega_{22}^* = 1 - \frac{1}{2} \int_{\varepsilon}^{\infty} dy e^{-y} R_2(y/\varepsilon^*) \quad (5)$$

여기에서,

$$R_2(y) = \frac{(y-1)(3y^2+4y-12)}{15y^3} + \frac{8y^4-16y^3+58y^2-50y+15}{60y^{5/2}(y-1)^{3/2}} + \frac{(2y-1)(2y^2-2y+1)}{8y^3(y-1)^2} \times \ln(2y-2\sqrt{y(y-1)}-1) \quad (6)$$

이다.

HS 유체의 경우 식 (4)는, 식 (3)에서 설명한 바와 같이 희박 밀도($\phi \rightarrow 0$)의 기체 조건에서 소위 Boltzmann 점도식 η_B 로 환원된다. 부호의 공통성을 위하여 이를 다시 쓰면 식 (7)로 나타낼 수 있다.

$$\eta_0^{HS} (\equiv \eta_B) = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma^2} \quad (7)$$

통계 열역학적 접근 방법에 의하면 Enskog 확장 계수는 기체 또는 유체의 상태 방정식(equation of state)인 압축 인자 (compressibility factor) $Z(\equiv p/\rho kT)$ 와 직접 연관된다.³ 즉, HS 유체에 관하여

$$Z^{HS} = 1 + 4\phi\chi^{HS} \quad (8)$$

및, PS 유체에 관하여

$$Z^{PS} = 1 + 4\phi x\chi^{PS} \quad (9)$$

이다.

식 (8)에 나타나는 $x(\equiv 1-e^{-\phi^*})$ 는 일종의 침투 정도를 나타내는 척도로 완전 침투성 유체의 경우와 HS와 같이 비침투성 유체의 경우 각각 0과 1의 값을 갖는다.

HS 유체의 경우 Enskog 확장 계수 χ^{HS} 는 식 (7)에 주어진 상태 방정식 Z^{HS} 또는 RDF의 접촉값 $g^{HS}(\sigma)$ 로부터 계산될 수 있다. 예를 들어, 통계 열역학적으로 Carnahan-Starling 이론식에서³⁰ 직접 계산될 수 있으며, 이로부터 얻어진 이론값들은 모든 HS 유체 범위에서 매우 정확하다고 보고되고 있다.

$$Z^{HS} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (10)$$

및

$$\chi^{HS} (\equiv g^{HS}(\sigma)) = \frac{1 - \phi/2}{(1 - \phi)^3} \quad (11)$$

한편, HS 모델에 관한 기체 운동학적 접근법에 의하면 Enskog 전단 점도 계수는 식 (12)와 같다.

$$\frac{\eta_E^{HS}}{\eta_0^{HS}} = \left[\frac{(1 + (8/5)\phi\chi^{HS})^2}{\chi^{HS}} + \frac{768}{25\pi} \phi^2 \chi^{HS} \right] \quad (12)$$

또는 식 (8)의 압축 인자를 이용하여

$$\frac{\eta_E^{HS}}{\eta_0^{HS}} = \frac{4\phi}{Z^{HS}-1} \times \left[\left(1 + \frac{2}{5}(Z^{HS}-1)\right)^2 + \frac{48}{25\pi}(Z^{HS}-1)^2 \right] \quad (13)$$

로 나타낸다.

HS 유체에 대하여 위에서 언급한 이론식 이외에 다양한 경험적(empirical) 이론식들이 MC 및 MD 전산 모사로부터 제시되고 있다. 이 중에서 특히 Sigurgeirsson과 Heyes³¹ 최대 32000 HS 입자를 이용한 MD 전산 모사에서 측정된 전단 점도 계수로부터 식 (14)의 경험식을 보고한 바 있다.

$$\frac{\eta_{MD}^{HS}}{\eta_0^{HS}} = \frac{1}{[1 - (\phi/\phi_1)]^m} \quad (14)$$

이 식에서 매개 상수는 각각 $m=1.92$ 및 $\phi_1=0.58$ 의 값을 갖는다. 식 (14)에 주어진 경험식은, HS 입자의 경우 유체의 범위로 알려진 $\phi \leq 0.493$ 에서 매우 정확한 것으로 알려져 있다. 반면, HS 유체가 유리 상전이(glass phase transition) 밀도($\phi_g \approx 0.57$)에 가까워 질 때 MD 결과값은 매우 급격히 증가하며, 따라서 식 (14)를 $\phi \geq 0.55$ 이상의 범위에 적용하기는 어렵다.

본 연구에서는 위 식 (12) 및 (13)에서 제시된 HS 유체에 관한 이론적 접근 방법을 기초로 하여, PS 유체의 경우에서도 Enskog 형태를 갖는 유사 경험식을 제안하고자 한다. 즉,

$$\frac{\eta_E^{PS}}{\eta_0^{PS}} = \left[\frac{(1 + (8/5)\phi_{\text{eff}}^X \chi^{PS})^2}{\chi^{PS}} + \frac{768}{25\pi} \phi_{\text{eff}}^X{}^2 \chi^{PS} \right] \quad (15)$$

또는 식 (9)의 압축 인자를 이용한

$$\frac{\eta_E^{PS}}{\eta_0^{PS}} = \frac{4\phi_{\text{eff}}^X}{Z^{PS}-1} \times \left[\left(1 + \frac{2}{5}(Z^{PS}-1)\right)^2 + \frac{48}{25\pi}(Z^{PS}-1)^2 \right] \quad (16)$$

이다.

여기에서, η_0^{PS} 는 PS 유체에 관한 희박 밀도의 Boltzmann 이론식의 값으로 식 (4)부터 식 (6)을 이용하여 계산할 수 있다. 또한 ϕ_{eff}^X , χ^{PS} 및 Z^{PS} 는 각각 PS 유체의 유효 충전 분율(effective packing fraction), Enskog 확장 계수 및 상태 방정식의 압축 인자를 의미한다. 본 연구에서 제안된 경험식 (15) 및 (16)은 MD 전산모사와 직접 비교하여 PS 거동 입자에 대한 분자 차원에서 이동 현상적 고찰이 가능할 것이다.

결과 및 토론

본 연구에서 사용된 MD 분자 전산 모사는 Alder와

Wainwright^{32,33} 의하여 제안된 hard-core를 포함한 비연속적 포텐셜 에너지에 대한 MD 전산모사 방법을 칩투성 PS 모델 유체에 확대 적용하였으며, 이에 관한 구체적인 모사 기법 및 조건들은 전보에서 이미 보고한 바 있다.¹² 본 연구에서는 $N=864$ PS 입자를 사용하여 모든 두 쌍의 PS 입자의 척력적 강체형 충돌, 칩투적 연체형 충돌, 분리적 연체형 충돌 조건에 따라 충돌시간이 계산된다. 이로부터 최초 충돌 시간을 구하여 최소 시간의 입자 궤적을 모사할 수 있으며, 충돌 후 입자의 속도는 탄성적 충돌 에너지 보존의 법칙을 이용하였다. 본 연구에서는 $4 \sim 5 \times 10^8$ 의 충돌 조건에서 앙상블 평균치를 계산하였다. MD 모사값은 단위 길이 σ , 단위 질량 m , 단위 에너지 kT 를 기본 계산 단위로 사용하여 무차원의 환산 단위(reduced unit)로 표시하였다. 이로부터 계산된 환산 전단 점도 계수는 $\eta^* = \eta / (\sqrt{mkT}/\sigma^2)$ 의 관계를 갖는다.

Figure 1에 준로그(semi-logarithm) 형태로 환산 전단 점도 계수 η^* 를 충전 분율 ϕ 의 함수로 $0 \leq \phi \leq 1.0$ 의 범위에서 도식화하였다. 여기에서 도형으로 나타난 값들은 PS 유체의 주어진 다양한 척력적 에너지 ε^* 값에서 구현된 MD 전산 모사값들로 실제 측정값 또는 실험값을 의미한다. 전보에서 보고한²³ 입자 자체 특성(single property)인 mass transfer의 확산 계수와 달리 momentum transfer의 전단 점도 계수는 충

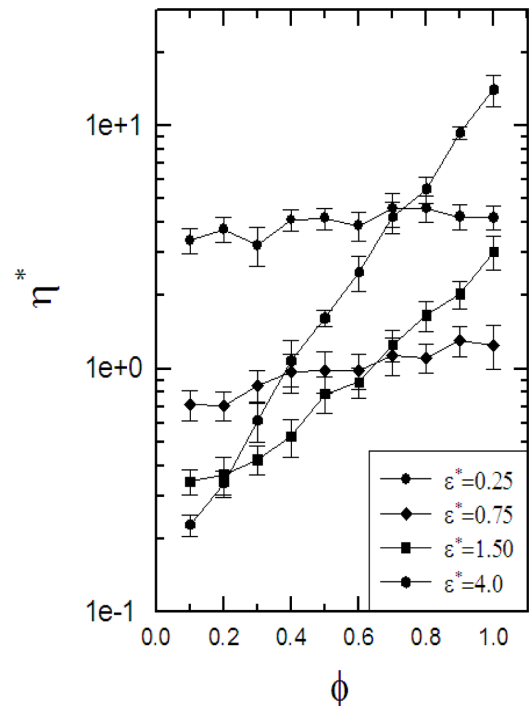


Figure 1. A semi-logarithmic plot for the reduced shear viscosity coefficient η^* as a function of the packing fraction ϕ . Symbols denote MD results for the PS fluid at a given ε^* -value. The error bars represent statistical uncertainties determined at ± 2 standard deviations over 10 partial blocks during the entire MD run.

괄적 특성(collective property)의 이동 현상이므로, 확산 계수에 비하여 전단 점도 계수의 오차 범위가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 여기에서 나타난 전산 오차는 약 5×10^8 이상의 전체 충돌 궤적을 10개의 부분 블록으로 나누어, 각각 블록 평균의 표준 편차(standard deviation) σ_{SD} 로부터 95%의 신뢰도($2\sigma_{SD}$)의 오차 범위를 의미한다. 이러한 경우 전산 오차의 범위를 2배 줄이고자 한다면 전체 샘플 또는 충돌 횟수를 4배 증가하여야 한다.

Figure 2에 본 연구에서 적용된 이론식과 MD 전산 결과를 명확하게 비교하기 위하여, 각각의 척력적 에너지 조건에 대하여 보다 세부적으로 도식화하였다. 여기에서 나타난 일점쇄선과 이점쇄선은 HS 유체의 Enskog 이론식(식 (12), 또는 식 (13)) 및 MD 재현식(식 (14))을 나타내며, 실선은 본 연구에서 제안된 PS 유체에서의 경험적 Enskog 이론식(식 (15), 또는 식 (16))을 의미한다. 한편, 시간의 변화에 따른 전단 점도의 모멘텀 플럭스는 자체 입자의 운동성과 관련된 kinetic(k) 기여도와 상호 충돌에 기인되는 collision(c) 기여도로 나눌 수

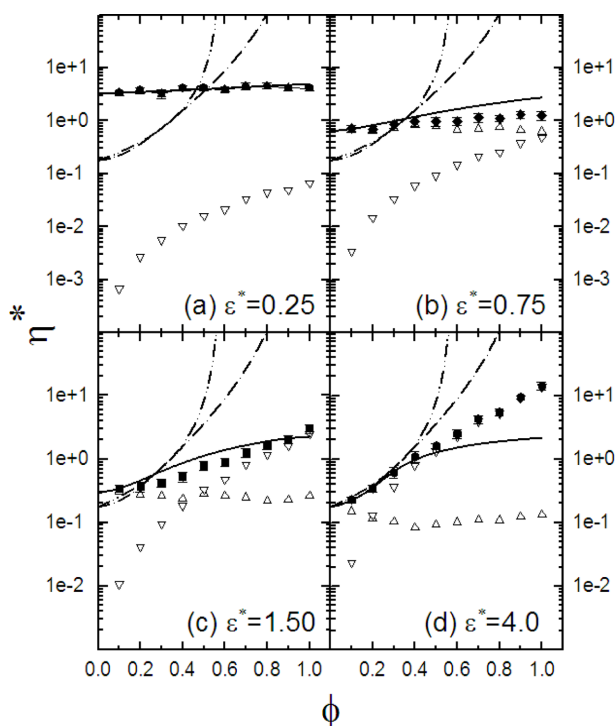


Figure 2. Reduced shear viscosity coefficient η^* as a function of the packing fraction ϕ for (a) $\varepsilon^*=0.25$, (b) $\varepsilon^*=0.75$, (c) $\varepsilon^*=1.5$, and (d) $\varepsilon^*=4.0$. MD results for the PS fluid is given by symbols; the chain-dotted and the chain-dot-dotted lines, respectively, correspond to the HS Enskog prediction in eq. (12) (or, eq. (13)) and the MD-based empirical equation in eq. (14); the solid lines represent our empirical Enskog-like approximation in eq. (15) (or, eq. (16)), complemented by Z_{MD}^{PS} and ϕ_{eff} . The upper- and lower-triangles denote the kinetic-kinetic and the collision-collision contributions to shear viscosity, respectively.

있다. 따라서 전체 전단 점도 계수(η)는 kk -기여도(η_{kk}), kc -기여도($\eta_{kc}=\eta_{ck}$), 및 cc -기여도(η_{cc})로 각각 나눌 수 있다(즉, $\eta=\eta_{kk}+\eta_{kc}+\eta_{cc}$). 이들에 대한 보다 분자 차원의 효과는 열적 전도도 특성과 유사하며, 이에 대한 보다 구체적인 설명은 다음 연보의 열전도 연구에서 generalized Einstein relation의 수학적 유도와 함께 제시하고자 한다. Figure 2에 나타난 상방향 삼각형 및 하방향 삼각형은 각각 kk -기여도 및 cc -기여도에 의한 η_{kk} 및 η_{cc} 를 의미한다.

먼저 Figure 2의 HS 유체의 경우, 안정된 유체 범위인 $\phi \leq 0.494$ 의 조건에서 Enskog 전단 점도 계수(일점쇄선)는 MD 전산 결과(이점쇄선)와 매우 유사한 값을 보여 주고 있다. 그러나 전보에서²³ 보고한 자체 확산 계수의 경우 MD 전산값과 Enskog 확산식은 중간 밀도($\phi \approx 0.3$)에서 가장 높은 상대 오차를 보였다. $\phi \geq 0.5$ 의 경우 전단 점도 계수의 급격한 상승 증가로, 예를 들어 $\phi \approx 0.55$ 의 조건에서 MD 전산값과 $\eta_{MD}^{HS}/\eta_E^{HS} \approx 4$ 의 큰 차이를 보여 준다. 이는 HS 충돌 입자의 모멘텀 변화에 따른 제한적 동적 특성이 HS Enskog 이론식에는 반영이 되어 있지 않기 때문이다. 따라서 유리 상전이 조건 이상($\phi \geq 0.57$)에서는 이들 이론식을 적용하기 어렵다.

이를 분자 운동론적 관점에서 설명하자면 다음과 같다. 즉, 낮은 밀도에서 HS 입자들은 Boltzmann의 molecular chaos assumption과 같이 서로 속도 상관성이 전혀 없이 무작위 충돌 변화한다. 그러나 밀도가 증가할수록 소위 ‘cage 효과’라고 하는, 즉 한 개의 HS 입자 주위에 더욱 많은 입자들이 일종의 주변 바구니 덮개처럼 모이게 된다. 특히, $\phi \geq 0.5$ 이상의 높은 밀도의 경우 충돌 입자는 충돌 전 속도 벡터 v 와 충돌 후 속도 벡터 v' 는 $v \approx -v'$ 와 유사한 형태로 backscattering 효과를 유발하게 되며, 이러한 측면 또는 후방 충돌이 아닌 정면 충돌은 높은 모멘텀 변화를 가져온다. 따라서 전단 점도 계수는 급격히 상승하게 된다.

전술한 바와 같이 전단 점도에는 거동 입자의 운동 에너지에 의한 kk -기여도, 상호 충돌에 의한 cc -기여도 및 복합 kc -기여도가 있다. HS 유체의 경우 Sigurgeirsson과 Heyes의 MD 전산 결과로부터³¹ 이를 보다 정량적으로 설명하자면, ϕ 가 0.2, 0.4, 0.49, 0.535, 0.555로 증가할 때 전단 점도의 kk 값은 0.110, 0.053, 0.035, 0.030, 0.035로 미미하게 감소하나, 반면 전단 점도의 cc 값은 0.150, 1.517, 6.291, 16.96, 724.6으로 매우 급격하게 증가한다. 즉, 밀도가 증가할수록 전단 점도 계수에 입자 충돌이 미치는 영향이 매우 크며, 특히 $\phi \geq 0.5$ 의 경우 입자 충돌에 의한 모멘텀의 전달이 거의 전부이다.

무한 척력적인 HS 유체와 비교하여 유한 척력적인 PS 유체의 경우 몇 가지 흥미로운 사실이 관찰되었다. 이를 보다 정성적으로 설명하기 위하여, 예컨대 Einstein 관계식에서 계산되는 mean-square displacement(MSD) 함수를 각각 kk -기여도(Figure 3), cc -기여도(Figure 4) 및 전체 tt -기여도(Figure 5)로 나누어 계산하여 이를 각각 t/τ^{HS} 의 시간 함수로 도식화

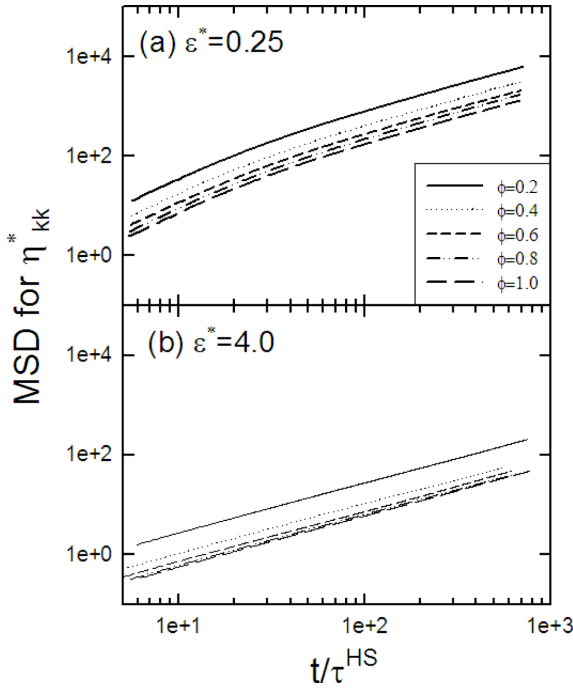


Figure 3. Mean-square displacement curve for the kinetic-kinetic contribution to shear viscosity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

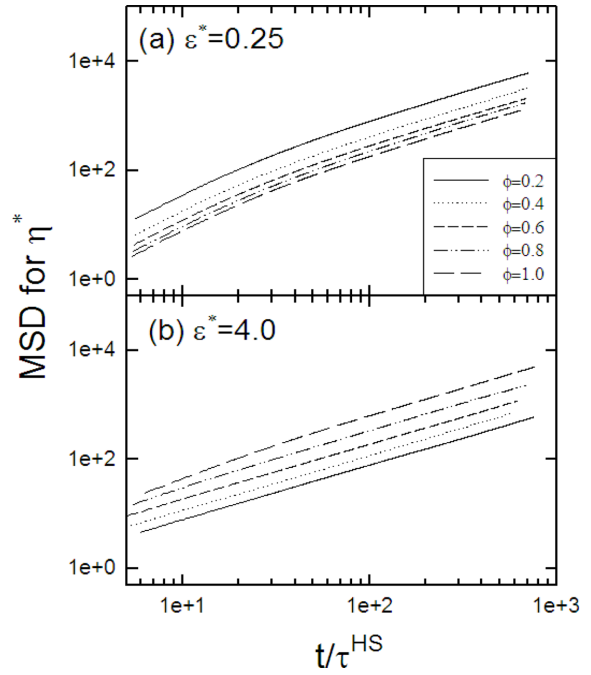


Figure 5. Mean-square displacement curve for shear viscosity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

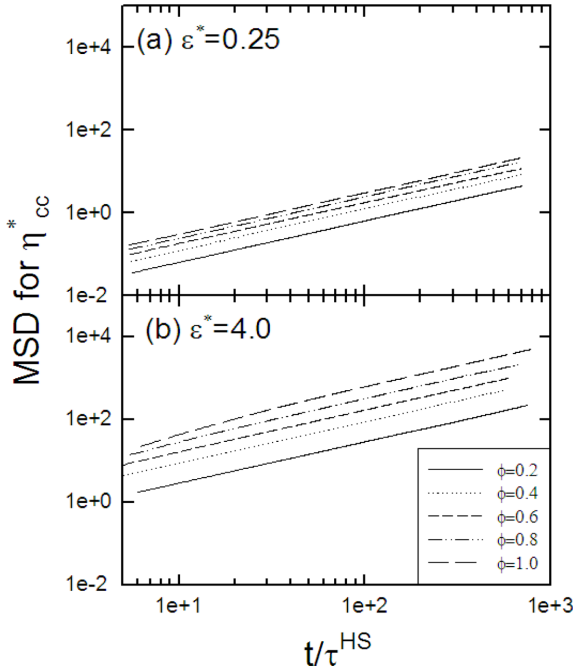


Figure 4. Mean-square displacement curve for the collision-collision contribution to shear viscosity as a function of t/τ^{HS} for (a) $\varepsilon^*=0.25$; (b) $\varepsilon^*=4.0$.

하였다. 여기에서, $\tau^{HS}(=6\sqrt{2}\phi/\sigma)$ 는 HS 유체의 평균 자유 시간(mean free time)을 의미한다.

Figure 2(상방향 삼각형) 및 Figure 3에서, PS 유체의 kk -기여도(η_{kk})는 ϕ 와 관계없이 척력적 에너지 조건에 따라 각각 일정한 상수의 값을 갖는다. 한편, Figure 2(하방향 삼각형) 및 Figure 4에 나타난 바와 같이, cc -기여도(η_{cc})는 모든 척력적 에너지 조건에 ϕ 가 증가할수록 급격히 증가하는 변화를 보인다. 전체적으로 Figure 2(단한 부호) 및 Figure 5와 같이, 낮은 척력적 에너지 조건($\varepsilon^*=0.25$ 및 $\varepsilon^*=0.75$)에서 전단 점도는 kk -기여도가 중요하며($\eta \approx \eta_{kk}$), 반면 높은 척력적 에너지 조건($\varepsilon^*=4.0$)에서는 밀도가 증가할수록 cc -기여도가 보다 중요하다($\varepsilon^*=4.0$ 및 $\phi \geq 0.4$ 의 경우 $\eta \approx \eta_{cc}$).

위와 같은 사실은 다음과 같이 분자 충돌 특성으로부터 재해석이 가능하다. HS 입자와 달리 침투 가능한 PS 입자는 ε^* 값 및 충돌 각에 따라 연체형 충돌(soft-type collision) 또는 강체형 충돌(hard-type collision)을 일으킨다. 매우 흥미롭게 전보에서² 보고한 바와 같이, 전체 충돌 횟수에서 연체형 충돌 및 강체형 충돌이 차지하는 비율은 충전 밀도 ϕ 와 전혀 무관하게 각각 $e^{-\varepsilon^*}$ 및 $(1-e^{-\varepsilon^*})$ 으로 측정되었다. 예를 들어, $\varepsilon^*=0.25$ 와 4.0의 경우 전체 충돌에서 연체형 충돌이 차지하는 비율은 모든 밀도 ϕ 에서 동일하게 각각 약 78와 1.8%이다.

연체형 충돌의 경우 단일성의 강체형 충돌과는 달리 일차 침투 충돌에 이어 이차 투과 충돌이 일어난다. 낮은 밀도의 경우 입자 충돌은 서로 무작위적이기에 비록 강체형 충돌이라도 전체 모멘텀의 변화는 미미하다. 그러나 연체형 충돌의 경우 강체형 충돌에 비하여 두 배의 충돌 횟수를 일으키며,

또한 후기 투과 충돌은 입자 직경 σ 거리 이내에서 일어나기 때문에 속도와 상호 상관성이 크다. 이러한 충돌 빈도수의 증가 및 충돌 전후의 속도 상관성 때문에 낮은 밀도에서는 ε^* 값과 η^{PS} 값은 서로 반비례의 관계를 갖는다(Figure 1에 나타난 $\phi=0.1$ 에서 η 참조).

한편, 밀도가 증가하여도 전술한 바와 같이 연체형 및 강체형 충돌 비율은 동일하게 유지된다. 낮은 척력적 에너지 $\varepsilon^*=0.25$ 의 경우 대부분(약 78%)이 연체형 충돌이며, 동시에 PS 유체의 밀도 증가가 입자의 구조적 변화를 주지 않기 때문에 전단 점도 계수는 밀도 변화에 상관없이 일정하게 유지된다. 반면, 높은 척력적 에너지 $\varepsilon^*=4.0$ 의 경우 대부분(약 98%)이 강체형 충돌이며, 비록 강체형 충돌 비율은 밀도에 상관없이 일정하게 유지되더라도 높은 밀도에서는 crowding 효과와 cage 효과에 의한 정적 구조적 변화가 발생하며, 동시에 이는 동적 backscattering 현상을 유발한다. 따라서 PS 유체는 높은 밀도에서 ε^* 값과 η^{PS} 값은 서로 비례적인 관계를 갖는다(Figure 1에 나타난 $\phi=1.0$ 에서 η 참조).

Figure 2(a)부터 Figure 2(d)에 나타난 바와 같이, 외삽법에 의하여 MD 전산 결과를 $\phi=0$ 의 희박 밀도의 조건으로 확장하는 경우, MD 전산 결과는 식 (4)에 주어진 PS 유체의 Boltzmann 점도식과 매우 정확한 일치도를 보이고 있다. 또한 MD 전산 결과를 본 연구에서 제안한 척력적 PS 유체의 경험적 Enskog 이론식과 비교할 때 비교적 우수한 결과를 얻을 수 있다. 즉, Figure 2(a)부터 Figure 2(c)에서 실선으로 주어진 Enskog 형태의 제안식은 거의 모든 밀도의 조건에서 특히 척력적 에너지가 감소할수록 보다 정확한 값을 제시하고 있다. 그러나 Figure 2(d)의 $\varepsilon^*=4.0$ 의 조건에서 전단 점도 계수는 $\phi \leq 0.4$ 의 범위에서 HS 유체와 매우 유사한 형태를 보이나 ϕ 가 더욱 증가함에 따라 본 제안식과의 오차가 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 높은 밀도 및 높은 척력적 에너지 조건에서 crowding 효과와 cage 효과와 함께 cluster formation에 의한 구조적 변화가 발생함을 의미한다. 동시에 이러한 경우 자체 충돌 특성에 기인되는 서로 상관된 속도 관계 등의 동적 효과가 매우 큰 영향을 준다. 한편, 이러한 특성은 상호 인력이 전혀 무시된 강체인 HS 입자에서도 나타나며, 유리 상전이와 같은 cluster formation에 의한 구조적 정적 특성과 함께 충돌 후 입자의 속도 변화는 backscattering이라는 매우 제한적인 범위를 가지며, 이러한 동적 특성은 이 동현상적 특이 현상을 유발한다.^{3,32,33}

결 론

본 연구에서는 침투 가능한 PS 모델 유체의 전단 점도 특성을 체계적으로 고찰하고자, 다양한 밀도 및 척력적 에너지 조건에서 MD 전산 모사를 수행하고 이를 문헌에 보고된 다양한 이론식들과 비교하였다. 동시에 HS 유체에 관한 Enskog

이론식을 기초로, PS 유체에 대하여 Enskog 형태의 경험적 전단 점도식을 제안하였다. 매우 희박 밀도 ($\phi \rightarrow 0$)의 조건에서 MD 전산 결과는 일차 Sonine 근사법을 이용한 PS Boltzmann 확산식과 매우 근접한 결과를 보여 주었다. 연체형 충돌이 주된 낮은 척력적 에너지 조건의 경우 전단 점도 계수는 매우 미미한 증가를 보이는 함수 형태를 보이나, 반면 강체형 충돌이 주된 높은 척력적 에너지 조건의 경우 밀도의 증가에 따라 급격한 증가를 보이는 함수 형태로 전환되었다. 한편, 특히 높은 밀도 및 높은 척력적 에너지 조건에서는 crowding 효과와 cage 효과에 의한 구조적 변화가 발생하며, 동시에 이는 동적 이동 현상특성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 325 (2011).
2. C.-H. Kim and S.-H. Suh, *Polym. Korea*, **35**, 513 (2011).
3. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, Amsterdam, 2006.
4. C. Mayer, E. Zaccarelli, E. Stiakakis, C. N. Likos, F. Sciortino, A. Munam, M. Gauthier, N. Hadjichristidis, H. Iatrou, P. Tartaglia, H. Löwen and D. Vlassopoulos, *Nat. Mater.*, **7**, 780 (2008).
5. A. Jusufi and C. N. Likos, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 1753 (2009).
6. C. N. Likos, *Phys. Rep.*, **348**, 267 (2001).
7. C. N. Likos, *Soft Matter*, **2**, 478 (2006).
8. M. Schmidt and M. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6308 (2002).
9. N. Choudhury and S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4827 (2003).
10. L. Acedo and A. Santos, *Phys. Lett. A*, **323**, 427 (2004).
11. A. Malijevský and A. Santos, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074508 (2006).
12. A. Santos and A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **75**, 021201 (2007).
13. A. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **76**, 021504 (2007).
14. K. Zhang and P. Charbonneau, *J. Chem. Phys.*, **136**, 214106 (2012).
15. K. Qamhieh and A. A. Khaleel, *Colloids Surf. A*, **442**, 191 (2014).
16. S. B. Yuste, A. Santos, and M. L. de Haro, *Mol. Phys.*, **109**, 987 (2011).
17. R. Fantoni, A. Malijevský, A. Santos, and A. Giacometti, *Mol. Phys.*, **109**, 2723 (2011).
18. S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-C. Kim, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **82**, 051202 (2010).
19. S.-C. Kim and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9880 (2002).
20. S.-C. Kim, B.-S. Seong, and S.-H. Suh, *J. Chem. Phys.*, **131**, 134701 (2009).
21. S.-H. Suh and H. L. Liu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 1336 (2011).
22. V. Chihaiia, J. M. Calderon-Moreno, N. Stanica, V. Parvulescu, M. Gartner, and S.-H. Suh, *Rev. Roum. Chim.*, **56**, 1115 (2011).

23. C.-H. Kim, S.-H. Suh, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 594 (2016).
24. S. Viscardy, arXiv:cond-mat/0601210v2 [cond-mat.stat-mech], 2010; Ph. D. thesis, Univ. Libre de Bruxelles, 2005.
25. J. Maxwell, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **156**, 249 (1866).
26. L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, S. G. Brush, Editor, Dover, NY, 1995.
27. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
28. A. Santos, in *Rarefied Gas Dynamics*, M. Capitelli, Editor, *AIP Conf. Proc.* No. 762, NY, pp. 276-281 (2005).
29. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc., NY, 1954.
30. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
31. H. Sigurgeirsson and D. M. Heyes, *J. Molec. Phys.*, **101**, 469 (2003).
32. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
33. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.