

막기공의 좁은 공간에서의 콜로이드입자의 제한적 확산에 관한 이론예측

전 명 석[†]

한국과학기술연구원 고분자부 분리막실
(1997년 9월 26일 접수, 1998년 2월 10일 채택)

Theoretical Prediction on the Hindered Diffusion of Colloidal Particles Within Narrow Spaces of Membrane Pores

Myung-Suk Chun[†]

Membranes Lab., Polymer Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650
(Received 26 September 1997; accepted 10 February 1998)

요 약

용질입자들의 임의적인 자리바꿈과 상호교환의 추계적 섭동에 기초한 깁스 앙상블 몬테카를로(Gibbs ensemble Monte Carlo) 수치모사를 수행하여 슬릿(slit)형 기공과 벌크용액에서의 농도분포를 구하였다. 기본적으로 용질입자들의 한정된 공간에서의 운동은 브라운 운동과 주위의 유체의 움직임에 따른 결과인데, 점근조화(asymptotic matching)법에 기초하여 최근에 새로이 제시된 확산제한인자(diffusive hindrance factor)를 적용하였다. 장거리(long-range) 정전기적 상호작용 에너지는 선형 포아송-볼츠만식의 해를 정확히 제공할 수 있는 특이점 방법에 의해 산출하였다. 용질입자들과 기공벽면의 하전여부에 상관없이 입자농도의 증가에 따른 입자-입자간의 상호작용이 기공벽면부근에서의 농도 상승을 가져옴을 확인하였다. 주어진 기공과 입자크기에서의 제한적 확산계수(hindered diffusion coefficient)값은, 입자농도와 용액 중의 이온농도가 증가함에 따라 입자-벽면과 입자-입자간 상호작용의 복합적인 영향으로 증가하였다.

Abstract—Concentration profiles of spherical solutes both in a slit pore and in a bulk are obtained for a wide range of solute concentrations by employing the *Gibbs ensemble Monte Carlo* scheme, in which two kinds of *stochastic perturbations* are performed with a random displacement of solutes and random interchanges of solutes. In principle, the solute particle is in motion due to a combination of Brownian movement and convective displacement by the surrounding fluid. The hydrodynamic coefficient for diffusive hindrance factor applied in this study is the recently provided result using an *asymptotic matching* technique. The *long-range* electrostatic interactions between the particle and the adjacent wall and between the particles are determined by solving with the singularity method, which provides accurate solutions to the linearized Poisson-Boltzmann equation. The obtained concentration profiles indicate that, whether both solutes and pores are uncharged or of like charge, solute-solute interactions promote *concentration buildup* near the pore wall. Due to the interplay of solute-solute and solute-wall interactions associated with repulsive energy, the *hindered diffusion coefficient* of charged system is predicted to increase with increasing solute concentration or ionic strength of solution, for a given relative pore size. Present investigation with the *Gibbs ensemble Monte Carlo* has made it possible to provide a proper estimation for the charged systems at *non-dilute* concentrations.

Key words: Hindered Diffusion, Monte Carlo Simulation, Slit Pore, Electrostatic Interaction, Asymptotic Matching

1. 서 론

하전된(charged) 콜로이드나 수용성 생체고분자인 단백질들의 좁은 공간에서의 브라운 운동은 한외 및 정밀여과 등의 막분리[1-3], 크로마토그래피 분취[4] 등의 분리프로세스나, 생체내 혈관에서의 투석[5] 등에 대한 물질전달 현상을 미시적으로 규명하는데 있어서

중요하다. 단단한 벽면으로 한정된(bounded or restricted) 좁은 공간에서의 용질입자들의 확산계수가 무한(unbounded) 공간인 벌크용액에서의 그것보다 낮아지는 이른바 제한적 확산(hindered diffusion) 현상은 수력적(hydrodynamic) 효과와 평형분배(equilibrium partitioning) 효과가 복합적으로 연관되어 있다[6]. 전형적인 좁은 공간을 형성하는 막기공에서, 벽면에 의한 수력적 영향은 스톱스 항력(Stokes drag)을 증가시키고 동시에 입자의 이동도(mobility)를 감소시켜 주며, 평형분배는 입자-벽면간의 입체(steric) 영향이나 외부 포텐셜(potential)

[†]E-mail: mschun@kistmail.kist.re.kr

인 콜로이드상호작용(colloidal interaction)에 의해 기공-벌크영역간에 농도가 분배된다.

약 20년전, Brenner와 Gaydos[7]는 원통관을 흐르는 단일 구형입자의 제한적 이동(hindered transport)에 대해 해석하고 입자의 항력과 속도의 지연에 연관된 제한인자(hindrance factor)들을 이론적으로 정의하여 제시한 바 있다. Malone과 Anderson[8]은 track-etched 막의 실린더형 기공을 통한 라텍스(latex) 입자를, Baltus와 Anderson[9]은 마름모형(rhombic) 기공에서의 asphaltene의 확산계수를 실험적으로 측정하여 분산용액의 이온화 세기(ionic strength)가 감소하면 입자의 확산계수는 감소됨을 보였다. 실험값이 이론적인 예측보다 낮은 결과로부터 정전기적(electrostatic) 상호작용의 영향이 고려되어야 함을 제안한 바 있다. 그 후에, Lin과 Deen[10]은 potassium polystyrene sulfonate(K-PSS)의 track-etched 막기공에 대한 제한적 확산계수(hindered diffusion coefficient)를 실험적으로 측정하고 선형 고분자전해질에 대해 비교적 간단히 유도된 이론관계식과 비교해서 상당히 일치하는 사실을 확인하였다. 그들의 결과는 이온화 세기의 영향이 막전달에 있어서 중요함을 한층 더 명확히 보여 주었다. 실린더형 기공에서의 용질입자의 제한적 확산에 대한 한층 진전되고 체계화된 이론적 연구는 극히 최근에도 계속 발표되고 있다. Nitsche와 Balgi[11]는 점근조화(asymptotic matching)법을 적용하여 Brenner와 Gaydos[7]가 제시한 구형입자에 대한 제한인자식을 보완하였고, Nitsche[12]는 회전확산(rotational diffusion)이 있게 되는 보다 복잡한 비구형(non-spherical) 입자에 대해서 해석하였다. 하지만 지금까지의 해석적인 연구결과들은 공통적으로 용질의 농도가 무한히 묽은(infinite diluted) 경우에만 적용될 수 있어 용질의 농도가 진한 실체의 경우에 적용시키는데에 근본적인 한계점을 지니고 있다.

좁은 공간의 실제 구조는 다양한 형태로 존재하지만, 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 두 무한 평판이 일정한 간격을 두고 맞대어 있는 슬릿(slit)형 기공을 well-defined 모델로 설정하였다. 그러면, 두께방향(즉, x방향)만이 고려되므로 기하학적 구조에서 비롯되는 문제의 복잡성이 한층 절감된다. 직경 d 인 용질입자들이 간격 W 인 슬릿형 기공에 있는 경우, 기공에서의 확산계수 D^p 와 벌크에서의 확산계수 D_∞ 간의 비(ratio)인 제한적 확산계수(hindered diffusion coefficient) H 는 다음으로 표현된다.

$$H = \frac{D^p}{D_\infty} \equiv K Q_d \quad (1)$$

윗식에서, K 는 기공과 벌크영역에서의 용질농도의 비인 평형분배계수(partition coefficient)이고, Q_d 는 용질이 U 의 속도로 측방향 이동함에 따라 증가된 항력을 대변하는 확산제한인자(diffusive hindrance factor)로서 각각 다음과 같다.

factor)로서 각각 다음과 같다.

$$K = \frac{\int_0^{1-\lambda} C(\beta) d\beta}{\int_0^1 C(\beta) d\beta}, \quad (2)$$

$$Q_d = \frac{\int_0^{1-\lambda} Q C(\beta) d\beta}{\int_0^1 C(\beta) d\beta}, \quad (3)$$

여기서, $\lambda(d/W=d/2h)$ 는 무차원 입자크기, $\beta(x/h)$ 는 무차원 입자위치, $C(\beta)$ 는 기공내에서의 농도분포, Q 는 수력적 계수(hydrodynamic coefficient)로서 β 지점에서의 이동도와 무한공간 유체에서의 입자 이동도간의 비이다. 슬릿형 기공에 대해 Pawar와 Anderson[13]은 점근조화기법과 벽면에 의해 상승된 점성항력에서 유도된 중전의 결과로부터 λ 에 대한 정규전개(regular expansion)로 표현되는 $Q(\lambda)$ 식을 유도하였고, 그 식이 상당히 좁은 기공(대략 λ 가 0.6수준까지)에도 적용될 수 있음을 제시하였다. 장거리(long-range) 콜로이드상호작용에 의한 포텐셜에너지를 $E(\beta)$ 라하면 무한히 묽은 용액의 경우에는 $C(\beta) = \exp(-E(\beta)/kT)$ 이다.

(1) 식에 제시된 바와 같이 제한적 확산계수 H 를 산출하기 위해서는 기공과 벌크에서의 용질입자의 농도분포를 구해야 됨을 알 수 있다. 이 경우에, 농도분포는 진한 용질농도에서의 입자-입자간 그리고 입자-벽면간의 콜로이드상호작용에 의해 주어진 분산계가 갖는 전체 포텐셜에 의해 결정된다. 즉, 용질농도가 진해지면 무엇보다도 하전된 용질입자들 상호간에 존재하는 포텐셜에너지에 급격한 변화가 일어남을 쉽게 예측할 수 있고 이는 콜로이드 분산계에 관한 연구들에서 잘 밝혀져 있다[14]. Chun과 Phillips[15]는 막기공에서의 하전된 콜로이드입자들에 대한 깁스앙상블 몬테카를로(Gibbs ensemble Monte Carlo: GEMC) 수치모사를 수행하여 입자의 농도분배계수(concentration partition coefficient)를 예측하였다. 그들의 새로운 결과는 virial expansion[16]이나 density functional 이론[17]과 같은 기존의 방식으로는 상당히 제한적이었던 진한 농도의 콜로이드 분산계에 대한 해석이 가능함을 보여 주었다.

본 연구에서는, GEMC에 의해 산출된 분배계수를 근거로 하여 제한적 확산계수 H 값을 이론적으로 제시하였다. 입자의 농도와 용액의 이온화 세기에 따라 수치적으로 결정된 기공 및 벌크에서의 농도분포를 보였고, 예측된 제한적 확산계수의 변화자동을 심층 분석하였다. 이는 궁극적으로 관련 연구분야인 콜로이드입자의 막여과에서의 전달에 관한 원리를 이해하고 분리 메커니즘을 규명하는데에 있어서 기초적인 의의를 갖는다.

2. 문제의 구성

2-1. 깁스앙상블 몬테카를로(Gibbs ensemble Monte Carlo: GEMC)법

각 영역에 대한 입자의 농도분포를 구하기 위해 GEMC 모사를 수행하였다. GEMC법에 대한 구체적인 원리는 기존의 논문들[18-20]에서 찾아볼 수 있다. 기본적으로 추계적 과정(stochastic process)인 GEMC는 canonical(NVT), isobaric-isothermal(NPT), 그리고 grand canonical(μ VT) 앙상블[21, 22]의 조합으로, 기공과 벌크영역을 동시에 설정하고 각 영역내에서의 입자들의 임의적 자리바꿈(random displacement)과 두 영역간의 부피변화와 입자들의 교환(interchange)을 임의로 반복시행하여 최종적인 평형조건을 만족하도록 한다. 그런데, 기액 상평형(vapor-liquid equilibria) 문제[19, 20]와 달리, Fig. 1과 같은 기공의 경우는 solid boundary로 구성되므로 두 영역간의 화학포텐셜이 같으면 기계적 평형조건을 자동 만족하게 되므로 부피교환 과정은 불필요하게 된다[15]. 주기적 경계조건(periodic boundary condition)의

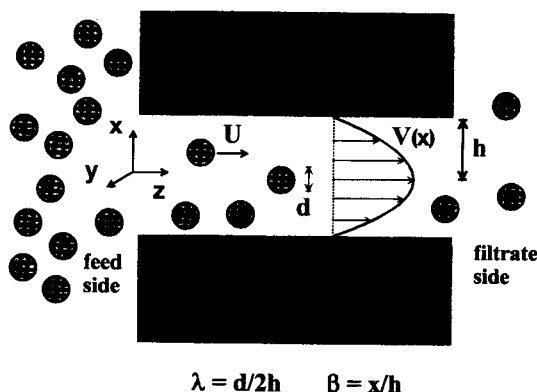


Fig. 1. A schematic illustration of the hindered diffusion of colloidal particles through the slit-like pores.

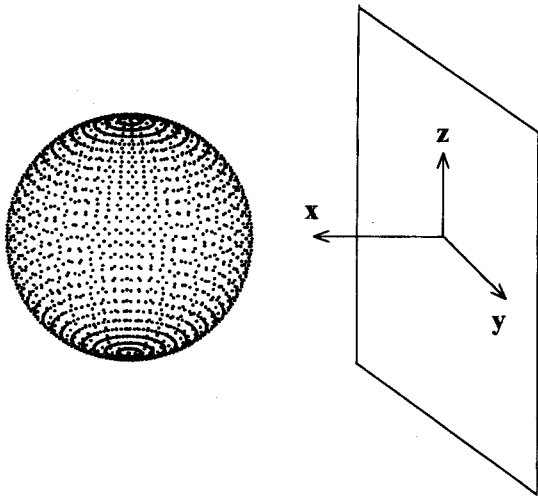


Fig. 2. Particle-wall interacting system; surface points on the particle are spaced at $\pi/32$ rads in θ and ϕ directions.

설정은 벌크영역은 x, y, z의 모든 방향에 대해, 기공영역은 y와 z방향에 대해서만 적용된다. 이에 따라 하나의 주기적 기본단위(periodic unit cell)는 벌크에서는 항상 정사각형이지만, 기공에서는 간격은 일정하게 고정되지만 모사 조건에 따른 y와 z방향에서의 크기 변화로 직사각형을 갖게 된다.

각 영역내에서 입자들의 임의적 자리바꿈과정은 NVT 메트로폴리 스법[23]에 따른다. NVT 앙상블에서 α 계의 상태는 $\exp(-E^\alpha/kT)$ 에 비례하는 확률로 일어나는데 새로운 배열(configuration)은 다음의 확률로 생성된다.

$$p_D = \min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta E^\alpha}{kT} \right) \right] \quad (4)$$

여기서, ΔE^α 는 입자의 자리바꿈 전후에 대한 상호에너지의 변화이다. 가장 단순한 경우로서 오로지 크기에 의한 입체적 상호작용(steric interaction)만이 존재하는 경우에는, 두 입자간 또는 벽면-입자간의 서로 겹쳐지는 거리내에서의 에너지는 ∞ 이고, 그 이외의 경우는 0인 포텐셜에너지를 갖는다. 즉, 중첩(overlap)이 있게 되면 새로운 배열 대신에 전단계의 배열을 취한다. 임의적으로 이동되는 거리의 크기는 다음으로 정해진다.

$$\begin{aligned} dx &= (\text{scaled step } x) \times (2.0 \times \text{drnurf}() - 1.0) \\ dy &= (\text{scaled step } y) \times (2.0 \times \text{drnurf}() - 1.0) \\ dz &= (\text{scaled step } z) \times (2.0 \times \text{drnurf}() - 1.0) \end{aligned} \quad (5)$$

윗식에서 drnurf()는 계속적인 GEMC 진행에 따라 0과 1사이에서 임의로 생성된 수치(generated random number)이고, scaled step은 주기적 기본단위의 체적, 용질입자의 농도, 그리고 최대이동거리(maximum displacement)에서 결정된다. 주기적 경계조건을 올바르게 고려하여 중첩 테스트를 거친 후, 새로이 형성된 배열에 대한 판정을 매번 실시한다. 이에 대한 criteria는, random number가 (4)식에서 산출된 p_D 값보다 작으면 새로운 배열을 취하고, 반대로 random number가 p_D 값보다 크면 버린다. 이어서, 입자교환과정인 μVT 단계에서는 α 계에서 β 계로 입자가 움직이면, α 에서는 입자가 소멸되는 반면에, β 에서는 입자가 그만큼 새로이 생성된다. 이 과정에 따른 입자배열을 지배하는 확률은 최종적으로 다음과 같이

$$p_T = \min \left[1, \exp \left\{ \ln \left(\frac{N^\alpha V^\beta}{(N^\beta + 1) V^\alpha} \right) - \frac{\Delta E^\alpha + \Delta E^\beta}{kT} \right\} \right] \quad (6)$$

유도되며[15, 20], 새로이 형성된 배열에 대한 판정의 실시는 NVT 단계와 마찬가지로이다. NVT나 NPT 몬테카를로와 달리 GEMC에서는 각 영역간의 입자들 상호교환으로 입자갯수가 계속적으로 변하므로 각 시행단계에서의 확률값도 이에 따라 변하게 된다.

2-2. 정전기적 상호작용의 해석

임의의 표면전하를 갖는 하전된 입자들로 분산된 콜로이드용액의 경우, 하전된 기공 벽면과의 정전기적 상호작용에 의한 에너지가 앞서의 (4)와 (6) 식의 에너지항인 E에 기여하게 된다. 브라운 열적 포텐셜인 kT/e 보다 크기 않은 포텐셜을 가진 표면들간의 정전기적 상호작용에 대해서는 Debye-Hückel 근사가 적용되어 다음의 선형 포아송-볼츠만(Poisson-Boltzmann: P-B)식이 얻어진다[24, 25].

$$\nabla^2 \Psi = (\kappa a)^2 \Psi \quad (7)$$

위의 선형 P-B식에서, 정전위(electrostatic potential) Ψ 는 일정한 표면 포텐셜(surface potential)로, 라플라시안 연산자인 ∇^2 는 용질입자의 반경 a로 무차원화시킨 것이고, κ 는 Debye 이중층 두께(double layer thickness)의 역수로 정의된다. 25 °C에서 이온들이 1-1로 해리되는 대칭형 전해질수용액의 경우에 대해 물리적 상수들을 도입하면 $\kappa(\text{nm}^{-1}) = 3.278 \sqrt{\text{ionic strength (Mol)}}$ 으로 표현된다. 하전 입자들의 분산용액에서 자유에너지는 전체 전하량이 일정한 경우와 경계면에서의 포텐셜이 일정한 두 경우를 각각 생각해 볼 수 있다. 따라서, (7)식의 해를 구하기 위한 경계조건으로서 다음과 같이 입자의 표면전하가 일정한 경우(constant charge)와 입자의 표면포텐셜이 일정한 경우(constant potential)가 다음과 같이

$$\underline{n} \cdot \nabla \Psi = \sigma \quad \text{on } S \quad (8a)$$

$$\Psi = \Psi_s \quad \text{on } S \quad (8b)$$

있는데, 본 연구에서는 용질이나 기공표면 S가 일정한 표면전하밀도 σ 를 갖는 전자의 경우를 적용하기로 한다. 여기서, \underline{n} 은 용질입자의 표면에서 외부로 향하는 단위법선벡터이다. 물론, 표면포텐셜 Ψ_s 이 일정한 후자의 경계조건도 고려될 수 있는데 이에 대한 해석은 훨씬 수월한 문제가 된다. 일정한 표면전하의 경계조건에 대한 선형 P-B식의 부정확성은 단지 두 표면이 상당히 가까이 근접한 경우에 나타나지만, 이러한 거리는 장거리가 아닌 단거리(short-range) 상호작용에너지의 영역으로서 우리의 관심대상에 해당되지 않는다. 또한, 통계역학적 이론연구인 적분식 원리를 통해 낮은 이온화 세기와 표면포텐셜에서 hypernetted chain/mean-sphere 근사의 limiting case로서 P-B식의 타당성이 입증되어 제시된 바 있다. 즉, 본 연구에서 선형 P-B식에 의해 구해진 상호작용 에너지는 주어진 콜로이드용액의 GEMC 모사를 위한 정성적, 그리고 정량적 거동을 대변한다고 할 수 있다[15].

(8a)식의 경계조건을 갖는 선형 P-B식의 해는 최근에 Phillips[26]에 의해 시도된 특이점(singularity) 방법으로 구한다. 일찍이 Dabros[27]는 이 방법에 의해 낮은 레이놀즈수에 대한 수력적 문제를 해석한 바 있다. 그 기본적 원리는 주어진 장(field)에서 어떤 입자에 대한 포텐셜의 일반해는, 단일로 존재하는 경우는 입자중심에 위치하는 점힘(point force, 정전위장에서는 point charge)의 알고 있는 특이해(known singularity)로 결정된다는 사실이다. N개 입자들이 존재하는 경우에는 각 입자들 중심에서의 특이점과 g개의 미지의 중심이의 특이점(unknown off-center singularity)들의 기여에 의한 포텐셜(가

각 Ψ_c, Ψ_{oc} 합으로 표현됨에 있다. 즉, 구형인 입자-입자간의 상호작용에서는 표면상 임의지점(x_j)에서 결정되는 표면전하는

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_s(x_j) &= \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{c,i}(x_j) \right) \\ &+ \sum_{i=1}^{N-M} \left(\mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{oc,i}(x_j) \right) \quad (j=1-M) \end{aligned} \quad (9)$$

인 관계에서 구성되는 대형 매트릭스(matrix)에서 결정되는데, 특이점 세기(singularity strength)값들은 입자에 주어진 M개의 표면점(surface point)에 대해 경계조건에서 벗어나서 파생되는 residual들을 최소화함으로써 최종적으로 구해진다. Fig. 2는 구형 입자표면위에 총 1986개인 표면점들을 보여주고 있고, 최소화 과정은 Integrated Mathematics Subroutine Library(IMSL)의 Double-Precision Least-Square Regression Routine(DLSQRR)을 사용했다[15,26]. 한편, 입자-벽면간의 상호작용에서는 평면인 경계면에 대해 반사법(method of reflection)이 적용된다. 즉, 각각의 실제 특이점들에 대해 대칭적인 거울상 특이점(image singularity)들을 고려하여

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{2N} \left(\mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{oc,i}(x_j) + \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{oc,i}^{im}(x_j) \right) + \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{wall}(x_j) \\ + \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{c,i}(x_j) + \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_{c,i}^{im}(x_j) \right) = \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi_s(x_j) \quad (j=1-M) \end{aligned} \quad (10)$$

와 같이 구성된다.

2.3. 상호에너지(interaction energy) 계산

정전위 Ψ 가 일단 구해졌으면 이로부터 다음과 같이 정전력 F를 구할 수 있는데,

$$\mathbf{F} = \int_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS \quad (11)$$

Maxwell 응력텐서 T는 다음으로

$$\mathbf{T} = (\Pi + \epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}/2) \mathbf{I} - \epsilon \mathbf{E} \mathbf{E} \quad (12)$$

표현된다[15]. 여기서, ϵ 는 유전상수(dielectric constant), \mathbf{I} 는 단위텐서(identity tensor), $\mathbf{E}(= -\nabla \Psi)$ 는 정전위장, 그리고 $\Pi(= \epsilon \kappa^2 \Psi^2/2)$ 는 삼투압이다. 반경 a인 구형입자에 대해 단위벡터인 $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ 를 정의하면 구형좌표계에서의 면적분인 (11) 식은 다음과 같다. 즉,

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \int_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS = \mathbf{e}_r \cdot \int_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS \\ &= \int_S [\cos \theta \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{e}_r - \sin \theta \mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{e}_r] dS \\ &= \int_S [\cos \theta T_{rr} - \sin \theta T_{r\theta}] r^2 \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (13)$$

여기서,

$$T_{rr} = \Pi + \epsilon(E_r^2 + E_\theta^2)/2 - \epsilon E_r E_\theta \quad (14a)$$

$$T_{r\theta} = -\epsilon E_r E_\theta \quad (14b)$$

이다. 구형입자에 가해지는 정전력 F가 구해지면, 거리 h만큼 떨어진 입자-입자간 그리고 입자-벽면간의 에너지분포는

$$E = \int_{-\infty}^h F dx \quad (15)$$

으로 산출된다. 진한 농도의 분산계에 대한 전체 에너지는 통상 $\kappa a \geq 1$ 인 조건에서는 pair-wise additive 가정을 무리없이 적용할 수 있고

상당히 정확한 결과를 얻을 수 있다[14, 15, 26]. N개의 입자들이 벌크에 존재하는 경우는 입자들 상호간(s-s)의 pair-wise additive 관계로부터

$$E_{total}^{bulk} = E_{s-s}^{bulk} = \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^N E_{ij} \quad (16)$$

이고, N개의 입자들이 기공에 존재하는 경우는 다음과 같이 입자들 상호간(s-s) 그리고 입자들과 기공 벽면간(s-w)에 대해 pair-wise additive를 적용한다.

$$E_{total}^{pore} = E_{s-s}^{pore} + E_{s-w}^{pore} = \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^N E_{ij} + \sum_{w=1}^2 \sum_{i=1}^N E_{iw} \quad (17)$$

이로부터 GEMC 모사 수행에 연속적으로 요구되는 (4)와 (6) 식에서의 에너지 E값이 결정된다.

3. 전산모사수행

본 연구의 GEMC 전산모사에서 한 주기(cycle)는, 기공과 벌크 영역에서의 입자들 자리바꿈 시행횟수와 두 영역간의 입자들 상호교환 시행횟수로 이루어진다. 입자갯수에 상관없이 일관성있는 계산 결과를 얻도록 충분히 많은 입자(통상 500-1,300개)를, 그리고 최초 상태는 면심입방(face-centered cubic) 격자배열로 입력시킨다. 용질 입자의 반경은 20 nm로 고정시키고 기공의 간격(W) 값을 변화시켜서 원하는 입자-기공크기의 비 λ 를 설정한다. 반복계산에 대한 경험에서 판단되는 조정인자(adjust parameter)의 설정과 운용이 중요하게 작용한다[20, 23]. 즉, 입자들의 자리바꿈과정에서 x, y, z방향으로의 임의적인 이동거리는 형성된 주기적 기본단위 크기의 50%로 하였다. 입자들의 교환에서는 각 영역에 존재하는 입자들 갯수의 4-8% 범위가 실제로 교환되도록 유지시켰다. 확률 criteria의 판정에 따른 입자교환의 성공률은 낮은 입자농도와 넓은 간격의 기공에서 높고(약 70-80%), 입자농도가 진할수록 그리고 기공간격이 좁을수록 감소(약 30-40% 수준)되었다. 본 연구의 GEMC 모사에서는 수치변화폭이 급격한 2.4×10^4 configuration후에 대부분이 평형상태에 도달되었고, 그 이후 계속해서 생성되는 4.20×10^4 configuration으로 농도분포에 대한 평균값을 산출하였다. 농도분포의 변화폭을 줄이기 위해서는 계산수행에서 입자갯수를 많이 늘리면 되지만 그에 따라서 CPU시간이 길어짐을 감수해야 한다. 모든 계산은 Hewlett-Packard 9000, 715/100 엔지니어링 워크스테이션(Palo Alto, CA)으로 수행하였다.

Pair-wise additive에 의해 임의의 입자들이 임의의 위치에 존재함에 따른 전체 에너지의 산출이 가능한데 에너지분포에서 미리 정해진 거리이외에 대한 에너지는 Newton-Gregory forward polynomials 방식에 의한 7차 다항식으로 내삽(interpolation)하여 결정하였다. 내삽에 요구되는 함수값은 20-36개를 취했고, 고차 다항식이 고유하게 갖는 주기적 진동특성에서 파생되는 오차크기는 Smith와 Deen[28]이 다음과 같이

$$E(h) = \sum_{j=1}^2 A_{1,j} \exp(-A_{2,j} h) \quad (18)$$

제시한 지수(exponential)함수의 형태로 감소되는 에너지분포와 비교, 확인하였다. 여기서, regression으로 정해지는 $A_{1,j}$ 와 $A_{2,j}$ 는 Debye 이중층 두께와 표면전하밀도의 함수이다. 다항식에 의한 농도분배계수를 위의 (18) 식에 의해 얻어진 것과 비교한 결과 무시될 수 있는 오차범위인 4% 이하의 차이를 나타냈다. 전체 계산에 요구되는 시간은 하전된 입자의 경우에 대폭 늘어나서 20-30 CPU hour를 소비하

였다.

4. 결과 및 고찰

먼저, 슬릿형 기공에서의 제한적 확산계수 H 를 얻기 위해 요구되는 확산제한인자의 (3) 식에서 수력적 계수 Q 의 관계식에 대한 고찰이 중요하다. Happel과 Brenner[29]는 중심선 근사(centerline approximation)법에 의해, 그리고 최근에 Pawar와 Anderson[13]은 점근조화법에 의해 각각 다음과 같이

$$Q_{\text{centerline}} = 1 - 1.004\lambda + 0.418\lambda^3 + 0.21\lambda^4 - 0.169\lambda^5 + O(\lambda^6) \quad (19)$$

$$Q_{\text{matching}} = [1 + (9/16)\lambda \ln \lambda - 1.19358\lambda + 0.159317\lambda^3] / (1 - \lambda) \quad (20)$$

유도하여 제시하였다. 여기서, Q 가 λ 만의 함수이므로 (1) 식에서 $H = KQ$ 와 같다. 비하전이고 무한히 묶은 용액의 경우에는 $K = 1 - \lambda$

로 된다. Fig. 3은 점근조화법에 의한 Q 가 중심선 근사법에 의한 것보다 Weinbaum[30]의 수치결과에 보다 잘 일치함을 확연히 보여주고 있다. 두 결과가 일치하는 거동을 좀더 자세히 살펴보면, 확산제한인자 Q 에 있어서는 $\lambda \leq 0.5$ 인 범위까지 거의 일치하고, H 에 있어서는 $\lambda \leq 0.8$ 인 범위까지 점근조화법이 훨씬 정확한 결과로 판단된다. 이는 중심선 근사법의 경우는 벽면에서 멀리 떨어진 중심부근에서의 근사해석을 기준으로 했기 때문에 작은 λ 의 경우에만 정확성을 갖지만, 점근조화법에서는 입자의 반경거리이내인 벽면부근에서의 내부(inner)전개와 벽면에서 상당히 떨어진 중심부근에서의 외부(outer)전개에 따른 상호 조화방식이기 때문이다. 더욱이, 점근조화법에 의해 유도된 (20)식의 장점으로 비하전인 경우뿐 아니라 장거리 상호작용이 있는 경우에도 일반적인 적용이 가능하다는 점을 주목해야 한다. 아무튼, 본 연구에서 중심선 근사대신에 점근조화법을 적용하여 제한적 확산계수를 구한 것에 대한 타당성이 Fig. 3을 통해 검증되었다고 하겠다.

Fig. 4와 5는 콜로이드상호작용이 없이 오로지 입체적 상호작용만 있는 비하전인 경우의 기공과 벌크에서의 농도분포에 대한 GEMC 결과를 보인 것이다. 여기서의 거리는, 기공에서는 중심부터 벽면까지인 h 로, 벌크에서는 용질입자의 직경으로 각각 무차원화시킨 것이다. 용질의 농도가 20.9 % (부피)로 증가하면 농도분포 곡선의 변화폭은 커지고 특히 기공영역에서는 벽면부근에서의 농도가 상승(enriching)됨을 볼 수 있다. Fig. 5와 같은 농도변화에 대한 벌크에서의 거동은 일반적인 콜로이드 분산계에서 얻어지는 반경방향 분포함수(radial distribution function)의 특징과 일치된다[14]. Fig. 6은 비하전인 경우에 대해 입자농도를 31.4 % (부피)까지 변화시키에 따른 제한적 확산계수 H 값의 결과로서 λ 가 커질수록(즉, 기공이 좁아질수록) 기공에서의 확산은 감소된다. λ 가 0.86이후는 H 값이 0으로, 이는 기공공간이 매우 좁은 경우(highly restricted narrow pore)에서는 양 벽면의 영향으로 실질적으로 기공내에서 입자의 확산이 일어나지 않음을 알 수 있다. 동일한 λ 에 대해 용질의 농도가 증가할수록 H 값은 증가함을 볼 수 있으나 그 증가폭은 분배계수에 비교해서 상당히 작음을 알 수 있다. 제한적 확산계수 H 와 분배계수 K 는 입자농도의 변화에 대해 기본적으로는 같은 거동을 보이지만, H 값이 K 에 비해 작은 변화폭을 나타내는 원인은 입자크기의 함수인 수력적 계수 $Q(\lambda)$ 의 역할로써 비수력적 역할이 억제되었기 때문이다. 그리고 이같은 작용은 기공이 좁아질수록 λ 와 수력적 계수 Q 의 역할이 더욱 커져 H

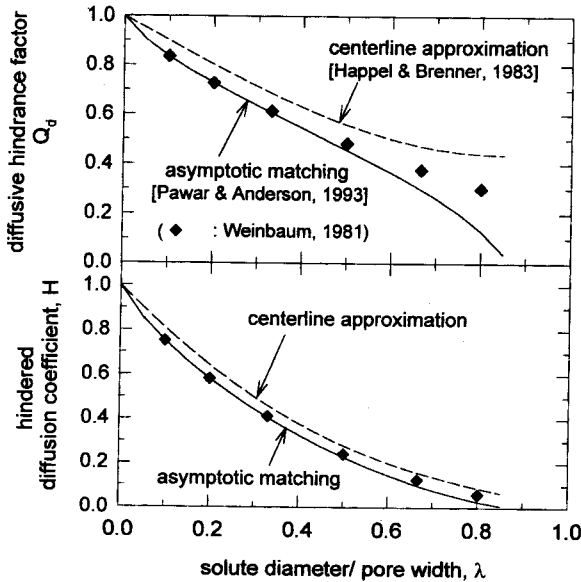


Fig. 3. Comparison of the predictions of diffusive hindrance factor K and resulting hindered diffusion coefficient H for uncharged case under centerline approximation, matched asymptotic method, and the exact numerical results of Weinbaum[29].

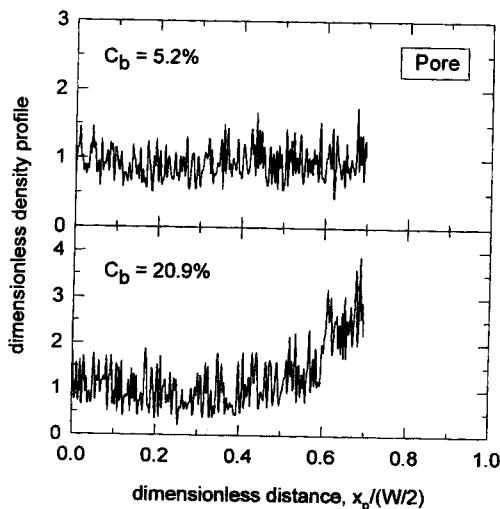


Fig. 4. Density profiles of uncharged solutes in slit pores for $\lambda=0.3$ and solute concentrations of 5.2 and 20.9 %.

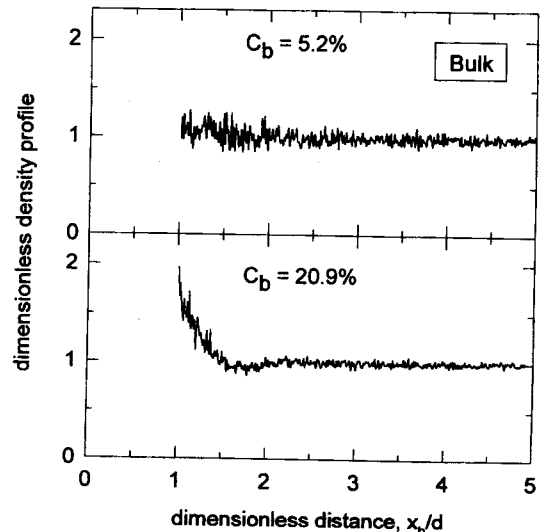


Fig. 5. Density profiles of uncharged solutes in the bulk for $\lambda=0.3$ and solute concentrations of 5.2 and 20.9 %.

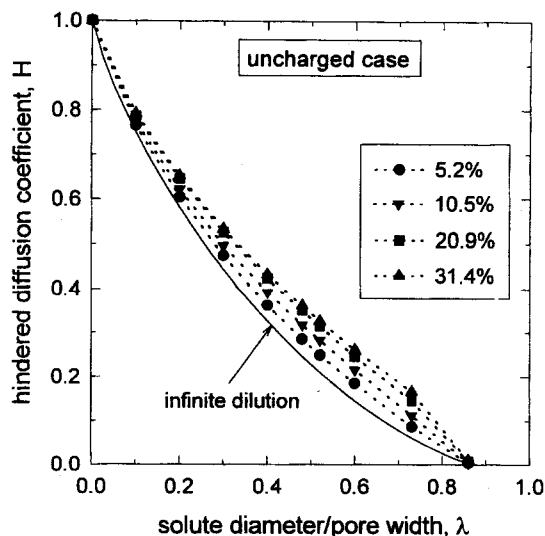


Fig. 6. GEMC results of hindered diffusion coefficient H for a purely steric case as a function of ratio of solute diameters to pore width λ for various solute concentrations.

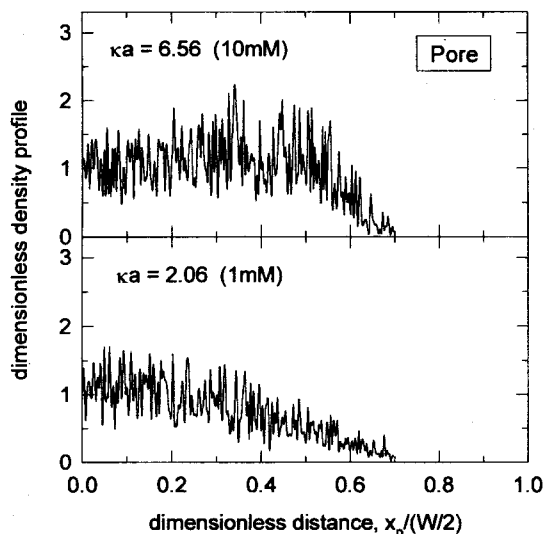


Fig. 7. Density profiles of charged solutes in slit pores for $\kappa a = 6.56$ (ionic strength=10 mM), $\lambda = 0.3$ and solute concentrations of 5.2 %.

값의 변화폭은 더욱 줄게 된다. 종전의 연구결과[15]에서 $\lambda \geq 0.5$ 인 좁은 기공에서는 입자농도가 진할수록 분배계수 K 가 점차 상승하는 거동을 보였는데 반해 H 값은 상승하지 않는 Fig. 6의 사실이 이를 직접 대변해 주고 있다.

Fig. 7과 8은 입자농도가 5.2%(부피)이고 콜로이드상호작용이 있는 하전된 경우($\kappa a = 6.56$ 과 2.06, 즉, 이온화 세기가 10 mM과 1 mM)의 기공과 벌크에서의 농도분포에 대한 GEMC 결과를 보여주고 있다. 앞서의 비하전인 경우와는 반대로, 기공의 벽면부근에서 정전기적 반발력으로 인한 농도 결핍(depletion)을 볼 수 있는데 용액의 이온화 세기가 낮을수록 그 감소정도가 심화됨을 뚜렷이 볼 수 있다. 벌크에서도 역시 하전된 입자의 반경주위에서의 농도분포가 정전기적 반발력으로 급격히 감소하는 것을 보여준다. 또한, 용질농도가 큰 경우에 농도분포 곡선에 대한 변화폭이 큰 사실은 비하전인 경우와 같다. 무한히 묽은 입자농도에서의 이온화 세기(100-0.1 mM의 범위)에 따른 H 값의 산출결과를 Fig. 9에 보였다. 일정한 λ 에 대해서

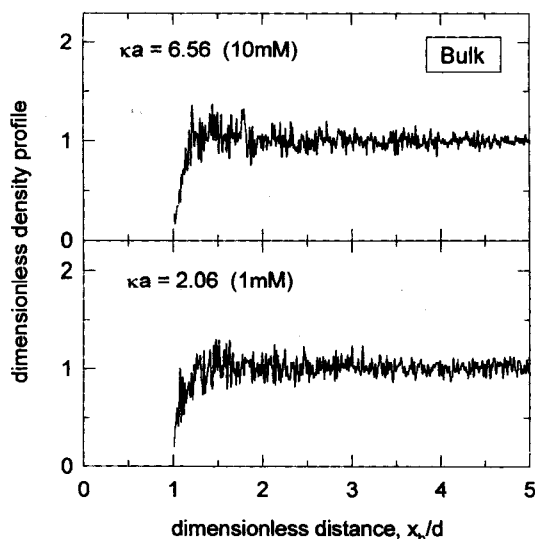


Fig. 8. Density profiles of charged solutes in the bulk for $\kappa a = 2.06$ (ionic strength=1 mM), $\lambda = 0.3$ and solute concentrations of 5.2 %.

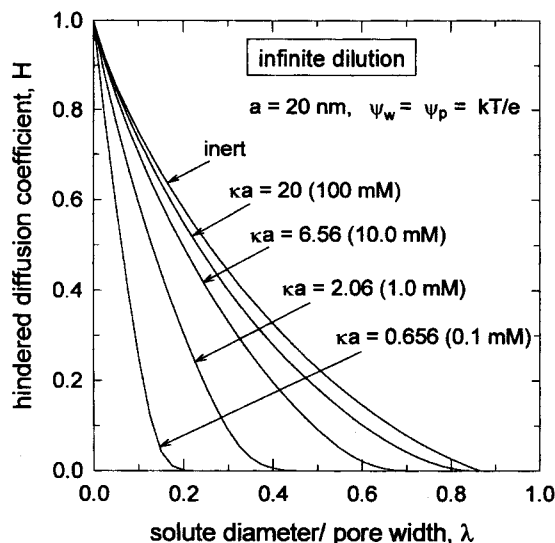


Fig. 9. Hindered diffusion coefficient H at infinite dilution as a function of λ for several ionic strengths.

용액의 이온화 세기가 감소할수록 H 값이 감소되어, 정전기적 반발력이 증가할수록 기공에서의 확산계수는 작아지는 사실을 예측할 수 있다. Fig. 10과 11은 용액의 이온화 세기가 10 mM과 1 mM인 경우에 대해 입자농도를 20.9%(부피)까지 변화시킴에 따른 제한적 확산계수 H 의 결과로, 입자농도의 증가에 따라 H 가 증가하는 거동은 비하전인 경우와 같다. 아울러, H 에 미치는 정전기적 반발력의 영향은 입자농도가 낮을수록 더욱 현저히 나타남을 지적할 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 GEMC에 의해 구해진 분배계수에 대해 virial expansion이나 density functional 이론의 기존 방식과 비교 검토하였기 때문에 이로부터 산출된 H 에 대해서도 간접적인 검증은 유효하다고 볼 수 있다. 하지만, 궁극적으로 이론예측이 실험결과에 대한 합리적인 원리와 검증을 제공해야 함에 비추어 볼 때 실험연구를 향후 계속해서 수행하고자 한다. 잘 만들어진(well-defined) 슬릿형 기공의 확보가 현실적으로 수월하지 못함을 감안할 때, 상업적으로 널리 제공되어 있는 실린더형 기공에 대한 GEMC 수치모사와 실험

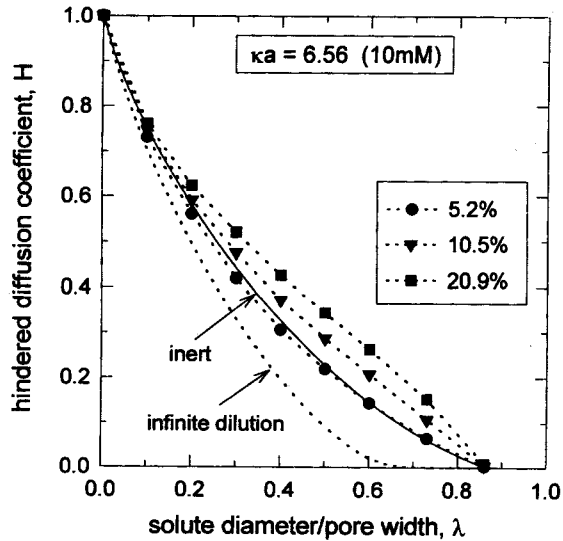


Fig. 10. Hindered diffusion coefficient H at finite bulk concentrations as a function of λ for solution ionic strength of 10 mM.

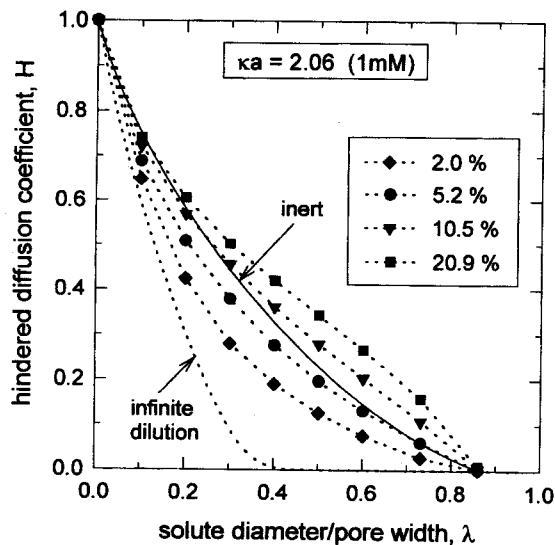


Fig. 11. Hindered diffusion coefficient H at finite bulk concentrations as a function of λ for solution ionic strength of 1 mM.

연구가 좋은 방향이 되리라 사료된다.

5. 결 론

슬릿형 기공을 통한 하전된 용질입자의 제한적 이동(hindered transport) 문제에 겔스양상볼 몬테카를로(GEMC)법을 적용하여 확산계수를 예측하였다. 이러한 추계적 과정에 의해 물리화학적 수력학 현상을 고찰한 것은 새로운 시도라 할 수 있다. 정확성이 한층 높은 것으로 검증된 점근조화에 의한 수력적 계수의 관계식을 도입하면, 제한적 확산계수 H 는 입자농도의 평형분배계수 K 와 수력적 계수 Q 와의 곱으로 결정되었다.

GEMC에 의해 예측된 농도분포 곡선은, 입자농도의 증가에 따른 입자들간의 상호작용이 기공 벽면부근에서의 농도 상승을 발생시켰음을 보여 주었다. 비하전인 경우는 물론이고 일정한 이온화 세기에 의해 하전된 경우에 대해서도, λ 의 전범위에 걸쳐, 즉 넓은 기공(wide pore)과 좁은 기공(narrow pore) 모두에 대해서 입자농도가 상

당히 진한 수준까지 확산계수를 산출하였다. 전반적으로는 기공이 좁아질수록, 그리고 주어진 기공 크기에서는 용질입자의 농도 및 용액의 이온화 세기가 증가할수록 제한적 확산계수 H 는 증가하였다. 정량적으로는, 입자농도가 약간(약 5.2%)만 높아져도 입자-벽면간의 정전기적 상호작용에 의해 H 가 감소되는 정도를 충분히 상쇄하는 수준까지 H 값이 증가함을 관찰할 수 있었다. 다시 말해서, 입자농도의 효과가 기공내의 제한적 확산에 있어서 콜로이드상호작용인 정전기적 효과만큼 중요하게 작용한다는 사실을 판단할 수 있다.

감 사

본 연구에서 저자의 포스트·닥 연수 중 수치점근예의 조언을 제공한 Ronald J. Phillips 교수에 대한 감사를 표함과 아울러, 미과학재단(NSF)과 한국과학재단(KOSEF)의 연구비 지원에 의해 수행되었음을 밝힌다.

사용기호

| | |
|--------------|---|
| A | : constant found by regression of Eq. (18) |
| a | : solute radius |
| C | : solute concentration |
| D | : diffusion coefficient |
| D_{∞} | : diffusion coefficient in the bulk |
| d | : solute diameter |
| dx, dy, dz | : distance of random displacement |
| E | : potential energy |
| \mathbf{e} | : unit vector |
| F | : electrostatic force |
| g | : number of off-center singularities |
| H | : hindered diffusion coefficient |
| h | : half width of slit pore |
| I | : identity tensor |
| K | : partition coefficient |
| kT | : Boltzmann thermal energy |
| M | : number of surface points |
| N | : total number of solute particles |
| \mathbf{n} | : unit normal vector pointing into the solvent |
| P | : pressure |
| p | : governing probability |
| Q | : hydrodynamic coefficient |
| Q_d | : diffusive hindrance factor |
| S | : surface |
| T | : temperature |
| \mathbf{T} | : Maxwell stress tensor |
| V | : volume |
| W | : width of slit pore |
| x, y, z | : Cartesian coordinates for periodic boxes in the pore and bulk |

그리스 문자

| | |
|------------|--|
| β | : dimensionless solute position($=x/h$) |
| ϵ | : dielectric constant |
| κ | : inverse Debye length |
| λ | : ratio of solute diameter to pore width($=d/W$) |
| μ | : chemical potential |
| Π | : osmotic pressure |

σ : dimensionless surface charge density
 Ψ : electrostatic potential
 Ψ_s : surface potential

하첨자

i : each of spheres
 j : each of surface points
 r, θ , ϕ : elements of spherical coordinate

상첨자

α , β : specified subsystem

참고문헌

- Davidson, M. G. and Deen, W. M.: *Macromolecules*, **21**, 3474(1988).
- Opong, W. S. and Zydney, A. L.: *AIChE J.*, **37**, 1497(1991).
- Pujar, N. and Zydney, A. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2473(1994).
- Schnabel, R. and Langer, P.: *J. Chromatography*, **544**, 137(1991).
- Renkin, E. M.: *J. Gen. Physiol.*, **38**, 225(1954).
- Deen, W. M.: *AIChE J.*, **33**, 1409(1987).
- Brenner, H. and Gaydos, L. J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 312(1977).
- Malone, D. M. and Anderson, J. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1429(1978).
- Baltus, R. E. and Anderson, J. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1959(1983).
- Lin, N. P. and Deen, W. M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 483(1992).
- Nitsche, J. M. and Balgi, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2242(1994).
- Nitsche, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3606(1995).
- Pawar, Y. and Anderson, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 743(1993).
- van de Ven, T. G. M.: "Colloidal Hydrodynamics", Academic Press, London(1989).
- Chun, M.-S. and Phillips, R. J.: *AIChE J.*, **43**, 1194(1997).
- Glandt, E. D.: *AIChE J.*, **27**, 51(1981).
- Post, A. J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 451(1989).
- Panagiotopoulos, A. Z., Quirke, N., Stapleton, M. and Tildesley, D. J.: *Molecular Physics*, **63**, 527(1988).
- de Pablo, J. J. and Prausnitz, J. M.: *Fluid Phase Equil.*, **53**, 177(1989).
- Green, D. G., Jackson, G., de Miguel, E. and Rull, L. F.: *J. Chem. Phys.*, **101**, 3190(1994).
- McQuarrie, D. A.: "Statistical Mechanics", Happer & Row, New York(1976).
- Suh, S.-H. and Park, H.-K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 198(1994).
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: "Computer Simulation of Liquids", Oxford Univ. Press, New York(1987).
- Chun, M.-S. and Park, O. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 200(1992).
- Won, Y. S. and Yoon, B. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 1(1996).
- Phillips, R. J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 386(1995).
- Dabros, T.: *J. Fluid Mech.*, **156**, 1(1985).
- Smith, F. G. and Deen, W. M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 571(1983).
- Happel, J. and Brenner, H.: "Low Reynolds Number Hydrodynamics: with Special Applications to Particulate Media", Martinus Nijhoff, The Hague (1983).
- Weinbaum, S.: *Lect. Math. Life Sci.*, **14**, 119(1981).