HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 5, October, 2002, pp. 558-564

분자동력학과 몬테카를로의 혼성 분자시뮬레이션에 의한 다가전해질 복잡유체의 미세구조 특성 연구

이현수 • 전명석†

한국과학기술연구원 복잡유체연구팀
(2002년 4월 12일 접수, 2002년 8월 10일 채택)

Study on Microstructural Properties of Polyelectrolyte Complex Fluids by Employing Hybrid Molecular Simulations of Molecular Dynamics and Monte Carlo Scheme

Hyun Su Lee and Myung-Suk Chun†

Complex Fluids Team, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
(Received 12 April 2002; accepted 10 August 2002)

요 약

분자동력학(molecular dynamics)과 몬테카를로(Monte Carlo)의 혼성(hybrid) 알고리즘을 이용하여 harmonic spring 사슬과 하전된 단분자(monomer)들 사이의 Debye-Hückel potential로 표현된 다가전해질(polyelectrolyte)의 미세구조 특성을 규명하였다. Polyelectrolyte의 단일 사슬에 대해서 기존에 제안된 분자동력학과 몬테카를로의 혼성 알고리즘을 개선하여, polyelectrolyte의 conformation 특성인 끝단거리(end-to-end distance), 선회반경(radius of gyration), 그리고 구조인자(structure factor)를 한층 효율적으로 구할 수 있는 새로운 모사 기법을 개발하였다. 본 연구에서 새로이 개발된 알고리즘에 의한 모사 결과와 기존 문헌값과의 비교를 통해 해석 방법의 타당성과 정확성을 검증하였다. 끝단거리와 선회반경간 평균제곱의 비와 구조인자의 계산을 통해, polyelectrolyte 단분자의 하전율(charge fraction)을 대변하는 Bjerrum length λ_B와 용액의 이온화세기에서 결정되어 용매의 screening 정도를 나타내는 Debye length κ^{-1}가 증가함에 따라 사슬이 신장되는 거동을 확인하였다.

Abstract – The microstructural properties of charged polyelectrolytes described by a potential model regarding both the harmonic springs and Debye-Hückel interaction were investigated by employing a hybrid scheme of molecular dynamics(MD) and Monte Carlo(MC) simulations. Based on the previous hybrid scheme, a novel hybrid scheme has been developed in the present study, with which computational efforts are effectively reduced. We present the conformational properties such as end-to-end distance, radius of gyration and structure factor. It is evident that the simulation results of the present study agree well with the previously reported results. The elongation behavior of the polyelectrolyte chain can successfully be observed by the calculations of the characteristic mean square ratio of end-to-end distance to radius of gyration as well as the structure factor. As the Bjerrum length λ_B and the Debye length κ^{-1} increase, the polyelectrolyte chain becomes elongated.

Key words: Molecular Dynamics, Monte Carlo Simulation, Polyelectrolyte, Complex Fluid, Structure Factor

1. 서 론

하전된 단분자들이 사슬로 연결된 구조인 polyelectrolyte가 분산되어 있는 서스펜션은 전형적인 complex fluid로서 이에 대한 static 및 dynamic 특성은 많은 관심의 대상이 되고 있다[1, 2]. 생체고분자에서 많이 찾아볼 수 있는 polyelectrolyte는 일반적인 합성 고분자에 대해서 poor solvent로 작용하는 물에 용해되는 수용성인 특징을 갖고 있다. 화학공업분야에서 polyelectrolyte의 응용성은 광범위하여, 화학공학적 현상을 미세한 수준에서 이해하고자 하는 최근의 추세에 따라 polyelectrolyte의 특성과 거동의 심도있는 해석에 대한 요구가 기초연구 뿐만 아니라 실제적인 측면에서 점차 증대되고 있다. 한정된 공간(confined space)에 존재하는 polyelectrolyte 서스펜션의 상황은 모세관 전기영동, 모세관 크로마토그래피, 젤(gel), 멤브레인 기공 등의 초미세분리 시스템이나 혈관 및 생체조직을 통한 물질이동에서 접할 수 있다[3,4]. 특히 최근의 bio-chip 분야에서와 같이 미세채널(microchannel)의 설계나 미세유체/나노유체 소자(microfluidic/nanofluidic device) 등의 조립제작(fabrication) 영역에서 중요한 비중을 차지하므로, polyelectrolyte에 대한 이해가 한층 더 요구되고 있다.

하전되어 있지 않은 neutral polymer에 대해서는 오래전의 실험 및 이론 연구들이 많이 제시되어 있는 반면에, 하전된 polyelectrolyte에 관해서는 상대적으로 최근에 와서 연구가 시작되었음을 볼 수 있다. 이는, 분자간 long-range interaction인 정전상호작용(electrostatic interaction)에 의한 해석상의 어려움과, polyelectrolyte의 electrostatic potential을

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mschun@kist.re.kr

screen하는 용액내에 존재하는 counter-ion들이 계의 자유도 증가와 fluctuation을 일으켜서 polyelectrolyte에 대한 이해를 복잡하게 하고 있기 때문이다. 더우기, 주로 무한히 묽은 용액을 가정하여 진행된 이론 연구와 semi-dilute 수준 정도의 진한 용액에서 요구되는 실험조건으로 수행되는 scattering 실험에 의한 결과간에는 필연적인 차이가 있게 된다.

본 연구에서는 polyelectrolyte의 conformation 특성을 예측하기 위해, 기존에 제안된 MD(Molecular Dynamics)와 MC(Monte Carlo)의 혼성(hybrid) 기법을 보다 효율적으로 발전시킨 새로운 혼성 알고리즘을 개발하였다. Micka와 Kremer[5], 그리고 최근의 Lyulin 등[6]에 의해 사용된 MD와 MC의 혼성 기법은 Langevin 식과 off-lattice pivot 알고리즘을 사용하여 long-range와 short-range scale에 대한 평형을 이루는 것을 핵심으로 한다. 그러나 이 방법은 Lyulin 등[6]도 보고한 바와 같이 off-lattice pivot 알고리즘이 초기 평형상태의 도달에는 도움을 주지만, 사슬의 전체적인 구조가 어느 정도 평형에 도달한 경우에는 off-lattice pivot 알고리즘이 진동성 거동을 일으켜 평형에의 도달을 오히려 어렵게 하는 단점을 갖는다. 이에 따라 본 연구에서는, 기존의 알고리즘을 개선하여 계산 초기에만 off-lattice pivot 알고리즘을 사용하고 이후에는 순수한 MD 계산으로 전환하는 방식을 사용하였다. 평형상태에 도달하기 위한 configuration 계산 횟수와 정확성에 대한 기존의 MD와 MC의 혼성 알고리즘과의 비교를 통해 새로운 계산 결과의 유효함을 확인하였다. 아울러 새로운 MD와 MC의 혼성 알고리즘으로 Debye length κ^{-1}과 Bjerrum length λ_B에 따른 polyelectrolyte 사슬의 conformation 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 연구배경

Khokhlov[7]에 의해서 polyelectrolyte의 신장된 실린더 형태의 globule이 가장 안정적 형태로 제안된 이후에, polyelectrolyte의 단분자(monomer)들 사이의 인력과 하전된 단분자들 사이의 반발력 상태에서 equilibrium configuration에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Dobrynin 등[8]은 Lennard-Jones(L-J) potential과 unscreened Coulombic potential을 사용하여, 정전반발력과 단분자들 사이의 인력에 의해서 몇개의 밀집한 globule과 이들을 연결하는 이른바 목걸이(pearl-necklace) 모양의 신장된 사슬 형태가 형성됨을 scaling prediction과 MC 계산을 통해 밝힌 바 있다. 또한 poor solvent 조건에서 neutral polymer 사슬의 하전량을 증가시킴에 따라 collapsed된 단일한 구 형태의 globule state는 사슬의 양끝에서 globule을 형성하고, 하전량을 더욱 증가시키면 사슬은 전체적으로 더욱 신장되면서 양끝과 중심점에 작은 globule을 형성함을 보였다.

이론과 실험 접근의 중간 단계로서 분자시뮬레이션 연구가 시도되고 있는데, 잘 정의된 시스템에 대하여 실험값과 비교 가능한 변수를 얻고자 하는 이러한 전산 모사 연구는 선진외국의 연구그룹들에 의해서 최근 활발히 수행되고 있다. 독일 Max-Planck Institute for Polymer Research의 Kremer와 그의 연구자들은 고분자의 단일 사슬부터 melt에 이르기까지 광범위하고 심도깊은 연구를 수행하였다[5, 6, 9, 10].

Micka와 Kremer[5]는 MD와 MC의 혼성 기법으로, Hookean model과 정전기적인 Debye-Hückel potential을 이용하여 용액의 전해질 및 counter-ion 등에 의해 screen된 polyelectrolyte의 conformation을 모사하였다. 이들은 Debye length, bond length 및 단분자 갯수의 변화에 따른 conformation(구체적으로, radius of gyration, end-to-end distance, persistence length)과 structure factor를 계산하였다. 그런데 이들의 원래 연구목적은, 앞서의 Odijk[11]와 Skolnick과 Fixman[12]에 의해 제안된 이른바 OSF 이론과 이에 상대되는 여러 이론 연구들[13-15]에 대해 persistence length와 Debye length의 해석 결과를 제시하는데 있었다.

최근에 Lyulin 등[6]은 Micka와 Kremer[5]에 의해 개발된 프로그램과 scaling prediction으로 weakly charged single polyelectrolyte에 대하여 해석하였다. 이들은 nonelectrostatic interaction으로서 일반적인 L-J (Lennard-Jones) 식과 매개변수를 이용하여 Θ(theta) 전이점을 추정하였고, 단분자의 하전율(charge fraction)과 Bjerrum length의 변화에 따른 structure factor와 conformation의 결과를 제시하였다. 또한 poor solvent에서 neutral 사슬로부터 하전량을 증가시킴에 따른 conformation 결과를 제시하였는데, 이는 앞서 언급한 Dobrynin 등[8]이 제시한 바 있는 단일 구형의 globule에서 양끝에 globule을 가지고 있는 dumbbell 그리고 최종적으로는 세개의 globule 형태인 trimbell의 결과를 재현하는데 성공하였다.

3. Molecular dynamics(MD)와 Monte Carlo(MC) 기법

3-1. MD(Langevin) equation of motion

다음의 식 (1)은 polyelectrolyte 사슬을 구성하고 있는 i번째 단분자에 대해 작용하는 운동방정식으로서, Newton의 운동방정식에 용매와의 상호작용을 표현하기 위해 도입한 마찰힘(frictional force)과 random force $\boldsymbol{\xi}_i(t)$를 추가한 Langevin 식이다[2].

$$m\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla H_i - \Gamma\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \boldsymbol{\xi}_i(t) \tag{1}$$

여기서 m은 단분자의 질량, $\mathbf{r}_i$는 위치벡터, H_i는 i번째 단분자에 작용되는 Hamiltonian, 그리고 Γ는 마찰계수이다. $\boldsymbol{\xi}_i(t)$는 다음의 fluctuation-dissipation에서의 마찰계수와 관계되며, Gaussian white noise로 구성된다. 즉,

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i(t)\cdot\boldsymbol{\xi}_j(t')\rangle \equiv 6k_BT\delta_{ij}\delta(t-t')\Gamma \tag{2}$$

여기서 k_B는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, δ_{ij}는 Kronecker delta, 그리고 $\delta(t-t')$는 시간에 대한 자기상관성(autocorrelation)과 관계된 Dirac delta function이다.

식 (1)의 우변 첫번째 항에 나타나는 사슬에 대한 Hookean 모델과 하전된 단분자들 사이의 Debye-Hückel(즉, Yukawa) potential에 따른 Hamiltonian은 다음과 같다.

$$H = \sum_{i=1}^{N-1}\frac{3k_BT}{2b^2}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{i+1})^2 + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\lambda_B k_B T\frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \tag{3}$$

여기서 Bjerrum length $\lambda_B(=e^2/4\pi\varepsilon k_BT)$는 electrostatic energy와 Boltzmann thermal energy가 같은 경우에 정의되는 특성길이, κ는 inverse Debye length, $b(=\sqrt{\langle \mathbf{b}^2\rangle})$는 이웃하는 단분자간의 결합길이(bond length), 그리고 r_{ij}는 i와 j번째 단분자들 사이의 거리이다.

본 연구에서의 모사를 위해 입력되는 길이에 관련된 모든 변수들은 L-J potential parameter로서 비하전된 단분자의 직경에 해당하는 σ로, 시간에 관련된 변수들은 $\tau=(m\sigma^2/\Lambda)^{1/2}$로 각각 무차원하였다. 마찰계수 $\Gamma=1.0(m\Lambda)^{1/2}/\sigma$이고 $k_BT=1.0\Lambda$으로, 각각 질량, 길이, 에너지 매개변수인 m, σ, Λ는 1.0으로 주었다. 사슬의 전체 단분자 개수는 128개이고, 이웃하는 단분자간의 거리는 $b=2.0\sigma$으로 하였다. 식 (1)의 우변 두번째 항은 시간에 따른 단분자의 위치 변화로 용매에 의한 마찰 저항에 관계되고, 세번째 항은 용매 분자들과 polyelectrolyte 사슬을 구성하는 단분자의 무작위적인 충돌을 모사한 것이다. 한편, 식 (1)의 시간에 대한 적분은 velocity Verlet 알고리즘에 의한다[2, 16].

3-2. MC scheme (off-lattice pivot algorithm)

본 연구의 MC 단계에 적용한 off-lattice pivot 알고리즘은 단일 사슬에 대하여 단순하면서도 효과적인 알고리즘으로 보고되었다. Off-lattice

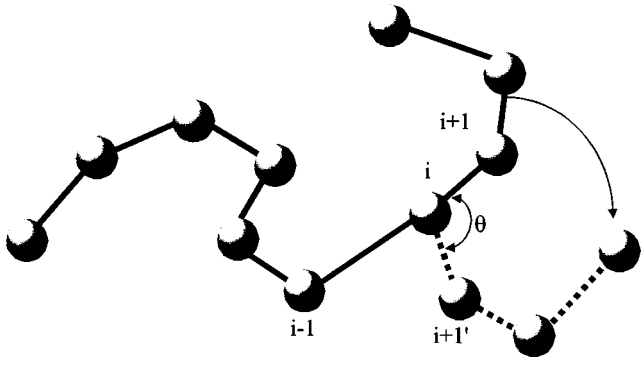

Fig. 1. The off-lattice pivot move. The pivot site is i-th monomer, and dashed line indicates the proposed new segment.

pivot 알고리즘에 의하면 모든 가능한 self-avoiding walks conformation이 동일한 확률로 얻어질 수 있는 것으로 알려져 있다[2]. Fig. 1에 나타낸 바와 같이, off-lattice pivot 알고리즘은 사슬에서 임의의 i번째 pivot point와 그 pivot point로부터 사슬의 나머지 단분자들에 대한 3차원 공간상의 회전각도를 모두 무작위적인 방법으로 설정하여 새로운 configuration을 구한다. 여기서, pivot 전후의 conformation에 대한 사슬의 Coulomb 에너지를 산출하여 새로운 configuration에 대한 선택여부를 결정하는데 이는 고전적인 Metropolis 알고리즘을 따른다[16].

3-3. MD와 MC의 혼성 기법

Lyulin 등[6]에 의해 보고된 절차는 비록 사슬의 길이와 potential의 종류에 의존적이지만, 식 (1)에 대해서 약 10^5회의 시간 적분(MD 단계) 이후에 약 5×10^4회의 MC Metropolis 과정을 진행하는데 이때 3-2절에 소개한 off-lattice pivot 알고리즘으로 사슬의 거대규모의 변이를 유도한다[5]. 이후 약 $1\sim3\times10^7$회의 MD 시간 적분 단계와 임의의 무작위적인 MC off-lattice pivot 단계의 반복을 통해 최종적인 평형상태의 conformation에 대한 정보를 얻는 것으로, 이러한 알고리즘은 Fig. 2에 나타내었다.

Kremer의 연구그룹에 의한 혼성 기법에서 계산의 초기단계에서의 거대규모의 변이가 사슬의 large scale의 구조 형성에 역할을 하는 것은 사실이다. 하지만, MD의 시간 적분이 상당히 진척된 이후에 발생하는 간헐적인 MC 과정에 의한 무작위적인 거대 규모의 변이는, Lyulin 등[6]이 언급한 평형점을 구분하기 어렵게 하는 원인으로 본 연구진에 의한

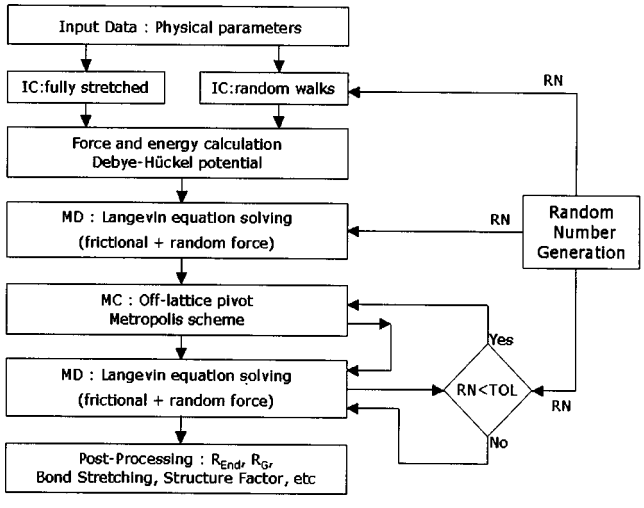

Fig. 2. Hybrid simulation of MD and MC algorithm.

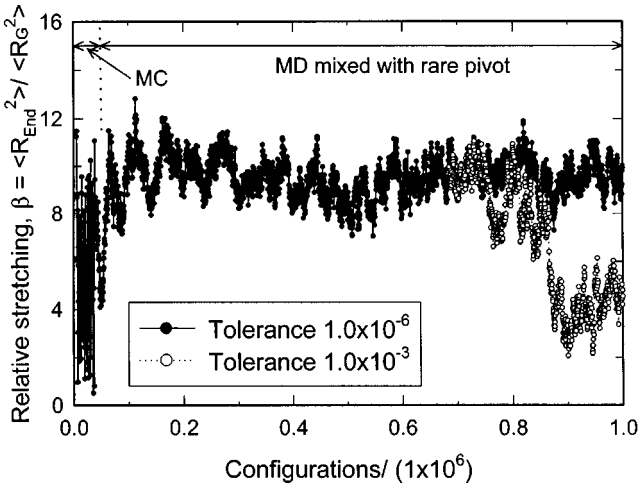

Fig. 3. Characteristic mean square ratio of end-to-end distance and radius of gyration as the hybrid simulation proceeds for N=128, b=2.0, κ^{-1}=100, λ_B=1.0. For the case of tolerance of 1×10^{-3}, equilibrium state is not acquired.

계산 결과에서 확인되었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 시간에 따른 적분 과정(MD 단계)에서 발생시킨 random number가 미리 설정된 tolerance 범위 안으로 들어오는 확률적인 방법으로 MC off-lattice pivot 과정을 수행한다. 기존에 0.1~0.5로 설정된 tolerance를 본 연구에서는 10^{-3}과 10^{-6}으로 놓고 수행한 평형 도달 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 characteristic relative stretching ratio β는 다음에 소개되는 end-to-end distance와 radius of gyration의 평균제곱 비이다. 기본적으로 β가 평형점에 도달할 경우 다른 모든 conformation이 평형상태를 만족하게 되므로 β값을 평형상태 도달여부에 대한 판정기준으로 하였다. Fig. 3에서, 초기에 tolerance를 10^{-6}으로 시작하여 이미 2×10^5의 configuration이 진행된 이후, 즉 평형값에 완전히 도달한 상태에서 configuration 횟수가 7×10^5일때 tolerance를 10^{-3}으로 증가시킨 경우와 10^{-6}으로 유지한 경우에 대한 결과를 나타내었다. 여기서, 모사를 위한 프로그램은 MS-Fortran 90으로 컴파일링하여 Pentium III(800 MHz)로 실행하였고, 수행시간은 Fig. 3의 경우 약 5시간이었다. Tolerance를 10^{-3}으로 증가시킨 경우는 평형상태에서 벗어나고 진동성 거동을 통해 평형점에 도달하기 어려움을 알 수 있다. 이 결과는 평형상태에 어느 정도 도달한 경우에는 MC off-lattice pivot scheme을 사용하지 않거나 최소한으로 사용 빈도를 줄이는 것이 효과적임을 뜻한다. 이에 따라 본 연구에서는 기존의 혼성 알고리즘과는 달리 초기의 10^3의 MD 단계와 10^4의 MC 단계를 수행하고, 이후에는 순수한 MD 시간 적분 단계로 약 $2\times10^5\sim10^6$회의 계산을 수행하여 평형상태에 충분히 도달하는 것을 확인하였다. 이는 본 연구에서의 알고리즘을 사용할 경우, 기존연구[6]에서의 전체 configuration 계산 횟수에 비해 약 1/10~1/50 수준의 configuration 횟수로도 동일한 결과를 얻을 수 있음을 의미한다.

Fig. 4와 같이, totally stretched state와 임의의 회전각도를 준 random walks state의 두 경우에 대해 각 6회씩 총 12회의 독립적인 계산을 수행하여 최종 conformation 값이 일치하는 시점을 평형에 도달한 것으로 간주하였다. 12회의 계산 결과 통계적 오차는 4% 이내인 것으로 확인되어, Micka와 Kremer[5]의 경우 640회의 독립적인 계산으로 통계적 오차 4% 이내를 확보한 것과 같은 결과를 얻은 것으로 판단된다. Fig. 5를 보면 초기 조건에 따라 평형에 도달하는 시간은 차이가 있으나 결국은 같은 β값에 수렴하며, 평형에 도달하는 계산 시간으로 보면 totally stretched state에서 시작된 경우가 random walks state에 비해 대략 2배 정도 일찍이 도달함을 알 수 있었다.

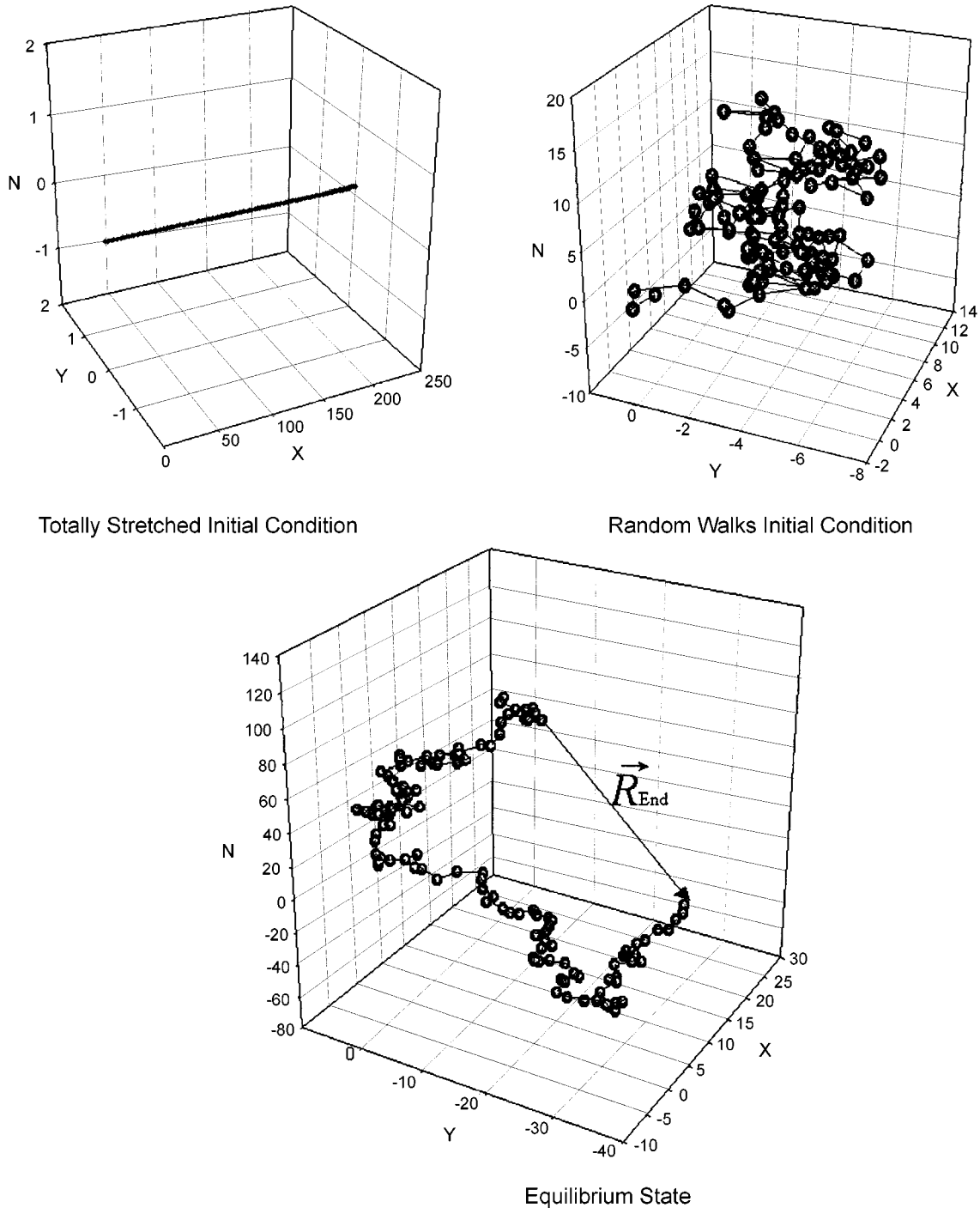

Fig. 4. Two limiting initial conditions and their equilibrium configuration for N=128, b=2.0, κ^{-1}=100, λ_B=1.0.

4. 결과 토의

4-1. Conformation properties

새로운 기법의 정확성을 검증하기 위해 문헌 결과와 비교하여 Fig. 6a에 나타내었다. Debye length κ^{-1}에 대한 bond length의 relative stretching 변화인 b*/b값이 Micka와 Kremer[5]의 결과와 일치하였고, κ^{-1}이 증가할수록 용매 내에 있는 전해질의 counter-ion에 의한 screening effect가 감소하고 정전반발력에 의해 이웃하는 단분자들 사이의 bond length가 증가하는 추세를 보인다. Fig. 6b에서는 단분자의 하전율과 비례하는 Bjerrum length λ_B에 따라 단분자들 사이의 bond length가 증가하는 것을 나타내었다. λ_B가 0.0인 neutral 상태에서는 이웃하는 단분자간의 bond length의 relative stretching b*/b는 1.0으로 계산 전후의 bond length의 변화가 없는 것으로 나타났다.

Polyelectrolyte의 conformation 특성에 관련하여, end-to-end distance R_{End}와 radius of gyration R_G를 다음의 식 (4)와 (5)에 각각 나타내었다.

$$\langle R_{End}^2 \rangle = \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1)^2 \rangle \tag{4}$$

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^{N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle \tag{5}$$

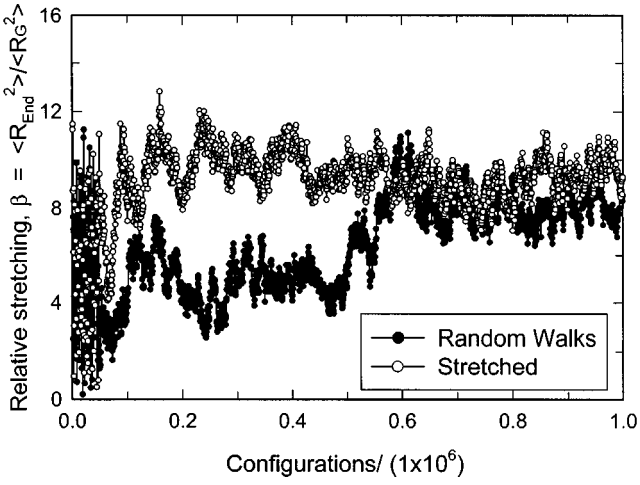

Fig. 5. Characteristic mean square ratio of end-to-end distance and radius of gyration as the hybrid simulation proceeds for N=128, b=2.0, κ^{-1}=100, λ_B=1.0.

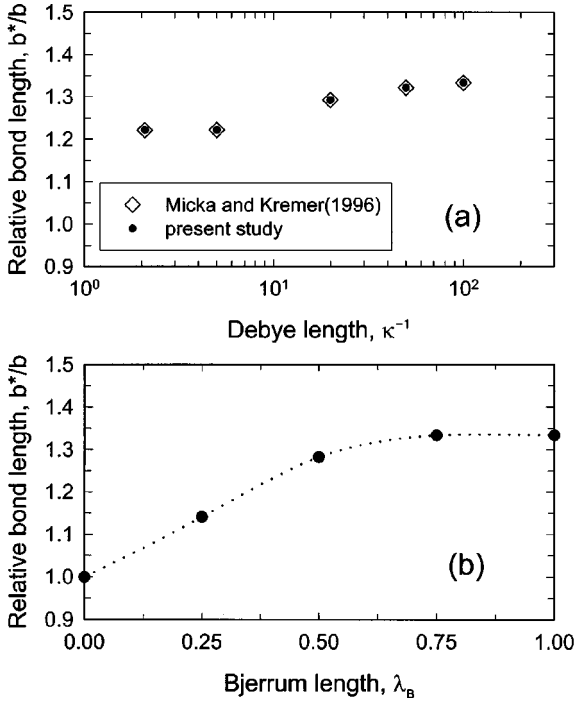

Fig. 6. Relative bond length stretched as a function of (a) Debye length κ^{-1} for λ_B=1.0 and (b) Bjerrum length λ_B for κ^{-1}=100, where the condition is N=128 and b=2.0.

여기서 $\mathbf{r}_{CM}$은 사슬의 질량중심(center-of-mass) vector이다. 한편, 3-3절에서 언급한 바 있는 coil-to-rodlike microstructure transition 인자인 characteristic relative stretching ratio $\beta(\equiv\langle R^2_{End}\rangle/\langle R^2_G\rangle)$는 ideal chain (random walk)에서는 6, rodlike limit인 totally stretched state에서는 12, 그리고 good solvent에서의 유연한 사슬에서는 6.3의 값을 갖는다. Fig. 7a에서는 Debye length κ^{-1}에 따른 β의 변화를 나타내었다. κ^{-1}이 감소함에 따라 counter-ion에 의한 screening effect의 증가로 정전반발력은 감소하게 되고, β=9.3의 신장된 rodlike 상태에서 β=6.5의 random walk state로 전환됨을 알 수 있다. Fig. 7b에서는 Bjerrum length λ_B가 증가할수록 정전반발력이 증가하고 이에 따라 사슬이 rodlike 상태로 됨을 알 수 있다[8].

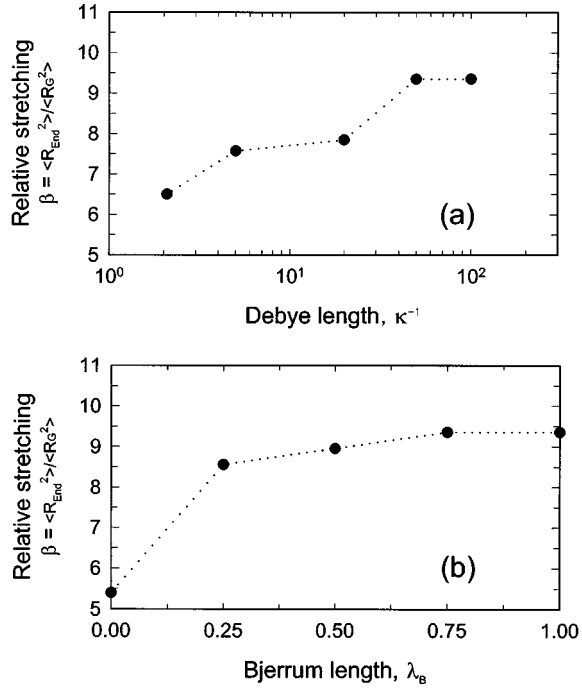

Fig. 7. Characteristic mean square ratio of end-to-end distance and radius of gyration with variations of (a) Debye length κ^{-1} for λ_B =1.0 and (b) Bjerrum length λ_B for κ^{-1}=100, where the condition is N=128 and b=2.0.

4-2. Structure factor

Structure factor는 모든 length scale에 대한 사슬의 미세구조적인 매우 의미있는 정보로서, 실험 결과와의 비교가 가능하게 하고 이론 연구자들에게 중요한 기본 데이터를 제공한다[17, 18]. Wave vector q에 대해 구형좌표계(r, θ, ϕ)의 공간에서 평균적인 spherically-averaged structure factor $S_{SP}(\mathbf{q})$가 다음과 같이 정의되는데, 이는 pair correlation function의 Fourier 변환과 같다.

$$S_{SP}(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{1}{N}\left|\sum_{i<j}^{N}\exp(-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j))\right|^2\right\rangle$$
$$= \frac{1}{N}\int d\mathbf{r}\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})g(\mathbf{r})$$
$$= \frac{1}{N}\frac{1}{4\pi b^2}\int_0^\infty dr r^2\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\exp(-iqr\cos\theta)\delta(r-b) \quad (6)$$

식 (6)을 scattering wave number로 정의되는 스칼라양 q에 대해 유도하면 structure factor에 관한 다음의 식이 얻어진다[17].

$$S_{SP}(q) = 1+\frac{1}{N}\sum_{i,j}^{N}\frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (7)$$

q값이 작은 부분은 전체적인 polyelectrolyte 사슬의 길이에 연관되므로 단분자 갯수 N의 크기는 q값이 매우 작은 영역에서만 structure factor에 크게 영향을 주게 된다. q값이 큰 경우 단분자와 단분자 사이의 correlation과 무관하게 되며 사슬의 특성에 관계없이 1.0으로 수렴하는데, 이는 식 (7)에서의 함수 형태로도 간단히 확인할 수 있다.

Fig. 8에 structure factor의 Debye length κ^{-1}에 따른 거동을 나타내었다. q가 매우 작거나 매우 큰 경우에는 structure factor는 κ값에 의존하지 않지만, q가 10^{-2}~10^{0}인 경우에는 q에 따른 $S_{SP}(q)$값의 변화(즉, log q와 log $S_{sp}(q)$의 기울기)는 사슬의 collapsed 및 elongated 상태에 대한 정보와 함께 실험적인 비교기준이 된다. Neutral 사슬에서는, 이 기울기

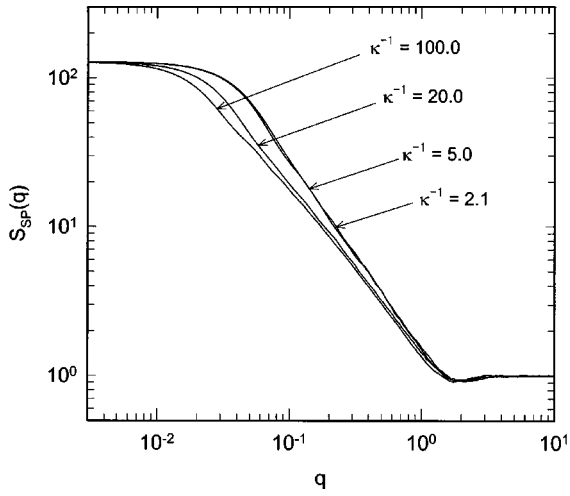

Fig. 8. The variations of spherically-averaged structure factor at different Debye lengths κ^{-1}, with N=128, b=2.0 and λ_B=1.0.

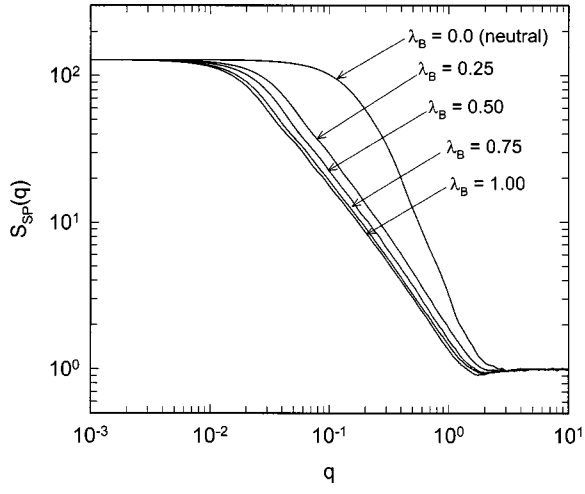

Fig. 9. The variations of spherically-averaged structure factor at different Bjerrum lengths λ_B, with N=128, b=2.0 and κ^{-1}=100.

가 –5/3이면 good solvent 조건, –2이면 ideal chain으로 인력과 반발력이 서로 상쇄되는 Θ solvent 조건, 그리고 –3이면 poor solvent 조건이다. Polyelectrolyte에서는 사슬 농도에 따라 복잡하여 사슬이 self-avoiding walk으로 expanding하는 good solvent인 경우, dilute 시스템에서는 –5/3이지만 semidilute 및 concentrate 시스템에서는 –2를 보인다. 한편, collapsed하는 poor solvent에서는 –4까지 나타나는 것으로 보고되어 있다. Fig. 8에서는 Debye length κ^{-1}이 감소함에 따라 정전반발력이 감소하여 점차적으로 신장된 형태에서 collapsed 형태로 변화하고 있음을 알 수 있다. Fig. 9에서는 Bjerrum length λ_B가 증가함에 따른 단분자들 사이의 정전반발력의 증가로 polyelectrolyte 사슬이 신장되고 있음을 확인할 수 있고, λ_B=0인 neutral 상태에서는 거의 collapsed 상태의 conformation을 형성함을 볼 수 있다.

5. 결 론

하전된 단분자들이 사슬로 연결된 구조인 polyelectrolyte의 문제는 neutral polymer에 비해 해석의 어려움으로 상대적으로 많은 연구가 이루어지지 않았다. 그럼에도 불구하고, 그 현상에 대한 관심이 높아지고 실제 응용이 넓어지는 추세에 따라 polyelectrolyte의 미세구조 특성과 복잡한 microfluidic 거동에 대한 이해가 크게 요구되고 있다.

본 연구에서는, 단일 polyelectrolyte 사슬에 대해 기존에 제안된 MD와 MC의 혼성 기법보다 평형상태 도달을 위한 configuration 계산 횟수를 약 1/10~1/50 정도로 감소시킨 최적화된 알고리즘을 개발하였다. 또한, 기존 문헌 결과와의 비교를 통해 본 연구에서 개발한 알고리즘의 타당성을 검증하였다. Harmonic spring potential과 Debye-Hückel potential로 표현되는 단일 사슬에 대하여, 개선된 MD와 MC의 혼성 알고리즘을 적용하여 Debye length κ^{-1}과 Bjerrum length λ_B의 변화에 따른 polyelectrolyte 사슬의 거동을 살펴보았다. 본 연구에서 개발한 프로그램은 더욱 복잡하게 표현되는 potential들을 적용하여 계산할 수 있으며, 한정된 공간에서나 여러 개의 사슬에 대해서도 적절히 변형하여 적용할 수 있으므로 향후 지속적인 연구의 기반이 될 것이다.

감 사

본 연구는 특정기초연구사업(KOSEF, R01-2001-000-00411-0)의 지원으로 수행되었음을 밝힌다. 아울러, 독일연방연구협회(DFG)의 지원에 의한 Max-Planck Institute for Polymer Research, Theory Group에서의 방문연구중에 Dr. Christian Holm과 Professor Kurt Kremer와의 기본 알고리즘에 관한 깊은 토의에 감사드린다.

사용기호

b : monomer-to-monomer bond length [-]
b* : equilibrium monomer-to-monomer bond length [-]
e : elementary charge [Coul]
H : Hamiltonian [J]
k_B : Boltzmann constant [J/K]
m : dimensionless monomer mass [-]
q : scattering wave number [-]
R_{End} : end-to-end distance [-]
R_G : radius of gyration [-]
$\mathbf{r}_{CM}$: dimensionless center-of-mass vector of polyelectrolyte chain [-]
$\mathbf{r}_i$: dimensionless position vector of i-th monomer [-]
r_{ij} : distance between i-th and j-th monomers [-]
S_{sp} : spherically-averaged structure factor [-]
T : absolute temperature [K]
t : dimensionless time [-]

그리이스 문자

β : characteristic relative stretching ratio [-]
Γ : dimensionless frictional coefficient [-]
ε : dielectric constant [$Coul^2/J \cdot nm$]
κ : inverse Debye length [-]
λ_B : Bjerrum length [-]
$\boldsymbol{\xi}_i$: dimensionless random force [-]

참고문헌

1. Kremer, K. and Binder, K.: *Comput. Phys. Rep.*, **7**, 259(1988).
2. Binder, K. and Ciccotti, G.(Eds.): "Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems", Societa Italiana Di Fisica, Bologna (1996).
3. Chun, M.-S., Park, O. O. and Yang, S.-M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 247(1993).

4. Park, P. J., Chun, M.-S. and Kim, J.-J.: *Macromolecules*, **33**, 8850 (2000).
5. Micka, U. and Kremer, K.: *Phys. Rev. E*, **54**, 2653(1996).
6. Lyulin, A. V., Dünweg, B., Borisov, O. V. and Darinskii, A. A.: *Macromolecules*, **32**, 3264(1999).
7. Khokhlov, A. R.: *J. Phys. A*, **13**, 979(1980).
8. Dobrynin, A. V., Rubinstein, M. and Obukhov, S.P.: *Macromolecules*, **29**, 2974(1996).
9. Micka, U. and Kremer, K.: *Europhys. Lett.*, **38**, 279(1997).
10. Micka, U., Holm, C. and Kremer, K.: *Langmuir*, **15**, 4033(1999).
11. Odijk, T.: *J. Polym. Sci. Polym. Phy. Ed.*, **15**, 477(1977).
12. Skolnick, J. and Fixman, M.: *Macromolecules*, **10**, 944(1977).
13. Barrat, J.-L. and Joanny, J.-F.: *Europhys. Lett.*, **24**, 333(1993).
14. Ha, B.-Y. and Thirumalai, D.: *Macromolecules*, **28**, 577(1995).
15. Bratko, D. and Dawson, K. A.: *J. Chem. Phys.*, **99**, 5352(1993).
16. Sadus, R. J.: "Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithm and Object-Orientation," Elservier, New York(1999).
17. Doi, M. and Edward, S. F.: "The Theory of Polymer Dynamics," Oxford Univ. Press, New York(1986).
18. Hunter, R. J.: "Foundations of Colloid Science," 2nd Ed., Oxford Univ. Press, Oxford(2001).