

Polyelectrolyte Chain의 Brownian Dynamics 시뮬레이션에 따른 한정된 Slit 공간에서의 정적 및 동적 거동 연구

곽현욱, 전명석
한국과학기술연구원, 복합유체연구팀

Brownian Dynamics Simulations for Static and Dynamic Behaviors of a Polyelectrolyte Chain Confined in Slit-like Spaces

Hyun Wook Kwak, Myung-Suk Chun
Complex Fluids Team, Korea Institute of Sci. and Tech., Seoul 130-650

서론

수십 마이크로 미터 이하의 length scale을 가지는 미세 흐름채널과 같은 한정된 공간 내에서 complex fluid가 나타내는 다양한 거동 특성은 micro-hydrodynamics 등의 분야에서 학술적으로 비중있는 연구주제라 할 수 있다. 혈관에서의 혈액유동특성 분석, 초미세분리공정은 물론, 최근 lab-on-a-chip과 같은 microfluidic device 설계 등의 응용분야에 이르기까지 complex fluid 특성에 대한 예측이 중요한 비중을 차지하고 있다.

하전된 monomer들이 사슬구조를 형성한 polyelectrolyte가 분산되어 있는 suspension의 정적 및 동적 특성은 이전부터 활발히 연구되어 온 바 있다. 특히 micro-scale의 접근방식을 통해 화학공학적 특성을 예측하고자 하는 최근의 경향에 따라 polyelectrolyte 시스템에 대해서도 micro-scale의 접근방식에 기초한 다양하고 깊이 있는 시뮬레이션 기법이 적용되고 있다[1]. 본 연구에서는 한정된 미세 공간 내에 위치하는 single polyelectrolyte chain의 특성 예측을 위해, 최근 colloid suspension 및 다양한 macromolecule 시스템 등으로 그 적용 범위를 넓혀가고 있는 Brownian dynamics(BD) simulation 방법을 도입하였고, 이를 통하여 coarse-grained model polyelectrolyte chain의 conformation 특성과 확산계수 등을 예측하였다.

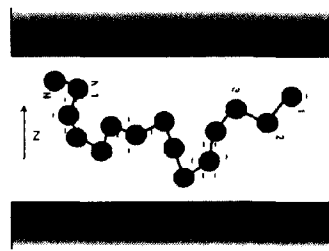


Fig. 1. Schematic of the model polyelectrolyte confined in a slit.

Brownian dynamics(BD) 시뮬레이션 scheme

1. Coarse-grained bead-spring model

시뮬레이션 공간 내에서 polyelectrolyte chain은 N 개의 bead와 각각의 bead를 연결하는 N-1개의 Hookean spring으로 이루어진 coarse-grained bead-spring model로 단순화된다[2,3]. 각각의 bead는 실제 계의 수십~수백 개에 해당하는 monomer에 해당하며, model의 length scale은 spring의 평형길이 l_0 에 의해 결정된다. Polyelectrolyte chain의 고유한 특성을 모사하기 위해 model을 구성하는 각각의 bead에 식(1a)~(1d)와 같이 주어진 potential E 를 적용한다.

$$\text{Hookean Spring Potential: } E_{i,i+1}^s = \frac{\alpha}{2} (r_{i,i+1} - l_0)^2 \quad (1a)$$

$$\text{Bending Potential: } E_i^b = \frac{\beta}{2}(\theta_i - \theta_0)^2 \quad (1b)$$

$$\text{Electrostatic Potential: } E_{ij}^e = \frac{\nu^2 l_0^2}{\epsilon} \sum_{j>i+1} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (1c)$$

$$\text{Lennard-Jones Potential: } E_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{LJ} \sum_{j>i+1} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1d)$$

여기서, r_{ij} 는 i 와 j 번째 bead 사이 연결 벡터의 절대값을, α 와 β 는 각각 spring상수와 bending상수를, l_0 와 θ_0 는 각각 평형길이와 평형각을, ϵ 은 dielectric constant를, ν 는 linear charge density를, κ 는 inverse Debye length를, ϵ_{LJ} 와 σ 는 각각 Lennard-Jones potential의 well depth와 평형거리를 나타낸다.

2. 한정된 slit 공간 조건

Slit으로 한정된 공간에서의 polyelectrolyte chain을 예측하기 위해, 일정 간격의 두 벽면을 시뮬레이션 공간 내에 위치시키고 그 사이에 chain을 위치시킨다. 이를 위해 자유공간에서와는 달리 식(2)과 같이 각각의 bead와 벽면간에 존재하는 wall-particle Lennard-Jones potential $E_i^{LJ,w}$ 의 영향을 추가하여 고려한다.

$$E_i^{LJ,w} = \frac{3^{3/2} \epsilon_{LJ,w}}{2} \left[\left(\frac{\sigma_w}{z_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_w}{z_i} \right)^3 \right] \quad (2)$$

여기서, z 는 i 번째 bead의 Z-축 좌표를, $\epsilon_{LJ,w}$ 와 σ_w 는 각각 particle wall Lennard-Jones potential의 well depth와 평형거리를 나타낸다.

3. Numerical methods

주위 용매분자들의 Brownian force에 노출된 bead-spring chain의 움직임은 Brownian force를 시간에 따른 random force로 처리하는 Langevin equation of motion으로 표현된다[4,5]. 이와 같은 운동방정식에 지배되는 시스템의 특성을 시뮬레이션을 통하여 예측하기 위하여 다음의 Ermak-McCammon algorithm[6]을 통한 Brownian dynamics 시뮬레이션 기법을 도입한다.

$$\mathbf{r}_{m+1}(t) = \mathbf{r}_m(t) + [\mathbf{D}_m(t) \cdot \mathbf{F}_m(t)] \Delta t + \mathbf{R}_m(t) \quad (3a)$$

$$\langle \mathbf{R}_m(t) \rangle = 0 \quad (3b)$$

$$\langle \mathbf{R}_m(t) \cdot \mathbf{R}_m^T(t) \rangle = 2\mathbf{D}_m(t) \Delta t \quad (3c)$$

여기서, \mathbf{D}_m 은 Ronte-Prager hydrodynamic tensor, \mathbf{F}_m 은 $-\nabla E$ 를, $\mathbf{R}_m(t)$ 는 식(3b)와 (3c)를 만족하는 random force term을 나타낸다[5-7].

실질적인 시뮬레이션 과정은 Fig. 2와 같이 초기의 non-equilibrium state로부터 출발하여 equilibrium state에 도달했다고 판단되는 충분한 시간에 도달하기 까지 stochastic differential equation의 적분을 수행함으로써 이루어지며, 결과 값의 계산은 최종 equilibrium state에서의 conformation data로부터 산출된다.

Coarse-grained model로부터 예측되는 특성의 통계적 정확성을 향상시키기 위하여 다수의 ensemble trajectory를 발생시킨다[7]. 각각의 trajectory는 Gaussian distribution의 특성을 가진 random initial conformational state를 부여받게 되며, 이후 동일한 수치 적분 알고리즘을 거쳐 일차적으로 각각의 결과 값들을 산출하

고 post-process를 통하여 이들의 산술평균값을 최종적인 결과로 정하는 방식을 취하였다.

시뮬레이션 결과

1. Conformation properties

Polyelectrolyte chain의 conformation 특성과 관련된 다음 인자들이 정의된다.

$$\text{End-to-End Distance: } R_{End} = \sqrt{(\mathbf{q}_N - \mathbf{q}_1)^2} \quad (4)$$

$$\text{Radius of Gyration: } R_G = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{CM})^2 \rangle} \quad (5)$$

여기서, \mathbf{q}_i 는 i 번째 bead의 위치벡터를 나타낸다. 위의 값으로부터 characteristic ratio of relative stretching R 을 다음과 같이 정의한다.

$$R = \left(\frac{R_{End}}{R_G} \right)^2 \quad (6)$$

R 값은 random walk state에서는 6, fully stretched state에서는 12의 값을 가지며, 일반적으로 good solvent 조건의 기준이 되는 값은 6.3이다. Fig. 3은 평형상태에 도달한 ensemble trajectory들의 end-to-end distance 분포 결과이다. Charged bead의 inverse Debye length에 따른 R_G 와 R 의 경향을 Fig. 4에 도시하였다.

2. Diffusion coefficient

Bead-spring model chain의 diffusion coefficient D 는 다음의 Stokes-Einstein equation으로 나타낼 수 있다[7].

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{q}_{CM}(t) - \mathbf{q}_{CM}(0))^2 \rangle}{6t} \quad (7)$$

즉, diffusion coefficient는 평형상태에 도달한 이후 일정 시간 범위에 해당하는 변위 제곱의 평균값을 취하고 이 값의 시간에 따른 기울기를 계산함으로써 구할 수 있다. Charged bead의 inverse Debye length에 따른 D 값의 경향을 Fig. 5에 도시하였다.

참고문헌

1. Sadus, R. J., 1999, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*, Elsevier, New York.
2. Kwan T. C. B. and E. S. G. Shaqfeh, 1999, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **82**, 139-165.
3. Andrews N. C. and A. J. McHugh, 1998, *J. Rheol.* **42**, 281-305.
4. Lee S., 1986, *Dynamics and Reactions of Macromolecules in Solution*, Harvard Univ. Press, Cambridge.
5. Bird R. B, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong and O. Hassager, 1987, *Dynamics of Polymeric Liquids Vol. 2*, John Wiley and Sons, New York.
6. Ermak, D. L. and J.A. McCammon, 1978, *J. Chem. Phys.* **69**, 1352-1357.
7. Jian H., A. V. Vologodskii and T. Schlick, 1997, *J. Comp. Phys.* **136**, 168-179.

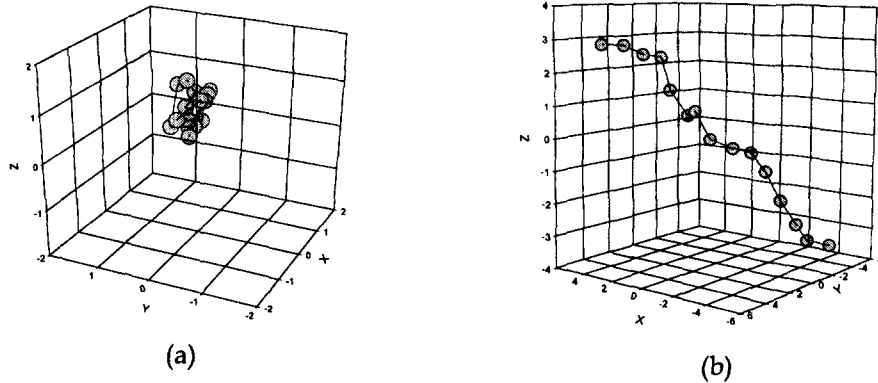


Fig. 2. The conformation at (a) initial and (b) steady state of the bead-spring model.

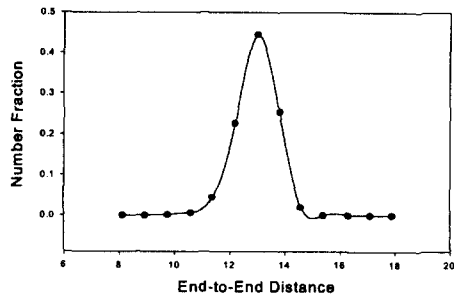


Fig. 3. The distribution of end-to-end distance of 1×10^3 ensemble trajectories.

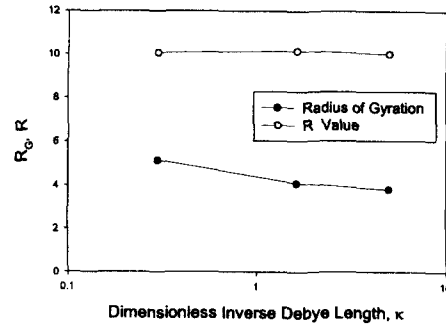


Fig. 4. The radius of gyration and R value versus dimensionless inverse Debye length.

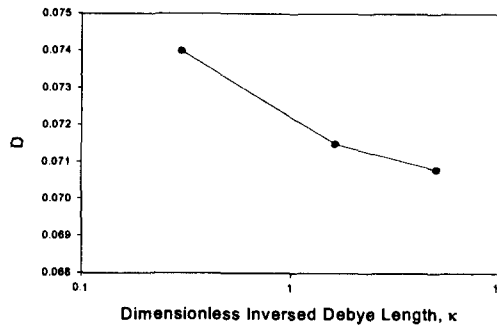


Fig. 5. Dimensionless diffusion coefficient, D versus dimensionless inverse Debye length.