

EPNP Solver 를 이용한 나노포어의 이온전류와 이온전도도 계산

변민현, 황현석*

강원도 춘천시 강원대학길 1, 강원대학교 화학과, 200-701

E-mail: minhyun728@naver.com

본 연구에서는 Poisson-Nernst-Plank (PNP) 식의 해를 구할 수 있는 Edison web-based Poisson-Nernst-Plank (EPNP) Solver를 이용하여 나노포어의 이온선택성 및 박막의 유전율, 그리고 이온 농도가 이온 전류와 이온전도도에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 계산 결과로부터 나노포어의 이온선택성에 의해 양이온이 이온전류에 미치는 영향이 매우 크며, top buffer와 bottom buffer의 농도가 증가할수록 이온 전도도 (ion conductance)가 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다. top buffer와 bottom buffer 간에 농도 차가 있을 때는 농도 차와 나노포어의 이온선택성에 의해 형성되는 Nernst 전위의 영향으로 I-V 곡선이 비대칭적 형태임을 알 수 있었다. 또한, 나노포어의 상대 유전율을 증가시킬 때 I-V 곡선에서의 양이온 전류는 감소했지만 음이온의 전류는 증가하는 경향을 보였다. 이는 나노포어 내에 배열된 쌍극자에 의한 영향과 전하를 가진 입자가 유전경계 (dielectric boundary)에 접근하면서 형성되는 상전하에 의한 영향이 동시에 존재하기 때문임을 알 수 있었다.

핵심어: 나노포어, PNP theory, Ion selectivity, 상대 유전율, 상전하

서론

나노포어는 박막에 형성된 작은 기공을 의미한다. 나노포어에는 세포막에 존재하는 단백질인 생물학적인 이온채널뿐만 아니라 실리콘 박막이나 그래핀에 만들어진 고체상태의 나노포어가 있다.^{1,2} 나노포어를 통과하는 이온들에 의해 형성되는 이온전류는 나노포어의 크기, 전하, 소수성·친수성과 같은 나노포어의 특성에 민감하게 반응한다. 나노포어의 구조와 특성에 따른 이온전류의 민감성을 이용하여 나노포어를 이온이나 생분자를 검출하는 바이오센서로 사용하려는 다양한 연구가 진행되고 있다.^{3,4} 대표적인 예로서, 그래핀 기반 나노포어에 DNA 단일사슬 또는 이중사슬이 통과할 때 나타나는 이온전류의 변화를 측정함으로써 DNA 염기배열을 효율적이고, 경제적으로 분석

하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{5,6,7} 즉, 나노포어에 전압을 걸어주어 전류가 나노포어 사이로 흐르게 한 후 DNA 염기들을 통과시키면 염기들의 크기에 따라 나노포어를 통과할 때 나타나는 전류의 크기가 달라지고, 이 전류 변화를 측정함으로써 염기들의 크기를 구분할 수 있다.

나노포어를 바이오센서 등 다양한 용도로 사용하기 위해서는 나노포어의 다양한 특성과 그 특성에 의존하는 이온전류와의 관계를 명확하게 이해하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 나노포어를 통과하는 이온전류를 수치적으로 계산할 수 있는, Poisson-Nernst-Plank 식에 기반한 EPNP (Edison web based Poisson-Nernst-Plank) Solver를 사용하여 나노포어가 위치한 박막의 상대 유전율과 나노포

어의 이온선택성, 그리고 전해질 이온 농도 등 다양한 특성이 이온전류의 크기에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

이론 및 계산방법

전해질 용액이 박막에 의해 두 영역으로 분리되어 있고, 박막을 관통하는 나노포어가 박막에 형성된 경우에 나노포어 내부에 존재하는 쌍극자와 전해질 이온들에 의해 위치 의존하는 정전기 퍼텐셜 $\phi(r)$ 이 형성된다. 이 정전기 퍼텐셜은 Poisson-Boltzmann (PB)식에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\nabla[\epsilon(r)\nabla\phi(r)] = \sum_v z_v e n_v(r) - \rho_f(r) \quad (1)$$

위 식에서 $\epsilon(r)$ 은 위치에 따른 매질의 유전율, $n_v(r)$ 은 전해질을 구성하는 이온 종 v 의 수밀도, $\rho_f(r)$ 는 나노포어에 존재하는 쌍극자의 전하밀도를 의미한다. 한편, 이온 수밀도와 이온 선속 (flux) 의 관계식은 Smoluchowski 식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial n_v(r,t)}{\partial t} = -\nabla J_v(r,t) \quad (2)$$

위 식에서 이온 종 v 의 선속 $J_v(r,t)$ 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v(r,t) = -D_v(r)[\nabla n_v(r,t) + \beta \nabla \omega(r)n_v(r,t)] \quad (3)$$

$D_v(r)$ 은 r 위치에서의 이온 종 v 의 위치의존 확산계수, β 는 $-1/k_B T$ (k_B : 볼츠만 상수, T : 온도), $\omega(r)$ 은 이온 위치에 대한 평균 힘 퍼텐셜 (potential of mean force, PMF)을 나타낸다. 본 연구에서 관심을 갖는 계는 시간변화에 따른 수밀도 변화가 일어나지 않는 안정된 계, 즉 정류 상태의 계이다. 정류상태 근사법에 의하여 (2) 식을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\partial n_v(r,t)}{\partial t} = \nabla J_v(r,t) = 0 \quad (4)$$

(3) 식을 (4) 식에 대입하면 다음과 같은 Nernst-Planck (NP) 식을 얻을 수 있다.

$$\nabla J_v(r) = \nabla D_v(r)[\nabla n_v(r) + \beta \nabla \omega_v(r)n_v(r)] = 0 \quad (5)$$

(1) 식과 (5) 식을 결합하면 위치에 따른 정전기 퍼텐셜과 각 이온 종의 수밀도, 그리고 수밀도로부터 각 이온 종의 이온전류를 구할 수 있고, 이를 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 이론이라고 한다.^{8,9}

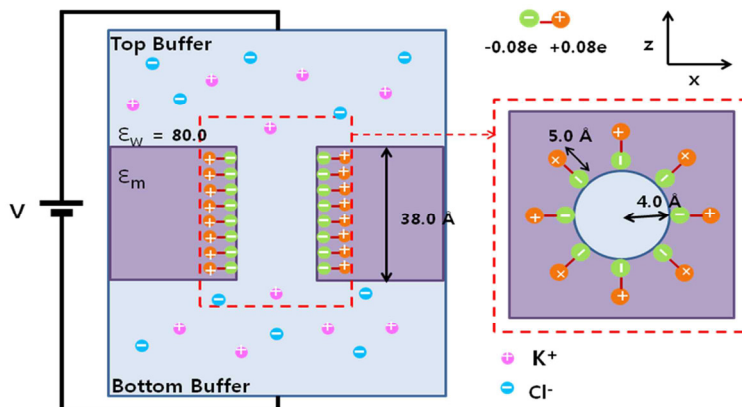


그림 12. 모의실험에 사용된 계

본 연구에서 사용한 계는 그림 1과 같다. 나노포어를 z축으로 하여 계는 X축, Y축, Z축을 각각 60\AA , 60\AA , 80\AA 으로 설정하였다. 나노포어가 양이온에 대한 선택성을 갖도록 하기 위해 나노포어 내에 존재하는 쌍극자의 음전하가 나노포어 표면에 더 가깝도록 쌍극자들을 배치하였다. 전해질로는 KCl을 사용하였다.

EPNP Solver를 사용하기 위해서는 전해질을 구성하는 이온들인 K^+ 와 Cl^- 의 확산계수가 필요하다. 수용액에서 K^+ 와 Cl^- 의 확산계수로는 실험적으로 얻어진 값과 유사한 $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 을 사용하였다. 분자동역학 모의실험 연구로부터 나노포어 내에서는 이온들의 확산계수가 일반적으로 감소하는 경향이 있음이 알려졌고, 이를 바탕으로 나노포어 내에서 각 이온의 확산계수로 $0.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $0.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 을 사용하였다.^{11,12}

먼저 top buffer와 bottom buffer의 농도증가에 따른 이온전도도 (ion conductance) 변화를 조사하였다. 물의 상대 유전율은 80.0, 나노포어의 상대 유전율은 2.0로 설정하였다. 전압은 -0.2 V에서 0.2 V까지 0.05 V 간격으로 걸어주었다. top buffer와 bottom buffer의 농도를 동일하게 0.1 M 0.3 M 0.5 M 0.7 M 0.9

M 로 증가시키면서 각 농도에서의 I-V 곡선을 계산하고, 이 곡선의 기울기로부터 이온전도도를 구하였다. 두 번째 계산에서는 다른 조건들은 위의 조건과 동일하게 설정한 후, top buffer와 bottom buffer에 농도 차이를 두고 이온전류를 계산하였다. 마지막 계산에서는 나노포어의 상대 유전율이 나노포어의 양이온 선택성에 미치는 영향을 알아보기 위해 나노포어의 상대 유전율을 변화시키면서 계산을 수행하였다. 이 때는 전해질의 농도는 모두 일정한 상태에서 물의 상대 유전율은 80.0으로 고정하고, 나노포어의 상대 유전율을 2.0, 40.0, 80.0, 120.0 160.0으로 변화시키며 I-V 곡선을 구하였다.

결론 및 토의

그림 2는 top buffer와 bottom buffer의 KCl 농도가 0.1 M 이고, 박막의 유전율이 2.0 일 때 계산한 I-V 곡선을 나타낸다. 전체 이온 전류와 K^+ 이온전류의 크기가 거의 동일한 것을 알 수 있고, 이로부터 나노포어의 양이온에 대한 선택성을 확인할 수 있다. 한편, 그림2(b) 와 같이 전체 이온전류에 대한 I-V 곡선을 linear 하게 fitting 한 후, 이 기울기로부터 이온전도도 ($=1/R$)를 구할 수 있다.

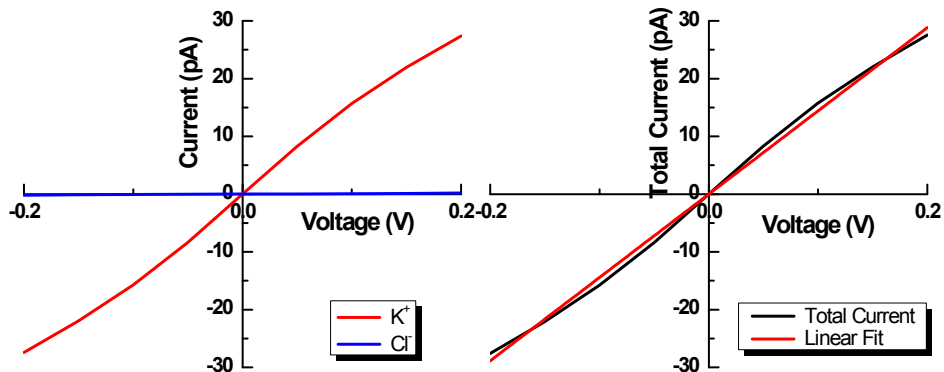


그림 13. 이온 농도가 0.1 M 이고, 나노포어와 막의 유전율이 2.0 일 때
(a) 양이온과 음이온의 I-V curve, (b) 전체 전류와 이를 linear fitting 한 그래프

이와 같은 방법으로 top buffer와 bottom buffer의 KCl 농도를 똑같이 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 0.7 M, 0.9 M로 변화시키면서 I-V 곡선을 계산하고, 각각의 농도에 대한 이온전도도를 구하였다.

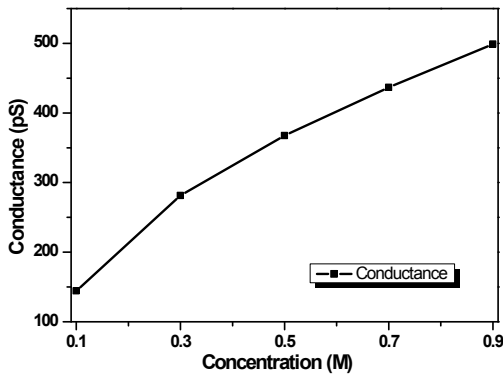


그림 14. 농도에 따른 이온전도도($\epsilon_m=2.0$)

그림 3은 전해질 농도의 함수로 나타낸 이온전도도를 보여준다. buffer의 KCl 농도가 증가할수록 이온전도도가 증가하지만, 그 증가율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 나노포어의 크기가 매우 작기 때문에 그 내부를 통과하는 이온들의 양에 한계가 존재하므로 전해질의 농도가 증가함에 따라

이온전류가 비례해서 증가하지 못함을 보여준다.

그림 4는 top buffer의 KCl 농도를 0.1M로 고정하고 bottom buffer의 KCl 농도를 증가시키면서 얻어진 I-V 곡선을 나타낸다. 그림 4로부터 나노포어에 흐르는 이온전류가 0일 때의 전위 (또는 전압)를 나타내는 Nernst 전위 (또는 평형 전위)의 값이 bottom buffer의 KCl 농도가 증가할수록 음의 방향으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 다음의 Nernst식을 통하여 이해할 수 있다.

$$V_{eq} = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{[X]_{top}}{[X]_{bottom}}\right) \quad (6)$$

(6) 식에서 [X]는 나노포어를 통과하는 이온, 본 연구의 경우에는 K^+ 이온의 농도를 나타내며, T는 온도, R은 기체상수, F는 Faraday 상수, z는 K^+ 의 상대적 전하량을 의미한다. (6) 식으로부터 bottom buffer의 전해질 농도가 증가할수록 bottom buffer의 K^+ 이온 농도가 증가하여 Nernst 전위가 더 큰 음의 값을 갖는 것을 알 수 있다.

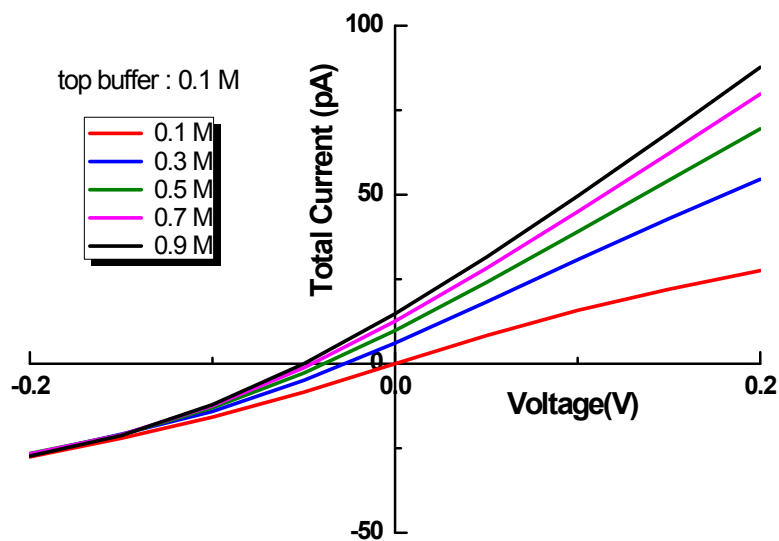


그림4. top buffer의 농도가 0.1 M 일 때, bottom buffer의 농도변화에 따른 전체이온의 I-V Curve

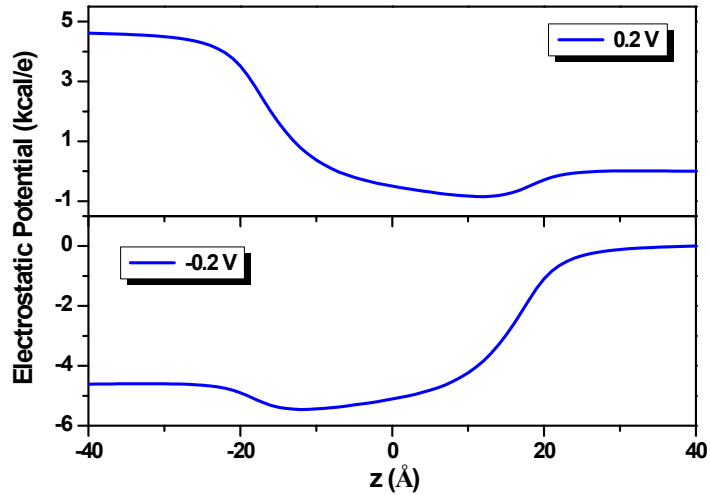


그림5. top buffer 의 농도와 bottom buffer 의 농도가 0.1 M 의 경우에 0.2 V 와 -0.2 V 에서 위치에 따른 electrostatic potential

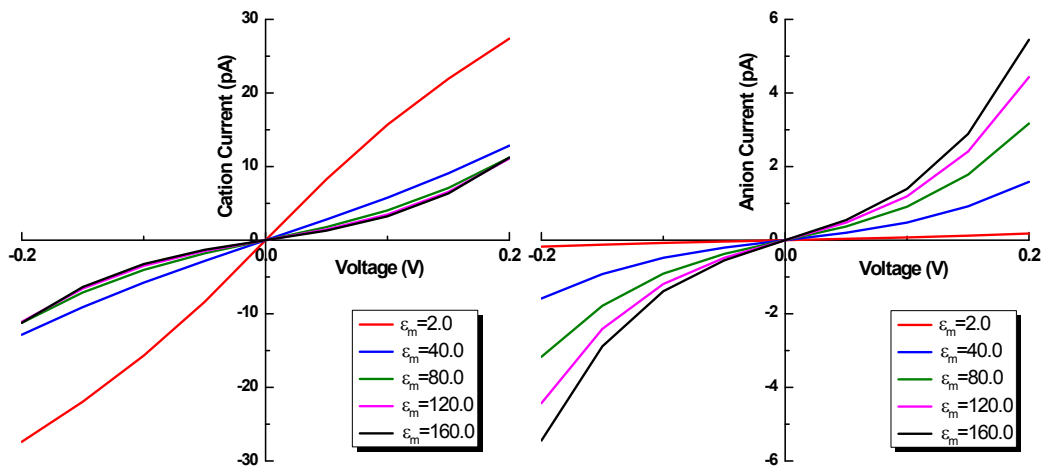


그림 6. 나노포어와 막의 상대 유전율 변화에 따른 (a) K⁺ 와 (b) Cl⁻ 의 I-V curve

한편, 전압이 0.2 V에서는 전해질 농도가 증가함에 따라 전류의 크기가 증가하였지만 -0.2 V의 경우는 농도가 증가할수록 전류가 감소하였으며, 0.2 V 일 때보다 변화 폭이 감소하였다. 그 이유는 그림 5를 통해 설명할 수 있다. 그림 5는 top buffer의 농도와 bottom buffer의 농도가 0.1M의 경우에 전압에 의한 전류의 방향을 electrostatic potential 로 나타낸 그래프이다. 전압이 0.2 V 일 때 양이온 전류는 electrostatic potential 이 큰 -40Å에서 작은 40Å으로 흐른다. 이 때,

나노포어의 양이온 선택성으로 인해 음이온이 전체 전류에 미치는 영향은 매우 작으므로 음이온에 의한 전류는 고려하지 않는다.

한편, bottom buffer의 농도가 top buffer의 농도보다 크므로 농도 차에 의한 이동도 아래에서 위로 흐르게 된다. 따라서 전압에 의한 전류의 방향과 농도 차이에 의한 방향이 같기 때문에 서로 보강되어 농도가 증가함에 따라 전체 전류가 증가하게 된다. 반면에 전압이 -0.2 V 인 경우에는 전압에 의한

전류의 방향이 위에서 아래가 되고, 농도 차이에 의한 방향은 아래에서 위이므로 서로 상쇄되어 그림4에서와 같이 bottom buffer의 농도가 증가할수록 전체 전류의 크기도 감소하며 그 크기 차이도 0.2 V 에 비해 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 전해질 수용액의 상대 유전율은 80.0으로 일정하게 유지하고 나노포어가 위치하는 박막의 상대 유전율을 2.0, 40.0, 80.0, 120.0, 160.0으로 증가시키면서 I-V 곡선의 변화를 조사하였다.

그림6으로부터 박막의 상대 유전율이 증가할수록 K⁺에 의한 전류의 크기는 감소하는 경향을 보이며, 박막의 상대 유전율이 80.0 이상일 때는 양이온 전류의 크기가 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 반면에, 박막의 상대 유전율이 증가할수록 음이온에 의한 전류의 크기는 계속 증가함을 알 수 있다. 한편, 박막의 상대 유전율 변화에 따른 양이온, 음이온, 전체 이온의 이온전도도를 그래프로 나타내면 그림7과 같다. 그림 7로부터 상대 유전율이 80.0 일 때까지는 전체이온의 이온전도도가

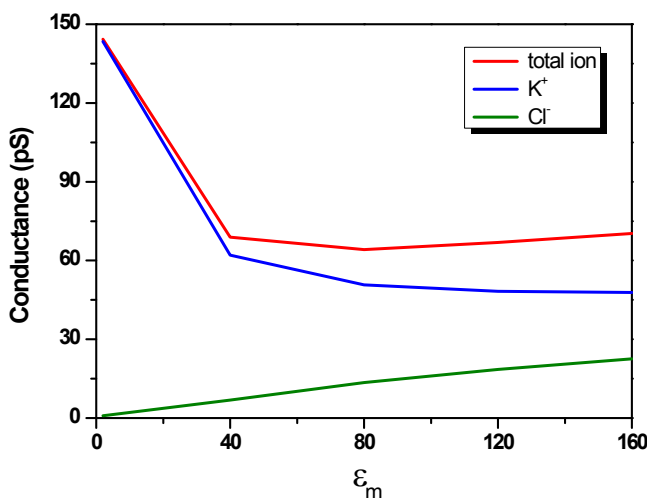


그림7. 나노포어와 막의 상대 유전율 증가에 따른 이온전도도

감소하다가 그 이후부터는 조금씩 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 박막의 상대 유전율이 80.0 일 때 까지는 양이온에 의한 영향을 더 많이 받아서 감소하다가 80.0 이후부터는 양이온에 의한 전류값이 거의 비슷한 상태에서 음이온에 의한 전류 값이 증가하기 때문에 이온전도도는 약간의 기울기를 갖고 증가하는 것을 알 수 있다.

그림6과 그림7과 같은 그래프를 나타내게 한 이유를 그림8과 (7) 식, (8) 식을 통해 설명하고자 한다.

$$q' = q \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \tag{7}$$

$$E_{potential} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_m r} \tag{8}$$

상전하는 전하 q를 가진 입자가 한 매질에서 다른 유전율을 가진 매질의 경계면에 가까이 접근하면 다른 매질에 상전하 q'이 형성되고, 이 상전하는 반응장을 만들어 전하를 가진 입자와 서로 상호작용하게 된다.

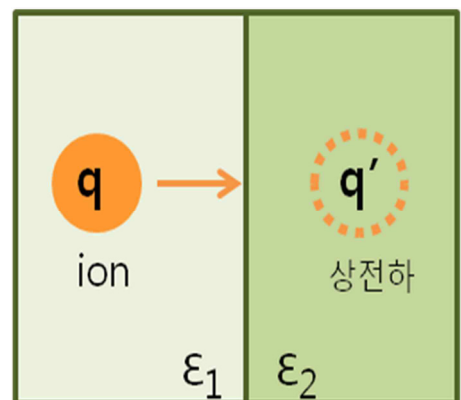


그림8. 상전하

(7) 식에 의하여 생성되는 상전하의 크기를 구할 수 있다. 따라서 그림8과 같은 경우에는 나노포어와 막의 상대 유전율에 따라 상전하의 부호가 결정된다. 만약 양이온이 통과할 때 $m=2.0$ 인 경우는 같은 부호가 생겨서 +상전하는 갖게 된다. 반면에 $m=160.0$ 인 경우에는 반대의 부호가 생겨서 -상전하가 형성된다. 그림 6의 양이온 전류를 보면 나노포어와 막의 상대 유전율이 물의 상대 유전율인 80.0 보다 작은 2.0과 40.0 일 때는 나노포어에 +상전하를 갖게 된다. 그러면 양이온이 상전하와의 밀어냄 정전기적 상호작용으로 인한 에너지 장벽으로 인해 통과하기 어렵게 된다. 반면에, (8) 식에 의하면 분모에 있는 상대 유전율이 작을수록 나노포어 내에 존재하는 쌍극자와 이온 간의 끌어당김 정전기적 상호작용에 의한 영향이 커지게 된다. 그러므로 양전하의 경우에 비록 상전하는 양의 부호를 갖지만 나노포어의 쌍극자로 인한 양이온에 대한 선택성은 상대 유전율이 작을수록 크게 나타났다. 상대 유전율이 80.0 보다 큰 경우에는 양이온과 반대의 부호인 -상전하가 형성되지만 (8) 식에 의해 쌍극자에 의한 영향이 작아져서 오히려 양이온의 선택성이 감소하였다. 음이온의 경우에는 박막의 상대유전율이 80.0 보다 작을 때는 박막 내에 형성되는 -상전하에 의한 밀어냄 정전기적 상호작용과 더불어 양이온 선택적인 쌍극자에 의한 밀어냄 정전기적 상호작용 등 이중의 영향으로 음이온이 통과하는 것은 매우 어렵다. 그러나 박막의 상대 유전율이 80.0 보다 크게 되면 음이온과 반대 부호인 +상전하가 형성되고, 양이온 선택적인 쌍극자에 의한 영향은 작아져서 음이온인 경우는 상대 유전율이 커질수록 음이온이 통과하기 유리해진다.

결론

본 연구에서는 PNP 이론의 수치해를 구할 수 있는EPNP를 이용하여 나노포어의 이온 선택성, 나노포어가 위치한 박막의 상대 유전율 및 전해질의 농도가 이온 전류와 이온 전도도에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 본 연구로부터 전해질의 농도를 증가시킬수록 이온전도도도 증가하지만, 나노포어 크기의 한계에 의해 이온 전도도가 전해질 농도에 비선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. top buffer와 bottom buffer의 전해질 농도에 차이를 두어 변화시키는 경우에는 전압에 부호에 따른 전류의 방향에 따라 전류의 크기가 달라졌다. 즉, 전압 차에 의한 전류의 방향과 농도 차에 의한 이온 이동의 방향이 같다면 농도 차가 클수록 전류의 세기가 증가하였고, 방향이 반대이면 농도 차가 클수록 오히려 전류의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 양이온 선택적인 나노포어의 경우에 양이온은 박막의 상대 유전율이 작을수록, 음이온은 상대 유전율이 클수록 전압에 따른 전류의 크기가 증가하였다. 이것은 나노포어 내에 존재하는 쌍극자에 의한 영향과 전하를 가진 입자가 접근하면서 발생하는 상전하에 의한 영향이 동시에 존재하기 때문에 상대 유전율의 크기와 이온의 종류에 따라 전류의 크기가 달라짐을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 나노포어의 구조와 특성이 이온전도도에 미치는 영향을 이해함으로써 나노포어를 바이오센서에 응용하려는 연구에 도움이 될 것으로 기대한다.

감사의 글

이 연구를 할 수 있게 많은 도움과 지원을 주신 황현석 교수님과 실험실 식구들 모두 감사합니다. 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035357)

참고문헌

1. C. Maffeo, S. Bhattacharya, J. Yoo, D. Wells and A. Aksimentiev, *Chem. Rev.* **2013**, *112*, 6250.
2. C. Y. Lee, W. Choi, J.-H. Han and M. S. Strano, *Science* **2010**, *329*, 1320.
3. J. Sanchez-Quesada, M. P. Isler and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10004.
4. R. R. Henriquez, T. Ito, L. Sun and R. M. Crooks, *Analyst* **2004**, *129*, 478.
5. A. Meller, L. Nivon and D. Branton, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3435.
6. C. Sathe, X. Zou, J.-P. Leburton and K. Schulten, *Acs Nano* **2011**, *5*, 8842.
7. D. Rotem, L. Jayasinghe, M. Salichou and H. Bayley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2781 .
8. M. G. Kurnikova, R. D. Coalson, P. Graf and A. Nitzan, *Biophys. J.* **1999**, *76*, 642 .
9. H. Hwang, G. C. Schatz and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6999.
10. J. Cervera, B. Shiedt, N. Reinhard and S. Maf, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104706.
11. T. W. Allen, O. S. Andersen and B. Roux, *Biophys. J.* **2006**, *90* (10), 3447-3468.
- A. B. Mamonov, M. G. Kurnikova and R. D. Coalson, *Biophys. chem.* **2006**, *124*, 268.