

## 브라운 동력학 시뮬레이션에 의한 미세기공에서 단일한 다가전해질 사슬의 제한확산 연구

전 명 석<sup>†</sup> · 광 현 욱

한국과학기술연구원 Complex Fluids and Membrane 연구팀  
(2002년 9월 9일 접수, 2002년 10월 1일 채택)

### Study on Hindered Diffusion of Single Polyelectrolyte Chain in Micro-Pores by Employing Brownian Dynamics Simulations

Myung-Suk Chun<sup>†</sup> and Hyun Wook Kwak

Complex Fluids and Membrane Team, Korea Institute of Science and Technology(KIST), Seoul 130-650, Korea  
(Received September 9, 2002, Accepted October 1, 2002)

**요 약** : 한정된 미세공간에서의 제한확산(hindered diffusion)은 멤브레인 기공(pore)에서 입자들의 운동에 의해 결정되는 여과 메커니즘을 매우 미세한 수준에서 이해하는데 중요한 현상이다. 구형(spherical) 콜로이드 입자에 비해 보다 복잡한 형태(conformation)인 고분자사슬 구조를 갖는 다가전해질(polyelectrolyte)의 제한확산 거동에는 다양한 인자들이 관련되어 있기 때문에, 이론 접근은 물론 실험적 접근도 한층 어려운 것이 사실이다. 본 연구에서는, 슬릿형 미세기공에 한정되어 있는 단일한 다가전해질(single polyelectrolyte)에 coarse-grained bead spring model과 먼거리(long-range) 정전상호작용(electrostatic interaction)인 Debye-Hückel potential을 적용하여 분자시뮬레이션 기법인 브라운 동력학 모사를 수행하였다. 기공과 다가전해질 사슬(polyelectrolyte chain)의 주어진 크기에서, 용액의 전해질 이온농도가 감소함에 따른 사슬의 신장(extension) 효과는 제한확산계수를 감소시켰고, 기공 벽면의 하전성은 제한확산계수를 더욱 감소시켰다. 이는, 다가전해질 사슬(polyelectrolyte chain)의 입체적 장애(steric hindrance)와 함께 정전반발력이 미세기공에서의 확산이동을 억제함을 의미한다.

**Abstract** : The hindered diffusion in confined spaces is an important phenomenon to understand in a micro-scale the filtration mechanism determined by the particle motion in membrane pores. Compared to the case of spherical colloids, both the theoretical investigations and the experiments on the hindered diffusion of polyelectrolytes is actually more difficult, due to lots of relevant parameters resulting from the complicated conformational properties of the polyelectrolyte chain. We have successfully performed the Brownian dynamics simulations upon a single polyelectrolyte confined in a slit-like pore, where a coarse-grained bead-spring model incorporated with Debye-Hückel interaction is properly adopted. For the given sizes of both the polyelectrolyte and the pore width, the hindered diffusion coefficient decreases as the solution ionic concentration decreases. It is evident that a charge effect of the pore wall enhances the hindered diffusion of polyelectrolyte. Simulation results allow us to make sense

<sup>†</sup>주저자(e-mail : mschun@kist.re.kr)

of the diffusive transport through the micro-pore, which is restricted by the influences of the steric hindrance of polyelectrolytes as well as the electrostatic repulsion between the polyelectrolytes and pore wall.

**Keywords** : Brownian dynamics simulation, hindered diffusion, polyelectrolyte, chain conformation, membrane pore

## 1. 서론

일반적으로 단단한 벽면으로 한정된(bounded) 공간에서 입자들의 확산계수는 무한(unbounded) 공간인 벌크에 비해 낮아지는 이른바 제한확산(hindered diffusion) 현상을 보이고 있다. Fig. 1과 같이 브라운 운동(Brownian motion)을 나타내는 하전된 콜로이드(charged colloid) 및 나노입자, 수용성 생체고분자, 그리고 다가전해질(polyelectrolyte)들의 좁은 공간에서의 제한확산 현상은 멤브레인 기공에 의한 한외 및 정밀여과, 전기영동, 크로마토그래피 분취 등의 초정밀분리프로세스, 생체내 혈관에서의 투석, 그리고 비균일 촉매 등에서 관찰된다. 여기에는 유체역학적 효과와 평형분배(equilibrium partitioning) 효과가 복합적으로 연관되어 있으며, 이에 대한 해석의 중요성이 높아지고 있다[1-4].

기본적으로 단일 브라운 입자의 확산운동에 의한 자유로운 벌크용액에서의 확산계수  $D_{\infty}$ 에 관해서는 잘 알려져 있는 Stokes-Einstein 관계식으로 결정된다. 현탁 브라운 입자의 농도가 묽은 경우에서 임의의 농도  $\phi$ 를 갖는 경우로 되면 벌크확산계수  $D_{\infty}$ 는

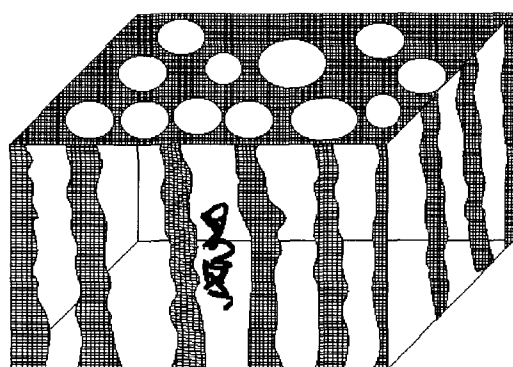


Fig. 1. Schematic view of a polyelectrolyte transport through a membrane pore filled with electrolyte aqueous solution, where the pore wall can be maintained with constant charge density.

$$D_{\infty} = \frac{kT}{6\pi\eta R_s} \left( 1 + D_2 \phi + O(\phi^2) \right) \quad (1)$$

와 같이  $\phi$ 의 급수전개 형태로 주어진다[5]. 여기서,  $D_2$ 는 입자들간의 상호작용 퍼텐셜의 효과를 대변하는 계수로서, 정적(static)인 특성에 관련된 second virial coefficient와 현탁액의 유체역학적 특성에 관련된 침강속도에 대한 보정계수와와의 합이다. 그리고,  $kT$ 는 Boltzmann thermal energy,  $R_s$ 는 입자 반경,  $\eta$ 는 용액의 점도로  $6\pi\eta R_s$ 는 벌크용액에서의 구형입자의 마찰계수(friction factor)인데  $kT/6\pi\eta R_s$ 이  $D_{\infty}$ 에 해당한다.

멤브레인 기공을 통한 물질전달이 궁극적으로 입자의 분리 메카니즘을 지배하는 점에 비추어 기공 내에서의 제한이동(hindered transport) 현상을 이해해야 한다. 전형적인 좁은 공간을 형성하는 멤브레인 기공에서, 벽면에 의한 유체역학적 영향은 스톡스 항력(Stokes drag)를 증가시키고 동시에 입체장애에 따라 입자의 이동도(mobility)를 감소시켜 주며, 평형분배는 입자-벽면간의 입체적(steric) 영향이나 외부 퍼텐셜인 콜로이드 상호작용(colloidal interaction)에 의해 기공-벌크 사이에 농도가 분배된다. 제한확산계수  $H$ 는 다음과 같이 기공내에서의 확산계수  $D$ 와 벌크에서의 확산계수  $D_{\infty}$ 의 비로 정의된다.

$$H \equiv \frac{D}{D_{\infty}} \quad (2)$$

이는, 기공과 벌크 사이의 농도분배계수(concentration partition coefficient)와 구형입자가 축방향으로 이동하면서 증가된 항력에 관련된 확산제한인자(diffusive hindrance factor)와의 곱과 동일하다.

일찌기 Brenner와 Gaydos[6]는 원통관을 흐르는 단일 구형입자의 제한이동에 대해 해석하고 입자의 항력과 속도의 지연에 연관된 제한인자(hindrance factor)들을 이론적으로 정의하여 제시한 바 있다. 멤브레인 기공에서 콜로이드입자의 제한확산에 대한 실험연구는 여러 문헌을 통해 찾아볼 수 있다. Baltus

와 Anderson[7]은 track-etched 멤브레인 기공에서의 라텍스(latex) 입자에 이어 마름모형(rhombic) 기공에서의 asphaltene의 확산계수를 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[8]은 potassium polystyrene sulfonate (K-PSS)의 track-etched 멤브레인 기공에 대한 제한확산계수를 실험적으로 측정하고 선형 고분자전해질에 대해 비교적 간단히 유도된 이론관계식과 비교해서 상당히 일치하는 사실을 확인하였다. 그들의 결과는 이온화 세기의 영향이 멤브레인 전달현상(membrane transport phenomena)에 있어서 중요함을 한층 명확히 보여 주었다.

실린더형 기공에서의 입자의 제한확산에 대한 한층 진전되고 체계화된 이론적 연구는 극히 최근에도 계속 발표되고 있다. Nitsche와 Balgi[9]는 점근조화(asymptotic matching)법을 적용하여 Brenner와 Gaydos[6]가 제시한 구형입자에 대한 제한인자식을 보완하였고, 아울러 회전확산(rotational diffusion)이 있는 보다 복잡한 비구형(non-spherical) 입자에 대해서도 해석하였다. 슬릿형 기공에 대해 Pawar와 Anderson[10]은 점근조화(asymptotic matching) 기법과 벽면에 의해 상승된 점성항력에서 유도된 종전의 결과로부터 입자와 기공크기의 비에 대한 정규전개(regular expansion)으로 표현되는 식을 유도하였고, 그 식이 상당히 좁은 기공(대략  $\lambda$ 가 0.6수준까지)에도 적용될 수 있음을 제시하였다.

분산계에서 입자농도가 진해지면 입자-입자간 그리고 입자-벽면간의 콜로이드상호작용에 의해 해석이 매우 복잡해진다. Chun[11,12]은 미세기공에서의 하전된 콜로이드입자들에 대한 Gibbs ensemble Monte Carlo 수치모사를 수행하여 입자의 농도분배계수를 예측하였고 제한확산계수를 산출할 수 있음을 보였다. 그의 결과는 virial expansion이나 density functional 이론과 같은 기존의 방식으로는 상당히 제한적이었던 진한 농도의 콜로이드 분산계에 대한 해석이 가능함을 보여 주었다.

하전된 단량체(monomer)들의 사슬구조로 형성된 다가전해질(polyelectrolyte)의 정적 및 동적 특성은 이전부터 연구되어 온 바 있으나, 콜로이드입자의 연구에 비해서는 아직 정립되지 못한 내용이 많이 있

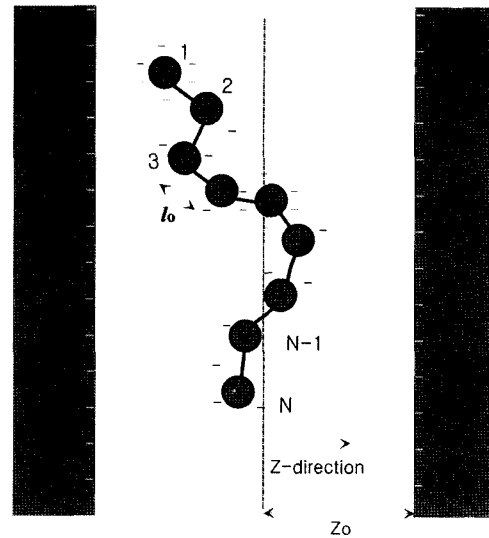


Fig. 2. Coarse-grained model of polyelectrolyte confined in a slit-like pore.

다[13]. 나노 및 미세수준에서 접근하고자 하는 최근의 연구 경향에 따라 다가전해질(polyelectrolyte)에 대해서도 이러한 접근방식에 기초한 다양한 분자시뮬레이션 기법이 적용되고 있다[14,15]. 본 연구에서는 한정된 미세 공간내에 위치하는 다가전해질(polyelectrolyte) 한 개 사슬(single chain)의 특성 예측을 위해, 최근 콜로이드 서스펜션 및 다양한 거대분자(macromolecule) 시스템 등으로 그 적용 범위를 넓혀가고 있는 브라운 동력학(Brownian dynamics) 시뮬레이션을 도입하였고, 이를 통하여 coarse-grained model 다가전해질(polyelectrolyte) 사슬의 형태(conformation) 특성과 확산계수를 예측하였다. 좁은 공간의 실제 구조는 다양한 형태로 존재하지만, 본 연구에서는 일정한 간격의 두 무한 평판으로 이루어진 슬릿형(slit-like) 미세기공을 잘 정의된(well-defined) 모델로 설정하였다. 제한확산에 대한 해석은 관련 분야인 입자의 멤브레인 여과에서의 전달 원리를 이해하고 분리 메카니즘을 규명하는 데에 있어서 궁극적으로 중요한 기초연구라 할 수 있다.

## 2. 모델 수립의 기본

### 2.1. Coarse-grained bead-spring model

유연한 사슬(flexible chain)인 다가전해질(polyelectrolyte)의 경우 Fig. 2와 같이, 시뮬레이션 공간 내에

서 사슬이  $N$ 개의 bead와 각각의 bead를 연결하는  $N-1$ 개의 Hookean spring으로 이루어진 coarse-grained bead-spring model을 효율적으로 적용하였다[14,16]. Coarse-grained model에서 하나의 bead는 수십에서 수백 개의 단량체(monomer)로 이루어진 단순화된 분자의 집합단위를 나타내며, 길이척도(length scale)는 spring의 평형길이  $l_0$ 에 의해 결정된다. 모델을 구성하는 각각의 bead에는 식 (3)-(5)와 같이 주어진 potential  $E$ 가 도입되었다.

$$\text{Lennard-Jones potential :} \\ E_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{LJ} \sum_{j>i+1} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$\text{Hookean spring potential :} \\ E_{i,i+1}^{HS} = \frac{\beta}{2} (r_{i,i+1} - l_0)^2 \quad (4)$$

$$\text{electrostatic potential :} \\ E_{ij}^E = \frac{\nu^2 l_0^2}{\epsilon} \sum_{j>i+1} \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (5)$$

여기서,  $r_{ij}$ 는  $i$ 와  $j$ 번째 bead 사이 연결 벡터의 절대값,  $\epsilon_{LJ}$ 와  $\sigma$ 는 각각 Lennard-Jones potential의 well depth와 평형길이(equilibrium length)를,  $\beta$ 는 spring constant,  $\epsilon$ 은 dielectric constant,  $\nu$ 는 선형전하밀도(linear charge density)를 의미한다.  $\kappa$ 는 Debye length의 역수(inverse Debye length)로서 용액내의 전해질 농도인 이온화세기(ionic strength)로 결정된다.

Bead 내에 포함되는 다수의 단량체(monomer)들이 가지는 원자적 특성을 집합적으로 표현하기 위하여 Lennard-Jones potential을 적용하였다. Hookean spring potential은 모델 사슬의 탄성 특성을 나타내며, 정전 퍼텐셜(electrostatic potential)은 모델 사슬이 유체내에서 상대이온(counter-ion)들과 일으키는 먼거리(long-range) 상호작용으로 Debye-Hückel 관계식에서 정의된다. 이같이 각각의 bead에 주어진 potential은 모델 사슬이 실제로 모사하고자 하는 구성 단량체(monomer)들 사이의 복잡한 상호작용들을 대체할 수 있는 형태로 표현하는 역할을 한다.

## 2.2. 슬릿형 미세기공의 한정된 공간 조건

단순한 기하학적 구조인 슬릿으로 한정된 공간에서의 다가전해질(polyelectrolyte) 사슬의 거동을 예측하기 위해, 무한공간에서는 필요없는 아래의 enclosing

potential과 벽면전하(wall charge) potential을 도입한다.  $i$ 번째 bead에 작용하는 enclosing potential은 고체 벽면인 슬릿의 존재를 부여하는 일종의 에너지 장벽에 해당한다.

$$E_i^{wall} = \frac{K_w}{(Z_i - Z_o)^2} \quad (6)$$

$$E_i^{E, wall} = \frac{\alpha}{2\epsilon} \frac{\exp(-\kappa Z_i)}{\kappa} \quad (7)$$

여기서,  $K_w$ 는 enclosing potential coefficient,  $Z_i$ 는  $i$ 번째 bead의  $Z$ 축 좌표,  $Z_o$ 는 슬릿의 절반 너비(half width), 그리고  $\alpha$ 는 벽면의 표면전하밀도(surface charge density)를 나타낸다.

## 3. 시뮬레이션 및 결과

### 3.1. 수치 방법(numerical methods)과 실행

주위 용매분자들의 브라운 힘(Brownian force)에 노출된 bead-spring 사슬의 움직임은 브라운 힘(Brownian force)을 시간에 따른 무작위적인 힘(random force)으로 처리하는 Langevin 운동방정식(equation of motion)으로 표현된다는 것이 잘 알려져 있다[17]. 이같은 운동방정식에 지배되는 시스템의 특성을 예측하기 위하여 다음의 Ermak-McCammon 알고리즘을 통한 브라운 동역학(Brownian dynamics) 시뮬레이션 기법을 도입한다.

$$\mathbf{r}_{m+1}(t) = \mathbf{r}_m(t) + [ \mathbf{D}_m(t) \cdot \mathbf{F}_m(t) ] \Delta t + \mathbf{R}_m(t) \quad (8)$$

$$\langle \mathbf{R}_m(t) \rangle = 0 \quad (9)$$

$$\langle \mathbf{R}_m(t) \cdot \mathbf{R}_m^T(t) \rangle = 2 \mathbf{D}_m(t) \Delta t \quad (10)$$

여기서,  $\mathbf{D}_m$ 은 Rotne-Prager 유체역학적 상호작용 텐서(hydrodynamic interaction tensor),  $\mathbf{F}_m$ 은  $-\nabla E$ 를,  $\mathbf{R}_m(t)$ 는 bead에 작용하는 무작위적인 힘(random force)를, 하첨자  $m$ 은 수치적분에서의 반복단계(iteration step)를 표현한다[17,18]. Rotne-Prager 텐서는 마찰계수(friction coefficient)의 역수의 차원을 가지며 모델 사슬을 구성하는 bead의 배제부피효과(excluded volume

**Table 1.** Set of Dimensionless Parameters for Simulations

Dimensionless group	Property	Applied value
$\frac{a}{l_o}$	bead radius	$3.56 \times 10^{-1}$
$\frac{l_o^2 \beta}{kT}$	spring constant	$1.0 \times 10^2$
$\frac{2K_w}{l_o^2}$	enclosing potential coefficient	3.0
$\frac{\nu^2 l_o}{\epsilon kT}$	linear charge density	28.5
$\frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon}$	surface charge density	$3.0 \times 10^4$
$\frac{\epsilon l_J}{kT}$	Lennard-Jones potential well depth	1.0
$\frac{\sigma}{l_o}$	Lennard-Jones potential equilibrium distance	1.0
$N$	number of beads in a model chain	15

\*  $l_o$  (equilibrium length of the model spring) has the value of 5.6 nm.

effect)와 연관된 유체역학적 상호작용 특성을 정의한다. 무작위적인 힘(random force) 항은 용매 입자의 브라운 운동(Brownian motion)으로부터 발생하는 브라운 힘(Brownian force)을 시뮬레이션 공간 내에서 구현하기 위하여 도입되며, 식 (9)와 (10)에 의해 그 통계적 분포로서의 특성이 정의된다.

시뮬레이션 과정은 초기의 비평형 상태(non-equilibrium state)로부터 시작하여 평형상태(equilibrium state)에 도달했다고 충분히 판단되는 시간에 도달하기까지, 식(8)의 1st order 추계 미분방정식(stochastic differential equation)의 적분을 수행하여 이루어진다. 시뮬레이션을 위해 요구되는 각각의 무차원 인자에 지정된 값들은 Table 1과 같이 주어졌다. 한편, 소요되는 반복단계(iteration step)는 약  $10^4$ 으로서 평균 계산실행 시간(run time)은 Pentium IV processor로 약 8시간이다. 적분과정의 각각 단계마다 일정한 통계적 특성이 주어지는 분포로부터 무작위 수(random number)를 추출하여 무작위적인 힘(random force) 항에 적용시키는 작업을 반복한다. 결과 값의 계산은 최종 평형상태(equilibrium state)에서의 사슬의 형태(conformation) 데이터로부터 산출된다. 한편, coarse-grained model로부터 예측되는 특성의 통계적 정확성을 향상시키기 위하여 다수의 모뎀궤적(ensemble trajectory)을 발생시킨다. 각각의 궤적(trajectory)은 Gaussian 분포(distribution)의 특성을 가진 초기의 무작위적인 형태(conformation) 상태를 부여받

는다. 이후 각 궤적(trajectory)은 동일한 수치 적분 알고리즘을 거쳐 일차적으로 각각의 결과 값들을 산출하고, 이차적으로 후처리 계산과정(post-process)를 통하여 이들의 산술평균값을 최종적인 결과로 정하는 방식을 취하였다. 전반적인 알고리즘은 Fig. 3과 같다.

3.2. 결 과

다가전해질(polyelectrolyte) 사슬의 형태(conformation) 특성과 관련되어 정의되는 중요한 인자인 끝점간 거리(end-to-end distance:  $R_{End} = \sqrt{(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1)^2}$ )와 선회반경(radius of gyration:  $R_G = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N \langle (\mathbf{r}_{CM} - \mathbf{r}_i)^2 \rangle}$ )을,  $i$ 번째 bead의 위치벡터인  $\mathbf{r}_i$ 와 질량 중심(center of mass)에서의 위치벡터인  $\mathbf{r}_{CM}$  으로부터 계산할 수 있다. 또한, 상대적 신축 특성비(characteristic ratio of relative stretching:  $(R_{End} / R_G)^2$ )를 정의할 수 있는데, 일반적으로 완전 신축된(fully stretched) 사슬과  $\theta$  condition에서의 사슬에 대하여 각각 12와 6의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.  $\theta$  condition에서의 사슬은 등근(globular) 형태를 유지하므로, 이 특성비 값은 모델 사슬이 신축된 정도를 정량적으로 나타내는 값이라 할 수 있다. 모사를 통해 inverse Debye length의 증가에 따라, 그리고 슬릿의 너비가 감소함에 따라  $R_G$ ,  $R_{End}$ , 그리고 이들의 특성비 값이 모두 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 슬릿의 너비에 따른 모델 사슬의 거동을 보여준 Fig. 4에서, 슬릿이 좁아지면

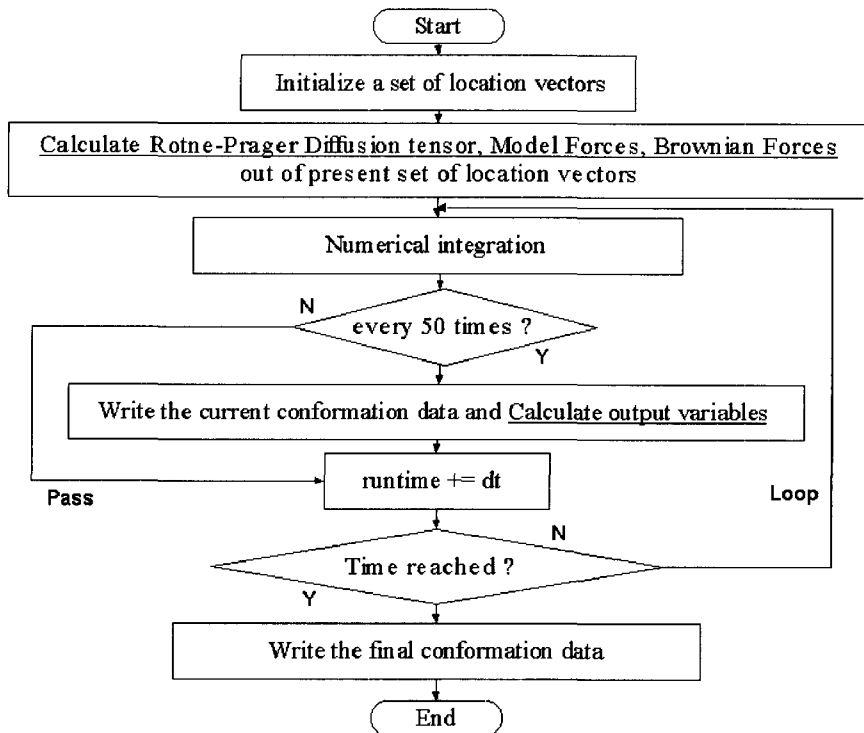


Fig. 3. Brownian dynamics simulation scheme.

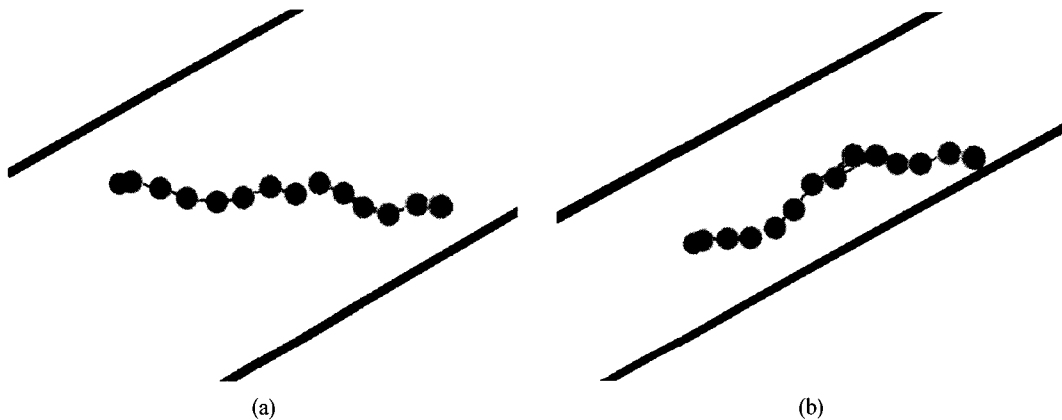


Fig. 4. Snapshots of a polyelectrolyte in the slit-like pore by performing of Brownian dynamics simulation with wall surface charge density = 0.02 Coul/cm<sup>2</sup>,  $x_{l_0} = 0.1$ ; (a)  $\lambda = 0.03$  and (b)  $\lambda = 0.17$ .

다가전해질(polyelectrolyte)은 제한적 형태(conformation)를 갖음을 알 수 있다.

한편, bead-spring model로 가정한 다가전해질(polyelectrolyte) 사슬의 확산계수  $D$ 는 다음으로 산출할 수 있다[19].

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_{CM}(t) - \mathbf{r}_{CM}(0))^2 \rangle}{6t} \quad (11)$$

즉, 확산계수는 평형상태에 도달한 이후 일정 시간 범위에 해당하는 변위(displacement) 제곱의 평균값을 취하고 이 값의 시간에 따른 기울기를 계산하여 구

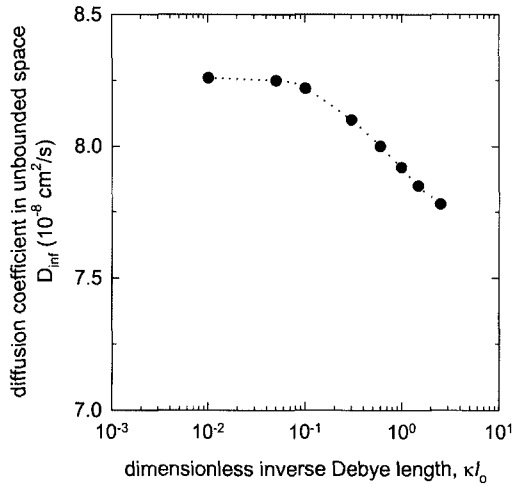


Fig. 5. Diffusion coefficient of polyelectrolyte in unbounded space as a function of dimensionless inverse Debye lengths.

할 수 있다. 여기서, 모델 사슬의 질량 중심은 사슬을 구성하는 bead의 위치벡터를 산술 평균하여 얻는다. 이같은 과정을 통하여 스칼라 값의 확산계수가 산출되며, 이 값은 공간에서의 방향성과는 무관한 사슬의 등방적(isotropic) 확산 거동을 나타낸다.

한정되어 있지 않은(unbounded) 자유공간에 대한 모사결과인 Fig. 5에서, 무차원 inverse Debye length인  $\kappa l_0$  값이 점차 증가할수록, 즉 정전반발력이 감소할수록 확산계수는 감소함을 알 수 있다. 벽면이 하전되어 있지 않은 슬릿형 기공과, 벽면이 다가전해질(polyelectrolyte)의 bead와 동일하게 하전된(same charged) 슬릿형 기공에 대한 결과는 Figs. 6과 7에 각각 제시하였다. 자유공간에서의  $D_\infty$  값과 기공에서의  $D$  값의 비인 제한확산계수  $D/D_\infty$  값은 1 이하로, 기공의 너비가 감소할수록(즉,  $\lambda$ 가 증가할수록) 제한확산계수는 감소함을 볼 수 있다. 여기서, 임의의 길이를 갖는 다가전해질(polyelectrolyte)의 유연한 사슬에 대한 구형의 크기는 유체역학적 상당반경(hydrodynamic equivalent radius)을 산출하여 기공의 너비와 비교하였다. 다가전해질(polyelectrolyte)에 대한 적절한 체계적인 실험결과는 아직 보고되어 있지 않다. 정상적인 거동을 확인하기 위해 제시한 Pawar와 Anderson(1993)의 해석적 결과는, 하전효과가 없는 슬릿형 기공에서 구형인 단일 콜로이드에 대해 유도된 것이다.

무차원 inverse Debye length의 감소에 따라(즉, 용

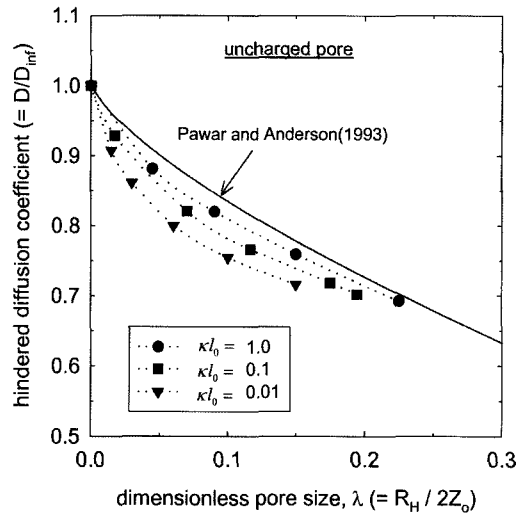


Fig. 6. Hindered diffusion coefficient for uncharged pore wall as a function of  $\lambda$  with different dimensionless inverse Debye lengths.

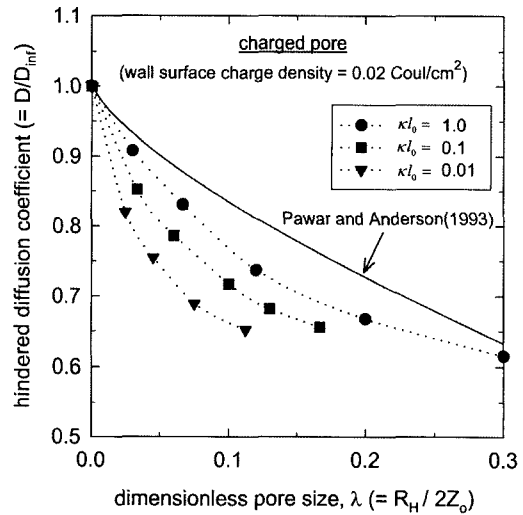


Fig. 7. Hindered diffusion coefficient for charged pore wall as a function of  $\lambda$  with different dimensionless inverse Debye lengths.

액의 이온농도가 감소할수록) 제한확산계수는 감소하였고, Fig. 7에서와 같이 기공 벽면의 하전성은 다가전해질(polyelectrolyte)의 제한확산을 더욱 촉진하였다. 용액 이온농도의 감소는 정전반발력을 증가시키고, 이는 사슬의  $R_G$  및  $R_{Gnd}$  특성의 변화와 함께 기공 벽면과의 상호작용에 변화를 가져와 확산거동에 영향을 주는 것이다. Fig. 7은 다가전해질(polyelec-

trolyte)의 bead와 기공 벽면과의 정전상호작용 중에서 서로 반발(repulsion)하는 경우이지만, 기공 벽면이 (+)로서 (-)인 bead와 반대로 하전된(oppositely charged) 경우도 생각할 수 있다. 이 경우는, Fig. 7과 달리 정전 유인력(electrostatic attractive force)이 작용하므로 기공의 너비와 inverse Debye length의 감소에 따라 오히려 제한확산계수는 증가하리라 예측되고, 경우에 따라서 벽면에의 결합(binding)이나 물리적 흡착(physical adsorption)의 흥미로운 현상이 고려될 수 있다.

#### 4. 결론 및 향후연구

제한확산 현상과 같이 입자들의 운동과 상호작용에 대한 규명은 입자의 멤브레인 여과 연구에 있어서 중요하고, 이에 따라 분자시물레이션 접근에 대한 필요가 점차 증가하고 있다. 다가전해질(polyelectrolyte)의 단일 사슬에 적절한 모델과 퍼텐셜을 도입하여 브라운 동력학(Brownian dynamics) 시물레이션을 수행하였다. 기공이 좁아질수록, Debye length가 증가할수록, 그리고 기공벽면의 하전성이 높을수록 제한확산계수는 감소하는 결과, 즉 기공내부로의 확산이동이 억제됨을 확인하였다. 결국, 기공에서 다가전해질(polyelectrolyte) 형태(conformation)의 미세 특성과 확산거동이 궁극적인 여과 메카니즘과 깊게 연관됨을 이해할 수 있다.

본 연구에서는, 한정된 미세공간에서의 다가전해질(polyelectrolyte)에 대해 브라운 동력학(Brownian dynamics) 시물레이션을 시도하여 의미있는 해석이 가능함을 보여주었다. 보다 깊이 있는 연구를 위해 다음과 같은 방향으로의 향후 연구가 필요함을 지적하고자 한다. 첫째로, 여기서는 다가전해질(polyelectrolyte)의 농도가 무한히 묽은(infinite diluted) 경우인 단일 사슬(single chain)을 다루었는데 향후 농도가 진한 다중 사슬(multi-chain)에 대한 해석이 요구된다. 다체계(many-body system) 문제에 효과적으로 접근하여 해결할 수 있는 점이 분자시물레이션이 지닌 장점이다. 둘째로, 실제 멤브레인 여과에 적용하기 위해서는 슬릿형 기공보다 복잡한 기하학적 구조에 대한 시물레이션이 요구된다. 마지막으로, 기공내에서의 제한확산의 거동을 고찰하기 위해서는 확산계수를 벽면에 평행한 방향과 수직인 방향으로 나누어 산출하여야 한다.

## 감 사

본 연구는, 특정기초연구사업(KOSEF, R01-2001-000-00411-0)의 지원으로 수행되었음을 밝힌다.

## 사용기호

$\mathbf{D}$	: Rotne-Prager hydrodynamic tensor [s/kg]
$D$	: diffusion coefficient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_\infty$	: coefficient in unbounded space [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_2$	: virial coefficient in Eq. (1) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$E^E$	: electrostatic potential [J]
$E^{HS}$	: Hookean spring potential [J]
$E^{LJ}$	: Lennard-Jones potential [J]
$\mathbf{F}$	: force vector acting on bead [ $\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$ ]
$K_w$	: enclosing potential coefficient [ $\text{J} \cdot \text{m}^2$ ]
$kT$	: Boltzmann thermal energy [J]
$l_o$	: equilibrium length of Hookean spring [m]
$N$	: number of beads [-]
$\mathbf{R}$	: random force vector acting on bead [m]
$R_{End}$	: end-to-end distance [m]
$R_G$	: radius of gyration [m]
$R_H$	: hydrodynamic equivalent radius [m]
$R_s$	: radius of spherical particle [m]
$\mathbf{r}_{CM}$	: location vector of center of mass [m]
$\mathbf{r}_i$	: location vector of i-th bead [m]
$r_{ij}$	: distance between i-th and j-th bead [m]
$t$	: time [s]
$Z_i$	: z coordinate of i-th bead [m]
$Z_o$	: half width of slit [m]

## Greek Letters

$\alpha$	: surface charge density [ $\text{Coul}/\text{m}^2$ ]
$\beta$	: Hookean spring constant [ $\text{kg}/\text{s}^2$ ]
$\epsilon$	: dielectric constant [ $\text{Coul}^2/\text{J} \cdot \text{m}$ ]
$\epsilon_{LJ}$	: Lennard-Jones well depth [J]
$\eta$	: solution viscosity [ $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ ]
$\kappa$	: inverse Debye length [ $1/\text{m}$ ]
$\lambda$	: ratio of polyelectrolyte radius to pore width [-]
$\nu$	: linear charge density [ $\text{Coul}/\text{m}$ ]



$\sigma$  : Lennard-Jones equilibrium length [m]  
 $\phi$  : particle volume fraction [-]

참 고 문 헌

1. B. D. Mitchell and W.M. Deen, "Theoretical effects of macromolecule concentration and charge on membrane rejection coefficients", *J. Membrane Sci.*, **19**, 75 (1984).
2. W. M. Deen, "Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores", *AIChE J.*, **33**, 1409 (1987).
3. C. Causserand, M. Meireles, and P. Aimar, "Proteins transport through charged porous membranes", *Trans. Int. Chem. Eng., Part A*, **74**, 113 (1996).
4. S. Mochizuki and A. L. Zydney, "Dextran transport through asymmetric ultrafiltration membranes: comparison with hydrodynamic models", *J. Membrane Sci.*, **68**, 21 (1992).
5. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions", Cambridge Univ. Press, New York (1989).
6. H. Brenner and L. J. Gaydos, "The constrained Brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius", *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 312 (1977).
7. R. E. Baltus and J. L. Anderson, "Hindered diffusion of asphaltenes through microporous membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1959 (1983).
8. N. P. Lin and W. M. Deen, "Charge effects on the diffusion of polystyrene sulfonate through porous membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 483 (1992).
9. J. M. Nitsche and G. Balgi, "Hindered Brownian diffusion of spherical solutes within circular cylindrical pores", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2242 (1994).
10. Y. Pawar and J. L. Anderson, "Hindered diffusion in slit pores: and analytical result", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 743 (1993).
11. M.-S. Chun, "Theoretical Prediction on the Hindered Diffusion of Colloidal Particles Within Narrow Spaces of Membrane Pores", *Hwahak Konghak*, **36**, 241 (1998).
12. M.-S. Chun, "Computer simulation study on the concentration distribution of spherical colloids within confined spaces of well-defined pores", *Macromolecular Theory Simulations*, **8**, 418 (1999).
13. J. T. Kim and J. L. Anderson, "Hindered transport through micropores with adsorbed polyelectrolytes", *J. Membrane Sci.*, **47**, 163 (1989).
14. R. J. Sadus, "Molecular simulation of fluids: theory, algorithms and object-orientation", Elsevier, Amsterdam (1999).
15. M. X. Fernandes, M. L. Huertas, M. A. R. B. Castanho, and J. G. Torre, "Conformation and dynamic properties of a saturated hydrocarbon chain confined in a model membrane: a Brownian dynamics simulation", *Biochimica et Biophysica Acta*, **1463**, 131 (2000).
16. T. C. B. Kwan and E. S. G. Shaqfeh, "Brownian dynamics simulations of the stress and molecular configuration of polymers in exponential and linearly-ramped shear flow", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **82**, 139 (1999).
17. R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2", John Wiley and Sons, New York (1987).
18. D. L. Ermak and J. A. McCammon, "Brownian dynamics with hydrodynamics interactions", *J. Chem. Phys.*, **69**, 1352 (1978).
19. H. Jian, A. V. Vologodskii, and T. Schlick, "A combined wormlike-chain and bead model for dynamic solutions of long linear DNA", *J. Comp. Phys.*, **136**, 168 (1997).