

불규칙한 격자 위에서의 확산속도 지배반응에 대한 몬테 카를로 모의실험 연구

김태준 · 김형희 · 김효준*

동아대학교 화학과

(접수 2012. 10. 16; 게재확정 2012. 11. 5)

Monte Carlo Simulation for Diffusion-influenced Reactions on Irregular Lattices

Taejun Kim, Hyeonghee Kim, and Hyojoon Kim*

Department of Chemistry, Dong-A University, Hadan-2-dong, Busan 604-714, Korea.

*Email: hkim@dau.ac.kr

(Received October 16, 2012; Accepted November 5, 2012)

주제어: 프랙탈, 모의실험, 확산, 퍼콜레이션

Key words: Fractal, Simulation, Diffusion, Percolation

단분자반응을 제외한 다분자반응에서 반응 물질은 서로 만나야만 반응이 일어난다. 외부의 조작이 힘든 자연 상태에서는 반응 물질이 스스로 움직여서 만나야만 하는데, 확산(diffusion)은 이처럼 반응 물질이 스스로 움직이는 대표적인 현상이다. 반응 물질이 만났을 때 일어나는 반응 속도가 빠른 경우에는 전체 반응 속도는 확산에 의해 좌우되는데 이런 류의 반응을 확산속도 지배반응(diffusion-influenced reaction)이라 부른다.¹ 특히 생체 내에서 일어나는 생화학 반응의 경우에는 이러한 확산이 화학 반응에 지배적인 영향을 미치는 경우가 많다.

한편, 복잡성의 문제를 단순화된 시스템으로 연구할 때, 많이 쓰이는 모델중의 하나가 percolation 구조이다.²⁻⁴ 이런 percolation 구조를 이용한 프랙탈 시스템의 연구는⁵ 지진, 우주 구조로부터 과냉각 물에 이르기까지 대단히 다양한 분야에 응용되고 있다. 생체 내에서의 화학 반응도 그 복잡성 때문에 실험적인 접근은 물론 이론적인 분석도 쉽지 않다. 특히 세포 내에서는 단백질과 같은 여러 가지 거대 분자들이 밀집해 있어서 반응 물질의 확산을 심각하게 방해하는 경우가 많아 기존의 이론적인 분석이 잘 안 맞는 경우가 많다. 이 논문에서는 이처럼 생체 내에서의 복잡한 확산속도 지배반응을 percolation 구조와 같은 불규칙한 격자 위에서의 반응으로 단순화 시켜서 몬테 카를로 모의실험(simulation) 방법을^{6,7} 이용해서 분석하려고 한다.

불규칙한 격자 위에서의 연구는 그 성격상 시스템의 크

기를 제한할 수 밖에 없다. 그래서 규칙적인 격자 위에서의 시스템 크기의 영향과 경계 조건(boundary condition)의 영향에 대한 분석을 먼저 하였다. 가장 쉽게 분석을 하기 위해서 원점에 입자를 둔 다음, 그 입자가 확산을 통해 움직이는 것을 격자 위에서의 무작위 걷기(random walk)의 방법을 통해 묘사하였다. 그러면, 초기 원점으로부터 입자가 이동한 거리 r 은 다음과 같은 식을 따른다.

$$\langle r^2 \rangle = 2dDt \quad (1)$$

여기서 d 는 시스템의 차원이며, D 는 확산계수, t 는 이동에 걸린 시간이다.^{1,2} 만약 시스템의 크기가 제한되면, 무한한 크기에서의 확산 운동에서 나온 식 (1)과는 다른 결과가 나올 것이다. Fig. 1에서 우리는 1, 2, 그리고 3차원에서 각각 모의실험을 통해 제한된 크기에서의 결과가 무한한 크기에서의 결과와 1% 이하의 오차를 보이는 다음과 같은 수치적 식을 추론할 수 있었다.

$$X_{1D} = 7.32\sqrt{t} - 6.84 \quad (2)$$

$$X_{2D} = 4.56\sqrt{t} - 0.66 \quad (3)$$

$$X_{3D} = 3.59\sqrt{t} - 2.67 \quad (4)$$

여기서 우리는 2차원에서는 x 방향의 시스템의 크기와 y 방향의 크기가 같은 시스템(정사각형)이고 3차원에서는 3방향의 크기가 모두 같은 시스템이라 가정하고 한 방향

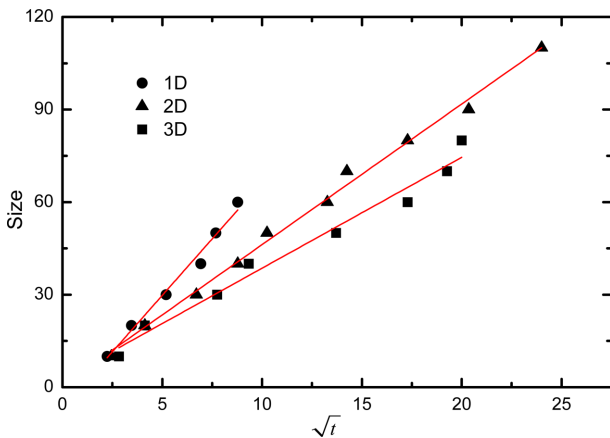


Fig. 1. The valid system size against square root of the time t in one, two, and three dimensions.

의 크기만 X 로 표시했다.

시스템의 크기 제한의 영향을 안 받는 유효한 크기 X 가 \sqrt{t} 에 비례하는 것은 식 (1)로 볼 때, 당연한 결과이다. 고차원에서는 한 방향으로 움직일 확률이 작으므로 위의 식에서 보듯 기울기는 차원이 높을수록 낮아지게 된다. 시스템의 크기가 작으면 작을수록 모의 실험의 효율성은 높아지므로 식 (2)–(4)은 우리가 보고자 하는 시간에서의 최적의 크기를 결정하는데 아주 유용하게 쓰일 수가 있을 것이다. 특히, 불규칙 격자 위에서는 규칙적인 격자 위에서 보다 대부분 확산 속도가 느리므로, 식 (2)–(4)은 불규칙 격자 위에서의 실험에서도 유용하게 쓰일 수가 있다.

경계 조건의 처리 방법에 따라 결과가 달라지는 것을 보기 위해서 주기 경계조건(periodic boundary condition)과 반사 경계조건(reflecting boundary condition)의 결과도 비교해 보았는데, 유의미한 차이가 발견되지 않아서 모든 결과에서 주기 경계조건을 썼다.

생체 내에서의 확산운동을 묘사하기 위해서 우리는 특정 한 격자의 점들을 이동이 불가능한 고정된 장애물이 차지하는 점들로 지정했다. 그래서 고정 장애물 밀도(immobile obstacle density)는 크기가 정해진 시스템에서 모든 격자 점 중 이동이 불가능한 격자 점의 백분율로 정의했다. Fig. 2에 회색구로 표시된 고정 장애물들 사이로 3차원 공간에서의 확산을 통해 움직이는 입자의 이동경로를 표시하였다.

하나의 장애물 구조에서 이동 경로만을 무작위로 반복해서 평균을 내면, 만약 그 선택된 구조가 특이점을 가지는 구조일 경우에는 통계가 왜곡될 수가 있다. 이를 배제하기 위해, 시간이 좀 걸리더라도 정확성을 위해서, 이동 불가능 점들을 확산 전에 무작위로 생성해서 모두 다른 구조에서의 확산 운동을 평균해서 결과를 내었다. 시스템의 크기는 먼저 보려고 하는 최대 시간을 정한 다음 식

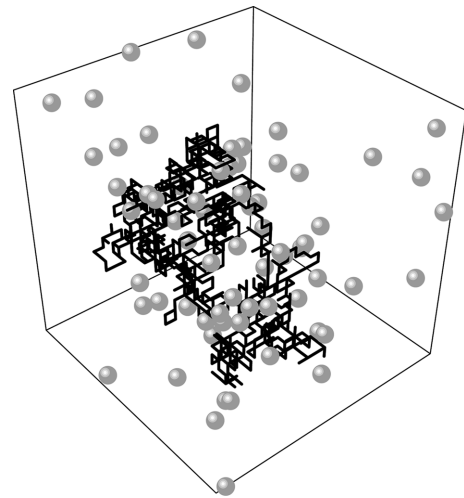


Fig. 2. A sample trajectory (solid line) of a three-dimensional random walker in the existence of immobile obstacles (gray sphere).

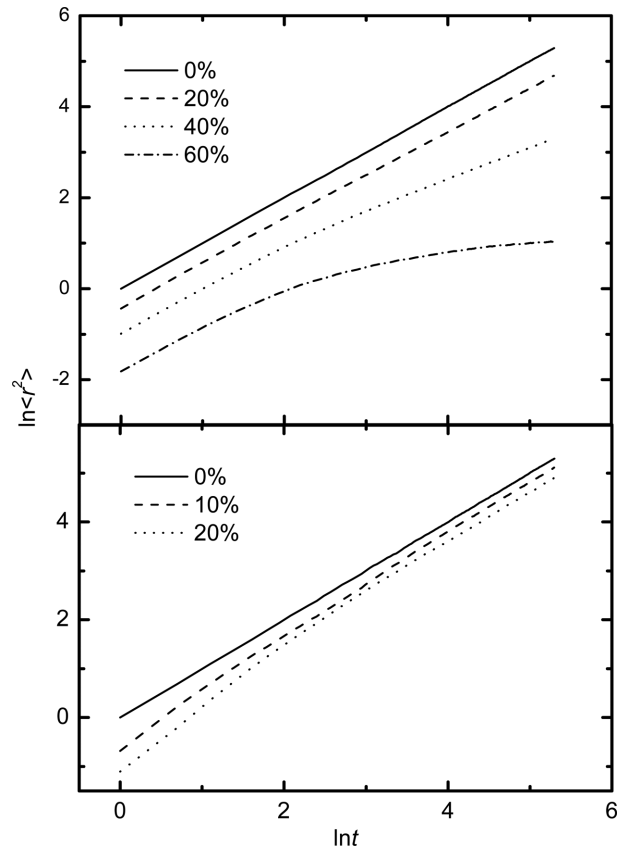


Fig. 3. The relation between $\langle r^2 \rangle$ and t on irregular 2D(top) and 3D(bottom) lattices with several immobile obstacle densities.

(2)–(4)를 이용해서 그 시간 동안 무시할만한 오차를 주는 크기를 이용했다.

1차원에서는 장애물이 들어갈 경우 특정 공간에 갇혀 그 공간에서 벗어날 수 없기에 2차원과 3차원에 대해서

실험을 한 결과를 Fig. 3에 log-log plot으로 나타내었다. 예상대로 장애물 밀도가 높을 경우에는 Fig. 3에서 보여주듯이 확산 이동이 제한되어서 같은 시간에서의 이동 거리가 줄어드는 것으로 나왔다. 규칙적인 격자 위에서는 식 (1)에서 보여주듯 $\ln\langle r^2 \rangle = \ln t + \ln(2dD)$ 로 기울기가 차원이나 확산계수에 관계없이 1이어야 한다. 하지만, 장애물에 의한 제한 때문에 기울기가 시간에 따라 바뀌는 결과를 2차원에서는 얻을 수가 있었다. 기울기가 1이 아니라는 말은 $\langle r^2 \rangle \sim t^a$ 에서 $a \neq 1$ 이라는 말이라 프랙탈(fractal) 구조와 같은 비정상적 확산운동(anomalous diffusion)을 보인다는 것을 뜻한다. 고정 장애물 밀도가 40%와 60%의 경우 결과가 휘어져 나타나는 데, 이것은 크기가 제한된 규칙적인 격자 위에서의 결과와 유사하다. 즉, 초기에는 장애물의 영향을 받지 않다가, 이동거리가 제한된 경계에 도달할 시간이 되면, 경계에 갇혀서 이동이 제한되는 현상이다. 장애물의 농도가 높을수록 특정 공간이 갇힌 즉 섬처럼 갇혀있을 확률도 증가하게 된다. 특히 섬이 생기는 percolation threshold인 50%를² 넘는 60%의 그림을 보면 기울기가 크게 달라지는 것을 볼 수 있다.

3차원의 경우는 특정 공간에 갇히는 경우가 쉽게 생기지 않고, 그렇기 때문에 그림에서의 기울기가 1으로 수렴하는 것을 볼 수 있다. 3차원에서는 장애물의 숫자가 한 변의 크기 X 의 3승에 비례하고, 긴 시간 영역을 보려면 식 (4)에 따라 큰 X 가 필요하다. 때문에 높은 고정 장애물 밀도에 대한 계산은 컴퓨터의 메모리 한계나 계산 시간의 한계 때문에 충분히 많은 수의 평균을 통한 유의미한 통계 자료를 얻기가 힘이 들었다. 대신 장애물 밀도 백분율 20%까지 조사한 결과와 식 (1)을 이용해서 확산 계수와 장애물 밀도와의 다음과 같은 수치적 관계식을 Fig. 4로 얻을 수가 있었다.

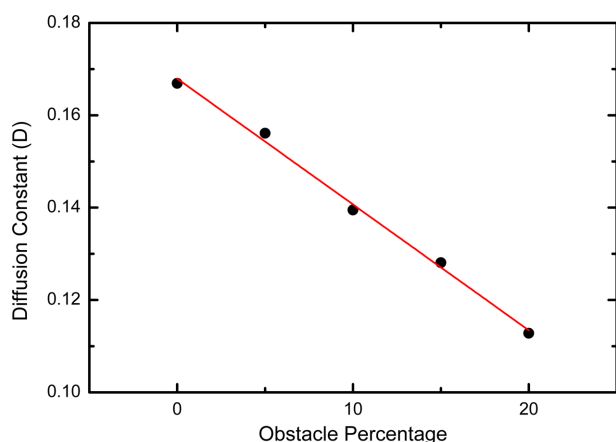


Fig. 4. Diffusion constant against the immobile obstacle density percentage in three dimensions.

$$D = -0.00273 \times \text{density}(\%) + 0.168 \quad (5)$$

이 식은 임의의 장애물 밀도에서의 확산 계수를 추정할 수가 있어서 유용한 식으로 생각한다.

이런 결과들을 이용해서 우리는 화학 반응이 있는 경우에 대해서 모의 실험을 시도 하였다. 많은 관련 이론적 및 실험적 연구에서 분석한 바가 있는 geminate pair의⁸⁻¹³ 확산 속도 지배반응에 따른 생존 확률(survival probability)을 분석하였다. 먼저 원점에 움직이지 않는 분자를 하나 둔 다음, 초기거리가 r_0 만큼 떨어져 있는 곳에 확산에 의해 움직이는 분자를 두고 모의 실험을 시작하였다. 이 움직이는 분자와 고정된 분자간의 거리가 R 보다 작아지면 반응이 무조건 일어난다고(Smoluchowski 경계조건) 가정하고, 시간 t 가 지났을 때 이 분자가 반응이 일어나지 않을 확률을 계산하였다. 규칙적인 격자 위에서의 생존확률은 잘 알려져 있는데, 3차원과 2차원에서의 식은 다음과 같이 잘 알려진 식으로 표시된다.¹⁴

$$S_{2D}(t|r_0) = 1 - L^{-1} \left(\frac{K_0(r_0\sqrt{s/D})}{sK_0(R\sqrt{s/D})} \right) \quad (6)$$

$$S_{3D}(t|r_0) = 1 - \frac{R}{r_0} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_0 - R}{2(\sqrt{Dt})} \right) \quad (7)$$

여기서 $L^{-1}\{\tilde{f}(s)\}$ 는 inverse Laplace transform [$\tilde{f}(s) = \int_0^\infty f(t)e^{-st} dt$]을 가리키고, $K_0(x)$ 는 zeroth order modified Bessel function이며 $\operatorname{erfc}(x)$ 는 complementary error function을 나타낸다. 식 (6)에 대해서는 최근에 Laplace transform이 필요가 없는 꽤 정확한 근사식이 알려진 바가 있다.¹⁵

먼저 우리의 모의실험 결과가 정확한 식 (6)과 (7)을 오차범위 안에서 묘사할 수 있는지를 우선 조사해서 lattice constant등의 각종 변수를 결정하였다. 1차원에서는 실험 결과가 lattice constant에 의존하지 않으나, 고차원에서는 격자 기반 무작위 걷기와 실제 연속적인 확산 운동과의 차이 때문에, lattice constant가 무한히 작을 때만 동일한 결과를 준다. 실험 오차를 줄이면서도 효율적인 실험을 위해 우리는 lattice constant를 0.005 정도로 두고 실험을 하였다. 그 다음에 고정 장애물을 무작위로 넣어서 생존 확률이 어떻게 변하는지 관찰한 다음에 그 결과를 Fig. 5에 그렸다. 이전처럼 특이 구조에 대한 통계 왜곡을 방지하기 위해 고정 장애물의 위치가 서로 다른 10^6 - 10^7 개의 ensemble에서 평균을 구하였다. 그림에서 보듯이 이차원과 삼차원 모두 고정 장애물이 증가할수록 생존확률은 더 증가하였다. 이는 시도된 장애물 밀도(0-30%)에서는 반응물이 서로 만날 확률이 줄어든다는 것으로, 장애물은 반응물이 도망가는 것을 막는 것보다는 가까이 오는 것

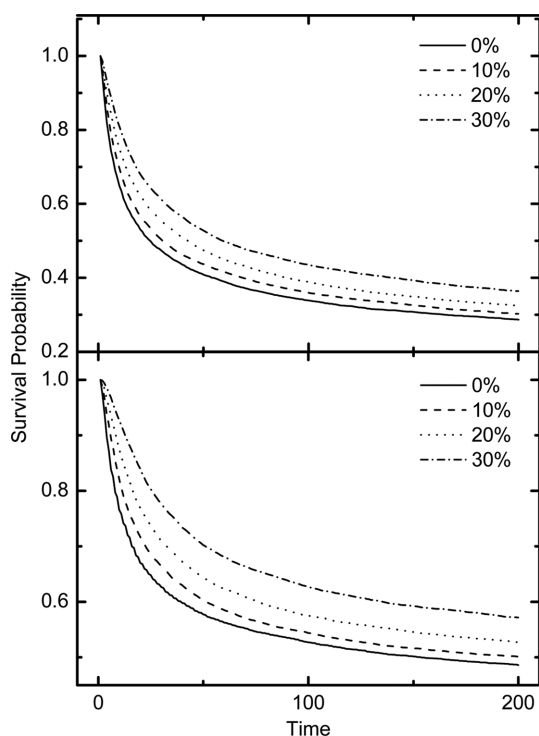


Fig. 5. Survival provability for the geminate recombination reaction in irregular two (top) and three (bottom) dimensions.

을 막는 행동을 더 많이 한다는 것을 뜻한다.

요약하자면, 본 연구는 고정 장애물의 존재 때문에 불규칙한 격자 위에서의 몬테 카를로 모의실험을 통해 확산속도 지배반응에 대한 분석을 시도하였다. 불규칙한 격자 위에서의 화학 반응은 그 복잡성 때문에 이론적인 결과를 얻기가 힘들어서 모의실험적인 결과에 의존하는 경우가 많으므로 정확한 정량적인 결과를 주는 모의실험 방법의 개발은 이 분야에 있어서 필수적이라고 할 수 있겠다. 이 논문에서는 보다 효율적인 방법의 개발을 위해 격자 위에서의 확산 운동에 영향을 미치는 여러 가지 변수에 대해 체계적으로 분석했으며, 이를 토대로 고정 장애물이 존재하는 불규칙한 격자 위에서의 간단한 확산속

도 지배반응의 결과를 효율적으로 얻는 데 성공했다. 이런 preliminary 결과는 현재 관심도가 증폭이 되고 있는 이 분야를 보다 엄밀하고 체계적으로 분석하는데 크게 도움이 될 것이다. 특히 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔었던 보다 복잡한 여러 확산속도 지배 반응의 결과가 불규칙한 복잡성의 fractal이나 percolation 구조에서는 어떻게 바뀌는지에 대한 분석에 본 연구의 결과가 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

Acknowledgments. 이 연구는 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

1. Rice, S. A. *Diffusion-Limited Reactions*; Elsevier: New York, 1985.
2. Ben-Avraham, D.; Havlin, S. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000.
3. Berry, H. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 1891.
4. Saxton, M. J. *Biophysical Journal* **1994**, *66*, 394.
5. Kim, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 358.
6. Kim, H.; Shin, S.; Lee, S.; Shin, K. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7705.
7. Kim, H.; Shin, K. J. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 3426.
8. Kim, H.; Shin, K. J. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1578.
9. Kim, H.; Shin, K. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9142.
10. Park, K.; Shin, K. J.; Kim, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 154105.
11. Reigh, S. Y.; Shin, K. J.; Kim, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164112.
12. Park, K.; Shin, K. J.; Kim, H. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1213.
13. Park, K.; Kim, T.; Kim, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 971.
14. Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C. *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, 1986.
15. Kim, H. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 265.