

## 분자동역학을 이용한 [C10mim][Br] 의 응집에 관한 연구<sup>§</sup>

윤 홍 민\* · 이 준 상\*<sup>†</sup>

\* 연세대학교 기계공학부

### Molecular Dynamics Study of [C10mim][Br] Aggregation

Hong Min Yoon\* and Joon Sang Lee\*<sup>†</sup>

\* Dept. of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

(Received January 5, 2012 ; Revised May 25, 2012 ; Accepted May 31, 2012)

**Key Words:** Molecular Dynamics(분자동역학), Cation Aggregation(양이온 응집), Ionic Liquid(이온성 액체), Water-ILs System(물-이온성액체 혼합 시스템)

**초록:** Ionic Liquids (ILs) 는 표준상태에서 액체이온으로 존재하는 물질로 여러 가지 방법으로 다양한 특성을 띄게 할 수 있다. 이런 성질을 적절하게 이용하여 계면활성제 등 다양한 분야로의 응용이 가능하다. ILs의 한 종류인 1-10-alkyl-3-methylimidazolium bromide([C10mim][Br]) 은 특정한 환경에서 양친매성을 가진다. 이번 논문에서 우리는 분자동역학을 이용하여 수용액에서의 [C10mim][Br]의 응집 거동에 대한 연구를 진행하였다. 정준모듬(canonical ensemble)을 이용하여 모사 간 시스템의 부피와 온도를 일정하게 유지시키고 5ns 동안의 전산모사를 통하여 얻은 radial distribution function(RDF)을 이용하여 [C10mim][Br]과 물 분자간의 상호작용 및 그 분포의 특성에 대하여 논의하였다. 분자동역학적 계산을 위하여 LAMMPS 코드를 사용하였고, VMD 코드를 이용하여 후처리(post processing)을 진행하였다.

**Abstract:** Ionic liquids (ILs) existing in the liquid ion form under standard conditions show a unique properties. 1-10-Alkyl-3-methyl-imidazolium bromide ([C10mim][Br]) is one of the ILs that shows amphiphilic characteristics under specific conditions. This property enables it to function as a surfactant, and therefore, it finds applications in a wide range of areas. In this study, we tried to predict the behavior, especially the aggregation aspect, of [C10mim][Br] in an aqueous solution using molecular dynamics (MD) simulations. The canonical (NVT) ensemble was used to relax the system and trace the trajectory of atoms. Several case studies were simulated and the interaction among [C10mim]<sup>+</sup>, [Br]<sup>-</sup>, and water was analyzed using the radial distribution function of each atom. The density distribution function was also used for the structural analysis of the entire system. We used the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code for the present MD simulations.

### 1. 서 론

1888년도에 처음으로 발견된 Ionic Liquids (ILs) 는 1980년대에 들어서야 본격적으로 산업에 적용되기 시작했다.

ILs 란 액체 전체가 염(salt)으로만 이루어진 물질을 말하는데 비교적 낮은 온도에서도 액상으로 존재할 수 있고 고유의 전기화학적 성질 등 다른 물질과 구분되는 여러 가지 특성을 가지고 있어

많은 사람들의 관심을 끌고 있다.<sup>(1,2)</sup>

ILs의 다양한 특성을 이용하면 여러 분야로의 응용이 가능하다. 그 중에서도 주변 환경과 상호작용하여 ILs가 형성하는 특수한 구조를 이용하는 방법이 대표적이다. 예를 들어, 물보다 ILs 에 잘 녹는 용질들을 분리하기 위하여 물과 ILs를 섞은 후 시간이 지난 후에 물과 분리되어 있는 ILs와 그 내부에 녹아있는 용질을 추출해내는 방법이 있다. 그 외에도 ILs는 온도, 농도, 압력 등 여러 변수를 쉽게 조절하여 micelle, vesicles, micro-emulsions 등 다양한 특성을 가진 구조를 쉽게 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>(3,4)</sup>

이번 연구에서 사용한 1-10-alkyl-3-methyl imidaz-

§ 이 논문은 대한기계학회 2011년도 추계학술대회(2011. 11. 2.-4., EXCO) 발표논문임

† Corresponding Author, joonlee@yonsei.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

olium bromide([C10mim][Br]) 은 ILs 의 한 종류로 알킬기(alkyl chain)의 크기를 조절하고 음이온을 여러 가지 물질로 쉽게 변화시키고 다양한 성질을 유도할 수 있다. 특히 이런 변화를 통해 나타나는 ILs의 응집은 용액 전체의 성질과 다양한 응용가능성에 중요한 역할을 하기 때문에 많은 연구자들의 연구대상이 되고 있다.<sup>(5)</sup>

이번 연구에서는 [C10mim][Br]와 물의 혼합시스템에서의 [C10mim][Br]의 응집에 대한 거동을 분자동역학(Molecular Dynamics)를 이용하여 모사하였다.<sup>(6,7)</sup>

## 2. 본 론

### 2.1 모사 방법

이번 시뮬레이션에서는  $0.5\text{nm}^3$ 의 부피를 가진 정육면체 상자에 50 쌍의 [C10mim][Br]과 3160개의 물 분자를 섞은 수용액을 이용하였다. 물 분자로 simple point charge mode(SPC)을 사용하였고 NVT ensemble을 이용하여 시뮬레이션동안 부피와 온도를 안정적으로 유지하였다. CHARMM force field를 이용한 시뮬레이션이 총 5ns 동안 진행되었다. 분석의 편의를 위해서 Fig. 1을 통해 양이온 내의 각 원자에 해당하는 위치를 번호를 이용하여 나타내었다. 양이온 고리(cation ring)이라 지칭하는 부분은 번호 1 - 6에 해당하는 부분이고 탄소 사슬(carbon chain)이라 지칭하는 부분은 번호 7 - 16의 형태에 해당하는 부분이다. Fig. 1의 두 번째 그림은 실제 시뮬레이션 내에서 나타내어지는 양이온의 형태이다. 기타 시뮬레이션에 관한 세부사항들은 참고문헌 5를 참조하였다.

이번 연구에서 진행된 모든 계산과 후처리는 LAMMPS code와 VMD software를 사용하였다.

### 2.2 결과 및 토의

5ns 동안의 시뮬레이션을 통하여 얻은 결과를 기준 원자와의 거리( $r$ )에 따른 다른 원자들의 밀도분포( $G$ )를 나타내는 RDF을 이용하여 [C10mim][Br]와 물 분자와의 상호작용을 살펴보고 그 거동에 대해서 분석하였다. 용액 내에서 [C10mim]은 양이온으로 존재하고 [Br]은 음이온으로 존재한다. 양이온의 위치는 양이온 고리의 질소원자의 위치와 같다고 가정하고 계산하였다(Fig. 1의 1번 위치).

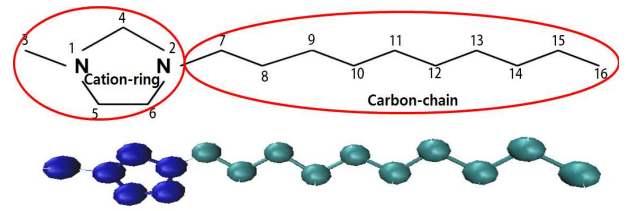


Fig. 1 The numbering of atoms and [C10mim][Br] model

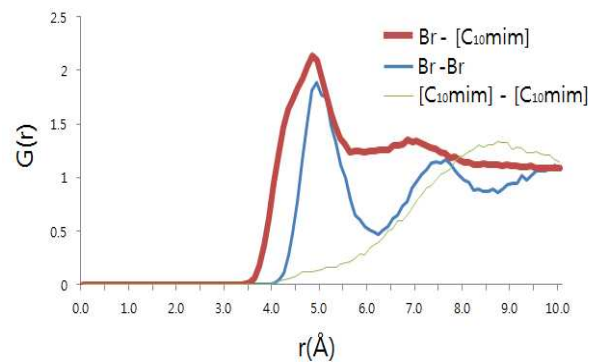


Fig. 2 RDF for Br-[C10mim], Br-Br, and [C10mim]-[C10mim]

Fig. 2를 통해 살펴보면 Br-Br RDF의 첫 번째 피크가  $5\text{\AA}$  근처에서 형성되고 첫 번째 최솟값은  $6.2\text{\AA}$  근처에서 형성되는 것을 확인할 수 있다. 두 번째 피크는 약  $7.3\text{\AA}$  근처에서 피크를 형성한다. 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 형태 비교를 통해서 피크의 크기는 다르지만 피크의 범위는 약  $2.0\text{\AA}$  으로 거의 일치함을 확인할 수 있다. 이는 물 분자들에 의한 음이온(Br)의 용매화(solvation)에 기인한 것이라고 생각할 수 있다. 즉, RDF가 극솟값을 나타내는 지점에 물 분자들이 위치하고 있는 것이라 생각할 수 있다. [C10mim]-[C10mim] RDF를 살펴보면  $9\text{\AA}$  근처에 첫 번째 피크가 형성되지만 두 번째 피크를 찾기 힘들고 넓은 형태의 피크를 이루는 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 [C10mim]-[Br]의 RDF에서는 첫 번째 피크가 역시  $5\text{\AA}$  근처에서 형성이 되지만 주기성을 찾기 어렵다. 이를 통하여 음이온들의 시뮬레이션 상자 내에서 분포는 물 분자와의 상호작용을 통하여 형성된다고 생각할 수 있다.

Fig. 3을 통해서 물 분자와 [C10mim][Br]의 각 부분간의 상호작용의 경향성을 확인하고 어느 각

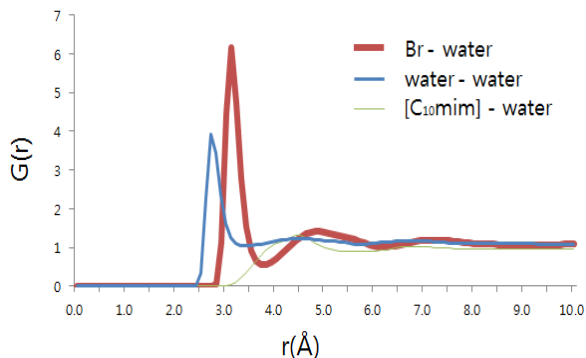


Fig. 3 RDF for Br-water, [C10mim]-water, water-water

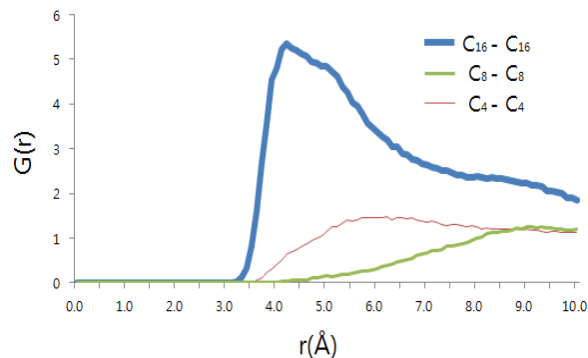


Fig. 4 RDF for C4-C4, C8-C8, and C16-C16 refer to Figure 1

부분이 소수성과 친수성적인 성질을 가지는지에 대해 분석하였다. 물 분자의 위치는 물 분자 내의 산소원자의 위치로 가정하고 계산하였다. Br-water RDF의 첫 번째 피크가 3.2Å 근처에서 형성되었다. 다른 피크들에 비하여 상대적으로 큰 값을 나타내는 것을 통해 음이온과 물 분자가 상대적으로 강한 결합을 형성하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 RDF와 음이온 주변의 물 분자 위치한 형태를 통해서 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 위치를 결정할 수 있다. 즉, RDF에서 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 위치를 통해 음이온의 1차 용매화 층(solvent layer)은 3.2Å과 2차 용매화 층(4.8Å)이 형성되는 것을 알 수 있다. 또한 water-water RDF를 통하여 물 분자들 사이에서도 평균적으로 2.8Å 위치에서 수소결합이 형성하는 것을 확인할 수 있다. [C10mim]-water RDF를 통하여 상대적으로 양이온과 물 분자는 상호작용이 미약하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 양이온과 물 분자 간의 상호작용보다는 양이온-양이온 간의 상호작용이 더욱 활발하다는 것을 예측할 수 있게 해준다.

양이온-양이온 간의 상호작용을 분석하기 위하여 Fig. 1을 참고하여 각 원자의 분자 내에서의 위치에 따른 RDF를 이용하였다. Fig. 4를 통하여 다른 위치 간의 상호작용에 비해 C16-C16 간의 상호작용이 매우 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 양이온-양이온 간의 상호작용에 서로 선호하는 특정 위치가 있다는 것을 의미하고 이를 통해 수용액 내에서 [C10mim][Br]가 특정형태의 구조를 형성할 수 있다는 것을 예측할 수 있다.

마지막으로 위의 분석 결과와 그림을 이용하여 양이온 응집에 대해서 분석하였다. Fig. 5는 상호

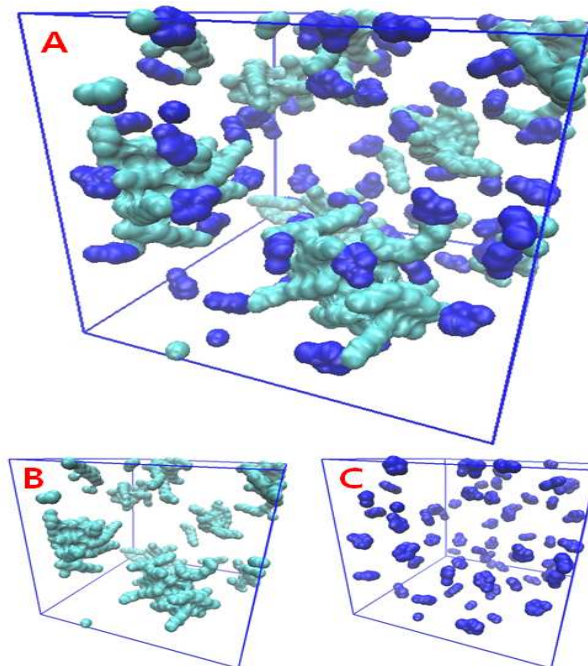


Fig. 5 Snap shot of aggregation at 5ns : (A) cation ring-chain (B) cation chain (C) cation ring

작용을 하는 부분들은 표면이 연결된 형태로 나타낸 것이다. 쉽게 생각하면 같은 표면으로 연결된 부분들은 소수성 상호작용과 같은 약한 결합을 하고 있다는 의미이다. 응집 형태를 살펴보기 위하여 양이온, 즉, [C10mim]를 질소 원자가 위치하고 있는 고리부분과 그 외 탄소사슬부분으로 나누었다. 하늘색은 양이온의 탄소 사슬부분이고 진한 파랑색은 양이온의 질소 고리 부분을 나타낸다. Fig. 5의 B를 통해서 양이온 간의 응집현상을 눈으로 쉽게 확인할 수 있다. 먼저 탄소사슬

로만 이루어진 부분의 응집을 살펴보면 서로 떨어져 있기보다 덩어리를 이루며 서로 뭉쳐있는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 그와 반대로 양이온 고리부분은 서로 뭉쳐있는 형태가 거의 나타나지 않는다. 이를 통해서 A의 뭉쳐져 있는 형태들은 대부분 탄소 사슬 간의 응집에 의한 것을 추측할 수 있다. 즉, 응집된 형태의 중심부에는 탄소사슬이 위치하고 물과 상호작용하는 표면에는 양이온 고리가 위치하는 것을 알 수 있는 것이다. 그림에는 나타나있지는 않지만 비어있는 공간들은 모두 물 분자로 가득 채워져 있다. 이런 물 분자와의 관계 속에서 생각해보면 고리부분은 상대적으로 친수성을 띠고 탄소사슬부분은 소수성한 성격을 띠면서 소수성 상호작용을 통해서 그림과 같이 친수성부분이 응집된 소수성 부분을 감싸는 구조를 형성하게 되는 것을 확인할 수 있다.

RDF를 통한 분석 결과와 위의 그림을 통한 결과를 연관지어 생각해보면 양이온 ([C10mim])은 물 분자 또는 음이온(Br)과의 직접적인 상호작용이 물 분자와 물 분자, 그리고 물 분자와 음이온간의 상호작용보다는 약하게 나타난다. 양이온([C<sub>10</sub>mim]) 자체적으로는 구조적으로 전하를 띠고 있는 양이온 고리에서의 거리가 가장 먼 C16 간의 결합이 강하게 나타난다. ILs와 물의 혼합시스템에서 ILs가 형성하는 구조에 주된 요인을 소수성 상호작용이라 가정한다면 소수성한 부분의 물 분자와의 접촉을 최소화하고 양이온([C10mim]) 간의 상호작용을 통하여 구조가 형성이 된다. 또한 그 경향은 가장 소수성이 강한 부분이라고 생각할 수 있는 C16 부근에서 가장 강하게 나타난다. 이를 위하여 상대적으로 친수성인 양이온 고리 부분을 표면에 최대 노출시켜 물 분자들과 상호작용하고 상대적으로 소수성인 부분끼리 서로 응집하여 노출을 최소한으로 줄이는 방향으로 구조가 형성되는 것을 RDF 와 그림을 통해서 확인할 수 있다.

### 3. 결 론

지금까지 분자동역학 시뮬레이션을 통하여 ILs의 한 종류인 [C10mim][Br]의 수용액 내의 거동에 대해 살펴보았다. RDF를 통한 간단한 분석을 실행한 결과 용액 내 각 원소 간의 상호작용에 대한 특성을 확인할 수 있었다. 특히 양이온-양이온 RDF를 이용하여 양이온끼리 특정 형태의 결

합을 선호한다는 것을 알아내었고 이를 이용하여 양이온-응집이 특수한 형태의 구조를 뿔 수 있다는 가능성과 이를 분자동역학 전산모사를 통하여 예측할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이번 연구에서는 매우 기초적인 결과만을 얻었지만 앞으로 수용액 내의 [C10mim][Br]의 농도와 시뮬레이션 상자의 크기 등 여러 가지 조건을 적절하게 조절한다면 Micelle등과 같은 특정형태의 응집현상을 확인할 수 있으리라 기대된다.

### 후 기

이 논문은 2012 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012-0002343)

### 참고문헌

- (1) Earle, M. J. and Seddon, K. R., 2000, "Ionic Liquids. Green Solvents for the Future," *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 7, pp. 1391~1398.
- (2) Welton, T., 1999, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," *Chemical Reviews*, Vol. 99, No. 8, pp. 2071~2084.
- (3) Dupont, J., de Souza, R. F. and Suarez, P. A. Z., 2002, "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chemical Reviews*, Vol. 102, No. 10, pp. 3667~3692.
- (4) Ranke, J., Stolte, S., Stormann, R., Arning, J. and Jastorff, B., 2007, "Design of Sustainable Chemical Products - The Example of Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, Vol. 107, No. 6, pp. 2183~2206.
- (5) Greaves, T. L. and Drummond, C. J., 2008, "Ionic Liquids as Amphiphile Self-Assembly Media," *Chemical Society Reviews*, Vol 37, No 8, pp. 1709~1726.
- (6) Bhargava, B. L. and Klein, M. L., 2009, "Molecular Dynamics Studies of Cation Aggregation in the Room Temperature Ionic Liquid [C10mim][Br] in Aqueous Solution," *The Journal of Physical Chemistry(A)*, Vol. 113, No. 10, pp. 1898~1904.
- (7) Zhao, Y., Gao, S., Wang, J. and Tang, J., 2008, "Aggregation of Ionic Liquids [C<sub>n</sub>mim]Br (n=4, 6, 8, 10, 12) in D2O: A NMR Study," *The Journal of Physical Chemistry(B)*, Vol. 112, No. 7, pp. 2031~2032.