

## 고분자 분리막 연구를 위한 전산모사 도구 소개

최 찬 희 · 박 치 훈<sup>†</sup>

경남과학기술대학교(GNTECH) 에너지공학과, 미래융복합기술연구소  
(2020년 8월 26일 접수, 2020년 8월 28일 수정, 2020년 8월 28일 채택)

### Review on the Computer Simulation Tools for Polymeric Membrane Researches

Chan Hee Choi and Chi Hoon Park<sup>†</sup>

Department of Energy Engineering, Future Convergence Technology Research Institute,  
Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH), Jinju 52725, Korea

(Received August 26, 2020, Revised August 28, 2020, Accepted August 28, 2020)

**요 약:** 고분자 소재 및 이를 이용하여 제조된 분리막에 주로 활용되는 전산모사 도구들은 모사대상의 크기 및 모사하고자 하는 시간에 따라 여러 가지 분야로 나뉘어진다. 본 총설에 소개되는 전산모사는 그 중에서 전산재료화학에 주로 사용되는 양자역학(quantum mechanics; QM), 분자동역학(molecular dynamics; MD), 메조스케일 전산모사(mesoscale modelling), 이렇게 3가지로 분류된다. 고분자 연구에서 사용되는 전산모사는 각각의 전산모사의 종류마다 연구내용이 달라지는데, 양자역학은 분자, 원자, 전자 등 미시적인 계의 현상을 다루어 작은 크기의 현상을 연구하고, 분자동역학은 원자들 사이의 퍼텐셜 또는 힘이 주어졌을 때 뉴턴의 운동방정식에 따른 원자 및 분자의 움직임을 수치적으로 풀어내고, 메조스케일 모델링은 원자들을 묶어서 그룹형태로 만들어 비드를 형성해 비교적 큰 분자량에서 계산시간을 줄여 거시적으로 판단하는 연구가 된다. 본 총설에서는 고분자 및 고분자 분리막에 주로 활용되는 다양한 전산모사 프로그램을 위에서 분류한 3가지 종류로 나누어 각각의 특징과 사용분야 등을 소개하고자 한다.

**Abstract:** Computer simulation tools mainly used for polymer materials and polymeric membranes are divided into various fields depending on the size of the object to be simulated and the time to be simulated. The computer simulations introduced in this review are classified into three categories: Quantum mechanics (QM), molecular dynamics (MD), and mesoscale modeling, which are mainly used in computational material chemistry. The computer simulation used in polymer research has different research target for each kind of computational simulation. Quantum mechanics deals with microscopic phenomena such as molecules, atoms, and electrons to study small-sized phenomena, molecular dynamics calculates the movement of atoms and molecules calculated by Newton's equation of motion when a potential or force of is given, and mesoscale simulation is a study to determine macroscopically by reducing the computation time with large molecules by forming beads by grouping atoms together. In this review, various computer simulation programs mainly used for polymers and polymeric membranes divided into the three types classified above will be introduced according to each feature and field of use.

**Keywords:** polymer, polymeric membranes, computer simulation, program

#### 1. 서 론

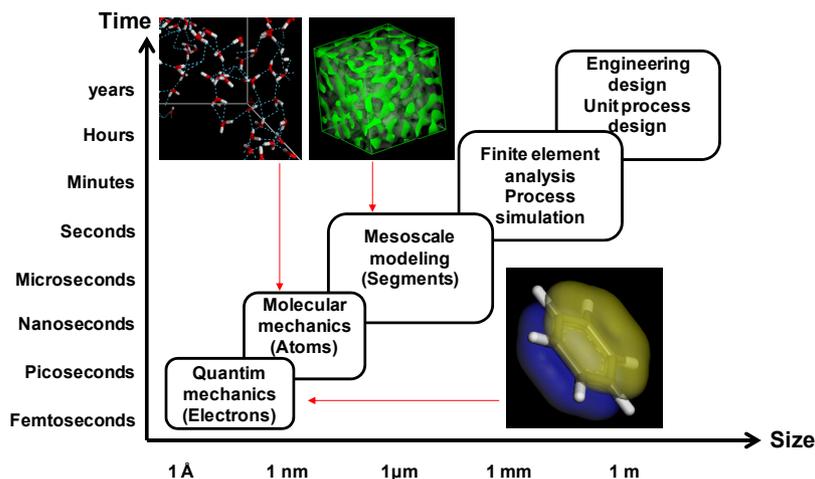
현재 전 지구적인 문제로서 지구온난화와 같은 환경 문제와 화석연료 고갈과 같은 에너지 문제가 큰 주목을

받고 있다. 따라서 친환경적이며 고효율성을 갖는 에너지원 개발 및 이산화탄소 배출, 미세먼지 등의 환경문제를 해결할 수 있는 다양한 관련 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 그 중에서 고분자 소재인 고분자 분리

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [chpark@gntech.ac.kr](mailto:chpark@gntech.ac.kr), <https://orcid.org/0000-0002-5601-065X>)

**Table 1.** Computer Simulation Tools

Category	Program	Web	License type
Quantum mechanics	DMol3 (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a>	Commercial
	VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)	<a href="https://www.vasp.at">https://www.vasp.at</a>	Commercial
	CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a>	Commercial
	NWChem	<a href="https://nwchemgit.github.io">https://nwchemgit.github.io</a>	Free
	Quantum ESPRESSO	<a href="https://www.quantum-espresso.org">https://www.quantum-espresso.org</a>	Free
Molecular dynamics	CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics)	<a href="https://www.charmm.org">https://www.charmm.org</a>	Commercial
	GROMACS (GROningen MACHine for Chemical Simulations)	<a href="http://www.gromacs.org">http://www.gromacs.org</a>	Free
	LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)	<a href="https://lammps.sandia.gov">https://lammps.sandia.gov</a>	Free
	Forcite (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a>	Commercial
Mesoscale modelling	DPD (Dissipative particle dynamics) (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a> <a href="https://lammps.sandia.gov">https://lammps.sandia.gov</a>	Commercial
	Mesodyn (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a>	Commercial
	Mesocite (in the Materials Studio program package)	<a href="https://www.3ds.com">https://www.3ds.com</a>	Commercial

**Fig. 1.** Types of materials simulation (Reprinted with permission from [1]. Copyright 2014 the Membrane Society of Korea).

막을 이용한 선택적 기체분리를 통하여, 낮은 공정비용과 높은 에너지 효율로 이산화탄소 및 배기가스, 미세 먼지 등을 분리하는 연구와 이러한 고분자 분리막을 전해질 막으로 활용하여 낮은 소재 단가와 높은 효율로 에너지를 생산하는 연료전지, 수전해 등의 에너지 관련 연구들이 활발히 진행되고 있다[1]. 본 총설에서는 이러한 고분자 분리막 관련 연구 중에서 직접 실험을 하는 경우가 아닌 전산모사 계산을 통하여 실험의 정확도를 높이고 증명할 수 있는 전산모사 기술에 대하여 소개하고자 한다.

현재 컴퓨터의 성능은 과거보다 급격히 발전하였으

며 동시에 전산모사 기술도 발전을 거듭하여, 전산모사 대상의 크기와 계산 시간이 늘어났고 이에 따른 모사 가능 시간이 증가함으로써, 상대적으로 많은 원자로 이루어진 다양한 고분자 구조와 특성 이해에도 큰 도움이 되고 있다. 고분자 연구에 응용할 수 있는 전산모사의 경우 크게 3가지로 나뉘는데, 계산 대상이 되는 모델의 크기 및 모사 가능 시간에 따라 양자역학(quantum mechanics; QM), 분자동역학(molecular dynamics; MD), 메조스케일 모델링(mesoscale modelling)으로 Fig. 1 및 Table 1 같이 분류할 수 있다.

양자역학은 분자, 원자 계의 현상을 전자 단위에서 계

산하는데 사용되어지고, 일반적으로 모사 가능한 크기는 천 개 이내의 원자들로 구성되는 아주 작은 미시적인 관점이다. 따라서 분리막과 관련된 고분자의 경우 전체 구조가 갖는 원자의 수는 양자역학에서 계산 가능한 원자 수에 비해 현저히 크기 때문에, 양자역학은 일반적으로 고분자의 특정 관심 영역만을 대상으로 하여 짧은 시간 및 전자 이동을 수반하는 화학 반응에서 일어나는 현상을 관찰하게 된다[1]. 이러한 양자역학의 전산모사 프로그램으로 수치 방사 함수(numerical radial function)를 이용한 밀도 범함수 이론(density functional theory; DFT)을 적용하여 고체 물질의 전자적 특성을 계산하는 DMol3[2], DFT와 Hartree-Fock 방식을 혼합하여 하이브리드 함수를 사용하는 VASP, 양자역학과 동시에 분자역학까지 지원하는 NWChem, 평면파 바탕 함수 집합(plane-wave basis set)을 바탕으로 고체 표면, 분자 및 비정질 물질을 DFT 이론을 이용하여 모사하는 CASTEP, 제일원리계산법(Ab initio quantum chemistry method)을 이용한 전자 구조 계산 및 모델링을 하며 무료로 배포되고 있는 Quantum Espresso가 있다.

분자동역학은 원자들 사이의 퍼텐셜 또는 힘이 주어졌을 때 뉴턴의 운동방정식을 수치적으로 풀어내는 것이며, 위에서 소개된 양자역학에 비해 모사 가능한 모델의 크기 및 시간이 상대적으로 큰 분자 단위로 확대되어 전체적인 고분자 상태 및 반응을 연구할 수 있다. 관련 프로그램으로는 Martin Karplus와 Harvard가 협력하여 개발한 컴퓨터 소프트웨어 패키지임과 동시에 분자역학에 사용되는 Force-field인 CHARMM, 주로 단백질, 지질 등을 대상으로 사용되는 GROMACS, Sandia National LAB의 분자 역학 프로그램으로 병렬통신을 위해 MPI (message passing interface)를 사용하는 오픈 소스 소프트웨어인 LAMMPS, 생물학, 분자 역학, 양자 역학 등 다양한 분야에서 사용되고 있는 Materials Studio가 있다[3-6].

메조스케일 모델링은 원자들을 묶어서 그룹형태로 만들어 비드를 형성해 큰 분자량을 하나의 단위로 설정하여 계산하므로, 현재 나와 있는 양자역학과 분자동역학에 비해 계산시간을 대폭 줄여 거시적인 모델의 움직임을 관찰하는 연구를 할 수 있다. 관련 프로그램은 소산성 입자 동역학(dissipative particle dynamics)을 바탕으로 한 DPD와 동역학적 평균장 밀도 범함수 이론(dynamic mean-field density functional theory)을 사용하는 Mesodyn, 분자 동역학의 force-field 개념을 도입

하여 비드의 움직임을 force-field를 바탕으로 계산함으로써, nm부터  $\mu\text{m}$ 까지의 길이와 ns부터  $\mu\text{s}$ 까지의 시간 단위를 연구 목적으로 하는 Mesocite가 있다[7].

## 2. 양자역학 전산모사

양자역학은 분자와 원자 모델을 바탕으로 계 내부의 전자를 최소 단위로 계산하여 다양한 특성을 미시적으로 연구할 수 있다. 따라서 고분자 소재에서 부분적인 관심영역만을 모사할 수밖에 없지만, 전자 이동을 수반하는 다양한 화학반응을 관찰할 수 있기 때문에, 고분자 주쇄 또는 작용기의 화학적 안정성, 다양한 전기화학 특성 및 반응 등을 계산할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그리고 컴퓨터의 발전으로 점점 더 큰 모델의 양자역학 계산까지 가능 해졌고, 응용분야가 넓어짐에 따라서, 많은 전산모사 프로그램이 연구에 사용되어지고 있다.

### 2.1. 양자역학 전산모사의 기본개념

현재 가장 널리 사용되고 있는 양자역학 계산 방법은 DFT로서 물리학, 화학 및 재료과학에서 원자와 분자의 전자 구조를 연구하는데 사용되고 있으며, Hohenberg와 Kohn의 정리로 시작하였고 이후 Levy에 의해 일반화되어 사용되고 있다. DFT의 총 에너지 식은 (1)과 같이 표현된다.

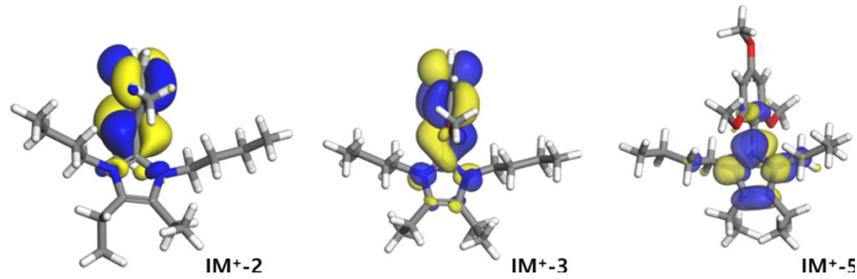
$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

여기서  $T[\rho]$ 는 밀도가  $\rho$ 인 상호 작용하지 않는 입자 시스템의 운동 에너지이고,  $U[\rho]$ 는 쿨롱 상호 작용으로 인한 고전적인 정전기 에너지이다. 또한  $E_{xc}[\rho]$ 는 전체 에너지에 대한 교환 및 상관 에너지를 포함한다[8].

전하 밀도는 파동함수  $\psi$ 로 구성된다. 이때 파동함수는 다른 분자 궤도 방법처럼 단일 입자 함수의 반대칭 결정 인자로 간주된다. 따라서 파동함수  $\psi$ 는 식(2)와 같이 표현된다.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}}(n) |\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)| \quad (2)$$

하지만 분자궤도가 직교하면 파동 함수는 식(3)의 형태를 가지며,



**Fig. 2.** LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) isosurfaces of the  $IM^{+2}$ ,  $IM^{+3}$  and  $IM^{+5}$  by DMol3 (Reprinted with permission from [9]. Copyright (2020) American Chemical Society).

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3)$$

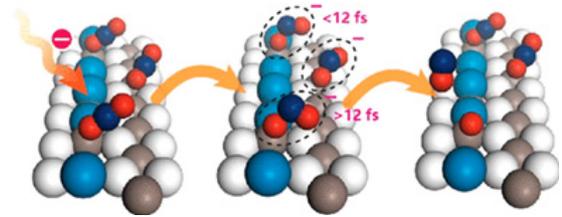
전하 밀도는 다음 식(4)와 같은 합계로 표현된다.

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (4)$$

## 2.2 양자역학 전산모사 도구

양자역학 전산모사 프로그램 중 하나인 DMol3는 DFT를 바탕으로 전자의 특성을 제일원리에서 계산하는 전산모사 프로그램 중의 하나이다. Fig. 2는 DMol3를 이용하여 음이온 교환막에서 OH<sup>-</sup> 이온의 전달을 담당하는 음이온 전도성 작용기의 화학적 안정성에 대한 연구 결과를 보여 주고 있다. 음이온 교환막을 구성하는 고분자 전체의 경우 그 원자 수가 너무 많기 때문에 양자역학 계산이 불가능하므로, 화학적으로 가장 취약한 부분인 작용기에 초점을 맞추어 모델 연구를 진행하였다[9]. 또한 DMol3에 추가로 COSMO-RS (short for conductor like screening model for real solvents)라는 계산 기능이 추가되어 있는데, 이를 통하여 용매화된 분자 및 흡착 표면의 양자역학 특성 계산을 할 수 있게 되었다. 일례로, COSMO 계산으로 모사 대상의 수용성 및 반응성에 대한 컷오프 함수와 COSMO segment variation의 효과를 조사하여 대상의 용해도와 반응성의 정확도를 예측하는 연구가 진행되고 있다[10].

DFT와 Hartree-Fock 방식을 혼합한 VASP는 모사 대상의 전위 및 상태를 여러 가지 밀도기능으로 하여 화학 모델 시스템을 최적화할 수 있다. 다음과 같은 VASP의 특징을 이용한 연구로 실제 이원자 및 탄소 기반 유기 화합물의 정상 상태의 진동특성, 분자의 결합각을 실험값 비교한 결과 분자 특성, 고체 상태, 표면 및 고분자 응용분야에서 유사하다고 밝혀졌다[11]. 다른 실험으로, 단일 원자 촉매는 전기화학적 CO<sub>2</sub> 환원 반응



**Fig. 3.** Quantum mechanics simulation of CO<sub>2</sub> reduction by VASP (Reprinted with permission from [13]. Copyright (2020) American Chemical Society).

을 위한 촉매로 유망하지만, 전산모사 측면에서 고체/액체 접촉면과 전기 화학 반응 모델링이 힘든 것으로 알려져 있었다. 하지만 VASP를 통하여 진공에서 동일한 반응과정과 비교하였을 때 수용액에서 전극 전위 분석 및 CO<sub>2</sub>의 흡착 구조를 성공적으로 모사할 수 있었다[12]. 일례로, CO<sub>2</sub> 환원 반응을 위한 소재 모델링에 사용되어, CO<sub>2</sub> 결합각의 구부러짐 및 비대칭 신장 진동의 들뜸은 전도대 최소값 아래에서 CO<sub>2</sub> LUMO를 안정화시켜 광 들뜸 상태의 전자를 가두어 감소시킨다. 그로 인하여 CO<sub>2</sub>의 산소 공실에 흡착된 일시적인 CO<sub>2</sub> 형성에 의해, 30~40 fs 내에 분리되어 CO를 형성한다(Fig. 3). 결과적으로 이러한 특성을 반영한 CO<sub>2</sub> 환원 광촉매 개발에 적용될 수 있다[13].

또한 같은 DFT 방법으로 계산되는 CASTEP의 경우 평면파와 바탕 함수 집합(plane-wave basis set)에 기반한 제일원리 계산을 통하여 결정질 고체, 표면, 분자, 비정질 물질의 전자적 특성을 계산할 수 있는데, 따라서 고체 물질의 분광 특성을 해석하여 모사 대상의 실험 결과를 예측하는 것도 가능하다. 분광 특성 관련하여 코어 레벨 EELS, 고체 NMR, 광학 특성, IR 및 라만 분광법 등에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다[14].

NWChem 역시 양자역학 전산모사 도구로서 분자역학까지 포함하는 ab initio 전산 화학 프로그램이다.

NWChem은 최근 화학 및 생물학적 시스템 관련된 대규모 전산모사 라이브러리를 갖추고 있고 오픈 소스 패키지라는 장점을 갖고 있다. 추가로 계산 시 병렬식 계산과 모듈식 소프트웨어 설계가 가능하고 이에 따라 계산 구조를 효율적으로 활용하는 것이 가능하다[15]. 또한 고성능 계산 화학 기능을 제공하기 위하여 periodic Hartree Fock, Möller-Plesset perturbation theory (MP2), DFT 및 분자 역학 영역에서 MPP (massively parallel processor) 기능을 제공한다[16].

양자역학 소프트웨어 중 GNU General Public License에 따라 무료로 배포가 되고 있는 프로그램인 Quantum ESPRESSO는 전자-구조 계산 및 재료 전산모사 도구이다. Quantum ESPRESSO로 수행 가능한 작업은 상태 계산, 구조 최적화, 전이 상태 및 최소에너지 경로, EPR 및 NMR 분석, 기타 분광 특성 등이 있다. 또한 계산 구조를 최적화할 수 있는 계산 병렬화 기능도 가능하다. 최근 개발되고 있는 ESPResSo++는 소프트웨어 내부 알고리즘을 지속적으로 개발하고 향상시켜 오고 있으며 멀티 스케일 계산 도구를 제공한다. 그리고 오픈 소스 이므로 전산모사 설정을 신속하게 진행하기 위해 다른 기존 패키지의 구성을 구문 분석하는 자동 스크립트 기능을 갖고 있다[17].

### 3. 분자동역학 전산모사

분자 동역학은 양자역학과는 달리 전자의 상태를 계산하지 않고, 고분자 내에서 각각의 원자의 운동을 계산하여 분자단위에서 고분자의 거동과 고분자내의 기체확산도를 계산할 수 있는 전산모사 도구이다. 분자동역학은 주로 물리 화학, 재료 과학, 생물학 등에서 사용되며, 모사 대상의 변수 설정을 위하여 직접 실험값을 대입하는 경우가 많아 실험값 없이 임의로 변수를 지정하거나 해당 실험이 아닌 다른 실험의 결과값을 빌려 사용하면 계산의 정확도를 떨어뜨릴 수 있다. 또한 긴 시간의 계산을 수행할 시 수치 적분 계산에서 누적 오류를 나타낼 수 있으므로, 이러한 부분에 유의하여 계산을 진행해야 한다.

#### 3.1. 분자동역학 전산모사의 기본개념

분자 동역학의 계산 방법은 뉴턴의 운동방정식(5)을 바탕으로 한다. 뉴턴의 운동 방정식은 각 원자의 위치

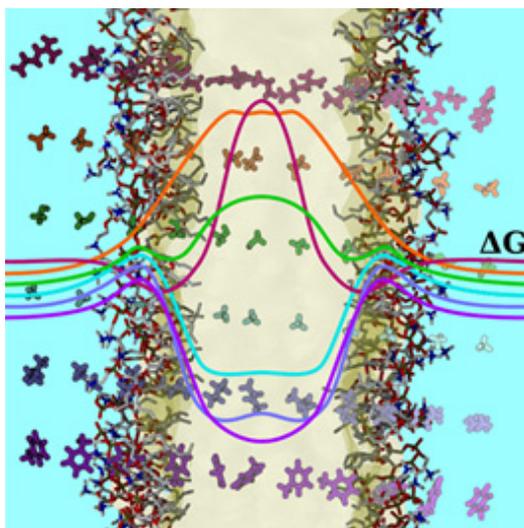
를 계산하여 시간에 따라 결정하는 방법을 말한다.

$$f_i = m_i a_i = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (5)$$

식(5)를 통하여 초기 원자의 위치와 속도를 기반으로 계산을 진행하고 일정한 시간  $t$  이후 이동한 원자의 위치와 속도를 얻게 된다. 이때 원자의 포텐셜 에너지를 정의하여 계산하게 되는데 이는 Force-field 라는 파라미터를 바탕으로 정의된다. 예를 들어, 파라미터로 이용되는 Force-Field 중의 하나인 COMPASS의 경우 고분자 시뮬레이션에서 상용적으로 사용되는데, bond stretching, angle deformation, bond-bond/bond-angle cross-coupling이 포함되는 valence 기여 부분과 쿨롬/반데르발스 상호작용을 포함하는 non-bond 부분으로 구성되어 계산에 이용된다[1].

$$\begin{aligned} E = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] & \text{bond} \\ & + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] & \text{angle} \\ & + \sum_{b,b'} k_{b,b'}(b-b_0)(b'-b'_0) & \text{bond-bond} \\ & + \sum_{b,\theta} k_{b,\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) & \text{bond-angle} \\ & + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} & \text{coulombic} \\ & + \sum_{i,j \in \epsilon_i, \epsilon_j} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{vdw} \end{aligned} \quad (6)$$

이러한 분자동역학의 한계점으로는 전자 단위의 계산을 할 수 없기 때문에 전자의 이동 및 상태 변환이 수반되는 화학결합의 생성과 소멸은 표현할 수 없고, force-field가 정해져 있지 않은 경우 계산을 진행할 수 없는 문제점이 존재한다. 또한, 종종 모델 생성을 위한 실험값이 없거나 실험자가 임의로 값을 지정하는 경우 또는 전산모사 자체 계산 과정이 복잡한 경우에 정확한 결과값을 얻을 수 없는 경우가 있다. 그럼에도 불구하고, 이를 해결하기 위한 전산모사 프로그램 기술의 발달로 좀 더 짧은 시간에 더욱 정확한 계산 결과를 얻을 수 있게 되었어도, 원자의 운동을 다룬다는 분자동역학의 특성상, 고분자 내에서 시간변화에 따른 기체 및 이온 등의 분자 확산 거동과 고분자 자체의 구조 변화를 예측하는데 유효하기 때문에, 고분자 소재 자체뿐만 아



**Fig. 4.** Highly mobile membrane mimetic (HMMM) model calculated by CHARMM (Reprinted with permission from [20]. Copyright (2015) American Chemical Society).

나라 고분자를 소재로 하는 분리막 연구에 있어서 가장 널리 사용되고 있는 전산모사 도구이다.

### 3.2. 분자동역학 전산모사 프로그램

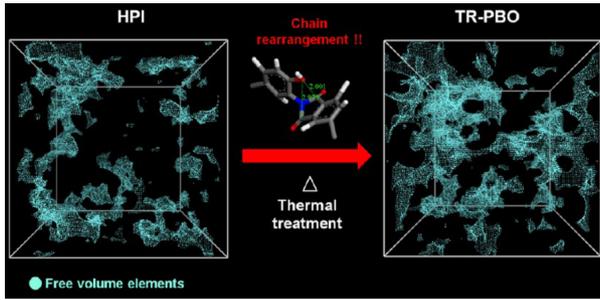
Martin Karplus와 그의 Harvard 연구팀에서 개발된 분자 역학 및 동역학 시뮬레이션 분석을 위한 소프트웨어인 CHARMM은 모사 대상이 광범위한 분자 시뮬레이션으로서, Karplus는 이러한 공적으로 2013년 노벨 화학상을 공동 수상하였다. CHARMM의 기본적인 기능은 주어진 화학 구조의 최적화와 분자 동역학 계산을 통한 원자의 움직임을 trajectory 파일로 생성하는 것이다. 또한, free energy perturbation (FEP), quasi-harmonic entropy estimation, correlation 분석, QM/MM 방법 등이 사용 가능하다[18]. 추가로 모든 원자 에너지 함수 및 force-field, 경계조건, 입자메시, 분자 최적화, 정상 상태 분석 등이 가능하다. 예를 들어, 기존의 전산모사 프로그램에서 지질의 확산 속도가 너무 느려서 지질 및 단백질-지질 상호 작용의 큰 재배열을 관찰하는 것이 어려웠는데, CHARMM을 기반으로 지질의 꼬리 부분을 작은 유기 분자로 치환하여 계산을 수행하는 highly mobile membrane-mimetic (HMMM) 모델을 개발하여 지질의 움직임을 가속화 하는 기술을 개발하여 막-단백질 연구에 유용하게 사용되고 있다(Fig. 4)[19-20].

GROMACS는 주로 생물 화학분야에서 단백질, 지질 및 핵산의 전산모사를 위해 설계된 무료 분자 동역학

전산모사 프로그램으로, 링 네트워크 구조를 기반으로 분자 시뮬레이션을 위한 병렬 컴퓨터 계산 시스템으로 설계되었다. 본 시뮬레이션은 계산 진행률과 예상 계산 완료 시간, 분자의 시뮬레이션 궤적 분석 등도 지원하며, 매우 다양한 Force-field를 지원하므로 모사대상의 유연성을 갖고 있다. 일반적으로 전산모사에서 분자 구조 및 계산과정이 복잡하면 계산 결과의 정확도가 떨어질 수 있으나, GROMACS의 경우 message-passing interface (MPI) 또는 Threads 기능을 사용하여 병렬 계산으로 전환하여 계산이 가능하여 정확도를 높일 수 있다[21]. 추가로 분자 동역학 시뮬레이션에서 파생된 시간 평균 밀도를 맵 형태로 얻고 서로 비교하여 최적의 실험 데이터를 얻기 위해 GROmaps라는 새로운 계산 set을 추가하였다[22].

여기 소개된 전산모사 프로그램을 포함하여 대부분의 전산모사 프로그램이 유료로 구매하여 사용해야 하는 소프트웨어이지만, 앞서 소개한 GROMACS와 함께 무료 소프트웨어로 유명한 분자 동역학 전산모사 프로그램으로 LAMMPS가 있다. LAMMPS는 Sandi National Laboratories에서 개발되어 오픈 소스로 배포되고 있으며, 가장 큰 특징으로 병렬 컴퓨터에서 공간 분해 기술을 이용하여 시뮬레이션 도메인을 작은 3D 하위 도메인으로 분할하여 각각 프로세서에 할당하여 병렬 계산을 수행한다. 결과적으로 입자가 거의 균일 한 밀도로 3D 격자를 채우고 있는 시스템에서 가장 좋은 효율을 나타낸다[6,23].

분자 동역학 전산모사에서 Biovia사(구 Accelrys, USA)의 Materials Studio는 컴퓨터 화학, 생물 정보학, 분자 역학 등 다양한 분야에서 사용 되고 있으며, 특히 대학, 연구센터 및 기업에서 폴리머, 탄소 나노 튜브, 촉매, 금속 등의 연구에 주로 사용된다[24]. Materials Studio는 고분자 전산모사에서 모사 대상인 분자의 거동과 고분자 내에서 시간의 흐름에 따른 기체 분자 확산의 데이터 값에 따른 수치적 분석과 같은 기본적인 분석 결과에 더하여, 다른 전산모사 프로그램에 비하여 사용자 Interface가 보기 쉽고 직관적으로 제작되어 모사 대상의 거동, 특성, 분석 결과 등을 쉽게 파악할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 이러한 장점으로 인하여 Material Studio를 사용하여 기체 분리용 고분자 분리막에서 기체 확산도 및 기타 특성을 모사하는 연구가 많이 진행되고 있는데, 일례로 Material Studio를 이용하여 기체 분리막의 열처리 전후의 free volume 변화를 모사하고



**Fig. 5.** Effect on free volume due to structural change occurring during heat treatment process calculated by Forcite in the Materials Studio program package (Reprinted with permission from [25]. Copyright 2012 American Chemical Society).

그에 따른 고분자 구조 특성 변화와 기체 투과 특성 변화에 대한 정보를 표현(Fig. 5)하는 연구 결과가 발표되었다[25].

#### 4. 메조스케일 전산모사

양자 역학이나 분자 동역학은 계산 방법 특성상 고분자 전체를 계산하기에는 시간이 오래 소모되는 반면에, 메조스케일 전산모사의 경우 원자들을 하나의 그룹을 묶어서 beads의 형태를 만들어 coarse grained bead로 구성된 Gaussian chain으로 표현하여 계산하게 되므로[7], 분자량이 큰 고분자를 계산할 때 계산시간을 크게 단축할 수 있다는 장점이 있다.

##### 4.1. 메조스케일 모델링의 기본개념

메조스케일 전산모사에서는 bead를 설정하여 계산을 수행하는데, 각 고분자를 이루는 bead의 개수는 다음 식(7)처럼 표현된다.

$$N_{bead} = \frac{M_{polymer}}{(M_{monomer} \times C_n)} \quad (7)$$

위 식에서  $N_{bead}$ ,  $M_{polymer}$ ,  $M_{monomer}$  및  $C_n$ 은 각각 총 bead의 개수, 고분자와 모노머의 분자량 및 characteristic ratio를 나타낸다.

각 bead 간의 interaction parameter는 아래 식(8)을 통하여 계산하게 된다.

$$\chi_{AB} = \frac{V_{ref}(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \quad (8)$$

위 식에서  $V_{ref}$ ,  $\delta$ ,  $R$ ,  $T$ 는 각각 양 bead의 reference volume, 각 bead의 용해도 상수(solubility parameter), 기체상수, 온도를 나타낸다. 최종적으로 얻어진 Flory-Huggins  $\chi$  parameter 값을 근거로, bead-bead repulsion 파라미터를 계산하게 되는데, 이때 DPD [식(9)]와 MesoDyn [식(10)]은 각각 서로 다른 식을 사용하게 된다.

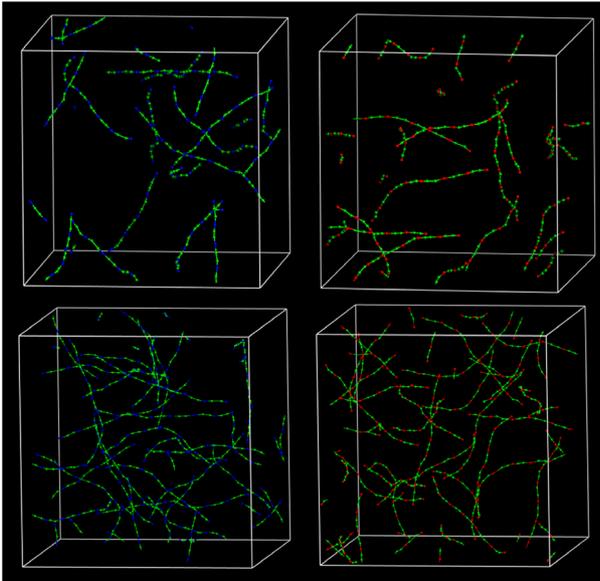
$$\alpha_{ij} = 25 + 3.50\chi_{ij} \text{ (bead density } \rho = 3) \quad (9)$$

$$\gamma^{-1}\epsilon_{AB} = \chi_{AB}RT \quad (10)$$

위 식에서  $\gamma^{-1}\epsilon_{AB}$ 가 양 bead의 repulsion parameter가 된다[7].

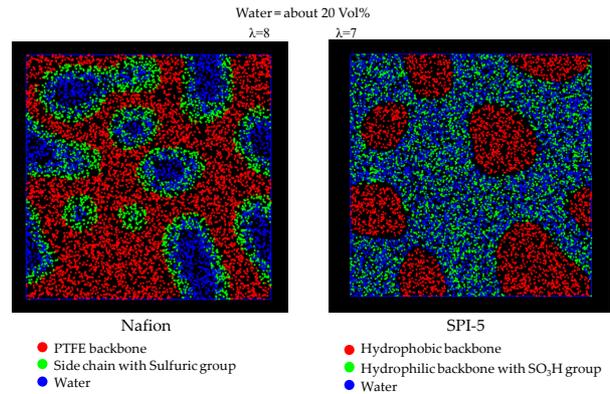
##### 4.2. 메조스케일 전산모사 도구

앞서 설명한 메조스케일 시뮬레이션 같은 경우 모사 대상을 하나의 그룹으로 묶어진 bead로 표현하여 계산을 진행하는 것이 가장 중요한 특징으로서, 이러한 coarse grained bead 구조를 바탕으로 어떻게 계산을 진행하느냐에 따라, 다양한 프로그램이 존재한다. 그 중에서 DPD는 유체의 동적 및 유변학적 특성을 시뮬레이션 하기 위한 확률통계적 전산모사 기술로서, 분자 동역학에서는 다루기 힘든 유체 역학적 시간 및 공간 규모를 다루기 쉽게 하기 위해 설계되었다. 이를 이용하여, 실제 실험에서 고분자내에서 상분리가 일어날 때 상전이 분리막을 형성하는 과정을 immersion precipitation 모델을 통하여 DPD로 모사한 연구가 있었으며, 이를 통하여 고분자내로 시간에 따라 non-solvent가 확산해 나가는 것을 확인할 수 있으며, 최종적으로 고분자내 상변이에서 다공성 상전이 분리막이 형성되는 과정을 확인할 수 있었다[7]. 또한, 탄소나노튜브가 도입된 Mixed matrix membrane을 제조하고자 할 때, 탄소나노튜브가 잘 분산이 되지 않고 뭉치는 현상이 나타나는데, 이를 해결하기 위하여 DPD 모델을 제작하여 탄소나노튜브에 기 능성 작용기를 도입하였을 경우 분산 문제가 해결되는지와 어떤 작용기 및 분산 조건이 가장 적절한지를 연구하기 위한 연구도 진행되었다(Fig. 6)[26].



**Fig. 6.** Mesoscale simulation results of 0.5 wt% (upper) and 1 wt% (lower) of functionalized MWCNT models where MWCNTs (green color) are embedded with amine groups (left; blue color) and hydroxyl groups (right; red color), respectively. Here, P84 models were hidden calculated by DPD in the Materials Studio program package (Reprinted with permission from [26]. Copyright 2016 Elsevier).

또 다른 메조스케일 전산모사 도구인 MesoDyn은 복잡한 3차원 액체 내에서 상 분리 거동을 조사하기 위하여 처음 개발되었다[24]. MesoDyn의 초기 모델은 Ginzburg-Landau 모델에서 시작되었으며, 해당 모델에 자유 에너지에서 액체의 분자 거동을 표현할 수 있었다. MesoDyn을 접목한 실험으로 수용액 내에서 dye-polyether-derivatives의 상 거동을 조사하기 위한 실험이 있는데, micelles의 형태 및 micelles의 형성 과정을 MesoDyn을 사용하여 dye-polyether-derivatives의 농도 구배에 따른 결과를 실험값과 유사하게 나타냈다[27]. 또 다른 예로서, MesoDyn을 이용한 고분자 블렌드 연구 결과를 볼 수 있다. 고분자 실험 중 고분자 블렌드 제조 실험이 많이 이루어지게 되는데, MesoDyn은 이런 고분자 블렌드 연구에서 고분자의 거시적 현상을 표현하기에 알맞은 크기 및 시간범위를 만족한다. 따라서 MesoDyn은 실제 polystyrene-block-polybutadiene-blockpolystyrene 블록 공중합체에서 일어나는 상분리 현상을 실제와 매우 가깝게 표현하여 고분자 블렌드 상분리를 실험데이터와 비교했을 때 아주 유사하게 모사 되었다[28]. 특히, 수소이온을 전달하는 친수성 채널과 기계적 강도를



**Fig. 7.** Comparison between sulfonated polyimide and Nafion under the same hydrated condition calculated by MesoDyn (Reprinted with permission from [29]. Copyright 2017 the Membrane Society of Korea).

유지하는 소수성 채널 간의 상분리 변화 관찰이 중요한 연료전지용 전해질막에서 MesoDyn은 매우 유용하게 사용되어지는데, 이를 통하여 탄화수소계 블록 공중합체의 친수성/소수성 블록 길이에 따른 친수성 이온 전달 채널의 변화를 관찰하고 이를 불소계 전해질막인 나피온과 비교하여 이온전달 성능에 대한 이해를 증진할 수 있었다(Fig. 7)[29].

## 5. 결 론

컴퓨터 기술이 급격히 발달되면서 컴퓨터 계산을 통하여 실제 실험 데이터와 비교하여 실험의 객관성을 높이고 신뢰를 얻을 수 있는 전산모사 기술이 활발하게 연구 되고 있다. 본 총설에서 소개된 전산모사 도구들은 다양한 분야에서 적용이 가능한 적절한 기능을 갖추어 널리 사용되고 있는 프로그램들이다. 양자역학, 분자동역학, 메조스케일 전산모사는 큰 틀에서는 컴퓨터를 이용하여 계산을 수행하는 같은 전산모사 프로그램이라고 할 수 있지만, 실제 적용 분야에서는 모사대상의 크기, 모사하고자 하는 시간 등의 다양한 특징에 따라 분류되어 사용되고 있으며, 이를 통하여 실험에서 얻은 결과와 객관적인 비교가 가능한 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 본 총설은 전산모사를 통하여 고분자 소재 및 분리막 관련 분야의 연구를 수행하고자 하는 연구자들에게 본인의 관심분야에 적절한 전산모사 도구를 선택할 수 있는 지침을 주고자 하였다.

## 감 사

이 논문은 2020년도 경남과학기술대학교 교원 연구  
활성화 지원 사업의 예산지원으로 수행되었음

## References

1. C. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Molecular dynamics (MD) study of polymeric membranes for gas separation", *Membr. J.*, **24**, 5 (2014).
2. B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules", *J. Chem. Phys.*, **92**, 1, 508 (1990).
3. B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. a. Swaminathan, and M. Karplus, "CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations", *J. Comput. Chem.*, **4**, 187 (1983).
4. A. D. MacKerell Jr, B. Brooks, C. L. Brooks III, L. Nilsson, B. Roux, Y. Won, and M. Karplus, "Encyclopedia of computational chemistry", John Wiley and Sons, New York (2002).
5. B. R. Brooks, C. L. Brooks III, A. D. Mackerell Jr, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, and S. Boresch, "CHARMM: the biomolecular simulation program", *J. Comput. Chem.*, **30**, 1545 (2009).
6. S. Plimpton, A. Thompson, P. Crozier, and A. Kohlmeyer, "LAMMPS molecular dynamics simulator", <http://lammmps.sandia.gov> (2011).
7. C. H. Park and S. Y. Nam, "Mesoscale simulation of polymeric membranes for energy and environmental application", *Membr. J.*, **27**, 121 (2017).
8. "Material Studio Online Help, Theory, Density functional theory", Accelrys Software Inc., San Diego (2008).
9. B. Lee, D. Yun, J.-S. Lee, C. H. Park, and T.-H. Kim, "Development of highly alkaline stable OH<sup>-</sup> conductors based on imidazolium cations with various substituents for anion exchange membrane-based alkaline fuel cells", *J. Phys. Chem. C*, **123**, 13508 (2019).
10. O. O. Wahab, L. O. Olasunkanmi, K. K. Govender, and P. P. Govender, "DMol3/COSMO-RS prediction of aqueous solubility and reactivity of selected Azo dyes: Effect of global orbital cut-off and COSMO segment variation", *J. Mol. Liq.*, **249**, 346 (2018).
11. G. Sun, J. Kürti, P. Rajczyk, M. Kertesz, J. Hafner, and G. Kresse, "Performance of the vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **624**, 37 (2003).
12. J. Li, J. Liu, and B. Yang, "Insights into the adsorption/desorption of CO<sub>2</sub> and CO on single-atom Fe-nitrogen-graphene catalyst under electrochemical environment", *J. Energy Chem.*, **53**, 20 (2020).
13. W. Chu, Q. Zheng, O. V. Prezhdo, and J. Zhao, "CO<sub>2</sub> photoreduction on metal oxide surface is driven by transient capture of hot electrons: Ab initio quantum dynamics simulation", *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3214 (2020).
14. V. Milman, K. Refson, S. J. Clark, C. J. Pickard, J. R. Yates, S.-P. Gao, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, A. Perlov, and M. D. Segall, "Electron and vibrational spectroscopies using DFT, plane waves and pseudopotentials: CASTEP implementation", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **954**, 22 (2010).
15. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. A. de Jong, "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations", *Comput. Phys. Commun.*, **81**, 9 (2010).
16. M. F. Guest, E. Aprà, D. E. Bernholdt, H. A. Früchtl, R. J. Harrison, R. A. Kendall, R. Kutteh, X. Long, J. B. Nicholas, and J. A. Nichols, "High performance computational chemistry; NWChem and fully distributed parallel applications", *Adv. Parallel Comput.*, **10**, 395 (1995).
17. H. V. Guzman, N. Tretyakov, H. Kobayashi, A. C. Fogarty, K. Kreis, J. Krajniak, C. Junghans, K. Kremer, and T. Stuehn, "ESPReso++ 2.0: Advanced methods for multiscale molecular simulation", *Comput. Phys. Commun.*, **238**, 66 (2019).
18. H. Meirovitch, S. Chelvaraja, and R. P. White,

- “Methods for calculating the entropy and free energy and their application to problems involving protein flexibility and ligand binding”, *Curr. Protein Pept. Sci.*, **10**, 229 (2009).
19. V. Vermaas, T. V. Pogorelov, and E. Tajkhorshid, “Extension of the highly mobile membrane mimetic to transmembrane systems through customized in silico solvents”, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 3764 (2017).
  20. Y. Qi, X. Cheng, J. Lee, J. V. Vermaas, T. V. Pogorelov, E. Tajkhorshid, S. Park, J. B. Klauda, and W. Im, “CHARMM-GUI HMMM builder for membrane simulations with the highly mobile membrane-mimetic model”, *Biophys. J.*, **109**, 2012 (2015).
  21. “About Gromacs”, <http://www.gromacs.org>. (2010).
  22. R. Briones, C. Blau, C. Kutzner, B. L. de Groot, and C. Aponte-Santamaría, “GROma  $\rho$  s: A GROMACS-based toolset to analyze density maps derived from molecular dynamics simulations”, *Biophys. J.*, **116**, 1 (2019)
  23. R. Briones, C. Blau, C. Kutzner, B. L. de Groot, and C. Aponte-Santamaría, “GROma  $\rho$  s: A GROMACS-based toolset to analyze density maps derived from molecular dynamics simulations”, *Biophys. J.*, **116**, 4 (2019).
  24. “BIOVIA Materials Studio overview”, <https://www.3ds.com/ko/products-services/biovia/> (2002).
  25. C. H. Park, E. Tocci, Y. M. Lee, and E. Drioli, “Thermal treatment effect on the structure and property change between hydroxy-containing polyimides (HPIs) and thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO)”, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12864 (2012).
  26. C. H. Park, E. Tocci, E. Fontananova, M. A. Bahattab, S. A. Aljlil, and E. Drioli, “Mixed matrix membranes containing functionalized multi-walled carbon nanotubes: Mesoscale simulation and experimental approach for optimizing dispersion”, *J. Membr. Sci.*, **514**, 195 (2016).
  27. B. Zhang, R. Liu, J. Zhang, B. Liu, and J. He, “MesoDyn simulation study of phase behavior for dye-polyether derivatives in aqueous solutions”, *Comput. Theor. Chem.*, **1091**, 8 (2016).
  28. A. Knoll, K. S. Lyakhova, A. Horvat, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle, “Direct imaging and mesoscale modelling of phase transitions in a nanostructured fluid”, *Nat. Mater.*, **3**, 886 (2004).
  29. C. H. Park, S. Y. Lee, and C. H. Lee, “Investigation of water channel formation in sulfonated polyimides via mesoscale simulation”, *Membr. J.*, **27**, 389 (2017).