

교내 슈퍼컴퓨팅을 활용한 연구 2

비평형 고분자 시스템의 전산모사 방법과 응용

백충기 교수 (UNIST 나노생명화학공학부)



1953년 Metropolis et al.에 의해 처음으로 시도된 Monte Carlo(MC) 그리고 1957년 Alder와 Wainwright에 의한 Molecular Dynamics(MD) simulations 이후 전산모사(computer simulation) 방법과 알고리즘에 있어 그동안 수많은 발전이 있어왔고, 오늘날에 이르러서는 전산모사는 이론, 실험과 더불어 거의 모든 과학 연구 분야에서 필수적인 요소가 되었다. 일반적으로 MD와 MC 방법은 뉴턴역학과 통계역학을 바탕으로 시스템의 물리적 성질이나 현상들을 원자 또는 분자레벨에서 직접 측정할 수 있으므로 기존 실험결과들을 검토/보완할 뿐만 아니라 종종 실험에서 얻기 어려운 성질들을 보다 쉽게 제공해주는 역할을 한다. 또한 분자레벨에서의 미세한 정보들은 현존하는 이론 및 가

설들을 직접 규명할 뿐만 아니라 새로운 모델을 개발하는데 매우 유용하다. 전산모사 방법의 진보와 함께 컴퓨터 속도의 급격한 발전을 바탕으로 전산모사는 이제 과학연구에 있어 없어서는 안 될 아주 중요한 역할을 담당하고 있으며 그 중요성은 앞으로 더욱 더 커질 것으로 예상하고 있다.

전산모사는 물리, 화학, 수학 등 기초과학분야 뿐만 아니라 화학공학, 재료공학, 생물공학 등 다양한 응용과학분야에서 적용되고 있는데, 본문에서 최첨단 nonequilibrium molecular dynamics(NEMD)와 nonequilibrium Monte Carlo(NEMC) 방법을 간략히 소개하고 이들을 이용하여 외부 유동장 하의 비평형상태에 있는 고분자시스템의 물리적, 유변학적 현상이나 성질들을 연구하는 최근 연구결과들과 동향을 살펴본다.

1. Nonequilibrium molecular dynamics(NEMD) simulation

NEMD 방법은 외부 유동장하에 있는 시스템을 직접 전산모사할 수 있는데, 그 바탕이 되는 가장 중요한 두 가지 요소는 NEMD 알고리즘과 각 유동장에 따른 경계조건(boundary condition)이다. 현존하는 가장 엄밀하고 정확한 NEMD 알고리즘으로 평가받고 있는 것은 2005년 Baig et al.에 의해 개발된 p-SLLOD 알고리즘인데 이는 다음과 같은 운동방정식을 내포하고 있다.

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{q}_i \cdot \nabla \mathbf{u},$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{p}_i \cdot \nabla \mathbf{u} - m_i \mathbf{q}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}.$$

여기서 \mathbf{q} 와 \mathbf{p} 는 각각 atom i 의 위치와 외부유동영향을 제외한 운동량(peculiar momentum) 벡터이고, m 와 \mathbf{F} 는 각각 atom i 의 질량과 그에 작용하는 힘 벡터이다. $\nabla \mathbf{u}$ 는 외부유동장의 속도경사도 (velocity gradient)이다. 이 p-SLLOD 알고리즘은 뉴턴역학, 열역학 그리고 비평형 통계역학 관점에 모두 부합하는 유일한 NEMD 알고리즘인 것으로 이론적 증명이 제시되었고 또한 수치적으로도 직접 증명이 되었다. 이 p-SLLOD 방법을 이용하여 유변학에 있어 가장 기본적이고 중요한 유동형태인 전단유동(shear flow)과 신장유동(extensional flow)하에 있는 시스템을 모사할 수 있고 다양한 구조적, 열역학적, 유변학적 성질들을 직접 계산할 수 있다. 예를 들면 Figure 1(a)는 평형상태의 $C_{50}H_{102}$ polyethylene(PE) melt 시스템의 atomistic snapshot을 보여주고 있는데, 각 고분자들이 전반적으로 엔트로피가 높은 감긴(coiled) 형태를 취하고 있는 것을 볼 수 있다. 이에 반해 강한 전단유동장하에서는 Figure 1(b) 대부분의 고분자들이 유동흐름방향으로 정렬하고 있는 형태를 볼 수 있으며, 동시에 몇몇 고분자들은 평형상태에서와 같이 감긴 형태를 취하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 shear flow하에서 고분자들이 회전하는데 그 원인을 찾을 수 있다. Figure 1(c)는 강한 2차원적인 planar extensional flow하에 있는 $C_{50}H_{102}$ PE melt의 snapshot을 보여주고 있는데, 모든 고분자들이 유동방향으로 정렬하고 있을 뿐만 아니라 거의 완벽하게 자신의 최대 길이로 늘어나 있는 형태를 볼 수 있다. 이러한 원자단위의 미세한 구조적, 동력학적 정보는 다양한 유변학적 특성과 성질들을 근본적인 레벨에서 이해하는데 매우 유용하다.

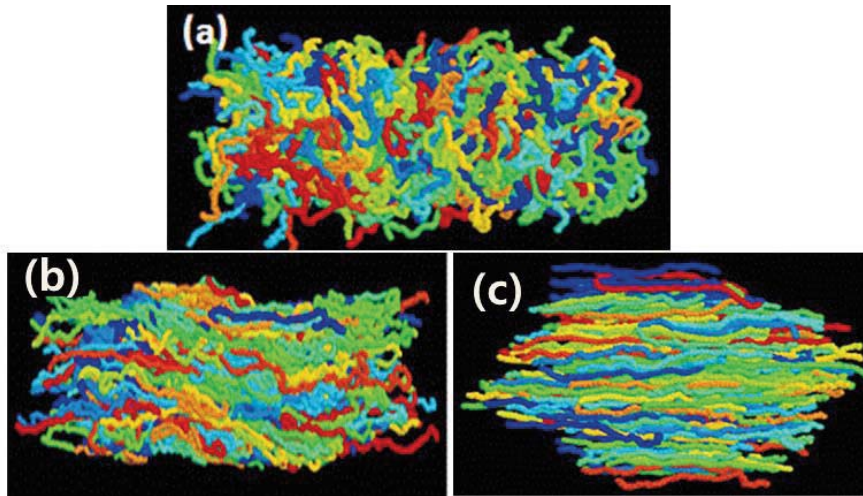


Figure 1. p-SLLOD NEMD 전산모사를 이용한 C50H102 polyethylene melt의 atomistic snapshots: (a) equilibrium, (b) shear flow, (c) planar extensional flow.

2. Nonequilibrium Monte Carlo(NEMC) simulation

MD 또는 NEMD 방법은 물리적 시스템을 직접 재현함으로써 실험데이터와 같은 동력학적 정보들을 얻을 수 있는 반면, 연구 가능한 시간스케일(time scale)은 대략 $\sim 10^{-6}$ sec로서 큰 분자량의 고분자시스템의 연구에 직접 적용하기는 어려운 실정이다. 이러한 MD의 단점은 MC 방법을 이용하여 상당부분 극복할 수 있다. 즉, MC 방법은 속도 정보의 부재로 동력학적 성질을 직접 계산할 수는 없지만, 그 부재로 인해 실제 시스템의 진화과정에 있어 마주치는 많은 Free energy barrier를 우회함으로써 MD가 갖는 시간스케일의 문제를 극복할 수 있다. 이러한 MC의 단점이자 장점은 특히 시스템 고유의 시간스케일이 매우 긴 큰 고분자 물질이나 복잡한 분자형태구조를 가진 비선형 고분자 물질의 구조적, 열역학적 현상과 성질들을 연구하는데 큰 역할을 하고 있다.

최근에는 외부유동장하에 있는 고분자시스템을 전산모사할 수 있는 비평형열역학과 통계역학을 바탕으로 한 엄밀한 nonequilibrium Monte Carlo(NEMC) 방법이 개발되었다. 좀 더 구체적으로 살펴보면 기존의 평형열역학 함수에 외부유동장과 그에 따른 시스템구조의 변화를 포함함으로써 확장된 형태의 비평형열역학 함수를 도입하는 것이다. 예를 들면, 외부 유동장하에 있는 고분자시스템의 Helmholtz free energy function (A)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$dA(T, V, N, N\tilde{c}) = -SdT - PdV + \mu dN + k_B T \alpha : d(N\tilde{c})$$

$$\tilde{c}_{\alpha\beta} = \frac{3 \langle R_\alpha R_\beta \rangle}{\langle R^2 \rangle_{eq}}$$

위에서 k_B 는 Boltzmann's constant이다. T, V, N 은 각각 시스템의 온도, 부피, 분자 수이고, S, P, μ 는 각각 시스템의 엔트로피, 압력, chemical potential이다. \tilde{c} 는 chain end-to-end vector R 에 대한 second-rank conformation tensor이고 α 는 \tilde{c} 에 상응하는 conjugate thermodynamic variable으로서 외부유동장을 대표한다(이 둘의 조합을 열역학 함수에 도입함으로써 시스템에 대한 외부유동장의 영향을 대변하는 것이다). 또한 square bracket은 ensemble

average를 나타내고, 아래첨자 eq는 평형상태를 의미한다. 평형시스템에서는 $\tilde{\mathbf{C}}$ 가 second-rank unit tensor로 됨을 쉽게 이해할 수 있다. 더 나아가 이러한 확장된 형태의 비평형열역학 함수는 다음과 같이 통계역학의 확률밀도함수 (probability density function)에 확대/적용될 수 있다.

$$\rho^{N_{ch}NPT\mu^*\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, V) \propto \exp \left[-\beta \left(U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, V) + PV - \sum_{k=1}^{N_{ch}} \mu_k^* N_k - k_B T \alpha : \sum_{k=1}^{N_{ch}} \tilde{\mathbf{c}}_k \right) \right]$$

여기서 $\beta=1/k_B T$. U 는 시스템의 내부에너지이고 μ_k^* 는 k^{th} -chain의 relative chemical potential이다. 즉, 위의 확률밀도함수를 바탕으로 비평형상태의 semi-grand statistical ensemble $\{N_{ch}NPT\mu^*\alpha\}$ 을 모사할 수 있는데, 이러한 NEMC 방법을 GENERIC-MC로 일컫는다. GENERIC-MC 전산모사의 예로서, x-direction을 유동흐름 방향으로 한 uniaxial extensional flow하에 있는 고분자시스템에 대해 α 는 다음과 같은 형태를 갖는다.

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\alpha_{xx} \end{bmatrix}$$

이를 이용한 전산모사 결과가 Figure 2에 잘 나타나 있다. 그림에서 보듯이 아주 강한 신장유동장이 가해졌을 때 시스템내의 고분자사슬들이 유동흐름방향으로 최대한 늘어나고 서로 규칙적으로 정렬되어있는 nematic 상태의 상 변화가 나타나는데, 이는 전산모사를 통해 flow-induced crystallization을 직접 구현할 수 있음을 보여주고 있다.

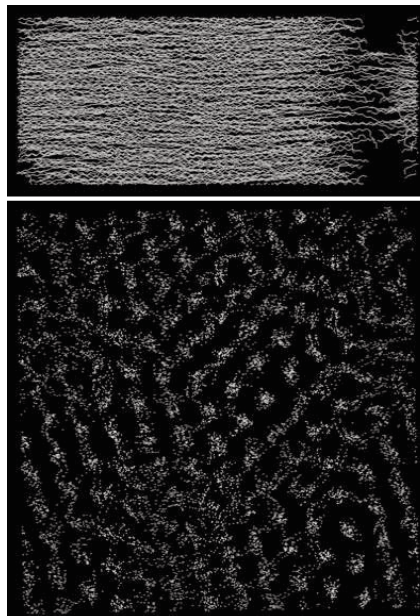


Figure 2. GENERIC-MC 전산모사를 이용한 강한 uniaxial extensional flow field하에 있는 $C_{78}H_{158}$ polyethylene melt의 atomistic snapshot. 아래 그림은 유동장의 흐름 방향에 수직인 평면에서 본 각 고분자들의 배치구조 [C. Baig and B. J. Edwards, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 165, 992 (2010)].

3. 전산모사결과의 이론적 응용

이러한 NEMD와 NEMC 방법들은 기존 고분자 유변학 이론 및 모델들을 분자레벨에서의 엄밀한 분석을 가능하게 할 뿐만 아니라, 더 나아가 새로운 이론이나 모델을 개발하는데 매우 유용하다. 예로서, 잘 알려진 바와 같이 reptation 또는 tube theory는 고분자 용융체 (polymer melt)의 유변학적 특성을 묘사하는 현존하는 가장 성공적인 이론으로 평가받고 있다. 하지만, 실험적인 어려움으로 인해, tube theory가 나온 지 약 35년이 지난 현재까지도 tube theory의 가장 근본적인 가설인 서로 얽힌 상태의 고분자시스템에서 각 고분자들이 실제 reptation (snake-like motion) 현상을 보이는지에 대한 엄밀한 규명 그리고 tube에 대한 분자레벨에서의 직접적인 정량적 분석은 없는 실정이다. 이에 대해 최근 전산모사 방법의 개발과 이를 이용한 몇몇 연구결과들은 이 중요한 가설에 대해 어느 정도 해답을 주고 있으며 앞으로의 연구에 기초를 마련해 주었다.

최근에 atomistic potential model을 기초로 한 NEMD 전산모사를 다양한 전단유동장하에서 C_{400} entangled PE melt에 최초로 적용한 연구결과가 발표되었다. (Entangled polymer melt의 유변학적 성질에 대한 기존 연구결과들은 모두 계산시간을 줄이기 위해 상대적으로 부정확한 coarse-grained potential model을 사용해왔는데, 이러한 결과들은 특히 유동장이 강할수록 매우 부정확하다는 직접적인 연구결과가 최근에 보고되었다.) 광범위한 전단유동장하에서 PP network가 유동세기에 따라 어떻게 변화하는지 Figure 3에 잘 나타나 있다.

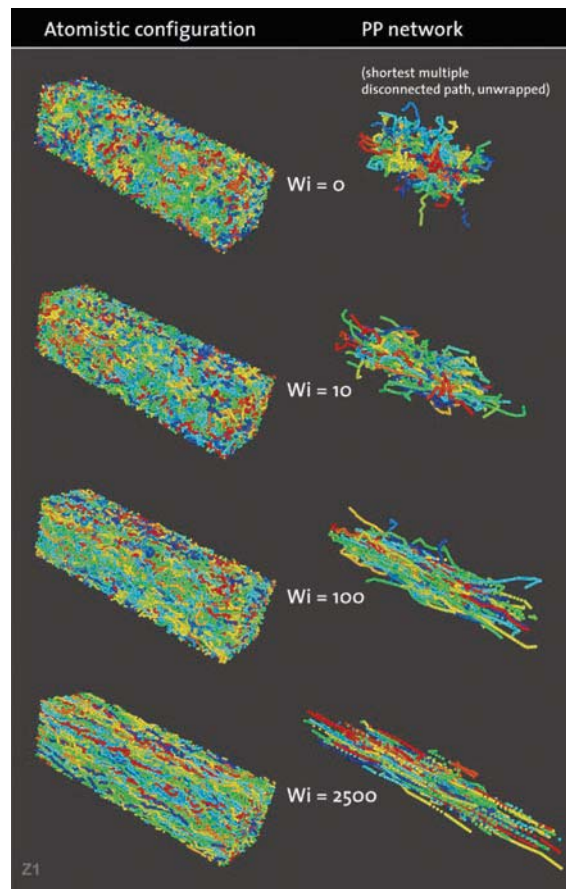


Figure 3. 전단유동장의 세기에 ($Wi \equiv$ Weissenberg number) 따른 $C_{400}H_{802}$ linear polyethylene melt의 atomistic snapshots (왼쪽)과 그에 상응하는 primitive path network (오른쪽) [C. Baig V. G. Mavrantzas, M. Kröger, *Macromolecules*, 43, 6886 (2010)].

4. 맺음말

최근에 많은 발전을 한 비평형 전산모사 방법들은 유동장하의 고분자시스템뿐만 아니라 기계적 힘 또는 전자 기장과 같은 다른 형태의 외부장하에 있는 콜로이드, biomolecules, biomembrane, nanostructured materials 등과 같은 다양한 시스템에도 적용될 수 있다. 더 나아가 이러한 최첨단 NEMD와 NEMC 방법을 효율적으로 접목하여 지금까지 실험적으로나 계산적으로 하지 못한 다양한 분자구조형태를 가진 큰 분자량의 branched polymers의 구조적, 열역학적, 유변학적 성질들을 분자레벨에서 포괄적이고 체계적인 연구가 가능하다는 것이다. 이러한 연구는 기존 고분자 유변학 이론 및 가설들을 엄밀하게 분석하고 새로운 모델개발에 있어 큰 역할을 할 뿐만 아니라, 연료전지, 태양전지, 광전자소자, polymer nanomaterials/membrane와 같은 차세대 응용분야들의 발전에 광범위하게 유용될 것이므로 장기적으로 경제·산업발전에 큰 파급효과를 낼 것으로 예상된다. 마지막으로 전산모사는 이론과 실험의 중간자의 역할로서 많은 도움을 주지만, 동시에 그 밑바탕에는 이론이, 그리고 정량적 모델링을 하는데 있어서는 실험데이터들이 이용되므로, 전산모사, 이론, 실험 각각의 발전을 위해서는 서로 상호보완적인 원활한 소통이 있어야 한다는 것을 명심해야 할 것이다.