

分子 Modeling을 利用한 高分子 材料의 設計

金 光 壽

1. 머리말

최근들어 국내의 많은 기업들이 앞을 다투어 부설 연구소 등을 설립하여 보다 체계적인 연구개발에 관심을 고조시키면서 많은 투자를 하고 있다.

현재 기업에서 진행되고 있는 연구개발은 그 질적 수준의 향상은 물론 그 연구 생산성의 현저한 향상이 보다 더 요구되고 있는 실정이다. 기업의 연구는 현장에서와 같이 시간당 생산제품의 수 또는 양 등으로 정량화하기는 어려우며 따라서 기업의 R&D에서 그 생산성을 논한다는 것은 매우 어려운 문제이다. R&D에서의 생산성을 굳이 논한다면 연구수행에 있어 효율성의 증가에 그 기준을 부여할 수 있을 것이다. 이것은 보다 적은 횟수의 실험으로부터 목표하는 결과를 얻을 수 있도록 효과적인 연구 개발계획을 수립하여 연구 생산성을 향상시킬 수 있을 것이다. 즉 보다 경제적(물적, 인적)인 연구수행을 효율적인 연구 수행이라 할 수 있을 것이다. 과거부터 시행오차법(trial-and-error method)과 같은 수법이 사용되었으나 최근들어 효과적인 연구를 수행하기 위하여 통계적 개념(statistical design concept)을 도입하여 대부분의

실험연구에 응용하고 있다. 그러나 이와같이 통계적 개념을 사용한다 하더라도 실험에서 상한과 하한의 실험실적 변수를 조합한 것에 불과한 것이며 이 개념은 고분자 재료연구에서 재료의 물성에 미치는 변수의 효과를 추측할 때 그 예측오차를 최소화하는 범위를 제공하는데 불과하다.

최근들어 연구개발에 소요되는 연구비용이 점차 급격히 증가해가는 추세를 보이고 있으며 이에 따라 연구개발에서 물질의 합성과 시험(test)의 분량을 줄일 수 있는 방법을 찾기 시작하였으며 이때 computer simulation을 이용한 분자 modeling은 매우 유용한 방법으로 대두되기 시작하였다. 분자 modeling은 computer를 이용하여 고분자 재료 등을 포함한 분자집합체 또는 유리된 단일분자의 거동, 집합체의 물성 등을 연구하는 기법이다. 분자 modeling은 현재 약학, 재료공학, 화학 등에서 널리 사용되고 있으며 점차 그 중요성이 널리 알려지고 있다.

2. 분자 Modeling이란

고분자 재료의 거동과 물성을 이해함에 있어 분자

구조 및 배열(orientation, ordering)과 물성과의 상호관계에 관한 지식은 가장 근본적인 문제라 할 수 있다. 분자 level에서의 packing과 orientation은 고분자의 화학적 구조못지 않게 고분자 재료의 열적, 기계적 성질을 좌우하는 매우 중요한 인자이며 이를 이해하는 것은 재료를 설계함에 있어 큰 역할을 할 수 있다. 분자 modeling 또는 computer modeling은 이러한 문제를 이해하고자 하는 매우 유용한 방법이며 단일 분자에서 시작하여 분자 집합체와 condensed matter(고체 고분자재료)에까지 확대될 수 있으며 분자 level에서의 신소재 개발에서는 필수불가결한 방법이다.

분자 modeling은 microscopic(분자) level에 관한 정보로부터 고분자재료의 macroscopic 거동의 원인에 대한 이해를 하여 실제 실험을 보다 효과적으로 진행할 수 있도록 돕고자 하는데 있다. 그러므로 분자 modeling은 실제 실험을 대체하는 것이 아니다.

2.1 Computer Simulation 이란

Computer simulation에 관하여 논하고자 할 때 크게 이론적인 측면과 실제적인 측면에서 나누어 논할 수 있다. 통계역학적인 관점에서 아주 극소수의 문제만이 이론적으로 해결이 가능하다. 그러나 그 이외 대부분의 문제들은 이론적으로 정확히 풀 수는 없으며 여러가지 가정을 한 후에 해결이 가능한 것들이다. Computer simulation은 통계 역학적인 문제에 있어서 가정을 부여한 후에야 풀 수 있거나 거의 풀기 어려운 문제들에 대한 거의 정확한 결과를 제공해 줄 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때 Computer simulation은

- 1) 이론을 test 할 수 있다.
- 2) Computer simulation에서 사용된 model을 test 할 수 있다.

따라서 만일 선택된 model이 적절한 것이라면 simulation을 수행하는 사람은 실험을 행하는 사람에게 어떤 idea를 미리 제공해 줄 수도 있을 것이며 실험에서 얻은 새로운 결과를 해석하는데에도 많은 도움을

줄 수 있을 것이다. 이러한 Computer simulation의 이중적인 역할 즉 모델과 이론적 예측을 그림 1에 표시하였다.

이 그림에서 도시하고 있듯이 Computer simulation은 미시적인 조건(원자량, 원자상호인력, 분자 구조 등)으로부터 관심을 두는 실험결과(상태방정식, 이동계수, order parameter 등) 등 거시적 결과로의 직접적인 길을 제공해 준다.

이상과 같은 이론적인 관점 이외에 실제적인 면에서 고온, 고압 등 극한 상황에서 수행하기 어려운 실험을 Computer simulation을 이용하여서는 큰 어려움없이 쉽게 수행할 수 있다.

이상 열거한 사항 이외에도 원자 또는 분자구조에 대한 Computer modeling의 기능을 다음과 같이 열거할 수 있다.

- Visualization and study of geometric characteristics

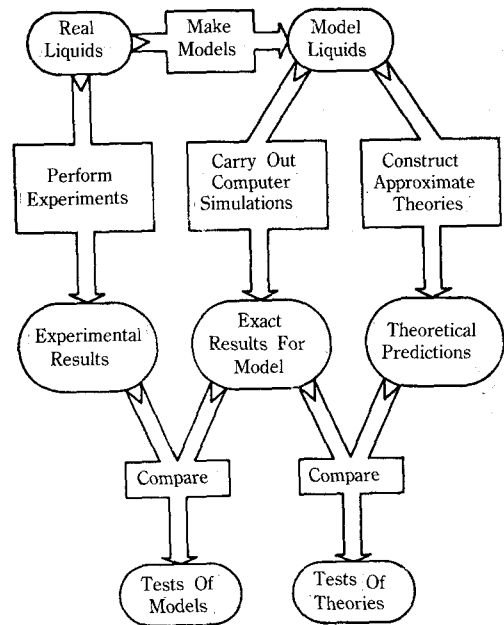


그림 1. 실험, 이론 및 computer simulation의 상관관계.

- Simulation of molecular behaviour in various processes
- Analysis of production problems
- Simulation of analytical experiments to validate results

이상과 같이 실험연구와 연결하여 분자 modeling을 이용한다면 화합물의 거동에 대한 이해도를 한층 더 향상시킬 수 있을 것이다. 또한 computer modeling의 실험현장에서의 역할을 살펴보면 아래와 같이 설명할 수 있을 것이다.

- Reduce product lead time
- Reduce product development cost
- Reduce production or process cost
- Identify better product leads
- Reduce physical experiments(time, number, and cost)
- Understand underlying molecular processes and behaviour

3. Computer Simulation의 기초사항

Computer simulation 또는 분자 modeling의 기법에 대하여 논하기 전에 이들 기법에 관한 기초사항 즉 ensemble과 periodic boundary condition 등에 관하여 간단히 알아볼 필요가 있다. Computer를 이용한 분자 modeling 등에서는 시간적, 기계적(memory) 한계로 인하여 한정된 수의 입자(원자, 또는 분자)가 포함된 계에 대하여서만 계산수행이 가능한 실정이다. 따라서 무한한(infinite)계를 모방하기 위하여서는 통계 역학적인 방법을 동원하여야만 한다.

3.1 Ensembles

Computer simulation 방법(특히 molecular dynamics와 Monte carlo)에서는 여러가지 통계역학적 ensemble이 존재할 수 있다.

- 1) Microcanonical ensemble (NVE)
 - Constant number of particles
 - Constant volume
 - Constant energy
- 2) Canonical ensemble (NVT)
 - Constant number of particles
 - Constant volume
 - Constant temperature
- 3) Isothermal-Isobaric ensemble (NPT)
 - Constant number of particles
 - Constant pressure
 - Constant temperature
- 4) Grand canonical ensemble (μVT)
 - Constant chemical potential
 - Constant volume
 - Constant temperature

3.2 Periodic Boundary Condition

앞에서 언급한 바와 같이 computer modeling에 있어서 계내에 존재하는 입자(원자 또는 분자)의 수는 현존하는 computer의 계산능력이나 기억 용량의 한계로 인하여 수백~수백만개에 한정되어 있다. 이 수효는 입자 1 mole을 구성하는 Avogadro수(6.02×10^{23})에 비하면 너무나 적은 숫자이다. 따라서 macroscopic한 system을 고려하고자 통계 역학적인 periodic condition을 고려하였으며 이것을 불러 periodic boundary condition(PBC)이라 부른다. 이 조건은 그림 2에 나타낸 바와 같이 중앙의 기본 simulation box를 무수히 복사하여 periodic condition을 구성할 수 있다. PBC를 이용하여 simulation을 수행함에 있어 중앙의 box에 있는 입자가 box를 벗어나면 반대편의 image box에 있는 동일한 입자가 중앙의 box로 움직여 들어와 중앙의 box에 존재하는 입자의 수효가 항상 일정하게 유지 되어야 한다. 그림 3에는 computer modeling을 수행하면서 접할 수 있는 여러가지의 boundary condition을 도시하였다. 그림에

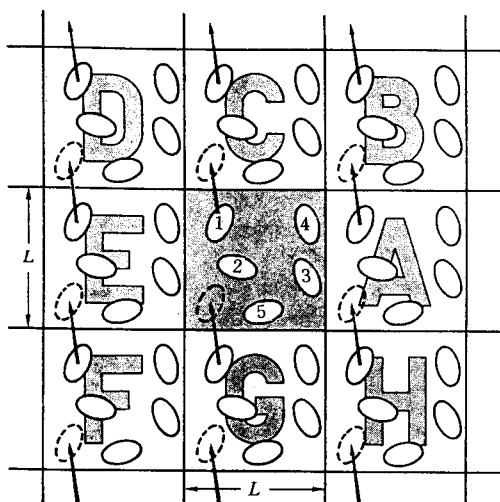


그림 2. 2차원적인 periodic boundary condition.

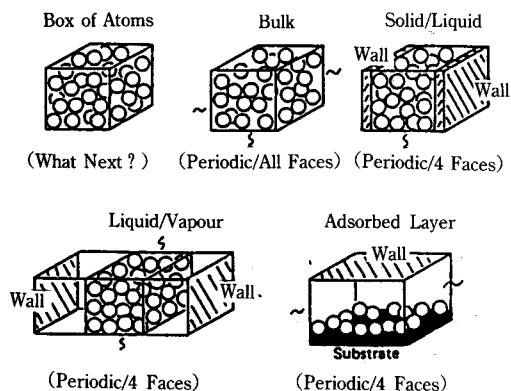


그림 3. 여러가지 물리적현상에서 나타나는 boundary condition.

서 나타난 바와 같이 자연계에 존재할 수 있는 boundary condition은 매우 다양하며 연구대상계를 정확히 분석하여 적절한 boundary condition을 부여하여야만 원하는 계산결과를 얻을 수 있다.

3.3 Potentials

Computer modeling을 수행함에 있어 가장 중요한 factor 중의 하나가 원자 또는 분자간에 작용하는 상호인력을 정확하게 표현하는 것이다. n개의 입자로

구성된 계에서 입자(원자) 상호간에 작용하는 potential V는 계의 전체 potential energy를 입자의 위치(좌표)에 따른 함수로서 나타낼 수 있다.

$$V = V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

여기에서 r_1, r_n 은 첫번째 입자와 n번째 입자의 위치를 나타내는 위치 벡터이다. 실제로 위에서 나타낸 potential V는 여러가지의 항으로 아래와 같이 나뉘어 쓸 수 있으며

$$V = \sum V(r_i, r_j) + \sum V(r_i, r_j, r_k) + \sum V(r_i, r_j, r_k, r_l) - \dots$$

이때 첫번째 항은 2개의 입자간에 작용하는 상호인력의 합이며 두번째 항은 3개의 입자간에 작용하는 상호인력의 합이고 세번째 항은 4개의 입자간에 작용하는 상호인력의 합을 나타낸다.

Σ' 은 이중으로 합산되는 것을 피하라는 의미이다 ($ji = ij$).

위의 식에서 나타낸 potential V는 매우 복잡한 수식으로 나타나 보이나 실제로 대부분의 potential은 첫번째 항으로 나타난 두 입자간의 상호인력(pair interaction)으로부터 기인하는 것이며 일반적으로 아래와 같이 간략히 표현한다.

$$V(r_i, r_j) = -\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \Phi(r_{ij})$$

이 때 첫번째 항은 r_{ij} 만큼 이격된 전하 q_i, q_j 쌍간의 Coulomb potential이며 $\Phi(r_{ij})$ 는 두 개의 atom간에 작용하는 short-range interaction으로서 many-body interaction과 bonding interaction, non-bonded interaction 및 dispersion interaction에 의한 상호인력 등을 모두 포함한다. 일부에서는 many-body interaction을 별도의 함수로서 고려하기도 하나 상당한 양의 계산을 수반하기 때문에 생략되는 경우가 많다.

3.3.1 Potential 함수와 Parameters

앞에서 설명한 바와 같이 입자 상호간의 인력은 공유결합 등으로 이루어진 bonding potential과 서로 결합이 이루어지지 않은 입자간의 non-bonded interaction 등으로 크게 나뉘어질 수 있다.

예를들어 그림 4에 나타낸 바와 같이 하나의 n-alkane 분자에서 고려될 수 있는 상호인력의 종류를 알아보면

- Bond stretching
- Bond angle deformation (bond bending)
- torsional potential (dihedral potential)
- dispersion interaction
- electrostatic interaction
- hydrogen bonding interaction

등 매우 다양한 상호인력이 존재함을 알 수 있다.

아래에서는 이상에서 열거한 개개의 potential에 대한 potential 함수와 potential의 중요한 인자에 대하여 알아보도록 한다.

3.3.1.1 Two-body interaction

두 개의 입자 사이에서 일어날 수 있는 상호인력 중 제일 먼저 고려할 수 있는 것은 서로 결합이 이루어져 있는 pair 간 (ex. C-C)의 상호인력이다. 이러한 경우는 가장 간단하며 널리 쓰이고 있는 것이 harmonic function이다.

$$\Phi(r) = \frac{1}{2}K(r-r_0)^2$$

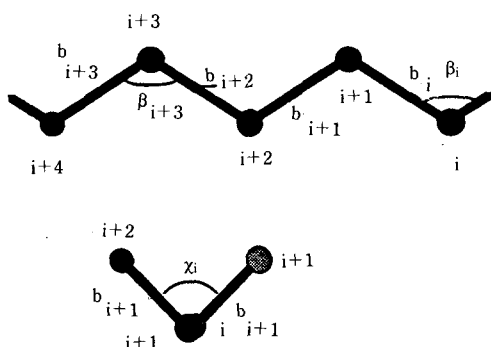


그림 4. n-alkane 분자의 구조.

이때 r_0 는 equilibrium bond length이며 K는 bond of force constant이다. 두번째로 고려할 수 있는 것은 서로 결합되지 않은 입자(원자) 사이에서 일어날 수 있는 Van der Waals force와 같은 non-bonded interaction이다. 이러한 non-bonded interaction을 나타내기 위한 많은 potential model이 제안되었으나 가장 널리 이용되는 것은 아래에 나타낸 Lennard-Jones potential이다.

$$V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

이 함수에서 r^{-12} 은 repulsive interaction를 나타내는 것이며 r^{-6} 은 dispersive attraction interaction을 나타낸다.

ϵ 은 well-depth라 불리는 최저 energy이며 σ 는 원자의 반경을 나타낸다. Lennard-Jones potential function은 적절한 parameter (ϵ , σ)를 사용했을 때 gas나 분자유체, 고체 등에 대하여 잘 적용된 예가 있다. 이밖에 유용한 potential은 Buckingham potential이라고 불리는 potential이다. 이 경우는 아래 식에서 나타낸 바와 같이 repulsive interaction을 나타내는 r^{-12} 항이 exponential repulsive 항으로 표현되었다.

$$V(r) = Ae^{-r/B} - Cr^{-6}$$

그림 5에는 Lennard-Jones potential을 나타내었다.

3.3.1.2 Many body interaction

3개 이상의 원자 또는 분자가 관계된 상호작용에 의한 potential energy는 bond bending, torsional rotation 등 비교적 간단한 것과 서로 화학결합이 없는 여러개의 입자사이에서 일어난 dispersion interaction 등으로 나누어 생각할 수 있다. 그러나 후자의 경우는 상당히 큰 계산부하와 계산시간을 필요로 하기 때문에 two-body dispersion interaction에 포함하여 고려하는 경우가 대부분이며 따라서 전자의 경우에 대하여서만 고려하기로 한다. 전자의 경우 그림 4에서 나타낸 n-alkane 분자의 경우 3-body interaction으로서 bond

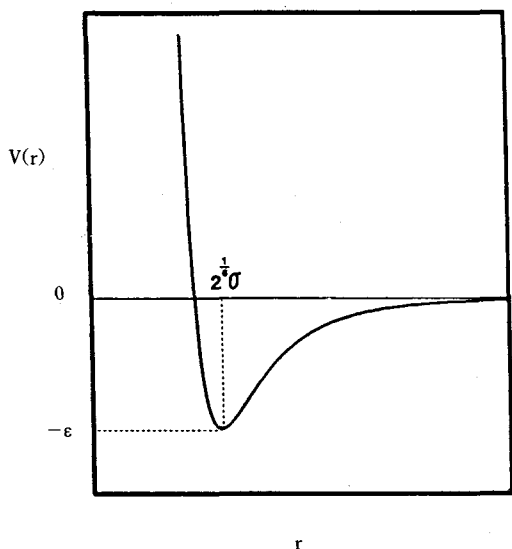


그림 5. 도식적인 Lennard-Jones potential.

angle deformation이 있다. Bond bending이라고도 불리우는 이 interaction은 서로 연속적으로 결합된 3개의 원자사이에 형성된 결합각의 변화에 의해 생기는 energy의 변화를 bond-bending energy $V(\theta)$ 로 나타낼 수 있다.

$$V(\theta) = 1 - K_B(\theta - \theta_0)^2$$

이때 θ_0 는 평형상태에서는 결합각을 나타내며 K_B 는 force constant이다. 그리고 *n*-alkane에서 고려될 수 있는 다른 하나의 many body interaction은 4개의 원자가 관련된 torsional potential이다.

Torsional potential은 그림 6에서 나타낸 바와 같이 정의된 torsional angle에 따른 함수로 표시되며 alkane chain의 경우 trans, Gauche⁺, Gauche⁻ 등의 분포를 결정하는 역할을 한다.

이러한 torsional potential을 표현하기 위하여 몇 가지 model이 제안되었으며 alkane chain의 경우 아래와 같은 functional model이 널리 쓰이고 있다.

$$V(\phi) = \sum_{i=0}^5 C_i (\cos \phi)^i$$

위의 함수를 이용하여 구한 torsional potential을

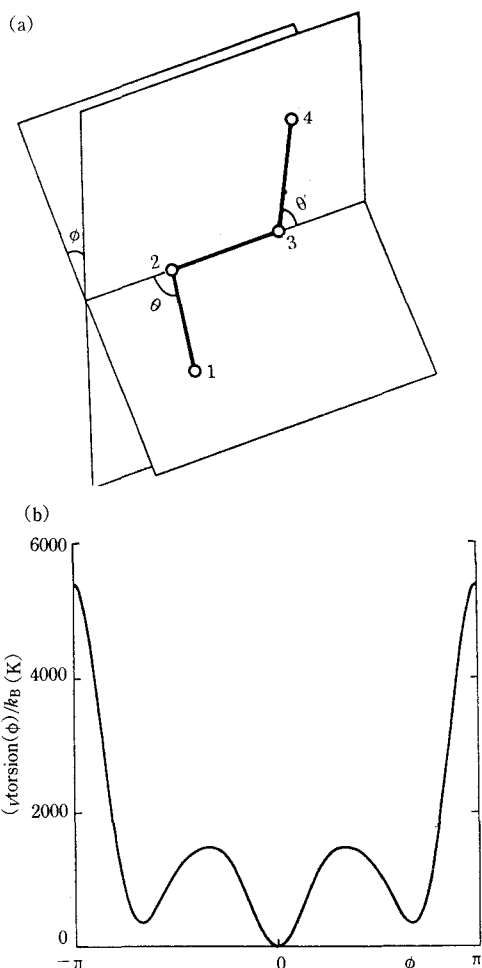


그림 6. Torsional angle의 정의(a) 및 butane의 torsional potential(b).

그림 6에 나타내었다. 이상 3.3.1에서 설명한 potential function에 사용된 parameter의 예를 표 1에 정리하였으며 표에서 보는 바와 같이 연구의 대상이 되는 system의 상태(기체, 액체, 고체)에 따라서 최적의 parameter를 선택하여야만 최적의 현상을 예측할 수 있다.

4. 분자 Modeling의 기법

분자 modeling을 수행한다는 것은 분자 또는 그

표 1. Some potential models used in molecular modeling studies of alkane chains

Reference	A	B	C	D	E
System	Butane	Decane	Butane	Poly-ethylene	Tricosane crystal
bonds	rigid	rigid	harmonic	rigid	rigid
bond length/nm	0.153	0.153 ?	0.1539	0.153	c
bond angle	rigid	harmonic	harmonic	harmonic	harmonic
		in	in cos	in cos	in cos
k/kJ mol ⁻¹	—	520rad ⁻²	130	520	520rad ⁻¹
/degrees	109.47	?	112.15	112.81d	112
torsional potential	f(cosa) ^e	f(cosa) ^e	f(r ₁₂ r ₃₄ r ₁₄)	f*(cosa) ^d	f(cosa) ^e
intermolecular potential	bead LJ(12-6)	bead LJ(12-6)	bead LJ(9-6)	bead (12-6)	atomic exp-6
	72	51.7 ^a , 773 ^b	50.4	72	c
	0.3923	0.374 ^a	0.3494	0.428	c
		0.274 ^b			

A. Ryckaert J-P and Bellemans A., 1978 Faraday Disc. Chem. Soc., 66, 95

B. van der ploeg P. and Berendsen H.J.C., 1982 J.Chem. Phys., 76, 3271

C. Weber T.A., 1978, J. Chem. Phys., 69, 2347

D. Brown D. and Clarke J.H.R., 1988, Molecular Simulation (in press)

E. Ryckaert J-P, Klein M. L and I.R.McDonal, 1987, Phys. Rev. Lett, 58, 698

a-CH₃ sites, b-CH₂ sites, c-Williams potential parameters

b-parametrisation due to Steele D., 1985 J.Chem. Soc. Farad Trans. 81, 1077

e-parametrisation from ref. A

집합체(기체, 액체, 고체)의 상태에 따른 total energy를 구하는 방법에 따라 나누어서 설명할 수 있다. 각각의 방법은 모두 그 나름의 근본적인 가정 및 한계의 복잡성을 지니고 있으며 이들이 계산하고자 하는 대상 성질에 따라서 사용되는 기법을 표 2에 정리하였다. 표 2에 나열된 여러가지 방법들 중에서 중요한 방법 몇 가지에 대하여 아래에서 간략히 설명하고자 한다.

4.1 Ab Initio Calculation

양자역학에서는 Schrödinger의 파동방정식(wave function)을 사용하여 분자의 에너지를 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$H\psi = E\psi$$

기본적인 ab initio method는 분자궤도 함수를 단지 분자내에 존재하는 원자 궤도의 단순한 linear combination으로 표현하며, 분자내에 존재하는 개개의 전자들은 별개로 취급된다. 이 방법은 표 3에 나타낸 바와 같이 최근들어 super computer 등과 같이 강력한 성능을 지닌 computer가 등장하였음에도 불구하고 20~30개의 원자수가 포함된 계에 대하여서만 현실적으로 가능한 상태이다. Gaussian이나 Hondo 등의 software가 이 계열에 속한다.

4.2 Semiempirical Method

이 방법은 앞에서 설명한 ab initio법과 비슷하나 단지 ab initio법에서는 모든 전자가 계산에서 고려되었으나 이 경우는 결합에 참여한 valence elect-

표 2. Computational chemistry methodologies

	Specific methodology		Specific methodology	
Chemical structure	Electronic structure calculations (Ab initio, semiempirical)	Chemical Properties	Pharmacophore definition	
	Molecular mechanics and dynamics		Molecular surfaces and volumes	
	Conformational search		Chemical Energetics	Electronic structure calculations
	Multistructure comparison			Molecular mechanics and dynamics
	3-D Databases			Chemical thermodynamics
	Substructure searching			Statistical mechanics
	Molecular graphics			Conformational search
	Distance geometry			Internal coordinate energy mapping
X-ray structure refinement	Docking and sampling			
Chemical Properties	Electronic structure calculations	Chemical Dynamics	Molecular dynamics	
	Molecular mechanics and dynamics		Electronic structure calculations of reaction surfaces	
	Statistical mechanics		Scattering theory	
	Quantitative structure-activity relationships		Kinetic theory	
	Property databases		Statistical mechanics	
	Group contribution methods		Reaction design	
	Similarity Analysis		Synthesis planning	

표 3. Computational chemistry methods and intensity

	Computational Intensity	Size of Problem	Comments
Ab initio	N^6 to N^7	$N=500$	Requires several iterations for one calculation of energy and orbitals.
Semiempirical	N^3	$N=5,000$	Information obtained is similar to that from ab initio method.
Molecular Mechanics	Approx n^2	$n=10,000$	For one calculation of the energy and internal forces.
Molecular Dynamics	Kn^2	$K=50,000,$ $n=5,000$	For one trajectory. For energy minimization, assume $K=100$ to $2,000$; for conformational searches, $K=1,000$ to $20,000$, with each step about the same as one dynamics step.

N =Number of *orbitals* in electronic structure calculations, approximately equal to atomic number of each element. Thus, 6 for each carbon, 7 for nitrogen, 8 for each oxygen, and 1 for each hydrogen atom in the molecule.

n =Number of *atoms* in molecular mechanics/dynamics calculations.

K =Number of dynamics steps ; about 500 to 1,000 steps are required for each picosecond(10^{-12} second) of real time simulated.

ron만이 고려되며 내부 shell에 들어있는 전자들은 constant core로서 취급된다. 이러한 경우 매우 많은 수의 전자를 계산에서 배제할 수 있으므로 계산에 필요한 부하를 상당히 감소시킬 수 있다. 이러한 계산법을 쓰고 있는 것에는 CNDO, MOPAC 등이 속한다.

4.3 Molecular Mechanics

Molecular mechanics는 분자 또는 분자집합체의 potential energy를 통계물리에 바탕을 두어 계산하는 방법이다. 보통 분자는 구형의 ball로 묘사된 원자들이 spring 등에 의하여 연결된 것으로 묘사된다. 분자의 energy는 개개의 원자사이의 상호인력에 의하여 정의된다.

$$\begin{aligned} \text{energy} &= V(\text{atomic distance}) \\ &= V(\text{rotation} + \text{geometry}) \\ &= V(\text{cartesian coordinates}) \\ &= V(\text{internal coordinates}) \end{aligned}$$

개개의 원자의 위치는 미리 설정된 algorithm에 의하여 변화되며 total energy는 앞 절에서 설명한 바와 같이 여러 종류의 interaction의 합으로서 표현된다.

$$\text{energy} = E(\text{Valence geometry}) + E(\text{torsions}) + E(\text{non-bonded}) + E(\text{others})$$

상기의 계산을 보다 간편하게 하기 위하여 molecular mechanics에서는 분자내의 결합구조(molecular geometry)를 고정시킨 후 계산을 수행할 수도 있다. 이 경우 계산을 매우 간단하고 빠르게 수행할 수 있으며 보다 큰 system에 대하여서도 계산을 수행할 수 있다.

4.4 Conformational Search Method

간단한 형태의 분자를 modeling할 때의 최종목표는 가장 낮은 에너지를 갖는 분자구조를 찾는 일이며

또한 가능한 안정한 에너지를 갖는 구조를 발견하고 그들의 상대적인 에너지량을 계산하여 각 구조의 안정성 등을 서로 비교하는 일이다. 이러한 조사는 자연계에서 발견할 수 있는 가장 확률이 높은 분자구조를 제시해 줄 뿐만 아니라 분자의 유연성(flexibility) 등에 대한 정보도 제공해 준다.

예를 들어 매우 간단한 분자인 butane 같은 경우 2개의 bond를 중심으로 rotational isomer가 존재할 수 있으며 이때의 bond rotation에 따른 에너지의 변화는 매우 간단히 표시될 수 있다.(그림 6 참조)

그러나 보다 복잡한 경우 full force field가 적용된다면 계산이 매우 복잡해지며 공간에서 개개의 원자 위치와 다른 원자와의 상관관계에 의하여 전체 에너지가 결정된다.

이 경우 전체 에너지는 아래의 식과 같이 표현될 수 있는 multi-dimensional hyperspace로 생각할 수 있다.

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} &= f(b_1, \dots, b_n, \theta_1, \dots, \theta_n, \phi_1, \dots, \phi_n, \dots) \\ &= f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \end{aligned}$$

이 때 $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $\mathbf{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$ 이다.

이와같은 hyper energy surface를 분석 이해하는 것이 분자 modeling의 가장 근본적인 기본이라 할 수 있다. Conformational search를 수행하는 방법에는 여러가지가 이용되고 있으며 가장 간단한 것은 combinatorial search 또는 Grid method라 불리는 것으로서 total energy를 각 변수(bond angle, 분자의 rotation 등)를 단계적으로 일정한 간격을 두어 변화시키면서 계산하여 안정한 energy를 갖는 분자구조를 찾는 방법이다. 이 방법은 Grid 가격의 수 및 분자 크기(분자내의 원자수)가 증가하면서 지수함수적으로 증가하기 때문에 찾고자하는 최저 energy를 갖는 분자구조와 유사한 구조를 찾는데 그칠뿐이며 Global minimum을 찾는 것은 거의 불가능하다.

또 하나의 방법은 energy minimization으로서 분자구조에 따른 전체 energy를 1차 미분 또는 2차 미분

기법을 이용한 gradient search algorithm(Conjugated gradient, Fletcher-Powell, Newton-Raphson method)을 사용하여 potential energy surface에서의 minimum을 찾는 방법이다. 이 방법 또한 유용한 방법이기도 하나 global minimum을 찾기는 매우 어렵다. 다음 방법은 Monte carlo 방법으로서 주어진 분자구조에서 random number로부터 계산된 전환확률(W)을 이용하여 새로운 구조로 변화시킨다. Monte Carlo 방법에서는 개개의 분자구조(Configuration)가 Boltzmann 확률에 따라 발생되며 system의 평형상태에서의 성질을 예측하는데 매우 유용하게 쓰인다. 이상에서 설명한 방법들은 모두 분자 또는 원자들의 kinetic energy를 고려하지 않은 정적인 상태에서의 분자구조에 관한 계산을 수행하는 것으로서 time-dependent-property (확산계수 등)는 관찰할 수 없다. 또한 Monte Carlo법을 제외하면 모두 OK에서의 configuration을 검색하는 것이어서 온도의 영향 또한 고려하기 어려운 방법 들이다.

이에 반하여 molecular dynamics simulation은 계내에 존재하는 모든 원자들의 움직임을 Newton의 운동방정식을 적용하여 계산하며 phase space 내에서 원자들의 움직임을 추적하는 계산이다. 충분히 긴 시간동안 움직임을 추적하면 평형상태에서의 구조(configuration)에 대한 ensemble을 얻을 수 있다.

또한 원자의 움직임(trajectory)은 계의 dynamic property에 관한 사항을 제공해준다(ex. velocity-velocity time correlation).

이 방법은 최근 들어 널리 사용되기 시작하였으며 매우 강력한 분자 modeling의 방법으로 대두되고 있다. 따라서 molecular dynamics에 대하여 좀더 자세히 알아보려고 한다.

4.5 Molecular Dynamics

Molecular dynamics법은 계내에 존재하는 원자 또는 입자들의 움직임을 전통적인 Newton의 운동방정식을 이용하여 관찰하는 것이다. 원자간에 작용하

는 힘은 앞에서 설명한 원자간의 상호인력의 미분값으로 정의되며

$$F = -(dV/dr)$$

이때 Newton의 운동방정식은

$$F = m(d^2r/dt^2)$$

이다. 여기에서 m은 원자의 무게이며 r은 원자의 위치이며 F는 원자에 작용하는 힘이다. 이때 힘은 계내에 존재하는 모든 입자들과의 상호인력으로부터 앞에서 설명한 바와 같이 구해진 값이다. 원자의 시간에 따른 위치 변화는 Newton의 운동방정식을 적분하여 얻을 수 있으나 이 수식을 직접 적분한다는 것은 거의 불가능한 일이다. 따라서 주로 사용되는 방법이 finite difference method (FDM)이며 이에 기초하여 몇 가지 algorithm이 제안되어 있다. 이중에 가장 기본적인 standard Verlet algorithm에 대하여 간단히 설명하기로 한다. Verlet algorithm은 2차 식의 직접적인 해를 구하는 방법이다. 이 방법은 시간 t에서의 위치 r(t) 가속도 a(t) 그리고 직전 step의 위치 r(t-δt)를 이용하여 다음 step의 위치를 예측한다.

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t)$$

이때 δt는 discrete time step이다.

이 식에서 보면 입자의 속도는 전혀 나타나있지 않으나 아래와 같이 Taylor식으로 부터 구한 두 개의 식으로부터 입자의 속도를 구할 수 있다.

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + (1/2)\delta t^2 a(t) + \dots$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v(t) + (1/2)\delta t^2 a(t) - \dots$$

$$v(t) = (r(t + \delta t) - r(t - \delta t)) / 2\delta t$$

계산을 처음 시작할 때 초기속도 V(0)는 random 하게 취하거나 정해진 온도에 대한 Maxwell-Boltzmann 분포로부터 취할 수 있다.

이러한 FDM법에 의한 수치적분(numerical integration)에서는 근본적인 비정확성으로 인하여 time

표 4. 분자내 운동에 따른 time step (δt)

Simulation	Motion	time step/sec.
Atoms	Translation	10^{-14}
Rigid molecules	Translation, rotation	5×10^{-15}
Flexible molecules with rigid bonds	Translation, rotation, conformation	2×10^{-15}
Flexible molecules with bond vibrations	Translation, rotation	5×10^{-15} (Br-Br)
	Conformation, vibration	10^{-16} (C-C)

step(δt)의 크기에는 한계가 있다.

Time step의 크기가 커지면 적분과정이 불안정해지며 또한 원자의 움직임을 정확히 추적할 수가 없게 된다. 따라서 관찰하고자 하는 운동의 종류에 따라 δt 를 적절하게 선정하여야 하며 예를들어 유기분자에서 가장 빠른 운동은 C-H 결합의 진동운동이며($\sim 3000\text{cm}^{-1}$)이 진동속도는 약 $0.01\text{ps}(10^{-14}\text{sec})$ 정도에 해당된다. 따라서 이 경우 수소원자의 운동을 정확하게 관찰하려면 δt 의 최대값은 $0.0005 \sim 0.001\text{ps}$ 정도의 값을 취하는 것이 좋다. 표 3에는 여러가지 운동을 관찰하는데 적절한 time step(δt)의 크기를 정리하여 보았다.

5. 고분자의 분자 Modeling

분자량이 작은 유기분자를 modeling할 때에는 달리 고분자 물질을 modeling할 때 먼저 염두에 두어야 하는 것은 한 개의 고분자 chain에는 매우 많은 수의 원자가 포함되어 있다는 것이며 이로 인하여 저분자 물질과는 달리 추가적으로 고려하여야 할 인자가 많이 생긴다는 것이다.

이러한 이유 때문에(많은 원자수, 많은 인자) 몇 가지 기법은 사용하기가 어려운 경우도 있다. 따라서 이러한 어려움을 극복하고자 여러가지 model들이 고려되어 왔으며 연구하고자하는 성질 즉 분자의 유연성, hydrodynamic property, 저분자와의 상호작용, crosslinking, crystal packing, 표면과의 상호인력

등에 따라서 직접적인 상관관계가 적은 부분은 생략 또는 단순화 되어서 고려되기도 한다. 또한 고분자의 modeling을 수행함에 있어 염두에 두어야 할 점은 macroscopic한 성질들이 분자 level의 microscopic한 변화에 크게 관계된다는 것이다. 따라서 관찰하고자 하는 고분자재료의 성질과 관계된 microscopic 성질을 충분히 이해할 필요가 있다. 표 4에는 몇 가지 중요한 고분자재료의 물성과 microscale의 변화와의 관계를 나타내었다.

이와같이 macroscopic 현상과 microscopic한 원인을 이해한 후 분자 modeling을 수행한다면 아래와 같이 여러 분야에서 일어나는 고분자 재료의 구조와 물성을 결정하는 원자 level의 상호관계를 이해하게 되며 이는 새로운 고분자 재료를 연구하는데 큰 도움이 될 것이다.

-Dynamic (time dependent) properties :

Miscibility, absorption, diffusion, hysteresis, yield, creep, friction, viscosity, adhesion, solvent swelling

-Static (equilibrium) properties :

mechanical elastic properties, bulk density, linear and, nonlinear optical properties,

-Molecular properties :

Heat of formation, binding energies, conformational statistics, chain flexibility, charge distributions, end-to-end distance, radius of gyration

표 5. 고분자재료의 macroscopic한 물성과 microscopic한 mechanism과의 관계

Macroscopic properties	Micro-scale mechanisms
Modulus	Bond stretching, angle bending, rotational freedom
Thermal expansion coefficient	chain dynamics
Linear-nonlinear limit	intermolecular interactions, relaxation mechanisms
Miscibility, mixing behaviour	System composition and dynamics, free energy, chain interactions
Hysteresis, yield, creep	chain conformation, chain dynamics, unit cell geometry
composite performance, cohesive strength, friction	local chain conformation, orientation of chain or functional groups, surface/interface

5.1 고분자 연구에의 응용분야

고분자 관련연구는 새로운 구조와 재료를 개발하거나 기존의 고분자 재료를 새로운 용도로 개발하여 화학적, 물리적 특성 향상과 경제적 측면의 향상을 찾으려고 노력하는 것이다.

중요한 연구분야에는 다음과 같은 것이 있다.

- Polymer surface, interface
- Crystalline, amorphous microstructures
- Molecular mechanisms of relaxation
- Polymer-polymer interactions
- Molecular interpretation of macroscopic mechanical properties

이상에서 열거한 분야는 매우 넓은 분야로서 이러한 성질 등을 연구하려면 앞에서 설명한 바와 같은 여러가지의 modeling기법을 사용하여야만 효과적인 연구를 수행할 수 있을 것이다. 예를 들면 molecular dynamics는 일반 static property 및 time-dependent 성질 등의 연구에 유용하며 molecular mechanics나 conformational searching 등은 구조와 energy를 개별로 조사하는데 유용할 것이다. Monte carlo법은 무정형의 미세구조와 물성 등을 연구하는데 효과적인 것으로 생각된다.

다음에는 앞에서 언급한 고분자 재료분야의 중요 연구대상에 대하여 분자 modeling의 역할 등에 대하여 소개하기로 한다.

5.1.1 Polymer Surface, interface

Surface나 interface에서의 interaction은 고분자재료의 새로운 응용분야에서 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다. 이와같은 문제가 대두되는 분야는 thin film이나 composite 등이 있으며 이러한 재료에서는 표면이나 interface/interphase의 성질에 재료전체의 성질이 크게 좌우되며 특히 중요한 인자는 고분자재료와 금속 또는 무기첨가제(ex, glass fiber, 탄소섬유 등) 등과의 접합력이다. 이러한 경우 관심이 있는 현상은

- 서로 다른 고분자 재료의 계면(interface)에서의 접합력
 - Composite의 항복 강도(yield strength)
 - 부식방지(corrosion inhibition)
 - 고분자 표면 또는 film을 통한 저분자 물질의 확산
 - 금속표면의 도장(decoration) 등이다.
- 이와같은 경우 분자 modeling은
- 고분자, ceramics 또는 금속의 표면에 흡착된 분자의 구조를 예측할 수 있다.
 - 열역학적으로 유리하거나 불리한 상호인력을 유발하는 분자구조를 명확히 나타내준다.
 - 표면에 존재할 수 있는 결합 등을 확인해주며 상대적인 결합친화성을 예측해 준다.
 - 고분자의 여러가지 구조에 대한 energy barrier을 예측할 수 있다.

- Chain flexibility나 functional group(copolymer의 end group)에 관한 parameter를 구할 수 있다.
- Surface에서 고분자 chain의 크기(end-to-end distance, Rg) chain orientation, 특정 functional group의 orientation 등을 구할 수 있다.
- 구조와 표면 자유에너지와의 상관관계 등을 예측할 수 있다.

5.1.2 고분자 재료의 미세구조

고분자 재료의 구조는 무정형의 구조에서부터 매우 규칙적인 구조(액정 고분자 등)에 까지 매우 넓은 범위의 구조적 분포를 가지고 있다. 이와같이 매우 다양한 구조를 가진 고분자 재료를 modeling 한다는 것은 매우 어려운 일이지만 실험으로부터 직접 구할 수 없는 매우 유용한 정보를 얻을 수 있다. 고분자 재료의 구조적 특성과 연관된 현상은

- 구조, stress, 온도, 시간 등에 따른 tensile, shear deformation mechanism
- 고분자 매질내에서 가소제, 용매, gas 분자의 확산현상
- 탄성 modulus, thermomechanical, thermoelectric 성질과 같은 bulk property

등이 있다.

이상과 같은 현상을 연구함에 있어 분자 modeling은 다음과 같은 분야에서 그 역할을 수행할 수 있다.

- 분자 변형 기구(molecular deformation mechanism)의 규명
- Relaxation 현상에 대한 분자 level에서의 mechanism 규명
- Conformation, packing 등과 같은 chain의 미세 구조에 미치는 molecular parameter의 영향
- 액정 등과 같이 매우 규칙적인 물질의 기계적 성질에 대한 이해
- Shear나 compression modulus와 같은 ultimate mechanical property의 평가

- 고분자 재료의 기계적 성질 중 hysteresis와 같은 현상에 대한 microscopic 현상의 영향에 관한 이해
- 최종물성에 미치는 solvent 등의 영향
- 압전, 열전성 고분자재료에서 전기적, 기계적 성질의 평가
- 결정성-액정성 또는 액정성-등방성 전이등 고분자 재료의 상전이에 대한 이해

5.1.3 공중합체 및 고분자 혼합물

공중합체나 고분자 혼합물 등과 같이 불균일한 상으로 이루어진 고분자 재료는 그 상구조에 따라 최종물성이 크게 변화될 수 있으며 공업적으로도 매우 중요한 연구분야이다. 이 분야에서 관심을 두는 현상은

- 서로 다른 고분자 재료들간의 혼화성(specific interaction parameters)
- 상분리 속도론(phase separation kinetics)
- 결정화 속도론
- 기계적 성질

등이다.

이와같은 현상을 이해하는데 분자 modeling은

- 열역학적으로 유리한 구조 및 상호인력에 대한 이해를 도모할 수 있다.
- 특정한 polymer-polymer 상호인력에 관계된 chain segment 또는 functional group을 찾아낼 수 있다.
- 분자간 상호인력과 그 크기에 대한 예측을 할 수 있다.
- 이완현상(relaxation process)을 유발하는 분자 운동을 확인할 수 있다.

이상에서 고분자 재료의 연구개발에서 분자 modeling의 기능 및 역할을 알아보았다.

6. 맺 음 말

지금까지 분자 modeling이 고분자 재료의 연구개

발에서 보다 효과적인 연구개발을 수행하도록 도울 수 있는 기능, 역할 등에 대하여 간단히 알아보았다. 앞에서 논한바와 같이 분자 modeling을 수행하여 고분자재료의 macroscopic한 물성 또는 현상을 분자 또는 원자 level에서 그 원인을 이해할 수 있다면 macroscopic 현상과 microscopic mechanism을 서로 관련지을 수 있을 것이며 이를 이용하여 원하는 새로운 macroscopic한 성질을 design 또는 modeling하는데 이 상관관계를 역으로 이용할 수 있게 된다. 따라서 많은 실험을 행하지 않고도 원하는 물성을 가진 재료를 design할 수 있으며 이 결과 또는 정보를 이용하여 실험실에서 원하는 고분자 물질을 합성한다면 보다 효과적으로 새로운 재료를 개발할 수 있을 것이다. 이것이 첫머리에서 강조한 경제적인 연구개발을 수행하는 첩경이 될 수 있을 것이다.

그러나 현실점에서 분자 modeling을 이용한 고분자 연구는 아직 시작단계이며 보다 체계적인 교육과 연구가 진행되어야만 그 기능을 십분 발휘할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 반드시 언급하여야 할 것은 분자설계를 위한 computer program은 어떠한 새로운

고분자 물질도 합성할 수 없다는 점이다. 새로운 고분자 재료는 언제나 실험실에서 묵묵히 일하는 우리의 연구자와 엔지니어들에 의하여 제조된다는 점을 우리 모두 인식하여야 할 것이다.

분자 modeling을 수행하는 사람은 단지 실험실에서의 연구를 보다 효과적으로, 경제적으로 수행할 수 있도록 돕는 역할을 할 뿐이다. 예를들어 Hoechst Celanese의 경우 \$1을 분자설계 시설에 투자한 경우 \$4의 자금회수 효과가 있는 것으로 평가하고 있다는 것이다. 최근들어 전자공학 기술이 발달하여 이에 따라 computer의 기능이 급속히 향상되며 가격 또한 상당히 저렴해지고 있으나 아직 누구나 쉽게 구비할 수 있을만큼 저렴한 가격은 아닌 형편이다. 또한 분자 modeling을 수행하기 위한 상업적 program(software)들의 가격이 보통의 computer(또는 workstation) 보다도 더 고가인 경우가 대부분이다. 그러나 이 시설을 효과적으로 사용한다면 매우 경제적으로 연구개발을 수행할 수 있게 되어 그 결과를 경제적인 면에서도 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

<336 page에서 계속 이어짐>

(重量%)만 알면 여하한 配合이라도 다음 計算法으로 引張強度라도 伸張率이라도 바로 算出할 수 있다는 것이다.

各 고무%에 對한 伸張強度 T 는

$$T = 2.415 \times 10^{-0.0557\sqrt{|x-60|}}$$

各 고무%에 對한 伸張率 E 는

$$E = 369 + 0.75x + 0.0652x^2$$

여기에서 x = 고무含有量(%)

이 研究의 發表는 1935年 以前의 일로 오늘날의 新進 고무學徒는 이같은 式의 取扱法에 對해서 어떤 所見을 가지고 있는지 모르겠으나, 내 自身은 오랜

동안의 體驗을 通하여 氏의 結論이라고도 생각되는 다음 2點

1) NR의 引張強度는 고무含有量 60%인 곳에 maximum이 있다.

2) NR의 伸張率은 고무含有量에 比例한다는 것에 아직도 疑心의 餘地가 없는 것이다.

놀랍고나, 데이터 累積의 威力. 어떤 뜻에서의 理論을 超越한 統計學的 眞實性에 나는 敬意를 表한다 (다만 天然고무인 境遇에 限함).

그래서 次回 講義는 理致에 當지 않는 억지 理論은 그만두고 數字本位로 이야기를 進行할 것을 約束드린다.

<本講 完>