

# 몬테칼로 기법에 의한 고분자 현상의 컴퓨터 모사

김 승 현 · 조 원 호

## 1. 서 론

컴퓨터 시뮬레이션에 의한 분자모델링(molecular modeling)은 물질의 미시적 구조에 대한 정보를 계산을 통하여 얻어내고 이것을 통계역학(statistical mechanics)적 방법을 사용하여 해석함으로써 최종적으로 물질의 거시적 성질에 대한 정보를 얻어내는 방법이다.<sup>1</sup> 따라서 물질의 미시적 구조와 거시적 성질과의 관계를 확립하고자 하는 기초 연구에 있어 컴퓨터 시뮬레이션은 아주 유용한 수단이 될 수 있으며, 미시적 수준에서의 구조변화가 거시적 성질에 미치는 영향을 예측하고 아울러 원하는 성질을 갖는 물질을 설계하는데 까지 이용할 수 있다.

컴퓨터 시뮬레이션의 고분자 연구에 대한 적용은 이미 오래전부터 이루어져 왔으며, 최근에 들어와서 컴퓨터의 용량과 계산속도의 눈부신 성장으로 인하여 컴퓨터 시뮬레이션은 고분자 과학분야에 있어서 중요한 도구가 되었다.<sup>2-5</sup> 초기단계에서는 학계나 일부 기업연구소의 선진 연구 그룹에서 개별적으로 이용되어 왔으나, 현재에는 상품화된 소프트웨어의 개발을 통하여 수많은 연구원들이 손쉽게 이용할 수 있게 되었다. 연구 내용 역시 고분자 사슬 하나의 정적, 동적 성질에 대한 연구 등과 같은 초보적인 수준에서, 복잡한 고차구조를 갖는 고분자의 다양한 성질들을 예측하는데 까지 확대되었다. 컴퓨터 시뮬레이션의 최대 장점은 그 조작의 용이성과 함께 간단히 변수값들을 바꿔줌으로써 그들이 최종 성질에 미치는 영향을 효과적으로 살펴볼 수 있다는 것이다. 실제 실험을 통하여 결과를 관찰하고자 할 때는 아무리 숙련된 연구원이라 할 지라도 경우에 따라서는 많은 시간이 소요되고, 많은 화학약품과 고가의 분석장비를 사용하여야 한다. 또한, 실제 계에서는 수많은 구조변수들이 서로 복잡하게 얽혀서 실험결과에 영향을 미치기 때문에 특정 변수의 효과를 체

계적으로 관찰하기가 어렵다. 이러한 경우에 컴퓨터 시뮬레이션은 시간과 경비를 크게 줄이면서 실제 실험결과를 체계적으로 해석하는데 커다란 도움을 줄 수 있으며, 경우에 따라서는 새로운 현상을 예측할 수도 있다. 또한 컴퓨터 시뮬레이션은 가상의 고분자모델을 설정하여 이루어지기 때문에 역시 모델을 통하여 이루어지는 수많은 분석이론들의 결과와 비교, 분석할 수 있다. 복잡한 이론의 경우 그 전개 과정에서 많은 가정과 수학적 근사를 도입하지만 시뮬레이션의 경우 어떠한 가정이나 조정변수를 사용하지 않고 결과를 얻을 수 있기 때문에 시뮬레이션을 이용하여 분석이론의 타당성을 검증할 수도 있다. 이처럼 시뮬레이션은 실험과 이론을 보조하는 중요한 도구로서,



조원호

1973 서울대학교 섬유공학과(학사)  
1979 미국 Polytechnic Institute of New York 화학공학과(박사)  
1987~ 미국 Univ. of Texas at Austin 화학공학과 방문교수  
1988 Univ. of Massachusetts at Amherst 고분자공학과  
1996~ 서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과 교수



김승현

1992 서울대학교 섬유고분자공학과(학사)  
1994 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)  
1998 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)  
1997~ 서울대학교 신소재공동연구소 특별연구원

### Analysis of Polymer Systems by Monte Carlo Simulations

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과(Won Ho Jo and Seung Hyun Kim, Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-Dong, Kwanak-Ku, Seoul 151-742, Korea)

그 이용가치는 대단히 높다고 할 수 있다.

시뮬레이션의 응용범위가 넓어지면서 다양한 시뮬레이션 방법과 알고리즘이 개발되었고 또 현재 개발중이다. 본 총설에서는 여러 시뮬레이션 방법 중에서 molecular dynamics와 함께 대표적인 시뮬레이션 방법이라 할 수 있는 몬테칼로 시뮬레이션에 대해서 알아보기로 한다. 이를 위해서 먼저 고분자 연구에 사용되는 시뮬레이션들의 종류와 특징을 살펴보고, 구체적인 몬테칼로 시뮬레이션 방법과 실제 고분자 시스템에 대한 응용에 대해서 알아보 고자 한다.

## 2. 고분자 시뮬레이션의 분류

고분자 시뮬레이션은 크게 최소에너지법(minimum energy method)과 앙상블법(ensemble method)으로 구분할 수 있다.<sup>6</sup> 최소에너지법은 일반적으로 molecular mechanics(MM)라고 알려진 것으로, 주어진 분자에 대하여 포텐셜에너지를 최소화하는 방향으로 그 분자의 구조를 변형시켜 나감으로써 분자의 최저 포텐셜 에너지 및 그 때의 구조를 얻어내는 방법이다. 이렇게 얻어진 구조로부터 실제 시스템의 평형, 열역학적 및 기계적 성질을 얻어낼 수 있다. 그러나 이 방법만으로는 시스템 내의 열 운동(thermal motion)이 고분자의 여러 성질들에 미치는 영향을 적절하게 고려할 수 없으며, 고분자의 동적 특성에 대한 정보를 얻을 수가 없다.

앙상블법은 시스템의 앙상블을 발생시키는 방법에 따라 molecular dynamics(MD)나 몬테칼로(Monte Carlo: MC) 등으로 구분할 수 있다(그림 1). MD는 시스템의 초기 configuration으로부터 운동방정식을 수치적분하여 시간상으로 연속적인 configuration을 얻는 방법이다. 이 방법의 최대 장점은 분자 입자의 움직임을 실제에 가깝게 다룰 수 있다는 것이며, 따라서 고분자의 동적 성질을 연구하는데 있어 중요한 방법이라 할 수 있다. 그러나 현재의 컴퓨터 계산 능력에는 한계가 있기 때문에 운동방정식의 수치적분으로 고분자와 같은 복잡한 시스템에 대해서는 길어야 수 ns(10<sup>-9</sup>s) 정도의 움직임만을 모사할 수 있다. 일반적으로 거대분자로 이루어진 고분자의 운동은 매우 느린 속도로 진행되기 때문에 MD를 이용하여 관찰할 수 있는 고분자의 현상은 매우 제한적일 수 밖에 없다. MD와 대비되는 대표적인 앙상블법이 바로 몬테칼로 방법이다. 이 방법에서는 시스템의 configuration이 확률적인 방법을 통해서 생성되며, 각 configuration은 바로 전 단계의 configuration에 의해서만 영향을 받게 된다. 따라서 생성된 각 configuration들은 시간적으로 연결되어 있지 않으며, 전적으로 확률에 의해서 얻어지기 때문에 실제 시간에 대한 정보를 직접적으로 얻

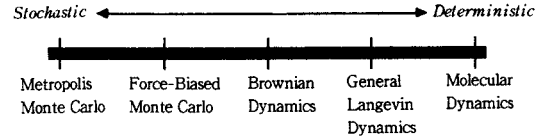


그림 1. Relative degree of determinism in various molecular simulation methods.

을 수 없다. 그러나 적절한 기준과 많은 방법을 이용하여 조정(calibration)함으로써 시간에 대한 정보를 간접적으로 유추할 수 있다. 이외에도 고분자 시스템의 앙상블을 생성시키는데 있어 MC에서와 같은 확률적 특징과 MD에서와 같은 결정론적 특징을 동시에 포함하는 복합적인 방법을 이용하는 시뮬레이션(예를 들면, Brownian Dynamics)이 있다. 이들 다양한 시뮬레이션들은 앙상블을 만드는데 사용되는 방법적 특성에 따라 그림 1과 같이 정리되어진다.

## 3. 몬테칼로 기법

몬테칼로(MC) 시뮬레이션은 제2차 세계대전이 끝날 무렵 핵분열물질에서 중성자의 확산현상을 연구하기 위하여 von Neumann, Ulam, Metropolis에 의해서 체계적으로 확립되었다.<sup>1</sup> 몬테칼로란 이름은 시뮬레이션 계산 과정에서 난수(random number)를 굉장히 많이 사용하기 때문에 붙여진 것으로, MD와는 달리 순수하게 확률적인 처리를 통하여 시스템의 configuration을 발생시킨다.

MC 시뮬레이션은 다차원 적분에 사용되는 일반적인 MC 방법을 적용한 것이다. 여기서 관심의 대상이 되는 다차원 적분은 통계역학적 앙상블 평균이다. 즉,  $N$ 개의 입자로 구성된 canonical 앙상블 시스템에서 얻고자 하는  $A$ 라는 configurational property는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\langle A \rangle = \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)] A(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N} \quad (1)$$

여기서  $\beta = 1/k_B T$ 이고,  $r_i$ 는 각 입자의 위치를 나타내며,  $U$ 는 시스템의 총 에너지에 해당한다. 식 (1)을 직접 계산한다는 것은 불가능하며, MC 시뮬레이션에서는 식 (1)과 같은 앙상블 평균을 구하기 위하여 각 시스템의 configuration을 무작위로 생성시키고 각각에 대해 피적분자  $A$ 의 값들을 계산하여 얻게 된다. MC방법을 좀 더 구체적으로 알아보기 위해서 다음과 같은 일차원 적분을 고려해 보자.

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \quad (2)$$

이 식은 다음과 같이 바꿔 쓸 수가 있다.

$$F = (x_2 - x_1) \langle f(x) \rangle \quad (3)$$

여기서  $\langle f(x) \rangle$ 는 구간  $(x_1, x_2)$ 에서  $f(x)$ 의 평균값을 의미한다. MC에서는 이 평균값을 구간  $(x_1, x_2)$ 에서 임의로 선택한 수많은(가령,  $\tau_{\max}$ 개)  $x$ 값에 대해서  $f(x)$  값을 계산함으로써 얻게 되며, 이것은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$F \approx \frac{(x_2 - x_1)}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} f(x_{\tau}) \quad x_1 \leq x_{\tau} \leq x_2 \quad (4)$$

여기서  $\tau_{\max}$ 를 무한대로 크게 하면 식 (2)의 정확한 값을 얻을 수 있다. 이러한 간단한 일차원 적분에서는 MC 방법이 Simpson's rule과 같은 수치해석적 방법보다 별다른 잇점이 없다. 그러나 앞의 식 (1)과 같은 다차원 적분에서는 MC방법이 유일한 해법이 된다. 이것을 구체적으로 확인하기 위해서  $N=100$ 으로 구성된 3차원의 시스템을 고려하면, Simpson's rule을 적용하기 위해서는  $3 \times 100$ 의 위치에 대해 대충 잡아도 10번 정도의 함수값을 계산해야 하고 결국 총  $10^{300}$ 번이라고 하는 천문학적 숫자만큼이나 피적분함수를 계산하여야 하는데, 이것은 현실적으로 거의 불가능하다. 식 (1)을 식 (4)와 같이 MC 기법을 적용한 식으로 바꾸면 다음과 같다.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} A(\tau) \exp[-\beta U(\tau)]}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp[-\beta U(\tau)]} \quad (5)$$

여기서도  $\tau_{\max}$ 를 굉장히 크게 해야만 원하는 정확도를 갖는  $A$ 값을 얻을 수 있으나, Simpson's rule처럼  $10^{300}$ 만큼이나 많이 피적분함수를 계산할 필요는 없게 된다. 여기서 반드시 고려해야 할 점은 식 (1)을 보면 볼츠만 인자(Boltzmann factor) 때문에 어떤 configuration은 적분에 커다란 기여를 하는 반면에 어떤 configuration은 전혀 기여하지 않는다는 사실이다. 예를 들면 농후계에 대해서 식 (1)을 적용하면, 대부분의 configuration에 대해서 볼츠만 인자는 아주 작은 값을 갖기 때문에 식 (5)에서와 같은 임의추출법(random sampling)에 의해서는 불필요한 계산이 많아지게 되고, 그만큼 더 많은 계산을 필요로 하게 된다. 따라서 실제로 원하는 정확도를 갖는  $\langle A \rangle$ 를 구하기 위해서 MC 기법을 적용한다 하더라도 uniform sampling을 통해서는 컴퓨터의 계산한계를 쉽게 벗어나게 된다. 이것을 극복하기 위해서는 non-

uniform sampling방법을 도입해야 하며, 이것이 다음에 설명하고자 하는 importance sampling이다.

### 3.1 Importance Sampling

Importance sampling방법은 각 configuration이 볼츠만 인자에 비례하는 확률에 의해 발생하도록 하는 것이다. 즉, 시뮬레이션 수행과정에서 sampling이 보다 발생 확률이 높은 configuration 쪽으로 치우치도록 하는 것이다. 이것을 구현하는 방법들은 많이 있으나, 여기서는 간단하면서도 가장 많이 사용되는 Metropolis 법칙에 대하여만 설명하고자 한다.

Metropolis 법칙은 기존의 configuration  $o$ 에서 새로운 configuration  $n$ 으로 바뀔 때 관여하는 전이확률(transition probability)  $\pi(o \rightarrow n)$ 를 결정하는 것으로, 결국 새로운 configuration의 발생확률이 볼츠만 인자에 비례하도록 하는 것이다.<sup>7</sup> 식 (1)을 보면 configurations  $o$ 와  $n$ 의 볼츠만 인자는 각각  $\exp[-\beta U(o)]$ 와  $\exp[-\beta U(n)]$ 이다. 한편 식 (1)의 분모는 고려하는 시스템의 분배함수(partition function)  $Z$ 에 해당하고 식 (1)에서의  $\exp[-\beta U(o)]/Z$ 는 특정 configuration  $o$  상태에 있는 시스템을 발견할 확률, 즉 확률밀도함수  $\rho(o)$ 가 된다.

$$\rho(o) \equiv \frac{\exp[-\beta U(o)]}{Z} \quad (6)$$

이제 Metropolis scheme에 의한 전이확률  $\pi$ 를 구하기 위해서, 먼저 시뮬레이션을 통하여 실제 가능한 configuration의 개수보다 훨씬 많은 수의 configuration을 만들었다고 가정하면 임의의 configuration  $o$ 의 개수는 그것의 확률밀도함수  $\rho(o)$ 에 비례할 것이다. 여기서 가정해야 할 조건은 configuration의 분포가 평형상태에 도달하면 그 평형분포는 유지된다는 것이다. 다시 말해서, 어떤 상태  $o$ 에서 다른 상태  $n$ 으로 바뀌는 configuration의 개수와 다른 임의의 상태에서 상태  $o$ 로 바뀌는 configuration의 수는 같다는 것이며, 이것을 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\rho(o)\pi(o \rightarrow n) = \rho(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (7)$$

한편  $\pi$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (8)$$

여기서  $\alpha(o \rightarrow n)$ 는 상태  $o$ 에서 특정 상태  $n$ 으로의 전이를 선택할 확률이며,  $acc(o \rightarrow n)$ 는 그러한 움직임을 받아들일 확률을 의미한다. Metropolis scheme에서는  $\alpha$ 가 대칭의 성질을 갖는다. 즉, 상태  $o$ 에서  $n$ 으로 갈 확률이나 상태  $n$ 에서  $o$ 로 갈 확률은 똑같다. ( $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ ) 따라서, 식 (7)은

$$\rho(o)acc(o \rightarrow n) = \rho(n)acc(n \rightarrow o) \quad (9)$$

가 되고, 이것을 정리하면

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\rho(n)}{\rho(o)} = \exp[-\beta(U(n) - U(o))] \quad (10)$$

이 된다. 위의 조건을 만족하는  $acc(o \rightarrow n)$ 를 결정하는 방법은 많이 있겠으나, Metropolis 등은 다음과 같이 설정하였다.

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \rho(n)/\rho(o) & \text{if } \rho(n) < \rho(o) \\ 1 & \text{if } \rho(n) \geq \rho(o) \end{cases} \quad (11)$$

이러한 Metropolis 방법은 실제로 다른 방법들에 비하여 효과적으로 configuration들을 생성한다. 결론적으로 Metropolis 법칙에 의하면 configuration  $o$ 에서 configuration  $n$ 으로 가는 전이확률  $\pi$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \alpha(o \rightarrow n) & \rho(n) \geq \rho(o) \\ \alpha(o \rightarrow n)[\rho(n)/\rho(o)] & \rho(n) < \rho(o) \end{cases}$$

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n) \quad (12)$$

마지막 식은 원래의 상태  $o$ 에 그대로 남을 확률을 나타낸다. 이제 마지막으로 남은 것은 구체적으로  $acc$ 를 어떻게 정할 것인지, 다시 말해서 시도된 움직임을 받아들일 것인지 아니면 거부할 것인지를 판단하는 방법을 결정하는 것이다. 식 (11)을 보면, 시도된 움직임이 시스템의 총 에너지를 낮추는 경우 ( $U(n) \leq U(o)$ , 즉  $\rho(n) \geq \rho(o)$ )는 그 움직임을 무조건 받아들여지게 되고 그렇지 않은 경우에는 다음과 같은 확률에 따라 그 움직임을 받아들여지게 된다.

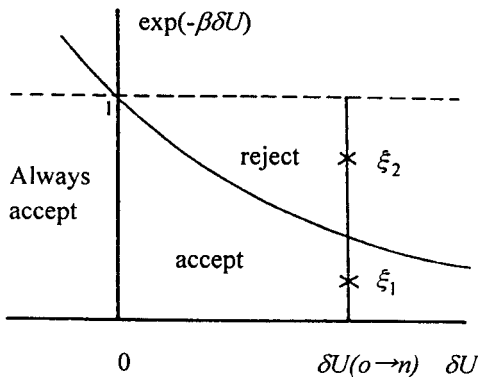


그림 2. Metropolis scheme in MC simulation.

$$acc(o \rightarrow n) = \exp[-\beta(U(n) - U(o))] < 1 \quad (13)$$

이 때, 이렇게 시도된 움직임의 수용여부를 결정하기 위해 서 구간 (0,1)에서 임의의 난수  $\xi$ 를 발생시키게 되며, 난수  $\xi$ 가  $acc(o \rightarrow n)$ 보다 작을 확률이 정확하게  $acc(o \rightarrow n)$ 와 일치하게 된다. 따라서,  $\xi$ 가  $acc(o \rightarrow n)$ 보다 작으면 그 움직임을 받아들이고 그렇지 않으면 거부하고 원래 상태로 남게 된다. 그림 2는 이러한 내용을 도식적으로 보여주고 있다.

#### 4. 고분자 시뮬레이션의 한계

컴퓨터의 용량과 계산속도의 눈부신 성장으로 컴퓨터에 의한 고분자 시뮬레이션에 관한 연구도 많은 발전을 이룩하였다. 이러한 발전의 원동력은 물론 고분자 자체가 갖는 학문적, 기술적 중요한 가치 때문이다. 그러나 이러한 눈부신 발전에도 불구하고 고분자에 대한 컴퓨터 시뮬레이션은 고분자가 갖는 독특한 특성 때문에 많은 어려움을 겪어 왔으며, 그러한 문제들은 아직도 완벽하게 해결 되지 못한 상태이다.

고분자 시뮬레이션에서 첫번째로 들 수 있는 문제점은 시뮬레이션이 적용되는 길이 스케일에 대한 것이다. 희박 기체와 같은 단순 입자들에 대해서는 모든 원자 수준의 정보를 가지고 시뮬레이션하는 것이 충분히 가능하다. 가령, simple fluid의 경우  $10^3$ 개의 원자들만을 포함하는 작은 시뮬레이션 상자를 이용하여, 원자들의 모든 화학정보와 원자들간에 상호작용하는 모든 에너지를 고려하여도 효과적으로 실제 계를 모사할 수 있다. 이것이 가능한 이유는 simple fluid의 경우 10 Å 정도의 스케일 상에서 이미 균일계를 형성하기 때문이다. 그러나 긴 사슬로 이루어진 고분자의 경우에는 완전히 다른 상황에 놓이게 된다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 고분자 사슬 하나가 이미 다양한 길이 스케일을 갖는다. 더군다나 고분자용액이나 용융상태에서는 이와는 또다른 길이 스케일이 존재한다. 예를 들면, 준희박용액에서 배제부피효과가 나타나는 범위를 설정하는 screening 길이나, 용융상태에서 사슬의 운동을 제한하는 tube 지름, 고분자 블렌드의 임계점에서 관찰되는 농도요동의 correlation 길이 등 각 시스템의 특징을 나타내는 많은 특성 길이(characteristic length)가 존재한다. 그 스케일은 사슬길이보다 훨씬 짧은 수십 Å에서 상(domain)의 크기에 해당하는  $\mu m$ 에 이르기까지 아주 다양하다. 컴퓨터 시뮬레이션이 효과적으로 이루어지기 위해서는 고려되는 시스템의 크기가 그 시스템의 특성 길이보다 훨씬 커야 한다. 따라서 대부분의 고분자 시스템에 대해서 원자수준의 정보를 가지고 모사하고자 하는 시뮬레이션의 경우, 수백만개의 원자를 담

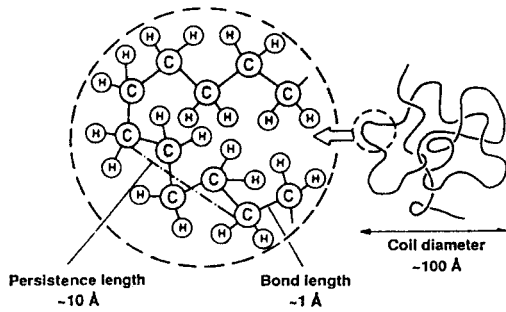
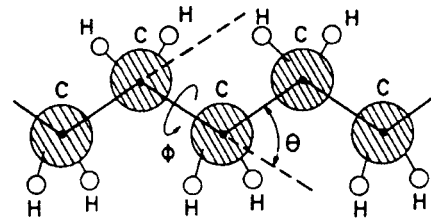


그림 3. Length scales characterizing the structure of a long polymer coil (polyethylene is used as an example).

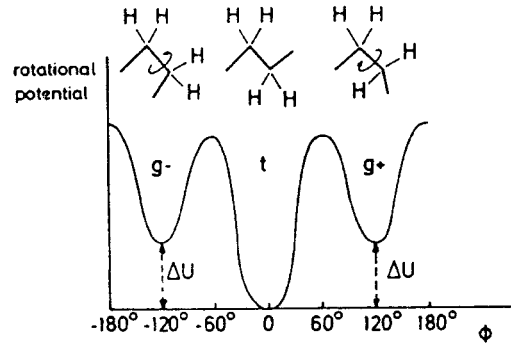
고 있는 수백 Å 또는 그 이상의 크기를 갖는 커다란 시뮬레이션 공간이 필요하다. 현재의 컴퓨터 계산능력에 비추어 볼 때 이러한 시뮬레이션은 거의 불가능하다.

고분자 시뮬레이션에서 또다른 문제점으로 들 수 있는 것이 시간 스케일이다. Simple fluid의 경우 상전이에서 멀리 떨어진 상태에서는 모든 요동이 몇 ps( $10^{-12}$ s)에서 이미 없어지기 때문에 모든 화학정보를 이용한 MD를 이용하더라도 충분히 평형상태에 도달한 시스템 configuration을 만들 수 있다. 반면에 고분자에 있어서는 다양한 특성을 나타내는 많은 시간 스케일이 존재한다. 가장 빠른 운동은 C-C 결합길이  $l$ 이나 결합각  $\theta$ 의 진동운동으로 약  $10^{-13}$ s 또는 그보다 작은 시간 스케일에서 이루어진다(그림 4 참조). 그러나 torsional 포텐셜에서의 움직임(그림 4(b)), 즉  $t \approx g^+, g^-$ 의 운동은 훨씬 느려 특성시간  $\tau_1$ 이 약  $10^{-11}$ s 정도이다. 아주 짧은 길이 스케일 상에서 보면 몇몇 torsion 움직임에 의해서 충분히 평형상태에 도달할 수 있으나, 고분자 사슬의 persistence length나 관성반경(radius of gyration)이 평형상태에 도달하기 위해서는 훨씬 많은 시간이 필요하게 된다. 가령, 고분자의 용융상태에서 사슬길이가 상대적으로 짧은 경우, 사슬의 전체 configuration을 완화시키는데 필요한 완화시간  $\tau_N$ 은 Rouse 모델에 의해서  $\tau_N \approx \tau_1 N^2$ 와 같이 예측된다(여기서  $N$ 은 고분자 사슬길이). 따라서,  $N=30$ 인 경우 완화시간은  $10^{-8}$ s가 된다. 아주 긴 사슬의 경우 reptation이론에 따르면 완화시간  $\tau_N$ 은  $\tau_N \tau_1 (N/N_p) N^2$ 이다. 따라서  $N=500$ 이면  $\tau_N$ 은 무려  $10^{-5}$ s가 된다. MD를 이용한 시뮬레이션에서 시간적분스텝  $\delta t$ 는 가장 짧은 특성시간(characteristic time)보다 훨씬 작아야 하기 때문에 사슬길이가 긴 고분자의 용융상태에서 고분자의 동적 성질을 묘사하는데 MD시뮬레이션을 이용하면 굉장히 많은 계산시간이 필요하며, 또한 긴 시간의 특성을 관찰하기 위하여  $\delta t$ 를 크게 하면 알고리즘 자체의 안정성에 커다란 문제가 발생하게 되므로 MD를 직접적으로 사용하는 것은 거의 불가능하게 된다.

이러한 문제점을 극복하기 위한 방법중의 하나가 고분



(a)



(b)

그림 4. (a) Schematic model of a piece of the polyethylene chain, indicating the definition of bond angle  $\theta$  and torsional angle  $\phi$ , (b) Qualitative sketch of the torsional potential for alkane chains, indicating the three energetically preferred states, gauche- ( $g^-$ ), trans ( $t$ ), gauche+ ( $g^+$ ). The minimum of the trans configuration is deeper by an amount  $\Delta U$ .

자를 적절한 수준으로 단순화시킨 coarse-grained 모델을 사용하는 것이다.<sup>3-5</sup> 그림 5는 polystyrene의 coarse-grained 모델을 여러 단계에서 보여주는 그림이다. 몇 개의 원자를 묶어서 하나의 입자를 만드는 단계에서부터 고분자의 몇 개의 반복단위를 묶어서 하나의 기본 단위로 설정하는 단계에 이르기까지 필요에 따라 단순화 정도를 조절하며, 단순화 과정이 진행될수록 시뮬레이션에서의 계산량은 급격히 감소하게 된다. 이러한 과정에서 고분자의 화학적, 구조적 정보들은 생략되기 때문에 고분자의 구체적인 특성을 잃어버리게 되며, 경우에 따라서는 단순화된 사슬하나가 고분자 전체를 대표하는 모델이 될 수 있다. 고분자 시뮬레이션, 특히 몬테칼로 시뮬레이션의 경우는 이처럼 고분자의 몇 개의 반복단위가 하나의 기본단위가 되는 coarse-grained 모델을 주로 사용한다. 이러한 접근 방식은 관찰하고자 하는 고분자의 거동이 보편적인 성질(universal property)을 나타낼 때만 성립한다. 예를 들면, 고분자의 희박용액에서 고분자 사슬의 평균제곱 관성반경(mean square radius of gyration)은 사슬길이  $N_p$ 에 따라  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = C_p N_p^\nu$ 의 관계가 성립한다.

여기서 좋은 용매(good solvent)에 대한  $\nu$ 값은 고분자와 용매의 화학적 특성에 관계없이 일정하나, 비례상수

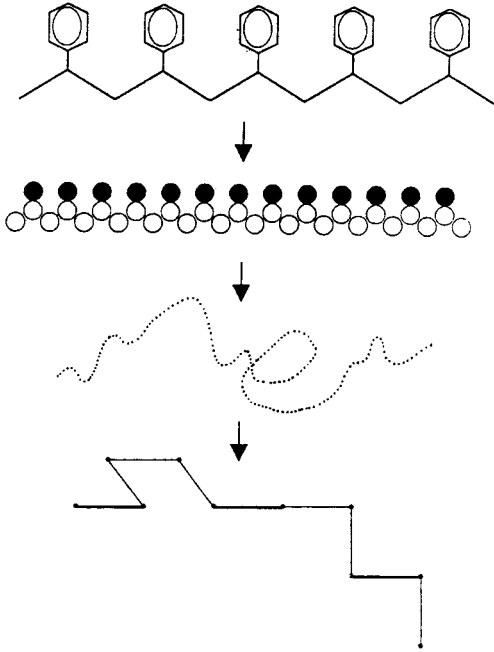


그림 5. Levels of structural approximation in the representation of a polymer chain.

$C_p$ 는 그렇지 못하다.  $n$ 개의 반복단위를 하나로 묶은 coarse-grained 모델에서 사슬길이가  $N = N_p/n$ 인 등가의 사슬로 여전히  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = CN^{1/2}$ 가 성립한다. 이 때,  $C_p$ 와  $C$ 의 관계는 알 수 없게 되지만, coarse-grained 모델에서의  $\nu$ 는 실제 고분자의  $\nu$ 와 정확히 일치한다. 따라서 coarse-grained 모델을 이용한 시뮬레이션을 통하여 고분자의 보편적인 성질을 구할 수 있게 된다.

### 5. 몬테칼로 시뮬레이션에서의 고분자 모델

컴퓨터 시뮬레이션의 고분자 모델은 모사하고자 하는 연구내용에 따라 다양한 형태로 설정된다. 고분자의 특성에 기인한 다양한 길이와 시간 스케일로 인하여, 특히 하나의 고분자 사슬을 완화시키는데 필요한 시간은 고분자 사슬길이에 따라 급격하게 증가하기 때문에, 이를 극복하기 위하여 사슬단위를 몇개의 반복단위로 취급하는 일종의 coarse graining을 행하게 되며 이로 인하여 고분자의 세세한 화학구조에 대한 정보를 많이 잃어버리게 된다. 사슬의 기본단위는 더 이상 고분자사슬의 반복단위가 아니며, 몇 개의 반복단위로 이루어진 Kuhn statistical segment의 크기를 갖게 된다. 고분자사슬에 대한 단순화 정도는 연구 목적과 내용에 따라 달라지게 되며 컴퓨터의 계산능력을 고려하여 적절하게 결정되어야 한다.

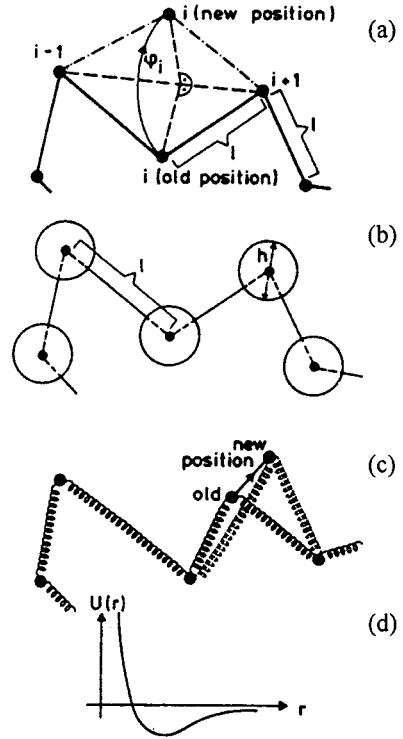


그림 6. Off-lattice models for polymer chains. In the freely jointed chain (a) rigid links of length  $l$  are jointed at beads marked by dots and may there have arbitrary angles with each other. For the simulation of melts, the freely jointed chain is often supplemented by a Lennard-Jones-type potential (d) between any pair of beads. An alternative model is the pearl necklace model (b), where the beads are at the center of hard spheres of diameter  $h$ , which must not intersect each other. Still another alternative is the bead-spring model (c).

고분자 시뮬레이션 모델은 크게 격자모델(lattice model)과 비격자모델(off-lattice model)로 구분할 수 있다.<sup>3,4</sup> 비격자모델은 격자모델에 비하여 고분자사슬을 구현하는데 있어 더 많은 유연성을 가질 수 있으므로 상대적으로 고분자의 구조정보를 많이 담고 있으며, 따라서 주어진 계산시간 내에서는 모사하고자 하는 시스템의 길이나 시간 스케일은 상대적으로 제약을 받게 된다. 그림 6은 대표적인 비격자모델을 보여준다. 자유연결사슬(freely jointed chain) 모델에서(그림 6(a)) 고분자는 일정한 길이  $l$ 을 갖는 bond가 임의의 각도로 연속적으로 연결된 것으로 구현된다. 이 모델에서 고분자 사슬의 움직임은 임의로 선택된 bead의 회전을 통해서 이루어진다. 예를 들어, bead  $i$ 는 임의로 결정된 각도  $\phi_i$ 만큼 회전하므로써 새로운 위치로 이동한다. 이렇게 구현된 고분자 모델에서 고분자 사슬의 configuration은 Gaussian 분포를 따르고, 동적 거동결과는 simple Rouse 이론과

잘 일치한다. 또한 이 모델에서는 여러 가지 형태의 상호작용에너지, 가령 bead간 Lennard-Jones 상호작용(그림 6(d))이나 결합각을 조절할 수 있는 포텐셜 에너지 등을 적용할 수 있다. 이러한 포텐셜 에너지는 전이확률  $\pi$ 를 계산할 때 포함되며, 앞에서 소개한 Metropolis법칙에 따라 사슬의 움직임을 조절한다. Pearl necklace 모델은 또다른 비격자모델로서(그림 6(b)), 앞서의 모델에 비해서 좀 더 유용한 모델이다. 이 모델에서 고분자를 이루고 있는 각 bead들은 지름  $h$ 의 hard sphere로 표현되며, 따라서 각 bead들은 서로 겹쳐지지 않는다. 이 모델은 실제 고분자 계의 배제부피효과(excluded volume interaction)를 효과적으로 다룰 수 있으며, hard sphere의 지름  $h$ 와 결합길이  $l$ 간의 비를 조절함으로써 배제부피효과의 크기를 조절할 수 있다. 이 모델에서의 각 bead의 움직임은 앞서의 자유연결사슬 모델과 거의 동일하나, hard sphere가 겹쳐지는 모든 움직임은 거부된다. 가장 많이 사용되고 또한 효과적인 비격자모델이 그림 6(c)에서 보는 bead-spring 모델이다. 이 모델은 MC에서 뿐만 아니라 MD와 Brownian Dynamics(BD) 시뮬레이션에서도 많이 이용된다. 앞서의 두 모델에서는 bead간의 결합길이가 일정하게 고정되어 있었으나, 이 모델에서는 적절한 포텐셜을 사용하여 결합길이를 바꿀 수 있도록 하였다. 따라서 각 bead는 그림 6(c)에서 볼 수 있듯이 임의의 방향으로 움직일 수 있게 된다. 물론 이러한 움직임과 관련된 포텐셜에너지의 모든 변화는 그 움직임의 수용여부를 결정하는 전이확률  $\pi$ 의 계산에 포함되며, Metropolis법칙에 따라 움직임을 제어한다. 또한 그림 6(d)와 같은 Lennard-Jones 형태의 포텐셜을 고려함으로써 배제부피효과를 효과적으로 나타낼 수 있다.

격자모델은 고분자 모델을 가장 단순화시킨 모델로서 역사적으로 가장 오래되었으며, 많은 분석이론들, 예를 들면 고분자 블렌드에서의 Flory-Huggins이론 등이 이러한 격자모델을 토대로 이루어졌다. 그림 7은 몬테칼로 시뮬레이션에서 사용되는 대표적인 격자모델을 보여준다. 각 bead들은 격자점 위에 존재하며 bead간의 결합길이는 격자간의 거리에 해당한다. 각 격자점에는 하나의 bead만이 존재할 수 있으므로 배제부피효과는 모든 격자 모델에서 자동적으로 포함된다. 또한 bead간의 결합각 역시 격자의 특성을 반영하게 되어 3차원의 정육면체 격자에서는  $0^\circ$ 와  $90^\circ$ 만의 결합각을 가질 수 있다. 이러한 격자의 특성이 고분자 사슬의 국부적인 성질에는 많은 영향을 미치지만, scaling property와 같은 많은 중요한 성질들에 대해서는 거의 영향이 없다. 격자모델은 그 자체가 간단하기 때문에 손쉽게 이용할 수 있으며, 좀 더 빠른 효과적인 컴퓨터 프로그램을 만들 수 있다는 장점이 있다. 아울러 앞서 언급하였듯이 격자모델을 바탕으로 한 많은 이론과 직접적으로 비교할 수 있다는 장점도 있다.

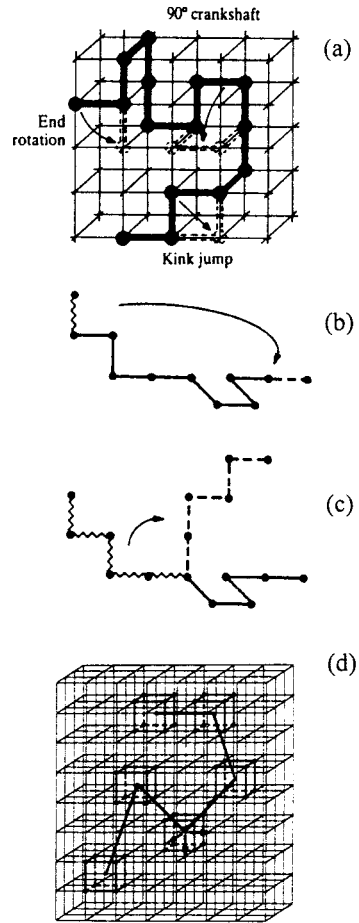
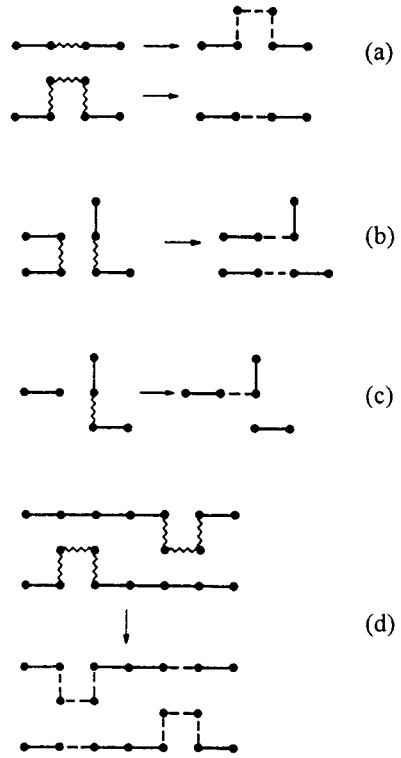


그림 7. Various examples of dynamic Monte Carlo algorithms for lattice models of polymers. (a) Generalized Verdie's-Stockmayer algorithm on the simple cubic lattice, (b) slithering-snake (reptation) algorithm, (c) pivot algorithm, (d) bond fluctuation algorithm on the cubic lattice.

가장 많이 사용되는 격자모델 중의 하나가 그림 7(a)에서 볼 수 있는 generalized Verdie's-Stockmayer 모델이다. 여기에는 세가지 형태(end-bond motion, kink-jump motion, crankshaft motion)의 bead의 움직임이 있다. 원래의 모델에서는 end rotation과 kink-jump만이 고려되었으나, 이 경우에는 사슬의 새로운 결합벡터가 사슬끝에서만 만들어지기 때문에 사슬의 운동이 매우 느리게 진행되어 사슬의 configuration을 평형상태에 도달하도록 하기 위해서는 많은 시간을 필요로 하였다. 따라서 그림 7(a)의 세가지 형태의 움직임이 고분자 사슬의 완화에 필요한 최소한의 구성요소라 할 수 있다. 이 모델의 문제점은 bead가 차지하고 있는 격자점의 수가 많은 격자상에서는 고분자 사슬의 운동이 매우 느리게 진행된다는 것이다. 특히, crankshaft와 같은 빈 공간을 많

이 필요로 하는 움직임에 대해서는 거의 받아들여지지 않는다. **그림 7(b)**의 slithering-snake (or reptation) 알고리즘은 이러한 문제점을 어느 정도 극복한 경우이다. 사슬의 한쪽 말단을 임의로 선택하여 제거하고 반대편 사슬 끝에 그것을 붙이는 과정을 통해서 고분자 사슬의 운동이 이루어진다. 이 알고리즘을 사용하면 고분자의 밀도가 높은 격자에서도 시뮬레이션이 가능하며, 완화속도도 굉장히 빠르다는 장점이 있다. 그러나 이러한 사슬의 움직임은 앞서 모델에서의 kink-jump와는 달리 매우 비현실적인 것으로, 고분자 사슬의 동적 거동을 올바르게 묘사할 수 없다. 또한 사슬끝의 bead를 통하여 사슬의 움직임이 이루어지기 때문에 사슬 말단의 밀도가 작은 시스템에 대해서는 적용할 수가 없게 된다. 고분자 사슬 하나의 정적 성질을 관찰하기에 가장 편리한 알고리즘이 **그림 7(c)**의 pivot 알고리즘이다. 여기서는 하나의 bead가 임의로 선택되고 그 bead를 포함한 나머지 사슬 부분을 그 bead를 중심으로 회전시켜 새로운 사슬의 configuration을 얻는다. 물론 새로운 configuration은 이동하고자 하는 격자점들이 비어있을 때만 받아들일 수 있다. **그림 7(d)**는 기존의 격자모델과 다른 좀 더 복잡한 알고리즘을 보여준다. 소위 bond fluctuation 모델로 불리는 이 모델에서는 하나의 bead는 하나의 격자점이 아닌 2차원의 격자에서는 4개, 3차원의 격자에서는 8개의 격자점을 차지함으로써 bead간의 결합길이는 격자간 거리보다 훨씬 커질 수 있다. 따라서 실제 고분자의 경우처럼 bead간 결합길이를 변화시킬 수 있으며, 결합각 역시  $0^\circ$ 와  $90^\circ$  이외에도 많은 결합각을 구현할 수 있다. 이러한 모델의 특징으로 인하여 시뮬레이션 모델이 격자모델의 장점을 이용하면서 실제 계와 유사한 거동을 묘사할 수 있게 되었으며, 특히 기존의 격자모델에서는 불가능했던 분지구조의 고분자 사슬에 대해서도 시뮬레이션이 가능하게 되었다.

이외에도 많은 동적 몬테칼로 시뮬레이션 알고리즘이 알려져 있는데, **그림 8**은 그 중 몇몇 예를 보여준다. 앞서의 모든 시뮬레이션 모델에서는 고분자 사슬의 전체 길이  $N$ 은 일정하게 유지되었으나, 경우에 따라서는 사슬 길이 역시 시뮬레이션 과정에서 변화할 필요가 있다. **그림 8(a)**에서 보여주는 알고리즘이 바로 그러한 것을 가능하게 해준다. 임의의 순서로 새로운 결합을 만들거나 기존의 결합을 소멸시킬 수 있다. 이러한 과정의 수용여부는 고분자 사슬길이가 평균적으로  $\langle N \rangle$ 의 값을 갖도록 하는 화학포텐셜(chemical potential)에 의해서 결정된다. 한편, 앞서의 모든 시뮬레이션에서는 사슬의 움직임을 효과적으로 묘사하기 위해서 격자내에 어느 정도 빈 격자점이 있어야 한다. 따라서, 빈 격자점의 농도가 거의 0에 가까워짐에 따라 사슬의 운동이 비정상적으로 느려지거나 움직임 자체가 불가능해진다. 이러한 문제점을 극



**그림 8.** Dynamic Monte Carlo algorithms involving creation or annihilation of bonds (a), or exchange between pairs of parallel bonds which reorient to form a different connection between the two parts of the chain (or two different chains) (b), rotation of a bond to form a different connection between two parts of a chain (or two different chains) (c), exchange between crankshaft configurations between two different parts of a chain (or two different chains) (d).

복하고 매우 높은 밀도에서 시뮬레이션이 가능한 몇몇 알고리즘이 제안되었다. Olaj와 Lantschbauer는 **그림 8(b)**와 (c)와 같은 chain breaking 방법을 제안하였고, Pakula와 Geyler에 의한 이른바 COMO(collective motion) 알고리즘(**그림 8(d)**) 등도 그러한 예에 해당한다. Chain breaking 방법은 그 수행과정중에 사슬길이의 변화를 가져오게 되나, 이러한 문제점은 사슬길이의 분포를 조절할 수 있는 여러 가지 방법을 도입하여 극복할 수 있다.

## 6. 고분자 시스템에 대한 몬테칼로 시뮬레이션의 응용

몬테칼로 시뮬레이션을 이용한 고분자의 연구는 짧은 역사에도 불구하고 비교적 많은 고분자 시스템의 다양한 성질들에 대해서 이루어졌다. 초창기에 이루어진 고분자 사슬 하나의 configurational property에 대한 연구뿐만



아니라 최근에 이르러 거대분자의 고밀도계에 대한 collective property에 이르기까지 수많은 예를 찾아볼 수 있다. 여기에는 한 종류의 고분자로 이루어진 시스템뿐만 아니라 두 종류 이상의 고분자로 이루어진 다성분계 고분자 시스템을 고려한 경우도 있으며, 선형고분자 이외에 분지구조의 고분자에 대한 연구, 사슬의 강직성(stiffness)을 고려한 시스템에 대한 연구도 이루어져 왔다. 여기서는 그 중에서 주로 고분자 용액이나 용융(melt) 등의 농후계(dense system)에 적용된 몇몇 예를 살펴보기로 한다.

**6.1 농후계에서의 고분자 사슬 배좌 (Chain Configuration)**

농후용액, 용융상태, 무정형 고체와 같은 고분자의 농후계에서는 사슬 배좌가 Gaussian사슬의 형태를 나타낸다고 알려져 있다. 배제부피상호작용(excluded volume interaction)은 대부분의 길이스케일에서 서로 상쇄되고, 따라서 사슬의 평균제곱 양말단거리(mean square end-to-end distance)  $\langle R^2 \rangle$ 와 평균제곱 관성반경(mean square radius of gyration)  $\langle R_g^2 \rangle$ 는 Gaussian통계와 일치하는 점근법칙(asymptotic law)을 따르게 된다.<sup>8,9</sup> 즉,  $N \gg 1$ 일 때

$$\langle R^2 \rangle = c_\infty l^2 N, \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad (13)$$

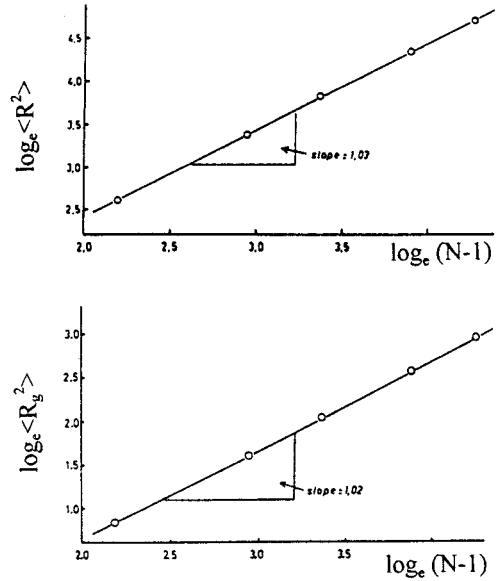
이다. 여기서,  $c_\infty$ 는 고분자 사슬의 구체적인 화학구조에 영향을 받는 상수이다. 한편, 고분자 사슬 하나의 coherent structure factor  $S_M(q)$ 는 다음과 같이 정의되며,

$$S_M(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{\exp[iq \cdot (r_i - r_j)]}{N} \right) \quad (14)$$

Debye함수에 의해서 식 (15)와 같이 간단하게 표현할 수 있다.<sup>9</sup>

$$S_M(q) = N f_D(q^2 \langle R_g^2 \rangle), \quad f_D(x) = \frac{2}{x} \left( 1 - \frac{e^{-x} - 1}{x} \right) \quad (15)$$

식 (13)~(15)는 소각 중성자 산란실험을 통해서 실제 계에 대하여 얻어진 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이러한 고분자의 거동에 대하여 시뮬레이션용 적용하였을 때 얻을 수 있는 정보는 우선 고분자의 특성이 실제 실험이나 이론을 통해서 잘 정립되어 있기 때문에 역으로 시뮬레이션 결과를 토대로 사용된 시뮬레이션 모델이 타당한가를 검증할 수 있다. 또한, 식 (13)과 (15)는  $N \rightarrow \infty$ 의 조건에서 성립하는 점근법칙이기 때문에 어떤  $N$ 의 범위에서 이들 식이 성립되지 않는가를 알아보는 것도 의미있는 연구가 될 것이며, 농후용액의 농도가 용매분자에 의해서 점점 작아져서 준희박용



**그림 9.** Averaged mean square end-to-end distance, (upper part) and gyration radius square (lower part) plotted versus number average chain length  $N$ . Data are obtained for a simple cubic lattice of dimension  $30^3$  completely filled with chains.

액의 영역으로 넘어갈 때 일어나는 고분자 구조의 변화 등을 관찰할 수 있다.

한 예로 **그림 9**는 Olaj와 Lantschbauer가 chain breaking 알고리즘(**그림 8(b)**와 (c))을 이용하여 고분자 사슬로 꽉 채워진 격자에 대해서 행한 시뮬레이션 결과로,<sup>10</sup> **그림 10**은 Kremer 등이 고분자 melt에 대한 비격자모델인 bead-spring모델(**그림 6(c)**)을 이용하여 얻은 시뮬레이션 결과를 보여준다.<sup>11</sup> 두 경우 모두 식 (13)에서 예측한 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. **그림 11**은 6면체가 아닌 4면체 격자모델 시뮬레이션으로부터 얻어진 사슬 하나의 structure factor  $S_M(q)$ 를 보여준다.<sup>12</sup> 여기서 고분자 사슬의 길이  $N$ 은 200이고 빈 격자점의 양  $\varphi_v$ 는 0.66이다. 빈 격자점의 양이 많기 때문에 배제부피상호작용이 짧은 길이 스케일상에서 즉,  $q$ 가 큰 값에서 그 효과가 나타나는 것으로 볼 수 있으며, 또한 식 (15)에서 예측한  $S_M(q) \sim q^{-2}$ 의 거동이 준희박 농도 영역에서 관찰된다.

**6.2 고분자 Melt의 동적 거동**

용융상태에서의 고분자 사슬의 운동은 지난 수십년간 이론적, 실험적인 방법을 통하여 많은 연구가 이루어졌으나 아직까지도 충분히 이해되지 못한 실정이다. 고분자를 구성하는 단량체들은 서로 연결되어 있기 때문에 (chain connectivity) 긴 사슬에서의 단량체의 운동은 복잡한 구조적 제한(topological constraints)을 받게 되며, 또한 고분자 사슬들은 서로 교차할 수 없기 때문에 다양하고

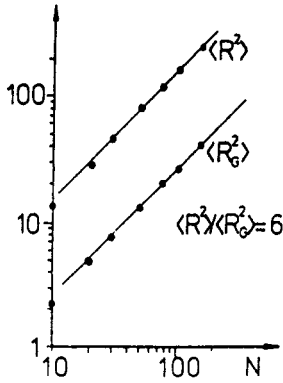


그림 10. Log-log plot of the mean square end-to-end distance  $\langle R^2 \rangle$  and the gyration radius square  $\langle R_g^2 \rangle$  versus  $N$ , for the off-lattice bead-spring model.

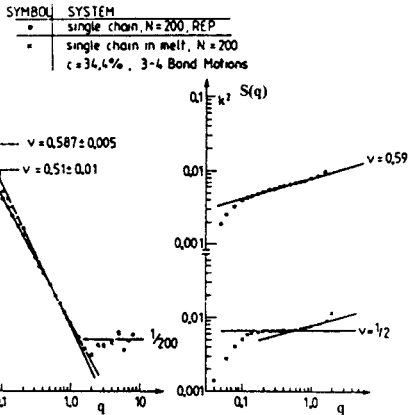


그림 11. Log-log plot of the single-chain structure factor  $S_M(q)$  versus wave number  $q$  for chains of length  $N=200$  on the tetrahedral lattice. Both the results for a single chain and for a melt at concentration  $c=3.44\%$  of monomers are shown.

복잡한 동적, 점탄성적 성질들을 나타낸다. 그러한 고분자의 농후계의 거동을 가장 잘 표현하는 이론이 Edwards와<sup>13</sup> de Gennes에<sup>14</sup> 의한 사동(reptation) 이론이다. 이 이론에 의하면 사슬간의 엉킴(entanglement)에 의해서 사슬의 운동을 제한하는 일종의 튜브(tube)가 형성되고 각 사슬들은 자신의 윤곽을 따라 튜브내에서 운동을 한다. 사슬길이가 짧은 경우에는 구조적 제한이 별로 영향을 미치지 않게 되며, 이 때에는 Rouse 모델을 따르는 동적 거동을 나타낸다.<sup>15</sup> 이 경우 확산상수( $D_N$ )는  $D_N \propto N^{-1}$ 의 거동을, 점도( $\eta$ )는  $\eta \propto N$ 의 거동을 나타내며, 결국 총 완화시간( $\tau_N$ )은  $\tau_N \propto N^2$ 의 특성을 나타낸다. 사슬길이가 특정길이  $N_e$ (두 엉킴간의 사슬길이)보다 길어지게 되면 유동도가 급격히 감소되어  $D_N \propto N^{-2}$ ,  $\eta \propto N^{3.4}$ 의 거동을 나타낸다. 한편 사동이론에서

살펴보면 고분자 사슬의 운동은 시간  $\tau_e \propto N_e^2$ 까지는 Rouse의 거동을 나타내고, 운동시간이 좀 더 길어짐에 따라 구조적 제약에 의하여 많은 영향을 받게되고 사슬은 튜브내에서 움직이게 된다. 튜브의 지름( $d_T$ )은  $d_T \propto N_e^{1/2}$ 이고, 사슬이 튜브를 벗어나기 위해서는 자기 자신의 윤곽 길이( $d_T N/N_e$ )만큼 움직여야 한다. 이 때 걸리는 시간( $\tau_d$ )은  $\tau_d \propto N^2(N/N_e)$ 이며, 따라서  $D_N \propto N^{-2}$ 와  $\eta \propto N^3$ 의 거동을 예측하게 된다. 이것은 실제 결과와 약간 차이가 있는 것으로 그 정확한 이유는 아직 정확하게 밝혀지지 않았다. 사동거동을 효과적으로 살펴보기 위하여 다음과 같은 단량체의 평균제곱 이동거리(mean square displacement)  $g_1(t)$ 와 사슬의 무게중심의 평균제곱 이동거리  $g_3(t)$ 를 주로 계산하게 된다.

$$g_1(t) \equiv \langle [r_{N/2}(t) - r_{N/2}(0)]^2 \rangle \quad (16)$$

$$g_3(t) \equiv \langle [r_{CM}(t) - r_{CM}(0)]^2 \rangle \quad (17)$$

여기서  $r_{N/2}$ 와  $r_{CM}$ 은 각각  $N/2$ 번째 단량체의 위치와 사슬의 무게중심의 위치를 나타낸다. 단량체의 운동에 대한 사동이론을 종합해 보면,  $t \leq \tau_e \propto N_e^2$ 의 시간에서는  $g_1(t) \propto t^{1/2}$ ,  $t \leq \tau_N \propto N^2$ 의 시간에서는  $g_1(t) \propto t^{1/4}$ ,  $t \leq \tau_d \propto N^3$ 의 시간에서는  $g_1(t) \propto t^{1/2}$ 의 특성을 나타낸다. 초창기의 MC 시뮬레이션에서는 고분자 사슬길이가 너무 짧으므로 사동거동의 특성을 관찰할 수가 없었다.<sup>12</sup> 그러나 컴퓨터의 계산능력과 시뮬레이션 방법의 발달로 인하여 이제는 앞서의 사동의 특성을 관찰할 수가 있게 되었다. 그러한 예를 보여주는 것이 그림 12이다.<sup>16</sup> 여기서 MC 시뮬레이션에서 얻어진 결과를 다른 방법(MD와 NMR실험)을 통하여 얻어진 결과와 비교하기 위해서 각 변수들을 표준화(normalization)하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 사슬길이가  $N_e$ 보다 커지면서 사동의 거동이 나타나는 것을 모든 경우에서 볼 수 있다. 여기서 MC 시뮬레이션의 결과들은 bond fluctuation 모델(그림 6(d))을 이용하여 구하였다. 그림 13은 MC 시뮬레이션으로부터 구한  $g_1(t)$ 와  $g_3(t)$ 의 변화를 보여주는 것이다. 사동이론에서 예측한 것처럼, 시간에 따라 여러 단계의 교차를 확인할 수가 있다.<sup>16</sup> 이러한 시뮬레이션의 결과들로부터 고분자 사슬의 운동을 미시적 수준에서 관찰함으로써 사동이론의 타당성을 검증할 수 있고, 또한 사동이론에서 확장된 많은 복잡한 이론들에 대해서도 그 결과를 비교, 분석할 수 있다.

### 6.3 고분자 블렌드의 상전이현상

고분자 블렌딩은 기존에 존재하는 고분자들을 이용하여 원하는 성질을 갖는 고분자재료를 손쉽게 얻을 수 있는 방법으로 지난 수십년간 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 대부분의 고분자간에는 상용성이 없기 때문에 상

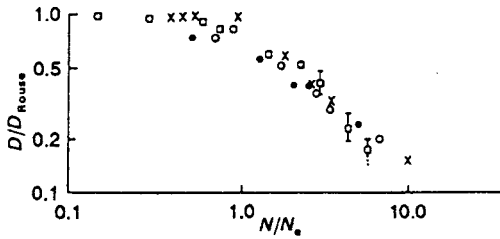


그림 12. Log-log plot of the normalized diffusion constant  $D$  vs. normalized chain length.  $D$  is normalized by the diffusion constant of the Rouse model limit,  $D_{Rouse}$ .  $N$  is normalized by the entanglement chain length  $N_e$ . MC data ( $\bullet, \circ$ ) are obtained from bond fluctuation model. Experimental data for polyethylene ( $\times$ ) are included as well as MD data ( $\blacksquare$ ).

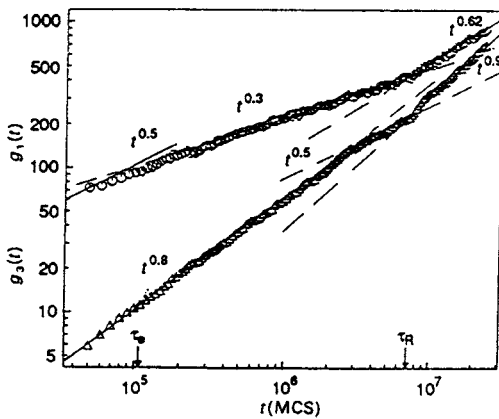


그림 13. Mean-square displacement  $g_1(t)$  of the inner monomers and  $g_2(t)$  of the center of mass of the chain of  $N=200$  at density  $\phi=0.5$  from bond fluctuation model.

분리가 일어나게 되고 그로 인하여 고분자 블렌드의 실용적 이용에는 많은 한계가 있어 왔다.<sup>17</sup> 이러한 고분자 블렌드의 특성을 효과적으로 설명하는 것이 Flory-Huggins의 이론이다.<sup>18,19</sup> 격자모형을 바탕으로 한 이 근사 이론은 많은 실험결과들을 해석하는데 널리 이용되어 왔으나, 그 이론이 갖는 많은 가정으로 인하여 이 역시 실제계에 적용하는데 문제점이 있다. 컴퓨터 시뮬레이션은 Flory-Huggins이론이 사용한 똑같은 격자모형을 이용하여 고분자 블렌드에 대한 결과를 얻을 수 있으며, 이러한 과정에서 어떠한 가정이나 조정변수를 사용하지 않으므로써 Flory-Huggins이론의 타당성을 검증할 수 있다. 특히 상분리 현상과 같이 긴 시간동안 고분자 사슬들의 많은 운동을 통해서 이루어지는 현상들에 대해서는 고분자의 단순화된 모델을 이용한 몬테칼로 시뮬레이션이 아주 효과적이라 할 수 있다.

Flory-Huggins이론을 시뮬레이션 모델에 적용하면 A-B 고분자 블렌드의 혼합시 자유에너지 (free energy

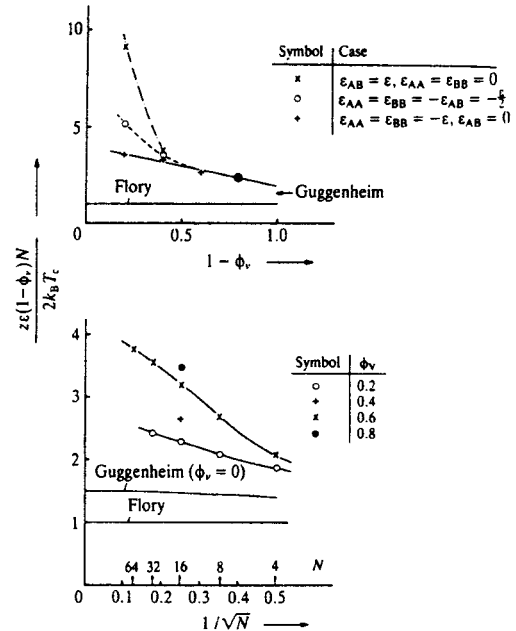


그림 14. Ratio between the Flory-Huggins critical temperature  $T_c^{FH}$  and the actual  $T_c$  observed in the MC simulation. Upper part plots  $T_c^{FH}/T_c$  vs. the volume fraction of monomers for  $N=16$ , for three choices of energy parameters. Lower part shows the  $N$ -dependence of the ratio  $T_c^{FH}/T_c$  for several choice of  $\phi_v$ .

of mixing)의 변화는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\phi_A \ln \phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{N_B} + \phi_v \ln \phi_v + \chi \phi_A \phi_B \quad (18)$$

여기서 상호작용에너지  $\chi$ 는 에너지 파라미터  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$ ,  $\epsilon_{AB}$ 와 다음과 같은 관계가 있다.<sup>8</sup>

$$\chi = z\epsilon/k_B T, \quad \epsilon = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 \quad (19)$$

여기서  $z$ 는 격자의 배위수이다. 대칭혼합물의 경우 ( $N_A = N_B = N$ ), Flory-Huggins의 이론은 블렌드의 임계온도  $T_c^{FH}$ 를 다음과 같이 예측한다.

$$k_B T_c^{FH}/z\epsilon = (\chi_c^{FH})^{-1} = N(1 - \phi_v)/2 \quad (20)$$

그림 14는 MC 시뮬레이션으로부터 얻은 임계온도를 Flory-Huggins이론의 임계온도와 비교한 것이다.<sup>20</sup> 여기서 시뮬레이션 결과들은 generalized Verdier-Stockmayer 알고리즘(그림 17(a))과 slithering snake 알고리즘(그림 17(b))을 동시에 사용하여 얻은 결과이다.  $T_c^{FH}$ 가 실제 임계온도보다 훨씬 큰 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로 들 수 있는 것은 그림 15에서 보는 바와 같이 사슬간의 접촉개수  $n_c$ 가 Flory-Huggins이론이

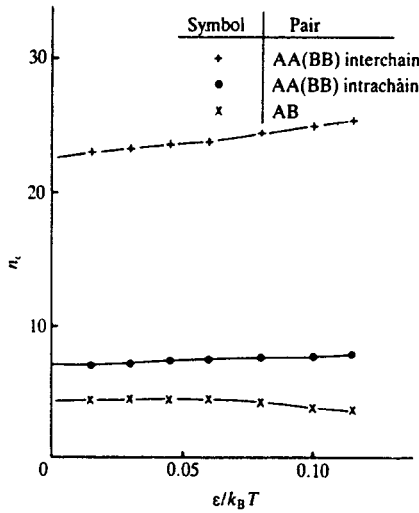


그림 15. Number of nearest-neighbor contacts  $n_c$  between various types of monomer pairs plotted versus inverse temperature for generalized Verdes-Stockmayer model with  $N=32$ ,  $\phi_b=0.6$ . The composition of the mixture is here chosen as  $\phi_A/(\phi_A+\phi_B)=0.9$ ,  $\phi_B/(\phi_A+\phi_B)=0.1$ .

는 크다는 것이다.<sup>20</sup> 즉, 그림 15에서 시뮬레이션의 경우를 보면 총 접촉개수가 약 27인데 반하여 Flory-Huggins의 이론은 약 77 정도( $\approx zN(1-\phi_b)$ )를 예측한다. Flory-Huggins 이론이 잘 맞지 않는 또다른 이유로 들 수 있는 것이 실제  $\chi$ 의 농도의존성이다. 그림 16(a)는 전형적인  $\chi_{eff}$ 의 U형태의 농도의존성을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 실제 시스템의 결과(그림 16(b))와 거의 동일하다.<sup>21</sup>

한편 시뮬레이션을 이용하여 고분자 블렌드의 상분리 동력학을 연구할 수 있는데, 그림 17은 bond fluctuation 모델을 이용하여 시간에 따른 structure factor의 변화를 보여주는 것이다.<sup>22</sup> 이러한 시뮬레이션 결과는 실제 고분자계의 거동과 거의 유사한 것을 알 수 있다. 또한 그림 18은 고분자 블렌드에 상용화제로서 블록공중합체가 소량 첨가된 시스템의 상분리 진행과정에 대한 시뮬레이션 결과이다.<sup>22-25</sup> 일반적으로 비상용계 고분자 블렌드에 첨가된 블록공중합체는 두 상간의 계면장력을 낮추어 분산상의 크기를 줄이는 효과를 나타내는 것으로 알려져 있는데, 그림 18에서 볼 수 있듯이 블록공중합체가 첨가됨으로써 상분리가 훨씬 느린 속도로 진행되고 있음을 알 수 있다. 이러한 상분리 시뮬레이션 결과를 이용하여 블록공중합체가 첨가된 고분자 블렌드의 상분리 동력학 현상을 체계적으로 연구할 수 있다.

#### 6.4 블록공중합체의 미세상전이현상과 사슬구조의 변화

블록공중합체는 종류가 다른 블록들로 이루어진 고분자로서 일반적 고분자 블렌드에서처럼 서로 다른 블록 사이에는 상분리가 일어난다. 그러나 이 고분자들은 공유결

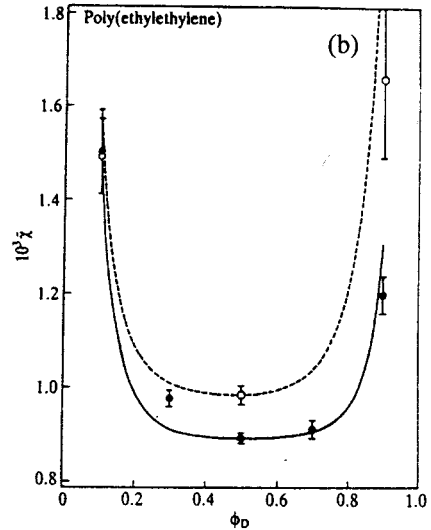
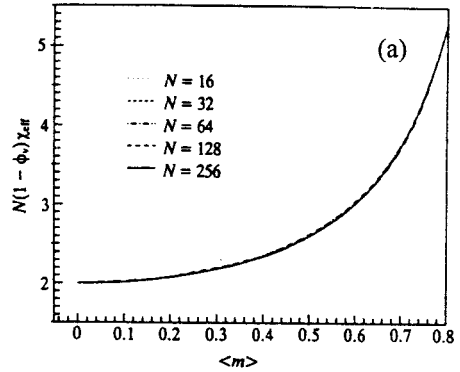


그림 16. (a) Plot of  $\chi_{eff}$  vs. the order parameter  $\langle m \rangle = 2\phi_B/(\phi_A + \phi_B) - 1$  in the simulation of the bond fluctuation model, for  $T = T_c(N)$ . Since the model is precisely symmetric with respect to the sign  $\langle m \rangle$ , only positive values of  $\langle m \rangle$ . (b) Effective-Huggins parameter  $\chi$  plotted as a function of  $\phi_D$ , the volume fraction of deuterated (D) polyethylene in a mixture with protonated (P) polyethylene.

합으로 서로 연결되어 있기 때문에 블렌드에서와 같은 거대상이 아닌 미세상으로의 상분리가 일어난다. 따라서 블록공중합체는 사슬의 구조에 따라 다양한 모폴로지를 형성하게 되고 고분자 블렌드와는 다른 상분리 거동을 나타내게 된다. 결론적으로 블록공중합체의 경우, 특성 wavenumber  $q^* = 2\pi/\lambda^*$ 에서 collective structure factor  $S_{coll}(q)$ 의 최대점이 존재한다. de Gennes의 RPA 이론을 확장하여, Leibler는 대칭구조의 블록공중합체에 대해 다음과 같이 예측하였다.<sup>26</sup>

$$NS_c^{-1}(q) = F(x) - 2\chi N$$

$$\equiv \frac{x^4}{2} \left( \frac{x^2}{4} - e^{-x^2/2} - \frac{1}{4} e^{-x^2} - \frac{3}{4} \right)^{-1} - 2\chi N \quad (21)$$

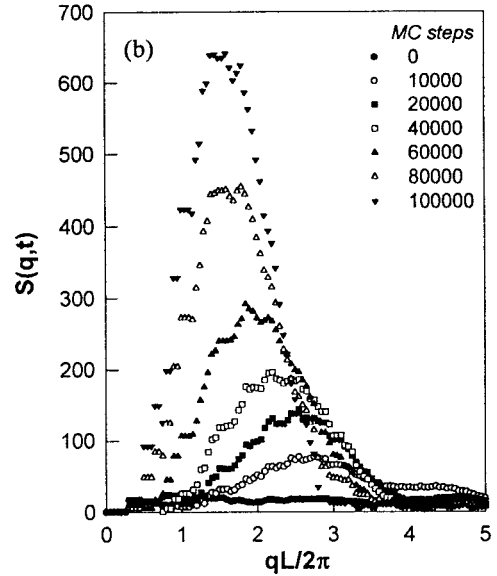
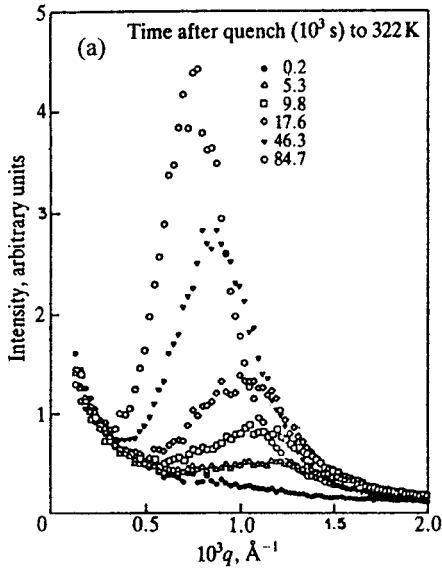


그림 17. (a) Small angle light scattering intensity vs. wavenumber  $q$  observed after sudden quench of the mixture of protonated and deuterated polybutadiene. (b) collective structure factor  $S(q,t)$  plotted vs. wavenumber  $q$  for various times in a quenching computer simulation of a three dimensional lattice model of a polymer mixture.

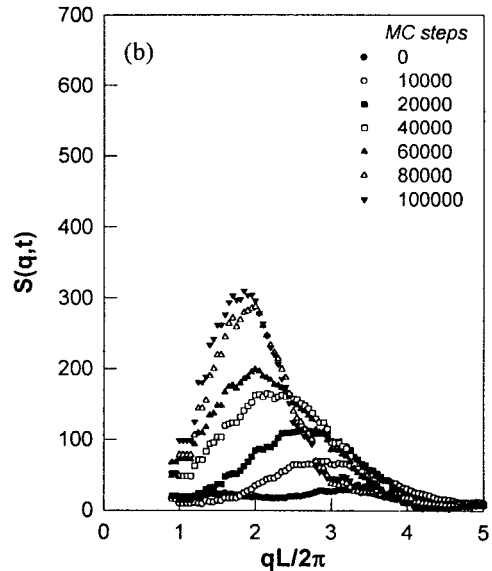
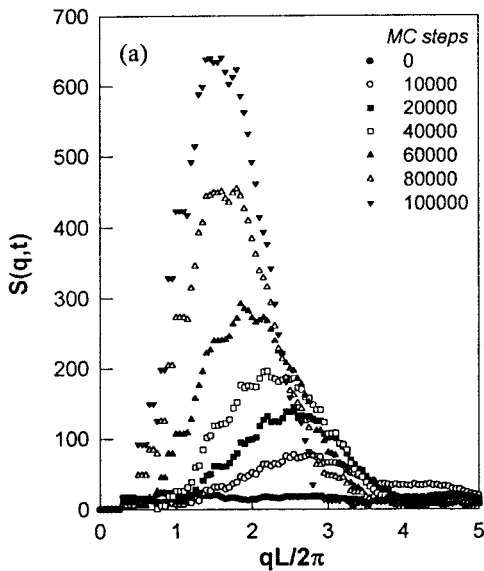
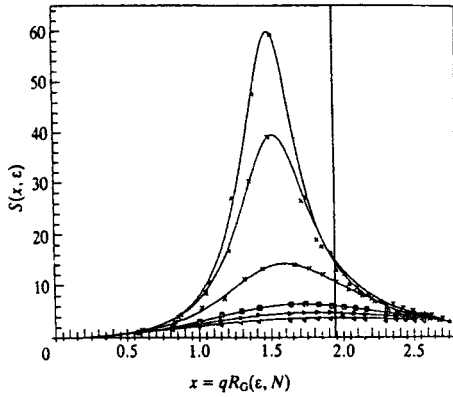


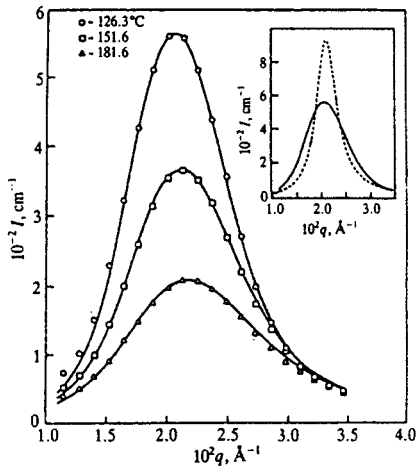
그림 18. Collective structure factor  $S(q,t)$  plotted vs. wavenumber  $q$  during phase separation for (a) A/B polymer blend and (b) A/B/C-D polymer blend.

여기서  $x = qR_g$ , 식 (21)은  $x^* = q^*R_g = 1.95$ 에서 최대값을 가지며 임계온도는  $\chi N = \chi_c N = 10.495$ 의 조건으로부터 얻어진다. 이 이론 역시 몬테칼로 시뮬레이션을 통하여 검증할 수 있다. 그림 19(a)는 몬테칼로 시뮬레이션을 이용하여 여러 온도에서 collective structure factor를 계산한 것으로 실제 실험결과와 매우 유사하다.<sup>27,28</sup> 시

뮬레이션으로부터 직접  $S_{coll}(q)$ 와  $R_g$ 를 구할 수 있으며, 그 결과 상호작용에너지  $\epsilon$ 가 0인 경우에만 Leibler의 이론( $q^*R_g = 1.95$ )이 맞는다는 것을 알 수 있다. 반면에 상호작용에너지를 크게 하면  $q^*$ 는 감소하는 것을 볼 수 있다. 동시에 블록공중합체의 관성반경  $R_g$ 와 두 블록의 무게중심간의 거리  $R_{AB}$ 가 상호작용에너지가 증가하면서



(a)



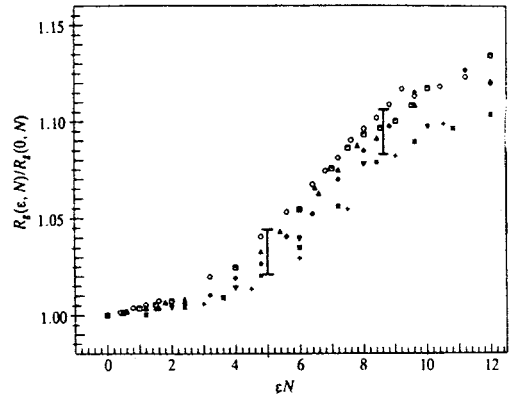
(b)

**그림 19.** (a) The spherical averaged structure factor  $S(x, \epsilon)$  for the reptation model with  $\phi_p = 0.2$  plotted against  $x = qR_G(\epsilon, N)$  for  $N=20$  and various values of  $\epsilon = \epsilon_{AB}/k_B T = 0, 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35$  (from bottom to top). (b) Neutron scattering intensity  $I(q)$  plotted  $q$  for a poly(ethylene-propylene)-poly(ethylene) (PEP-PEE) diblock copolymer containing 55% PEP, for a molecular weight  $M_w = 57500$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ . The microphase separation transition occurs at  $T_c = 125^\circ\text{C}$ .

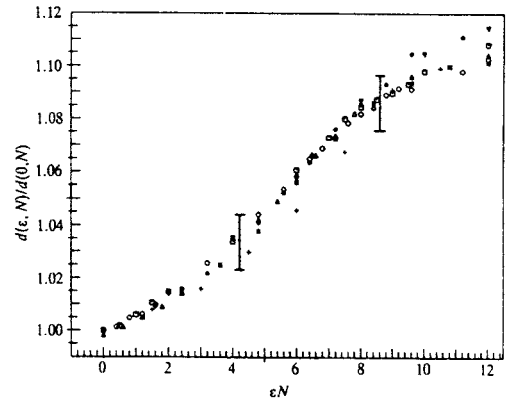
역시 증가하는 것을 **그림 20**에서 볼 수 있다.<sup>27</sup> 이러한 거동은 RPA 이론의 경우와 다른 것으로 RPA에서는 상호작용에너지가 존재하여도 Gaussian 사슬을 가정하였다. 이러한 시뮬레이션 결과는 실제 실험결과와 비교함으로써 그 타당성을 얻을 수 있다. **그림 21**은 시뮬레이션에서의 사슬길이  $N$ 에 따른  $q^*$ 의 거동이 실제 실험을 통해서 얻은 결과와 매우 유사한 것을 보여준다.<sup>29,30</sup>

### 6.5 폴리에스테르 (Polyester)에서의 에스테르 교환반응<sup>31,32</sup>

폴리에스테르 사슬간의 에스테르 교환반응은 중합과



(a)

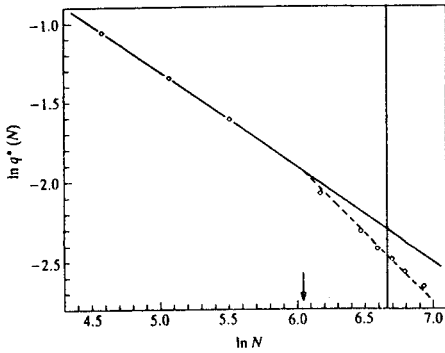


(b)

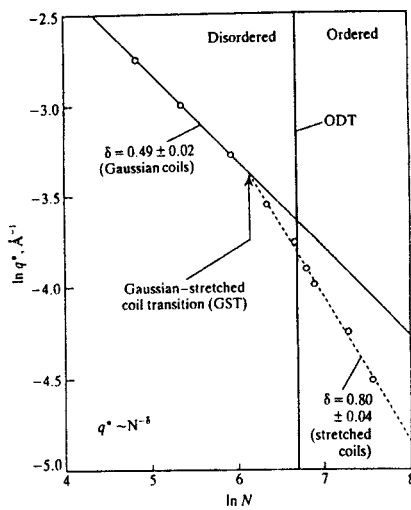
**그림 20.** (a) Plot of the ratio  $R_g(\epsilon, N)/R_g(0, N)$  versus  $\epsilon N$ . Different symbols refer to different values of  $N$ :  $N=16$ (circles), 20 (squares), 24(triangles), 32(diamonds), 40(inverted triangles), 48 (stars), and 60(crosses). (b) Same as (a) but for the ratio  $d(\epsilon, N)/d(0, N)$  where  $d(\epsilon, N) \equiv R_{AB}(\epsilon, N)/R_g(\epsilon, N)$ .

그 이후의 용융공정에서 빈번히 일어나며, 특히 이러한 교환반응은 고분자 사슬의 분자량분포에 큰 영향을 미치게 된다. Flory는 일찍이 이론적 고찰을 통하여 에스테르 교환반응이 폴리에스테르의 분자량분포에 미치는 영향을 고찰하였으며, 그 결과 분자량분포가 최적분포 (most probable distribution)를 따른다고 예측하였다.<sup>8</sup>

**그림 22**는 몬테칼로 시뮬레이션을 이용하여 폴리에스테르의 에스테르 교환반응과 반복단위당 교환반응 회수에 따른 분자량분포의 변화를 관찰한 결과를 보여주고 있다.<sup>32</sup> 시뮬레이션에서 에스테르 교환반응을 모사하기 위하여 **그림 23**에서와 같은 3종류의 pseudokinetic motion을 채택하였다.<sup>33</sup> 여기서 bond-flip, end attack 그리고 backbite의 알고리즘은 각각 폴리에스테르에서의 직접 에스테르 교환반응, 알코올 분해반응 (alcoholysis), 분자 내 알코올 분해반응에 해당한다. **그림 22**의 결과는 bi-



(a)



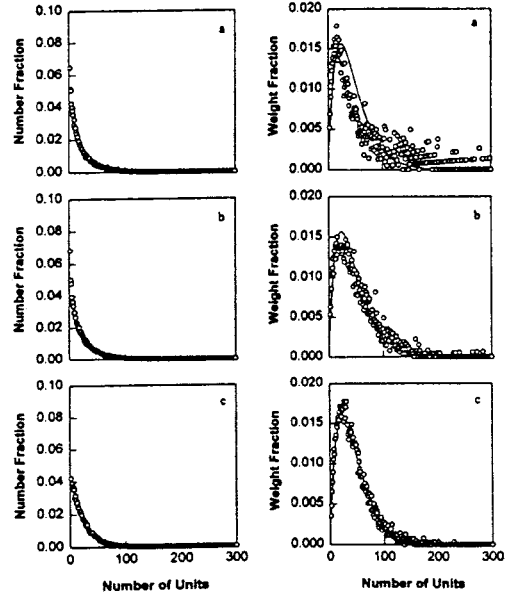
(b)

**그림 21.** (a) Log-log plot of  $q^*$  vs.  $\epsilon N$  fixing  $\epsilon$  such that the critical chain length at the microphase separation transition (shown by a vertical line) is  $N_{MS}=803$ . Arrow shows the position of a transition from Gaussian to stretched coils, (b) Dependence of the small angle neutron scattering peak position  $q^*$  on the degree of polymerization  $N$ . Data were taken at  $T=23^\circ\text{C}$  for PEP-PEE diblock copolymers. Order-disorder transition was located from measurements of dynamical response.

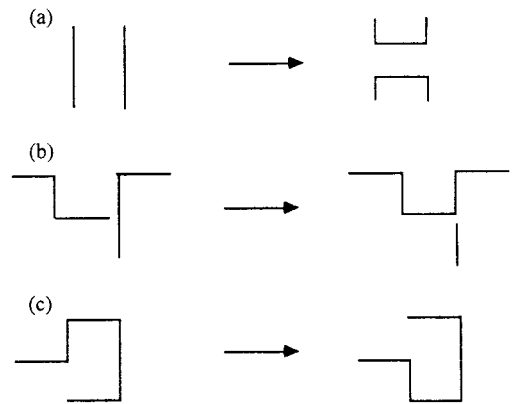
modal분포의 초기구조로부터 **그림 23**의 알고리즘을 이용하여 얻은 것이다. 교환반응의 초기에서는 이론에서 예측한 결과와 차이가 있으나, 반응이 진행됨에 따라 이론에서 예측한 것과 같은 최적분포를 나타냄을 알 수 있다. **그림 24**는 초기 bimodal분포에서 반응에 따른 다분산성 지수 (polydispersity index)의 변화를 보여준다. 반복단위당 약 0.3의 반응에서 평균값 1.92에 도달하는 것을 볼 수 있다. 즉, 반복단위당 약 0.3의 교환반응으로 최적 분포상태에 도달할 수 있음을 알 수 있다.

### 6.6 에폭시(Epoxy)의 가교반응과 상분리 현상<sup>34,35</sup>

에폭시 수지는 낮은 충격강도로 인하여 많은 좋은 성질



**그림 22.** Change of molecular weight distribution with the number of interchange reactions per segment when the initial distribution of MC simulation is bimodal: (a) 0.3, (b) 0.04 and (c) 5. The solid line was calculated from Flory's theory for comparison.



**그림 23.** The exchange reactions in MC simulation: (a) bond-flip, (b) end attack, and (c) backbite.

에도 불구하고 실제 사용하는데 한계가 있다. 그러나 고무입자나 열가소성 수지 등을 첨가하여 다른 물성의 손실 없이 이러한 단점을 극복할 수 있다. 한편, 에폭시 수지에 열가소성 고분자를 첨가하면 초기에는 균일한 시스템을 형성하나 에폭시의 가교 반응이 일어남에 따라 에폭시와 열가소성 고분자 사이에 상분리가 일어나게 된다. 따라서 최종 원하는 구조와 물성을 얻기 위해서는 가교반응 속도와 상분리 동력학에 대한 이해가 필요하다. **그림 25**는 bond fluctuation 알고리즘을 사용하여 열가소성 고분자가 첨가된 에폭시 수지의 경화반응을 모사한 결과이

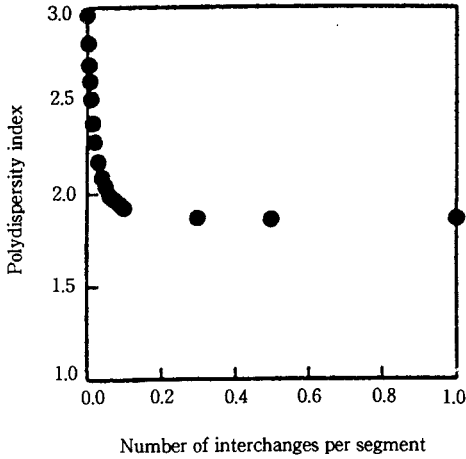


그림 24. Variation of polydispersity index when the number of reactions when the initial distribution in MC simulation is bimodal.

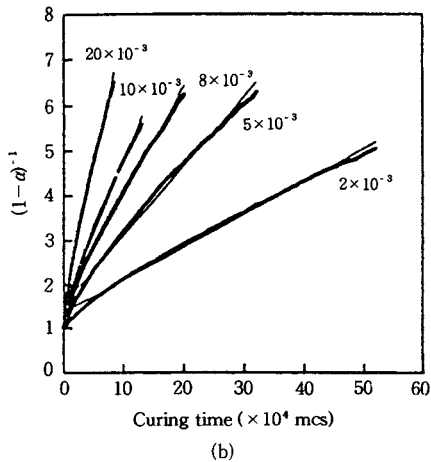
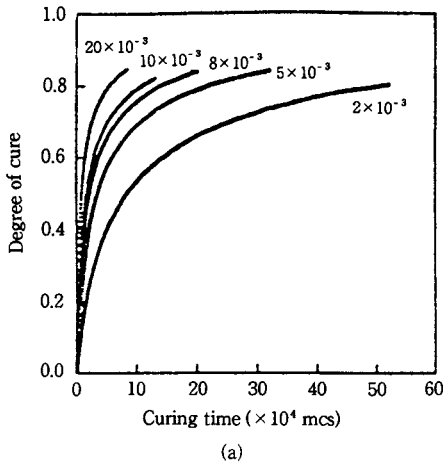


그림 25. (a) Plot of degree of cure  $\alpha$  vs. curing time  $t$ . (b) Plot of  $(1-\alpha)^{-1}$  vs. curing time  $t$ . The values in the legend represent the reactivities of simulation model.

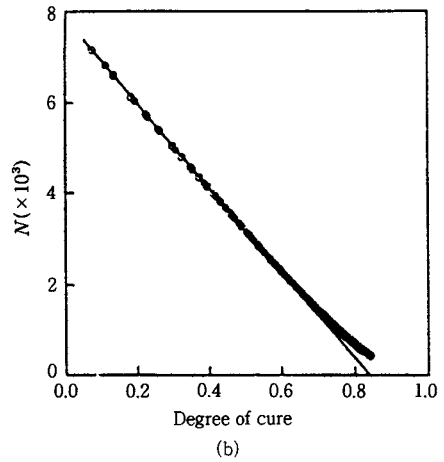
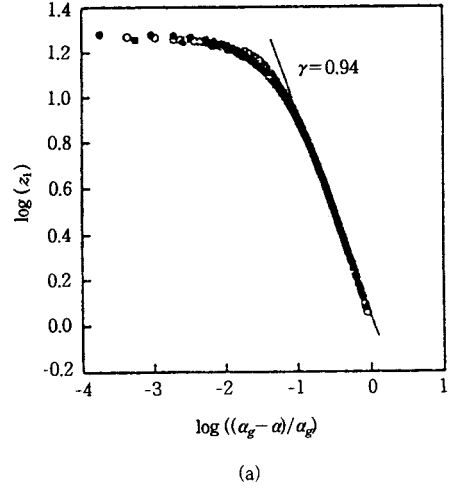


그림 26. Comparison of simulation data with the Flory-Stockmayer theory for the systems with different reactivity.

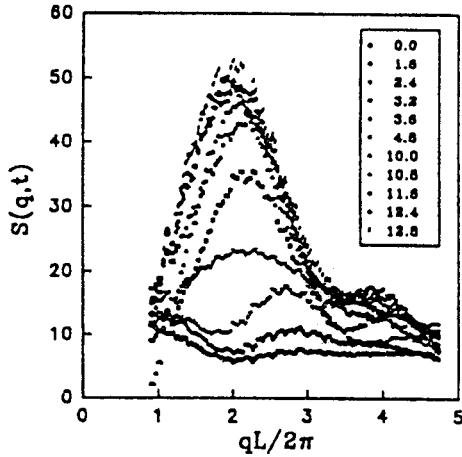
다.<sup>35</sup> 경화도  $\alpha$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = N_t / N_0 \quad (22)$$

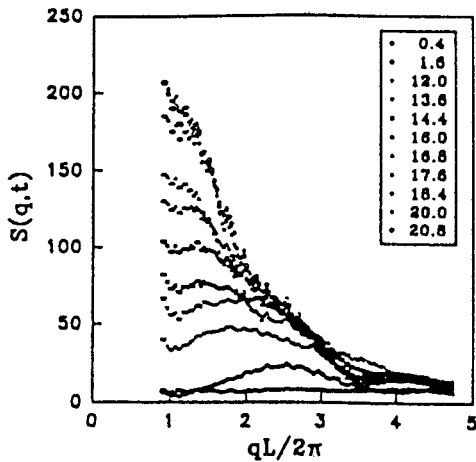
여기서  $N_t$ 와  $N_0$ 는 각각 반응한 에폭시기와 시스템내의 총 에폭시기의 개수를 의미한다. 그림에서 볼 수 있듯이, 반응이 시작되면서 경화도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 그 반응은 2차 반응 속도식을 따른다는 것을 알 수 있다. 그림 26은 시뮬레이션 모델의 겔화(gelation) 거동을 다음과 같은 식을 이용하여 Flory-Stockmayer 이론과<sup>8</sup> 비교한 결과를 보여주는 그림이다.  $\alpha \rightarrow \alpha_g$ 일 때 에폭시의 사슬길이에 해당하는  $z_1$ 은

$$z_1 = C (\alpha_g - \alpha)^{-\gamma} \quad (23)$$





(a)



(b)

그림 27. Time evolution of structure factor  $S(q,t)$  plotted against the magnitude of scattering vector  $q$  for (a) critical mixture and (b) off-critical mixture at the reactivity  $r=10 \times 10^{-3}$ .

여기서  $C$ 는 임계 진폭을 나타내며,  $\alpha_g$ 는 겔화가 일어날 때의 경화도이다. 시뮬레이션에서 얻어진 지수값( $\gamma$ ) 0.94는 이론과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 경화도가 높을 때에는 이론의 결과와 많은 차이가 나는 것을 알 수 있는데, 이것은 이론에서는 사슬내의 반응을 고려하지 않았기 때문이다. 그림 27은 경화반응에 따른 상분리 현상을 보여주는 그림이다. 그림 27(a)는 임계조성 혼합물이고 그림 27(b)는 비임계조성물의 결과이다. 같은 반응도에서, 임계혼합물의 경우 스피노달(spinodal) 상분리 기구를, 비임계혼합물은 핵생성과 성장(nucleation and growth)기구를 통하여 상분리가 진행됨을 알 수 있다. 또한 비임계혼합물의 경우에도 경화속도가 빨라짐에 따라 반응기구가 스피노달 상분리기구로 바뀔을 알

수 있다.

## 7. 맺는 말

지금까지 몬테칼로 시뮬레이션 방법과 특성, 그리고 고분자 시스템에 실제로 적용한 몇가지 경우에 대해서 살펴 보았다. 이미 앞에서 강조하였듯이, 고분자 시뮬레이션의 경우 고분자가 갖는 독특한 길이와 시간 스케일의 특성으로 인하여 모든 원자 수준의 정보를 이용한 시뮬레이션은 불가능하다. 따라서 적절한 수준의 단순화를 통하여 얻어진 고분자 모델을 만들고, 이것을 바탕으로 시뮬레이션을 하게 되는데, 몬테칼로 시뮬레이션은 이러한 모델을 통하여 상대적으로 긴 시간에서 고분자 사슬의 많은 운동을 동반하는 여러 현상들을 효과적으로 묘사할 수 있다. 특히, 고분자 블렌드나 블록공중합체에서 나타나는 상분리 거동, 고분자의 결정이나 액정상의 생성 등과 같은 농후계에서의 상전이 현상의 경우에는 몬테칼로 기법을 이용한 시뮬레이션이 매우 효과적이다.

세계적인 추세를 보면, 몬테칼로뿐만 아니라 Molecular Dynamics 등 여러 방법을 이용하는 시뮬레이션 연구가 활발히 이루어지고 있다. 여기에는 시뮬레이션을 이용한 고분자 시스템의 거동에 대한 연구뿐만 아니라, 시뮬레이션 자체에 대한 연구, 즉 고분자 시뮬레이션에 맞는 모델과 알고리즘 개발을 위한 연구도 포함된다. 이와 같이 고분자 시뮬레이션 연구가 활발히 진행되는 이유는 시뮬레이션이 갖는 활용가치 때문이다. 컴퓨터 시뮬레이션은 컴퓨터를 이용한 간단한 조작을 통하여 비교적 손쉽게 고분자 시스템의 성질을 정확하게 분석, 예측할 수 있으며, 시행착오 방식에 의존하는 많은 실험을 줄일 수 있으므로 실제 실험에서 드는 많은 시간과 비용, 인력을 절약할 수 있다. 또한 여러 이론에서 전개되는 모델에 직접 적용하여 고분자의 성질을 예측함으로써 고분자 이론의 타당성을 검증할 수 있는 학문적 가치도 있다. 현재 과학 및 공학 문제를 수치적으로 풀어나가는 이른바 계산과학 및 공학 분야의 세계 시장의 연평균 성장률은 약 30~50%로 급성장하고 있다. 이것은 시뮬레이션을 포함하여 컴퓨터를 이용한 모의실험 자체가 갖는 생산성과 경제성이 주목받고 있음을 반영하는 것이라 할 수 있다. 따라서, 아직까지 고분자 연구에서 시뮬레이션의 활용이 미진한 국내 상황에 비추어 볼 때 앞으로 학계와 고분자 산업체의 많은 관심이 요망된다.

## 참 고 문 헌

1. M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of

- Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1987.
2. R. J. Roe, "Computer Simulation of Polymers", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1991.
  3. J. Bicerano, "Computational Modeling of Polymers", Marcel Dekker, New York, 1992.
  4. E. A. Colbourn, "Computer Simulation of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1994.
  5. K. Binder, "Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science", Oxford University Press, New York, 1995.
  6. E. Leontidis, J. J. de Pablo, M. Laso, and U. W. Suter, "Atomic Modeling of Physical Properties", Springer-Verlag, Berlin, 1994.
  7. N. Meropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
  8. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953.
  9. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, 1979.
  10. O. F. Olaj and W. Lantschbauer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 847 (1982).
  11. K. Kremer, G. S. Grest, and I. Carmesin, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 566 (1988).
  12. K. Kremer, *Macromolecules*, **16**, 1632 (1983).
  13. S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).
  14. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
  15. P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1274 (1953).
  16. K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1707 (1992).
  17. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York 1978.
  18. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
  19. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
  20. A. Sariban and K. Binder, *Macromolecules*, **21**, 711 (1988).
  21. H. P. Deutsch and K. Binder, *Europhys. Lett.*, **17**, 697 (1992).
  22. S. H. Kim and W. H. Jo, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4267 (1998).
  23. W. H. Jo and S. H. Kim, *Macromolecules*, **29**, 7204 (1996).
  24. S. H. Kim, W. H. Jo, and J. Kim, *Macromolecules*, **29**, 6933 (1996).
  25. S. H. Kim, W. H. Jo, and J. Kim, *Macromolecules*, **30**, 3910 (1997).
  26. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
  27. H. Fried and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8349 (1991).
  28. F. S. Bates, J. H. Rosedale, G. H. Fredrickson, and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2229 (1988).
  29. H. Freid and K. Binder, *Europhys. Lett.*, **16**, 237 (1991).
  30. K. Almda, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, and G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1112 (1990).
  31. W. H. Jo, I. H. Kwon, J. Huh, and C. Y. Kim, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1411 (1992).
  32. W. H. Jo, J. W. Lee, M. S. Lee, and C. Y. Kim, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 725 (1996).
  33. M. L. Mansfield, *J. Chem. Phys.*, **77**, 1554 (1982).
  34. W. H. Jo and M. B. Ko, *Macromolecules*, **26**, 5473 (1993).
  35. W. H. Jo and M. B. Ko, *Macromolecules*, **27**, 7815 (1994).