

하전 연성물질 전산모사

Particle Simulation on Charged Soft Matter

조용석 | YongSeok Jho

APCTP, Hogil Kim Memorial Building #501 POSTECH, 77 Cheongam-Ro,
Nam-Gu, Pohang, Gyeongsangbuk-do 790-784, Korea
E-mail: ysjho@apctp.org

1. 서론

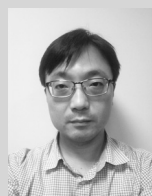
생체계를 비롯한 거의 모든 연성 물질은 하전되어 있다. 가장 간단한 연성 물질계라 할 수 있는, 순수한 물, 소위 초순수(deionized water)조차도 그 이름과는 달리 소량의 hydronium과 hydroxide 이온을 가지고 있다. 특히, 물이 접해 있는 표면에 전하가 집중적으로 몰리고 표면 근처에서 양이온과 음이온 층의 분리가 일어나는데, 가장 간단한 물-공기 접촉면의 전하 밀도가 대략 $1e/1,000 \text{ nm}^2$ 정도가 된다. 전하 밀도는 염의(salt) 농도에 따라 $1e/10 \text{ nm}^2$ 까지 커진다.¹ 물표면 하전은 현재까지 알려져 있는 모든 표면에서 보편적으로 관찰되는 현상으로, 아무리 순수한 물과 중성의 연성 물질로만 구성된 계라고 하더라도 그 안에는 무시하지 못할 양의 전하들이 존재한다.

연성 물질 계의 하전 원인은 크게 네 가지 경우로 나눌 수 있다. (1) 고분자의 전하 그룹이 물에 녹거나, (2) 고분자 표면에 전하가 붙거나(Ag^+ or Γ solution) (3) 다른 이온가를 갖는 이온들에 의해 격자 구조 일부가 대체되거나(isomorphous substitution) (4) 앞서 초순수처럼 물과 표면의 상호작용에 따른 이온 층 분리 등이 있다. 일단 고분자가 하전되고 나면, 전하들 간에 원거리 전기력이 작용하고, 이는 계의 구조, 상호작용, 동역학에 크게 영향을 미친다(전기력은 연성계에 존재하는 거의 유일한 원거리 상호작용이다.). 따라서, 연성 물질을 연구할 때, 전기력은 관심있는 현상의 특성이나 스케일 등에 따라 의도적으로 무시될 수는 있을지언정 본질적으로는 항상 고려되어야 한다.

하지만, 연성계의 하전 현상을 이해하거나, 연구에 고려하는 일은 그리 간단하지 않다. 자기조립 고분자의 하전 기본 단위는 수 Å~ 수십 Å 정도이고 이에 따라 감쇄 거리 등도 수 Å 정도인데, 현실적으로 이를 실험적으로 측정할 수 있는 방법이 없다. 예를 들어, 이미 수십 년 전부터 예측되어 널리 쓰이는 평판 고분자 주변의 전하 분포조차 실험적으로 증명된 적은 한번도 없다. 해석 이론적인 연구는 아주 단순하고 극한 상황에서만 정확한 해를 줄 수 있다는 문제가 있다. 가령, 고분자의 기하구조가 아주 단순해야 하며, 개수는 하나나 두 개 정도이거나 규칙성을 갖고 반복되어 있어야 한다. 게다가, 평균장 이론이 성립하거나 아주 강하게 상관되어 거의 고체처럼 취급할 수 있는 경우에만 해답을 얻을 수 있다. 즉, 현실적으로 관심있는 대부분의 영역에 대해서는 해를 구할 수 없다는 약점이 있다.

이런 이유로, 전산모사를 통해서 복잡 하전계의 행동을 분자 수준에서 이해하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만, 전산 모사 방법도 여러 가지 제한이 있는데, 이는 연성계 특유의 미시 구조와 복잡성에서 비롯

Author



조용석

1998 KAIST 물리학과 (학사)
2000 KAIST 물리학과 (석사)
2006 KAIST 물리학과 (박사)
2011-현재 APCTP

한다. 하전 현상에 대해 좀 더 잘 알려진 플라즈마나 하전 유체 등과 같은 거시계와 비교해보면 이를 분명하게 이해할 수 있다. 연성계는 자기조직단위가 매우 작아(가령 아미노산이나 폴리머 하전 유닛, 리피드 헤드 그룹 등의 크기는 대개 서브 nm 스케일이다.) 하전 밀도가 매우 높아지며, 고분자체의 전기장이 입자들의 운동에너지 보다 훨씬 커져서, 거시계를 기술하는 Poisson-Boltzmann 방정식이 유효하지 않는 경우가 빈번하다. 따라서, 거시계와는 달리 계에 나타난 전기장을 스스로 상쇄하는 방식으로 입자들이 분포하지 않고, 강하게 하전된 고분자에 물리적으로 속박이 되어버린다 (not self-consistent). 이런 관찰을 토대로 연성계의 하전 현상은 일반적으로 전하 재규격화(charge renormalization)로 기술한다.² 고분자 주변 전하를 두 개의 영역으로 구분하는데, 표면 주변에서는 전하가 속박되며(속박층), 속박층 바깥(확산층)에서는 기존의 거시계 논리를 따라 전하들이 재규격화된 전기장을 감쇄하는 방식으로 분포한다(그림 1). 문제는 이 두 영역의 길이 스케일이 전혀 다르다는 데에 있다. 속박층에서는 고분자 표면의 수직 방향으로 감쇄 거리는 서브 nm 스케일인데 반해, 평행한 방향으로 수 십 nm ~ 수 nm 이상 거리에 걸쳐 상관이 되어있어 방향에 따라 큰 비균일성이 존재한다. 또한, 확산층의 거리단위는 속박층보다 훨씬 커서 일반적으로 수 십 nm ~ 수 μm에 이른다. 이렇게 전혀 다른 거리 스케일을 갖는 두 영역을 일관성있게 전산모사하기란 쉽지 않다. 이 외에도 물을 직접적으로 고려하거나, 이온의 크기 및 종류가 정확하게 모사되어야 하는 경우, 물과 이온의 분극성이 고려되어야 하는 경우라던지, 멀티스케일 특성을 고려해야 하는 경우들이 있으며, 계가 복잡한 경우 에르고딕 샘플링

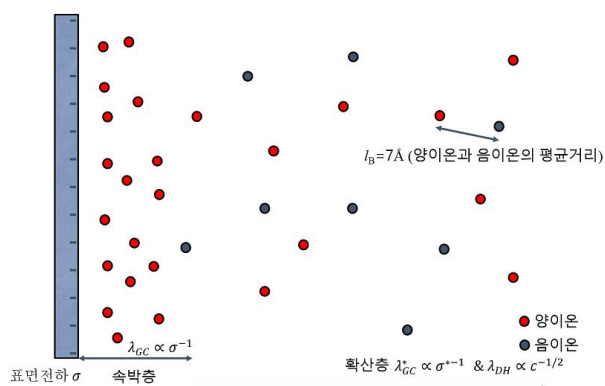


그림 1. 하전연성물질 주변의 이온층은 표면에 흡착되는 속박층과 전기장을 일관성있게(self-consistently) 감쇄시키는 확산층으로 구분할 수 있다. 표면 근처의 전하들은 표면 전하의 전기장에 압도되어 표면에 속박된다. 이에 반해, 원거리(확산층)의 전하들은 원래 표면 전하만 따로 보지 못하고, 속박층의 전하들이 포함된 effective surface charge를 본다. 결과적으로, 고분자 들간의 전기적 상호 작용은 고분자 간의 거리, 속박층의 두께, 확산층의 상쇄 거리의 크기에 따라 다른 양상을 띤다. Like charge attraction, charge inversion(overcharging) 등의 비정상 행동들이 바로 고분자 간의 거리가 속박층과 비슷하거나 짧은 때 나타나는 현상들이다.

이 문제가 되는 경우 등 전산 모사를 복잡하고 어렵게 만드는 상황들이 있다.

이러한 여러 난점에도 불구하고, 전산 연구 방법이 하전 연성계 연구에서 가장 현실적인 대안이며, 여러 하전 계에서 분자 수준의 이해와 직관을 제공해 왔다.

본 기사를 통해 하전 고분자계를 Monte-Carlo(MC)나 Molecular dynamics(MD)로 전산 모사하는 방법론을 순차적 방식으로 소개함으로써, 해당 분야 대학원생이나 하전 연성계의 전산 모사에 대해 새로 입문하려는 연구자들에게 실제적인 도움이 되길 희망한다.

2. 본론

통계물리학에서는 평형 상태의 다체계를 분배함수(partition function)로 기술하며, 분배함수를 모든 위상 공간에서 적분을 하여 거시적 물리량의 평균값을 구한다. 아주 간단한 계가 아닌 다음에야, 일반적으로 복잡계의 분배함수를 해석적으로 계산하는 것은 거의 불가능하다. 따라서, 이를 전산적으로 계산하는 방법들을 이용하는데, 대표적으로 위상 공간의 분배함수 값을 모두 더해 평균값을 구하는 Monte-Carlo 전산 모사법, 적분을 운동 방정식 형태로 변환한 후 시간에 따른 적분으로 전환하여 평균값을 계산하는 Molecular dynamics 전산모사법이 있다.

MC/MD를 수행하기 위해서는 계의 분배함수 표현을 알아야 한다. 먼저 계의 앙상블(ensemble)을 결정해야 한다. 가장 널리 쓰이는 앙상블은 입자의 개수(N), 계의 부피(V), 온도(T)가 고정된 NVT이다. 하지만, 일반적인 실험 조건을 따지면 계의 압력이 고정된 NPT가 더욱 적합한 경우가 많다. 특히, 염의 농도가 고정된 계의 경우, μPT가 더욱 적당하다. 각각의 앙상블을 유지하는 방법론들이 여러 가지가 있는데, 방법론에 따라 제약조건들이 있으므로 주의하여야 한다. 예를 들어, NVT나 NPT에 가장 많이 쓰이는 방법 중의 하나인 Langevin thermostat의 경우, 모멘텀 보존이 깨지므로, 확산계수를 얻어야 하는 전산모사에는 부적합하다.

다음으로 할 일은 계를 기술하는 해밀토니안(Hamiltonian)을 미시적으로 정의하는 것이다. 단순히 물리적인 모델계가 필요하면 primitive model 처럼 경심입자(hardcore) 가운데 전하가 놓인 모델을 쓸 수 있을 것이다. 하지만, 고분자의 구조나 특정 분자들 간의 상호작용이 중요한 계라면, 목적에 맞는 force field를 찾거나 자체적으로 구성하여야 한다.

하전계의 해밀토니안에서 가장 중요한 부분은 역시 전기장을 기술하는 부분이다. 경계 조건(boundary condition)에 따라 두 가지 경우가 있을 수 있다. 먼저, cell model의 경우 한정된 공간을 가지며, 경계에 입자가 부딪히면 다시 튕겨나온다. 염의 농도가 고정된 경우, 외부 저장고(reservoir)와 입

자 교환이 있다. Spherical cell의 경우 전하의 포텐셜은 $\frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q^c}{r}$ 로 기술할 수 있다. 한 가지 주의할 점은 경계에서의 조건인데, 정확한 계산을 위해서는 해석적 이론을 경계에서 풀어 맞춰주는 boundary matching 방법을 적용한다. 또한, 계의 특수성에 따라 경계에 dipole field 등을 고려해야 하는 경우가 있을 수도 있는데, 이 경우도 경계 조건이 포텐셜 계산에 부합하여야 한다.

Cell 모델의 단점은 cell 영역 바깥의 입자들과의 상관성 (correlation)이 완전히 배제되는 것인데, 이를 보완하는 방법으로 주기경계조건(periodic boundary condition)이 있다. 가령, 육면체 cell이라면, 육면체 한 면으로 빠져나가는 입자는 반대편 면으로 들어오는 것으로 생각할 수 있다. 이 경우 하전 포텐셜 계산이 복잡한데, 그 이유는 $\sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|r+k|}$ 이 조건부 수렴하기 때문이다. 따라서, 단순하게 모든 이미지에 대해 더 해버리면 전기 포텐셜 값이 발산하게 된다. 이를 피해 계산하는 몇 가지 방법들이 있는데, 각각 시간과 정확도에 문제를 가지고 있으므로 목적에 적합한 모델을 사용해야 한다.

- (1) 가장 간단한 방법은 최단 이미지(minimum image) 방법으로 모든 주기성을 고려한 최단 거리의 하전 이미지들 간의 상호작용만 계산하는 방식이다. 계산이 매우 빠르지만 (N^2 에 비례하지만 각각의 계산이 아주 짧다.), 정확도가 크게 떨어진다. Debye 차폐를 고려하여 포텐셜을 Yukawa 형태로 표현하는 경우에는 종종 이 방법을 쓰기도 한다.
- (2) Poisson 방정식(PDE): 플라즈마나 거시 유체의 경우 흔히 쓰는 방법인데, 계산의 정확도가 mesh 개수에 비례하기 때문에, 연성 물질처럼 비균일성이 큰 계에서 사용하기는 적합하지 않다. 다만, 연성 물질 중에서 중성에 가깝거나, 전하밀도가 높지 않은 경우에는 활용될 수 있다. Multigrid 등을 사용하여 국소적인 정확도를 높일 수 있으며, 유전율을 비균일성을 고려하기에 적합하다.
- (3) Lekner-Sperb³: Euler series 등을 이용하여 이미지의 합을 빠르게 수렴하는 series 합으로 변환하는 방법이다. 매우 정확한 결과를 주지만, 속도가 현저하게 느리다는 단점이 있다. 계산 복잡도는 $N^2 \sim N \log N$ 에 비례한다.
- (4) Ewald⁴: 보편적으로 가장 많이 쓰이는 방법이다. $\sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|r+k|}$ 이미지를 두 파트로 나눈다. 이 때, 첫 번째 파트는 공간적으로 빠르게 수렴하고, 두 번째 파트는 푸리에 공간에서 빠르게 수렴할 수 있도록 나눈다. 공간적으로 빠르게 수렴하는 함수로 여오차함수를 사용한다. 빠른 푸리에 변환(FFT)을 이용하면 이론적

으로 복잡도를 $N \log N$ 까지 줄일 수 있지만, 기본 계산량이 많아서 계산 정확도를 높이기 위해서 cutoff을 크게 하면 계산 속도가 현저하게 떨어진다. 속도적인 부분을 개선하기 위한 hybrid 방법들로 P3M, PME, P3ME(복잡도는 $N \log N$ 으로 동일하지만 mesh를 사용하여, N 이 큰 경우 계산 속도가 빠르다.)등이 있으며, 특히 P3M이 속도 면에서 우수한 것으로 알려져 있다.

- (5) MMM⁵: 조건부 수렴하는 $\sum_k \frac{1}{|r+k|}$ 을 계산하는 대신 $\lim_{\beta \rightarrow 0} \sum_k \frac{\exp\{-\beta(|r+k|)\}}{|r+k|}$ 을 계산한다(두 식이 수학적으로 대등함은 증명되어 있다.). Poisson formula와 몇 가지 series expansion을 통해, 빠르게 수렴하는 항들로 다시 표현할 수 있다. Factorization 방법과 FFT 등을 통해 빠른 계산이 가능하다. 복잡도는 $N \log N$ 이며, factorization의 효율이 높은 경우 계산 속도가 현저하게 빨리진다. 주기성이 1차원, 2차원인 경우에 최적화된 MMM1D, MMM2D이 있다.
- (6) FMM⁶(Fast Multipole Method): Product decomposition 방법을 이용하여 Greens' function의 source 부분과 observation 부분을 서로 분리하는 방법이다. 이는 기존의 방법이 복잡도를 근본적으로 해결하는 방법으로, 복잡도가 N 에 비례하는 방법이다. 큰 시스템을 매우 빠르게 계산할 수 있는 장점이 있으나, 작은 시스템에서는 기존의 방법들보다 오히려 느리다. Cell model에 더욱 적합하며, 주기경계조건에 적용 시 계산량이 크게 늘어나 속도가 느려진다. 또한, 한번에 계의 전체 에너지를 계산할 때 장점이 있어서, MC보다는 MD에 적합한 방법이다.

개인적인 의견을 말하자면, N 이 수백인 작은 계의 경우 Ewald 기반의 방법론이 우수하며, 천 개 안팎인 시스템에서는 MMM, 수 천 개인 경우 P3M(P3ME)의 활용도가 높았다. $N > 10,000$ 인 MD 계산에서는 FMM이 우수하였다.

위의 포텐셜 계산 방법들은 계 전체를 하나의 균일한 유전체로 가정하며, 유전율이 달라지는 경우에는 적용할 수 없는 방법들이다. 물을 비롯한 용매와 여러 연성 물질 간의 유전율 차이를 고려하면 상황이 좀 더 복잡해진다. 가령 물의 경우 유전율이 80 정도인데 반해 탄화수소 물질들의 경우 유전율이 대략 2~5 사이로 둘 사이에 큰 유전율 차이가 존재하는데, 이 때문에 유전체 표면에 유도 전하들이 발생하여 전기적 상호작용이 바뀐다.

앞서 언급한 것처럼 하전 밀도가 높지 않은 경우 기존의 Poisson 미분 방정식을 푸는 방법이 일반적으로 적용 가능하다. 하지만, 강하게 하전된 연성 물질에 적용할 수 있는 일반적인 방법론은 아직 없다.

- (1) 계가 판형 구조를 갖는 경우, 앞서 언급한 MMM 방법론을 응용하는 방법이 있다. 이미지 전하법을 이용한다. 판에 수직 방향으로 무한개의 가상 이미지가 생기는데, 이를 빠르게 수렴하는 series 합으로 다시 전개한 후, factorization 방법을 사용하여 총 전기력을 계산할 수 있다.⁷ 유전체의 비연속성에 의한 효과를 정확하게 계산할 수 있지만, 판형 구조에만 적용 가능하고 계산 속도가 느려서 작은 계에만 적용될 수 있는 방법이다.
- (2) 구형이나 좀 더 일반적인 기하를 갖는 경우 image charge reaction field 방법을 적용할 수 있으나, 정확도는 다소 떨어진다.
- (3) 좀 더 근본적인 방법으로 atomistic simulation을 이용하여 물을 직접 고려하는 방법이 있다. 이 때 사용하는 물의 모델은 물의 유전효과를 충분히 반영할 수 있어야 한다. 물을 직접 고려하면 물 분자 하나 당 대략 3~4개의 부분 전하를 계산에 반영해야 하는데, 대략 1 nm³당 물 분자가 33.3개 정도 존재하므로 10 nm×10 nm×10 nm의 작은 계를(흡착층의 상관거리가 수십 nm에서 μm에 이르는 점을 감안하면 셀크기가 매우 작다고 할 수 있다.) 전산 모사하기 위해 대략 10⁵개의 전하를 고려하여야 한다. 이는 FMM을 이용하더라도 아주 힘든 계산이다. 따라서, 아주 특수한 경우에만 사용가능하며, 조금 큰 계에서 사용하기 위해서는 전하 상호 작용도 단거리 상호 작용으로 가정한 후 과감한 cutoff을 도입하여 계산한다. 게다가, atomistic water 모델이 전기력 유전 효과를 정확히 반영한다는 보장이 없다(오히려 반영을 못하는 증거들이 존재한다).

계에 대한 모델링이 끝났으면, 이를 이용하여 MC/MD를 수행한다. MC의 경우 weighted sampling을 하는데, 주로 Metropolis scheme이 쓰인다. MC의 경우 기본적인 병진, 회전 자유도 하나씩 움직이는 시행(trial) 외에 여러 개의 자유도를 동시에 바꾸는 움직임도 자유롭게 고려할 수 있는 장점이 있는데, 이 경우 Metropolis scheme이 요구하는 세부 균형(detailed balance)이 깨어지지 않도록 주의할 필요가 있다. MD의 경우 시간에 따라 운동방정식을 적분하며 입자들을 움직인다. 이 때 적분 방법론이 중요한데, 가령 Langevin dynamics의 경우의 예를 다시 들면 다양한 stochastic integrator 중에서 정확도와 속도를 동시에 고려하여 연구 목적에 맞는 선택을 해야 한다.

전산 모사 과정은 크게 두 단계로 나뉘는데, 먼저 계를 평형 상태에 도달하도록 전산 모사하는 과정, 이후 평형 상태에서 통계적 평균을 구하는 단계가 있다(본 특집 평형 상태의 통계역학을 다룬다). 연성 복잡계의 경우, 자유도가 크고 에너지 지평선이 복잡하여 어고딕 표본(ergodic sampling)이

큰 이슈가 된다. 특히, 강하게 하전된 고분자 근처에서 전하들이 강하게 속박되는 경우, 이 속박 전하들이 고분자의 동역학적 시간 스케일을 매우 느리게 만든다. 이를 극복하기 위해 다양한 전산 방법론이 사용된다. Umbrella sampling, replica exchange molecular dynamics(REMD)를 통해 준안정 상태를 쉽게 극복하게 하거나, Wang-Landau⁸ 알고리즘 등을 이용한 multicanonical ensemble sampling을 도입하기도 한다. 하지만, 위의 방법론들의 간단한 계에서만 확실하게 작동할 뿐 복잡한 계를 제대로 작동하는지 여부는 확실치 않게 알려져 있지 않다. 분명한 것은 필자가 아는 수준에서 이러한 난점을 일반적으로 완전히 극복하는 방법론은 없다. 따라서, 하전 연성계를 전산 모사를 할 때는 이러한 점을 충분히 고려하여 여러 가지로 샘플링의 타당성을 확인하는 추가 노력이 필요하다. 아울러, 현재 논문으로 보고되고 있는 하전 복잡계의 여러 전산 모사 결과들도 제대로 표본 잡기가 되지 않았을 가능성이 적지 않은데, 계가 복잡하고, 하전이 강하면 강할수록 더욱 그렇다. 따라서, 이러한 결과들을 접할 때도 좀 더 비판적인 시각으로 수용할 필요가 있다.

지금까지의 논의에서는 물이나 용매를 균일한 유전체로 가정을 하였다. 하지만, 이 가정은 그림 2에서 보듯이 두 전하의 거리가 두 입자의 수화각(hydration radius)의 합보다 클 때만 유효하다. 일반적인 이온의 수화각이 2~3 Å인데 반해, 물 속에서 전하가 서로 다른 두 입자의 평균거리(Bjerrum length)가 대략 7 Å이므로 대개 이러한 가정은 큰 문제가 없다. 하지만, 이런 가정은 Hoffmeister series (ion) transport, water interface hydration, Jones-Dolye B coefficient, chemical reaction change 등)로 대변되는 specific ion 효과가 나타나는 많은 계에서 깨어지게 되는데, 특히 강하게 하전된 연성물질 표면에서는 모두 깨어진다고 봐도 좋다. 이런 현상은 기존의 Poisson 방정식에 반영이 되지 않는데, 이를 해결하기 위해 Andelman과 Orland는 물을 dipole로 보고, dipolar field 하에서 Poisson-Boltzmann 방정식을 제시하였다.⁹ 그러나, 이

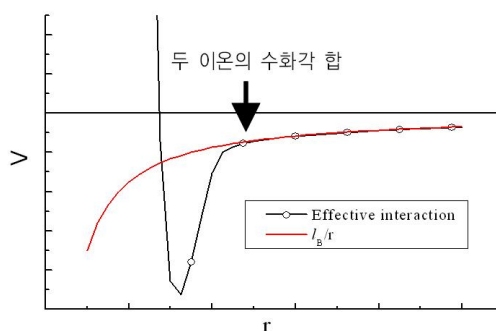


그림 2. 물 속의 두 반대 전하의 effective interaction과 물을 균일한 유전체로 가졌을 경우 전기장을 비교하였다. 두 전하의 거리가 수화각의 합보다 큰 경우, 물을 균일한 유전체로 근사하는 가정을 따르지만, 두 전하의 거리가 수화각의 합보다 가까워지면 둘 사이의 전기력이 더 강해진다.

방식은 물의 수소결합 등을 제대로 반영하지 않고 있다. Cai 가 제시한 Image charge solvation model¹⁰의 경우도 물의 구조적인 특성을 제대로 반영하지 못한다는 단점을 그대로 가지고 있다. 그 외에 몇몇 implicit model이 있지만, 현재 물의 구조적 특성과 수소결합을 모두 제대로 반영한 모델은 없다.

현재 대안은 큰 시스템엔 적용하지 못하더라도 atomistic simulation을 하는 것처럼 보인다. 하지만, atomistic model 에도 결정적인 문제가 있는데, 바로 force field 등 모델에 따라 전혀 상이한 결과를 준다는 것이다. 가령 가장 단순한 salt water에서 물의 확산 계수조차 모델에 따라 상반된 결과를 보이며, 특히 고전적 force field를 쓰는 모델 중에서 실험과 일치하는 것은 없다.

구체적으로 atomistic model의 난점은 바로 물과 이온의 분극성을 어떻게 반영하는가 하는 데에 있다. 예를 들어, 실험적으로 물과 공기 표면에 음의 전하가 표면에 몰리는데 (약간의 논란은 있지만, 여러 실험에서 공통적으로 음전하가 몰리는 것이 관측된다.), 분극성을 제대로 고려하지 않고 전산 모사를 하면 오히려 양의 전하가 표면에 몰리는 결과를 얻는다.¹¹ 또 다른 예로, KCl을 넣은 물에 넣고 물의 확산계수를 재면 순수한 물보다 물의 확산계수가 커지는데, 역시 분극성을 고려하지 않으면 확산 계수가 많이 낮아지는 결과를 얻으며, 분극성을 고려한 force field 모델을 사용해도 확산 계수가 높아지는 결과를 얻을 수 없다.¹² 즉, 양자 역학적인 고려를 하지 않은 모델들 중에 분극성과 specific 이온 효과를 제대로 반영하는 모델은 현재 없는 것으로 보인다. 따라서, Hoffmeister series 등 specific ion 효과를 전산모사로 연구해야 하는 입장이라면, 전산 결과를 무조건 신뢰하기보다, 모델이 갖고 있는 내재적 오류 가능성에 대해 좀 더 깊이 고려할 필요가 있다.

매우 복잡한 하전 연성계의 경우, 전산 모사로부터 데이터를 얻었다고 하더라도, 그 데이터를 유의미하게 해석하는 것은 또 다른 문제이다. 본 기사에서는 분량 관계상 생략하지만, 매우 중요하고 많은 연구가 진행되고 있는 부분이므로 본격적인 전산 모사 연구 전에 반드시 알아둘 필요가 있다.

3. 결론

생체 혹은 물을 내포한 연성 물질에는 무시할 수 없는 양

의 전하가 거의 항상 존재한다. 특히, 표면 근처에 전하들이 쏠리고 하전층이 분리되어 전기장이 생성된다. 이 전기장은 연성 물질의 구조, 상호작용, 동역학에 결정적인 역할을 하곤 한다. 분자 수준에서 하전 기작을 연구할 수 있는 방법론으로 전산모사가 가장 우월하며, 성공적으로 수행되고 있다. 연성 하전계는 구조의 미시성과 복잡성 때문에 기존의 거시 하전 계와는 다른 전산모사 방법론이 적용돼야 한다. 아직은 전산 모사법, 결과 해석법이 모두 완벽하지 않으므로, 모델 정립에서, 전산 연구, 해석 전반에 걸쳐 항상 주의를 기울여야 한다. 특히, 전산 모델이 원하는 물리적인 특성을 제대로 반영하는 지에 대해 자체적으로 검증하는 과정이 반드시 있어야 한다. 또한, 수화 또는, 강하게 하전된 표면 연구는 물을 직접적으로 고려하여야 하는데, 특히 물과 이온 등 입자들의 분극성을 고려해야 한다. 아직 이를 제대로 반영한 고전적 force field 가 없으므로, 연구 결과를 해석하는데 더욱 주의할 필요가 있다. 더 나은 전산 모사를 위해서는 해석 이론과 실험과의 교차 검증을 통해 하전 현상 자체를 더 깊이 이해해야 하며, 이를 토대로 더 나은 전산 모델을 개발할 필요가 있다.

참고문헌

1. M. Chaplin, *Water*, **1**, 1 (2009).
2. S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. A. Pincus, and Hone, D., *J. Chem. Phys.*, **80**, 5776 (1984).
3. J. Lekner, *Phys. A*, **157**, 826 (1989), R. Sperb, *Molecular Simulation*, **20**, 179 (1998).
4. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
5. (a) R. Strebel, and R. Sperb, *Mol. Simulat.*, **27**, 61 (2001); (b) A. Arnold, and C. Holm, *Comput. Phys. Commun.*, **148**, 327 (2002).
6. L. Greengard and Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 325 (1987).
7. (a) A. Arnold, J. Joaniss, and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **117**, 2496 (2002); (b) Y. S. Jho, M. W. Kim, P. A. Pincus, and F. L. H. Brown, *J. Chem. Phys.* **129**, 134511 (2008).
8. F. Wang, and D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2050 (2001).
9. A. Levy, D. Andelman, and H. Orland, *J. Chem. Phys.*, **139**, 164909 (2013).
10. Y. Lin *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 044105 (2011).
11. Y. Levin, A. P. dos Santos, and A. Diehl, *Phys. Rev. Lett*, **103**, 257802 (2009).
12. Y. Ding, A. A. Hassanali, and M. Parrinello, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **111**, 3310 (2014).