

미세기포의 안정성에 대한 분자동력학적모의

박명산, 홍성남

크기가 수십nm~수 μ m정도인 미세기포는 현시기 생물학과 의학, 환경과학, 공업 등에서 많이 리용되고있다. 특히 의학부문에서는 미세기포를 혈관에 넣어 초음파조영제로 리용하고있으며 최근년간에는 혈관속에서 기포의 수명을 늘여 DNA와 약물을 전달하기 위한 연구가 많이 진행되고있다.[1] 오존을 물에 풀어 소독제로 리용할 때 30min이 지나면 대부분의 오존이 없어지지만 오존기포를 나노화하면 6개월후에도 농도가 1mg/L까지 유지되므로 소독용으로 리용할수 있다. 논문에서는 분자동력학적방법을 리용하여 물속에서 미세기포의 안정성에 대한 모의를 진행하였다.

모 의 방 법

모의세포의 크기는 $V=9.5\text{nm}\times9.5\text{nm}\times9.5\text{nm}$ 로 하였으며 x, y, z 방향으로 주기적경계조건을 적용하였다. 물분자들사이의 호상작용포텐셜 SPC를 리용하여 정준집단(NVT)모의를 진행하였다. 모의는 대표적인 분자동력학모의프로그램인 GROMACS 4.5.5로 진행하였으며 27 000개의 물분자를 모의세포안에 고르게 배치하고 $T=300\text{K}$ 에서 평형화를 행한 다음 세포중심에서 반경 $R_{\text{초기}}$ 안의 물분자들을 제거하여 기포를 만들고 모의를 계속하였다. 모의에서는 서로 다른 5가지 크기의 기포를 만들고 모의를 진행하였다.(표 1)

표 1. 여러가지 모의조건과 결과

	N	$R_{\text{초기}}/\text{nm}$	R/nm
계 1	26 868	1.0	0
계 2	26 811	1.1	1.70
계 3	26 695	1.3	1.91
계 4	26 580	1.5	2.03
계 5	25 942	2.0	2.38

모의결과와 해석

모의세포의 매 변을 200등분하여 작은 그물세포로 나누고 비어있는 그물세포의 수를 계수하는 방법으로 체적을 구하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 초기 기포의 반경이 1.1nm인 계에서(그보다 큰 계에서도 마찬가지이다.)는 기포체적이 점차 커지면서 평형상태로 다가가지만 반경이 1.0nm인 기포는 체적이 점차 작아지다가 없어지고만다.

비어있는 그물점의 위치가 $r_i(i=1, \dots, M)$ 이면 기포의 중심위치는

$$r_0 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M r_i \quad (1)$$

로 된다. r_0 을 중심으로 기포가 대칭이라고 가정하고 중심점으로부터의 거리에 따르는 밀도변화를 보면 식

$$\rho(r) = \frac{\rho_{\text{액체}} + \rho_{\text{증기}}}{2} + \frac{\rho_{\text{액체}} - \rho_{\text{증기}}}{2} \text{th}\left(\frac{r-R}{\omega}\right) \quad (2)$$

를 리용하여 계산한 결과는 우리의 모의결과와 잘 맞는다. 위의 식에서 $\rho_{\text{액체}}$ 는 액체의 밀도이며 $\rho_{\text{증기}}$ 는 기포안의 포화증기의 밀도인데 그 값이 아주 작기때문에 이 값을 0으로 놓는다. ω 는 맞추기파라메터로서 모의한 계들에서 0.199~0.210의 값을 가진다.

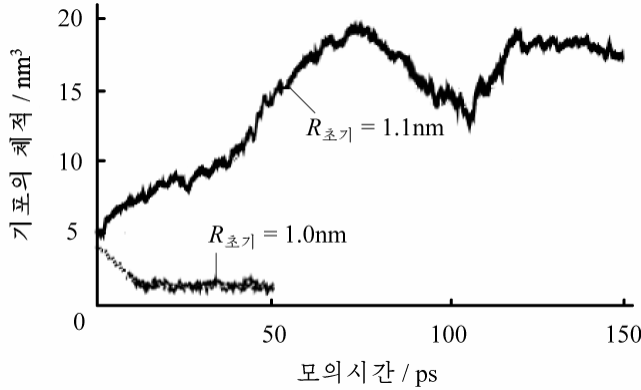


그림 1. 모의시간에 따르는 기포의 체적변화

비리알상태방정식을 리용하여 기포로부터 멀리 떨어진(즉 $r > R+1$ (nm)) 위치에서 액체의 압력을 계산하였다.

모의온도 300K에서 기포의 크기에 따르는 액체의 압력변화는 그림 2와 같다.

L-J포텐셜[2], TIP4P를 리용할 때와 같이 나노기포의 주위에서 액체의 부압력은 큰 값을 가지며 이것은 기포주변의 액체가 세게 불어난 상태라는것을 보여준다.

이것은 기포의 크기에 따르는 액체의 밀도변화(그림 3)를 보아도 확인할수 있다. 그림 3에서 보는바와 같이 기포의 반경이 작은 경우 기포주변의 액체가 보다 더 세게 불어나며 여기서 반경이 ∞ 라는 것은 기포가 없는 경우 물의 밀도를 계산한것이다.

논문에서는 또한 기포의 반경이 1.0nm인 경우 각이한 온도(280, 300, 320, 340, 360K)에서 그것의 붕괴과정을 모의하였다.

류체력학적으로 기포가 매우 빨리 붕괴될 때 시간에 따라 그것의 반경은 식

$$R(t) = R_0 \left(\frac{t_c - t}{t_c} \right)^{2/5} \quad (3)$$

에 따라 변한다. 여기서 R_0 은 기포의 초기반경, t_c 는 붕괴시간으로서 그것은 모의과정에 결정된다.

각이한 온도에서 얻은 붕괴시간은 표 2와 같으며 각이한 온도에서 시간에 따르는 기포반경의 변화를 그림 4에 보여주었다. 그림에서 점들은 모의한 결과이며 곡선은 식 (3)에

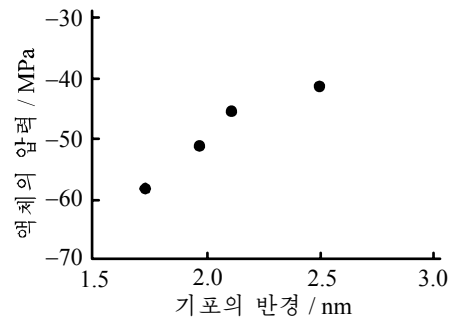


그림 2. 기포의 반경에 따르는 액체의 압력변화

의하여 계산한 값으로서 아주 잘 일치하며 온도가 280K으로부터 360K으로 증가할 때 기포의 수명은 절반정도 작아진다. 이것은 TINKER를 리용한 실험결과와 아주 류사하다.

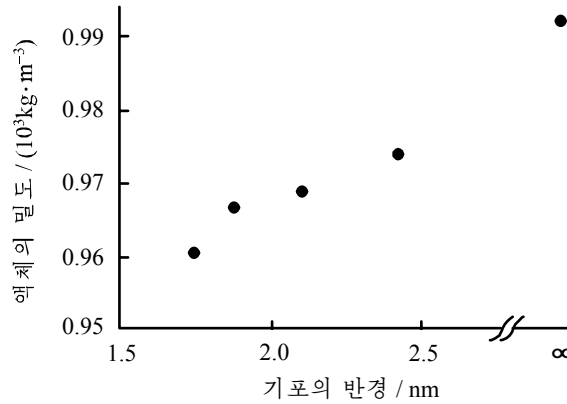


그림 3. 기포의 반경에 따르는 액체의 밀도변화

표 2. 모의온도에 따르는 기포의 붕괴시간

온도/K	280	300	320	340	360
붕괴 시간/ps	8.5±0.1	6.7±0.1	5.8±0.1	4.8±0.1	3.9±0.1

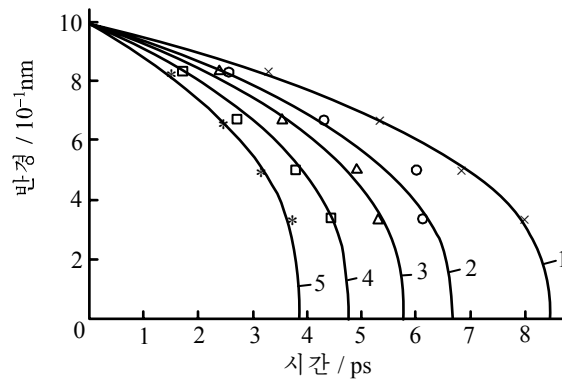


그림 4. 각이한 온도에서 시간에 따르는 기포반경의 변화
1-5는 온도가 각각 280, 300, 320, 340, 360K인 경우

맺는 말

- 1) 나노기포주위의 액체는 큰 부압력을 가진다. 즉 액체는 세계 불어난 상태에 있다.
- 2) 280-360K에서 기포가 수축될 때 그것은 Rayleigh-Plesset방정식에 따른다.

참고 문헌

- [1] An T. Nguyen et al.; WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 6, 316, 2014.
- [2] M. Matsumoto et al.; Fluid Dynamics Res., 40, 35, 2008.

Molecular Dynamics Simulation on the Stability of Nanobubbles

Pak Myong San, Hong Song Nam

We calculated the collapse time of nanobubbles with the simulation temperature and found that the liquid surrounding nanobubbles has large negative pressure. And at 280–360K, nanobubble followed the Rayleigh-Plesset equation when it is shrunk.

Key words: nanobubble, molecular dynamics simulation