

A Direct Molecular Dynamics Simulation Study on the Conformational Dynamics of Graphene

권슬기, 박수현

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동) 서강대학교, 화학과, 121-742.

전화: (02) 716-8889, 이메일: ksulgio7@sogang.ac.kr ; eigrisi@hanmail.net

Chemworks (or Chemworks2) ID: ecc13_ SGU_nanobio

초록

그래핀에 대한 이론 연구는 주로 계산이 용이한 코스그레인 (Coarse-grained) 모델을 이용한 분자동역학 시뮬레이션을 토대로 이루어져 왔다. 하지만 그래핀 고분자 복합체, 표면이 개질된 그래핀의 구조 등에 대한 원자 수준의 총체적인 정보는 거시적인 (Macroscopic) 코스그레인 모델을 바탕으로 한 분자동역학 시뮬레이션으로는 얻을 수 없다. 따라서 본 연구에서는 전자 구조 계산 및 원자 수준 모델의 Born Oppenheimer Molecular Dynamics 를 이용하여 작은 그래핀 분자의 구조 (Structure)와 형태동역학 (Conformational Dynamics)에 대한 정보를 얻고, 이를 바탕으로 한 코스그레인 모델을 구축하였다. 더 나아가 이 코스그레인 모델을 이용하여 전기전도성 네트워크와 고분자-그래핀 복합체의 구조 등에 대해 살펴보고자 한다.

핵심어 : Graphene, Conformational Dynamics, BD, BOMD, Percolation Network

서론

차세대 신소재로 각광받고 있는 그래핀(Graphene)은 뛰어난 전기적, 광학적, 기계적 특성 때문에 반도체를 비롯한 다양한 산업 전반에 재료물질로 널리 사용되고 있으며, 다양한 실험 연구 및 이론 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 그래핀이 고분자 복합체의 구성 요소로 쓰이거나 그 표면이 고분자에 등에 의해서 개질되는 등의 복잡한 시스템에 대한 계산화학적 연구는 양자계산을 통해 연구하기 어렵기 때문에, 코스그레인 모델(Coarse-grained Model)을 이용한 시뮬레이션을 수행하는 경우가 많다.²⁻⁴ 그러나 코스그레인 모델은 정확한 분자의 정보를 반영하지 않은 채 시뮬레이션이 이루어진다. 따라서 본 연구에서는 양자계산에 근거한 Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)를 수행해 그래핀의 원자 수준의 정보를 얻은 후, 이를 통해 분자정보를 잘 반영하는 코스그레인 모델을 구축하여 보다 정확한 이론연구를 수행하고자 하였다.

그래핀을 사용해 전기전도도를 높인 고분자 복합체의 경우, 그래핀 분자 자체가 가지는 전기적 특성보다는 그것들이 고분자 안에서 전기적인 네트워크를 형성하는 방식에 의해 복합체의 전기전도도가 더 크게 좌우된다.^{5,6} 즉 고분자 복합체 같이 그래핀이 실제 산업에서 사용되는 방식에 관련된 이론 연구는, 그래핀 분자 수준의 자세한 정보보다 거시적인(Macroscopic) 정보에 대한 연구에 더 초점이 맞춰져 왔다. 그러나 양자계산을 통한 시뮬레이션 연구는 시간이 오래 걸리고 계산가능한 시스템의 크기가 제한적이므로 위와 같은 거시적인 특성을 알아보기 위한 시뮬레이션 연구는 비교적 계산이 쉽고 빠른 코스그레인 모델을 이용해 Molecular dynamic 혹은 Monte Carlo simulation을 수행하는 경우가 많다. 그러나 코스그레인 모델 자체는 분자적인 특성을 완전히 반영하는 모델이 아니기 때문에 분자 수준의 특성이 거시적인 특성에 어떠한 영향을 주는지 알 수 없다는 한계가 존재한다. 본 연구에서는 분자 정보를 잘 반영한 코스그레인 모델 구축을 위해, BOMD를 통해 그래핀의

구조 (Structure) 및 형태 동역학 (Conformational dynamics) 에 대한 원자수준의 정보를 얻은 후, 이를 코스그레인 모델을 사용한 Brownian Dynamics(BD) 시뮬레이션과 비교하여 코스그레인 모델의 굽힘 힘 상수 (Bending-force constant) 를 찾는 것을 목표로 하였다.

더 나아가 위에서 세운 코스그레인 모델을 사용하여 고분자 복합체의 전기전도성을 설명하는 이론 중 하나인 Percolation Theory⁷ 에 대해 연구할 것이다. 실제 고분자 복합체를 사용하는 산업에서의 이슈는 어떻게 하면 적은 양의 전도성 물질을 이용해 높은 전기전도도를 내는가에 달려있다. 고분자 복합체의 전기전도도(S)는 $S \sim (\phi - \phi_c)^{\nu}$ 의 법칙을 따른다. (ϕ : 전도성 물질의 부피 분율, ϕ_c : percolation threshold) 고분자에 넣어주는 전도성 물질이 고분자 안에서 어떤 구조나 동역학적 특성을 갖는지에 따라 percolation threshold (ϕ_c)가 변하게 되고, 이는 고분자의 전기전도성에 큰 영향을 미친다.⁸ 그래핀의 Percolation threshold 가 그래핀의 구조와 형태 동역학에 따라 어떻게 달라지는지에 관해 분자수준의 정보가 잘 반영된 코스그레인 모델을 사용하여 체계적인 연구를 진행할 계획이다.

이론 및 계산방법

본 연구는 크게 두 단계로 나뉜다. 먼저, BOMD 를 통해 얻은 그래핀의 원자수준의 정보를 BD 시뮬레이션을 통해 얻은 정보와 비교하여 그래핀 분자의 정보를 잘 반영한 코스그레인 모델을 세운다. 그 다음, 이렇게 세운 코스그레인 모델을 사용하여 고분자 복합체 안에서 그래핀의 percolation network 에 대한 시뮬레이션을 진행한다. 각 단계의 자세한 이론 및 계산방법은 다음과 같다.

1. Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)

그래핀의 단위격자(Unit cell)를 벤젠고리 형태의 탄소원자 6 개로 간주한다. 하나의 단위격자 중심으로 주위를 둘러싸는 단위 격자의 층 수를 ‘Shell’ 이라 정의하였다.

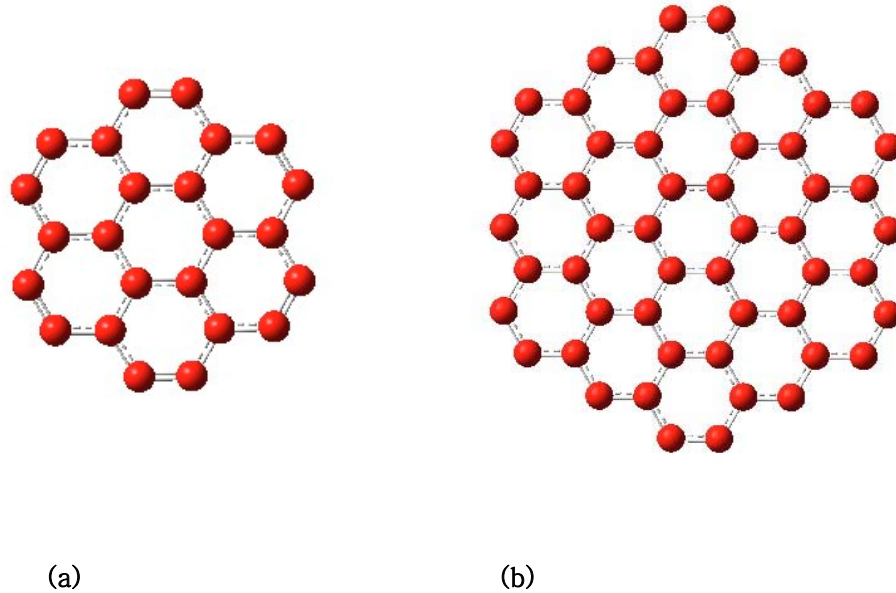


그림 1. (a) 1 shell 그래핀 모델 (b) 2 shell 그래핀 모델

Gaussian 03 을 통해 1 shell 과 2 shell 원자수준 그래핀 모델에 대해 BOMD 를 수행하였다. 이 시뮬레이션은 HF/3-21G 를 사용하여 소정준 앙상블 (NVE, microcanonical) 에서 수행되었으며 에너지의 그레디언트 (Gradient) 까지만 계산하였다. 시뮬레이션 결과로 그래핀의 원자배치 궤적 (Configuration Trajectory) 을 얻은 후 이것을 이용하여 그래핀의 구조와 형태 동역학을 알아본다.

2. Coarse-grained Brownian Dynamics (BD) & Monte Carlo (MC) Simulation

BOMD 와는 독립적으로, 코스그레인 그래핀 모델에 대해 GROMACS(version 4.6) 를 사용하여 Brownian Dynamics(BD)⁹ 를 수행하였다. 그래핀의 단위 격자를 탄소 6 개로 이루어진 고리 형태로 정의한 후, 이 단위격자를 직경 1σ 의 구형의 입자로 나타내었다. 입자

간에는 반데르발스 상호작용을 포함한 몇 가지 위치 에너지 함수가 적용된다. 결합 에너지로는 FENE potential, $V_{\text{FENE}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} k_{ij} R_0^2 \ln(1 - \frac{r^2}{R_0^2})$, 과 Cosine-based bending potential, $V_{\text{Angle}}(\theta) = k_{ijk}(\cos\theta - \cos\theta_0)^2$, 을 사용하였다. FENE Potential 은 서로 결합하고 있는 두 입자 사이에 적용되며, 에너지가 최소가 될 때의 입자간 거리는 $R_0 = 1\sigma$ 이다. Cosine bending potential 은 서로 연결된 세 개의 입자간에 적용되며 기준이 되는 각은 $\theta_0 = \pi$ (radian) 로 설정하였다. k_{ijk} 값이 클수록 분자의 단단한 정도(Stiffness) 가 증가한다. 비결합 에너지는 Lennard-Jones Potential, $V_{\text{LJ}}(\mathbf{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$, 을 사용하였다.

본 연구에서 BOMD 와 BD 를 비교하여 얻으려고 하는 코스그레인 파라미터는 굽힘 힘상수인 k_{ijk} 값이다. 현재 연구는 BOMD 를 통해 얻은 결과값을 이용해 적절한 k_{ijk} 값을 찾아가는 단계에 있다. BOMD 와 BD 를 수행하여 각각에 대해 원자배치 궤적을 얻고, 이것을 그래핀의 구조와 형태 동역학 분석에 사용하였다.

그래핀의 구조는 회전 반경(Radius of gyration, R_g) 과 Persistence segment(s_p)을 통해 분석하였다. 회전 반경, $R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{\mathbf{R}}_i - \bar{\mathbf{R}}_{\text{cm}})^2$ 은 그래핀 전체의 무게중심으로부터 각 원자간 거리계산을 통해 구하였다. Persistence segment, $s_p = (\ln(\cos\theta))^{-1}$ 는 중심에 있는 단위격자가 주위의 6 개 단위격자와 이루는 각 θ 를 사용하여 계산하였다.

그래핀의 형태 동역학은 R_g 에 대한 Time correlation function(TCF) 과 연관이 있다. 표준화된 TCF, $C_{\text{rg}}(\mathbf{t}) = \frac{\langle \mathbf{R}_g(\mathbf{t})\mathbf{R}_g(0) \rangle - \langle \mathbf{R}_g \rangle^2}{\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle - \langle \mathbf{R}_g \rangle^2}$ 는 0 에서 1 사이의 값을 갖는다. $C_{\text{rg}}(\mathbf{t}) = e^{-1}$ 이 되는 시간을 relaxation time (τ_{rel}) 로 정의하고 τ_{rel} 을 통해 그래핀의 형태 동역학이 얼마나 빠르게 변화하는지 분석하였다.

고분자 복합체 안에 있는 그래핀의 Percolation behavior 에 대한 연구 k_{ijk} 의 확립 후에 체계적으로 이루어진다. 고분자 안에서 그래핀은 양자역학에서 말하는 tunneling process 를 통해 전자를 전달하게 되는데, 두 그래핀 분자가 tunneling process 가 가능한 거리 (tunneling distance) 안에 놓여 있을 때 이를 전기적으로 연결되었다고 간주한다. 이렇게 연결된 그래핀이 시스템 전체를 관통하는 경로를 형성할 때, Percolation network 가 형성되었다고 하며 이 경우 고분자 복합체는 전기전도성을 갖는다. Percolation network 가 형성될 확률은 그래핀의 농도가 percolation threshold (ϕ_c) 를 넘어 갈 때 0 에서 1 로 급격하게 증가한다. Percolation network 가 생성될 확률, P_{perc} 은 Metropolis 알고리즘을 기반으로 한 Monte Carlo Simulation 을 통해 계산하였으며, $P_{perc} = 0.5$ 가 될때의 농도를 ϕ_c 라 정의하였다.

결과 및 토의

1.BOMD

(a) 구조

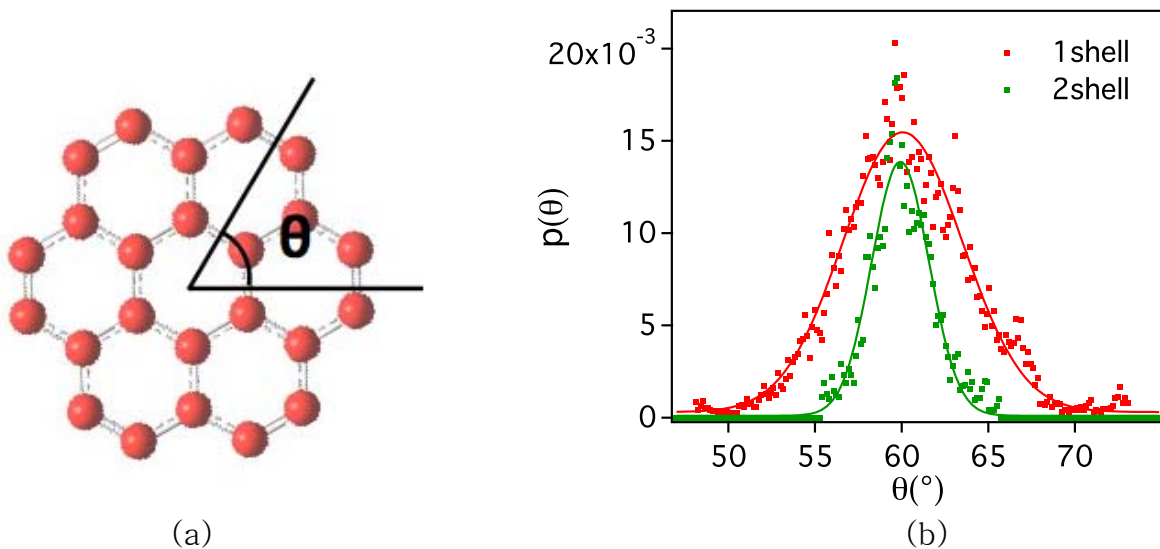


그림2. (a) θ 의 정의 (b) 1 shell과 2 shell의 각도 분포 θ 에 대해 분포 $p(\theta)$ 를 도시하였다.

$p(\theta)$ 가 가우시안 분포를 따르는 모습을 보인다.

각도 분포를 살펴본 결과, 1 shell의 경우 대략 50°에서 70°의 분포를 가지고 있으며 2 shell의 경우 대략 55°에서 65°의 분포를 가지고 있다. 1 shell과 2 shell 모두 60°를 중심으로 한 가우시안 분포를 따른다. Shell의 갯수에 대한 각도 분포의 경향성을 더 자세히 알아보기 위해 shell의 갯수를 늘려가며 각도 분포를 계산해야 할 것이다.

	1shell	2shell	2shell/1shell
R_g°	5.68±0.09	8.875±0.017	1.561±0.02
R_g	5.83±0.09	8.894±0.017	1.524±0.02

표1. Radius of gyration (1 Bohr = $5.2917 \times 10^{-11} \text{m}$), R_g° 는 최적화된 구조(Optimized geometry)에서의 R_g 이며 R_g 는 전체 시간에 대한 회전반경의 평균이다.

1 shell과 2 shell 모두 R_g 가 최적화된 구조(Optimized geometry)에서의 회전반경(R_g°)보다 증가한 양상을 보인다. 이는 최적화된 구조에서 시뮬레이션이 시작된 후 분자가 진동하여 회전반경이 증가한 것으로 보인다. R_g 와 R_g° 에 대해 1 shell과 2 shell의 비를 살펴본 결과 각각 1.561, 1.524로 비슷한 값을 나타냈다. 더 큰 그래핀 분자에 대해서도 R_g 의 비와 R_g° 의 비는 유사한 값을 가질 것으로 기대된다.

(b) 형태 동역학

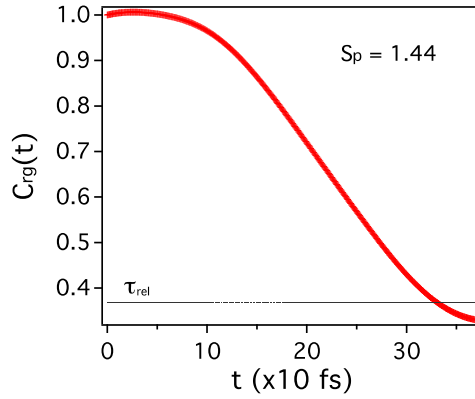


그림3. 1 shell의 $C_{rg}(t)$. 시간에 대한 R_g 의 상관정도가 시간이 길어질수록 감소한다.

$C_{rg}(\tau_{rel}) = e^{-1}$ 이 되는 시간을 τ_{rel} 라 한다. 시간이 τ_{rel} 만큼 지난 후 부터 R_g 가 시간에 대해 상관성이 없다고 간주한다. 1 shell의 경우, $\tau_{rel} = 331\text{fs}$ 이다. 2 shell은 계산 중에 있으며 BD 를 통해 $C_{rg}(t)$ 를 계산했을 때 shell의 개수가 증가할 수록 τ_{rel} 이 증가하는 경향성을 보였기 때문에 τ_{rel} 이 1 shell보다 클 것으로 예상된다. Persistence segment (s_p)는 1 shell의 경우, $s_p = 1.44$ 이다.

2. BD & MC 시뮬레이션

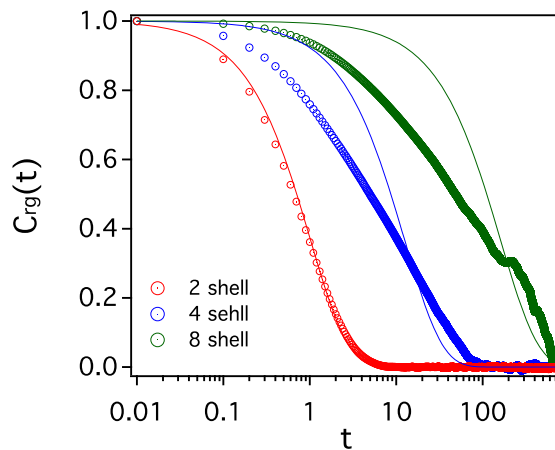


그림 4. $k = 2$ 인 코스그레인 모델에 대한 $C_{rg}(t)$. Shell의 개수가 증가할 수록 $C_{rg}(t)$ 가 천천히 감소한다.

BD 시뮬레이션을 통해 $C_{rg}(t)$ 의 경향성을 확인하기 위해 임의의 k_{ijk} 을 사용하여 $C_{rg}(t)$ 를 계산하였다. 코스그레인 모델을 이용하여 계산한 $C_{rg}(t)$ 는 2 shell , 4 shell, 8 shell에 대해 각각 $\tau_{rel} = 1.0, 12.5, 160.8$ 로 shell이 커질 수록 τ_{rel} 이 점점 증가한다. 즉, 그래핀의 크기가 커질수록 형태 동역학이 점점 느려지는 것을 알 수 있다. 앞으로 k_{ijk} 값을 찾아갈 예정이다.□

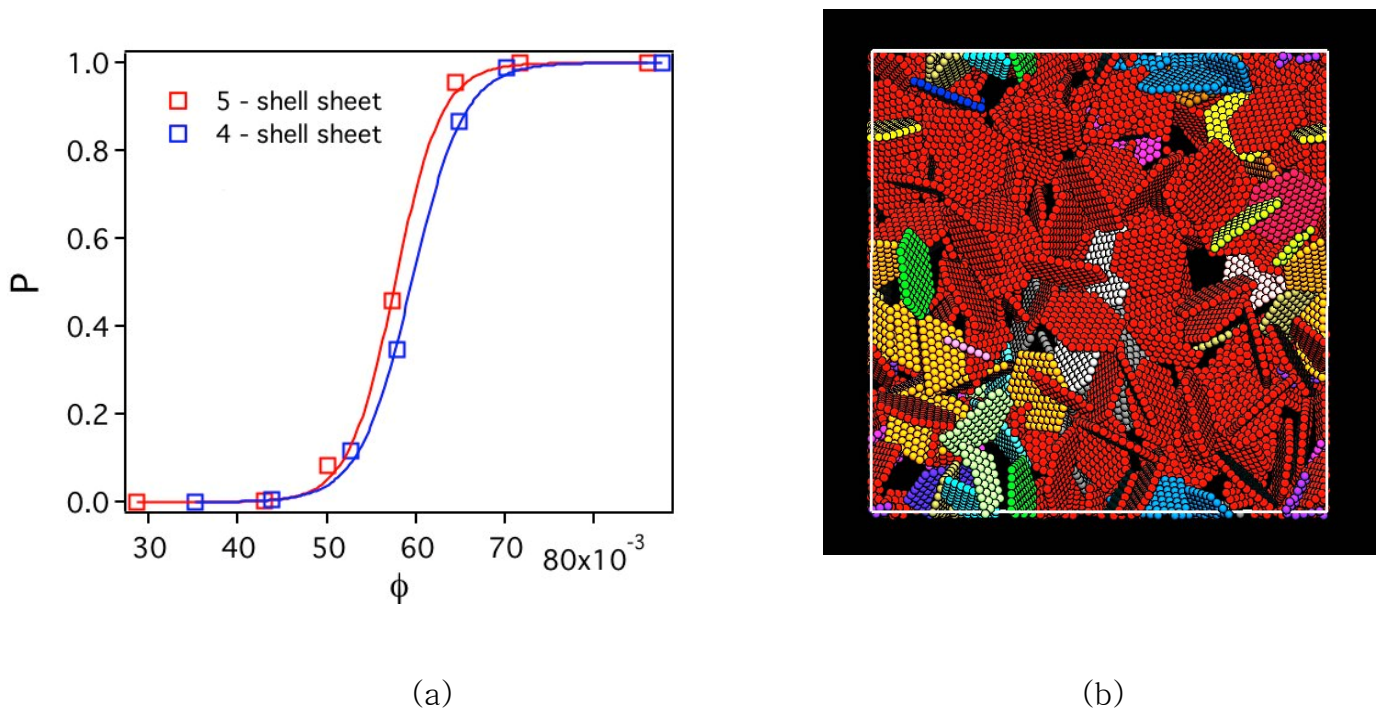


그림5. (a) 그래핀의 부피분율(ϕ)에 따른 percolation network 생성 확률(P_{perc}).

(b) 빨간색으로 표시된 그래핀은 percolation network에 참여하는 분자이고, 다른 색으로 표시된 그래핀은 percolation network에 참여하지 않는 분자이다.

이렇게 얻은 구조와 형태동역학 정보를 이용하여 코스그레인 모델을 구축하여 percolation threshold 가 어떻게 변하는지 보고자 한다. MC 시뮬레이션을 통해 $k_{ijk} = \infty$ 인 경직된

그래핀에 대해 threshold 를 계산한 결과 $\phi_c = 0.0573$ 이다. BOMD 와 BD 로 구하게 될 그래핀의 분자적 특성을 잘 반영한 k_{ijk} 값을 사용하여, 그래핀의 percolation behavior 에 대한 체계적인 연구를 진행할 계획이다.

결론

본 연구는 1 shell 과 2 shell 그래핀에 대해 BOMD 와 BD 를 수행하여 그래핀의 분자적 특성을 반영하고 있는 코스그레인 모델을 확립하고, 이를 통해 고분자 복합체 내 그래핀의 Percolation behavior 에 관하여 연구하고자 하였다. 그래핀의 분자적 특성 중에서도 굽힘 힘 상수, k_{ijk} 를 찾고자 하였다. Shell 의 개수가 증가할 수록 R_g 에 대한 τ_{rel} 이 감소하는 것을 알 수 있었다. 앞으로 해야할 일은 BOMD 와 BD 의 결과를 바탕으로 비교하여 적절한 k_{ijk} 를 찾고, 이를 사용하여 그래핀의 percolation behavior 에 미치는 그래핀의 분자적 특성에 대해 체계적으로 연구를 진행 할 계획이다.

참고문헌

1. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach et al, *Nature*, 442, 282 (2006)
2. B. Ghosh and S. Misra *J. Appl. Phys*, 110, 043711 (2011)
3. D. Kauzlarić, P. Espanol, A. Greiner, S. Succi, *J. Chem. Phys*, 137, 234103 (2012)
4. S. Ghosh, M. Arroyo, *J. Mech. Phys. Solids*, 61, 235 (2013)
5. D. C. Lee, G. Kwon, H. Kim, H. J. Lee, B. J. Sung, *Appl. Phys. Express*, 5, 045101 (2012)
6. G. Kwon, Y. Heo, K. Shin, B. J. Sung, *Phys. Rev. E*, 85, 011143 (2012)

7. B. J. Last, D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett*, 27, 1719 (1971)
8. G. Kwon, K. Shin, B. J. Sung, *Appl. Phys. Lett*, 94, 193108 (2009)
9. A. C. Brańka, D. M. Heyes, *Phys. Rev. E*, 58, 2611 (1998)
10. M. Rubinstein, R. Colby, *Polymer physics* (2003)