

열역학 물성 예측을 위한 분자 시뮬레이션 소프트웨어의 개발

장재언[†]

서울시립대학교 화학공학과
130-743 서울시 동대문구 시립대길 13
(2010년 10월 3일 접수, 2010년 11월 19일 채택)

Development of Molecular Simulation Software for the Prediction of Thermodynamic Properties

Jaeon Chang[†]

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Siripdae-gil 13, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea
(Received 3 October 2010; accepted 19 November 2010)

요 약

몬테칼로 시뮬레이션 방법을 사용하여 유기화합물의 열역학적 물성을 예측하는 새로운 분자 시뮬레이션 소프트웨어를 개발하였다. 분자 구조, 분자간 포텐셜 에너지 함수와 엄밀한 통계역학적 원리로부터 많은 분자들을 포함한 계의 거동에 대한 확률 분포를 구하고 거시적인 계의 열역학적 물성을 계산한다. 본 연구에서 개발된 소프트웨어 cheMC는 윈도우즈 플랫폼에 기반하여 사용자 접근성이 좋고, 가시화 도구 및 차트 생성 기능 등 직관적인 인터페이스로 시뮬레이션 관리가 쉽다. 분자 시뮬레이션은 기존의 상태 방정식을 사용한 열역학 물성 연구를 보완하고, 향후 그 역할이 점점 더 커질 것으로 기대된다.

Abstract – By using Monte Carlo simulation method we developed a new molecular simulation software which can be used to predict the thermodynamic properties of organic compounds. Starting from molecular structure and intermolecular potential function, rigorous statistical mechanical principles give a probability distribution for the behavior of a system containing many molecules, which enables us to calculate macroscopic thermodynamic properties of the system. The software developed in this work, cheMC, is based on Windows platform providing with easy access. One can efficiently administrate simulations by using an intuitive interface equipped with visualization tool and chart generation. It is expected that molecular simulations supplement the equation of state approach and will play a more important role in the study of thermodynamic properties.

Key words: Molecular Simulation, Monte Carlo, Thermodynamic Property, Chemical Potential, Expanded Ensemble

1. 서 론

유기 화합물의 열역학적 물성의 정확한 예측은 화학공정 설계에서 필수적인 요소이다. 물성에 대한 직접적인 실험 데이터가 부재하는 경우에는, 이심인자(acentric factor)를 매개변수로 하는 다양한 실험식, 상관관계표, 또는 상태방정식으로 예측하는 방법들이 사용되어 왔다[1]. 유기화합물이 비극성이거나 극성이 약한 경우에는 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식[2] 또는 Peng-Robinson(PR) 상태방정식[3] 등이 공학적인 측면에서 만족스러운 정확도로 열역학적인 거동을 표현한다. 그러나, 분자 수준의 엄밀한 통계역학적 관점에서 보면, 화학공학에서 사용되는 기존의 상태방정식들은 이론적인 한계들을 가지고 있다. 예를 들어, PR 상태방정식은 분자들간의 척력에 의한 배타적 부피 효과를 정확하게 표현하지 못한다. 그

이유는 3차 비리얼 계수 이상에 대해서는 부정확한 것으로 알려진 van der Waals 상태방정식의 척력 항을 차용하였기 때문이다. 따라서, PR 상태방정식이 실험 데이터에 의해서 검증된 조건을 벗어나서 사용되면 정확도가 상당히 떨어질 수 있다. 최근의 연구 동향으로 엄밀한 통계역학적 이론에 기초한 상태 방정식 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 가변적 매개변수의 물리적인 의미를 명확히 하여 물성 예측의 정밀도를 향상시키는 방향으로 발전하고 있다.

한편, 물성을 예측하는 새로운 방법은 보다 직접적인 분자 시뮬레이션을 이용하는 것이다. 분자의 구조 및 분자간의 힘과 같은 미시적 특성으로부터 거시적인 물성을 계산하는 방법으로서, 분자동역학(molecular dynamics) 시뮬레이션과 몬테칼로(Monte Carlo) 시뮬레이션으로 크게 구분된다[4]. 분자 시뮬레이션 방법들은 많은 계산 자원을 요구함으로써 인하여, 고속 컴퓨터나 워크스테이션 환경에서 개발되어왔다. 학계를 중심으로 개발되어 준상용화된 분자 시뮬레이션 프로그램으로는 대표적으로 AMBER[5], CHARMM[6] 등

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjaee@uos.ac.kr

을 들 수 있다. 이들은 대부분 유닉스 환경에서 텍스트 기반의 명령어인 스크립트 제어를 통하여 구동되는 방식을 가진다. 유닉스 기반의 준상용 프로그램들은 소스 코드에 대한 부분적인 접근을 허용하는 이점이 있으나, 사용자의 측면에서는 사용법을 숙달하기가 어렵고, 유닉스 환경을 구축하여야 하므로 비전문가 또는 실험 연구자들이 접근하기 어렵다. 최근의 고성능 PC가 워크스테이션을 실질적으로 대체하면서, 분자 시뮬레이션 프로그램이 윈도우 환경에서 구동이 가능하게 되었다. 윈도우 플랫폼에서 운용되는 분자 모델링 소프트웨어로서 Accelrys사의 Material Studio[®][7]와 같은 상용 프로그램을 들 수 있다. 하지만, 상용화된 분자 시뮬레이션 소프트웨어들은 가격이 상당히 높고, 소프트웨어의 특성상 기술 종속을 유발할 가능성이 있다. 국가의 산업 구조가 지식 기반으로 점점 이행함에 따라, 국내에서도 미국을 비롯한 선진국 수준의 분자 시뮬레이션 소프트웨어를 개발할 수 있는 환경과 기초 기술을 확보할 필요성이 점점 커지고 있다.

본 연구에서는 몬테칼로 시뮬레이션에 대한 통계역학적인 원리를 바탕으로 열역학적인 물성들을 예측하는 계산 프로그램을 개발하는 과정을 설명한다. 유기 화합물의 분자구조 및 분자간 포텐셜 에너지 함수를 입력 데이터로 사용하여, 많은 분자들의 통계적인 거동을 확률 분포로 묘사하고 미시적인 물리량의 평균 값을 취함으로써 거시적인 물성을 예측한다. 본 연구에서 개발된 분자 시뮬레이션 소프트웨어인 cheMC(chemical engineering Monte Carlo)[9]를 활용하여 열역학적 물성을 계산하는 간단한 사례를 설명한다. cheMC는 사용자 환경의 표준으로 자리잡은 윈도우 플랫폼에 기반하여 사용자 접근성을 높였다. 본 연구의 주된 목적은 분자 시뮬레이션의 세부적인 기법에 익숙하지 않은 비전문가들도 상대적으로 쉽게 분자 시뮬레이션을 활용할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

2. 몬테칼로 시뮬레이션의 원리

컴퓨터 성능의 향상과 계산 알고리즘의 발전을 바탕으로, 분자 시뮬레이션으로 유기화합물의 열역학적 물성을 직접 계산하는 것이 가능하게 되었다. 분자 시뮬레이션은 많은 분자들로 구성된 계의 통계적 거동과 거시적 물성들을 엄밀하게 예측하는 방법으로서, 결정론적인 뉴턴 역학에 근거한 분자동역학 시뮬레이션과 확률론적인 앙상블 방법에 근거한 몬테칼로 시뮬레이션 방법으로 크게 나뉜다[4]. 이러한 분자 시뮬레이션 방법들은 계를 구성하는 원자들 사이의 상호작용 에너지를 묘사하는 포텐셜 모델을 입력 데이터로 요구한다. 다양한 유기 화합물들에 적용할 수 있는 포텐셜 모델들의 집합을 역장(force field)이라고 하며, 분광학적 데이터, 양자화학 계산 결과와 열역학적 물성 자료 등을 바탕으로 결정된다. 분자동역학 시뮬레이션에서는 분자들을 구성하는 각 원자들에 대하여 뉴턴의 운동 방정식을 적분하여 원자들의 위치와 속도를 시간에 따라 구한다. 거시적 물성에 대응하는 미시적인 물리량이 원자들의 위치와 속도의 함수로 표현되는 경우에(온도, 압력, 내부에너지, 표면장력 등), 그 미시적인 물리량의 시간 평균을 구함으로써 거시적 물성의 값을 계산한다.

몬테칼로 시뮬레이션은 평형 상태에서 분자들의 통계적인 거동을 확률밀도 함수로서 파악하는 방법이다. 분자들을 구성하는 원자들의 위치를 변화시키고, 위치 변화에 따르는 에너지 변화량에 의해서 새롭게 만들어진 위치를 채택하거나 기각한다. 이러한 일련의

Markov 과정을 반복하면 최종적으로 계의 미시적 상태(원자들의 위치)의 발현 확률이 볼츠만 분포가 되도록 고안되었다. 평형상태를 규정하는 열역학적 변수들의 조합에 대응하는 앙상블(거시적 열역학적 상태에 대응되는 많은 미시적 상태들의 모음)을 선택할 수 있으며, 마이크로캐노니컬(microcanonical) 앙상블, 캐노니컬(canonical) 앙상블, 그랜드캐노니컬(grandcanonical) 앙상블, 등온등압 앙상블 등의 기본적인 앙상블들과 상평형을 직접 예측하는 Gibbs 앙상블, 자유에너지 계산에 사용되는 확장(expanded) 앙상블 등으로 구분된다. 미시적 물리량의 평균 값을 취하여 열역학적인 물성을 계산하는 경우에는, 어떠한 앙상블을 쓰더라도 그 결과가 동일하므로 용도에 따라서 적합한 앙상블을 선택하는 것이 가능하다. 본 논문에서는 가장 간단한 캐노니컬 앙상블을 먼저 살펴보고, 새로운 시뮬레이션 기법으로서 확장 앙상블을 이용하여 화학포텐셜을 계산하는 원리를 설명한다.

2-1. 캐노니컬 앙상블

캐노니컬(NVT) 앙상블은 일정한 수의 분자들을 포함하는 계가 일정한 온도와 부피를 가질 때, 이에 해당하는 계의 미시적 상태들의 모음을 말한다. Fig. 1에 캐노니컬 앙상블에서 몬테칼로 시뮬레이션을 수행하는 흐름도를 도시하였다. 먼저, 분자들과 이를 구성하는 모든 원자들의 초기 위치로부터 계의 총 포텐셜 에너지 U 를 계산한다. 순차적 또는 임의적으로 분자를 하나 선택한 다음, 난수를 발생시켜 이 분자의 질량 중심을 난수의 크기만큼 병진 이동한다. 다원자 분자의 경우에는 분자를 전체적으로 회전시켜 배향을 변화시킨다. XYZ 축 중에 하나를 임의로 선택하여 일정한 각도 범위 내에서 분자를 회전시킨다. 원자의 수가 3개 이상일 경우에, 결합각(bending angle)과 비틀림각(torsional angle)들을 추가적으로 변화시켜 분자의 모양을 바꾼다. 특히, 비틀림각의 경우에는 보통의 경우 최대 변위가 3~4도 정도이지만, 때때로 360도 이내에서 임의적

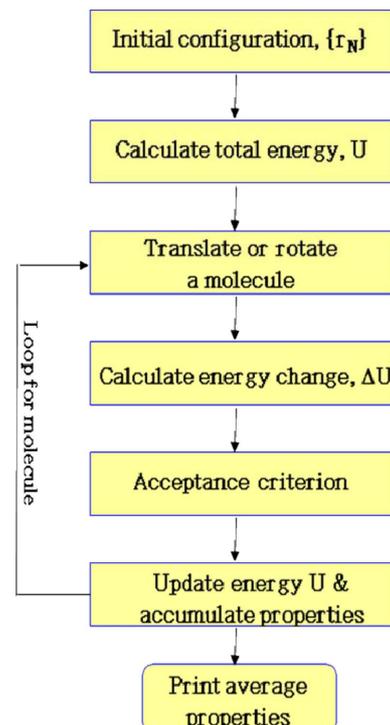


Fig. 1. Flow diagram of Monte Carlo Simulation in NVT ensemble.

인 각도 변화를 시도함으로써 평형 상태의 분포를 효과적으로 샘플링 할 수 있도록 하였다. 원자들의 위치 변화를 수반하는 이러한 변화들에는 포텐셜 에너지의 변화 ΔU 가 생긴다. 새롭게 시도된 분자의 좌표는 다음 식으로 주어지는 확률 P_{acc} 에 의하여 채택된다.

$$P_{acc}(i \rightarrow j) = \min[1, \exp(\Delta U/kT)] \quad (1)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수이며 T 는 절대온도이다. 식 (1)의 확률로 채택 및 기각 과정을 반복하면, 분자들의 형상(configuration)의 발현이 궁극적으로 볼츠만 분포를 이루게 된다. 시뮬레이션이 진행되는 동안에 포텐셜 에너지, 비리얼 등과 같은 미시적인 양들의 평균들을 계산하고, 이들 평균 값으로부터 내부 에너지와 압력 등과 같은 거시적인 물성을 얻는다.

2-2. 정온정압 앙상블

정온정압(NPT) 앙상블은 캐노니컬 앙상블을 확장한 것으로서, 일정한 압력 조건에서 부피 가변성을 부여한 앙상블이다. 분자들의 형상 변화 이외에도, 계의 부피를 변화시키는 과정이 추가된다. 계의 부피가 변화되면, 분자의 질량 중심들을 일괄적으로 수축 또는 팽창시킨 다음, 이에 상응하는 포텐셜 에너지 U 와 PV 항의 총 변화를 계산한다. 이를 포텐셜 엔탈피 변화량 $\Delta H(=\Delta U + P\Delta V)$ 라고 하면, 새로운 부피로 변화된 형상이 채택될 확률은 식 (1)의 에너지 변화량 대신에 엔탈피 변화량으로 대체한 표현으로 주어진다. 정온정압 앙상블에서는 부피가 가변적 물리량이므로, 주어진 압력 하에서 계의 밀도가 시뮬레이션의 결과로서 얻어진다. 캐노니컬 앙상블에서는 평균 압력을 얻기 위하여 비리얼을 계산하여야 하지만, 정온정압 앙상블에서는 비리얼의 계산이 필수적이지는 않다. 설정한 압력과 비리얼을 통하여 계산한 압력들이 일치하는지 비교하면, 시뮬레이션이 올바르게 수행되었는지 확인할 수 있는 추가적인 이점이 있다.

2-3. 확장 앙상블

엔트로피와 연관되어 있는 자유에너지나 화학포텐셜과 같은 물성은, 상응하는 미시적 물리량의 평균으로 표시되지 않으므로 내부 에너지나 압력 같은 역학적인 물성보다 계산이 상대적으로 어렵다. 예를 들어 화학포텐셜은 두 앙상블의 분배 함수의 비로서 표현된다.

$$\mu = -kT \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} \quad (2)$$

여기서 Q_N 은 N 개의 분자를 포함하는 계의 분배 함수이고, Q_{N+1} 은 용질 분자 한 개가 더 추가되어 있는 계의 분배 함수이다. 기체 상태처럼 계의 밀도가 작은 경우에는 Widom의 테스트 입자 방법이 간편하고 효과적이다[9]. 이 방법에서는, 기존의 계에 용질 분자를 가상적으로 삽입할 때의 용해 에너지 u (가상의 용질분자와 계에 존재하는 용매 분자들과의 상호작용 포텐셜 에너지를 계산하고 다음 식에 의하여 화학포텐셜을 얻는다.

$$\mu = -kT \ln \langle \exp(-u/kT) \rangle \quad (3)$$

여기서 $\langle \rangle$ 는 평균값을 의미한다. 하지만, 액체 상태의 경우에는 Widom 방법은 유효성이 떨어지는데, 그 이유는 삽입하는 용질 분자가 거의 대부분의 경우 용매 분자들의 강한 반발력을 받기 때문에 식 (3)의 평균값 계산에서 통계적 불확실성이 매우 커진다. 이러한 어려움을 해결하는데 확장 앙상블 방법[10]이 좋은 대안으로 사

용되고 있다. 확장 앙상블 시뮬레이션은 다양한 계의 액상[11-15] 및 결정상의 자유에너지 연구에 응용되었으며[16-19], 특히 높은 밀도의 용액에서 큰 용질 분자의 화학포텐셜을 계산할 때 효과적인 방법으로 입증되었다[20].

확장 앙상블 방법에서는 용질 분자와 용매 분자들 사이의 포텐셜 함수를 변화시켜, 용질 분자가 여러 단계에 걸쳐서 점진적으로 삽입되거나 제거되도록 한다. 각 용해 단계는 개별적인 앙상블로서 표현되며, 확장 앙상블은 이러한 부앙상블(subensemble)들의 모음이다. 용해 에너지는 용해 단계들을 표현하는 연계 매개변수(coupling parameter) λ 의 함수 $u(\lambda)$ 로 표현된다. 확장 앙상블 몬테칼로 시뮬레이션에서는 용해 단계들 사이의 전이가 이루어지며, 새로운 전이가 채택될 확률은 다음과 같다.

$$P_{acc}(\lambda_i \rightarrow \lambda_j) = \min\{1, \exp(w_j - w_i) \exp[-\beta(u(\lambda_j) - u(\lambda_i))]\} \quad (4)$$

여기서 w_i 는 i 번째 용해 단계에 대한 가중 인자이다. λ 의 값 0과 1은 각각 용질 분자가 존재하지 않는 상태와 용질 분자가 완전히 삽입된 상태를 의미한다. 그 사이의 값에 해당하는 용해 단계들은 물리적인 의미를 가지지는 않으며, 단지 형상 공간에서의 표본 추출이 원활한 경로를 제공하는 기능을 한다. 가중 인자는 (kT 로 무차원화한) 화학포텐셜에 대한 추측 값으로서, 실제 값에 가까울수록 시뮬레이션 결과의 정확도가 더 높아진다. 용질 분자의 과잉 화학포텐셜은 다음 식으로 주어진다.

$$\beta \mu^{ex} = w_M - w_0 - \ln(P_M/P_0) \quad (5)$$

여기서 0과 M 은 각각 용질 분자가 존재하지 않는 계($\lambda=0$)와 용질 분자가 완전히 도입된 마지막 단계($\lambda=1$)를 나타내며, P 는 각 용해 단계가 시뮬레이션에서 실제로 관찰되는 확률이다. 가중 인자가 화학포텐셜의 결정에 가장 큰 기여를 하며, 계가 용해 단계에서 관찰될 확률이 추측된 값을 보정하는 역할을 한다. 중간 용해 단계들의 개수와 연계 매개변수의 세부적인 설정은 화학포텐셜의 계산 값의 정확도에 영향을 미친다. 중간 단계들의 수가 너무 적으면, 대부분의 단계 사이의 전이 시도가 기각되어 버려서, 한쪽 단의 계가 발현되지 않을 수 있다. 중간 단계들을 너무 많게 설정하면, 계산 시간의 대부분이 물리적 의미가 없는 중간 단계들에 허비되어, 양 단의 용해 단계들에 대한 표본 추출이 빈약해진다. 바람직한 방법은 용해 단계들 사이의 전이가 채택될 확률이 약 50%가 되도록 중간 단계들의 개수를 적절히 조정하는 것이다[20].

3. 시뮬레이션 소프트웨어 개발

본 연구에서 개발하는 분자 시뮬레이션 소프트웨어 cheMC는 두 층의 구조로 설계 되었다. 하층부의 시뮬레이션 커널(kernel)은 계의 통계역학적인 거동에 대한 몬테칼로 시뮬레이션을 수행하는 실행 모듈로서, 수치 계산에 편리한 포트란 언어로 만들어졌다. 시뮬레이션 커널은 내부적으로는 스크립트 명령어에 의해서 제어된다. 스크립트는 준상용 시뮬레이션 소프트웨어들이 주로 사용하는 텍스트 기반의 제어 방법으로, 운영 환경에 의존하지 않는 편리함이 있지만 키워드들의 정의와 사용법을 숙지하여야 하므로 사용자 편의성의 측면에서 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여, 본 연구에서는 시뮬레이션 커널의 상층부에 그래픽 사용자 환경(GUI)을 두고, GUI가 스크립트를 생성 및 제어하도록 하여 사용자 편의성을 도모

하였다. 또한, 시뮬레이션 커널의 구동이 윈도우즈와 유닉스 플랫폼에서 모두 가능하도록 호환성을 유지하였다.

시뮬레이션이 적용 가능한 계는 기체 또는 액체 상태의 순수한 유기화합물 및 그 혼합물이다. 분자 모델은 부분전하를 가지고 Lennard-Jones 포텐셜 모델을 따르는 원자들로 묘사된다. 시뮬레이션 커널은 기본적으로 고분자 물질, 아미노산 및 단백질과 같은 생체 분자들에 대한 확장이 가능하도록 일반적인 구조를 만들어졌으나, 현재 배포되는 버전 1.0[8]은 총 원자수가 8,000개 이하, 분자 내의 원자 수가 100개 이하의 분자량이 작은 물질에 적용이 가능하다.

벽면 효과가 없는 액체 및 기체 상태의 과정을 시뮬레이션하기 위해서 주기적 경계 조건이 적용된다. 시뮬레이션이 진행되는 동안 내부 에너지와 압력 추산을 위한 비리얼, 밀도들의 누적 평균이 얻어지며, 화학 포텐셜을 확장 앙상블 방법으로 계산한다. 계산 효율을 높이기 위해서 분자간의 상호작용을 계산하는 범위를 제한하고, 이로 인한 원거리 보정을 에너지, 압력 및 화학 포텐셜에 고려한다. 분자들의 수가 많아지면 계산하는 상호인력의 갯수가 분자 갯수의 제곱에 비례해서 커지므로, 계산 부하를 줄이기 위해서 밀도가 큰 액상의 경우에는 Verlet 이웃 목록을 사용한다. 이온 또는 극성 분자들의 정전기적인 상호작용은 그 범위가 시뮬레이션 박스보다 크기 때문에 작용 범위를 잘라내는(cut-off) 방법은 적절치 않다. 본 연구에서는 Ewald 합산법으로 정전기적인 상호작용을 정확하게 계산하는 방법을 택하였다[4]. 이 방법은 주어진 점 전하 주위에 가상의 반대 전하 분포를 도입하여 정전기적 인력의 부분적 차단이 일어나게 하는 것이다. 정전기적 차단으로 인하여 실제 공간에서의 상호작용은 근거리 작용으로 처리하고, 가상 전하 분포의 효과는 푸리에 변환을 통해서 따로 고려한다. Ewald 합산법은 계산 양을 서너배 증가시키지만 극성 물질에 대해서 시뮬레이션 결과의 신뢰도를 높인다.

소프트웨어의 상층부를 구성하는 그래픽 사용자 환경(GUI)은 비주얼 베이직으로 만들어졌다. GUI는 사용자가 시뮬레이션을 수행할 계를 만들고 초기화 하며, 시뮬레이션이 수행되는 과정을 관찰하고 최종 결과를 출력하는 일련의 과정들에 편의성을 제공한다. 특히, 시뮬레이션의 선행처리기의 기능 중에 계를 설계하는 과정(분자 구조 생성, 시스템 설정, 포텐셜 모델 적용)이 사용자 편의성의 측면에서 상당히 중요하다. 또한, 시뮬레이션 수행 도중에 주요 물성들의 변화를 관찰할 수 있도록 차트 생성 기능을 탑재하였다.

가시화 도구 개발에는 OpenGL 삼차원 그래픽 라이브러리[21]가 사용되었다. 분자를 가시화하는 도구인 뷰어(viewer)는 시뮬레이션의 수행 전후 또는 도중에 분자들의 구조와 위치를 가시화하여 시뮬레이션의 건전성을 시각적으로 파악할 수 있게 한다. cheMC를 처음 시작하면 Fig. 2와 같이 뷰어가 병합된 윈도우가 나타나는데, 이 뷰어로 파일 확장자가 XYZ, VIEW 또는 COR인 파일들을 열어 분자들을 위치를 그려 볼 수 있다. XYZ 포맷은 분자 모델링 분야에서 가장 널리 알려진 파일 포맷이다. VIEW 파일 포맷은 cheMC 뷰어에서 전용으로 사용하는 포맷으로서 XYZ 포맷과 유사하다. COR 포맷은 시뮬레이션의 입출력으로서 사용되는 분자들의 좌표를 저장하는 포맷이다. Fig. 2에 뷰어 기능을 사용하여 프로그램 설치 폴더에 있는 파일 a.view(256개의 메탄분자)를 가시화한 예를 보였다. cheMC의 뷰어는 관찰자 위치 변경, 줌 배율 변경 등 가시화의 기본적인 기능 이외에도 개체의 해상도 조절 기능, 시뮬레이션 커널 프로그램과의 동조 기능, 저장된 궤적을 이용하여 애니

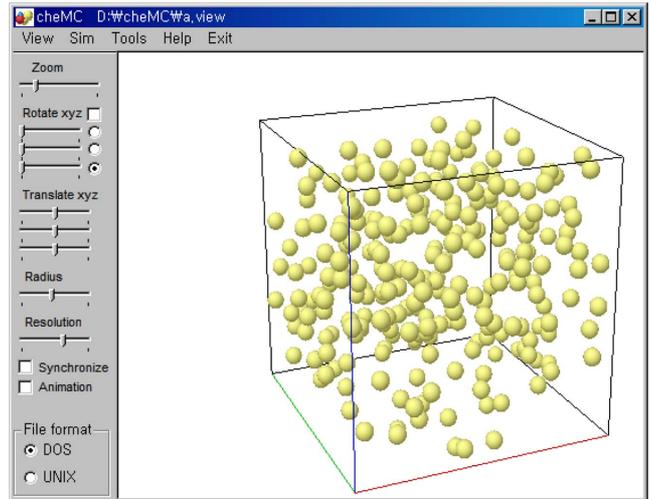


Fig. 2. Starting window of cheMC.

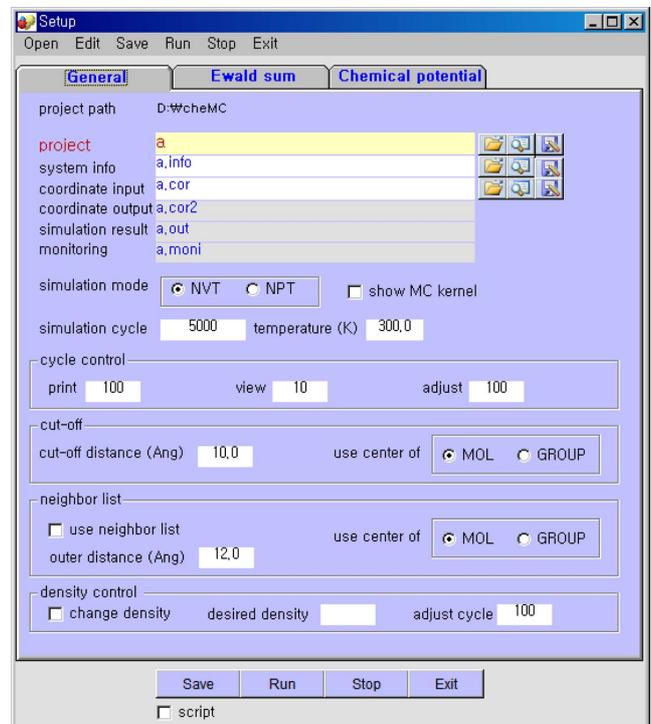


Fig. 3. Setup of simulation project.

메이션을 구현하는 기능 등을 가지고 있다.

cheMC 윈도우 상단의 Sim 탭을 클릭하면 시뮬레이션의 조건을 설정하고 수행할 수 있는 설정 모듈이 Fig. 3과 같이 나타난다. 프로젝트는 시뮬레이션의 수행 단위이다. 프로젝트 파일은 내부적으로 프로젝트를 제어하는 스크립트를 포함하며 파일 확장자는 PROJ이다. 시뮬레이션 프로젝트를 수행하려면 프로젝트(PROJ) 파일 이외에도 INFO 파일과 COR 파일이 필요하다. INFO 파일은 원자들의 특성과 역장에 관한 정보를 담고 있으며, COR 파일은 원자들의 좌표들이 저장되어 있다. 이러한 파일들은 cheMC 윈도우의 TOOL 탭을 클릭하면 각각의 메뉴들로부터 만들 수 있다. 회색으로 표시된 3개의 파일들은 프로젝트 수행 중 또는 종료 후에 자동으로 생성된다. COR2 파일에는 시뮬레이션 종료 후에 원자들의 최종 좌표

들이 저장되고 파일 포맷은 COR과 동일하다. OUT 파일은 시뮬레이션의 주요 결과를 보여주며, MONI 파일은 시뮬레이션 수행 중에 주요 물성들의 평균값의 추이를 파악할 수 있는 중간 결과들을 출력한다. VIEW 파일이 시뮬레이션 수행 중에 연속적으로 만들어 지는데, 뷰어가 이를 참조하여 시뮬레이션의 진행 상태를 시각적으로 파악할 수 있게 한다.

시뮬레이션은 계의 부피가 일정한 NVT 방식과 일정한 압력 하에서 부피 요동이 일어나는 NPT 방식을 선택할 수 있다. 몬테칼로 시뮬레이션의 실행 길이는 “사이클”이라 부르는 단위로 조절된다. 한 사이클이란 모든 분자들이 순차적으로 또는 임의적으로 분자의 위치와 배향이 바뀌는 시도가 수행되는 과정을 말한다. 설정 모듈에서 시뮬레이션의 총 사이클, MONI 파일의 출력 간격을 조정하는 사이클, VIEW 파일의 출력 사이클, 그리고 분자들의 위치 및 배향의 최대 변화 범위를 조절하여 채택 확률이 약 50%가 되도록 하는 조정(adjust) 사이클을 설정할 수 있다. 액상에서 분자간 상호 작용을 효율적으로 계산하기 위하여 이웃 목록을 사용하는데, 이 목록에 포함시키는 기준이 되는 외곽 반경을 설정하고, 그 보다 작은 반경에서 포텐셜을 잘라낸다. 반경을 계산할 때는 분자의 질량 중심에 기준하거나(MOL 옵션), 분자 내의 전기적 중성 그룹의 중심(GROUP 옵션)에 기준할 수 있다. 후자의 경우는 분자의 크기가 큰 경우에 포텐셜 절단에 의한 보정 값을 더 정확하게 추산할 수 있다. 밀도 제어에 관한 항목은 계의 밀도를 강제적으로 원하는 값으로 변화시킬 때 사용한다. 예를 들면, 기체 상태에 있는 계의 밀도를 강제로 증가시켜 액체 상태로 만들 필요가 있는 경우이다. 밀도 제어가 수행되는 동안은 평형 상태에서 벗어나게 되므로, 이 옵션은 새로운 계를 만드는 과정에서만 사용되어야 하며, 평형 상태를 만드는 시뮬레이션을 추가적으로 수행하여야 한다. 이외에도, Ewald sum 탭에서 극성 또는 전하를 가진 분자들을 포함하는 계의 전기적

인 포텐셜 에너지를 Ewald 합산법으로 계산하도록 설정할 수 있고, Chemical potential 탭의 설정을 통하여 확장 앙상블 방법으로 용질 분자의 화학포텐셜을 구할 수 있다. Save 단추를 클릭하면 설정된 옵션이 내부 스크립트로 변환되어 PROJ 파일에 저장되고, Run 단추를 클릭하면 시뮬레이션 커널이 실행되면서 시뮬레이션이 수행된다.

시뮬레이션이 진행되면 VIEW 파일이 주기적으로 업데이트 되어 뷰어 화면에 그려지므로, 시뮬레이션의 건전성을 시각적으로 파악할 수 있다. 또한, 에너지, 압력 및 밀도와 같은 주요 물성들의 즉각적인 값과 누적 평균이 Fig. 4와 같이 차트로 표시되어, 시뮬레이션이 종료되기 전에도 물성 값을 파악할 수 있다. 시뮬레이션이 종료되면 하단부에 주요 결과들이 표시된다. 시뮬레이션 결과의 세부적인 내용을 보려면, 상단의 Monitor 탭과 Output 탭을 클릭하여 MONI 파일과 OUT 파일을 각각 참조할 수 있다.

위의 예 이외에도, cheMC 를 설치하면 다양한 계들에 관한 설정 파일들이 EXAMPLE 폴더에 만들어진다. 미리 만들어진 다양한 분자들로 구성된 기상 및 액상 계에 대한 프로젝트를 이용하여, 상당히 복잡한 혼합물의 시뮬레이션도 쉽게 구현할 수 있다. 본 논문에서 자세하게 언급하지 않은 cheMC 시뮬레이터의 세부적인 사용법(예를 들어, 분자 모델을 만드는 방법, 분자 모델을 배치하여 시뮬레이션 상자를 만드는 방법, 분자 모델과 역장을 결합하는 방법, 혼합물 시뮬레이션 설정 등)은 cheMC 웹 사이트에서 도움말 파일과 동영상 튜토리얼을 통하여 제공된다[8].

4. 결 론

윈도우즈 플랫폼의 GUI 환경에서 몬테칼로 시뮬레이션을 수행하여, 열역학적 물성을 간편하게 계산할 수 있는 분자 시뮬레이션 소프트웨어를 개발하였다. 분자 간의 상호 작용 포텐셜 함수가 주어지면, 통계역학적인 원리에 의해 거시적 계의 열역학 물성을 예측할 수 있으므로, 기존의 상태 방정식에 의한 물성 연구를 보완하고 점진적으로 대체하게 될 것으로 예상된다. 예를 들어, 수소 결합을 가지는 회합성(associating) 유체의 경우는 기존의 상태방정식으로는 삼차원 회합 구조의 영향을 제대로 반영하지 못하므로, 이러한 복잡한 계에 대해서 분자 시뮬레이션이 신뢰할 수 있는 이론적 도구가 될 것이다. 향후 과제로는, 고분자 및 생체 분자 등의 복잡한 분자 시스템의 구현, 다양한 역장들을 구현하여 소프트웨어의 적용 영역 확장, 그리고 인터페이스의 지속적인 개선 등이 있다.

감 사

이 논문은 2011년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sandler, S. I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics* 4th ed., John Wiley & Sons(2006).
2. Soave, G., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,” *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203(1972).
3. Peng, D.-Y. and Robinson, D. B., “A New Two-Constant Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976).
4. Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulations*

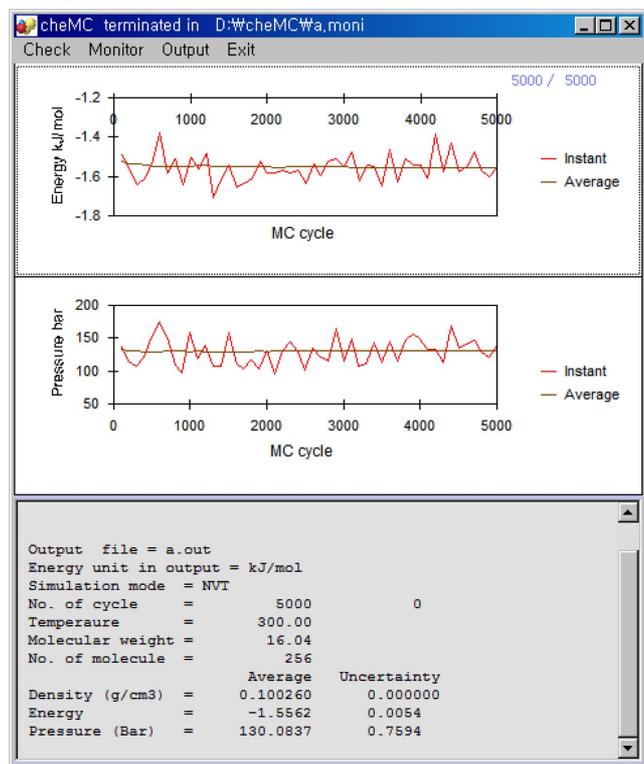


Fig. 4. Chart generation and summary of results.

- 2nd ed., Academic(2002).
5. Case, D. A., Cheatham III, T. E., Darden, T., Gohlke, H., Luo, R., Merz Jr, K. M., Onufriev, A., Simmerling, C., Wang, B. and Woods, R., "The Amber Biomolecular Simulation Programs," *J. Comp. Chem.*, **26**, 1668-1688(2005).
 6. Brooks, B. R., Brooks III, C. L., Mackerell, A. D., Nilsson, L., Petrella, R. J., Roux, B., Won, Y., Archontis, G., Bartels, C., Boresch, S., Caffisch, A., Caves, L., Cui, Q., Dinner, A. R., Feig, M., Fischer, S., Gao, J., Hodoscek, M., Im, W., Kuczera, K., Lazaridis, T., Ma, J., Ovchinnikov, V., Paci, E., Pastor, R. W., Post, C. B., Pu, J. Z., Schaefer, M., Tidor, B., Venable, R. M., Woodcock, H. L., Wu, X., Yang, W., York, D. M. and Karplus, M., "CHARMM: The Biomolecular Simulation Program," *J. Comp. Chem.*, **30**, 1545-1615(2009).
 7. <http://accelrys.com/products/materials-studio/>.
 8. <http://campus.uos.ac.kr/chemc/chemc.htm>.
 9. Widom, B., "Some Topics in the Theory of Fluids," *J. Chem. Phys.*, **39**, 2808-2812(1963).
 10. Lyubartsev, A. P., Martsinovski, A. A., Shevkunov, S. V. and Vorontsov-Vel'yaminov, P. N., "New Approach to Monte Carlo Calculation of the Free Energy: Method of Expanded Ensembles," *J. Chem. Phys.*, **96**, 1776-1783(1992).
 11. Lyubartsev, A. P., Laaksonen, A. and Vorontsov-Velyaminov, P. N., "Free Energy Calculations for Lennard-Jones Systems and Water Using the Expanded Ensemble Method. A Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation Study," *Mol. Phys.*, **82**, 455-471(1994).
 12. Lyubartsev, A. P., Jacobsson, S. P., Sundholm, G. and Laaksonen, A., "Solubility of Organic Compounds in Water/Octanol Systems. A Expanded Ensemble Molecular Dynamics Simulation Study of log P Parameters," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7775-7782(2001).
 13. Errington, J. R., Boulougouris, G. C., Economou, I. G., Panagiotopoulos, A. Z. and Theodorou, D. N., "Molecular Simulation of Phase Equilibria for Water-Methane and Water-Ethane Mixtures," *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8865-8873(1998).
 14. Khare, A. A. and Rutledge, G. C., "Chemical Potential of Model Benzene Fluids Using Expanded Ensemble Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Phys.*, **110**, 3063-3069(1999).
 15. Åberg, K. M., Lyubartsev, A. P., Jacobsson, S. P. and Laaksonen, A., "Determination of Solvation Free Energies by Adaptive Expanded Ensemble Molecular Dynamics," *J. Chem. Phys.*, **120**, 3770-3776(2004).
 16. Chang, J. and Sandler, S. I., "Determination of Liquid-Solid Equilibria Using the Histogram Reweighting Method and Expanded Ensemble Simulation," *J. Chem. Phys.*, **118**, 8390-8395(2003).
 17. Chang, J., Lenhoff, A. M. and Sandler, S. I., "Determination of Fluid-Solid Transitions in Model Protein Solutions Using the Histogram Reweighting Method and Expanded Ensemble Simulations," *J. Chem. Phys.*, **120**, 3003-3014(2004).
 18. Chang, J., Lenhoff, A. M. and Sandler, S. I., "The Combined Simulation Approach of Atomistic and Continuum Models for the Thermodynamics of Lysozyme Crystals," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19507-19515(2005).
 19. Chang, J. and Sandler, S. I., "The Free Energies of Fullerene C₆₀ Orientational Order-Disorder Phase Transition," *J. Chem. Phys.*, **125**, 054705(2006).
 20. Chang, J., "The Calculation of Chemical Potential of Organic Solutes in Dense Liquid Phases by Using Expanded Ensemble Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Phys.*, **131**, 074103(2009).
 21. <http://www.opengl.org/>.