Single polyelecrolyte macromolecule in the salt solution

: Effect of escaped counter ions

Vasilevskaya (2000, *Macromol. Theory Simul.*) 등은 저분자 salts 들의 용액에서 polyelecrolyte 거대 분자들의 팽창에 대한 이론을 개발 하였다. 이것은 macro 이온과 거대분자 코일에서 멀어져 용액의 전체 부피내에 분포한 counter 이온들 사이의 정전기력을 고려함으로써 개발 되었다. 그들은 n_s 농도의 1-1 salt 용액내에 있는 단위 길이 l, 직경 d 의 N 개의 단량체로 이루어진 polyelecrolyte 거대 분자 계를 고려하였다. 계의 총부피는 다음의 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다. 즉 거대 분자 코일이 차지하고 있는 부피, V_{in} 과 나머지 부피 V_{ext}. 여기서 V_{in} 은 쉽게 얻을 수 있다. 물론 이것을 얻기 위해서는 회전 운동 반경 R 을 고려하여야 한다.

$$V_{in} = \frac{4\pi}{3} R^3$$

여기서 V_{in} 는 염의 농도에 변화에 의존하여 변화게 된다. 그리고 V_{ext} 는 전체 부피 V_{tot} 에서 V_{in} 을 뺀 부피이다. 여기서 용액 내의 고분자의 농도는 다음과 같다. $C = N/V_{tot}$. 그리고 그들은 염이 없는 용액 내에서의 분자 전산 모사의 결과에 근거하여 거대분자는 구형의 모습을 가질 것으로 가정하였다. 물론 그들이 고려하는 계는 염이 포함된 상태이지만 그러한 경우에도 이 가정이 유효할 것으로 생각하였다. 이러한 가정은 고분자의 농도가 극히 낮을 때에 특히 유효하다.

고분자 사슬 내에서의 이온화 된 단위들의 분율을 f라 하면, 거대분자의 전체 순수 전하는 Nfe가 될 것이다 (e : 기초적 전하). Nf는 용액 내에서 자유롭게 움직이고 있는 반대 이온들의 수를 나타나게 된다. 이 반대 이온들의 용액내 전체에 분초하게 될 것이다. Two phase approxiamation에 근거하여 각각의 반대 이온들은

거대분자 코일 내에 있거나 밖에 자유롭게 떠다니게 될 것이다. 코일 밖에서 떠다니고 있는 반대 이온들의 분율을 β라 한다면 macro 이온의 총 유효한 전하는 βNfe가 될 것이다.

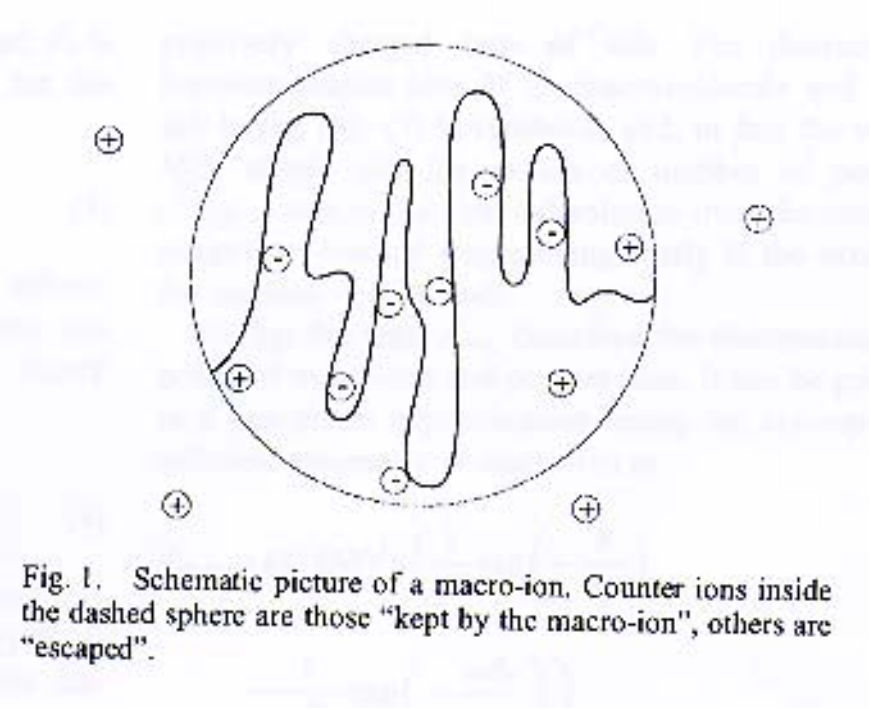

Fig. 1. Schematic picture of a macro-ion. Counter ions inside the dashed sphere are those "kept by the macro-ion", others are "escaped".

Macro이온들의 자유 에너지는 다음의 네 개의 기여항으로 이루어진다.

$$F = F_{el} + F_{\text{int}} + F_{tr-en} + F_{el-st}$$

F_{el} 는 거대분자의 탄성 변형에 기인한 자유에너지로써 Birshtein 등에 의해 사슬의 압축의 가능성을 고려하기 위해 수정된 Gaussian approximation 으로부터 얻을 수 있다.

$$F_{el} = \frac{3}{2}kT\left[\left(\frac{R_0}{R}\right)^2 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right]$$

여기서 R_0는 이상 Gaussian 코일의 기준 상태에서 거대분자의 양끝 사이의 거리이며 다음과 같다.

$$R_0 = N^{1/2} l$$

용매 분자와 거대분자의 단량체 단위 사이의 상호 작용력에 기인하는 자유에너지 F_{int} 는 Flory-Huggins 이론으로부터 얻을 수 있다.

$$F_{\text{int}} = \frac{R^3}{d^3} kT[\chi\phi(1-\phi) + (1-\phi)\ln(1-\phi)]$$

여기서 χ 는 Flory-Huggins 상호작용 매개변수, d 는 격자의 크기로 여기서는 거대분자의 직경, 그리고 ϕ 는 거대분자 코일내의 단량체 단위들의 부피 분율이다.

$$\phi = \frac{2}{3}\frac{Nld^2}{R^3}$$

salt 와 counter 이온들의 병진 운동에 기여한 자유에너지 F_{tr-en} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{F_{tr-en}}{kT} = ((1-\beta)Nf + N_s^{in})\ln\left(\frac{(1-\beta)Nf}{4\pi/3\, R^3} + n_s^{in}\right)$$

$$+ (\beta Nf + N_s^{out})\ln\left(\frac{\beta Nf}{4\pi/3\,(\varpi^3 R_0^3 - R^3)} + n_s^{out}\right) + N_s^{in}\ln n_s^{in} + N_s^{out}\ln n_s^{out}$$

여기서 N_s^{in}, n_s^{in} 는 거대 분자의 유효 부피 내에 있는 염 이온의 총 수와 농도이며, N_s^{out}, n_s^{out} 는 거대 분자의 유효 부피 밖에 있는 염 이온의 총 수와 농도이며 다음의 관계식을 만족 시킨다.

$$N_s^{in} + N_s^{out} = const; \qquad n_s^{in} = \frac{N_s^{in}}{\frac{4\pi}{3} R^3}$$

$$n_s^{out} = \frac{N_s^{out}}{\frac{4\pi}{3}((\omega R_0)^{3-} R^3)}$$

마지막으로 F_{el-st} 는 macro 이온들과 counter 이온들의 상호 작용력을 묘사하기 위한 것으로 macro 이온들의 구형 대칭의 가정을 사용하여 two phase approximation 으로 부터 얻을 수 있다.

$$F_{el-st} = kT(\beta Nf)^3 u\left(\frac{1}{R}\exp\left(-\frac{R}{r_0}\right) - \frac{1}{\varpi R_0}\exp\left(-\frac{\varpi R_0}{r_0}\right)\right)$$

$$u = \frac{e^2}{\varepsilon dT}, r_D = \sqrt{\frac{u}{na}}$$

$$n = \frac{\beta Nf}{\frac{4\pi}{3}((\omega R_0)^{3-} R^3)} + n_s^{out}$$

모델을 개발함에 있어 거대 분자 내의 직접적인 정전기적 인력은 고려 되지 않았다. 왜냐하면 그것들은 counter 이온들의 병진 운동에 비하면 무시할 정도로 작기 때문이다. 이것은 다른 polyelectrolyte 계들에서도 일반적인 조건인데, 예를 들면 polyelectrolyte 의 실제적 예로서 긴 DNA 분자를 고려한다면 각 분절들 사이의 거리는 Debye length 보다 훨씬 멀다. 그러므로 정전기적 인력은 counter 이온들의 병진 운동에 비하면 무시할 수 있다. Macro 이온의 크기 R 과 그것들의 유효 전하 β 즉 거대 분자 코일 밖에 있는 counter 이온들의 분율 는 Macro 이온의 크기 R 와 유효 전하 β 그리고 거대 분자 코일 내에 있는 염 분자들의 총 수 N_s^{in} 에 대한 자유에너지의 최소로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0, \qquad \frac{\partial F}{\partial N_s^{in}} = 0, \qquad \frac{\partial F}{\partial \beta} = 0,$$

$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$ 는 삼투 압력을, $\frac{\partial F}{\partial N_s^{in}} = 0$ 는 chemical potential 을 나타낸다. 그들은 이식을 용액 내의 염의 여러 농도와 희석 수용액 내에 있는 100 개의 단량체로 이루어진 전하를 가진 거대분자 계에 적용하였으며, 수치적 방법에 의해 결과를 얻었다.