The charged hard sphere chain model for polyelectrolyte solutions

최근 Prausnitz 그룹에서 Polyelectrolyte solutions 을 위한 열역학적 모델을 제안하였다. 그들에 의하면 Polyelectrolyte 를 연속 유전체내에 대응하는 전하들이 분포하고 있는 전하를 띈 hard sphere 들로 이루어진 선형 사슬로 나타내었다. electrolyte solutions 들을 위한 MSA(mean-spherical approximation) 에 근거하여 열역학적 특성들을 표현하기 위한 해석적 표현들을 얻었다. 이러한 특성을 가진 Polyelectrolyte 를 표현하기 위해 사슬의 길이(r) , 단량체 밀도(ρ_m), hard cord 직경 (σ_m) 그리고 전하($Z_m e$)가 필요하다.

대응하는 반대 이온들은 밀도(ρ_c),, 직경 (σ_c) 그리고 전하($Z_c e$)를 가진다. 또한 분자의 밀도($\rho_k^{'}$)가 정의 되어야 한다. 결합하지 않는 입자들(i-j)간의 상호작용력은 정전기력으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_{ij}(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma_{ij} \\ \dfrac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon R} & R \geq \sigma_{ij} \end{cases}$$

여기서 R 은 중심간 거리이며, $\sigma_{ij} = \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$

Helmholtz energy 밀도 f, 즉 단위 부피당 Helmholtz energy 는 다음의 4 개의 기여항의 합으로 이루어진다. 즉 이상기체 혼합, hard sphere 반발력, 정전기력 그리고 사슬 형성에 필요한 에너지.

$$f = f^{id} + f^{hs} + f^{ele} + f^{pl}$$

그리고 이 각각의 항은 다음과 같다.

$$\beta f^{id} = \sum_k \rho_k^{'} \ln(\rho_k^{'} \Lambda_k^3) - \sum_k \rho_k^{'}$$

$$\beta f^{hs} = (\zeta_2^3 / \zeta_3^2 - \zeta_0) \ln \Delta + \frac{\pi \zeta_1 \zeta_2 / 2 - \zeta_2^3 / \zeta_2^2}{\Delta} + \frac{\zeta_2^3 / \zeta_3^2}{\Delta}$$

$$\beta f^{ele} = -l_B \left[\sum_k \frac{\rho_k Z_k}{1+\Gamma\sigma_k} (\Gamma Z_k + \frac{\pi P_n \sigma_k}{2\Delta}) \right] + \frac{\Gamma^3}{3\pi}$$

$$\beta f^{pl} = \frac{\rho_m}{r} (1-r) \ln y_{mm}(\sigma_m)$$

여기서 Λ_k 는 k 번째 분자의 de Broglie 파장함수이며, Boublik, Mansoori 등에 의해 얻어진 BMCSL 로부터 계산된 hard sphere 기여항에 사용된 ζ_n 과 Δ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\zeta_n = \sum_n \rho_k \sigma_k^n \qquad \Delta = 1 - \pi\zeta_3 / 6.$$

MSA 로부터 얻어진 정전기력 기여항에 사용된 l_B 는 유전특성을 나타내는 Bjerrum 길이로 다음과 같다.

$$l_B = \frac{\beta e^2}{4\pi\varepsilon}$$

그리고 Γ 를 구하기 위해서는 다음의 식들을 사용하여 반복 계산을 수행하여야 한다.

$$\Gamma^2 = \pi l_B \sum_k \rho_k \left(\frac{1}{1+\Gamma\sigma_k} \right)^2 \left(Z_k - \frac{\pi P_n \sigma_k^2}{2\Delta} \right)^2$$

$$P_n = \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k Z_k}{1+\Gamma\sigma_k} \left(1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k^3}{1+\Gamma\sigma_k} \right)$$

그리고 사슬형성 기여항에 사용된 cavity correlation 함수는 HNC approximation 으로부터 얻었다.

$$y_{ij}(\sigma_{ij}) = \exp[g_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij}) - 1 - c_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij})]$$

$$g_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{\Delta} + \frac{\pi\sigma_i\sigma_j\zeta_2}{4\Delta^2\sigma_{ij}} - \frac{\Gamma a_i a_j}{4\pi^2\sigma_{ij} l_B}$$

$$c_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij}) = -\beta u_{ij}(\sigma_{ij}) = -\frac{l_B Z_i Z_j}{\sigma_{ij}}$$

$$a_k = \frac{2\pi l_B (Z_k - \pi P_n \sigma_k^2 / 2\Delta)}{\Gamma(1+\Gamma\sigma_k)}$$

MSA 에 의해 주어지는 $g_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij})$ 는 이온들의 결합이 세거나 저밀도일 때 매우 부정확하다. 그러한 경우에 있어 물리적 의미가 없는 음의 값을 가질 수도 있다. 이러한 단점을 해결하기 위한 다양한 방법들이 있으며 그 중 간단한 것이 EXP approximation 이다.

$$g_{ij}^{EXP}(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij}) \exp[g_{ij}^{MSA}(\sigma_{ij}) - g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij})]$$

$$g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{\Delta} + \frac{\pi\sigma_i\sigma_j\zeta_2}{4\Delta^2\sigma_{ij}}$$

EXP approximation 은 MSA 보다는 구조 물성을 더 잘 설명하고 있다. 1:1 electrolyte solution 에 대한 전산 모사 결과와 비교에서 MSA 는 거의 전 범위에 걸쳐 큰 오차를 보였다. 반면 EXP 는 거의 전 범위에 걸쳐 전산 모사의 결과와 좋은 일치를 보였다.

그들은 이렇게 얻어진 열역학적 모델을 사용하여 삼투압력과 polyion 과 그와 대응하는 이온들의 활동도 계수 그리고 polyelectrolyte 들의 평균 활동도 계수들의 밀도 의존도를 조사하였다. Poly ion 의 활동도 계수에 대한 사슬의 길이의 영향은 매우 컸으며 다른 세 물성 즉 삼투압력과 polyion 과 대응하는 이온들의 활동도 계수 그리고 polyelectrolyte 들의 평균 활동도 계수들의 사슬 길이에 대한 영향은 적었다. 또한 그들은 기액 상평형과 임계점들을 조사하였다.

Reference

1. Jiang, J. W. et al. 1998, J. chem.. Phys., 108,780
2. Jiang, J. W. et al. 1999, J. chem.. Phys., 110,4952
3. Jiang, J. W. et al. 2001, Mol. Phys., 99,1121