

평판 위에서 움직이는 물방울에 대한 분자동역학 시뮬레이션

홍승도[†] · 하만영^{*}

A molecular dynamics simulation for the moving water droplet on a solid surface

Seung Do Hong and Man Yeong Ha

Key Words : Water Droplet(물방울), Contact Angle(접촉각), Hydrophobic(소수성), Hydrophilic(친수성), Molecular Dynamics Simulation(분자동역학)

Abstract

Water covers 70% of the earth's surface and the human body consist of 75% of it. It is clear that water is one of the prime elements responsible for life on earth. Over the last 30 years or so, numerous studies have attempted to find out more about the water microscopically. In this paper, we investigated how the receding and advancing contact angle of the moving water droplet changes on a solid surface having various LJ epsilon parameters. To observe the dynamic contact angle history, a body force applied to all water molecules after obtained the water droplet in equilibrium with the solid surface. We obtained the density profile and receding and advancing contact angle of the moving water droplet.

1. 서론

물은 사람의 몸과 지구를 구성하는 필수 요소이다. 지난 수십 년간 물에 대해 정확히 알아보려 수많은 연구가 진행되어 왔다⁽¹⁾. 물의 물리적 특성을 정확히 파악하고자 원자적 구조에 대해 관심을 가지게 되었고, 물을 더욱 정확히 모델링 하기 위한 연구도 수없이 진행되어 왔다. 대표적으로 TIP3P⁽²⁾, TIP4P⁽³⁾ 또는 SPC/E⁽⁴⁾ 등의 모델이 존재한다.

고체 표면 위에서 물방울과 같은 액적의 Wetting(젖음)/de-wetting(비젖음) 현상은 많은 물리적/공학적인 분야에 있어서 매우 중요한 현상 중에 하나이다. 어떤 물질이 Hydrophobic(소수성)인지 Hydrophilic(친수성)인지에 따라 많은 공학적인 부분에 다양한 응용이 가능하다. 방수복과 같이 물에 젖지 않아야 하는 경우 방수복 표면을

소수성으로 만들기 위해 다양한 기법이 적용되고 있으며, 친수성의 광촉매를 자동차 유리에 코팅하게 되면 빗물이 얇게 퍼져 유리에 붙지 않고 바로 흘러 시야를 확보하는 데 도움이 된다.

소수성 및 친수성은 Contact angle(접촉각)로 정량화 할 수 있다. 고체 표면과 액적 사이의 접촉각이 90° 보다 크면 소수성, 90° 보다 작으면 친수성 표면이라 할 수 있다.

본 연구에서는 원자적으로 균일한 고체 표면위에서 물방울에 힘을 가해 수평으로 움직이는 물방울에 대한 분자동역학 시뮬레이션을 수행 하였다.

2. 분자동역학 시뮬레이션

2.1 NAMD

미국 일리노이 주립대학교에서 개발한 NAMD2.6⁽⁵⁾ 을 이용해 NVT 시뮬레이션을 수행 하였다. NAMD 는 Eq.(1)과 같이 다음의 5 가지 포텐셜 함수를 계산하도록 되어 있다. U_{bond} 는 두 원자간 Stretching 에 의한 포텐셜을, U_{angle} 은 세

[†] 비회원, 부산대학교 기계공학부 대학원
E-mail : sdhong01@gmail.com
TEL : (051)510-3090 FAX : (051)515-3101

^{*} 부산대학교 기계공학부

원자간 굽힘에 의한 포텐셜을, $U_{dihedral}$ 은 네 원자간 비틀림에 의한 포텐셜 에너지를 의미한다. 그리고 U_{vdW} 는 Lennard-Jones(레나드 존스) 포텐셜로 대표 되는 원자간 반데르발스 포텐셜을, $U_{coulomb}$ 는 두 원자 사이에 작용하는 전기력을 계산하는 쿨롱 포텐셜을 의미한다.

$$U_{total} = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{vdW} + U_{coulomb} \quad (1)$$

본 연구에 사용된 물의 모델은 TIP3P 를 사용하였다. $-0.834e$ 의 전하량을 가지는 산소 원자가 중앙에 위치하며 $+0.417e$ 의 전하량을 가지는 수소가 양 옆에 위치해 삼각형 형태로 배열되어 있다. 산소-수소 간 거리는 0.9572 \AA 이며 수소-산소-수소는 104.52° 의 각을 가지고 위치해 있다.

2.2 시뮬레이션 방법

본 연구에 사용된 물분자의 수는 6,845 개이며, 고체 표면은 25,600 개의 단원자 분자로 이루어져 있는 Platinum(백금) 이 사용되었다. 주기 경계 조건이 x, y, z 세 방향으로 적용 되었으며 Fig. 1 과 같이 $L_x = L_y = L_z = 300 \text{ \AA}$ 의 길이를 가지는 정 육면체의 계산 영역이 존재한다. Velocity Verlet 알고리즘에 의해 뉴턴의 운동방정식을 적분하며, 시간 스텝은 2.0 fs 이다. Cut-off 길이는 12 \AA 이며 1 \AA 의 격자를 가지는 Partice-mesh Ewald summation 기법에 의해 Long range 쿨롱 힘이 계산 된다. Langevin dynamics 기법에 의해 시스템은 $298K$ 의 일정 온도를 유지하도록 원자들의 속도가 결정된다.

움직이는 물방울을 계산하기 위해 몇가지 단계를 거친다. 고체 표면위에 물방울을 만들기 위한 계산이 2.5×10^6 time step 동안($\sim 5.0 \text{ ns}$) NVT 계산을 수행한다(Fig. 2). 다음 단계로 물분자에 x 방향으로 0.8 pN 의 힘을 가해 주면, 물방울이 움직이기 시작한다. 접촉각을 계산하기 위해 1,000 time step 마다 계산값이 저장되며 3 \AA 의 길이를 가지는 정육면체 안에 존재하는 원자들의 개수를 측정하여 밀도장을 얻게 된다. 이때, 보다 부드러운 밀도장을 얻기 위해 공간 평균을 이용하게 된다⁽⁶⁾. 밀도장은 0~1 의 값을 가지도록

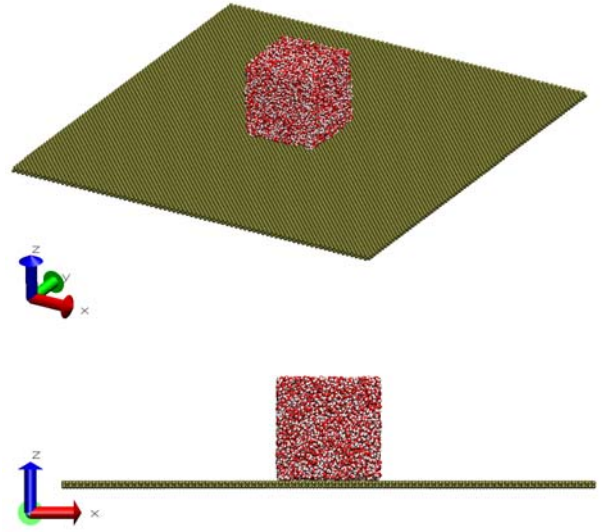


Fig. 1 View of initialized water box on a solid surface

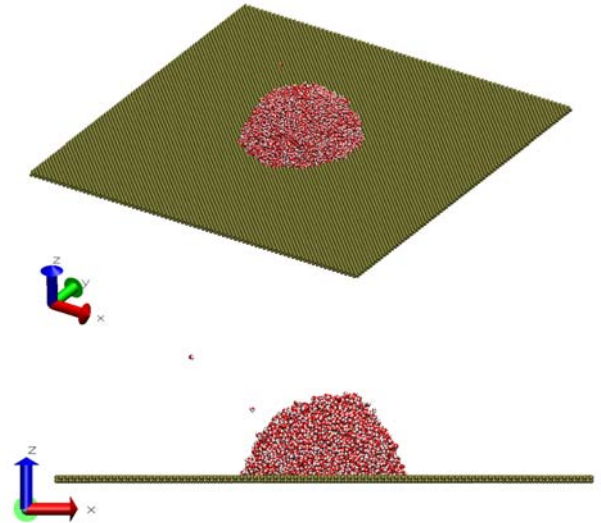


Fig. 2 View of equilibrated($t=5.0\text{ns}$) water droplet on a solid surface at $\epsilon_s = 2.0 \text{ kcal/mol}$

스케일 되고 0.5 의 밀도 값을 가지는 라인을 얻은 후 원형의 fitting 라인을 그려서 고체표면과의 접촉각을 계산하게 된다.

3. Results and discussion

3.1 Static contact angle

고체 표면과 물방울과의 접촉각을 계산할 때 매우 중요한 파라미터는 Eq. (2) 와 같은 레나드 존

스 포텐셜에서 $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}$ 로 계산되는 특성 에너지 값이다.

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

여기서, r_{ij} 은 i 번째 원자와 j 번째 원자간 거리를 의미하며, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ 는 특성 길이를 의미한다. 소수성 표면에서는 ϵ_{ij} 값이 작은 값을 가지며 친수성 표면에서는 큰 값을 가지게 된다. 본 연구에서는 세가지 경우에 대하여 계산하였다. 본 연구에서 사용된 산소 원자의 특성에너지(ϵ_O)는 0.1521 kcal/mol 이며 수소 원자의 특성에너지(ϵ_H)는 0.046 kcal/mol 의 고정된 값을 가지며, 물과 고체 표면과의 interaction energy 를 변화시키기 위해 고체 원자의 특성에너지(ϵ_S)를 세가지로 변화시켰다.

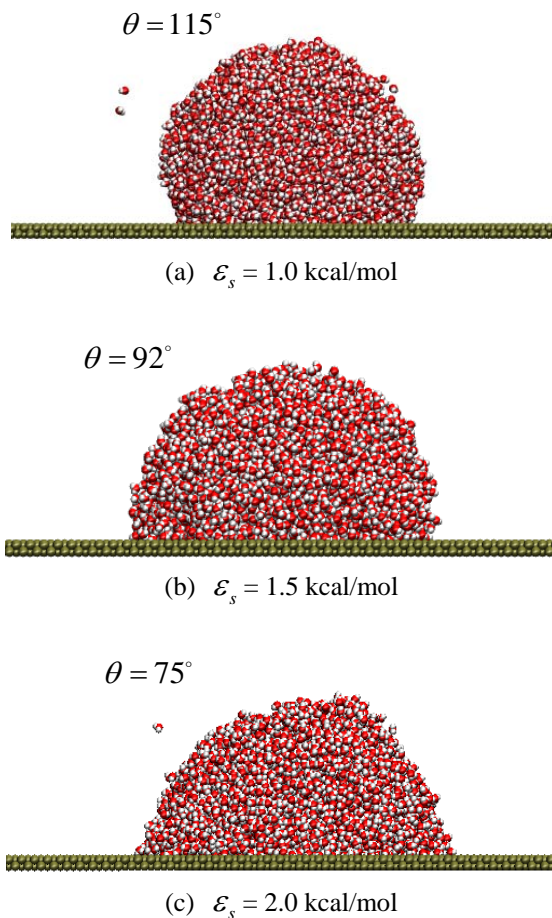


Fig. 3 Static contact angle in equilibrium for each case

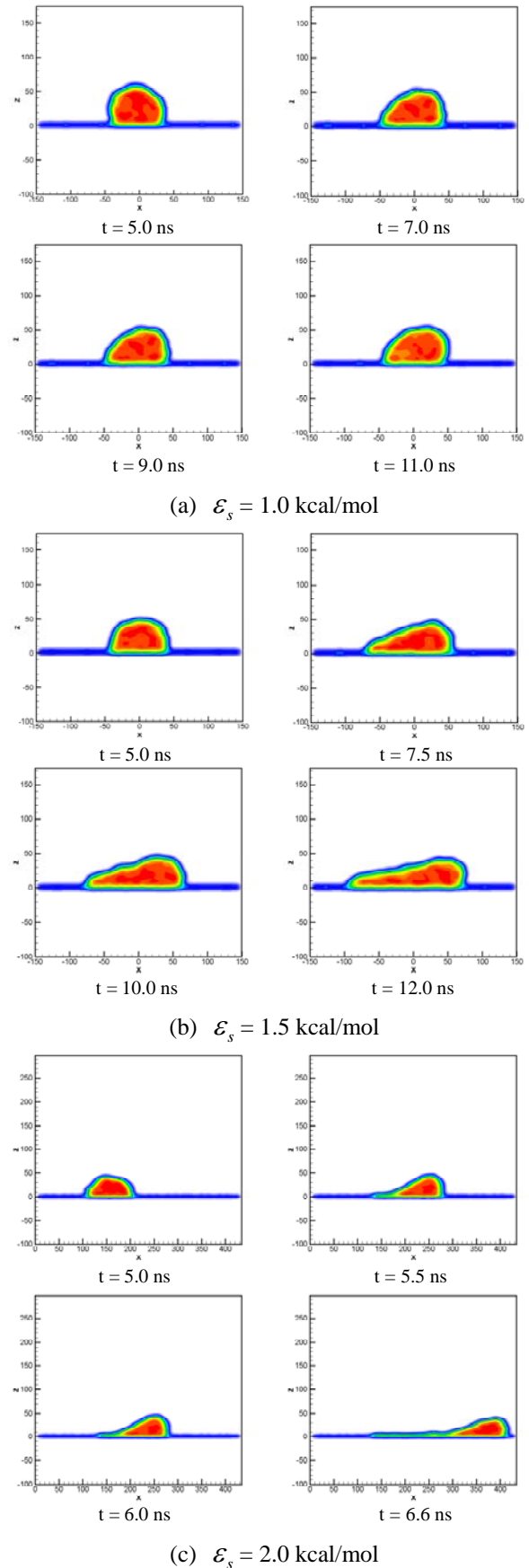


Fig. 4 Shape variation of the water droplet over time

즉, 1.0 kcal/mol 일 때, “weak” 한 경우로 1.5 kcal/mol 일 때 “standard” 한 경우로, 2.0 kcal/mol 을 가질 때를 “strong” 한 경우로 보았다. 물방울에 힘을 가하기 전에, 고체 표면 위에서 평형상태를 가지는 물방울에 대한 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 예상 할 수 있듯이, 물과 고체표면과의 interaction energy 가 커질수록 접촉각은 점점 작아지는 것을 확인할 수 있다.

3.2 Dynamic contact angle

물방울이 움직임에 따라 receding 접촉각과 advancing 접촉각의 변화를 보여주기 위해 평형상태를 이루는 물방울에 0.8pN 의 힘을 가해 주었다. 물방울이 점차 움직여 감에 따라 세가지 케이스에 대해 현저히 다른 결과를 보여주고 있다.

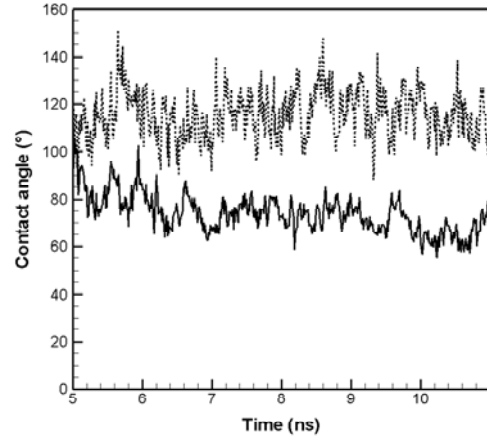
Fig. 4(a) 는 “weak” 한 경우 물방울의 움직임을 보여 주고 있다. 힘이 가해지고 물방울이 움직이기 시작함에 따라 receding 접촉각은 점차 작아지며 advancing 접촉각은 점차 커짐을 확인할 수 있다. 하지만 물과 표면사이의 interaction 에너지가 크지 않기 때문에 두 접촉각의 차이가 크게 나타나지 않으며 바로 정상상태의 결과를 보이면서 계속 이동해 나간다.

Fig. 4(b) 는 “standard” 한 경우 물방울의 움직임을 보여 주고 있다. “weak”한 경우에 비해 물과 표면사이의 interaction 에너지가 크기 때문에 물방울이 움직임에 따라 접촉면적이 점점 커지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 receding 접촉각과 advancing 접촉각의 차이가 크게 나타나면서 형상이 더 이상 변화하지 않고 정상상태의 움직임을 보여 주고 있다.

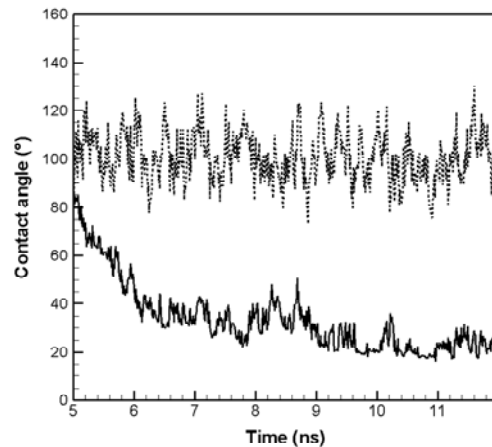
Fig. 4(c) 는 “strong” 한 경우 물방울의 움직임을 보여 주고 있다. 위의 두 경우에 비해 물방울과 고체표면사이의 interaction 에너지가 크기 때문에 두 접촉각의 차이가 매우 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 interaction 에너지가 너무 크기 때문에 물방울이 움직임에 따라 더 이상 물방울과 같이 움직이지 못하고 고체 표면에 붙어서 더 이상 움직이지 못하며 얇은 막을 형성하는 물 분자들이 증가함을 볼 수 있다. 이 결과로 움직이는 물방울의 체적은 점점 작아지게 되고 주기 경계 조건을 더 이상 줄 수 없게 된다.

이상의 세가지 경우에 대해 시간에 따른 receding 접촉각과 advancing 접촉각의 차이를 Fig. 5 에 나타내었다. 위에서 논의 한 바와 같이 물 분자와 고체 표면 사이의 interaction 에너지의 크기

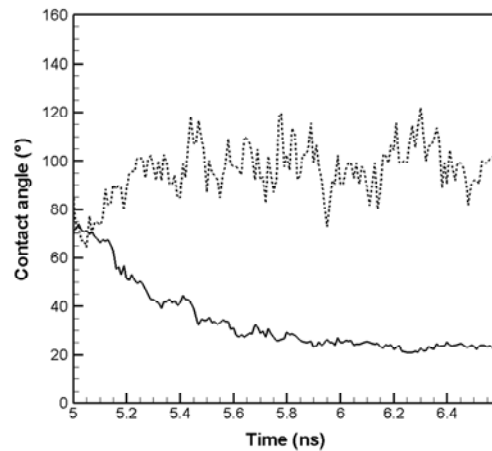
에 따라 두 접촉각의 차이가 점차 커지는 것을 확인할 수 있다.



(a) $\epsilon_s = 1.0$ kcal/mol



(b) $\epsilon_s = 1.5$ kcal/mol



(c) $\epsilon_s = 2.0$ kcal/mol

Fig. 5 Time history of the contact angle. The solid line and dotted line indicate the receding and advancing contact angle respectively.

4. Conclusion

본 연구에서는 다양한 표면 에너지 값을 갖는 고체 표면 위에서 움직이는 물방울의 형상 변화에 대해 분자동역학 방법을 이용하여 계산하였다. 정지해 있는 물방울뿐만 아니라 움직이는 물방울에 대해서도 물방울과 고체 표면 사이의 interaction 에너지가 접촉각에 미치는 영향을 관찰 할 수 있었다. Interaction 에너지가 상대적으로 작은 경우 receding 접촉각과 advancing 접촉각의 차이가 크게 나타나지 않으며, 상대적으로 큰 경우 물방울이 움직임에 따라 두 접촉각의 차이가 크게 달라지면서 얇은 막을 형성하는 것을 확인 할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2007 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 국제과학기술협력재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. K20702000013-07E0200-01310).

참고문헌

- (1) Guillot, B., 2002, "A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water," *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 101. No. 1-3, pp. 219-260.
- (2) Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. and Klein, M. L., 1983, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *J. Chem. Phys.* Vol. 79, pp. 926-935.
- (3) Jorgensen, W. L., and Madura, J. D., 1985, "Temperature and size dependence for monte carlo simulations of TIP4P water," *Mol. Phys.* Vol. 56, pp. 1381-1392.
- (4) Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. and Straatsma, T. P., 1987, "The missing term in effective pair potentials," *J. Phys. Chem.* Vol. 91, pp. 6269-6271.
- (5) Phillips, J., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., Chipot, C., Skeel, R., Kale, L. and Schulten, K., 2005, "Scalable Molecular dynamics with NAMD," *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 26, No. 16, pp. 1781-1802.

- (6) Bonometti, T., and Magnaudet, J., 2007, "An interface capturing method for incompressible two-phase flows," *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 33, pp. 109-133.