

## Lattice Boltzmann Study on Droplet Behavior

Kiduk KIM · Kisang BYUN · Joonkyung JANG\*

Department of Nanoenergy Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received 31 July 2017 : revised 25 August 2017 : accepted 25 August 2017)

The lattice Boltzmann method (LBM) allows various fluid behaviors such as phase separation, evaporation, condensation, heat transfer, and surface-liquid interactions to be modeled. LBM is useful in fluid computations because it can easily construct porous materials and complex structures to calculate the flow of a fluid in the system and has many other advantages. In this study, we investigated the contact angles and the sliding angle of water for varying surface energies on the substrate. We also investigated the formation of a water meniscus between the probe and the substrate, which is relevant to dip-pen nanolithography. In the contact angle and the sliding angle investigations, the contact angle depended on the surface energy, and a very low sliding angle was observed. We also observed that a water meniscus formed between the probe and the substrate.

PACS numbers: 05.20.Dd, 68.08.Bc, 66.20.Cy, 61.20.-p, 68.08.-p

Keywords: Lattice Boltzmann method, Superhydrophobic, Water meniscus, Sliding angle, Contact angle

## 격자 볼츠만 방법을 이용한 액적거동 연구

김기덕 · 변기상 · 장준경\*

부산대학교 나노에너지공학과, 부산 46241, 대한민국

(2017년 7월 31일 받음, 2017년 8월 25일 수정본 받음, 2017년 8월 25일 게재 확정)

격자 볼츠만 방법(lattice Boltzmann method, LBM)은 상 분리, 증발, 응축, 열 전달, 표면과 액체의 상호 작용 등 다양한 유체의 행동들을 모형화하여 연산하는 것에 특화되어 있는 시뮬레이션 방법이다. 이 방법은 유체의 움직임을 모사하는 볼츠만 방정식을 격자화 하여 연산을 수행한다. LBM은 다공성 물질과 복잡한 구조를 쉽게 구축하여 시스템 내에서의 유체의 흐름을 연산할 수 있고 그 외에도 많은 장점들 때문에 유체연산분야에서 유용하게 사용된다. 본 연구에서는 기판 위에서 표면 에너지의 변화에 따른 물의 접촉각과 미끄러짐 각을 모사하고 이 결과를 바탕으로 딥 펜 나노리소그래피(dip-pen nanolithography)에서 중요하게 여겨지는 탐침과 기판 사이에 형성되는 물 메니스커스(meniscus)의 형성을 연구하였다. 물의 접촉각과 미끄러짐 각 조사에서는 표면 에너지 변화에 따른 접촉각 변화를 관찰할 수 있었고 미끄러짐 각 특성에서는 매우 낮은 기울기에서도 미끄러짐이 발생함을 관찰하였다. 이를 바탕으로 탐침과 기판에서 형성되는 물 메니스커스의 형상을 관측한 결과 탐침과 기판이 모두 친수성일 경우에 모형이 형성되는 것을 관측하였다. 또한 탐침 모양의 종류에 따른 형성 정도를 실험한 결과 탐침의 모양이 뾰족할수록 형성이 잘 되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

PACS numbers: 05.20.Dd, 68.08.Bc, 66.20.Cy, 61.20.-p, 68.08.-p

Keywords: 격자 볼츠만 방법, 초발수, 물 메니스커스, 접촉각, 미끄러짐각

\*E-mail: [jkjang@pusan.ac.kr](mailto:jkjang@pusan.ac.kr)



### I. 서론

자연에서 영감을 얻어 시작된 표면 젖음 특성은 소재 개발 연구 분야에 있어서 중요한 특성으로 부각되고 있다. 특히 초발수 표면이 여러 분야에 응용 가능성을 보여주며 표면 에너지적, 구조적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 초발수 표면이란 소재가 물에 대한 접촉각이 150° 보다 크고 미끄러짐각(sliding angle)이 10° 보다 작아 약간의 기울기에도 쉽게 물이 구르는 표면이다 [1-10]. 대표적인 자연의 소재로 연잎, 벼 잎 등의 식물과 곤충의 날개 등이 있으며 그 종류는 200가지가 넘는다. 일반적으로 재료 표면의 젖음성은 기본적으로 표면 에너지에 의해서 결정된다. 이번 연구에서는 격자 볼츠만 방법(lattice Boltzmann method, LBM)을 이용하여 표면 에너지 변화에 따른 접촉각의 변화와 이를 바탕으로 한 미끄러짐각을 관찰하여 경향성을 파악하고자 한다.

우리는 또한 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)의 탐침과 시료 표면 사이에서 형성되는 물 메니스커스 형성을 LBM 방법으로 관측하고자 한다. AFM에서는 진공이 아닌 탐침과 시료 표면간의 거리가 나노미터 단위이기 때문에 좁은 계(confined system)가 형성이 되어 공기 중의 수증기가 물로 응축되는 모세관 응축 현상이 발생하게 된다. 모세관 응축 현상이란 좁은 계에서의 기체상이 일반적 환경에서의 포화 증기압보다 낮은 조건에서 기체가 액체로 응축되는 현상을 말한다. 이 현상 때문에 탐침과 시료 사이에 물이 응축되게 되고 이 물이 모세관 힘을 일으키게 되어, 반데르발스 힘으로 표면을 측정하는 AFM의 해상도에 영향을 미치게 된다 [17]. 한편, 이러한 현상은 딥 펜 나노리소그래피(dip-pen nanolithography, DPN)라는 나노패터닝 방법에 적용될 수 있다. DPN은 AFM의 탐침과 기판 사이에 생기는 모세관 응축현상으로 생성된 물을 이용하여 탐침에서 기판으로 특정한 물질을 전달 혹은 생성된 물을 이용한 다양한 응용 작업을 할 수 있도록 한 것이다 [12-17,19]. DPN의 공정 해상도는 모세관 응축 현상으로 생겨난 물의 메니스커스 크기 및 모양에 의해 결정된다 [17,19]. 그러나 메니스커스의 형태를 관측하기 위한 반복 실험은 많은 자원과 시간을 소비한다. 그렇기 때문에 분자 동역학 전산 모사, 몬테카를로 전산 모사 등 다양한 모사 방법을 통해 물 메니스커스 형태를 예측한다 [12-14,18].

LBM 방법은 유체를 모사하는 분야에 있어서 뛰어난 성능을 보이는 모형 방법 중 하나이다. 비정상류(unsteady flow), 상 분리(phase separation), 증발, 응축, 공동화(cavitation), 용해 및 열 전달, 부력, 그리고 표면과의 상호 작용 까지 다양한 유체들의 행동을 모형화하여 연산할 수 있고,

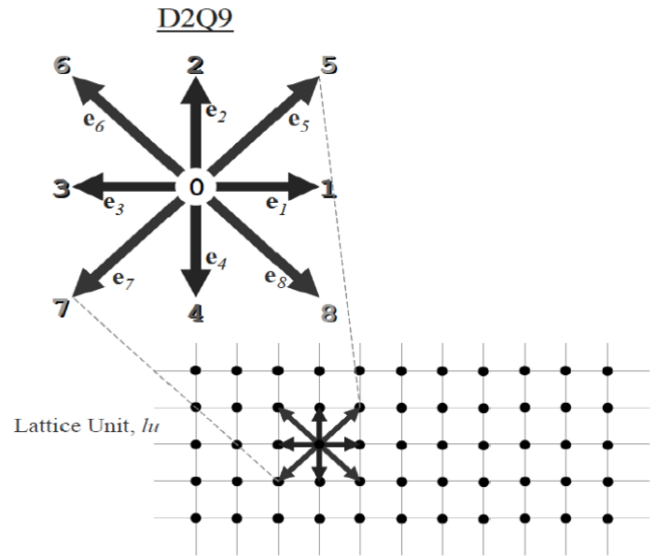


Fig. 1. D2Q9 lattice and velocities [11].

이 방법을 기반으로 하는 많은 연구가 수행되어 왔다. 고전적 관점으로, 유체를 구성하고 있는 입자의 위치와 운동을 시간에 대해 기술하는 분포 함수를 격자화 하여 연산을 수행함으로써, 시간의 흐름에 따른 유체의 움직임을 계산 및 관찰할 수 있다는 것에 장점이 있다 [11].

우리는 LBM 방법을 이용하여 표면 에너지 변화에 따른 접촉각의 변화를 관측하고 표면 기울기의 변화에 따른 미끄러짐각의 변화를 관측한다. 그 후 탐침의 모양, 탐침과 기판의 표면 에너지 변화 그리고 탐침과 기판 사이의 거리 변화에 따라 물 메니스커스가 어떻게 형성되는지 관찰하고 그 특징들을 분석해 볼 것이다.

### II. 이론

LBM 방법에서는 격자 볼츠만 방정식을 사용한다. 우선 2차원 상에서, 유체 입자의 움직임을 격자화 하여 입자가 움직일 수 있는 모든 방향을 9개로 모델화 한다 (D2Q9, Fig. 1). 다음으로 각 방향마다 움직일 수 있는 확률 및 방향에 따른 속도를 설정하여 밀도 및 속도 함수를 계산, 모델링하고자 하는 방법에 따른 입자 연산 식에 사용하여 연산을 한다.

이번 실험에서 사용한 연산식은 단일 완화 시간이 포함되어 있는 Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) 충돌 연산식이며 식 (1)과 같다.

$$f_a(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t + \Delta t) - f_a(\vec{x}, t) = - \frac{[f_a(\vec{x}, t) - f_a^{eq}(\vec{x}, t)]}{\tau} \tag{1}$$

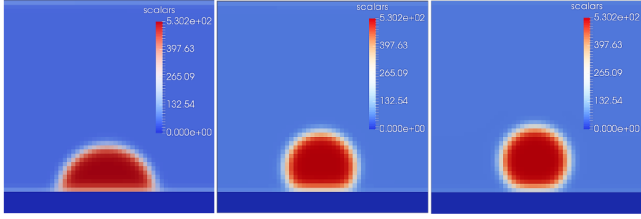


Fig. 2. (Color online) Tendency of contact angle change according to the change of Ratio\_Surface. As the Ratio\_Surface value increases, the contact angle decreases. Ratio\_Surface values: (a) = 2.5, (b) = 1.6, (c) = 0.5.

식 (1)에서 좌향은 모형화 한 유체의 입자가 충돌없이 한 격자에서 다른 격자로 이동하는 형태를 표현하였고, 우향은 입자와 다른 입자가 충돌을 하는 상황을 식으로 나타낸 것이다. 여기서  $f_a$ 는 단일 입자가  $(\vec{x}, t)$ 에서  $e_a$  방향으로의 분포 함수이며,  $f_a^{eq}(\vec{x}, t)$ 는 평형 분포 함수를 나타낸다. D2Q9 시스템에서의 평형 분포 함수는 밀도 함수와 속도에 의해서만 결정된다.

$$f_a^{eq} = w_a \rho \left[ 1 + 3 \frac{(\vec{e}_a \cdot \vec{u})}{c^2} + \frac{9(\vec{e}_a \cdot \vec{u})^2}{2c^4} + \frac{3(\vec{u} \cdot \vec{u})}{2c^2} \right] \quad (2)$$

여기서  $w_a$  값은  $a = 0$  일 때 (정지 입자) 4/9,  $a = 1, 2, 3, 4$  일 때 1/9,  $a = 5, 6, 7, 8$  일 때 1/36의 값을 가진다. 그리고  $c$ 는 기본 격자 속도이다 (단위: lu/ts).

또한 입자들 간에 작용하는 힘과, 기판과 작용하는 힘 그리고 탐침과 작용하는 힘을 계산하기 위하여 아래의 수식을 이용한다.

$$\vec{F}(\vec{x}, t) = -G\psi(\vec{x}, t) \sum_{a=1}^8 w_a \psi(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t) \vec{e}_a \quad (3)$$

$$\psi(\rho) = \psi_0 \exp(-\rho_0/\rho) \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ads}(\vec{x}, t) = -G_{ads}\psi(\vec{x}, t) \sum_{a=1}^8 w_a s(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t) \vec{e}_a \quad (5)$$

식 (3)은 입자간 작용하는 힘을 계산하기 위한 식이고, 여기에서  $G$ 는 분자간 인력을 나타내는 상수이며, 이 값이 양수이면 반발력을, 음수이면 인력을 나타낸다. 이번 연구에서는  $G = -120$ 으로 설정하여 진행하였다. 또한  $\psi$  함수 (식 (4))는 입자의 포텐셜 에너지를 표현하는 함수이다. 이 식에서  $\psi_0 = 4$ ,  $\rho_0 = 200$ 의 값으로 설정하였다 [11]. 이를 이용하여 분자간 인력과 함께 서로 상호 작용 하는 힘과 에너지 교환 등을 표현함으로써 정확한 움직임을 계산할 수 있다. 식 (5)는 식 (3)와는 다르게 구조물과 유체 입자가 상호 작용 하는 힘을 나타낸다. 여기서  $s$ 함수는 스위치 함수이다. 격자가 고체라면 1의 값을 주어 고체와 유체 간의 상호 작용 힘을 계산하고, 유체라면 0의 값을 주어

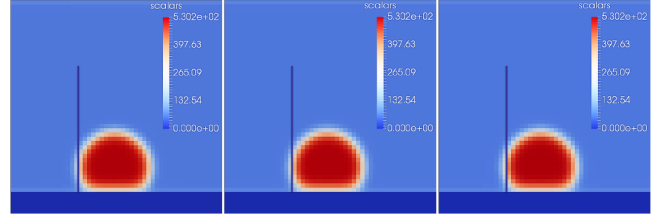


Fig. 3. (Color online) Figure of Droplet behavior with time step when the contact angle value is 150° and the slope of surface is 1.0°.

계산을 하지 않는 방식이다. 이 수식들을 이용해서 값은 탐침과 기판에 각각 적용하여 탐침과 기판 사이에 생성되는 물의 메니스커스 형태를 관찰할 것이다. 여기서 액체간 인력상수와 액체와 구조물의 인력상수 비 ( $G_{ads}/G$ , Ratio)를 표면 (Ratio\_Surface)과 탐침 (Ratio\_Tip)에 설정하여 습윤성을 조절하였다. 또한 접촉각과 표면 기울기에 따른 미끄러짐각의 변화와 물의 가속도를 관측하기 위하여 중력 상수  $g$ 를 설정하고 계산을 진행하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 1. 표면 에너지 변화에 따른 미끄러짐각 변화

첫 번째로 기판의  $G_{ads}$ 의 값을 변화시키면 기판 위의 물의 접촉각이 달라지는 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 2). Ratio\_Surface 값이 높을 수록 낮은 접촉각을 형성하는 것으로 보아 인력상수비가 낮을수록 소수성, 높을수록 친수성을 띠는 것을 알 수 있다. 식 (3)를 이론적으로 계산하면, 인력상수비가 0.39일 때에 접촉각이 180°가 되고 인력상수비가 2.73일 때 접촉각이 0°를 형성한다. 이러한 비율에 관련된 자료와 계산 결과를 참고로 하여 미끄러짐 각과 메니스커스 형성에 대해 다양한 조건으로 모사를 실행하였다.

Fig. 4는 접촉각의 변화에 따른 가속도 변화의 경향성을 나타낸 그래프이다. 여기서 음수의 값을 지니는 이유는 데이터를 계산할 때에 음의 방향으로 힘을 주어 2차원 평면 상에서 왼쪽으로 액체가 왼쪽으로 움직이는 것을 의미한다. 일반적으로 같은 기울기에서 접촉각이 증가할수록 액체의 가속도 또한 표면 에너지에 의해 증가해야 할 것으로 예측을 한다. 그러나 낮은 표면 기울기인 0.1°와 0.5°에서 접촉각의 증가에 따른 가속도의 증가 경향성은 매우 불안정하다 (표면 기울기 = 0.1°일 때  $R^2 = 0.38$ , 표면 기울기 = 0.5°일 때  $R^2 = 0.18$ ). 이는 낮은 각도에서 작용하는 외부 힘의 계산이 상당히 낮은 단위에서 계산이 이루어졌기 때문에 정확한 계산이 되지 않았을 것이라고 추측한다. 그 이유는 중력 상수의 설정에 있어서 실제 중력을 격자 단위로 변환시키는

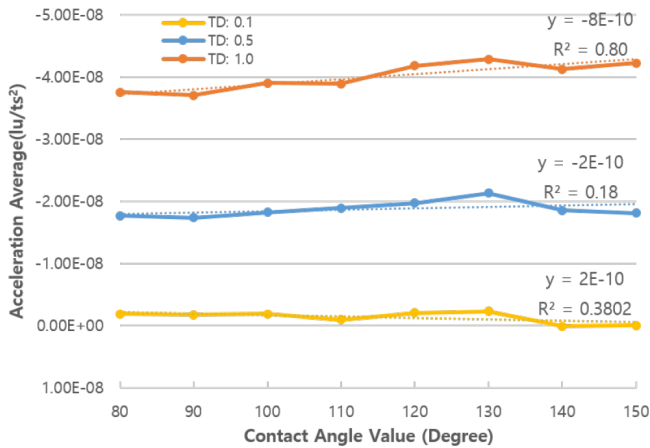


Fig. 4. (Color online) Tendency of acceleration according to the change of the contact angle value.

작업을 통해 얻은 결과가 불합리하였다. 이 때문에 중력 상수는 다양한 상수값을 테스트 하여 그 중 합리적인 값을 사용하였다 ( $5.03 \times 10^{-6}$ ). 이로 인하여 계산 상의 부정확성이 나타난 것이라 추측한다. 그리고 표면의 기울기가  $1.0^\circ$  일 때 가속도의 경향성이  $R^2 = 0.80$ 의 정확성으로 추측되는 것을 보았을 경우 그 이상의 기울기에서도 가속도의 추세가 비교적 정확할 것이라고 생각할 수 있다.

## 2. 탐침 모양과 표면 에너지 변화에 따른 메니스커스

이러한 시험 결과들을 바탕으로 기판과 탐침의 습윤성을 동일하게 둔 다음, 인력상수비를 2.0부터 2.7까지 변화를 시키면서 탐침의 모양 (두 개의 평면 기판: Two\_Plate, 사각형 탐침: Rectangular\_Tip, 삼각형 탐침: Triangle\_Tip, 원형 탐침: Round\_Tip) 및 기판과 탐침의 거리를 변화시킬 때, 메니스커스 형성이 이루어지지 않는 특정 거리를 관찰하였다 (Fig. 5). 계산을 수행한 결과 같은 거리에 같은 인력상수비라도 탐침의 모양에 따라 메니스커스 형성 정도가 다른 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 6). 전체적인 경향성을 보았을 때에 Two\_plate 형태에서 메니스커스 형태가 거리가 멀어 짐에도 불구하고 잘 형성되는 것을 알 수 있다. 가장 형성이 안되는 탐침의 형태는 Triangle\_tip 이다. 인력상수비가 2.2일때 삼각형 형태의 탐침이 제일 먼저 거리 11 lu에서 메니스커스가 형성되지 않는 것이 관찰되었다. 그 원인은 표면과 액체가 서로 상호 작용을 할 수 있는 표면적이 다른 형태의 탐침에 비해 작기 때문에 메니스커스를 형성할 수 있는 충분한 표면적이 형성되지 않는 것으로 추정된다. 그에 반해 원형 탐침 같은 경우에는 같은 인력상수비를 가질 때에 다른 탐침들에 비해 더 큰 격

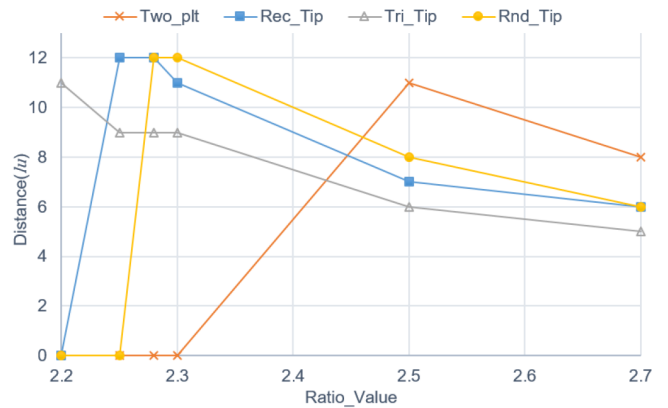


Fig. 5. (Color online) Critical distance value of water meniscus forming according to various probe types and Ratio\_Value.

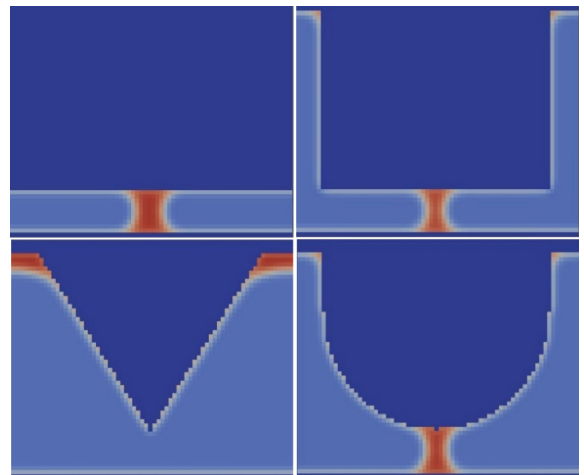


Fig. 6. (Color online) Snapshots of the water meniscus formation depending on the types of probe. Distance between probe and substrate: 10 lu.

자 거리에서 형성이 되지 않는데 이는 삼각형 모양의 탐침에 비해 상호 작용할 수 있는 표면이 더 크기 때문인 것으로 추정된다.

더욱이 이 결과 들에서 특이점이 관찰되었는데, Two\_Plate를 제외한 3가지 형태의 탐침에서 메니스커스가 형성되지 않았을 때에 탐침의 천정과 탐침 간에 액체가 응축되는 현상을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 주사 탐침 현미경 (scanning probe microscopy, SPM)에서 좁은 계는 탐침과 기판에 형성되어 이 부분에서 모세관 응축 현상이 생기는 걸로 알려져 있다. 하지만 이 실험에서는 탐침과 기판 사이에 좁은 계가 형성되지 않아 모세관 응축 현상이 만들어지지 않았을 때, 탐침의 윗부분에서 좁은 계가 형성되는 것처럼 보인다.

## IV. 결론

기존에 연구되었던 논문의 특정한 초발수 특성을 나타내는 물질들에 대한 연구였다면, 이 연구는 다른 특성들을 배제하고 오로지 액체와 기판 간의 표면 에너지 관계만을 통하여 미끄러짐각의 특성을 보고자 하였다. 친수성 특성을 가지는 액체는 낮은 각도에서는 잘 미끄러지지 않을 것이라는 예상을 하였으나, 기판 기울기가  $0.1^\circ$  에서도 액체 격자에서 가속도가 발생하는 것을 관찰하였다. 또한 낮은 접촉각과 기판 기울기에서 기존에 알고 있던 미끄러짐각의 경향성대로 나오지 않는 것을 확인하였다. 이는 LBM 방식이 실제 단위를 환산하여 입력하는 것이 아니라, 이 방법의 특성상 설정되는 변수들의 설정이 비율로서 설정되기 때문이라고 판단하였다. 그럼에도 높은 접촉각에서와 기판기울기 =  $1.0^\circ$ 에서는 예측했던 결과의 경향성을 관찰하였다. 따라서 상수들의 상관관계를 재정립한다면 낮은 기판기울기에서도 유의미한 데이터를 얻을 수 있을 것이다.

또한 이를 바탕으로 하여 접촉각 및 AFM 탐침에서의 모세관 응축 현상으로 발생하는 물 메니스커스의 형태를 관측하였다. 이번 실험에서는 초기에 액체가 형성 되어있는 조건을 가지고 계산을 하여서 알려진 모양이 나왔지만, 실제 현상은 기판 위에 물이 없음에도 좁은 계의 상전이 효과로 인하여 모세관 응축 현상이 발생한다. 추후 연구에서는 초기 물의 분포를 상대 습도로 모형화를 하여 좁은 계 상전이 및 상대습도에 따른 메니스커스 형성 변화를 관찰할 수 있을 것이다. 또한 좁은 계가 탐침과 기판 사이에만 형성되는 것이 아니라, 탐침 천정에도 생기는 현상에 대하여 추가 연구가 필요하다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었습니다.

## REFERENCES

[1] H. S. Lim, KIC News **15**, 11 (2012).

- [2] S. J. Choi, K. Y. Suh and H. H. Lee, *Nanotechnology* **19**, 275305 (2008).
- [3] D. Kim, W. Hwang, H. C. Park and K. -H Lee, *Curr. Appl. Phys.* **8**, 770 (2008).
- [4] M. Ma and R. M. Hill, *COCIS* **11**, 193 (2006).
- [5] S. Suzuki, A. Nakajima, Y. Kameshima and K. Okada, *Surf. Sci.* **557**, L163 (2004).
- [6] Y. Wang, W. Wang, L. Zhong, J. Wang and Q. Jiang *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3837 (2010).
- [7] T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato and K. Uematsu *et al.*, *J. Mater. Sci.* **39**, 547 (2004).
- [8] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li and L. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.* **14**, 1857 (2002).
- [9] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Langmuir* **18**, 5818 (2002).
- [10] Y. Lai, Y. Tang, J. Gong, D. Gong and L. Chi *et al.*, *J. Mater. Chem.* **22**, 7420 (2012).
- [11] D. T. Thorne and C. Michael, *Lattice Boltzmann modeling: An Introduction for Geoscientists and Engineers* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006), Chap. 4.
- [12] J. K. Jang, G. C. Schatz and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **116**, 3875 (2002).
- [13] J. K. Jang, G. C. Schatz and M. A. Ratner, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156104 (2003).
- [14] Y. Li, B. W. Maynor and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2105 (2001).
- [15] B. L. Weeks and J. J. Deyoreo, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10231 (2006).
- [16] B. L. Weeks and M. W. Vaughn, *Langmuir* **21**, 8096 (2005).
- [17] S. Rozhok, P. Sun, R. Piner, M. Lieberman and C. A. Mirkin *J. Phys. Chem. B* **108**, 7814 (2004).
- [18] J. Y. Kim, Graduation thesis, Pusan National University, 2008.
- [19] M. Calleja, M. Tello and R. Garcia, *J. Appl. Phys.* **92**, 5539 (2002).