

## 총 설

# 유체 계면에서 야누스 입자의 흡착 에너지

박범준<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과  
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1  
(2013년 10월 1일 접수, 2013년 10월 28일 수정본 접수, 2013년 11월 3일 채택)

## Attachment Energy of Janus Particles at Fluid-Fluid Interfaces

Bum Jun Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1 Seochon-dong, Kiheung-gu, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea  
(Received 1 October 2013; Received in revised form 28 October 2013; accepted 3 November 2013)

## 요 약

이 총설에서는 야누스 입자가 유체 계면에 흡착할 때, 이들 입자가 가지는 평형 배향에 대한 이론적 접근 방법을 소개하고자 한다. 구형, 타원면, 그리고 아령 모양의 야누스 입자를 모델로 하여, 입자의 모양, 젖음성, 크기가 평형 배향에 강하게 영향을 준다는 사실을 설명하겠다. 특히 야누스 타원면의 경우, 특정 조건에서 두 개의 에너지 최소점이 존재하고, 따라서 이들 입자들이 두 개의 배향(수직 배향과 기울어진 배향)을 동시에 가질 수 있음을 의미한다. 또한 입자들이 각각의 배향을 가질 확률은 두 에너지 최소점 사이의 에너지 장벽에 해당하는 방위각에 의해서 결정된다. 반대로 야누스 아령은 오로지 한 개의 배향만을 취하지만, 입자의 기하학적 그리고 화학적 비등방성과 비대칭성이 증가할수록 중간 배향을 갖게 된다. 중간 배향 상태에서 입자들은 일정 범위 내의 방위각에서 자유롭게 회전할 수 있다. 야누스 입자의 배향에 대한 연구는, 이들 입자들이 유체의 계면에 비가역적으로 흡착할 때, 개별 입자들의 배향이 입자간 상호 작용, 회합 현상, 그리고 더 나아가 유변학적 성질에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다는 점에서 그 중요성을 찾을 수 있다.

**Abstract** – In this review, I present the configuration behaviors of various Janus particles at fluid-fluid interfaces. As a model system, Janus spheres, Janus ellipsoids, and Janus dumbbells are selected to investigate the effect of shape, size, and wettability on their configurations. In particular cases, Janus ellipsoids can adopt two distinct configurations (i.e., upright and tilted configurations) due to the presence of two energy minima in the attachment energy profile. On the contrary, a single energy minimum is found in the case of Janus dumbbells such that they adopt either the upright or tilted configuration. Interestingly, the geometric and chemical asymmetry and anisotropy in the characteristic properties of Janus dumbbells lead to an intermediate state in which the particles can rotate freely in a certain range of orientation angles.

Key words: Janus Particles, Configurations, Attachment Energy, Interfaces, Colloid Surfactants

## 1. 서 론

콜로이드 입자(colloidal particles)는 두 개의 섞이지 않은 유체의 계면에 자발적으로 흡착하여 그 계면을 안정화시킴으로써, 상 분리(phase separation), 유착(coalescence), 응집(flocculation) 등을 막는 역할을 할 수 있다[1]. 분자 계면 활성제의 대체재 역할을 할 수 있는 콜로이드 입자는, 특히 경제적, 친환경적인 관점에서 장점을 찾을 수 있다. 특히, 화학적으로 균일한 입자들이 연속상에 존재하는 분산상의 표면에 비가역적으로 흡착되어 안정화된 에멀전(emulsion)을 피커링 에멀전(Pickering emulsion)이라 한다[2,3]. 이때 에멀전의 안정성은 속도론적(kinetically)으로 결정된다. 이에 반해 화학적으로

다른 두 개의 표면을 가진 입자, 즉 야누스 입자는 보다 효율적으로 계면을 안정화시키는데, 이때의 에멀전은 열역학적으로 안정하다[4,5]. 즉, 입자의 표면 성질 및 기하학적 구조에 따라 에멀전의 크기 및 물성이 결정된다. 따라서 야누스 입자의 콜로이드 계면활성제로서의 효율적인 응용을 위해서, 미세적인 관점에서 이들 개별 입자들의 거동에 대한 연구가 필수적으로 선행되어야 한다. 다시 한 번 강조하면, 야누스 입자 배향에 대한 연구의 중요성은, 개별 입자의 배향이 입자간 상호 인력(interparticle interaction)에 직접적으로 영향을 주고, 상호 인력은 다중 입자간 회합(assembly)에, 그리고 회합한 입자들의 마이크로 구조(microstructure)는 유체 계면의 유변학적 특성에 연속적으로 영향을 미치기 때문에, 최종 물질의 물성을 이해하기 위해서는 우선적으로 개별 입자 배향에 대한 연구가 필수적이다[6-9]. 야누스 입자의 계면에서의 배향을 조사하기 위해, 개별 입자의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bjpark@khu.ac.kr

흡착 에너지를 수치적으로 계산하는 방법을 소개한다. 또한, 이 결과를 이용하여 입자의 모양, 젖음성(wettability), 크기 등의 입자 특성이 계면에서 이들의 배향에 미치는 영향을 논의하고자 한다.

## 2. 이 론

나노-마이크로 크기의 콜로이드 입자가 유체 사이의 계면에 흡착될 때 수반되는 흡착 에너지(attachment energy)는, 각각의 유체에 노출된 표면적( $S$ )과 표면 장력( $\gamma$ )에 의해 계산될 수 있다[1]. 예를 들어, 물 속에 있는 화학적으로 균일한 한 개의 입자가 기름-수용액으로 이루어진 계면으로 흡착할 때의 흡착 에너지( $\Delta E_{Iw}$ )는 다음의 식으로 나타낼 수 있다(Fig. 1).

$$\Delta E_{Iw} = E_I - E_W. \quad (1)$$

이때, 우변의  $E_I$ 와  $E_W$ 는 각각 입자가 계면과 수용액 속에 위치해 있을 때의 에너지를 나타낸다.

$$E_I = S_w \gamma_{sw} + S_o \gamma_{so} + S_I^{(2)} \gamma_{ow} \quad (2)$$

$$E_W = S_{tot} \gamma_{sw} + S_I^{(1)} \gamma_{ow} \quad (3)$$

위 식에서, 아래 첨자, w, o, I, s는 각각 물(water), 기름(oil), 계면(interface), 그리고 입자(solid)를 의미한다. 입자의 총 표면적( $S_{tot}$ )은 기름상에 노출되어 있는 표면적( $S_o$ )과 수용액에 노출되어 있는 표면적( $S_w$ )의 합이다.  $S_I^{(2)}$ 와  $S_I^{(1)}$ 은 각각 입자가 유체 계면에 존재할 때와 존재하지 않을 때의 계면의 면적을 의미하고, 따라서 이 값들의 차이( $S_I = S_I^{(1)} - S_I^{(2)}$ )는 계면에 있는 입자의 단면적을 나타낸다. 영 방정식(Young's equation,  $\gamma_{ow} \cos \theta_c = \gamma_{so} - \gamma_{sw}$ )을 이용하여 식 1-3을 정리하면, 흡착 에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta E_{Iw} = S_o(-\gamma_{sw} + \gamma_{so}) - S_I \gamma_{ow} = \gamma_{ow}(S_o \cos \theta_c - S_I). \quad (4)$$

이와 유사하게, 입자가 기름상에서 유체 계면으로 흡착될 때의 흡착 에너지는 다음과 같다.

$$\Delta E_{Io} = -S_w(-\gamma_{sw} + \gamma_{so}) - S_I \gamma_{ow} = -\gamma_{ow}(S_w \cos \theta_c + S_I) \quad (5)$$

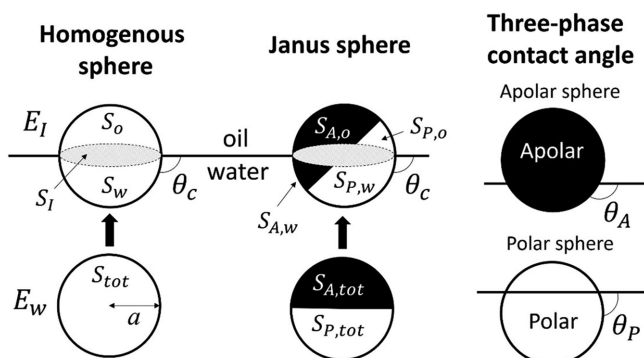


Fig. 1. Schematics of the attachment energy for a homogenous sphere and a Janus sphere at an oil-water interface. Three-phase contact angle of homogenous apolar and polar spheres at a fluid-fluid interface.

여기서  $\theta_c$ 는 구형의 입자가 유체 계면에 위치할 때의 삼상 접촉각(three-phase contact angle)을 나타낸다(Fig. 1). 입자의 모양이 구형일 경우에는, 식 4, 5는 다음의 식들로 변형된다.

$$\Delta E_{Iw} = -\pi a^2 \gamma_{ow}(1 - \cos \theta_c)^2 \quad \text{수용액상으로부터의 흡착} \quad (6)$$

$$\Delta E_{Io} = -\pi a^2 \gamma_{ow}(1 + \cos \theta_c)^2 \quad \text{기름상으로부터의 흡착} \quad (7)$$

이 식에 의하면, 1 마이크로미터의 반지름을 지닌 구형 입자가 탄화수소오일-물로 만들어진 계면( $\gamma_{ow} \approx 50$  mN/m)에 흡착될 때의 흡착 에너지는 대략  $\sim 10^8 k_B T$  이고, 이때  $k_B T$ 는 한 개의 입자가 지니는 열 에너지(thermal energy)에 해당한다. 계산된 흡착 에너지 값에서 음의 부호는 입자가 계면에 비가역적으로 흡착하는 것을 의미하고,  $10^8 k_B T$ 에 해당하는 에너지를 외부에서 공급함으로써 입자를 계면으로부터 분리할 수 있음을 나타낸다.

화학적으로 다른 두 개의 표면을 동시에 지니는 야누스 입자(Janus particles)가 유체 계면에 흡착할 때 흡착 에너지는 위의 방법과 유사하지만 조금 복잡하다(Fig. 1)[10]. 입자의 친수성 표면이 수용액과 기름상에 접촉할 수 있고, 반대로 소수성 표면이 수용액과 기름상에 노출 될 수 있기 때문에, 이러한 조건을 식 (2), (3)에 반영하면 다음과 같다.

$$E_I = S_{Ao} \gamma_{Ao} + S_{Aw} \gamma_{Aw} + S_{Po} \gamma_{Po} + S_{Pw} \gamma_{Pw} + S_I^{(2)} \gamma_{ow} \quad (8)$$

$$E_W = S_{A,tot} \gamma_{Aw} + S_{P,tot} \gamma_{Pw} + S_I^{(1)} \gamma_{ow} \quad (9)$$

위 식에서, 아래 첨자 A와 P는 각각 소수성(apolar, hydrophobic)과 친수성(polar, hydrophilic)을 의미한다. 따라서  $S_{Ao}$ 와  $S_{Po}$ 는 각각 기름상에 접촉하는 소수성과 친수성 표면의 넓이이고,  $S_{Aw}$ 와  $S_{Pw}$ 는 각각 수용액과 접촉하는 소수성과 친수성 표면의 넓이다.  $S_{A,tot}$ 와  $S_{P,tot}$ 는 각각 입자의 소수성과 친수성 부분의 표면적을 나타낸다. 식 8, 9를 식 (1)에 대입하고, 영 방정식( $\gamma_{ow} \cos \theta_P = \gamma_{Po} - \gamma_{Pw}$ ,  $\gamma_{ow} \cos \theta_A = \gamma_{Ao} - \gamma_{Aw}$ )을 이용하여 정리하면 다음과 같다.

$$\Delta E_{Iw} = \gamma_{ow}(S_{Ao} \cos \theta_A + S_{Po} \cos \theta_P - S_I) \quad \text{수용액상으로부터의 흡착} \quad (10)$$

$$\Delta E_{Io} = -\gamma_{ow}(S_{Aw} \cos \theta_A + S_{Pw} \cos \theta_P + S_I) \quad \text{기름상으로부터의 흡착} \quad (11)$$

여기서  $\theta_A$ 와  $\theta_P$ 는 각각 화학적으로 균일한 소수성과 친수성의 구형 입자가 유체 계면에 위치할 때의 삼상 접촉각(three-phase contact angle)이다(Fig. 1). 주목해야 할 점은 식 (10), (11)은 기름-물로 이루어진 계면뿐만 아니라 모든 유체로 구성된 계면에 사용 가능하다. 야누스 입자가 계면에 흡착하게 되면, 입자는 가장 낮은 흡착 에너지를 갖도록 배향(configuration)이 일어난다. 따라서 평형 상태에서의 야누스 입자의 배향을 얻기 위해서, 입자가 회전(방위각,  $\theta$ , orientation angle)하거나 수직 방향으로 이동( $d_v$ , vertical displacement)할 때의 모든 가능한 배향에 대해서 흡착 에너지를 계산할 필요가 있다. 이때 얻은 흡착 에너지 중 가장 낮은 에너지 상태에 해당하는 방위각(orientation angle)과 수직 이동 변위(vertical displacement)를 평형 배향(equilibrium configuration)이라 정의한다.

야누스 입자의 흡착 에너지를 계산하기 위해서, 식 (10)에서  $S_{Aos}$ ,  $S_{Pos}$ ,  $S_b$  그리고 식 11에서  $S_{Awo}$ ,  $S_{Pwo}$ ,  $S_f$ 의 값을 기하학적 관계를 이용해 계산하기가 용이하지 않기 때문에, 컴퓨터를 이용한 수치 계산을 사용한다[10,11]. 식 (10)과 (11)을 이용해서 얻은 평형 배향은 서로 같으므로, 본문에서는 식 10만을 사용하기로 한다. 3차원 표면의 면적을 구하는 대표적인 방법은 Hit-and-Miss 몬테 카를로(Monte Carlo) 방법이다. 충분히 많은 수의 점( $N_i$ )들을 입자의 표면에 위치시키고, 이때 점들 사이의 간격은 균일하게 유지한다. 친수성 및 소수성 표면에 위치한 점들이 각각의 수용액 및 기름상에 노출되어 있을 경우에, 해당하는 점들의 개수( $N$ )와 확률( $P=N/N_i$ )을 찾는다. 이 경우에 각각의 표면적은 입자의 전체 표면적( $S_t$ )에 확률 값을 곱하여 얻을 수 있고, 따라서 다음의 식으로 나타낸다.

$$S_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_i} S_t \quad (12)$$

여기서 아래 첨자  $i, j$ 는 각각 표면의 종류(친수성(P), 소수성(A))와 유체의 종류(수용액(w), 기름(o))를 의미한다.

다음으로 흡착 에너지를 최소화함으로써 입자의 평형 배향을 얻은 결과를 기술하겠지만, 그 전에 이 방법이 사용될 수 있는 전체 조건을 열거하겠다. 우선 유체와 입자가 만나는 접촉선(meniscus)은 항상 매끄러워야 한다. 또한, 이 접촉선에서 존재하는 선 장력(line tension)의 영향은 미약하다. 이 가정은 수 나노 크기 이상의 입자에서 유효하다[12,13]. 중력의 영향에 의한 계면 변형 또한, 우리가 고려하는 나노-마이크로 입자의 크기 범위에 있어서 무시할 수 있을 정도로 작다. 비구형 야누스 입자의 경우, 이러한 입자들이 계면에서 기울어진 상태로 존재할 때 계면 변형이 일어날 수 있지만, 이러한 변형은 흡착 에너지를 이용하여 평형 배향을 얻는 과정에서 중요하지 않게 작용을 한다는 사실이, 이론적으로 실험적으로 이미 증명되었다[10,11,14,15]. 따라서, 앞으로의 계산 결과는 계면의 지역적 변형을 고려하지 않고, 입자가 평평한 유체의 계면에 존재할 때의 결과들이다(flat interface assumption)[10,11].

### 3. 결과 및 토의

#### 3-1. 구형 야누스 입자(Spherical Janus Particles)

일반적으로 구형의 야누스 입자가 유체 계면에 존재할 때, 두 개의 다른 표면이 만나는 경계, 즉 야누스 경계(Janus boundary)가 계면과 일치하게 된다[12,13,16]. 이때 입자는 두 개의 서로 다른 입자 표면이 각각의 선호하는 유체에 노출되는 배향을 갖게 되고, 이에 해당하는 표면 에너지의 감소는 결국 흡착 에너지를 낮추게 된다. 야누스 경계의 위치는, Fig. 2에서 보이듯이,  $\alpha$ 에 의해서 나타낼 수 있고,  $\alpha$  값이  $90^\circ$  내외이고 야누스적 성질이 충분히 강할 경우에 야누스 경계와 유체의 계면이 서로 일치하게 된다(pinned). 야누스적 성질은 입자의 두 개의 표면 젖음성(wettability)에 의해 나타낼 수 있다. 예를 들어, 친수성 성질과 소수성 성질의 세기가 같은 경우를 상보적 젖음(supplementary wettability)이라 하고,  $\beta = \theta_A - 90^\circ = 90^\circ - \theta_P$ 의 식으로 표현된다.  $\beta$ 값이 커질수록 야누스적 성질이 증가하고, 0에 가까워질수록 화학적으로 균일한 입자를 나타낸다. 입자의 기하학적 비대칭성( $\alpha \neq 90^\circ$ )이 증가하게 되면, 즉 친수성 표면이 소수성 표면보다 매우 넓거나 혹은 반대의 경우, 유체 계면은 야누스 경계로부터 벗어나게 된다(unpinned). 이렇게 서로 어긋나는 현상이 일어날 때의 젖

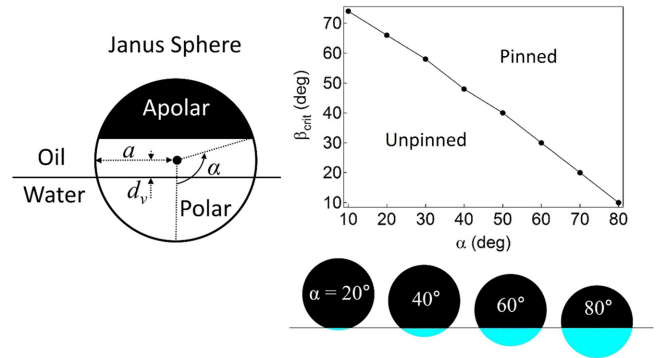


Fig. 2. Critical supplementary wettability ( $\beta_{crit}$ ) above which the Janus boundary is pinned to the oil-water interface.

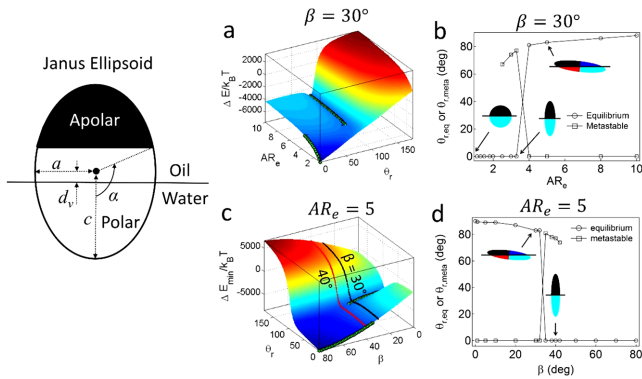
음성에 대한 임계값을  $\beta_{crit}$ 라 했을 때, 이 값은  $\alpha$  값이  $90^\circ$ 로부터 벗어날수록 선형적으로 증가한다(Fig. 2). 이때 입자는 구형의 기하학적 요소 때문에, 일정 방위각 내에서 자유롭게 회전할 수 있게 된다. 이러한 상태를 입자 배향의 중간 상태(intermediate state)라 한다[11].

#### 3-2. 비 구형 야누스 입자(Nonspherical Janus Particles)

비 구형 야누스 입자의 배향은 두 가지 요인, 즉 화학적 비등방성(chemical anisotropy, 야누스적 성질의 세기)과 기하학적 비등방성(geometric anisotropy, 비구형의 정도, 또는 중형비)에 의해 결정된다[10,11]. 식 (10)에서 보이듯이, 우변의 괄호 안의 항목 중, 처음 두 개 항은 화학적 비등방성에, 그리고 세 번째 항은 기하학적 비등방성에 해당한다. 다시 말해, 화학적 비등방성의 성질에 강할수록, 구형 야누스 입자의 배향과 유사해지고, 반대로 기하학적 비등방성의 성질이 우세하게 되면, 화학적으로 균일한 비구형 입자의 배향과 유사해진다. 이러한 현상을 보다 구체적으로 조사하기 위해, 대표적인 비구형 야누스 입자인 야누스 타원면(Janus ellipsoid)과 야누스 아령(Janus dumbbell)을 이용하겠다[10,11].

##### 3-2-1. 야누스 타원면[10,11]

Fig. 3에서 보이듯이, 야누스 타원면의 중형비(aspect ratio)는 장축과 단축의 비율에 해당한다( $AR_e = c/a$ ). 구형 야누스 입자와 마찬가지로, 친수성과 소수성 부분이 서로 만나는 야누스 경계(Janus boundary)의 위치는  $\alpha$ 값에 의해 정의할 수 있다(Fig. 3). 유체에 대한 수직 방향으로의 이동 변위 (vertical displacement,  $d_v$ )는 타원면의 무게 중심과 유체 계면 사이의 거리에 해당한다(Fig. 3). 우선, 친수성과 소수성 부분이 기하학적으로 그리고 화학적으로 서로 대칭인 야누스 타원면, 즉  $\alpha=90^\circ$ 이고 상보적 젖음성(supplementary wettability)을 지닌 입자의 경우에 대해 조사한다. 이러한 대칭의 야누스 타원면이 계면에 위치할 때, 방위각(orientation angle,  $\theta_r$ )에 무관하게, 수직 변위( $d_v$ ) 값이 항상 0이다. 즉, 입자의 무게 중심은 항상 유체의 계면에 위치하게 된다. 따라서, 입자의 평형 배향을 찾기 위해서 흡착 에너지를 방위각의 함수로 계산한 후, 가장 안정한 에너지 상태에 해당하는 방위각이 평형 배향, 또는 평형 방위각( $\theta_{req}$ )이 된다. Fig. 3(a)에서 보이듯이,  $\alpha=90^\circ$ 과  $\beta=30^\circ$ 일 때 야누스 타원면의 흡착 에너지를 입자의 중형비( $AR_e$ )와 방위각( $\theta_r$ )의 함수로 나타내었다. 녹색의 점들은 일정한 중형비에 대한 가장 낮은 에너지를 나타내며, 이에 대응하는 방위각은 평형 방위각에 해당한다. 이 결과를 이용하여, Fig.



**Fig. 3.** Three-dimensional attachment energy landscape of Janus ellipsoids ( $\alpha=90^\circ$ ) at the oil-water interface ( $\gamma_{ow}=50$  mN/m) and the effect of  $\beta$  and  $AR_e$  on critical configuration behaviors. Modified and reprinted with permission from ref. 10. Copyright 2012 American Chemical Society.

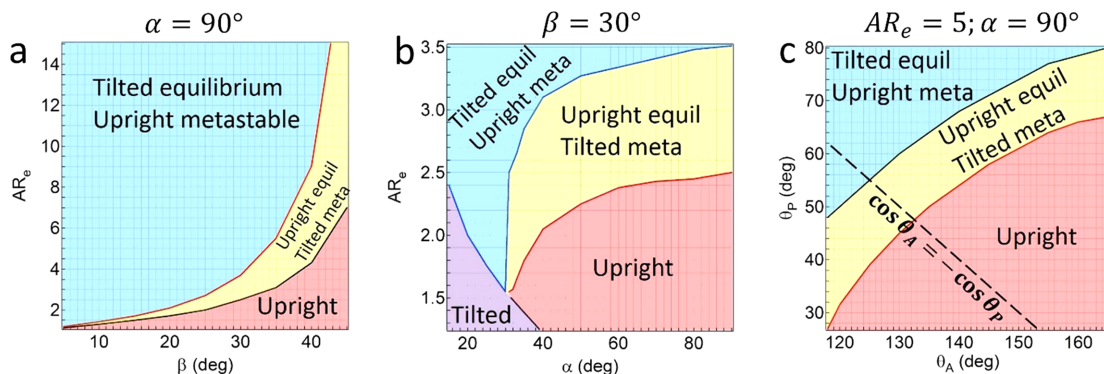
3(b)는 평형 방위각을 종횡비의 함수로 나타내었다. 낮은 값의 종횡비를 갖는 야누스 타원면은 야누스적 성질, 또는 화학적 비등방성의 역할이 기하학적 비등방성의 그것보다 상대적으로 강하기 때문에, 야누스 경계와 유체의 계면이 서로 일치하는 수직 배향(upright orientation)을 갖는다. 이는 구형 야누스 입자의 경우와 일치한다. 이와는 다르게, 특정 종횡비 이상으로 증가할 경우, 야누스 타원면이 수직 배향으로부터 비스듬히 기울어진 배향(tilted orientation)으로 바뀌게 된다. 이러한 전이 현상은 높은 종횡비를 지닌 야누스 타원면의 기하학적 비등방성의 역할이 화학적 비등방성의 그것보다 상대적으로 크게 입자 배향에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

흥미로운 점은, 일정 범위의 종횡비를 가진 입자들은 평형 배향뿐만 아니라 준안정 상태의 배향(metastable orientation)을 동시에 갖는다는 점이다. 예를 들어, Fig. 3(b)에서  $AR_e=4$ 인 야누스 타원면은, 기울어진 평형 배향과 수직의 준안정 배향을 동시에 지닌다. 이러한 경우의 흡착 에너지는 두 개의 최소 에너지 상태, 즉 제 1, 제 2의 에너지 최소점을 갖는다. 실제로 두 개의 최소 에너지 상태를 지닌 입자를 유체 계면에 분산시키게 되면, 일부분의 입자들은 기울어진 배향을, 나머지 입자들은 수직 배향을 갖게 되고, 전체적으로 이종 배향(heterogeneous configuration)을 갖는 마이크로 구조(microstructure)를 얻게 된다[14,15]. 이렇게 두 개의 배향이 함께 공존하는 경우는,

야누스 타원면뿐만 아니라 야누스 실린더와 야누스 스페로실린더(spherocylinder) 등의 입자에서도 유사하게 발견된다[10,14,15]. 이들 각각의 배향이 갖는 확률 또한 예측 가능하고, 이는 추후에 논의하고자 한다.

유사하게, 일정한 종횡비( $AR_e=5$ )와  $\alpha=90^\circ$ 를 가진 야누스 타원면의 경우, Fig. 3(c)에서 보이듯이, 입자의 흡착 에너지를 상보적 젖음성( $\beta$ )과 방위각의 함수로 계산할 수 있다. 녹색 점들은 일정한  $\beta$ 값에 있어서 가장 낮은 에너지 상태, 즉 평형 배향의 상태를 나타낸다. 이를 바탕으로 하여, Fig. 3(d)는 평형 상태에서 이에 해당하는 평형 방위각( $\theta_{req}$ )을  $\beta$ 의 함수로 나타낸다.  $\beta$  값이 작을수록, 화학적 비등방성이 감소하고, 따라서 기하학적 비등방성이 상대적으로 우세하게 되므로, 입자는 평형 상태에서 기울어진 상태로 존재하게 된다. 이와 반대로,  $\beta$  값이 큰 경우, 화학적 비등방성이 기하학적 비등방성보다 상대적으로 우세하므로, 입자는 평형 수직 배향을 취하게 된다. 야누스 타원면이 특정 범위의  $\beta$  값을 갖고 있을 때, 앞서 설명했던 바와 유사하게, 준안정 배향을 동시에 지니게 된다. 다시 말해,  $\beta$  값이 상대적으로 작을 때, 준안정 배향은 수직 배향에 해당하고,  $\beta$  값이 상대적으로 클 경우의 준안정 배향은 기울어진 배향에 해당한다. 이렇게 두 개의 배향이 동시에 나타나는 현상은, 흡착 에너지에 있어서 제2의 에너지 최소점의 존재를 의미한다.

이러한 결과들을 바탕으로 하여, Fig. 4에서 보이듯이, 특정 조건에서 임계 배향 조건을 얻을 수 있다. Fig. 4(a)는 기하학적 대칭( $\alpha=90^\circ$ )과 화학적 대칭(상보적 젖음성,  $\beta$ )을 지닌 야누스 타원면의 임계 배향 조건을 나타낸다. 일반적으로, 화학적 비등방성( $\beta$ 값)이 커지고, 기하학적 비등방성(종횡비)이 감소할수록, 입자는 수직 배향을 취하게 되고(Fig. 4(a)에서 핑크색 구역), 이와 반대 조건에서 입자는 평형 상태에서 기울어진 배향(제1 최소 에너지 상태)과 준안정 상태에서 수직 배향(제2 최소 에너지 상태)을 동시에 갖는다(Fig. 4(a)에서 하늘색 구역). 이들 두 구역 사이에 존재하는 입자들은 평형 상태의 수직 배향과 준안정 상태의 기울어진 배향을 취한다. 기하학적 혹은 화학적으로 비대칭인 경우에는 입자 배향을 결정하는 변수가 매우 다양해진다. 예를 들어, 화학적 비등방성( $\beta$ )을 일정하게 유지하면서 기하학적 비등방성(종횡비)과 기하학적 비대칭성( $\alpha=90^\circ$ )을 부여할 수 있고(Fig. 4(b)), 또는 일정한 종횡비( $AR_e=5$ )와 기하학적 대칭( $\alpha=90^\circ$ )을 지닌 야누스 타원면의 임계 배향 조건을 각각의 친수성( $\theta_p$ )과 소수성( $\theta_a$ )의 젖음성의 함수로 나타낼 수 있다(Fig. 4(c)). 이러한 여러 가지 변수에 따라 임계 배향 조건이 변하지만, 일반적으로 강



**Fig. 4.** Orientation phase diagrams of Janus ellipsoids with various particle characteristics. Modified and reproduced from ref. 11 with permission from The Royal Society of Chemistry.



한 화학적 그리고 기하학적 비등방성은 각각 수직 배향과 기울어진 배향을 우세하게 한다는 점은 유효하다.

야누스 타원면이 제1, 제2 에너지 최소점에서 두 개의 배향을 갖는 경우, 입자들이 이들 각각의 배향을 갖는 확률은 두 개 에너지 최소점 사이에 존재하는 에너지 장벽(energy barrier)의 위치( $\theta_{r,b}$ )에 따라 결정되고, 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$P(\text{upright}) = \theta_{r,b}/180^\circ \quad (13)$$

$$P(\text{tilted}) = (180^\circ - \theta_{r,b})/180^\circ \quad (14)$$

이 식들은 입자들이 계면에 분산될 때, 처음으로 계면에 접촉되는 순간의 방위각이 무작위적(random initial orientation)이고, 연속적으로, 입자들이 에너지 최소점에 해당하는 배향으로 회전함을 전제로 하고 있다. 최근, 마이크로 몰딩(micromolding) 방법으로 야누스 실린더를 제조한 후, 이들 입자의 배향에 대한 실험적, 이론적 연구 결과가 보고되었다[14,15,17]. 이 결과에 의하면, 종횡비가 상대적으로 큰 입자의 경우 두 개의 배향, 즉 수직 배향과 기울어진 배향이 동시에 관찰되었고, 흡착 에너지 계산을 통해 얻은 결과와 잘 일치했다. 이들 야누스 실린더가 유체 계면에 분산되었을 때의 배향 확률 또한 식 (13), (14)를 통해 예측한 결과와 일치했다. 실제로, 야누스 실린더가 계면에 분산되는 순간 일어날 수 있는 대류(convection)나 계면 변형(interface deformation) 등의 요소가 식 (13), (14)에 고려되지 않았음에도 불구하고, 그 예측값이 실험 결과와 일치한다는 사실은, 이들 고려되지 않은 현상들이 입자의 평형 배향에 미치는 영향 또한 무작위적으로 일어남을 반증한다고 할 수 있다.

입자의 배향에 대한 확률은 입자의 크기에 영향을 받는다. 식 (13), (14)는 입자가 계면에 분산되는 순간에 에너지 장벽(energy barrier)에 해당하는 방위각( $\theta_{r,b}$ )을 중심으로 하여 초기 방위각이  $\theta_{r,b}$  값보다 작으면 수직 배향을, 그리고 크면 기울어진 배향을 취하게 됨을 의미한다. 이때 에너지 장벽과 제2차 에너지 최소점 사이의 에너지 차이(Fig. 5(a)에서  $\Delta E_b - \Delta E_{meta}$ )가 입자 한 개가 지니고 있는 열 에너지의 크기와 부합하면, 준안정 배향(제2차 에너지 최소점)을 가진 입자들은 자발적으로 에너지 장벽을 넘어서 평형 배향 상태(제1차 에너지 최소점)로 전이하게 된다. 몬테 카를로 모사(Monte Carlo simulation) 결과에 의하면, 이러한 자발적 전이 현상은 입자의 크기

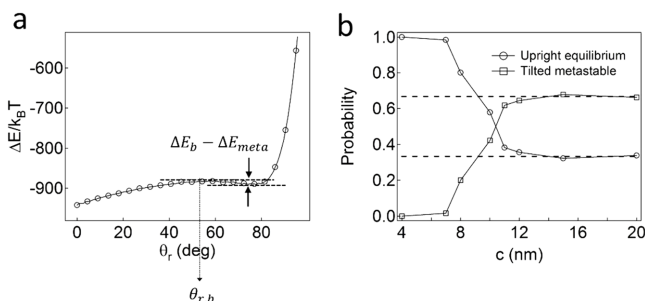


Fig. 5. (a) Attachment energy profile of a Janus ellipsoid with  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=40^\circ$ ,  $AR_c=5$ , and  $c=10$  nm at the oil-water interface ( $\gamma_{ow}=50$  mN/m). Two energy minima are shown in the profile. (b) Effect of particle size on the configuration behavior. Frequency variation of the upright and tilted orientations with varying the particle size. Dashed lines indicate the results obtained from eq. 13, 14. Modified and reprinted with permission from ref. 10. Copyright 2012 American Chemical Society.

가 대략 10 nm 이하일 때 발생하며, 이러한 경우에 결과적으로 모든 입자들은 균일한 배향, 즉 평형 배향만을 취하게 된다(Fig. 5b).

### 3-2-2. 야누스 아령[10,11]

야누스 아령은 반지름이 각각  $R_A$ 와  $R_P$ 인 두 개의 소수성 그리고 친수성 구형 입자들이 부분적으로 결합되어 만들어 지고, 이때의 종횡비는  $AR_d=(R_A+R_P+d)/(R_A+R_P)$ 이다(Fig. 6).  $d$ 는 두 개의 구형 입자 중심 사이의 거리이다. 아령 입자의 야누스 경계는 두 구형 입자 사이의 경계와 같다. 야누스 타원면과는 다르게, 야누스 아령의 수직 이동 변위( $d_v$ )는 야누스 경계면의 중심과 유체 계면 사이의 거리이다. 야누스 아령의 배향은, 야누스 타원면의 경우와 같이, 흡착 에너지를 방위각과 수직 변위의 함수로 계산하고, 이들 계산된 흡착 에너지를 최소화하여, 이에 해당하는 평형 방위각과 평형 수직 변위를 찾는다. 종횡비( $AR_d$ ), 상보적 젖음성( $\beta$ ), 비상보적 젖음성( $\theta_A$ 와  $\theta_P$ ), 그리고 아령을 구성하는 각각의 구의 크기( $R_A$ 와  $R_P$ )등을 포함하는 여러 가지 변수에 따라 그 임계 배향 조건이 달라지게 된다. 몇 가지 예시들이 Fig. 6에 포함되어 있다. 일반적으로, 야누스 타원면과 일관되게,  $\beta$  값이 커질수록, 그리고 종횡비가 낮아질수록 야누스 아령은 수직 배향을 선호하고, 반대의 조건에서는 기울어진 배향을 취하게 된다. 주목해야 할 점은 기하학적( $R_A/R_P=1$ )으로 그리고 화학적(상보적 젖음성,  $\beta$ )으로 대칭인 야누스 아령의 배향은 오로지 평형 배향만 존재하고, 준안정 배향은 존재하지 않는다. 이것은 해당 야누스 아령들을 유체 계면에 분산시켰을 때 모든 입자들이 항상 균일하게 한가지 배향만을 지닌다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 아령의 기하학적 구조에 기인하는데, 입자가 수직 배향일 때 야누스 경계에서의 단면적(식 (10)에서  $S_j$  값)이 상대적으로 좁기 때문이다[10]. 화학적으로 비대칭(비상보적 젖음성,  $\theta_A$ 와  $\theta_P$ )이거나, 혹은 기하학적으로 비대칭( $R_A/R_P \neq 1$ )일 경우에도, 마찬가지로 두 개의 배향이 함께 공존하는 경

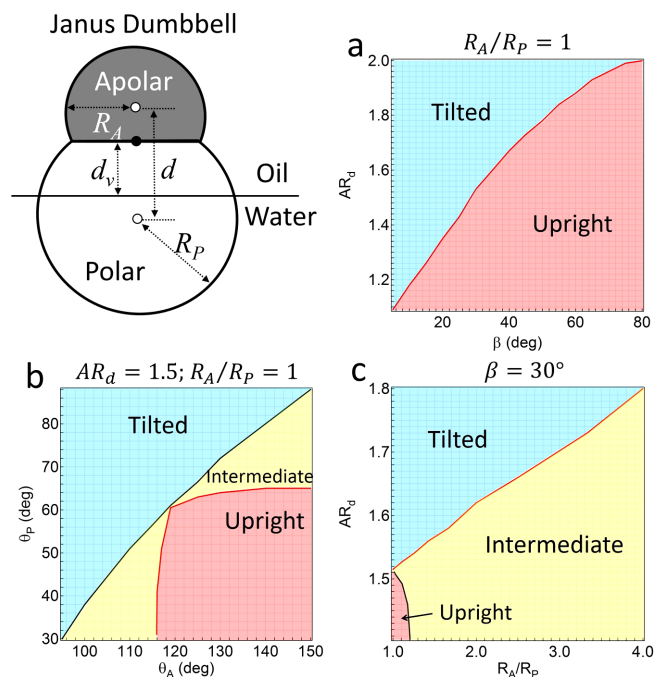


Fig. 6. Orientation phase diagrams of Janus dumbbells with various particle characteristics. Modified and reproduced from ref. 11 with permission from The Royal Society of Chemistry.

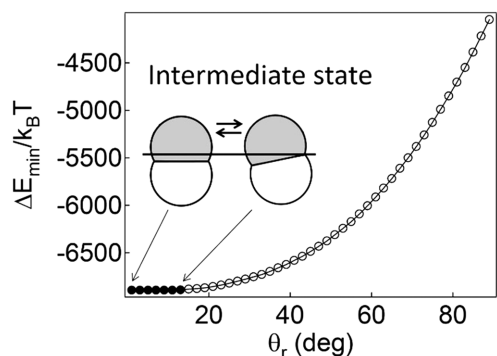


Fig. 7. Attachment energy profile showing the intermediate state of Janus dumbbells with  $AR_d=1.5$ ,  $R_A=R_P=10$  nm,  $\theta_A=110^\circ$ , and  $\theta_P=40^\circ$  at the oil-water interface ( $\gamma_{ow}=50$  mN/m). Modified and reproduced from ref. 11 with permission from The Royal Society of Chemistry.

우를 찾을 수 없다(Fig. 6(b),(c)). 하지만, 구형 야누스 입자에서 발견된 것처럼, 특정 조건에서, 야누스 아령은 중간 배향(intermediate configuration)을 취하게 된다(Fig. 7). 이러한 중간 배향에서 입자들은 특정 방위각 범위 내에서 자유롭게 회전할 수 있게 된다. 앞서 설명했던 바와 같이, 야누스 아령의 비대칭성이나 비등방성이 커질 경우, 야누스 경계가 유체의 계면으로부터 이탈할 때 이러한 배향 현상이 발견된다.

#### 4. 결 론

본 총설에서는, 야누스 입자가 계면에 흡착되었을 때의 평형 배향에 대해 소개하였다. 평형 배향은 입자의 유체로의 흡착 에너지를 최소화 함으로써 얻을 수 있다. 야누스 입자의 평형 배향을 결정하는데 있어서 두 가지 요소가 서로 경쟁하는데, 한 가지는 화학적 비등방성이고 다른 한 가지는 기하학적 비등방성이다. 전자가 우세할 경우, 즉 야누스적 성질이 강한 입자들은 수직 배향을 주도적으로 취하고, 반대로 후자가 우세할 경우, 즉 중형비가 큰 입자들은 주로 기울어진 배향을 갖는다. 흥미로운 점은, 특정한 조건에서 야누스 타원면은 두 개의 배향이 동시에 공존한다는 점이다. 이러한 결과는 흡착 에너지 곡선에서 두 개의 에너지 최소점이 존재한다는 사실에 기인한다. 중요한 점은, 입자의 크기가 10 nm 이하로 작을 경우, 두 개의 배향 중 준안정 상태에 있는 배향을 가진 입자들이 자발적으로 회전하여 평형 배향을 취하게 된다. 이와는 대조적으로, 야누스 아령은 흡착 에너지 곡선에서 유일하게 한 개의 에너지 최소점이 존재하고, 따라서 입자들은 수직 배향과 기울어진 배향 중 한 개만을 주도적으로 취한다. 다만, 기하학적/화학적 비등방성이 큰 야누스 아령은 이들의 야누스 경계가 유체의 계면으로부터 이탈하는 현상이 나타나고, 그 결과로 중간 배향, 즉 입자가 일정 범위의 방향각 내에서 자유롭게 회전할 수 있게 된다. 입자의 배향은 더 나아가 입자들 사이의 상호작용(interaction) 및 회합(assembly)에 직접적으로 영향을 준다. 예를 들어, 야누스 실린더가 기름-물 사이의 계면에 존재하고 기울어진 배향을 취할 때, 입자 주위의 계면 변형은 비대칭적 헥사폴(asymmetric hexapole) 모양으로 관찰되었다[14]. 이러한 비대칭적 계면 변형은 입

자들이 서로 회합할 때 다양한 조합의 가능성을 부여하기 때문에, 회합 구조가 매우 다양하게 된다. 보다 미세한 조절을 통해 회합 구조를 제어할 수 있게 되면, 궁극적으로 입자들의 계면에서의 유변학적 성질의 제어가 가능하게 된다. 따라서, 흡착 에너지 계산을 통한 입자 배향에 대한 연구는, 야누스 입자가 피커링 에멀전의 효율적인 고체 계면 활성제로 사용될 때, 입자 디자인에 대한 근본적이고 유용한 정보를 제공할 수 있다.

#### References

1. Binks, B. P. and Horozov, T. S., "Colloidal Particles at Liquid Interfaces," Cambridge University Press, New York(2006).
2. Pickering, S. U., "Emulsions," *J. chem. Soc. Trans.*, **91**, 2001-2021 (1907).
3. Park, B. J., "The Effect of Electrolyte Concentration for Colloid Adsorption toward a Fluid-Fluid Interface," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 527-530(2013).
4. Aveyard, R., "Can Janus Particles Give Thermodynamically Stable Pickering Emulsions?," *Soft Matter*, **8**, 5233-5240(2012).
5. Tu, F., Park, B. J. and Lee, D., "Thermodynamically Stable Emulsions Using Janus Dumbbells as Colloid Surfactants," *Langmuir*, **29**, 12679-12687(2013).
6. Ruhland, T. M., *et al.*, "Janus Cylinders at Liquid-Liquid Interfaces," *Langmuir*, **27**, 9807-9814(2011).
7. Kumar, A., *et al.*, "Amphiphilic Janus Particles at Fluid Interfaces," *Soft Matter*, **9**, 6604-6617(2013).
8. Ruhland, T. M., *et al.*, "Influence of Janus Particle Shape on Their Interfacial Behavior at Liquid-Liquid Interfaces," *Langmuir*, **29**, 1388-1394(2013).
9. Cho, Y.-S., *et al.*, "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces using Structured Colloids," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1142-1152(2013).
10. Park, B. J. and Lee, D., "Equilibrium Orientation of Nonspherical Janus Particles at Fluid-Fluid Interfaces," *ACS Nano*, **6**, 782-790(2012).
11. Park, B. J. and Lee, D., "Configuration of Nonspherical Amphiphilic Particles at a Fluid-Fluid Interface," *Soft Matter*, **8**, 7690-7698 (2012).
12. Binks, B. P. and Fletcher, P. D. I., "Particles Adsorbed at the Oil-Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and "Janus" Particles," *Langmuir*, **17**, 4708-4710(2001).
13. Jiang, S. and Granick, S., "Janus Balance of Amphiphilic Colloidal Particles," *J. Chem. Phys.*, **127**, 161102-4(2007).
14. Park, B. J., *et al.*, "Geometrically and Chemically Anisotropic Particles at an Oil-Water Interface," *Soft Matter*, **9**, 3383-3388(2013).
15. Park, B. J., *et al.*, "Double Hydrophilic Janus Cylinders at an Air-Water Interface," *Langmuir*, **29**, 1841-1849(2013).
16. Ondarçuhu, T., *et al.*, "Specific Properties of Amphiphilic Particles at Fluid Interfaces," *J. Phys. France*, **51**, 1527-1536(1990).
17. Choi, C.-H., *et al.*, "Surface-Tension-Induced Synthesis of Complex Particles Using Confined Polymeric Fluids," *Angew. Chem. Int. Edit.*, **49**, 7748-7752(2010).