薄膜去湿不稳定性的热力学分析

魏琪† 鄂文汲

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2011 年 10 月 12 日收到; 2012 年 1 月 18 日收到修改稿)

对边界滑移条件下薄膜去湿不稳定性用热力学方法进行了研究, 即在求解的过程中带入边界滑移条件, 得到描述的薄膜去湿不稳定性的特征长度的统一形式, 并比较了忽略 Marangoni 效应情况下的薄膜去湿不稳定性和考虑 Marangoni 效应情况下的去湿不稳定性.

关键词: 薄膜去湿, 不稳定性, Marangoni 效应, 边界滑移

PACS: 05.70.Ce, 65.20.De, 68.08.Bc

1 引 言

薄膜去湿的研究目前已在许多领域中广泛应用 [1], 在自发清洁能力、微观流体力学、实验芯片设备和微电子学等领域中均起到了至关重要的作用. 在去湿过程中, 液体薄膜会破裂, 会形成无序的微观结构, 如连续薄膜面上的洞、不连续的块、多边形、表面散落的液滴等等, 所以为了得到有序的图案, 对薄膜去湿的不稳定性研究一直是一项基础性工作. 对薄膜去湿的不稳定性传统的理解 [2,3] 是两种能量的竞争, 在已有的数据和对薄膜、金属薄膜研究之后, 发现由于薄膜衬底表面张力和分子间色散吸引力相互抵消, 不稳定性可以用能量的观点来描述. 计算系统不稳定时薄膜高度变化而引起的热力学自由能变化, 计算由于黏性耗散导致的能量损失, 运用 Shirato 等 [4] 给出的 "自由能变速率和黏性耗散速率相等" 的结论, 可以得到描述薄膜去湿的不稳定性的特征长度. Shirato 等已用热力学方法研究了边界无滑移条件下牛顿流体的薄膜去湿的不稳定性; 李欣等 [5] 采用基于粗粒珠簧模型的分子动力学模拟方法, 考察了非极性和极性全氟聚醚膜在固体表面的稳定性. 但是, 近年实验和理论研究均表明, 在薄膜去湿中的某些情况下 [6,7], 需要考虑流体在固壁上的边界滑移. 边界滑移是指固体表面上的流体分子与固体表面之间存在相对切向运动速度, 在微尺度下, 边界滑移可能对薄膜的性能产生重要影响. 本文用热力学方法对边界滑移条件下牛顿流体的薄膜去湿不稳定性进行研究, 在求解的过程中带入边界滑移条件, 得到描述薄膜去湿不稳定性的特征长度的统一形式, 并对忽略和考虑 Marangoni 效应两种情况下的薄膜去湿不稳定性进行了比较.

2 数学模型和热力学分析

通过润滑近似, 将液体薄膜看成是一维、不可压缩的, 由于薄膜高度方向和水平方向比非常薄, 认为速度变化仅沿着高度 z 方向, 同时由于厚度非常小, 忽略惯性力, 认为流动主要由黏性力控制. 这样化简 Navier-Stokes 方程, 得到

$$\nabla P = \eta \frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}z^2}, \tag{1}$$

其中 η 为黏性系数, v 为液体薄膜在 x 方向的速度, $\nabla P = \dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x}$ 为 x 方向的压力梯度, 通过对 (1) 式两次积分得到速度

$$v = \nabla P \frac{z^2}{2\eta} + az + b, \tag{2}$$

其中 a 和 b 为待定的积分常数.

Shirato 等 [4] 考虑了薄膜衬底的边界不滑移条件, 本文带入边界滑移条件, $v(z=0) = cv_z$,

† E-mail: weiqi@suda.edu.cn

其中 c 为滑移长度, 是虚构固体表面 (在此表面上滑移速度为零) 与实际界面的距离, $v_z = \dfrac{\nabla P z}{\eta} + a$, 而薄膜表面的顶端无应力条件仍然适用, $\eta \left.\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}\right|_{h_0} = \dfrac{\mathrm{d}\gamma(h)}{\mathrm{d}h}\dfrac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} = -(\gamma_h h')_{h_0}$, $\gamma(h)$ 为表面张力, $\dfrac{d\gamma(h)}{\mathrm{d}h} = \gamma_h$ 表示表面张力的高度系数, $\dfrac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} = h'$ 是薄膜铺展方向的高度梯度, h_0 为薄膜的平均高度. 由滑移边界条件, 经过一系列化简, 最终得到 $b = \dfrac{c(\gamma_h h' - \nabla P h_0)}{\eta}$, 这样, 速度 v 就可以表示为

$$\begin{aligned} v =& \frac{\nabla P z^2}{2\eta} + \frac{r_h h' - \nabla P h_0}{\eta} z \\ &+ \frac{c(r_h h' - \nabla P h_0)}{\eta}, \end{aligned} \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} = \frac{\nabla P z}{\eta} + \frac{r_h h' - \nabla P h_0}{\eta}. \tag{4}$$

基于这些, 可以计算由于黏性耗散导致的能量损失速率, 即黏性耗散引起薄膜内单位体积的能量损失

$$\begin{aligned} \dot{e}_{\mathrm{c}} =& \eta\Big(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}\Big)^2 \\ =& \frac{(\nabla P)^2}{\eta} z^2 + \frac{2\nabla P(\gamma_h h' - \nabla P h_0)}{\eta} z \\ &+ \frac{(\nabla P h_0 - \gamma_h h')^2}{\eta}. \end{aligned} \tag{5}$$

对于经典去湿情形, 即忽略 Marangoni 效应, 黏性耗散引起薄膜内单位体积的能量损失

$$\dot{e}_{\mathrm{c}} = \frac{(\nabla P)^2}{\eta}(z - h_0)^2. \tag{6}$$

用初始薄膜高度的扰动计算热力学自由能的变化速率 ΔF, 其单波长扰动的热力学自由能的变化速率为

$$\begin{aligned} &\Delta F_{\text{single wavelength}} \\ &= \int_0^\lambda \left(\frac{1}{2}\gamma\left|\frac{\partial h}{\partial x}\right|^2 + \frac{1}{2}\varPi''\Delta h^2 + \frac{1}{2}\gamma_h \Delta h\right)\mathrm{d}x, \end{aligned} \tag{7}$$

其中 λ 为扰动波长, $\varPi'' = \dfrac{A}{2\pi h^4}$ 为长程吸引色散力, 式中 A 为 Hamaker 系数.

引入薄膜高度变化的 Fourier 分量

$$h(x,t) = \varepsilon h_0\,\mathrm{e}^{\sigma t}\cos kx, \tag{8}$$

其中 ε 为单波长扰动的振幅, σ 为时间衰减率, k 为波矢.

忽略表面张力对薄膜高度的导数 γ_h 在总能量中的作用, 得到任意 x 处初始厚度和扰动薄膜厚度的单波长扰动的热力学自由能的变化速率为

$$\begin{aligned} \Delta\dot{F} =& \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\gamma\left|\frac{\partial h}{\partial x}\right|^2 + \frac{1}{2}\,\varPi''|_{h_0}\,\Delta h^2\right] \\ =& \sigma\left(\gamma k^2 + \frac{A}{2\pi h^4}\right)\varepsilon^2\,\mathrm{e}^{2(\sigma t - \mathrm{i}kx)}, \end{aligned} \tag{9}$$

这个式子将和后面得到的黏性耗散结合起来.

首先对忽略 Marangoni 效应的经典去湿情形进行热力学分析, 以求得去湿不稳定性特征长度.

通过对薄膜厚度积分, 得到薄液膜单位面积内总的黏性耗散

$$\dot{E}_{\mathrm{c}} = \int_0^h \dot{e}_{\mathrm{c}}\,\mathrm{d}z = \frac{\nabla P^2}{3\eta}h_0^3. \tag{10}$$

通过体积守恒将压力梯度和薄膜的高度联系起来, 体积守恒要求薄膜高度变化率 $\dfrac{\partial h}{\partial t}$ 和液体的流量 $J(x)$ 之间满足 $\dfrac{\partial h}{\partial t} = -\nabla J(x)$, 用润滑近似, 将流量以平均高度处液体速度写为

$$\begin{aligned} J(x) =& h_0\langle v\rangle \\ =& \int_0^{h_0} v\,\mathrm{d}z \\ =& \int_0^{h_0} \frac{\nabla P z^2}{2\eta} - \frac{\nabla P h_0}{\eta}z - \frac{c\nabla P h_0}{\eta}dz \\ =& -\frac{\nabla P h_0^3}{3\eta} - \frac{c\nabla P h_0^2}{\eta}, \end{aligned} \tag{11}$$

这样体积守恒方程可以写为

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} =& -\nabla J \\ =& \frac{\nabla^2 P}{3\eta}h_0^3 + \frac{c\nabla^2 P h_0^2}{\eta} \\ =& \varepsilon\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma t - \mathrm{i}kx}, \end{aligned} \tag{12}$$

得到 $\nabla^2 P = \dfrac{3\eta\varepsilon\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma t - \mathrm{i}kx}}{h_0^3 + 3ch_0^2}$, 进而得到需要的压力梯度的关系式

$$\begin{aligned} \nabla P =& \int \nabla^2 P\,\mathrm{d}x \\ =& \frac{3\eta\varepsilon\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma t - \mathrm{i}kx}}{h_0^3 + 3ch_0^2}\Big(-\frac{1}{\mathrm{i}k}\Big) \\ =& \frac{\mathrm{i}}{k}\frac{3\eta\varepsilon\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma t - \mathrm{i}kx}}{h_0^3 + 3ch_0^2}. \end{aligned} \tag{13}$$

将 (13) 式带入 (10) 式, 得到

$$\dot{E}_{\mathrm{c}} = -\frac{3\eta h_0^3\varepsilon^2\sigma^2\,\mathrm{e}^{2(\sigma t - \mathrm{i}kx)}}{(h_0^3 + 3ch_0^2)^2 k^2}. \tag{14}$$

由于自由能减少速率和由于黏性耗散导致的自由能减少速率相等, 所以联立 (9) 和 (14) 式, 得到忽略 Marangoni 效应的经典情况下的去湿时间衰减率

$$\sigma_{\mathrm{c}}^{\mathrm{TH}}=\frac{(h_0^3+3ch_0^2)^2k^2}{3\eta h_0^3}\left(\gamma k^2+\frac{A}{2\pi h_0^4}\right). \tag{15}$$

薄膜去湿长度模量 $\Lambda_{\mathrm{c}}^{\mathrm{TH}}$ 由色散关系 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}k=0$ 求出, 由此, 得到忽略 Marangoni 效应的经典情况下的去湿长度模量

$$\Lambda_{\mathrm{c}}^{\mathrm{TH}}=\sqrt{\frac{8\pi^2\gamma}{\frac{A}{2\pi h_0^4}}}=\sqrt{-\frac{16\pi^3\gamma}{A}}h_0^2. \tag{16}$$

从 (16) 式可以看到, 在忽略 Marangoni 效应的经典情况下得到的去湿长度模量和边界滑移系数 c 无关.

下面对考虑 Marangoni 效应的薄膜去湿情形进行热力学分析, 以求得去湿不稳定性特征长度.

用热边界条件形式给出的单位体积的黏性耗散为

$$\begin{aligned}\dot{e}_{\mathrm{TC}}=&\eta\Big(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}\Big)^2\\=&\frac{(\boldsymbol{\nabla}P)^2}{\eta}(z-h_0)^2-\frac{2\boldsymbol{\nabla}P\,|\gamma_T|\,T_hh'}{\eta}(z-h_0)\\&+\frac{(|\gamma_T|\,T_hh')^2}{\eta},\end{aligned} \tag{17}$$

其中 T_h 为薄膜热力学温差, γ_T 是与温度有关的表面张力.

单位面积的总的黏性耗散为

$$\begin{aligned}\dot{E}_{\mathrm{TC}}=&\int_0^{h_0}\dot{e}_{\mathrm{c}}\,\mathrm{d}z\\=&\frac{\boldsymbol{\nabla}P^2}{3\eta}h_0^3+\frac{\boldsymbol{\nabla}P\,|\gamma_T|\,T_hh'}{\eta}h_0^2\\&+\frac{(|\gamma_T|\,T_hh')^2}{\eta}h_0,\end{aligned} \tag{18}$$

用体积守恒将压力梯度和薄膜的高度结合起来, 与经典情况相同, 有

$$\begin{aligned}J(x)=&h_0\langle v\rangle=\int_0^{h_0}v\,\mathrm{d}z\\=&-\frac{\boldsymbol{\nabla}Ph_0^3}{3\eta}-\frac{|\gamma_T|\,T_hh'h_0^2}{2\eta}\\&-\frac{(|\gamma_T|\,T_hh'+\boldsymbol{\nabla}Ph_0)ch_0}{\eta},\end{aligned} \tag{19}$$

这样, 体积守恒方程可以写为

$$\begin{aligned}\frac{\partial h}{\partial t}=&-\boldsymbol{\nabla}\cdot J\\=&\frac{\boldsymbol{\nabla}Ph_0^3}{3\eta}+\frac{|\gamma_T|\,T_hh'h_0^2}{2\eta}\\&+\frac{(|\gamma_T|\,T_hh'+\boldsymbol{\nabla}Ph_0)ch_0}{\eta}.\end{aligned} \tag{20}$$

将高度变化替换掉, 带入 (8) 式, 经过改写, 得到

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla}^2P=&\frac{3\eta\varepsilon\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma t-\mathrm{i}kx}}{h_0^3+3ch_0^2}\\&+\frac{3\,|\gamma_T|\,T_hh_0k^2(h_0+2c)}{2(h_0^3+3ch_0^2)}\varepsilon\,\mathrm{e}^{\sigma t-\mathrm{i}kx},\end{aligned} \tag{21}$$

对上式积分, 得到

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla}P=&\int\boldsymbol{\nabla}^2P\,\mathrm{d}x\\=&\Big(-\frac{1}{\mathrm{i}k}\Big)\bigg(\frac{3\eta\sigma}{h_0^3+3ch_0^2}\\&+\frac{3\,|\gamma_T|\,T_hh_0k^2(h_0+2c)}{2(h_0^3+3ch_0^2)}\bigg)\varepsilon\,\mathrm{e}^{\sigma t-\mathrm{i}kx}.\end{aligned} \tag{22}$$

将压力梯度带入 (22) 式, 求得总的黏性耗散

$$\begin{aligned}\dot{E}_{\mathrm{TC}}=&\frac{\boldsymbol{\nabla}P^2}{3\eta}h_0^3+\frac{\boldsymbol{\nabla}P\,|\gamma_T|\,T_hh'}{\eta}h_0^2\\&+\frac{(|\gamma_T|\,T_hh')^2}{\eta}h_0\\=&\bigg[-\frac{h_0^3}{3\eta k^2}\bigg(\frac{3\eta\sigma}{h_0^3+3ch_0^2}\\&+\frac{3\,|\gamma_T|\,T_hh_0k^2(h_0+2c)}{2(h_0^3+3ch_0^2)}\bigg)^2\\&+\frac{|\gamma_T|\,T_hh_0^2}{\eta}\bigg(\frac{3\eta\sigma}{h_0^3+3ch_0^2}\\&+\frac{3\,|\gamma_T|\,T_hh_0k^2(h_0+2c)}{2(h_0^3+3ch_0^2)}\bigg)\\&-\frac{(|\gamma_T|\,T_h)^2h_0}{\eta}\bigg]\varepsilon^2\,\mathrm{e}^{2(\sigma t-\mathrm{i}kx)}.\end{aligned} \tag{23}$$

由于自由能减少速率和黏性耗散的速率相同, 将 (23) 和 (9) 式联立, 便可以得到 σ 的方程, 由于结果非常繁琐, 此处不写出. 但是可以得出结论, 忽略 Marangoni 效应的经典情况下得到的去湿长度模量与考虑 Marangoni 效应的情况下得到的结果不同. 原因是热去湿的总耗散不是一个定值, 任意给定一个压力梯度, 就可以得到一个相应总黏性耗散, 此时引入之前提到的最小黏性耗散. 自发去湿的不稳定性总是沿着最小黏性耗散的途径, 所以用最小黏性耗散导致的能量减少速率和自由能的减少速率联立, 可以得到所需的色散关系.

最小黏性耗散的压力梯度由 $\dfrac{\mathrm{d}\dot{e}}{\mathrm{d}\boldsymbol{\nabla}P}=0$ 得到, 将此式与 (22) 式联系起来, 得到 $\boldsymbol{\nabla}P(z-h_0)=|\gamma_T|\,T_hh'$, $z=0, \boldsymbol{\nabla}P=-\dfrac{|\gamma_T|\,T_hh'}{h_0}$, 而薄膜衬底

处 $z = 0$, 切应力为 0. 此时得到黏性耗散为

$$\dot{e}_{\mathrm{TC}}^{m} = \frac{(\boldsymbol{\nabla} Pz)^2}{\eta}, \tag{24}$$

则薄膜单位面积的最小黏性耗散 $\dot{E}_{\mathrm{TC}}^{m}$ 为

$$\begin{aligned}\dot{E}_{\mathrm{TC}}^{m} &= \int_0^{h_0} \dot{e}_{\mathrm{c}}\,\mathrm{d}z = \frac{\boldsymbol{\nabla} P^2}{3\eta} h_0^3 \\ &= -\frac{h_0^3}{3\eta k^2}\frac{[6\eta\sigma + 3\,|\gamma_T|\,T_h h_0 k^2 (h_0 + 2c)]^2}{4(h_0^3 + 3ch_0^2)^2 v}.\end{aligned} \tag{25}$$

将 (25) 与 (9) 式联立, 得到色散关系

$$\begin{aligned}&\frac{3\eta h_0^3}{k^2\left(h_0^3 + 3ch_0^2\right)^2}\sigma^2 \\ &+ \left(\frac{3\,|\gamma_T|\,T_h h_0^4 (h_0 + 2c)}{(h_0^3 + 3ch_0^2)^2} + \gamma k^2 + \frac{A}{2\pi h_0^4}\right)\sigma \\ &+ \frac{3\left(|\gamma_T|\,T_h\right)^2 k^2 h_0^5 (h_0 + 2c)^2}{4\eta(h_0^3 + 3ch_0^2)^2} = 0.\end{aligned} \tag{26}$$

(26) 式中, 令

$$f = \gamma k^2 + \frac{A}{2\pi h_0^4},$$

$$g = \frac{3\,|\gamma_T|\,T_h h_0^4 (h_0 + 2c)}{(h_0^3 + 3ch_0^2)^2},$$

得到解为

$$\sigma_{\pm} = \frac{-(f+g) \pm \sqrt{(f+g)^2 - g^2}}{2\dfrac{3\eta h_0^3}{k^2\left(h_0^3 + 3ch_0^2\right)^2}}. \tag{27}$$

忽略 Marangoni 效应的经典情况下, 有 $T_h = 0$, 带入 (27) 式化简得到

$$\sigma_{-} = -\frac{(h_0^3 + 3ch_0^2)^2 k^2}{3\eta h_0^3}\left(\gamma k^2 + \frac{A}{2\pi h_0^4}\right). \tag{28}$$

可以看到, 得到的结果与前面忽略 Marangoni 效应的经典情况下热力学分析得到的 (15) 式一致.

薄膜去湿长度模量 $\Lambda_{\mathrm{TC}}^{\mathrm{TH}}$ 由色散关系 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}k = 0$ 求出, 由此, 得到了考虑 Marangoni 效应的情况下的去湿长度模量

$$\Lambda_{\mathrm{TC}}^{\mathrm{TH}} = \sqrt{-\frac{8\pi^2\gamma}{\dfrac{A}{2\pi h_0^4} + \dfrac{3\,|\gamma_T|\,T_h h_0^4 (h_0 + 2c)}{(h_0^3 + 3ch_0^2)^2}}}. \tag{29}$$

这里, 可以看到在考虑 Marangoni 效应的情况下, 特征长度和边界滑移系数 c 有关. 当 $c = 0$ 时, 得到的结果与 Shirato 等得到的结果相同.

3 结 论

本文用热力学方法对边界滑移条件下牛顿流体的薄膜去湿不稳定性进行研究, 得到了描述薄膜去湿的不稳定性的特征长度的统一形式, 并比较了忽略和考虑 Marangoni 效应两种情况下薄膜去湿不稳定性. 研究表明, 在忽略 Marangoni 效应的经典情况下, 无论是用边界无滑移条件还是用边界滑移条件得到的描述薄膜去湿不稳定性的特征长度模量相同, 与边界滑移系数无关. 而在考虑 Marangoni 效应的情况下, 由于 Marangoni 力的作用, 用边界无滑移条件和用边界滑移条件得到的描述薄膜去湿不稳定性的特征长度模量不同, 特征长度模量与边界滑移系数有关.

[1] de Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quere D 2003 *Capillarity and Wetting Phenomenon* (New York: Springer) p12

[2] de Gennes P G 1984 *C. R. Acad. Paris* **298** 111

[3] de Gennes P G 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 827

[4] Shirato N, Krishna H, Kalyanaraman R 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 024313

[5] Li X, Hu Y Z, Wang H, Chen H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4094 (in Chinese) [李欣, 胡元中, 王慧, 陈辉 2007 物理学报 **56** 4094]

[6] Redon C, Brzoska J B, Brochard-Wyart F 1994 *Macromolecules* **27** 468

[7] Reiter G, Sharma A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 166103

Thermodynamic analyses of dewetting instability in thin films

Wei Qi† E Wen-Ji

(*School of Physics Science and Technology, Soochow University, Suzhou* 215006*, China*)

(Received 12 October 2011; revised manuscript received 18 January 2012)

Abstract

The dewetting instabilities in thin films under the boundary slip condition are studied using the thermodynamic approach. The general form of characteristic dewetting length scale is obtained from. The dewetting instability in thin film without Marangoni effect and that with Marangoni effect are compared.

Keywords: thin film dewetting instability Marangoni effect, boundary slip

PACS: 05.70.Ce, 65.20.De, 68.08.Bc

† E-mail: weiqi@suda.edu.cn