非一様照射下の光透過性液膜に生じる Marangoni 不安定性の膜厚依存性*

Film Thickness Dependence of Marangoni Instability in Transparent Liquid Films under Nonuniform Irradiation

佐 伯 文 浩**
SAEKI Fumihito

Abstract Optically induced thermal Marangoni instability in irradiated transparent liquid films on absorbing solid substrates is investigated numerically, where the effects of optical interference between light waves reflected from the gas-liquid and liquid-solid interfaces are taken into account. When a film is exposed to uniform irradiation, the film stability is strongly affected by the energy reflectance that fluctuates with the film thickness, so that the stability varies periodically with the thickness. When a film is exposed to weakly nonuniform irradiation, the behavior of the film is affected not only by the nonuniformity but also by the stability for uniform irradiation with the mean light intensity. While a nonuniformly irradiated film that is stable for uniform irradiation is deformed but remains in the neighborhood of the initial state, a similarly irradiated film that is unstable for uniform irradiation evolves in a manner similar to phase separation behavior observed in uniformly irradiated films.

Keywords: Thin film flow, Marangoni instability, Optical interference,
Weakly nonuniform irradiation

1. 緒 言

光照射によって引き起こされる Marangoni 効果は、接触線近傍の流れの制御[1]、対流パターンの制御[2]、流体中の微小物体の制御[3]等、様々な流れの制御に応用されている。光照射を用いることの利点は、基板への電極の埋め込み等の前処理が不要なことであり、その利点を活かしたフレキシブルな流れの制御の実現に期待が寄せられている[1]。

固体基板上に広がる液膜の照射加熱は、液膜が光を吸収することによる直接的な照射加熱と、液膜を透過した光によって加熱された基板から固液界面を通して熱が流入することによる間接的な照射加熱に分類できる。Oron[4]は、直接的な照射加熱を受ける揮発性液膜を対象にした理論

的な研究の中で、液膜への光吸収の記述に対して Bouguer-Lambert-Beer の法則[5]を導入した。Grigoriev[6]は、この定式化を拡張して、固体基板内の熱移動を考慮したほか、間接的な照射加熱についても言及した。また、Atena と Khenner[7]は、液体金属膜（光吸収性液膜）を対象にした研究の中で、光吸収と基板内の熱移動に加え、液面における光反射を考慮した。その後、Saeiki ら[8]は、間接的な照射加熱に対しても光反射や基板内の熱移動を考慮するなど、従来の定式化をより一般的な形に拡張した。この拡張された定式化の特徴の1つは、液面で反射する光と固液界面で反射する光の干渉が考慮されている点である。この定式化に基づき、光吸収性基板上に広がる光透過性液膜が一樣強度の単色光によって照射されるとき

* 2015.11.15 受付

** 津山工業高等専門学校機械工学科 〒708-8509 岡山県津山市沼 624-1
TEL: (0868)24-8250 FAX: (0868)24-8250 E-mail: saeki@tsuyama-ct.ac.jp

の振舞いを調べる中で、間接的な照射加熱を受ける液膜の Marangoni 不安定性に対して、光干渉が重要な役割を果たすことが明らかになった[8,9]。

Marangoni 不安定性に及ぼす光干渉の影響については、これまでのところ、理論的なアプローチによる研究は進められているが、実験的な検証は行われていない。現象の実現可能性を探るためには実験的検証を視野に入れる必要があるが、一般に、照射に用いられる光の強度は一樣ではないため、これまでの理論的な研究[8,9]の設定条件であった一樣照射を実現することが困難になるものと予想される。

そこで、本研究では、照射光強度が非一樣な場合における光透過性液膜の振舞いについて調べる。特に、強度の非一樣性が弱い、つまり、一樣性がわずかに崩れた場合に注目し、初期膜厚が液面形状の時間発展に及ぼす影響について論じる。

2. 問題設定と支配方程式

Fig. 1 のような、単色光の照射を受ける空間 2 次元の光透過性液膜／光吸収性基板系を考える。基板の厚さは一樣であり、光は基板の上面に対して垂直に入射するものとする。また、基板底面の温度は一樣で、時間的にも変化せず、その値は周囲気体の温度と等しく保たれているものとする。さらに、液体の表面張力は温度の線形減少関数で表され、液面では Newton の冷却法則が成り立つものとする。

液膜および基板の厚さが横方向の変動スケールに比べて十分に小さいと仮定すると、液体およびエネルギーの流れの基礎方程式系に対して薄膜近似を適用できる[4,6-10]。このとき、液面形状の時間発展は次の薄膜方程式に支配される。

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(h^2 \frac{\partial \theta_h}{\partial x} \right) \quad (1)$$

Fig. 1 Transparent liquid film/absorbing solid substrate system under monochromatic light irradiation.

ここで、 t は時間、 x は空間座標、 $h(x,t)$ は膜厚、 $\theta_h(x,t)$ は液面温度を表す無次元量であり、右辺第 1 項は表面張力による復元力に、また、右辺第 2 項は液面温度の不均一に伴う Marangoni 応力（表面張力勾配）に関係する。なお、膜厚と液面温度はそれぞれの代表的なスケールで無次元化されており、時間と空間座標は、表現を簡潔にするために、方程式に無次元パラメータが現れないようなスケールで無次元化されている。液面温度 $\theta_h(x,t)$ は

$$\theta_h(x,t) = \frac{e^{-a_s d} - 1 + a_s d}{a_s} \frac{I(x)(1-R(h))}{k_s(1+Bh) + Bd} \quad (2)$$

と表される[8,9]。ここで、 d は基板厚さ、 a_s は基板の光吸収係数、 $I(x)$ は照射光強度、 k_s は液膜の熱伝導率に対する基板の熱伝導率の比、 B は Biot 数を表す。また、 $R(h)$ は次式で表されるエネルギー反射率である[8,9,11]。

$$R(h) = \frac{C_1 + C_2 + C_3 \cos(\chi h) + C_4 \sin(\chi h)}{1 + C_1 C_2 + C_3 \cos(\chi h) + C_4 \sin(\chi h)} \quad (3)$$

ここで、 $C_1 \sim C_4$ および χ は、光の波長や系を構成する媒質の光学定数等によって決まる定数であり、右辺に現れる余弦関数および正弦関数は、液面で反射する光と固液界面で反射する光の干渉に由来する。なお、ここでは、光は基板底面に達するまでに十分に減衰する（あるいは、基板底面は黒体に接している）ものと仮定して、基板底面における光の反射は無視している。また、薄膜近似が適用可能な状況では、液面の勾配は十分に小さいため、液面形状の変化に伴う光の進行方向の変化は無視できる[4]。

3. 一樣照射に対する液面の安定性

一樣照射、つまり、照射光強度 $I(x)$ が定数の場合には、液面温度は膜厚 h の関数 $\Theta_h(h) \equiv \theta_h(x,t)$ で表される。このとき、式(1)は、相分離のモデル方程式である Cahn-Hilliard 方程式[12,13]と同形になり、一樣定常解の線形安定性は、

$$\frac{d^2 V}{dh^2} \equiv \frac{1}{h} \frac{d\Theta_h}{dh} \quad (4)$$

で定義されるポテンシャル $V(h)$ を用いて評価できる。つまり、一樣定常解 $h = \bar{h}$ は、

$$\left. \frac{d^2V}{dh^2} \right|_{h=\bar{h}} \geq 0$$

であれば安定であり、

$$\left. \frac{d^2V}{dh^2} \right|_{h=\bar{h}} < 0$$

であれば不安定である。また、不安定な場合の最不安定波数は $(-d^2V/dh^2|_{h=\bar{h}}/2)^{1/2}$ で与えられる。

4. 数値計算法

式(1)の数値計算法として、次の半陰解法[14]を採用する。

$$\begin{aligned} \frac{h^{(n+1)} - h^{(n)}}{\Delta t} + C^{(n)} \frac{\partial^4}{\partial x^4} (h^{(n+1)} - h^{(n)}) \\ = -\frac{\partial}{\partial x} \left[f_1(h^{(n)}) \frac{\partial^3 h^{(n)}}{\partial x^3} \right] \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left[f_2(h^{(n)}) \frac{\partial \theta_h^{(n)}}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、上付き添え字 n は時間ステップ、 Δt は時間増分を表し、 $f_1(h)$ 、 $f_2(h)$ 、 $C^{(n)}$ は、それぞれ、

$$f_1(h) = h^3, \quad f_2(h) = h^2, \quad C^{(n)} = \max f_1(h^{(n)})$$

とおいた。また、時間増分については、 Δt として 1 ステップ進めたときの解を h^* 、 $\Delta t/2$ として 2 ステップ進めたときの解を h^{**} とおいたときに、

$$\left| \frac{h^* - h^{**}}{h^{**}} \right| < \varepsilon_1 \quad (0 < \varepsilon_1 \ll 1)$$

が満たされるように、各時間ステップにおいて設定する。なお、本稿で示す計算結果は、すべて $\varepsilon_1 = 10^{-7}$ として計算を行ったものである。

5. 液面形状の時間発展

5.1 一様照射に対する応答

非一様照射に対する液面の応答との比較対象として、一様照射に対する液面の応答について示す。ここでは、照射光強度を $I(x) = 0.1$ とし、式(2)および(3)に含まれるパラメータには Table 1 の値を用いる。なお、Table 1 の値は、周囲気体を空気、液体をポリジメチルシロキサン、固体をアモルファスカーボン、照射光の波長を 632.8 nm とした場合のものである(詳細は文献[9]を参照され

たい)。このとき、反射率 $R(h)$ と式(4)の積分により得られるポテンシャル $V(h)$ は Fig. 2 に示す曲線で表され、点線の膜厚で一様定常解の安定性が変わる。なお、安定性は反射率曲線の極値点の近傍で変化しているが、極値点は不安定領域に含まれる[8,9]。また、相分離理論からの類推により、不安定領域に含まれる一様状態(たとえば $\bar{h} = h_2$) が不安定化すると相分離が起こり、液面は、ポテンシャル曲線と安定領域間を結ぶ共通接線との接点によって与えられる膜厚 (h_1 および h_3) に分離する。

不安定な一様解 $\bar{h} = h_2$ を平均値として、そのまわりに擬似乱数を用いて微小な攪乱 (rms 値は 0.001) を与え、これを初期条件とする。この初期条件に対して、計算領域を $-250 \leq x \leq 250$ として周期境界条件の下で液面形状の時間発展を数値的に求めると、Fig. 3 が得られる。また、この時間発展に対応する時空間プロットを Fig. 4 に示

Table 1 Nondimensional parameters[9].

d	1	C_1	0.0267
a_s	3.34	C_2	0.108
k_*	10	C_3	0.0975
B	1.05×10^{-5}	C_4	-0.0444
		χ	2π

Fig. 2 Energy reflectance and potential as a function of the film thickness. Stable and unstable regions for uniform irradiation are bounded by vertical dotted lines. The dashed line is the common tangent that touches the potential curve at $h = h_1$ and $h = h_3$.

す。不安定化の初期段階においては、線形安定性解析によって得られる最不安定モードが立ち上がり、その後は段階的な粗大化（凝集）を経て、最終的に相分離状態（単一液滴）となる。なお、周期境界条件により、計算領域内の液体の質量は

Fig. 3 Uniform light intensity distribution and corresponding film surface profile evolution for $h(x,0)=h_2$.

Fig. 4 Spatiotemporal plot corresponding to the film surface profile evolution shown in Fig. 3.

保存されるため、形状が変化しても平均膜厚は初期状態から変化しない。また、周期性を仮定するとき、単一液滴に凝集した状態が自由エネルギー最小の状態である。

5.2 非一様照射に対する応答

本稿では、照射光強度の非一様性が弱い、つまり、強度の非一様性と一様照射に対する安定性が競合するような状況に注目する。そこで、照射光強度分布を

$$I(x) = \bar{I} + \hat{I} \cos \frac{2\pi x}{L} \quad (6)$$

で与え、平均強度 $\bar{I}$ を 0.1、振幅 $\hat{I}$ を 0.001、波長 L を計算領域 $(-250 \leq x \leq 250)$ の大きさとする。また、初期において膜厚は一様であるとし、その値として、Fig. 2 に示した h_1 、 h_2 、 h_3 を選ぶ。計算領域の境界においては、一様照射の場合と同様に周期性を仮定する。

各初期条件に対する液面の最終的な形状を Fig. 5 に示す。一様照射に対して安定な初期条件 $h(x,0)=h_1$ および $h(x,0)=h_3$ の場合、液面形状の時間発展は、照射光強度が高いところで膜厚が減少する（照射光強度が低いところで膜厚が増加する）だけの単調な変化であり、また、初期状態の近傍における小さな変化に留まる。これは、非一様な照射光強度分布が液面温度の不均一化に寄

Fig. 5 Nonuniform light intensity distribution given by Eq. (6) and corresponding final film surface profiles for three different initial conditions.

与する一方で、反射率曲線（Fig. 2 を参照）の勾配が初期膜厚の近傍において負であることにより、膜厚の不均一化が液面温度の均一化に寄与するためである。一方、一様照射に対して不安定な初期条件 $h(x,0)=h_2$ の近傍では、反射率曲線の勾

Fig. 6 Nonuniform light intensity distribution given by Eq. (6) and corresponding film surface profile evolution for $h(x,0)=h_2$.

Fig. 7 Spatiotemporal plot corresponding to the film surface profile evolution shown in Fig. 6.

配が正であるため、液面温度および膜厚の不均一化が促進される。その結果、最終状態においては、照射光強度が高いところで膜厚が減少しているという点はこの初期条件の場合と同様であるが、形状の変化は大きくなり、中心付近の膜厚は h_1 の近傍に達し、両端付近の膜厚は h_3 の近傍に達する。

また、 $h(x,0)=h_2$ に対する液面形状の時間発展を Fig. 6 に、対応する時空間プロットを Fig. 7 に示す。これらより、初期段階においては照射光強度が高いところで膜厚の減少が見られるが、その後は一様照射に対する最不安定モードと同程度の波数成分が立ち上がり、段階的な粗大化を経て h_1 と h_3 の近傍に分離するという、一様照射の場合と類似の振舞いが見られる。

6. 結 言

照射光強度の一樣性がわずかに崩れた場合に注目し、Marangoni 効果と光干渉の相互作用による光透過性液膜の振舞いを調べた。このような状況においては、照射光強度の非一樣性によってもたらされる液面温度の不均一が膜厚を不均一にする一方で、膜厚の変化に伴う反射率の変化が液面温度の分布に大きな影響を及ぼす。そのため、膜厚と反射率との関係により、液面形状の不安定化が抑制される場合と促進される場合が存在する。一様照射に対して安定な初期条件の場合、膜厚の変化は温度の不均一化を抑制するため、液面形状は初期状態の近傍におけるわずかな変化に留まる。一方、一様照射に対して不安定な初期条件の場合、膜厚の変化は温度の不均一化を促進するため、形状の不安定化が進み、一様照射における相分離構造の形成と類似の振舞いが見られる。

なお、本稿では、非一様照射下における光透過性液膜の振舞いの一例を示したに過ぎない。照射光強度分布や初期条件の選び方により、液膜は多彩な振舞いを見せることが予想され、その分類が今後の課題である。

Nomenclature

- a_s : nondimensional absorption coefficient of the solid
- B : Biot number
- C_1 - C_4 : optical parameters
- $C^{(n)}$: time-dependent coefficient in the numerical

scheme

d : nondimensional substrate thickness

f_1, f_2 : functions in the numerical scheme

h : nondimensional film thickness

$\bar{h}$: uniform solution

I : nondimensional light intensity

$\bar{I}$: nondimensional mean light intensity

$\hat{I}$: nondimensional amplitude of the light intensity distribution

k_* : solid-to-liquid thermal conductivity ratio

L : nondimensional wavelength of the light intensity distribution

n : time step

R : energy reflectance

t : nondimensional time

V : potential

x : nondimensional horizontal coordinate

Greek letters

Δt : time increment

ε_1 : convergence criterion

χ : parameter associated with optical interference

θ_h, Θ_h : nondimensional film surface temperature

参考文献

- [1] Garnier, N., Grigoriev, R. O. and Schatz, M. F., Optical Manipulation of Microscale Fluid Flow, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, 054501 (2003).
- [2] Semwogerere, D. and Schatz, M. F., Evolution of Hexagonal Patterns from Controlled Initial Conditions in a Bénard-Marangoni Convection Experiment, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, 054501 (2002).
- [3] Vela, E., Hafez, M. and Régnier, S., Laser-Induced Thermocapillary Convection for Mesoscale Manipulation, *Int. J. Optomechatron.*, Vol. 3, 289-302 (2009).
- [4] Oron, A., Nonlinear Dynamics of Irradiated Thin Volatile Liquid Films, *Phys. Fluids*, Vol. 12, 29-41 (2000).
- [5] Siegel, R. and Howell, J. R., Thermal Radiation Heat Transfer - 4th Edition, Taylor & Francis, New York (2002).
- [6] Grigoriev, R. O., Control of Evaporatively Driven Instabilities of Thin Liquid Films, *Phys. Fluids*, Vol. 14, 1895-1909 (2002).
- [7] Atena, A. and Khenner, M., Thermocapillary Effects in Driven Dewetting and Self Assembly of Pulsed-Laser-Irradiated Metallic Films, *Phys. Rev. B*, Vol. 80, 075402 (2009).
- [8] Saeki, F., Fukui, S. and Matsuoka, H., Optical Interference Effect on Pattern Formation in Thin Liquid Films on Solid Substrates Induced by Irradiative Heating, *Phys. Fluids*, Vol. 23, 112102 (2011).
- [9] Saeki, F., Fukui, S. and Matsuoka, H., Thermocapillary Instability of Irradiated Transparent Liquid Films on Absorbing Solid Substrates, *Phys. Fluids*, Vol. 25, 062107 (2013).
- [10] Oron, A., Davis, S. H. and Bankoff, S. G., Long-Scale Evolution of Thin Liquid Films, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 69, 931-980 (1997).
- [11] Heavens, O. S., Optical Properties of Thin Solid Films, Butterworth, London (1955).
- [12] Cahn, J. W. and Hilliard, J. E., Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, 258-267 (1958).
- [13] Cahn, J. W., Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems, *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, 93-99 (1965).
- [14] Bertozzi, A. L., Ju, N. and Lu, H.-W., A Biharmonic-Modified Forward Time Stepping Method for Fourth Order Nonlinear Diffusion Equations, *Discrete Contin. Dyn. Syst.*, Vol. 29, 1367-1391 (2011).