

表面应力调制的微流控技术的驱动原理*

Anton A. Darhuber Sandra M. Troian

School of Engineering and Applied Science, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA

摘要 发展和优化对薄膜、液滴和气泡进行流动控制操作的多功能装置, 要求深入了解界面现象和微流体动力学流动. 表面积 / 体积的大比值和低雷诺数流动是此类系统的特点. 毛细数和 Bond 数强烈地受边界效应影响, 因而可以通过各种表面处理和表面力来进行控制. 本文综述了运用调制法向或切向应力, 对均匀的、带化学处理条纹及拓扑结构纹理表面上的微滴和液膜进行驱动的常用技术的基本原理.

关键词 微流控技术, Marangoni 应力, 热毛细流, 纹理表面, 微滴驱动, 微结构化流动

1 引言

近 10 年来, 对同时驱动不同液体通过各自可寻址通道的微流控器件的商业兴趣显著增长^[1]. 这种并行的操作加速了对少量液体样品的自动合成和分析, 显著地减少了试剂的体积和成本. 广泛使用价廉的人工高聚物加工表面结构及封装的硅加工工艺和 MEMS 技术的进展, 给器件制造带来了好处. 微流控器件正被用于多种应用领域, 比如: DNA 微阵列、药物示踪、光学显示技术、可调制光导纤维、半导体器件和激光的热控制、临床与法医分析和环境监测等.

大多数微流控器件产生通过玻璃或硅微通道的内流是利用电渗原理^[2]、电 - 水动力学^[3]、磁 - 水动力学^[4]、离心效应^[5]或者压力梯度^[6]. 然而, 基于表面应力的驱动机理对总是具有表面积 / 体积大比值的微系统的自由面流动特别有效. 通过电浸润^[7,8]、介电泳^[9,10]、热毛细^[11]和 Marangoni 应力^[12]控制液 - 液或液 - 固边界的调制已经有了成功的例子. 基于外流的系统的两个显著优点是: 可以直接接触液体样品和减少液固接触面积以减少固壁上的摩擦力. 其主要缺点是蒸发损失, 这可以通过密

封或降低运行温度来减少. 除了驱动机理, 当前的重点是开发价廉、耐用且便于携带的器件.

开发和优化基于自由表面流的流控器件, 需要对界面现象及表面能调制的影响有基本的了解. 大部分界面现象在 19 世纪末就有了定性的解释, 然而直到现在, 对不少系统仍然缺乏定量的描述. 目前对该主题的兴趣集中在对小尺度系统的离散或连续的微观控制. 随着对基底的化学和几何成型新技术的发展, 如光刻、可选择材料沉积与刻蚀, 或者表面微加工等, 实验的能力得到了极大的扩展. 集成化的微传感器和探测器也促进了这些器件的使用.

为了预测微滴或液膜的形状和速度, 需要对影响三相接触线发展的力给出精确的模型. 这必须考虑动接触角与静接触角的不同^[13~15], 接触角的迟滞现象^[16,18], 线张力^[19]以及无滑移条件导致的应力奇异性^[13,20,21]. 线张力只在系统尺寸小于 $10^{-2}\mu\text{m}$ 时^[22]作用明显, 在微尺度流动中常常被忽略. 而迟滞现象极大地影响微滴运动, 因为需要一个临界力来克服由于化学的、形貌的或吸附缺陷导致的接触线不连续. 当接触线运动时, 动前进接触角 θ 必须大于一个最小值 θ_A , 而 θ_A 要大于静接触角 θ_s , 也就是说: $\theta > \theta_A \geq \theta_s$. 同样, 动后退接

收稿日期: 2006-08-28

* Annual Reviews 惠允版权翻译此文 (Published with kind permission from Annu Rev Fluid Mech, 2005, 37: 425~455 © 2005 by Annual Reviews, www.arjournals.annualreviews.org)

† E-mail: darhuber@princeton.edu

接触角必须满足 $\theta < \theta_R \leq \theta_s$ [16,17]. 对于二维的以速度 U 运动的微滴, 其迟滞性由 $\theta_A(U) - \theta_R(U)$ 表征. 在运动接触线上的不可积应力奇异性必须由滑移条件来消除 [23,24]. 这里, 通过在接触线上蒸发或浓缩形成中间层, 或由于吸附形成一层分子薄膜, 其滑移速度与当地剪切率成比例 [25]. 最近, 分子动力学模拟被用来探索滑移长度的根源和动力学响应 [26~28], 然而这些结果尚未融入连续模型.

本文综述了利用法向和切向应力对均匀的、化学处理条纹或带微结构纹理表面上流体驱动的物理机理. 如果几何深宽比 ε 满足 $\varepsilon^2 = (h/L)^2 \ll 1$, 动力学比满足 $\varepsilon \cdot Re \ll 1$, Re 为雷诺数, 大多数流动可以用润滑近似来研究 [29]. 这里既没有包括对电动现象的描述, 也不包括粒子或微滴受电体力的迁移, 如介电泳 [9]. 此外, 涉及分子间作用力、线张力、多相流、蒸发与隔离、微尺度混合现象 [30], 以及器件制造相关的问题本文也未予考虑. 在第 2 节和第 3 节, 我们考察了毛细力对化学或形貌改变的表面的液膜和微滴的静力学及动力学特性的影响. 第 4 节和第 5 节致力于讨论液-液或液-固界面的表面张力的变化对液体驱动的作用.

2 静态毛细现象

静止在平坦固体表面并处于可忽略密度的空气环境下的, 具有恒定容积 V 的等温微滴的平衡形状 $h(x, y)$, 由其最小的总自由能 $E - pV$ 决定, 这包括来自体力、面力和线力的所有贡献. 这里, p 是液相内的总压. 表面的贡献由 $\gamma_{lv} A_{lv} + \gamma_{ls} A_{ls} + \gamma_{sv} A_{sv}$ 给出, 其中 γ_{ij} 和 A_{ij} 分别代表液-气 (lv)、液-固 (ls) 及气-固 (sv) 边界之间的界面张力和接触面积. Young-Laplace 方程 $-\gamma_{lv} \nabla_s \cdot \mathbf{n} = -\gamma_{lv}(1/R_1 + 1/R_2)$ 确定了弯曲液-气界面两侧的压力降, R_1, R_2 是表征 lv 界面的两个当地主要曲率半径. 在重力场中, 力的平衡要求为: $\gamma_{lv}(1/R_1 + 1/R_2) + \rho g z = \text{const}$, 这里 ρ 为液体密度, g 为重力加速度, z 为距离固体表面 ($z = 0$) 的垂直距离. 对于小倾斜角, $|\partial h / \partial x|^2 \ll 1$ 、 $|\partial h / \partial y|^2 \ll 1$ 和表面梯度 $\nabla_s = \nabla - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla)$ 可以简化成 $(\partial / \partial x, \partial / \partial y)$ 的形式, \mathbf{n} 是液-气界面的外法向单位向量. 在这种极限情况下, 毛细压可以简化成 $p = -\gamma_{lv}(\partial^2 h / \partial x^2 + \partial^2 h / \partial y^2)$. 三相边界的接触角 θ_s 由 Young-Dupré 条件 $\gamma_{lv} \cos \theta_s = \gamma_{sv} - \gamma_{ls}$ 确定. 在本文中, 不可浸润指 $\theta_s > \pi/2$, 部分浸润指 $\theta_s < \pi/2$, 可完全浸润指 $\theta_s = 0$. 一般而言, 纹理表面上的液体形状的计算, 会涉及到复杂的解析表述, 然而, 利用如 Surface Evolver [31] 等软件包可以大大简化在复杂表面或体积约束下的最小表面能的数值计

算.

2.1 化学处理表面上的微滴形状

考虑一个位于平坦且化学均匀底面上的特征尺寸为 L 的部分浸润微滴, 假设其形状为球冠状, 可以给出 $Bo = \rho g L^2 / \gamma_{lv} \ll 1$. 对 $Bo \gtrsim 1$ [或等价于 $L \gtrsim l_c = \sqrt{\gamma_{lv} / \rho g}$, l_c 为毛细长度 (一般 $1 \sim 3$ mm)], 液体静压力使微滴形状更为扁平, 且其顶点高是体积的非单调函数 [32]. 不考虑蒸发和合成作用, 这些特征是稳定的. 相反, 如果接触线可以自由运动, 液体在细长带上形状的弥散要承受 Rayleigh 不稳定性. Davis [33] 和 Sekimoto 等 [34] 分别用流体动力学分析和能量最小化理论分析, 考察了各种边界条件下无限长细液带的接触线的线性稳定性. 对于固定接触线, 当 $\theta_s < 90^\circ$ 液带是无条件稳定的 [33]. 若 $90^\circ < \theta_s < 180^\circ$, 液带对纵向波数为 k 的干扰线性稳定, k 满足 $(kR)^2 > 3/4$, R 为稳定曲率半径. Roy 和 Schwartz [35] 通过能量最小化来考察了空心楔或空心环和椭圆筒内的液带的稳定性. 对给定基底几何形状和接触角, 和液体横截面积成递增函数的未扰动弯曲液面压力保证了其稳定性.

现今充分发展的表面处理技术可以把金、硅和玻璃等表面处理成混合浸润性的区域. 例如通过选择性吸附自组装的单分子层 (烷基硫醇或者氯硅烷分子), 表面能可以被改变 [36]. 全氟化镀膜的临界表面张力是可测出的结果中最低的 [37], 水滴在光滑平坦的氟化物镀膜表面形成的接触角可达 119° . 没有镀膜 $\theta_s = \theta_{\text{int}}$ 和镀膜 ($\theta_s = \theta_{\text{ext}}$) 区域上的接触角的巨大差别, 有助于把液膜或微滴限制在基底上易于浸润的部分. 如果接触线与分别用 θ_{int} 和 θ_{ext} 来表征的区域的边界 (B) 一致, Young-Dupré 方程不再适用. 在这种条件下, θ_B 可以取介于 θ_{int} 和 θ_{ext} 之间的任何值, 其值的大小取决于液体体积和边界几何形状. 这种被称为边缘锚定的作用 [38], 也会发生在沿等表面能平板之间的尖锐边缘上.

Gau 等 [39] 和 Darhuber 等 [40] 研究了化学各向异性表面上液带或微滴的静态形态. 图 1(a) 和图 1(b) 描述了液体在 $\theta_{\text{ext}} = 180^\circ$ 且 $\theta_{\text{int}} = 60^\circ$ 或 30° 的部分浸润矩形条带表面的平衡形状. 随着体积的增加, 在 $\theta_{\text{int}} = 30^\circ$ 时微滴沿着条带的方向伸长, 而当 $\theta_{\text{int}} = 60^\circ$ 时, 微滴在条带的两侧凸起. Brinkmann 和 Lipowsky [41] 发现对于足够大的体积, 只有在 $\theta_{\text{int}} < \arccos(\pi/4) \approx 38^\circ$ 且 $\theta_{\text{ext}} \geq 90^\circ$ 条件下才能形成基本恒定截面积的伸长液带. Gau 等 [39] 观察到足够大体积的完全浸润液体 ($\theta_B > 90^\circ$) 形成的单个凸起状液泡 (图 1(c)). 此外, 在两条可浸润的条带相交形成的拐角处也能产生凸起的液泡 (图 1(d)),

图 1(e), 而对拐角的平滑处理可以消除这种凸起 (图 1(f)、图 1(g)). 一般随着体积的增加, 液体在具有化学结构的表面上会承受突然的形状转换.

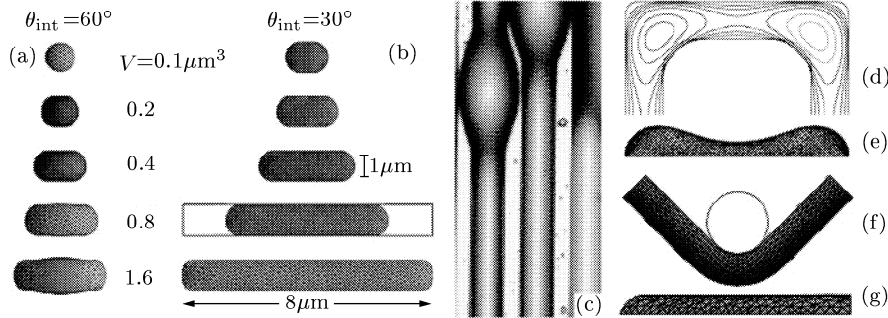


图 1 (a) 和 (b) 体积 $V = 0.1 \sim 1.6 \mu\text{m}^3$ 的微滴在 $1\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 矩形微条带上的模拟结果外界接触角 $\theta_{\text{ext}} = 180^\circ$; 内接触角 (a) $\theta_{\text{int}} = 60^\circ$, (b) $\theta_{\text{int}} = 30^\circ$ [42]. (c) 蒸汽在大约 $50\mu\text{m}$ 宽的亲水微条带上浓缩成的水带. 大于一临界体积且 $\theta_B > 90^\circ$ 时, 产生从均匀截面到出现单一凸起的分岔, 这与 Rayleigh 不稳定性不同. [获 Gau 等 [39] 授权复制, 版权 AAAS]. (d) 和 (e) 液带流经 $10\mu\text{m}$ 长的半环路结构的俯视 (等值线图) 和侧视图, $\theta_{\text{int}} = 45^\circ$, $\theta_{\text{ext}} = 135^\circ$. 液体聚集在拐角附近 [42]. (f) 和 (g) $10\mu\text{m}$ 宽液带在圆拐角结构的俯视和侧视图 ($\theta_{\text{int}} = 0^\circ$, $\theta_{\text{ext}} = 180^\circ$). 当圆拐角的内曲率半径 (图中用圆表示) 做成与液带的宽相等时, 对适当的液体体积, 液状凸起可以被消除, 且液体的高度剖面也更加均匀 [42].

所示的微条带的宽 w , 可以用于控制液体的形状使 $w \ll l_c$. 作为恒定平均曲率的平衡条件的结果, 因为 $\partial^2 h / \partial x^2 + \partial^2 h / \partial y^2 \sim h / w^2 = \text{const}$, 所以液体的特征厚度的尺度为 $h \sim w^2$. 长度尺度 w 也决定了控制边界或不可浸润缺陷附近的液膜高度下降的横向尺度 [43]. 线张力和分离压力作用的结合将引入附加的长度尺度, 这个尺度能改变化学修饰表面的平衡形态和稳定极限.

2.2 具有拓扑纹理结构表面上的微滴形状

纹理表面可以分为具有尖锐拐角和边缘以及斜率和曲率随位置光滑变化两类. Concus 和 Finn [44] 最先研究了在接触角分别为 θ_1 和 θ_2 的两块平板形成 β 角楔内有限体积的液体的平衡形状. 在 $\theta_1 = \theta_2$ 对称且小开口角 ($\beta < \pi - 2\theta_1$) 的情况下, 由于液体

Brinkmann 和 Lipowsky [41] 计算了多种有趣的表面结构的分岔图表和稳定极限.

若给定表面能, 表面结构的特征尺寸, 如图 1

沿楔出现连续缺损, 所以没有稳定的平衡形状存在. 而不可浸润的液体 ($2\theta_1 > \pi + \beta$) 则形成球冠状液桥 (图 2(c)). Gibbs [45] 认识到尖锐的边缘和台阶可以用来限制液体及接触线. Mori 等 [46] 阐明, 如果云母裂纹的台阶高度小到 60nm , 液体的铺展可以被约束.

Huh 和 Mason [21] 利用对 Young-Laplace 方程的摄动分析, 考察了部分浸润液体在粗糙表面 $s(x, y) = \epsilon l \sin(\pi x / l) \sin(\pi y / l)$ 形成的微滴形状. 如图 2(a) 所示, 当 $\theta = 40^\circ$, 即使很小的粗糙度幅值 ($\epsilon = 0.05$) 也能导致显著的轴对称变形. 微滴平衡中心的位置与双重沟槽表面的局部最小值一致. 通过在表面设计不可浸润的缺陷阵列 (图 2(b)) 或者圆柱阵列 [49] 可以使微滴形成相似多边形. 在这些例子中, 表面凸起的尺寸比微滴直径要小两个多量级.

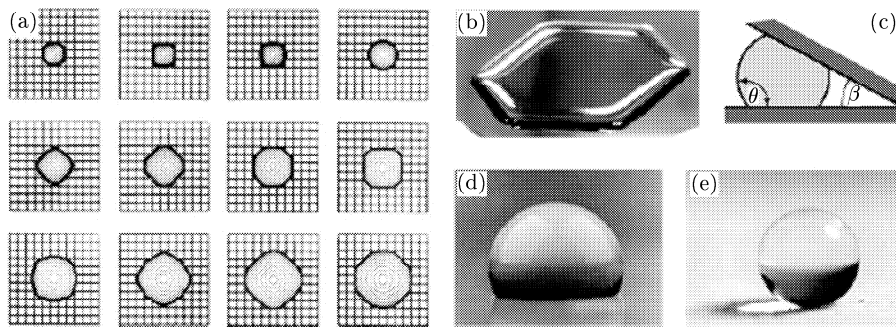


图 2 (a) 不同体积的微滴在网格表面形成的平衡形状的等值线图 [21]. (b) 在存在着厚 $0.5\mu\text{m}$, 半径 $400\mu\text{m}$ 斜坡长 $707\mu\text{m}$ 疏水缺陷的正六边形阵列上的甘油 / 水微滴 (直径 6cm) [47]. (c) 在两块不可浸润的相交表面内的微滴形成的液桥. (d) 和 (e) 平滑 $\theta = 109^\circ$ (d) 和粗糙 (分形系数 2.29) $\theta = 174^\circ$ (e) 烷基乙烯酮二聚物底面上的水滴. [获 Onda [46] 授权复制, 版权 Am.Chem.Soc.]

高深宽比的表面纹理结构可以产生超浸润或超非浸润基底. 如图 2(d)、图 2(e) 所示, 表面粗糙化可以使水微滴在疏水的蜡表面的接触角 θ 从 109° 增大到 174° . 由于空气被限制在粗糙结构的空隙中, 只有一小部分支撑的固体与液相直接接触. 对于网状结构上的液膜, f_1 是液体与固体接触的面积分数, f_2 是与空气接触的面积分数, Cassie 和 Baxter^[50] 给出公式 $\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 - f_2$. Ollivier^[51] 最先报道了疏水性粉末对水微滴的这种作用; 基于同样的原因荷叶与鸭子羽毛可以排斥雨滴^[52]. 现在, 可以通过不同材料来人工合成被称为超疏水或极端疏水的高度疏水表面^[53,54], 包括硅纳米柱^[49] 和镀有聚四氟乙烯疏水层的排列碳纳米管^[55].

3 动力学毛细现象

毛细压力的空间变化可用来在适当距离内驱动小体积液体. 这种现象一般表现在把液体吸入封闭或开放的槽道及在倾斜基底间微滴推进. 这一章我们将综述非常适于微流控应用的主动及被动毛细技术.

3.1 封闭槽道中的毛细芯吸作用

在截面积为 A_c 、周长为 P_c 的垂直毛细管内, 液-气界面随时间 t 前进的位置 $L(t)$ 的一般方程为

$$-L_e^2 \ln(1 - L/L_e) - L_e L = f \gamma_{lv} P_c \cos \theta t / \mu$$

其中 μ 是液体黏度, f 是由管道几何形状决定的几何系数, $L_e = \gamma_{lv} P_c \cos \theta / (\rho g A_c)$ 是由表面张力和重力平衡决定的最终平衡高度^[38,56].

当 $L(t) \ll L_e$ 时, Washburn^[57] 通过分析和实验确定 $L(t) = (2f \gamma_{lv} P_c \cos \theta t / \mu)^{1/2}$. Washburn 方程也描述了微重力条件下, 液体进入水平或任意规定方向毛细管的向前运动. Middleman^[58] 给出了运动初期进口和惯性效应或动态接触角的修正. 在液体运动前锋由弯曲液面引起的毛细负压推动液体的前进. $t^{1/2}$ 标度是基于压力梯度驱动流动与液柱 $L(t)$ 的长度无关这一事实的直接推论. Krotov 和 Rusanov^[59] 比较了等横截面积的圆形、三角形和圆-三角形的毛细管中运动的速率, 发现最后一种几何形状的管道中毛细浸润的速率最大.

3.2 沿表面沟槽的毛细扩展

微观的粗糙度能显著地增强表面毛细铺展的能力. Raphaël^[60] 研究了液体沿半径为 R 的半圆形完全浸润沟槽中的毛细上升. 不考虑范德华力及液体在扩展方向上润滑极限内的表面曲率, 液膜厚度 $h(x, t)$ 的控制方程退化成了关于相似变量 $\eta =$

$x / \sqrt{(\gamma_{lv} R / \mu) t}$ 的非线性扩散方程, 若假设重力排液可忽略. Summ 等^[61] 和 Mann 等^[62] 研究了液体在开放角为 β 的 V 型沟槽内的伸展, 他们发现液体锋面的前进具有类似 Washburn 的标度 $L \sim [\gamma_{lv} h_0 K(\beta, \theta) t / \mu]^{1/2}$, 这里 h_0 为进入沟槽的液体高度, $K(\beta, \theta)$ 是一个几何参数. 已证明此理论与实验符合得非常好. Romero 和 Yost^[63] 以及 Weislogelt 和 Lichter^[64] 利用相似方法给出了关于水平 V 型沟槽内流动的更为详尽且严格的分析.

毛细芯吸作用与可承受轴向热通量达 20 kW/cm^2 ^[65] 的热管技术集成^[66], 通过热斑的减弱来冷却高能半导体设备和激光器. 液体毛细作用在更小尺度上的功效, 已经引起人们对碳纳米管或镀有生物敏感分子的高分子纳米纤维组成的槽道的兴趣^[67].

3.3 可浸润微条带上的毛细伸展运动

开口管道的毛细作用不仅限于凹液面. 依照 Washburn 标度 $L \sim t^{1/2}$, 液膜自发的沿宽 w 的可浸润条带前进. Darhuber 等^[43] 给出一个等温水动力学模型, 考察了 $h \ll w \ll L(t)$ 限制条件下方形储液池底流出具有小深宽比液体条带的毛细扩展, 如图 3(a) 所示. 液膜高度 $h(x, y, t)$ 变化的控制方程由 $\partial h / \partial t - \nabla \cdot [h^3 \nabla p / (3\mu)] = 0$ 给出, 其中 $p = -\gamma_{lv} (\partial^2 h / \partial x^2 + \partial^2 h / \partial y^2)$ 为毛细压, $h^3 \nabla p / (3\mu)$ 为单位宽度体积流量. 当 $w \ll L$ 且远离液体前进前沿时, 因为展向通量在条带边沿消失, $\partial p / \partial y \approx \partial^3 h / \partial y^3 \approx 0$. 为了精确近似, 展向剖面可认为是抛物线形, $h(x, y, t) = h_c(x, t) (1 - 4y^2 / w^2)$, 其中 $h_c = h(x, y = 0, t)$ 是沿条带中心线的最大厚度. 因此, 对压力梯度的主要贡献可以写成

$$\begin{aligned} \partial p / \partial x &= -\gamma \partial^3 h / \partial x \partial y^2 = \\ &8\gamma (\partial h_c / \partial x) / w^2 \end{aligned}$$

液膜高度的演化方程则退化成关于 h_c 的二阶非线性扩散方程. 通过坐标变换 $\Phi = h_c / h_0$ 和 $\eta = x / \sqrt{D t}$, 可以得到一个相似解, 其中 $D = (64/35) \gamma_{lv} h_0^3 / (\mu w^2)$, h_0 为条带入口处的液膜厚 (图 3(a)). 从而, 液体依照 $L(t) \sim \sqrt{D t}$ (或等价于 $dL/dt \propto L^{-1}$) 的规律前进. 出现在系数 D 中的长度尺度由比值 h_0^3 / w^2 给出, 与 Washburn 问题中由毛细半径 R 给出不同. 图 3(c) 中的实验结果证实, 当液体前沿前进足够远以至于流向曲率可以忽略时, 传播速度以 L^{-1} 形式减小. 对足够大的储液池, 如同进口高度保持恒定, 则液膜高度为 $h_0 \sim w^2$ ^[43] 且前进速度为 $dL/dt \propto w^4 / L(t)$. 进口高度和特征尺度之间的这种关系, 确立了传播速度对长度尺度 w 的更强的

(4 次方) 依赖关系, 这已经被实验证实 (图 3(d)). 相反, 封闭管道的 Washburn 方程预测 $dL/dt \sim R/L(t)$.

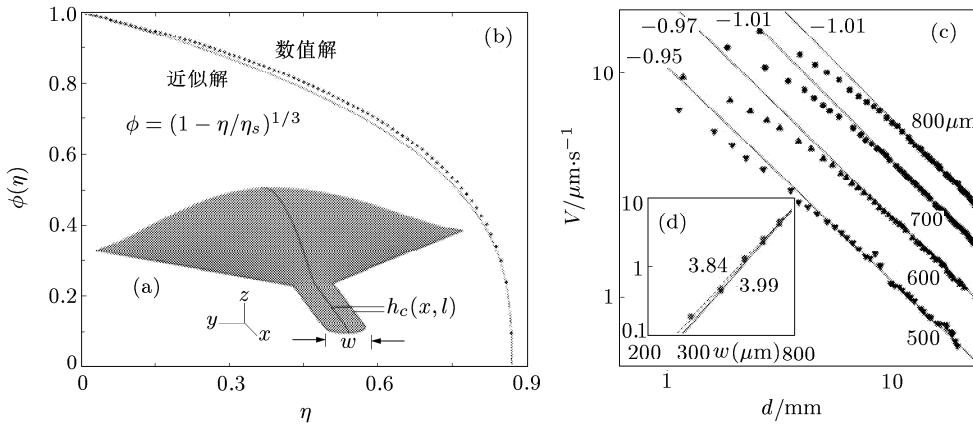


图 3 (a) 为研究等温毛细扩展的亲水储液池和有限条带几何参数的示意图. 入口位置在 $x = 0$ ^[40]. (b) 扩散条带无量纲液膜厚度剖面的自相似解, $\Phi(\eta) = h/h_0$, 点连线为数值解, 实连线为近似解析解^[43]. (c) 硅油条带 ($\mu = 20\text{mPas}$) 不同距离处传播速度的测量结果, 实线为 $500\ \mu\text{m} \leq w \leq 800\ \mu\text{m}$ 拟合得到的幂指数律^[43]. (d) 距入口 $x = 10\text{mm}$ 处测得的传播速度与条带宽度 w 之间的关系, 实线为两次实验结果拟合的幂指数律^[43].

低 Ca 数时, 由于展向界面曲率导致的压力梯度强烈限制了多方向的扩展及镀膜流动中的液膜厚度. 例如对沾湿镀膜过程中拖带出的液膜厚度, 液体限制在狭窄条带将急剧地减小控制长度尺度 ($\sqrt{\gamma_{lv}/\rho g} \rightarrow w$) 和动力学尺度 ($Ca^{2/3} \rightarrow Ca^{1/3}$) (详见附录).

3.4 毛细压力梯度的推动作用

与上述的自发流动不同, 通过表面张力的差别或者液柱端部界面曲率半径的不同, 可以实现主动式操作. 最简单的例子是两个不平行的表面间的液滴可以按照规定的方向和速度移动. Hauksbee^[68] 描述了三明治式夹在平滑而不平行平板间的浸润液滴的运动 (图 4(a)). 他观察到液体向两板夹角收缩端加速

运动. 同样的道理, 开放圆锥管中的浸润液体向锥尖方向运动^[69]. Weislogel^[70] 对毛细管内壁部分镀膜使内壁的接触角产生差异, 来研究类似的作用. 由毛细管中两种不相溶且表面张力不同的液体的组成的双组分液段 (图 4(b)) 表现了相似的运动规律. Marangoni^[71] 报道了在玻璃毛细管中水 - 二硫化碳双组分液段的自发运动. Bicot 和 Quere^[72] 最近对毛细管中考虑液膜夹带的双组分液段进行了实验研究 (图 4(b)). 双组分运动要求两种液体之一是完全浸润的. 动液体运动的新月形弯曲的完全浸润液体液面的毛细压差为

$$\Delta p = 2(\gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2)/R$$

其中 γ_1, γ_2 分别表示液体 1、液体 2 的表面张力, γ_{12} 为液体 1、液体 2 的相互界面张力.

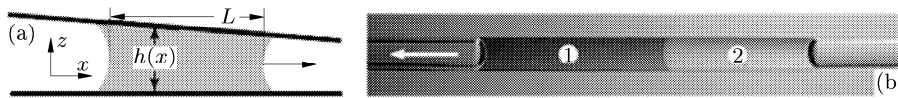


图 4 (a) 当 $\theta < 90^\circ$ ($\theta > 90^\circ$) 时, 液体朝向 (远离) 窄缝隙一侧运动. (b) 在 1mm 直径毛细管中由乙二醇 ($\gamma_1 = 47.7\ \text{mN/m}$) 和硅油 ($\gamma_2 = 20.3\ \text{mN/m}$) 组成的自驱动双组分液柱 ($\gamma_{12} = 18.0\ \text{mN/m}$). [获剑桥大学出版社授权由文献 Bico 和 Quere^[72] 复制.]

Sammarco 和 Burns^[73] 发展了一种利用微流控器件驱动小液柱的电子寻址方法. 液柱的前进面 (A) 和后退面 (R) 之间的毛细压差, 由埋在基底的加热式激活电阻来调整 (电阻的宽度小于液滴的长度). 没有外部压力梯度的情况下, 前进面和后退面之间的温度差 $\Delta T = T_R - T_A$ 决定了通过直径为 d 的水平毛细管的长为 L 的液柱的速度, 其满足公式

$U = fbd \cos \theta_R (\Delta T - \Delta T_{\min}) / (\mu L)$. 这里常数 b 由 $\gamma_{lv} = a - bT$ 决定, f 是几何系数, ΔT_{\min} 是由于接触角的迟滞现象 (即 $\theta_A - \theta_R \neq 0$) 而使液体发生运动所需的最小温度差. Makihara 等^[75] 基于此热毛细驱动方法设计了一种光子开关. 通过波导管传播的光在充满液体的槽道中被热毛细泵制动的气泡或油柱反射.

4 基底能量梯度导致的驱动

利用基底表面化学成分的梯度或电浸润, 调制基底液相和固相之间界面的表面能, 从而控制微滴沿基底运动的方向和速度. 其驱动机理基于前进端和尾端接触角的差别. 移动接触线附近区域提供了驱动的能量, 这与在各向同性表面不同, 那种区域大多是耗散能量的.

4.1 化学非均匀表面上的运动

Greenspan^[23] 提出了黏性微滴在化学各向同性或各向异性表面上的润滑模型. 他感兴趣于毛细铺展和收缩, 由于表面污染导致的生物细胞变形以及在化学成分渐变表面上的微滴或细胞的蔓延运动. 对小的平衡接触角 θ_s , 他假设接触线 (cl) 以速度 $v_{cl} = \kappa(\theta - \theta_s) \hat{n}$ 前进, 且满足液固界面的滑移边界条件 $v(z=0) = \alpha/(3h)(\partial v/\partial z)$, 其中 z 轴垂直于基底. 这里 θ 是动接触角, \hat{n} 是基底平面上接触线的外法线方向单位向量, α 为 10^{-10}cm^2 量级的常数. 不考虑接触角的迟滞现象和分离压力作用, 他得到

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\gamma}{3\mu} \nabla \cdot [h(h^2 + \alpha)\nabla(\nabla^2 h)] = 0 \quad (1)$$

Greenspan 在微滴缓慢铺展于由

$$\theta(\tilde{x}) = (1 - \tilde{\lambda}\tilde{x})\theta_0, \quad \tilde{\lambda} \ll 1$$

描述的化学成分渐变表面的条件下解此方程. 利用 $(\tilde{x}, \tilde{y}) = (x/R_0, y/R_0)$, $\tilde{h} = h/(\theta_0 R_0)$, $\tilde{t} = \kappa\theta_0 t/R_0$ 和 $\tilde{v} = v/(\kappa\theta_0)$ 对方程 (1) 无量纲化, 其中 R_0 是微滴初始半径, θ_0 是微滴初始静接触角, 导致时间相关项与小参数 $\varepsilon \equiv 3\mu\kappa/(\theta_0^3\gamma_{lv})$ 成线性比例关系. 通过对高度剖面函数的摄动展开, 他总结出, 在零阶时微滴保持球冠状且以平均速度 $U = \kappa\theta_0 R_0 \lambda = -\kappa R_0 (d\theta/dx)$ 运动. 因此微滴朝着接触角更小或等价于黏附力更大的区域运动. 因为 h_0 在定常曲率表面, 即 $\nabla p = 0$,

所以液体黏性在此表达式中没有明显的表现出来. 微滴只在在对 v_{cl} 施加接触线条件的作用下运动.

Brochard^[75] 通过液固界面的力平衡, 推导出了含可变铺展系数 $dS/dx = d\gamma_{sv}/dx - d\gamma_{sl}/dx \neq 0$ 的二维微滴沿基底的运动表达式. 在润滑极限内, 微滴的速度由下式决定

$$U = S_B - S_A / \left[3\mu \int_A^B \frac{1}{h} dx \right] = \frac{1}{3\mu \langle h^{-1} \rangle} \frac{dS}{dx} \quad (2)$$

式 (2) 中的第 2 个等式要求 $dS/dx = \text{const}$, A 和 B 分别表示后退和前进接触线的位置. 为了避免 $\langle h^{-1} \rangle$ 在接触线 $h = 0$ 处产生发散, Brochard 引入了一个分子尺度的截断长度 x_{\min} . 通过 Young-Dupré 方程, S 可以被表示为 $\gamma_{lv}(\cos\theta - 1)$, 从而 $U = -\gamma_{lv} \sin\theta / (3\mu) (1/\langle h^{-1} \rangle) (d\theta/dx)$, 这两个模型都预测微滴的速度与 $d\theta/dx$ 成比例, 然而由于接触角的迟滞现象导致的反作用力被忽略, 以上的预测只能提供速度的上限.

Chaudhury 和 Whitesides^[76] 以及 Daniel 和 Chaudhury^[77] 通过逐渐降低表面密度的方法把癸基三氯硅烷单分子层移植于玻璃和硅基底上, 制备出表面能渐变的表面. 放在此表面上的水微滴会自发地克服重力向上朝接触角较小的区域运动. 每经过 1cm 的距离, 接触角减小约 60° . 尽管接触角的迟滞范围在 $10^\circ \sim 20^\circ$, 但乙二醇微滴 ($\mu = 20 \text{ mPas}$) 的前进速度可以达到 2mm/s. Ichimura 等^[78] 把含有光致变色偶氮苯基团的自组装单分子层镀于石英基底上. 在紫外光照射下, 分子会从显示出疏水性骨架的平坦反式结构, 转换成含极性氮基团的扭曲顺式结构. 这种取向性的变化使 γ_{lv} 的值增加, 从而导致了液体接触角的相应变化^[79]. Ichimura 等^[78] 也证实了对基底不对称的照射可以驱动微滴运动 (图 5(b)~图 5(d)).

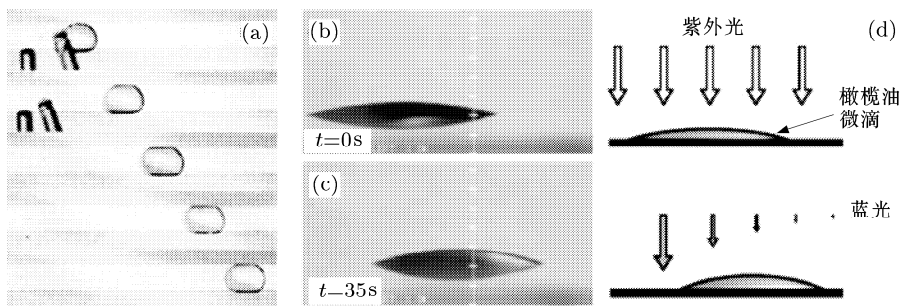


图 5 (a) 可反应、自推动且包含全氟癸基三氯硅烷的 n 烷烃微滴在 3mm 宽亲水条带上运动的图像序列 ($\Delta t = 0.1\text{s}$) [获 Dos Santos 和 Ondarcuhu^[80] 授权复制]. (b)~(d) 非对称照射对光致异构偶氮苯单层推动表面的橄榄油微滴运动的照片和示意图. 紫外光 (365nm) 使 90% 的单层转化为更高偶极矩的顺式结构 (更小的接触角 θ), 然后再用蓝光 (436nm) 照射使单层回复成反式的结构 (更大的接触角 θ). [获 Ichimura 等^[78] 授权复制, 版权 AAAS.]

界面能 γ_{lv} 的梯度, 可以通过含有可吸附于基底的可溶性试剂的微滴的移动来动态地产生. Bain 等^[81] 以及 Dos Santos 和 Ondarcuhu^[80] 检测了包含运动时可被玻璃基底吸附的全氟羧酸或全氟癸基三氯硅烷的自驱动烷烃微滴. 这种拖出的表面单分子层导致表面疏水. 在这种“自疏水”系统中^[82], 微滴的速度可以加速至超过每秒几个厘米.

同样, 沿固体物体周长制造非各向同性铺展系数, 可以驱动小固体物体沿液体表面运动. 物体由于表面张力变化而受到的净力为

$$F = \oint_C \gamma_{lv} t_n dl$$

其中 t_n 为与三相接触线 C 正交的液气界面切向单位向量. 这种效应的一个著名例子是“在水上跳舞的樟脑碎屑”, 一个困扰了观察者几个世纪的现象, 直到 1869 年 van der Mensbrugghe 正确地给出了解释^[83]. 之后樟脑船再次引起人们的兴趣^[84], 这是一种化学-机械能相转化的方法^[85].

4.2 电毛细现象

电毛细现象是指通过电荷改变液-液边界的界面张力. Lippmann^[86] 设计了一个毛细静电计, 其中包含外加电压 V 作用下的有水银-电解液 (Hg-el) 弯曲线面的毛细管. 这个装置用来探测作为 V 的函数的界面张力 $\gamma_{\text{Hg,el}}$ 的变化. 随着电压的增加, 他观察到函数 $\gamma_{\text{Hg,el}}(V)$ 曲线形状近似于抛物线, 先增大到最大值然后又减小. 从热力学的角度考虑, Lippmann^[86] 和 Helmholtz^[87] 得到了关系式

$$(\partial\gamma_{\text{Hg,el}}/\partial V)_\mu = -\sigma$$

其中 σ 代表表面电荷密度, 下标 μ 代表恒定化学势条件. 这个关系从本质上描述了表面电荷的库仑排斥力导致表面张力减小. 假设双电层的电容差 $C = \partial\sigma/\partial V$ 为一常数, 可以得到

$$\gamma_{\text{Hg,el}}(V) = \gamma_{\text{Hg,el}}^0 - C(V - V_{\text{pzc}})^2/2$$

这里, $\gamma_{\text{Hg,el}}^0$ 表示未充电界面上的最大界面张力, V_{pzc} 为对应于零电荷时的外加电压.

应用外势也可以影响电解液微滴在水银表面的铺展. Burdon 和 Oliphant^[88] 报道了蒸馏水只在水银表面铺展非常慢, 无机基团完全不铺展, 而稀释过的酸溶液会快速铺展一段确定的距离后停止. 实验测量表明最终的接触面积与每平方纳米 1 个单位电荷近似值相关. 外加电压可以使微滴铺展得更远或缩短成确定的形状.

Möller^[89], Kabanov 和 Flumkin^[90] 以及 Smolders^[91] 测量了水银-电解液界面的气泡的接触

角, 他们发现函数 $\theta(V)$ 的曲线类似于电毛细现象中 $\gamma_{\text{Hg,el}}(V)$ 的曲线. 他们认为按照 Young-Dupré 方程, 随着 $\cos\theta$ 的减小, 界面能的变化与 $CV^2/2$ 成比例. 使用固体金属电极、碘化银和表面改性的石英的后续研究证明, 气泡的接触角决定于表面电荷密度, 且假设其最大值在零电荷位置等^[90,92,93]. 通过电荷作用来改变接触角被称为电浸润.

Fokkink 和 Ralston^[94] 以及 Chatelier 等^[95] 由双电层的 Guoy-Chapman 理论, 提出了带电荷和可电离表面上电解液接触角的理论模型. 他们计算了无限大系统, 即不考虑接触线时, 表面电荷密度导致 γ_{ls} 的变化. 此时若假设 γ_{lv} 和 γ_{sv} 无变化, Young-Dupré 方程可以被用来计算改变的接触角. Digilov^[96] 和 Chou^[97] 关注到带电荷表面接触线的存在可能引入未被简单代换考虑的作用. Digilov^[96] 推断了外加势将导致界面和三相接触线的极性, 降低了界面张力和线张力. Chou^[97] 给出了驻留在固态基底表面嵌于不可掺混的电解液介质中的电解液微滴的二维模型. 他假定固体表面存在着恒定的内表面电荷密度 (σ_{1s}) 和外表面电荷密度 (σ_{0s}). 根据接触线位置和微滴形状要满足总自由能最小化原则, 他得到了由于电荷作用而改变的接触角 $\gamma_{01} \cos\theta = \gamma_{0s} - \gamma_{1s} + (\sigma_{0s} - \sigma_{1s})\varphi(\theta)$, 以及描述微滴形状的一般方程. 这里 γ_{ij} 代表不考虑静电相互作用力下相 1, 0 和 s (固体) 间的界面张力, $\varphi(\theta)$ 为接触线处的电势, Chou 提供了电势在 $\kappa_0/\kappa_1 \rightarrow 1$ 或 $\kappa_0/\kappa_1 \rightarrow 0$ 极限下的近似解. 根据他的推导, 在相当于德拜屏蔽长度 $\kappa_{0,1}^{-1}$ 距离之外, 接触线附近的液体的形状才会背离简单楔形.

4.2.1 绝缘基底上的电浸润

由于氧化层及制作过程中的污染残余物, 固体电极表面往往比较粗糙且化学上各向异性, 这将影响电极的重复使用. 然而, 如果电解质溶液和电极被一化学惰性且电绝缘的薄层分开, 电化学反应和特定的吸附将被大大抑制. 这对微流控技术应用有利, 因为大量不同的液体、电解质和电极材料可以被用来定性地产生类似的效应.

作为绝缘层上电浸润的最早的实验之一, Dahms^[98] 测量了薄聚乙烯管中电解质溶液的毛细升高随横贯管壁的电压的函数变化. 他指出吸附于固体表面的表面活性酒精的存在, 大大减小了 γ_{ls} 随电压增加的变化. Chudleigh^[99] 感兴趣于强电场中电荷从电解质微滴转移到高聚物薄片这种信息储存方式, 并测量了对不同电解液施加的电压导致的接触角的减小. Vallet 等^[100,101] 进行了一系列实验, 利用水或含水的高聚物溶液在薄高聚物膜 (12 ~ 50 μm) 表面上形成微滴. 电压被施加于插入微滴的细线和绝缘层下的负电极间, 如图 6(a) 所示.

在低电压时, 发现

$$\cos \theta(V) = \cos \theta(V = 0) + \varepsilon_0 \varepsilon_r V^2 / (2d\gamma_{lv})$$

其中 d 是绝缘层的厚度, ε_0 是真空中介电常数, ε_r 是绝缘层的相对介电常数. 图 6(b), 图 6(c) 描述了外加电势使接触角减小. 当大于一临界电压时, 接触角饱和达到固定值. 而随着 V 的进一步增加, 会产生接触线处光照射的离子化现象 (图 6(e)). Vallet 等^[100] 观察到在足够强电场中细小液滴沿纯水的接触线的喷发, 并通过简化的线性稳定性分析^[101] 总结得到最大不稳定波长近似与绝缘层的厚度成比例.

更薄 (100nm 量级) 且可以承受更高介质击穿电场的自由针眼绝缘层, 允许降低所需的驱动电压 (20~80 V), 以对接角进行明显的调整. 可单独寻址的电极阵列可以对接角 $\theta_s(x)$ 进行空间调制. 正如第 4.1 节中讨论过的, 接触角梯度可用于以 3~25 cm/s 量级的速度驱动液滴, 也可以在低能耗条件下来分离 (图 6(f)~ 图 6(h)), 合并及混合液滴^[8,104]. 由于电浸润导致的液体形状的迅速变化, 已经被用来调制光学透镜^[105], 可开关控制镜面^[106] 和其他光学显示屏^[107]. 电浸润和超疏水表面结合可以大大增强接触角的可变性^[49]. 据我们所知, 至今仍未有描述电浸润驱动液滴的水动力学模型.

有些研究组试图通过热力学和电动力学的势能应用来解释外加电场改变接触角的根源. 基于 Vallet 等^[101] 的分析, Kang^[103] 考察了镀于接地电极

上厚度为 d 的绝缘薄层表面上具有恒定电势 V 的完全导电液滴. 他假设接触线附近的液滴形状为接触角 $\theta = (1 - p/q)\pi$ 的楔形, 其中 p 和 q 为正整数. 可导电楔形的 Laplace 方程 $\nabla^2 \phi = 0$ 的解, 导致表面电荷密度 σ 的出现, 且由于 $|\sigma/\sigma_0| \sim (d/l)^\beta$, σ 在接触线上产生分岔. 其中, l 是距接触线的距离, $\sigma_0 = \varepsilon_0 V/d$, $\beta = \alpha/(\alpha + 1)$, $\alpha = p/q$ (图 6(d)). 在电场中相应产生的这个分岔被认为是导致空气电离及强场中接触角饱和的原因 (图 6(e)).

Buehrle 等^[108] 假设在液气界面使完全导电液滴的毛细压和法向电应力 $\varepsilon_0 E^2/2$ 相平衡, 而非用固体楔形来近似表示液滴的形状. 他们假设远离接触线的表面倾角由前文定义的 $\theta(V)$ 给出. 通过能量最小化计算得到的数值结果表明, 固体表面的接触角等于 $\theta(V = 0)$, 即 Young-Dupré 角. 更进一步, 他们发展了在接触线液滴曲率的弱奇异性, 这种奇异性通过表面电荷密度的分岔表现出来. 令人感兴趣的是, Chou^[97] 发现法向应力的适当平衡要求静电力和毛细力两者的贡献, 但他的结论是, 当长度尺度小于德拜屏蔽长度 κ^{-1} 时, 楔形近似也可以适用. 最近 Kang 等^[109] 将双电层效应和 Maxwell 应力与渗透压的平衡引入电解液液滴的分析, 而忽略毛细压的贡献. 目前仍然缺少在外加势下对绝缘层表面电解液液滴的完整描述, 这一描述应该包括双电层作用, Maxwell 应力, 分离压强和毛细压. 这种描述引出至少两种量级相当的长度尺度 d 和 κ^{-1} .

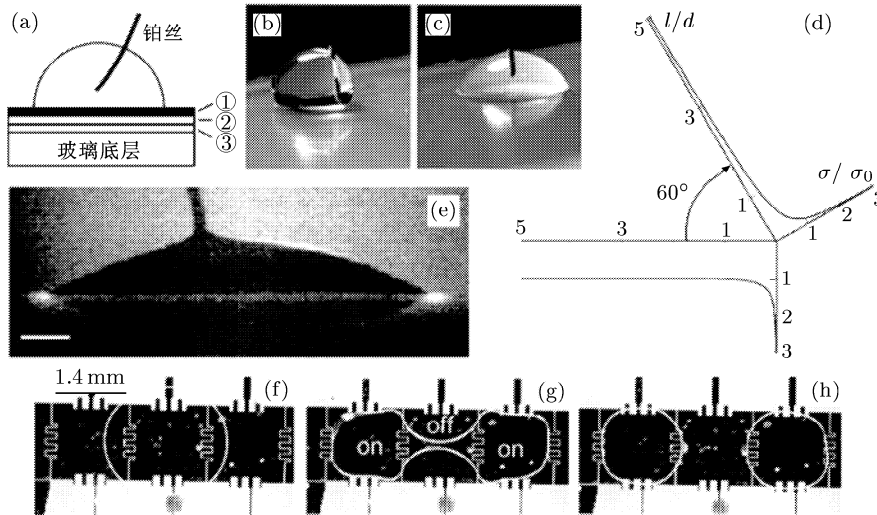


图 6 (a)~(c) 插有铂丝的 0.1mM KNO_3 液滴位于 (1) 特氟隆 AF1600 疏水层, (2) 帕利灵 C 或聚酰亚胺绝缘层, (3) 铜-镍-氧负电极组成的基底. 外加电压 (b) 0 V, (c) 200 V. [获 Welters 和 Fokkink^[102] 授权复制, 版权 Am.Chem.Soc.] (d) 计算出的楔边 $\theta = 60^\circ$ 的完全导电液体的表面电荷密度 σ [获 Kang^[103] 授权复制, 版权 Am.Chem.Soc.] (e) 液滴在 50 μm 厚 PTFE(聚四氟乙烯) 表面外加电场 950V 下的侧视图 (图中标尺长 1mm). 接触线附近的光亮是由于空气电离. 分光镜测量显示光波长次定于大气中的气体成分并在小于 100ns 持续时间内的激发 [获 Vallet 等^[101] 授权复制.] (f)~(h) 夹在电极阵列和透明盖板之间的液滴由于电浸润而分离 (外加电压 25V, 间隙宽 70 μm , 液体体积 0.2 μl). [获 Cho 等^[104] 授权复制, 版权 IEEE.]

5 通过表面剪切应力制动

由于表面温度(热毛细流),化学成分(Marangoni 流动)或电荷密度(电毛细流)的不均匀性,液-液界面会出现界面张力梯度($\nabla\gamma_{lv}$).这将产生驱使液体流向更高界面张力区域的剪切应力 τ .界面形状和速度分布决定于 Navier-Stokes(NS)方程和热量、质量及电荷传输方程的耦合.对小 Re 数、小 Bo 数且小几何尺寸比的微尺度流动, Peclet 数和 Biot 数也比较小,沿薄膜厚度的温度变化可以忽略.于是 NS 方程和热传导方程解耦,流动剖面或形状只简单的决定于加在基底的温度分布.由于当地的表面活性或表面电荷浓度与流动速度相关,所以表面化学成分或电荷密度不均匀性导致的 Marangoni 流动的方程组一般不可能解耦.必须把 NS 方程与表面活性剂沿界面和液相的对流扩散方程、表面张力与表面浓度相关的状态方程、描述界面与液体质量交换的吸附与解吸附方程结合起来同时求解.由于这个原因,涉及中性或带电荷的活性表面的传输问题是非常难于分析和控制的.

5.1 热毛细应力导致的微流动

在 Bénard 对流实验中, Volkoviski^[110] 首先观察到了液膜倾向于朝基底温度较低的一侧铺展. Hershey^[111] 讨论了类似液体的迁移导致的混合挥发液的蒸发使表面张力如何发生变化.他设计了一个对照实验来观察沿薄膜表面给定温度变化引起的薄膜高度的空间变化.在润滑极限内且不考虑毛细压,他推导出在定常条件下热毛细力与静水压力平衡的速度分布,即

$$\mu v = z \nabla \gamma_{lv} + \rho g (z^2/2 - hz) \nabla h$$

其中 $z = h(x)$ 确定气液界面的位置.对浅液池的情况,相应的薄膜的形状 $h(x)$ 满足方程

$$3\gamma_{lv} - \rho gh = \text{const}$$

于是 Hershey 估计,当温度差 $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ (相应 $\Delta\gamma_{lv} = 15\text{mN/m}$) 时, $200\mu\text{m}$ 厚的水平液膜低温一侧的液面将升高 $90\mu\text{m}$.尽管存在着有趣的例外^[112],大多数液体满足 $\partial\gamma_{lv}/\partial T < 0$. Ludviksson 和 Lightfoot^[113] 感兴趣于解释被称为超新月形液膜(即液膜爬升高度超过平衡毛细长度)的来源.他们考察了承受着温度线性降低(即恒定的热毛细应力 $\tau = \partial\gamma_{lv}/\partial T \cdot \nabla T$) 的垂直放置可浸润平板上不可挥发薄膜的自发铺展.他们把用干涉仪测量得到的液

膜的形状和速度分布与简化的润滑分析(未考虑毛细压和接触线的作用)相比较.计算出沿平板向上的平均流动速度为 $U = h\tau/(2\mu) - \rho gh^2/(3\mu)$,这与实验结果符合得很好.

通过化学处理表面导致热毛细流动的能力提供了一种强有力的流控技术输送方法.可以通过嵌入基底的微加热器或从上方施加的辐射加热的方式来产生热梯度^[114,115]. Darhuber 等^[40] 考察了牛顿流体随着温度线性降低,从小储液池中流入可浸润微条带的水平热毛细流动.其最大薄膜厚度处(中心线处)的无量纲方程为

$$\frac{\partial h}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h^2}{\mu} \right) - \frac{192}{35} N_D \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h^3}{\mu} \frac{\partial (\gamma h)}{\partial \xi} \right) + \frac{64}{105} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{h^3}{\mu} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial \xi^2} \right) \right] = 0 \quad (3)$$

其中 $\gamma(\xi)$ 和 $\mu(\xi)$ 是位置决定的表面张力和黏度.方程的第 2 项代表热毛细力导致的纵向($\hat{\xi}$ 轴)流量,第 3 和第 4 项代表横轴(如第 3.3 节中的抛物线横截面)和纵轴界面曲率导致的较小流量的贡献.这里,分别用 $l = h_0(3Ca)^{-1/3}$ ^[116] 和 w 来对流向和展向的坐标无量纲化,其中 $Ca = \mu_0 U_0 / \gamma_0$, $U_0 = 2h_0\tau / 5\mu_0$, 下标 0 表示条带进口位置 $\xi = 0$ 处的参数值.另一个参数 $N_D = (l/w)^2$, 表征了决定无限宽液膜移动前沿附近毛细变形纵向伸展的动力学尺度 l 和表面处理特征尺度 w 的竞争.在很宽参数范围内的实验测量值与方程 (3) 的数值解符合得很好^[40].当极限 $N_D \rightarrow 0$ (即化学各向同性表面),热毛细铺展形成的薄膜将经历前进前沿的毛细脊导致的指纹式(fingering)不稳定性.这种脊状部是线性不稳定的,并导致了图 7(m)~图 7(p) 所示的特征图样,其中波长 $\lambda \sim l$ ^[1].对能量耗散率的分析显示,指纹式不稳定性是由尖端较高的流体流动性与毛细脊部大曲率相关的 Rayleigh 不稳定性相结合的^[117,118] 结果.对具有结构表面的铺展,当 $w < \lambda$ 时这种不稳定性不会发生^[119].

于是,热毛细流为流动控制提供了一种可靠的方法,也可以被用于小颗粒或生物材料的对流中.在技术应用上,这种传输方式的吸引人的特征是,其驱动力只决定于外加温度的差值,而非绝对值.所以可以通过降低总运行温度来减小液膜的蒸发或生物材料的热损耗.

5.2 固体表面微滴的热制动

用热毛细力驱动小微滴需要部分浸润表面来阻止形成微滴前锋^[25]或液膜拖曳而造成的交叉污染.

把平滑且均匀各向同性（为避免迟滞效应）表面从可浸润转化成部分浸润可利用的表面处理技术很有限。尽管如此，不少研究小组通过实验和理论考察了热毛细力驱动微滴的运动^[11,75,120~125]。Brochard^[75]研究了小热梯度驱动的二维微滴的运动。一个类似于分析化学渐变表面（见第 4.1 节）的力平衡被用来描述存在着 γ_{lv} , γ_{ls} 和 γ_{sv} 空间变化的微滴运动。依据每个界面上驱动力的相对强度，微滴可以朝向或背离基底的低温端运动。当接触角的迟滞效应被明显地引入模型时^[121]，在给定热毛细应力作用下，只有大于临界半径的微滴才可能运动（不考虑 γ_{sv} , γ_{ls} 的热变化）。大于临界值时，流体运动的速度随着微滴半径 R 和外加热梯度 ∇T 线性增加。这个预测被下述实验所证实： $|\nabla T| < 1^\circ\text{C} / \text{mm}$ 时让硅油微滴 ($2 \leq R \leq 10\text{mm}$) 在镀有十六烷基三氯硅烷膜的硅晶片 ($11^\circ \leq \theta_s \leq 13^\circ$) 上运动。Ford 和 Nadim^[123] 在他们的模型中通过引入 Navier 滑移条件解除了接触线处的应力奇异性，还考察了允许表面变形超过圆柱冠

时较大的热梯度。于是微滴的速度取决于 Navier 滑移系数，这个系数极难通过实验测量。Smith^[124] 对恒定热毛细应力下二维微滴的润滑极限进行了完整的水动力学分析。他假设取决于接触角的接触线速度由 $v_{cl} = K(\theta - \theta_A)^3$ 和 $v_{cl} = K(\theta_R - \theta)^3$ 得出，并对液 - 固边界使用 Navier 滑移条件。他的定常状态解表明微滴内的热毛细回流，影响了前进和后退接触角。Yarin 等^[125] 考察了附着在部分浸润圆柱形纤维的轴对称链烃微滴热毛细迁移。微滴位置与时间函数关系的实验结果，与不考虑毛细压和接触角迟滞现象的简单模型进行比较，但此模型包括了原先模型未考虑的黏性随温度的变化。Chen 等^[122] 最近测量了微滴在部分浸润表面运动的脱钉力 (depinning force) 和最小微滴半径，以及微滴速度与半径、热梯度和液体物性参数的关系。其结果与 Ford 和 Nadim 等^[123] 的非恒定热毛细应力模型符合得很好。

把具有化学设定路径的热毛细推进，与大的但局部化的热梯度结合起来，可以实现更高微滴速度和更

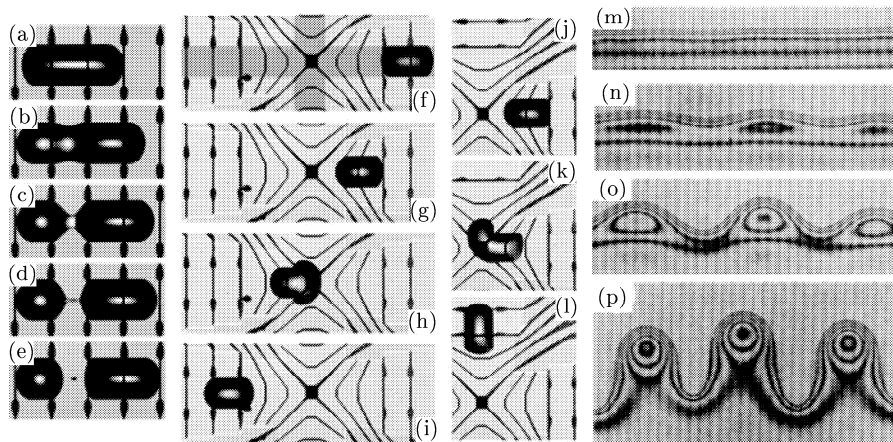


图 7 (a)~(e) 部分浸润条带上十二烷微滴的热毛细分离的图片序列 ($w = 1000\mu\text{m}$, $\Delta t_{\text{total}} = 8.5\text{s}$)。施加在嵌入的微加热器 (电阻 155Ω) 上的电压是 2.5V ^[11]。(f)~(i) 热毛细力驱动十二烷微滴的图片序列。交叉的阴影条带表示部分浸润区域 ($w = 1000\mu\text{m}$, $\Delta t_{\text{total}} = 104\text{s}$)^[11]。(j)~(l) 十二烷微滴转过 90° 角 ($\Delta t_{\text{total}} = 164\text{s}$)^[11]。(m)~(p) 热毛细力导致的硅油膜前沿在化学各向同性基底上 (硅晶片) 前进的指纹式不稳定性的发展 (外加剪切应力 $\tau = 0.18\text{Pa}$, $\Delta t_{\text{total}} = 17\text{min}$, 不稳定波长 $\lambda \approx 500\mu\text{m}$)^[126]。

好的方向性控制。Darhuber^[11,120] 最近使用嵌于玻璃基底的电子寻址的微加热器阵列来驱动各种液体 (包括水) 的微滴沿部分浸润微条带网络运动 (图 7)。这种主动控制允许按照各种流动控制操作的要求激活不同的热分布。微加热器相继激活被用于由一处到另一处传输微滴 (图 7(f)~图 7(l))。由于液膜在热点处破裂，锯齿状的温度分布可以将微滴或液膜流分裂成一连串更小的微滴 (图 7(a)~图 7(e))。同样的原理可以用来捕捉或释放冷点处的微滴，也可以用来触发或终止特殊位置的化学反应。可寻址

加热器阵列提供的流向和展向温度梯度可以应用于微尺度几何图形下的有效掺混。Darhuber 等^[127] 也考察了具有微结构基底上热毛细流动中的对流传质。为了微尺度器件中的可能应用，考察了 3 种重要的混合机理，基于纯扩散动力学模拟，Rhines-Young 剪切增强扩散和 Taylor-Aris 弥散。

5.3 利用 Marangoni 应力的流动驱动

与热毛细驱动相反，通过改变液膜的表面化学成分来操作固体基底上的微滴运动更困难。尽管如此，

液膜或离散液相可以被“主动”地推进. 这一节, 我们将通过一些实验例子简单回顾 Marangoni 驱动传输的机理. “被动”的流动延迟效应或伴随着表面活性剂输运和微滴或气泡在界面的吸附产生的形状变形, 本节不做讨论.

Quincke^[128] 进行实验研究两块水平玻璃平板间的蒸馏水层内的空气泡的迁移和振荡. 在一个约 2 cm 大的气泡附近施加流量为几 cm^3/hr 的酒精流, 导致气泡向酒精源头运动并以 1~3 s 的周期振荡. 流量越大引起振荡的频率越高. 由动量守恒, 朝向更高表面张力 (更少的酒精) 处的 Marangoni 应力, 导致气泡向相反的方向运动 (酒精浓度高的方向). 通过

接近更低表面张力的膜可以实现微滴推进. 图 8(a)~图 8(d) 给出了十六烷 ($\gamma_{1v} = 27.0 \text{ mN/m}$) 微滴沉积在部分浸润硅晶片表面的聚二甲硅氧烷 (PDMS, $\gamma_{1v} = 20.0 \text{ mN/m}$) 易混合的薄膜附近的例子. 随着 PDMS 液膜铺展接近十六烷微滴, 微滴将被 Marangoni 应力推动向前. Karlsson 等^[129] 报道了 Marangoni 应力引起的连接在两个表面固定不动的双脂层泡 (直径 5~25 μm) 之间的一个双脂层纳米管 (直径 100~300 nm) 的流动. 单个脂泡从球形到椭球形的机械变形 (用更高的比表面积表征及增加的薄膜张力), 引起脂分子通过纳米管内从未变形的一侧流向变形的一侧 (见图 8).

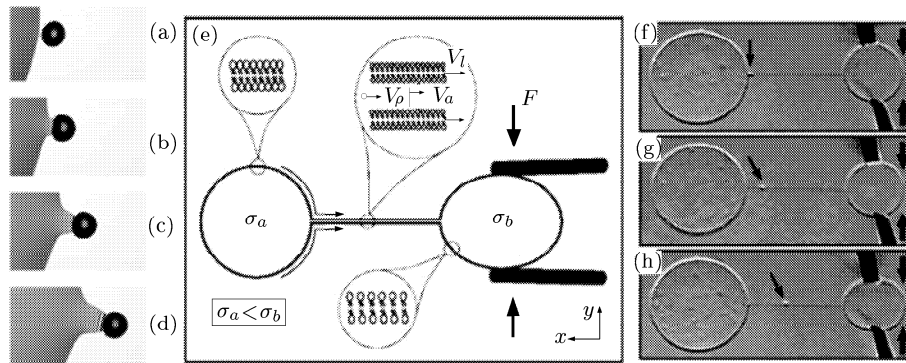


图 8 (a)~(d) 表面镀有十二烷基三氯硅烷镀膜的硅晶片上铺展的 PDMS 液膜 (不可挥发, $\gamma_{1v} = 20.0 \text{ mN/m}$, $\mu = 20 \text{ mPa}$) 驱动了的十六烷微滴 (可挥发, $\gamma_{1v} = 27.0 \text{ mN/m}$, $\mu = 3.0 \text{ mPa}$). 在 $t=0 \text{ s}$, 8 s , 24 s 和 60 s 时刻记录的光学干涉图片 (宽 2 mm) (Darhubert 和 Troian, 尚未发表). (e) 图示为两个基底固定的由双脂层纳米管 (直径 100~300 nm) 连接表面张力 $\sigma_a < \sigma_b$ 的双脂层泡 (直径 5~25 μm). 两个碳纤维被用来使脂泡“b”变形为椭球形从而增加该脂泡的表面张力, 被推测认为引入 Marangoni 应力驱动所存脂质的流动使系统恢复平衡. (f)~(h) 长 32 μm 双脂层纳米管内小脂质体 (黑色箭头所示) 输运的图片序列. [获 Karlsson 等^[129] 授权复制, 版权 Am.Chem.Soc.]

在微流控器件的应用中, 表面张力梯度能自发增大. 例如, 在微滴的分裂或合并中, 样品的混合或化学反应发生. 典型地, 不同液体相接处产生的表面张力梯度要比相应热毛细变化产生的梯度大得多. 常包含表面活性材料的生物液体沉积在更高 γ_{1v} 值的液膜上, 会产生 Marangoni 应力导致液膜迅速变薄甚至破裂. 因此, 了解控制这类流动的基本现象是非常重要的.

Levich^[130] 概述了在界面含有表面活性分子并存在剪切应力的条件下的热力学基础, 其中表面张力简化为成正比于表面活性分子的局部浓度. 除了毛细压之外, 还推导了切向剪应力 $\tau = \nabla_s \gamma_{1v} = (d\gamma_{1v}/d\Gamma) \cdot \nabla_s \Gamma$. 表面活性剂的表面浓度 $\Gamma(x, t)$, 由以下方程给出^[131]

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \mathbf{u}_s) + \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n}) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) = D_s \nabla_s^2 \Gamma \quad (4)$$

表面活性剂的通量取决于表面速度的切向分量 $\mathbf{u}_s = (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \cdot \mathbf{u}$, 界面平均曲率 $\nabla_s \cdot \mathbf{n}$ 和表面活

性剂的扩散系数 D_s . 可溶性表面活性剂要求界面吸附 / 解吸附运动的规则使表面浓度 Γ 与离散相 (B) 浓度 c 相关, 所以方程 (4) 与离散相对流扩散方程 $\partial c/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla c = D_B \nabla^2 c$ 相耦合. 对平面基底上的薄膜流动, 液体厚度的变化由下式决定

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{h^3}{3\mu} \nabla p - \frac{h^2}{2\mu} \nabla \gamma_{1v} \right) = 0 \quad (5)$$

方程 (4) 和方程 (5) 通过表面张力对表面活性剂浓度 $\gamma_{1v}[\Gamma]$ 的依赖关系与表面速度 $\mathbf{u}_s = h \nabla \gamma_{1v} / \mu - h^2 \nabla p / (2\mu)$ 耦合到一起.

对微滴运动速度或固体颗粒在薄液膜中的对流的主动控制, 可以通过对 $\nabla_s \gamma_{1v}$ 的电化学调制来增强. 通过调整含活跃氧化还原基团的可溶性表面活性剂的活动状态, 加于薄水膜相反的两个电极上的电压可以用来调制 γ_{1v} (图 9(b)). 一个向列型液晶微滴沿 1 mm 深 $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11} - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ 水膜对流, 只需要施加 0.6 V 的电压差^[12]. $\Delta \gamma_{1v} = 22 \text{ mN/m}$ 时, 运动速度可达到 4 mm/s.

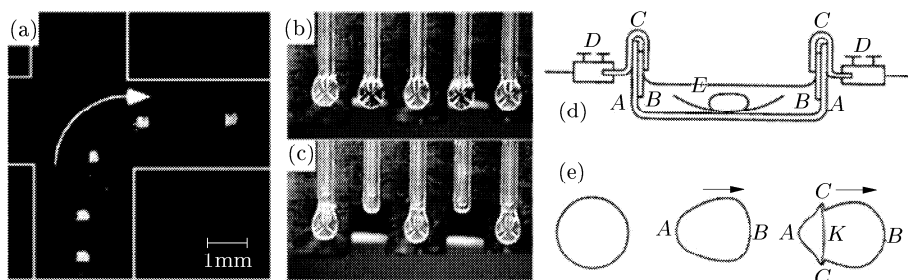


图 9 (a) 液晶微滴在含表面活性剂的水性液膜上对流的延时照片 ($\Delta t = 2$ s). 0.6V 的电势差被施加于所示轨道东端和南端末的铂电极上. [获 Gallardo^[12] 授权复制, 版权 AAAS.]. (b), (c) 含光敏偶氮苯的水溶性溶液 (0.1M NaCl , 0.16mM SDS) 微滴的光激发毛细管释放. (b) 5 个垂直放置的玻璃毛细管尖上的微滴阵列. (c) 在紫外光照明后, 两个微滴的表面张力降低以至于不能支撑微滴的重量. [已获授权由文献 Shin & Abbott^[132] 复制, 版权 Am. Chem. Soc.]. (d), (e) Hg 微滴毛细管驱动的实验装置. 两根铂电极 (B) 被铜夹 (C) 限制在 10cm 长装有 $45\text{cm}^3 10\text{mM KNO}_3$ 溶液的玻璃容器 (A) 内. 初始直径 11mm 的水银微滴被放置在玻璃观察容器 (E) 内. (e) 对应于电流 0mA , 10mA 和 20mA 时的微滴形状^[133].

用紫外光照射含光敏活性剂的水溶液, 液体的动力学表面张力可以达到同样大的变化. 如图 9(c)、图 9(d) 所示, 通过紫外光对微滴选择性照射, 可以触发微滴从垂放阵列中释放. 这种释放不是由 Marangoni 效应引起的, 而是紫外光照射后表面张力骤减引起的, 从而使 Bo 数 $\rho g R^2 / \gamma_{lv}$ 增大并超过微滴脱落的临界值. 尽管如此, 照度的空间调制, 可以提供作为时间和空间函数的主动调制的 Marangoni 应力. 这种概念可以被扩展到以类似第 4.1 节中描述的技术对微滴驱动或浮动颗粒的驱动.

5.4 电毛细和电化学 Marangoni 流动

界面处的化学反应可以导致界面张力的变化, 尽管要控制这种现象非常困难. Paalzwow^[134] 和 Bernstein^[135] 描述了与可溶的重铬酸钾晶体溶液相混合的酸性电解液中的水银微滴发生不规则运动和振动. 在一个实验中 Bernstein^[135] 把一个小水银微滴放在充满稀硫酸的玻璃毛细管的中央. 当毛细管一端的小 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 晶体中扩散出的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子运动到了管的中央时, 水银微滴开始朝晶体运动. 这种运动是由于扩散离子使水银氧化导致的 $\gamma_{\text{Hg,el}}$ 的减小和空间非各向同性. 通过搅动使离子浓度均匀后, 水银微滴的任何运动或振动都停止了. Bernstein 感到浓度梯度下微滴的迁移与原始生物的运动惊人地相似, 并对此系统产生了浓厚的兴趣. 他对毛细压和玻璃表面水银接触角的变化导致的运动提出了一个简单的理论模型, 但忽略了 Marangoni 应力. 尽管如此, 这类驱动方法对流动的应用仍有待于进一步研究.

第 4.2.1 节中描述的现象, 起因于电产生的正应力改变了电解液微滴的平衡形状. 然而, 外部电场既能产生正应力, 也能产生导致液-液界面张力变化并进而产生流动的切向应力. Erman^[136] 和

Christiansen^[133] 率先描述了外加电场下水银微滴在电解液中的运动. 图 9(d)、图 9(e) 给出了 Christiansen 的实验装置及随电流增加观察到微滴形状的显著变形. Levich^[137] 提出了弱电场 E 中半径为 R 的理想可极化球状液态金属微滴迁移速度的一阶模型. 微滴的速度被估计为

$$U = \sigma ER / (2\mu_{\text{el}} + 3\mu_{\text{Hg}} + \sigma^2 / \kappa_{\text{el}})$$

其中 μ_{el} 和 μ_{Hg} 分别是电解液和液态金属的黏度, κ_{el} 为电解液的电导率. 这个速度比固体颗粒的电泳制动的特征速度要大几个量级. 对固体颗粒, 液体的黏性运动在双电层厚度 d 内衰减, 然而对液态金属微滴, 速度场保持在微滴半径 R 的距离, 从而流动性增大了 R/d 倍. 这种驱动方法并非仅限于电解液中的水银微滴. 电导率为 κ_{em} 的乳状微滴的速度以同样的方式由下式给出

$$U = \sigma ER / [2\mu_{\text{el}} + 3\mu_{\text{em}} + \sigma^2 (1/\kappa_{\text{el}} + 2/\kappa_{\text{em}})] \approx \kappa_{\text{em}} ER / \sigma$$

其中 \approx 对小乳状液电导率 κ_{em} 时近似成立. 基于仅需 1V 电压就可以产生 10cm/s 量级微滴速度的水银/电解液制动的能力, Beni 等^[138] 由此构建了一个连续电浸润系统.

6 结束语

微流控技术不是单一的领域, 更应该说它面对不同的应用需要不同的解决方法. 本文介绍了一些可用的方法, 利用正应力和剪切应力在均匀或具有结构的表面上进行流控操作和自由表面流的控制. 随着面积/体积比的增加, 微滴和薄液膜的动力学构建了一系列对边界作用和表面力敏感的动边界流动. 与接触线的运动相关的边界现象 (接触角迟滞现象, 动接

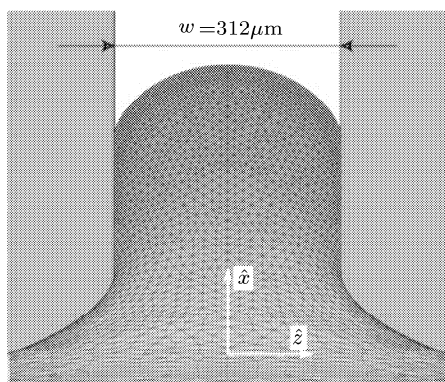
触角, 分离压力, 线张力和滑移) 需要在分子尺度解决, 并且与连续介质流体动力学模型耦合. 目前, 耦合分子动力学与 N-S 方程模拟的“混合的”方法正在被考察, 以提供从微观到介观尺度对表面作用的精确描述 [139,140].

对分子行为的实验研究需要在更小尺度上有合适的度量方法. 很多表面科学的高分辨率工具都要求真空条件, 但这与多数液体的参与不相容. 现有的度量技术更适合于研究薄膜, 而不是高深宽比表面的小尺度结构. 而减小的互相作用体积也将显著降低信号水平. 这种实验上的困难, 使得发展和采用高分辨率技术探测液体在经过处理表面上的构造和动力学行为成为必要.

出于这个原因, 微流控技术领域是流体力学中发展最迅速的领域之一. 由微制造、水动力学和物理化学汇集产生的这种协作, 为多学科交叉的科学进步提供了令人兴奋的机遇.

致谢 作者感谢 National Science Foundation, Unilever Research U. S., NASA, 和 U. S. Army 的资金支持.

附录 化学处理基底的浸入镀膜



化学处理表面的液膜沉积可以通过以恒定速度将基底从液池处拖出来实现. 对小的 Ca 数, 拖动带有可浸润微条带的基底, 将拖出特征厚度在微米量级的液膜 [141]. 忽略重力排液效应, 液带无量纲中心线高度 $\bar{h}(x)$ 的控制方程为

$$\bar{h}^3 \left[\left(\frac{w}{x_s} \right)^2 \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x}^3} + \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x} \partial \bar{z}^2} \right] = 3KCa \frac{x_s w^2}{h_\infty^3} (1 - \bar{h}) \quad (6)$$

这里, K 是量级为 1 的常数, h_∞ 是远离液池的液膜拖带厚度, w 是可浸润条带的宽度, x_s 代表流向的特征长度尺度. 这个随 w 线性减小的长度尺度, 由静态新月形弯曲液面区域的曲率半径决定 ($Ca \ll 1$), 或者与可浸润微条带上液体的平衡毛细升高尺度相当 (图 10(a)). 因此, 流向和横向的长度分别以 x_s 和 w 来无量纲化. 当 $x_s \sim w$ 时, 方程 (6) 等号右边的项引出动力学尺度 $h_\infty \sim wCa^{1/3}$. 这个方程与各向同性基底上拖带的液膜厚度的表达式 $h_\infty \sim l_c Ca^{2/3}$ 有明显的区别 [142,143], 并且预测了非常薄液带的形成. 实验结果证实了拖带厚度的衰减指数 1/3, 并与条带宽度成线性关系 [141]. 液体沉积在经化学处理带有纹理的基底上, 已经被用于制造微透镜和胶体阵列 [144,145].

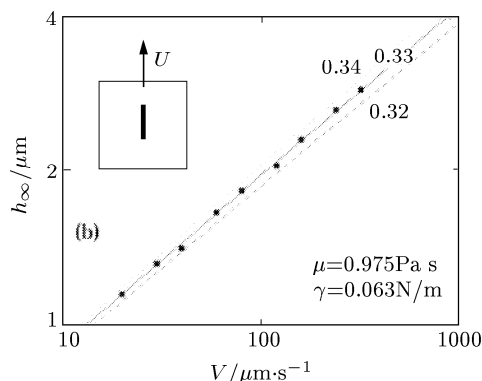


图 10 (a) 使用 Surface Evolver 模拟修饰于疏水基底 ($\theta_{\text{ext}} = 95^\circ$) 的亲水条带 ($\theta_{\text{int}} = 5^\circ$, $w = 312 \mu\text{m}$) 上甘油的平衡毛细升高 [141] (b) 来自甘油储液池的孤立亲水条带 ($49 \mu\text{m} \times 4 \text{mm}$) 上拖带液膜的厚度 h_∞ 相对于垂直拖带速度 U 的测量结果 [142].

参 考 文 献

- 1 Thorsen T, Maerkl S J, Quake S R. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 2002, 298: 580~584
- 2 Stone H A, Stroock A D, Adjari A. Engineering flows in small devices: microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annu Rev Fluid Mech*, 2004, 36: 381~411
- 3 Bart S F, Tavrow L S, Mehregany M, Lang J H. Microfabricated electrohydrodynamic pumps. *Sens Actuators*, 1990, A21: 193~197
- 4 Jang J, Lee S S. Theoretical and experimental study of magnetohydrodynamic micropump. *Sens Actuators A*, 2000, 80: 84~89
- 5 Duffy D C, Gillis H L, Lin J, et al. Microfabricated centrifugal microfluidic systems. *Anal Chem*, 1999, 71: 4669~4678
- 6 Pfahler J, Harley J, Bau H, Zemel J. Liquid transport in micron and submicron channels. *Sens Actuators*, 1990, A22: 431~434
- 7 Lee J, Kim C J. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting. *J Microelectromech Syst*, 2000, 9: 171~180
- 8 Pollack M G, Fair R B, Shenderov A D. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applica-

- tions. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1725~1726
- 9 Jones T B, Gunji M, Washizu M, Feldman M J. Dielectrophoretic liquid actuation and nanodroplet formation. *J Appl Phys*, 2001, 89: 1441~1448
 - 10 Jones T B, Wang K L, Yao D J. Frequencydependent electromechanics of aqueous liquids: electrowetting and dielectrophoresis. *Langmuir*, 2004, 20: 2813~2818
 - 11 Darhuber A A, Valentino J P, Davis J M, et al. Microfluidic actuation by modulation of surface stresses. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 657~659
 - 12 Gallardo B S, Gupta V K, Eagerton F D, et al. Electrochemical principles for active control of liquids on submillimeter scales. *Science*, 1999, 283: 57~60
 - 13 Cox R G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. I. Viscous flow. *J Fluid Mech*, 1986, 168: 169~194
 - 14 Dussan E B. On the spreading of liquids on solid surfaces: static and dynamic contact lines. *Annu Rev Fluid Mech*, 1979, 11: 371~400
 - 15 Shikhmurzaev Y D. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. *J Fluid Mech*, 1997, 334: 211~249
 - 16 Chen Y L, Helm C A, Israelachvili J N. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces. *J Phys Chem*, 1991, 95: 10736~10747
 - 17 Johnson R E, Dettre R H. Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface. *J Phys Chem*, 1964, 68: 1744~1750
 - 18 Dettre R H, Johnson R E. Contact angle hysteresis. IV. Contact angle measurements on heterogeneous surfaces. *J Phys Chem*, 1965, 69: 1507~1515
 - 19 Rowlinson J S. The thermodynamics of a liquid lens. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1983, 79: 77~90
 - 20 Dussan E B. The moving contact line: the slip boundary condition. *J Fluid Mech*, 1976, 77: 665~684
 - 21 Huh C, Mason S G. Effects of surface roughness on wetting. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 60: 11~38
 - 22 Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Wiley & Sons. 1990
 - 23 Greenspan H P. On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *J Fluid Mech*, 1978, 84: 125~143
 - 24 Navier C L M II. Mémoire sur les lois du mouvement des fluids. *Mem Acad Roy Sci Paris*, 1823, 6: 389~416
 - 25 de Gennes P G. Wetting: statics and dynamics. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 827~863
 - 26 Barrat J L, Bocquet L. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface. *Faraday Discuss*, 1999, 112: 119~127
 - 27 Priezjev N V, Troian S M. Molecular origin and dynamic behavior of slip in sheared polymer films. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 018302: 1~4
 - 28 Thompson P A, Troian S M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 1997, 389: 360~362
 - 29 Leal L G. Laminar Flow and Convective Transport Processes. Boston: Butterworth-Heinemann. 1992
 - 30 Ottino J M, Wiggins S. Transport and mixing at the microscale. *Phil Trans R Soc London A*, 2004, 362: 923~1129
 - 31 Brakke K A. The surface evolver. *Exp Math*, 1992, 1: 141~164
 - 32 Finn R. Equilibrium Capillary Surfaces. New York: Springer Verlag. 1986
 - 33 Davis S H. Moving contact lines and rivulet instabilities. Part 1. The static rivulet. *J Fluid Mech*, 1980, 98: 225~242
 - 34 Sekimoto K, Oguma R, Kawasaki K. Morphological stability analysis of partial wetting. *Ann Phys*, 1987, 176: 359~392
 - 35 Roy R V, Schwartz L W. On the stability of liquid ridges. *J Fluid Mech*, 1999, 391: 293~318
 - 36 Maoz R, Sagiv J. On the formation and structure of self-assembling monolayers. *J Colloid Interface Sci*, 1984, 100: 465~496
 - 37 Shafrin E G, Zisman W A. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *J Phys Chem*, 1960, 64: 519~524
 - 38 Langbein D W. Capillary Surfaces. Berlin: Springer Verlag. 2002
 - 39 Gau H, Herminghaus S, Lenz P, Lipowsky R. Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips. *Science*, 1999, 283: 46~49
 - 40 Darhuber A A, Davis J M, Troian S M, Reisner W W. Thermocapillary actuation of liquid flow on chemically patterned surfaces. *Phys Fluids*, 2003, 15: 1295~1304
 - 41 Brinkmann M, Lipowsky R. Wetting morphologies on substrates with striped surface domains. *J Appl Phys*, 2002, 92: 4296~4306
 - 42 Darhuber A A, Troian S M, Miller S M, Wagner S. Morphology of liquid microstructures on chemically patterned surfaces. *J Appl Phys*, 2000, 87: 7768~7775
 - 43 Darhuber A A, Troian S M, Reisner W W. Dynamics of capillary spreading along hydrophilic microstripes. *Phys Rev E*, 2001, 64: 031603: 1~8
 - 44 Concus P, Finn R. On capillary free surfaces in the absence of gravity. *Acta Math*, 1974, 132: 177~198
 - 45 Gibbs J W. Scientific Papers. Vol.1. New York: Dover. 1961
 - 46 Mori V H, van de Ven T G M, Mason S G. Resistance to spreading of liquids by sharp edged microsteps. *Coll Surf*, 1982, 4: 1~15
 - 47 Cubaud T, Fermigier M. Faceted drops on heterogeneous surfaces. *Europhys Lett*, 2001, 55: 239~245
 - 48 Shibuichi S, Onda T, Satoh N, Tsujii K. Superwater-repellent surfaces resulting from fractal structure. *J Phys Chem*, 1996, 100: 19512~19517
 - 49 Krupenkin T N, Taylor J A, Schneider T M, Yang S. From rolling ball to complete wetting: the dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces. *Langmuir*, 2004, 20: 3824~3827
 - 50 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Farad Soc*, 1944, 40: 546~551

- 51 Ollivier H. Recherches sur la capillarité. *Ann Chim Phys*, 1907, 10: 229~288
- 52 Moilliet J L, ed. Waterproofing and Water-repellency. Amsterdam: Elsevier. 1963
- 53 Busscher H J, Stokroos I, van der Mei H C, et al. Preparation and characterization of superhydrophobic FEP-teflon surfaces. *J Adhes Sci Technol*, 1992, 6: 347~356
- 54 Kunugi Y, Nonaku T, Chong Y B, Watanabe N. Preparation of ultrahydrophobic electrodes and their electrochemical properties. *J Electroanal Chem*, 1993, 353: 209~215
- 55 Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett*, 2003, 3: 1701~1705
- 56 Lucas R. Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid Zeitschrift*, 1918, 23: 15~22
- 57 Washburn E W. The dynamics of capillary flow. *Phys Rev*, 1921, 17: 273~283
- 58 Middleman S. Modeling Axisymmetric Flows: Dynamics of Films Jets and Drops. San Diego: Academic Press. 1995
- 59 Krotov V V, Rusanov A I. Physicochemical Hydrodynamics of Capillary Systems. London: Imperial College Press. 1999
- 60 Raphael E. Capillary rise of a wetting fluid in a semi-circular groove. *J Phys France*, 1989, 50: 485~491
- 61 Summ B D, Chadov A V, Raud E A, Goryunov Y V. Laws governing the spreading of liquids over the surface of solids. *Kolloidn Zh*, 1980, 42: 1010~1014
- 62 Mann J A, Romero L, Rye R R, Yost F G. Flow of simple liquids down narrow V grooves. *Phys Rev E*, 1995, 52: 3967~3972
- 63 Romero L A, Yost F G. Flow in an open channel capillary. *J Fluid Mech*, 1996, 322: 109~129
- 64 Weislogel M M, Lichter S. Capillary flow in an interior corner. *J Fluid Mech*, 1998, 373: 349~378
- 65 Dunn P D, Reay D A. Heat Pipes. Oxford: Pergamon Press. 1978
- 66 Faghri A, Juhasz A J, Mahefkey T, eds. Heat Pipes and Capillary Pumped Loops. New York: ASME. 1993
- 67 Neimark A V, Ruetsch S, Kornev K G, et al. Hierarchical pore structure and wetting properties of single-wall carbon nanotube fibers. *Nano Lett*, 2003, 3: 419~423
- 68 Hauksbee F. An account of an experiment touching the direction of a drop of oil of oranges, between two glass planes, towards any side of them that is nearest press'd together. *Philosoph Transact*, 1712, 27: 395~396
- 69 Bouasse H. Capillarité, phénomènes Superficiels. Paris: Delagrave. 1924
- 70 Weislogel M M. Spontaneous capillary flow in partially coated tubes. *AIChE J*, 1997, 43: 645~654
- 71 Marangoni C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. *Ann Phys Chem*, 1871, 143: 337~354
- 72 Bico J, Quere D. Self-propelling slugs. *J Fluid Mech*, 2002, 467: 101~127
- 73 Sammarco T S, Burns M A. Thermocapillary pumping of discrete drops in microfabricated analysis devices. *AIChE J*, 1999, 45: 350~366
- 74 Makihara M, Sato M, Shimokawa F, Nishida Y. Micromechanical optical switches based on thermocapillary integrated in waveguide substrate. *J Lightwave Technol*, 1999, 17: 14~18
- 75 Brochard F. Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. *Langmuir*, 1989, 5: 432~438
- 76 Chaudhury M K, Whitesides G M. How to make water run uphill. *Science*, 1992, 256: 1539~1541
- 77 Daniel S, Chaudhury M K. Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration. *Langmuir*, 2002, 18: 3404~3407
- 78 Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Lightdriven motion of liquids on a photoresponsive surface. *Science*, 2000, 288: 1624~1626
- 79 Ishihara K, Okazaki A, Negishi N, et al. Photo-induced change in wettability and binding ability of azoaromatic polymers. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 239~245
- 80 Dos Santos F D, Ondarçuhu T. Freerunning droplets. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 2972~2975
- 81 Bain C D, Burnett-Hall G D, Montgomerie R R. Rapid motion of liquid drops. *Nature*, 1994, 372: 414~415
- 82 Hare F F, Zisman W A. Autophobic liquids and the properties of their adsorbed films. *J Phys Chem*, 1955, 59: 335~340
- 83 Lord Rayleigh. Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water. *Proc Roy Soc London*, 1890, 47: 364~367
- 84 Marcellin A. Les solutions superficielles—Fluides a deux dimensions. *Ann de Phys*, 1925, 4: 459~527
- 85 Nakata S, Iguchi Y, Ose S, et al. Self-rotation of a camphor scraping on water: new insight into the old problem. *Langmuir*, 1997, 13: 4454~4458
- 86 Lippmann G. Relations entre les phenomenes electriques et capillaires. *Ann Chim Phys*, 1875, 5: 494~548
- 87 Helmholtz H L F. Wissenschaftliche Abhandlungen I. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1882, 925
- 88 Burdon R S, Oliphant M L. The problem of the surface tension of mercury and the action of aqueous solutions on a mercury surface. *Transact Faraday Soc*, 1927, 23: 205~213
- 89 Moller H G. Elektrolytische vorgange an der elektrodenoberfläche. überspannung und elektrokapillarität. *Z Phys Chem*, 1908, 65: 226~254
- 90 Kabanov B, Frumkin A. Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen. *Z Phys Chem*, 1933, A165: 433~452
- 91 Smolders C A. Contact angles—wetting and de-wetting of mercury 3. *Rec Trav Chim*, 1961, 80: 699~720
- 92 Billet D F, Hough D B, Ottewil R H. Studies on the contact angle of the charged silver iodide-solution-vapour interface. *J Electroanal Chem*, 1976, 74: 107~120
- 93 Laskowski J, Kitchener J A. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. *J Colloid Interface Sci*, 1969, 29: 670~679

- 94 Fokkink L G J, Ralston J. Contact angles on charged surfaces. *Coll Surf*, 1989, 36: 69~76
- 95 Chatelier R C, Drummond C J, Chan D Y C, et al. Theory of contact angles and the free energy of formation of ionizable surfaces. *Langmuir*, 1995, 11: 4122~4128
- 96 Digilov R. Charge-induced modification of contact angle: the secondary electrocapillary effect. *Langmuir*, 2000, 16: 6719~6723
- 97 Chou T. Geometry-dependent electrostatics near contact lines. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 106101~106104
- 98 Dahms H. Electrocapillary measurements at the interface insulator-electrolytic solution. *J Electrochem Soc*, 1969, 116: 1532~534
- 99 Chudleigh P W. Mechanism of charge transfer to a polymer surface by a conducting liquid contact. *J Appl Phys*, 1976, 47: 4475~4483
- 100 Vallet M, Berge B, Vovelle L. Electrowetting of water and aqueous solutions on PET insulating films. *Polymer*, 1996, 37: 2465~2470
- 101 Vallet M, Vallade M, Berge B. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *Eur Phys J*, 1999, B11: 583~591
- 102 Welters W J J, Fokkink L G J. Fast electrically switchable capillary effects. *Langmuir*, 1998, 14: 1535~1538
- 103 Kang K H. How electrostatic fields change contact angle in electrowetting. *Langmuir*, 2002, 18: 10318~10322
- 104 Cho S K, Moon H, Kim C J. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *J Microelectromech Syst*, 2003, 12: 70~80
- 105 Berge B, Peseux J. Variable focal lens controlled by an external voltage: an application of electrowetting. *Eur Phys J*, 2000, E3: 159~163
- 106 Lea M C. Electrocapillary devices. U S Patent No. 4, 583, 824, 1986
- 107 Roques-Carmes T, Hayes R A, Feenstra B J, Schlangen LJM. Liquid behavior inside a reflective display pixel based on electrowetting. *J Appl Phys*, 2004, 95: 4389~4396
- 108 Buehrle J, Herminghaus S, Mugele F. Interface profiles near three-phase contact lines in electric fields. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 086101~086104
- 109 Kang K II, Kang I S, Lee C M. Wetting tension due to Coulombic interaction in charge-related wetting phenomena. *Langmuir*, 2003, 19: 5407~5412
- 110 Volkoviski V. Sur les tourbillons en festons. *Compt Rend Acad Sci Paris*, 1935, 200: 1285~1287
- 111 Hershey A V. Ridges in a liquid surface due to the temperature dependence of surface tension. *Phys Rev*, 1939, 56: 204
- 112 Glinski J, Chavepeyer G, Platten J K, De Saedeleer C. Interfacial tension and interface phase transitions in two-phase waterlong-chained alcohols systems. *J Colloid Interface Sci*, 1993, 158: 382~387
- 113 Ludviksson V, Lightfoot E N. The dynamics of thin liquid films in the presence of surface-tension gradients. *AIChE J*, 1971, 17: 116~1173
- 114 Hitt D L, Smith M K. Radiation-driven thermocapillary flows in optically thick liquid films. *Phys Fluids A*, 1993, 5: 2624~2632
- 115 Schatz M F, Grigoriev R O, Garnier N. Optical manipulation of microscale fluid flow. *Bull Am Phys Soc*, 2002, 47: 49 and *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 054501-1-4
- 116 Troian S M, Herbolzheimer E, Safran S A, Joanny J F. Fingering instabilities of driven spreading films. *Europhys Lett*, 1989, 10: 25~30
- 117 Kataoka D E, Troian S M. A theoretical study of instabilities at the advancing front of thermally driven coating films. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 192: 350~362
- 118 Spaid M A, Homsy G M. Stability of Newtonian and viscoelastic dynamic contact lines. *Phys Fluids*, 1996, 8: 460~478
- 119 Kataoka D E, Troian S M. Patterning liquid flow on the microscopic scale. *Nature*, 1999, 402: 794~797
- 120 Darhuber A A, Valentino J P, Troian S M, Wagner S. Thermocapillary actuation of droplets on chemically patterned surfaces by programmable microheater arrays. *J Microelectromech Syst*, 2003, 12: 873~879
- 121 Brzoska J B, Brochard-Wyart F, Rondelez F. Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. *Langmuir*, 1993, 9: 2220~2224
- 122 Chen J Z, Troian S M, Darhuber A A, Wagner S. Effect of contact angle hysteresis on thermocapillary droplet propulsion. *J Appl Phys*, 2005, 97, 014906: 1~9
- 123 Ford M L, Nadim A. Thermocapillary migration of an attached drop on a solid surface. *Phys Fluids*, 1994, 6: 3183~3185
- 124 Smith M K. Thermocapillary migration of a two-dimensional liquid droplet on a solid surface. *J Fluid Mech*, 1995, 294: 209~230
- 125 Yarin A L, Liu W, Reneker D H. Motion of droplets along thin fibers with temperature gradient. *J Appl Phys*, 2002, 91: 4751~4760
- 126 Cazabat A M, Heslot F, Troian S M, Carles P. Fingering instability of thin spreading films driven by temperature gradients. *Nature*, 1990, 346: 824~826
- 127 Darhuber A A, Chen J Z, Davis J M, Troian S M. A study of mixing in thermocapillary flows on micropatterned surfaces. *Phil Trans R Soc London*, 2004, A362: 1037~1058
- 128 Quincke G. Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungerscheinungen. *Ann Phys Chem*, 1888, 35: 580~642
- 129 Karlsson R, Karlsson M, Karlsson A, et al. Moving-wall driven flows in nanofluidic systems. *Langmuir*, 2002, 18: 4186~4190
- 130 Levich V. The damping of waves by surface-active substances I. *Acta Physicochim URSS*, 1941, 14: 307~328
- 131 Scriven L E. Dynamics of a fluid interface-equation of motion for Newtonian surface fluids. *Chem Eng Sci*, 1960, 12:

- 98~108
- 132 Shin J Y, Abbott N L. Using light to control dynamic surface tensions of aqueous solutions of water soluble surfactants. *Langmuir*, 1999, 15: 4404~4410
- 133 Christiansen C. Kapillarelektische Bewegungen. *Ann Phys*, 1903, 12: 1072~1079
- 134 Paalzow A. Ueber einige Bewegungserscheinungen innerhalb des Schließungsbogens der galvanischen Kette. *Ann Phys Chem*, 1858, 104: 413~421
- 135 Bernstein J. Chemotropische bewegung eines quecksilbertropfens—zur theorie der amöboiden bewegung. *Archiv für Physiologie*, 1900, 80: 628~637
- 136 Erman P. Wahrnehmungen über das gleichzeitige entstehen von mechanischer cohärenz und chemischer verwandtschaft. *Ann Phys*, 1809, 32: 261~292
- 137 Levich V G. Physicochemical Hydrodynamics. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall. 1962
- 138 Beni G, Hackwood S, Jackel J L. Continuous electrowetting effect. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 912~914
- 139 O'Connell S T, Thompson P A. Molecular dynamics-continuum hybrid computations: a tool for studying complex fluid flows. *Phys Rev E*, 1995, 52: 5792~5795
- 140 Nie X B, Chen S Y, E W N, Robbins M O. A continuum and molecular dynamics hybrid method for micro- and nano-fluid flow. *J Fluid Mech*, 2004, 500: 55~64
- 141 Darhuber A A, Troian S M, Davis J M, Miller S M, Wagner S. Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces. *J Appl Phys*, 2000, 88: 5119~5126
- 142 Derjaguin B. Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying and the theory of photo- and motion picture film coating. *Dokl Acad Sci URSS*, 1943, 39: 13~16
- 143 Landau L, Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim URSS*, 1942, 17: 42~54
- 144 Biebuyck H A, Whitesides G M. Selforganization of organic liquids on patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold. *Langmuir*, 1994, 10: 2790~2793
- 145 Xia Y, Yin Y, Lu Y, McLellan J. Templateassisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 907~918

(中国科学院力学研究所 郑旭译
自 Principles of microfluidic a ctuation
by modulation of surface stresses.
Annu Rev Fluid Mech, 2005, 37: 425~455.
中国科学院力学研究所 李战华,
清华大学工程力学系 朱克勤 校)

PRINCIPLES OF MICROFLUIDIC A CTUATION BY MODULATION OF SURFACE STRESSES*

Anton A. Darhuber[†] Sandra M. Troian

School of Engineering and Applied Science, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA

Abstract Development and optimization of multifunctional devices for fluidic manipulation of films, drops, and bubbles require detailed understanding of interfacial phenomena and microhydrodynamic flows. Systems are distinguished by a large surface to volume ratio and flow at small Reynolds, capillary, and Bond numbers are strongly influenced by boundary effects and therefore amenable to control by a variety of surface treatments and surface forces. We review the principles underlying common techniques for actuation of droplets and films on homogeneous, chemically patterned, and topologically textured surfaces by modulation of normal or shear stresses.

Keywords microfluidics, Marangoni stress, thermocapillary flow, textured surfaces, droplet actuation, micro-patterned flow

[†] E-mail: darhuber@princeton.edu