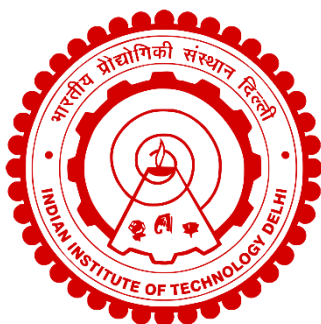


INSTABILITIES IN INHOMOGENEOUS/NANOPARTICLE- LADEN THIN LIQUID FILMS UNDER DIFFERENT FORCE FIELDS

MANGA RAMYA DURGA



**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI**

AUGUST 2024

© Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2024

INSTABILITIES IN INHOMOGENEOUS/NANOPARTICLE- LADEN THIN LIQUID FILMS UNDER DIFFERENT FORCE FIELDS

by

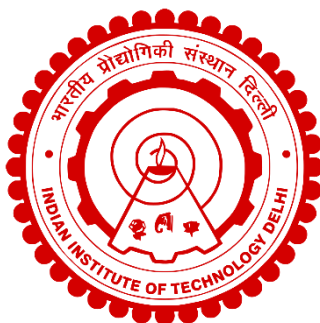
Manga Ramya Durga

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

Submitted

In fulfillment of the requirements for the degree of **Doctor of Philosophy**

to the



INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

August 2024

CERTIFICATE

It is certified that the work contained in the thesis entitled “**INSTABILITIES IN INHOMOGENEOUS/NANOPARTICLE-LADEN THIN LIQUID FILMS UNDER DIFFERENT FORCE FIELDS**” by Manga Ramya Durga, has been carried out under my supervision and that this work has not been submitted elsewhere for a degree.

Prof. Jayati Sarkar

Professor,

Department of Chemical Engineering,

Indian Institute of Technology, Delhi.

Acknowledgments

First, I express my profound gratitude to my supervisor, Prof. Jayati Sarkar, whose dedicated guidance and supervision has been instrumental in shaping not only the trajectory of this research but also my growth as a researcher. Prof. Jayati Sarkar's approachability and patience have fostered an atmosphere conducive to learning, and her support, both professionally and personally, throughout the research period, has been an invaluable asset.

I extend my thanks to my doctoral committee members, Prof. Rajesh Khanna, Prof. Paresh Chokshi, and Prof. Arghya Samantha, for their valuable feedback, which played a major role in shaping the current form of this thesis.

My gratitude also goes to IIT Delhi and Chemical Engineering Department for providing me with the opportunity to commence my research journey and access to facilities.

Heartfelt appreciation is extended to Ms. Bhawana Yadav and Dr. Shikha Srivastava, exemplary roommates who assumed the roles of caring elder sisters and vigilant chaperons during my time in Delhi. Additionally, I thank my former lab mates, Dr. Sunita and Dr. Surita Basu, for their consistent concern and thoughtful inquiries about my well-being, fostering a sense of camaraderie beyond the professional realm.

I am profoundly indebted to my parents, the pillars of my strength. My heartfelt gratitude extends to my father, who instilled in me the importance of nurturing a passionate interest in my chosen topics from my childhood onwards. His unconditional support has been instrumental in helping me achieve my goals. Equally, I am deeply thankful for my mother's enduring support, which persisted even as my career choices led me to distant cities.

In the tapestry of my life, my siblings, Sravani and Naga Sai, emerge as both cheerleaders and confidants, lending their invaluable support. Special appreciation goes to my dear ammamma for her boundless, unconditional love and the delectable food that grace our shared moments.

I extend my deepest gratitude to my husband, Mr. Naresh, who seamlessly integrated into the final chapters of my doctoral journey, evolving into my trusted confidant. I am immensely thankful for his support, encouragement, and, notably, for standing as my proxy in various family occasions during this period. I also, extend my heartfelt gratitude to my mother-in-law

for her understanding and the daily phone calls that have been a consistent source of support and connection.

I extend my sincere gratitude to Ranga Lakshmi ma'am and all the teachers of ZPH School Zampani, Brilliant Tutorials, RGUKT-Nuzvid, and IIT Roorkee for their contribution to foundation of my knowledge and skills, which form the backbone of my accomplishments. Each institution has left a significant mark on my academic journey.

Manga Ramya Durga

Abstract

Substrates with nano-scale patterns have diverse applications, including in MEMS/NEMS, lab-on-chip, medical, water-collecting devices, bio-scaffolds, thin film solar cells, organic semiconductors, integrated circuits, and more. Compared to traditional lithography techniques, one of the most cost-effective and straightforward methods to create small-length scale patterns is the self-organizing thin liquid films on a solid substrate through dewetting under attractive intermolecular or external forces such as magnetic or electric forces. Experimental and numerical studies have systematically investigated the dewetting of thin films under different force fields. Most theoretical studies of thin film dewetting rely on the thin film equation derived by simplifying the Navier-Stokes (NS) equations using the lubrication approximation. However, this approximation assumes small slopes and negligible inertia, which may not be accurate for metallic thin films or magnetizable liquid thin films subjected to magnetic fields, where high asperity ratio patterns defy the small slope assumption. In the case of thin films composed of incompatible polymer blends or metallic alloys, simultaneous phase separation and dewetting occur. A comprehensive understanding of the dewetting of complex thin liquid films often necessitates solving the NS equations without simplification.

This thesis explored the dewetting of non-magnetizable and magnetizable thin liquid films under intermolecular, magnetic, or both force fields. Films are sandwiched between the two solid, homogeneous, impermeable substrates with a gap occupied by the bounding fluid. Depending on the nature of thin liquid film, the stability analysis of thin films is carried out either by thin film equation or by indirectly solving the NS equations without any simplification using the lattice Boltzmann method (LBM).

First, we studied the dewetting of non-magnetic, inhomogeneous liquid thin films under attractive intermolecular interactions using the thin film equation, and air is the bounding fluid. Thin film is inhomogeneous with respect to viscosity, which is dependent on film thickness, and is considered a decrease in viscosity with a decrease in film thickness. The variation of the viscosity with the thickness is dictated by the parameters M_1 , p , and r_g ; the latter parameter is the radius of gyration. For these films, under van der Waals (vdW) force between the interfaces of film-air and bottom substrate-film, T. Kotni et al. reported sub-spinodal length scales if the film's mean thickness (h_o) lies in the spinodal range which depends on the viscosity

parameters. Because of the possibility of reducing the length scales further compared to the length scales from the dewetting of inhomogeneous thin films under vdW force, the first objective thesis considered attractive short-range force between the interfaces of film-air and top substrate-air, along with the vdW force. The decay length (l_p) determines the distance from the top substrate in which short-range force is effective.

To study the effect of short-range force on the dominant length scales (λ_{dom}) along with the vdW force, the thin film equation, a nonlinear degenerate parabolic fourth-order partial differential equation, is discretized in space by second-order central finite difference scheme (FDM), and time-integrated using Gear's algorithm. Depending upon the top surface position (d) and l_p , the film experiences a short-range force in different stages of dewetting. At very low values of d ($> h_o$) or higher values of l_p , short-range force interferes with the bottom dewetting and forms a single hole in λ_{dom} . Whereas at lower l_p values, the film experiences a short-range force in the hole growth face and forms more than one hole in λ_{dom} . At lower l_p values, a maximum number of holes in λ_m will form when the strength of the short-range force ($|S^{AB}| < |S^{LW}|$) is moderate, the top surface is at $2h_o$, and when h_o is in the spinodal range.

Understanding the detailed dewetting mechanism and pattern formation from the complex thin film on various substrates requires directly solving the NS equations. In this pursuit, the thesis's second objective focused on dewetting non-magnetizable thin liquid films under vdW force by indirectly solving the NS equations using one of the mesoscopic approaches, the LBM. Unlike traditional CFD techniques, it is not computationally intensive, and implementation is straightforward. The LBM significantly reduces the compute time due to its highly parallelizable nature.

In this objective, the bounding fluid is assumed to be a vapor of a liquid, so one of the simplest LBM multiphase methods, the pseudopotential method, was employed. The stability analysis is carried out in 2D and 3D using a single-component multiphase (SCMP) pseudopotential LBM with a multiple-time relaxation (MRT) time collision operator at the liquid and vapor density ratio 98.48. D2Q9 (D2 represents two-dimension and Q9 represents nine possible microscopic velocities in which a particle can move) and D3Q15 (D3 represents three-dimension and Q15 represents fifteen possible microscopic velocities in which a particle can move) lattice models are used in 2D and 3D, respectively. In-house codes are developed using C language, and the 3D LBM codes have been parallelized using a message-passing interface

(MPI). The reported dewetting stages, namely, the arrangement of fluctuations on a dominant wavelength, hole formation, and expansion, are successfully observed with the present numerical method in both the dimensions. The breakup of liquid threads between the holes into droplets due to Rayleigh instability has also been captured in 3D. In 2D, at the time of initial rupture of the film the average dominant wavelength $\left((\lambda_{dom,rup})_{avg}\right)$ is calculated by DFT (discrete Fourier transform) and it was observed that $(\lambda_{dom,rup})_{avg}$ was much greater than that predicted by linear stability analysis $\lambda_{dom,LSA}$, using lubrication approximation. The study reveals that this deviation can be contributed to the shear stresses present at the interface, high contact angles, and diffused interface.

In the third objective, the stability of ferrofluid thin liquid films under magnetic and vdW forces is studied. Ferrofluids are colloidal suspensions of magnetic nanoparticles of less than 15 nm diameter. The present work considered ferrofluid as a single-phase, magnetizable liquid; this assumption is valid when the concentration of magnetic particles is less than 0.1. Along with the NS equations, Maxwell's equations of magnetism also play a role in dictating the stability of ferrofluid thin films. The resultant equation for magnetic potential obtained from Maxwell's equation is discretized using a second-order central finite volume scheme (FVM). The resulting system of linear equations is solved using the alternating direction implicit method. The FVM algorithm is coupled with the SCMP MRT LBM algorithm, collectively known as hybrid LBM (HLBM); hybrid is due to two different numerical approaches used to solve NS and Maxwell equations.

An in-house code of the HLBM algorithm was developed, and the stability of linearly magnetizable ferrofluid thin films under different magnetic field directions along with vdW force was studied. The instability of the interface depends on the nature of the vdW force, the direction of the external magnetic field, $Bo_m \left(= \frac{\mu_o h_o H_o^2}{2\gamma}\right)$, and the permeability ratio of thin film and bounding fluid $\left(\frac{\mu_l}{\mu_v}\right)$. If the ferrofluid completely wets the substrate under the horizontal magnetic field, the interface oscillates in the longitudinal direction when $Bo_m > Bo_{cri}$. Whereas under the vertical magnetic field, undulations at the interface grow into peaks. The number of peaks is a function of $Bo_m, \frac{\mu_l}{\mu_v}$, and h_o . Also, the drop is pinching under the vertical magnetic field due to Plateau instability. At high values of Bo_m and $\frac{\mu_l}{\mu_v}$, elongation of the drop increases, resulting in more than one daughter droplet, whereas at low values, the

entire drop detaches from the substrate. The dewetting of the film is observed under both the horizontal and vertical magnetic fields when $A_{eff} > 0$. The number of drops depends on the strength of the vdW and magnetic forces.

The last objective of the thesis investigated the stability of temperature-sensitive (TS) ferrofluid thin films under a magnetic field without vdW force. The NS and Maxwell equations are solved using the HLBM algorithm, and the energy equation is discretized in space by FDM and time-integrated using the fourth-order RK method; the coupled algorithm is called thermal HLBM (THLBM) algorithm and the code is developed in-house. Assumed that the magnetization of ferrofluid is a linear function of an external magnetic field and temperature for this case, the magnetic force is twice that of the temperature-insensitive (TIS) ferrofluids. The physical properties of the ferrofluid and bounding fluid are independent of temperature except for density and surface tension. In the pseudopotential method, multiphase is achieved by introducing the interaction force between the particles, which is a function of local density and temperature, which automatically leads to the surface tension as a function of temperature. In the early stages of instability of TS ferrofluid thin films under a vertical magnetic field, the deformation of the interface is only due to the magnetic force. However, in the later stages, the Marangoni flow also assists the peak formation due to the temperature variation along the interface as the interface deforms. The height and number of peaks for TS ferrofluid are more than those of the TIS ferrofluid film at a particular h_o and Bo_m . Also, the peaks are forming earlier than in the case of TIS films because of the increased magnetic force and Marangoni flow.

सारांश

नैनो-स्तर के पैटर्न वाले सब्सट्रेट्स के विभिन्न अनुप्रयोग होते हैं, जिनमें MEMS/NEMS, लैब-ऑन-चिप, मेडिकल वॉटर-कलेक्टिंग डिवाइस, बायो-स्कैफोल्ड्स, थिन फिल्म सोलर सेल्स, ऑर्गेनिक सेमीकंडक्टर्स, इंटीग्रेटेड सर्किट्स आदि शामिल हैं। पारंपरिक लिथोग्राफी तकनीकों की तुलना में, ठोस सब्सट्रेट पर थिन तरल फिल्म की आत्म-संगठन के माध्यम से आकर्षक आणविक या बाहरी बलों जैसे कि चुंबकीय या विद्युत बलों के तहत छोटे लंबाई के पैटर्न बनाने के सबसे किफायती और सरल तरीकों में से एक है। विभिन्न बल क्षेत्रों के तहत थिन फिल्मों के डीवेटिंग का व्यवस्थित रूप से प्रयोगात्मक और संख्यात्मक अध्ययन किया गया है। थिन फिल्म डीवेटिंग के अधिकांश सैद्धांतिक अध्ययन ल्यूब्रिकेशन एप्रॉक्सिमेशन का उपयोग करके नैवियर-स्टोक्स (NS) समीकरणों को सरल बनाकर प्राप्त थिन फिल्म समीकरण पर निर्भर करते हैं। हालाँकि, यह एप्रॉक्सिमेशन छोटे ढलान और नगण्य जड़ता को मानता है, जो कि चुंबकीय क्षेत्रों के तहत उच्च अस्पेरिटी अनुपात पैटर्न वाले धातु थिन फिल्मों या चुंबकीय तरल थिन फिल्मों के लिए सटीक नहीं हो सकता है, जहाँ छोटे ढलान मान्य नहीं होते। असंगत पॉलिमर ब्लेंड्स या धातु मिश्र धातुओं से बनी थिन फिल्मों के मामले में, एक साथ चरण पृथक्करण और डीवेटिंग होती है। जटिल थिन तरल फिल्मों के डीवेटिंग की व्यापक समझ के लिए अक्सर बिना सरलीकरण के NS समीकरणों को हल करना आवश्यक होता है।

यह थीसिस चुंबकीय और गैर-चुंबकीय थिन तरल फिल्मों की डीवेटिंग का अध्ययन करती है जो अंतःआणविक, चुंबकीय, या दोनों बल क्षेत्रों के तहत होती हैं। फिल्में दो ठोस, समरूप, अभेद्य सब्सट्रेट्स के बीच सैंडविच की जाती हैं, जिनके बीच गैप को एक बाउंडिंग फ्लुइड द्वारा भरा जाता है। थिन तरल फिल्म की प्रकृति के आधार पर, स्थिरता विश्लेषण थिन फिल्म समीकरण के द्वारा या बिना किसी सरलीकरण के NS समीकरणों को अप्रत्यक्ष रूप से

हल करके किया जाता है, जिसके लिए लैटिस बोल्ट्जमैन विधि (LBM) का उपयोग किया जाता है।

सबसे पहले, हमने आकर्षक अंतःआणविक अंतःक्रियाओं के तहत गैर-चुंबकीय, असमान तरल थिन फिल्मों की डिवेटिंग का अध्ययन किया, जिसमें एयर बाउंडिंग फ्लुइड के रूप में कार्य करता है। थिन फिल्म को फिल्म की मोटाई के संबंध में असमान माना जाता है, जिसमें मोटाई के घटने के साथ विस्कोसिटी में कमी आती है। विस्कोसिटी की मोटाई के साथ भिन्नता को M_1 , p , और r_g नामक मापदंडों द्वारा निर्देशित किया जाता है; यहाँ r_g पैरामीटर गाइरेशन की त्रिज्या है। T. Kotni et al. ने रिपोर्ट किया है कि अगर फिल्म की औसत मोटाई (h_o) स्पिनोडल रेंज में है, तो फिल्म की लंबाई में कमी होती है, जो विस्कोसिटी मापदंडों पर निर्भर करती है। चूंकि vdW बल के तहत विषम थिन फिल्मों के डिवेटिंग से प्राप्त लंबाई की तुलना में लंबाई में कमी की संभावना है, इसलिए शोध प्रबंध के पहले उद्देश्य ने फिल्म-एयर और शीर्ष सबस्ट्रेट-एयर इंटरफेस के बीच आकर्षक शॉर्ट-रेंज बल पर विचार किया है। क्षय लंबाई (l_p) वह दूरी निर्धारित करती है जिसमें शीर्ष सबस्ट्रेट से शॉर्ट-रेंज बल प्रभावी होता है।

शॉर्ट-रेंज बल का प्रभावी लंबाई पैमाने (λ_{dom}) पर प्रभाव का अध्ययन करने के लिए, थिन फिल्म समीकरण, जो एक गैर-रेखीय अपघटित पैराबोलिक चौथी क्रम की आंशिक अंतर समीकरण है, को केंद्रीय फिनाइट डिफरेंस योजना (FDM) द्वारा डिस्क्रीटाइज़ किया गया और “गियर के एल्गोरिदम” का उपयोग करके समय-एकीकरण किया गया। शीर्ष सतह की स्थिति d और l_p के आधार पर, फिल्म डिवेटिंग के विभिन्न चरणों में शॉर्ट-रेंज बल का अनुभव करती है। बहुत कम d ($> h_o$) या उच्च l_p मानों पर, शॉर्ट-रेंज बल निचली डिवेटिंग में हस्तक्षेप करती है और λ_{dom} में एकल छेद बनाती है। जबकि कम l_p मानों पर, फिल्म छेद वृद्धि चरण में शॉर्ट-रेंज बल का अनुभव करती है और λ_{dom} में एक से अधिक छेद बनाती है। अधिकतम

संख्या में छेद कम l_p मानों पर बनते हैं जब शॉर्ट-रेंज बल की ताकत ($|S^{AB}| < |S^{LW}|$) मध्यम होती है, शीर्ष सतह $2h_o$ पर होती है, और h_o स्पिनोडल सीमा में होता है।

जटिल थिन फिल्म से विभिन्न सब्सट्रेट्स पर पैटर्न बनाने और डिवेटिंग के विस्तृत तकनीक को समझने के लिए NS समीकरणों को सीधे हल करना आवश्यक होता है। इस प्रयास में, थीसिस का दूसरा उद्देश्य वैन डेर वाल्स बल के तहत गैर-चुंबकीय थिन तरल फिल्मों की डिवेटिंग का अध्ययन करना था, जिसे एक मीजोस्कोपिक विधि, LBM का उपयोग करके अप्रत्यक्ष रूप से हल किया गया। पारंपरिक CFD तकनीकों के विपरीत, यह बहुत ज्यादा कंप्यूटेशनल रूप से गहन नहीं है, और इसे लागू करना भी सरल है। LBM अपने उच्च स्तर परलेलाइज़ेबल प्रकृति के कारण कंप्यूट समय को काफी हद तक कम कर देता है।

इस उद्देश्य में, बाउंडिंग फ्लुइड को एक तरल का वाष्प माना गया, इसलिए एक सिंगल-फेज़ LBM मल्टीफेज़ विधि, स्यूडोपोटेंशियल विधि, का उपयोग किया गया। स्थिरता विश्लेषण 2D और 3D में सिंगल-कंपोनेंट मल्टीफेज़ (SCMP) स्यूडोपोटेंशियल LBM के साथ किया गया, जिसमें लिक्विड और वाष्प की घनत्व अनुपात 98.48 थी। 2D और 3D में क्रमशः D2Q9 (D2 दो-आयाम को दर्शाता है और Q9 नौ संभावित सूक्ष्म गति को दर्शाता है जिसमें एक कण चल सकता है) और D3Q15 (D3 तीन-आयाम को दर्शाता है और Q15 पंद्रह संभावित सूक्ष्म गति को दर्शाता है जिसमें एक कण चल सकता है) लैटिस मॉडल का उपयोग किया गया। इन-हाउस कोड्स C भाषा का उपयोग करके विकसित किए गए, और 3D LBM कोड्स को मैसेज-पासिंग इंटरफेस (MPI) का उपयोग करके परलेलाइज़ किया गया। वर्तमान संख्यात्मक विधि में दोनों आयामों में डिवेटिंग के चरण, जैसे कि प्रमुख वेवलेंथ पर उतार-चढ़ाव की व्यवस्था, छेद का निर्माण और विस्तार, सफलतापूर्वक देखा गया। 3D में रेलेग अस्थिरता के कारण छेदों के बीच तरल धागों का टूटना और बूंदों में टूटना भी देखा गया। 2D में, फिल्म के प्रारंभिक टूटने के समय औसत प्रमुख वेवलेंथ $((\lambda_{dom, rup})_{avg})$ की गणना DFT (डिस्क्रेट फूरियर

ट्रांसफॉर्म) द्वारा की गई और यह देखा गया कि $(\lambda_{dom, rup})_{avg}$ को लुब्रिकेशन एप्रॉक्सिमेशन का उपयोग करके लीनियर स्थिरता विश्लेषण द्वारा पूर्वानुमानित वेवलेंथ $\lambda_{dom, LSA}$ से बहुत अधिक थी। अध्ययन से पता चलता है कि यह विचलन इंटरफेस पर मौजूद शियर तनाव, उच्च संपर्क कोण, और विसरित इंटरफेस के कारण हो सकता है।

तीसरे उद्देश्य में, चुंबकीय और वैन डेर वाल्स बलों के तहत फेरोफ्लुइड थिन तरल फिल्मों की स्थिरता का अध्ययन किया गया। फेरोफ्लुइड्स चुंबकीय नैनोकणों के कोलॉइडल सस्पेंशन होते हैं, जिनका व्यास 15 nm से कम होता है। वर्तमान काम में फेरोफ्लुइड को एकल-चरण, चुंबकीय तरल माना गया; यह मान्यता तब मान्य होती है जब चुंबकीय कणों का संकेंद्रण 0.1 से कम होता है। NS समीकरणों के साथ-साथ मैक्सवेल के चुंबकत्व के समीकरण भी फेरोफ्लुइड थिन फिल्मों की स्थिरता को निर्धारित करने में भूमिका निभाते हैं। मैक्सवेल समीकरण से प्राप्त मैग्नेटिक पोटेंशियल के लिए परिणामी समीकरण को दूसरे क्रम के केंद्रीय फिनाइट वॉल्यूम योजना (FVM) का उपयोग करके डिस्क्रीटाइज़ किया जाता है। परिणामी रैखिक समीकरणों की प्रणाली को आल्टरनेटिंग डायरेक्शन इम्प्लिसिट का उपयोग करके हल किया जाता है। FVM एल्गोरिदम को SCMP MRT LBM एल्गोरिदम के साथ जोड़ा जाता है, जिसे सामूहिक रूप से हाइब्रिड LBM (HLBM) कहा जाता है; हाइब्रिड इसलिए है क्योंकि NS और मैक्सवेल समीकरणों को हल करने के लिए दो विभिन्न संख्यात्मक विधियों का उपयोग किया गया है।

HLBM एल्गोरिदम का इन-हाउस कोड विकसित किया गया, और वैन डेर वाल्स बल के साथ-साथ विभिन्न चुंबकीय क्षेत्र दिशाओं के तहत रेखीय रूप से चुंबकीय फेरोफ्लुइड थिन फिल्मों की स्थिरता का अध्ययन किया गया। इंटरफेस की अस्थिरता वैन डेर वाल्स बल की प्रकृति, बाहरी चुंबकीय क्षेत्र की दिशा, $Bo_m \left(= \frac{\mu_o h_o H_o^2}{2\gamma} \right)$, और थिन फिल्म और बाउंडिंग फ्लुइड का पारगम्यता अनुपात $\left(\frac{\mu_l}{\mu_v} \right)$ पर निर्भर करती है। यदि फेरोफ्लुइड सबस्ट्रेट को पूरी तरह से गीला

करता है और चुंबकीय क्षेत्र क्षैतिज होता है, तो इंटरफेस अनुप्रस्थ दिशा में तब कंपन करता है जब $Bo_m > Bo_{cri}$ होता है। जबकि चुंबकीय क्षेत्र लंबवत होता है, इंटरफेस पर उतार-चढ़ाव पीक में विकसित होते हैं। पीक की संख्या $Bo_m, \frac{\mu_l}{\mu_v}$, और h_o का एक फ़ंक्शन होती है। इसके अलावा, चुंबकीय क्षेत्र के तहत बूंद का पिंचिंग “प्लेटू अस्थिरता” के कारण होता है। उच्च Bo_m और $\frac{\mu_l}{\mu_v}$ मानों पर, बूंद की लंबाई बढ़ती है, जिससे एक से अधिक बूंदें बनती हैं, जबकि निम्न मानों पर पूरी बूंद सब्सट्रेट से अलग हो जाती है। जब $A_{eff} > 0$ होता है, तो फिल्म की डिवेटिंग क्षैतिज और लंबवत चुंबकीय क्षेत्रों के तहत देखी जाती है। ड्रॉप्स की संख्या वैन डेर वाल्स और चुंबकीय बलों की ताकत पर निर्भर करती है।

थीसिस के अंतिम उद्देश्य ने चुंबकीय क्षेत्र के तहत तापमान-संवेदनशील (TS) फेरोफ्लुइड थिन फिल्मों की स्थिरता का अध्ययन किया, जिसमें वैन डेर वाल्स बल शामिल नहीं था। NS और मैक्सवेल समीकरणों को HLBM एल्गोरिदम का उपयोग करके हल किया गया, और ऊर्जा समीकरण को FDM द्वारा डिस्क्रीटाइज़ किया गया और समय-एकीकृत RK-4th ऑर्डर विधि का उपयोग करके किया गया; इस संयुग्मित एल्गोरिदम को थर्मल HLBM (THLBM) एल्गोरिदम कहा जाता है और कोड इन-हाउस विकसित किया गया है। इस के लिए यह माना गया कि चुंबकीय क्षेत्र और तापमान के लिए फेरोफ्लुइड का चुंबकत्व एक रैखिक फ़ंक्शन होता है, तो चुंबकीय बल तापमान-असंवेदनशील (TIS) फेरोफ्लुइड्स की तुलना में दोगुना होता है। फेरोफ्लुइड और बाउंडिंग फ्लुइड के भौतिक गुण तापमान पर निर्भर नहीं होते हैं, सिवाय घनत्व और सतह तनाव के। स्यूडोपोटेंशियल विधि में, मल्टीफेज़ स्थानीय घनत्व और तापमान का फ़ंक्शन होने वाले कणों के बीच अंतःक्रिया बल की शुरुआत करके प्राप्त की जाती है, जो स्वचालित रूप से सतह तनाव को तापमान का फ़ंक्शन बनाता है। प्रारंभिक चरण में लंबवत चुंबकीय क्षेत्र के तहत TS फेरोफ्लुइड थिन फिल्मों की अस्थिरता के कारण इंटरफेस की विकृति केवल चुंबकीय बल के कारण होती है। हालांकि, बाद के चरणों में, जैसे ही इंटरफेस विकृत

होता है, इंटरफेस के साथ तापमान भिन्नता के कारण मारंगोनी प्रवाह भी पीक गठन में सहायता करता है। TS फेरोफ्लुइड के लिए ऊँचाई और पीक की संख्या विशेष h_o और Bo_m पर TIS फेरोफ्लुइड फिल्म की तुलना में अधिक होती है। इसके अलावा, बड़े हुए चुंबकीय बल और मारंगोनी प्रवाह के कारण पीक TIS फिल्मों की तुलना में पहले बनती हैं।

Contents

Certificate	ii
Acknowledgements	iii
Abstract	v
Hindi Abstract	ix
List of Figures	xix
List of Tables	xxiii
Nomenclature	xxiv
Abbreviations	xxviii
1 Introduction and Literature Review	1
1.1 Introduction	1
1.2 Literature review	2
1.2.1 Instabilities of non-magnetizable thin liquid films.....	2
1.2.2 Instabilities observed in ferrofluid flow.....	4
1.3 Research Gaps and objectives.....	5
1.4 Outline of thesis.....	7
2 Governing equations and numerical methods	9
2.1 General system of study.....	9
2.1.1 2.1.1 Description of the system.....	9
2.1.2 Navier-Stokes equations.....	10
2.2 Research Gap I: Thin film equation.....	10
2.2.1 Lubrication approximation of NS equations.....	11
2.2.2 Linear stability analysis.....	12
2.2.3 Non-dimensionalization of thin film equation.....	13
2.2.4 Numerical method.....	14
2.2.5 Boundary conditions.....	14
2.3 Research Gap II.....	14
2.3.1 Lattice Boltzmann method.....	15
2.3.1.1 Continuity equation.....	16
2.3.1.2 Momentum conservation equation.....	16
2.4 Discretized lattice Boltzmann equation.....	17

2.4.1	Algorithm of LBM.....	18
2.4.2	Implementation of boundary conditions in lattice space.....	18
2.4.2.1	Periodic BC.....	18
2.4.2.2	Halfway bounce-back BC.....	19
2.5	Research Gap III.....	20
2.5.1	Brief introduction about ferrofluids.....	20
2.5.2	Assumptions considered in mathematical modeling of ferrofluid flows.....	21
2.5.3	Governing equations.....	21
2.5.3.1	NS Equations.....	21
2.5.3.2	Maxwell Equations for magnetization.....	22
2.5.4	Numerical method.....	22
2.6	Research Gap IV.....	22
2.6.1	Governing equations.....	23
2.6.2	Numerical method.....	23
3	The numerical methods and validations	24
3.1	The DLBE with MRT collision operator for single-phase flows.....	24
3.1.1	Validation of MRT-LBM for D2Q9 lattice model.....	27
3.1.2	Parallelization of MRT-LBM 3D algorithm using MPI.....	27
3.1.3	Validation of MRT-LBM for D3Q15 lattice model.....	29
3.2	The SCMP LBM for multi-phase flows.....	29
3.2.1	Validation of SCMP LBM.....	31
3.2.1.1	Thermodynamic consistency.....	31
3.2.1.2	Laplace law.....	32
3.2.1.3	Oscillation of capillary wave.....	34
3.2.2	Spurious velocities.....	35
3.2.3	Interaction force between the solid and fluid.....	36
3.3	The FV and LB methods to solve Maxwell equation..	37
3.3.1	FV method.....	37
3.3.2	LB method.....	38
3.3.3	Comparison of numerical methods.....	39

3.4	HLBM algorithm.....	42
3.4.1	Deformation of ferrofluid drop immersed in a non-magnetic medium under an external vertical magnetic field.....	44
3.5	RK-4 th order scheme to solve the energy equation.....	47
3.6	The thermal HLBM algorithm	48
3.6.1	The validation of thermal HLBM by simulating Rayleigh-Bernard convection in the presence of a vertical magnetic field.....	49
3.7	Validation of liquid-vapor phase change model.....	52
4	Miniaturization of patterns under the attractive top surface in the case of inhomogeneous liquid thin films	55
4.1	Dewetting of inhomogeneous thin films under attractive vdW interactions (Ref. [25])	55
4.1.1	Sub-spinodal length scales.....	57
4.2	Miniaturization of patterns under the attractive top surface.....	59
4.2.1	Effect of short-range force parameters on dewetting of the thin film.....	60
4.2.2	Effect of position of top surface.....	62
4.3	Effect of viscosity parameters on the length scales in the presence of top force.....	63
4.4	Summary.....	64
5	Numerical simulation of spinodal dewetting using pseudopotential lattice Boltzmann method	65
5.1	Description of the system	65
5.2	Spinodal dewetting of homogeneous thin liquid film in 2D	66
5.3	Reasons for deviation from LSA.....	71
5.3.1	Bounding fluid effects.....	71
5.3.2	Contact angle.....	73
5.3.3	Inertial effects.....	76
5.4	Spinodal dewetting of thin liquid film in 3D.....	76
5.5	Summary.....	81
6	Numerical study of instability of ferrofluid thin film using hybrid lattice Boltzmann method	83
6.1	Instability of ferrofluid thin film under horizontal magnetic field.....	83

6.2	Instability of ferrofluid thin film under horizontal magnetic field along with the vdW force.....	85
6.3	Instability of ferrofluid thin film under vertical magnetic field.....	86
6.4	Instability of ferrofluid thin film under vertical magnetic field along with the attractive vdW force.....	90
6.4.1	Weak attractive vdW force.....	90
6.4.2	Strong magnetic and attractive vdW force.....	92
6.4.3	Weak magnetic field.....	94
6.5	Summary.....	94
7	Study of Instability of Temperature-Sensitive Ferrofluid Thin Films Using Hybrid Lattice Boltzmann Method	95
7.1	Description of the system.....	95
7.2	Instability of TIS ferrofluid thin film under vertical magnetic field.....	96
7.3	Condensation of vapor in the absence of a magnetic field.....	97
7.4	Instability of TIS ferrofluid thin film under vertical magnetic field.....	98
7.4	Summary.....	102
8	Conclusions and Future scope for work	103
8.1	Conclusions.....	103
8.2	Recommendations.....	104
	Bibliography	106
	Appendix	
A	Details of D3Q15 lattice structure.....	115
B	Derivation of magnetic force for ferrofluids.....	117

List of Figures

2.1	Schematic representation of thin liquid film with thickness $h(x, t)$ between two solid substrates with a gap filled by another fluid.....	10
2.2	Schematic representation of the LBM algorithm.....	18
2.3	Schematic representation of periodic boundary conditions.....	19
2.4	Schematic representation of halfway bounce-back conditions.....	20
2.5	Magnetic material under an external magnetic field.....	20
2.6	The mechanisms of alignment of magnetic moment of MNP under an external magnetic field (a) Brownian relaxation (b) Neel relaxation.....	21
3.1	The algorithm of the LBM with multiple-time relaxation time operator.....	26
3.2	Comparison of the velocities from the 2D MRT-LBM with the results reported by Ref. [93] for different values of Re . (a) the variation of normalized horizontal velocity along the vertical centreline, and (b) the variation of normalized vertical velocity along the horizontal centreline.....	28
3.3	Different layers in a computational sub-domain on each process.....	28
3.4	Comparison of the velocities from 3D MRT-LBM with the results reported by Ref. [95] for different values of Re . (a) the variation of normalized horizontal velocity along the vertical centreline, and (b) the variation of normalized vertical velocity along the horizontal centreline.....	29
3.5	Comparison of coexistence densities obtained from the present numerical simulations using CS EOS with the coexistence densities from the Maxwell equal construction area.	32
3.6	Numerical validation of Laplace law in both 2D and 3D.	33
3.7	The transient behavior of amplitude of capillary in both 2D and 3D.....	34
3.8	Magnitudes of spurious velocities (u^{spu}) at the interface of drop at $\tau_E = 3.33, \tau_\zeta = 2.86, \tau_q = 0.67$, and $\tau_\eta = 1.0$	35
3.9	At $T_r = 0.63$, the effect of relaxation parameters of MRT on spurious velocities.....	36
3.10	Different contact angles depending on the wall density (ρ_w) for CS-EOS at $T_R = 0.63$. (a) $\rho_w = 0.75\rho_l$, $\theta = 50.17^\circ$ (b) $\rho_w = 0.5\rho_l$, $\theta = 82.62^\circ$ (c) $\rho_w = 0.25\rho_l$, $\theta = 114.85^\circ$ (d) $\rho_w = \rho_v$, $\theta = 180^\circ$	37

3.11	Schematic diagram of the stationary magnetizable cylinder in a vacuum under a uniform vertical magnetic field.	39
3.12	Distribution of magnetic field strength inside domain along with magnetic field lines at $\frac{\mu}{\mu_o} = 4.0$	40
3.13	Variation of magnetic field intensity inside the cylinder with the permeability ratio.	42
3.14	The algorithm of hybrid lattice Boltzmann method. NS equations are solved by SCMP LBM and Maxwell equations by ADI.	43
3.15	Different grid layouts.	44
3.16	The deformation of ferrofluid drop under a uniform vertical magnetic field at $Bo_m = 2.13$ (a) $\chi = 2.0$ (b) $\chi = 4.0$	46
3.17	The comparison of the elongation ratio b/a obtained from the present numerical simulations and empirical relation proposed in Ref. [115].	46
3.18	The thermal HLBM algorithm.	48
3.19	Temperature profiles and streamlines for different values of Ra_m at $Ra = 10^3$ (a) $Ra_m = 0$ (b) $Ra_m = 10^5$	50
3.20	Temperature profiles and streamlines for different values of Ra_m at $Ra = 10^4$ (a) $Ra_m = 0$ (b) $Ra_m = 10^6$	51
3.21	The variation of Nusselt number (Nu) with the Rayleigh number (Ra) in the absence and presence of an external magnetic field.	51
3.22	The snapshot of an evaporating drop at $t = 0$ and 90000, at different values of ΔT and K , (a) $t = 0$, at $t = 90000$ (b) $\Delta T = 0.14, K = \frac{1}{3}$ (c) $\Delta T = 0.14, K = \frac{2}{3}$ (d) $\Delta T = 0.28, K = \frac{2}{3}$	53
3.23	Variation of drop diameter with time to varying values of ΔT and K	53
4.1	Variation of viscosity (η) with the film thickness (h) at different values of M_1 , r_g , and p (a) $r_g = 8 \text{ nm}$, $p = 6.8$ (b) $M_1 = 10^6$, $p = 6.8$ (c) $r_g = 8 \text{ nm}$, $M_1 = 10^6$	57
4.2	Variation of mobility m with the thickness h for different values of M_1 , r_g , and p (a) $r_g = 8 \text{ nm}$, $p = 6.8$ (b) $M_1 = 10^6$, $p = 6.8$ (c) $r_g = 8 \text{ nm}$, $M_1 = 10^6$	58
4.3	Post rupture morphological evolution of film in the domain size $\frac{\lambda_{dom}}{2}$ for $h_o = 4 \text{ nm}$ at $M_1 = 10^6$, $r_g = 8 \text{ nm}$, $p = 6.8$	59

4.4	Variation of the excess molecular interactions with thickness at different values of R_p and l_p	60
4.5	Morphological evolution of film in the domain size $\frac{\lambda_{dom}}{2}$ at $R_p = -1$ (a) $l_p = 0.2 \text{ nm}$, in hole growth phase (b) $l_p = 1.0 \text{ nm}$	61
4.6	Effect of $ R_p $ and l_p on the number of holes (N_m) formed in the domain size of λ_{dom}	62
4.7	At $R_p = -10$, $l_p = 0.2 \text{ nm}$ (a) Final morphology of film (b) Excess pressure...	62
4.8	Number of holes (N_m) in the domain size λ_m (a) $h_o = 4 \text{ nm}$ (b) $h_o = 2 \text{ nm}$...	63
4.9	At $h_o = 4 \text{ nm}$, $d = 8 \text{ nm}$, $R_p = -1$, $l_p = 0.2 \text{ nm}$, the effect of viscosity parameters on a number of holes (N_m) in the domain size of λ_m (a) $M = 10^6$, $p = 6.8$ (b) $M = 10^6$, $r_g = 8 \text{ nm}$ (c) $r_g = 8 \text{ nm}$, $p = 6.8$	64
5.1	Morphological evolution of thin film with time during the dewetting in the domain length, $L = 6000 \text{ lu}$ at $h_o = 26.96 \text{ lu}$	70
5.2	Fourier spectrum at the time of rupture for $h_o = 26.96 \text{ lu}$	70
5.3	Variation of $(\lambda_{dom,rupt})_{avg}$ at the time of rupture and from LSA with the h_o	71
5.4	Morphological evolution of thin film with time during the dewetting in the domain length, $L = 8000 \text{ lu}$ at $h_o = 26.96 \text{ lu}$ and $\frac{\eta_l}{\eta_v} = 20$	72
5.5	The position of the interface between the liquid and vapor with the time at different A_{eff} values. (a) $A_{eff} = 0$, attractive vdW forces are absent (b) $A_{eff} = 250$ and $l_o = 6.5 \text{ lu}$	74
5.6	The final configuration of drop on a film for different A_{eff} and l_o	75
5.7	The morphological evolution of the interface between the liquid and vapor with the time during the dewetting of homogeneous film.	79
5.8	The morphological evolution of the interface between the liquid and vapor with the time during the dewetting of inhomogeneous film.	81
6.1	For the initial mean film thickness $h_o = 68.953 \text{ lu}$, the transient behavior of the local magnitude of fluctuations at different values of Bo_m . (a) $Bo_m = 0.01$, (b) $Bo_m = 0.1$, (c) $Bo_m = 1.0$, and (d) $Bo_m = 2.5$	84
6.2	The morphological evolution of film at $h_o = 29.037 \text{ lu}$, $A_{eff} = 9000$, $l_o = 7.5 \text{ lu}$, and $Bo_m = 1.0$	86
6.3	The morphological evolution of film at $h_o = 87.953 \text{ lu}$ and $Bo_m = 5.0$	87

6.4	Morphological evolution of film. (a) For $h_o = 49.037 \text{ lu}$ and $Bo_m = 2.5$ at $t = 32000$. For $h_o = 87.953 \text{ lu}$ and $Bo_m = 5.0$ at (b) $t = 25000$ (c) $t = 28000$ (d) $t = 29000$ (e) $t = 30000$	88
6.5	The morphological evolution of initial film thickness $h_o = 68.953 \text{ lu}$ at different Bo_m . At $Bo_m = 2.5$ (a) $t = 30000$ (b) $t = 36000$. At $Bo_m = 5.0$ (c) $t = 20000$ (d) $t = 21000$	90
6.6	The morphological evolution of film in the absence of vdW force at $h_o = 38.953 \text{ lu}$ and $Bo_m = 1.0$	91
6.7	The morphological evolution of film along with the vdW force at $h_o = 38.953 \text{ lu}$, $Bo_m = 1.0$, $A_{eff} = 30000$, and $l_o = 9.5 \text{ lu}$	92
6.8	The morphology of film under vdW force at $h_o = 38.953 \text{ lu}$, $A_{eff} = 50000$ and $l_o = 11.5 \text{ lu}$	93
6.9	The morphological evolution of film under both magnetic and vdW force at $h_o = 38.953 \text{ lu}$, $Bo_m = 1.0$, $A_{eff} = 50000$, and $l_o = 11.5 \text{ lu}$	93
6.10	The final morphology of the film at $h_o = 29.007 \text{ lu}$, $A_{eff} = 30000$, and $l_o = 9.5 \text{ lu}$ a. $Bo_m = 0.0$ b. $Bo_m = 0.5$	94
7.1	The morphological evolution of temperature-insensitive ferrofluid thin film at $h_o = 29.50 \text{ lu}$ and $Bo_m = 1.0$	97
7.2	Temperature profiles during the condensation of vapor in absence of magnetic field.	98
7.3	The morphological evolution of temperature-sensitive ferrofluid thin film at $h_o = 29.50 \text{ lu}$ and $Bo_m = 1.0$	99
7.4	The temperature profiles during deformation of the interface of temperature-sensitive ferrofluid at $h_o = 29.50 \text{ lu}$ and $Bo_m = 1.0$	100

List of Tables

3.1	Saturation densities and surface tension corresponding to $T_r = 0.63$ from CS-EOS.....	33
3.2	Comparison between oscillation time obtained numerically and analytically.....	35
3.3	Comparison of the numerical methods at $\frac{\mu}{\mu_o}$	41
3.4	Coexisting densities and surface tension at $G_{rr'} = G_{r'r} = 1.0$	45
5.1	Saturation densities and surface tension corresponding to $T_r = 0.63$ from CS-EOS.....	66
5.2	At $\frac{\eta_l}{\eta_v} = 98.48$, $(n)_{rup}$ for different A_{eff}, l_o	75
5.3	Saturation densities and surface tension corresponding to $T_r = 0.70$ from PR-EOS.....	76
6.1	The variation in the number of peaks N_p with h_o and Bo_m at $\frac{\mu_l}{\mu_v} = 11.0$	88
6.2	The variation in the number of peaks N_p with h_o and $\frac{\mu_l}{\mu_v}$ at $Bo_m = 2.5$	89
7.1	The saturation densities and corresponding surface tensions at $T_r = 0.86$ from PR-EOS.....	96
7.2	The values of the physical properties specified in the simulations.....	96
7.3	For temperature-insensitive and temperature-sensitive ferrofluid, the variation in the number of peaks (N_p) with h_o and Bo_m	101

Nomenclature

ρ	- Density
T	temperature
ν	- Kinematic viscosity
η	- Dynamic viscosity
ξ	- Bulk viscosity
μ_o	- Vacuum permeability
μ	- Permeability
γ	- Interfacial tension
χ	Susceptibility
β_{gra}	Coefficient of thermal expansion
β_{mag}	- Pyromagnetic coefficient
K	- Thermal conductivity
c_v	Specific heat capacity
T_{sat}	- Saturation temperature
L	Length of the domain
W	Width of the domain
H	- Height of the domain
$\mathbf{u}$	- Velocity vector
$\mathbf{F}_{net}$	- The net force acting on the system
$\mathbf{F}_{f-f}$	- Intermolecular interaction between fluid particles
$\mathbf{F}_{s-f}$	- Intermolecular interaction between solid and fluid particles
$\mathbf{F}_{van}$	- Force due to van der Waals interactions
$\mathbf{F}_{mag}$	- Magnetic force
$\mathbf{F}_{gra}$	- Gravitational force
$\mathbf{F}'_i$	Net force in lattice space
$\mathbf{B}$	Magnetic flux density
$\mathbf{H}$	Magnetic field
$\mathbf{M}$	Magnetization

T_{mag}	Maxwell stress
σ	Stress
Π	Momentum flux tensor
I	Unit tensor
p	Pressure
$\Delta p'$	Laplace pressure difference
Φ	Excess pressure due to intermolecular interactions
h	Local film thickness
h_o	Mean film thickness
d	distance
λ	Wavelength
d_{MNP}	Diameter of magnetic nanoparticle
ϑ_{MNP}	The specific volume of magnetic particles
ω	Growth rate
k	Wavenumber
ϵ'	Magnitude of random fluctuations
M_1	The ratio of bulk viscosity to base viscosity
r_g	Radius of gyration
m	mobility
S^{LW}	Spreading coefficient due to vdW interactions
S^{AB}	Spreading coefficient due to short-range force
A_{eff}	Effective Hamaker constant
B_{c1}	The magnitude of repulsive force film and the the top surface
d_o	Cut-off distance
l_o	Cut-off thickness
l_p	Decay length
R_p	The ratio of spreading coefficients due to vdW and short-range force
N_m	Number of holes in λ_{dom}
t	time
e_i	- Microscopic velocity of particles in i direction
f_i	- Density distribution of particles in i direction
Ω	Collision operator

$\mathbf{m}$	moments
$\mathbf{M}$	Orthogonal transformation matrix
$\mathbf{\Lambda}$	Diagonal relaxation time matrix
e	Total energy
ζ	Square of the energy
$\mathbf{j}$	Momentum flux vector
$\mathbf{q}$	Energy flux vector
$\hat{\mathbf{S}}$	Net force in moment space
τ	Relaxation time
w'	Weight corresponding to the microscopic velocity
c	Magnitude of microscopic velocities
c_s	Speed of sound
ψ	- Effective mass

Subscripts

l	Liquid
v	Vapor
i	Microscopic velocity
w	Wall
fb	Fluid boundary
c	Critical
m	Magnetic
f	Bulk case

Superscripts

eq	Equilibrium
$*$	Post-collision
h	Distribution function correspond to magnetic potential
r	Component

Abbreviations

TF	Thin film
BF	Bounding fluid
NS	Navier – Stokes equations
vdW	van der Waal
FDM	Finite difference method
FVM	Finite volume method
FEM	Finite element method
LBM	Lattice Boltzmann method
DLBE	Discretized lattice Boltzmann equation
BGK	Bhatnagar-Gross-Krook
SRT	Single-relaxation time
SRT	Multiple-relaxation time
FD	Finite difference
FV	Finite volume
LB	Lattice Boltzmann
LSA	Linear stability analysis
BC	Boundary condition
TS	Temperature-sensitive
TIS	Temperature-insensitive
BC	Boundary conditions
vdW	van der Waals
MNP	Magnetic nanoparticle
SCMP	Single-component multiphase
MCMP	Multi-component multiphase
ADI	Alternating direction implicit