

Theorie zur Streifenbildung in Langmuir-Blodgett Transfersystemen

als Diplomarbeit vorgelegt von
Thomas Wulf

21. Januar 2008



Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundgleichungen	5
2.1	Euler-, Lagrangebild	5
2.2	Spannungstensor	7
2.3	Bilanzgleichungen	9
2.3.1	Kontinuitätsgleichung	9
2.3.2	Impulserhaltung	10
2.4	Oberflächenspannung	12
2.5	Dünne Filme	16
2.5.1	Evolutionsgleichung für dünne Filme	16
2.6	Disjoining Pressure	24

3	Erweitertes Modell	29
3.1	Helfrich Energie	30
3.2	Zusätzliche Oberflächenspannung	36
3.3	Randbedingung aus Minimierung der freien Energie	37
3.4	Modifiziertes Modellsystem	39
3.5	Dünnfilmgleichung für das modifizierte Modellsystem	41
4	Ergebnisse	47
4.1	Stationäre Profile	47
4.1.1	Stationäre Profile ohne Vorschubgeschwindigkeit	48
4.1.2	Profile mit Vorschubgeschwindigkeit	58
5	Zusammenfassung	61
A	Mathematische Grundlagen	63
A.1	Vektorwertige Funktionen	63
A.2	Variation des Funktionals $J(\zeta(x)) = \int f(x, \zeta, \zeta', \zeta'')dx$	65
A.3	Newton-Verfahren	68

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasenzustand des Langmuir-Blodgett-Films in Abhängigkeit vom lateralen Druck [15]	2
1.2	LB-Transfer [15]	3
2.1	Kräfte wirkend auf Teilchen an der Flüssigkeitsoberfläche und im Flüssigkeitsvolumen	13
2.2	Virtuelle Verrückung der Oberfläche um $\delta\zeta$ normal zur Oberfläche.	14
2.3	Querschnitt eines Flüssigkeitsfilmes (in x - z -Ebene) auf einem Substrat.	17
2.4	Dünner Film auf festem Substrat mit freier Oberfläche bei $z = h(x, t)$	18
2.5	Disjoining pressure Π_{ad} und Wechselwirkungspotential $V(h)$	27
3.1	Amphiphile Moleküle beim Transfer auf Trägermedium	30

3.2	Umklappen der Moleküle bei starken Krümmungen	31
3.3	Durchbiegung eines dünnen Balkens	32
3.4	Modellsystem mit Vorschubgeschwindigkeit v_0	40
3.5	Modellsystem im gedrehten Koordinatensystem Σ'	41
4.1	Modellsystem in dem gedrehten Koordinatensystem Σ'	48
4.2	Eigenwerte λ für $\alpha^2 + \beta > 0$	53
4.3	Eigenwerte λ für $\alpha^2 + \beta < 0$	53
4.4	Höhenprofile $h(x)$ für verschiedene Verhältnisse der Oberflächenspannungen	56
4.5	Höhenprofile $h(x)$ für verschiedene Verhältnisse der Oberflächenspannungen im Kontaktbereich.	57
4.6	Stationäre Flüssigkeitsprofile für $\mu = 1$, $\arctan(\theta) = 0.5$, $v_0 = 0.1$ und verschiedene Verhältnisse von σ_I und σ_{II}	58
4.7	Kontaktbereich der stationären Flüssigkeitsprofile für $\mu = 1$, $\arctan(\theta) = 0.5$, $v_0 = 0.1$ und verschiedene Verhältnisse von σ_I und σ_{II} vergrößert dargestellt.	59
A.1	Flüssigkeitsoberfläche beschrieben durch vektorwertige Funktion	64
A.2	Konkurrenzschar	65

Kapitel 1

Einleitung

Das Erzeugen von monomolekularen Schichten durch Spreizen von organischen Substanzen auf Flüssigkeiten ist eine alte Technik. Dieses Verfahren wurde z.B. schon im 12. Jahrhundert in Japan zur Färbung von Papier benutzt und zwar bei der sogenannte *Suminagashi*-Technik. Dazu wird Tinte auf eine ruhende Wasseroberfläche aufgebracht, woraufhin der Tintenfilm sich zu einer monomolekularen Schicht aufspreizt. Dieser Film wird dann durch Eintauchen von Papier in, und anschließendes Herausziehen aus der präparierten Flüssigkeit auf das Papier übertragen [23]. Die Techniken die noch heute zum Herstellen monomolekularer Beschichtungen benutzt werden, wurden Mitte der dreißiger Jahre von Irving Langmuir und Katharine Blodgett entwickelt [6]. Seitdem sind viele nützliche Anwendungen für die Herstellung solcher dünnen Schichten entstanden. So können z.B. sehr dünne Isolatorschichten hergestellt werden, die für Feldeffekttransistoren wichtig sind. Für alle Anwendungen, in denen eine homogene Beschichtung konstanter Dicke wichtig ist, sind jedwede Abweichungen von der Homogenität natürlich unerwünscht. Nun existieren seit den neunziger Jahren mehrere Untersuchungen, unter Anderem auch an der Universität Münster, die gezeigt haben, dass unter gewissen Rahmenbedingungen beim Langmuir-Blodgett-Transfer selbstorganisierte Musterbildung auftritt (siehe z.B. [7, 15, 22]), somit also die Homogenität des Films gestört ist. Es kommt zur Streifenbildung auf dem

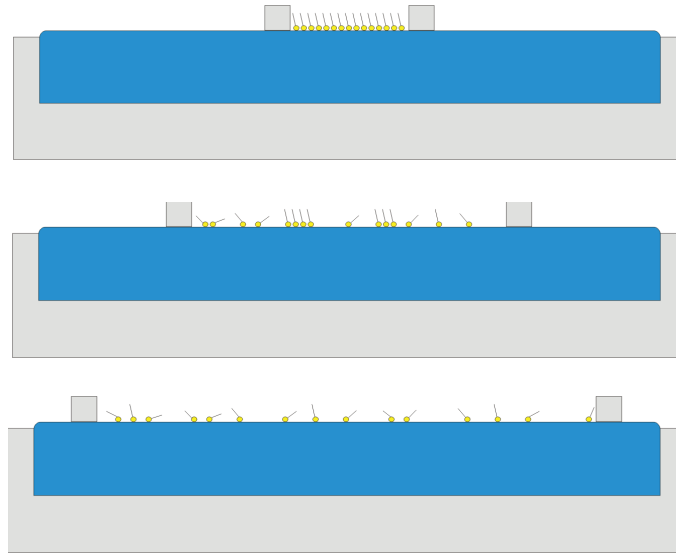


Abbildung 1.1: Phasenzustand des Langmuir-Blodgett-Films in Abhängigkeit vom lateralen Druck [15]

Substrat, auf das der Langmuir-Blodgett-Film (LB-Film) übertragen wird. Beim Langmuir-Blodgett-Film unterscheidet man prinzipiell zwei mögliche Phasenzustände. Es handelt sich dabei um eine gasanaloge Phase, die *liquid expanded*-Phase und eine festkörperanaloge, die *liquid condensed*-Phase. Der jeweilige Phasenzustand lässt sich durch den lateralen Druck, im Prinzip also durch den Platz der den Molekülen zur Verfügung gestellt wird, einstellen (Abbildung 1.1). Bei den Molekülen handelt es sich um organische Materialien die aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette bestehen. Damit befindet sich die Kopfgruppe nach dem Aufbringen auf das Wasser, an der Grenzfläche flüssig-gasförmig, die Kohlenwasserstoffkette hingegen zeigt in den luftgefüllten Halbraum. Ist der Platz, den die Moleküle einnehmen können, groß, so sind sie regellos orientiert (unterstes Bild in Abbildung 1.1). Man spricht dann von der *liquid-expanded* Phase. Verringert man den Platz der Moleküle, so bilden sich erst Domänen mit gleicher Orientierung, man spricht vom Koexistenzbereich. Bei noch kleiner werdendem Platzangebot sind alle Ketten gleich orientiert (oben in Abbildung 1.1). Dieser Phasenzustand wird als *liquid-condensed* Phase bezeichnet [15]. Führt man nun den LB-Transfer, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, knapp unterhalb des Koexistenzbereiches durch, so erhält man unter

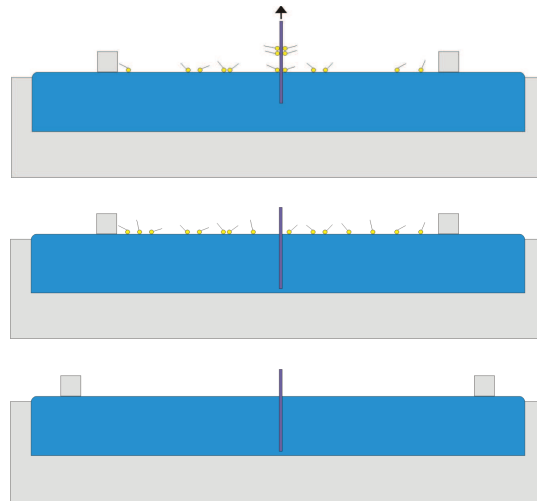


Abbildung 1.2: LB-Transfer [15]

gewissen Bedingungen auf dem Substrat Streifen senkrecht zur Zugrichtung (für Details sei auf [7, 15, 22] verwiesen). In den auf dem Substrat erhaltenen Streifenmustern wechseln sich Streifen der *liquid-expanded* und der *liquid-condensed* Phase ab. Es muss also beim Transfer von der Flüssigkeit auf das Substrat zum Phasenübergang von der gasanalogen zur festkörperanalogen Phase kommen. Genau diesen Übergang zu erklären ist Ziel der vorliegenden Arbeit. Dazu wird in dieser Arbeit ein theoretisches Modell aufgestellt, das beide Phasen beschreibt. Im Zuge dieses Modells wird der LB-Film als dünner Flüssigkeitsfilm gekennzeichnet. In Kapitel 1 werden die Grundgleichungen zur Beschreibung von dünnen Filmen vorgestellt. Im zweiten Kapitel wird die Einführung einer zusätzlichen Oberflächenspannung zur Beschreibung von Langmuir-Blodgett-Filmen motiviert. Mit dieser zusätzlichen Oberflächenspannung werden die vorher beschriebenen Gleichungen für dünne Filme modifiziert. Die so erhaltenen Gleichungen werden im darauf folgenden 3. Kapitel benutzt, um stationäre Profile für die Höhe eines Flüssigkeitsfilmes zu berechnen, der unter dem Einfluss der zusätzlichen Oberflächenspannung steht.

Kapitel 2

Grundgleichungen

In Rahmen dieses Kapitels sollen die grundlegenden theoretischen Aspekte besprochen werden, die zur Beschreibung von dünnen Flüssigkeitsfilmen unabdingbar sind. Zunächst seien die Grundkonzepte der Hydrodynamik kurz vorgestellt. Dies führt auf die Grundgleichungen der Flüssigkeitsdynamik, die Navier-Stokes-Gleichung und die Kontinuumsgleichung. Ein weiterer Teil dieses Kapitels wird sich der Kräftebilanz an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit widmen. Mit dem bis dahin vorgestellten theoretischen Grundgerüst lässt sich aus der Navier-Stokes- und der Kontinuumsgleichung unter der Verwendung der Randbedingungen, die an das System gestellt werden, eine Gleichung für die zeitliche Höhenentwicklung (Evolutionsgleichung) eines dünnen Flüssigkeitsfilmes herleiten.

2.1 Euler-, Lagrangebild

Zur Beschreibung von Flüssigkeitsdynamik geht man von der Beschreibung einzelner Teilchen über zur Darstellung durch ein Kontinuum. Dazu stellt man sich vor, dass der zu untersuchende Körper (hier eine Flüssigkeit)

aus infinitesimal kleinen Volumenelementen aufgebaut ist, in denen sich noch so viele Teilchen befinden, dass der Raum als ausgefüllt betrachtet werden kann. Nun gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, ein Kontinuum zu beschreiben: Das Euler- und das Lagrangebild (siehe z.B. [5]).

Die Beschreibung im **Lagrangebild** ist ähnlich der in der Teilchendynamik, nur dass man nicht die Bewegung einzelner Teilchen verfolgt, sondern die eines Kontinuums. In dieser Beschreibung wird die Dynamik eines festen Volumenelements, welches sich zur Zeit t_0 am Ort $\vec{\mathbf{R}}$ befindet, verfolgt. Physikalische Größen, wie z.B. die Temperatur oder die Geschwindigkeit, werden nicht etwa einem speziellen Ort, sondern dem Volumenelement zugeordnet. Die Messgrößen *bewegen* sich also mit dem Volumen. Daher schreibt man z.B. für die Temperatur $T = T(\vec{\mathbf{R}}, t)$. Hierbei beschreibt das Argument der Messgrößen $(\vec{\mathbf{R}}, t)$, dass es sich bei der Betrachtung um jenes Volumenelement handelt, welches sich zur Zeit t_0 am Ort $\vec{\mathbf{R}}$ befand. Die Ortskoordinate dieses ausgewählten Volumenelementes wird analog zur Teilchenbeschreibung mit $\vec{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{R}}, t)$ bezeichnet.

Einen weiteren Zugang zur Beschreibung der Kontinuumsmechanik liefert das **Eulerbild**. Im Gegensatz zur vorherigen Beschreibung werden hier die Messgrößen nicht einem speziellen Volumen zugeordnet, sondern jedem Punkt im Raum. Die Beschreibung erfolgt durch Felder, also z.B. $T = T(\vec{\mathbf{r}}, t)$ und ist somit losgelöst von bestimmten Volumina oder Teilchen. Die Beschreibung im Eulerbild ist nur auf Kontinua begrenzt, da jedem Ort eine Eigenschaft zugeordnet wird. Dies macht bei einzelnen Teilchen keinen Sinn.

Euler- und Lagrangebeschreibung sind nicht unabhängig voneinander. Ist z.B. das Geschwindigkeitsfeld im Eulerbild gegeben, so lässt sich durch zeitliche Aufintegration die Trajektorie eines Volumenelementes mit

$$\frac{d\vec{\mathbf{r}}(t)}{dt} = \vec{\mathbf{v}}(\vec{\mathbf{r}}, t) \quad (2.1)$$

berechnen [3]. Bei bekannter Anfangsbedingung, in diesem Fall $\vec{\mathbf{R}}$, lässt sich dann $\vec{\mathbf{r}}(t)$ wieder als $\vec{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{R}}, t)$ schreiben, somit als Ortskoordinate im Lagrangebild.

In den meisten Fällen jedoch hat es rechentechnische Vorteile, das System im Eulerformalismus zu beschreiben. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher auf das Eulerbild zurückgegriffen.

2.2 Spannungstensor

Um den Spannungstensor herzuleiten geht man in einem Gedankenexperiment von einem Kontinuum im Gleichgewicht aus und zerlegt dieses durch eine Schnittfläche in zwei Teile. Durch die Teilung werden Kräfte bzw. Spannungen, die beide Teile jeweils aufeinander ausgeübt haben, nicht mehr kompensiert. Auf die Schnittfläche wirkt somit ein Spannungsvektor \vec{t} . Die Gesamtkraft, die auf ein Volumenelement ΔV wirkt, ist durch

$$\vec{F}_{\Delta V} = \int_{\Delta V} \vec{k} dV + \int_{\partial \Delta V} \vec{t} df \quad (2.2)$$

gegeben. Die Volumenkraftdichte \vec{k} sei unabhängig von der speziellen Form des Volumens, sie beinhaltet weitreichende Wechselwirkungen (WW) zwischen dem Volumen und seiner Umgebung und den Kräfte der Teilchen untereinander. Ein Beispiel für eine Volumenkraft wäre die Schwerkraft. Nun lässt sich der Spannungsvektor auf ein Flächenelement df durch den Spannungstensor $\underline{\tau}$, einen Tensor zweiter Stufe, beschreiben. So beschreibt τ_{ij} die Kraft auf ein Flächenelement df mit Normalenvektor \vec{e}_i in Richtung des Einheitsvektors \vec{e}_j , es gilt somit also

$$t_i = \tau_{ik} n_k . \quad (2.3)$$

Diese Definition in Betracht gezogen, ergibt sich

$$F_{\Delta V, i} = \int_{\Delta V} k_i dV + \int_{\partial \Delta V} \tau_{ik} n_k df , \quad (2.4)$$

wobei hier die Einsteinsche Summenkonvention (über doppelt auftauchende Indizes wird summiert) vorausgesetzt wird. $F_{\Delta V, i}$ bezeichnet die i -te Komponente der gesamten auf das Volumen wirkenden Kraft und k_i die i -te Komponente der Volumenkraftdichte. Wendet man nun den Gaußschen Satz auf

Gleichung (2.4) an, so ergibt sich der nachfolgender Zusammenhang:

$$F_{\Delta V,i} = \int_{\Delta V} k_i dV + \int_{\partial \Delta V} \tau_{ik} df_k$$

$$\stackrel{\text{Gaußscher Satz}}{=} \int_{\Delta V} k_i dV + \int_{\Delta V} \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} dV . \quad (2.5)$$

Mit x_k werden die kartesischen Koordinaten x, y, z bezeichnet. Auf einen elastischen Körper im Gleichgewicht ist die Summe alle Kräfte gleich Null [5], somit gilt:

$$\int_{\Delta V} \left(k_i + \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} \right) dV \stackrel{!}{=} 0 . \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) gilt für ein beliebiges Volumen, daher folgt

$$k_i + \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} = 0 . \quad (2.7)$$

Vektoriell hat Gleichung (2.7) folgende Gestalt:

$$\nabla \cdot \underline{\underline{\boldsymbol{\tau}}} + \vec{\mathbf{k}} = 0 . \quad (2.8)$$

Existieren keine Volumenkräften $\vec{\mathbf{k}}$, so gilt

$$\frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} = 0.$$

Die Spannung $\vec{\mathbf{t}}$ auf ein Flächenelement $df = |d\vec{\mathbf{f}}| = |df \vec{\mathbf{n}}|$ ist wie schon erwähnt durch

$$t_i = \tau_{ik} n_k . \quad (2.9)$$

gegeben. An der Grenzfläche zwischen zwei Medien (hier mit 1 und 2 bezeichnet) muss im Gleichgewicht gelten, dass die Gesamtspannung auf ein Medium gerade durch auftretende Oberflächenkräfte $\vec{\mathbf{s}}$ kompensiert wird. Da die Normalenvektoren der Medien antiparallel zueinander sind, gilt an der Oberfläche

$$s_i = (\tau_{2,ik} - \tau_{1,ik}) n_k . \quad (2.10)$$

Hier sind $\tau_{2,ik}$ und $\tau_{1,ik}$ die Spannungstensoren von Medium 1 bzw. 2. Für verschwindende Flächenkräfte sind die viskosen Kräfte an der Oberfläche jedes Mediums gleich, somit also auch die Spannungstensoren. Daher ist $(\tau_{2,ik} - \tau_{1,ik}) n_k = 0$.

2.3 Bilanzgleichungen

Im Folgenden sollen die zeitlichen Veränderungen von Größen, wie z.B. Impuls, Masse und Energie, in einem vorgegebenen Volumen betrachtet werden. Dazu stellt man für das zu untersuchende Kontinuum Bilanzgleichungen auf, die den Zu- und Abfluss in bzw. aus einem Volumen heraus erfassen. Wir beschränken uns hier auf die Bilanzgleichungen für Masse und Impuls.

2.3.1 Kontinuitätsgleichung

Die Masse M eines raumfesten Volumenelementes V

$$M = \int_V \rho dV \quad (2.11)$$

ist gegeben durch das Volumenintegral über die Dichte ρ . Es wird für die nachfolgenden Betrachtungen von der Erzeugung bzw. Vernichtung von Materie abgesehen. Damit kann sich die Masse in einem Volumenelement nur durch Zu- und Abfluss ändern. Die Masse ΔM , die im Zeitintervall Δt durch ein Flächenelement $d\vec{f}$ das Volumen verlässt bzw. in dieses fließt, ist durch [12]

$$-\Delta M = \rho(\vec{v}d\vec{f})\Delta t \quad (2.12)$$

gegeben. \vec{v} beschreibt die Geschwindigkeit des Kontinuums. Nun ergibt sich die gesamte Massenbilanz, indem man Gleichung (2.12) über die ganze Oberfläche integriert. Dabei wird zu einem infinitesimalen Volumen übergegangen ($\Delta V \rightarrow dV$); außerdem wird das Zeitintervall hinreichend klein gewählt ($\Delta t \rightarrow dt$). Für die zeitliche Änderung der Masse muss folglich

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho dV \right) = - \oint_{\partial V} \rho \vec{v} d\vec{f} \quad (2.13)$$

gelten. Die Anwendung des Gaußschen Satzes liefert:

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} \right) dV = 0 . \quad (2.14)$$

Nun ist die Wahl des Volumens beliebig, somit muss schon der Integrand aus Gleichung (2.14) verschwinden. Dies liefert:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} = 0 \quad (2.15)$$

und damit die *Kontinuitätsgleichung* [12].

2.3.2 Impulserhaltung

Das Impulsinkrement eines Volumenelementes dV lässt sich als [12]

$$\vec{p} = \rho dV \vec{v} . \quad (2.16)$$

ausdrücken. Nun ist die zeitliche Änderung des Gesamtimpulses gleich den auf das Volumen wirkenden Kräften. Hierbei haben wir bisher immer Volumenkräfte und Flächenkräfte unterschieden, was mit Gleichung (2.16) auf

$$\frac{d}{dt} \int_V \vec{p} dV = \int_V \vec{k} dV + \oint_{\partial V} \vec{t} df \quad (2.17)$$

führt. Hierbei beschreiben \vec{t} und \vec{k} die Kräfte, die an der Oberfläche respektive im Volumen wirken. Im Folgenden wird \vec{k} durch die Massenkraftdichte $\vec{f} = \frac{\vec{k}}{\rho}$ ersetzt. Der Impulsfluss durch die Oberfläche des Volumens verändert den Impulsinhalt und muss somit in die Impulsbilanz mit aufgenommen werden. Die Impulsbilanz genügt somit

$$\frac{d}{dt} \int_V \vec{p} dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho \vec{v} dV + \underbrace{\oint_{\partial V} (\rho \vec{v}) \vec{v} \cdot d\vec{f}}_{\text{Zu- und Abfluss}} = \int_V \rho \vec{f} dV + \oint_{\partial V} \vec{t} df . \quad (2.18)$$

Der Impulsfluss durch die Oberfläche des Volumens wird durch $\oint_{\partial V} (\rho \vec{v}) \vec{v} \cdot d\vec{f}$ beschrieben. Mit den Ergebnissen aus Gleichung (2.5) und dem Gaußschen Satz ergibt sich für die Impulsbilanz

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} [(\rho v_i) v_j - \tau_{ij}] = \rho f_i , \quad (2.19)$$

wobei f_i die i -te Komponente der Massenkraftdichte ist. Benutzt man nun den Zusammenhang, dass

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j) - \underbrace{v_i \frac{\partial \rho}{\partial t} - v_i \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j)}_{=0 \text{ Kontinuitätsgl.}} = \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (2.20)$$

ist [12], so lässt sich Gleichung (2.19) (hier vektoriell) noch umschreiben zu

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = \nabla \underline{\underline{\tau}} + \rho \vec{F} . \quad (2.21)$$

Für eine inkompressible Flüssigkeit gilt [16], dass

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

ist. Daher folgt aus der Kontinuitätsgleichung (2.15), dass der Gradient des Geschwindigkeitsfeldes verschwindet. Es gilt also:

$$\nabla \vec{v} = 0 . \quad (2.23)$$

Nun lässt sich der Spannungstensor einer inkompressiblen, zähen Flüssigkeit durch [16]

$$\tau_{ij} = -p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) . \quad (2.24)$$

ausdrücken. In der Literatur wird der Spannungstensor für die beschriebene (inkompressible, zähe) Flüssigkeit meist in der vektoriellen Schreibweise angegeben (z.B. in [24]):

$$\underline{\underline{\tau}} = -p \cdot \underline{\underline{I}} + \mu (\nabla \cdot \vec{v} + (\nabla \cdot \vec{v})^T) . \quad (2.25)$$

In obiger Gleichung beschreibt $\underline{\underline{I}}$ die Einheitsmatrix und $\nabla \cdot \vec{v}$ das äußere Produkt von ∇ und \vec{v} , welches durch $(\nabla \cdot \vec{v})_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ definiert ist. Bei $(\nabla \cdot \vec{v})^T$ handelt es sich um das Transponierte des äußeren Produktes.

Der erste Term in Gleichung (2.25) $-p\underline{\underline{I}}$ beschreibt den isotropen Druck einer idealen Flüssigkeit. Der zweite Summand enthält die Zähigkeit bzw. Viskosität der Flüssigkeit, die mit μ bezeichnet wird. Je größer die Viskosität, umso dickflüssiger ist ein Fluid und damit nehmen auch innere Reibungseffekte zu. In dieser Darstellung des Spannungstensors hängt die Reibung linear vom Geschwindigkeitsgradienten (äußeres Produkt zwischen ∇ und \vec{v}) ab, sofern μ

konstant ist. Man spricht dann von einer Euler'schen Flüssigkeit. Nun lässt sich der Gradient des Spannungstensors unter Verwendung von Gleichung (2.22) ausdrücken als

$$\nabla \underline{\underline{\tau}} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{v} . \quad (2.26)$$

Dieses Ergebnis in Gleichung (2.21) eingesetzt, ergibt die *Navier-Stokes-Gleichung* für ein inkompressibles Fluid

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{v} + \rho \vec{F} . \quad (2.27)$$

Die Navier-Stokes-Gleichung stellt eine nichtlineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung dar. Die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung dieser Differentialgleichung wird bei gegebenen Anfangs- und Randbedingungen angenommen. Obwohl die Navier-Stokes-Gleichung zu den bestuntersuchten Gleichungen der Physik gehört, ist der Beweis für die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung im Dreidimensionalen bisher noch nicht erbracht

2.4 Oberflächenspannung

An den Grenzflächen zwischen kontinuierlichen Medien, das können z.B. verschiedene Stoffe oder auch gleiche Materialien in verschiedenen Phasenzuständen sein, treten besondere Effekte auf, die erst durch die Einführung der Oberflächenspannung beschreibbar sind. So führt die Oberflächenspannung dazu, dass eine Seifenblase eine Kugelform und damit eine Minimalfläche einnimmt. Wie gut eine Flüssigkeit ein Substrat benetzen kann, hängt ebenfalls von der Oberflächenspannung ab [13].

Phänomenologisch lässt sich die Oberflächenspannung σ als Verhältnis aus der Energie dW , die aufgebracht werden muss, um eine gegebene Oberfläche um den Wert dA zu vergrößern, und der Oberflächenvergrößerung dA

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (2.28)$$

einführen. Wie hat man sich das Zustandekommen der Energie dW vorzustellen? Zur näheren Erläuterung soll ein einfaches Modell herangezogen

werden [3]. In einer Flüssigkeit wirken zusätzlich zu äußeren Kräften noch intermolekulare Kräfte. Dabei handelt es sich im Rahmen des Modells um kurzreichweitige nicht gerichtete Kräfte. Die resultierende Kraft auf ein Teil-

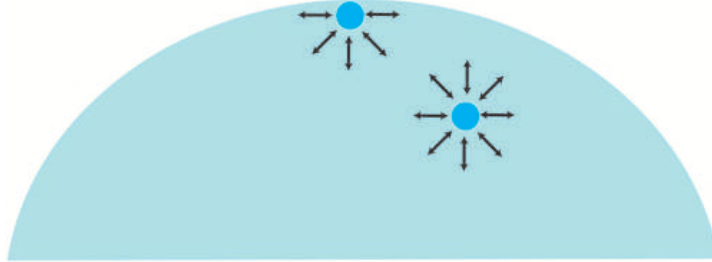


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Kräfte wirkend auf Teilchen an der Flüssigkeitsoberfläche und im Flüssigkeitsvolumen, Kräfte auf Moleküle sind durch Pfeile symbolisch repräsentiert.

chen im Inneren des Flüssigkeitsvolumens verschwindet, wie in Abbildung 2.1 an einem Teilchen schematisch dargestellt. Für ein Teilchen an der Oberfläche ist dies nicht der Fall, da hier die kompensierenden Kraftkomponenten fehlen. Es bleibt für Moleküle an der Oberfläche eine resultierende Kraft normal zur Grenzfläche. Will man nun die Oberfläche vergrößern, so muss man Teilchen aus dem Volumen an die Oberfläche bringen. An dieser sind die Teilchen nicht mehr kräftefrei und haben somit eine gewisse potentielle Energie, die beim Transport an die Grenzfläche aufgebracht werden muss.

An der Grenzfläche zwischen den beiden Medien, Flüssigkeit und umgebendes Gas, treten bei einer gekrümmten Oberfläche Unstetigkeiten im Druck auf [16]. Größen der Flüssigkeit seien mit dem Index 1 bezeichnet und die des Gases mit 2. Somit bezeichnen p_1 , p_2 den Druck in der Flüssigkeit, respektive im umgebenden Gas. In Abb. 2.2 ist die gekrümmte Oberfläche einer Flüssigkeit im Querschnitt dargestellt. Hierbei ist $d\vec{f}$ ein Vektor normal zum infinitesimalen Flächenelement df der Oberfläche mit $|d\vec{f}| = df$. Die Arbeit, die man aufwenden muss, um die Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Gas um die infinitesimale virtuelle Verrückung $\delta\zeta$ normal zum Flächenelement df zu verschieben (gestrichelte Linie in Abb. 2.2) und somit zu einer Volumenzunahme $dV = \delta\zeta df$ zu führen, ist gegeben durch $(-p_1 + p_2)dV$. Hierbei sei angenommen, dass die Verrückung in Richtung des Gases geschieht. Unter der Annahme, dass der Druck sowohl in der Flüssigkeit als auch im Gas

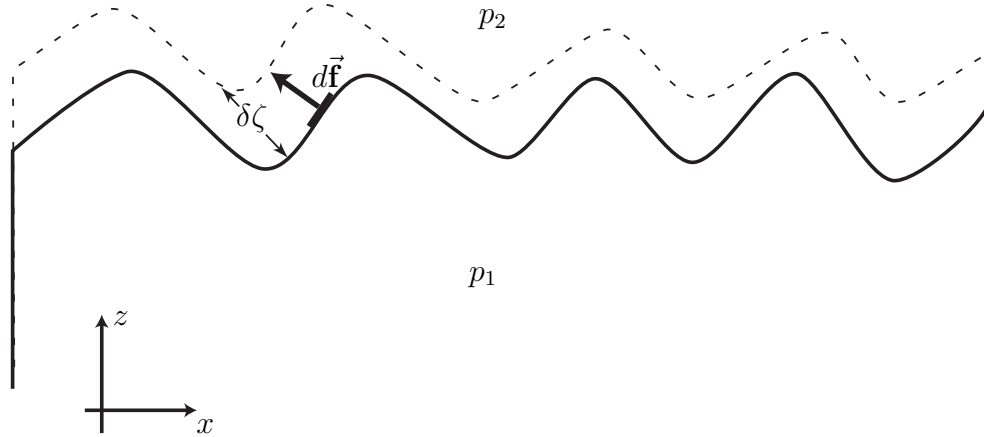


Abbildung 2.2: Virtuelle Verrückung der Oberfläche um $\delta\zeta$ normal zur Oberfläche.

isotrop ist, lässt sich die insgesamt aufzubringende Arbeit schreiben als

$$\int (-p_1 + p_2) \delta\zeta df . \quad (2.29)$$

Aufgrund der Oberflächenspannung ist in der Gesamtenergiebilanz ein zusätzlicher Term zu betrachten, der proportional zur gesamten Änderung der Oberfläche δf ist und bei der Verrückung

$$W_\sigma = \sigma \delta f \quad (2.30)$$

entsteht. Die Gesamtarbeit ist demzufolge also

$$\delta R = \sigma \delta f - \int (p_1 - p_2) \delta\zeta df . \quad (2.31)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss δR verschwinden. Um Gleichung (2.31) weiter zu vereinfachen sind ein paar Zusatzüberlegungen nötig.

Die nachfolgenden Betrachtungen werden der Einfachheit halber im Zweidimensionalen durchgeführt. Damit wird die Grenzfläche zu einer Grenzlinie und die Änderung der Fläche δf kann durch Änderung der Bogenlänge δs ersetzt werden. Im Folgenden sei $\zeta(x)$ die z -Komponente der Grenzlinie an der Stelle x . Unter der Annahme, dass ζ sehr klein ist, der Flüssigkeitsfilm sich somit unwesentlich vom homogenen Zustand $z = 0$ unterscheidet, so kann ζ mit der vorher eingeführten virtuellen Verrückung identifiziert werden. Die

Bogenlänge der Grenzlinie ergibt sich als (siehe Anhang)

$$s = \int \sqrt{1 + \zeta'(x)^2} dx . \quad (2.32)$$

Die Bogenlänge s ist hier ein Funktional von ζ . Es handelt sich dabei um ein Funktional der Form $J(\zeta(x)) = \int f(x, \zeta(x), \zeta'(x)) dx$ mit $f(x, \zeta(x), \zeta'(x)) = \sqrt{1 + \zeta'(x)^2}$. Die Variation eines solchen Funktionals ist aus der analytischen Mechanik hinreichend bekannt, wo sie auf die Euler-Langrangeschen Bewegungsgleichungen führt [18]. Die Variation des Funktionals J ist durch

$$\delta J(\zeta(x)) = \int dx \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} \right) \delta \zeta \quad (2.33)$$

gegeben. Die Ableitung $\frac{\partial f}{\partial \zeta}$ ist in diesem Fall gleich Null, da f hier nicht explizit von $\zeta(x)$ abhängt. Der zweite Term im Integranden von Gleichung (2.33) berechnet sich zu:

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta'} = \frac{\zeta'}{(1 + \zeta'^2)^{1/2}} , \quad (2.34)$$

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} = \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} . \quad (2.35)$$

Setzt man nun (2.35) in Gleichung (2.33) ein, so erhält man

$$\delta \left[\int \sqrt{1 + \zeta'(x)^2} dx \right] = \int dx \frac{-\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} \delta \zeta . \quad (2.36)$$

Nun ergibt sich im thermodynamischen Gleichgewicht ($\delta R = 0$) mit Gleichung (2.31) und (2.36) folgender Zusammenhang:

$$\int \delta \zeta \left\{ -(p_1 - p_2) - \sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} \right\} dx = 0 . \quad (2.37)$$

Da diese Bedingung für jede infinitesimale Verrückung gelten muss, folgt dass der Term in der geschweiften Klammer selbst identisch Null ist und damit

$$-\sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} = p_1 - p_2 \quad (2.38)$$

gilt. Der Druckunterschied an der Grenzfläche ($z := \zeta(x)$) zwischen Flüssigkeit und Gas wird daher gerade durch die Oberflächenspannung kompensiert.

Nimmt man Gleichung (2.10) zur Hand, so gilt an der Oberfläche der Flüssigkeit

$$(\tau_{2,ik} - \tau_{1,ik})n_k = - \left(\sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} \right) n_k . \quad (2.39)$$

Der Term $-\left(\sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}}\right)$ wird auch als *Laplace-Druck* p_L bezeichnet. Die Oberflächenspannung liefert also eine Randbedingung für die freie Flüssigkeitsoberfläche.

2.5 Dünne Filme

Dünne Flüssigkeitsfilme sind in verschiedenen Bereichen des alltäglichen Lebens von großer Relevanz. Sei es die Tränenflüssigkeit, die unser Auge mit einem dünnen Film benetzt, oder der Ölfilm, der im Verbrennungsmotor als Schmiermittel fungiert. Die Zahl der Anwendungen von dünnen Filmen in der heutigen Forschung und Technik scheinen unbegrenzt. Ziel dieses Kapitels wird es sein, die Evolutionsgleichung, somit also die zeitliche Entwicklung für das Höhenprofil $h = h(\vec{r}, t)$ eines dünnen Films, vorzustellen. Die Evolutionsgleichung wird im Rahmen der sogenannten *lubrication approximation*, der *Schmiermittelnäherung* anhand von [19] entwickelt.

2.5.1 Evolutionsgleichung für dünne Filme in Schmiermittelnäherung

Wenn nun im Folgenden von dünnen Filmen gesprochen wird, bezieht sich dieses nicht unbedingt auf eine absolute Filmdicke, sondern auf das Verhältnis zwischen Filmdicke und der Größe der Strukturen, die parallel zum Substrat zu erwarten sind (schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt). Ist nun die mittlere Filmdicke h_0 sehr klein gegenüber der typischen Wellenlänge λ der auftretenden Strukturen $\frac{h_0}{\lambda} \ll 1$, so spricht man von einem dünnen Film. Für die weiteren Betrachtungen handelt es sich um eine inkompressible

($\frac{\partial}{\partial t}\rho = 0$) newtonsche Flüssigkeit mit Viskosität μ und Dichte ρ . Die Dy-

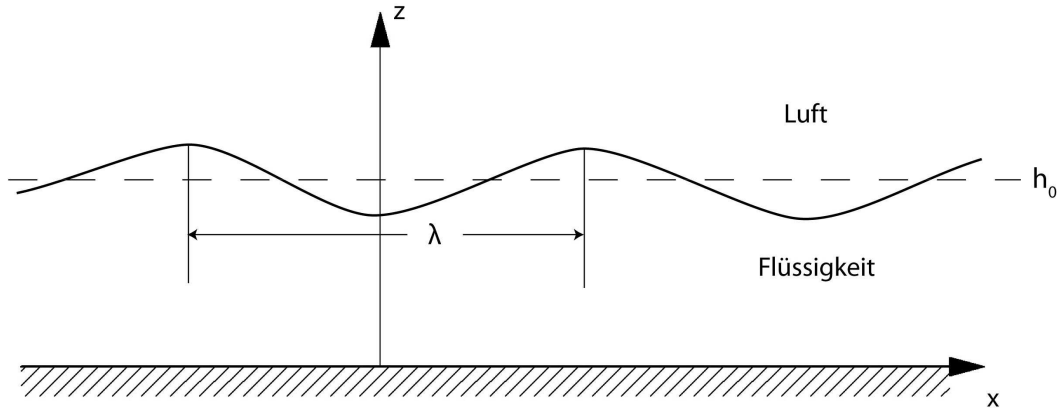


Abbildung 2.3: Querschnitt eines Flüssigkeitsfilmes (in x - z -Ebene) auf einem Substrat.

namik einer Flüssigkeit wird durch die Navier-Stokes- und die Kontinuitätsgleichung bestimmt (siehe 2.4). Die beiden Gleichungen sind hier für eine inkompressible Flüssigkeit in zwei Dimensionen gegeben:

$$\text{Navier-Stokes-Gl.: } \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{v} - \nabla \phi, \quad (2.40)$$

$$\text{Kontinuitätsgl.: } \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.41)$$

Dabei sind der Nabbla-Operator ∇ und das Geschwindigkeitsfeld \vec{v} durch

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \vec{v} = (v_x, v_z) = (u, w)$$

gegeben. Die Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes \vec{v} in x - und z -Richtung werden mit v_x und v_z bezeichnet. Etwaige äußere konservative Kräfte werden mit dem Potential ϕ abgedeckt und der Druck innerhalb der Flüssigkeit wird mit p bezeichnet. Es liegt also ein System von drei Differentialgleichungen vor. Im Folgenden werden die partiellen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\partial}{\partial x}$ und $\frac{\partial}{\partial z}$ der Kürze halber mit ∂_t , ∂_x und ∂_z bezeichnet. Die Navier-Stokes-

und Kontinuitätsgleichung lauten in diese Notation:

$$\rho(\partial_t u + u\partial_x u + w\partial_z u) = -\partial_x p + \mu\Delta u - \partial_x \phi, \quad (2.42)$$

$$\rho(\partial_t w + u\partial_x w + w\partial_z w) = -\partial_z p + \mu\Delta w - \partial_z \phi, \quad (2.43)$$

$$\partial_x u + \partial_z w = 0. \quad (2.44)$$

Das System muss an der freien Oberfläche (Grenzfläche Luft-Flüssigkeit),

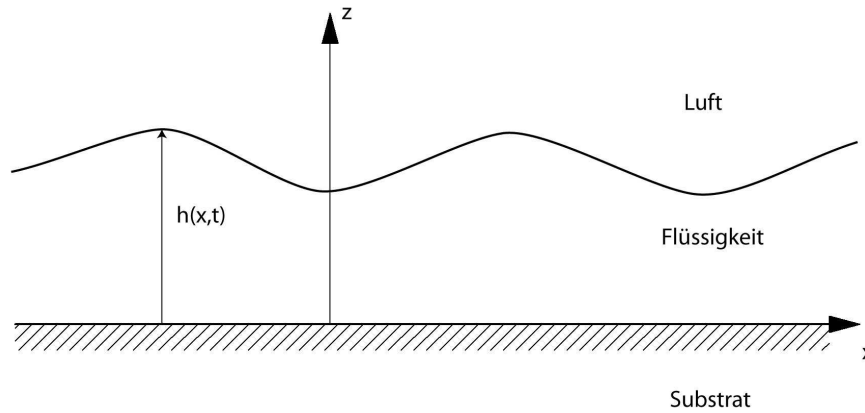


Abbildung 2.4: Dünner Film auf festem Substrat mit freier Oberfläche bei $z = h(x, t)$

deren z -Koordinaten mit $h(x, t)$ bezeichnet werden, und an der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit gewisse Randbedingungen erfüllen.

Da die Flüssigkeit sich auf einem festen Substrat befindet, muss die Geschwindigkeit in z -Richtung bei $z = 0$ verschwinden. Für $v_x = u$ an der Stelle $z = 0$ wird eine „no slip“-Bedingung angesetzt, was bedeutet, dass $u = 0$ wird. An der freien Oberfläche muss $v_z = w$ gleich der zeitlichen Änderung der Höhe $h(x, t)$ sein, es gilt also:

$$\begin{aligned} z = h : \quad w &\stackrel{!}{=} \frac{d}{dt}h(x, t) = \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial t}, \\ &= \partial_t h + u\partial_x h. \end{aligned}$$

Darüber hinaus muss an der freien Oberfläche ein Kräftegleichgewicht herrschen. Der Unterschied zwischen den Spannungstensenoren von Luft ($\underline{\tau}_L$) und

Flüssigkeit (τ_F) wird kompensiert durch die an der Oberfläche angreifenden Kräfte. Damit gilt bei $z = h(x, t)$:

$$(\tau_F - \tau_L)\vec{n} = \kappa\sigma\vec{n} + \frac{\partial\sigma}{\partial s}\vec{t} + \vec{f} . \quad (2.45)$$

Etwaige an der Oberfläche vorgeschriebene Kräfte werden über \vec{f} abgedeckt. Die zur Oberfläche normale bzw. tangentielle Komponente von \vec{f} wird mit $\vec{\tau}$ respektive $\vec{\pi}$ bezeichnet. Der Term $\frac{\partial\sigma}{\partial s}\vec{t}$ trägt der möglichen Veränderung der Oberflächenspannung σ entlang der Oberflächentrajektorie, deren Bogenlänge mit s bezeichnet wird, Rechnung. Ein etwaiger Gradient der Oberflächenspannung führt also zu einer Kraft tangential zur Oberfläche. Die Krümmung κ der Oberfläche, sowie der Normalen- und Tangentialeinheitsvektor (\vec{n} und \vec{t}) der Oberfläche sind über

$$\vec{n} = \frac{(-\partial_x h, 1)}{[1 + (\partial_x h)^2]^{3/2}}, \quad \vec{t} = \frac{(1, \partial_x h)}{[1 + (\partial_x h)^2]^{3/2}}, \quad (2.46)$$

$$\kappa = \frac{\partial_x^2 h}{[1 + (\partial_x h)^2]^{3/2}} . \quad (2.47)$$

definiert. Der Spannungstensor einer inkompressiblen Flüssigkeit ist wie folgt gegeben [16]:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) . \quad (2.48)$$

Nun kann man vereinfachend annehmen, dass die umgebende Luft keine Kraft auf die Flüssigkeit ausübt ($\tau_L = 0$). Das bedeutet, dass der atmosphärische Druck p_{Luft} vernachlässigbar ist. Gleichung (2.45) vereinfacht sich somit zu [19]

$$\tau_F\vec{n} = \kappa\sigma\vec{n} + \frac{\partial\sigma}{\partial s}\vec{t} + \vec{f} .$$

Die Randbedingungen für die partielle Differentialgleichungen aus (2.42)-(2.44) für $z = 0$ und $z = h$ lauten also:

$$z = 0 : \quad u = 0, \quad w = 0 , \quad (2.49)$$

$$z = h(x, t) : \quad w = \partial_t h + u\partial_x h , \quad (2.50)$$

$$\tau_{\text{fl}}\vec{n} = \kappa\sigma\vec{n} + \frac{\partial\sigma}{\partial s}\vec{t} + \vec{f} . \quad (2.51)$$

Gleichung (2.50) wird als *kinematische Randbedingung* bezeichnet [24]. Unser Interesse gilt der Herleitung der Evolutionsgleichung für die Schichtdicke

$h(x, t)$ der Flüssigkeit. Dazu integriert man die Kontinuitätsgleichung (2.44), woraus sich

$$\int_0^{h(x,t)} \partial_z w dz = - \int_0^{h(x,t)} \partial_x u dz \quad \text{mit } w|_{z=0} = 0 .$$

ergibt. Vertauscht man nun die Integration und die Differentiation nach x unter Berücksichtigung, dass die obere Grenze des Integrals eine Funktion von x ist und trägt dem Verschwinden von w bei $z = 0$ Rechnung, so erhält man:

$$w|_{z=h} + \partial_x \int_0^{h(x,t)} -u|_{z=h} \partial_x h = 0 .$$

Nun lässt sich $w|_{z=h}$ durch die Randbedingung (2.50) ersetzen, was

$$\partial_t h = -\partial_x \int_0^{h(x,t)} u dz \quad (2.52)$$

liefert. Gleichung (2.52) ist die von uns gesuchte Ausdruck, der die zeitliche Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche beschreibt. Das nächste Ziel wird es sein, die unbekannte Geschwindigkeit u in x -Richtung durch eine Funktion $f(h(x, t))$ auszudrücken. Dies gelingt durch Auflösen der Gleichungen (2.42), (2.43) und (2.51) in *Schmiermittelnäherung* nach u . Dieser Schritt soll im Nachfolgenden vollzogen werden.

Bisher sind die Gleichungen von allgemeiner Natur, das heißt sie gelten für Flüssigkeitsschichten unterschiedlicher Dicke. Der Übergang zu dünnen Filmen wird erst jetzt nach der Einführung eines Kleinheitsparameters ε vollzogen. Dieser ist über das Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{h_0}{\lambda}$$

zwischen mittlerer Flüssigkeitshöhe und einer typischen horizontalen Länge definiert. Die Typische Länge kann z.B. durch die Wellenlänge der an der Oberfläche entstehenden Strukturen repräsentiert werden kann. Für dünne Filme, im Sinne der am Anfang des Kapitels beschriebenen Eigenschaft, gilt somit also, dass $\varepsilon \ll 1$ ist.

Im nächsten Schritt werden die Navier-Stokes-, die Kontinuitätsgleichung

(2.42)-(2.44) und die Randbedingungen (2.49)-(2.51) unter Einführung von ε dimensionslos gemacht. Zu diesem Zweck benutzt man folgende Skalierung:

$$Z = \frac{z}{h_0}, \quad X = \frac{\varepsilon}{h_0}x, \quad U = \frac{u}{U_0}, \quad W = \frac{w}{\varepsilon U_0}, \quad (2.53)$$

$$T = \frac{\varepsilon U_0}{h_0}t, \quad \Phi = \frac{\varepsilon h_0}{\mu U_0}\phi, \quad P = \frac{\varepsilon h_0}{\mu U_0}p \quad (2.54)$$

$$\pi_0 = \frac{h_0}{\mu U_0}\pi, \quad \tau_0 = \frac{h_0}{\mu U_0}. \quad (2.55)$$

Bei U_0 handelt es sich um die charakteristische Geschwindigkeit des Systems. Als dimensionslose Höhe wird $H = \frac{h}{h_0}$ eingeführt. Setzt man nun obige Skalierung in Gleichungen 2.49 und 2.50 ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \rho \frac{\varepsilon U_0^2}{h_0} (\partial_T U + U \partial_X U + W \partial_Z U) &= + \frac{\mu U_0}{h_0^2} [-\partial_X P + \varepsilon^2 \partial_X^2 U + \partial_Z^2 U - \partial_X \Phi] \\ \rho \frac{\varepsilon^2 U_0^2}{h_0} (\partial_T W + U \partial_X W + W \partial_Z W) &= + \frac{\mu U_0}{h_0^2} [-\partial_Z P + \varepsilon^2 (\varepsilon^2 \partial_X^2 W + \partial_Z^2 W) - \partial_Z \Phi]. \end{aligned}$$

Führt man die Reynoldszahl $Re = \frac{\rho U_0 h_0}{\mu}$ ein, so lassen sich die beiden dimensionslosen Gleichungen noch vereinfachen. Die Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis zwischen Zähigkeits- und Trägheitskräften und ist somit ein Indiz dafür, ob eine Strömung laminar oder turbulent ist. Ist Re größer als eine kritische Reynoldszahl, so ist die Strömung turbulent. Die kritische Reynoldszahl ist keine absolute Zahl, sondern muss empirisch ermittelt werden. Die Navier-Stokes-Gleichung lautet dann:

$$\varepsilon Re (\partial_T U + U \partial_X U + W \partial_Z U) = -\partial_X P + \varepsilon^2 \partial_X^2 U + \partial_Z^2 U - \partial_X \Phi, \quad (2.56)$$

$$\varepsilon^3 Re (\partial_T W + U \partial_X W + W \partial_Z W) = -\partial_Z P + \varepsilon^2 (\varepsilon^2 \partial_X^2 W + \partial_Z^2 W) - \partial_Z \Phi. \quad (2.57)$$

Die Kontinuitätsgleichung lautet in skalierten dimensionsloser Form:

$$\partial_X U + \partial_Z W = 0 \quad (2.58)$$

Um Gleichung (2.51) zu skalieren, ist im Voraus noch ein wenig Rechenarbeit erforderlich. Zuerst einmal kann die Änderung der Oberflächenspannung entlang der Bogenlänge der Oberfläche ($\frac{\partial \sigma}{\partial s}$) durch eine Ableitung in kartesischen Koordinaten ersetzt werden (siehe Anhang A.1)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s} = [1 + (\partial_x h)^2]^{-1/2} \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

Multipliziert man nun Gleichung (2.51) von rechts skalar mit $\vec{\mathbf{n}}$, so entfallen alle Beiträge auf der rechten Seite der Gleichung, die in transversale Richtung zeigen. Analog dazu wird Gleichung (2.51) mit $\vec{\mathbf{t}}$ multipliziert, wobei jetzt Beiträge senkrecht zur Oberfläche verschwinden. Als Nächstes wird die Skalierung durchgeführt. An dieser Stelle wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die explizite Berechnung verzichtet und nur das Ergebnis dargestellt. Die Randbedingungen haben somit skaliert die Gestalt:

$$Z = 0 : \quad U = 0, \quad W = 0, \quad (2.59)$$

$$Z = H : \quad W = \partial_T H + U \partial_X H, \quad (2.60)$$

$$2\varepsilon^2 \frac{\partial_X U [\varepsilon^2 (\partial_X H)^2 - 1] - \partial_X H (\partial_Z U + \varepsilon^2 \partial_X W)}{1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2} = \frac{\varepsilon^3 C^{-1} \partial_X^2 H}{[1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{3/2}} + \pi_0 + P, \quad (2.61)$$

$$(\partial_Z U + \varepsilon^2 \partial_X W)(1 - \varepsilon^2 (\partial_X H)^2) - 4\varepsilon \partial_X H \partial_X U = [1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{1/2} \partial_X \Sigma + [1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2] \tau_0. \quad (2.62)$$

Man führt nun vereinfachend die dimensionslose Oberflächenspannung $\Sigma = \frac{\varepsilon \sigma}{U_0 \mu}$ und die Kapillarzahl $C = \frac{U_0 \mu}{\sigma}$ ein. Im Zuge der Schmiermittelnäherung werden jetzt

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \varepsilon U_1 + \varepsilon^2 U_2 + \dots, \\ W &= W_0 + \varepsilon W_1 + \varepsilon^2 W_2 + \dots, \\ P &= P_0 + \varepsilon P_1 + \varepsilon^2 P_2 + \dots. \end{aligned}$$

als Reihe in ε dargestellt [19]. Dadurch lassen sich die Gleichungen (2.56)-(2.62) in Ordnungen von ε schreiben. Unser Interesse richtet sich auf die Gleichungen in Ordnung $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$, da ε nach Voraussetzung für dünne Filme sehr klein sein soll.

Nun erscheint es für unsere Zwecke als sinnvoll die Größen Re , $\overline{C} = C\varepsilon^{-3}$, und Σ als Ordnung von $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ zu betrachten, da ansonsten bei der Untersuchung der Gleichungen von 0-ter Ordnung durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Effekte verloren gingen (siehe [20]). Benutzt man nun den Potenzreihenansatz in ε für die Feldgrößen und vollzieht den Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$, so bleiben nur Terme in Ordnung $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ übrig. Dies ist der eigentliche

Schritt der *Schmiermittelnäherung*. Gleichungen 2.56-2.62 werden somit zu:

$$\partial_Z^2 U = \partial_X P + \partial_X \Phi , \quad (2.63)$$

$$0 = \partial_Z P + \partial_Z \Phi , \quad (2.64)$$

$$\partial_T H + \partial_X \int_0^H U dZ = 0 . \quad (2.65)$$

Bei $Z = 0$ gilt:

$$U = 0 . \quad (2.66)$$

Bei $Z = H$ ergibt sich:

$$\partial_Z U = \tau_0 + \partial_X \Sigma , \quad (2.67)$$

$$-\pi_0 - P = \bar{C}^{-1} \partial_X^2 H . \quad (2.68)$$

Definiert man nun einen verallgemeinerten Druck $\bar{P} = P + \Phi$, so sieht man direkt an Gleichung (2.64), dass \bar{P} nur von X abhängen kann. Um dies zu unterstreichen wird \bar{P} im Folgenden mit $P(X)$ bezeichnet. Gleichung (2.63) wird damit zu:

$$\partial_Z^2 U = \partial_X \bar{P} . \quad (2.69)$$

Durch Addition von Φ auf beide Seiten der Gleichung 2.68 ergibt sich:

$$\bar{P}(X) = P + \Phi = -\pi_0 - \bar{C}^{-1} \partial_X^2 H + \Phi . \quad (2.70)$$

Setzt man nun $\bar{P}(X)$ in Gleichung (2.69) ein, so kann die Gleichung zweimal nach z aufintegriert werden, womit man

$$U = \frac{1}{2} (\partial_X \bar{P}) Z^2 + f(X) Z + A \quad (2.71)$$

erhält. Die Funktion $f(X)$ und die Integrationskonstante A sind durch die Randbedingungen 2.66 und 2.67 bestimmt ($A = 0$, $f(X) = \partial_x \Sigma + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}) H$). Die Geschwindigkeit U kann dann durch

$$U = \frac{1}{2} (\partial_X \bar{P}) Z^2 + [\partial_x \Sigma + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}) H] Z \quad (2.72)$$

ausgedrückt werden. Damit ist das eigentliche Ziel, U durch eine Funktion in Abhängigkeit von $H(X, T)$ auszudrücken, erreicht. Einsetzen von U in Gl.2.65 und Aufintegrieren nach Z liefert

$$\begin{aligned}\partial_T H &= -\partial_X \left[\frac{1}{6} (\partial_X \bar{P}) H^3 + \frac{1}{2} [\partial_x \Sigma + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}) H] H^2 \right] \\ &= -\partial_X \left[-\frac{1}{3} (\partial_X \bar{P}) H^3 + \frac{1}{2} (\partial_x \Sigma + \tau_0) H^2 \right].\end{aligned}\quad (2.73)$$

Reskaliert man Gleichung (2.73) in die ursprünglichen Koordinaten, so erhält man die nachfolgende Evolutionsgleichung für das Höhenprofil eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einem horizontalen ruhenden Substrat:

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{h^3}{3} \partial_x (-\pi - \sigma \partial_x^2 h + \phi|_{z=h}) - \frac{1}{2} (\partial_x \sigma + \tau) h^2 \right]. \quad (2.74)$$

Der Term $-\pi - \sigma \partial_x^2 h + \phi|_{z=h}$ entspricht einem verallgemeinerten Druck P .

2.6 Disjoining Pressure

Betrachtet man Flüssigkeitsschichten großer Dicke, so sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat und der Oberfläche der Flüssigkeit (z.B. Van der Waals Wechselwirkung) nicht von Relevanz bezüglich der zu erwartenden Flüssigkeitsdynamik. Dies ändert sich, sobald man Flüssigkeitsfilme untersucht, deren Schichtdicke sich im Bereich von wenigen 100 nm bewegt. Für solche dünnen Filme existiert ein zusätzlicher Energieterm, das Wechselwirkungspotential $V(h)$, welches abhängig von der jeweiligen Schichtdicke ist. Erste Untersuchungen zur Existenz eines Überschussdruckes bei sehr dünnen Filmen, hervorgerufen durch den zusätzlichen Energieterm, gehen auf Derjaguin und Obuchov zurück [10]. Für nähere Informationen zur experimentellen Bestimmung des Überschussdruckes sei auf den Übersichtsartikel [9] verwiesen. In der thermodynamischen Beschreibung des Dünnsfilmes wird zum Laplace-Druck p_L ein zusätzlicher Druckterm $p_L \rightarrow p_L - \Pi_{ad}$ mit $\Pi_{ad} = -\frac{\partial V(h)}{\partial h}$ eingeführt. Die Einbettung des Überschussdruckes Π_{ad} in das bisher vorgestellte Modell geschieht ähnlich zu der in Kapitel 2.4 vorgestellten Einbettung der Oberflächenspannung.

Zunächst einmal betrachtet man analog zur Kapitel 2.4 die Gesamtenergie, die bei einer virtuellen Verrückung aufgewendet werden muss. In den nachfolgenden Untersuchungen wird wiederum von dünnen Filmen ausgegangen. Die virtuelle Verrückung $\zeta(x)$ kann somit mit der Filmhöhe $h(x)$, also der z -Komponente von Flüssigkeitsteilchen an der Oberfläche, identifiziert werden. Zu Gleichung (2.31) muss jetzt noch der zusätzliche Energieterm addiert werden, was

$$\delta R = \sigma \delta f - \int (p_1 - p_2) \delta \zeta df + \delta \int df V(\zeta(x)) \quad (2.75)$$

ergibt. Wir wollen uns wieder auf die x - z -Ebene beschränken. Flächen werden dann zu Linien, daher vereinfacht sich Gleichung (2.75) zu:

$$\delta R = \sigma \delta \int \sqrt{1 + \zeta'(x)^2} dx - \int (p_1 - p_2) \delta \zeta dx + \delta \int dx V(\zeta(x)) . \quad (2.76)$$

Führt man nun die Variation $\delta \int dx V(\zeta(x))$ durch mit

$$\delta \int dx V(\zeta(x)) = \int \left\{ \frac{dV(\zeta)}{d\zeta} - \frac{d}{dx} \frac{dV(\zeta)}{d\zeta'} \right\} dx \delta \zeta , \quad (2.77)$$

so erhält man mit $\frac{dV(\zeta)}{d\zeta} = -\Pi_{ad}$ für die Variation der Energie

$$\delta R = \int dx \delta \zeta \left\{ -(p_1 - p_2) - \sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} \right\} . \quad (2.78)$$

Nun kann, wie schon erwähnt, bei dünnen Filmen ζ durch die z -Komponente $h(x, t)$ der Flüssigkeitsoberfläche ersetzt werden, was

$$\delta R = \int dx \delta h \left\{ -(p_1 - p_2) - \sigma \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} \right\} . \quad (2.79)$$

ergibt. Für den Gleichgewichtszustand muss die Variation der freien Energie verschwinden, womit

$$-(p_1 - p_2) - \sigma \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.80)$$

gelten muss. Der zusätzliche Druck Π_{ad} wird in der eingehenden Literatur als *disjoining Pressure* bezeichnet. Gehen wir zurück zu Gleichung (2.73), die da lautet:

$$\partial_T H = -\partial_X \left[-\frac{1}{3} (\partial_X \bar{P}) H^3 + \frac{1}{2} (\partial_x \Sigma + \tau_0) H^2 \right] .$$

Wie gezeigt, lässt sich der disjoining pressure dann durch den Übergang $p_L \rightarrow p_L - \Pi_{ad}(h)$ einbetten. Der verallgemeinerte Druck \bar{P} enthält aber den Laplace-Druck in skaliertes Form. Wollen wir also den *disjoining pressure* mit in Betracht ziehen, so muss in obiger Gleichung der Druck \bar{P} durch $\bar{P} + \bar{\Pi}_{ad}$ ersetzt werden. $\bar{\Pi}_{ad}$ ist der skalierte *disjoining pressure*. Die reskalierte Evolutionsgleichung hat infolge dessen die Gestalt

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{h^3}{3} \partial_x (-\pi - \sigma \partial_x^2 h - \Pi_{ad}(h) + \phi|_{z=h}) - \frac{1}{2} (\partial_x \sigma + \tau) h^2 \right]. \quad (2.81)$$

Vernachlässigt man nun die an der Oberfläche wirkenden Kräfte ($\pi = 0, \tau = 0$) und auch die äußeren konservativen Kräfte ($\phi = 0$) und nimmt die Oberflächenspannung entlang der Grenzfläche flüssig-gasförmig als konstant an, so erhält man für stationäre Profile ($\partial_t h = 0$) von Gleichung (2.81)

$$\partial_x \left[\frac{h^3}{3} \partial_x (-\sigma \partial_x^2 h - \Pi_{ad}(h)) \right] = 0. \quad (2.82)$$

Infolgedessen ist ein homogener Film der Höhe h_{eq} genau dann Lösung von Gleichung (2.82), wenn der disjoining pressure für h_{eq} verschwindet $\Pi_{ad}(h_{eq}) = 0$. Welchen Wert h_{eq} hat und ob es nicht eventuell mehrere Gleichgewichtszustände bzw. -höhen gibt, hängt nun von der speziellen Wahl des *disjoining pressure* ab, die stark von der jeweiligen Problemstellung abhängig ist. So benutzt *de Gennes* [8] einen Trennungsdruck der Gestalt

$$\Pi_{ad} = \frac{A}{6\pi h^3} + B \exp(-2\kappa_D h) \quad \text{mit } \kappa_D > 1. \quad (2.83)$$

Dabei beschreibt der erste Term gerade apolare, langreichweitige van der Waals Wechselwirkung (WW), der zweite hingegen trägt kurzreichweitigen polaren Wechselwirkungen Rechnung, z.B. die Wechselwirkung von elektrischen Doppelschichten in Elektrolyten (siehe [4]). Die Konstanten A und B werden als Hamakerkonstanten bezeichnet. Es handelt sich dabei um stoffspezifische Konstanten, in diesem Fall mit $A < 0$ und $B > 0$. Somit dominiert für sehr kleine h der repulsive Anteil (polare Wechselwirkung), für große h hingegen der attraktive Anteil (van der Waals Wechselwirkung).

Eine andere in der Literatur oft auftauchende Darstellung des disjoined pressure ist durch

$$\Pi_{ad} = \frac{A}{h^3} - \frac{B}{h^\alpha}, \quad \alpha > 3. \quad (2.84)$$

gegeben [19]. Wiederum werden kurzreichweitige, repulsive und langreichweitige, attraktive Kräfte in Betracht gezogen ($A < 0$, $B < 0$). Es ließen sich noch etliche zwischenmolekulare Kräfte wie Dispersionkräfte (Londonkräfte) etc. in der Beschreibung durch den *disjoining pressure* ergänzen (siehe z.B. [4]). Für die vorliegende Arbeit wurde die Darstellung aus Gleichung (2.84) mit $\alpha = 5$ benutzt, deren Eigenschaften im folgenden untersucht werden sollen. Abb.2.5 zeigt sowohl Π_{ad} als auch $V(h)$ in Abhängigkeit von h ,

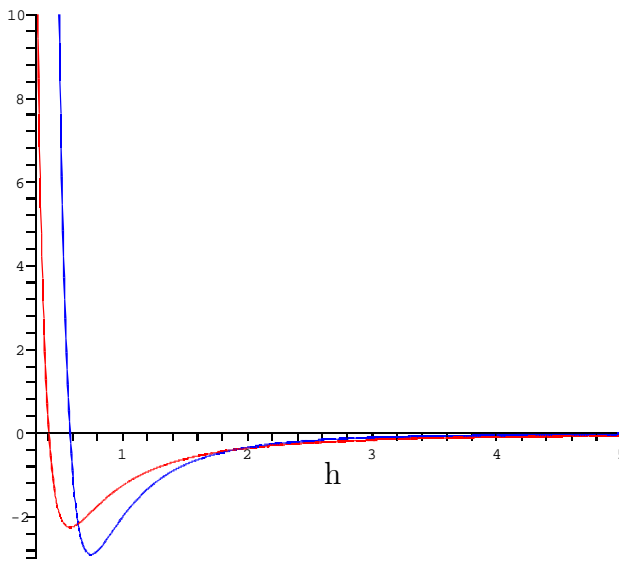


Abbildung 2.5: Disjoining pressure Π_{ad} (blau) und Wechselwirkungspotential $V(h)$ (rot) in Abhängigkeit von h für $A = -1.0$ und $B = -3.0$

dabei wurden beide Hamaker-Konstanten negativ gewählt. Betrachtet man das Potential $V(h)$ so geht dieses bei kleinen h gegen ∞ . Der repulsive Anteil im disjoined pressure, der in diesem Höhenbereich dominiert, führt also dazu, dass der Filmriss und somit eine Entwicklung von $h \rightarrow 0$ verhindert wird. Hingegen sind auch dicke Flüssigkeitsfilme instabil; im Gleichgewicht wird der Zustand mit der geringsten freien Energie angenommen, also die Flüssigkeitshöhe h_{eq} , bei der $\frac{\partial V(h)}{\partial h} = 0$ ist. Da aber $\Pi_{ad} = -\frac{\partial V(h)}{\partial h}$ gilt, ist h_{eq} gerade durch die Nullstelle des disjoined pressures gegeben, d.h. $\Pi_{ad}(h_{eq}) \stackrel{!}{=} 0$. Für die in Abb.2.5 benutzte Parameterwahl ergibt sich, abgesehen von der

trivialen Lösung $h_{eq} = 0$, genau eine Gleichgewichtshöhe.

$$\frac{3}{h_{eq}^3} - \frac{1}{h_{eq}^5} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad h_{eq} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (2.85)$$

Wir haben in diesem Abschnitt also den *disjoining pressure* anhand von [9] als einen zusätzlichen Energiebeitrag zur freien Energie eingeführt. Aufgrund des Aufbaus aus repulsivem und attraktivem Anteil (2.84), führt der *disjoining pressure* zur Stabilisierung dünner Filme. Ein Aufreißen des Flüssigkeitsfilmes wird damit verhindert. Dies führt zu der Existenz eines *precursor*-Films der Dicke h_{eq} , der auch makroskopisch „trockene“ Bereiche eines Substrates benetzt. Somit kann sich der Kontaktbereich zwischen Flüssigkeit und Substrat bewegen [24]. Aus der Minimierung der freien Energie und der daraus erhaltenen Randbedingung für die freie Flüssigkeitsoberfläche ist der *disjoining pressure* in die Evolutionsgleichung (2.81) einbezogen worden. Diese Gleichung ist Ausgangspunkt einer Erweiterung des Modells, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

Kapitel 3

Erweitertes Modell

Die Grundgleichungen, die in den vorangestellten Abschnitten vorgestellt wurden, vermögen die Dynamik von dünnen Filmen recht gut wiederzugeben. Im Fokus unseres Interesses aber liegt es, sowohl die *liquid-expanded* als auch die *liquid-condensed* Phase beim Transfer auf das Trägermedium qualitativ beschreiben zu können. Dies kann mit den bisherigen Überlegungen nicht geleistet werden. Das Modell muss also erweitert werden. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit eine zusätzliche Oberflächenspannung eingeführt werden, die es dem System nun ermöglichen soll, zwischen *liquid-expanded* und *liquid-condensed* Phase umschalten zu können. Die zusätzliche Oberflächenspannung wird in den nachfolgenden Kapiteln durch Untersuchungen aus der Membranenphysik motiviert. Wir werden also zunächst in Kapitel 3.1 mit Hilfe der Membranenphysik die *Helfrich*-Energie einführen. Aus Analogieschlüssen wird mit Hilfe dieser Energie in 3.2 die zusätzliche Oberflächenspannung eingeführt. Mit der neuen Oberflächenspannung müssen auch die Randbedingungen der freien Flüssigkeitsoberfläche eines dünnen Filmes angepasst werden, was in Kapitel 3.3 durch Minimierung der freien Energie vorgenommen wird. Dies führt dann auf eine Evolutionsgleichung, die wir für ein leicht modifiziertes Modellsystem 3.4 in Kapitel 3.5 berechnen werden. Die Dynamik dieser Evolutionsgleichung wird durch das Verhältnis zwischen normaler und zusätzlicher Oberflächenspannung bestimmt.

3.1 Helfrich Energie

Die Moleküle, die den Langmuir-Blodgett-Film bilden, bestehen wie schon erwähnt aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette [15]. Damit ergibt sich beim Transfer auf das Substrat der in Abbildung 3.1 dargestellte Zusammenhang. Es ist anzunehmen, dass

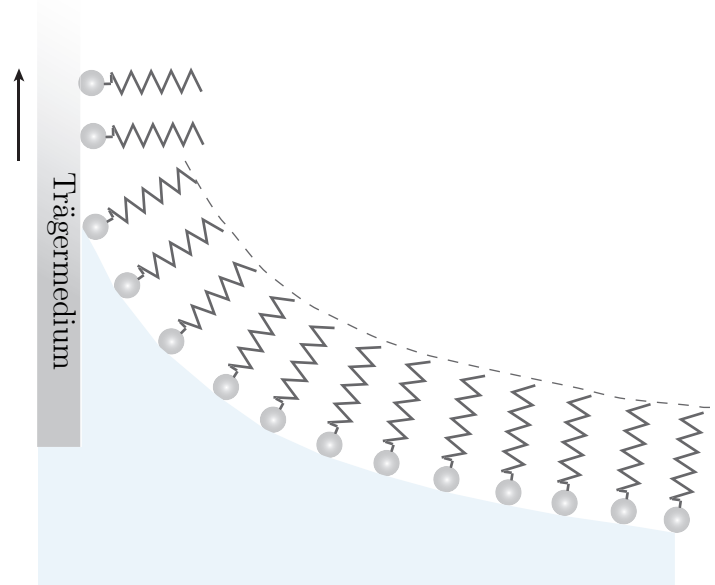


Abbildung 3.1: Amphiphile Moleküle beim Transfer auf Trägermedium, welches in Pfeilrichtung aus der Flüssigkeit gezogen wird

die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten Kräfte aufeinander ausüben. Die Langmuir-Blodgett-Schicht lässt sich somit modellhaft als Doppelschicht beschreiben. Dies ist schematisch durch die gestrichelte Linie in Abb. 3.1 angedeutet. Ähnlich zur Durchbiegung eines dünnen Balkens wären dann die Spannungszustände an der Ober- (entspricht hier dem Ende der Kohlenwasserstoffketten) und der Unterseite (Kopfgruppen) unterschiedlich. Diese Analogie wird im Folgenden ausgenutzt. Wie aus Abb. 3.1 schon zu erahnen ist, nimmt der Abstand zwischen zwei benachbarten Kohlenwasserstoffketten mit zunehmender Krümmung des Films ab. Die Modellvorstellung ist nun, dass bei einer kritischen Krümmung der Oberfläche, also eines kritischen Abstandes zwischen den Ketten, die Anziehung zwischen diesen bzw.

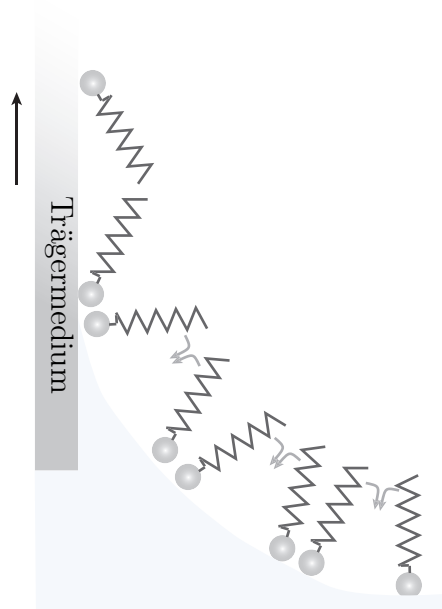


Abbildung 3.2: Umklappen der Moleküle bei starken Krümmungen

die Spannung an der Oberseite so groß ist, dass ein Umklappen der Ketten hin zur Oberfläche induziert wird. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.2 durch die Pfeile angedeutet. Das Umklappen soll im Rahmen des Modells den Übergang von der *liquid condensed* zur *liquid expanded* Phase beschreiben. Die Langmuir-Blodgett-Schicht wird also im Modell durch eine Parallelfäche beschrieben. Für die Behandlung von Parallelfächen kann auf die Kenntnisse der Membranphysik zurückgegriffen werden [25], da Membranen dort als zwei äquidistante Hyperflächen beschrieben werden. Die Ausgangssituation ist also durchaus vergleichbar. Die Frage, die sich jetzt stellt, ist: Wie sieht die freie Energie einer solchen Doppelschicht aus? Dazu wollen wir die Doppelschicht als dünne Platte betrachten [25], die Dicke dieser ist also klein gegenüber der Ausdehnung in die anderen beiden Richtungen. Die Beschreibung dieser erfolgt durch die krummlinigen Koordinaten x', y', z' , die sich bei der Verbiegung ergeben, so steht etwa die z' -Achse immer senkrecht auf der Plattenoberfläche. Die x' -Achse hingegen ist entlang der neutralen Faser orientiert (siehe Abb.3.3). Bei der neutralen Faser handelt es sich um eine charakteristische Fläche innerhalb der Platte. Sie ist dadurch bestimmt, dass sie bei der Durchbiegung ihre ursprüngliche Länge beibehält, sie also weder

gestreckt noch gestaucht wird. In dem Bereich oberhalb der neutralen Faser (in positiver z' -Richtung) kommt es zur Kompression, unterhalb dieser zur Dehnung des Balkens. Lokal, also für festes x' und y' , erhält man wieder ein kartesisches Koordinatensystem. Die Lage der neutralen Faser kann mit Hilfe der krummlinigen Koordinaten leicht identifiziert werden, per Definition dieser liegt die Faser bei $z' = 0$.

Die Verformung der neutralen Faser aus dem unverbogenen Zustand heraus wird durch einen Verschiebungsvektor \vec{u} beschrieben. Die neutrale Faser ist gerade die Fläche, die bei der Biegung nicht gedehnt bzw. gestaucht wird, daher muss die Verschiebung in x' - und y' -Richtung verschwinden. Nun kann man bei sehr kleinen Biegungen die krummlinigen Koordinaten wieder mit den ursprünglichen kartesischen Koordinaten identifizieren. Die Verschiebung in z -Richtung wird dann mit der Funktion $\zeta(x, y)$ bezeichnet. Der Verschiebungsvektor \vec{u} wird somit durch

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \zeta(x, y) \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

beschrieben. Zur Verbiegung von einer dünnen Platte um kleine Verschiebun-

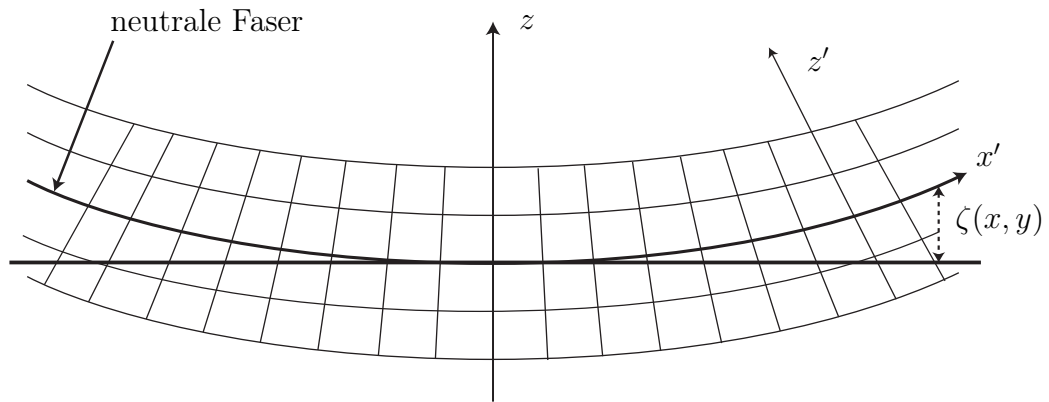


Abbildung 3.3: Durchbiegung eines dünnen Balkens
 y -Achse zeige in die Plattebene

gen \vec{u} sind nur kleine externe Kräfte notwendig. Diese können im Vergleich zu den inneren Spannungen, die aufgrund von Dehnung und Stauchung auftreten, vernachlässigt werden. In der in Kapitel 2.2 verwendeten Notation

gilt dann an Ober- und Unterfläche des Balkens näherungsweise

$$t_i = \tau_{ik} n_k \approx 0 . \quad (3.2)$$

Dabei ist t_i die i -te Komponente des Spannungsvektors, τ_{ik} der Spannungstensor und n_k die k -te Komponente des Normalenvektors an den Grenzflächen des Balkens. Der Normalenvektor kann, da es sich um kleine Verbiegungen handelt, auf der ganzen Oberfläche näherungsweise als $\vec{n} = \pm(0, 0, 1)$ je nach Oberfläche dargestellt werden. Damit müssen τ_{xz} , τ_{yz} und τ_{zz} verschwinden. Es gilt:

$$\tau_{xz} = \tau_{yz} = \tau_{zz} = 0 . \quad (3.3)$$

Da nun die Platte als sehr dünn angenommen wird, sollte das auch innerhalb dieser gelten.

Die Elastizitätstheorie hingegen liefert für die drei Komponenten des Spannungstensors

$$\begin{aligned} \tau_{xz} &= \frac{E}{1 + \sigma} u_{xz} , \\ \tau_{yz} &= \frac{E}{1 + \sigma} u_{yz} , \\ \tau_{zz} &= \frac{E}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} [(1 - \sigma)u_{zz} + \sigma(u_{xx} + u_{yy})] , \end{aligned} \quad (3.4)$$

dabei ist E das *Elastizitätsmodul*. Es handelt sich dabei um eine Materialkonstante, die Proportionalitätskonstante des Hook'schen Gesetzes [25]. Die *Poissonsche Zahl* σ ist ebenfalls eine Materialkonstante. Die Komponenten des linearen Verzerrungstensor u_{ij} sind über $u_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})$ definiert, wobei u_i und u_j Komponenten des Verzerrungsvektors \vec{u} sind.

Verwendet man nun Gleichung (3.3) und die Definition des Verzerrungstensors, so erhält man

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = - \frac{\partial u_z}{\partial x} , \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial u_y}{\partial z} = - \frac{\partial u_z}{\partial y} , \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = - \frac{\sigma}{1 - \sigma} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) . \quad (3.7)$$

Gleichungen (3.5) und (3.7) lassen sich mit (3.1) und der Randbedingung, dass auf der neutralen Faser ($z = 0$) die Verschiebungen in x - und y -Richtung

verschwinden, nach z aufintegrieren. Man erhält den für die Komponenten des Verschiebungsvektors:

$$u_x = -z \frac{\partial \zeta}{\partial x}, \quad (3.8)$$

$$u_y = -z \frac{\partial \zeta}{\partial y}. \quad (3.9)$$

Damit lassen sich die Komponenten des Verzerrungstensors

$$u_{xx} = -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}, \quad (3.10)$$

$$u_{yy} = -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}, \quad (3.11)$$

$$u_{xy} = -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}, \quad (3.12)$$

$$u_{zz} = \frac{z\sigma}{1-\sigma} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right), \quad (3.13)$$

$$u_{xz} = 0, \quad (3.14)$$

$$u_{yz} = 0 \quad (3.15)$$

durch ζ ausdrücken. Für kleine Verbiegungen kann die Deformation näherungsweise als homogen angesehen werden. Die freie Energie der Platte bei der Biegung F_b ist somit (siehe z.B. [25])

$$F_b = \frac{Ed^3}{24(1-\sigma^2)} \iint dx dy \left\{ (\Delta \zeta)^2 + 2(1-\sigma) \left[\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right] \right\}, \quad (3.16)$$

mit der Dicke d der Platte.

Nun wäre es vorteilhaft, die freie Energie über intrinsische geometrische Eigenschaften der Platte auszudrücken, wie z.B. durch die mittlere Krümmung $\mathbb{H} = \kappa_1 + \kappa_2$, die über die Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 einer Fläche definiert ist. Die Hauptkrümmungen ergeben sich als Lösung eines verallgemeinerten Eigenwertproblems [25]

Nun kann man zeigen, dass die mittlere Krümmung \mathbb{H} einer Hyperfläche im \mathbb{R}^3 , deren Punkte durch einen Vektor $\vec{\mathbf{x}}$

$$\vec{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ \zeta(x, y) \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

in der Monge-Darstellung definiert sind, für kleine Krümmungen näherungsweise durch den Laplace ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$) von $\zeta(x, y)$ gegeben ist. Es gilt daher:

$$\mathbb{H} \approx \Delta \zeta(x, y) . \quad (3.18)$$

Des Weiteren lässt sich zeigen, dass das Gaußsche Krümmungsmaß $\mathbb{K} = \kappa_1 \kappa_2$ sich für kleine Krümmungen darstellen lässt als

$$\mathbb{K} \approx \frac{\partial \zeta^2}{\partial x^2} \frac{\partial \zeta^2}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial \zeta^2}{\partial x \partial y} \right)^2 . \quad (3.19)$$

Die Berechnungen hierzu, die sich leicht mit Hilfe der Differentialgeometrie durchführen lassen, seien an dieser Stelle nicht explizit ausgeführt. Die Flächendichte \mathbb{F} der freien Energie F (Integrand aus Gleichung (3.16)) lässt sich also durch die mittlere Krümmung und das Gaußsche Krümmungsmaß ausdrücken, was

$$\mathbb{F} := \frac{1}{2} k_c \mathbb{H}^2 + \frac{1}{2} k_g \mathbb{K} \quad (3.20)$$

zur Folge hat. Die Konstanten k_c und k_g lassen sich durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung (3.16) mit (3.20) verifizieren.

Die Integration der Energie-Flächendichte über die Oberfläche der Platte liefert die gesamte freie Energie der Biegung

$$F_b = \iint df \mathbb{F} . \quad (3.21)$$

Die bisherigen Überlegungen gelten für isotrope Platten. Bezogen auf die Membranen würde das bedeuten, dass beide Schichten der Doppelschicht chemisch identisch sind. Wäre dies nicht der Fall, so müsste man eine spontane Krümmung κ_0 einbeziehen, die der möglichen Asymmetrie der Membran Rechnung trägt [21]. Die freie Energie der Biegung ist durch die *Helfrich-Energie*

$$F = \frac{1}{2} k_c \iint df (\kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_0)^2 + \frac{1}{2} k_g \iint df \kappa_1 \kappa_2 \quad (3.22)$$

gegeben. *Helfrich* hatte die freie Energie aus Gleichung (3.22) 1973 innerhalb des *Spontaneous curvature model* zur theoretischen Beschreibung von Membranen eingeführt, hierbei soll die Oberfläche konstant gehalten werden. Nimmt man nun Effekte hinzu, die zur Oberflächenvergrößerung beitragen

können, so muss der Energieterm σA , der aus Kapitel 2.4 bekannt ist, hinzu addiert werden. Dies ergibt

$$F = \frac{1}{2}k_c \iint df(\kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_0)^2 + \frac{1}{2}k_g \iint df\kappa_1\kappa_2 + \sigma A . \quad (3.23)$$

Dabei handelt es sich bei A um die Oberfläche der Platte und bei σ um deren Oberflächenspannung. Wir haben mit Gleichung (3.22), die in der Membranphysik (z.B. [21, 25]) benutzte Energie einer gebogenen dünnen Platte vorgestellt. Diese wollen wir in den nächsten Kapitel benutzen, um die bisher vorgestellten Gleichungen, zur Beschreibung dünner Flüssigkeitsfilme, im Hinblick auf die Charakterisierung von Langmuir-Blodgett-Filmen zu erweitern.

3.2 Zusätzliche Oberflächenspannung

Betrachtet man die Langmuir-Blodgett-Schicht als Doppelschicht, so erscheint es nach den vorangegangenen Überlegungen als sinnvoll, die Helfrich-Energie, die freie Energie eines gebogenen dünnen Balkens, mit in das Modell aufzunehmen. Die Helfrich-Energie hat folgende Gestalt:

$$F = \frac{1}{2}k_c \iint df(\kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_0)^2 + \frac{1}{2}k_g \iint df\kappa_1\kappa_2 . \quad (3.24)$$

Wir wollen im Folgenden vereinfachend davon ausgehen, dass beide Schichten der Doppelschicht chemisch gleich sind. Streng genommen ist dies für die Langmuir-Blodgett-Schicht nicht erfüllt, da die eine Schicht gerade durch hydrophile Kopfgruppen und die andere Schicht durch die hydrophoben Ketten repräsentiert wird. Jedoch erwarten wir, dass der daraus entstehende Effekt für die hier gemachten Betrachtungen nicht von großer Relevanz ist.

Im Folgenden sei also $\kappa_0 = 0$, des Weiteren werden die nachfolgenden Betrachtungen im Zweidimensionalen gemacht, die Oberfläche wird also zur Grenzlinie zwischen Fluid und umgebender Luft. Zur Beschreibung einer Kurve in zwei Dimensionen genügt eine Krümmung $\kappa = \kappa_1$, die wie in Abschnitt A.1 definiert ist. Die zweite Krümmung κ_2 ist demnach gleich Null.

Die freie Energie der Biegung schreibt sich dann als

$$F_b = \frac{1}{2}k_c \int ds \kappa^2, \quad (3.25)$$

mit der infinitesimalen Bogenlänge ds der Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Luft. Im Folgenden sei der Vorfaktor $\frac{1}{2}k_c$ als $a\sigma_{II}$ bezeichnet, wobei σ_{II} als zusätzliche Oberflächenspannung bezeichnet wird, infolgedessen hat die Proportionalitätskonstante a die Einheit $[m^2]$. Das Aufbringen des Langmuir-Blodgett-Films und die Veränderungen des Systems, die damit einhergehen, werden also innerhalb des vorgestellten Modells durch die Einführung der zusätzlichen Oberflächenspannung beschrieben. Der Energieterm, der von der Biegung der LB-Schicht herrührt wird durch

$$F_b = a\sigma_{II} \int ds \kappa^2. \quad (3.26)$$

beschrieben. Die *normale* Oberflächenspannung σ wird der Übersichtlichkeit halber nun mit σ_I bezeichnet.

3.3 Randbedingung aus Minimierung der freien Energie

In diesem Abschnitt wird aus der Minimierung der freien Energie unter Berücksichtigung der zusätzlichen Oberflächenspannung σ_{II} die Randbedingung an der freien Flüssigkeitsoberfläche berechnet.

Die Arbeit δR , die bei Verschiebung der Grenzfläche um ζ (siehe Kapitel 2.4) verrichtet werden muss, sieht unter Inbezugnahme der zusätzlichen Oberflächenspannung wie folgt aus:

$$\delta R = \int dx \delta \zeta \left\{ -(p_1 - p_2) - \sigma_I \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} \right\} + \delta \left(a\sigma_{II} \int \sqrt{1 + \zeta'^2} \frac{\zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^3} \right). \quad (3.27)$$

Die Variation des Terms mit der zusätzlichen Oberflächenspannung $\delta \left(a\sigma_{II} \int \sqrt{1 + \zeta'^2} \frac{\zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^3} \right)$ wird mit Hilfe der aus Anhang A.2 vorgestellten

Formel berechnet. Die Variation wird somit über

$$\delta J = \delta \int f(x, \zeta, \zeta', \zeta'') dx = \int dx \left[\frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \right] \delta \zeta \quad (3.28)$$

bestimmt. In diesem Fall ist $f(x, \zeta, \zeta', \zeta'') = a\sigma_{\text{II}} \sqrt{1 + \zeta'^2} \frac{\zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^3}$. Nun hängt f nicht explizit von η ab, daher verschwindet die Ableitung

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta} = 0 . \quad (3.29)$$

Die Ableitung von f nach ζ' ist

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta'} = -5 \frac{\zeta''^2 \zeta'}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} . \quad (3.30)$$

Die Ableitung von f nach ζ'' hat die Gestalt:

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta''} = \frac{2\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{5/2}} . \quad (3.31)$$

Damit ergibt sich, dass

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} = 2 \frac{\zeta'''}{(1 + \zeta'^2)^{5/2}} - 10 \frac{\zeta' \zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} \quad (3.32)$$

gilt. Der Term $-\frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''}$ lässt sich also schreiben als

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(-\frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \right) &= \frac{d}{dx} \left(\frac{5\zeta' \zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} + \frac{2\zeta'''}{(1 + \zeta'^2)^{5/2}} - \frac{10\zeta' \zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left(\frac{2\zeta'''}{(1 + \zeta'^2)^{5/2}} - \frac{5\zeta' \zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} \right) . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Setzt man dies in Gleichung (3.27) ein, so erhält man für die Variation der Energie δR

$$\begin{aligned} \delta R &= \int dx \delta \zeta \left\{ -(p_1 - p_2) - \sigma_1 \frac{\zeta''}{(1 + \zeta'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} \right. \\ &\quad \left. + a\sigma_{\text{II}} \frac{d}{dx} \left(\frac{2\zeta'''}{(1 + \zeta'^2)^{5/2}} - \frac{5\zeta' \zeta''^2}{(1 + \zeta'^2)^{7/2}} \right) \right\} . \end{aligned} \quad (3.34)$$

Für dünne Filme lässt sich die Verrückung $\zeta(x)$ wiederum mit der Flüssigkeitshöhe $h(x)$ identifizieren.

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss $\delta R = 0$ gelten, unabhängig von der speziellen Form der virtuellen Verrückung $\delta\zeta$, daher muss der Integrand aus Gleichung (3.34) selbst verschwinden. An der Oberfläche der Flüssigkeit $z = h(x)$ gilt somit

$$-(p_1 - p_2) - \sigma_I \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} - \Pi_{ad} + a\sigma_{II} \frac{d}{dx} \left(\frac{2h'''}{(1 + h'^2)^{5/2}} - \frac{5h'h''^2}{(1 + h'^2)^{7/2}} \right) \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.35)$$

Werden jetzt auch viskose Kräfte mit einbezogen, so müssen die Drücke in Gleichung 3.35 durch den jeweiligen Spannungstensor ersetzt werden (vergleiche Gleichung 2.10). Damit gewinnt die Randbedingung an der Oberfläche $z = h(x)$ die Form

$$(\tau_{1,ik} - \tau_{2,ik}) n_k = \left(\sigma_I \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} + \Pi_{ad} - a\sigma_{II} \frac{d}{dx} \left(\frac{2h'''}{(1 + h'^2)^{5/2}} - \frac{5h'h''^2}{(1 + h'^2)^{7/2}} \right) \right) n_k. \quad (3.36)$$

Es gilt wiederum, dass die Unterschiede in den Spannungen normal zur Oberfläche von Luft und Flüssigkeit im Gleichgewicht kompensiert werden durch die auftretenden Oberflächenkräfte.

Im Folgenden Kapitel soll ein leicht modifiziertes Modellsystem betrachtet werden.

3.4 Modifiziertes Modellsystem

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass der Langmuir-Blodegett-Transfer senkrecht aus der Subphase erfolgt, das Substrat wurde also in vertikaler Richtung herausgezogen. Es ist nun für die nachfolgende Numerik die in späteren Kapiteln vorgestellt wird, wenn der Transfer unter einem Winkel θ erfolgt. Das Substrat werde mit konstanter Geschwindigkeit v_0 in Pfeilrichtung aus der Subphase gezogen. Auf das System wirke zudem die Gravitationskraft $\vec{g} = \rho g \vec{e}_z$ mit der Dichte ρ (siehe Abbildung 3.4). Durch den *disjoining pressure* wird ein Aufreißen des Flüssigkeitsfilms verhindert, das Substrat bleibt also bei dieser Beschreibung immer von einem sehr dünnen Film, dem so genannten *precursor film*, benetzt

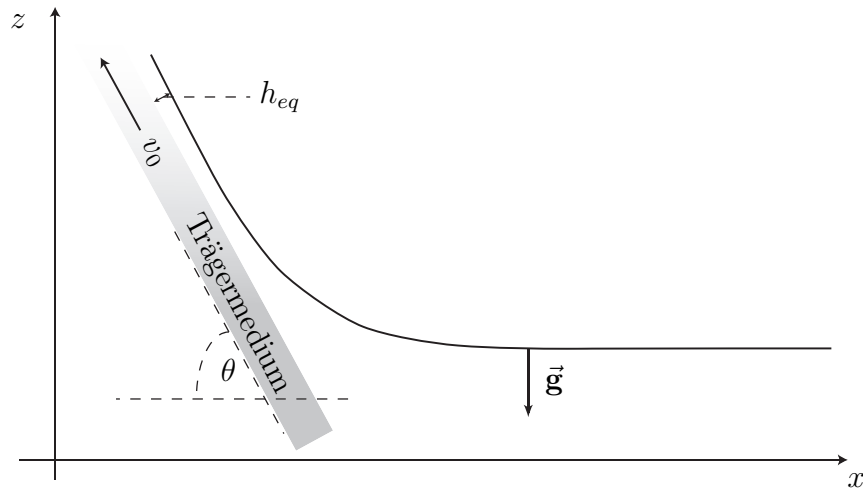


Abbildung 3.4: Modellsystem mit Vorschubgeschwindigkeit v_0

(Abb. 3.4) [24]. Die Höhe h_{eq} dieses Filmes ist durch die Nullstelle des *disjoining pressure* gegeben (siehe Kapitel 2.6). Für große x sei die Oberfläche der Flüssigkeit parallel zur x -Achse.

Wir wollen nun die Dynamik des Systems in dem um θ im Uhrzeigersinn gedrehten Koordinatensystem Σ' beschreiben (siehe Abbildung 3.5). Die Zuggeschwindigkeit zeigt in negative x -Richtung, die Gravitation sieht in den neuen Koordinaten wie folgt aus

$$\vec{g}' = \rho g \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

Für die nachfolgenden Betrachtungen wird der Übersichtlichkeit halber das „'“ weggelassen. Das nächste Ziel wird es sein, für dieses modifizierte Modellsystem unter Berücksichtigung der im vorangegangenen Kapitel eingeführten zusätzlichen Oberflächenspannung die Dünnsfilmgleichung aufzustellen. Dies soll im nächsten Abschnitt geschehen.

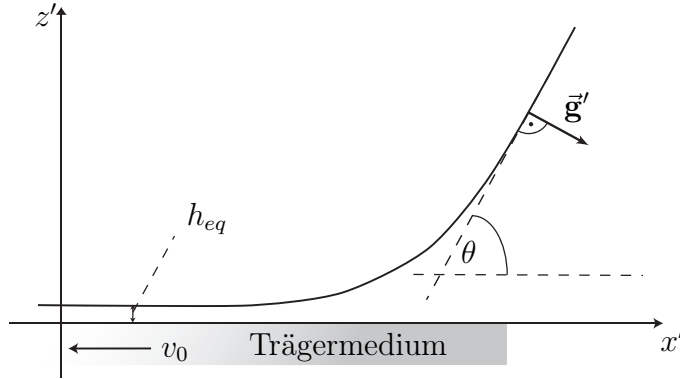


Abbildung 3.5: Modellsystem im gedrehten Koordinatensystem Σ' .

3.5 Dünnschichtgleichung für das modifizierte Modellsystem

In diesem Kapitel sollen die bisherigen Ergebnisse benutzt werden, um die Evolutionsgleichung für einen dünnen Flüssigkeitsfilm mit zusätzlicher Oberflächenspannung in dem in Abbildung 3.5 dargestellten Modellsystem aufzustellen.

Wie bisher handelt es sich um eine zähe inkompressible Flüssigkeit. Die Grundgleichungen, die das System beschreiben, sind die Navier-Stokes- und die Kontinuitätsgleichung. Diese seien in den gedrehten Koordinaten des in Abbildung 3.5 dargestellten Koordinatensystems gegeben:

Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho (\partial_t \vec{v} + (\vec{v} \nabla) \vec{v}) - \mu \Delta \vec{v} = -\nabla p - \nabla \phi \quad (3.38)$$

Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeit:

$$\partial_x u + \partial_z w = 0 . \quad (3.39)$$

Dabei wurde für die Geschwindigkeit \vec{v} die Bezeichnung $\vec{v} = (u, w)^T$ benutzt. Für die äußeren Kräfte \vec{F} werden konservative Kräfte angenommen, sie las-

sen sich also schreiben als $\vec{\mathbf{F}} = -\nabla\phi$. In diesem Fall beschränken wir uns bei den äußeren Kräften auf die Gravitationskraft $\vec{\mathbf{g}}$.

Wiederum müssen Randbedingungen an das System aus Abbildung 3.5 gestellt werden. An der Stelle $z = 0$, also auf dem Trägermedium gilt, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen in x -Richtung mit u bezeichnet, bedingt durch die Bewegung des Trägermediums, gegeben ist durch $-v_0$. Für die z -Komponente der Geschwindigkeit w wird eine (*no slip*)-Bedingung angenommen, [24].

$$\begin{aligned} z = 0 : \\ u = -v_0, \quad w = 0 . \end{aligned} \tag{3.40}$$

Die Randbedingung an der Oberfläche der Flüssigkeit ist durch Gleichung (3.36), dem Kräftegleichgewicht an der Grenzfläche, gegeben. Zieht man nun noch die Veränderlichkeit der Oberflächenspannungen entlang der Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und umgebender Luft in Betracht, so wird Gleichung (3.36) für $z = h(x)$ zu

$$\begin{aligned} z = h(x, t) : \quad \left(\underline{\tau}_1 - \underline{\tau}_2 \right) \vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{f}} + \frac{\partial\sigma_I}{\partial s} \vec{\mathbf{t}} + \frac{\partial\sigma_{II}}{\partial s} \vec{\mathbf{t}} \\ + \left(\kappa\sigma_I + \Pi_{ad} - a\sigma_{II} \frac{d}{dx} \left(\frac{2h'''}{(1+h'^2)^{5/2}} - \frac{5h'h''^2}{(1+h'^2)^{7/2}} \right) \right) \vec{\mathbf{n}} . \end{aligned} \tag{3.41}$$

Etwaige der Oberfläche des System auferlegte Kräfte werden wiederum mit $\vec{\mathbf{f}} = \Pi\vec{\mathbf{n}} + \tau\vec{\mathbf{t}}$ beschrieben. Die lokale Krümmung κ der Grenzfläche, $\vec{\mathbf{n}}$ und $\vec{\mathbf{t}}$ sind wie in Gleichung (2.47) und (2.46) definiert. Es wird nun angenommen, dass die umgebende Luft keine Kräfte auf die Flüssigkeit ausübt, damit ist $\underline{\tau}_2 = 0$.

Des Weiteren muss die Geschwindigkeit in z -Richtung an der Oberfläche ($z = h(x, t)$) mit der zeitlichen Änderung der Höhe $h(x, t)$ übereinstimmen (siehe Kapitel 2.5.1). Daher muss

$$\frac{dh(x, t)}{dt} = u|_{z=h} \frac{\partial h(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial h(x, t)}{\partial t} \stackrel{!}{=} w \tag{3.42}$$

gelten. Im Folgenden werden aus der vektoriellen Randbedingung (3.42) durch Multiplikation mit $\vec{\mathbf{n}}$ und $\vec{\mathbf{t}}$ zwei Skalare gemacht. Die Multiplikation

mit $\vec{\mathbf{n}}$ liefert

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1 + (\partial_x h)^2} (2\mu(\partial_x h)^2 \partial_x u - 2\mu \partial_x u - 2\mu \partial_x h (\partial_z u + \partial_x w)) = \\ & \sigma_I \frac{\partial_x^2 h}{[1 + (\partial_x h)^2]^{3/2}} + p + \Pi_{ad} - a\sigma_{II} \frac{d}{dx} \left(\frac{2h'''}{(1 + h'^2)^{5/2}} - \frac{5h'h''^2}{(1 + h'^2)^{7/2}} \right) + \pi, \end{aligned} \quad (3.43)$$

dabei wurde für den Spannungstensor $\tau_{1,ij} = -p\delta_{ij} + \mu(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i})$ verwendet. Multiplikation mit $\vec{\mathbf{t}}$ hat folgende Gleichung als Ergebnis:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1 + (\partial_x h)^2} [-4\mu(\partial_x h)(\partial_x u) + \mu[1 - (\partial_x h)^2](\partial_z u + \partial_x w)] = \\ & \frac{1}{[1 + (\partial_x h)^2]^{1/2}} \frac{\partial(\sigma_I + \sigma_{II})}{\partial x} + \tau. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Hierbei wurde mit Hilfe von Gleichung (A.2) die Ableitung nach s durch eine nach x ersetzt. Um die Evolutionsgleichung des Höhenprofils in *lubrication*-Näherung zu bekommen, werden die Gleichungen (3.38) bis (3.44) auf die in Gleichung (2.55) vorgestellte Weise skaliert. Aus Kapitel 2.5.1 können Gleichung (2.56)-(2.57) und (2.65) unverändert übernommen werden. Die Navier-Stokes-Gleichung lautet somit in skaliertem Version

$$\varepsilon Re(\partial_T U + U \partial_X U + W \partial_Z U) = -\partial_X P + \varepsilon^2 \partial_X^2 U + \partial_Z^2 U - \partial_X \Phi \quad (3.45)$$

$$\varepsilon^3 Re(\partial_T W + U \partial_X W + W \partial_Z W) = -\partial_Z P + \varepsilon^2 (\varepsilon^2 \partial_X^2 W + \partial_Z^2 W) - \partial_Z \Phi. \quad (3.46)$$

Aus der Randbedingung (3.42) wird zusammen mit der Kontinuitätsgleichung nach der Skalierung

$$\partial_T H + \partial_X \int_0^H U dZ = 0. \quad (3.47)$$

Gleichung (3.43) ergibt umskaliert:

$$\begin{aligned} & 2\varepsilon^2 \frac{\partial_X U [\varepsilon^2 (\partial_X H)^2 - 1] - \partial_X H (\partial_Z U + \varepsilon^2 \partial_X W)}{1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2} = \underbrace{\frac{\varepsilon^3 \sigma_I}{\mu U_0}}_{=C_1^{-1} \varepsilon^3} \frac{\partial_X^2 H}{[1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{3/2}} \\ & - \underbrace{\frac{\sigma_{II} A \varepsilon^3}{\mu U_0}}_{=C_2^{-1} \varepsilon^3} \frac{d}{dX} \left(\frac{2\partial_X^3 H}{[1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{5/2}} - \frac{5\varepsilon^2 \partial_X H (\partial_X^2 H)^2}{[1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{7/2}} \right) + \pi_0 + P + \bar{\Pi}_{ad}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Dabei wurde a mit $a = \left(\frac{h_0}{\varepsilon}\right)^2 \cdot A$ umskaliert und dimensionslos gemacht. Bei C_1 und C_2 handelt es sich in dem in [19] beschriebenen Sinne um Kapillarkoeffizienten.

Gleichung (3.44) lautet in skaliertem Version

$$\begin{aligned} & (\partial_Z U + \varepsilon^2 \partial_X W)(1 - \varepsilon^2 (\partial_X H)^2) - 4\varepsilon \partial_X H \partial_X U = \\ & [1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2]^{1/2} \partial_X \underbrace{\frac{\varepsilon(\sigma_I + \sigma_{II})}{U_0 \mu}}_{\bar{\Sigma}} + [1 + \varepsilon^2 (\partial_X H)^2] \tau_0 . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Zuletzt muss noch Gleichung (3.40) skaliert werden. Es gilt:

$$Z = 0 : \quad U = -\frac{v_0}{U_0}, \quad W = 0 . \quad (3.50)$$

Innerhalb der *lubrication*-Näherung sollen nun Re , $\varepsilon^3 C_1^{-1}$, $\varepsilon^3 C_2^{-1}$ und $\bar{\Sigma}$ als Ordnung von ε^0 betrachtet werden. Dies stellt sicher, dass die durch die beiden Oberflächenspannungen hervorgerufenen Effekte im Rahmen der Näherung mit in Betracht gezogen werden. Der Übergang $\varepsilon \rightarrow 0$ in Gleichung (3.45)-(3.50) durchgeführt liefert:

$$\partial_Z^2 U = \partial_X P + \partial_X \Phi , \quad (3.51)$$

$$0 = \partial_Z P + \partial_Z \Phi , \quad (3.52)$$

$$\partial_T H = -\partial_X \left(\int_0^H U dZ \right) . \quad (3.53)$$

$$\text{Bei } Z = 0 : \quad U = -\frac{v_0}{U_0} , \quad (3.54)$$

$$\text{Bei } Z = H : \quad W = \partial_T H + U \partial_X H , \quad (3.55)$$

$$P = -\pi_0 - \bar{\Pi}_{ad} - \bar{C}_1^{-1} \partial_X^2 H + 2\bar{C}_2^{-1} \partial_X^4 H , \quad (3.56)$$

$$\partial_Z U = \partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0 , \quad (3.57)$$

mit $\bar{C}_1^{-1} = C_1^{-1} \varepsilon^3$ und $\bar{C}_2^{-1} = C_2^{-1} \varepsilon^3$. Führt man nun wieder einen verallgemeinerten Druck $\bar{P} = P + \Phi$ ein, so ist \bar{P} aufgrund von Gleichung (3.52) ausschließlich eine Funktion von X . Damit ist der verallgemeinerte Druck \bar{P} durch die Randbedingung (3.56) bestimmt. Es muss also

$$\text{bei } Z = H : \quad \bar{P}(X) = \pi_0 - \bar{\Pi}_{ad} - \bar{C}_1^{-1} \partial_X^2 H + 2\bar{C}_2^{-1} \partial_X^4 H + \Phi|_{Z=H} \quad (3.58)$$

gelten. Da \bar{P} keine Funktion von Z ist, lässt sich (3.58) zweimal nach Z aufintegrieren, woraus

$$U = \frac{1}{2}(\partial_X \bar{P}(X)) (\partial_X \bar{P}(X)) Z^2 + f(X)Z + C \quad (3.59)$$

folgt. Die Funktion $f(X)$ muss durch die Randbedingungen bestimmt werden, gleiches gilt auch für die Konstante C . Nach Gleichung (3.54) ist die Geschwindigkeit bei $Z = 0$ gegeben durch $-\frac{v_0}{U_0}$ und damit gilt:

$$C = -\frac{v_0}{U_0}. \quad (3.60)$$

Um $f(X)$ zu bestimmen, bedient man sich Gleichung 3.57

$$\begin{aligned} Z = H \quad \partial_Z U &= (\partial_X \bar{P}(X)) \stackrel{!}{=} \partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0 \\ \Leftrightarrow f(X) &= \partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}(X)) H. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Infolgedessen hat die Geschwindigkeit in X -Richtung folgende Gestalt:

$$U(X, Z) = \frac{1}{2} (\partial_X \bar{P}(X)) Z^2 + [\partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}(X)) H] Z - \frac{v_0}{U_0}. \quad (3.62)$$

Nun ergibt sich, wie schon in Kapitel 2.5.1 vorgestellt, die Evolutionsgleichung des Flüssigkeitsfilmes durch Einsetzen von Gleichung (3.62) in (3.53) und Aufintegration nach Z . Die zeitliche Änderung der skalierten Höhe H ist somit durch

$$\begin{aligned} \partial_T H &= -\partial_X \left(\int_0^H U dZ \right) \\ &= -\partial_X \int_0^H \left(\frac{1}{2} (\partial_X \bar{P}(X)) Z^2 + [\partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0 - (\partial_X \bar{P}(X)) H] Z - \frac{v_0}{U_0} \right) dZ \\ &= -\partial_X \left\{ -\frac{1}{3} \partial_X \bar{P}(X) H^3 + \frac{1}{2} (\partial_X \bar{\sigma} + \tau_0) H^2 - \frac{v_0}{U_0} H \right\} \end{aligned} \quad (3.63)$$

gegeben. Setzt man nun $\bar{P}(X)$ in (3.63) ein, so erhält man die skalierte Evolutionsgleichung eines dünnen Flüssigkeitsfilmes unter Berücksichtigung der zusätzlichen Oberflächenspannung, die wie folgt aussieht:

$$\begin{aligned} \partial_T H &= -\partial_X \left\{ -\frac{1}{3} H^3 \partial_X [-\pi_0 - \bar{\Pi}_{ad} - \bar{C}_1^{-1} \partial_X^2 H + 2\bar{C}_2^{-1} \partial_X^4 H + \Phi|_{Z=H}] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} H^2 (\partial_X \bar{\Sigma} + \tau_0) - \frac{v_0}{U_0} H \right\}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Nach der Reskalierung hat Gleichung (3.64) folgende Gestalt:

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{1}{3} h^3 \partial_x \{ -\pi - \Pi_{ad} - \sigma_I \partial_x^2 h + 2a \sigma_{II} \partial_x^4 h + \phi|_{z=h} \} - \frac{1}{2} (\partial_x \{ \sigma_I + \sigma_{II} \} + \tau) h^2 + \mu v_0 h \right]. \quad (3.65)$$

Es handelt sich bei Gleichung 3.65 um eine partielle Differentialgleichung 6. Ordnung mit kubischer Nichtlinearität. Sie enthält den *disjoining pressure* P_{ad} , der zu einer Stabilisierung dünner Flüssigkeitsfilme führt. Die Vorschubgeschwindigkeit v_0 mit der das Substrat aus der Subphase gezogen wird ist ebenso ein Parameter der Differentialgleichung, wie das Verhältnis der beiden Oberflächenspannungen. Das Potential ϕ enthält z.B. das Potential der Gravitationskraft in der gedrehten Geometrie (siehe Abbildung 3.4). Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass die beiden diffusiven Terme $\sigma_I \partial_x^2 h$ und $2a \sigma_{II} \partial_x^4 h$ unterschiedliches Vorzeichen haben, es existieren also zwei konkurrierende Prozesse. Nun ist aufgrund der Komplexität von Gleichung (3.65) nicht zu erwarten, dass für sie eine analytische Lösung gefunden werden kann. Daher beschäftigt sich das folgende Kapitel mit numerischen Lösungen von Gleichung (3.65). Dabei wird das Augenmerk vor allem auf die Abhängigkeit der Lösung vom Verhältnis der Oberflächenspannungen gelegt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Stationäre Profile

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich das Profil eines dünnen Flüssigkeitsfilmes verändert, wenn man zur *normalen* Oberflächenspannung σ_I noch die zusätzliche Oberflächenspannung σ_{II} hinzunimmt. Es werden die stationären Lösungen der Evolutionsgleichung sowohl ohne, als auch mit Vorschubgeschwindigkeit v_0 untersucht und zwar für verschiedene Verhältnisse von σ_I und σ_{II} . Die Vorgehensweise ist ähnlich zu der in [11] beschriebenen. Eggers benutzte bei der Berechnung des Höhenprofils in [11] jedoch nur die *normale* Oberflächenspannung. Es war ihm daher möglich einen analytischen Ausdruck für h zu bekommen und zwar für den speziellen Fall des *disjoining pressure* aus Gleichung (2.84) mit $\alpha = 5$. Dies ist bei Berücksichtigung der zusätzlichen Oberflächenspannung nicht mehr in der beschriebenen Art möglich. Die später vorgestellten Höhenprofile wurden numerisch bestimmt.

4.1.1 Stationäre Profile ohne Vorschubgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich das stationäre Profil eines Flüssigkeitsfilmes, in der in Abbildung 4.1 dargestellten Geometrie, unter Bezugnahme der zusätzlichen Oberflächenspannung verändert. Ausgangspunkt wird die Evolutionsgleichung des Flüssigkeitsfilmes aus Kapitel 3.5

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{1}{3} h^3 \partial_x \left\{ -\pi - \Pi_{ad}(h) - \sigma_I \partial_x^2 h + 2a\sigma_{II} \partial_x^4 h + \phi|_{z=h} \right\} - \frac{1}{2} (\partial_x \{ \sigma_I + \sigma_{II} \} + \tau) h^2 + \mu v_0 h \right] \quad (4.1)$$

sein. Wir wollen jetzt vereinfachend davon ausgehen, dass außer den an der

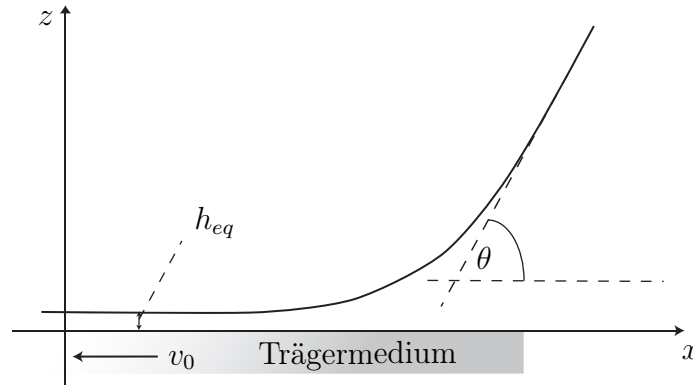


Abbildung 4.1: Modellsystem in dem gedrehten Koordinatensystem Σ'

Oberfläche beschriebenen Kräften keine zusätzlichen Oberflächenspannungskräfte wirken. Die Tangential- und Normalkomponenten τ und π der etwaigen Oberflächenkräfte sind somit gleich Null. Versuche in der Arbeitsgruppe Fuchs/Chi an der WWU Münster haben gezeigt [1], dass die Streifenbildung keine nennenswerte Abhängigkeit von dem Winkel θ , mit dem das Substrat aus der Subphase gezogen wird, hat. Das bedeutet aber im Umkehrschluss, dass die Gravitation \vec{g} nur eine untergeordnete Rolle beim Prozess der Streifenbildung

spielt. Die Gravitation wird daraufhin in den nachfolgenden Berechnungen vernachlässigt. Es verschwindet das Potential der äußeren konservativen Kräfte, womit

$$\phi|_{z=h} = 0. \quad (4.2)$$

gilt. Des Weiteren soll von Effekten, die die Oberflächenspannung entlang der Grenzfläche flüssig-gasförmig verändern, abgesehen werden, was zu

$$\frac{\partial \sigma_{\text{I}}}{\partial x} = \frac{\partial \sigma_{\text{II}}}{\partial x} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.3)$$

führt. Gleichung (4.1) vereinfacht sich mit den oben genannten Einschränkungen zu

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{1}{3} h^3 \partial_x \left\{ -\Pi_{ad}(h) - \sigma_{\text{I}} \partial_x^2 h + 2a \sigma_{\text{II}} \partial_x^4 h \right\} + \mu v_0 h \right]. \quad (4.4)$$

Die Evolutionsgleichung (4.4) wird nun im mitbewegten Bezugssystem betrachtet [11], also in einem System, welches sich mit dem Trägermedium bewegt. Die x -Koordinate im mitbewegten System wird mit \tilde{x} bezeichnet und über die Transformation

$$\tilde{x} = x + v_0 t \quad (4.5)$$

berechnet. Ein Teilchen, welches sich mit der Geschwindigkeit $-v_0$ im ursprünglichen System in x -Richtung bewegt hat, ist in den neuen Koordinaten dementsprechend in Ruhe. Die partielle zeitliche Ableitung der Höhe h hat in den neuen Koordinaten die Gestalt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial x}{\partial t} \stackrel{!}{=} -v_0 \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{x}}. \quad (4.6)$$

Dabei wurde benutzt, dass

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{x}} = \frac{\partial h}{\partial x} \quad (4.7)$$

gilt. Die Höhe und der *disjoining pressure* werden in den neuen Koordinaten mit \tilde{h} und $\tilde{\Pi}_{ad}$ bezeichnet. Mit den Gleichungen (4.6) und (4.4) ergibt sich

$$-\mu v_0 \partial_{\tilde{x}} \tilde{h} = \partial_{\tilde{x}} \left[\frac{1}{3} \tilde{h}^3 \partial_{\tilde{x}} \left\{ -\tilde{\Pi}_{ad}(\tilde{h}) - \sigma_{\text{I}} \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{h} + 2a \sigma_{\text{II}} \partial_{\tilde{x}}^4 \tilde{h} \right\} + \mu v_0 \tilde{h} \right]. \quad (4.8)$$

Der Übersichtlichkeit halber wird die Tilde über den Variablen im Folgenden weggelassen. Im nächsten Schritt wird Gleichung (4.8) nach x aufintegriert. Das halboffene Integrationsintervall für die Variable x ist

$$] - \infty, x] . \quad (4.9)$$

Die Höhe h bei $x = -\infty$ ist gleich h_{eq} , vergleiche Abb. 4.1. h_{eq} ist die Nullstelle des *disjoining pressure*. Für $x = -\infty$ verschwinden damit auch die Ableitungen von h nach x , da es sich in dem Bereich um eine planare Schicht der Höhe h_{eq} handelt. Die Aufintegration liefert also

$$\begin{aligned} -\mu v_0(h - h_{eq}) &= \frac{1}{3}h^3 \partial_x \{ -\Pi_{ad}(h) - \sigma_I \partial_x^2 h + 2a\sigma_{II} \partial_x^4 h \} + \mu v_0(h - h_{eq}) \\ \Leftrightarrow -\frac{6\mu v_0(h - h_{eq})}{h^3} &= \partial_x \{ -\Pi_{ad}(h) - \sigma_I \partial_x^2 h + 2a\sigma_{II} \partial_x^4 h \} \\ \Leftrightarrow -6 \underbrace{\frac{\mu v_0}{\sigma_I}}_{=C_1} \frac{(h - h_{eq})}{h^3} &= \partial_x \left\{ -\frac{1}{\sigma_I} \Pi_{ad}(h) - \partial_x^2 h + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 h \right\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Zunächst sei auch die Kapillarzahl C_1 und damit die Geschwindigkeit v_0 gleich Null. Wir untersuchen also den Fall, dass das Trägermedium unter einem Winkel θ in die Subphase eingetaucht ist und sich dabei in Ruhe befindet.

$$0 = \partial_x \left\{ -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_I} \Pi_{ad}(h) + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 h \right\} \quad (4.11)$$

Der Term in den geschweiften Klammern aus Gleichung (4.11) beschreibt einen verallgemeinerten Druck P_0 . Wir wollen Gleichung (4.11) wiederum nach x aufintegrieren und zwar in den Grenzen $-\infty$ und x . Es kann wiederum davon ausgegangen werden, dass alle Ableitungen von h für $x \rightarrow -\infty$ verschwinden. Des Weiteren benutzen wir, dass $\Pi_{ad}(h_{eq}) = 0$ gilt. Damit ist auch $\Pi_{ad}(h(x))$ bei $x \rightarrow -\infty$ gleich Null. Daher liefert die Integration von (4.11), dass der verallgemeinerte Druck

$$P = -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_I} \Pi_{ad}(h) + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 h \quad (4.12)$$

ist. Wir wollen den Druck in der Flüssigkeit P_0 , wie in [11] vollzogen, als vernachlässigbar betrachten. Wir benutzen $P_0 = 0$, womit Gleichung (4.12) zu

$$0 = -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_I} \Pi_{ad}(h) + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 h \quad (4.13)$$

wird. Für den *disjoining pressure* wird nun im Folgenden die Definition aus Gleichung (2.84) mit $\alpha = 5$ benutzt. Bei Gleichung (4.13) handelt es sich um eine gewöhnliche nichtlineare homogene Differentialgleichung 4. Ordnung. Wir untersuchen die Gleichung

$$0 = -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_I} \left(\frac{A}{h^3} - \frac{B}{h^5} \right) + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 h \quad (4.14)$$

nach möglichen Lösungen von h . Die beiden Hamakerkonstanten werden negativ gewählt. An Gleichung (4.14) lässt sich ablesen, dass eine mögliche Lösung durch den homogenen Film der Höhe

$$h(x) = h_{eq} \quad (4.15)$$

gegeben ist. Die Gleichgewichtshöhe h_{eq} ist die Nullstelle von Π_{ad} und da $h(x) = h_{eq}$ einen ebenen Film beschreibt verschwinden alle Ableitungen von h nach x . Gleichung (4.15) ist somit eine mögliche Lösung. Wir wollen die Stabilität der Lösung aus Gleichung (4.15) mittels linearer Stabilitätsanalyse (z.B. [2]) untersuchen. Dazu wird überprüft, wie sich eine kleine Störung δh aus der Gleichgewichtslage h_{eq} räumlich entwickelt. Wir ersetzen h in Gleichung (4.13) durch

$$h = h_{eq} + \delta h \quad (4.16)$$

und linearisieren um h_{eq} . Dies geschieht, indem man den Ausdruck $\Pi_{ad}(h) = \Pi_{ad}(h_{eq} + \delta h)$ als Taylorentwicklung in δh an Stützstelle $h = h_{eq}$ schreibt. Man erhält mit

$$0 = -\partial_x^2 \delta h + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 \delta h - \frac{1}{\sigma_I} \left(\underbrace{\Pi_{ad}(h_{eq})}_{\stackrel{!}{=0}} + \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}} \cdot \delta h + O(\delta h^2) + \dots \right) \quad (4.17)$$

eine Gleichung für die räumliche Entwicklung der Abweichung δh von der Gleichgewichtslage h_{eq} . Per Definition von h_{eq} ist $\Pi_{ad}(h_{eq}) = 0$. Für kleine Störungen δh sind Terme der Ordnung δh^2 und höher zu vernachlässigen. Die Taylorentwicklung wird nach dem linearen Term in δh abgebrochen. Man erhält

$$0 = -\partial_x^2 \delta h + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} \partial_x^4 \delta h - \frac{1}{\sigma_I} \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}} \cdot \delta h \quad (4.18)$$

als Ergebnis der Linearisierung. Gleichung (4.18) stellt eine gewöhnliche lineare Differentialgleichung 4. Ordnung da. Wir wollen für δh den Ansatz

$$\delta h(x) \propto e^{\lambda x} \quad (4.19)$$

benutzen. Die charakteristische Gleichung in λ ergibt sich auch unter Einsetzen des Ansatzes (4.19) in Gleichung (4.18). Man erhält:

$$0 = -\lambda^2 + 2a \frac{\sigma_{\text{II}}}{\sigma_{\text{I}}} \lambda^4 - \frac{1}{\sigma_{\text{I}}} \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}}. \quad (4.20)$$

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, hat das Wechselwirkungspotential $V(h)$ bei $h = h_{eq}$ ein Minimum. Daher muss für die zweite Ableitung von $V(h)$ an der Stelle $h = h_{eq}$

$$\left. \frac{\partial^2 V(h)}{\partial h^2} \right|_{h=h_{eq}} > 0 \quad (4.21)$$

gelten. Per Definition des *disjoining pressure* muss

$$\frac{\partial V(h)}{\partial h} = -\Pi_{ad} \quad (4.22)$$

gelten. Wir können also für Gleichung (4.21)

$$- \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}} > 0 \quad (4.23)$$

schreiben. Die Substitution $y = \lambda^2$ in Gleichung (4.20) eingesetzt, liefert eine quadratische Gleichung in y deren Lösung durch

$$y = \frac{\sigma_{\text{I}}}{4a\sigma_{\text{II}}} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{I}}}{4a\sigma_{\text{II}}}\right)^2 + \frac{1}{2a\sigma_{\text{II}}} \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}}} \quad (4.24)$$

gegeben ist. Und damit ist Lösung der charakteristischen Gleichung (4.20) durch

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{\sigma_{\text{I}}}{4a\sigma_{\text{II}}} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{I}}}{4a\sigma_{\text{II}}}\right)^2 + \frac{1}{2a\sigma_{\text{II}}} \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}}}} \quad (4.25)$$

bestimmt. Wir wollen nun der Einfachheit halber

$$\alpha \equiv \frac{\sigma_{\text{I}}}{4a\sigma_{\text{II}}}, \quad \beta \equiv \frac{1}{2a\sigma_{\text{II}}} \left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}}$$

setzen. Gleichung (4.25) lautet somit:

$$\lambda = \pm \sqrt{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta}}. \quad (4.26)$$

Die möglichen Lösungen von (4.26) sollen nun anhand des Verhältnisses der Oberflächenspannungen charakterisiert werden. Um rein imaginäre Eigenwerte λ zu erhalten, müsste

$$\alpha - \sqrt{\alpha^2 + \beta} < 0$$

gelten. Da β nach Gleichung (4.23) negativ ist, kann diese Bedingung nicht erfüllt werden. Es existieren also keine rein imaginären Eigenwerte. Ist

$$\alpha^2 + \beta > 0, \quad (4.27)$$

so ist die Diskriminante in Gleichung (4.26) größer Null und damit sind alle vier Eigenwerte λ reell. Die Eigenwerte werden dann symmetrisch um die Imaginäre Achse verteilt sein, wie in Abbildung 4.2 in der komplexen Zahlenebene dargestellt. Damit die Bedingung (4.27) erfüllt ist, muss

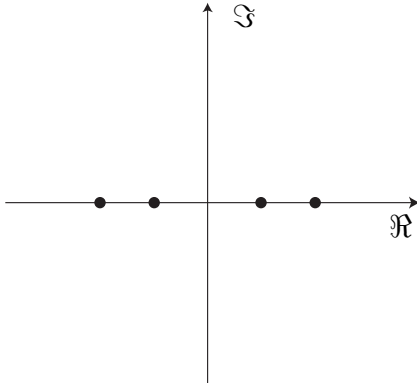


Abbildung 4.2: Eigenwerte λ für $\alpha^2 + \beta > 0$

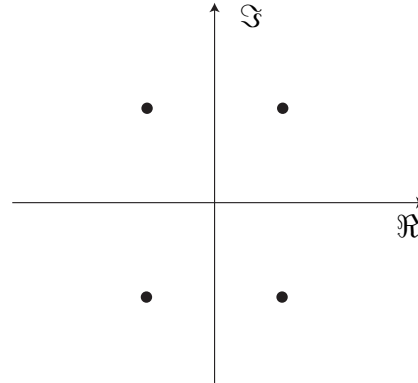


Abbildung 4.3: Eigenwerte λ für $\alpha^2 + \beta < 0$

$$-\frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \Big|_{h=h_{eq}} < \frac{\sigma_I^2}{8a\sigma_{II}} \quad (4.28)$$

gelten. Ist hingegen

$$\alpha^2 + \beta < 0, \quad (4.29)$$

was für die Relation

$$-\left. \frac{\partial \Pi_{ad}}{\partial h} \right|_{h=h_{eq}} > \frac{\sigma_I^2}{8a\sigma_{II}} \quad (4.30)$$

gegeben ist, so haben alle Eigenwerte λ sowohl einen Real-, als auch einen Imaginärteil. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Alle Eigenwerte aus Abbildung 4.3 haben vom Betrag her den gleichen Real- bzw. Imaginärteil. Für den in Abbildung 4.2 dargestellten Zusammenhang gibt es im vierdimensionalen Phasenraum des linearisierten Systems Richtungen, in denen die Dynamik durch einen stabiler Knoten bestimmt wird. Es existieren aber auch Richtungen, in denen ein instabiler Knoten vorliegt. Ähnlich verhält es sich für die Situation aus Abbildung 4.3, dort laufen die Trajektorien im Phasenraum für gewisse Richtungen in einen stabilen Fokus, für andere Richtung wird die Bewegung im Phasenraum durch einen instabilen Fokus bestimmt. Wir werden später zeigen, dass das nichtlineare System für verschiedene Parameter im Gegensatz zum linearisierten System stabil ist. Die Instabilitäten des linearisierten Systems treten nicht auf. Die Nichtlinearität scheint also zur Stabilisierung zu führen.

Im Folgenden werden die Lösungen der nichtlinearen Differentialgleichung mit Hilfe numerischer Verfahren für verschiedene Verhältnisse von σ_I und σ_{II} bestimmt. In der vorliegende Arbeit wurde dazu das Newtonverfahren benutzt (siehe Anhang). Dazu wird die partielle Differentialgleichung mittels finiter Differenzen diskretisiert. Wir wollen die Gleichung auf einem Gitter der Länge L , der Ausdehnung des Systems in x -Achsenrichtung, lösen. Die Funktion $h(x)$ wird auf dem Gitter an $N + 1$ Stützstellen

$$x_i, \quad i = 0, N \quad (4.31)$$

diskretisiert. Diese Stützstellen seien äquidistant auf dem Gitter verteilt, so dass

$$x_i = i\Delta x \quad (4.32)$$

gilt. Der Abstand zwischen zwei Gitterpunkten wird mit Δx bezeichnet und ist bei gegebener Systemlänge L durch

$$\Delta x = \frac{L}{N} \quad (4.33)$$

gegeben. Die diskretisierten Funktionswerte an den Stützstellen werden mit $h(x_i) = h_i$ bezeichnet. Für die Diskretisierung der 2. und 4. Ableitung in Gleichung (4.14) werden zentrale Differenzenschemata benutzt. Für die Ableitung $\frac{\partial h}{\partial x}$ an der Stelle $x = x_i$ wird die Diskretisierung

$$\left. \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} = \frac{h_{i+1} - 2h_i + h_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (4.34)$$

herangezogen. Für die Diskretisierung der 4. Ableitung wurde in der vorliegenden Arbeit

$$\left. \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \right|_{x=x_i} = \frac{h_{i+2} - 4h_{i+1} + 6h_i - 4h_{i-1} + h_{i-2}}{\Delta x^4} \quad (4.35)$$

genutzt. Das Ersetzen der Ableitungen durch die diskreten Darstellungen ist natürlich nicht exakt. Der Fehler, den man bei der Diskretisierung macht, ist bei den hier benutzten Schemata von der Ordnung $O(\Delta h^2)$. Die Differentialgleichung (4.14) lautet in diskretisierter Form

$$0 = -\frac{h_{i+1} - 2h_i + h_{i-1}}{\Delta x^2} + 2a \frac{\sigma_{\text{II}}}{\sigma_{\text{I}}} \frac{h_{i+2} - 4h_{i+1} + 6h_i - 4h_{i-1} + h_{i-2}}{\Delta x^4} - \frac{1}{\sigma_{\text{I}}} \left(\frac{A}{h_i^3} - \frac{B}{h_i^5} \right). \quad (4.36)$$

Es werden Lösungen für das System aus Abbildung 4.1 mit $v_0 = 0$ gesucht. Daher muss am linken Rand des Gitters ($x = x_0$) die Ableitung $\frac{\partial h}{\partial x}$ verschwinden, man spricht dann von einer *no-flux* Randbedingung. Am rechten Rand ($x = x_N$) muss die Steigung des Höhenprofils $\frac{\partial h}{\partial x}$ gleich $\arctan(\theta)$ sein. Wenn der Wert einer Ableitung normal zur Berandung vorgegeben ist, so spricht man von einer *Neumann*-Randbedingung. Die nachfolgenden numerischen Berechnungen wurden auf einem Gitter der Länge $L = 30$ mit 300 Stützstellen durchgeführt. Die Hamakerkonstanten A und B wurden zu -3 und -1 gewählt. Für die Steigung am rechten Rand haben wir $\arctan(\theta) = 0,1$ angenommen. Die Wahl der Parameter wurde unter dem Gesichtspunkt vorgenommen, das Augenmerk auf den qualitativen Verlauf von h zu legen. Der verwendete Parametersatz hat sich als günstig erwiesen. Als Anfangsbedingung wurde die numerische Lösung der Gleichung

$$0 = -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_{\text{I}}} \Pi_{ad}(h) \quad (4.37)$$

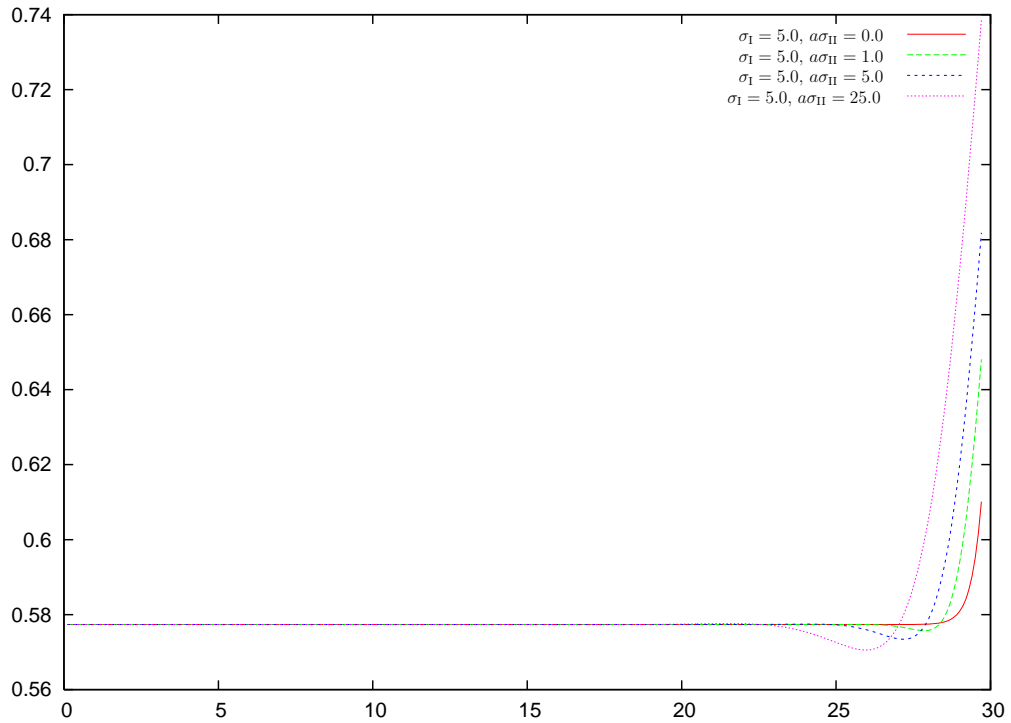


Abbildung 4.4: Höhenprofile $h(x)$ für verschiedene Verhältnisse der Oberflächenspannungen

benutzt und somit die Lösung der Gleichung (4.14) ohne zusätzliche Oberflächenspannung. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse der Newton-Iteration von Gleichung (4.14) für verschiedene Verhältnisse der beiden Oberflächenspannung dargestellt. Die Iteration wurde bei jedem Verhältnis nach dem zwanzigsten Iterationsschritten abgebrochen. Der Abstand d zwischen den Lösungen zweier aufeinanderfolgenden Iterationsschritte, mit n und $n + 1$ bezeichnet, ist analog zum euklidischen Abstand definiert,

$$d^2 = \sum_i |h_i^{n+1} - h_i^n|^2 . \quad (4.38)$$

Nach 20 Iterationsschritten bewegt sich d für alle Oberflächenspannungsverhältnisse im Bereich von $1 \cdot 10^{-7}$. Das Verfahren kann für die gewählte Parameterwahl als konvergent bezeichnet werden. Man erkennt, dass sich die Höhenprofile am linken Systemrand auf die Gleichgewichtshöhe h_{eq} einstellen und zwar unabhängig vom Verhältnis der beiden Oberflächenspannungen.

Qualitativ unterschiedlich verhalten sich die Kurven aber im Kontaktbereich, also in dem Bereich, in dem der Langmuir-Blodgett-Transfer stattfinden würde. Dieser Bereich soll noch einmal genauer betrachtet werden. Dazu wird diese Region in Abbildung 4.5 vergrößert dargestellt. Es ist klar zu erkennen,

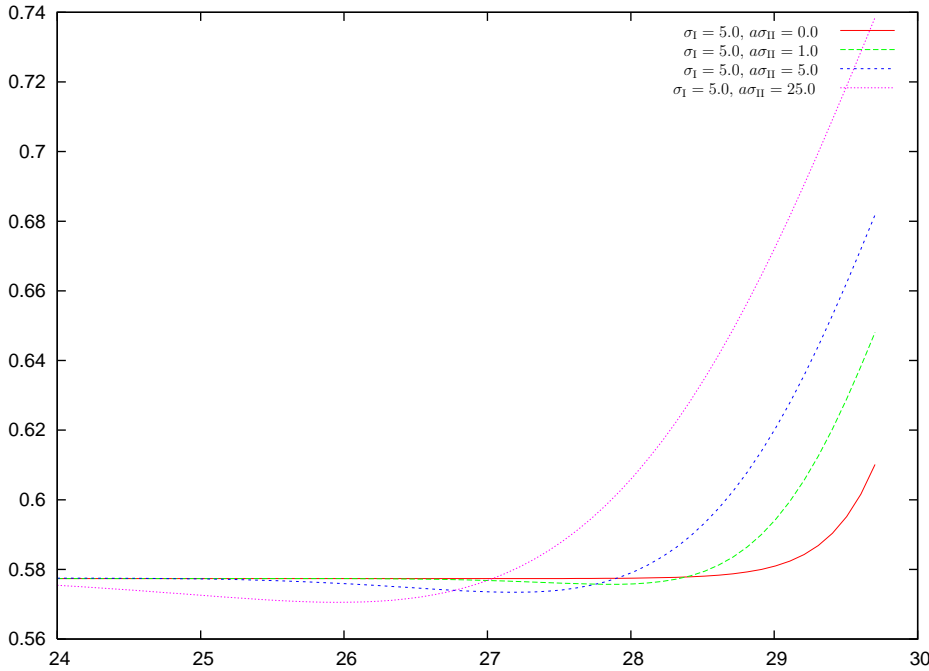


Abbildung 4.5: Höhenprofile $h(x)$ für verschiedene Verhältnisse der Oberflächenspannungen im Kontaktbereich.

dass es erst unter Inbezugnahme von σ_{II} zur Bildung eines globales Minimums der Flüssigkeitshöhe h kommt. Es kommt dort also zu einer Verjüngung des Films. Je kleiner das Verhältnis $\frac{\sigma_I}{a\sigma_{II}}$ ist, je größer also der Einfluss der zusätzlichen Oberflächenspannung, umso stärker ist dieses Minimum ausgeprägt. Die Bildung dieses Minimums führt dazu, dass die Krümmung im Kontaktbereich verringert wird. Dies erscheint plausibel, da die zusätzliche Oberflächenspannung über einen Energiebeitrag zur Freien Energie eingeführt wurde, der proportional zum Quadrat der Krümmung κ ist. Die Absenkung des Höhenprofils unter die Gleichgewichtslage h_{eq} führt damit also zu einer Verringerung der freien Energie. Das Minimum verschiebt sich für wachsendes σ_{II} nach links, was an der steigenden Bedeutung des diffusiven Termes $a\frac{\sigma_{II}}{\sigma_I}\frac{\partial^4 h}{\partial x^4}$ liegt. Es bleibt festzuhalten, dass die Höhenprofile mit und

ohne σ_{II} qualitativ ein sehr unterschiedliches Verhalten aufweisen. Im Folgenden Kapitel soll das Augenmerk auf die Lösungen der partiellen Differentialgleichung (4.4) gelegt werden und zwar für nicht verschwindende Zuggeschwindigkeit v_0 . Wir betrachten also im Gegensatz, zu den in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen, die zeitliche Entwicklung des Profils.

4.1.2 Profile mit Vorschubgeschwindigkeit

Die Gleichung

$$\mu \partial_t h = \partial_x \left[\frac{1}{3} h^3 \partial_x \{ -\Pi_{ad}(h) - \sigma_I \partial_x^2 h + 2a\sigma_{II} \partial_x^4 h \} + \mu v_0 h \right]. \quad (4.39)$$

bestimmt die zeitliche Änderung des Höhenprofils h einer dünnen Flüssigkeit, für den Fall, dass das Substrat mit der Geschwindigkeit v_0 unter dem Winkel θ aus der Flüssigkeit gezogen wird. Wir haben Gleichung (4.4) mit Hilfe fini-

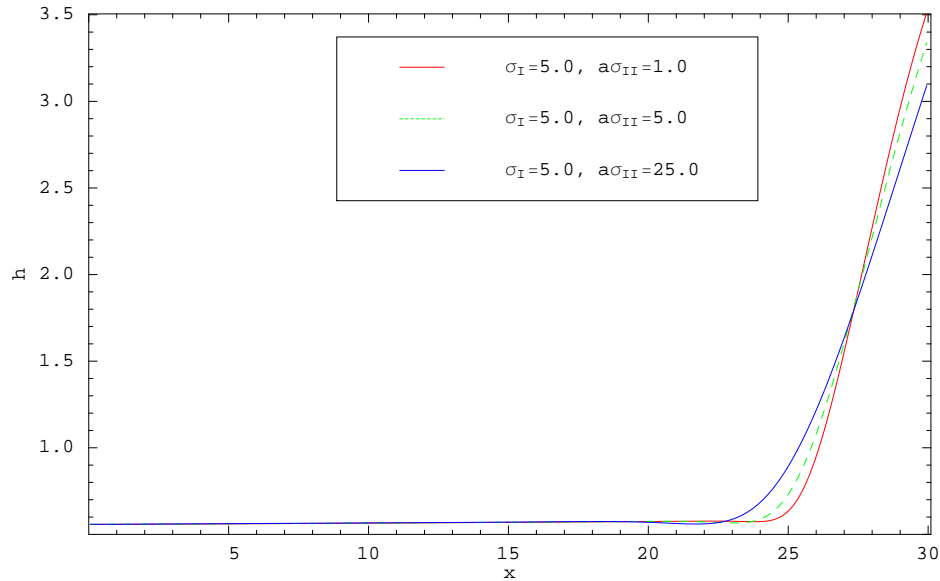


Abbildung 4.6: Stationäre Flüssigkeitsprofile für $\mu = 1$, $\arctan(\theta) = 0.5$, $v_0 = 0.1$ und verschiedene Verhältnisse von σ_I und σ_{II} .

ter Elemente für ein äquidistantes Gitter auf einem Grundgebiet $\Omega = [0, 30]$

numerisch gelöst. Für die Berechnung wurden 3000 Gitterpunkte benutzt, daher ist der Abstand zwischen zwei Gitterpunkten durch $\Delta x = 0,01$ gegeben. Die benutzten Randbedingungen sind identisch zu denen im vorangegangenen Kapitel. Es zeigte sich, dass die Höhenprofile in der Langzeitdynamik stationär sind. Wir haben diese stationären Profile wiederum auf die Abhängigkeit vom Verhältnis σ_{II} und σ_I untersucht. Dabei wurde für den *disjoining pressure* wiederum der Ausdruck $\Pi_{ad}(h) = 3/h^3 - 1/h^5$ benutzt. Für den Parametersatz

$$\mu = 1, \arctan(\theta) = 0.5, v_0 = 0.1 \quad (4.40)$$

ergeben sich in der Langzeitdynamik, die in Abbildung 4.6 dargestellten stationäre Profile. Vergleicht man nun Abbildung 4.6 mit Abbildung 4.4, so sind die Verläufe zwar quantitativ unterschiedlich, jedoch qualitativ sehr ähnlich. So pendelt sich die Höhe am linken Rand auf den Gleichgewichtszustand h_{eq} ein, der bei der vorliegenden Wahl des *disjoining pressure* bei $1/\sqrt{3} = 0.57$ liegt. Der Kontaktbereich ist in Abbildung 4.7 vergrößert dargestellt. Man

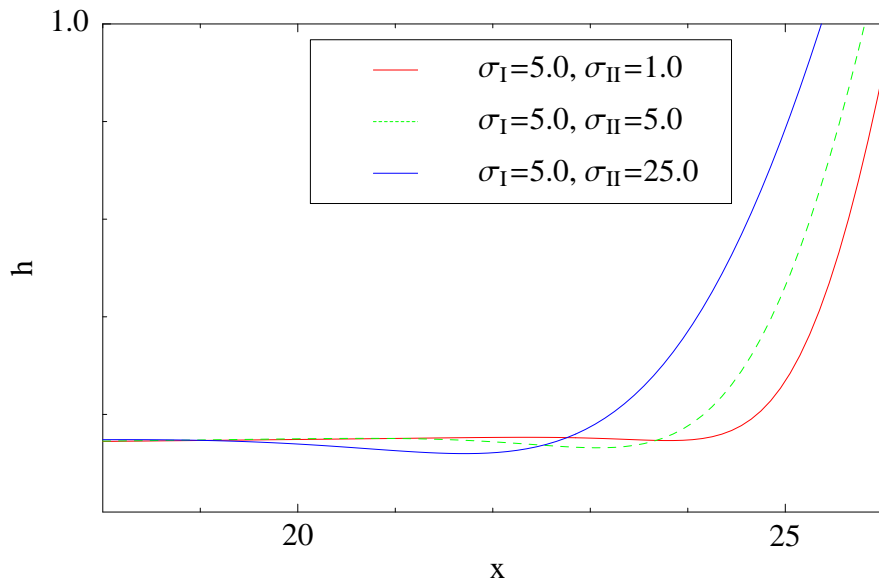


Abbildung 4.7: Kontaktbereich der stationären Flüssigkeitsprofile für $\mu = 1, \arctan(\theta) = 0.5, v_0 = 0.1$ und verschiedene Verhältnisse von σ_{II} und σ_I vergrößert dargestellt.

erkennt ähnliche Tendenzen, wie bei der Berechnung der stationären Profile ohne Zuggeschwindigkeit. Die Verjüngung im Kontaktbereich nimmt mit

steigendem σ_{II} zu, ebenso verschiebt sich das Minimum mit wachsendem Verhältnis von $\frac{\sigma_{II}}{\sigma_I}$ nach links. Diesen Zusammenhang konnten wir auch schon im vorherigen Kapitel feststellen.

Wir haben in diesem Kapitel somit gesehen, dass es unter Berücksichtigung der zusätzlichen Oberflächenspannung im Kontaktbereich zu einer Verjüngung des Flüssigkeitsfilmes kommt. Die Flüssigkeitshöhe in diesem Bereich ist also kleiner als die der Gleichgewichtshöhe h_{eq} . Dies sollte, um wieder auf Abbildung 3.2 sprechen zu kommen, dazu führen, dass die gasanaloge Phase in dem Bereich instabil wird und ein umklappen den Ketten in Richtung des Substrats induziert wird.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde mit Hilfe der Navier-Stokes- und Kontinuitätsgleichung, die die Dynamik eines Flüssigkeitsfilmes beschreiben, im Zuge der *lubrication*-Näherung eine Evolutionsgleichung für dünne Flüssigkeitsfilme vorgestellt. Dabei haben wir mit dem *disjoining pressure* Wechselwirkungen in Betracht gezogen, die erst im Bereich von wenigen 100 nm relevant werden. Aus Analogieschlüssen zur Membranenphysik ist das theoretische Modell um einen zusätzlichen Oberflächenspannungsterm erweitert worden. Dies hat zur Folge, dass man für die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitshöhe, die in dem erweiterten Modell beschrieben wird, eine komplexe partielle Differentialgleichung 6. Ordnung erhält, deren kubische Nichtlinearität vor der höchsten auftauchenden Ableitung auftritt. Die Komplexität der Gleichung führt dazu, dass selbst mit Vereinfachungen, die in der vorliegenden Arbeit vorgenommen wurden, von einer analytischen Lösung nicht auszugehen ist. Daher ist die Evolutionsgleichung für das erweiterte Modell numerisch gelöst worden. Die Lösung des stationären Systems (ruhendes Trägermedium) zeigt, dass es unter Berücksichtigung der zusätzlichen Oberflächenspannung, was in der Modellvorstellung dem Aufbringen der organischen Moleküle entspricht, zu einer Verjüngung im Kontaktbereich kommt. Diese Verjüngung wird mit steigendem Einfluss der zusätzlichen Oberflächenspannung stärker. Der gleiche Zusammenhang ergibt sich auch für die numeri-

sche Lösung der partiellen Differentialgleichung in der Langzeitentwicklung. Für ein großes Verhältnis von $\sigma_{\text{II}}/\sigma_{\text{I}}$ ist zu erwarten, dass die Verjüngung zu einer Instabilität führt, die ihrerseits ein Umklappen der Moleküle in dem beschriebenen Maße induziert. Dies entspricht der gasanalogen-Phase. Hingegen entspricht das System für ein kleines Verhältnis von $\sigma_{\text{II}}/\sigma_{\text{I}}$ der festkörperanalogen-Phase. Wir haben also mit den hier vorgestellten Gleichungen ein Werkzeug, um entweder die gas- oder die festkörperanaloge Phase über die verschiedenen Verhältnisse von $\sigma_{\text{II}}/\sigma_{\text{I}}$ im Modellsystem einzustellen. Der Prozess des Phasenübergangs zwischen den beiden möglichen Zuständen, der zur Bildung von Streifen nötig ist, ist mit den bisherigen Überlegungen noch nicht beschrieben. Dies sollte das primäre Ziel späterer Untersuchungen werden.

Anhang A

Mathematische Grundlagen

A.1 Vektorwertige Funktionen

Sei $\vec{\mathbf{r}}(x)$ ein zweidimensionaler Vektor bestehend aus der x -Komponente und der dazugehörigen z -Komponente der Flüssigkeitshöhe $h(x, t)$, siehe (Abb.A.1). $\vec{\mathbf{r}} = (x, h(x, t))$ beschreibt also die Koordinaten von Flüssigkeitsteilchen, die sich an der Grenzfläche flüssig-gasförmig befinden. Diese Darstellung wird nach dem französischen Mathematiker Gaspard Monge (1746-1818), einem der Gründer der Differentialgeometrie, als Monge-Darstellung bezeichnet. So beschreibt

$$\vec{\mathbf{t}} = \frac{d\vec{\mathbf{r}}}{dx} / \left| \frac{d\vec{\mathbf{r}}}{dx} \right| = \begin{pmatrix} 1 \\ \partial_x h(x, t) \end{pmatrix} \frac{1}{(1 + (\partial_x h)^2)^{1/2}} \quad (\text{A.1})$$

den tangentialen Einheitsvektor der Oberfläche am Ort $\vec{\mathbf{r}}(x)$. Die Bogenlänge s ist als Länge der durch $\vec{\mathbf{r}}$ definierten Kurve gegeben und lässt sich näherungsweise durch einen Polygonzug der Länge L ausdrücken:

$$L_N(x_a, x_e) = \sum_{n=0}^{N-1} \left| \frac{\vec{\mathbf{r}}(x_{n+1}) - \vec{\mathbf{r}}(x_n)}{\Delta x_N} \right| \Delta x_N .$$

Die Länge des Polygonzuges entspricht für den Grenzübergang von verschwindender Intervallbreite $\Delta x_N \rightarrow 0$ der Bogenlänge s . Die Summe in obiger Formel geht dabei über ins Integral. Es folgt der Zusammenhang:

$$s(x) = \int_{x_a}^{x_e} \left| \frac{d\vec{r}(x')}{dx'} \right| dx' \quad \Rightarrow \quad \frac{ds}{dx} = \left| \frac{d\vec{r}(x)}{dx} \right|. \quad (\text{A.2})$$

Im Folgenden sei $\left| \frac{d\vec{r}(x)}{dx} \right| = (1 + (\partial_x h)^2)^{1/2}$ mit v bezeichnet. Die Änderung des Tangentialvektors entlang der Bogenlänge ergibt einen Vektor, der normal zur Oberfläche steht. Für diesen gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{t}}{ds} &= \frac{d\vec{t}}{dx} \frac{dx}{ds} = \frac{1}{v} \frac{d\vec{t}}{dx} \\ &= \frac{1}{v} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{v}, \frac{h'}{v} \right) \\ &= \frac{1}{v} \left(-\frac{v'}{v^2}, \frac{vh'' - v'h'}{v^2} \right) \\ &= \frac{1}{v^3} \left(-\frac{h'h''}{v}, h''v - \frac{h'^2 h''}{v} \right) \quad \text{mit } v' = \frac{1}{v} h' h'' \\ &= \frac{1}{v^4} (-h'h'', h''(1 + h'^2) - h'^2 h'') \\ &= \frac{1}{v^4} h'' (-h', 1) \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet $'$ die Ableitung nach x .

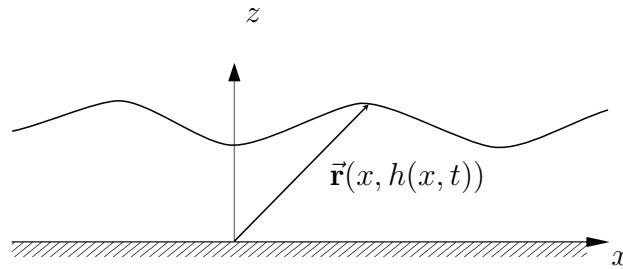


Abbildung A.1: Flüssigkeitsoberfläche beschrieben durch vektorwertige Funktion

Der Normalenvektor \vec{n} ist über die Beziehung

$$\vec{n} = \frac{d\vec{t}}{ds} / \left| \frac{d\vec{t}}{ds} \right| = \frac{1}{(1 + (\partial_x h)^2)} \begin{pmatrix} -\partial_x h(x, t) \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

definiert. Mit Gleichung (A.3) lässt sich noch die Krümmung κ als

$$\kappa = \left| \frac{d\vec{t}}{ds} \right| = \frac{\partial_x^2 h}{(1 + (\partial_x h)^2)^{3/2}} \quad (\text{A.4})$$

definieren. Die Krümmung κ entspricht in zwei Dimensionen, wie hier vorgestellt, dem lokalen reziproken Krümmungsradius R^{-1} .

A.2 Variation des Funktional $J(\zeta(x)) = \int f(x, \zeta, \zeta', \zeta'')dx$

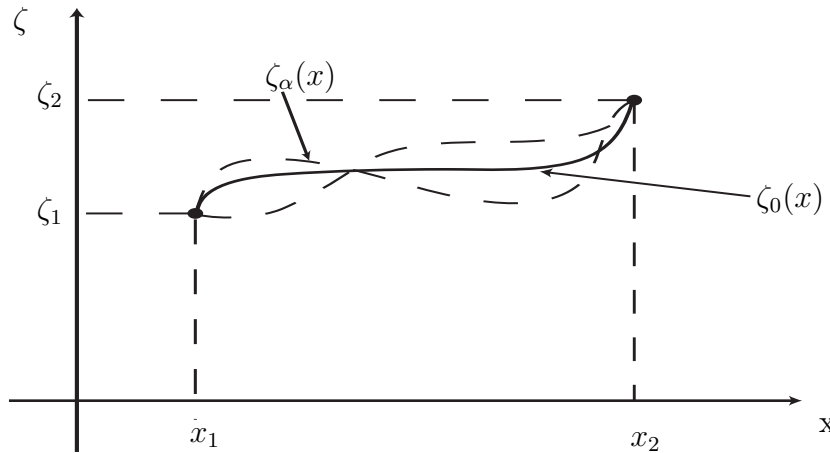


Abbildung A.2: Konkurrenzsschar

Gesucht ist die Funktion $\zeta(x)$, für die das Funktional $J(\zeta(x)) = \int f(x, \zeta, \zeta', \zeta'')dx$ extremal wird. Sie soll im Folgenden mit $\zeta_0(x)$ bezeichnet werden. Man definiere sich eine Konkurrenzsschar, mit

$$M \equiv \{ \zeta(x); \text{ mindestens zweimal differenzierbar mit } \zeta(x_1) = \zeta_1 \text{ und } \zeta(x_2) = \zeta_2 \} , \quad (\text{A.5})$$

in der alle zweimal differenzierbaren Funktionen enthalten sind, die an den Rändern des Intervalls $[x_1, x_2]$ die vorgegebenen Funktionswerte annehmen (siehe A.2) [18]. Die Funktionen der Schar M seien jetzt durch einen Parameter α charakterisiert:

$$\zeta_\alpha(x) = \zeta_0(x) + \gamma_\alpha(x) . \quad (\text{A.6})$$

$\eta_0(x)$ ist die gesuchte Funktion, bei der J extremal wird, daher gibt $\gamma_\alpha(x)$ gerade die Abweichung von der extremalen Funktion an. Die Parametrisierung von ζ_α ist beliebig, wir wählen sie so, dass für $\alpha = 0$

$$\zeta_{\alpha=0}(x) = \zeta_0(x) \quad (\text{A.7})$$

ist. Damit sind die Funktionen $\gamma_\alpha(x)$ nur durch die folgenden Eigenschaften eingeschränkt:

$$\gamma_\alpha(x_1) = \gamma_\alpha(x_2) \equiv 0 \quad \forall \alpha, \quad (\text{A.8})$$

$$\gamma_{\alpha=0}(x) \equiv 0 \quad \forall x, \quad (\text{A.9})$$

$$\gamma_\alpha(x) \text{ ist hinreichend oft differenzierbar.} \quad (\text{A.10})$$

Für festes x lässt sich $\gamma_\alpha(x)$ als Taylorreihe in α um $\alpha = 0$ entwickeln. Die Variation von ζ_α wird im Folgenden mit $\delta\zeta$ bezeichnet. Beim Übergang von $\alpha = 0$ zu $\alpha = d\alpha$ und konstant gehaltenem x erhält man die Variation

$$\begin{aligned} \delta\zeta &= \zeta_{d\alpha}(x) - \zeta_0(x) \\ &= \left(\frac{\partial \gamma_\alpha(x)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} d\alpha. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Analog folgt für die Variation des Funktionals δJ

$$\delta J = J(\zeta_{d\alpha}(x)) - J(\zeta_0(x)) = \left(\frac{\partial J_\alpha(x)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} d\alpha . \quad (\text{A.12})$$

Für die extremale Bahn muss δJ verschwinden und damit nach Gleichung (A.12) auch $\left(\frac{\partial J_\alpha(x)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0}$. Zur Berechnung der Variation muss zunächst die Ableitung von $J(\zeta(x)) = \int f(x, \zeta, \zeta', \zeta'') dx$ nach α bestimmt werden. Da die Verschiebung bei festem x durchgeführt wird, kann die Ableitung nach α mit der Integration vertauscht werden. Dazu ist dann das totale Differential von J nach α zu berechnen, im Folgenden bezeichnet $'$ die Ableitung nach x :

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int dx \left[\frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \zeta'} \frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \frac{\partial \zeta''}{\partial \alpha} \right] \Big|_{\alpha=0} . \quad (\text{A.13})$$

Der Term $\int dx \frac{\partial f}{\partial \zeta'} \frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}$ liefert nach partieller Integration

$$\int dx \frac{\partial f}{\partial \zeta'} \frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial \zeta'} \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int dx \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta}. \quad (\text{A.14})$$

Nun verschwindet $\frac{\partial f}{\partial \zeta'} \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \Big|_{x_1}^{x_2}$ aufgrund der Randbedingung (A.8), denn $\zeta(x)$ ist an den Rändern für alle α konstant. Damit müssen die erste und alle höheren Ableitungen von ζ nach α an den Rändern verschwinden. Integriert man $\int dx \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \frac{\partial \zeta''}{\partial \alpha}$ zweimal partiell nach x , so erhält man

$$\int dx \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \frac{\partial \zeta''}{\partial \alpha} = \frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \Big|_{x_1}^{x_2} - \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \Big|_{x_1}^{x_2} + \int dx \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''}. \quad (\text{A.15})$$

Aus den vorher erwähnten Gründen verschwinden die Terme an den Grenzen. Man erhält insgesamt also

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int dx \left[\frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \right] \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha}. \quad (\text{A.16})$$

Aus A.12 lässt sich dann mit Hilfe der bisherigen Ergebnisse die Variation von J leicht ausdrücken.

$$\delta J = \left(\frac{\partial J_\alpha(x)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} d\alpha = \int dx \left[\frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} \right] \delta \zeta \quad (\text{A.17})$$

Damit J ein Extremum aufweist, muss die Variation von J unabhängig von der Wahl der Verschiebung $\delta \zeta$ verschwinden. Der Integrand in Gleichung (A.17) muss also selbst schon gleich Null sein:

$$\delta J \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \zeta'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta''} = 0. \quad (\text{A.19})$$

A.3 Newton-Verfahren

In Kapitel 4.1 wurde für die numerische Lösung der Differentialgleichung

$$0 = -\partial_x^2 h - \frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{A}{h^3} - \frac{B}{h^5} \right) + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_1} \partial_x^4 h \quad (\text{A.20})$$

das Newtonverfahren herangezogen. Dies soll im folgenden anhand der Gleichung (A.20) vorgestellt werden. Aus der Diskretisierung von Gleichung (A.20) erhält man aus der Differentialgleichung ein System von algebraischen Gleichungen der Form

$$0 = -\frac{h_{i+1} - 2h_i + h_{i-1}}{\Delta x^2} + 2a \frac{\sigma_{II}}{\sigma_1} \frac{h_{i+2} - 4h_{i+1} + 6h_i - 4h_{i-1} + h_{i-2}}{\Delta x^4} - \frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{A}{h_i^3} - \frac{B}{h_i^5} \right). \quad (\text{A.21})$$

für $i = 0, 1, \dots, N$ mit $\Delta x^2 = L/N$. Gleichung (A.21) entspricht einer Abbildung \vec{G} vom \mathbb{R}^{N+1} in den \mathbb{R}^{N+1} [17]. Sie hat somit die Form

$$\vec{G}(\vec{h}) = 0 \quad (\text{A.22})$$

mit dem Vektor $\vec{h} = (h_0, h_1, \dots, h_N)$. Aufgrund der Nichtlinearität der Differentialgleichung kann Gleichung (A.22) nicht einfach direkt gelöst werden, daher greift man zur Lösung solcher Probleme auf iterative Methoden, wie das Newton-Verfahren zurück. Die Vorgehensweise wird im Folgenden dargestellt. Beschreibt $\vec{h}^{[k]}$ die Näherung für \vec{h} aus Gleichung (A.22) zum k -ten Iterationsschritt des Newton-Verfahrens, so lässt sich $G(\vec{h}^{[k+1]})$ mit Hilfe der Taylorentwicklung als

$$\vec{G}(\vec{h}^{[k+1]}) = \vec{G}(\vec{h}^{[k]}) + G'(\vec{h}^{[k]})(\vec{h}^{[k+1]} - \vec{h}^{[k]}) + \dots \quad (\text{A.23})$$

schreiben [17]. Nun sei $\vec{h}^{[k+1]}$ eine gute Approximation für \vec{h} aus Gleichung (A.22), daher gilt

$$\vec{G}(\vec{h}^{[k+1]}) = 0. \quad (\text{A.24})$$

Der Unterschied der Lösungen zweier aufeinanderfolgenden Iterationsschritte wird mit $\vec{\delta}^{[k]}$ bezeichnet:

$$\vec{\delta}^{[k]} = \vec{h}^{[k+1]} - \vec{h}^{[k]}. \quad (\text{A.25})$$

Die Lösung zum $(k+1)$ -ten Iterationsschritt ist demnach durch

$$\vec{h}^{[k+1]} = \vec{\delta}^{[k]} + \vec{h}^{[k]} \quad (\text{A.26})$$

gegeben. Der Vektor $\vec{\delta}^{[k]}$ löst das lineare inhomogene Gleichungssystem in $\vec{\delta}$

$$J(\vec{\mathbf{h}}^{[k]})\vec{\delta}^{[k]} = -\vec{\mathbf{G}}(\vec{\mathbf{h}}^{[k]}), \quad (\text{A.27})$$

welches man unter der Einführung der Jakobimatrix J

$$G'(\vec{\mathbf{h}})_{ij} \equiv J_{ij} = \frac{\partial}{\partial h_j} G_i(\vec{\mathbf{h}}) \quad (\text{A.28})$$

aus Gleichung (A.23) erhält [17]. Die Jakobimatrix für Gleichung (A.21) hätte so z.B. die Form:

$$J_{ij}(\vec{\mathbf{h}}) = \begin{cases} -\frac{1}{\Delta x^2} - \frac{a\sigma_{\text{II}}}{\sigma_1} \frac{8}{\Delta x^4} & \text{für: } j = i + 1, j = i - 1 \\ \frac{2}{\Delta x^2} + \frac{a\sigma_{\text{II}}}{\sigma_1} \frac{8}{\Delta x^4} + \frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{3A}{h_i^4} - \frac{5B}{h_i^6} \right) & \text{für: } j = i \\ \frac{a\sigma_{\text{II}}}{\sigma_1} \frac{2}{\Delta x^4} & \text{für: } j = i + 2, j = i - 2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

Die Vorgehensweise ist also die Folgende. Zuerst gibt man eine Anfangsbedingung $h^{[0]}$ vor, die recht nah an der eigentlichen Lösung der Differentialgleichung (A.20) liegen sollte. Mit $h^{[0]}$ lässt sich unter Verwendung von Gleichung (A.27) der Vektor $\vec{\delta}^{[0]}$ berechnen. Man kann $\vec{\delta}^{[0]}$ nun zusammen mit Gleichung (A.26) benutzen, um $\vec{\mathbf{h}}^{[1]}$ zu bestimmen. Dies kann man nun wiederum benutzen, um $\vec{\delta}^{[1]}$ zu erhalten und daraus dann $\vec{\delta}^{[2]}$. Diesen Vorgang wiederholt man, bis das Betragsquadrat $|\vec{\delta}^{[k]}|^2$ (ein Maß für die Konvergenz der Lösung) der erfordernten Genauigkeit entspricht.

Literaturverzeichnis

- [1] Gespräche des Autors mit Michael Hirtz im Oktober 2007 in Münster.
- [2] John H. Argyris, Gunter Faust, and Maria Haase. *Die Erforschung des Chaos, Studienbuch für Naturwissenschaftler und Ingenieure*. Vieweg Verlag.
- [3] E. Becker and W. Bürger. *Kontinuumsmechanik*. Teubner Studienbücher, 1975.
- [4] Vance Bergeron. Forces and structure in thin liquid soap films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:R215–R238, 1999.
- [5] Michael Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung*. Springer-Verlag, 2006.
- [6] Katharine B. Blodgett. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 57(6):1007, 1935.
- [7] Xiaodong Chen, Michael Hirtz, Harald Fuchs, and Lifeng Chi. Self-organized patterning: Regular and spatially tunable luminescent submicrometer stripes over large areas. *Adv. Matter*, 17:2881–2885, 2005.
- [8] P. G. de Gennes. Wetting: static and dynamics. *Review of Modern Physics*, 57(3), July 1985.
- [9] B. V. Derjaguin. Untersuchung des Spaltdrucks dünner Filme, deren Entwicklung, Ergebnisse und zu lösende aktuelle Probleme. *Colloid and Polymer Sci*, 253:492–499, 1975.

-
- [10] B.V. Derjaguin and E. Obuchov. *Koll. J. (russ)*, 1(385), 1935.
- [11] Jens Eggers. Contact line motion for partially wetting fluids. *Physical review E*, 72, 2005.
- [12] ETH Zürich. *Kontinuumsmechanik*, 2006.
- [13] A. Frohn and N. Roth. *Dynamics of droplets*. Springer Verlag, 2000.
- [14] M. Gleiche, L. F. Chi, and H. Fuchs. Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting. *Nature*, 403:173–175, 2000.
- [15] Michael Hirtz. *Selbstorganisierte Musterbildung von DPPC auf Plasma- und RCA-behandeltem Silizium, Diplomarbeit im Fach Physik*. Physikalisches Institut der WWU Münster, Februar 2005.
- [16] L. D. Landau and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*, volume 6 of *Course of Theoretical Physics*. 1959.
- [17] Randall J. LeVeque. *Finite Difference Methods for Differential Equations*. University of Washington, Januar 2006.
- [18] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 2, Analytische Mechanik*, volume 5. Auflage. Springer Verlag, 2004.
- [19] Alexander Oron, Stephan H. Davis, and George Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics*, 69(3), Juli 1997.
- [20] Alexander Oron and Philip Rosenau. Formation of patterns induced by thermocapillarity and gravity. *J. Phys. II*, 2(2):131–146, Februar 1992.
- [21] Udo Seifert. Configurations of fluid membranes and vesicles. *Advances in Physics*, 46(1):13 – 137, 1997.
- [22] K. Spratte, Li F. Chi, and H. Riegler. Physisorption instabilities during dynamic langmuir wetting. *Europhys. Lett.*, 25:211–217, 1994.
- [23] T. Terada, R. Yamamoto, and T. Watanabe. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn*, 23(173), 1934.

-
- [24] Uwe Thiele. *Structure formation in thin liquid films (Preprint)*. 2006.
- [25] J.L. van Hemmen. *Theoretische Membranenphysik: vom Formenreichtum der Vesikel*. Physik Department der TU München, 2001.

Danksagung

Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rudolf Friedrich bedanken, der es mir zum Einen ermöglicht hat in seiner Arbeitsgruppe die Diplomarbeit zu schreiben, zum Anderen mich während dieser Zeit stets hilfsbereit und freundlich betreut hat.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Svetlana Gurevich bedanken, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand und immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Frau Prof. Dr. Lifeng Chi und Michael Hirtz gilt mein Dank für die Unterstützung und die fruchtbaren Diskussionen.

Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanken, deren Arbeitsatmosphäre mir den Alltag leicht gemacht hat. Insbesondere gilt mein Dank Guido Krüger, mit dem ich das Büro teilen durfte.

Für die konstruktive Kritik beim Korrekturlesen der Arbeit möchte ich meiner Schwester, Julia Fischer, Franz Wesselmann und Katharina Helmich sehr herzlich danken. Vielen Dank auch an Eva Hofschulte und alle anderen, die meine Launen geduldig ertragen haben.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, ohne die das Studium nie möglich gewesen wäre. Ihre Unterstützung und ihr Verständnis haben mir sehr geholfen.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Diplomarbeit „Theorie zur Streifenbildung in Langmuir-Blodgett-Transfersystemen“ selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe, und dass ich alle von anderen Autoren wörtlich übernommenen Stellen, wie auch die sich an die Gedankengänge anderer Autoren eng anlehnenden Ausführungen meiner Arbeit besonders gekennzeichnet und die Quellen zitiert habe.

Münster, den 19.1.2008

Thomas Wulf