

BACHELORARBEIT

Dynamik von Flüssigkeitstropfen auf adaptiven Substraten

Eingereicht von
JAN-PHILLIP TOPMÖLLER

18. August 2020

Erstgutachter
Prof. Dr. Uwe THIELE

Zweitgutachter
Dr. Svetlana GUREVICH

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	4
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Grenzflächenenergie, Kontaktwinkel und Benetzbarkeit	5
2.1.1. Grenzflächenenergie	5
2.1.2. Kontaktwinkel und Benetzbarkeit	6
2.2. Tropfen auf festen Substraten	6
2.3. Dünne Filme viskoser Flüssigkeiten	7
2.3.1. Schmiermittelnäherung	8
2.3.2. Energiefunktional	10
2.4. Gradientendynamik	11
3. Modell der Gradientendynamik für adaptive Substrate	13
3.1. Adaptive Substrate	13
3.2. Herleitung des Modells	13
3.2.1. Aufstellen der Gradientendynamik	13
3.2.2. Einführung der Freien Energie	14
3.2.3. Entdimensionalisierte Form der Gradientendynamik	16
3.2.4. Materialfluss und Energiedissipation	17
3.3. Numerische Methoden	18
3.3.1. Finite-Elemente-Methode	18
3.3.2. Bestimmung der Kontaktwinkel	19
4. Analyse der Gleichgewichtszustände	21
4.1. Analytische Betrachtung	21
4.1.1. Flacher Flüssigkeitsfilm	21
4.1.2. Tropfen auf Substrat	26
4.2. Numerische Untersuchung von Tropfenzuständen	30
4.2.1. Einfluss der Packungsdichte	30
4.2.2. Einfluss der Polymerlänge	33
4.2.3. Einfluss der Grenzflächenspannung	35
4.2.4. Einfluss der Temperatur	36
5. Analyse der Spreitungsdynamik von Tropfen	38
5.1. Einfluss der Diffusions- und Transferkonstante auf die Zeitskalen	38
5.2. Lokale Massentransferrate	42
5.3. Messung der Energiedissipation	45
6. Effekte unter Berücksichtigung der Mischbarkeit	51
6.1. Einführung des Mischbarkeitsterms	51
6.2. Analyse des Mischbarkeitsterms	53
7. Schlussfolgerung und Ausblick	55
A. Vertiefung: Parameteranalyse der Gleichgewichtszustände	57
A.1. Einfluss der Packungsdichte	57

A.2. Einfluss der Polymerlänge	58
A.3. Einfluss der Grenzflächenspannung	58
A.4. Einfluss der Temperatur	59

Literaturverzeichnis	62
-----------------------------	-----------

1. Einleitung und Motivation

Das Verhalten von Flüssigkeiten auf verschiedensten Substraten ist in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens und der Industrie von großer Bedeutung. So begannen Pierre Simon de Laplace und Thomas Young bereits Anfang des 19. Jhr. das Phänomen der Benetzbarkeit zu untersuchen [6]. Was einst ein neues Feld der Physik eröffnete, ist heute auf jeder Regenjacke zu beobachten, wird verwendet, um Lacke und Farben besser an Oberflächen haften zu lassen, oder ist seit jeher ein biologischer Schutzmechanismus, der das menschliche Auge vor dem Austrocknen bewahrt. Insgesamt ist das Verhalten von Flüssigkeiten auf festen oder flüssigen Substraten daher weitestgehend erforscht.

Ein neuer Schritt, in dem neue Erkenntnisse erlangt werden können, bietet die Untersuchung neuartiger Substrate. Daher hat in den letzten Jahren das Interesse an Flüssigkeiten auf adaptiven Substraten stark zugenommen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Modell eingeführt, welches die partielle Benetzung von Polymerbürsten, die eine besondere Klasse der adaptiven Substrate darstellen, zu erklären versucht. Als Grundlage dazu dient die Dünnschichtgleichung und eine Diffusionsgleichung, die in einer Gradientendynamik miteinander gekoppelt werden. Durch einen Materialfluss, der eine Polymerbürste und eine auf ihr befindliche Flüssigkeit verbindet, kann es hierbei zu einer Veränderung der Topologie des Substrats kommen.

Es werden Gleichgewichtszustände für flache Flüssigkeitsfilme und für Tropfen analysiert. Dies wird zunächst analytisch angegangen, bevor mit Hilfe einer Simulation eine ausführliche Parameteranalyse vorgenommen wird. Es folgt die Untersuchung der Dynamik und hierbei insbesondere die zeitliche Entwicklung der verschiedenen Materialflüsse und der darüber definierten Dissipationen. Abschließend wird ein Mischbarkeitsterm dem Modell hinzugefügt, der das System zur Entmischung bringen soll. Für einige wenige Fälle werden hier beispielhafte Parameterkonstellationen vorgestellt, unter denen es zu einer Entmischung von Flüssigkeit und Substrat kommen kann.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden zunächst die für das später aufgestellte Modell benötigten theoretischen Hintergründe geliefert. Dazu wird das Phänomen der Grenzflächenenergie, des Kontaktwinkels und der damit verknüpften Benetzbarkeit erklärt, bevor über die als bekannt vorausgesetzten Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Flüssigkeiten die Dünnsfilmgleichung hergeleitet wird. Diese lässt sich schlussendlich auf die Form einer Gradientendynamik bringen, welche im nachfolgenden Abschnitt eingeführt wird.

2.1. Grenzflächenenergie, Kontaktwinkel und Benetzbarkeit

2.1.1. Grenzflächenenergie

Eine Flüssigkeit besteht aus sich gegenseitig beeinflussenden und anziehenden Teilchen. Teilchen, die sich innerhalb der Flüssigkeit bewegen, spüren diese attraktiven Kräfte aus allen Richtungen gleichzeitig und befinden sich daher in einem Gleichgewichtszustand, in welchem die Summe aller Kräfte verschwindet. Befindet sich ein Teilchen jedoch an der Oberfläche der Flüssigkeit, so spürt dieses nur noch knapp die Hälfte der angreifenden Kräfte, was in Abb. 2.1 dargestellt ist. Dies ist für das einzelne Teilchen energetisch ungünstig. Daher strebt eine Flüssigkeit stets dazu, die Oberfläche zu minimieren, was durch die Grenzflächenspannung oder auch Grenzflächenenergie beschrieben wird [6, Kap. 1.1.1-1.1.2]. Die Minimierung der Oberfläche tritt sowohl an der Grenzfläche zweier

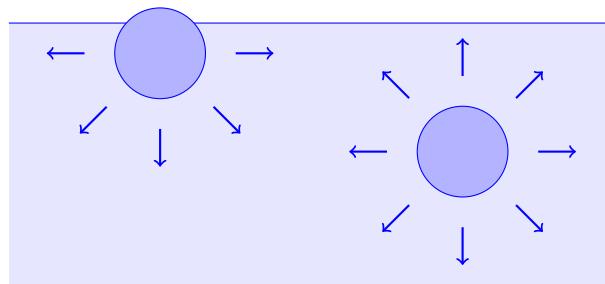


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitsteilchens an der Oberfläche und eines innerhalb der Flüssigkeit. Durch Pfeile sind die attraktiven Kräfte zwischen verschiedenen Teilchen angedeutet, die bei dem Teilchen an der Oberfläche in Summe nicht verschwinden.

nicht mischbarer Flüssigkeiten als auch an der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas auf.

Anders ausgedrückt wird Energie benötigt, um zusätzliche Oberfläche zu generieren. Wird die Oberfläche um ein Flächenelement dA vergrößert, so muss dazu die Arbeit

$$\delta W = \gamma dA \quad (2.1)$$

aufgebracht werden. Hierbei ist γ ($[\gamma] = \text{J/m}^2$) die Grenzflächenenergie. In einigen Fällen kann man diese aber auch als Kraft pro Einheitslänge verstehen, die parallel zur Oberfläche wirkt, da ebenfalls $[\gamma] = \text{N/m}$ gilt. Betrachtet man Grenzflächen zwischen verschiedenen Stoffen, so gibt es für verschiedene Stoffkombinationen eigene Grenzflächenenergien, die wiederum temperatur- und damit auch, bei nicht isothermen Medien, ortsabhängig sein können [2, Kap. 7.1.3].

2.1.2. Kontaktwinkel und Benetzbarkeit

Eine Flüssigkeit weist je nach Substrat verschiedene Dynamiken auf. Beispielsweise breitet sich Öl auf vielen Substraten komplett aus, wohingegen der Effekt bei Wasser häufig nicht auftritt. Der sogenannte Spreitparameter S [6, Kap. 1.2.1], der die verschiedenen Dynamiken unterscheidet, ist die Differenz aller Grenzflächenenergien für das Substrat mit und ohne Flüssigkeitsfilm. Betrachtet man das System aus Substrat mit aufliegender Flüssigkeit in einer Gasatmosphäre, wie es in Abb. 2.2 zu sehen ist, so lässt sich der Spreitparameter als

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sf} + \gamma) \quad (2.2)$$

schreiben.

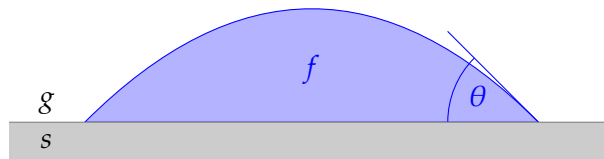


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfen f auf einem festen Substrat s in einer Gasatmosphäre g . Gekennzeichnet ist der Gleichgewichtskontaktwinkel θ , den der Tropfen auf dem Substrat bildet.

Hierbei sind die γ_{sg} und γ_{sf} die Grenzflächenenergien der Substrat-Gas bzw. Substrat-Flüssigkeits Grenze. Die Grenzflächenenergie der Flüssigkeit-Gas Grenzfläche wird hier und im Weiteren lediglich γ genannt. Wenn die Grenzflächenenergie der Grenzfläche zwischen Substrat und Gas größer ist als die anderen beiden, also $S > 0$ gilt, so benetzt der Tropfen das gesamte Substrat mit einer Schichtdicke einiger Nanometer, was auch totale Benetzung ($\theta = 0$) genannt wird. Ist jedoch $S < 0$, bildet sich eine partielle Benetzung aus. Diese wird unterschieden nach stark benetzend, für den Fall, dass sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel von $\theta \leq \pi/2$ einstellt, und nach stark nicht-benetzend, für den Fall, dass sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel von $\theta \geq \pi/2$ einstellt. Für eine partielle Benetzung kann (2.2) durch die Young'sche Gleichung modifiziert werden, sodass der Spreitparameter direkt über den Kontaktwinkel ausgedrückt werden kann. Sie besagt, dass sich in der Kontaktregion, in der die drei verschiedenen Stoffe aufeinandertreffen, die entsprechenden Obeflächen Spannungen in Summe aufheben. Die Projektion der Kräfte auf das ebene, feste Substrat ergibt

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sf}, \quad (2.3)$$

womit S also auch über $S = \gamma(\cos \theta - 1)$ bestimmt werden kann.

2.2. Tropfen auf festen Substraten

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat platziert, so bildet dieser je nach Radius eine sphärische Form aus oder aber ein erhobenes Plateau, wie es in Abb. 2.3 zu sehen ist. Dies liegt daran, dass ab einer Höhe, die größer als die Kapillarlänge κ^{-1} ist, die Gravitation einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf die Form des Tropfens hat. Dabei ist die Kapillarlänge definiert als

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (2.4)$$

wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit ist [6, Kap. 2.1]. Der Faktor g ist der Ortsfaktor und beträgt ungefähr $g = 9,8 \text{ m/s}^2$. Hergeleitet werden kann diese spezifische Länge durch einen Vergleich des Laplace-Drucks und der barometrischen Höhenformel [6, Kap. 2.1]. Der Laplace-Druck [6, Kap. 1.1.4] beschreibt einen zusätzlichen Druck im Inneren eines

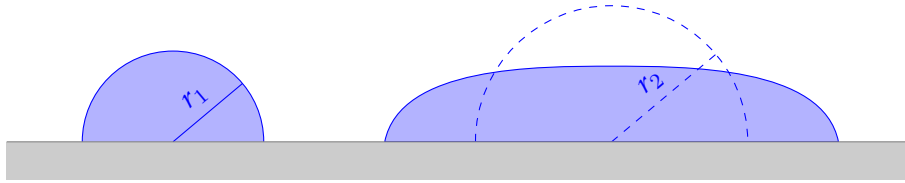


Abbildung 2.3: Links ist ein Tropfen zu sehen, dessen Radius r_1 kleiner als die Kapillarlänge ist, und der daher eine sphärische Form ausbildet. Rechts hingegen hätte der Tropfen in sphärischer Form einen Radius r_2 , der größer als die Kapillarlänge wäre, weshalb dieser durch die Gravitation zur Ausbildung eines Plateaus gezwungen wird.

Tropfens im Vergleich zum Umgebungsdruck. Dieser kommt dadurch zustande, dass das Volumen des Tropfens durch die Grenzflächenspannung komprimiert wird, wobei die Teilchenzahl im Tropfen konstant bleibt. Für schwache Krümmungen kann dieser durch die zweite Ableitung des Oberflächenprofils $h(x)$ als

$$P_L = -\gamma \Delta h \quad (2.5)$$

angenähert werden [2, Kap. 5.5.2]. Die barometrische Höhenformel [2, Kap. 5.6.2] beschreibt den Druck einer Gasschicht in Abhängigkeit zur Höhe in einem statischen und homogenen Gravitationsfeld.

Weist der Tropfen eine Höhe $h < \kappa^{-1}$ auf, so kann der Einfluss der Gravitation vernachlässigt werden.

2.3. Dünne Filme viskoser Flüssigkeiten

Eine viskose Flüssigkeit unterscheidet sich von einer idealen Flüssigkeit dadurch, dass innerhalb der Flüssigkeit Reibung stattfindet. Daher gibt das Gesamtsystem Energie in Form von Wärme abgibt, sodass die Euler-Gleichungen, die eine ideale Flüssigkeit beschreiben, angepasst werden müssen. Dies führt zu den Navier-Stokes-Gleichungen, die die Grundlage für die weiteren Überlegungen bilden [2, Kap. 7 Einführung]. Da hier Flüssigkeiten betrachtet werden, die im Allgemeinen schwer zu komprimieren sind, anders als z. B. Gase [2, Kap. 5.2.2], werden direkt nur die Navier-Stokes-Gleichung und die dazugehörige Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten eingeführt. Diese lauten

$$\rho [\partial_t \vec{v} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}] = -\nabla p + \vec{f} + \eta \Delta \vec{v} \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (2.7)$$

wobei \vec{v} das Geschwindigkeitsfeld und p das Druckfeld der Flüssigkeit ist. Das Dichtefeld ρ ist aufgrund der Inkompressibilität sowohl zeitlich als auch räumlich konstant. \vec{f} beschreibt äußere Kräfte und η ist die dynamische Viskosität und beschreibt Reibung aufgrund von Scherströmungen [2, Kap. 7.1.2].

Bei einer Beschränkung auf dünne Flüssigkeitsfilme hat sich gezeigt, dass diese zusammen mit der Kontinuitätsgleichung (2.7) bereits mit der Stokes-Gleichung, einem Spezialfall

der Navier-Stokes-Gleichung (2.6), beschrieben werden können. Die Stokes-Gleichung nimmt an, dass die betrachtete Flüssigkeit sehr zäh ist, wie es beispielsweise bei dünnen Flüssigkeitsfilmen der Fall ist. In diesem Fall dominiert der Reibungsterm aufgrund der kleinen Filmdicke. Zur Herleitung [2, Kap. 7.3.1] wird (2.6) mittels $\vec{r} = L \cdot \vec{r}'$, $\vec{v} = U \cdot \vec{v}'$ und $t = LU^{-1} \cdot t'$ entdimensionalisiert und die dimensionslose Reynoldszahl $R_e = LU\rho\eta^{-1}$ eingeführt. Man erhält

$$\partial_t' \vec{v}' + (\vec{v}' \cdot \nabla') \vec{v}' = -\nabla' p' + \vec{f}' + \frac{1}{R_e} \Delta' \vec{v}' \quad (2.8)$$

mit den skalierten Größen $p = \rho U^2 p'$ und $\vec{f} = \rho U^2 L^{-1} \vec{f}'$. Für einen dünnen Flüssigkeitsfilm gilt $L, U \ll 1$ und daher auch $R_e \ll 1$, sodass die obige Gleichung in guter Näherung linearisiert werden kann, womit sie die Form

$$0 = -\nabla' p' + \vec{f}' + \frac{1}{R_e} \Delta' \vec{v}' \quad (2.9)$$

annimmt. Da im Folgenden eine weitere Entdimensionalisierung stattfinden soll, die einen anderen Ansatz verfolgt, wird die hier vorgenommene rückgängig gemacht und man erhält die dimensionsbehaftete Stokes-Gleichung

$$\nabla P = \eta \Delta \vec{v}. \quad (2.10)$$

Hier wird angenommen, dass die äußeren Kräfte ein Potential U besitzen, womit $\vec{f} = -\nabla U$ gilt, was in dem verallgemeinerten Druck $P = p + U$ berücksichtigt wird [2, Kap. 8.6 Einführung].

2.3.1. Schmiermittelnäherung

Das Höhenprofil $h(x, y, t)$ einer dünnen, viskosen Flüssigkeit kann in guter Näherung durch die Schmiermittelnäherung beschrieben werden. Dazu wird zunächst vorausgesetzt, dass alle Längenskalen in x - und y -Richtung deutlich größer sind als die Längenskala in z -Richtung. Gewährleistet wird dies durch den Kleinheitsparameter

$$\delta = \frac{d}{l} \ll 1, \quad (2.11)$$

bei dem d eine durchschnittliche Höhe in z -Richtung und l eine durchschnittliche Ausdehnung der Flüssigkeit in x - bzw. y -Richtung ist. Die Stokes-Gleichung (2.10) wird daraufhin entdimensionalisiert und in Abhängigkeit von δ geschrieben. Eine Grenzwertbildung von $\delta \rightarrow 0$ führt auf eine vereinfachte Form von (2.10) mit welcher der verallgemeinerte Druck P in seinen Freiheitsgraden eingeschränkt und ein Ausdruck für die Geschwindigkeit v_x bzw. v_y gewonnen werden kann. Eine Integration in z -Richtung über (2.7) bringt einen Ausdruck für v_z . Eine Substitution von v_z in der kinematischen Randbedingung (2.12) und das Ausnutzen der Ausdrücke für v_x und v_y führt abschließend zu einer Gleichung für die zeitliche Änderung der Profilhöhe in einem Punkt, die nur noch von Materialeigenschaften sowie den äußeren Kräften abhängt. Die kinematische Randbedingung

$$\partial_t h = v_z|_{z=h} - v_x|_{z=h} \partial_x h - v_y|_{z=h} \partial_y h \quad (2.12)$$

beschreibt die Höhenänderung der Flüssigkeit in einem Punkt direkt durch die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in z -Richtung (erster Term), und beinhaltet zusätzlich die indirekte Höhenänderung durch einen Ab-/Zufluss an Flüssigkeit im Film (zweiter und dritter Term) [2, Kap. 6.8.1].

Die Entdimensionalisierung von (2.10) geschieht mit der Koordinatenskalierung

$$\begin{aligned} x &= \tilde{x}l & v_x &= \tilde{v}_x \frac{l}{\tau} \\ y &= \tilde{y}l & v_y &= \tilde{v}_y \frac{l}{\tau} \\ z &= \tilde{z}d & v_z &= \tilde{v}_z \frac{d}{\tau} \\ \eta &= \eta_0 \tilde{\eta} & P &= \tilde{P} \frac{\eta_0}{\delta^2 \tau} \end{aligned}$$

und dem Einführen einer für das System typischen Zeit τ . Dadurch lässt sich (2.10) als

$$\tilde{\eta}(\delta^2 \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{v}_x + \delta^2 \partial_{\tilde{y}}^2 \tilde{v}_x + \partial_{\tilde{z}}^2 \tilde{v}_x) = \partial_{\tilde{x}} \tilde{P} \quad (2.13a)$$

$$\tilde{\eta}(\delta^2 \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{v}_y + \delta^2 \partial_{\tilde{y}}^2 \tilde{v}_y + \partial_{\tilde{z}}^2 \tilde{v}_y) = \partial_{\tilde{y}} \tilde{P} \quad (2.13b)$$

$$\delta^2 \tilde{\eta}(\delta^2 \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{v}_z + \delta^2 \partial_{\tilde{y}}^2 \tilde{v}_z + \partial_{\tilde{z}}^2 \tilde{v}_z) = \partial_{\tilde{z}} \tilde{P} \quad (2.13c)$$

schreiben, woraus im Grenzwert $\delta \rightarrow 0$ direkt $P = P(x, y)$ aus (2.13c) und $\tilde{\eta} \partial_{\tilde{z}}^2 v_i = \partial_i P$ mit $i \in \{x, y\}$ aus den anderen beiden Gleichungen folgt. Hierbei wurden bereits die durch eine Tilde gekennzeichneten einheitenlosen Parameter wieder ohne Tilde geschrieben. Die zweifache Integration entlang der z -Richtung über diese Bedingung führt mit der No-Slip Randbedingung $v_i(z=0) = 0$ auf

$$v_i(i, z) = \frac{1}{\eta} \left[f(x, y) z + \frac{1}{2} (\partial_i P(x, y)) z^2 \right] \quad (2.14)$$

mit einer durch eine weitere Randbedingung zu bestimmenden Funktion $f(x, y)$. Hier wird eine freie Oberfläche [2, Kap. 7.1.3] vorausgesetzt, weshalb zwei mögliche Fälle eintreten können. Entweder die Tangentialkräfte an der Oberfläche verschwinden, was durch $\partial_z v_i|_{z=h} = 0$ erreicht wird, oder aber es treten Tangentialkräfte durch eine ortsabhängige Grenzflächenspannung auf, was durch $\eta \partial_z v_i|_{z=h} = \partial_i \gamma$ beschrieben wird. Beides kann in der Randbedingung

$$f(x, y) = \partial_i \Gamma - (\partial_i P) h \quad (2.15)$$

mit der einheitenlosen Grenzflächenspannung $\Gamma = \gamma \frac{\tau d}{\eta l^2}$ zusammengefasst werden, womit (2.14) zu

$$v_i(x, y) = \frac{1}{\eta} \left[(\partial_i \Gamma - (\partial_i P) h) z + \frac{1}{2} (\partial_i P) z^2 \right] \quad (2.16)$$

wird. Integriert man stattdessen die Kontinuitätsgleichung in z -Richtung, so erhält man

$$v|_{z=h} = -\partial_x \int_0^h v_x dz + v_x|_{z=h} \partial_x h - \partial_y \int_0^h v_y dz + v_y|_{z=h} \partial_y h, \quad (2.17)$$

wobei die no-flux Randbedingung $v_z(z=0) = 0$ und die Leibnizregel der Integration ausgenutzt wurde. In dieser Näherung kann also noch keine Flüssigkeit in den Untergrund eindringen, wie es später im Modell des adaptiven Substrates geschieht. Substituiert man in der kinematischen Randbedingung (2.12) zunächst die Geschwindigkeit in z -Richtung am Rand durch (2.17) und setzt dann (2.16) ein, so erhält man nach einer weiteren Integration über z die Dünnschichtgleichung in der Schmiermittelnäherung

$$\partial_t h = -\nabla_2 \cdot \left[-\frac{h^3}{3\eta} \nabla_2 P + \frac{h^2}{2\eta} \nabla_2 \Gamma \right], \quad (2.18)$$

wobei $\nabla_2 = (\partial_x, \partial_y)$ ist. Da in dem Modell, welches in dieser Arbeit näher untersucht wird, eine räumlich konstante Grenzflächenspannung angenommen wird, kann der zweite Summand Null gesetzt werden, da $\nabla_2 \Gamma = 0$ gelten muss. Übrig bleibt eine Abhängigkeit von dem verallgemeinerten Druck P , der in der Thermodynamik über $P = -\partial_V F$ berechnet werden kann. Dabei ist F ein Ausdruck einer Freien Energie und V das Volumen. Da in diesem Fall P jedoch selber von einer Funktion $h = h(x, y, t)$ abhängt, geht der obige Ausdruck in eine Funktionalableitung

$$P = \frac{\delta F}{\delta h} \quad (2.19)$$

nach h über. Substituiert man (2.19) in (2.18) und berücksichtigt die räumlich konstante Grenzflächenspannung, so lässt sich die Dünnschichtgleichung auch als

$$\partial_t h = \nabla_2 \cdot \left[Q(h) \nabla_2 \frac{\delta F}{\delta h} \right] \quad \text{mit } Q(h) = \frac{h^3}{3\eta} \quad (2.20)$$

schreiben, wobei $Q(h)$ als Mobilität bezeichnet wird. Fasst man den Ausdruck in den Klammern als eine Flussdichte auf, so handelt es sich hierbei um eine Kontinuitätsgleichung. Die Form von (2.20) entspricht einer Gradientendynamik, die, wie in Abschnitt 2.4 näher erläutert wird, um weitere Feldgrößen erweitert werden kann. Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit ausgenutzt.

Im Folgenden wird ∇_2 als ∇ geschrieben, da die Einschränkung auf 2 Dimensionen erhalten bleibt.

2.3.2. Energiefunktional

Das Energiefunktional berücksichtigt die Kapillarität sowie die Benetzbarkeit. Erstere geht durch den oben eingeführten Laplace-Druck ein. Da geringe Schichtdicken, die kleiner als die Kapillarlänge (2.4) sind, untersucht werden, spielt nur dieser eine Rolle bei der Strukturbildung des Tropfens. Im Vergleich dazu ist der Einfluss der Gravitation vernachlässigbar [2, Kap. 8.6.2]. Der Laplace-Druck, umgeschrieben in die Form einer Freien Energie, lautet

$$F_{\text{cap}} = \int \frac{\gamma}{2} (\nabla h)^2 d^2 r. \quad (2.21)$$

Des Weiteren kann es jedoch auch dazu kommen, dass ab einer minimalen Schichtdicke diese aufreißt und sich mehrere Tropfen bilden. Dies wird durch die Benetzbarkeit beschrieben und über den Trennungsdruck berücksichtigt, der aufgrund von attraktiven Van-der-Waals-Kräften ($F_{\text{vdW}} \sim h^{-4}$) zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Substrat entsteht. Im zugrundeliegenden Wechselwirkungspotential tritt somit ein zu h^{-3} proportionaler Term auf. Treten jedoch dazu noch repulsiv wirkende Kräfte auf, die im Allgemeinen kurzreichweitiger sind als attraktive, so ergibt sich für den vollständigen Trennungsdruck der Ausdruck [2, Kap. 8.6.4] (mit der Konvention der Vorzeichen aus [4])

$$\Pi(h) = -\frac{A}{h^n} + \frac{B}{h^m}, \quad m > n. \quad (2.22)$$

Die Faktoren $A, B > 0$ heißen Hamaker-Konstanten und häufig ist $n = 3$. Die Wahl von m hängt von den konkreten Gegebenheiten ab und muss daher im Kontext sinnvoll erfolgen. In dieser Form kann sich ein Prekursorfilm ausbilden, da die attraktiven Kräfte destabilisierend wirken, die repulsiven Kräfte das Aufreißen des Films jedoch verhindern. Als Resultat bleibt eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht mit einer Schichtdicke

$h_p = (B/A)^{1/(m-n)}$, bei der $\Pi(h_p) = 0$ gilt, auf dem Substrat liegen. Anstatt einer Kontaktlinie bei $h = 0$ bildet sich somit eine Kontaktregion aus, in der $h \neq 0$ gilt, und die in den Prekursorfilm übergeht. Damit wird die No-Slip Randbedingung umgangen und der Tropfen kann sich auf dem Prekursorfilm bewegen. Dieser ist experimentell nachweisbar und hat eine endliche Ausdehnung[9], wird im Modell jedoch als unendlich ausgedehnt angenommen, um die Dynamik die Tropfens nicht einzuschränken. Somit wird der Prekursorfilm als 'trockenes' Substrat identifiziert. Der Trennungsdruck, umgeschrieben in die Form einer Freien Energie, lautet

$$F_{\text{wet}} = \int f_{\text{wet}}(h) d^2r \quad \text{mit} \quad \frac{df_{\text{wet}}}{dh} = -\Pi(h). \quad (2.23)$$

Aus den oben angestellten Überlegungen folgt daher der vollständige Ausdruck für die Freie Energie

$$F = \int \left[\frac{\gamma}{2} (\nabla h)^2 + \left(-\frac{A}{(n-1)h^{n-1}} + \frac{B}{(m-1)h^{m-1}} \right) \right] d^2r \quad (2.24)$$

bzw. als verallgemeinerter Druck

$$P = -\gamma \Delta h - \Pi(h). \quad (2.25)$$

2.4. Gradientendynamik

Untersucht man Nichtgleichgewichtsstrukturen, so ist neben den stationären Lösungen vor allem die Dynamik von Interesse. Unterliegt dabei das betrachtete Feld ψ einem Erhaltungssatz, so muss dieses eine Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t \psi = -\nabla \cdot \vec{j} \quad (2.26)$$

erfüllen. Um weitere Aussagen über die Stromdichte \vec{j} treffen zu können, wird nun angenommen, dass sie proportional zu einer verallgemeinerten Kraft \vec{f} ist, die wiederum ein Potential mit $\vec{f} = -\nabla P$ besitzt. Indem, angelehnt an die Thermodynamik, das Potential P aus einer Freien Energie gewonnen werden kann, ergibt sich ein allgemeiner Ausdruck

$$\partial_t \psi = \nabla \cdot \left[Q(\psi) \nabla \frac{\delta F}{\delta \psi} \right] \quad (2.27)$$

für die Gradientendynamik. Der Faktor $Q(\psi)$ wird Mobilität genannt und ist der Proportionalitätsfaktor zwischen \vec{j} und der verallgemeinerten Kraft [2, Kap. 9.5.3]. In der oben hergeleiteten Dünnfilmgleichung nimmt die Profilhöhe $h(x,t)$ die Rolle des Feldes ein. Hierbei gilt außerdem auf Grund der gewählten Randbedingungen, dass der Flüssigkeitsfilm ein konstantes Volumen aufweist, weshalb die Dynamik in Form einer Kontinuitätsgleichung aufgestellt werden kann.

Der bisher betrachtete Fall eines konservierten Feldes kann aber auch auf bspw. zweischichtige Systeme und noch komplexere Systeme erweitert werden [13]. Ganz allgemein nimmt man dazu an, dass ein Dünnfilm-System mit mehreren Feldern ψ_1, \dots, ψ_n beschrieben wird. Das Energiefunktional wird nun eine Abhängigkeit von allen Feldern aufweisen. Außerdem möchte man einen Austausch zwischen den einzelnen Feldern zulassen. Dieser führt jedoch zu einer Verletzung der Kontinuitätsgleichung, weshalb in

diesem Fall nicht mehr von konservierten Feldern gesprochen werden kann. Die erweiterte Theorie der Gradientendynamik lässt sich allgemein als

$$\partial_t \psi_i = \nabla \cdot \left[\sum_{j=1}^n Q_{ij} \nabla \frac{\delta F}{\delta \psi_j} \right] - \sum_{j=1}^n M_{ij} \frac{\delta F}{\delta \psi_j} \quad (2.28)$$

schreiben. Die Faktoren Q_{ij} und M_{ij} bilden Mobilitätsmatrizen für die konservierten und nicht-konservierten Anteile der Dynamik. Neben dem in der Dünnfilmgleichung auftretenden konservativen Materialtransport kann beispielsweise auch ein Diffusionsprozess über eine Gradientendynamik innerhalb des Feldes ψ_i beschrieben werden. Wie die Dynamiken und insbesondere die Mobilitäten für einige zweischichtigen Systeme aussehen, ist in [13] aufgeführt.

3. Modell der Gradientendynamik für adaptive Substrate

3.1. Adaptive Substrate

Bisher wurden Flüssigkeiten auf festen Substraten behandelt. Daher soll nun das Konzept eines adaptiven Substrats eingeführt werden, um die vorangegangenen Ergebnisse entsprechend zu erweitern.

Allgemein ist ein adaptives Substrat ein auf äußere Einflüsse, wie Temperatur oder Luftfeuchtigkeit, reagierender Untergrund [3, Einführung]. Allerdings kann auch die Anwesenheit einer Flüssigkeit bereits ausreichen, um die Eigenschaften des Substrats zu verändern. Genau dieser Ansatz, dass ein Flüssigkeitstropfen selber zum Verändern der Substrateigenschaften beiträgt, wird in dem im Folgenden eingeführten Modell verfolgt. Zur Beschreibung des Zustandes des Substrats wird ein Ausdruck einer Freien Energie eingefügt, der neben der Film- und Substrathöhe auch Temperaturabhängig ist. Dabei kann ein auf einem adaptiven Substrat platzierter Flüssigkeitstropfen eine Dynamik auf dem Substrat ausführen, kann jedoch auch in das Substrat diffundieren und dort eine Dynamik beschreiben. In dem Moment, wo ein Teil der Flüssigkeit in das Substrat diffundiert, verändert sich dessen Topographie, was wiederum einen Effekt auf die Dynamik und die Form des Tropfens auf dem Substrat hat [14].

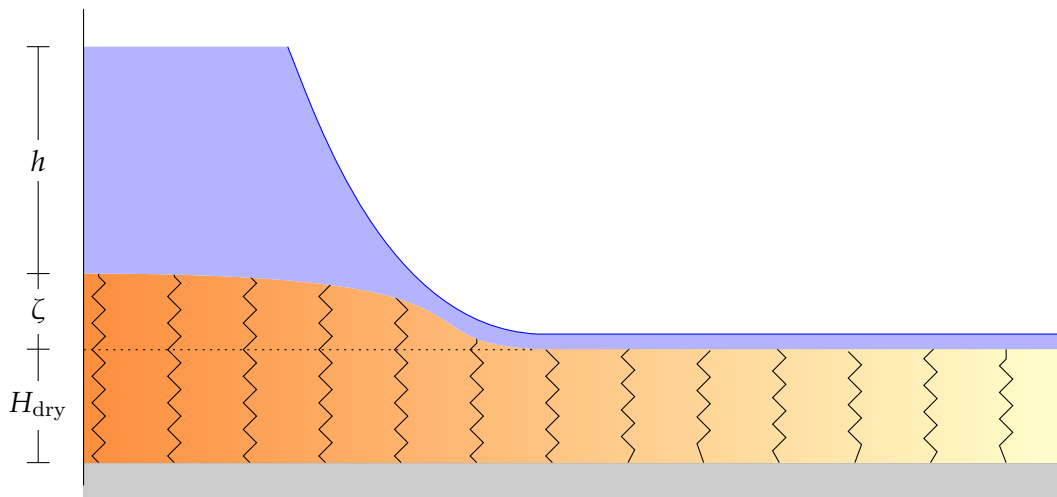


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines adaptiven Substrats, wie es im Folgenden betrachtet wird. Auf einem nicht näher bekannten festen Substrat liegt eine aufgebraute Polymerbürste mit der Höhe H_{dry} im trockenen Zustand und der Höhe $H_{\text{dry}} + \zeta$ im nassen Zustand. Auf der Bürste befindet sich ein Flüssigkeitstropfen und ein (unendlich ausgedehnter) Prekursorfilm.

3.2. Herleitung des Modells

3.2.1. Aufstellen der Gradientendynamik

Das Modell bedient sich der Dünnfilmgleichung (2.20) und der in Abschnitt 2.4 eingeführten Erweiterung der Gradientendynamik auf mehrere Felder, wobei die Freie Energie die Kapillarität, Benetzung sowie einen energetischen Ausdruck des adaptiven Substrats beschreiben soll. In Anlehnung an eine Bürste (vgl. dazu Abb. 3.1), wird das Substrat im Folgenden (Polymer-)Bürste genannt. Man erhält somit zunächst die zwei

gekoppelten partiellen Differentialgleichungen

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[Q_{hh} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{h\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - M_{hh} \frac{\delta F}{\delta h} - M_{h\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \quad (3.1a)$$

$$\partial_t \zeta = \nabla \cdot \left[Q_{\zeta h} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{\zeta\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - M_{\zeta h} \frac{\delta F}{\delta h} - M_{\zeta\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta}, \quad (3.1b)$$

in denen die Mobilitäten in einer Matrix \underline{Q} zusammengefasst werden können und in denen der Materialtransport zwischen Tropfen und Bürste über eine Matrix \underline{M} beschrieben wird [14, 13]. Die Beschreibung der Bürstenhöhe ζ durch eine Gradientendynamik ist dadurch gerechtfertigt, dass diese im direkten Zusammenhang mit der eindiffundierten Menge an Flüssigkeit steht und eine Diffusion, wie in Abschnitt 2.4 bereits erwähnt, durch eine Gradientendynamik beschrieben werden kann. Im einfachsten Fall besteht die Gesamtdynamik aus der Dynamik der Flüssigkeit im Tropfen und der Dynamik der Flüssigkeit im Substrat, die die besagte Diffusion darstellt, sowie einem Materialtransport zwischen den beiden Schichten. Insbesondere gibt es aber keine gegenseitige Beeinflussung der Dynamiken in den zwei Schichten durch die jeweils andere, sodass $Q_{\zeta h} = Q_{h\zeta} = 0$ angenommen werden kann. Betrachtet man weiter den Fall, dass die Masse im Gesamtsystem erhalten bleibt, so muss die Summe der beiden Differentialgleichungen eine Kontinuitätsgleichung ergeben, also die Summe der beiden Stromdichten sein. Daraus folgt aus

$$\partial_t(h + \zeta) = \nabla \cdot \left[Q_{hh} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{\zeta\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - \underbrace{(M_{hh} + M_{\zeta h}) \frac{\delta F}{\delta h} - (M_{\zeta\zeta} + M_{h\zeta}) \frac{\delta F}{\delta \zeta}}_{\stackrel{!}{=} 0}, \quad (3.2)$$

dass $M_{hh} = -M_{\zeta h}$ und $M_{\zeta\zeta} = -M_{h\zeta}$ gelten muss. Weiter folgt aus thermodynamischen Überlegungen, dass \underline{M} symmetrisch sein muss. Im einfachsten Fall nehmen die beiden Matrizen daher die Form

$$\underline{Q} = \begin{pmatrix} \frac{h^3}{3\eta} & 0 \\ 0 & D\zeta \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \underline{M} = M \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

an, wobei M als konstant angenommen wird. Somit können die Gleichungen (3.1a) und (3.1b) in gekürzter Form als

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[Q_{hh} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right] - M \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (3.3a)$$

$$\partial_t \zeta = \nabla \cdot \left[Q_{\zeta\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + M \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (3.3b)$$

geschrieben werden.

3.2.2. Einführung der Freien Energie

Der Ausdruck der Freien Energie des erweiterten Systems baut auf der Freien Energie dünner Flüssigkeitsschichten (2.24) auf, wird jedoch durch Ausdrücke der Federenergie und der Mischungsentropie ergänzt. In der erweiterten Form wird er neben der Grenzfläche zwischen Tropfen und Gasatmosphäre also auch die Grenzfläche zwischen Tropfen

und Substrat sowie den energetischen Zustand des Substrats selber beschreiben. Dazu wird der Term des Laplace-Drucks durch

$$f_{\text{cap}}(h, \zeta) = \frac{\gamma}{2}(\nabla(h + \zeta))^2 + \frac{\gamma_{bf}}{2}(\nabla\zeta)^2 \quad (3.4)$$

ersetzt. Hierbei ist γ_{bf} die Grenzflächenenergie der Bürsten-Flüssigkeits Grenzfläche. Beide Grenzflächenenergie werden als konstant angenommen. Der Term beschreibt neben der Tropfenoberfläche (nun bei $h + \zeta$) also auch die Oberfläche der Bürste. Der Trennungsdruck, der zur Bildung eines Prekursorfilms führt, ist nach wie vor nur von der Tropfenhöhe h selber abhängig, wird nun aber präzisiert:

$$\Pi(h) = -\frac{A}{h^3} + \frac{B}{h^6} \quad (3.5)$$

Der repulsive Anteil des Trennungsdrucks ist proportional zu h^{-6} , was einer typischen Wahl entspricht. Des Weiteren können über $1 - \theta^2/2 + \mathcal{O}(\theta^4) \approx \cos \theta = 1 + 1/\gamma \int_{h_p}^{\infty} \Pi(h) dh$ [4] und $h_p = (B/A)^{1/3}$ die Hamaker-Konstanten durch $A = 5/3\gamma h_p^2 \theta^2$ und $B = 5/3\gamma h_p^5 \theta^2$ ersetzt werden. Diese Näherung gilt nur für kleine Kontaktwinkel und basiert auf der Young'schen Gleichung, womit hier eine Begrenzung des Modells auf stark benetzende Flüssigkeiten stattfindet. In der Freien Energie steht der Trennungsdruck dann als

$$f_{\text{wet}}(h) = \frac{5}{3}\gamma h_p^2 \theta^2 \left(-\frac{1}{2h^2} + \frac{h_p^3}{5h^5} \right). \quad (3.6)$$

Schlussendlich muss noch die Bürste in die Freie Energie mit eingehen. Dazu wird die Alexander-de Gennes mean-field Methode an die Gegebenheiten des Modells angepasst. Diese dient in [12] als Grundlage. Der Autor hat ein Modell aufgestellt, welches beschreibt, wie sich Polymer-Bürsten in einer zwei-komponentigen Flüssigkeit mit einer komponentenabhängigen Adsorptionspräferenz verhalten. Indem die Anzahl der an ein Polymer gebundenen und damit auf den energetischen Zustand Einfluss nehmenden Moleküle auf Null gesetzt wird, erhält man den Ausdruck

$$f_{\text{brush}} = \frac{\sigma^2}{2c^2} + \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \ln(1 - c) \quad (3.7)$$

einer Freien Energie der Bürste in Einheiten von $k_B T$ und pro Einheit einer Polymerkette. Hierbei ist σ die Propfungs- oder auch Packungsdichte der Polymerketten pro Flächeneinheit (gemessen in Einheiten der Kuhlänge l_k) und c der Volumenanteil des gesamten Substrats, der durch die reinen Polymerketten eingenommen wird. Um die Gleichung (3.7), die zunächst noch die Energie einer einzelnen Einheit einer Kette beschreibt, auf einen Ausdruck für die Energie der gesamten Bürste zu überführen, muss sie daher mit $k_B T \cdot N \sigma / l_k^2$ multipliziert werden. Hierbei ist N die Anzahl der Einheiten einer Polymerkette. Weiter wird angenommen, dass die Polymerketten ziehharmonikaartig gefaltet sind und sich nicht überdecken. In diesem Fall kann das Volumen der Polymerketten sowohl als $V = V_{\text{ges}} c = A H c$ als auch als $V = \sigma A N l_k$ angegeben werden. Daraus folgt eine Substrathöhe $H = \sigma N l_k / c$, die wiederum als Substrathöhe im trockenen Zustand und dem Zuwachs an Höhe durch eine Diffusion, also als $H = H_{\text{dry}} + \zeta = \sigma N l_k + \zeta$, des aufliegenden Tropfens angegeben werden kann. Aus diesem Zusammenhang folgt $c = (\sigma N l_k) / (\sigma N l_k + \zeta)$. In reskaliert Form und mit einer Substitution von c ergibt sich somit eine Bürstenenergie von

$$g_{\text{brush}}(\zeta) = \frac{k_B T}{l_k^3} \left[\frac{\sigma^2 (\sigma N l_k + \zeta)^2}{2 \sigma N l_k} + \zeta \ln \left(\frac{\zeta}{\sigma N l_k + \zeta} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Somit gilt für die Freie Energie des Systems

$$F = \int \left(f_{\text{cap}}(h, \zeta) + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta) \right) d^2r \quad (3.9a)$$

bzw. für die verschiedenen Funktionalableitungen

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\gamma \Delta(h + \zeta) + \frac{5}{3} \gamma h_p^2 \theta^2 \left(\frac{1}{h^3} - \frac{h_p^3}{h^6} \right) \quad (3.9b)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\gamma \Delta(h + \zeta) - \gamma_{bl} \Delta \zeta + g'_{\text{brush}}(\zeta) \quad (3.9c)$$

mit der totalen Ableitung

$$g'_{\text{brush}}(\zeta) = \frac{k_B T}{l_k^3} \left[\sigma^2 \frac{\sigma N l_k + \zeta}{\sigma N l_k} + \frac{\sigma N l_k}{\zeta + \sigma N l_k} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma N l_k} \right) \right]. \quad (3.9d)$$

3.2.3. Entdimensionalisierte Form der Gradientendynamik

Um das Modell simulieren zu können, was mit der Finiten-Elemente-Methode geschieht (siehe dazu Abschnitt 3.3.1), ist es sinnvoll, dieses zunächst in eine entdimensionalisierte Form umzuschreiben. Dazu wird die Skalierung

$$\begin{aligned} h &= h_0 \tilde{h} & \zeta &= h_0 \tilde{\zeta} & x &= x_0 \tilde{x} \\ y &= y_0 \tilde{y} & \frac{\delta F}{\delta h} &= \frac{F_0}{h_0} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} & \frac{\delta F}{\delta \zeta} &= \frac{F_0}{h_0} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{\zeta}} \end{aligned}$$

vorgenommen, die sich weiter vereinfachen lässt, indem $F_0 = \gamma$ gewählt wird und alle räumlichen Größen durch die Skalierung des Feldes h ausgedrückt werden. Dies bedeutet, dass $x_0 = y_0 = h_0$ gesetzt wird. Mit dem dimensionslosen Parameter $\chi = h_p/h_0$, der das Verhältnis zwischen Prekursorfilmhöhe und Tropfenhöhe beschreibt, und den einheitenlosen Ausdrücken

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma_{bl}}{\gamma} \quad \tilde{l} = \frac{N l_k}{h_0} \quad \tilde{T} = \frac{h_0 k_B T}{\gamma l_k^3},$$

lassen sich (3.9b) und (3.9c) in die Form

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\Delta(h + \zeta) - \frac{5}{3} \theta^2 \chi^2 \left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3} \right) \quad (3.10a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\Delta(h + \zeta) - \tilde{\gamma} \Delta \zeta + \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma \tilde{l} + \zeta}{\sigma \tilde{l}} + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \right]. \quad (3.10b)$$

umschreiben. Dabei wurden die dimensionslosen Größen bereits ohne Tilde geschrieben. Da das Modell eine partielle Benetzung beschreiben soll, muss $\gamma_{bl} < \gamma$ und daher $0 < \tilde{\gamma} < 1$ gelten. Gleichzeitig wird eine Substratbürste angenommen, die im Vergleich zur Tropfenhöhe klein ist, weshalb $N l_k < h_0$ und somit ebenfalls $0 < \tilde{l} < 1$ gelten muss. Der Parameter σ entspricht einer Packungsdichte und liegt daher sinnvollerweise in dem Intervall $0 \leq \sigma \leq 1$. Hierbei entspricht die untere Intervallgrenze einer nicht vorhandenen Bürste und die obere Intervallgrenze einer maximalen Substratdichte. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass das Modell auch für Parameter außerhalb der oben besprochenen Intervalle sinnvolle Ergebnisse liefern kann, die im später Verlauf dieser

Arbeit vorgenommene Analyse sich jedoch auf die angegebenen Intervalle fokussiert. Durch Einführen der Zeit $t = 3\eta h_p \tilde{t}/(\chi\gamma)$ und den beiden einheitenlosen Parametern $\tilde{M} = 3\eta\chi M/h_p$ und $\tilde{D} = 3\eta\chi^2 D/h_p^2$ lässt sich die gesamte Gradientendynamik in der minimalen, einheitenlosen Darstellung

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right] - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (3.11a)$$

$$\partial_t \zeta = \nabla \cdot \left[\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (3.11b)$$

aufstellen.

3.2.4. Materialfluss und Energiedissipation

Vergleicht man die Gleichungen (3.11a) und (3.11b) mit der allgemeinen Form einer Bilanzgleichung für eine beliebiges Feld ψ , die $\partial_t \psi = -\nabla \vec{j}_\psi + j_\psi^{nk}$ lautet [13, (A3)], lassen sich Ausdrücke für die konservierten und nicht-konservierten Flüsse \vec{j}_ψ bzw. j_ψ^{nk} in den Feldern h und ζ ableiten:

$$\vec{j}_h = -h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \quad \vec{j}_\zeta = -\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \quad -j_h^{nk} = j_\zeta^{nk} = \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] := j_{nk} \quad (3.12)$$

Sie beschreiben die konservierten Materialflüsse in der Flüssigkeitsschicht und im Substrat sowie den Materialfluss, der zwischen der Flüssigkeitsschicht und dem Substrat stattfindet.

Weitergehend kann mittels dieser Flüsse die Energiedissipation untersucht werden. Unter dem Begriff versteht man die Umwandlung verschiedener Energieformen in Wärme, was beispielsweise durch Reibung geschehen kann [2, Kap. 7.2.1]. Dieser Prozess führt also zu einer Energieumwandlung und damit schlussendlich dazu, dass die Freie Energie minimal wird und das System einen stabilen Zustand erreichen kann. Für eine möglichst kompakte Herleitung wird die Dynamik im Folgenden vektoriell betrachtet. Fasst man die Felder h und ζ in einem Vektor $\vec{\phi} = (h, \zeta)^T$ zusammen, so lassen sich (3.11a) und (3.11b) als

$$\partial_t \vec{\phi} = \nabla \cdot \left[\underline{Q} \odot \nabla \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right] - \underline{M} \odot \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \quad \text{mit } \underline{Q} = \begin{pmatrix} h^3 & 0 \\ 0 & \tilde{D} \zeta \end{pmatrix} \quad \text{und } \underline{M} = \tilde{M} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

schreiben. Fasst man nun noch die Freie Energie F als Funktional $F = F(\vec{\phi})$ auf, so lässt sich die zeitliche Änderung der Energie folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} F &= \int \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \odot \frac{d\vec{\phi}}{dt} d^2 r = \int \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \odot \left(\nabla \cdot \left[\underline{Q} \odot \nabla \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right] - \underline{M} \odot \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right) d^2 r \\ &= \int \left(- \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right) \odot \underline{Q} \odot \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right) - \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \odot \underline{M} \odot \frac{\delta F}{\delta \vec{\phi}} \right) d^2 r \\ &= \int \left(-h^3 \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right)^2 - \tilde{D} \zeta \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right)^2 - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right]^2 \right) d^2 r \\ &= \int \left(-\frac{1}{h^3} |\vec{j}_h|^2 - \frac{1}{\tilde{D} \zeta} |\vec{j}_\zeta|^2 - \frac{1}{\tilde{M}} j_{nk}^2 \right) d^2 r \end{aligned} \quad (3.13)$$

Daraus folgt die globale Dissipation $D_{\text{global}} = -dF/dt$ der Energie des gesamten Systems. Deshalb kann der Integrand als eine negative lokale Dissipation interpretiert werden, die sich wiederum aus der Dissipation innerhalb des Flüssigkeitsfilms, innerhalb der Bürste und der Dissipation, die beim Materialaustausch zwischen den beiden Feldern auftritt, zusammensetzt. Zusammenfassend gilt also

$$D_{\text{global}} = \int D_{\text{lok}} d^2r = \int (D_h + D_\zeta + D_{nk}) d^2r \quad (3.14)$$

$$\text{mit } D_h = \frac{1}{h^3} |\vec{j}_h|^2, D_\zeta = \frac{1}{\tilde{D}\zeta} |\vec{j}_\zeta|^2 \text{ und } D_{nk} = \frac{1}{\tilde{M}} j_{nk}^2 \quad (3.15)$$

3.3. Numerische Methoden

Zur Simulation der gekoppelten Dynamik müssen sowohl zeitliche Integrationen durchgeführt werden, als auch zwei Funktionen h und ζ bestimmt werden, die die partiellen Differentialgleichungen lösen. Zum Lösen der Differentialgleichungen wird die C++ Bibliothek oomph-lib genutzt, die dieses durch die Finite-Elemente-Methode (FEM) ermöglicht. Zudem enthält die Bibliothek bereits ein Backward-Differentiation-Formula-Verfahren 2. Ordnung (BDF2), das zur zeitlichen Integration genutzt werden kann. Dabei handelt es sich um ein implizites Zeitschrittverfahren [11]. Die folgende Erläuterung zur Funktionsweise von FEM, die der Einfachheit halber lediglich in einer Raumdimension erfolgt, basiert auf [8], solange keine andere Kennzeichnung erfolgt. Dort wird auch ein Beispiel für ein 2d Problem betrachtet. Die FE-Methode ist allgemein aber auf eine beliebige Dimension erweiterbar.

3.3.1. Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode ist ein numerisches Verfahren zum Lösen von elliptischen partiellen Differentialgleichungen (PDG). Es wird dem Gebiet der Finiten-Elemente-Analyse zugeordnet. Obwohl es viele Alternativen zur FEM gibt, hat sich dieses Verfahren bereits mehrfach in verschiedenen physikalischen und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen bewiesen [7].

Dazu wird die Domäne D , auf welcher eine Lösung der PDG $0 = u^{(n)} - f(u, u^{(1)}, \dots, u^{(n-1)})$ gesucht wird, in paarweise disjunkte Domänen $D_i \subset D$, die auch Elemente genannt werden, unterteilt. Die Punkte, an denen mehrere Elemente aneinander grenzen, werden Knoten genannt. Innerhalb der Elemente wird anschließend eine Lösung approximativ ermittelt. Die Aufteilung kann entweder statisch geschehen oder so wie bei oomph-lib adaptiv. Der adaptive Ansatz stellt sicher, dass der durch die Diskretisierung auftretende Fehler durch eine obere und eine untere Schranke begrenzt ist. Durch die obere Schranke hat das Ergebnis eine ausreichende Genauigkeit, wobei die untere Schranke dafür sorgt, dass kein unnötiger Rechenaufwand betrieben wird. Liegt ein Fehler nicht mehr zwischen diesen Schranken, so werden die anfangs gebildeten Elemente in ihrer Größe angepasst. Zum Lösen wird die PDG, die zunächst in einer impliziten Form vorliegt, auch starke Formulierung genannt wird, in eine schwache Formulierung überführt. Das bedeutet, dass an die implizite Formulierung eine quadratintegrale Testfunktion $\phi^{(\text{Test})}$ multipliziert wird und anschließend eine Integration über D ausgeführt wird. Indem die Integration partiell vorgenommen wird, kann eine räumliche Ableitung der Funktion u auf $\phi^{(\text{Test})}$ übertragen und gleichzeitig ein Integral über den Rand ∂D der Domäne erzeugt werden. Dieses ermöglicht das Einbringen von Randbedingungen. Dazu wird an die Testfunktion die Anforderung gestellt, dass sie auf dem Rand, auf dem Dirichlet Randbedingungen

vorliegen, verschwindet. Dadurch zerfällt das Integral über den gesamten Rand zu einem Integral über die Randabschnitte, die durch Neumann Randbedingungen definiert sind, wodurch diese ganz einfach eingebracht werden können [10]. Weitergehend sei angeführt, dass die Lösung der schwachen Formulierung auch eine Lösung der starken Formulierung ist, wenn das Integral für alle Testfunktionen verschwindet. Im Folgenden wird von der analytischen Betrachtung zu einer numerischen übergegangen. Hierbei wird eine Beschränkung auf eine Menge von Testfunktionen, die jeweils nur auf einer Teildomäne D_i definiert sind, und eine Entwicklung der Funktion u nach einer vollständigen Basis vorgenommen, weshalb die obige Aussage nur noch näherungsweise zutrifft. Als Approximation reicht dies jedoch aus. In oomph-lib wird nun zur räumlichen Diskretisierung die Lösungsfunktion in der Basis der Testfunktionen entwickelt. Grundsätzlich lässt sich diese Entwicklung aber auch nach anderen sogenannten Shapefunktionen durchführen. Damit ist die FEM ein Spezialfall der Galerkin-Methode. Durch Substitution der Entwicklungen lassen sich Gleichungssysteme aufstellen, die bei oomph-lib durch das Netwon-Verfahren gelöst werden und deren Lösungsmengen die Entwicklungskoeffizienten für u enthalten. Hieraus lässt sich dann die Entwicklung, und somit die approximative Lösung der PDG, vollständig angeben.

In oomph-lib werden als Testfunktionen Hutfunktionen Λ_i verwendet, wobei Λ_i jeweils am i -ten Knoten lokalisiert ist. Da die Hutfunktionen nur einmal differenzierbar sind, wird die dadurch approximierte Lösung im Allgemeinen auch nur einmal differenzierbar sein. Um die entdimensionalisierte Form der Gradientendynamik zu lösen, werden die Funktionalableitungen (3.10a) und (3.10b) als Hilfsfelder betrachtet und für ein gegebenes h und ζ mit FEM gelöst,

$$0 = \int_D \left[(\nabla(h + \zeta)) \cdot \nabla \Lambda_i - \left(\frac{5}{3} \theta^2 \chi^2 \left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3} \right) + \frac{\delta F}{\delta h} \right) \Lambda_i \right] d^2x \quad (3.16)$$

$$0 = \int_D \left[((\nabla(h + \zeta)) + \tilde{\gamma} \nabla \zeta) \cdot \nabla \Lambda_i + \left(\tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma \tilde{l} + \zeta}{\sigma \tilde{l}} + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \right] - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right) \Lambda_i \right] d^2x, \quad (3.17)$$

bevor die so bestimmten Lösungen in die schwachen Formulierungen von (3.11a) und (3.11b),

$$0 = \int_D \left(\left[h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right] \cdot \nabla \Lambda_i + \left(\tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \partial_t h \right) \Lambda_i \right) d^2x \quad (3.18)$$

$$0 = \int_D \left(\left[\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \cdot \nabla \Lambda_i - \left(\tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - \partial_t \zeta \right) \Lambda_i \right) d^2x, \quad (3.19)$$

eingesetzt werden, um eine numerische Lösung für $\partial_t h$ und $\partial_t \zeta$ zu erhalten. Diese Funktionen werden im nächsten Schritt mit dem BDF2-Verfahren zeitlich integriert. Die Schritte werden an jedem Knoten wiederholt.

3.3.2. Bestimmung der Kontaktwinkel

Anders als im ersten Kapitel, in welchem der Kontaktwinkel zwischen einem Tropfen und einem festen Substrat eingeführt wurde, können in der Übergangsregion von Tropfen zu einer Polymerbürste mehrere Kontaktwinkel gemessen werden. In der im folgenden Kapitel angestellten Analyse des Modells wird gezeigt, dass sich in der Übergangsregion eine wetting ridge einstellen kann, wie es in verschiedenen anderen Modellen auch der Fall

ist. Eine einfache Darstellung, wie dies in einer makroskopischen Betrachtung aussieht, ist in Abb. 3.2 zu sehen. In dieser Abbildung sind ebenfalls die messbaren Kontaktwinkel zu

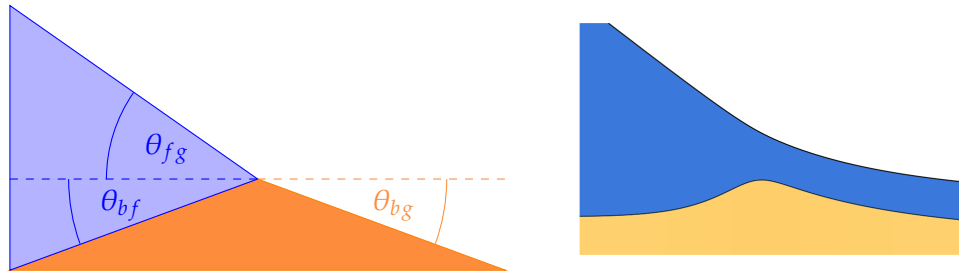


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der drei betrachteten Kontaktwinkel (links). Der Flüssigkeitstropfen ist in blau dargestellt, das Substrat in orange. Rechts ist ein vergrößerter Bildausschnitt aus der Simulation zu sehen, der die wetting ridge und den Prekursorfilm zeigt.

sehen. Bestimmt werden sie über die Steigung am Wendepunkt x_c des jeweiligen Feldes, wobei aufgrund der geltenden Kleinwinkelnäherung die vereinfachten Zusammenhänge

$$\theta_{fg} := \left. \frac{d(h + \zeta)}{dx} \right|_{x=x_c} \quad \theta_{bg} := \left. \frac{dh}{dx} \right|_{x=x_c} \quad \theta_{bf} := \left. \frac{d\zeta}{dx} \right|_{x=x_c} \quad (3.20)$$

bei der Berechnung der Kontaktwinkel ausgenutzt werden können. Hierbei entspricht θ_{fg} dem Kontaktwinkel, wie er im ersten Kapitel eingeführt wurde. Er stellt sich also zwischen Tropfen und Gasatmosphäre ein, hängt aber auch von der Geometrie des Substrats ab. Auch in diesem Fall kann θ_{fg} als ein Maß der Benetzbarkeit angesehen werden. Die beiden Kontaktwinkel θ_{bf} und θ_{bg} treten dahingegen bei der Betrachtung fester Substrate nicht auf, sind also bei der Analyse dieses Modells von besonderem Interesse. Sie müssen nicht symmetrisch sein, werden im Grenzfall einer verschwindenden wetting ridge jedoch beide gegen Null laufen.

Die Steigung an jedem Knoten kann ebenfalls durch oomph-lib bereitgestellt werden.

4. Analyse der Gleichgewichtszustände

Bisher wurde lediglich der theoretische Hintergrund und ein Modell zur Beschreibung der Dynamik eines Tropfens auf einem adaptiven Substrat erläutert. In diesem Abschnitt wird das Modell näher untersucht, um herauszufinden, in welchem Rahmen es sinnvolle Ergebnisse liefert.

Dazu werden zunächst die Gleichgewichtszustände einer flachen Flüssigkeitsschicht und großer Tropfen auf der Polymerbürste untersucht. Im Anschluss werden Gleichgewichtszustände mittels der Simulation näher betrachtet.

4.1. Analytische Betrachtung

4.1.1. Flacher Flüssigkeitsfilm

Es wird ein vollständig gespreizter Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat angenommen, der zu einem gewissen Teil in das Substrat diffundiert ist. Die Diffusion sorgt im Gleichgewichtszustand für eine homogen geschwollene Bürste. Aus diesem Grund bildet sich in diesem, wie in Abb. 4.1 zu sehen ist, eine konstante Höhe $m = h + \zeta$ mit den isotrop Feldern h und ζ , für die $h \neq h(x,y)$ und $\zeta \neq \zeta(x,y)$ gelten muss. Des Weiteren wird

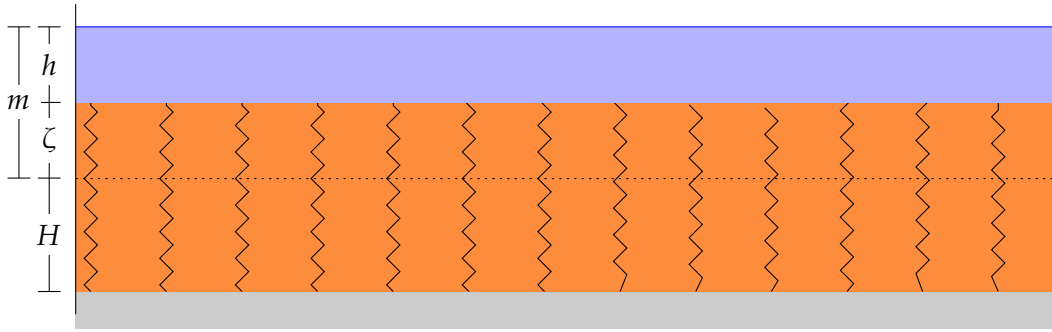


Abbildung 4.1: Ein flacher Film auf dem Substrat weist im Gleichgewichtszustand mit der aufgeschwommenen Bürste eine konstante Höhe $m = h + \zeta$ auf. Aus Symmetriegründen können h und ζ nicht mehr ortsabhängig sein.

ein Adsorptionsgleichgewicht angenommen, weshalb $d\zeta/dt = 0 = \partial_t \zeta$ gilt. Es wird im Folgenden zunächst der Grenzfall dicker Filme behandelt, in dem der Trennungsdruck auf Grund der Größe des Flüssigkeitsfilmes ($h \gg h_p$) vernachlässigt werden kann. Dies ermöglicht das numerische Errechnen einer Gleichgewichtshöhe der Bürste. Im Anschluss wird wieder der Fall dünner Filme behandelt, in dem der Trennungsdruck berücksichtigt werden muss. Hier kann analytisch die Gleichgewichtshöhe der Flüssigkeitsschicht errechnet werden.

Um den Gleichgewichtszustand ζ_g der Bürste im Grenzfall dicker Filme zu berechnen, wird zunächst die entdimensionalisierte Dynamik (3.11b) vereinfacht. Dazu wird die Divergenz des Flusses (linker Term) zunächst voll ausgeschrieben und ausgenutzt, dass ζ räumlich konstant ist. Die Dynamik geht daher in die Form

$$\partial_t \zeta = \tilde{D} \zeta \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \zeta} + \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (4.1)$$

über. Die beiden Funktionalableitungen vereinfachen sich ebenfalls, da neben der räumlichen Unabhängigkeit von ζ noch die Bedingungen $\Delta(h + \zeta) = \Delta m = 0$ gilt und

$h \gg h_p$ angenommen wird. Letztere Bedingung sorgt dafür, dass der Trennungsdruck vernachlässigt werden kann. Daher lassen sich diese als

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma \tilde{l} + \zeta}{\sigma \tilde{l}} + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \right] \quad (4.2)$$

$$\frac{\delta F}{\delta h} = 0 \quad (4.3)$$

schreiben. Insbesondere verschwindet in dieser Betrachtung für jede Filmhöhe h die Funktionalableitung, was einer Extremalbedingung für die Variation unter h entspricht. Da die Freie Energie im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum annimmt, also extremal wird, beschreibt hier jede Filmhöhe einen möglichen Gleichgewichtszustand. Daher reicht es aus, den Gleichgewichtszustand für ζ zu berechnen, aus dem sofort $h = \zeta_g - m$ folgt. Setzt man alle vorangegangenen Überlegungen zusammen, ergibt sich die transzendente Gleichung

$$0 = \sigma^2 \frac{\sigma \tilde{l} + \zeta}{\sigma \tilde{l}} + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right), \quad (4.4)$$

die nur noch von Größen abhängt, die den Zustand der Bürste charakterisieren. Eine Lösung kann lediglich numerisch bestimmt werden. Damit die Berechnung möglich ist, werden beide Seiten der Gleichung als Exponent der e -Funktion betrachtet, da dadurch zur Berechnung auch Zwischenschritte mit $\zeta < 0$ auftreten können. In (4.4) wäre damit unter Umständen der Logarithmus nicht definiert und die Berechnung nicht durchführbar gewesen. Die daraus resultierende Gleichung

$$0 = \exp \left(\frac{\sigma}{\tilde{l}} (\sigma \tilde{l} + \zeta) + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) - 1 \quad (4.5)$$

umgeht das Problem. Sie wird im Folgenden mit dem Newton-Verfahren, welches durch die Python Bibliothek 'scipy' bereitgestellt wird, gelöst. Die Lösung für ζ ist in Abb. 4.2 in Abhängigkeit von σ und \tilde{l} durch eine Farbcodierung grafisch dargestellt. Zudem ist dort dargestellt, wie sich die Lösung ζ_g verhält, wenn man einen der beiden Parameter festhält und nur der andere als kontinuierlich betrachtet wird. Im rechten Teil der Abbildung ist oben zunächst zu sehen, dass zwischen ζ_g und \tilde{l} ein linearer Zusammenhang besteht. Mit steigender Packungsdichte σ sinkt dessen Steigung, was daran liegt, dass das vorliegende Volumen durch mehr Substrat ausgefüllt wird und entsprechend weniger Flüssigkeit eindringen kann. Dies führt zu einer Verringerung des Aufschwemmens der Bürste. Der lineare Zusammenhang liegt daran, dass die Polymerketten länger sind ($\tilde{l} \sim Nl_k$) und daher mehr Flüssigkeit ins Substrat diffundieren und die Bürste insgesamt weiter aufschwemmen kann. Er ist auch analytisch zu finden, indem (4.5) als implizite Funktion $\tilde{F}(\tilde{l}, \zeta(\tilde{l})) = 0$ aufgefasst und nach \tilde{l} differenziert wird. Das totale Differential lautet $d\tilde{F}/d\tilde{l} = \partial_{\tilde{l}}\tilde{F} + \zeta' \partial_{\zeta}\tilde{F}$ und kann nach ζ' umgestellt werden. Die beiden partiellen Ableitungen lauten

$$\partial_{\tilde{l}}\tilde{F} = - \exp \left(\frac{\sigma}{\tilde{l}} (\sigma \tilde{l} + \zeta) + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \left[\frac{\sigma \zeta}{\tilde{l}^2} + \frac{\sigma^2 \tilde{l}}{(\sigma \tilde{l} + \zeta)^2} \right] \quad (4.6)$$

$$\partial_{\zeta}\tilde{F} = - \exp \left(\frac{\sigma}{\tilde{l}} (\sigma \tilde{l} + \zeta) + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \frac{1}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \left[\frac{\sigma \zeta}{\tilde{l}} + \frac{(\sigma \tilde{l})^2}{(\sigma \tilde{l} + \zeta)^2} \right], \quad (4.7)$$

woraus die Differentialgleichung $\zeta' = \zeta/\tilde{l}$ folgt. Diese lässt sich über das Verfahren der Trennung der Variablen lösen und zeigt, dass $\zeta(\tilde{l}) = u\tilde{l}$ eine lineare Funktion ist. Hierbei

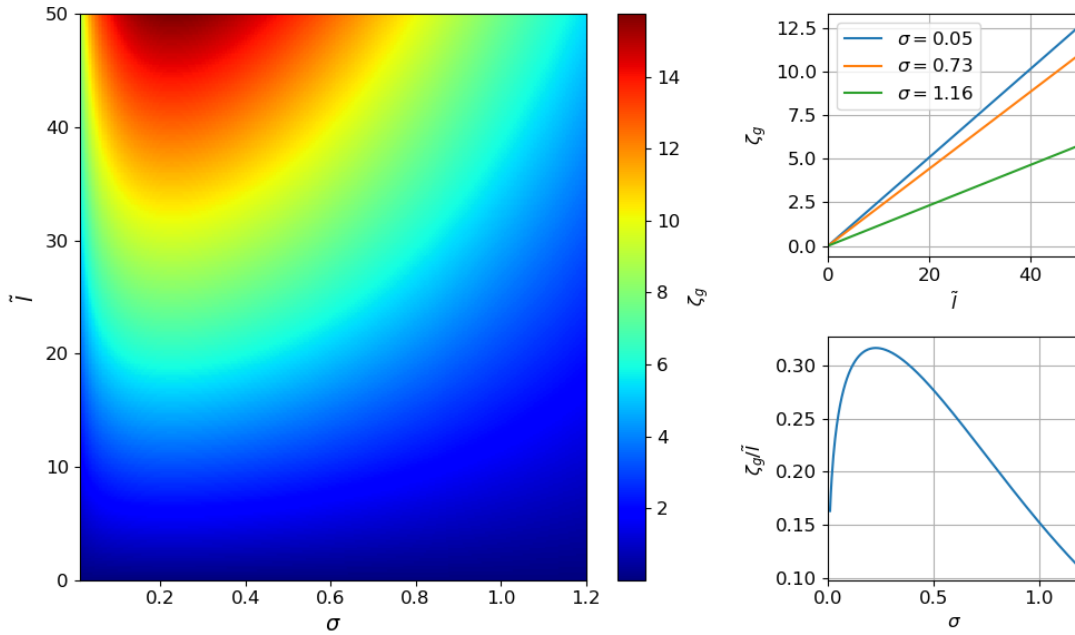


Abbildung 4.2: Links: Die Gleichgewichtshöhe ζ_g , die sich bei einem flachen Flüssigkeitsfilm, der das gesamte Substrat bedeckt, einstellt. In Abhängigkeit der Packungsdichte σ und dem dimensionslosen Parameter \tilde{l} ist der Gleichgewichtszustand durch eine Farbcodierung dargestellt. Rechts: Das Verhalten von ζ_g bei verschiedenen konstanten Werten von σ und veränderlichem \tilde{l} (oben) sowie das Verhalten von ζ_g/\tilde{l} bei veränderlichem σ (unten).

ist u die Steigung, die wie ζ nur numerisch berechenbar ist. Dazu wird $\zeta(\tilde{l})$ in (4.5) eingesetzt und die Gleichung anschließend numerisch gelöst. Da dieser lineare Zusammenhang besteht, wurde die Gleichgewichtshöhe ζ_g im Weiteren nicht für verschiedene \tilde{l} gegen σ aufgetragen, sondern direkt $u = \zeta_g/\tilde{l}$ gegen σ näher betrachtet. Dieses Ergebnis ist in der Abbildung unten rechts zu sehen und beschreibt das Verhalten unabhängig eines gewählten \tilde{l} 's. Es lässt sich feststellen, dass der Wert von ζ_g/\tilde{l} mit steigender Packungsdichte zunächst steigt, bevor er stark abnimmt. Der Anstieg im Bereich kleiner Packungsdichten zeugt davon, dass die Bürste in diesem Zustand keine gute Absorptionsfähigkeit besitzt. Weitergehend lässt sich analog zu oben argumentieren, dass mit steigender Packungsdichte die einzelnen Polymerketten näher beieinander liegen und somit weniger freier Raum besteht, der durch die Flüssigkeit im Film ausgefüllt werden kann. Daher kann die Bürste nicht gut aufschwimmen.

Die Flüssigkeit auf der Bürste nimmt, wie bereits vorher festgestellt, bei einem festen Wert von ζ die Höhe $h = m - \zeta$ ein.

Im Folgenden werden die oben angestellten Überlegungen auf einen nicht verschwindenden Trennungsdruck erweitert. Das bedeutet zunächst, dass die Funktionalableitung nach h nicht immer verschwindet, also nicht jede mögliche Filmhöhe h einen Gleichgewichtszustand beschreibt. Dennoch strebt die Freie Energie zu einem Minimum, wobei ein konstantes Volumen erhalten bleiben muss, weshalb eine Extremalisierung mit Nebenbedingung auszuwerten ist. Dies geschieht über die Methode des Lagrange-Multiplikators, wozu zunächst eine zu extremalisierende Funktion aufgestellt werden muss. In diesem

Fall wird die Freie Energie F minimiert, weshalb die gesuchte Funktion die Form

$$\Lambda = F - \lambda \int (h + \zeta - m) d^2r \quad (4.8)$$

annimmt. Hierbei ist λ der Lagrange-Multiplikator, der die Nebenbedingung skaliert. Die Nebenbedingung tritt hier allgemeingültig auf, sodass der Formalismus auch auf nicht-konstante Filmhöhen anwendbar ist. Führt man nun die Extremalisierung durch, so muss das Gleichungssystem

$$\frac{\delta\Lambda}{\delta h} = \frac{\delta F}{\delta h} + \lambda = 0 \quad (4.9)$$

$$\frac{\delta\Lambda}{\delta\zeta} = \frac{\delta F}{\delta\zeta} + \lambda = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{\delta\Lambda}{\delta\lambda} = h + \zeta - m = 0 \quad (4.11)$$

gelöst werden. Berücksichtigt man bei den Funktionalableitungen, dass h und ζ räumlich unabhängig sind, so ergeben sich für diese die Ausdrücke

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\frac{5}{3}\theta^2\chi^2\left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3}\right) \quad (4.12)$$

$$\frac{\delta F}{\delta\zeta} = \tilde{T}\left[\sigma^2\frac{\sigma\tilde{l} + \zeta}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\sigma\tilde{l} + \zeta} + \ln\left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma\tilde{l}}\right)\right]. \quad (4.13)$$

Durch Subtraktion von (4.10) von (4.9) fällt das λ heraus und die neu erhaltene Gleichung lässt sich so umstellen, dass beide Funktionalableitungen gleich sind. Die Funktionalableitungen entsprechen dem Druck innerhalb der Flüssigkeit und des Substrats, sodass sich also ein Gleichgewicht einstellt, sobald diese Drücke gleich stark sind. Der Ausdruck der gleichen Funktionalableitungen lässt sich nach $h(\zeta)$ umstellen, sodass in Abhängigkeit der Substrathöhe die Filmhöhe berechnet werden kann. Das Umstellen nach h erfordert das Lösen einer quadratischen Gleichung, weshalb zunächst zwei mögliche Filmhöhen

$$h_1(\zeta) = \left(\frac{5\theta^2\chi^2}{6}\right)^{1/3} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{12\chi}{5\theta^2}\frac{\delta F}{\delta\zeta}}}{\frac{\delta F}{\delta\zeta}}\right)^{1/3} \quad (4.14)$$

$$h_2(\zeta) = \left(\frac{5\theta^2\chi^2}{6}\right)^{1/3} \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{12\chi}{5\theta^2}\frac{\delta F}{\delta\zeta}}}{\frac{\delta F}{\delta\zeta}}\right)^{1/3} \quad (4.15)$$

auftreten können. Für die Differenz gilt $(h_1(\zeta) - h_2(\zeta)) \sim \sqrt{1 - 12\chi/(5\theta^2)}\frac{\delta F}{\delta\zeta}(\frac{\delta F}{\delta\zeta})^{-1/3}$ und wechselt mit $dF/d\zeta$ ihr Vorzeichen, weshalb keine der Lösungen stets kleiner als die andere ist. Um jeweils die stabile Lösung zu ermitteln, wird ausgenutzt, dass die Freie Energie F im Gleichgewichtszustand minimal wird, und dass das Extremalverhalten von F bezüglich h für eine gegebene Substrathöhe ζ mit dem Extremalverhalten von $f_{\text{wet}}(h)$ zusammenfällt. Dies liegt daran, dass der Term der Kapillarität aufgrund der fehlenden Krümmung von Film und Substrat verschwindet und der Ausdruck der Bürstenenergie

nur von der hier konstanten Bürstenhöhe abhängt und damit konstant ist. Da $f_{\text{wet}} \sim (-h^{-2} + h^{-5})$ ist, gilt ebenfalls

$$\lim_{h \rightarrow 0} f_{\text{wet}} = \lim_{h \rightarrow 0} F \rightarrow \infty \quad \lim_{h \rightarrow \infty} f_{\text{wet}} = 0 \text{ und daher } \lim_{h \rightarrow \infty} F = \text{konst.},$$

woraus folgt, dass die kleinere positive Filmhöhe stabil ist und die größere nicht. Da beide Lösungen für h die Bedingung eines Gleichgewichts erfüllen, liegt F in einem Extremum. Wäre die kleinere, positive Filmhöhe nicht stabil, würde F unter ihr in einem Maximum liegen, was jedoch im Widerspruch dazu steht, dass F für verschwindende Filmhöhen divergiert. Denn dazu müsste ein Minimum für eine noch kleinere Filmhöhe existieren, in die das System übergehen würde, würde es nur leicht gestört. Damit wäre aber die berechnete Lösung nicht mehr die minimale, positive Filmhöhe, unter der die Freie Energie extremal wird.

Die Analyse der Lösung h_1 führt darauf, dass sie nur für $0 < \delta F / \delta \zeta \leq 5\theta^2 / (12\chi)$ existiert, da der Radikant genauso wie h_1 selber positiv sein muss. Eine ähnliche Analyse für h_2 führt darauf, dass zwei mögliche Fälle auftreten können: Entweder muss auch hier $0 < \delta F / \delta \zeta \leq 5\theta^2 / (12\chi)$ gelten oder aber $\delta F / \delta \zeta < 0$. Für den Fall, dass die Funktionalableitung nach ζ negativ ist, kann nur die Filmhöhe h_2 existieren und ist somit eindeutig. Für positive Ausdrücke zeigt sich jedoch, dass $h_2 \leq h_1$ gilt, womit insgesamt gezeigt ist, dass als einzig stabile Filmhöhe der Fall h_2 eintritt. Zur tatsächlichen Berechnung der jeweiligen Höhen kann der Ausdruck $h_2(\zeta)$ in die Nebenbedingung (4.11) eingesetzt werden und diese dann nach ζ aufgelöst werden. Die ist aufgrund der dabei auftretenden Bürstenenergie jedoch nur numerisch möglich. Mit diesem Ergebnis ist schlussendlich auch die Filmhöhe h_2 berechenbar.

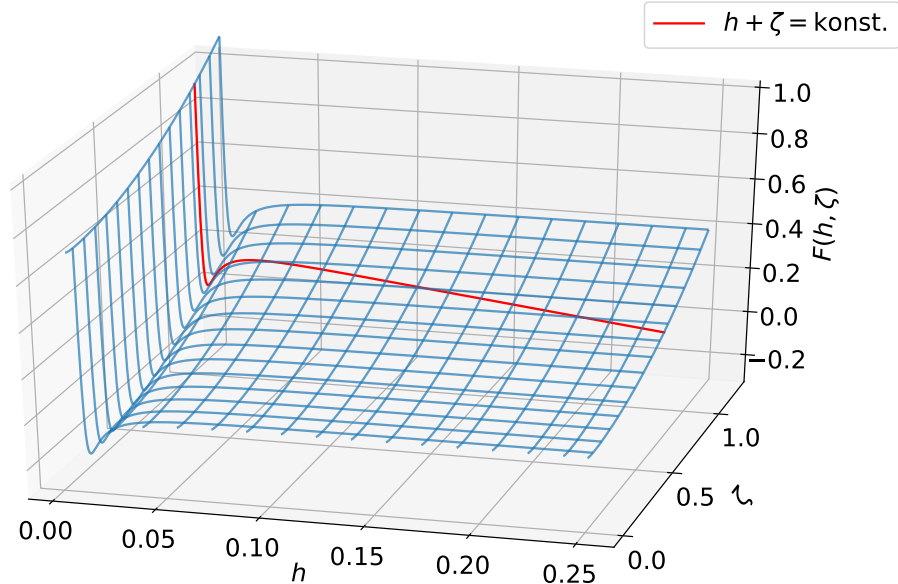


Abbildung 4.3: Das quantitative Verhalten der Freien Energie in Abhängigkeit von h und ζ sowie eine Isolinie, entlang derer die beiden Höhen eine konstante Summe aufweisen. Entlang der Isolinie stellt sich daher der Gleichgewichtszustand ein. Als einzig stabile Gleichgewichtsstelle ergibt sich die Rinne bei $h \approx 0,01$.

In Abb. 4.3 ist beispielhaft gezeigt, wie das qualitative Verhalten der Freien Energie in Abhängigkeit von h und ζ aussieht. Zudem ist eine Isolinie zu sehen, entlang derer die

Summe der Film- und Substrathöhe konstant bleibt. Daher stellt sich das Gleichgewicht entlang dieser Isolinie ein, wobei als einzig stabile Gleichgewichtsstelle die Potentialrinne bei kleinem h auftreten kann.

Betrachtet man stattdessen ein offenes System, in welchem die Randbedingung einer konstanten Höhe m entfällt, ist $\Lambda(\lambda = 0)$ zu minimieren. Dies entspricht gerade der Freien Energie. Ein offenes System ist beispielsweise durch ein Flüssigkeitsreservoir realisierbar, wodurch sich die Film- sowie Substrathöhe frei einstellen kann. Das Flüssigkeitsreservoir kann hierbei zum Beispiel ein großer Flüssigkeitstropfen sein. Löst man die Gleichungen (4.9) und (4.10) für $\lambda = 0$, so nimmt der Flüssigkeitsfilm die Höhe $h = \chi$, also die Prekursorfilmhöhe, an und die Substrathöhe berechnet sich wie im Falle dicker Flüssigkeitsfilme.

4.1.2. Tropfen auf Substrat

Nachdem ein flacher Flüssigkeitsfilm auf dem adaptiven Substrat betrachtet wurde, der dieses in Gänze bedeckt, werden nun Tropfen näher analysiert. Dazu wird ausgenutzt, dass diese im Vergleich zum Prekursorfilm deutlich höher ($h \gg h_p$) sind, weshalb im Tropfen der Trennungsdruck vernachlässigt werden kann. Außerhalb des Tropfens muss dieser jedoch weiterhin berücksichtigt werden. Aufgrund der Isotropie des Raums und des Substrats wird das Höhenprofil des Tropfens rotationssymmetrisch bezüglich des Ursprungs sein. Daher wird die folgende Rechnung in Polarkoordinaten durchgeführt und der gesamte Raum in zwei Gebiete aufgeteilt: Im ersten Gebiet (I), welches kreisförmig mit einem Radius r_0 um den Ursprung liegt, befindet sich der Tropfen. Das zweite Gebiet (II) bildet der restliche Raum. Hier befindet sich der Prekursorfilm.

Bevor ein Tropfen auf dem adaptiven Substrat betrachtet wird, wird ein Tropfen auf einem festen Substrat behandelt. Da dieses keine Polymerketten besitzt, werden $\zeta = 0$ und $\sigma \rightarrow 0$ gesetzt. Aus demselben Grund kann auch kein Materialtransport zwischen Tropfen und Substrat auftreten, weshalb außerdem $\tilde{M} = 0$ gesetzt werden muss. Daraus folgt, dass die Funktionalableitung nach ζ aus der Betrachtung herausfällt, und dass die Funktionalableitungen nach h die Form

$$\frac{\delta F}{\delta h} = \begin{cases} -\Delta h & ,(\text{I}) \\ -\frac{5}{3}\theta^2\chi^2\left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3}\right) & ,(\text{II}) \end{cases} \quad (4.16)$$

annimmt. Die Dynamik von h vereinfacht sich durch die oben angestellten Überlegungen zu

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right]. \quad (4.17)$$

Betrachtet man zunächst nur Gebiet (I), so lässt sich die Dynamik zu

$$\partial_t h = -\nabla \cdot [h^3 \nabla^3 h] \quad (4.18)$$

umschreiben. Im Gleichgewicht muss diese verschwinden, wozu verschiedene mögliche Fälle in Betracht gezogen werden müssen. Im ersten Fall gilt $[h^3 \nabla^3 h] = \text{konst.}$, wozu h^3 und $\nabla^3 h$ konstant sein müssen. Dies ist jedoch nur für $h \equiv 0$ erfüllt ist und entspricht somit dem trockenen Substrat. Im zweiten Fall gilt $[h^3 \nabla^3 h] = 0$. Dazu muss wieder $h \equiv 0$ oder $\nabla^3 h = \vec{0}$ gelten. Der zuletzt angesprochene Fall ist der Einzige, der im Falle von Tropfen sinnvoll erscheint, weshalb die Gleichung integriert wird, um auf eine Lösung von h zu kommen. Dies geschieht in Polarkoordinaten. Aus der oben angesprochenen Symmetrie folgt $h(x, y) \rightarrow h(r)$, wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ der Betrag eines Vektors $\vec{r} = (x, y)^T$ ist. Der Nabla-Operator lautet in Polarkoordinaten $\nabla = \hat{e}_r \partial_r + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi$ mit den beiden

Basisvektoren $\hat{e}_r = (\cos \alpha, \sin \alpha)^T$ und $\hat{e}_\phi = (-\sin \alpha, \cos \alpha)^T$, sodass die Bedingung für einen Gleichgewichtszustand die Form¹

$$\vec{0} = \hat{e}_r \partial_r \left[\partial_r^2 h + \frac{\partial_r h}{r} \right] \text{ bzw. } C_0 = \left[\partial_r^2 h + \frac{\partial_r h}{r} \right] = \text{konst.} \quad (4.19)$$

annimmt. Diese lässt sich zunächst mit r multiplizieren und dann über r integrieren. Durch eine partielle Integration von $r \partial_r^2 h$ lässt sich das Integral über $\partial_r h$ ohne eine weitere Auswertung herausrechnen. Es bleibt die Gleichung $\partial_r h = C_0 r/2$ über, die durch eine weitere Integration zu

$$h = \frac{C_0}{4} r^2 + C_1 = \frac{C_0}{4} (x^2 + y^2) + C_1 \text{ mit } r < \sqrt{\frac{-4C_1}{C_0}} =: r_0 \quad (4.20)$$

wird. Dabei wurde die Begrenzung von (I) so gewählt, dass $h(r_0) = 0$ gilt. Wie (4.20) zu entnehmen ist, bilden Tropfen unter Vernachlässigung des Trennungsdrucks und der Gravitation ein Höhenprofil in Form eines elliptischen Rotationsparaboloids, wie er beispielhaft in Abb. 4.4 gezeigt wird. Da ein Tropfen eine breite Auflagefläche auf dem

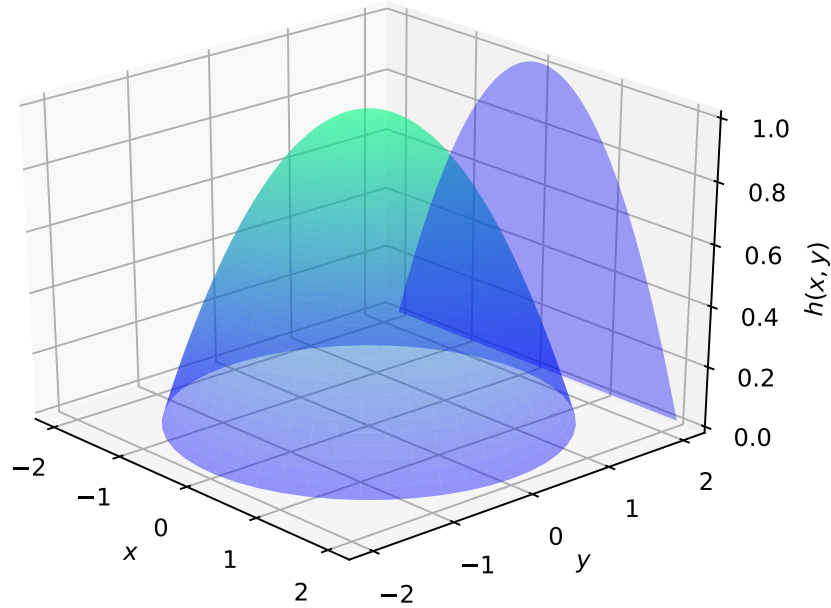


Abbildung 4.4: Darstellung der Lösung eines Flüssigkeitstropfens auf einem festen Substrat mit $-C_0 = C_1 = 1$. Außerdem ist die Projektion der Lösung mit $y = 0$ gezeigt. Dabei handelt es sich um eine Parabel.

¹ $\nabla h(r) = (\hat{e}_r \partial_r + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi) h = \hat{e}_r \partial_r h + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi h = \hat{e}_r \partial_r h$, da $\partial_\phi h = 0$
 $\nabla \cdot (\nabla h(r)) = (\hat{e}_r \partial_r + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi) \cdot \hat{e}_r \partial_r h = \hat{e}_r^2 \partial_r^2 h + (\partial_r h) / r \hat{e}_\phi \cdot \partial_\phi \hat{e}_r = \partial_r^2 h + (\partial_r h) / r$, da $\partial_\phi \hat{e}_\phi = \hat{e}_r$
 $\nabla(\nabla \cdot (\nabla h(r))) = (\hat{e}_r \partial_r + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi) (\partial_r^2 h + (\partial_r h) / r) = \hat{e}_r \partial_r (\partial_r^2 h + (\partial_r h) / r) + \hat{e}_\phi / r \partial_\phi (\partial_r^2 h + (\partial_r h) / r)$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{=0}$

Substrat hat und sich nach oben hin verzüngert, gilt $C_0 < 0$ und $C_1 > 0$. Die exakte Wahl der beiden Koeffizienten geschieht über die Randbedingungen. Jedoch kann bereits so eine Aussage über den Kontaktwinkel θ getroffen werden. Aufgrund der Rotations-symmetrie kann der vereinfachte Fall $y = 0$ angenommen werden, wodurch lediglich das Höhenprofil entlang der x -Achse betrachtet wird. Der Kontaktwinkel ist über die an die Parabel anliegende Tangente am Übergang zwischen Tropfen und Substrat definiert. Aus einer einfachen geometrischen Überlegung folgt $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{-C_0 C_1})$, was auf Grund der Kleinwinkelnäherung in der Herleitung der Dünnschichtgleichung zu $\theta = \sqrt{-C_0 C_1}$ vereinfacht werden kann. Hierbei ist das Argument des Tangens die Steigung der Parabel an der Grenzfläche. Der so berechenbare Kontaktwinkel ist an der kompletten Grenzlinie derselbe.

Betrachtet man nun das Gebiet (II), so hat die Dynamik die Form

$$\partial_t h = -\nabla \cdot \left\{ h^3 \nabla \left[\frac{5}{3} \theta^2 \chi^2 \left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3} \right) \right] \right\}. \quad (4.21)$$

Mit einer ähnlichen Überlegung zu oben folgt die Bestimmungsgleichung

$$0 = \left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3} \right) \quad (4.22)$$

für h , deren Lösung die Prekursorfilmhöhe χ ist.

Diese Rechnung wird im Folgenden auf den Fall eines Tropfens auf einem adaptiven Substrat verallgemeinert. Es wird sich zeigen, dass der Tropfen auf dem adaptiven Substrat dieselbe Form aufweist wie auf einem festen Substrat. Die Einschränkungen $\zeta = \sigma = \tilde{M} = 0$ werden nicht mehr betrachtet. Da die Dynamik der beiden Felder h und ζ miteinander gekoppelt ist, führt eine lokale Änderung von ζ unweigerlich zu einer dynamischen Änderung von h . Liegt ein Tropfen auf dem adaptiven Substrat jedoch in einem Gleichgewichtszustand vor, so muss über den gesamten Raum $\partial_t h = 0$ gelten, weshalb bereits $\partial_t \zeta = 0$ gelten muss. Aufgrund der Rotationssymmetrie des Problems wird die Substrathöhe im Gleichgewicht konstant sein, wobei aber wieder die zwei Gebiete separat betrachtet werden müssen. Der Trennungsdruck, der nur im Gebiet (II) berücksichtigt wird, wird die Substrathöhe im Vergleich zum Substrat unterhalb des Tropfens etwas verändern. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 4.5 gezeigt. Insbesondere wird in

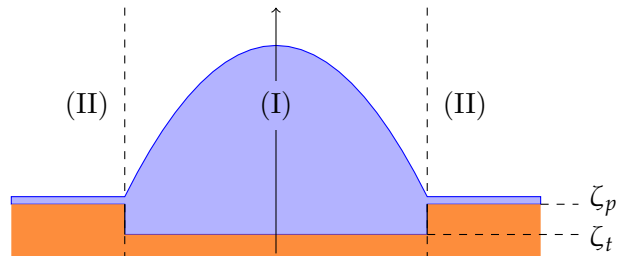


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung eines sich im Gleichgewichtszustand befindenden Tropfens. Die Abbildung zeigt den Querschnitt durch die Symmetrieachse. Aufgrund der angenommenen Vereinfachung ist das Substratprofil nicht stetig.

diesem Ansatz auf eine genaue Untersuchung der Übergangsregion von Tropfen zu Prekursorfilm verzichtet. Aus diesem Grund wird, obwohl zwei verschiedene Substrathöhen vorausgesetzt werden und der Übergang nicht stetig und somit nicht differenzierbar ist,

$\nabla\zeta = \nabla\zeta_p = \nabla\zeta_t = 0$ gesetzt. Dadurch vereinfachen sich die Funktionalableitungen zu

$$\frac{\delta F}{\delta h} = \begin{cases} -\Delta h & ,(\text{I}) \\ -\frac{5}{3}\theta^2\chi^2\left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3}\right) & ,(\text{II}) \end{cases} \quad (4.23a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta\zeta} = \begin{cases} -\Delta h + \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma\tilde{l} + \zeta_t}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta_t + \sigma\tilde{l}} + \ln\left(\frac{\zeta_t}{\zeta_t + \sigma\tilde{l}}\right) \right] & ,(\text{I}) \\ \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma\tilde{l} + \zeta_p}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta_p + \sigma\tilde{l}} + \ln\left(\frac{\zeta_p}{\zeta_p + \sigma\tilde{l}}\right) \right] & ,(\text{II}) \end{cases} \quad (4.23b)$$

Mit diesen Vorüberlegungen wird zunächst der Bereich (I) untersucht, bevor im Anschluss der äußere Bereich (II) untersucht wird. Im Bereich des Tropfens gelten die beiden Dynamiken

$$\partial_t h = -\nabla \cdot [h^3 \nabla^3 h] + \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (4.24a)$$

$$\partial_t \zeta_t = -\nabla \cdot [\tilde{D} \zeta_t \nabla^3 h] - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right], \quad (4.24b)$$

die im Gleichgewichtszustand durch die Substitution von $\tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right]$ zu der Gleichung

$$0 = -\nabla \cdot \left[\left(h^3 + \tilde{D} \zeta_t \right) \nabla^3 h \right] \quad (4.25)$$

zusammengefasst werden können. Durch eine analoge Überlegung zu oben folgt, dass $\nabla^3 h = \vec{0}$ gelten muss. Dies ist dieselbe Bedingung wie bei einem Tropfen auf einem festen Substrat, sodass die dort beschriebene Lösung übernommen werden kann. Setzt man die Lösung für h in (4.24b) ein, um ζ_t zu berechnen, so ergibt sich die Gleichung $0 = \tilde{M}[dF/dh - dF/d\zeta]$, die bereits bei der Betrachtung flacher Flüssigkeitesfilme auf der Substratbürste auftrat. Sie wurde numerisch gelöst und die Ergebnisse in Abb. 4.2 grafisch dargestellt.

Der Rotationsparaboloid, der das Höhenprofil h beschreibt, soll nun explizit angegeben werden. Dazu wird die Randbedingung $\int_V h dV = V_0$ gewählt und ein Kontaktwinkel θ vorgegeben. Die beiden Bedingungen führen auf $C_0 = -(2\pi\theta^4/V_0)^{1/3}$ und $C_1 = (V_0\theta^2/(2\pi))^{1/3}$, nachdem

$$\int_V h dV = \int_0^{2\pi} \int_0^{\sqrt{\frac{-4h_0}{C_0}}} \left(\frac{C_0}{4} r^2 + h_0 \right) r dr d\phi = -2\pi \frac{C_1^2}{C_0} \quad (4.26)$$

berechnet und das Ergebnis mit dem oben hergeleiteten Ausdruck für den Kontaktwinkel $\theta = \sqrt{-C_0 C_1}$ als Gleichungssystem betrachtet wurde. Mit den Bedingungen wird das Höhenprofil daher über

$$h = -\sqrt[3]{\frac{\pi\theta^4}{32V_0}} r^2 + \sqrt[3]{\frac{V_0\theta^2}{2\pi}} \quad , r < \sqrt[3]{\frac{4V_0}{\pi\theta}} \quad (4.27)$$

beschrieben.

Im äußeren Bereich (II) nehmen die Dynamiken die Form

$$\partial_t h = -\tilde{M} \left\{ \frac{5}{3}\theta^2\chi^2\left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3}\right) + \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma\tilde{l} + \zeta_p}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\sigma\tilde{l} + \zeta_p} + \ln\left(\frac{\zeta_p}{\zeta_p + \sigma\tilde{l}}\right) \right] \right\} = -\partial_t \zeta_p \quad (4.28)$$

an. Im Gleichgewicht müssen auch diese verschwinden und die Freie Energie minimal werden, wozu die in (4.23a) und (4.23b) genannten Funktionalableitungen verschwinden müssen. Da der äußere Bereich aus einem dünnen Flüssigkeitsfilm besteht, der direkt an dem im Vergleich deutlich größeren Tropfen angrenzt, lässt sich das System als ein dünner Film mit Flüssigkeitsreservoir auffassen, wie es im letzten Abschnitt von Abschnitt 4.1.1 besprochen wurde. Die Filmhöhe nimmt daher den Wert $h = \chi$ an und die Substrathöhe lässt sich wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben numerisch berechnen. Diese Ergebnisse erfüllen die Voraussetzung einer verschwindenden Dynamik.

4.2. Numerische Untersuchung von Tropfenzuständen

In diesem Abschnitt werden Gleichgewichtszustände untersucht, die sich in der Simulation einstellen. Dazu werden verschiedene Größen wie das Tropfenvolumen² oder das Volumen der Bürste betrachtet, während ein Parameter der Dynamik variabel gehalten wird. Da die Parameter $\sigma, Nl_k, \gamma, \gamma_{bl}$ und T in einem Experiment variiert werden können, wird in der folgenden Analyse jeweils der Fokus auf das entdimensionalisierte Analogon gelegt. Da σ als entdimensionalisierte Größe eingeführt wurde, wird σ selbst untersucht. Für die Polymerlänge Nl_k wurde die entdimensionalisierte Größe \tilde{l} und für die Obeflächen Spannungen γ und γ_{bl} die Größe $\tilde{\gamma}$ eingeführt. Die Temperatur T hat einen Einfluss auf den energetischen Zustand der Bürste und wurde in der entdimensionalisierten Dynamik in den Parameter \tilde{T} überführt. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben wurde, werden in der folgenden Analyse $0 \leq \sigma \leq 1$, $0 < \tilde{\gamma} < 1$ und $0 < \tilde{l} < 1$ angenommen. Neben den beiden Volumina werden die in Abschnitt 3.3.2 definierten Kontaktwinkel gemessen und analysiert. Da das Gesamtvolumen $V_{\text{ges}} = 1,75$ konstant ist, wird in den meisten Fällen nur das Bürstenvolumen näher untersucht, da davon direkt auf das Volumen des Tropfens zurückgeschlossen werden kann.

Eine Vertiefung der Analyse der Volumina wurde durchgeführt, indem neben dem variablen Parameter noch jeweils ein anderer Parameter diskret variiert wurde. Dies erlaubt Rückschlüsse darauf, ob die beobachteten Eigenschaften dem variablen Parameter oder dem Einfluss eines anderen Parameters zugeschrieben werden können. Für diese erweiterte Analyse sei auf Anhang A verwiesen.

4.2.1. Einfluss der Packungsdichte

Das Verhalten der Gleichgewichtszustände für verschiedene Packungsdichten σ ist unabhängig der übrigen Parameter qualitativ gleichbleibend. Wie in Abb. 4.6 zu sehen ist, nimmt das Tropfenvolumen zunächst stark zu, sinkt dann leicht ab, bevor es wieder monoton ansteigt. Aufgrund der Wahl der Matrialtransportmatrix \underline{M} verhält sich die Bürste dem Tropfen entgegengesetzt. Dadurch ist sofort ersichtlich, dass das Gesamtvolumen innerhalb des Systems konstant ist. Dieses Verhalten tritt auch unter Variation der anderer Parameter \tilde{l} , $\tilde{\gamma}$ und \tilde{T} auf und wird daher in den weiteren Abschnitten nicht jedes mal neu genannt.

Die Entwicklung der Substrathöhe lässt sich dadurch begründen, dass σ nur in dem Ausdruck der Bürstenenergie und somit auch in der Funktionalableitung

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\Delta(h + \zeta) - \tilde{\gamma}\Delta\zeta + \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma\tilde{l} + \zeta}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta + \sigma\tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma\tilde{l}} \right) \right] \quad (4.29)$$

²Mit 'Tropfenvolumen' ist das durch die gesamte Flüssigkeit eingenommene Volumen gemeint. Da der Tropfen i.A. jedoch deutlich größer als der Prekursorfilm ist, nimmt dieser den Großteil des Volumens ein, was die Bezeichnung rechtfertigt.

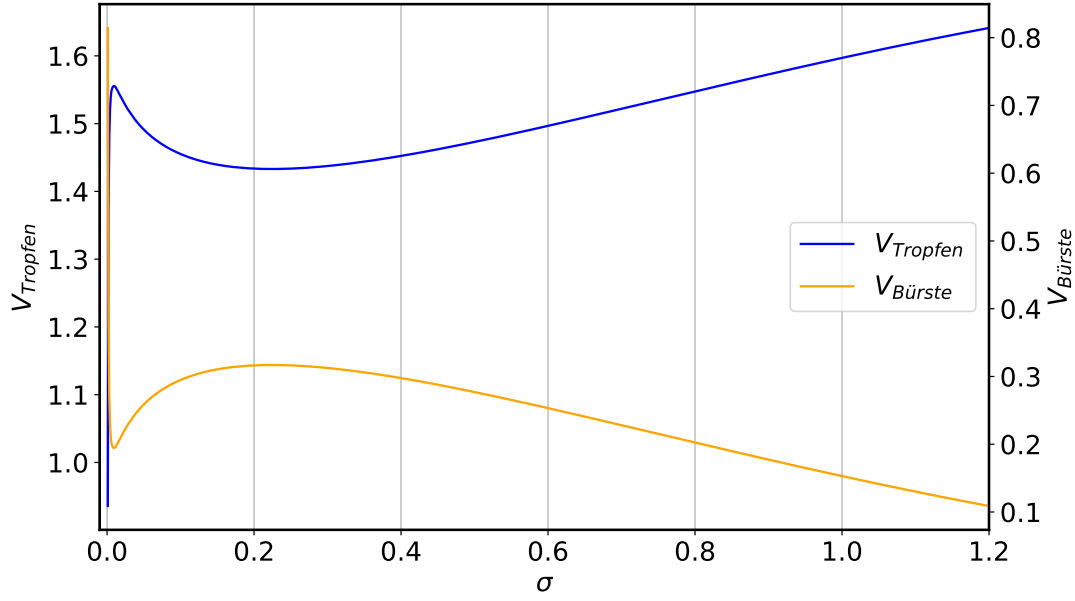


Abbildung 4.6: Tropfen- und Bürstenvolumen in Abhängigkeit von der Packungsdichte σ mit $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einem Gesamtvolumen von $V_{\text{ges}} = 1,75$.

nach ζ auftritt. Daher ist das Verhalten der Bürstenenergie bzw. des dritten Summanden in (4.29) besonders relevant im Falle einer Variation von σ . Sowohl in dieser Funktionalableitung als auch in der Funktionalableitung

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\Delta(h + \zeta) - \frac{5}{3}\theta^2\chi^2\left(\frac{\chi^3}{h^6} - \frac{1}{h^3}\right) \quad (4.30)$$

nach h tritt der Laplaceoperator, angewandt auf die Film- und Substrathöhe, auf. Der Laplaceoperator stammt aus dem Ausdruck der Kapillarität in der Freien Energie, der die Krümmung des jeweiligen Feldes beschreibt. Der Übergang der tatsächlichen Krümmung zum Laplaceoperator ist hierbei nur für schwach gekrümmte Flächen möglich[2, Kap. 5.5.2], sodass das Modell von sich aus nur geringe Krümmungen der Film- und Substrathöhe beschreiben kann. Daher ist bekannt, dass die Terme mit dem Laplaceoperator klein sind. Vor allem das Substrat ist im Gleichgewichtszustand fast überall konstant und weist nur in der Übergangsregion des Tropfens zum Prekursorfilms, d.h. an der wetting ridge, eine deutlich erhöhte Krümmung auf. Des Weiteren ist der Ausdruck der Benetzbarkeit, der zweite Summand in der Funktionalableitung nach h , überall fast Null. Dies ergibt sich daraus, dass die Filmhöhe des Tropfens groß gegenüber χ ist und der Ausdruck daher gegen Null läuft, und die Filmhöhe des Prekursorfilms in der Größenordnung von χ ist und der Ausdruck auch in diesem Fall fast Null ist. Insgesamt ist $\delta F/\delta h$ also fast überall verschwindend klein. Im Gleichgewicht müssen beide Funktionalableitungen gleich sein. Dies folgt daraus, dass sie den Druck innerhalb des Tropfens und innerhalb der Bürste beschreiben und verschiedene Drücke stets zu einem Kräftegleichgewicht und somit zu einer Dynamik führen. Vergleicht man daher beide Gleichungen, so folgt mit den oben angestellten Überlegungen, dass der durch \tilde{T} skalierte Summand ebenfalls klein sein muss. Gerade für große Werte von \tilde{T} ist dies in einer Umgebung der Nullstelle des Summanden gegeben. Die Substrathöhe stellt sich also so ein, dass sie in dieser liegt. Die durch \tilde{l} skalierte Nullstelle wurde bereits in Abschnitt 4.1.1 bei der Betrachtung

tung dicker flacher Filme näher untersucht und wurde in Abb. 4.2 gegen σ aufgetragen. Wie der Abbildung entnommen werden kann, wandert die Nullstelle für eine steigende Packungsdichte zunächst zu einer höheren Substrathöhe, bevor sie wieder zu kleineren Substrathöhen zurückgeht. Jedoch wird sie nicht auf Null fallen, da die Bürstenenergie in diesem Fall divergieren würde. Da die sich hier einstellende Substrathöhe immer in einer Umgebung der Nullstelle liegen muss, folgt sie der in Abschnitt 4.1.1 berechneten Nullstelle. In einer Näherung lässt sich das Substratprofil im Gleichgewichtszustand als flach ansehen, sodass das durch die Bürste eingenommene Volumen qualitativ mit dem Verhalten der Bürstenhöhe und somit der Nullstelle zusammenfällt. Dies kann in Abb. 4.6 für nicht allzu kleine Packungsdichten beobachtet werden.

Ähnlich wie auch die Volumina ist das Verhalten der Kontaktwinkel qualitativ gleichbleibend. Der Kontaktwinkel zwischen Bürste und Flüssigkeit ist für kleine σ groß und fällt mit steigender Packungsdichte ab. Die Kontaktwinkel zwischen Substrat und Gasphase sowie zwischen Flüssigkeitstropfen und Gasphase steigen zunächst leicht an, bevor sich bereits für kleine Packungsdichten ein nahezu konstanter Winkel θ_{fg} einstellt bzw. der Winkel θ_{bg} ebenfalls abfällt. Für eine Parameterkonstellation ist dieses Verhalten in Abb. 4.7 zu sehen. Dies bedeutet, dass die wetting ridge eine stärkere Krümmung

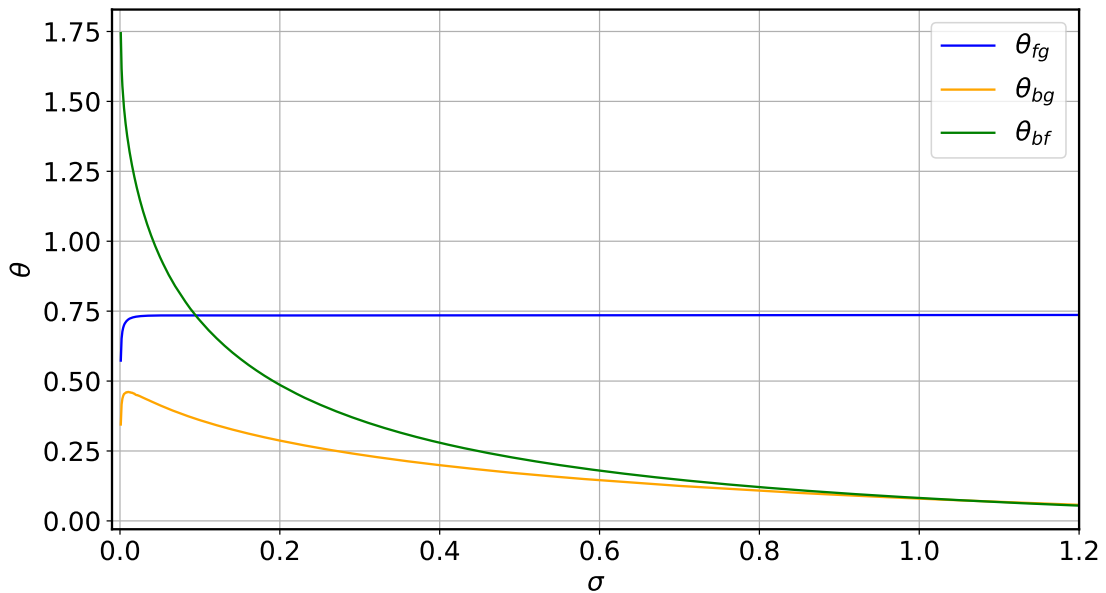


Abbildung 4.7: Das Verhalten der drei messbaren Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Packungsdichte σ mit $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$.

im Tropfeninneren aufweist und somit nicht symmetrisch ist. Diese Neigung wird mit steigender Packungsdichte aber geringer. Insgesamt geht die wetting ridge für größere σ immer weiter zurück. Der Kontaktwinkel θ_{fg} steigt für etwas größere Packungsdichten nur noch sehr wenig an, woraus eine annähernd gleichbleibende Benetzungseigenschaft der Bürste folgt. Die Form, die der Tropfen in Substratnähe hat, verändert sich also kaum mit steigendem σ . Da die Bürstenparameter nicht in den Ausdruck f_{wet} , der den Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat steuert, eingehen, ist dieses Ergebnis mit dem Modell konsistent.

4.2.2. Einfluss der Polymerlänge

Der Variation der Polymerlänge kann entnommen werden, dass das Tropfenvolumen mit steigendem \tilde{l} sinkt und das Bürstenvolumen im selben Maße steigt. Dies ist beispielhaft in Abb. 4.8 gezeigt. Mit der Argumentation aus dem vorangegangenen Abschnitt zum Einfluss der Packungsdichte auf den Gleichgewichtszustand, muss auch unter Variation der Polymerlänge der letzte Summand der Funktionalableitung

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\Delta(h + \zeta) + \tilde{\gamma}\Delta\zeta + \tilde{T} \left[\sigma^2 \frac{\sigma\tilde{l} + \zeta}{\sigma\tilde{l}} + \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta + \sigma\tilde{l}} + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma\tilde{l}} \right) \right] \quad (4.31)$$

einen Wert aus einer Umgebung der Nullstelle des Summanden liefern. Wie in Abschnitt 4.1.1 analytisch und in Abb. 4.2 auch grafisch gezeigt werden konnte, hängt die Substrathöhe ζ , unter der der Ausdruck verschwindet, linear von \tilde{l} ab. Betrachtet man das Substratprofil nun in einer Näherung wieder als flach, so hängt auch das Volumen qualitativ linear von der Polymerlänge ab.

Eine größerer Polymerlänge ermöglicht ein stärkeres Aufschwemmen der Bürste, sodass

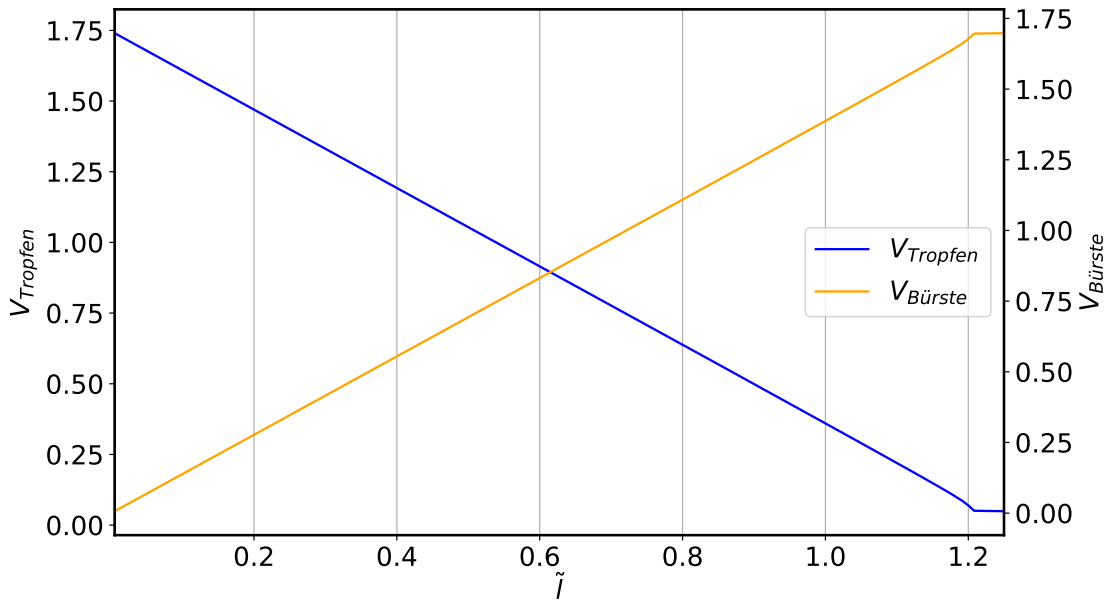


Abbildung 4.8: Tropfen- und Bürstenvolumens in Abhängigkeit der Polymerlänge \tilde{l} mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einem Gesamtvolumen von $V_{\text{ges}} = 1,75$.

mehr Flüssigkeit in diese eindringen kann und der Tropfen entsprechend an Volumen verliert. Dies ist auf ein minimales Volumen des Tropfens, unter welchem nur noch ein dünner Film auf dem Substrat liegt, begrenzt, da ansonsten aufgrund des Benetzungsausdrucks $f_{\text{wet}} \sim (\chi^3 h^{-6} - h^{-3})$ die Freie Energie divergieren würde. Die Variation der anderen Parameter verschiebt im Wesentlichen nur den Wert der kritischen Polymerlänge, unter der das Minimum des Tropfenvolumens bzw. entsprechend das Maximum des Bürstenvolumens erreicht wird. Dies kann Anhang A.2 entnommen werden.

Das Verhalten der Kontaktwinkel, welches in Abb. 4.9 zu sehen ist, ist ebenfalls qualitativ gleichbleibend. Für kleine Polymerlängen sind die Kontaktwinkel zwischen Bürste und Tropfen bzw. zwischen Bürste und Gasatmosphäre klein und steigen mit der Polymerlänge an. Der Kontaktwinkel θ_{fg} , der sich am Tropfen einstellt, ist dahingehend

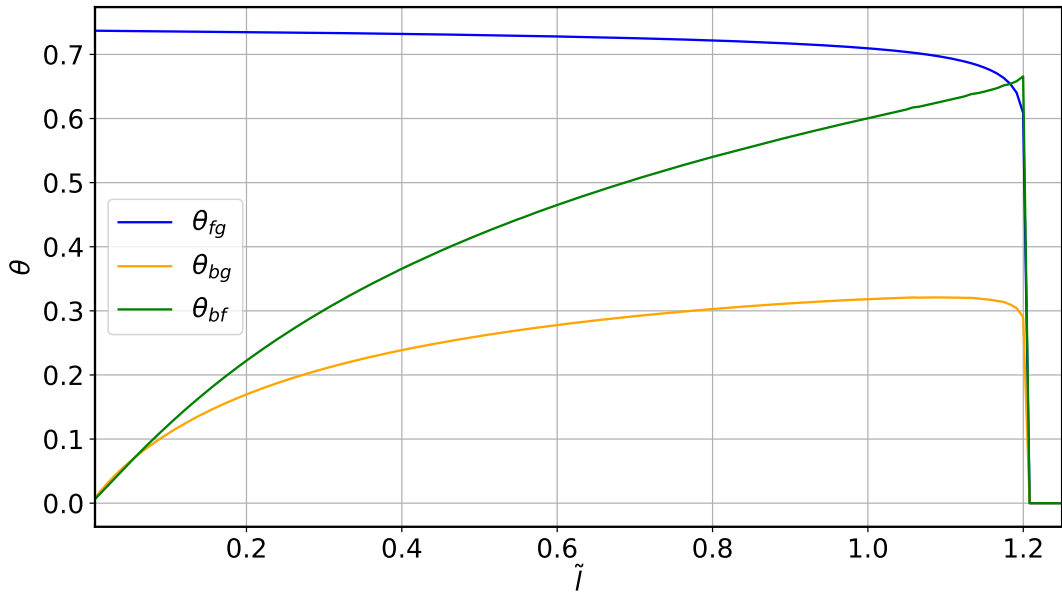


Abbildung 4.9: Entwicklung der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Polymerlänge \tilde{l} mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einem Gesamtvolumen von $V_{\text{ges}} = 1,75$.

bereits für kleine Werte von \tilde{l} groß und sinkt mit steigender Polymerlänge langsam ab. Das Absinken von θ_{fg} ist hierbei jedoch nicht als Änderung der Benetzbarkeit zu deuten sondern lediglich ein Effekt des geringer werdenden Tropfenvolumens. Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 kurz angemerkt wurde, wird der Kontaktwinkel über den Ausdruck $f_{\text{wet}}(h)$ festgelegt, der nicht von den Bürstenparametern abhängt. Da der so definierte Kontaktwinkel bei große Tropfen eintritt, kommt es zu einer Veränderung bei kleiner werdenden Tropfen. Ab der kritischen Polymerlänge fallen dann alle drei Kontaktwinkel auf einen Wert nahe Null. Daraus lässt sich folgern, dass in diesem Grenzfall der Großteil der Flüssigkeit im Substrat verschwunden ist und im Wesentlichen nur noch der Prekursorfilm auf dem Substrat liegt, was mit den obigen Feststellungen übereinstimmt. Dadurch verschwindet der lokale Einfluss der Filmhöhe h und auch ζ stellt sich global bei einem nahezu konstanten Wert ein. Dies ist hervorzuheben, da in Abschnitt 4.1.2 eine unterschiedliche Substrathöhe unter dem Tropfen bzw. Prekursorfilm besprochen wurde, welche durch den nur lokal vernachlässigbaren Trennungsdruck zustande kam. Dieser hat unter einer konstanten Höhe h jedoch global denselben Einfluss, weshalb für jede Polymerkette nahezu derselbe funktionale Zusammenhang gilt und die Bürste eine nahezu konstante Höhe annimmt.

Die Spitze in der Messkurve von θ_{bf} kann das Resultat einer Näherung des Modells sein, die im Grenzfall verschwindender Tropfen nicht mehr gültig ist. Die Krümmung des Tropfens, die in den Laplace-Druck eingeht, wird als klein angenommen, sodass die Krümmung über den Laplace-Operator beschrieben werden darf. Verschiebt sich die Flüssigkeitskonzentration in Richtung Substrat, nimmt das Tropfenvolumen ab, die Krümmung aber zu. Daher wird diese nicht mehr ausreichend genau über den Laplace-Operator beschrieben.

4.2.3. Einfluss der Grenzflächenspannung

Wie Abb. 4.10 zu entnehmen ist, sinkt das Bürstenvolumen und steigt das Tropfenvolumen mit steigender Grenzflächenspannung. Die geschieht jedoch nur auf einer sehr kleinen Skala, sodass die im Gleichgewicht eingenommenen Volumina annähernd konstant sind. Dieses Verhalten tritt zum Großteil auch unter Variation anderer Parameter auf, wie in Anhang A.3 beschrieben ist. Insgesamt ist der Einfluss von $\tilde{\gamma}$ auf das durch die

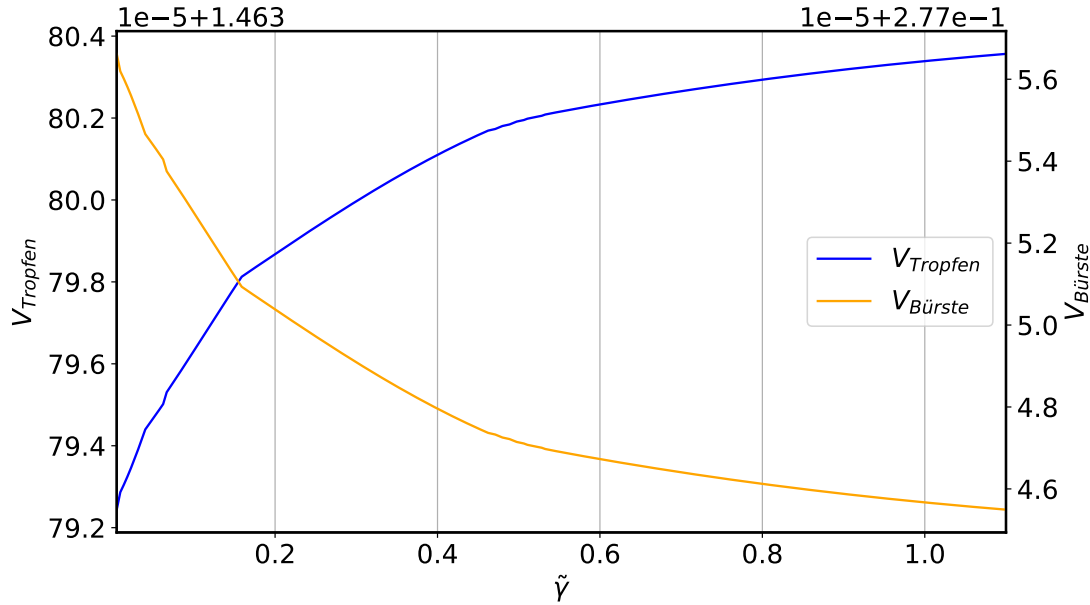


Abbildung 4.10: Tropfen- und Bürstenvolumens in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}$ mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einem Gesamtvolumen von $V_{\text{ges}} = 1,75$. Die nicht differenzierbaren Stellen der Kurve sind auf eine numerische Unsicherheit zurückzuführen.

Bürste und somit auch auf das durch den Tropfen eingenommene Volumen nicht groß. Die wesentlichen Effekte, die beobachtet werden können, treten nur unter Variation anderer Parameter auf (vgl. Anhang A.3). Dass der Effekt auf die Volumina nicht besonders groß ist, liegt daran, dass $\tilde{\gamma}$ nicht im direkten Zusammenhang mit h oder ζ in der Dynamik auftritt. Die Grenzflächenspannung skaliert die Krümmung beider Felder, die durch den Laplace-Operator ausgedrückt wird, und hat somit vor allem einen Einfluss auf die Form der Felder und die Kontaktwinkel. Eine beispielhafte Parameterkonstellation dazu ist in Abb. 4.11 zu sehen. Die Kontaktwinkel θ_{bg} und θ_{bf} , die an der Bürste gemessen werden, sinken streng monoton. Für größere Grenzflächenspannungen geht die Ausprägung der wetting ridge also stetig zurück. Der Kontaktwinkel θ_{fg} ist global betrachtet nahezu konstant. Für die meisten Parameterkonstellationen verändert sich dieser Winkel erst ab der vierten oder fünften Nachkommastelle und nur für einige Grenzwerte der möglichen Parameter lässt sich eine davon deutlich abweichende Veränderung beobachten. Für die beobachteten Fälle, in denen diese Abweichung auftritt, ist aber aufgrund der vorangegangenen Analysen der Packungsdichte und Polymerlänge bekannt, dass das Tropfenvolumen sehr gering ist. Daher hängt das nicht-konstante Verhalten von θ_{fg} auch in diesem Fall nicht von einer sich verändernden Benetzungseigenschaft ab, sondern lediglich von dem kleinen Tropfenvolumen.

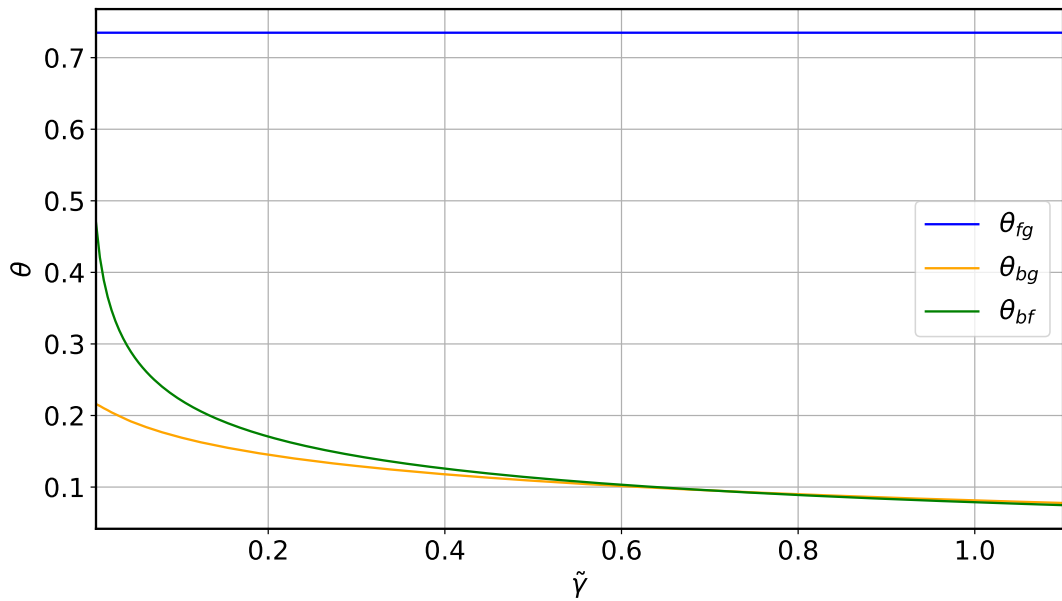


Abbildung 4.11: Entwicklung der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}$ mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$.

4.2.4. Einfluss der Temperatur

Der Temperaturparameter \tilde{T} hat auf die Volumina nur auf einem kleinen Intervall einen wesentlichen Einfluss. Mit steigender Temperatur sinkt das Bürstenvolumen und steigt das Volumen des Tropfens, bis sich nahezu konstante Volumina einstellen. Dass die Volumina nahezu konstant bleiben, tritt bereits für $\tilde{T} \approx 10^2$ ein. Eine beispielhafte Volumenentwicklung ist in Abb. 4.12 zu sehen. Dieses Verhalten ist qualitativ unabhängig von den anderen Parameter, wie man Anhang A.4 entnehmen kann. Daher lässt sich diese Beobachtung so deuten, dass bei kleinen Temperaturen die Bürstenenergie durch die Skalierung durch \tilde{T} gering ist und die Flüssigkeit aus dem Tropfen daher leicht in das Substrat eindringen kann. Daher nimmt das Bürstenvolumen mit steigender Temperatur ab, da mit der Temperatur auch die Bürstenenergie steigt. Wie bereits bei einer variablen Polymerlänge diskutiert, ist dieser Effekt dadurch limitiert, dass ein dünner Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat liegen bleiben muss, da die Freie Energie F ansonsten divergieren würde.

Die Entwicklung der Kontaktwinkel fällt im Wesentlichen mit der Entwicklung der Kontaktwinkel für verschiedene Packungsdichten zusammen, wie man Abb. 4.13 und im Vergleich dazu Abb. 4.7 entnehmen kann. Der Kontaktwinkel θ_{fg} ist daher bereits für kleine Temperaturen nahezu konstant, sodass sich die Benetzbarkeit für verschiedene Temperaturen kaum unterscheidet. Die beiden Kontaktwinkel an der wetting ridge nehmen mit steigender Temperatur zunehmend denselben Wert an, während gleichzeitig die beide Winkel kleiner werden und die wetting ridge daher abflacht.

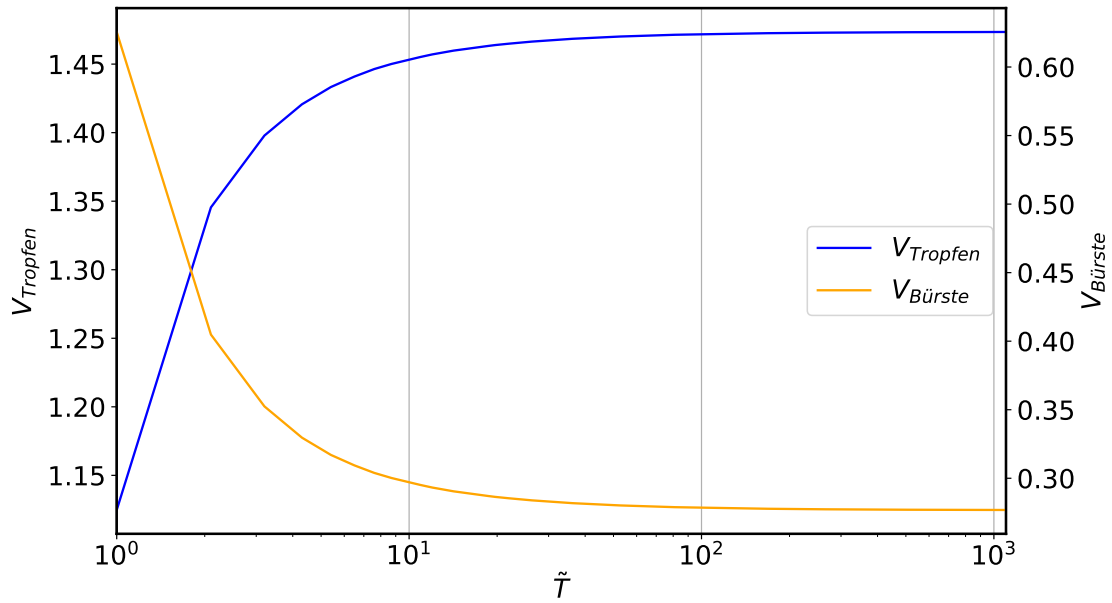


Abbildung 4.12: Tropfen- und Bürstenvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur \tilde{T} mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einem Gesamtvolumen von $V_{ges} = 1,75$. Die T -Achse ist logarithmisch skaliert.

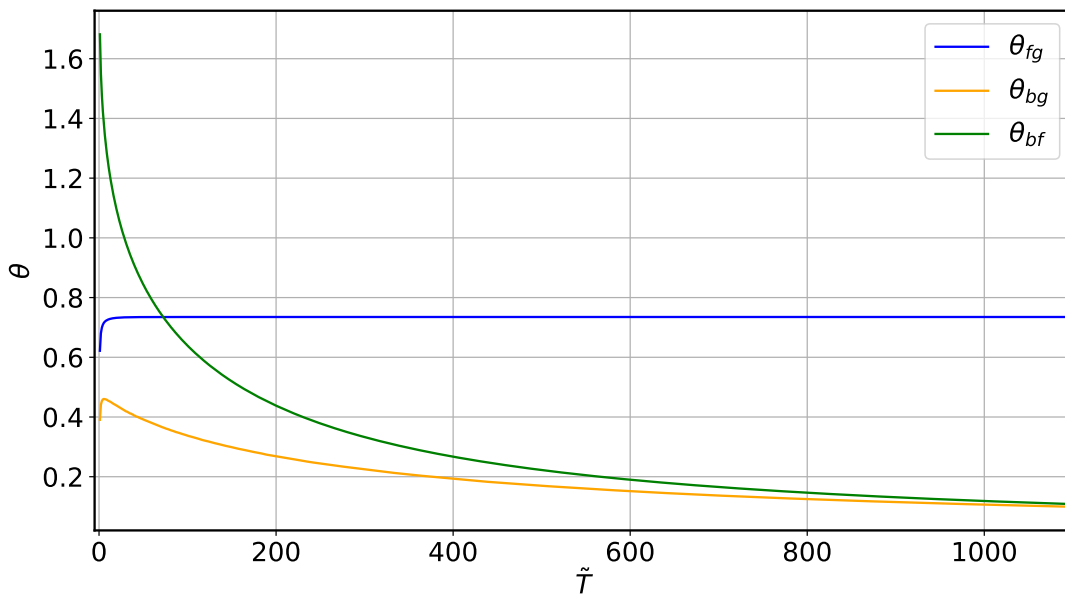


Abbildung 4.13: Entwicklung der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur \tilde{T} mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$.

5. Analyse der Spreitungsdynamik von Tropfen

Dieses Kapitel behandelt die durch das Modell beschriebene zeitliche Entwicklung. Dabei werden vor allem die Materialflüsse in der Flüssigkeit, in der Bürste und die Flüsse zwischen beiden Feldern analysiert. Außerdem wird die dabei auftretende Dissipation näher betrachtet, die direkt mit den jeweiligen Flüssen gekoppelt ist, wie in Abschnitt 3.2.4 bereits gezeigt wurde. Daher wird in diesem Abschnitt der Fokus weniger auf die Parameter gelegt, die bei der Untersuchung der Gleichgewichtszustände variiert wurden, sondern auf die Diffusionskonstante \tilde{D} sowie die Transferkonstante \tilde{M} .

5.1. Einfluss der Diffusions- und Transferkonstante auf die Zeitskalen

Zunächst werden die Materialflüsse im Flüssigkeitsfilm und im Substrat betrachtet. Die in Abschnitt 3.2.4 abgeleiteten Ausdrücke für die konservierten Flüsse sind

$$\vec{j}_h = -h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \quad \text{und} \quad \vec{j}_\zeta = -\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta}. \quad (5.1)$$

Dies entspricht der mehrdimensionalen Form, die zu

$$j_h = -h^3 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta F}{\delta h} \quad \text{und} \quad j_\zeta = -\tilde{D} \zeta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \quad (5.2)$$

vereinfacht werden kann, da das System hier nur eindimensional betrachtet wird. Wie

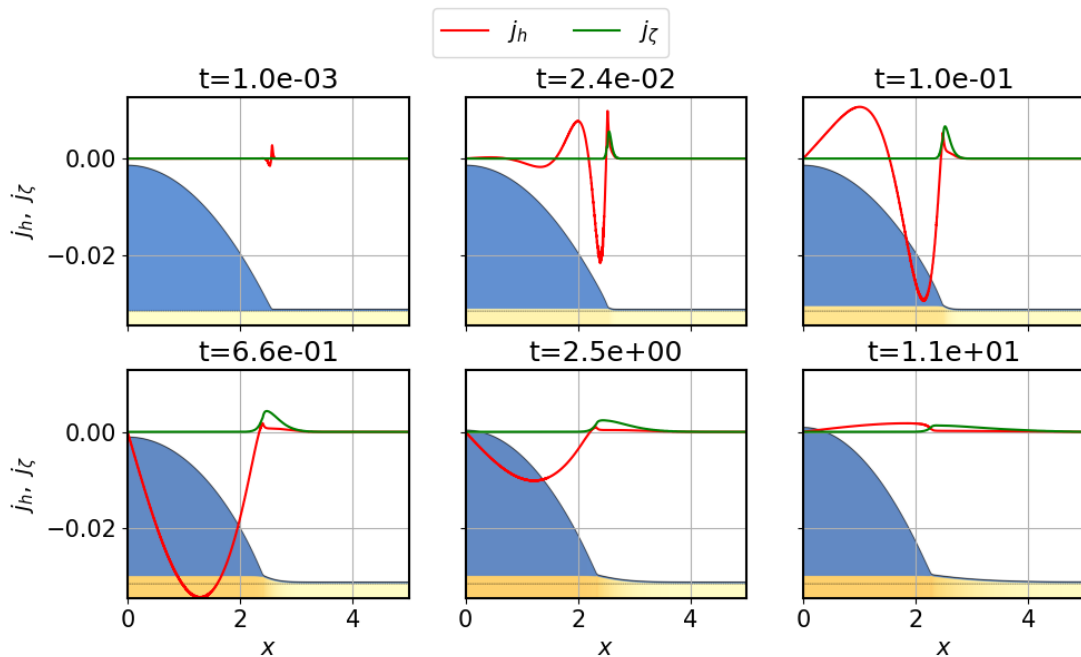


Abbildung 5.1: Zeitliche Entwicklung des Materialflusses in der Flüssigkeitsschicht und im Substrat. Für $t > 1,1 \cdot 10^1$ flachen die Kurven weiter ab und werden zur Nullfunktion. Diese Messung wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt. Damit ersichtlich ist, wo die Flüsse räumlich gesehen auftreten, ist im Hintergrund der zu dem Zeitpunkt gehörende Tropfen auf dem Substrat dargestellt.

sich die beiden Flüsse mit der Zeit entwickeln, ist für einige Zeitpunkte an einer beispielhaften Parameterkonstellation in Abb. 5.1 gezeigt. Um einen Eindruck zu bekommen,

wo die Flüsse räumlich auftreten, ist im Hintergrund der Tropfen- und Substratzustand zu den einzelnen Zeitpunkten dargestellt. Ausgehend von der Kontaktregion verschiebt sich der Fluss innerhalb der Flüssigkeitsschicht zunehmend ins Tropfeninnere, während der Fluss im Substrat leicht nach außen versetzt zur Kontaktregion und somit unterhalb des Prekursorfilms besonders ausgeprägt ist. Ein negativer Fluss entspricht einem Fluss ins Innere des betrachteten Volumens und ein positiver entsprechend aus diesem heraus. Daher zieht sich der Tropfen zunächst zusammen, da der negative Anteil des Flusses gegenüber dem positiven überwiegt, und relaxiert erst wieder kurz vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Im Vergleich dazu ist der Fluss innerhalb des Substrats positiv, was einem Materialfluss zu den Rändern entspricht. Daher kann das Substrat auch weiter entfernt vom Tropfen aufschwemmen.

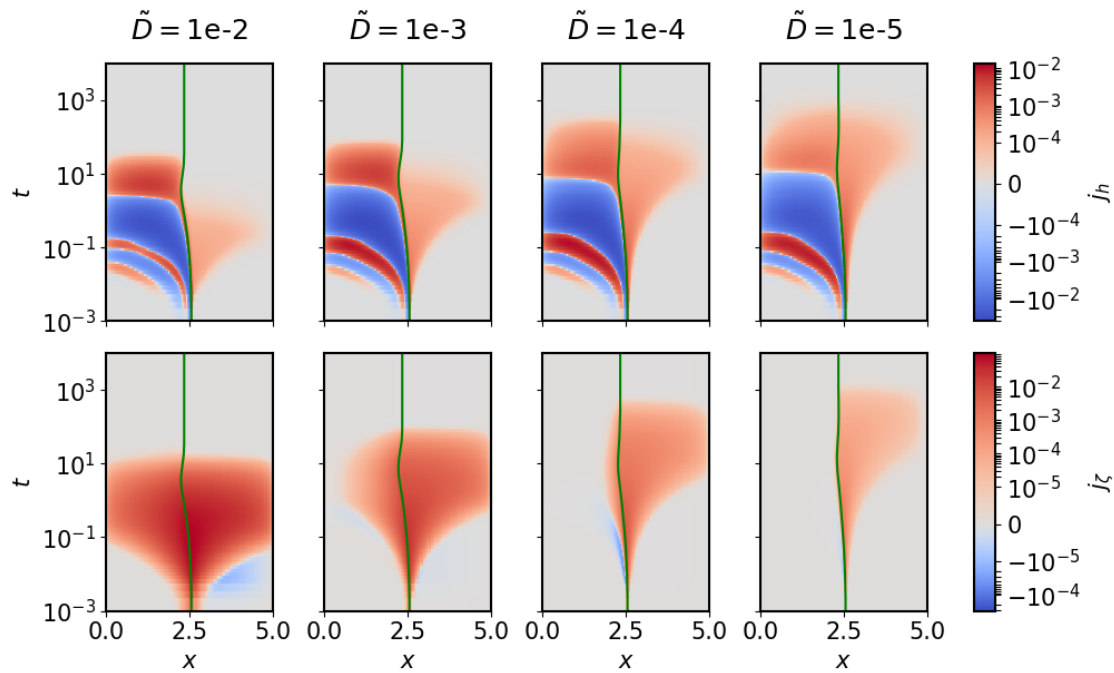


Abbildung 5.2: Entwicklung des Flusses für verschiedene Diffusionskonstanten \tilde{D} innerhalb der Flüssigkeitsschicht (oben) und innerhalb des Substrats (unten) über die Zeit und den Raum. In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die anderen Parameter wurde konstant gehalten mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. Für die Darstellung wurde eine symmetrische, logarithmische Skalierung gewählt, um auch negative Messergebnisse darstellen zu können. In dem Intervall $(-1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4})$ (oben) bzw. $(-1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-5})$ (unten) ist die Skalierung linear, um die Divergenz der Messergebnisse zu verhindern.

Für verschiedene Diffusionskonstanten \tilde{D} ist das Verhalten beider Flüsse in Abb. 5.2 gezeigt. Der Abbildung kann noch einmal besonders deutlich entnommen werden, dass sich an einer beliebigen Position innerhalb des Tropfens die Flussrichtung zeitlich ändert und diese Richtungsänderung mit der Zeit weiter ins Innere des Tropfens verläuft, wie es bereits in Abb. 5.1 zu sehen ist. Der Einfluss von \tilde{D} auf den Fluss j_h im Flüssigkeitsfilm ist gering. Das räumliche Auftreten der Flüsse ist für alle betrachteten Diffusionskonstanten gleichbleibend. Auch zeitlich betrachtet verändert sich bei einer Variation von \tilde{D} der Wechsel der Flussstärke und -richtung kaum. Lediglich der Fluss im Prekursorfilm, der stets vom Tropfen weggeht, und die letzte Flussänderung innerhalb des Tropfens, die diesen relaxieren lässt, hält für kleine Diffusionskonstanten deutlich länger an. Daher

geht mit einer geringeren Diffusionskonstante der Fluss innerhalb der Flüssigkeitsschicht erst für größere Zeiten gegen Null. Es sei dazu angemerkt, dass der Fluss im Prekursorfilm ein Artefakt des Modells ist. Dieses tritt auf, da die Prekursorfilmhöhe und -ausdehnung deutlich größer als in der Realität ist, wodurch ein zu großer Fluss im Prekursorfilm möglich ist. Der Einfluss auf den Materialfluss im Substrat ist im Vergleich dazu ausgeprägter. Eine geringere Diffusionskonstante führt dazu, dass der Materialfluss unterhalb des Tropfens mehr zur Kontaktregion wandert. Ebenso findet eine, wenn auch deutlich geringere, Eingrenzung des Flusses unterhalb des Prekursorfilms statt. Dies ist durch eine generelle Abnahme der Flussstärke begleitet. Insgesamt wird der Materialfluss im Substrat mit einer geringen Diffusionskonstante daher auf einen kleinen Bereich begrenzt. Gleichzeitig dauert der Fluss aber länger an. Eine analoge Betrachtung ist in

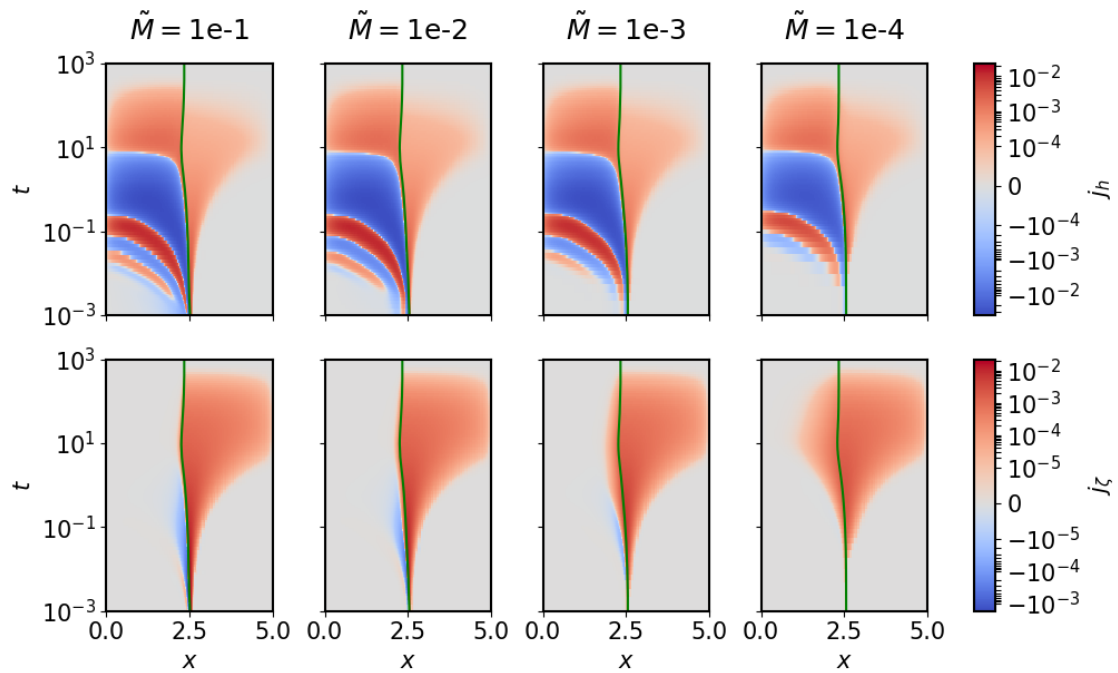


Abbildung 5.3: Entwicklung des Flusses für verschiedene Transferkonstanten \tilde{M} innerhalb der Flüssigkeitsschicht (oben) und innerhalb des Substrats (unten) über die Zeit und den Raum. In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die anderen Parameter wurde konstant gehalten mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. Für die Darstellung wurde eine symmetrische, logarithmische Skalierung gewählt, um auch negative Messergebnisse darstellen zu können. In dem Intervall $(-1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4})$ (oben) bzw. $(-1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-5})$ ist die Skalierung linear, um die Divergenz der Messergebnisse zu verhindern.

Abb. 5.3 für verschiedene Transferkonstanten \tilde{M} zu sehen. Es lässt sich erkennen, dass die Transferkonstante keinen Einfluss auf das räumliche Auftreten eines Materialflusses innerhalb der Flüssigkeitsschicht hat. Der Wechsel der Flussstärke und -richtung innerhalb des Tropfens ist gleichbleibend und die Ausprägung des Flusses im Prekursorfilm entspricht dem, der bereits in Abb. 5.2 für $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ beobachtet werden konnte. Daher ist davon auszugehen, dass im Wesentlichen \tilde{D} einen Einfluss auf das räumliche Auftreten und die Stärke des Materialflusses in der Flüssigkeitsschicht hat. Der Einfluss von \tilde{M} auf den Materialfluss j_z im Substrat äußert sich dadurch, dass für große Werte auf der dem Tropfeninneren zugewandten Seite der Kontaktlinie ein negativer Fluss besteht, der einen Teil der Flüssigkeit innerhalb der Bürste unter den Tropfen befördert. Dieser

negative Fluss ist für kleinere Transferkonstanten mehr auf die Kontaktlinie begrenzt und endet früher. Für $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-4}$ tritt er beispielsweise gar nicht mehr auf. Gleichzeitig führt eine Verringerung der Transferkonstante dazu, dass unterhalb des Tropfens ein Materialfluss entsteht, der die Flüssigkeit unterhalb des Tropfens in Richtung des Prekursorfilms befördert.

Unabhängig davon, welche der beiden Konstanten variiert wird, nimmt der Fluss innerhalb des Tropfens sowohl positive als auch negative Werte an. Dies bedeutet, dass die Flüssigkeit sowohl in Richtung des Prekursorfilms als auch von diesem weg, d.h. zum Tropfenmittelpunkt, fließt. Daher kommt es zu einer Bewegung der Kontaktlinie und einer Veränderung des Kontaktwinkels θ_{fg} , der sich am Flüssigkeitstropfen einstellt. Der Materialfluss im Prekursorfilm ist im Vergleich dazu stets positiv, sodass innerhalb dieses Gebiets lediglich ein Transport zum Rand des Systems stattfindet. Ähnlich ist der Fluss im Substrat vor allem positiv, wenn überhaupt nur ganz schwach negativ, was bedeutet, dass die Flüssigkeit vor allem unter dem Tropfen weg fließt und das restliche Substrat zum Aufschwemmen bringt. Auch dieser Fluss sorgt für eine Veränderung der Kontaktwinkel θ_{bg} und θ_{bf} , die im Folgenden näher betrachtet werden.

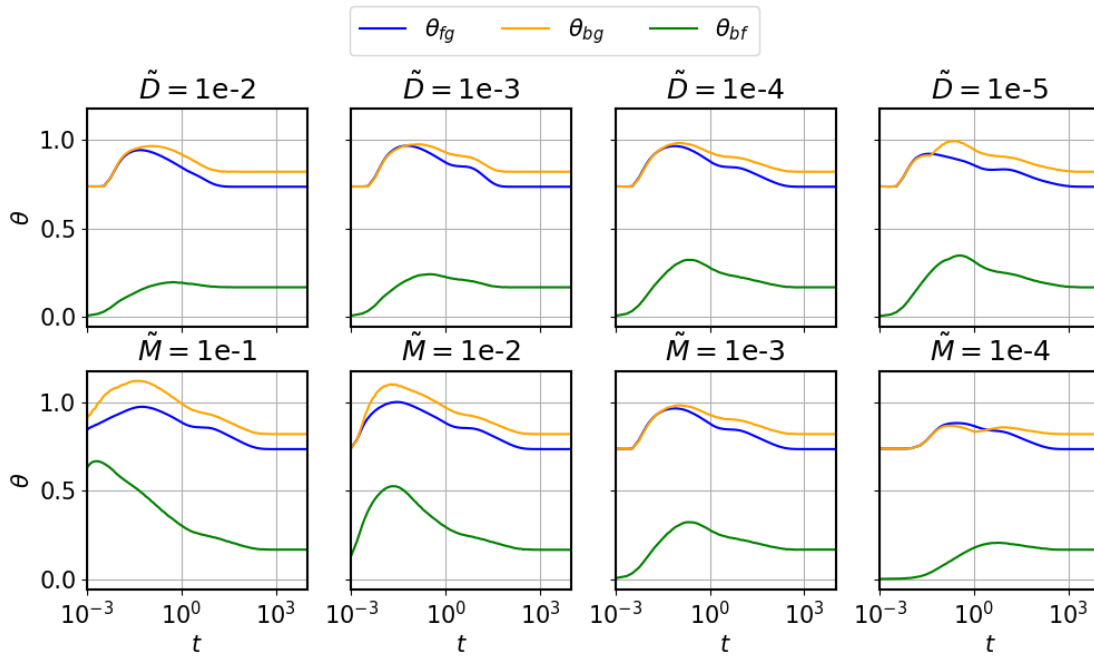


Abbildung 5.4: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel für verschiedene Diffusionskonstanten \tilde{D} (oben) und Transferkonstanten \tilde{M} . Die restlichen Parameter wurden konstant gehalten mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$.

Dazu sei auf Abb. 5.4 verwiesen, die den zeitlichen Verlauf aller drei Kontaktwinkel für verschiedene Diffusions- und Transferkonstanten zeigt. Unabhängig von der Wahl der Diffusions- bzw. Transferkonstante nehmen die Kontaktwinkel zunächst zu, bevor sie wieder abfallen. Dieses Abfallen ist für θ_{bf} stark abhängig von \tilde{M} , was man in Abb. 5.4 (unten) sehen kann. Eine große Transferkonstante bewirkt ein stärkeres Abfallen als eine kleine. Die anderen beiden Kontaktwinkel θ_{fg} und θ_{bg} weisen zueinander ein sehr ähnliches Verhalten auf. Sobald sie ihren maximalen Wert erreicht haben, folgt θ_{bg} dem Verhalten von θ_{fg} mit einer gewissen Verzögerung. Dies lässt sich so interpretieren, dass der Tropfen an der Kontaktlinie und das unter ihm liegende Stück der wetting ridge

zunächst steiler werden. Sobald der Tropfen nun wieder relaxiert, bewirkt der flacher werdende Tropfen ebenfalls ein Abflachen der wetting ridge. Insbesondere lassen sich die Kontaktwinkel als ein Maß dafür ansehen, wann ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dies liegt daran, dass in einem Gleichgewichtszustand die Flüsse im System verschwinden (vgl. dazu Abb. 5.1 und Abschnitt 5.2), kein Materialtransport mehr stattfindet und sich das System daher nicht weiter verändern kann. Insbesondere bleiben somit auch die Kontaktwinkel konstant. Im Folgenden wird daher der ungefähre Zeitpunkt, ab dem das System in einem Gleichgewicht vorliegt, darüber bestimmt, ab wann alle Kontaktwinkel zeitlich konstant sind. Somit lässt sich anhand von Abb. 5.4 (oben) ablesen, dass das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes mit einer kleinen Diffusionskonstante länger dauert als mit einer großen. Da für einen Gleichgewichtszustand insbesondere das Substrat in einem Gleichgewichtszustand vorliegen muss, und dieses dafür aus Symmetriegründen unter dem Prekursorfilm eine konstante Bürstenhöhe aufweisen muss, muss genug Flüssigkeit aus dem Tropfen bis zum äußeren Rand des betrachteten Systems diffundieren. Die Diffusion innerhalb des Substrats ist für kleine Diffusionskonstanten aber gering, sodass dieser Prozess im Umkehrschluss mehr Zeit beansprucht. Ein ähnlicher Effekt durch die Transferkonstante lässt sich nicht beobachten, da die Diffusion anscheinend langsamer stattfindet als der Materialaustausch und somit der zeitlich limitierende Faktor beim Erreichen eines Gleichgewichts ist. Dies wird im Folgenden Abschnitt genauer untersucht.

5.2. Lokale Massentransferrate

Im vorherigen Abschnitt wurde vor allem der Materialfluss innerhalb der beiden Felder h und ζ betrachtet. In diesem wird der Fokus auf den Materialfluss gelegt, der zwischen den beiden Felder stattfindet und der dafür sorgt, dass die Flüssigkeit ins Substrat eindringen und dieses somit aufschwemmen kann. Dazu wurde in Abschnitt 3.2.4 durch Vergleichen der Gradientendynamik mit der allgemeinen Form einer Bilanzgleichung der Ausdruck

$$j_{nk} = \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (5.3)$$

für den nicht-konservierten Materialfluss im System abgeleitet. Ist der Ausdruck positiv, so gilt $\delta F/\delta h > \delta F/\delta \zeta$ und damit, da die Funktionalableitungen als Druck in der Flüssigkeit bzw. im Substrat angesehen werden können, dass der Druck in der Flüssigkeit größer ist als der Druck im Substrat. Dieses Ungleichgewicht sorgt für einen Materialfluss zwischen beiden Feldern, der in diesem Fall aus dem Flüssigkeitsfilm ins Substrat geht. Analog lässt sich der Fall argumentieren, bei dem der Ausdruck negativ ist und bei dem somit Flüssigkeit aus dem Substrat herausgedrückt wird.

Zur Analyse des Terms sei zunächst auf Abb. 5.5 hingewiesen, die die zeitliche Entwicklung für eine beispielhafte Parameterkonstellation zeigt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, fällt der zunächst sehr hohe lokale Massentransport schnell, ist aber im direkten Vergleich mit Abb. 5.1 zum Zeitpunkt $t = 1,1 \cdot 10^1$ noch stärker ausgeprägt. Daraus folgt, dass der Materialfluss zwischen dem Flüssigkeitsfilm und dem Substrat anfänglich zwar stark abfällt, das Abfallen mit der Zeit aber deutlich langsamer geschieht. Außerdem kann beobachtet werden, dass der Materialfluss vor allem in der Kontaktregion stattfindet und unterhalb des Prekursorfilms noch schneller verschwindet als unterhalb des Tropfens. Der Einfluss der Diffusion- und Transferkonstante \tilde{D} bzw. \tilde{M} ist in Abb. 5.6 aufgezeigt. Die Abbildung ermöglicht einen Vergleich des Flusses j_{nk} für verschiedene Werte der beiden Parameter, während alle anderen Parameter des Systems konstant bleiben.

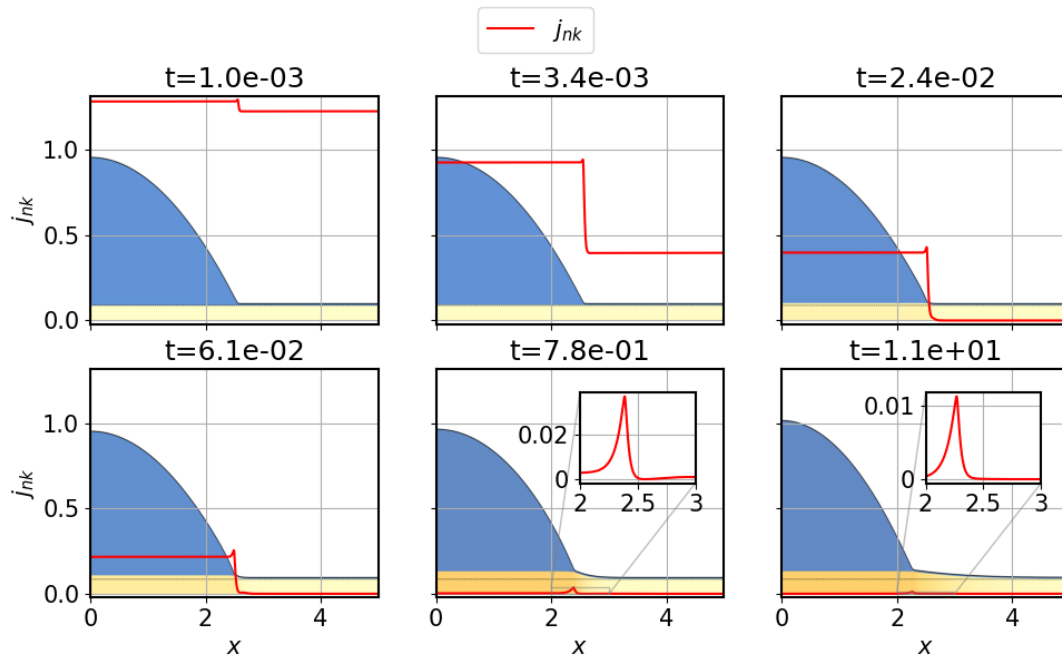


Abbildung 5.5: Zeitliche Entwicklung des Materialflusses in der Flüssigkeitsschicht und im Substrat. Diese Messung wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt. Damit ersichtlich ist, wo die Flüsse räumlich gesehen auftreten, ist im Hintergrund der zu dem Zeitpunkt gehörende Tropfen auf dem Substrat dargestellt.

Es tritt in nahezu allen Fällen zunächst ein Fluss über die gesamte Domäne auf. Dabei ist dieser zunächst positiv, was einem Fluss aus dem Tropfen ins Substrat entspricht, und wird anschließend lokal negativ. Ab einem gewissen Zeitpunkt verschwindet der Fluss zwischen Prekursorfilm und Substrat, bevor sich ein erneuter Fluss aus der Kontaktregion entwickelt und mit der Zeit zum Rand des Systems läuft. Eine Ausnahme bilden Systeme mit einer hohen Transferkonstante, bei denen der Fluss zwischen den beiden Schichten anfänglich auf den Bereich des Tropfens begrenzt ist. Die Effekte der Transferkonstanten werden, nachdem die Einflüsse der Diffusionskonstanten analysiert wurden, näher betrachtet.

Für verschiedene Werte von \tilde{D} bleibt der Zeitpunkt, ab dem der ausgedehnte Materialaustausch unterhalb des Prekursorfilms zunächst stoppt, konstant und liegt bei den gewählten Parametern bei $t \approx 10^{-2}$. Der zu diesem Zeitpunkt aus der Kontaktregion entspringende und zum Rand laufende Fluss ist abhängig von \tilde{D} in das Substrat oder in den Flüssigkeitsfilm gerichtet. Im Intervall $10^{-3} > \tilde{D} > 10^{-4}$ kommt es dabei zu dem angesprochenen Wechsel der Flussrichtung. Ist für die größeren Werte der Fluss noch negativ, d.h. die Flüssigkeit fließt aus dem Substrat zurück in die Flüssigkeitsschicht, ist der Fluss für kleinere Werte positiv, sodass Flüssigkeit aus dem Prekursorfilm ins Substrat gepumpt wird.

Wie bereits oben festgestellt wurde, tritt der Fluss über die gesamte Domäne nicht für alle Transferkonstanten auf. Auch dass der Zeitpunkt gleichbleibend ist, ab welchem der Fluss bei der Variation von \tilde{D} verschwindet, zeugt davon, dass ausschließlich \tilde{M} für diesen anfänglichen Fluss verantwortlich ist. Für eine kleine Transferkonstante ist der Fluss über die gesamte Domäne weniger stark ausgeprägt, hält dafür aber länger an. Für große Transferkonstanten steigt die Flusstärke und sinkt die Dauer, die der Fluss anhält, bis

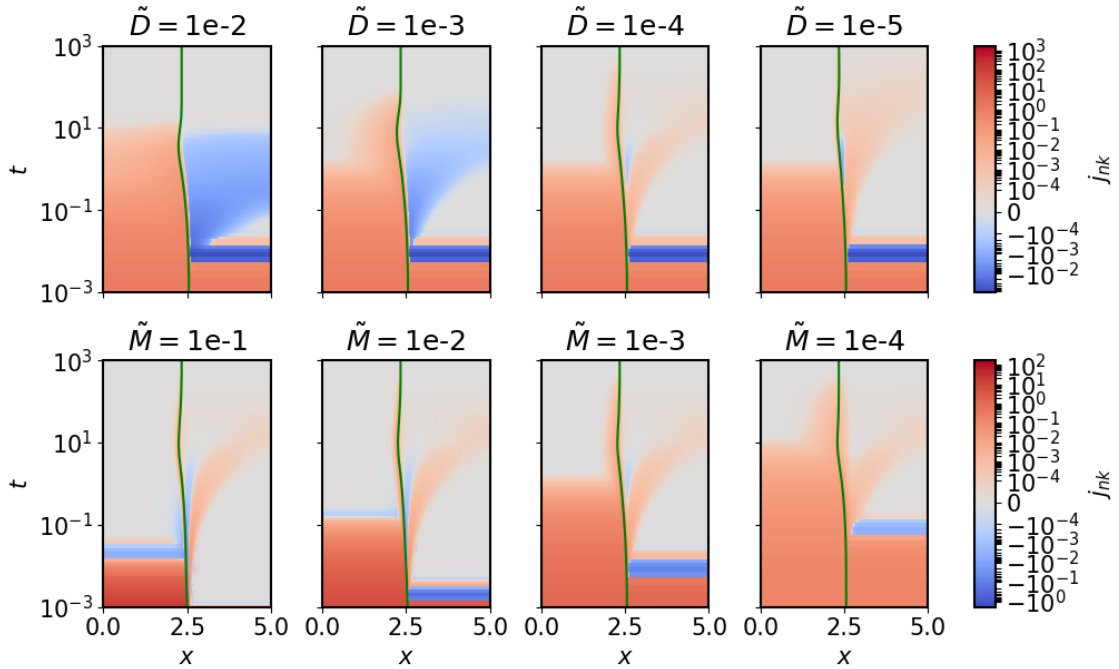


Abbildung 5.6: Entwicklung des Flusses zwischen der Flüssigkeitsschicht und dem Substrat über die Zeit und den Raum für verschiedene Diffusions- und Transferkonstanten \tilde{D} (oben) und \tilde{M} (unten). In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die restlichen Parameter wurden konstant gehalten mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. In dem Intervall $(-1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4})$ ist die Skalierung linear, um die Divergenz der Messergebnisse zu verhindern.

im Grenzfall der Materialfluss auf den Bereich des Tropfens begrenzt ist. Dort ist er dafür besonders stark. Insgesamt führt dies dazu, dass immer dieselbe Flüssigkeitsmenge aus der Flüssigkeitsschicht in das Substrat eindringt. Dies muss geschehen, da die Freie Energie des Systems unabhängig von \tilde{D} und \tilde{M} ist. Damit ist insbesondere das Minimum der Freien Energie unabhängig von den beiden Parametern. Daher laufen alle betrachteten Systeme in den gleichen Gleichgewichtszustand.

Vergleicht man nun die Dauer der konservierten Flüsse und des nicht-konservierten Flusses, so muss in Abb. 5.6 die obere Zeile mit Abb. 5.2 und die untere Zeile mit Abb. 5.3 verglichen werden. Es lässt sich beobachten, dass die konservierten Flüsse mindestens so lange anhalten, wie auch der nicht-konservierte Fluss. Besondere bei der Variation von \tilde{M} ist die Differenz zwischen den beiden Flussdauern ersichtlich. Die konservierten Flüsse verändern sich unter dieser Variation nur marginal und weisen so insbesondere eine gleichbleibende Dauer auf, die durch die Diffusionskonstante $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt wird. Gleichzeitig variiert die Flussdauer des nicht-konservierten Flusses sehr stark, übertrifft dabei aber nicht die der anderen Flüsse. Somit limitiert die Diffusionskonstante das zeitliche Erreichen eines Gleichgewichtszustandes. Dies ist auch der Grund, weshalb bei der Betrachtung der Kontaktwinkel im vorangegangenen Abschnitt kein Einfluss durch \tilde{M} auf den Zeitpunkt, ab dem das System im Gleichgewicht liegt, festgestellt werden konnte.

5.3. Messung der Energiedissipation

Die zwei vorherigen Abschnitte haben sich mit den verschiedenen Materialflüssen im System beschäftigt. Dabei kommt es zum Beispiel aufgrund von Reibungsvorgängen innerhalb der Flüssigkeit zu einer Energieumwandlung verschiedener Energieformen in Wärme. Dieser Vorgang wird nun im Folgenden näher betrachtet, um ein Verständnis dafür zu gewinnen, wo und wann wie viel Energie umgewandelt wird, um auch darüber eine Aussage über das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes treffen zu können. Dazu wird zunächst die globale Dissipation (3.14) betrachtet, die in ihrer eindimensionalen Form als

$$D_{\text{global}} = \int (D_h + D_\zeta + D_{nk}) \, dx \quad (5.4)$$

mit den drei lokalen Dissipationen D_h, D_ζ und D_{nk} definiert ist. Der Integrand beschreibt dabei zu jedem Zeitpunkt die räumliche Dissipation und wird daher als lokale Dissipation

$$D_{\text{lok}} = D_h + D_\zeta + D_{nk} \quad (5.5)$$

definiert. Da die Freie Energie in einem Gleichgewichtszustand minimal wird, muss die zeitliche Ableitung dieser negativ sein und gegen Null laufen. Daraus folgt für die globale Dissipation, dass sie positiv sein muss und im Gleichgewichtszustand ebenfalls gegen Null läuft. Dies ist, da

$$D_h = \frac{1}{h^3} j_h^2 > 0 \quad D_\zeta = \frac{1}{\tilde{D}_\zeta} j_\zeta^2 > 0 \quad D_{nk} = \frac{1}{\tilde{M}} j_{nk}^2 > 0 \quad (5.6)$$

gilt, und nach der oben angestellten Analyse der verschiedenen Flüsse offensichtlich erfüllt.

Wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, sind die verschiedenen Dissipationen innerhalb derselben Größenordnungen und können daher durch eine Colorbar dargestellt werden. Dies ermöglicht ein gutes Vergleichen der einzelnen Dissipationen. Im Flüssigkeitsfilm wird anfangs die meiste Energie in der Kontaktregion umgewandelt. Ausgehend von dieser Region verteilt sich die Dissipation mit der Zeit auf fast die komplette Domäne und wird dabei schwächer. Da die Tropfenhöhe im Vergleich zum Prekursorfilm deutlich größer ist und die Filmhöhe invers in die lokale Dissipation eingeht, ist diese nicht symmetrisch verteilt, sondern weist eine stärkere Ausprägung im Prekursorfilm auf. Genauso findet die Dissipation innerhalb des Substrats anfänglich auch in der Kontaktregion statt. Aus dieser Region breitet sie sich jedoch vor allem unterhalb des Prekursorfilms aus. Dies liegt daran, dass für die hier gewählten Parameter der Materialfluss auf eben jene Regionen beschränkt ist, wie in Abb. 5.2 zu sehen ist. Eine deutlich stärkere Dissipation tritt bei dem nicht-konservierten Materialfluss zwischen den beiden Feldern auf. Diese ist nicht auf die Kontaktregion begrenzt und nimmt mit der Zeit auch kaum ab. Betrachtet man nun die lokale Dissipation, lässt sich diese grob in drei Zeitabschnitte aufteilen. Im ersten Zeitintervall ist die Dissipation über die gesamte Domäne stark ausgeprägt. Das System wandelt also überall viel Energie in Wärme um. Im zweiten Zeitintervall ist die Dissipation außerhalb der Kontaktregion zum Großteil verschwindend gering, sodass die meiste Energie im Bereich des Tropfens umgewandelt wird. Im letzten Zeitintervall wandert dieser Fokus der Dissipation aus dem Bereich des Tropfens heraus und liegt nun außerhalb der Kontaktregion. Dabei ist die Dissipation innerhalb des Prekursorfilms und innerhalb des Substrats ähnlich stark ausgeprägt, was in den beiden oberen Tafeln in Abb. 5.7 beobachtet werden kann.

Die bisherige Analyse der Dissipation bezieht sich auf lediglich eine Parameterkonstellation, mit der die Entwicklung der verschiedenen Dissipationen beispielhaft gezeigt wurde.

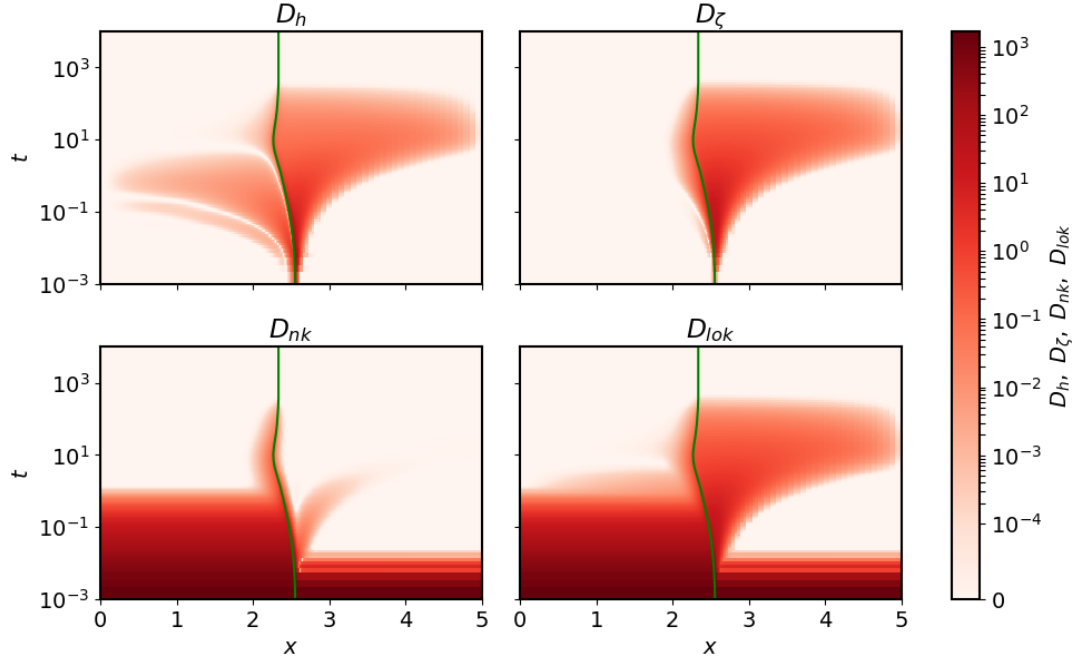


Abbildung 5.7: Entwicklung der drei lokalen Dissipationen in der Flüssigkeitsschicht (oben links), im Substrat (oben rechts) und zwischen der Flüssigkeitsschicht und dem Substrat (unten links), sowie die Summe aller drei lokalen Dissipationen (unten rechts). Die Grafiken in einer Zeile nutzen jeweils die Colorbar am rechten Rand. In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die Simulation wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ durchlaufen. Im Intervall $(0, 1 \cdot 10^{-4})$ werden die Messwerte linear skaliert.

Im Folgenden werden die verschiedenen, lokalen Dissipationen bei einer Variation von \tilde{D} und \tilde{M} verglichen. Dazu sei auf Abb. 5.8, die die Entwicklung für verschiedene Diffusionskonstanten, und Abb. 5.9, die die Entwicklung für verschiedene Transferkonstanten, gezeigt, verwiesen. Abb. 5.7 reiht sich durch seine Parameterkonstellation in die beiden anderen Abbildungen ein, wurde dort aber nicht noch einmal explizit dargestellt. Zum Vergleichen kann Abb. 5.7 aber hinzugezogen werden. Da die Dissipation aus den bereits behandelten Materialflüssen berechnet wird, entwickelt sie sich räumlich und zeitlich ähnlich zu diesen. Dies lässt sich beobachten, indem man die beiden Abbildungen mit den entsprechenden Abb. 5.2, 5.3 und 5.6 vergleicht. Eine Abweichung davon, die bereits weiter oben besprochen wurde, tritt in D_h im Bereich des Tropfens auf und liegt daran, dass die Tropfenhöhe invers in die Dissipation eingeht und D_h , da der Tropfen verhältnismäßig groß ist, daher geringer ausfällt als der Materialfluss j_h .

Die wesentlichen Erkenntnisse über die lokale Dissipation (jeweils die untere Reihe) sind, dass eine kleinere Diffusionskonstante eine räumliche und zeitliche Separation hervorruft, wohingegen ein ähnlicher Effekt bei der Variation der Transferkonstanten für größere Werte von \tilde{M} beobachtet werden kann. Betrachtet man dazu explizit die lokale Dissipation in Abb. 5.8, lässt sich dieser Abbildung entnehmen, dass für die größte gewählte Diffusionskonstante $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-2}$ die lokale Dissipation fast dauerhaft über die gesamte Domäne auftritt und sowohl im Bereich des Tropfens als auch im Bereich des Prekursorfilms bei $t \approx 10^1$ gegen Null geht. Im Vergleich dazu ist die Dissipation für die kleinste gewählte Diffusionskonstante $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-5}$ nach einer anfänglichen Dissipation, die sich über die gesamte Domäne erstreckt, fast ausschließlich auf den Bereich des Tropfens

lokalisiert. Diese räumliche Eingrenzung verschwindet nahezu bei $t \approx 10^0$, während eine starke Dissipation im Bereich des Prekursorfilms einsetzt. Wie im der vorangegangenen Untersuchung der konservierten Materialflüsse festgestellt wurde, handelt es sich bei dem starken Fluss im Prekursorfilm um ein Artefakt des Modells. Daher wird starke Dissipation in diesem Bereich ebenfalls ein Artefakt sein. Unter der Variation von \tilde{M} tritt ebenfalls eine solche Entwicklung auf.

Die globale Dissipation, die sich als Integral über die lokale Dissipation und somit über die untersten Reihen in Abb. 5.8 und 5.9 ergibt, ist in Abb. 5.10 und 5.11 gegen die Zeit aufgetragen. Sie zeigt, dass die Dissipation streng monoton sinkt und daher mit der Zeit immer weniger Energie umgewandelt wird. Was zuvor bereits bei der Analyse der Flüsse und der lokalen Dissipationen genannt wurde, kann anhand der beiden Abbildungen verifiziert werden. Da die einzelnen Messkurven in Abb. 5.10 nicht gleichzeitig gegen Null laufen, was vor allem an der blauen ($\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-2}$) und der rote Messkurve ($\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-5}$) deutlich wird, liegen Systeme mit einer hohen Diffusion deutlich früher in einem stabilen Endzustand als solche mit einer niedrigen. Im Vergleich dazu starten Systeme mit variabler Transferkonstante mit unterschiedlichen Dissipationen, weisen für viele Werte ab $t < 10^1$ aber den gleichen Verlauf auf und gehen daher auch gleichzeitig in den stabilen Endzustand über. In diesem Fall ist der Einfluss der Transferkonstante auf die zeitliche Entwicklung geringer als der Einfluss der Diffusionskonstante und das Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten festgestellt wurde, durch den Diffusionsprozess zeitlich limitiert. Dies ist für alle bisher betrachteten Werte der Transferkonstante der Fall. Um zu zeigen, dass auch der Fall auftreten kann, in dem die zeitliche Entwicklung durch den Massentransport zwischen Flüssigkeitsfilm und Substrat limitiert ist, wurde eine zusätzliche Messung durchgeführt. Die in diesem Fall resultierende Entwicklung der globalen Dissipation ist als lila Kurve ($\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-6}$) in Abb. 5.11 zu sehen.

Eine weitere Beobachtung sind zwei Knicke in den Messkurven für $\tilde{M} < 1 \cdot 10^{-4}$ in Abb. 5.11. Der erste Knick, den die blaue Kurve bei $t \approx 1 \cdot 10^{-2}$ und die orangene Kurve bei $t \approx 1 \cdot 10^{-1}$ erfährt, kann durch einen Vergleich mit D_{lok} aus Abb. 5.9 der zwischenzeitlich verschwindenden Dissipation innerhalb der Tropfenregion zugeschrieben werden. Gleiches kann für die grüne Kurve, deren Knick bei $t \approx 6 \cdot 10^{-1}$ liegt, im Vergleich mit Abb. 5.7 festgestellt werden. Der zweite Knick tritt für jede der drei Messkurven bei $t \approx 1$ auf und kennzeichnet den Zeitpunkt, ab dem die Diffusion maßgeblich das Erreichen des Gleichgewichtszustandes limitiert. Zwar tritt dieser Knick auch für kleinere Transferkonstanten auf, jedoch geschieht dies erst später. Das zeigt, dass der Materialtransport zunehmend den limitierenden Faktor darstellt. Für die drei Messkurven, die vollständig durch die Diffusion limitiert sind, lässt sich dies auch besonders gut daran sehen, dass der Verlauf der Kurven ab dem zweiten Knick identisch mit dem der grünen Kurve aus Abb. 5.10 ($\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$) ist.

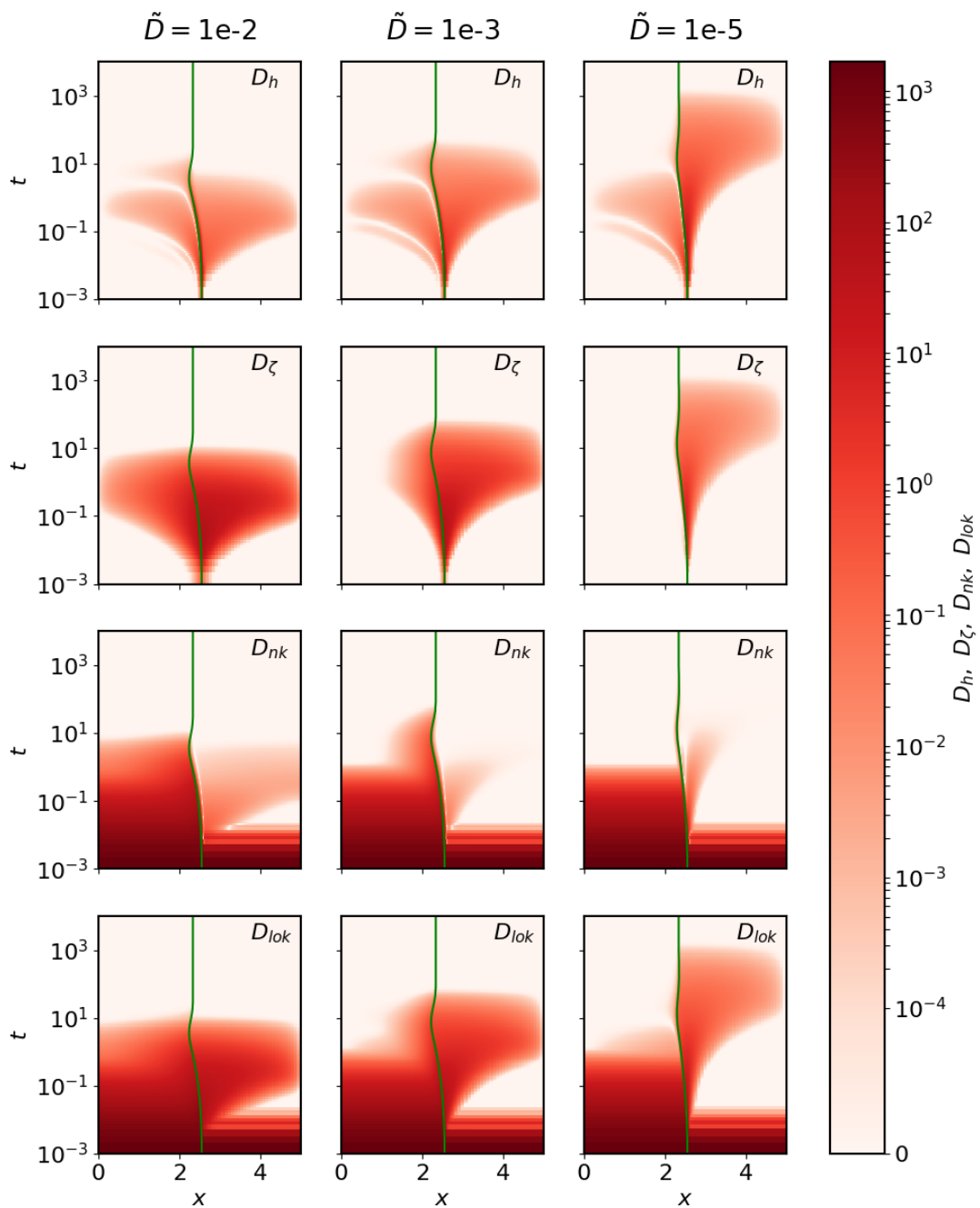


Abbildung 5.8: Von oben nach unten: Die Entwicklung der Dissipationen in der Flüssigkeitsschicht, im Substrat und beim Materialaustausch zwischen den beiden Feldern sowie der daraus resultierenden lokalen Dissipation für verschiedene Diffusionskonstanten \tilde{D} . In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die Simulation wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ durchlaufen. Im Intervall $(0, 1 \cdot 10^{-4})$ werden die Messwerte linear skaliert.

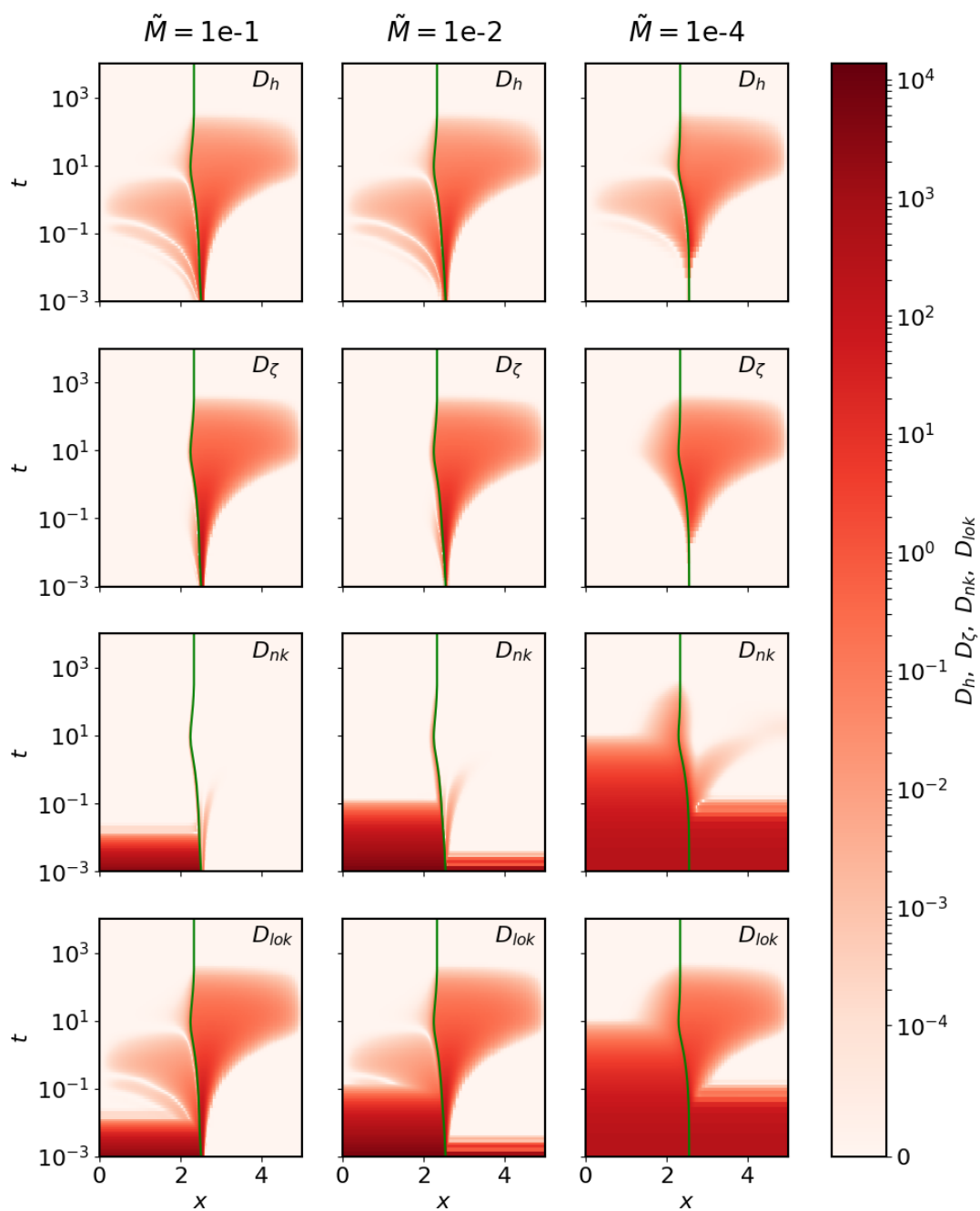


Abbildung 5.9: Von oben nach unten: Die Entwicklung der Dissipationen in der Flüssigkeitsschicht, im Substrat und beim Materialaustausch zwischen den beiden Feldern sowie der daraus resultierenden lokalen Dissipation für verschiedene Transferkonstanten \tilde{M} . In grün ist die Position der Kontaktlinie markiert. Die Simulation wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, und $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ durchlaufen. Im Intervall $(0, 1 \cdot 10^{-4})$ werden die Messwerte linear skaliert.

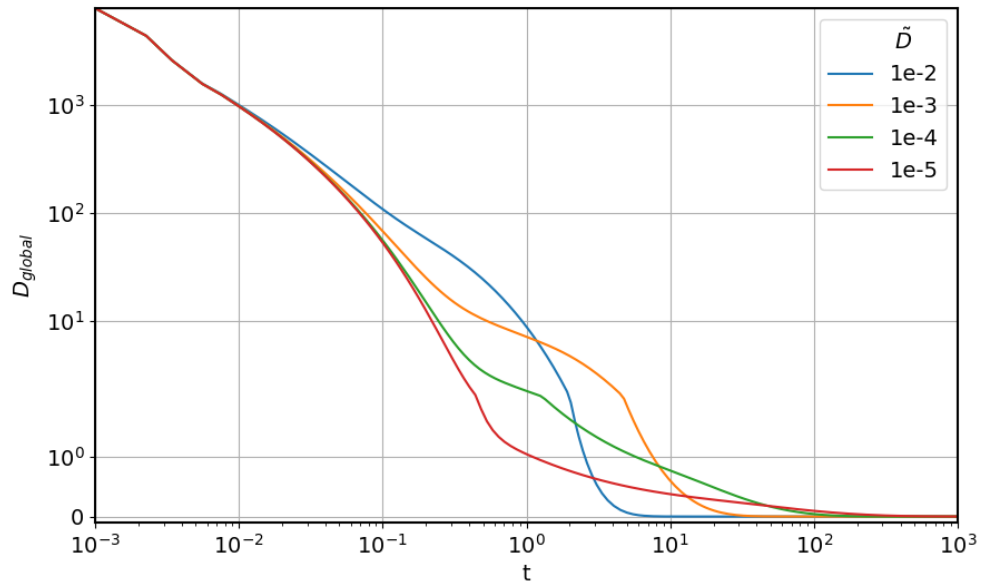


Abbildung 5.10: Zeitliche Entwicklung der globalen Dissipation für verschiedene Diffusionskonstanten \tilde{D} . Die Simulation wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$ durchlaufen. Im Intervall $(0,10^0)$ werden die Messwerte linear skaliert.

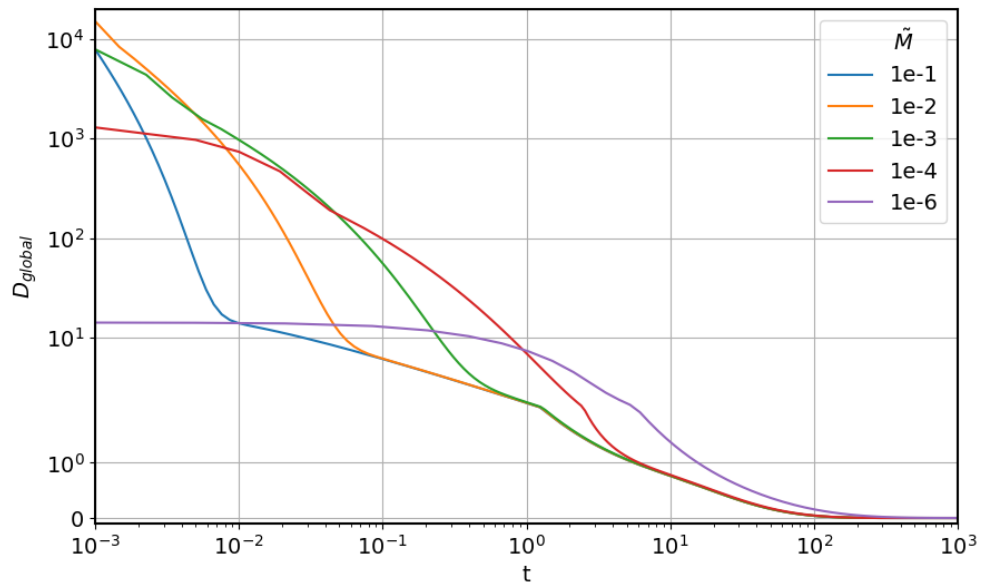


Abbildung 5.11: Zeitliche Entwicklung der globalen Dissipation für verschiedene Transferkonstanten \tilde{M} . Die Simulation wurde mit $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$ und $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ durchlaufen. Im Intervall $(0,10^0)$ werden die Messwerte linear skaliert.

6. Effekte unter Berücksichtigung der Mischbarkeit

In diesem Kapitel wird das bisher analysierte Modell erweitert. Ziel ist es, eine Entmischung von Flüssigkeit und Substrat mit einzubringen, sodass es Bereiche mit einer hohen Film- aber niedrigen Substrathöhe und welche mit einer niedrigen Film- aber hohen Substrathöhe gibt. Dazu wird ausgehend von dem Flory-Huggins Modell ein Term, der die Mischbarkeit berücksichtigt, in die Freie Energie eingeführt und dieser im Anschluss in Anlehnung an [1] entwickelt.

6.1. Einführung des Mischbarkeitsterms

Zur Erweiterung des Modells wird der Ausdruck (3.7), welcher

$$f_{\text{brush}} = \frac{\sigma^2}{2c^2} + \left(\frac{1}{c} - 1\right) \ln(1 - c), \quad (6.1)$$

lautet und der die Bürstenenergie beschreibt, um einen weiteren Term ergänzt. Hierbei ist σ die Packungsdichte und $c = (\sigma N l_k)/(\sigma N l_k + \zeta)$ der Volumenanteil der Polymere. Der Term, der hinzugefügt wird, entstammt dem Flory-Huggins Modell zur Beschreibung von Polymerlösungen, welches

$$f(c) = \frac{1}{N} c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c) + \chi c(1 - c) \quad (6.2)$$

lautet. Hierbei ist c wieder der Volumenanteil an Polymeren und $(1 - c)$ der Volumenanteil an Flüssigkeit im Substrat [5, Kap. 2.4]. Der Faktor $\chi = \chi(T)$ ist ein Wechselwirkungsparameter und skaliert daher die Stärke der Wechselwirkung zwischen Polymer- und Flüssigkeitskonzentration. In der Form, wie $f(c)$ hier eingeführt wird, ist die Energie bereits genauso wie f_{brush} in Einheiten von $k_B T$ und pro Einheit einer Polymerkette aufzufassen. Setzt man nun langkettige Polymere voraus, was $N \gg 1$ entspricht, so ist der erste Summand gegenüber den anderen beiden vernachlässigbar. Damit nimmt der obige Ausdruck die Form

$$f(c) = (1 - c) \ln(1 - c) + \chi c(1 - c) \quad (6.3)$$

an. Im letzten Summanden ist er quadratisch in c , was für $\chi > 0$ zu einem zweiten Minimum in der Freien Energie führt. Als Resultat kann es dann zu einer Entmischung von Flüssigkeit und Polymeren kommen, da beide Minima unter einer anderen Polymerkonzentration c auftreten. Um die gesamte Energie zu berechnen, muss der Ausdruck räumlich integriert werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Modell dieser Arbeit ein zweidimensionales Modell ist und die Integration über die z -Komponente des Raumes daher als homogen angenommen und direkt ausgeführt werden kann:

$$\begin{aligned} F &= \int \left[(1 - c) \ln(1 - c) + \chi c(1 - c) \right] dx dy dz \\ &= \int H(c) \left[(1 - c) \ln(1 - c) + \chi c(1 - c) \right] dx dy \end{aligned} \quad (6.4)$$

Durch explizites Einsetzen der Substrathöhe $H = \sigma N l_k / c$, die in Abschnitt 3.2.2 hergeleitet wurde, folgt für die Energie

$$F = \int \sigma N l_k \left[\left(\frac{1}{c} - 1\right) \ln(1 - c) + \chi(1 - c) \right] dx dy, \quad (6.5)$$

die im letzten Summand somit nur noch linear in c ist. Allerdings ist hier nicht die vollständige Freie Energie von Interesse, sondern nur der Integrand, der die lokale Verteilung der Freien Energie beschreibt. Daher wird nur dieser im Weiteren näher betrachtet. Analog zu (3.7) wird der Integrand noch zusätzlich mit $k_B T/l_k^3$ multipliziert, um die Energie auf eine Energie pro Substratfläche umzuschreiben und um die Energie nicht mehr in Einheiten von $k_B T$ zu betrachten. Insgesamt steht vor dem Klammer-Ausdruck des Integranden also $k_B T \sigma N/l_k^2$. Dies ist derselbe Faktor, mit dem in Abschnitt 3.2.2 der Ausdruck f_{brush} multipliziert wurde. Durch Vergleichen mit f_{brush} aus Abschnitt 3.2.2 stellt man fest, dass der erste Summand bereits im Modell berücksichtigt wird. Im Modell noch nicht berücksichtigt ist der zweite Term, der auch Mischbarkeitsterm genannt wird. Die durch den Mischbarkeitsterm erweiterte Bürstenenergie lautet

$$g_{\text{brush}} = \frac{k_B T \sigma N}{l_k^2} \left[\frac{\sigma^2}{2c^2} + \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \ln(1 - c) + \chi(1 - c) \right]. \quad (6.6)$$

Da k_B eine Konstante ist und die Parameter T, N und l_k den Klammersausdruck nur skalieren, werden sie in der folgenden Betrachtung nicht näher untersucht. Um das Problem zu vereinfachen werden diese Größen daher auf eins gesetzt. Die Packungsdichte σ skaliert zum einen den Klammersausdruck, hat aber auch einen expliziten Einfluss auf den Bürstenzustand. Daher wird diese im Folgenden weiterhin mit betrachtet.

Der Fall ohne Mischungsterm ($\chi = 0$) hat nur ein Minimum, wovon man sich leicht überzeugen kann, da die Ableitung für $0 \leq c \leq 1$ monoton steigend ist und daher nur eine Nullstelle aufweisen kann (vgl. Abb. 6.1). Aus demselben Grund kann es auch keine Randextrema geben, welche zu einem stabilen Zustand führen. Das Addieren eines linearen Terms reicht in diesem Fall nicht aus, um eine zusätzliche Extremstelle zu bekommen, da dies lediglich eine vertikale Translation der Ableitung zur Folge hat. Somit kann aber

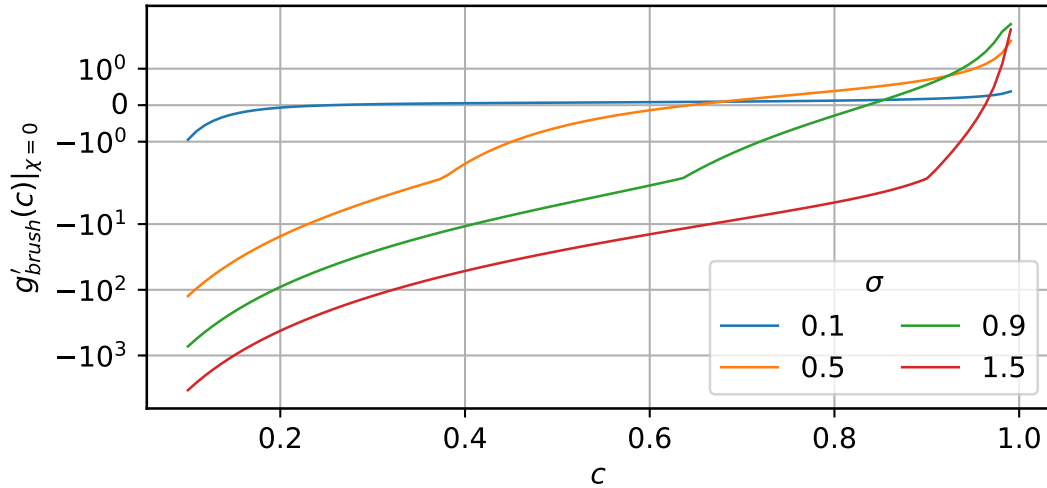


Abbildung 6.1: Ableitung der Bürstenenergie mit $\sigma = 0,5$ und $\chi = 0$.

auch keine weitere Extremstelle und damit auch insbesondere kein weiteres Energieminimum auftreten. Das Entmischen von Substrat und Flüssigkeit ist also nicht möglich. In einigen Fällen zeigen experimentelle Daten aber, dass der Wechselwirkungsparameter nicht nur von der Temperatur sondern auch von der Konzentration abhängt [1], weshalb im Folgenden der Fall $\chi = \chi(T, c)$ näher analysiert wird. Dazu wird in Anlehnung an [1]

eine Reihenentwicklung

$$\chi(T, c) = \sum_{i=0}^n \tilde{\chi}_i(T) c^i \quad (6.7)$$

vorgenommen. Die Koeffizienten sind jeweils temperaturabhängig, können aufgrund des isothermen Ansatzes des Modells jedoch als Konstanten angesehen werden. Zudem wird die Reihenentwicklung ab dem zweiten Glied abgebrochen, womit der Mischbarkeitsterm insgesamt wieder quadratisch in c ist. Daher wird im Folgenden mit

$$\chi(c) = \tilde{\chi}_0 + \tilde{\chi}_1 c \quad (6.8)$$

gerechnet.

6.2. Analyse des Mischbarkeitsterms

Zunächst wird eine Einschränkung für den möglichen Wertebereich von σ vorgenommen. In Anlehnung an die Entdimensionalisierung und die Analyse der Gleichgewichtszustände wird $0 < \sigma \leq 1$ angenommen. Neben der Argumentation an besagten Stellen wird so sichergestellt, dass in dem ursprünglichen Term der Bürstenenergie mindestens ein Energieminimum existiert. Wie Abb. 6.1 zu entnehmen ist, wandert die Nullstelle der Ableitung für größere Packungsdichten nach rechts und kann für noch größere Packungsdichten gänzlich verschwinden. In diesem Fall existiert kein tatsächliches Minimum mehr, sondern lediglich ein Randextremum bei $c = 1$. Im Falle einer verschwindenden Packungsdichte $\sigma = 0$ entfällt ebenfalls das Energieminimum und es existiert nur noch das Randextremum bei $c = 0$.

Mit diesen Vorüberlegungen lassen sich nun Parameterkonstellationen konstruieren, bei denen die Freie Energie zwei Minima aufweist und eine Entmischung tendenziell auftreten kann. Dazu wird ein Vorgehen gewählt, welches mit analytischen Überlegungen zu einer kompakten Form des Mischbarkeitsterms führt, der nur noch von dem Parameter χ_1 abhängt.

Die Idee dieses Ansatzes ist, dass der Mischbarkeitsterm für die Konzentration, an der die Bürstenenergie ohne Mischbarkeitsterm ein Minimum aufweist, maximal ist. Die Überlagerung kann dann dazu führen, dass an dieser Stelle ein lokales Maximum entsteht und für höhere und kleinere Konzentrationen jeweils ein lokales Minimum auftritt. Sei daher im Folgenden \bar{c} die Extremstelle der Bürstenenergie ohne Mischbarkeitsterm. Es wird der Mischbarkeitsterm f_{mix} ausgeschrieben und zweifach differenziert:

$$f_{\text{mix}}(c) = (\tilde{\chi}_0 + \tilde{\chi}_1 c)(1 - c) = \tilde{\chi}_0 + (\tilde{\chi}_1 - \tilde{\chi}_0)c - \tilde{\chi}_1 c^2 \quad (6.9)$$

$$f'_{\text{mix}}(c) = \tilde{\chi}_1 - \tilde{\chi}_0 - 2\tilde{\chi}_1 c \quad (6.10)$$

$$f''_{\text{mix}}(c) = -2\tilde{\chi}_1 \quad (6.11)$$

Da $f_{\text{mix}}(\bar{c})$ maximal sein soll, muss $f''_{\text{mix}}(\bar{c}) < 0$ sein, woraus $\tilde{\chi}_1 > 0$ folgt. Dadurch dass bekannt ist, dass $f'_{\text{mix}}(\bar{c}) = 0$ gilt, lässt sich $\tilde{\chi}_0$ als $\tilde{\chi}_0 = \tilde{\chi}_1(1 - 2\bar{c})$ schreiben. Nach einer Substitution des Ausdruck lässt sich die Mischbarkeit schreiben als

$$f_{\text{mix}}(c) = -\tilde{\chi}_1 [(c - \bar{c})^2 - (\bar{c} - 1)^2], \quad \tilde{\chi}_1 > 0. \quad (6.12)$$

In dieser Form wird aber immer noch die exakte Extremstelle gefordert, die zunächst berechnet werden müsste. Dies ist aufgrund der Definition der Bürstenenergie jedoch nur numerisch möglich. Es zeigt sich aber, dass auch eine nicht allzu große Abweichung von der exakten Extremstelle zu zwei Minima in der Freien Energie führt, sodass die numerische Berechnung einmal durchgeführt und die Messergebnisse anschließend interpoliert werden können. Das Resultat ist in Abb. 6.2 zu sehen. Zur Berechnung

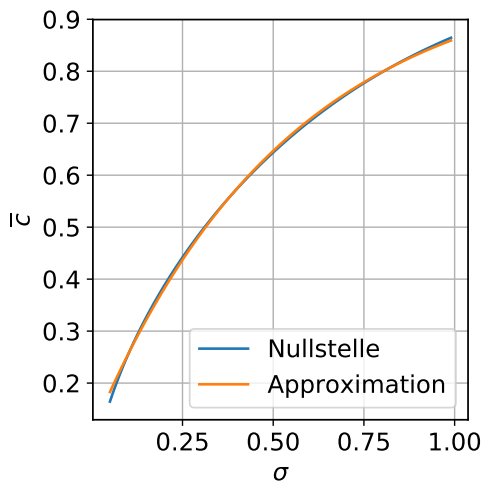


Abbildung 6.2: Ergebnis der numerischen Untersuchung der Bürstenenergie auf Energieminima. Zudem wurden die Messpunkte durch (6.13) approximiert.

der Extremstellen wurde die Ableitung der Bürstenenergie mit dem durch die Python Bibliothek 'scipy' zur Verfügung gestellte Newtonsolver auf Nullstellen untersucht. Anhand der Abb. 6.2 oder der Approximation der Messpunkte,

$$\bar{c}_{\text{approx}} = -0,9 \cdot e^{-1,85\sigma} + 1 \quad (6.13)$$

lässt sich somit eine ausreichende gute Näherung für die Extremstelle finden. In Abb. 6.3 sind einige Parameterkonstellationen aufgezeigt, unter denen die Bürstenenergie mit obigem Ansatz zwei Minima aufweist. In allen Fällen liegen diese nah an $c \rightarrow 1$ und bei einer deutlich geringeren Konzentration, sodass es Gebiete im System geben könnte, in denen kaum Flüssigkeit in die Bürste eindringt ($c = 1$) und solche, wo deutlich mehr Flüssigkeit eintritt. Eine komplette Entmischung, für die ein Energieminimum bei $c \approx 0$ vorliegen müsste, kann

auf diesem Weg aber nicht erreicht werden, da der Mischbarkeitsterm für $c \rightarrow 0$ gegen den endlichen Wert χ_0 strebt, während die Bürstenenergie divergiert. Dies ist nur

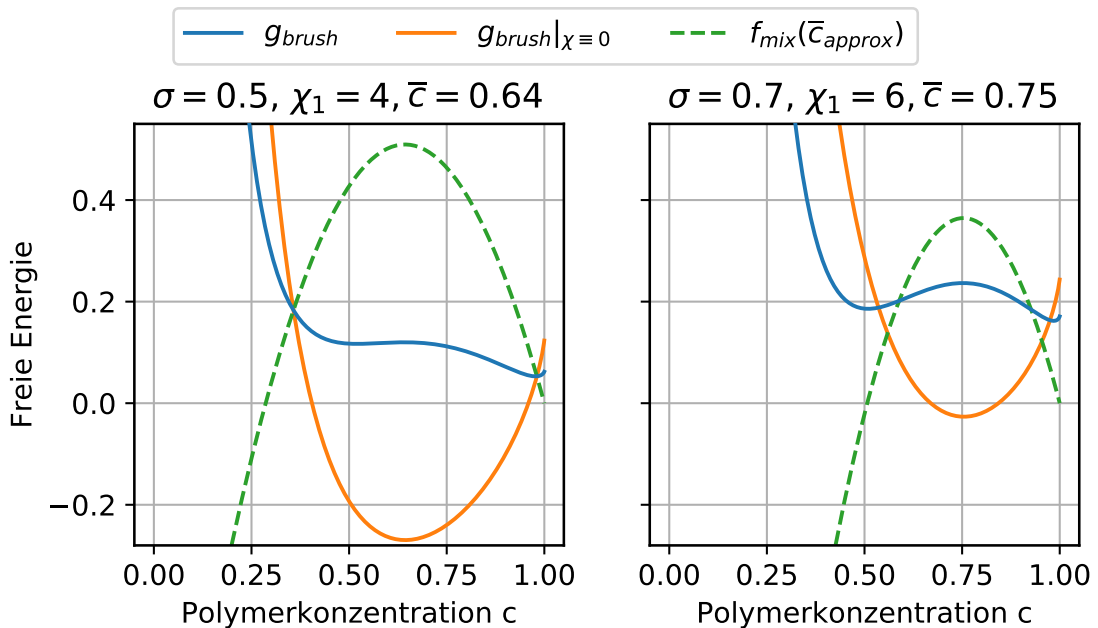


Abbildung 6.3: Zwei Parameterkonstellationen, unter denen die Bürstenenergie (blau) zwei Energieminima aufweist, sodass eine Entmischung von Substrat und Flüssigkeit auftreten kann. Zusätzlich sind die Bürstenenergie ohne Mischbarkeitsterm (orange) und der Mischbarkeitsterm (grün) dargestellt.

eine Möglichkeit die Freie Energie des System anzupassen, sodass sie mehrere Minima aufweist. Anderer Parameterkonstellationen können denselben Effekt haben. Noch physikalischer ist es, wenn weitere Ordnungen der Entwicklung (6.8) berücksichtigt werden.

7. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie sich ein Flüssigkeitstropfen auf einer Polymerbürste, die ein adaptives Substrat darstellt, zeitlich verhält und in welche Gleichgewichtszustände das System aus Tropfen und Substrat läuft. Dazu wurden zunächst grundlegende Überlegungen zur Dünnschichtgleichung angestellt und darauf aufbauend eine Gradientendynamik eingeführt, die die Höhenprofile der Flüssigkeit und der Polymerbürste beschreibt.

Die Untersuchung der Gleichgewichtszustände wurde zum einen analytisch und zum anderen durch das Berechnen mehrerer numerischer Simulationen angegangen. Die analytische Untersuchung flacher Filme wurde hierbei für die Grenzfälle dicker bzw. dünner Flüssigkeitsfilme vorgenommen und zeigte, wie sich die Film- und Substrathöhe im entsprechenden Fall einstellt. Dazu musste teilweise auf numerische Berechnungen zurückgegriffen werden. Im Falle dicker Filme stellt sich die Substrathöhe abhängig von der Polymerlänge und der Packungsdichte des Substrats ein. Im Grenzfall dünner flacher Filme konnte für die Filmhöhe eine explizite Form berechnet werden.

Die weiteren analytischen Berechnungen bezogen sich auf Tropfen. Es konnte gezeigt werden, dass ein Tropfen auf einem festen Substrat eine Paraboloidform aufweist, die unter gewissen Näherungen auch auf der Polymerbürste auftritt.

Die daran anschließende Analyse der Gleichgewichte geschah mittels der numerischen Simulationen und zeigte, wie sich die Flüssigkeit unter Variation eines Parameters auf den Flüssigkeitsfilm und das Substrat aufteilt. Außerdem wurde die Entwicklung der Kontaktwinkel beobachtet und dabei festgestellt, dass sich die Benetzungseigenschaft nicht wirklich verändert. Dies liegt daran, dass in den Ausdruck $f_{\text{wet}}(h)$ der Benetzbarkeit weder die untersuchten Parameter noch die Substrathöhe eingehen. Der über $f_{\text{wet}}(h)$ definierte Kontaktwinkel gilt für große Tropfen, sodass für kleine Tropfen durchaus Abweichungen beobachtet werden konnten, die allerdings auf das geringe Volumen des Tropfens zurückzuführen sind. Im Gegensatz zu der gleichbleibenden Benetzbarkeit war eine Veränderung der wetting ridge durch eine Analyse der an ihr gemessenen Kontaktwinkel möglich.

Es folgte die Untersuchung der Dynamik des Systems. Hierzu wurden die verschiedenen Materialflüsse und die damit zusammenhängenden Dissipationen näher untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Materialflüsse in der Flüssigkeitsschicht und im Substrat der Kontaktregion entspringen und sich mit der Zeit auf das gesamte System ausbreiten. Der Materialfluss zwischen diesen beiden Bereichen findet im Gegensatz dazu zunächst über das gesamte System verteilt statt und fokussiert sich mit der Zeit immer mehr auf die Kontaktregion. Eben dieses Verhalten konnte auch für die Dissipationen, die durch die drei betrachteten Materialflüsse auftreten, festgestellt werden. Zudem konnte beobachtet werden, dass das Erreichen eines stabilen Zustands je nach Parameterwahl zeitlich durch die Diffusion innerhalb des Substrats oder den Materialaustausch zwischen Flüssigkeitsfilm und Bürste limitiert ist.

Im letzten Kapitel wurde der Term der zugrundeliegenden Bürstenenergie so weit angepasst, dass eine Entmischung von Substrat und Flüssigkeitsfilm möglich ist. Dazu wurden neben einigen analytischen Überlegungen explizit Systeme genannt, bei denen eine Entmischung auftreten könnte.

Als weiteren Schritt könnte man diese Systeme nun mit der Simulation berechnen lassen und sich die Entmischung dabei näher anschauen. Eine Erweiterung des Mischbarkeitsterms auf höhere Ordnungen könnte die Entmischung verstärken oder sogar mehr als nur zwei Bereiche unterschiedlicher Konzentrationen hervorrufen. Daher könnte auch

dies mittels der Simulation tiefergehend untersucht werden. Außerdem könnte der Ausdruck der Benetzbarkeit erweitert werden, um auch den Einfluss der Bürste auf diesen Term zu realisieren. In dieser Arbeit wird die Benetzbarkeit bisher nur über den Zustand des Flüssigkeitsfilms verändert, sodass der Kontaktwinkel an der Flüssigkeits-Gas Grenzschicht für die meisten Parameterkonstellationen einen konstanten Wert annimmt.

A. Vertiefung: Parameteranalyse der Gleichgewichtszustände

Die in Abschnitt 4.2 durchgeführte Analyse beschränkt sich in den einzelnen Teilabschnitten auf einen variablen Parameter. Für eine tiefergehende Analyse wird daher im Folgenden jeweils ein zusätzlicher Parameter variiert, um noch mehr Erkenntnisse über den Einfluss der Parameter zu erlangen.

A.1. Einfluss der Packungsdichte

Einige Ergebnisse der erweiterten Analyse sind zur besseren Vergleichbarkeit in Abb. A.1 dargestellt. Die Polymerlänge \tilde{l} wurde mit Werten zwischen 0,1 und 0,23 variiert. Mit steigendem \tilde{l} nimmt das Bürstenvolumen für ein konstantes σ zu. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 bei der Untersuchung der Packungsdichte festgehalten wurde, kann die berechnete Substrathöhe in einer Näherung als Maß des Bürstenvolumens angesehen werden. Insgesamt führt eine größere Polymerlänge also zu einem größeren Aufnahmevermögen der Bürste.

Die Oberflächenspannung $\tilde{\gamma}$ wurde mit Werten zwischen 0,05 und 0,15 variiert, wobei

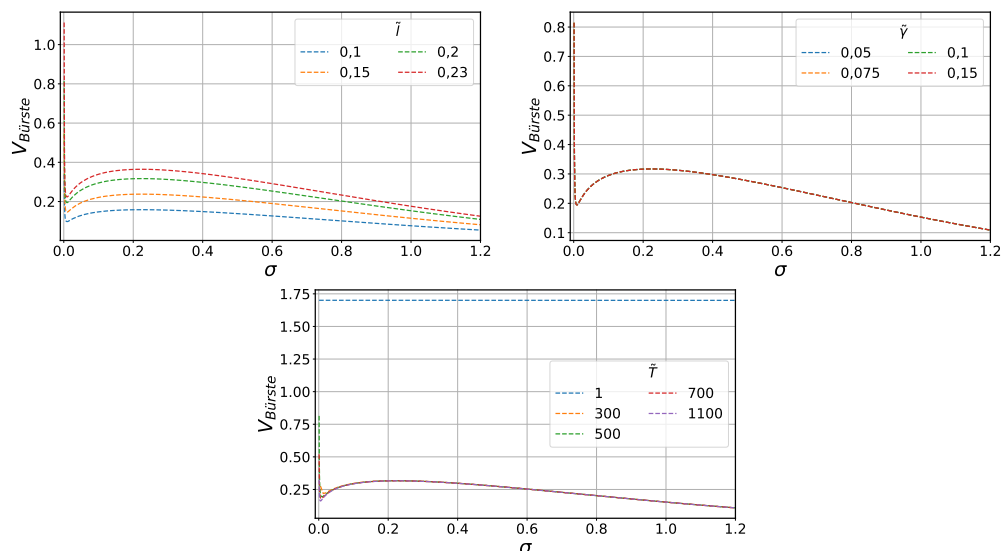


Abbildung A.1: Vergleich des Bürstenvolumens unter verschiedenen Parameterkonstellationen mit variabler Packungsdichte σ . Sofern nicht explizit in der Legende angegeben, lauten die Parameter $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. Das Gesamtvolumen beträgt $V_{\text{ges}} = 1,75$.

dies keinen merklichen Einfluss auf das Bürstenvolumen hat. Dies liegt daran, dass die Grenzflächenspannung die Krümmung von ζ skaliert, die Bürstenhöhe aber fast überall eine verschwindende Krümmung hat.

Die entdimensionalisierte Temperatur \tilde{T} wurde für Werte zwischen 1 und 1100 variiert. Wie man Abb. A.1 entnehmen kann, weist das Bürstenvolumen für $\tilde{T} \geq 300$ ein nahezu gleichbleibendes Verhalten auf. Für besonders niedrige Temperaturen gibt es eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten, da die Bürsteneigenschaften durch die durch \tilde{T} skalierte Bürstenenergie kaum zur Entwicklung des Systems beitragen. Obwohl es in Abb. A.1 so aussieht, als sei das Bürstenvolumen für alle Packungsdichten konstant, nimmt es auch für eine niedrige Temperatur ab. In diesem Fall jedoch erst ab der vierten Nachkommastelle.

A.2. Einfluss der Polymerlänge

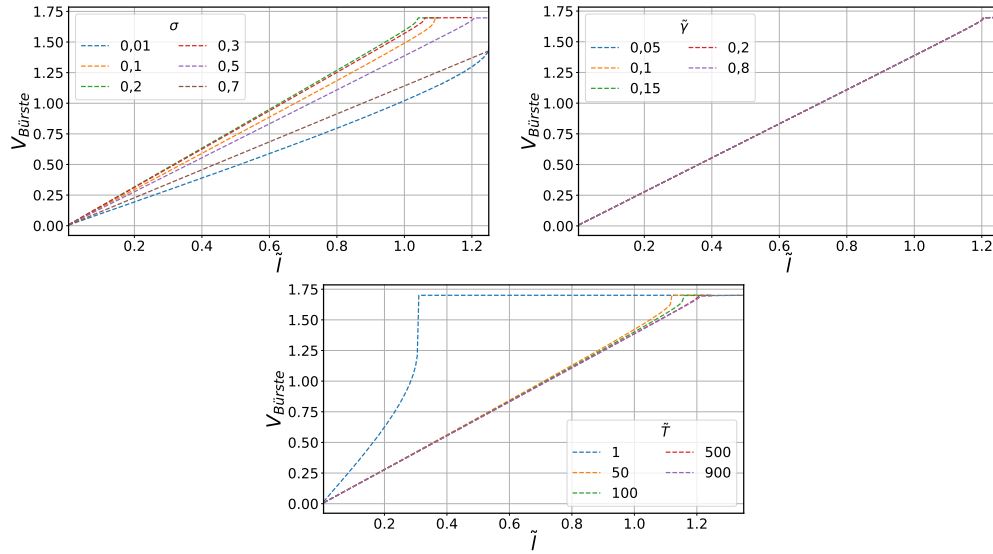


Abbildung A.2: Vergleich des Bürstenvolumens unter verschiedenen Parameterkonstellationen mit variabler Polymerlänge \tilde{l} . Sofern nicht explizit in der Legende angegeben, lauten die Parameter $\tilde{\sigma} = 0,5$, $\tilde{\gamma} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. Das Gesamtvolumen beträgt $V_{\text{ges}} = 1,75$.

Die Packungsdichte wurde zur Analyse zwischen $\sigma = 0,01$ und $\sigma = 0,7$ variiert. Mit steigender Packungsdichte verschiebt sich die kritische Polymerlänge, unter der ein maximales Bürstenvolumen vorliegt, zunächst zu kleineren und anschließend zu größeren Polymerlängen. Dabei tritt der Wechsel von sinkender zu steigender Polymerlänge in dem Intervall $0,1 < \sigma < 0,3$ auf, sodass der Punkt vermutlich mit der Extremstelle der Bürstenenergie unter Variation von σ zusammenfällt (vgl. dazu Abb. 4.2).

Des Weiteren wurde die Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}$ für Werte zwischen 0,05 und 0,8 variiert. Wie auch bei der Analyse der Packungsdichte hat dieser Parameter aus demselben Grund, dass er lediglich die zum Großteil verschwindend geringe Krümmung von ζ skaliert, keinen Einfluss auf die beiden Volumina.

Schlussendlich wurde noch die Temperatur \tilde{T} für Werte zwischen 1 und 900 variiert. Eine steigende Temperatur verschiebt den Wert der kritischen Polymerlänge nach oben. Gerade für eine kleine Temperatur ist dieser Wert für \tilde{l} deutlich geringer als für größere Temperaturen, was an der in diesem Fall sehr kleinen Bürstenenergie liegt. Da diese aufgrund der Skalierung durch \tilde{T} klein ist, kann der Tropfen vergleichsweise leicht in das Substrat diffundieren.

A.3. Einfluss der Grenzflächenspannung

In Abschnitt 4.2.3 wurde gezeigt, dass sich die Volumina unter einer Variation der Grenzflächenspannung nur geringfügig verändern. Wie Abb. A.3 zu entnehmen ist, ist diese Entwicklung für die meisten Parameterkonstellationen ähnlich. Die zusätzliche Variation führt fast ausschließlich zu einer einheitlichen Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Volumen, hat aber nur für wenige Grenzfälle einen davon abweichenden Einfluss auf die jeweilige Entwicklung. So fällt zum Beispiel bei der zusätzlichen Variation der Packungsdichte nur für sehr kleine σ eine Veränderung der Entwicklung auf. Dies ist

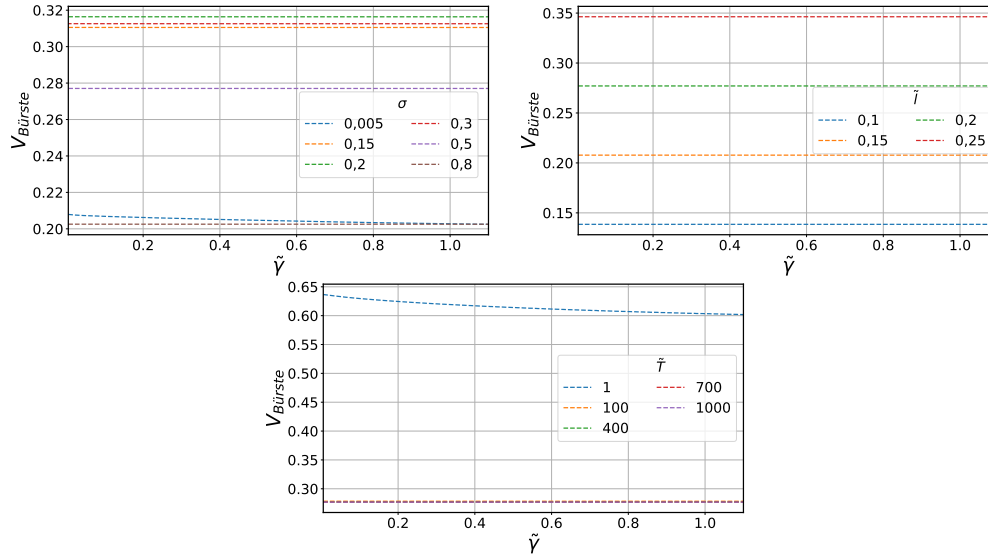


Abbildung A.3: Vergleich des Bürstenvolumens unter verschiedenen Parameterkonstellationen mit variabler Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}$. Sofern nicht explizit in der Legende angegeben, lauten die Parameter $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. Das Gesamtvolumen beträgt $V_{ges} = 1,75$.

dadurch erkennbar, dass die entsprechende Messkurve deutlich von dem konstanten Erscheinungsbild der Messkurven für größere Werte von σ abweicht. Wie schon bei anderen Messungen festgestellt werden konnte, tritt bei $\sigma \approx 0,2$ eine Veränderung in den Gleichgewichtszuständen auf. Bis zu diesem ungefähren Wert steigt das Bürstenvolumen an, bevor es wieder absinkt. Für große Packungsdichten fällt das Bürstenvolumen unter das einer sehr geringen Packungsdichte.

Auch wurde bereits festgestellt, dass das Bürstenvolumen mit steigender Polymerlänge \tilde{l} ansteigt. Hier zeigt sich besonders gut, dass das Substrat im Gleichgewichtszustand in einer guten Näherung als flach angesehen werden kann, da die Bürstenhöhe linear mit \tilde{l} skaliert (siehe dazu Abb. 4.2) und in diesem Fall dann auch das eingenommene Volumen. Und tatsächlich führen die äquidistanten Werte von \tilde{l} zu einem äquidistanten Volumenanstieg.

Die zusätzliche Variation der Temperatur zeigt, dass die Bürstenvolumina für große Werte von \tilde{T} nah beieinander liegen. Für kleine Temperaturen ist das Bürstenvolumen jedoch deutlich erhöht. In diesem Fall entwickelt sich dieses auch mit steigender Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}$ und weicht damit stark von dem fast konstanten Verhalten der anderen Kurven ab. Wie in den vorherigen Abschnitten auch, lässt sich dieses Verhalten mit der sehr kleinen Bürstenenergie erklären, die durch \tilde{T} vollständig skaliert wird. Da die Energie klein ist, kann der Einfluss der Grenzflächenspannung gegenüber dem Einfluss der Bürste überwiegen.

A.4. Einfluss der Temperatur

Die Packungsdichte σ wurde zwischen $\sigma = 0,005$ und $\sigma = 0,8$ variiert. Bei einer kleinen Packungsdichte existiert ein Temperaturintervall, in welchem die Bürste ein maximales Volumen einnimmt. Dieses Intervall wird mit zunehmender Packungsdichte kleiner. Für größere Werte von σ bildet sich überhaupt keine Bürste mit maximalem Volumen aus.

Das maximale Volumen der Bürste wird neben der Flüssigkeitsmenge durch die repulsiv wirkenden Kräfte zwischen Substrat und Flüssigkeit begrenzt. Der Flüssigkeitsfilm kann aufgrund des Trennungsdrucks nicht beliebig dünn werden, da ansonsten die Freie Energie divergieren würde. Genauso ist auch das minimale Volumen der Bürste begrenzt, da eine verschwindende Substrathöhe ebenfalls zu einer Divergenz der Freien Energie führen würde. Da das maximale Volumen lediglich durch die Höhe h der Flüssigkeit bestimmt wird, ist dieses für alle Packungsdichten identisch. Dass sich überhaupt ein maximales Bürstenvolumen ausbildet liegt daran, dass die Bürstenenergie mit \tilde{T} skaliert wird und für kleine Werte gegen Null geht, sodass die Flüssigkeit aus dem Tropfen besonders leicht ins Substrat diffundieren kann. Im Vergleich mit Abb. A.2 lässt sich beobachten, dass das dort auftretende, maximale Bürstenvolumen bei einer Variation der Polymerlänge \tilde{l} mit dem hier gemessenen Bürstenvolumen zusammenfällt. Da in-

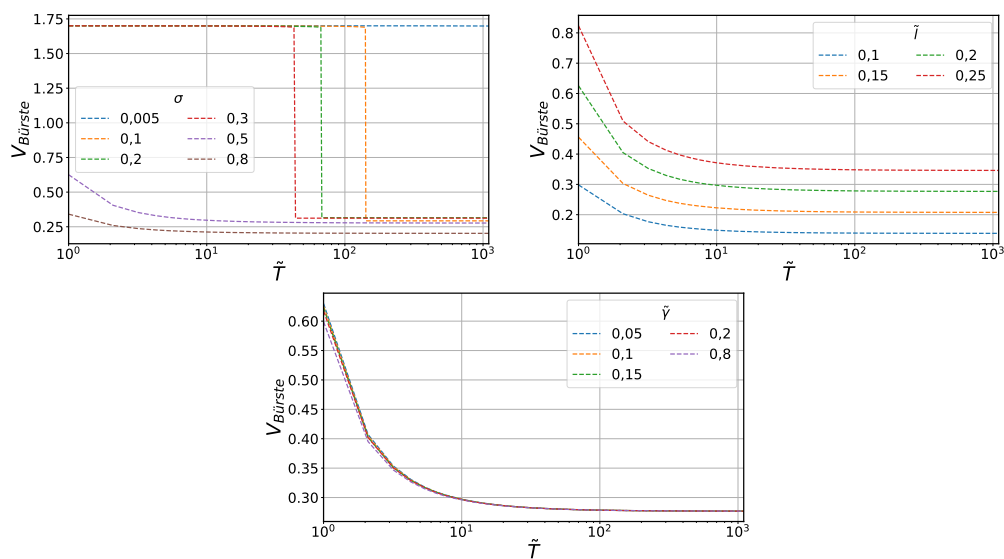


Abbildung A.4: Vergleich des Bürstenvolumens unter verschiedenen Parameterkonstellationen mit variabler Temperatur \tilde{T} . Sofern nicht explizit angegeben, lauten die Parameter $\sigma = 0,5$, $\tilde{l} = 0,2$, $\tilde{y} = 0,1$, $\tilde{T} = 500$, $\tilde{D} = 1 \cdot 10^{-4}$ und $\tilde{M} = 1 \cdot 10^{-3}$. In allen Fällen ist die T -Achse logarithmisch skaliert. Das Gesamtvolumen beträgt $V_{\text{ges}} = 1,75$.

nerhalb der Simulation das Gesamtvolumen, mit dem die Simulation gestartet wird, nicht verändert wurde, ist dieses Ergebnis in sich konsistent. Anders als das maximale Bürstenvolumen ist das minimale Bürstenvolumen durch den Bürstenzustand bestimmt. Wie in Abb. 4.2 festgestellt werden kann, hängt der Gleichgewichtszustand der Bürste unter anderem von der Packungsdichte ab. Und wie bereits zuvor, kann auch hier in einer Näherung die Bürstenhöhe im Gleichgewicht als nahezu flach betrachtet werden, sodass die Ergebnisse aus Abb. 4.2 auf die Entwicklung des Volumens, wie es in Abb. 4.6 zu sehen ist, übertragen werden können. Diese Entwicklung, dass für sehr kleine Packungsdichten das Volumen groß ist aber zunehmend abnimmt, für größere Packungsdichten bis $\sigma \approx 0,2$ ansteigt und für noch größere Packungsdichten wieder abnimmt, lässt sich in Abb. A.4 beobachten. Die Messung mit $\sigma = 0,005$ blieb bis zur größten betrachteten Temperatur $T = 1100$ im Maximum der Bürstenenergie, sodass angenommen werden kann, dass $\sigma = 0,005$ in den Bereich der sehr kleinen Packungsdichten fällt. Die restlichen Messungen mit größeren Packungsdichten spiegeln die Entwicklung des minimalen Bürstenvolumens wie oben beschrieben ebenfalls wieder.

In einem weiteren Schritt wurde die Polymerlänge zwischen $0,1 \leq \tilde{l} \leq 0,25$ variiert. Mit steigendem Wert nimmt auch das Bürstenvolumen zu. Dies geschieht aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen der Gleichgewichtshöhe der Bürste und der Polymerlänge in äquidistanten Schritten für eine äquidistante Schrittweite von \tilde{l} .

Ähnlich wie bei der Variation der Grenzflächenspannung in den vorangegangenen Abschnitten, hat diese auch bei einer variablen Temperatur keinen nennenswerten Einfluss. Besonders bei großen Temperaturen verlaufen die Messkurven deckungsgleich und der Einfluss von $\tilde{\gamma}$ verschwindet. Für kleine Temperaturen lässt sich ein minimaler Unterschied im Bürstenvolumen feststellen. Die verschiedenen Werte der Grenzflächenspannung liegen zwischen 0,05 und 0,8. Mit einer steigenden Grenzflächenspannung sinkt das Bürstenvolumen bei kleinen Temperaturen minimal. Unter kleinen Temperaturen wird der Einfluss der Bürste auf die Dynamik gering und der Einfluss der Grenzflächenspannung nimmt im Vergleich dazu zu. Bei größeren Temperaturen ist der Einfluss der Bürste jedoch zu stark, als dass der Einfluss der Oberflächenspannung beobachtbar wäre.

Literaturverzeichnis

- [1] V. A. Baulin und A. Halperin. “Signatures of a Concentration-Dependent Flory X Parameter: Swelling and Collapse of Coils and Brushes”. In: *Macromolecular Theory and Simulations* 12 (2003). DOI: 10.1002/mats.200350014.
- [2] M. Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung*. Springer-Lehrbuch. [New York]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 3540337962.
- [3] H.-J. Butt u. a. “Adaptive Wetting-Adaptation in Wetting”. In: *Langmuir* 34 (2018), S. 11292. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01783.
- [4] N. V. Churaev und V. D. Sobolev. “Prediction of contact angles on the basis of the Frumkin-Derjaguin approach”. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 61 (1995), S. 1–16. DOI: 10.1016/0001-8686(95)00257-Q.
- [5] M. Doi. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press, 2013. ISBN: 9780199652952.
- [6] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2010. ISBN: 978-1-4419-1833-8.
- [7] A. Harish. *Finite Element Method – What Is It? FEM and FEA Explained*. Abgerufen: 17.3.2020. URL: <https://www.simscale.com/blog/2016/10/what-is-finite-element-method/>.
- [8] *oomph-lib: The Finite Element Method*. Abgerufen: 25.3.2020. URL: <http://oomph-lib.maths.man.ac.uk/doc/intro/html/index.html>.
- [9] M. N. Popescu u. a. “Precursor films in wetting phenomena”. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012), S. 243102. DOI: 10.1088/0953-8984/24/24/243102.
- [10] R. Cimrman. *Notes on solving PDEs by the Finite Element Method*. Abgerufen: 26.3.2020. 24.3.2020. URL: https://sfepy.org/doc-devel/solving_pdes_by_fem.html.
- [11] H. R. Schwarz und N. Köckler. *Numerische Mathematik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011. ISBN: 978-3-8348-1551-4.
- [12] J. U. Sommer. “Adsorption–Attraction Model for Co-Nonsolvency in Polymer Brushes”. In: *Macromolecules* 50 (2017), S. 2219. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02231.
- [13] U. Thiele. “Recent advances in and future challenges for mesoscopic hydrodynamic modelling of complex wetting”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 553 (2018), S. 487. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.049.
- [14] U. Thiele und S. Hartmann. “Gradient dynamics model for drops spreading on polymer brushes”. In: *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* (2020). (at press). eprint: <http://arxiv.org/abs/1910.10582>.

Plagiatserklärung der / des Studierenden

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über _____
_____ selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen
Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen
der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn
nach entnommenen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung
kenntlich gemacht worden sind.

(Datum, Unterschrift)

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung
von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung
der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

(Datum, Unterschrift)