

BACHELORARBEIT

Statik und Dynamik von Benetzungskämmen adaptiver Substrate

Statics and dynamics of wetting ridges of adaptive substrates

Eingereicht von
DANIEL GREVE

13. September 2021

Erstgutachter
Prof. Dr. Uwe THIELE

Zweitgutachterin
Priv.-Doz. Dr. Svetlana GUREVICH

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Fachbereich Physik
Institut für Theoretische Physik

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Statik und Dynamik der Benetzung adaptiver Substrate mit besonderem Augenmerk auf den Einfluss und die Form von Benetzungskämmen untersucht. Mit einem mesoskopischen Modell eines Tropfens auf einer Polymerbürste und einfachen Annahmen über die Form eines Benetzungskamms wird gezeigt, dass im Falle eines unendlich großen Tropfens der Kontaktwinkel des Tropfens durch das Young'sche Gesetz bestimmt wird, während die Form des Benetzungskamms einer Entsprechung des Neumann'schen Gesetzes unterliegt, sofern die Höhe des Benetzungskamms groß gegenüber der Prekursorfilmhöhe ist. Nach der numerischen Bestätigung dieser statischen Gesetzmäßigkeiten wird eine charakteristische stick-slip-Bewegung untersucht. Es stellt sich heraus, dass beim Ablösen eines Tropfens vom Benetzungskamm die *Gibbs-inequality* erfüllt wird, was wiederum auf ein Abflachen des Benetzungskamms zu Beginn der slip-Bewegung zurückzuführen ist. Die anschließende Einordnung der stick-slip-Bewegung ins Gesamtbild der erzwungenen Benetzung impliziert die Vermutung, dass diese in Geschwindigkeitsbereichen auftritt, in denen der Kontaktwinkel stationärer Strömungszustände trotz einer Geschwindigkeitserhöhung abnimmt und in denen die Zeitskala des Aufbaus von Benetzungskämmen vergleichbar zur Zeitskala der Tropfenbewegung ist.

Abstract

In this thesis we study static und dynamic wetting of adaptive substrates with special interest in the influence and shape of wetting ridges. Using a mesoscopic model for a droplet on a polymer brush and some basic assumptions of the shape of the wetting ridge, we derive that the contact angle of an infinitely large drop is still governed by Young's law whereas the shape of the wetting ridge obeys an equivalent of Neumann's law, if the height of the wetting ridge is great compared to the precursor film height. Following numerical confirmation of the statics, we examine a characteristic stick-slip-motion and discover that the depinning of a droplet from the wetting ridge is governed by the Gibbs-inequality, which is satisfied due to a flattening of the wetting ridge at the slip onset. Looking at the bigger picture of velocity domains of forced wetting, we suggest that stick-slip-motion occurs when the dynamic contact angle of stationary states decreases in spite of an increase of the velocity and when characteristic time scales of ridge growth and droplet motion become comparable.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
1.1. Adaptive Substrate	6
1.2. Kontaktwinkel und Benetzungskamm	7
1.3. Stick-slip-Bewegung	8
1.4. Aufbau und Methodik	9
2. Mesoskopisches Modell	10
2.1. Dünnfilmgleichung	10
2.2. Gradientendynamik	12
2.3. Beiträge zur freien Energie	13
2.3.1. Oberflächenenergie	13
2.3.2. Benetzungspotential	15
2.3.3. Polymerbürste	15
2.4. Kopplung der Dünnfilmgleichungen und Advektionsterm	16
2.5. Entdimensionalisierung	17
2.6. Zusammenfassung des Modells	19
3. Analytische Untersuchung der Gleichgewichtszustände	21
3.1. Darstellungen der definierenden Differentialgleichung	21
3.1.1. Nebenbedingung für Volumenerhaltung	21
3.1.2. Mechanisches Analogon	22
3.2. Tropfen und ebene Filme	23
3.2.1. Tropfen	23
3.2.2. Flacher Film	25
3.3. Benetzungskamm	25
3.3.1. Krümmung	26
3.3.2. Steigungs- und Kontaktwinkel	26
3.3.3. Young'sches Gesetz	27
3.3.4. Neumann'sches Gesetz	28
3.3.5. Höhe des Benetzungskamms	31
3.3.6. Auswirkung endlicher Tropfengröße auf die Kontaktwinkel .	31
3.4. Langwellennäherung	33
4. Numerische Untersuchung der Gleichgewichte	34
4.1. Randbedingungen	34

4.2. Variation der Grenzflächenenergie	36
4.3. Variation der Bürstenparameter	37
4.4. Zusammenfassung Gleichgewichtszustände	40
5. Stick-slip-Bewegung	41
5.1. Randbedingungen	41
5.2. Beschreibung der Bewegung	42
5.3. Freie Energie und Energiedissipation	44
5.4. Variation der Geschwindigkeit	46
5.5. Parametervariationen	48
6. Erzwungene Benetzung	50
6.1. Kleine Geschwindigkeiten - Rotierende Neumann-Beziehung	50
6.2. Große Geschwindigkeiten	52
6.3. Einfluss der Transferkonstanten	54
7. Fazit und Ausblick	57
A. Erweiterte Betrachtungen der Kontaktwinkelgesetze	59
A.1. Bedingung für die Äquivalenz von Neumann- und Modellbeziehung	59
A.2. Rechnung in Langwellennäherung	61
A.3. Modifikation - Exaktes Neumann-Gesetz	63

1. Einleitung

Gerade wegen ihrer Allgegenwärtigkeit schenken wir Be- und Entnetzungsphänomene im Alltag häufig wenig Beachtung. Schon die Bewegung von Regentröpfchen auf einer Fensterscheibe, aber auch jedes beschichtete, bemalte oder lackierte Produkt ist Zeugnis eines Benetzungsphänomens. Obwohl ihre systematische Untersuchung bereits vor über 200 Jahren mit Arbeiten von Young und Laplace begann, sind Benetzungsphänomene noch immer Gegenstand aktueller Forschung, wobei ein Schwerpunkt auf den Benetzungsphänomenen auf weichen und adaptiven Substraten liegt. Ein besseres Verständnis dieser ist auch deshalb entscheidend, da zunehmend technische Anwendungen aufkommen, die sich das teilweise stark abweichende Benetzungsverhalten gegenüber festen Substraten zunutze machen.

Ziel dieser Arbeit ist ein erweitertes Verständnis des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf adaptiven Substraten, wobei besonderes Augenmerk auf die mesoskopischen Wechselwirkungen im Bereich von Benetzungskämmen gelegt wird, da diese das makroskopische Verhalten maßgeblich beeinflussen können. Dabei rücken besonders die vorliegenden Kontaktwinkel in den Fokus, die sowohl im statischen als auch im dynamischen Fall ein Mittel zur Untersuchung und Charakterisierung der Benetzung sind.

1.1. Adaptive Substrate

Bei adaptiven Substraten handelt es sich um Substrate, deren Eigenschaften sich unter äußeren Einflüssen wie der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, elektrischer und magnetischer Felder oder den Kontakt mit Flüssigkeiten ändern [5]. Zu den möglichen „Adaptionen“ des Substrats an die veränderten Begebenheiten zählt der Stofftransport durch die Substrat-Flüssigkeit-Oberfläche bei Kontakt mit einer Flüssigkeit, der beispielsweise beim „Aufschwellen“ von Polymerbürsten auftritt. Bei einer Polymerbürste handelt es sich um Polymerketten, die einseitig an ein darunterliegendes Substrat gebunden sind, wobei in einem strengerem Sinne zusätzlich eine hohe Dichte der Polymerketten gefordert wird, sodass die Eigenschaften der Polymerbürste maßgeblich von den gegenseitigen Wechselwirkungen der Polymerketten bestimmt wird (vgl. [4]). Durch das Aufschwellen von Polymerbürsten kommt es zu einem deutlich veränderten Benetzungsverhalten gegenüber dem auf festen Substraten [11].

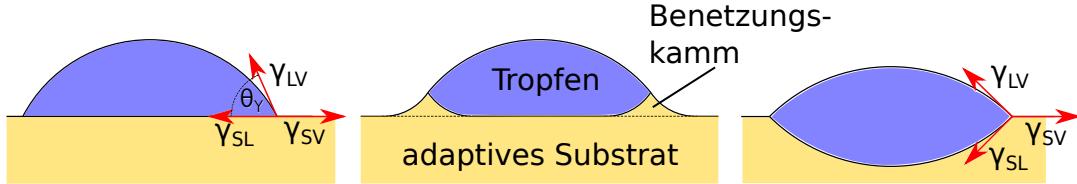


Abbildung 1: (Darstellung angelehnt an [15]) Von links nach rechts ist ein Tropfen auf einem starren Substrat, einem adaptiven Substrat und einer Flüssigkeit dargestellt. Beim adaptiven Substrat tritt in der Kontaktregion ein Benetzungskamm auf, der hier vergrößert dargestellt ist. Die Fälle links und rechts können als Grenzfälle interpretiert werden, hier lassen sich die Kontaktwinkel wie bspw. der Young'sche Kontaktwinkel θ_Y beim starren Substrat aus einem Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen γ_{LV} , γ_{SV} und γ_{SL} an der Kontaktlinie ermitteln.

1.2. Kontaktwinkel und Benetzungskamm

Für die Kontaktwinkel, die an der Drei-Phasen-Kontaktlinie eines Flüssigkeitstropfens auf einem Substrat vorliegen, gibt es zwei zentrale Grenzfälle, die makroskopisch durch ein Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen an der Drei-Phasen-Kontaktlinie beschrieben werden [15], siehe Abbildung 1. Im Grenzfall eines starren Substrats wird der Kontaktwinkel durch das Young'sche Gesetz beschrieben, das sich beispielsweise durch eine Variation der Grenzflächenenergien herleiten lässt (siehe [19]). Mit den Flüssigkeit-Gas-, Substrat-Flüssigkeit- und Substrat-Gas-Grenzflächenspannungen γ_{LV} , γ_{SL} und γ_{SV} ist es nützlich, den Spreitungsparameter $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL})$ einzuführen, mit dem sich als Bedingung für partielle Benetzung und das Auftreten von Tropfen das Kriterium $S < 0$ ergibt [6, Kap. 1.2.1]. Aus dem lateralen Kräftegleichgewicht ergibt sich dann das Young'sche Gesetz, mit dem für den Kontaktwinkel θ_Y des Tropfens der Zusammenhang

$$S = \gamma_{LV}(\cos \theta_Y - 1) \quad (1.1)$$

gilt. Für den Fall eines flüssigen Substrats entfällt die Einschränkung, dass γ_{SL} und γ_{SV} im 180° Winkel vorliegen. Hier stellt sich ebenfalls unter der Bedingung $S < 0$ ein vektorielles Kräftegleichgewicht ein, das als Neumann'sches Gesetz bezeichnet wird [6, Kap. 1.2.4]. Bei adaptiven oder elastischen Substraten ist die Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche durch Materialtransfer (Aufschwellen) bzw. elastisches Verhalten deformierbar. Im Falle weicher Substrate treten diese Deformationen jedoch nur auf einer elastokapillaren Skala auf und auch bei adaptiven Substraten wie Polymerbürsten sind sie meist klein gegenüber der Ausdehnung des Tropfens [2]. Dabei

tritt an der Drei-Phasen-Kontaktlinie ein Benetzungskamm wie in Abbildung 1 auf. Im Grenzfall, in dem die Größenordnung der elastokapillaren Skala klein gegenüber der Größenordnung des Tropfens ist, wird der makroskopische Kontaktwinkel eines Tropfens auf einem elastischen Substrat weiterhin durch das Young'sche Gesetz beschrieben, während die Winkel am Benetzungskamm auf der elastokapillaren Skala durch das Neumann'sche Gesetz festgelegt werden [2]. Über diesen Grenzfall hinausgehend unterliegen die Form und die Kontaktwinkel von Tropfen auf weichen Substraten komplexen Gesetzmäßigkeiten und sind Gegenstand aktueller Forschung (siehe [10], [15]). Bemerkenswert ist, dass Ergebnisse in [8] darauf hindeuten, dass die Kontaktwinkel am Benetzungskamm auch im dynamischen Fall eines bewegten Tropfens bei kleinen Geschwindigkeiten dem Neumann'schen Gesetz unterliegen, während das Young'sche Gesetz dort seine Gültigkeit verliert.

1.3. Stick-slip-Bewegung

Eine markante empirische Auffälligkeit bei der erzwungenen Benetzung weicher oder adaptiver Substrate gegenüber festen Substraten ist das mögliche Auftreten einer sogenannten stick-slip-Bewegung. Dabei haftet die Drei-Phasen-Kontaktlinie trotz einer Vergrößerung des Kontaktwinkels an einer Stelle (stick-Phase). Daraufhin relaxiert das System an einem gewissen Punkt abrupt, die Kontaktlinie „springt“ nach vorn und der Kontaktwinkel reduziert sich wieder (slip-Phase). Dies wird beispielsweise bei der Vergrößerung eines ruhenden Tropfens durch die Injektion von Flüssigkeit ([13] - Polymerbürsten, [12] - viskoelastisches Substrat) oder dem stetigen Befüllen zylindrischer Gefäße ([7] - weiches Substrat) experimentell beobachtet. Ein bemerkenswerter Unterschied zu anderen bekannten stick-slip-Phänomenen ist, dass die stick-slip-Bewegung auf weichen und adaptiven Substraten nicht auf die Rheologie des Substrats zurückgeführt wird, sondern darauf, dass die Kontaktlinie in der stick-Phase am selbst-induzierten Benetzungskamm haftet und sich in der slip-Phase von diesem ablöst [7].

1.4. Aufbau und Methodik

In dieser Arbeit wird anhand des Modells eines Flüssigkeitsfilms auf einer Polymerbürste die Statik und Dynamik der Benetzungskämme adaptiver Substrate untersucht. Dazu wird in Abschnitt 2 ein einfaches mesoskopisches Modell eingeführt. In Abschnitt 3 werden die Gleichgewichtszustände des Modells analytisch untersucht und daraufhin in Abschnitt 4 mit den numerischen Ergebnissen einer Finite-Elemente-Simulation (FEM) verglichen. Bei der anschließenden Untersuchung der Dynamik wird sich auf den Fall der erzwungenen Benetzung beschränkt. Abschnitt 5 ist der stick-slip-Bewegung gewidmet, wobei wesentliche Charakteristiken der Bewegung, der Energiedissipation und Parameterabhängigkeiten näher betrachtet werden. In Abschnitt 6 werden Geschwindigkeitsbereiche der erzwungenen Benetzung untersucht, wobei ein besonderes Augenmerk auf dem Auftreten der stick-slip-Bewegung und den damit verbundenen Zeitskalen liegt.

Für alle vorgestellten Simulationsergebnisse wird die C++ FEM-Bibliothek OOMPH-LIB [9] verwendet, wobei die Zeitschritte durch ein BDF-Verfahren zweiter Ordnung (engl. „backward differentiation formula“) mit adaptiven Zeitschritten und adaptiver räumlicher Diskretisierung erfolgen.

2. Mesoskopisches Modell

Im Folgenden wird stufenweise ein Modell für die Bewegung einer Flüssigkeit auf einer Polymerbürste hergeleitet und motiviert. Dazu wird zunächst aus den Navier-Stokes-Gleichungen die Dünnfilmgleichung hergeleitet, die sich wiederum als Gradientendynamik eines freien Energie-Funktionalen schreiben lässt. Darauf aufbauend wird eine geeignete verallgemeinerte freie Energie motiviert und zur Gradientendynamik zweier gekoppelter Filme übergegangen. Um den Blick auf das Wesentliche zu erleichtern, werden Vereinfachungen zu Lasten der Allgemeinheit so früh wie möglich durchgeführt. Insbesondere wird zu einer räumlich eindimensionalen Formulierung übergegangen, wo es möglich ist.

2.1. Dünnfilmgleichung

Für eine inkompressible, viskose Flüssigkeit vereinfacht sich die Impulsbilanz aus den allgemeinen Navier-Stokes-Gleichungen für kompressible Fluide zu:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \vec{f} + \eta \Delta \vec{v}. \quad (2.1)$$

Dabei ist ρ die Dichte, \vec{v} das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit, p der Druck, \vec{f} eine externe Kraft und η die dynamische Viskosität. Im Falle sehr zäher Flüssigkeiten können die Trägheitsterme auf der linken Seite vernachlässigt werden. Kann außerdem die externe Kraft gemäß $\vec{f} = -\nabla V$ als Gradient eines Potentials V geschrieben werden, so lässt sich ein verallgemeinerter Druck $P = p + V$ einführen, mit dem sich die Gleichung zu

$$\eta \Delta \vec{v} = \nabla P \quad (2.2)$$

reduziert. Wegen der Inkompressibilität gilt zusätzlich die Kontinuitätsbedingung

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (2.3)$$

Wie der Name bereits suggeriert, beschreibt die Dünnfilmgleichung eine dünne Flüssigkeitsschicht auf einem Substrat. Bei Einschränkung auf eine Dimension x in Substrichtung wird diese durch das Höhenprofil $h(x,t)$ der 1D-Grenzfläche eindeutig beschrieben [3, Kap. 8.6.1]. Mit den Komponenten der Geschwindigkeit v_x und v_z werden die Randbedingungen

$$v_x|_{z=0} = 0, \quad v_z|_{z=0} = 0, \quad \partial_t h = v_z|_{z=h} - v_x|_{z=h} \partial_x h \quad (2.4)$$

verwendet, die einer no-slip-Randbedingung und einer no-penetration-Randbedingung an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Substrat ($z = 0$), bzw. der sogenannten kinematischen Randbedingung an der freien Oberfläche der Flüssigkeit ($z = h$) entsprechen. In letzterer berücksichtigt der erste Term auf der rechten Seite die Änderung der Höhe durch die Strömung in z -Richtung und der zweite die Änderung der Höhe durch eine Verschiebung des Profils in horizontaler Richtung. Mit einer typischen Längenskala l in x -Richtung, einer typischen Schichtdicke d in z -Richtung und einer typischen Zeitskala τ können reskalierte, dimensionslose Größen (mit Tilden) eingeführt werden:

$$\begin{aligned} x &= \tilde{x}l, & z &= \tilde{z}d, & t &= \tilde{t}\tau, \\ v_x &= \tilde{v}_x \frac{l}{\tau}, & v_z &= \tilde{v}_z \frac{d}{\tau}, & P &= \tilde{P} \frac{\eta l^2}{d^2 \tau}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Der wesentliche Schritt zur Herleitung der Dünnfilmgleichung ist die Einführung eines Kleinheitsparameters

$$\delta = \frac{d}{l} \ll 1, \quad (2.6)$$

mit dem sich mit den reskalierten Größen aus Gleichung 2.2 komponentenweise

$$(\delta^2 \partial_{\tilde{x}\tilde{x}}^2 + \partial_{\tilde{z}\tilde{z}}^2) \tilde{v}_x = \partial_{\tilde{x}} \tilde{P} \quad (2.7)$$

$$\delta^2 (\delta^2 \partial_{\tilde{x}\tilde{x}}^2 + \partial_{\tilde{z}\tilde{z}}^2) \tilde{v}_z = \partial_{\tilde{z}} \tilde{P} \quad (2.8)$$

ergibt. Betrachtet wird nur die niedrigste Ordnung in δ . Da im Folgenden nur noch die reskalierten Größen verwendet werden, wird auf die Tilden verzichtet. Aus Gleichung 2.8 folgt $\partial_z P = 0$ und damit $P = P(x)$ was wiederum die Durchführung der z -Integrationen in Gleichung 2.7 ermöglicht. Es ergibt sich

$$v_x(x, z) = f(x)z + \frac{1}{2}(\partial_x P(x))z^2 \quad (2.9)$$

mit einer von x abhängigen Integrationskonstanten $f(x)$, wobei bereits berücksichtigt ist, dass wegen der no-slip-Randbedingung kein konstanter Term auftritt. In unserem Fall genügt es, eine konstante, von x -unabhängige Oberflächenspannung zu betrachten. An der Oberfläche tritt dann wegen der sich ausgleichenden Oberflächenspannungen keine Strömung in tangentialer Richtung auf, daraus ergibt sich die Bedingung [3, Kap. 8.6.1]

$$\partial_z v_x|_{z=h} = 0. \quad (2.10)$$

Wird diese Bedingung in die z -Ableitung von Gleichung 2.9 eingesetzt, so ergibt sich

$$f(x) = -(\partial_x P)h \quad (2.11)$$

und insgesamt

$$v_x = -(\partial_x P)hz + \frac{1}{2}(\partial_x P)z^2. \quad (2.12)$$

Über die kinematische Randbedingung lässt sich die Kontinuitätsgleichung bezüglich der Filmhöhe h umformulieren:

$$\partial_t h = -\partial_x \int_0^h v_x dz. \quad (2.13)$$

Einsetzen von Gleichung 2.12 und Lösen des Integrals liefert:

$$\partial_t h = -\partial_x \left[\frac{h^3}{3} (-\partial_x P) \right]. \quad (2.14)$$

Für eine 2D-Grenzfläche $h = h(x, y, t)$ ergibt eine analoge Rechnung

$$\partial_t h = -\nabla \cdot \left[\frac{h^3}{3} (-\nabla P) \right], \quad (2.15)$$

wobei hier $\nabla = (\partial_x, \partial_y)^T$ den Ableitungen in den Substratkoordinaten entspricht. Dies ist eine einfache Form der Dünnfilmgleichung. Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung, die die Änderung der Flüssig-Gas-Grenzfläche eines Films als Funktion eines verallgemeinerten Drucks $P = P(h)$ beschreibt. Werden kompressible Fluide oder lokale Änderungen der Oberflächenspannung betrachtet, treten zusätzliche Terme auf.

2.2. Gradientendynamik

Der Term in der eckigen Klammer in Gleichung 2.15 kann als Stromdichte \vec{j} aufgefasst werden, da sich damit wieder eine Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t h = -\text{div}(\vec{j}) \quad (2.16)$$

ergibt. Das Darstellen dieser Stromdichte als Produkt einer Mobilität $Q(h)$ und einer treibenden Kraftdichte \vec{K} ergibt auf natürliche Weise die Zuordnung

$$Q(h) = \frac{h^3}{3}, \quad \vec{K} = -\nabla P, \quad (2.17)$$

bei der die treibende Kraft somit dem negativen Gradienten des verallgemeinerten Drucks entspricht. Analog zur Thermodynamik wird nun gefordert, dass sich der Druck als Ableitung einer freien Energie F schreiben lässt. Im Allgemeinen wird diese freie Energie jedoch von der gesamten Funktion $h(x,y,t)$ abhängen und ist somit ein Funktional $F[h]$. Der Druck ergibt sich als Funktionalableitung der freien Energie:

$$P = \frac{\delta F}{\delta h}. \quad (2.18)$$

Nach dem Wiedereinsetzen gilt

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[Q(h) \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right]. \quad (2.19)$$

Auf Basis dieser Verallgemeinerung entsteht so aus einem Modell für das freie Energie-Funktional $F[h]$ und die Beweglichkeit $Q(h)$ eine Bewegungsgleichung für die Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche.

2.3. Beiträge zur freien Energie

Im nächsten Schritt werden für Grenzflächen, Flüssigkeit und die Polymerbürste geeignete Beiträge zur freien Energie als Funktionale des Bürstenprofils $\zeta(x,t)$ und des Flüssigkeitsfilm $h(x,t)$, der auf der Bürstenoberfläche vorliegt, motiviert. Diese Geometrie ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt, von nun an wird sich auf 1D-Grenzflächen beschränkt.

2.3.1. Oberflächenenergie

Während Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit in alle Richtungen Bindungen mit anderen Molekülen eingehen können, haben Moleküle an der Phasengrenzfläche in bestimmten Richtungen keine Bindungspartner zur Verfügung und deshalb eine erhöhte Energie. Thermodynamisch lässt sich dafür die Oberflächenspannung γ einführen, die die Änderung der freien Energie F bei Vergrößerung der Oberfläche A beschreibt [6, Kap. 1.1.2]:

$$\gamma = \frac{\partial F}{\partial A}. \quad (2.20)$$

Folglich entspricht der Beitrag der Oberfläche zur freien Energie γA , wobei A die Fläche bzw. in einer Dimension die Länge der Oberfläche ist. Im vorliegenden Fall existieren zwei Grenzflächen, eine zwischen Bürste und Flüssigkeit $\zeta(x,t)$ und eine zwischen Flüssigkeit und Umgebung $(h(x,t) + \zeta(x,t))$, für die Domäne $[0,L]$ ergibt

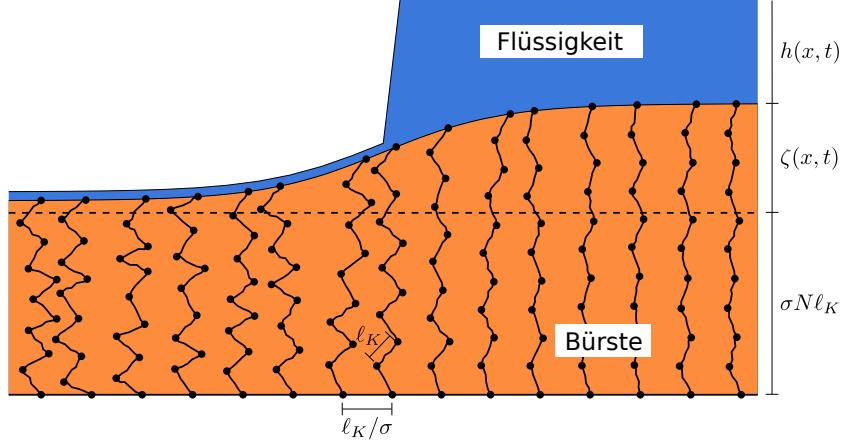


Abbildung 2: (Abbildung aus [17] übernommen). Dargestellt ist das schematische Modell der Polymerbürste mit darauf liegendem Flüssigkeitsfilm. Die Gradientendynamik basiert auf der Differenz $\zeta(x,t)$ von aufgeschwemmter zu trockener Höhe $\sigma N l_k$ der Bürste und der Höhe $h(x,t)$ des Flüssigkeitsfilms. Zusätzlich ist die Polymerbürste mit der Segmentlänge l_k und der relativen Packungsdichte σ visualisiert.

sich mit konstanten Oberflächenspannungen γ und γ_{bl} der Beitrag

$$F_{\text{cap}}[h] = \int_0^L \left(\gamma \sqrt{1 + (\partial_x(h + \zeta))^2} + \gamma_{\text{bl}} \sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2} \right) dx \quad (2.21)$$

wobei der Integrand der Energiedichte f_{cap} entspricht. Treten nur kleine Steigungen auf, wird die sogenannte Langwellen-Näherung verwendet, bei der die Wurzeln für kleine Werte von $\partial_x \zeta$ bzw. $\partial_x(h + \zeta)$ entwickelt werden, es folgt:

$$f_{\text{cap}} \approx \gamma \frac{1}{2} (\partial_x(h + \zeta))^2 + \gamma_{\text{bl}} \frac{1}{2} (\partial_x \zeta)^2, \quad (2.22)$$

wobei der konstante Beitrag der nullten Ordnung weggelassen wird, da er bei der Variation der freien Energie ohnehin entfällt. Obwohl die Herleitung der Dünnfilmgleichung darauf beruht, dass die typische Filmdicke klein gegenüber einer typischen Längenskala in Substratrichtung ist, werden bei der Gradientendynamik zum Teil exakte Krümmungsterme im freien Energie-Funktional verwendet. Diese häufig als „exact-curvature-trick“ (vgl. [18]) bezeichnete Vorgehensweise ist zwar im Rahmen der Dynamik nicht formal begründbar, führt aber dazu, dass die statischen Gleichgewichtszustände als Minima der freien Energie exakt sind, während die Mobilitätsfunktion eine Näherung darstellt [18].

2.3.2. Benetzungspotential

Bei der Beschreibung der Oberflächenenergien bereitet das vollständige Trocknen einer dünnen Flüssigkeitsschicht von einem Substrat Probleme. Während bei einer beliebig dünnen Flüssigkeitsschicht die Oberflächenenergie $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ der Fest-Flüssig- und Flüssig-Gas-Grenzfläche auftritt, tritt beim trockenen Substrat nur noch die Oberflächenspannung γ_{SV} der Fest-Gas-Grenzfläche auf. Dies führt zu einer problematischen Unstetigkeit beim Übergang zum trockenen Substrat. Dem wird begegnet, indem mikroskopische Wechselwirkungen wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte miteinbezogen werden, die für sehr kleine Filmhöhen nicht mehr vernachlässigbar sind. Diese gehen als Benetzungspotential $f_{wet}(h)$ in die Freie Energie ein. Als typischer Ansatz wird

$$f_{wet}(h) = -\frac{A}{2h^2} + \frac{B}{5h^5} \quad (2.23)$$

mit den sogenannten Hamaker-Konstanten A und B verwendet, die lang- und kurzreichweitige Wechselwirkungen berücksichtigen (siehe [16], [17]). Die Divergenz $f_{wet}(h) \rightarrow \infty$ für $h \rightarrow 0$ verhindert das vollständige Austrocknen des Substrats, stattdessen existiert eine mikroskopische Filmhöhe minimaler Energie bei $h_p = \sqrt[3]{B/A}$, die sogenannte Prekusorfilmhöhe. In der Praxis tritt eine solche Adsorptionsschicht in der Größenordnung nm auf [3, Kap. 8.6.6]. Für große Filmhöhen $h \rightarrow \infty$ ist der Beitrag des Benetzungspotentials erwartungsgemäß vernachlässigbar.

2.3.3. Polymerbürste

Zur Beschreibung der freien Energie der Polymerbürste wird ein stark vereinfachtes Modell verwendet, das auf dem „*Alexander-de-Gennes-mean-field*“-Ansatz (siehe [1]) beruht. Dabei wird einem Polymersegment der Polymerbürste im Falle vollständiger Mischbarkeit von Bürste und Lösungsmittel die freie Energie \hat{g}_{brush} zugeschrieben [17]:

$$\hat{g}_{brush} = k_B T \left[\frac{\sigma^2}{2c^2} + \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \log(1 - c) \right]. \quad (2.24)$$

Darin ist c der Anteil der Polymerkette am Gesamtvolumen und σ die relative Polymerdichte in Einheiten der Kuhn-Länge l_k , die der Länge eines Polymersegments entspricht. Der erste Term entspricht dabei einem harmonischen Potential, ähnlich einer Feder zieht sich die Polymerkette zusammen. Der zweite Term hingegen berücksichtigt den Beitrag der Mischungsentropie zur freien Energie nach einem Flory-Huggins-Modell. Mit der Anzahl N der Polymersegmente ergibt sich das in einer Fläche A vorhandene Polymervolumen zu $V_{pol} = A\sigma N l_k$. Bei einer trockenen

Bürste ($c = 1$), nimmt die Bürste folglich die Höhe $V_{\text{pol}}/A = \sigma N l_k$ an. Die Höhe ζ wird als Höhendifferenz von aufgeschwemmter zu trockener Bürste eingeführt, das Gesamtvolumen beträgt folglich $V_{\text{ges}} = A(\sigma N l_k + \zeta)$. Damit ergibt sich c zu

$$c = \frac{V_{\text{pol}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{\sigma N l_k}{\zeta + \sigma N l_k}. \quad (2.25)$$

Das Produkt der Energie pro Segment mit der Anzahl N der Segmente liefert die Energie einer Polymerkette, dies wiederum multipliziert mit der absoluten Polymerdichte $\sigma_{\text{abs}} = \sigma/l_k^2$ liefert die freie Energie pro Fläche $g_{\text{brush}} = N\sigma_{\text{abs}}\hat{g}_{\text{brush}}$, es ergibt sich

$$g_{\text{brush}} = \frac{\sigma N l_k k_B T}{l_k^3} \left[\frac{\sigma^2}{2} \left(\frac{\zeta + \sigma N l_k}{\sigma N l_k} \right)^2 + \frac{\zeta}{\sigma N l_k} \log \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma N l_k} \right) \right]. \quad (2.26)$$

2.4. Kopplung der Dünnfilmgleichungen und Advektionsterm

Für eine allgemeine Formulierung der Gradientendynamik zweier gekoppelter eindimensionaler Felder $h(x,t)$ und $\zeta(x,t)$ sind zwei 2×2 -Matrizen \mathbf{Q} und \mathbf{M} für die konservierten Ströme und den Transfer festzulegen [17]. Außerdem wird später die erzwungene Benetzung untersucht, bei der sich ein Tropfen mit konstanter Geschwindigkeit U über die Polymerbürste bewegt. Diese wird aus dem Bezugssystem des Tropfens betrachtet und es werden zusätzliche Advektionsterme $U\partial_x h$ und $U\partial_x \zeta$ berücksichtigt, es ergibt sich:

$$\partial_t h = \partial_x \left[Q_{hh} \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{h\zeta} \partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - \left(M_{hh} \frac{\delta F}{\delta h} + M_{h\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right) + U \partial_x h \quad (2.27)$$

$$\partial_t \zeta = \partial_x \left[Q_{\zeta h} \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{\zeta\zeta} \partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - \left(M_{\zeta h} \frac{\delta F}{\delta h} + M_{\zeta\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right) + U \partial_x \zeta. \quad (2.28)$$

Für \mathbf{Q} und \mathbf{M} wird die Wahl

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{h^3}{3\eta} & 0 \\ 0 & D\zeta \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{M} = M \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

getroffen, wobei bei \mathbf{Q} davon ausgegangen wird, dass die Ströme innerhalb der einzelnen Filme nur durch den jeweiligen inneren Druckgradienten hervorgerufen werden. Die Mobilität $\frac{h^3}{3\eta}$ entspricht einer durch die dynamische Viskosität η dimensionsbehafteten Version der in Abschnitt 2.1 hergeleiteten Mobilität einer Flüssigkeit mit no-slip-Randbedingung, während der Term $D\zeta$ die diffusive Beweglichkeit des Lö-

sungsmittels in der Bürste modelliert. Die für den Austausch zuständige Matrix \mathbf{M} ist mit einer Transferkonstanten M unter der Einschränkung, dass das Gesamtvolume im System konstant bleibt, möglichst einfach gewählt [17].

2.5. Entdimensionalisierung

Um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren, was die analytische und numerische Behandlung erleichtert, werden die Gleichungen auf eine entdimensionalisierte Form gebracht. Dazu werden Skalen verwendet, die sich aus den in der Gradientendynamik auftretenden Funktionalvariationen der freien Energie $F[h, \zeta] = \int (f_{\text{cap}} + f_{\text{wet}} + g_{\text{brush}}) dx$ nach h in der Langwellennäherung ergeben (vgl. [17]):

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\gamma \partial_x^2(h + \zeta) + \frac{A}{h^3} - \frac{B}{h^6}. \quad (2.30)$$

Zunächst wird B mithilfe von $h_p = \sqrt[3]{B/A}$ durch die Prekursorfilmhöhe ersetzt:

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\gamma \partial_x^2(h + \zeta) + A \left(\frac{1}{h^3} - \frac{h_p^3}{h^6} \right). \quad (2.31)$$

Daraufhin werden die Reskalierungen

$$x = \tilde{x} \sqrt{\frac{\gamma}{A}} h_p^2, \quad h = \tilde{h} h_p, \quad \zeta = \tilde{\zeta} h_p \quad (2.32)$$

eingeführt, mit denen sich

$$\frac{1}{h_p} \frac{\delta F}{\delta \tilde{h}} = \frac{A}{h_p^3} \left[\partial_{\tilde{x}}^2(\tilde{h} + \tilde{\zeta}) + \left(\frac{1}{\tilde{h}^3} - \frac{1}{\tilde{h}^6} \right) \right] \quad (2.33)$$

ergibt. Daraus wird eine entdimensionalisierte freie Energie \tilde{F} gemäß $F = A/h_p^2 \tilde{F}$ ersichtlich, dies liefert die dimensionslose Form

$$\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} = \partial_{\tilde{x}}^2(\tilde{h} + \tilde{\zeta}) + \left(\frac{1}{\tilde{h}^3} - \frac{1}{\tilde{h}^6} \right). \quad (2.34)$$

Die Variation $\frac{\delta F}{\delta \zeta}$ ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta F}{\delta \zeta} &= -\gamma \partial_x^2(h + \zeta) - \gamma_{\text{bl}} \partial_x^2 \zeta \\
&\quad - \frac{k_b T}{l_k^3} \left[\frac{\sigma}{Nl_k} (\zeta + \sigma Nl_k) + \frac{\sigma Nl_k}{\zeta + \sigma Nl_k} + \log \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma Nl_k} \right) \right] \\
&= \frac{A}{h_p^3} \left\{ -\partial_{\tilde{x}}^2(\tilde{h} + \tilde{\zeta}) - \frac{\gamma_{\text{bl}}}{\gamma} \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{\zeta} \right. \\
&\quad \left. + \frac{k_B T h_p^3}{A l_k^3} \left[\frac{\sigma}{Nl_k/h_p} (\tilde{\zeta} + \sigma Nl_k/h_p) + \frac{\sigma Nl_k/h_p}{\tilde{\zeta} + \sigma Nl_k/h_p} + \log \left(\frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\zeta} + \sigma Nl_k/h_p} \right) \right] \right\}. \tag{2.35}
\end{aligned}$$

Mit Einführung der Größen

$$\tilde{T} = \frac{h_p^3 k_B T}{A l_k^3}, \quad \tilde{l} = \frac{\sigma Nl_k}{h_p}, \quad \tilde{\gamma}_{\text{bl}} = \frac{\gamma_{\text{bl}}}{\gamma} \tag{2.36}$$

wird daraus

$$\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{\zeta}} = -\partial_{\tilde{x}}^2(\tilde{h} + \tilde{\zeta}) - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \partial_{\tilde{x}}^2 \tilde{\zeta} + \tilde{T} \left[\frac{\sigma}{\tilde{l}} (\tilde{\zeta} + \tilde{l}) + \frac{\sigma \tilde{l}}{\tilde{\zeta} + \sigma \tilde{l}} + \log \left(\frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\zeta} + \sigma \tilde{l}} \right) \right]. \tag{2.37}$$

Nun wird die Gradientendynamik (inklusive Advektionsterm) betrachtet, es gilt

$$\begin{aligned}
\partial_t h &= \partial_x \left[\frac{h^3}{3\eta} \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} \right] - M \left[\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + U \partial_x h \\
&= \frac{A^2}{3h_p^4 \gamma \eta} \left\{ \partial_{\tilde{x}} \left[\tilde{h}^3 \partial_{\tilde{x}} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} \right] - \frac{3M\gamma h_p \eta}{A} \left[\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \frac{3U h_p^3 \eta \sqrt{\gamma}}{\sqrt{A}^3} \partial_{\tilde{x}} h \right\}, \tag{2.38}
\end{aligned}$$

sodass sich mit der dimensionslosen Zeit \tilde{t} und den Größen \tilde{M} und \tilde{U} gemäß

$$t = \tilde{t} \frac{A^2}{3h_p^5 \gamma \eta}, \quad \tilde{M} = \frac{3M\gamma h_p \eta}{A}, \quad \tilde{U} = \frac{3U h_p^3 \eta \sqrt{\gamma}}{\sqrt{A}^3} \tag{2.39}$$

die dimensionslose Form

$$\partial_{\tilde{t}} \tilde{h} = \partial_{\tilde{x}} \left[\tilde{h}^3 \partial_{\tilde{x}} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} \right] - \tilde{M} \left[\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \tilde{h}} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \tilde{U} \partial_{\tilde{x}} \tilde{h} \tag{2.40}$$

ergibt. Eine analoge Rechnung für den Term $\partial_t \tilde{\zeta}$ führt zur dimensionslosen Diffusionkonstanten \tilde{D}

$$\tilde{D} = \frac{3\eta D}{h_p^2}. \quad (2.41)$$

Im Folgenden wird nur die entdimensionalisierte Formulierung benutzt, wobei für alle dynamischen Größen die Tilden weggelassen werden.

2.6. Zusammenfassung des Modells

Zusammenfassend resultiert die folgende Formulierung der Gradientendynamik:

$$\partial_t h = \partial_x \left[h^3 \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} \right] - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \tilde{U} \partial_x h \quad (2.42)$$

$$\partial_t \zeta = \partial_x \left[\tilde{D} \zeta \partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta \zeta} - \frac{\delta F}{\delta h} \right] + \tilde{U} \partial_x \zeta \quad (2.43)$$

mit der freien Energie

$$F[h, \zeta] = \int [f_{\text{cap}}(h, \zeta) + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta)] dx \quad (2.44)$$

mit den folgenden Beiträgen in entdimensionalisierte Form, wobei hier exakte Krümmungsterme mit den Abkürzungen $h_x := \frac{\partial h}{\partial x}$ und $\zeta_x := \frac{\partial \zeta}{\partial x}$, sowie $\xi_{h+\zeta} := \sqrt{1 + (h_x + \zeta_x)^2}$ bzw. $\xi_\zeta := \sqrt{1 + \zeta_x^2}$ berücksichtigt werden:

$$f_{\text{cap}}(h, \zeta) = \xi_{h+\zeta} + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \xi_\zeta \quad (2.45)$$

$$f_{\text{wet}}(h) = -\frac{1}{2h^2} + \frac{1}{5h^5} \quad (2.46)$$

$$g_{\text{brush}}(\zeta) = \tilde{T} \left[\frac{\sigma}{2\tilde{l}} \left(\zeta + \sigma \tilde{l} \right)^2 + \zeta \log \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \right]. \quad (2.47)$$

Angemerkt sei, dass die Entdimensionalisierung nur im Rahmen der Langwellennäherung durchgeführt wird, da aufgrund der unterschiedlichen Skalierung von x und h bzw. ζ zusätzlich deren Skalierungsverhältnis in den Wurzeln der metrischen Faktoren $\xi_{h+\zeta}$ und ξ_ζ auftritt. Das im Folgenden diskutierte Modell beschränkt sich daher auf einen etwas unnatürlichen Spezialfall, da uns nur so später die Identifikation der Steigungswinkel im entdimensionalisierten Modell mit den metrischen Faktoren gelingt, es kann aber jederzeit wieder zur Langwellennäherung übergegangen werden. Alternativ können x , h und ζ gleich skaliert werden, wodurch sich jedoch bei Nutzung der Skala h_p die Flüssig-Gas-Oberflächenspannung (der Vorfaktor von $\xi_{h+\zeta}$)

nicht mehr eliminieren lässt, dies verkompliziert zwar die folgenden Überlegungen, beeinflusst die Resultate aber qualitativ nicht.

Die lateralen Ströme j_h und j_ζ werden so definiert, dass sie die Advektion beinhalten, außerdem wird der Austauschstrom j_M definiert:

$$j_h = -h^3 \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} - \tilde{U}h, \quad j_\zeta = -\tilde{D}\zeta \partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} - \tilde{U}\zeta, \quad j_M = \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right]. \quad (2.48)$$

Dabei ist das Vorzeichen von j_M so gewählt, dass der Stofftransport vom Film in die Bürste einem positiven Strom entspricht. Dieser tritt zusätzlich in der Darstellung der Gradientendynamik als Kontinuitätsgleichung gemäß $\partial_t h = -\partial_x j_h - j_M$ und $\partial_t \zeta = -\partial_x j_\zeta + j_M$ auf. Die Änderung der freien Energie ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \int \left[\frac{\delta F}{\delta h} \partial_t h + \frac{\delta F}{\delta \zeta} \partial_t \zeta \right] dx \\ &= \int \left[\frac{\delta F}{\delta h} (-\partial_x j_h - j_M) + \frac{\delta F}{\delta \zeta} (-\partial_x j_\zeta + j_M) \right] dx \\ &\stackrel{(*)}{=} - \int h^3 \left(\partial_x \frac{\delta F}{\delta h} \right)^2 dx - \int \tilde{D}\zeta \left(\partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right)^2 dx - \int \tilde{M} \left(\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right)^2 dx \\ &\quad + \int (-\tilde{U}) \left(h \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} + \zeta \partial_x \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right) dx \\ &=: -D_h - D_\zeta - D_M + D_{\text{adv}} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Dabei werden die auftretenden Integrale der Reihe nach mit der Dissipation im Film D_h und in der Bürste D_ζ , der Dissipation durch Materialaustausch D_M zwischen Bürste und Film sowie der Energieänderung durch Advektion D_{adv} identifiziert. Bei $(*)$ werden die Terme, die j_h und j_ζ enthalten, partiell integriert.

3. Analytische Untersuchung der Gleichgewichtszustände

Im Folgenden werden Gleichgewichtszustände des vorgestellten Systems ($\tilde{U} = 0$) unter der Nebenbedingung eines konstanten Flüssigkeitsvolumens untersucht. Zunächst werden zwei verschiedene Formulierungen der das Gleichgewicht definierenden Differentialgleichung vorgestellt, um daraufhin zuerst die „unspektakulären“ Bereiche, den Tropfen und den flachen Film, zu untersuchen. Daran schließt die Betrachtung des Benetzungskamms an.

3.1. Darstellungen der definierenden Differentialgleichung

Im nicht-getriebenen Fall entspricht die freie Energie einem Liapunov-Funktional ($\frac{dF}{dt} \leq 0$, da in Gleichung 2.49 $D_{\text{adv}} = 0$ gilt), das System strebt einem Zustand minimaler freier Energie zu (siehe [14, Kap. 7.2]). Im Minimum verschwindet der Gradient der freien Energie $(\frac{\delta F}{\delta h}, \frac{\delta F}{\delta \zeta})^T = 0$.

3.1.1. Nebenbedingung für Volumenerhaltung

Die Nebenbedingung eines konstanten Volumens lässt sich über einen Lagrange-Multiplikator realisieren, mit einer mittleren Höhe $h_0 = V/L$ als Nebenbedingung gilt:

$$G[h, \zeta] = \int (h + \zeta - h_0) \, dx = 0. \quad (3.1)$$

Mit dem Lagrange-Multiplikator $(-P)$ wird das Funktional

$$\tilde{F}[h, \zeta, P] = F[h, \zeta] - P G[h, \zeta] \quad (3.2)$$

definiert, sodass F unter der Nebenbedingung G extremal wird, wenn der Gradient von \tilde{F} verschwindet. Die Minimierung der freien Energie F unter der Nebenbedingung G entspricht also der Minimierung einer modifizierten freien Energie \tilde{F} , mit

$$\tilde{F}[h, \zeta] = \int [f_{\text{cap}}(h, \zeta) + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta) - P(h + \zeta)] \, dx \quad (3.3)$$

und somit der Minimierung eines großkanonischen Potentials. Um das konstante Volumen zu berücksichtigen wird im Folgenden immer \tilde{F} betrachtet und die Tilde weggelassen. Vorzeichen und Name des Lagrange-Multiplikators P sind bewusst gewählt, da sich P als Druck im System interpretieren lässt.

3.1.2. Mechanisches Analogon

Da der Integrand der freien Energie nur von h , ζ und deren ersten Ableitungen h_x und ζ_x abhängt, korrespondiert die Struktur der auftretenden Funktionalableitungen mit den Euler-Lagrange-Gleichungen der analytischen Mechanik. In dieser Analogie entsprechen h und ζ generalisierten Koordinaten, die Freie Energie F der Wirkung, und die Ortskoordinate x der Zeit. Es folgt:

$$\begin{aligned}\frac{\delta F}{\delta h} &= -\frac{d}{dx} \partial_{h_x} f_{\text{cap}} + \partial_h f_{\text{wet}} - P \\ &= -\frac{h_{xx} + \zeta_{xx}}{\xi_{h+\zeta}^3} + \partial_h f_{\text{wet}} - P = 0\end{aligned}\quad (3.4)$$

$$\begin{aligned}\frac{\delta F}{\delta \zeta} &= -\frac{d}{dx} \partial_{\zeta_x} f_{\text{cap}} + \partial_\zeta g_{\text{brush}} - P \\ &= -\frac{h_{xx} + \zeta_{xx}}{\xi_{h+\zeta}^3} - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\zeta_{xx}}{\xi_\zeta^3} + \partial_\zeta g_{\text{brush}} - P = 0.\end{aligned}\quad (3.5)$$

Der Analogie zur klassischen Mechanik folgend lässt sich eine äquivalente Formulierung des Gleichgewichts finden, die mit den Hamilton'schen Gleichungen korrespondiert. Der Integrand in Gleichung 3.3 entspricht einer Lagrange-Funktion L :

$$L(h, \zeta, h_x, \zeta_x) = f_{\text{cap}}(h_x, \zeta_x) + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta) - P(h + \zeta). \quad (3.6)$$

Damit ergeben sich generalisierte Impulse $p^{(h)}$ und $p^{(\zeta)}$ zu:

$$p^{(h)} = \frac{\partial L}{\partial h_x} = \frac{h_x + \zeta_x}{\xi_{h+\zeta}} \quad (3.7)$$

$$p^{(\zeta)} = \frac{\partial L}{\partial \zeta_x} = \frac{h_x + \zeta_x}{\xi_{h+\zeta}} + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\zeta_x}{\xi_\zeta}. \quad (3.8)$$

In der Interpretation der Oberflächenbeiträge als Kräfte entlang der jeweiligen Grenzfläche entspricht $p^{(h)}$ dem vertikalen Anteil der Flüssig-Gas-Grenzflächenspannung und $p^{(\zeta)}$ der Summe der Anteile von Flüssig-Gas-Grenzflächenspannung und der Bürste-Flüssigkeit-Grenzflächenspannung. Die Hamilton-Funktion ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}H &= p^{(h)} h_x + p^{(\zeta)} \zeta_x - L \\ &= -\frac{1}{\xi_{h+\zeta}} - \frac{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}}{\xi_\zeta} - f_{\text{wet}}(h) - g_{\text{brush}}(\zeta) + P(h + \zeta).\end{aligned}\quad (3.9)$$

Da H keine explizite x -Abhängigkeit aufweist, handelt es sich bei H um eine von x

unabhängige Erhaltungsgröße (analog zur Energieerhaltung in der klassischen Mechanik). Ausgedrückt durch h , ζ , $p^{(h)}$ und $p^{(\zeta)}$, ergibt sich:

$$H = -\sqrt{1 - (p^{(h)})^2} - \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}^2 - (p^{(\zeta)} - p^{(h)})^2} - f_{\text{wet}}(h) - g_{\text{brush}}(\zeta) + P(h + \zeta). \quad (3.10)$$

Damit ergeben sich die Hamilton'schen Differentialgleichungen zu:

$$h_x = \frac{\partial H}{\partial p^{(h)}} = \frac{p^{(h)}}{\sqrt{1 - (p^{(h)})^2}} - \frac{p^{(\zeta)} - p^{(h)}}{\sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}^2 - (p^{(\zeta)} - p^{(h)})^2}} \quad (3.11)$$

$$\zeta_x = \frac{\partial H}{\partial p^{(\zeta)}} = \frac{p^{(\zeta)} - p^{(h)}}{\sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}^2 - (p^{(\zeta)} - p^{(h)})^2}} \quad (3.12)$$

$$p_x^{(h)} = -\frac{\partial H}{\partial h} = \frac{\partial f_{\text{wet}}}{\partial h} - P \quad (3.13)$$

$$p_x^{(\zeta)} = -\frac{\partial H}{\partial \zeta} = \frac{\partial g_{\text{brush}}}{\partial \zeta} - P. \quad (3.14)$$

Auch wenn Euler-Lagrange und Hamilton'sche Formulierung äquivalent sind, liefern sie in verschiedenen Szenarien mehr oder weniger vorteilhafte Anschauungen. Insbesondere werden später in der Hamilton'schen Formulierung die Steigungswinkel identifiziert, während sich die Euler-Lagrange-Gleichungen zur Betrachtung der Krümmung eignen, worin sich widerspiegelt, dass es sich um Differentialgleichungssysteme erster bzw. zweiter Ordnung handelt.

3.2. Tropfen und ebene Filme

Fernab des Benetzungskamms sind die Euler-Lagrange-Gleichungen mit geeigneten Annahmen lösbar. Dazu wird ein Tropfen auf einer ebenen Bürste und einen ebenen Film auf einer ebenen Bürste außerhalb des Tropfens betrachtet.

3.2.1. Tropfen

Aus der Asymptotik $\lim_{h \rightarrow \infty} f_{\text{wet}} = 0$ und $\lim_{\zeta \rightarrow \infty} g_{\text{brush}} = \infty$ (siehe Abbildung 3) lässt sich schließen, dass bei ausreichend großen Volumina im System die Bürste nicht beliebig hoch aufschwemmt und folglich ein Bereich mit $h \gg 1$ existiert: ein Flüssigkeitstropfen oder ein homogener Film. Aus $h \gg 1$ folgt, dass der Term $\partial_h f_{\text{wet}}$ in Gleichung 3.4 vernachlässigbar wird, dies liefert:

$$-\frac{h_{xx} + \zeta_{xx}}{\xi_{h+\zeta}^3} = P. \quad (3.15)$$

Für die Anfangsbedingungen $(h_x + \zeta_x)(0) = 0$ und $(h + \zeta)(0) = h_0$ wird diese Differentialgleichung gelöst durch:

$$h + \zeta = \sqrt{\frac{1}{P^2} - x^2} + \left(h_0 - \frac{1}{P} \right). \quad (3.16)$$

Es bilden sich also kreissegment-förmige Tropfen aus, deren Krümmungsradius durch $1/P$ gegeben ist. Der Grenzfall eines unendlich großen Tropfens korrespondiert somit mit $P = 0$. Im Fall $P < 0$ kehrt sich die Krümmung des Tropfens um, weshalb eine geschlossene Kontur nur im Fall $P > 0$ vorliegen kann, auf den sich deshalb im Folgenden beschränkt wird. Liegt die Bürste unter dem Tropfen in einem flachen Zustand vor ($\zeta_{xx} = 0$), so folgt aus der Differenz von Gleichung 3.5 und Gleichung 3.4

$$\partial_\zeta g_{\text{brush}} = 0. \quad (3.17)$$

Unter einem Tropfen nimmt die Bürste also unabhängig von P den Zustand minimaler freier Energiedichte an. Da $\partial_\zeta g_{\text{brush}}$ aufgrund des Flory-Huggins-Terms für kleine ζ negativ ist und aufgrund des elastischen Terms g_{brush} für große ζ gegen $+\infty$ divergiert, existiert diese Bürstenhöhe minimaler Energie ζ_n . Da g_{brush} für alle ζ linksgekrümmt ist¹, ist diese eindeutig bestimmt und es existieren keine metastabilen Gleichgewichte.

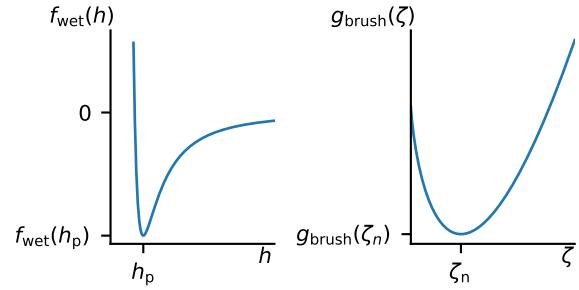


Abbildung 3: Schematischer Verlauf des Benetzungspotentials $f_{\text{wet}}(h)$ und der Bürstenenergie $g_{\text{brush}}(\zeta)$.

¹ $\partial_\zeta^2 g_{\text{brush}} = \tilde{T} \left[\frac{\sigma}{l} + \frac{(\sigma l)^2}{(\zeta + \sigma l)^2 \zeta} \right] > 0$, da $\zeta > 0$.

3.2.2. Flacher Film

Bei flachen Filmen verschwinden die Krümmungsterme in Gleichung 3.4 und Gleichung 3.5, die Gleichungen vereinfachen sich zu:

$$\partial_h f_{\text{wet}} - P = 0 \Rightarrow \frac{1}{h^3} - \frac{1}{h^6} - P = 0 \quad (3.18)$$

$$\partial_\zeta g_{\text{brush}} - P = 0 \Rightarrow \tilde{T} \left[\frac{\sigma}{\tilde{l}} (\zeta + \sigma \tilde{l}) + \frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} + \log \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) \right] - P = 0. \quad (3.19)$$

Zuerst wird der Flüssigkeitsfilm betrachtet, also Gleichung 3.18. Auflösen nach h liefert die Lösungen:

$$h_\pm = \sqrt[3]{\frac{1 \pm \sqrt{1 - 4P}}{2P}} \quad (3.20)$$

Für $P = 0$ existieren die Lösungen $h_- = 1$ bzw. $h_+ = \infty$, der Prekursorfilm und der unendlich hohe Film. Im Fall $P > \frac{1}{4}$ hat die Gleichung keine Lösung, es gibt also keine Filmhöhe, die überhaupt einen ausreichenden Druck für ein Gleichgewicht erzeugen kann. Dies schränkt den Wertebereich von P , der für das gewählte Problem zu betrachten ist, weiter auf $0 \leq P \leq \frac{1}{4}$ ein. In diesem Bereich existieren die beiden angegebenen Lösungen h_+ und h_- , von denen jedoch die Lösung h_- die geringere freie Energie liefert, da f_{wet} für $h > 1$ monoton wächst. h_- kann maximal den Wert $\sqrt[3]{2}$ annehmen (bei $P = \frac{1}{4}$), folglich unterscheidet sich die Höhe flacher Filme im energetisch günstigen Zustand nur leicht in Abhängigkeit von P .

Nun wird der Zustand der Bürste betrachtet. Aufgrund der Asymptotik von $\partial_\zeta g_{\text{brush}}$ existiert eine Lösung von Gleichung 3.19. Wegen der Monotonie von $\partial_\zeta g_{\text{brush}}$ ist diese Lösung eindeutig bestimmt und bei $P > 0$ größer als die Bürstenhöhe minimaler Energie ζ_n , die in einem Tropfen vorliegt. Für den Grenzfall des unendlich großen Tropfens mit $P = 0$ verschwindet dieser Unterschied und die Bürste liegt innerhalb und außerhalb des Tropfens im gleichen Zustand vor.

3.3. Benetzungskamm

Nun wird sich dem Übergangsbereich zwischen Tropfen und ebenem Film zugewandt, in dem der für weiche und adaptive Substrate charakteristische Benetzungskamm auftritt. Dabei wird sich zunächst auf den Fall des unendlich großen Tropfens mit $P = 0$ beschränkt, der Einfluss einer endlichen Größe wird daraufhin separat diskutiert.

3.3.1. Krümmung

Die Differenz aus Gleichung 3.4 und Gleichung 3.5 liefert:

$$\frac{\zeta_{xx}}{\xi_\zeta^3} = \frac{1}{\tilde{\gamma}_{bl}} (\partial_\zeta g_{brush} - \partial_h f_{wet}). \quad (3.21)$$

Sowohl bei Vorliegen der Prekursorfilmhöhe ($\partial_h f_{wet}(h_p) = 0$) als auch bei großen Filmhöhen ($\partial_h f_{wet}(h) \approx 0$ für $h \gg 1$) dominiert die Ableitung der Bürstenenergie die rechte Seite der Gleichung. Folglich ist $\frac{\partial_\zeta g_{brush}}{\tilde{\gamma}_{bl}}$ ein Maß für die Krümmung $\frac{\zeta_{xx}}{\xi_\zeta^3}$ der Bürste auf beiden Seiten des Benetzungskamms und somit auch ein Maß für dessen räumliche Ausdehnung. Insbesondere führt eine große Bürste-Flüssigkeit-Oberflächenspannung $\tilde{\gamma}_{bl}$ oder eine „weiche“ Bürste mit kleinem $\partial_\zeta g_{brush}$ zu einer großen räumlichen Ausdehnung des Benetzungskamms. Da es sich beim Benetzungskamm um eine Erhebung handelt, gilt dort $\zeta > \zeta_n$ und folglich $\partial_\zeta g_{brush} > 0$. So mit liegt in allen Bereichen, in denen die Bürstenenergie die rechte Seite von Gleichung 3.21 dominiert eine Linkskrümmung der Bürste vor. Im Bereich der Spitze muss eine Rechtskrümmung vorliegen, folglich weicht h dort bereits merklich von der Prekursorfilmhöhe ab, sodass $\partial_h f_{wet}$ den dominanten Beitrag liefert.

3.3.2. Steigungs- und Kontaktwinkel

Für die Steigungswinkel der Flüssig-Gas-Grenzfläche $\theta_{lg} = \theta_{lg}(x)$ und der Bürste-Flüssig-Grenzfläche $\theta_{bl} = \theta_{bl}(x)$ in einem bestimmten Punkt x gilt

$$\cos \theta_{lg} = \cos(\arctan(h_x + \zeta_x)) = \frac{1}{\sqrt{(h_x + \zeta_x)^2 + 1}} = \frac{1}{\xi_{h+\zeta}} \quad (3.22)$$

$$\sin \theta_{lg} = \sin(\arctan(h_x + \zeta_x)) = \frac{h_x + \zeta_x}{\sqrt{(h_x + \zeta_x)^2 + 1}} = \frac{h_x + \zeta_x}{\xi_{h+\zeta}} \quad (3.23)$$

bzw. Analoges für θ_{bl} bzgl. ζ_x und ξ_ζ statt $(h_x + \zeta_x)$ und $\xi_{h+\zeta}$. Die Hamiltonfunktion in Gleichung 3.9 wird als Funktion der Steigungswinkel ausdrückt. Im Folgenden wird $E := -H$ verwendet, mit $P = 0$ folgt:

$$E = \cos(\theta_{lg}) + \tilde{\gamma}_{bl} \cos(\theta_{bl}) + f_{wet}(h) + g_{brush}(\zeta). \quad (3.24)$$

Über Vergleich von E an charakteristischen Positionen können Aussagen über die Form des Benetzungskamms gewonnen werden. Zur vereinfachten Definition der charakteristischen Winkel wird sich auf den in Abbildung 4 dargestellten, „rechten“

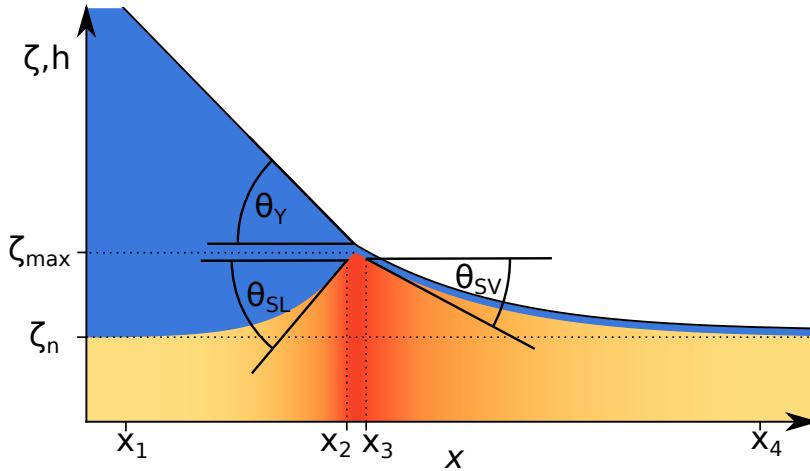


Abbildung 4: Dargestellt sind die eingeführten Winkel θ_Y , θ_{SL} und θ_{SV} am Benetzungskamm eines unendlich großen Tropfens. An x_1 und x_4 ist der Benetzungskamm weitgehend abgeklemmt, es liegt eine flache Bürste vor. Bei x_2 ist die Steigung und der Steigungswinkel der Bürste maximal bzw. bei x_3 minimal.

Benetzungskamm eines Tropfens beschränkt und θ_{SV} als Minimum von θ_{bl} und θ_{SL} als Maximum von θ_{bl} definiert, wobei die Bezeichnungen in Anlehnung an die Fest-Gas- und Flüssig-Gas-Kontaktwinkel eines makroskopischen Modells gewählt werden. Analog wird mit θ_Y das Minimum von θ_{lg} bezeichnet, welches mit dem Kontaktwinkel Flüssigkeit-Gas im Young'schen Gesetz korrespondiert. Aufgrund der Identifikation mit Kontaktwinkeln werden diese extremalen Steigungswinkel im Folgenden ebenfalls als Kontaktwinkel bezeichnet, zur Unterscheidung werden die Indizes der Steigungswinkel mit Kleinbuchstaben und der Kontaktwinkel mit Großbuchstaben angegeben.

3.3.3. Young'sches Gesetz

Nach den vorangegangenen Überlegungen nimmt die flache Bürste bei $P = 0$ unter großen Filmhöhen, sowie im flachen Film außerhalb des Tropfens, also bei x_1 und x_4 in Abbildung 4, die Höhe ζ_n an. Im flachen Film gilt $h(x_4) = h_p$ und unter dem Tropfen $f_{wet}(h(x_1)) \ll 1$. Aufgrund der verschwindenden Tropfenkrümmung liegt bei x_1 der Winkel θ_Y vor, sodass sich die Energien dort vereinfachen:

$$E(x_1) = \cos \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} + g_{brush}(\zeta_n) \quad (3.25)$$

$$E(x_4) = 1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p) + g_{brush}(\zeta_n). \quad (3.26)$$

Gleichsetzen liefert:

$$\cos \theta_Y = 1 + f_{\text{wet}}(h_p). \quad (3.27)$$

Da nach Konstruktion des Trennungsdrucks $f_{\text{wet}}(h_p) < 0$ gilt, ist der Kontaktwinkel definiert. Im verwendeten entdimensionalisierten Modell ist $h_p = 1$ und $f_{\text{wet}}(h_p) = -\frac{3}{10}$, folglich ist der Kontaktwinkel in dieser Reskalierung unabhängig von allen Modellparametern und insbesondere vom Einfluss der Bürste. Damit eine Konsistenz mit dem makroskopischen Young'schen Gesetz $S = \gamma_{\text{LV}}(\cos \theta_Y - 1)$ besteht, muss in der verwendeten Reskalierung ($\gamma_{\text{LV}} = 1$)

$$S = f_{\text{wet}}(h_p) \quad (3.28)$$

gelten. Es sei angemerkt, dass die gleiche Argumentation auch bei einem einzelnen Film auf einem festen Substrat zum selben Ergebnis führt (siehe bspw. [19]). Das wesentliche Ergebnis dieser Betrachtung besteht somit darin, dass der makroskopische Kontaktwinkel vom adaptiven Substrat nicht beeinflusst wird.

3.3.4. Neumann'sches Gesetz

Nun wird näher an den Benetzungskamm herangegangen und die Orte x_2 und x_3 betrachtet, die durch die maximale bzw. minimale Steigung von ζ definiert sind. Es lässt sich keine direkte Aussage über die Position dieser Wendepunkte von ζ ableiten. Da es sich nach Gleichung 3.21 um die Grenzpunkte des Bereichs handelt, in dem $\partial_h f_{\text{wet}}$ den dominanten Einfluss hat, ist es naheliegend, dass ihr Abstand von der Größenordnung des Prekursorfilms h_p ist und sie sich folglich bei einem großen Benetzungskamm ($\zeta_{\text{max}} - \zeta_n \gg h_p$) sehr nahe an der Spitze befinden, siehe Abbildung 4.

Unter der Annahme, dass dort die Höhe der Bürste der Maximalhöhe des Benetzungskamms entspricht, $\zeta(x_2) = \zeta(x_3) = \zeta_{\text{max}}$, sowie dass $h(x_3) \approx h_p$ und $f_{\text{wet}}(h(x_2)) \ll 1$ gilt und die Flüssig-Gas-Grenzfläche bei x_2 den Young'schen Kontaktwinkel θ_Y annimmt und bei x_3 parallel zur äußeren Flanke des Benetzungskamms ist, folgt:

$$E(x_2) = \cos \theta_Y + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \cos \theta_{\text{SL}} + g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}) \quad (3.29)$$

$$E(x_3) = \cos \theta_{\text{SV}} + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \cos \theta_{\text{SV}} + f_{\text{wet}}(h_p) + g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}). \quad (3.30)$$

Gleichsetzen liefert:

$$\cos \theta_Y + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \cos \theta_{\text{SL}} = (1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}) \cos \theta_{\text{SV}} + f_{\text{wet}}(h_p). \quad (3.31)$$

Für eine zweite Beziehung wird der generalisierte Impuls $p^{(\zeta)}$ betrachtet. Ist der Abstand von x_2 und x_3 klein gegenüber der Ausdehnung des Benetzungskamms, ist $p^{(\zeta)}$ näherungsweise erhalten², in x_2 und x_3 ergibt sich $p^{(\zeta)}$ zu

$$p^{(\zeta)}(x_2) = \sin \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL} \quad (3.32)$$

$$p^{(\zeta)}(x_3) = \sin \theta_{SV} + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SV} \quad (3.33)$$

und durch Gleichsetzen folgt

$$\sin \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \sin \theta_{SV}. \quad (3.34)$$

Wird $p^{(\zeta)}$ im mechanischen Analogon als „Gesamtimpuls“ aufgefasst, da Terme beider Grenzlinien ζ und $(h+\zeta)$ auftreten, so liefern die beiden Erhaltungsgrößen E und $p^{(\zeta)}$ den bemerkenswerten Schluss, dass das Neumann'sche Gesetz mit einem „elastischen Stoß der Grenzflächen“ ζ und $(h+\zeta)$ korrespondiert. Da der Kontaktwinkel θ_Y durch die vorigen Überlegungen bereits festgelegt ist, werden mit Gleichung 3.31 und Gleichung 3.34 die beiden verbleibenden Winkel θ_{SL} und θ_{SV} eindeutig festgelegt. Insbesondere weisen die Gleichungen eine Ähnlichkeit zum Neumann'schen Gesetz auf, wobei Gleichung 3.31 an das horizontale und Gleichung 3.34 an das vertikale Kräftegleichgewicht erinnert. Übertragen auf die verwendete Entdimensionalisierung ($\gamma_{LV} = 1$) und auf die eingeführten Winkel bezogen ergäbe ein Neumann'sche Kräftegleichgewicht mit den Oberflächenspannungen γ_{SL} und γ_{SV} der Bürste-Flüssig- bzw. Bürste-Gas-Grenzflächen:

$$\cos \theta_Y + \gamma_{SL} \cos \theta_{SL} = \gamma_{SV} \cos \theta_{SV} \quad (3.35)$$

$$\sin \theta_Y + \gamma_{SL} \sin \theta_{SL} = \gamma_{SV} \sin \theta_{SV}. \quad (3.36)$$

Im Gegensatz zur hergeleiteten Gleichung 3.31, in der insbesondere der auftretende konstante Term $f_{wet}(h_p)$ keine direkte Identifikation mit den Größen in Gleichung 3.35 erlaubt, impliziert die zuvor gefundene Beziehung $S = f_{wet}(h_p)$ mit der Zuordnung $\gamma_{SL} = \tilde{\gamma}_{bl}$ und $\gamma_{LV} = 1$ die Beziehung $\gamma_{SV} = 1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)$.

In Abbildung 5 wird deutlich, dass der Unterschied darauf zurückzuführen ist, dass

²Mit dem 1. Hauptsatz und Gleichung 3.7 folgt $\Delta p^{(\zeta)} := p^{(\zeta)}(x_3) - p^{(\zeta)}(x_2) = \int_{x_2}^{x_3} \frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta} dx$, mit den vorigen Annahmen gilt aber auch $|\sin \theta_Y| = p^{(\zeta)}(x_4) - p^{(\zeta)}(x_1) = \int_{x_1}^{x_4} \frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta} dx$. Für $\zeta > \zeta_n$ gilt $\frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta} > 0$ und mit der Annahme, dass $\frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta}$ in der Spitze kein singuläres Verhalten aufweist, folgt aus $(x_3 - x_2) \ll (x_4 - x_1)$ auch $\int_{x_2}^{x_3} \frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta} dx \ll \int_{x_1}^{x_4} \frac{\partial g_{brush}}{\partial \zeta} dx$ und somit $\Delta p^{(\zeta)} \ll |\sin \theta_Y|$, also ist die Änderung von $p^{(\zeta)}$ gegenüber den anderen Termen vernachlässigbar.

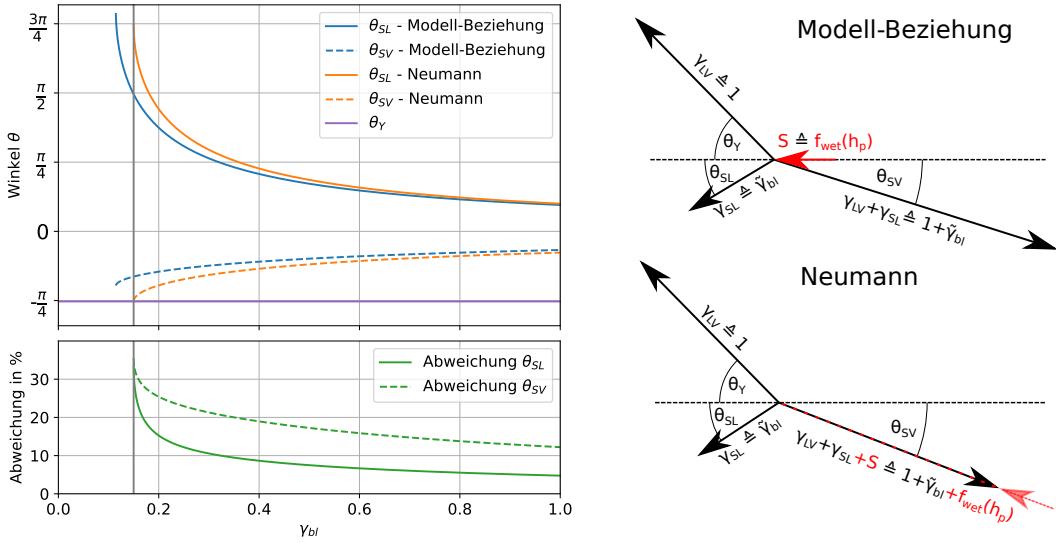


Abbildung 5: Links sind die Winkel θ_{SL} und θ_{SV} nach den beiden gefundenen Beziehungen, sowie die relative Abweichung der beiden Beziehungen aufgetragen. Rechts sind die Gleichgewichte für $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,5$ visualisiert. Die $\hat{=}$ bezeichnen die Zuordnung der makroskopischen Größen γ_{LV} , γ_{SL} und S mit den Größen im entdimensionalisierten Modell.

der Trennungsdruck $f_{wet}(h_p)$ im Rahmen der Dünnfilmgleichung keine Richtungsinformation trägt bzw. stets den vertikalen Abstand berücksichtigt. In Abschnitt A.3 wird ein modifiziertes Benetzungspotential vorgestellt, das mit analogen Annahmen zur „echten“ Neumann-Beziehung führt, sich aber nur schwer begründen lässt. Die Abweichung zwischen dem hergeleiteten Gleichungssystem und der Neumann-Beziehung verschwindet für kleine θ_{SV} und θ_{SL} bzw. für große $\tilde{\gamma}_{bl}$, was anschaulich darauf zurückzuführen ist, dass bei einem flachen Benetzungskamm γ_{SV} in Abbildung 5 in die gleiche Richtung wie S zeigt³.

Beide Gleichungssysteme liefern keine Lösung für kleine Werte von $\tilde{\gamma}_{bl}$, dies entspricht dem Fall, dass die Oberflächenspannungen keine Dreiecksungleichung mehr erfüllen, weil der Fall $\gamma_{LV} > \gamma_{SL} + \gamma_{SV}$ eintritt. Die Dünnfilmgleichung versagt jedoch bereits zuvor, da θ_{SL} in beiden Fällen $\pi/2$ überschreitet, was einem Überhang des Benetzungskamms entspricht. Aufgrund der Ähnlichkeit wird die in unserem Modell gefundene Kontaktwinkelbeziehung im Folgenden ebenfalls als Neumann'sches Ge-

³In Abschnitt A.1 wird demonstriert, dass beide Beziehungen im dargestellten Fall, also bei Vorliegen des Young'schen Kontaktwinkel, für flache Benetzungskämme ($\tilde{\gamma}_{bl} \rightarrow \infty$) asymptotisch äquivalent sind, und für kleine Abweichungen vom Young'schen Kontaktwinkel zumindest in erster Ordnung übereinstimmen.

setz bezeichnet. Sofern nicht explizit kenntlich gemacht, wird sich auf dieses Gesetz bezogen, nicht auf die „echte“ Neumann Beziehung.

3.3.5. Höhe des Benetzungskamms

Zusätzlich zur Bestimmung der Winkel mit der vorigen Überlegung lässt sich durch Vergleich von E in x_1 und x_2 eine Näherung für die Höhe des Benetzungskamms finden. Wie zuvor wird dafür angenommen, dass in den Punkten x_2 und x_3 in etwa die maximale Bürstenhöhe ζ_{\max} vorliegt. Eine direkte Auswertung von E im Hochpunkt der Bürste führt nicht weiter, da sich dort, wie in Abbildung 4 zu erkennen, die Steigung des Flüssigkeitsfilms stark ändert und über diese und die Filmhöhe keine begründete Annahme getroffen werden kann. Gleichsetzen von E_1 und E_2 liefert:

$$g_{\text{brush}}(\zeta_{\max}) = g_{\text{brush}}(\zeta_n) + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}(1 - \cos \theta_{\text{SL}}). \quad (3.37)$$

Da θ_{SL} im Rahmen der Dünnfilmgleichung $\frac{\pi}{2}$ nicht überschreiten darf, ist $\tilde{\gamma}_{\text{bl}}$ eine obere Schranke für die maximal auftretende Differenz der Bürstenenergien $g_{\text{brush}}(\zeta_{\max}) - g_{\text{brush}}(\zeta_n)$.

3.3.6. Auswirkung endlicher Tropfengröße auf die Kontaktwinkel

Wie in Abschnitt 3.2 hergeleitet, entspricht P der Krümmung des Tropfens und ist somit bei näherungsweise festem Kontaktwinkel ein Maß für dessen Größe. Anschließend an die vorige Untersuchung des unendlich großen Tropfens mit $P = 0$ stellt sich die Frage, welche Korrektur des Kontaktwinkels beim Übergang vom unendlich zum endlich großen Tropfen zuerst auftritt. Mathematisch ist also für $P \ll 1$ nun zusätzlich die erste Ordnung $\mathcal{O}(P)$ miteinzubeziehen.

Die Berücksichtigung von P ergibt drei wesentliche Modifikationen an der Herleitung des Young'schen Gesetzes in Abschnitt 3.3.3. Zunächst ist nicht mehr klar, dass bei x_1 , wo der Benetzungskamm abgeklungen ist, noch hinreichend genau der gesuchte Kontaktwinkel vorliegt. Wie zutreffend dies weiterhin ist, hängt vom Verhältnis der Krümmungen von Benetzungskamm und Tropfen ab. Mit den zuvor gefundenen Krümmungen ergibt sich daraus die Bedingung

$$\frac{\partial_{\zeta} g_{\text{brush}}}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}} \gg P \quad (3.38)$$

dafür, dass der Benetzungskamm abklingt, bevor die Krümmung nennenswerten Einfluss auf den Steigungswinkel im Tropfen nimmt. In der vorigen Betrachtung

müssen dann lediglich zwei Modifikationen berücksichtigt werden. Zum einen entfällt in der Energie nicht mehr der Term $P(h + \zeta)$:

$$E = \cos(\theta_{lg}) + \tilde{\gamma}_{bl} \cos(\theta_{bl}) + f_{wet}(h) + g_{brush}(\zeta) - P(h + \zeta) \quad (3.39)$$

Zum anderen folgt nach Abschnitt 3.2, dass sich die Bürstenhöhen innerhalb und außerhalb des Tropfens unterscheiden. Somit sind die Bürstenenergien in $E(x_1)$ und $E(x_4)$ nicht mehr gleich, im Tropfen liegt die Höhe $\zeta(x_1) = \zeta_n$ minimaler Bürstenenergie vor und außerhalb eine erhöhte Bürstenhöhe $\zeta(x_4)$. Die Berücksichtigung dieser Terme liefert den folgenden Ausdruck für den Winkel $\theta_{LV} \neq \theta_Y$ an der Stelle x_1

$$\cos(\theta_{LV}) = 1 + f_{wet}(h_p) + g_{brush}(\zeta(x_4)) - g_{brush}(\zeta_n) + P[(h(x_1) + \zeta_n) - (h(x_4) + \zeta(x_4))]. \quad (3.40)$$

Da für $P = 0$ die Bürstenenergie $g_{brush}(\zeta(x_4))$ minimal wird, hat die Differenz der Bürstenenergien $g_{brush}(\zeta(x_4)) - g_{brush}(\zeta_n)$ für genügend kleine P die Ordnung $\mathcal{O}(P^2)$ und kann somit gegenüber der Höhendifferenz $P[(h(x_1) + \zeta_n) - (h(x_4) + \zeta(x_4))]$ vernachlässigt werden. Da die Flüssig-Gas-Grenzfläche im Tropfen im Allgemeinen höher verläuft als im flachen Film außerhalb, gilt $(h(x_1) + \zeta_n) > (h(x_4) + \zeta(x_4))$ und somit ist der Flüssig-Gas-Kontaktwinkel beträchtlich kleiner als der Young'sche Winkel im Fall des unendlich großen Tropfens. Zusammenfassend lässt sich also aussagen, dass an den Stellen, die analytisch zugänglich sind, zuerst die Krümmung den Kontaktwinkel beeinflusst und erst in höherer Ordnung die Terme der Bürstenenergie. Die Bürste und der Benetzungskamm gehen nur indirekt ein, da sie die Position x_1 festlegen, an der der Benetzungskamm vollständig abgeklungen ist und die Näherung $f_{wet}(h) \ll 1$ gültig ist.

Sind die Annahmen für das Neumann'sche Gesetz weiterhin gültig, treten in der horizontalen Bedingung in Gleichung 3.31 zusätzliche P -Terme auf, aus dieser wird

$$\cos \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SL} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \cos \theta_{SV} + f_{wet}(h_p) + P[(h(x_2) + \zeta(x_2)) - (h(x_3) + \zeta(x_3))], \quad (3.41)$$

wobei nun miteinbezogen wird, dass der Flüssig-Gas-Kontaktwinkel θ_{LV} nicht mehr mit dem Young'schen Kontaktwinkel θ_Y übereinstimmen muss. Unter der Annahme, dass x_2 und x_3 im Vergleich zu x_1 und x_4 sehr nahe beieinander liegen, folgt auch, dass die auftretende Höhendifferenz kleiner ist:

$$[h(x_2) + \zeta(x_2) - (h(x_3) + \zeta(x_3))] \ll [h(x_1) + \zeta(x_1) - (h(x_4) + \zeta(x_4))]. \quad (3.42)$$

Folglich ist der Korrekturterm in Gleichung 3.40 deutlich größer als der in Gleichung 3.41. Damit bleibt das Neumann'sche Gesetz zunächst näherungsweise gültig, das in Abbildung 5 dargestellte Gleichgewicht wird lediglich entgegen dem Uhrzeigersinn gedreht, da nun für den Flüssig-Gas-Kontaktwinkel $|\theta_{\text{LV}}| < |\theta_Y|$ gilt.

3.4. Langwellennäherung

Werden statt der exakten Krümmungsterme die Faktoren $\xi_{h+\zeta}$ und ξ_ζ für kleine Steigungen entwickelt und konstante Terme nicht berücksichtigt, ergibt sich für den differentiellen Beitrag zur Kapillarenergie der Ausdruck

$$f_{\text{cap}}(h, \zeta) \approx \frac{(h_x + \zeta_x)^2}{2} + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\zeta_x^2}{2}, \quad (3.43)$$

der der Langwellennäherung beider Grenzflächenenergien entspricht. Die vorigen Rechnungen verlaufen analog und vereinfachen sich zum Teil, dies ist ausführlich in Abschnitt A.2 dargestellt. Ein Einfluss der Näherung besteht darin, dass die kreisförmigen Tropfen parabelförmig werden. Zum anderen stimmen die eingeführten Steigungswinkel in dieser Näherung mit den Steigungen überein: $\theta_{\text{bl}} \approx \zeta_x$ und $\theta_{\text{lg}} \approx (h_x + \zeta_x)$. Durch die Näherung kann das gefundene Gleichungssystem aus Gleichung 3.31 und Gleichung 3.34 für θ_{SV} und θ_{SL} gelöst werden, daraus folgt

$$\theta_{\text{SL}} = \frac{\sqrt{-2f_{\text{wet}}(h_p)}}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}(\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + 1)}} \quad (3.44)$$

$$\theta_{\text{SV}} = -\frac{\sqrt{-2f_{\text{wet}}(h_p)}}{1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}(\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + 1)}}, \quad (3.45)$$

wobei die Vorzeichen in Bezug auf den zuvor dargestellten „rechten“ Benetzungskamm gewählt sind. Für die Höhe des Benetzungskamms ζ_{max} folgt

$$g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}) = g_{\text{brush}}(\zeta_n) - \frac{f_{\text{wet}}(h_p)}{(\sqrt{1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}})^2}. \quad (3.46)$$

Im Gegensatz zu Gleichung 3.37 ist aus Gleichung 3.46 direkt ersichtlich, dass im Grenzfall großer $\tilde{\gamma}_{\text{bl}}$ die Differenz der Bürstenenergien $g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}) - g_{\text{brush}}(\zeta_n)$ sehr klein wird, sodass der Benetzungskamm verschwindet. Anzumerken ist, dass sich mit der Langwellennäherung für kleine $\tilde{\gamma}_{\text{bl}}$ das Verhalten auch qualitativ ändert. Insbesondere wird die Kontaktwinkelbeziehung für alle $\tilde{\gamma}_{\text{bl}}$ lösbar und auch das Problem eines Überhangs kann nicht mehr auftreten.

4. Numerische Untersuchung der Gleichgewichte

Im Folgenden werden die Beziehungen aus Abschnitt 3.4 mit den Gleichgewichtszuständen der Simulation verglichen, in der ebenfalls die Langwellennäherung verwendet wird. Zunächst wird demonstriert, wie durch die Wahl der Randbedingung der Grenzfall des unendlich großen Tropfens simuliert werden kann. Zusätzlich wird die Grundkonfiguration der Bürstenparameter so gewählt, dass der Benetzungskamm deutlich größer ist als die Prekursorfilmhöhe, um den Annahmen der analytischen Diskussion gerecht zu werden. Da nach der analytischen Diskussion die Form des Benetzungskamms ausschließlich von $\tilde{\gamma}_{bl}$ abhängt, wird dieser Einfluss separat untersucht und daraufhin auf den Einfluss der Bürstenparameter eingegangen.

4.1. Randbedingungen

Da die höchsten auftretenden Ableitungen von h und ζ in der Gradientendynamik jeweils vierter Ordnung sind, werden jeweils vier Randbedingungen für jedes Feld benötigt. Ein konstantes Flüssigkeitsvolumen wird mit

$$j_\zeta(x = 0) = j_\zeta(x = L) = j_h(x = 0) = j_h(x = L) = 0 \quad (4.1)$$

sichergestellt, indem alle Flüsse in die betrachtete Domäne $[0, L]$ hinein und heraus verhindert werden. Zusätzlich werden vier Neumann-Randbedingungen verwendet, von denen drei

$$\partial_x \zeta(x = 0) = \partial_x \zeta(x = L) = \partial_x h(x = L) = 0 \quad (4.2)$$

damit begründet werden, dass in einem Teil des Systems (hier „rechts“, bei $x = L$) ein flacher Film vorliegt und dass die Bürste unter dem Tropfen in einem flachen Zustand vorliegen wird.

Zunächst erscheint es naheliegend, den gesamten Halbraum $x \geq 0$ eines symmetrischen Tropfens zu simulieren, was einer Randbedingung $\partial_x h(x = 0) = 0$ entspräche. Stattdessen wird hier eine Randbedingung $\partial_x h(x = 0) = \theta_0$ verwendet, wobei θ_0 so gewählt wird, dass im Gleichgewicht $P = \frac{\delta F}{\delta h} = \frac{\delta F}{\delta \zeta} = 0$ gilt. Mit dieser Randbedingung wird somit der Bereich des Benetzungskamms im Grenzfall eines unendlich großen Tropfens simuliert. Im Gegensatz dazu kann dieser Grenzfall mit der Randbedingung $\partial_x h(x = 0) = 0$ nur mit einer Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens im Tropfen bzw. dessen Anfangshöhe asymptotisch angenähert werden, was einerseits eine größere Domäne erfordert und somit zu Lasten der Rechenleistung geht und an-

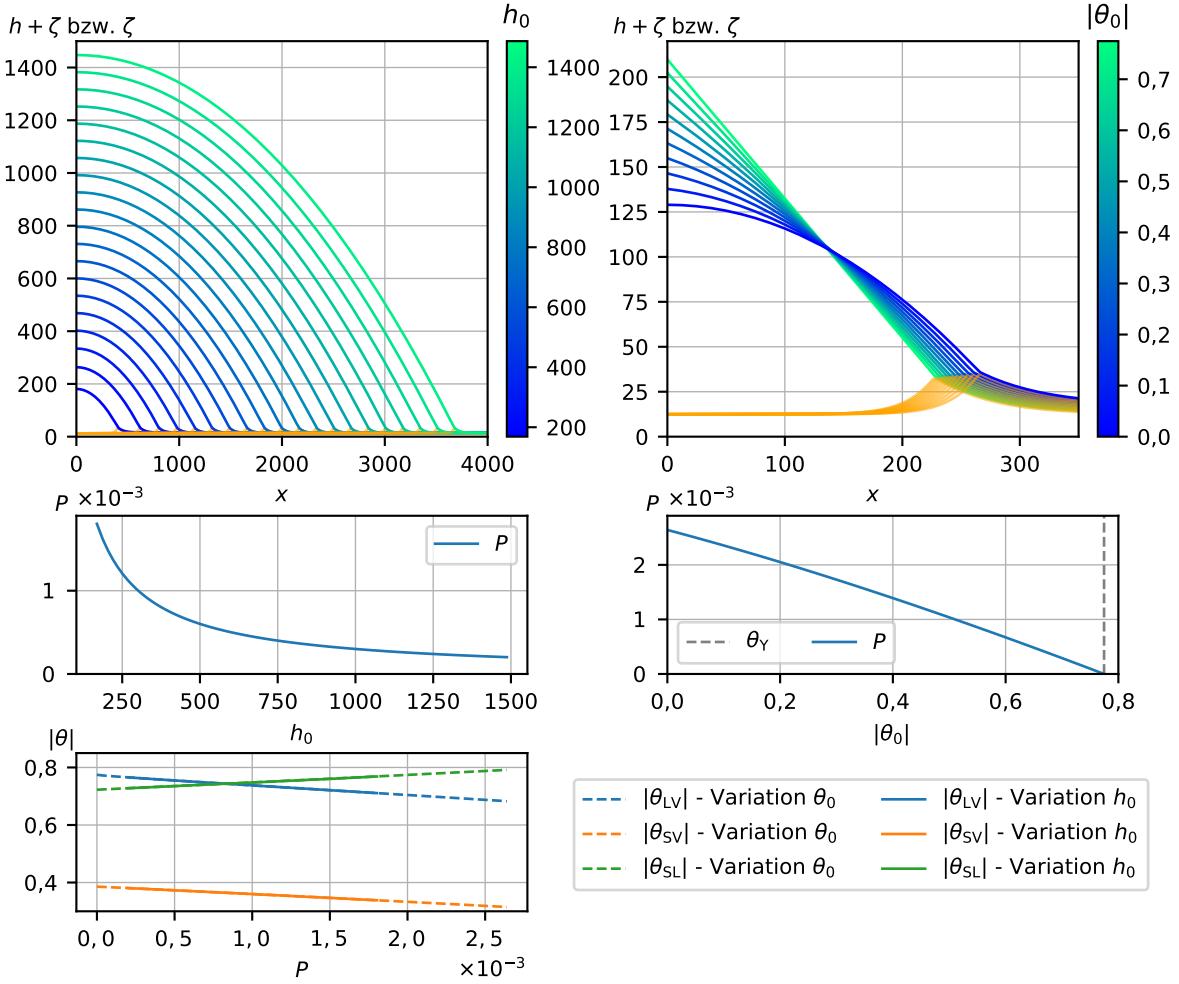


Abbildung 6: Dargestellt sind die Gleichgewichtszustände bei Verwendung der Randbedingung $h_x(0) = 0$ und variierender Tropfenhöhe h_0 , sowie bei variierender Randbedingung $h_x(0) = \theta_0$ mit den Parametern $\tilde{l} = 40$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\sigma = 0,3$ und $\tilde{T} = 0,03$. Farblich skaliert sind die Flüssig-Gas-Grenzlinien $h + \zeta$, die Bürste-Flüssig-Grenzlinien ζ sind in orange angedeutet. Die zweite Zeile zeigt die mit der Randbedingung einstellbaren Werte von P , der Plot links unten stellt die Kontaktwinkel am Benetzungskamm über P dar.

dererseits mit einer gewissen Willkür durch die Festlegung des Volumens und damit eines endlichen Wertes für P einhergeht.

Abbildung 6 zeigt die Validierung dessen in der Simulation. Wie erwartet kann $P = 0$ mit der Randbedingung $h_x(0) = \theta_Y$ realisiert werden, während die Simulation des gesamten Halbraums selbst bei Verhältnissen von Tropfenhöhe zu Prekursorfilmhöhe

im Bereich von 1500:1 noch merklich von $P = 0$ abweicht. Die Darstellung der Kontaktwinkel als Funktion von P stimmt für beide Randbedingungen überein. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass alle Kontaktwinkel eine nahezu lineare Abhängigkeit von P aufweisen. Die Abnahme von $|\theta_{LV}|$ mit P deckt sich mit der analytischen Diskussion in Abschnitt 3.3.6. Dass $|\theta_{SV}|$ mit P abnimmt während $|\theta_{SL}|$ zunimmt, stimmt mit der diskutierten Drehung des Neumann'schen-Kontaktwinkelgesetzes überein. Für die folgenden Abschnitte wird die Randbedingung $\theta_0 = \theta_Y$ verwendet, die wie gezeigt den unendlich großen Tropfen simuliert.

4.2. Variation der Grenzflächenenergie

Mit der Randbedingung des unendlich großen Tropfens wird nun die Grenzflächenenergie $\tilde{\gamma}_{bl}$ variiert. In Abbildung 7 sind die Benetzungskämme im Gleichgewicht dargestellt. Einerseits zeigt sich das Abflachen der Spitze des Benetzungskamms mit der Erhöhung von $\tilde{\gamma}_{bl}$, das aus den Beziehungen für die Kontaktwinkel aus Abschnitt 3.4 hervorgeht. Andererseits wird auch deutlich, dass die Krümmung des Benetzungskamms, wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt, mit steigendem $\tilde{\gamma}_{bl}$ abnimmt.

Die aus der Simulation entnommenen Kontaktwinkel stimmen qualitativ mit dem Neumann'schen Gesetz überein, allerdings ist die Abweichung des Bürste-Flüssigkeit-Kontaktwinkels θ_{SL} deutlich größer als die des Bürste-Gas-Kontaktwinkels θ_{SV} . Aus dem analytischen Zusammenhang für die Energiedifferenz des Benetzungskamms im Gleichgewicht und in der Spitze in Gleichung 3.46 wird numerisch die Differenz der Bürstenhöhen $\zeta_{max} - \zeta_n$ berechnet, da die Inversion von g_{brush} die Lösung einer transzendentalen Gleichung erfordert. Der Verlauf stimmt in Anbetracht dessen, dass in der Herleitung die Höhe der Spitze mit den Höhen, an denen die Kontaktwinkel vorliegen, gleichgesetzt wird, bemerkenswert gut mit den Ergebnissen der Simulation überein. Wie in Abschnitt 3.4 angemerkt, führt die Langwellennäherung sowohl in der Gleichung als auch der Simulation dazu, dass sich auch für beliebig kleine $\tilde{\gamma}_{bl}$ Gleichgewichtszustände ausbilden. Das Problem eines Überhangs kann in der Formulierung nicht auftreten. Mit sehr kleinen $\tilde{\gamma}_{bl}$ kann der Bürste-Flüssigkeit-Kontaktwinkel θ_{SL} , also hier die Steigung der Grenzlinie beliebig groß werden, was erneut demonstriert, dass hier der Geltungsbereich kleiner Steigungen im Rahmen von Langwellennäherung und Dünnfilmgleichung verlassen wird.

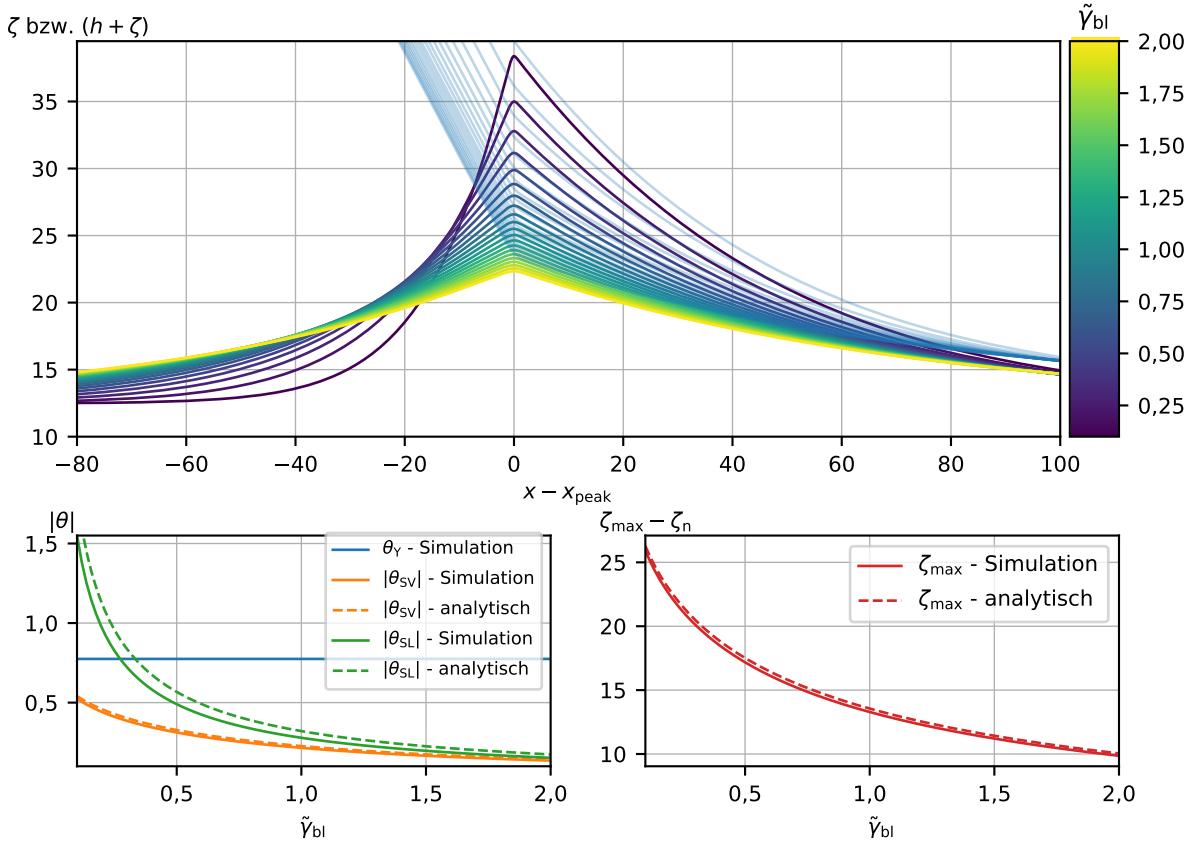


Abbildung 7: Dargestellt sind die Gleichgewichtszustände im Bereich des Benetzungskamms bei Variation der Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}_{\text{bl}}$ für die Parameter $\tilde{l} = 40$, $\sigma = 0,3$ und $\tilde{T} = 0,03$, farblich skaliert ist die Bürstengrenzlinie ζ , in hellblau ist die Tropfengrenzlinie $(h + \zeta)$ angedeutet, zur Vergleichbarkeit sind die Benetzungskämme um die Spitze zentriert. Unten links werden die Kontaktwinkel und unten rechts die Differenz zwischen der Höhe des Benetzungskamms und der Gleichgewichtshöhe der Bürste ($\zeta_{\text{max}} - \zeta_{\text{n}}$) der Simulation mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4 verglichen.

4.3. Variation der Bürstenparameter

Nun wird zusätzlich der Einfluss der Bürstenparameter untersucht, wobei der Reihe nach \tilde{T} , σ und \tilde{l} variiert werden. Die auftretenden Benetzungskämme sowie deren gemessene Höhen und Kontaktwinkel sind in Abbildung 8 dargestellt. Mit dem Parameter \tilde{T} wird die Bürstenenergie g_{brush} skaliert. Die Gleichgewichtshöhe ζ_{n} als Nullstelle von $\partial_{\zeta} g_{\text{brush}}$ wird dadurch nicht beeinflusst. Mit kleinen Werten von T muss nur wenig Energie zum Aufschwemmen der Bürste aufgebracht werden, was

in einer großen Ausdehung des Benetzungskamms resultiert. Die Erhöhung der Packungsdichte σ bewirkt ebenfalls, dass die Bürste im Benetzungskamm weniger hoch aufschwemmt, außerdem beeinflusst sie die Gleichgewichtshöhe ζ_n . Die Erhöhung der Polymerlänge \tilde{l} führt primär zum Anstieg der Gleichgewichtshöhe ζ_n .

Bei allen drei Parametervariationen zeigt sich eine bessere Übereinstimmung mit den analytischen Kontaktwinkelgesetzen bei steigender Höhe des Benetzungskamms $\zeta_{\max} - \zeta_n$. Für den Bürste-Gas-Kontaktwinkel θ_{SV} suggerieren die Kurven, dass dieser unabhängig davon, welcher Parameter variiert wird, gegen den analytischen Wert konvergiert, sofern die Höhe des Benetzungskamms groß gegenüber der Prekursor-filmhöhe wird ($\zeta_{\max} - \zeta_n \gg h_p = 1$). Für den Bürste-Flüssig-Kontaktwinkel θ_{SL} zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Allerdings liegt bei allen Variationen auch bei der maximal vorliegenden Höhe des Benetzungskamms weiterhin eine Abweichung von θ_{SL} vor, die im Falle der Reduktion von \tilde{T} sehr langsam gegen die Neumann'sche Prognose für $|\theta_{SL}|$ zu konvergieren scheint. Der Grenzfall $\sigma \rightarrow 0$, bei dem die relative Dichte der Polymerketten in der Polymerbürste verschwindend gering wird, reproduziert ebenfalls sehr gut die analytische Kontaktwinkelbeziehung. Allerdings sollte dieser Fall anschaulich dem Übergang von der Bürste zu einer Flüssigkeit entsprechen. Daran wird eine Schwäche des Modells deutlich, denn obwohl dann zwei gleich beschaffene Filme vorliegen, enthält das Modell weiterhin die Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}_{bl}$, die im realen Fall offensichtlich verschwinden muss.

Ein naheliegender Gedanke ist, dass die „echte“ Neumann-Beziehung aus Abschnitt 3.3.4 eine bessere Übereinstimmung liefert als die hergeleitete und verwendete Beziehung im Rahmen des Modells. Wie in Abbildung 5 demonstriert, liefert die direkte Neumann-Beziehung jedoch leicht größere Werte für beide Kontaktwinkel und weicht somit stärker von den Daten der Simulation ab. Bemerkenswert ist erneut, dass die Gleichung zur Berechnung der Höhe des Benetzungskamms bei allen Variationen sehr gut mit der Höhe des Benetzungskamms aus der Simulation übereinstimmt und dies im Gegensatz zu den Kontaktwinkeln nahezu unabhängig von der Bedingung $\zeta_{\max} - \zeta_n \gg h_p = 1$ ist.

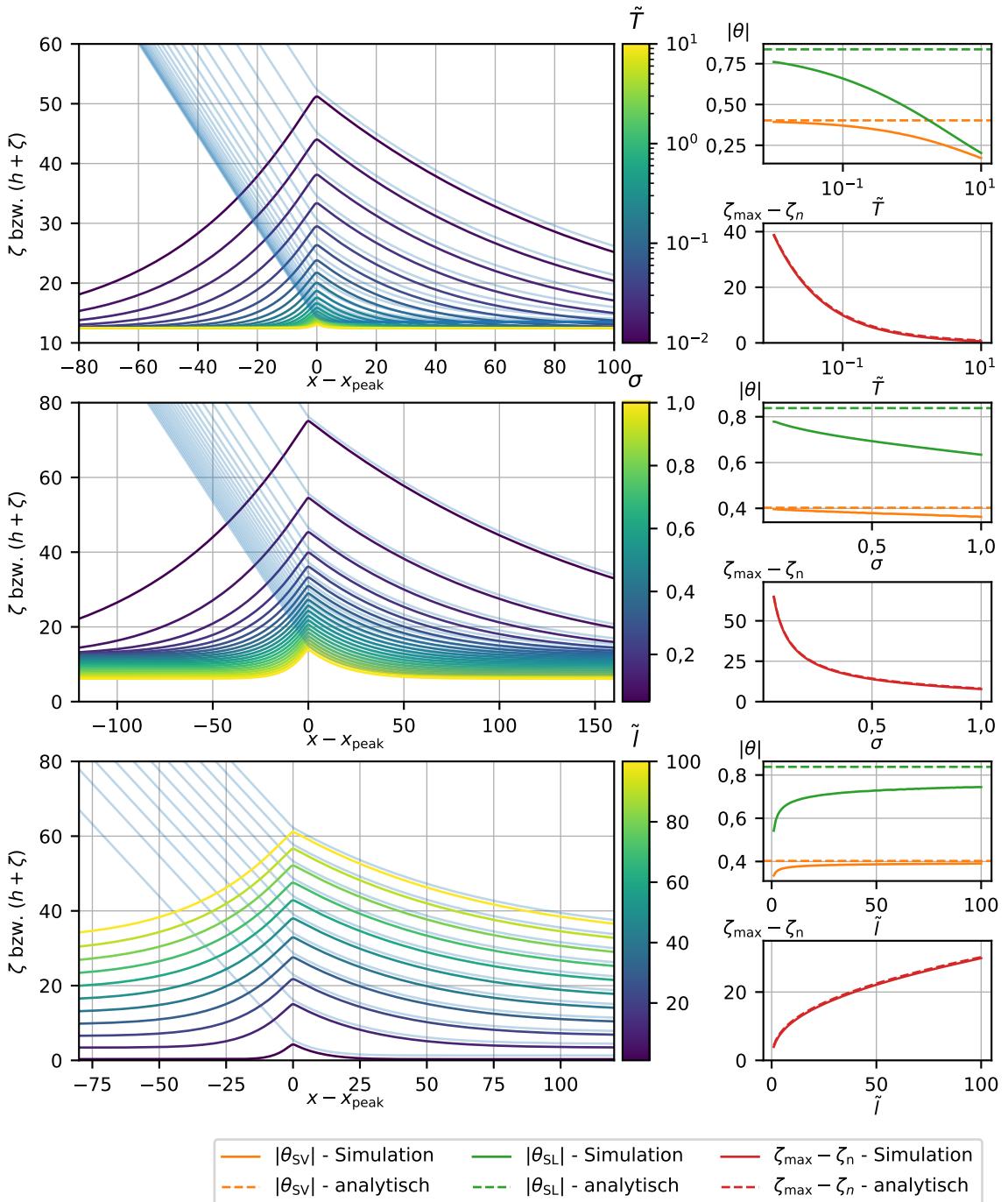


Abbildung 8: Dargestellt sind die Gleichgewichtszustände im Bereich des Benetzungs-
kamms, bei Variation der Bürstenparameter \tilde{T} , σ und \tilde{l} (von oben nach unten), mit
Werten von $\tilde{l} = 40$, $\gamma_{bl} = 0,3$, $\sigma = 0,3$ und $\tilde{T} = 0,03$ für die nicht-variierenden Parame-
ter. Farblich skaliert ist die Bürstengrenzlinie ζ , in hellblau ist die Tropfengrenzlinie
 $(h + \zeta)$ angedeutet, zur Vergleichbarkeit sind die Benetzungskämme um die Spitze
zentriert. Rechts erfolgt der Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4.

4.4. Zusammenfassung Gleichgewichtszustände

Zum Abschluss der Diskussion der Gleichgewichtszustände des Systems aus Tropfen und Polymerbürste lässt sich festhalten, dass das verwendete mesoskopische Modell unter der diskutierten Einschränkung, dass die enthaltene Form des Neumann'schen Gesetzes nicht ganz mit dem makroskopischen übereinstimmt, zentrale Aspekte widerspiegelt, die auch bei anderen Modellen und Experimenten bei weichen Substraten beobachtet werden. Wird die Prekursorfilmhöhe h_p mit der mikroskopischen, die Höhe $\zeta_{\max} - \zeta_n$ des Benetzungskamms mit der elastokapillaren und $1/P$ als Radius des Tropfens mit der makroskopischen Skala wie in [2] identifiziert, so finden wir, dass im Grenzfall

$$h_p \ll \zeta_{\max} - \zeta \ll 1/P \quad (4.3)$$

die lokalen Kontaktwinkel des Benetzungskamms durch das Neumann'sche Gesetz bestimmt werden, während der makroskopische Kontaktwinkel des Tropfens durch das Young'sche Gesetz festgelegt wird. Angemerkt sei ebenfalls, dass für die analytische Betrachtung an keiner Stelle die genaue Form der Bürsten-Energiedichte g_{brush} benötigt wird, sodass sich die Argumentation und die gefundenen Kontaktwinkelgesetze über Polymerbürsten hinaus auf eine größere Klasse von adaptiven Substraten erweitern lässt.

5. Stick-slip-Bewegung

Nun werden zusätzlich die Advektionsterme $\tilde{U}\partial_x h$ bzw. $\tilde{U}\partial_x \zeta$ in der Gradientendynamik berücksichtigt. Durch diese wird Energie ins System eingetragen, sodass selbst in stationären Strömungszuständen mit $\partial_t h = \partial_t \zeta = 0$ kein Minimum der freien Energie im System realisiert wird, daher verliert die Argumentation aus Abschnitt 3 ihre Grundlage und ihre Bedeutung. Da dies analytische Zugänge zur Dynamik erschwert, wird sich hier größtenteils auf die Ergebnisse der numerischen Simulation im Rahmen der Finite-Elemente-Methode gestützt. Besonderes Augenmerk liegt darauf, dass sich für gewisse Parameterkonfigurationen auch nach beliebig langer Einschwingdauer keine stationären Strömungszustände, sondern periodische stick-slip-Bewegungen einstellen, diese werden nun detailliert betrachtet. Es erfolgt zunächst eine Beschreibung der Dynamik. Daraufhin wird auf die Energiedissipation eingegangen und der Einfluss der Oberflächenspannung sowie der Bürstenparameter näher untersucht.

5.1. Randbedingungen

Erneut werden acht Randbedingungen benötigt. Im betrachteten Szenario wird erzwungen, dass sich der Tropfen mit der Geschwindigkeit \tilde{U} über das Substrat bewegt. Folglich kommt im Bezugssystem des Tropfens immer eine fast trockene Polymerbürste mit Prekursorfilm auf diesen zu, während eine aufgeschwemmte Bürste zurückgelassen wird. Daraus ergeben sich Randbedingungen für die Ströme zu:

$$j_\zeta(x = L) = -\tilde{U}\zeta(x = L), \quad j_h(x = L) = -\tilde{U}h(x = L), \quad j_\zeta(x = 0) = -\tilde{U}\zeta(x = 0). \quad (5.1)$$

Mit der Randbedingung $j_h(x = 0)$ wird erzwungen, dass sich der Tropfen über das Substrat bewegt. Dazu wird mit

$$j_h(x = 0) = j_\zeta(x = L) + j_h(x = L) - j_\zeta(x = 0) \quad (5.2)$$

erneut ein konstantes Gesamtvolumen sichergestellt. Der Umstand, dass durch die zurückgelassene, aufgeschwemmte Bürste eine Reduktion des Tropfenvolumens auftritt, wird durch die Wahl der Randbedingungen unterdrückt. Dieser Effekt wird mit der Begründung vernachlässigt, dass erneut große Tropfen betrachtet werden. Zusätzlich werden wieder die gleichen Neumann-Randbedingungen gewählt:

$$\partial_x \zeta(x = 0) = \partial_x \zeta(x = L) = \partial_x h(x = L) = 0 \quad \text{und} \quad \partial_x h(x = 0) = \theta_Y. \quad (5.3)$$

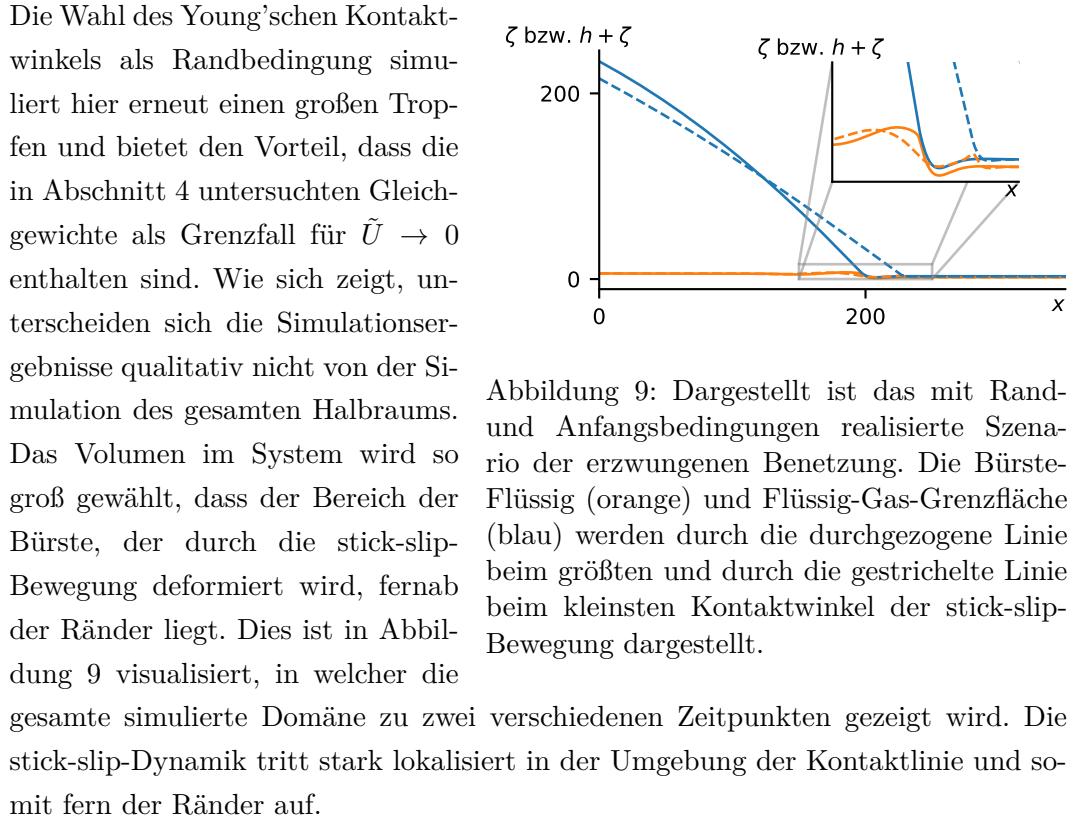


Abbildung 9: Dargestellt ist das mit Rand- und Anfangsbedingungen realisierte Szenario der erzwungenen Benetzung. Die Bürste-Flüssig (orange) und Flüssig-Gas-Grenzfläche (blau) werden durch die durchgezogene Linie beim größten und durch die gestrichelte Linie beim kleinsten Kontaktwinkel der stick-slip-Bewegung dargestellt.

5.2. Beschreibung der Bewegung

Zunächst wird auf den Ablauf einer Periode einer typischen stick-slip-Bewegung eingegangen, dieser ist in Abbildung 12 abgebildet. Aufgrund eines Hystereseverhaltens, das später noch genauer untersucht wird, kann sich bei der gewählten Geschwindigkeit auch ein stationärer Zustand einstellen, der zum Vergleich herangezogen wird. Anhand des Flüssigkeit-Gas Kontaktwinkels θ_{LV} lassen sich die beiden namensgebenden Vorgänge der stick-slip-Bewegung charakterisieren. Während des stick-Vorgangs erhöht sich der Kontaktwinkel, wobei sich an der Kontaktstelle ein Benetzungskamm aufbaut. Beim slip-Vorgang, der wesentlich schneller abläuft, rutscht der Tropfen vom Benetzungskamm ab und der Kontaktwinkel reduziert sich. Daraufhin baut sich wieder ein Benetzungskamm auf und der Vorgang wiederholt.

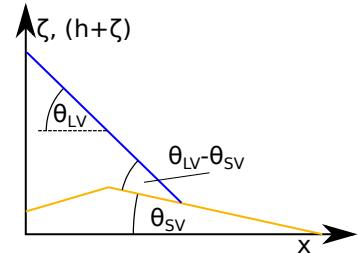


Abbildung 11: Dargestellt ist die *Gibbs-inequality*. Bei starrem, geneigtem Substrat (gelb) löst sich ein Film (blau) ab, wenn $|\theta_{LV}| - |\theta_{SV}| > |\theta_Y|$ gilt.

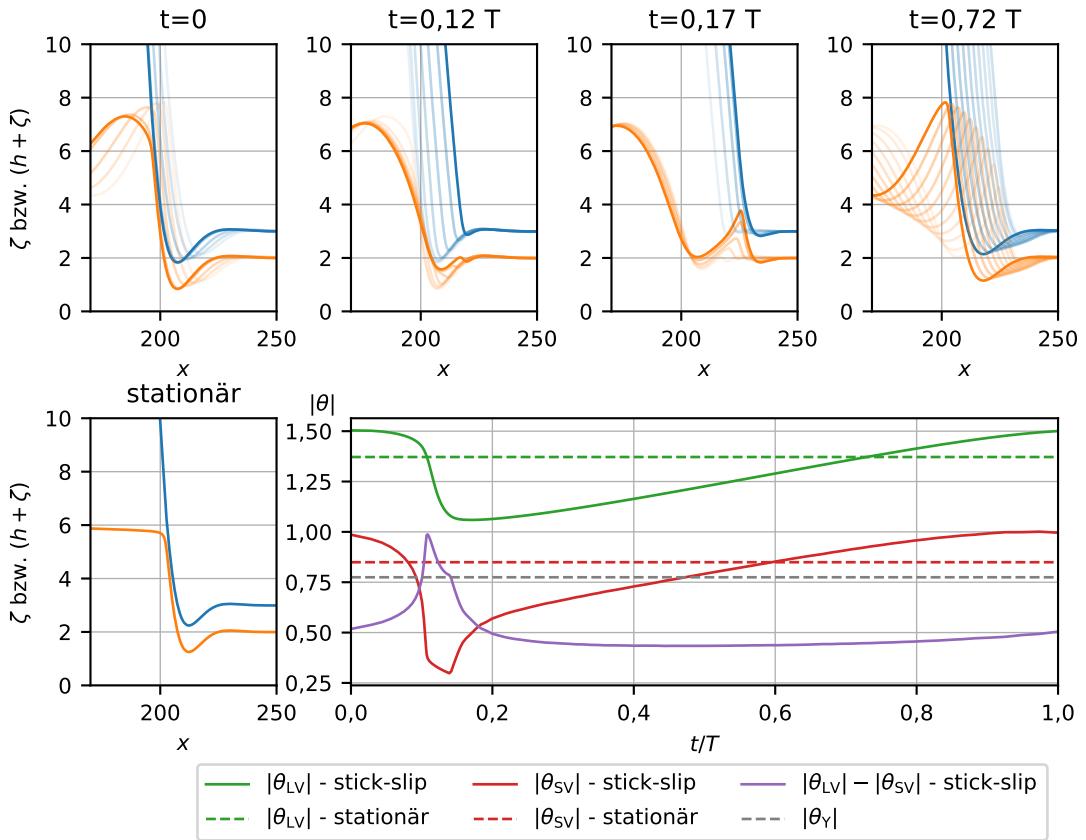


Abbildung 10: In der oberen Reihe sind vier Momentaufnahmen der stick-slip-Bewegung in einem Parameterbereich mit Hysterese abgebildet (v.l.n.r. der Zeitpunkt des maximalen Kontaktwinkels, der minimalen Höhe des Benetzungskamms, des minimalen Kontaktwinkels und der maximalen Höhe des Benetzungskamms). Die transparenten Kurvenscharen zeigen die vorherige zeitliche Entwicklung, die einzelnen Linien sind aufgrund der adaptiven Zeitschritte nicht zwingend in gleichen Zeitabständen. Als Parameter werden $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ und $\tilde{U} = 0,014$ verwendet. Unten links ist ein stationärer Strömungszustand bei gleichem \tilde{U} dargestellt, unten rechts der Verlauf der Kontaktwinkel über eine Periode T .

sich periodisch. Um das Ablösen des Films beim slip-Vorgang zu verstehen, wird ein Kriterium herangezogen, das als *Gibbs-inequality* [7] bezeichnet wird.

Demnach rutscht ein Film genau dann von einem geneigten, festen Substrat ab, wenn der relative Winkel $|\theta_{LV}| - |\theta_{SV}|$, den der Film mit dem Substrat einschließt, den Gleichgewichtskontaktwinkel $|\theta_Y|$ überschreitet, siehe Abbildung 11. Bemerkenswert ist, dass das Abrutschen des flüssigen Films nicht durch eine langsame, stetige

Vergrößerung der Kontaktwinkeldifferenz $|\theta_{LV}| - |\theta_{SV}|$ bis hin zum Erreichen der *Gibbs-inequality* geschieht. Stattdessen bleibt die Kontaktwinkeldifferenz während des Großteils der Bewegung nahezu konstant und erst durch die Beteiligung des Benetzungskamm am slip-Prozess kommt es zum Abrutschen des Films. So folgt nach dem Erreichen des maximalen Kontaktwinkels erst eine Deformation des Benetzungskamms, der Benetzungskamm „schält“ sich gewissermaßen vom Tropfen ab. Dieser Prozess endet in einer sehr schnellen Relaxation zu einem flachen Benetzungskamm mit kleinem $|\theta_{SV}|$. Erst durch diesen Vorgang tritt die *Gibbs-inequality* auf und der flüssige Film rutscht vom Benetzungskamm ab. Eine vergleichbare experimentelle Beobachtung wird in [12] für den stick-slip-Effekt auf viskoelastischen Substraten beschrieben. In Abbildung 12 ist dieses Verhalten zusätzlich in einem *space-time-Plot* illustriert. Auch hier deutet sich die Deformation des Benetzungskamms vor dem Eintreten der *Gibbs-inequality* an.

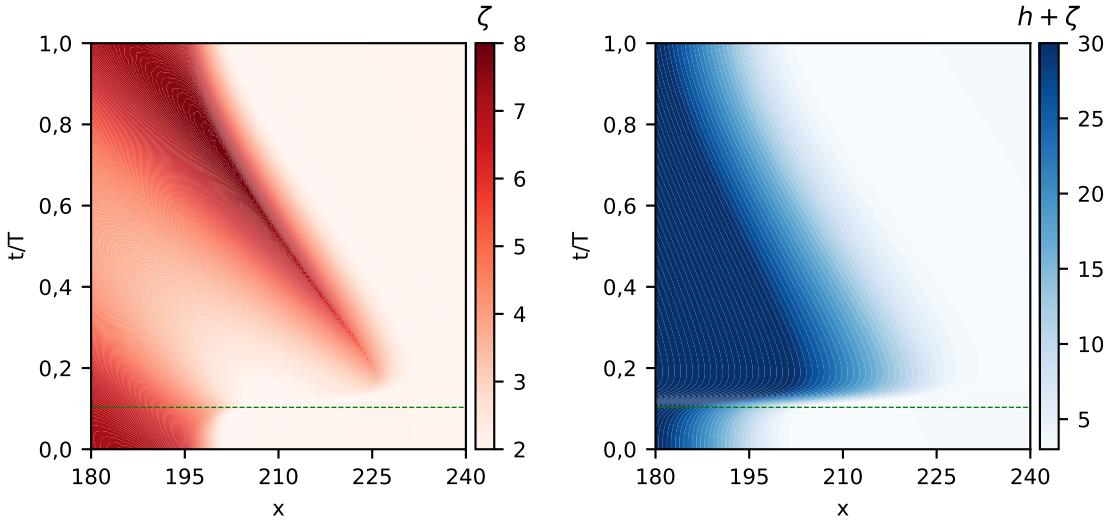


Abbildung 12: Dargestellt ist das Höhenprofil der Bürste ζ (links) und des Flüssigkeitsfilms $h + \zeta$ (rechts) im Bereich des Benetzungskamms über einer Periode T , die grün gestrichelte Linie beschreibt den Zeitpunkt, zu dem die *Gibbs-inequality* eintritt. Als Parameter werden $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$, $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ und $\tilde{U} = 0,014$ verwendet.

5.3. Freie Energie und Energiedissipation

Der stick-slip-Prozess wird zusätzlich im Hinblick auf die auftretenden Werte von $F[h, \zeta]$, ihre Zusammensetzung aus den einzelnen Beiträgen und die Energiedissi-

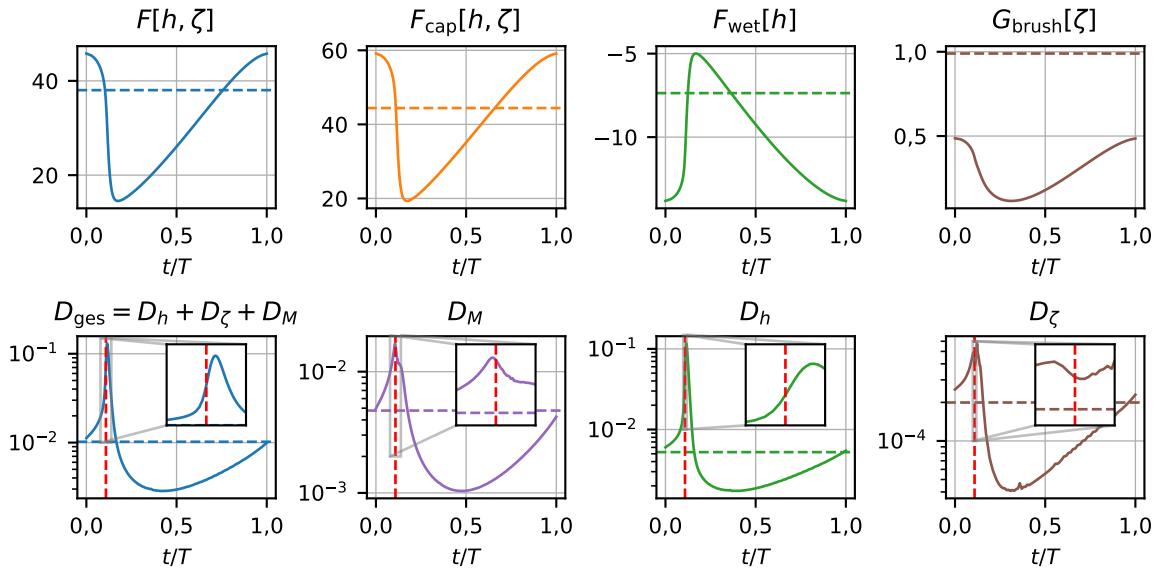


Abbildung 13: In der oberen Zeile ist von links nach rechts die gesamte freie Energie $F[h, \zeta]$ sowie die einzelnen Beiträge $F_{\text{cap}}[\zeta]$, $F_{\text{wet}}[h]$ und $G_{\text{brush}}[\zeta]$ während einer Periode T dargestellt. Die Nulllinie bezieht sich jeweils auf die Energie des Gleichgewichtszustands. Unten ist die gesamte Energiedissipation D_{ges} sowie die Beiträge D_h , D_{ζ} und D_M dargestellt. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf die stick-slip-Bewegung und die gestrichelten auf einen stationären Zustand, beide bei $\tilde{U} = 0,014$, alle Energien und Dissipationen beziehen sich auf die Domäne $[0,300]$. Die rot gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt wieder, an dem die *Gibbs-inequality* auftritt. Als Parameter werden $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{\text{bl}} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ verwendet.

pation während einer Periode untersucht, dies ist in Abbildung 13 dargestellt. Den dominanten Beitrag macht die Kapillarenergie aus, ihr Beitrag wird sogar noch ein wenig größer, wenn statt der verwendeten Randbedingung $\theta_0 = \theta_Y$ der Halbraum eines Tropfens betrachtet wird. Mit dem Anstellen des Kontaktwinkels während der stick-Phase erhöht sich die Steigung im Tropfen und damit die Kapillarenergie. In der slip-Phase relaxiert mit der Kapillarenergie auch die gesamte freie Energie auf ihr niedrigstes Niveau. Das Benetzungspotential verhält sich genau umgekehrt, mit dem Ansteigen des Kontaktwinkels während der stick-Phase liegt auf einem wachsenden Teil der Domäne die energetisch günstige Prekursorfilmhöhe vor. Der Benetzungskamm, der sich aufbaut, trägt in der betrachteten Parameterkonstellation in Form von $G_{\text{brush}}[\zeta]$ nur wenig zur freien Energie bei.

Die Betrachtung der Energiedissipation liefert den erwartet scharfen Peak während

des slip-Vorgangs, bei dem sie um mehr als eine Größenordnung größer ist als die Dissipation eines stationären Zustands bei gleicher Geschwindigkeit. Es zeigt sich erneut, dass das Abrutschen des Tropfens durch eine Deformation der Bürste verursacht wird. So erreicht die Dissipation durch Materialaustausch D_M zwischen Film und Bürste bereits vor dem Erreichen der *Gibbs-inequality* ihren Höhepunkt. Erst danach folgt eine hohe Energiedissipation D_h durch das Abrutschen des Tropfens, die zwar den dominanten Beitrag liefert, aber durch den vorigen Prozess ausgelöst wird.

5.4. Variation der Geschwindigkeit

Nun wird anhand einer Parameterkonfiguration, die eine stick-slip-Bewegung zulässt, die Abhängigkeit des sich einstellenden Strömungszustands von der Geschwindigkeit \tilde{U} im Größenordnungsbereich betrachtet, in dem die stick-slip-Bewegung auftritt. Als charakteristische Größen werden dabei die Frequenz f einer eventuellen periodischen Bewegung, der Kontaktwinkel θ_{LV} des Tropfens, der weiterhin der minimalen Steigung von $h + \zeta$ entspricht und die Höhe ζ_{\max} eines Benetzungskamms betrachtet. Hier wird eine leicht veränderte Definition der Höhe des Benetzungskamms ζ_{\max} verwendet, indem zusätzlich gefordert wird, dass diese nicht im Inneren des Tropfens liegt (konkret wird verwendet, dass für ζ_{\max} nur die Orte infrage kommen, an denen $h < 5$ gilt). Dadurch wird erreicht, dass die aktuelle Höhe des Benetzungskamms immer an der Entsprechung der makroskopischen Drei-Phasen-Kontaktlinie gemessen wird. In Abbildung 14 ist der Verlauf dieser Größen bei Variation von \tilde{U} dargestellt.

Für die Ermittlung der Daten wird \tilde{U} jeweils von großen und kleinen Geschwindigkeiten ohne stick-slip-Bewegung ausgehend in kleinen Schritten variiert. Tritt eine stick-slip-Bewegung auf, wird jeweils ein mögliches Einschwingen abgewartet (bis sich drei aufeinanderfolgende Perioden um weniger als 4 % unterscheiden) und daraufhin für die Frequenz der Mittelwert über 10 aufeinanderfolgende Perioden verwendet, bevor zur nächstkleineren oder nächstgrößeren Geschwindigkeit übergegangen wird. Die minimalen und maximalen Kontaktwinkel und Benetzungskammhöhen werden der letzten Periode entnommen. Liegt ein stationärer Zustand vor, wird keine stick-slip-Bewegung erkannt und nach einer Zeit von $t_{\max} = 2 \cdot 10^5$ ebenfalls zur nächstgrößeren oder nächstkleineren Geschwindigkeit übergegangen. Sowohl am Beginn als auch am Ende des stick-slip-Bereichs tritt eine Hysterese auf, in der die Dynamik vom vorherigen Bewegungszustand des Systems abhängt.

Unabhängig davon, ob die Amplitude der Schwingung als Differenz zwischen maxi-

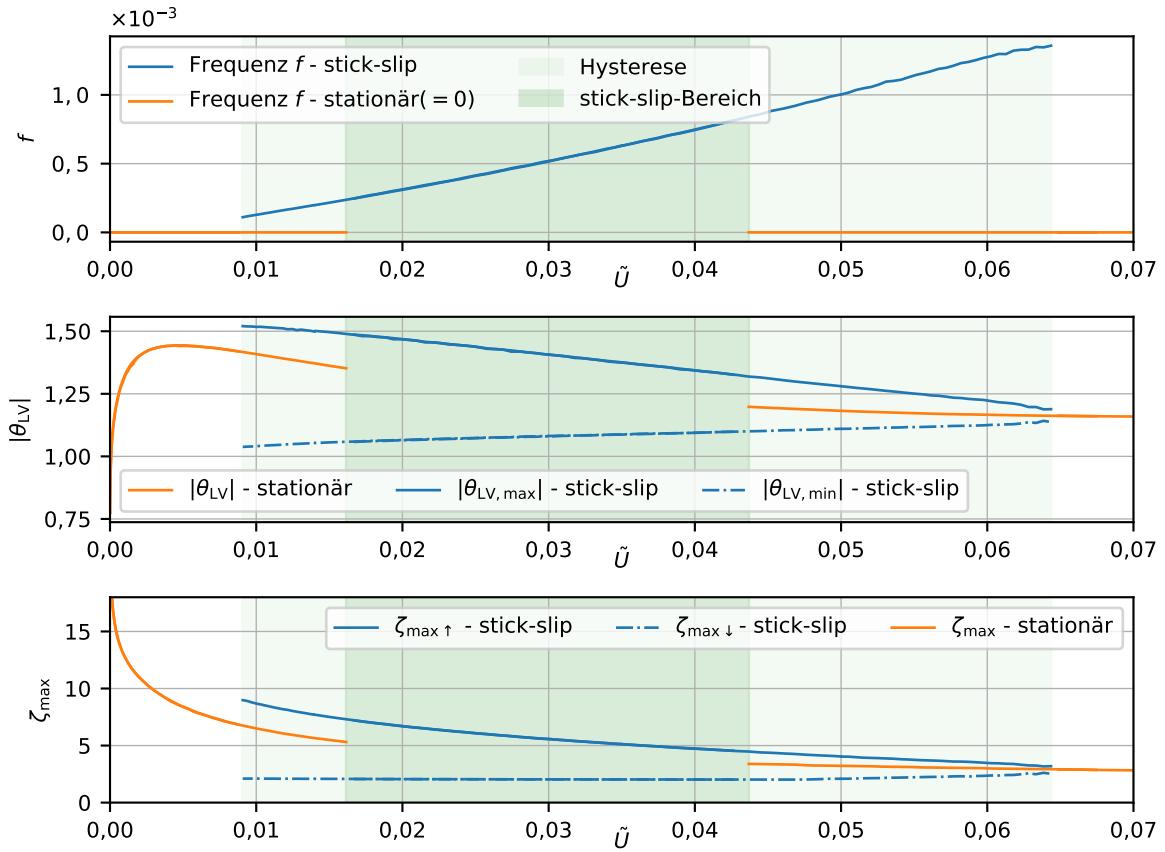


Abbildung 14: Für die Parameterkonstellation $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ sind die Frequenz f , der maximale und minimale Flüssig-Gas-Kontaktwinkel $|\theta_{LV,max}|$ und $|\theta_{LV,min}|$ und die Maximalhöhe $\zeta_{max} \uparrow$ und Minimalhöhe $\zeta_{max} \downarrow$ des Benetzungskamms über der Geschwindigkeit \tilde{U} dargestellt. Grün unterlegt sind die Bereiche, in denen eine stick-slip-Bewegung auftritt. In den hellgrünen Bereichen sind abhängig vom vorigen Systemzustand sowohl stick-slip- als auch stationäre Strömungszustände möglich.

malem und minimalem Kontaktwinkel oder als Differenz zwischen maximaler und minimaler Höhe des Benetzungskamms angesehen wird, nimmt diese mit steigender Geschwindigkeit \tilde{U} ab, während die Frequenz f mit der Geschwindigkeit ansteigt. Für große Geschwindigkeiten liegt die Vermutung nahe, dass die stick-slip-Bewegung aufhört, weil die Amplitude stetig gegen Null konvergiert. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die maximale Höhe des Benetzungskamms der stick-slip-Bewegung in allen Fällen größer ist, als die eines stationären Strömungszustands bei der gleichen Geschwindigkeit.

5.5. Parametervariationen

Nun wird der Einfluss der Bürstenparameter und der Oberflächenspannung auf die stick-slip-Bewegung betrachtet. Insbesondere kann mit der Variation jedes Parameters der Grenzfall des starren Substrats beliebig angenähert werden, der im statischen Fall in Abschnitt 4 einer verschwindenden Höhendifferenz ($\zeta_{\max} - \zeta_n$) des Benetzungskamms entspricht. Für diesen Fall sollte die stick-slip-Bewegung verschwinden. Neben der Frage nach dem Einfluss der Parameter auf Frequenz und Amplitude der stick-slip-Bewegung, stellt sich folglich die Frage, wie sich dieser Übergang vollzieht. In Abbildung 15 werden die Parameter so variiert, dass dieser Übergang beobachtet wird. Ähnlich wie bei der Variation der Geschwindigkeit \tilde{U} tritt bei allen Parametervariationen ein Hysteresebereich auf, bei Variation der Parameter \tilde{T} und σ kann keine Instabilität des stationären Strömungszustands festgestellt werden.

Bemerkenswert ist, dass die Frequenz f der stick-slip-Prozesse nahezu unabhängig von allen Bürstenparametern ist und auch nur eine leichte Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}_{bl}$ aufweist. Auch die Höhe der Benetzungskämme weist markante Unterschiede zur Statik auf. Während die Höhe der statischen Benetzungskämme im gleichen Parameterbereich jeweils um mehr als eine Größenordnung variiert (siehe Abbildung 8), ist die Differenz von minimaler und maximaler Benetzungskammhöhe, die einer Amplitude der Schwingung entspricht, hier nahezu konstant.

Ein weiterer qualitativer Unterschied zu den Variationen der Geschwindigkeit ist das Verhalten der Amplitude am Ende der stick-slip-Bewegung. Während diese bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit \tilde{U} wie gezeigt sehr klein wird, tritt hier in allen Fällen ein abruptes Ende der stick-slip-Bewegung auf. Die Gesamtheit dieser Beobachtungen legt den Schluss nahe, dass eine gewisse „kritische Weichheit“ des Substrats zum Auftreten der stick-slip-Bewegung benötigt wird, die in engem Zusammenhang mit der Größe des Benetzungskamms im Gleichgewicht steht. Diese ist aber nur Voraussetzung für das Auftreten der stick-slip-Bewegung, die Dynamik hingegen ist nahezu unabhängig davon.

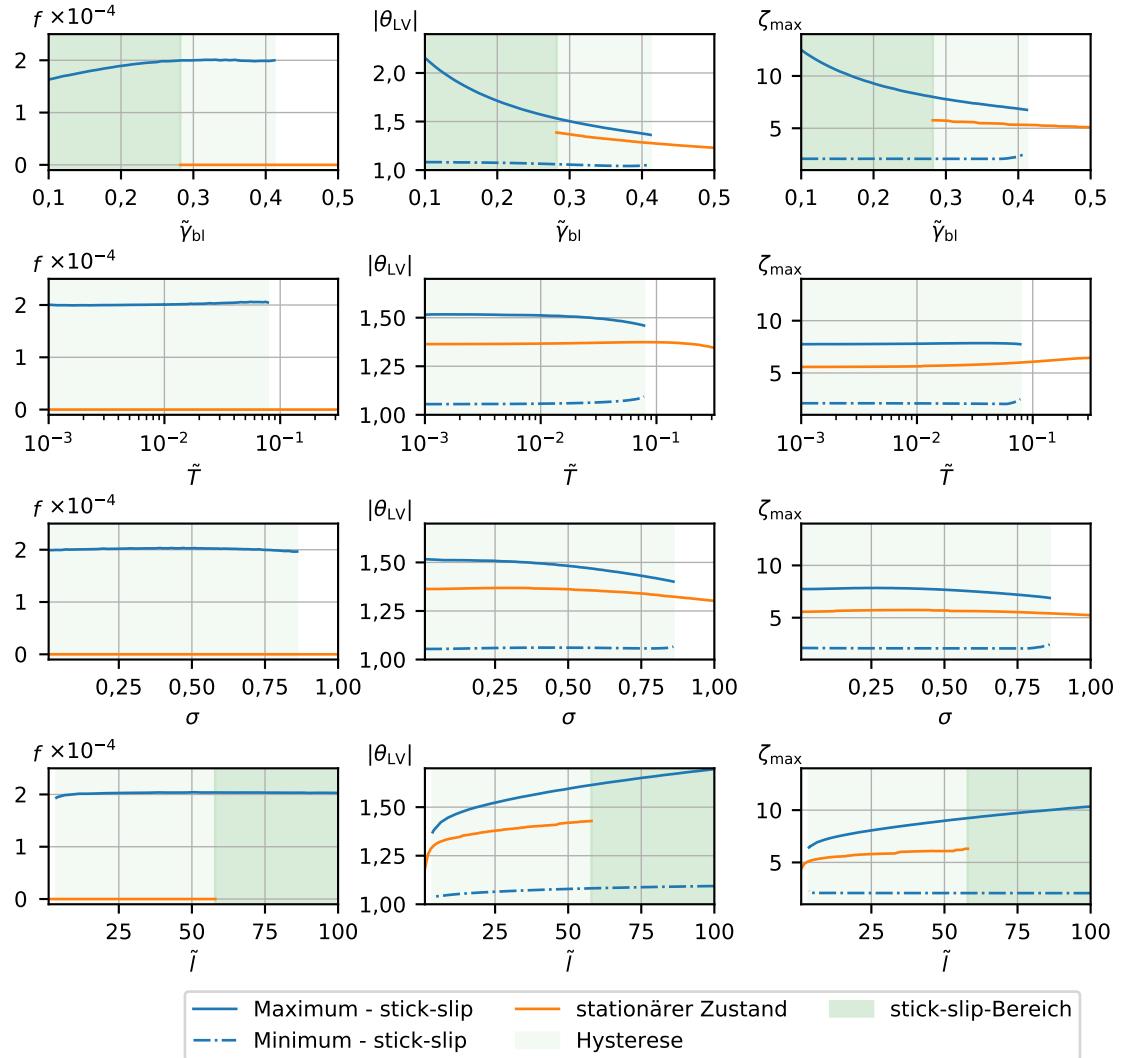


Abbildung 15: Dargestellt sind Frequenz f , minimaler und maximaler Kontaktwinkel $|\theta_{LV}|$ und minimale und maximale Höhe des Benetzungskamms ζ_{\max} von stick-slip-Bewegungen und stationären Strömungszuständen. Von oben nach unten werden die Grenzflächenspannung $\tilde{\gamma}_{bl}$ sowie die Bürstenparameter \tilde{T} , σ und \tilde{l} variiert. Die Werte der nicht-variierenden Parameter betragen $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$, $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ und $\tilde{U} = 0,014$.

6. Erzwungene Benetzung

Anschließend an die Beschreibung der stick-slip-Bewegung wird nun versucht, ihr Auftreten in ein Gesamtbild der erzwungenen Benetzung einzuordnen, indem das Verhalten der Kontaktwinkel bei Variation der Geschwindigkeit über mehrere Größenordnungen untersucht wird. Dabei wird zunächst auf kleine und daraufhin auf große Geschwindigkeiten eingegangen. Daran schließt eine Untersuchung des Einflusses der Transferkonstanten an, der einen Vergleich charakteristischer Zeitskalen ermöglicht.

6.1. Kleine Geschwindigkeiten - Rotierende Neumann-Beziehung

Nun wird detaillierter auf die stationären Zustände, die bei kleinen Geschwindigkeiten vor dem Einsetzen der stick-slip-Bewegung auftreten, eingegangen. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die Kontaktwinkel am Benetzungskamm trotz des veränderten Flüssig-Gas-Kontaktwinkels zunächst weiterhin dem Neumann'schen Gesetz folgen. Sind die Neumann-Beziehungen aus Abschnitt 3.3.4 weiter gültig, ohne dass der Young'sche Kontaktwinkel vorliegt, so ergibt sich für die beiden Winkel θ_{SL} und θ_{SV} in Langwellennäherung (siehe Abschnitt A.2):

$$\theta_{SL} = \theta_{LV} + \sqrt{\frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}{\tilde{\gamma}_{bl}}} \sqrt{-2f_{wet}(h_p)} \quad (6.1)$$

$$\theta_{SV} = \theta_{LV} + \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}_{bl}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}} \sqrt{-2f_{wet}(h_p)}. \quad (6.2)$$

In Gleichung 6.1 und Gleichung 6.2 spiegelt sich wieder, dass die alleinige Gültigkeit der Neumann-Beziehung in der Langwellennäherung nur die Differenzen der Steigungen festlegt, nicht aber deren absoluten Wert. Aus dem Wert von θ_{LV} werden $|\theta_{SV}|$ und $|\theta_{SL}|$ berechnet und mit den Simulationsergebnissen verglichen, die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt. Ausgehend vom Gleichgewichtszustand, bei dem $\theta_{LV} = \theta_Y$ gilt, ändert sich der stationäre Strömungszustand für sehr kleine Geschwindigkeiten im Bereich bis 10^{-6} zunächst wenig. Analog zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4 trifft auch hier das Neumann'sche Gesetz eine wesentlich bessere Vorhersage für den Kontaktwinkel θ_{SV} an der äußeren Flanke des Benetzungskamms, während diese für den Innenwinkel θ_{SV} merklich abweicht.

Im Geschwindigkeitsbereich von 10^{-5} bis 10^{-3} kommt es zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels, die mit einer dramatischen Reduktion der Höhe des Benetzungskamms einhergeht. In diesem Bereich stimmt der gemessene Kontaktwinkel θ_{SV} weiterhin

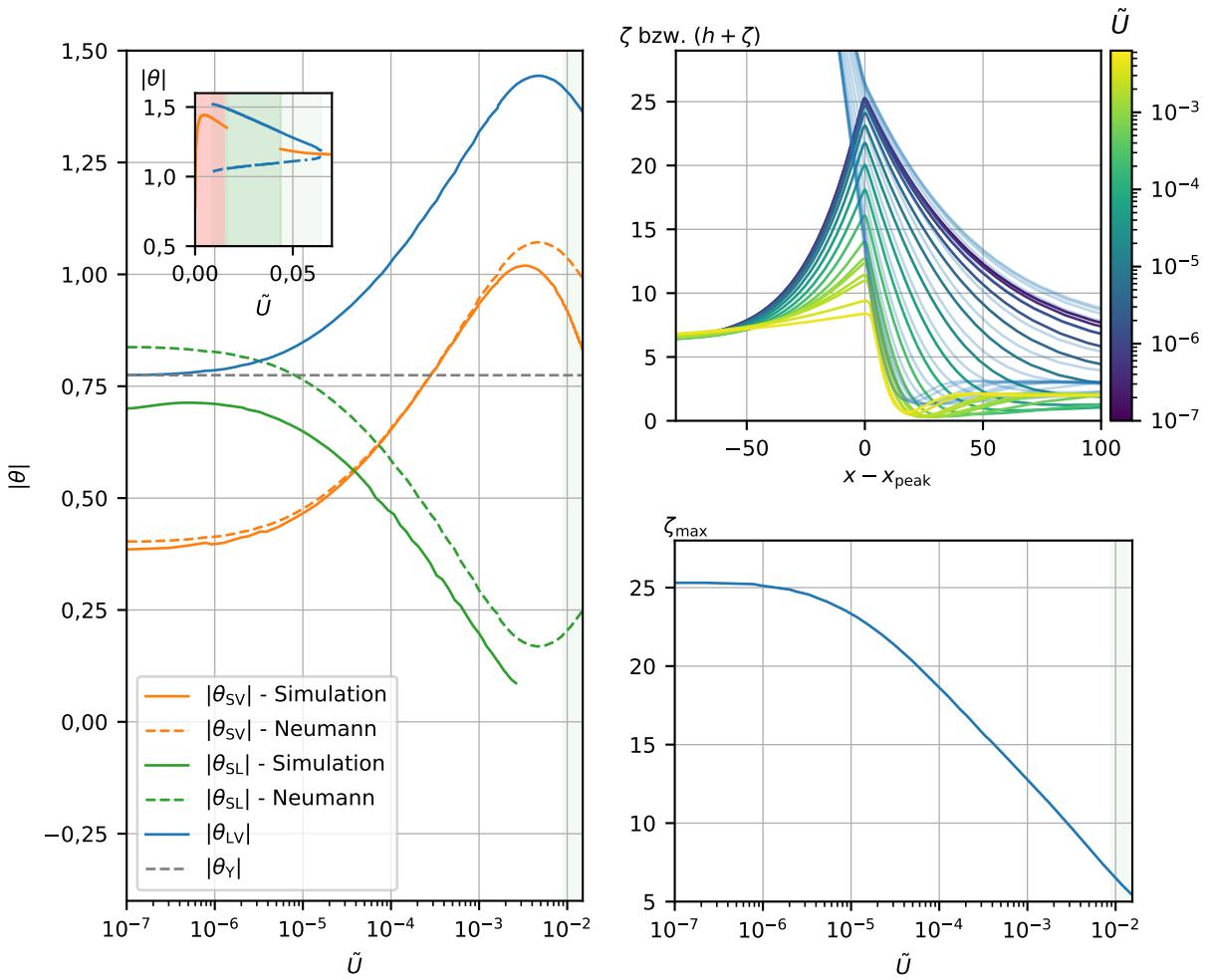


Abbildung 16: Links werden für kleine Geschwindigkeiten \tilde{U} die Kontaktwinkel am Benetzungskamm dargestellt und mit dem Neumann'schen Gesetz verglichen. Rechts oben sind die zentrierten Benetzungskämme dargestellt und rechts unten die Höhe des Benetzungskamms. Als Parameter werden $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{\text{bl}} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ (wie in Abschnitt 5) verwendet. Im Detail links oben ist zur Einordnung der Plot aus Abbildung 14 dargestellt, wobei der hier betrachtete Teil rot gefärbt ist. Es werden nur stationäre Strömungen betrachtet, der Bereich ab dem eine stick-slip-Bewegung möglich ist, ist erneut in hellgrün markiert.

sehr gut mit dem Neumann'schen Gesetz überein und auch der Verlauf der Kurven von θ_{SL} suggeriert abgesehen von der konstanten Abweichung, die auch in der Statik auftritt, eine qualitative Übereinstimmung. Bevor der Bereich möglicher stick-slip-Bewegungen erreicht wird, erreichen die Kontaktwinkel θ_{LV} und θ_{SV} ein Maximum. Im Bereich der Größenordnung dieses Maximums beginnt der Winkel θ_{SV} von der

Vorhersage der Neumann-Beziehung abzuweichen, die Neumann-Beziehung wird ungültig.

Als zentrales Ergebnis der Betrachtung kleiner Geschwindigkeiten (bis ca. eine Größenordnung vor dem Auftreten der stick-slip-Bewegung) lässt sich die Folgerung festhalten, dass der Benetzungskamm bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit durch eine weiter gültige Neumann-Beziehung gedreht wird.

Eine Auffälligkeit, welche die Befestigungskämme der stationären Strömungszustände von den statischen Benetzungskämmen unterscheidet, ist das Auftreten einer „Mulde“ am Fuß der äußeren Bürstenflanke, in der die Bürstenhöhe die Höhe der Bürste unter dem flachen Film unterschreitet. Eine naheliegende Erklärung ist, dass es sich um einen Effekt der Oberflächenspannung handelt, die trotz einer dadurch erhöhten Bürstenenergie für eine möglichst glatte Kontur der Bürste am Fuß des Benetzungskamms sorgt. Dies hat zufolge, dass der Winkel θ_{SL} , der als maximale Steigung von ζ definiert ist, nicht mehr in der Innenseite des Tropfens, sondern in dieser Mulde vorliegt. Die Definition beschreibt also ab einer gewissen Geschwindigkeit nicht mehr die relevante maximale Steigung der inneren Flanke des Benetzungskamms, weshalb für höhere Geschwindigkeiten nur noch $|\theta_{SV}|$ und $|\theta_{LV}|$ betrachtet wird.

6.2. Große Geschwindigkeiten

Nun werden die stationären Strömungszustände bei höheren Geschwindigkeiten betrachtet, bei denen sich nahezu gar kein Benetzungskamm mehr ausbildet. Wie zuvor angesprochen kann hier keine sinnvolle Messung von θ_{SL} mehr erfolgen, sodass sich auf θ_{LV} und θ_{SV} beschränkt wird. Die Messung dieser beiden Winkel ist für die stationären Strömungen in Abbildung 17 dargestellt. Im Grenzfall sehr großer Geschwindigkeiten wird die Steigung θ_{LV} des Tropfens sehr groß, während der Winkel θ_{SV} des Benetzungskamms asymptotisch gegen Null konvergiert. Anschaulich gesprochen bewegt sich der Tropfen so schnell über die Bürste, dass diese nicht mehr reagiert, zumindest im Bereich der Kontaktlinie ähnelt die Bewegung der auf einem festen Substrat. Darin zeigt sich erneut, dass die Neumann-Beziehung hier nicht mehr gelten kann, was auch die Simulation bestätigt.

Die Kurven in Abbildung 17 suggerieren, dass sich diese innerhalb des stick-slip-Bereichs stetig verbinden lassen, was zur Vermutung führt, dass dort ebenfalls stationäre Lösungen existieren, die jedoch instabil sind und somit mithilfe der Zeitsimulation nicht beobachtet werden. Abbildung 17 legt zwei wesentliche Vermutungen über das Auftreten der stick-slip-Bewegung nahe. Einerseits scheint diese nur im Bereich aufzutreten, in dem $\frac{\partial|\theta_{LV}|}{\partial \tilde{U}}$ negativ ist. In Worten bedeutet dies, dass eine

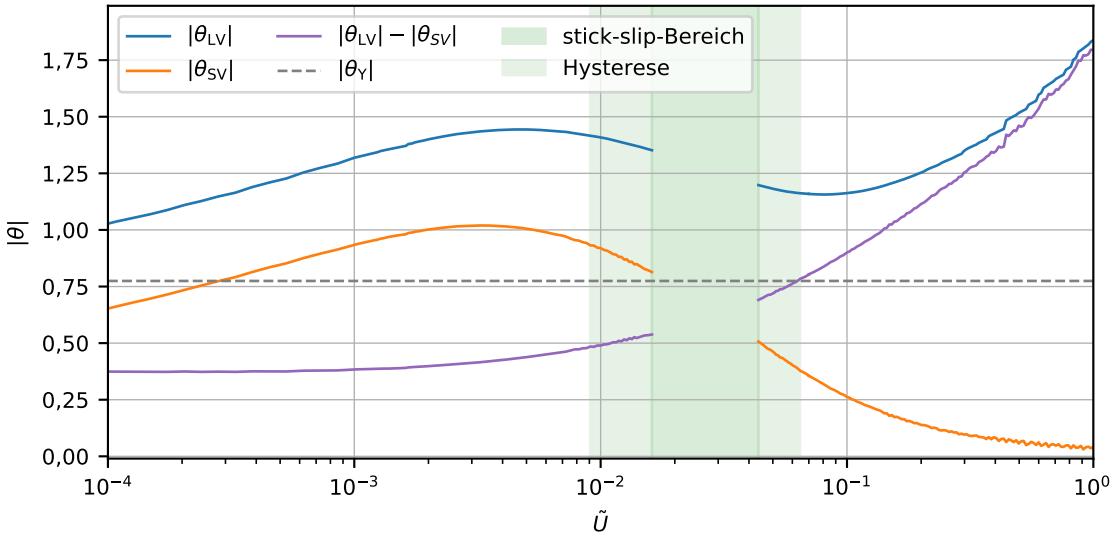


Abbildung 17: Dargestellt sind die Kontaktwinkel $|\theta_{LV}|$ und $|\theta_{SL}|$ stationärer Strömungszustände am Benetzungskamm, sowie deren Differenz und der Young'sche Kontaktwinkel $|\theta_Y|$. Grün unterlegt ist der stick-slip-Bereich und hellgrün der Bereich, in dem eine Hysterese auftritt. Als Parameter werden wie zuvor $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,1$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ verwendet. Das Rauschen im Bereich von $3 \cdot 10^{-1}$ bis 1 ist auf numerische Effekte zurückzuführen.

Reduktion der Geschwindigkeit zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels führt. Dies kann als Anzeichen für die Instabilität eines stationären Zustands gesehen werden: Bewegt sich der Kontaktbereich des Tropfens inklusive Benetzungskamm langsamer als dessen Schwerpunkt, der sich mit \tilde{U} bewegt, so wird ein höherer Kontaktwinkel angenommen, was jedoch einem veränderten stationären Strömungszustand des Kontaktbereichs entsprechen kann. Damit kann der Kontaktbereich in einen anderen Strömungszustand wechseln, als den von \tilde{U} vorgegebenen. Die zweite interessante Beobachtung ist, dass im Endpunkt der stick-slip-Bewegung in etwa $|\theta_{LV}| - |\theta_{SV}| = |\theta_Y|$ gilt. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Endpunkt der stick-slip-Bewegung genauso wie das Ablösen des Films auf das Auftreten der *Gibbs-inequality* zurückzuführen ist. Sobald diese eintritt, kann der Film folglich nicht mehr am Benetzungskamm haften bleiben („stick-Verhalten“), und folglich auch keine stick-slip Bewegung auftreten. Im nächsten Schritt wird untersucht, unter welchen Umständen es überhaupt dazu kommen kann, dass sich trotz Erhöhung der Geschwindigkeit ein stationärer Zustand mit kleinerem Kontaktwinkel einstellt und wann eine stick-slip-Bewegung möglich wird.

6.3. Einfluss der Transferkonstanten

Wie sich zeigt, hat die Transferkonstante \tilde{M} zentralen Einfluss auf das Auftreten einer stick-slip-Bewegung sowie den Geschwindigkeitsbereich, in dem diese auftritt. In Abbildung 18 wird dazu \tilde{M} diskret variiert, wobei hier die Hysterese-Bereiche nicht näher untersucht werden, die Simulation wird bei der Minimal- und Maximalgeschwindigkeit gestartet, \tilde{U} langsam variiert, und abgebrochen, sobald keine stationäre Bewegung mehr auftritt.

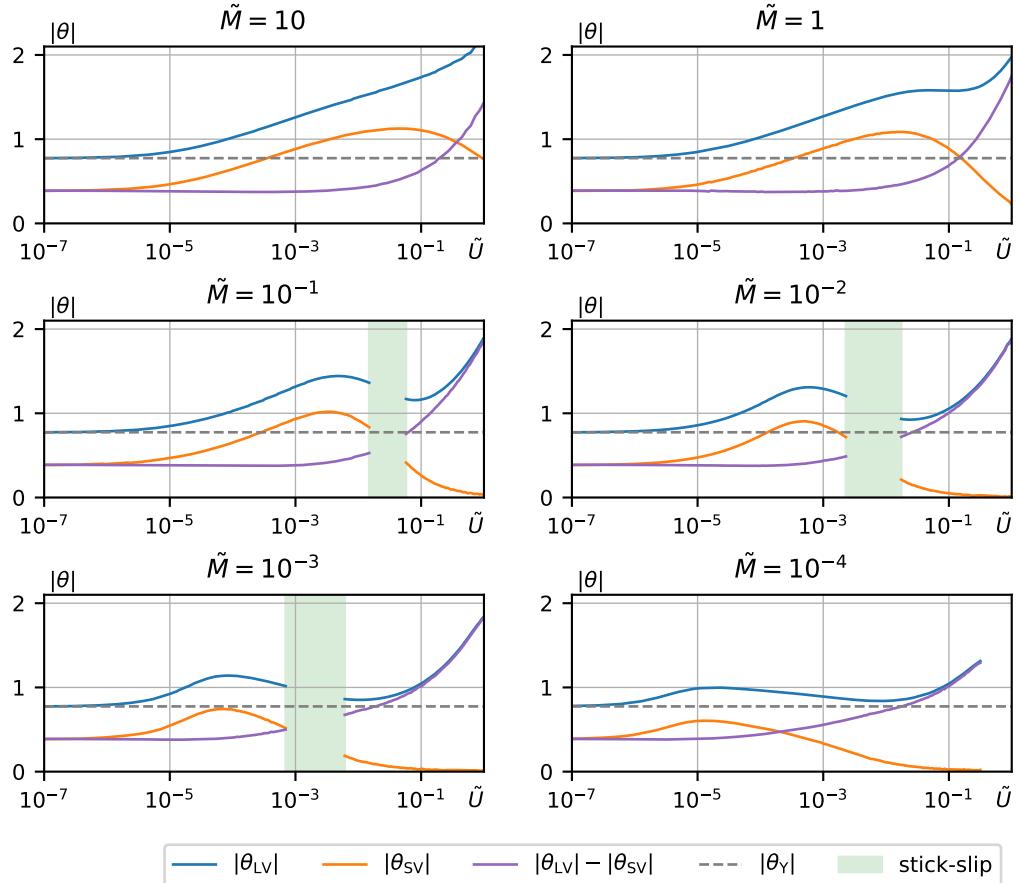


Abbildung 18: Dargestellt sind die Kontaktwinkel $|\theta_{LV}|$ und $|\theta_{SV}|$ stationärer Strömungszustände am Benetzungskamm für verschiedene Geschwindigkeiten \tilde{U} und diskret variierte Transferkonstanten \tilde{M} , sowie deren Differenz und der Young'sche Kontaktwinkel $|\theta_Y|$. Grün unterlegt sind Bereiche, in denen eine stick-slip-Bewegung auftritt. Als Parameter werden wie zuvor $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$ verwendet.

Beide gefundenen Kriterien sind gültig für alle \tilde{M} . Einerseits treten nur stick-slip-

Bewegungen auf, wenn $\frac{\partial |\theta_{LV}|}{\partial \tilde{U}} < 0$ gilt und andererseits stimmt die Maximalgeschwindigkeit der stick-slip-Bewegungen in etwa mit der Geschwindigkeit überein, ab der die *Gibbs-inequality* erfüllt ist. Bemerkenswert ist, dass beim kleinsten Wert $\tilde{M} = 10^{-4}$ trotz negativer Steigung von $|\theta_{LV}|$ keine stick-slip-Bewegung auftritt.

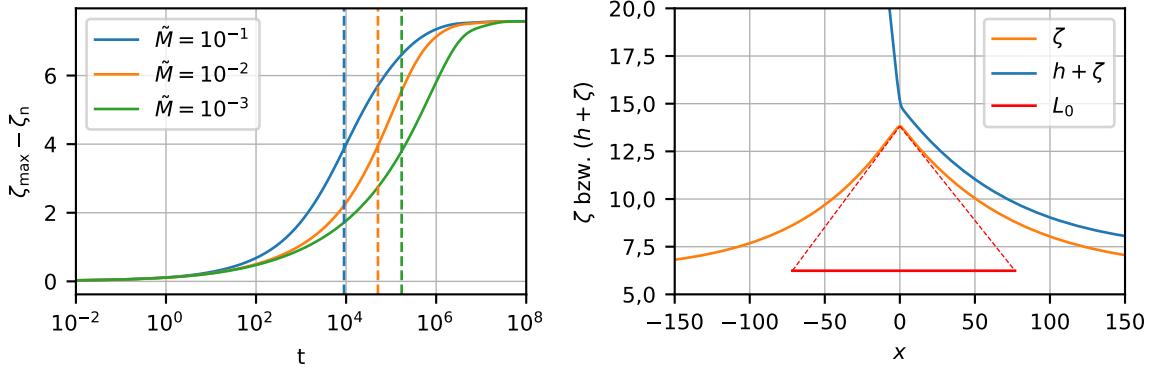


Abbildung 19: Links ist die Differenz $\zeta_{\max} - \zeta_n$ einer zu Beginn flachen Bürste mit $\zeta = \zeta_n$ unter einem unendlich großen Tropfen über der Zeit dargestellt, die Halbwertszeiten dienen als Zeitskalen für den Aufbau eines Benetzungskamms. Rechts ist veranschaulicht wie aus dem Gleichgewichtszustand der Bürste die Längenskala L_0 des Benetzungskamms ermittelt wird, die rot gestrichelten Linien verdeutlichen die Konstruktion der Längenskala als Dreieck mithilfe der Kontaktwinkel θ_{SV} und θ_{SL} (siehe Gleichung 6.3). Die verwendeten Parameter sind $\tilde{T} = 0,02$, $\sigma = 0,3$, $\tilde{\gamma}_{bl} = 0,3$, $\tilde{l} = 20$ und $\tilde{D} = 4 \cdot 10^{-3}$.

Anhand von Zeitskalen wird untersucht, warum es zum Auftreten der stick-slip-Bewegung kommt. Wie bereits in Abbildung 14 dargestellt, ist die Höhe ζ_{\max} des Benetzungskamms während der stick-slip-Bewegung nicht konstant, stattdessen kommt es zu einer periodischen Neubildung des Benetzungskamms (siehe Abschnitt 5). Dies suggeriert, dass die Zeitskala $T_{\tilde{M}}$, in der sich Benetzungskämme bilden, bei einer stick-slip-Bewegung vergleichbar mit einer typischen Zeitskala $T_{\tilde{U}}$ ist, die sich invers zur Geschwindigkeit verhält. Da es sich um den Aufbau des Benetzungskamms handelt, wird als Längenskala die horizontale Länge L_0 eines Benetzungskamms im Gleichgewicht verwendet, wobei diese durch ein Dreieck angenähert wird, siehe Abbildung 19. Mit den Steigungen θ_{SV} und θ_{SL} berechnet sich diese gemäß

$$L_0 = (\zeta_{\max} - \zeta_n) \left[\frac{1}{|\theta_{SV}|} + \frac{1}{|\theta_{SL}|} \right]. \quad (6.3)$$

Mit der Geschwindigkeit \tilde{U} wird damit die Zeitskala $T_{\tilde{U}} = \frac{L_0}{\tilde{U}}$ definiert. Die Zeitskala

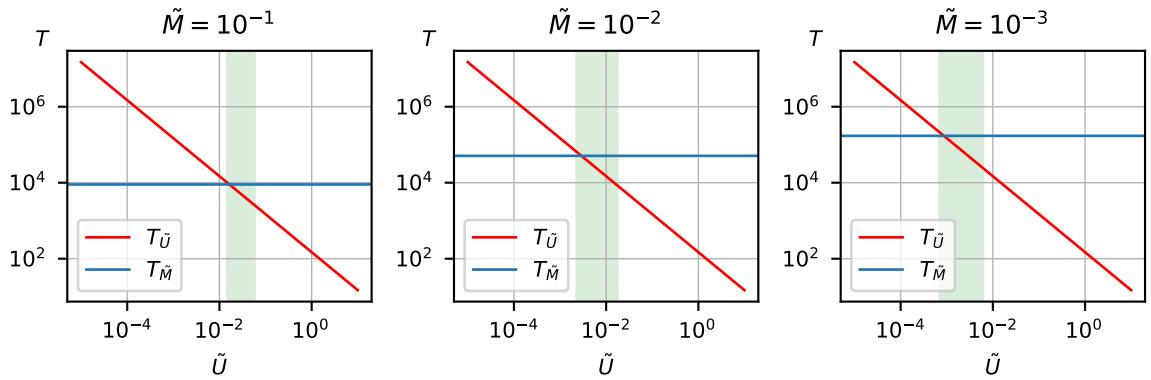


Abbildung 20: Für verschiedene \tilde{M} sind die Zeitskalen $T_{\tilde{U}}$ und $T_{\tilde{M}}$ über der Geschwindigkeit \tilde{U} dargestellt. In grün sind die Bereiche unterlegt, in denen stick-slip-Bewegungen registriert werden.

la $T_{\tilde{M}}$ für den Aufbau des Benetzungskamm wird als Zeit definiert, die eine flache Bürste mit Gleichgewichtshöhe ζ_n unter einem (unendlich großen) Tropfen benötigt, damit $\zeta_{\max}(t) - \zeta_n$ die Hälfte der Maximalhöhe im Gleichgewicht erreicht, die Ermittlung für verschiedene \tilde{M} ist in Abbildung 19 dargestellt. In Abbildung 20 erfolgt der Vergleich der Zeitskalen $T_{\tilde{U}}$ und $T_{\tilde{M}}$. In allen drei Fällen liegt der Schnittpunkt der Zeitskalen im Anfangsbereich der stick-slip-Bewegung. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die Definition der Zeitskalen und insbesondere der Längenskala L_0 großen Interpretationsspielraum bietet, sodass der Schnittpunkt je nach Definition auch zentraler im stick-slip-Bereich oder leicht außerhalb liegen kann. Dennoch demonstriert dieses Vorgehen die Vergleichbarkeit der Größenordnungen der Zeitskalen und auch die gleiche Position aller Schnittpunkte im grünen Bereich legt nahe, dass sich mit Änderung von \tilde{M} der Schnittpunkt der Zeitskalen nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten verschiebt wie der stick-slip-Bereich. Dieses Argument ist allerdings derart vereinfacht, dass es nicht erklärt, warum bei großen und kleinen Werten von \tilde{M} kein stick-slip-Verhalten auftritt, obwohl auch da immer eine Geschwindigkeit \tilde{U} existiert, für die die Zeitskalen übereinstimmen.

7. Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist ein erweitertes Verständnis für das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf adaptiven Substraten mit besonderem Fokus auf den Bereich der Benetzungskämme. Dazu wird ein mesoskopisches Modell der Bewegung einer Flüssigkeit auf einer Polymerbürste eingeführt, anhand dessen die statischen Gleichgewichtszustände und die Dynamik der erzwungenen Benetzung untersucht wird.

Mit einer analytischen Betrachtung können auf Basis grundlegender Annahmen Kontaktwinkelgesetze für einen unendlich großen Tropfen abgeleitet werden, bei dem die Benetzungskammhöhe groß gegenüber der Prekursorfilmhöhe ist. Es zeigt sich, dass der Flüssig-Gas-Kontaktwinkel wie bei einem festen Substrat durch das Young'sche Gesetz bestimmt wird. Außerdem werden die Flüssig-Fest- und Fest-Gas-Kontaktwinkel am Benetzungskamm durch eine Entsprechung des Neumann'schen Gesetzes bestimmt. Beim Übergang zum endlich großen Tropfen wird argumentiert, dass das Neumann'sche Gesetz zunächst Gültigkeit behält und für eine Drehung des Benetzungskamms sorgt, da der Flüssig-Gas-Kontaktwinkel abnimmt.

Für die Überprüfung dieser Kontaktwinkelbeziehungen in einer Zeitsimulation in Langwellennäherung werden Randbedingungen so gewählt, dass der untersuchte Kontaktbereich dem eines unendlich großen Tropfens entspricht. Die Ergebnisse der Simulation bestätigen die analytischen Kontaktwinkelbeziehungen für den Fall eines Benetzungskamms, der groß gegenüber der Prekursorfilmhöhe ist, wobei jedoch eine deutlich schnellere Konvergenz für den Fest-Gas-Kontaktwinkel auf der äußeren Flanke des Benetzungskamms beobachtet wird.

Die Untersuchung der stick-slip-Bewegung liefert das überraschende Resultat, dass dem Abrutschen des Films ein ruckartiges Abflachen des Benetzungskamms vor ausgeht. Erst nach diesem ist die *Gibbs-inequality* erfüllt. Die Variation der Geschwindigkeit im Größenordnungsbereich der stick-slip-Bewegung legt offen, dass ihr Auftreten einer Hysterese unterliegt. Neben der Erkenntnis, dass die stick-slip-Bewegung bei Erhöhung der Geschwindigkeit mit einer hohen Amplitude einsetzt und die Benetzungskämme größer sind als die eines stationären Zustands bei gleicher Geschwindigkeit, legt die Zeitsimulation den Schluss nahe, dass sich der Endpunkt der stick-slip-Bewegung bei hohen Geschwindigkeiten durch eine stetige Konvergenz der Amplitude gegen null vollzieht. Es zeigt sich, dass mit der Variation jedes Bürstenparameters sowie der Oberflächenspannung der Grenzfall eines trockenen Substrats angenähert werden kann, sodass die stick-slip-Bewegung abbricht. Abseits davon ist der Einfluss der Bürstenparameter auf die Bewegung und insbesondere die

Frequenz gering.

Im Gesamtbild der erzwungenen Benetzung scheint eine stick-slip-Bewegung zum einen in Geschwindigkeitsbereichen aufzutreten, in denen der Kontaktwinkel stationärer Zustände mit der Erhöhung der Geschwindigkeit abnimmt. Zum anderen wird festgestellt, dass die Zeitskalen der Bewegung und des Aufbaus eines Benetzungskamms bei der stick-slip-Bewegung vergleichbar sind. Sobald die *Gibbs-inequality* in stationären Zuständen dauerhaft realisiert ist, kann keine stick-slip-Bewegung mehr auftreten.

Für eine weitere, über den hier erarbeiteten Überblick hinausgehende Untersuchung wäre es interessant, die Übergänge zwischen stick-slip-Bewegung und stationären Zuständen im Hinblick auf das Bifurkationsverhalten näher zu untersuchen. Dazu scheint jedoch ein größeres methodisches Repertoire nützlich und notwendig zu sein, das insbesondere auch auf Kontinuierungsmethoden zurückgreift. Als Erweiterung des Modells und der Simulation kann im nächsten Schritt eine numerische Simulation mit exakten Krümmungstermen untersucht werden. Andererseits sind auch Modifikationen der freien Energie wie eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Bürstenzustand, ein Benetzungspotential, das die lokale Neigung der Substratoberfläche miteinbezieht, oder eine Erweiterung des Modells der Bürstenenergie denkbar.

A. Erweiterte Betrachtungen der Kontaktwinkelgesetze

Im Folgenden werden vertiefende Überlegungen zu den Kontaktwinkelgesetzen aus Abschnitt 3 vorgestellt.

A.1. Bedingung für die Äquivalenz von Neumann- und Modellbeziehung

Wir untersuchen, unter welchen Bedingungen die im Modell enthaltene Beziehung im Falle eines flachen Benetzungskamms ($\tilde{\gamma}_{bl} \rightarrow \infty$) äquivalent zur „echten“ Neumann-Beziehung ist. Wir verwenden dazu nur Kleinwinkelnäherungen für θ_{SV} , und θ_{SL} (analog zu [10]), dies ist eine schwächere Bedingung als die Langwellennäherung, in der auch θ_{LV} einer Kleinwinkelnäherung unterliegt. Der Flüssig-Gas-Kontaktwinkel θ_{LV} bleibt beliebig und muss vorerst nicht mit dem Young'schen Kontaktwinkel übereinstimmen. Zur Unterscheidung verwenden wir hier $\theta_{SV,M}$ und $\theta_{SL,M}$ für die Modell-Beziehung und $\theta_{SV,N}$ und $\theta_{SL,N}$ für das Neumann-Gesetz. Wir beginnen bei der Modell-Beziehung:

$$\cos \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SL,M} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \cos \theta_{SV,M} + f_{wet}(h_p) \quad (A.1)$$

$$\sin \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL,M} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \sin \theta_{SV,M}. \quad (A.2)$$

Die Kleinwinkelnäherung der Bürstenwinkel liefert:

$$\cos \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \left(1 - \frac{1}{2} \theta_{SL,M}^2\right) = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \left(1 - \frac{1}{2} \theta_{SV,M}^2\right) + f_{wet}(h_p) \quad (A.3)$$

$$\sin \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \theta_{SL,M} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \theta_{SV,M}. \quad (A.4)$$

Mit Einführen von $k = \cos \theta_{LV} - (1 + f_{wet}(h_p))$, wobei $k = 0$ dem Vorliegen des Young'schen Kontaktwinkels entspricht, sowie Quadrieren von Gleichung A.4 ergibt sich:

$$(1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \theta_{SV,M}^2 - \tilde{\gamma}_{bl} \theta_{SL,M}^2 + 2k = 0 \quad (A.5)$$

$$(1 + \tilde{\gamma}_{bl}) \theta_{SV,M}^2 - \frac{\tilde{\gamma}_{bl}^2}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}} \theta_{SL,M}^2 - \frac{2\tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{LV}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}} \theta_{SL,M} - \frac{\sin^2 \theta_{LV}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}} = 0. \quad (A.6)$$

Die Differenz führt auf eine quadratische Gleichung

$$\theta_{SL,M}^2 - 2 \sin \theta_{LV} \theta_{SL,M} - 2k \frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}{\tilde{\gamma}_{bl}} - \frac{\sin^2 \theta_{LV}}{\tilde{\gamma}_{bl}} = 0, \quad (A.7)$$

die nach Wiedereinsetzen und Wahl der Vorzeichen die Lösungen liefert:

$$\theta_{SL,M} = \sin \theta_{LV} \left[1 - \sqrt{\frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}{\tilde{\gamma}_{bl}} \left(1 + \frac{2k}{\sin^2 \theta_{LV}} \right)} \right] \quad (A.8)$$

$$\theta_{SV,M} = \sin \theta_{LV} \left[1 - \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}_{bl}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}} \left(1 + \frac{2k}{\sin^2 \theta_{LV}} \right)} \right]. \quad (A.9)$$

Bei Vorliegen des Young'schen Kontaktwinkels ($k = 0$) und Langwellennäherung $\sin \theta_{LV} \approx -\sqrt{-2f_{wet}(h_p)}$, führt diese Verallgemeinerung zurück auf Gleichung 3.44 und Gleichung 3.45. Wie vorgestellt liefert das Neumann'sche Gesetz mit $S = f_{wet}(h_p)$:

$$\cos \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SL,N} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)) \cos \theta_{SV,N} \quad (A.10)$$

$$\sin \theta_{LV} + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL,N} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)) \sin \theta_{SV,N}. \quad (A.11)$$

Mit analoger Vorgehensweise führt dies auf die quadratische Gleichung:

$$\theta_{SL,N}^2 - \frac{2 \sin \theta_{LV}}{1 + f_{wet}(h_p)} \theta_{SL,N} - 2k \frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)}{\tilde{\gamma}_{bl}(1 + f_{wet}(h_p))} - \frac{\sin^2 \theta_{LV}}{\tilde{\gamma}_{bl}(1 + f_{wet}(h_p))} = 0 \quad (A.12)$$

und die Lösungen:

$$\theta_{SL,N} = \frac{\sin \theta_{LV}}{1 + f_{wet}(h_p)} \left[1 - \sqrt{\frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)}{\tilde{\gamma}_{bl}} \left(1 + \frac{2k(1 + f_{wet}(h_p))}{\sin^2 \theta_{LV}} \right)} \right] \quad (A.13)$$

$$\theta_{SV,N} = \frac{\sin \theta_{LV}}{1 + f_{wet}(h_p)} \left[1 - \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}_{bl}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)} \left(1 + \frac{2k(1 + f_{wet}(h_p))}{\sin^2 \theta_{LV}} \right)} \right]. \quad (A.14)$$

Der Fall $k = 0$ entspricht beispielsweise den Gleichungen 41-a und 41-b aus [10], in diesem Fall, in dem der Young'sche Kontaktwinkel vorliegt, gilt eine asymptotische Äquivalenz der beiden Gesetze:

$$\lim_{\tilde{\gamma}_{bl} \rightarrow \infty} \frac{\theta_{SL,M}}{\theta_{SL,N}} = \lim_{\tilde{\gamma}_{bl} \rightarrow \infty} \frac{\theta_{SV,M}}{\theta_{SV,N}} = 1. \quad (A.15)$$

Falls nicht der Young'sche Kontaktwinkel vorliegt, gilt diese Äquivalenz im Allgemeinen nicht, die Drehung der Neumann-Beziehung führt dazu, dass $f_{wet}(h_p)$ auch für große $\tilde{\gamma}_{bl}$ nicht in horizontaler Richtung wirkt. Wir finden aber weiterhin eine Übereinstimmung, wenn wir uns zusätzlich auf kleine Abweichungen vom Young'schen Kontaktwinkel $k \ll 1$ beschränken, die erste Ordnung der Entwicklung nach k und

$\frac{1}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}}$ stimmt überein (streng genommen müsste $\sin \theta_{\text{LV}} = \sin \theta_{\text{LV}}(k)$ ebenfalls in die Entwicklung einbezogen werden):

$$\theta_{\text{SL,M}} \approx -\sin \theta_{\text{LV}} \left[\frac{1}{2\tilde{\gamma}_{\text{bl}}} + \frac{k}{\sin^2 \theta_{\text{LV}}} + \mathcal{O} \left(\left(\frac{1}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}} \right)^2, k \frac{1}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}}, k^2 \right) \right] \approx \theta_{\text{SL,N}} \quad (\text{A.16})$$

$$\theta_{\text{SV,M}} \approx \sin \theta_{\text{LV}} \left[\frac{1}{2\tilde{\gamma}_{\text{bl}}} - \frac{k}{\sin^2 \theta_{\text{LV}}} + \mathcal{O} \left(\left(\frac{1}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}} \right)^2, k \frac{1}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}}, k^2 \right) \right] \approx \theta_{\text{SV,N}}. \quad (\text{A.17})$$

A.2. Rechnung in Langwellennäherung

Hier wird auf die wesentlichen Schritte zur Herleitung der Kontaktwinkelgesetze aus Abschnitt 3 in der Langwellennäherung eingegangen. Mit

$$f_{\text{cap}}(h, \zeta) \approx \frac{(h_x + \zeta_x)^2}{2} + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\zeta_x^2}{2} \quad (\text{A.18})$$

ergibt sich für die Euler-Lagrange-Gleichungen (Gleichung 3.4 und Gleichung 3.5)

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -(h_{xx} + \zeta_{xx}) + \partial_h f_{\text{wet}} - P = 0 \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -(h_{xx} + \zeta_{xx}) - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \zeta_{xx} + \partial_\zeta g_{\text{brush}} - P = 0, \quad (\text{A.20})$$

wobei aus Gleichung A.19 ersichtlich wird, dass im Tropfen ($\partial_h f_{\text{wet}} \ll 1$) die zweite Ableitung der Flüssig-Gas-Grenzfläche konstant wird und diese eine parabolische Form annimmt. Die in der Hamilton'schen Betrachtungsweise eingeführten generalisierten Impulse werden linear von den Steigungen der Grenzflächen abhängig

$$p^{(h)} = (h_x + \zeta_x) \quad (\text{A.21})$$

$$p^{(\zeta)} = (h_x + \zeta_x) + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \zeta_x, \quad (\text{A.22})$$

sodass sich für E mit $P = 0$ der Ausdruck

$$E = -\frac{(h_x + \zeta_x)^2}{2} - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\zeta_x^2}{2} + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta) \quad (\text{A.23})$$

ergibt. In der Näherung sind Steigungen und Steigungswinkel gleichbedeutend ($\theta_{\text{lg}} = \arctan(h_x + \zeta_x) \approx (h_x + \zeta_x)$ und analog für θ_{bl}), folglich gilt:

$$E = -\frac{\theta_{\text{lg}}^2}{2} - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\theta_{\text{bl}}^2}{2} + f_{\text{wet}}(h) + g_{\text{brush}}(\zeta). \quad (\text{A.24})$$

Mit der gleichen Betrachtung wie in der exakten Rechnung ergibt sich damit das Young'sche Gesetz zu

$$\theta_Y = -\sqrt{-2f_{\text{wet}}(h_p)}, \quad (\text{A.25})$$

wobei das Vorzeichen im Hinblick auf den rechten Kontaktbereich des Tropfens (negative Steigung) gewählt wird. Für das Neumann'sche Gesetz liefert die Erhaltung von E nun:

$$-\frac{\theta_Y^2}{2} - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\theta_{\text{SL}}^2}{2} = -\frac{\theta_{\text{SV}}^2}{2} - \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \frac{\theta_{\text{SV}}^2}{2} + f_{\text{wet}}(h_p). \quad (\text{A.26})$$

Mit Gleichung A.25 heben sich die konstanten Terme auf und es folgt:

$$\theta_{\text{SL}} = \pm \sqrt{\frac{1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}}} \theta_{\text{SV}}. \quad (\text{A.27})$$

Die Erhaltung von $p^{(\zeta)}$ liefert:

$$\theta_Y + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} \theta_{\text{SL}} = (1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}) \theta_{\text{SV}}. \quad (\text{A.28})$$

Mit einer Wahl der Vorzeichen in Bezug auf den rechten Benetzungskamm eines Tropfens ergibt sich die Lösung des linearen Gleichungssystems aus Gleichung A.27 und Gleichung A.28 unter Verwendung von Gleichung A.25 zu:

$$\theta_{\text{SL}} = \frac{\sqrt{-2f_{\text{wet}}(h_p)}}{\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}(\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + 1)}} \quad (\text{A.29})$$

$$\theta_{\text{SV}} = -\frac{\sqrt{-2f_{\text{wet}}(h_p)}}{1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}(\tilde{\gamma}_{\text{bl}} + 1)}}. \quad (\text{A.30})$$

Die Beziehung für die Höhe des Benetzungskamms wird damit zu

$$-\frac{\theta_Y^2}{2} + g_{\text{brush}}(\zeta_n) = -(1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}) \frac{\theta_{\text{SV}}^2}{2} + g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}), \quad (\text{A.31})$$

woraus sich mit Gleichung A.30 und Gleichung A.25 die Beziehung für die Höhe des Benetzungskamms ergibt:

$$g_{\text{brush}}(\zeta_{\text{max}}) = g_{\text{brush}}(\zeta_n) - \frac{f_{\text{wet}}(h_p)}{(\sqrt{1 + \tilde{\gamma}_{\text{bl}}} + \sqrt{\tilde{\gamma}_{\text{bl}}})^2}. \quad (\text{A.32})$$

Ohne die Annahme, dass der Young'sche Kontaktwinkel vorliegt, liefert die Neumann-Beziehung in Gleichung A.26 und Gleichung A.28 mit θ_{LV} statt θ_Y mit analoger

Rechnung wie in Abschnitt A.1, erneut mit entsprechender Wahl der Vorzeichen:

$$\theta_{SL} = \theta_{LV} + \sqrt{\frac{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}{\tilde{\gamma}_{bl}}} \sqrt{-2f_{wet}(h_p)} \quad (A.33)$$

$$\theta_{SV} = \theta_{LV} + \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}_{bl}}{1 + \tilde{\gamma}_{bl}}} \sqrt{-2f_{wet}(h_p)}. \quad (A.34)$$

A.3. Modifikation - Exaktes Neumann-Gesetz

In Abschnitt 3.3.4 wird ein Kontaktwinkelgesetz gefunden, dass sich vom „echten“ Neumann’schen Gesetz mit der Identifikation $\gamma_{SV} = 1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)$, die aus $S = f_{wet}(h_p)$ folgt, dahingehend unterscheidet, dass der auftretende Term $f_{wet}(h_p)$ nicht in die Winkelbeziehung eingebunden ist und stattdessen konstant in horizontaler Richtung wirkt. Hier wird eine leicht modifizierte freie Energie vorgestellt, aus der die „echte“ Neumann-Beziehung folgt. Wir bauen dazu eine Abhängigkeit vom Winkel der Bürstenoberfläche in ein modifiziertes Benetzungspotential \tilde{f}_{wet} ein:

$$\tilde{f}_{wet}(h) = \frac{f_{wet}(h)}{\cos \theta_{bl}} = \xi_{\zeta} f_{wet}(h). \quad (A.35)$$

Damit bleibt insbesondere $h = h_p$ die Filmhöhe mit der geringsten freien Energiedichte. Ein wesentlicher Kritikpunkt bleibt, dass die hier vorgestellte Form die Winkelabhängigkeit des Benetzungspotentials einzubauen wenn überhaupt als die am wenigsten komplizierte aber keineswegs als die naheliegendste Form dies zu tun erscheint. In Abbildung 21 sind die Konsequenzen der Modifikation am Beispiel einer Bürsten-Flanke mit darauf liegendem flachen Film verdeutlicht. Die Modifikation löst zwar das Problem, dass sich die korrekte Differenz der Oberflächenspannungen ergibt, naheliegender wäre aber direkt die Höhe vertikal zur Bürstenoberfläche als Argument des Benetzungspotentials zu verwenden.

Der Großteil der Argumentation aus Abschnitt 3 bleibt damit unverändert, die erste wesentliche Modifikation tritt in Abschnitt 3.1.2 auf, der generalisierte Impuls $p^{(\zeta)}$ ergibt sich dann zu:

$$p^{(\zeta)} = \frac{\partial L}{\partial \zeta_x} = \frac{h_x + \zeta_x}{\xi_{h+\zeta}} + \tilde{\gamma}_{bl} \frac{\zeta_x}{\xi_{\zeta}} + f_{wet}(h) \frac{\zeta_x}{\xi_{\zeta}}. \quad (A.36)$$

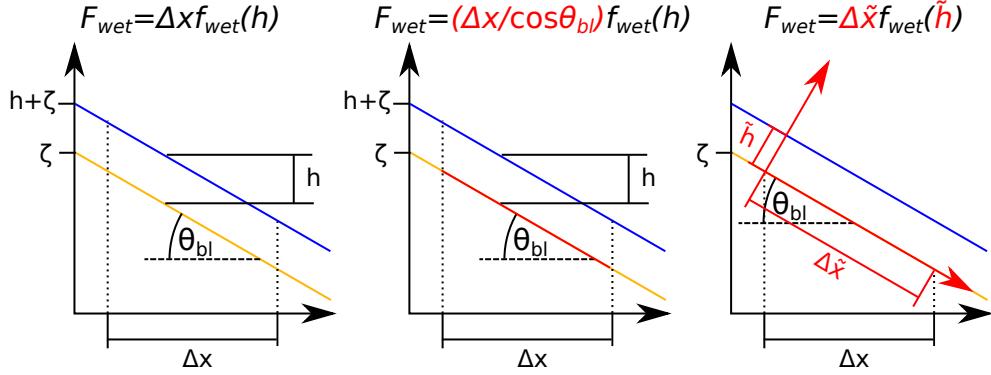


Abbildung 21: Schematisch dargestellt ist der Beitrag des Benetzungspotentials auf der Länge Δx einer Bürstenflanke. Links ist die in der Arbeit verwendete Version, in der Mitte die Modifikation, die den Steigungswinkel berücksichtigt und rechts eine kompliziertere aber naheliegende Variante dargestellt, für die sich das Koordinatensystem der Dünnfilmgleichung für das Filmprofil h lokal mit der Steigung der Bürste ändert.

Damit verändert sich die Hamilton-Funktion zu:

$$\begin{aligned} H &= p^{(h)} h_x + p^{(\zeta)} \zeta_x - L \\ &= -\frac{1}{\xi_{h+\zeta}} - \frac{\tilde{\gamma}_{bl}}{\xi_{\zeta}} - \frac{f_{wet}(h)}{\xi_{\zeta}} - g_{brush}(\zeta) + P(h + \zeta) \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

und über die Steigungswinkel $\theta_{lg} = \theta_{lg}(x)$ und $\theta_{bl} = \theta_{bl}(x)$ ausgedrückt erhalten wir mit $E = -H$ und $P = 0$:

$$p^{(\zeta)}(x) = \sin \theta_{lg} + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{bl} + f_{wet}(h) \sin \theta_{bl}(x) \quad (\text{A.38})$$

$$E = \cos \theta_{lg} + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{bl} + f_{wet}(h) \cos \theta_{bl} + g_{brush}(\zeta). \quad (\text{A.39})$$

Bei der Betrachtung der Punkte x_1 und x_4 an denen eine flache Bürste mit Prekursorfilm bzw. eine flache Bürste ($\cos \theta_{bl} = 1$) unter einem Tropfen vorliegt, erhalten wir somit wieder das Young'sche Gesetz für den Kontaktwinkel des Tropfens:

$$\cos \theta_Y = 1 + f_{wet}(h_p). \quad (\text{A.40})$$

Die gleichen Annahmen über die Punkte x_2 und x_3 am Benetzungskamm wie in Abbildung 4, an denen die Bürste-Flüssig- bzw. Bürste-Gas-Kontaktwinkel θ_{SL} und

θ_{SV} vorliegen, liefern aber nun:

$$p^{(\zeta)}(x_2) = \sin \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL} \quad (A.41)$$

$$p^{(\zeta)}(x_3) = \sin \theta_{SV} + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SV} + f_{wet}(h_p) \sin \theta_{SV} \quad (A.42)$$

$$E(x_2) = \cos \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SL} + g_{brush}(\zeta_{max}) \quad (A.43)$$

$$E(x_3) = \cos \theta_{SV} + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SV} + f_{wet}(h_p) \cos \theta_{SV} + g_{brush}(\zeta_{max}). \quad (A.44)$$

Aus dem Gleichsetzen der Energien und Impulse folgt dann die „echte“ Neumann-Beziehung, die in direkter Analogie zum makroskopischen Neumann-Gesetz steht, wenn wir $(1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p))$ mit γ_{SV} identifizieren:

$$\sin \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \sin \theta_{SL} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)) \sin \theta_{SV} \quad (A.45)$$

$$\cos \theta_Y + \tilde{\gamma}_{bl} \cos \theta_{SL} = (1 + \tilde{\gamma}_{bl} + f_{wet}(h_p)) \cos \theta_{SV}. \quad (A.46)$$

Literatur

- [1] Alexander, S. "Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description". In: *J. Phys. France* 38.8 (1977), S. 983–987.
- [2] Bruno Andreotti und Jacco H. Snoeijer. "Statics and Dynamics of Soft Wetting". In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 52.1 (2020), S. 285–308.
- [3] Michael Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung: Mit einer kurzen Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Springer, 2006.
- [4] William J. Brittain und Sergiy Minko. "A structural definition of polymer brushes". In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45.16 (2007), S. 3505–3512.
- [5] Hans-Jürgen Butt u. a. "Adaptive wetting - adaptation in wetting". In: *Langmuir* 34 (2018), S. 11292–11304.
- [6] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quere. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer New York, 2003.
- [7] M. van Gorcum u. a. "Dynamic Solid Surface Tension Causes Droplet Pinning and Depinning". In: *Physical Review Letters* 121.20 (2018).
- [8] M. van Gorcum u. a. "Spreading on viscoelastic solids: are contact angles selected by Neumann's law?" In: *Soft Matter* 16.5 (2020), S. 1306–1322.
- [9] Matthias Heil und A Hazel. "oomph-lib – An Object-Oriented Multi-Physics Finite-Element Library". English. In: *Fluid-Structure Interaction*. Hrsg. von Hans-Joachim Bungartz und Michael Schäfer. Bd. 53. Lecture Notes in Computational Science and Engineering. United States: Springer Nature, 2006, S. 19–49.
- [10] Laurent Limat. "Straight contact lines on a soft, incompressible solid". In: *European Physical Journal E: Soft matter and biological physics* 35.12 (2012).
- [11] Liz I. S. Mensink, Sissi de Beer und Jacco H. Snoeijer. "The role of entropy in wetting of polymer brushes". In: *Soft Matter* 17.5 (2021), S. 1368–1375.
- [12] S. J. Park u. a. "Self-spreading of the wetting ridge during stick-slip on a viscoelastic surface". In: *Soft Matter* 13.44 (2017), S. 8331–8336.
- [13] Simon Schubotz u. a. "Memory effects in polymer brushes showing co-nonsolvency effects". In: *Advances in colloid and interface science* 294 (2021), S. 102442.
- [14] S. H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. New York: Westview Press, 2014.

- [15] Robert W. Style und Eric R. Dufresne. "Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids". In: *Soft Matter* 8.27 (2012), S. 7177–7184.
- [16] U. Thiele. "Structure formation in thin liquid films". In: *Thin Films of Soft Matter*. Hrsg. von S. Kalliadasis und U. Thiele. Vienna: Springer Vienna, 2007, S. 25–93.
- [17] U. Thiele und S. Hartmann. "Gradient dynamics model for drops spreading on polymer brushes". In: *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* 229 (2020), S. 1819–1832.
- [18] Uwe 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. 487–495.
- [19] Uwe Thiele u. a. "Equilibrium contact angle and adsorption layer properties with surfactants". In: *Langmuir* 34.24 (2018), S. 7210–7221.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über Statik und Dynamik von Benetzungsstämmen adaptiver Substrate selbstständig von mir und ohne fremde Hilfe 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 entnommen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind. Mir ist bekannt, dass es sich bei einem Plagiat um eine Täuschung handelt, die gemäß der Prüfungsordnung sanktioniert werden kann.

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 einer Datenbank einverstanden.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit oder Teile daraus nicht anderweitig als Prüfungsarbeit eingereicht habe.

Münster, 13.09.2021



(Datum, Unterschrift)