

Modellierung spreitender Tropfen auf weichen Substraten

Modelling of spreading drops on soft substrates

Bachelorarbeit
im Rahmen des Studiengangs
Bachelor of Science Physik

Institut für Theoretische Physik

Ausgegeben und betreut von:
Prof. Dr. Uwe Thiele

Zweitgutachter:
Frau Dr. Svetlana Gurevich

Vorgelegt von:
Mark Stringe

04. August 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung und Motivation	1
2 Grundlagen der Betrachtung dünner viskoser Filme	2
2.1 Oberflächenspannung	2
2.2 Laplace- und Trennungsdruck	3
2.3 Benetzung und Entnetzung - Interaktion der verschiedenen Phasen	3
2.4 Dünne viskose Filme	5
2.4.1 Grundgleichungen	6
2.4.2 Skalierung - Schmiermittelnäherung	7
2.4.3 Dünnfilmgleichung	8
2.4.4 Stationäre Lösungen	9
2.4.5 Lineare Stabilitätsanalyse eines flachen Films	10
2.5 Nicht-triviale stationäre Zustände	11
2.5.1 Lineare Stabilität von stationären Zuständen	13
2.6 Youngsche Gleichung	15
3 Evolution eines Zwei-Schicht Systems	17
3.1 Grundgleichungen	17
3.2 Das flüssig-flüssig System	19
3.2.1 Stationäre Lösungen	20
3.2.2 Ergebnisse	20
3.2.3 Kontaktregion	23
3.3 Das flüssig-elastisch System	25
3.3.1 Stationäre Lösungen	25
3.3.2 Ergebnisse ohne vertikale Elastizität	26
3.3.3 Ergebnisse mit vertikaler Elastizität	28
3.3.4 Kontaktregion	32
4 Vergleich des Kontaktwinkels	39
5 Zusammenfassung und Ausblick	40

1 Einführung und Motivation

Der Begriff Weiche Materie ist nicht so eng definiert, als dass er nur in speziellen Teilgebieten der Naturwissenschaften vorkommt. Vielmehr ist Weiche Materie grundlegend für eine Vielzahl von Forschungsgebieten, die sich mit kondensierter Materie beschäftigen. Anwendungen findet Weiche Materie also in Systeme aus Flüssigkristallen bis hin zu biophysikalischen und biochemischen Systemen. Grundlegend lässt sich sagen, dass Weiche Materie sowohl Eigenschaften flüssiger, als auch Eigenschaften fester Materialien besitzt. Auf mesoskopischen Skalen zeigt weiche Materie sich entwickelnde Strukturen, die ein System grundlegend bestimmen können [7]. Medizinisch und biophysikalisch motiviert ist als Beispiel die Erforschung der physikalischen Wechselwirkung von Tumoren mit umgebendem Zellgewebe, um die Ausbreitung solcher Zellanhäufungen im gesunden Gewebe zu verstehen und verhindern zu können. Wird die räumliche und zeitliche Entwicklung eines Systems mit verschiedenen Gewebearten bzw. Stoffen untersucht, sind die Grenzschichten mit ihren physikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse.

Als Beispiel für solch ein System lässt sich ein Zellaggregat auf einem flachen Untergrund beschreiben. Dass die Beschaffenheit des Untergrundes für die Benetzung mit einem Zellaggregat eine große Rolle spielt, zeigen verschiedene Untersuchungen. Für Zellaggregate auf elastischen Untergründen [5] zeigt sich experimentell eine empfindliche Abhängigkeit zwischen der Entwicklung des Systems und den physikalischen Eigenschaften des Untergrundes.

Um die Dynamik von beweglichen Kontaktlinien auf elastischen Substraten, die durch den Übergang von kontinuierlicher Bewegung und der sogenannten *stick-slip*-Bewegung charakterisiert ist [8], zu beschreiben, ist es ebenfalls von großem Interesse Modelle zu entwickeln, die das Verhalten von Tropfen auf elastischen Untergründen beschreiben. Grundsätzlich ist die Entnetzung von dünnen Filmen auf beliebigen Untergründen also aktueller Forschungsgegenstand.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Modellierung eines Flüssigkeitstropfens auf einer viskos-elastischen Schicht. Werden mikroskopische Eigenschaften der Materialien gegenüber einer makroskopischen Betrachtung als Kontinuum vernachlässigt, lässt sich aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik die *Dünnfilmgleichung* herleiten, mit Hilfe derer zunächst die Tropfenbildung eines dünnen Films auf einem festen Substrat beschrieben werden kann. Dieses Modell bietet dann den Einstieg für ein System aus zwei übereinanderliegenden flüssigen Filmen, was so vereinfacht werden soll, dass die Tropfenbildung in der oberen Schicht erreicht wird. Mit der Einführung zusätzlicher Elastizitäten der unteren Schicht wird letztlich ein weiches Substrat simuliert. Das Modellieren von Tropfen auf weichen Substraten soll zeigen, dass insbesondere in der Kontaktregion der drei Phasen aus umgebendem Gas, der oberen Flüssigkeit und der elastischen Schicht, je nach Parameterwahl, komplexe Strukturen auftreten.

Die Abhängigkeit der Strukturen in der Kontaktregion von bestimmten Parametern wird untersucht. So können die drei Modelle verglichen werden.

2 Grundlagen der Betrachtung dünner viskoser Filme

2.1 Oberflächenspannung

Die Grenzfläche zwischen zwei nicht vermischbaren Flüssigkeiten besitzt, genau wie die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas, die Eigenschaft ihre Form so zu verändern, dass die Oberflächenenergie minimiert wird. Um dies beschreiben zu können, soll im Folgenden das Phänomen der *Oberflächenspannung* eingeführt werden.

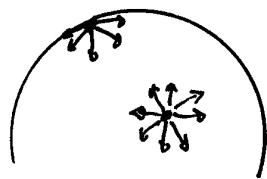
Aus mikroskopischer Sicht unterliegen Flüssigkeitsmoleküle, die sich im Inneren eines Tropfens befinden, kohäsiven Kräften die gleichmäßig in alle Richtungen wirken. Befinden sich die Moleküle dagegen an der Grenzschicht zwischen einer Flüssigkeit (l) und einem Gas (g) spüren sie nur asymmetrische Wechselwirkung (Abbildung 1 (a)). Aufgrund dieser asymmetrischen Kräfte an der Grenzschicht zweier Phasen besitzen Moleküle an der Grenzschicht und Moleküle im Volumen unterschiedliche Energien. Besitzen die Moleküle an der Grenzschicht größere Energien als jene im Volumen, wird die Oberfläche minimiert, um die Menge energetisch ungünstiger Zustände zu minimieren.

Aus makroskopischer Sicht lässt sich das Phänomen der Oberflächenspannung ebenfalls beschreiben. Soll als Beispiel die Grenzfläche einer Flüssigkeit um ein Flächenelement dA vergrößert werden, muss dabei die Arbeit dW verrichtet werden und es gilt

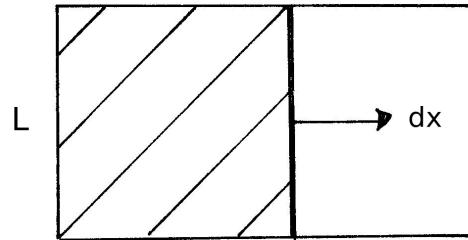
$$dW = \sigma dA, \quad (2.1)$$

wobei σ die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung mit $[\sigma] = EL^{-2}$ ist.

Eine weitere Möglichkeit ist dadurch gegeben, die Oberflächenspannung als Kraft parallel zur Oberfläche pro Einheitslänge zu definieren, also $[\gamma] = FL^{-1}$. Übliches Beispiel für diese Definition ist eine Phasengrenze in einem zweidimensionalen Rechteck mit einer beweglichen Kante der Länge L [6] (Abbildung 1 (b)). Wird diese Kante um eine Strecke dx parallel zur Oberfläche verschoben, wird die Arbeit $dW = Fdx = \sigma L dx$ verrichtet.



(a) Teilchen im Tropfen



(b) Grenzschicht in Rechteck

Abbildung 1: Schematische Abbildung zur Interaktion eines Teilchens in der Mitte und an der Grenzfläche eines Flüssigkeitstropfens (a). Flüssigkeitsfilm in einem Rechteck der Kantenlänge L . Die Kante rechts wird um Strecke dx verschoben.

2.2 Laplace- und Trennungsdruck

Als Laplace-Druck oder auch *Young-Laplace-Gleichung* wird der Zusammenhang zwischen der Oberflächenkrümmung einer Flüssigkeit, der dazugehörigen Oberflächenspannung und des an der Grenzfläche herrschenden Drucks bezeichnet. Damit sich eine gekrümmte nichtdeformierbare Oberfläche im Gleichgewicht befindet, müssen die Arbeit, die zur Deformation der Oberfläche notwendig ist, und die Arbeit, die durch die Druckdifferenz von Innen- (p) zu Außendruck (p_a) hervorgerufen wird, gleich sein: $\delta W = \Delta p \delta V + \sigma \delta A = 0$. Wird in Näherung eine Kugel des Radius R mit $V(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ und $A(R) = 4\pi R^2$ betrachtet, ergibt sich mit $\Delta p = p_a - p$:

$$\Delta p 4\pi R^2 + \sigma 8\pi R = 0$$

und damit

$$p = p_a + \frac{2\sigma}{R}, \quad (2.2)$$

wobei $2\sigma/R = p_L$ als *Laplace-Druck* mit dem Krümmungsradius R der Oberfläche bezeichnet wird. Für ein freies Oberflächenprofil, also unter der Annahme, dass die Gasphase über einem Flüssigkeitsfilm keine Kräfte auf diesen ausübt, lässt sich die Krümmung des Oberflächenprofils rein geometrisch darstellen als

$$k = \frac{-\partial_{xx}h}{(1 + (\partial_x h)^2)^{3/2}}. \quad (2.3)$$

Für schwache Krümmungen $k = 1/R$ eines Oberflächenprofils $h(x) = z$ ist $k \approx -\partial_{xx}h(x)$ und es ergibt sich

$$p(x, z = h(x)) = p_a - 2\sigma \partial_{xx}h(x). \quad (2.4)$$

Für den Fall sehr dünner Filme, d.h. für Filme unter einer Dicke von 100 nm [9], wird ein weiterer Term eingeführt, der repulsive und attraktive Kräfte zwischen Flüssigkeit und Substrat in Abhängigkeit der Höhe des Oberflächenprofils h berücksichtigt. Dieser wurde von *Derjaguin* beschrieben und kann als additiver Druck-Term dem Laplace-Druck als sogenannter *Trennungsdruck* angefügt werden [3]. Mit dem Trennungsdruck $\Pi(h) = -df/dh$ folgt

$$p_L \rightarrow p_L + \Pi(h). \quad (2.5)$$

Die genaue Form von $\Pi(h)$ hängt von der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Phasen ab und wird an benötigter Stelle jeweils angegeben.

2.3 Benetzung und Entnetzung - Interaktion der verschiedenen Phasen

Der Kontakt dreier Phasen verursacht ein Phänomen, das aus dem alltäglichen Leben bekannt ist. Wird eine bestimmte Menge Flüssigkeit auf ein festes bzw. flüssiges oder elastisches Substrat gegeben, wird das Substrat, in Abhängigkeit von den beteiligten Oberflächenenergien, vollständig oder teilweise benetzt. Auf einem festen Substrat

treten drei Fälle auf, die in Abbildung 2 beschrieben sind. In Abhängigkeit vom Gleichgewichts-Kontaktwinkel Θ_e , welcher durch die *Youngsche Gleichung*

$$\sigma_{fg} \cos(\Theta_e) = \sigma_{sg} - \sigma_{sf} \quad (2.6)$$

gegeben ist, kommt es zur vollständigen, partiellen oder zu keiner Benetzung des Substrats. Hierbei beschreiben die Indizes g, f, s jeweils die drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Substrat. Der Ausdruck σ_{ij} beschreibt die Oberflächenspannung an der jeweiligen Grenzschicht $i - j$. Es erweist sich außerdem als sinnvoll, den sogenannten *Spreitparameter* [6]

$$S = \sigma_{sg} - \sigma_{fg} - \sigma_{sf} \quad (2.7)$$

und für partielle Benetzung mit (2.6)

$$S = \sigma_{fg} (\cos(\Theta_e) - 1) \quad (2.8)$$

einzuführen, der den Energieunterschied zwischen benetzter und nicht benetzter "trockener" Oberfläche angibt. Für $S > 0$ benetzt die Flüssigkeit das Substrat vollständig, es gilt $\Theta_e = 0$, wohingegen $S < 0$ die partielle Benetzung des Substrats bedeutet.

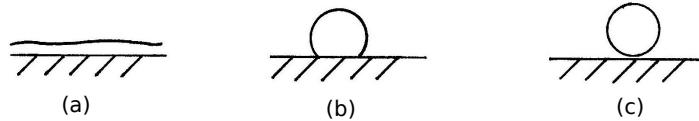


Abbildung 2: Skizze der verschiedenen Benetzungsarten eines Tropfens auf einem festen Substrat auf makroskopischer Skala. In (a) ist das Substrat komplett benetzt, in (b) ist es partiell benetzt und in (c) nicht benetzt.

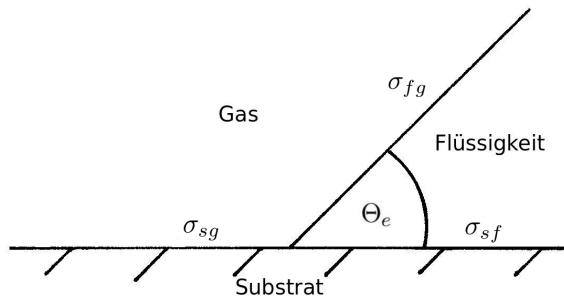


Abbildung 3: Skizze des Kontaktwinkels, der sich zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Substrat einstellt auf makroskopischer Skala.

Der Übergang von einem dicken Flüssigkeitsfilm mit den Grenzflächenspannungen σ_{sf} und σ_{fg} zu einem trockenen Substrat mit der Grenzflächenspannung σ_{sg}

ist nicht direkt beschreibbar. Je nach Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit, also je nach Trennungsdruck $\Pi(h)$, kommt es zur Bildung eines sogenannten *precursor films* der Höhe h_p , der sich als dünne Schicht über das trockene Substrat zieht und die Kontaktstelle der drei Phasen auf mesoskopischer Skala zu einer Kontaktregion werden lässt und so die Bewegung der Kontaktlinie ermöglicht [9].

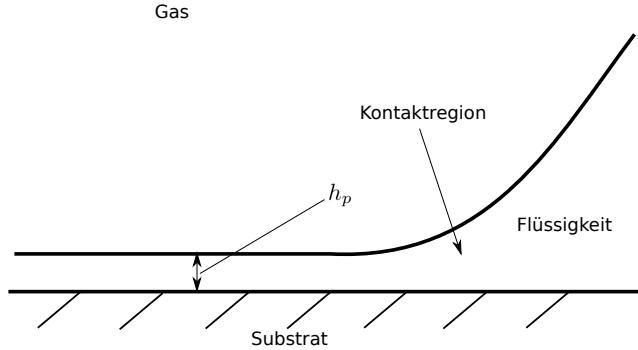


Abbildung 4: Skizze der Kontaktregion auf mesoskopischer Skala. Die Höhe des *precursor films* ist h_p .

2.4 Dünne viskose Filme

Allgemein ist ein *dünner Film* eine Schicht einer beliebigen Flüssigkeit mit freier Oberfläche auf einem ebenfalls beliebigen festen Substrat als Untergrund. Hierbei muss die Dicke des Films klein gegen alle typischen Größenordnungen des Systems parallel zum Substrat sein. Die räumliche und zeitliche Entwicklung des Oberflächenprofils eines dünnen Films kann aus den Navier-Stokes Gleichungen mit bestimmten Randbedingungen an beiden Grenzflächen und mit Benutzung der *Schmiermittelnäherung* hergeleitet werden [2]. Mathematisch modelliert wird das Oberflächenprofil des dünnen Films $h(t, \vec{x})$ sodann durch die *Dünnfilmgleichung*, welche im Folgenden genauer untersucht werden soll. Im nächsten Abschnitt wird ein homogenes, horizontales Substrat betrachtet.

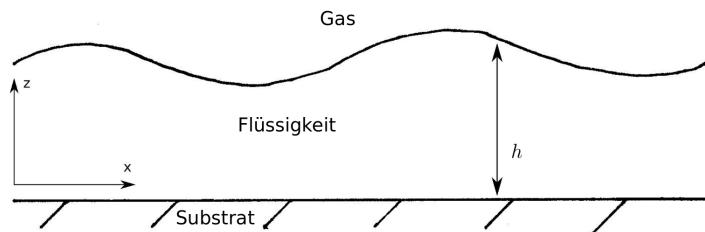


Abbildung 5: Skizze der Geometrie eines dünnen Films auf einem festen Substrat. Die Höhe des Profils in z -Richtung wird für eine räumliche Koordinate x durch $h(t, x)$ beschrieben.

2.4.1 Grundgleichungen

Wird die Dynamik eines Fluids nicht auf mikroskopischen Skalen betrachtet, kann diese als Dynamik eines Kontinuums beschrieben werden [1]. Für eine inkompressible Flüssigkeit, d.h. für eine konstante Dichteverteilung im Fluid $\rho = \text{const.}$, ergibt sich eine Impulsgleichung des Systems, die *Navier-Stokes-Gleichung* für *inkompressible Fluide*

$$\rho [\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u}] = -\nabla p + \vec{f} + \eta \Delta \vec{u}, \quad (2.9)$$

mit einer *Kontinuitätsgleichung*

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0. \quad (2.10)$$

Hierbei ist $\vec{u} = (u, w)$ das Geschwindigkeitsfeld mit Komponenten in x - bzw. z -Richtung, p der thermodynamische Druck pro Einheitsfläche, \vec{f} beschreibt äußere Krafteinwirkungen und η ist die dynamische Viskosität des Fluids. Im Folgenden wird sich an der Herleitung einer Evolutionsgleichung für einen dünnen Film auf einem festen Substrat aus [10] orientiert. Die oben eingeführte Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Fluide und die Kontinuitätsgleichung ergeben sich komponentenweise ausgeschrieben zu:

$$\rho(\partial_t u + u \partial_x u + w \partial_z u) = -\partial_x p + \eta \Delta u \quad (2.11)$$

$$\rho(\partial_t w + u \partial_x w + w \partial_z w) = -\partial_z p + \eta \Delta w \quad (2.12)$$

$$0 = \partial_x u + \partial_z w. \quad (2.13)$$

Hierbei werden äußere Kräfte $\vec{f} = 0$ angenommen. Die Randbedingungen des Systems werden für die Grenzflächen $z = 0$ und $z = h$ aufgestellt. An der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit $z = 0$ muss die Geschwindigkeitkomponente w verschwinden und die *Navier-slip-Bedingung* wird eingeführt:

$$w(0) = 0 \quad (2.14)$$

$$u(0) = \beta \partial_z u(0). \quad (2.15)$$

Die Randbedingungen an der freien Oberfläche¹ $z = h(t, x)$ sind durch die *kinematische Randbedingung* und durch ein Kräftegleichgewicht gegeben

$$w = \partial_t h + u \partial_x h \quad (2.16)$$

$$\tau_{fl} \cdot \vec{n} = k \gamma \vec{n} + \frac{\partial \gamma}{\partial s} \vec{t} + \vec{f}. \quad (2.17)$$

Es ist τ_{fl} der Spannungstensor der Flüssigkeit, $-k\gamma = p_L$ entspricht dem Laplace-Druck und $\frac{\partial \gamma}{\partial s}$ beschreibt eine mögliche Änderung der Oberflächenspannung γ entlang der Bogenlänge s [9]. Normalenvektor, Tangentialvektor und Krümmung sind wie folgt gegeben:

$$\vec{n} = \frac{(-\partial_x, 1)}{(1 + (\partial_x h)^2)^{1/2}}, \quad \vec{t} = \frac{(1, \partial_x)}{(1 + (\partial_x h)^2)^{1/2}} \quad (2.18)$$

$$k = \frac{\partial_{xx} h}{(1 + (\partial_x h)^2)^{3/2}} \quad (2.19)$$

¹Freie Oberfläche bedeutet hier, dass die von oben angrenzende Luft keine Kraft auf die Grenzfläche ausübt. Der Spannungstensor der Luft ist $\tau_{air} = 0$.

2.4.2 Skalierung - Schmiermittelnäherung

Im Folgenden soll ein Film einer idealen und wirbelfreien Flüssigkeit beschrieben werden, dessen vertikale Ausdehnung l klein gegen beliebige typische Längen L parallel zum Substrat ist. Um die Herleitung einer Dünnfilmgleichung mit bereits erwähnter Schmiermittelnäherung zu ermöglichen, wird deswegen ein dimensionsloser Kleinheitsparameter ϵ eingeführt, der oben Genanntes ausdrückt:

$$\epsilon = \frac{l}{L} \ll 1 \quad (2.20)$$

Es ist L eine typische Länge in horizontaler Richtung, beispielhaft die Periode von Strukturen des Oberflächenprofils bzw. Tropfengrößen, wohingegen l Größen in vertikaler Richtung beschreibt, hier können die Durchschnittshöhe h_0 eines Dünnfilms oder die Höhe h_p eines *precursor films* gewählt werden. Mit der folgenden Skalierung werden die auftretenden Größen entdimensionalisiert und es ergeben sich dimensionslose Größen, welche mit Tilden gekennzeichnet sind:

$$x = L\tilde{x} = \frac{l}{\epsilon}\tilde{x} \quad (2.21)$$

$$z = l\tilde{z} \quad (2.22)$$

$$u = u_0\tilde{u} \quad (2.23)$$

$$w = w_0\tilde{w} \quad (2.24)$$

$$t = t_0\tilde{t} \quad (2.25)$$

$$p = p_0\tilde{p} \quad (2.26)$$

mit $t_0 = l/\epsilon u_0$, $w_0 = \epsilon u_0$ und $p_0 = \rho u_0^2$, wobei ρ die Dichte ist.

Partielle Ableitungen werden entsprechend wie folgt skaliert:

$$\partial_x = \frac{1}{L}\partial_{\tilde{x}}, \quad \partial_t = \frac{1}{t_0}\partial_{\tilde{t}}, \quad \partial_h = \frac{1}{l}\partial_{\tilde{h}}$$

Hierbei ist $\frac{\partial}{\partial x_i} = \partial_{x_i}$ die partielle Ableitung nach der Variablen x_i .

Nach der Skalierung der Grundgleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) und der Randbedingungen für jeweils $z = 0$ und $z = h$ wird für kleine ϵ nur die niedrigste Ordnung in ϵ betrachtet, was zu folgenden skalierten Ausdrücken² führt:

Für die Impuls- und die Kontinuitätsgleichung:

$$\partial_{zz}u = \partial_xp \quad (2.27)$$

$$\partial_zp = 0 \quad (2.28)$$

$$0 = \partial_xu + \partial_zw, \quad (2.29)$$

für die Randbedingungen bei $z = 0$:

$$u = w = 0 \quad (2.30)$$

²In folgenden skalierten Ausdrücken werden die Tilden weggelassen

und für die Randbedingung bei $z = h(t, x)$:

$$w = \partial_t h + u \partial_x h \quad (2.31)$$

$$\partial_z u = 0 \quad (2.32)$$

$$p = -\frac{\partial_{xx} h}{\tilde{C}a}, \quad (2.33)$$

wobei die Kapillaritätszahl $\tilde{C}a = Ca/\epsilon^3$ mit der Ordnung $O(\epsilon^3)$ nicht vernachlässigt werden kann, da der für Oberflächenspannungen relevante Term sonst verschwinden würde. Das oben gezeigte System kann nun gelöst werden. Zweimaliges Integrieren von (2.27) mit den dazugehörigen Randbedingungen liefert

$$u(x, z) = \partial_x p \left(\frac{z^2}{2} - zh \right). \quad (2.34)$$

Für die Filmhöhe $h(t, x)$ ergibt sich aus (2.31) mit passenden Randbedingungen die Erhaltungsgleichung für die Filmhöhe [10] zu

$$\partial_t h = -\partial_x \left(\int_0^h u dz \right). \quad (2.35)$$

Wird (2.34) in (2.35) eingesetzt und integriert folgt daraus mit dem Trennungsdruck $\Pi(h)$ der zusätzlich im Laplace-Druck berücksichtigt wird

$$\partial_t h = -\partial_x \left(\frac{h^3}{3} \partial_x p \right) = -\partial_x \left(\frac{h^3}{3} \partial_x \left(-\frac{\partial_{xx}}{\tilde{C}a} - \Pi(h) \right) \right). \quad (2.36)$$

2.4.3 Dünnfilmgleichung

Die Dynamik eines viskosen Films auf festem Untergrund entspricht dabei einer Gradientendynamik auf einem zugehörigen Energiefunktional $\mathcal{F}[h]$. Die Zeitentwicklung des Ordnungsparameterfeldes $h(t, \vec{x})$ kann nach weiterer Umskalierung von Gleichung (2.36) wie folgt beschrieben werden [17]:

$$\partial_t h = \partial_x \cdot [Q(h) \partial_x \frac{\delta \mathcal{F}[h]}{\delta h}]. \quad (2.37)$$

Hierbei ist die Mobilität $Q(h) \geq 0$. Bis auf die genaue Form der Mobilität lässt sich diese Dünnfilmgleichung auch aus energetischen Überlegungen herleiten. Adhäsions- und Kapillaritätskräfte werden durch das Energiefunktional

$$\mathcal{F}[h] = \int \left[\frac{1}{2} (\partial_x h)^2 + f(h) \right] dx \quad (2.38)$$

als Lyapunov Funktional eingeführt. Dieses berücksichtigt mit dem ersten Term die Grenzfläche und mit dem zweiten die lokale freie Energiedichte $f(h)$, die hier der Benetzungs- bzw. Adhäsionsenergie entspricht. Es ist $L = h_p^2 \sqrt{\frac{\sigma_{fg}}{c}}$ die spezielle Skalierung für die dimensionsbehaftete Funktion $f = c \left(\frac{h_p^3}{5h^5} - \frac{1}{2h^2} \right)$, wobei $h_p^3 = 1$ gewählt wird. Die Variation des Funktionalen nach h ist dann:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} = -\partial_{xx} h + \partial_h f. \quad (2.39)$$

Im Folgenden ist $\Pi(h) = -\partial_h f = \frac{1}{h^3} - \frac{1}{h^6}$ der Trennungsdruck [13], der aus einer langreichweitigen, destabilisierenden van der Waals und einer kurzreichweitigen, stabilisierenden Wechselwirkung zusammengesetzt ist. Die Dünnfilmgleichung für ein horizontales, homogenes Substrat ergibt sich dann aus Gleichung (2.37) und (2.39) zu:

$$\partial_t h = -\partial_x \{Q(h)\partial_x[\partial_{xx}h + \Pi(h)].\} \quad (2.40)$$

2.4.4 Stationäre Lösungen

Um stationäre Lösungen der Gleichung (2.40) zu bestimmen, wird $\partial_t h = 0$ gesetzt. Es ergibt sich

$$0 = -\partial_x \{Q(h)\partial_x[\partial_{xx}h - \partial_h f(h)]\}.$$

Einmaliges Integrieren liefert

$$0 = Q(h)[\partial_{xxx}h - \partial_x(\partial_h f(h))] + C_0.$$

Der Fluss $C_0 = 0$ verschwindet und eine zweite Integration liefert:

$$0 = \partial_{xx}h(x) - \partial_h f(h) + C_1. \quad (2.41)$$

Die Integrationskonstante C_1 kann hier als ein chemisches Potential, als Dampfdruck oder als Bedingung für Massenerhaltung aufgefasst werden [9]. Im Weiteren soll sie als Lagrangemultiplikator für die Massenerhaltung dienen.

Um numerisch Lösungen der Gleichung (2.41) zu finden, wird sie als System zweier autonomer gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung (ODE) geschrieben. Hierzu wird

$$u_1 = h - h_0 \quad u_2 = \frac{dh}{dx},$$

substituiert, was

$$\begin{aligned} \dot{u}_1 &= Lu_2 \\ \dot{u}_2 &= L[f'(h_0 + u_1) - C_1] \end{aligned}$$

liefert. Es wird so ersetzt, dass Punkte die Ableitung nach $v = \frac{x}{L}$ und Striche die Ableitung nach h bezeichnen, wobei L hier die Systemgröße in der räumlichen Koordinate x ist. Damit ergeben sich für $u_1(v)$ und $u_2(v)$ mit einer Systemgröße von 1 die skalierten Felder $h(Lv) = h(x)$ und $\partial_x h(Lv) = \partial_x h(x)$. Dieses zweidimensionale System aus ODE kann nun mit dem Programm *AUTO-07p* durch Kontinuierung im Parameterraum analysiert werden³. Es werden die Randbedingungen

$$\begin{aligned} u_1(1) &= u_1(0) \\ u_2(1) &= u_2(0) \end{aligned}$$

und die Integralbedingung für Massenerhaltung gewählt

$$0 = \int_0^1 u_1 \, dv. \quad (2.42)$$

Die Startlösung $L = \frac{2\pi}{k_c}$ für die Kontinuierung wird im folgenden Abschnitt (2.4.5) bestimmt.

³Der Quellcode für die Kontinuierung dieses Modells stammt aus einem Tutorial, was mir vom Betreuer zur Verfügung gestellt wurde.

2.4.5 Lineare Stabilitätsanalyse eines flachen Films

Im Folgenden soll die Stabilität eines dünnen Films mit einer linearen Stabilitätsanalyse untersucht werden. Hierzu wird Gleichung (2.40) um den Gleichgewichtszustand $h(x) = h_0$ als Lösung für den flachen Film, mit $\epsilon\tilde{h}_1(x, t)$ gestört und in ϵ linearisiert. Der Ansatz liefert:

$$\epsilon\partial_t\tilde{h}_1(x, t) \approx -\partial_x[Q(h_0)\partial_x(\epsilon\partial_{xx}\tilde{h}_1(x, t) + \Pi(h_0) + \epsilon\partial_h\Pi(h_0)\tilde{h}_1(x, t))]$$

Es ergeben sich zwei Gleichungen. Eine für die Ordnung $O(1)$ und eine für $O(\epsilon)$. Mit der periodischen Störung $\tilde{h}_1(x, t) = e^{\beta t+ikx}$ ergibt sich aus der Ordnung $O(\epsilon)$ nach Umformung die Dispersionsrelation:

$$\lambda = -Q(h_0)k^2(k^2 + \partial_{hh}f(h_0)) \quad (2.43)$$

Für die Ordnung $O(1)$ ergibt sich die Beziehung $\Pi(h_0) + C_1 = 0$, die h_0 und C_1 in Beziehung setzt. Es wird der Trennungsdruck als Ableitung der freien Energiedichte ersetzt. Die kritische Wellenzahl k_c ergibt sich also zu:

$$k_c = \sqrt{-\partial_{hh}f(h_0)} \quad (2.44)$$

Für $\partial_{hh}f(h_0) < 0$ ist der Film für $0 < k < k_c$ linear instabil, die Störung wächst exponentiell mit der Rate $\beta(k)$ an. Abbildung (6) zeigt die Dispersionsrelation für die lineare Stabilität eines flachen Films.

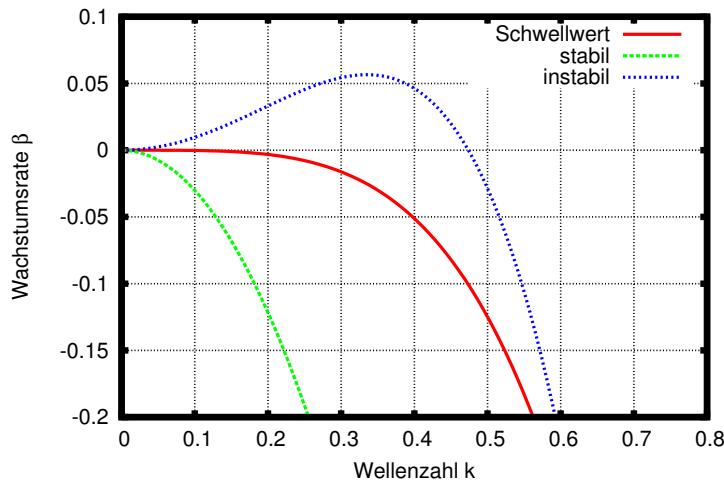


Abbildung 6: Gezeigt ist die Dispersionsrelation für die lineare Stabilität eines Dünafilms. Das Oberflächenprofil wird mit einer Störung moduliert, die zum Reißen des Films führt und die Tropfenbildung ermöglicht. Aufgetragen ist die Wachstumsrate β gegen die Wellenzahl k nach Gleichung (2.43) mit $\partial_{hh}f(h_0) = -\frac{3}{h^4} + \frac{6}{h^7}$. Für die instabile Lösung (blau) wurde $h_0 = 1.65$, für die stabile (grün) $h_0 = 1.0$ und für den Schwellwert (rot) genähert $h_0 = 1.26$ gesetzt.

Die Instabilität des Films setzt bei $\partial_{hh}f(h_0) = 0$ ein. Für den instabilen Verlauf gibt es eine kritische Wellenzahl k_c genau dort, wo die Kurve durch $\beta = 0$ verläuft. Für negative Wachstumsraten β ist der Film stabil, da die Störung dann abklingt.

2.5 Nicht-triviale stationäre Zustände

Um die gesamte Lösungsstruktur abzubilden, bietet es sich an, Abbildungen im Parameterraum zu erstellen. Dies geschieht mit dem Programm *AUTO-07p* durch Kontinuierung in verschiedenen Parametern. Wie folgende Abbildungen zeigen werden, lässt sich erkennen, dass nicht-triviale stationäre Zustände bei k_c aus dem flachen Film hervorgehen.

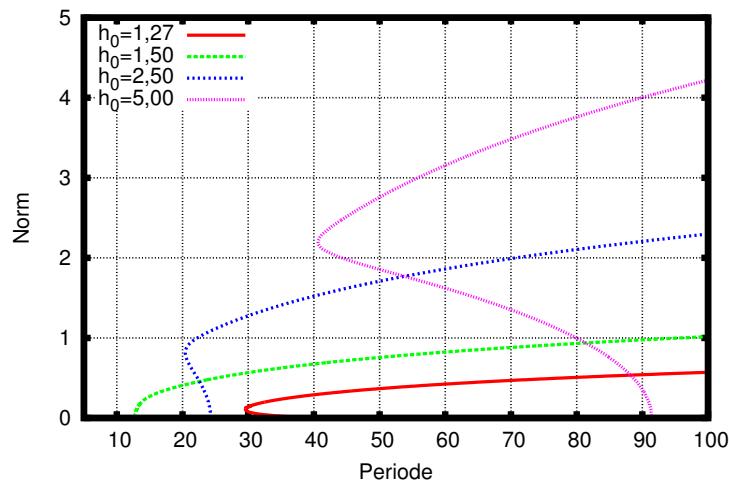


Abbildung 7: Aufgetragen ist die L_2 -Norm $\|\delta h\| = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (h(x) - h_0)^2 dx}$ pro Länge gegen die Periode der Lösung. Es sind die Bifurkationskurven für verschiedene Höhen h_0 gezeigt, deren Werte in der Legende aufgeführt sind. Die Kurven charakterisieren die Entwicklung von Tropfen-Strukturen aus dem flachen Film für unterschiedliche h_0 .

Es ist zu erkennen, dass es für $h_0 = 1.5$ eine superkritische Bifurkation gibt. Die Lösung entwickelt sich aus dem flachen Film bei $L_c = \frac{2\pi}{k_c}$ und ihre Norm steigt monoton mit zunehmender Periode. Andere Bifurkationen sind subkritisch (z.B. $h_0 = 2.50$). Die Lösung entwickelt sich ebenfalls bei L_c aus dem flachen Film, jedoch mit vorerst sinkender Periode. Weiter läuft der Ast bei einer minimalen Periode in eine Sattelknotenbifurkation, ab der er mit weiter steigender Norm wieder zu größeren Perioden hin verläuft.

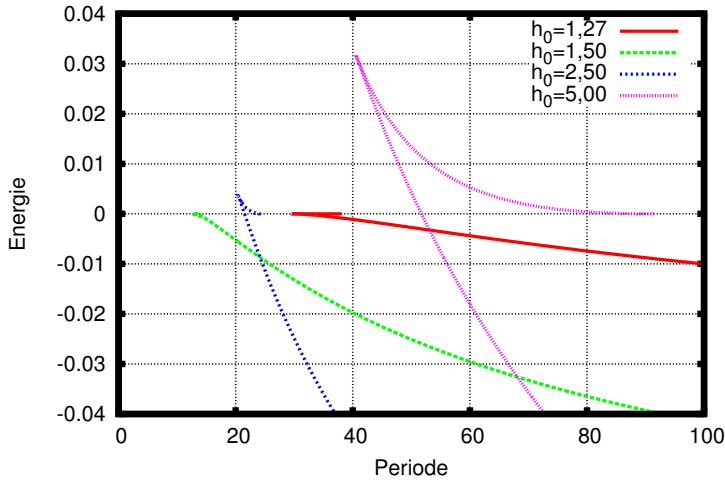
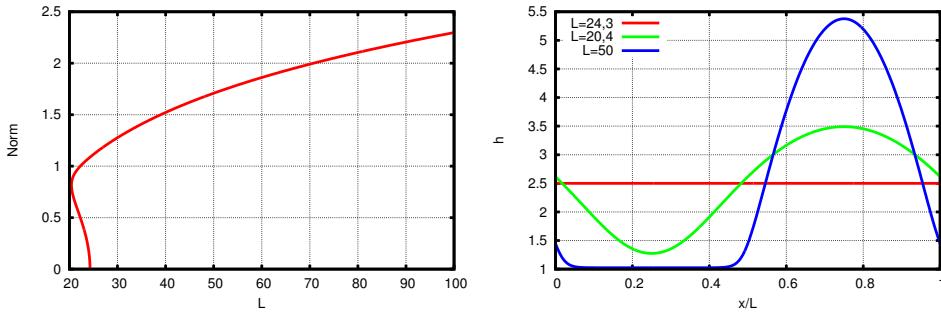


Abbildung 8: Gezeigt sind die Bifurkationskurven für stationäre Tropfen-Lösungen, hier in Abhängigkeit von der Energie pro Länge $E = \frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{(\partial_x h)^2}{2} + f(h) \right) dx$ genormt auf h_0 .

Die Lösungsfamilien der nicht-trivialen stationären Lösungen, wie sie auch in Abbildung (7) gezeigt sind, sind in Abbildung (8) für die Abhängigkeit der Energie von der Periode dargestellt. Sie starten bei $L_c = \frac{2\pi}{k_c}$ aus dem flachen Film. Bei der superkritischen Bifurkation ist zu erkennen, dass die Lösungen mit zunehmender Periode zu immer niedrigeren Energien verlaufen. Die Energie liegt dauerhaft unter der des flachen Films. Im Falle einer subkritischen Bifurkation wird jedoch ein hoch- und ein nieder-energetischer Ast gefunden. Der hoch-energetische Ast zweigt bei L_c vom flachen Film ab. Er verläuft zunächst in Richtung kleinerer Periode, wobei die Energie zunimmt. Hier handelt es sich um instabile Nukleations-Lösungen, welche überwunden werden müssen, damit der Film zerreiht. Der zweite, nieder-energetische Ast sinkt mit zunehmender Periode und erreicht Energien, die unter der des flachen Films liegen.



(a) Bifurkation: L_2 -Norm über Periode

(b) Lösung für 1 Periode

Abbildung 9: Gegeben sind ausgewählte Lösungen für einen Film mit $h_0 = 2.5$. Das Bifurkationsdiagramm (a) zeigt die Norm über der Domaingröße L . Bei $L_c = 24.3$ entwickelt sich die Lösung aus dem flachen Film, die Sattelknotenbifurkation ist mit $L = 20.4$ gezeigt. Für $L = 50$ ist zu erkennen, dass der Film außerhalb des Tropfens in die Waagerechte übergeht. Diese Lösung befindet sich auf dem stabilen Ast der Bifurkationskurve.

Der horizontale Verlauf des Profils in Abbildung 9 (b) für $L = 50$ zeigt hier den *precursor film* der Höhe $h_p = 1$.

2.5.1 Lineare Stabilität von stationären Zuständen

Um eine lineare Stabilitätsanalyse für eindimensionale stationäre und nicht uniforme Lösungen durchzuführen, muss die stationäre Gleichung

$$0 = \partial_{xx}h_0(x) - \partial_h f(h_0) + C_1 \quad (2.45)$$

zusammen mit dem linearen Eigenwertproblem gelöst werden, welches man erhält, wenn man die Dünnfilmgleichung um $h_0(x)$ linearisiert. Für die Linearisierung im Kleinheitsparameter ϵ um die stationären Lösungen wird der Ansatz $h(x, y, t) = h_0(x) + \epsilon h_1(x) \exp(\beta t)$ verwendet. Das daraus folgende, oben bereits erwähnte lineare Eigenwertproblem mit der Wachstumsrate β als Eigenwert und der Störung $h_1(x)$ als Eigenfunktion hat die Form

$$\beta h_1(x) = \mathbf{L}[h_0(x)]h_1(x), \quad (2.46)$$

wobei $\mathbf{L}[h_0(x)]$ ein linearer Operator vierter Ordnung ist, der auf $h_1(x)$ wirkt. Es gilt, dass

$$\begin{aligned} \mathbf{L}h_1(x) = & -\partial_x(\partial_h Q_0 h_1(x)[\partial_x(\partial_{xx}h_0(x) - \partial_h f_0)]) + \\ & -\partial_x[Q_0 \partial_x(\partial_{xx}h_1(x) - \partial_{hh}f_0 h_1(x))] \end{aligned} \quad (2.47)$$

ist. Berücksichtigt man nun (2.45) in Gleichung (2.47) ergibt sich:

$$\beta h_1 = -\partial_x[Q_0 \partial_x(\partial_{xx}h_1(x) - \partial_{hh}f_0 h_1(x))] \quad (2.48)$$

Um dieses Problem zu lösen, werden die Gleichungen (2.45) und (2.46) mit folgenden Substitutionen in ein System aus sechs ODE erster Ordnung umgeformt:

$$\begin{aligned} u_1 &= h_0 - \bar{h}, & u_2 &= \frac{d}{dx} h_0 \\ u_3 &= h_1, & u_4 &= \frac{d}{dx} h_1, & u_5 &= \frac{d^2}{dx^2} h_1, & u_6 &= \frac{d^3}{dx^3} h_1 \end{aligned}$$

Es werden wieder periodische Randbedingungen $u_i(0) = u_i(1)$ und die Integralbedingung für Massenerhaltung (2.42) verwendet. Die Startlösung für $h_0(x)$ ist harmonisch mit kleiner Amplitude und Wellenlänge $L_c = \frac{2\pi}{k_c}$, die für $h_1 \equiv 0$. k_c ist hierbei wieder die kritische Wellenzahl für den flachen Flüssigkeitsfilm aus dem vorangehenden Abschnitt.

Um die Stabilität zu untersuchen, werden mit *AUTO-07p* zunächst die stationären Lösungen, daraufhin die Eigenwerte β und dann die dazugehörige Eigenfunktion $h_1(x)$ bestimmt, so dass folglich die Kontinuierung in β bei veränderlichem L durchgeführt werden kann. Abbildung (10) zeigt das Ergebnis für zwei unterschiedliche Durchschnittshöhen $h_0 = 2.5$ und $h_0 = 5.0$.

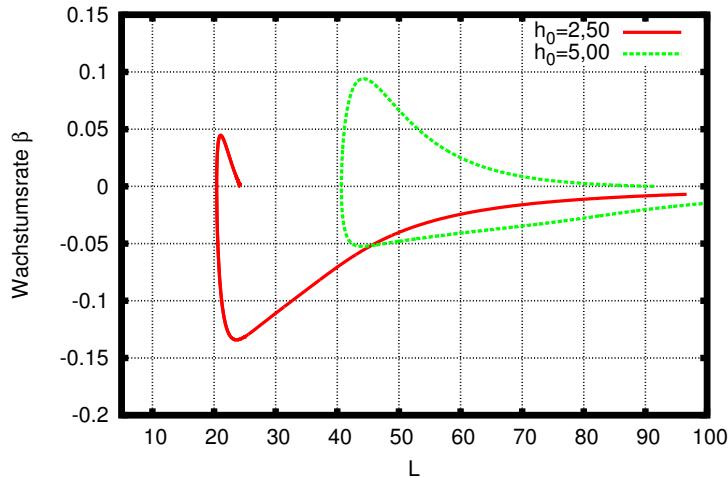


Abbildung 10: Gezeigt ist die Wachstumsrate β in Abhängigkeit von der Systemgröße L für zwei Lösungsäste mit $h_0 = 2.5$ und $h_0 = 5.0$. Die Äste starten jeweils bei $L_c = \frac{2\pi}{k_c}$ und verlaufen zunächst mit steigendem β instabil zurück zu kleineren Domaingrößen, bis die Wachstumsrate beginnt rapide zu sinken und in den negativen Bereich fällt, wo die Lösungen stabil werden. Mit zunehmendem L läuft β aus dem relativ stark negativen Bereich wieder zu größeren, jedoch immer negativen Werten.

Es ist zu erkennen, dass es für beide Kurven einen Bereich in L gibt in dem mehrere Lösungen existieren, wobei dann eine Lösung stabil und eine instabil ist. Dies sind die Bereiche mit beträchtlich größten Werten für β bzw. die Bereiche für die kleinsten Systemgrößen L . Mit Verweis auf Abbildungen (7) und (8) ist für $h_0 = 5,0$ und $h_0 = 2,5$ in obiger Abbildung zu erkennen, dass stabile Lösungen ab einer Domaingröße von $L \approx 20$ für $h_0 = 2,5$ und $L \approx 40$ für $h_0 = 5,0$ ab der maximalen Energie (Abbildung (8)) bzw. aber der Sattelknotenbifurkation in Abbildung (7) erreicht werden, was bestätigt, dass sich auf dem oberen Ast der Bifurkationskurve aus Abbildung (7) stabile Zustände befinden.

2.6 Youngsche Gleichung

Um Aussagen über den Kontaktwinkel des Tropfens zum festen Substrat zu machen, soll im Folgenden die Youngsche Gleichung aus Abschnitt 2.3 verwendet werden. Unter Berücksichtigung des *precursor films* der Höhe h_p ergibt sich für die Oberflächenspannung zwischen Substrat und Gas die dimensonsbehaftete Beziehung

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sf} + \sigma_{fg} + cf(h_p) \quad (2.49)$$

$$\Leftrightarrow \sigma_{sg} - \sigma_{sf} = \sigma_{fg} + cf(h_p). \quad (2.50)$$

Mit Gleichung (2.6) ergibt sich folgende Beziehung:

$$\sigma_{fg}(\cos(\Theta' - 1)) = cf(h_p). \quad (2.51)$$

Für kleine Winkel $\Theta' = \epsilon\Theta = \frac{h_p}{L}\Theta$ ergibt sich aus (2.51) der in Schmiermittelnäherung skalierte Ausdruck:

$$-\sigma_{fg} \frac{h_p^2}{L^2} \left(\frac{\Theta^2}{2} \right) = c \left(\frac{h_p^3}{5h_p^5} - \frac{1}{2h_p^2} \right) \quad (2.52)$$

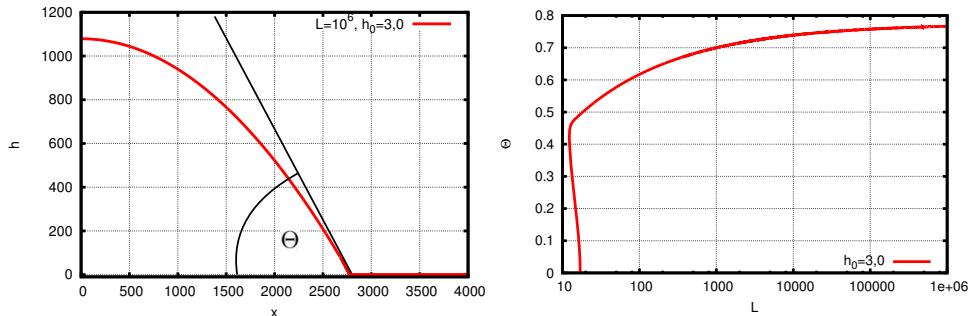
$$\Leftrightarrow \sigma_{fg} \frac{h_p^4}{L^2 c} \Theta^2 = \frac{3}{5}, \quad (2.53)$$

und mit $L = h_p^2 \sqrt{\frac{\sigma_{fg}}{c}}$ ergibt sich die skalierte Young-Laplace-Beziehung in Schmiermittelnäherung zu

$$\Theta = \sqrt{\frac{3}{5}} \approx 0.77. \quad (2.54)$$

Der rechte Kontaktwinkel des Tropfens Θ (siehe Abbildung 11) wird durch die minimale Steigung des Profils h bestimmt:

$$\partial_x h |_{min} = \Theta. \quad (2.55)$$



(a) Auschnitt aus der Lösung für einen Tropfen mit $L = 10^6$ und $h_0 = 3.0$.

(b) Der Winkel Θ über der Systemgröße L in logarithmischer Skalierung.

Abbildung 11: Gezeigt ist die rechte Hälfte eines Tropfens mit dem maximalen Kontaktwinkel Θ zum Substrat. Die Kontinuierung in L startet beim kritischen Wert $L_c = n \frac{2\pi}{k_c}$. Um das Minimum der Steigung des Profils h besser bestimmen zu können, wird das System mit einer Periode $n = 0.5$ betrachtet.

Figur (b) ist zu entnehmen, dass der Winkel nach (2.55) für ausreichend große L gegen den theoretischen Wert von (2.54) konvergiert. Folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Winkels von der Systemgröße für unterschiedliche Werte von h_0 (Vgl. Abschnitt 2.5).

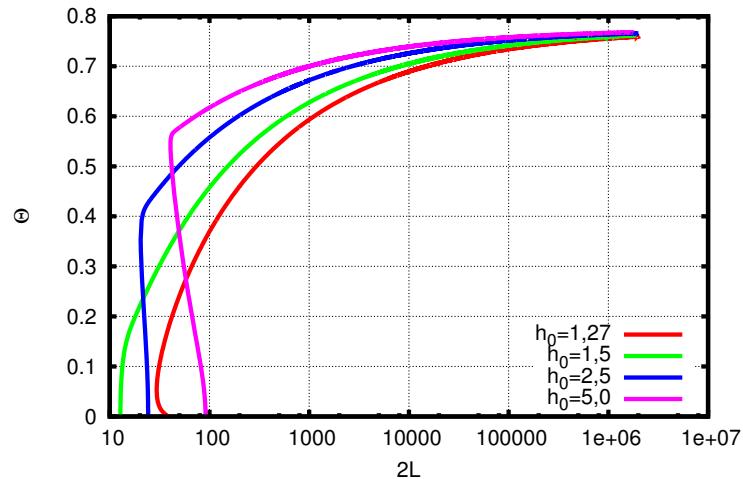


Abbildung 12: Gezeigt ist die Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ von der Systemgröße L in logarithmischer Skalierung. Die Kontinuierung ist für eine halbe Periode gezeigt. Die unterschiedlichen Filmhöhen sind der Legende zu entnehmen. Um einen Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 2.5 zu ermöglichen, wurden die Winkel gegen $2L$ aufgetragen.

Qualitativ ist das gleiche Verhalten der Lösungskurven zu erkennen, was auch in Abschnitt 2.5 zu erkennen ist. Bei dem kritischen Wert L_c startend, verlaufen die Kurven für $h_0 = 1,27$, $h_0 = 2,5$ und $h_0 = 5,0$ mit steigendem Winkel zunächst zu kleineren Systemgrößen. Ab einer minimalen Systemgröße nimmt L dann mit weiter steigendem Winkel wieder zu. Für große L nähern sich die Kurven an und konvergieren gegen die Youngsche Gleichung.

3 Evolution eines Zwei-Schicht Systems

3.1 Grundgleichungen

Das im vorangehenden Abschnitt dargestellte System aus einer dünnen Flüssigkeitschicht auf einem festen Substrat, lässt sich nun erweitern auf Systeme, bei denen zwei Filme übereinander angeordnet sind. Je nach Eigenschaften dieser Schichten, wie Schichtdicken, Elastizitäten, Oberflächenenergien und je nach Wechselwirkungen zwischen den Grenzen der einzelnen Schichten *Substrat* (Index s), *Flüssigkeit 1* (Index 1), *Flüssigkeit 2* (Index 2), *Gas* (Index g), ergeben sich unterschiedliche Strukturen der Profile. Weiterführende Untersuchungen wären die Beantwortung oder Untersuchung der Frage, welche der Schichten zuerst instabil wird und wann und in welcher Schicht es zur Strukturbildung bzw. zu nicht-trivialen Lösungen kommt und wie deren Stabilität beschrieben werden kann [12].

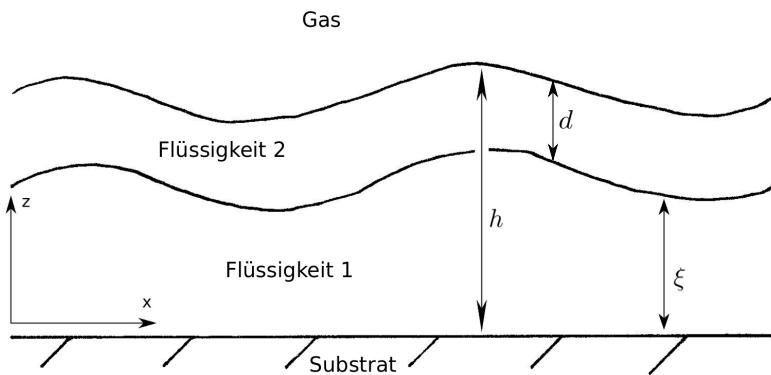


Abbildung 13: Skizze der Geometrie eines Zweischichtsystems auf einem festen Substrat. Die Höhe der jeweiligen Profile in z -Richtung werden durch $h(t, x)$ und $\xi(t, x)$ beschrieben.

Der Herleitung der gekoppelten Evolutionsgleichungen für die beiden Profile *Flüssigkeit 1 - Flüssigkeit 2* (1 – 2) und *Flüssigkeit 2 - Gas* (2 – g) aus [12] folgend, sollen die wesentlichen Schritte für ein isothermes System dünner Filme im Folgenden dargestellt werden. Ausgangspunkt sind die Navier-Stokes-Gleichungen für die jeweilige Schicht $i = 1, 2$ unter der Annahme, dass die konvektiven Terme verschwinden, da die vertikale Ausbreitung der Schichten sehr klein ist. Es ergibt sich

$$\nabla(p_i + \phi_i) = \eta_i \Delta \vec{v}_i, \quad (3.1)$$

mit den Geschwindigkeitsfeldern mit je x - und z -Komponenten $\vec{v}_i = (u_i, w_i)$, dem Druck p_i , dem Potential für äußere Kräfte ϕ und der dynamischen Viskosität η_i . Mit $\tilde{p}_i = p_i + \phi_i$ und geeigneter Skalierung lassen sich die Grundgleichungen analog zu Abschnitt 2.4.2 als Reihe im Kleinheitsparameter ϵ darstellen. Die niedrigste

Ordnung in ϵ ergibt für beide Schichten:

$$\eta_2 \partial_{zz} u_2 = \partial_x \tilde{p}_2, \quad (3.2)$$

$$\partial_z \tilde{p}_2 = 0 \quad (3.3)$$

und

$$\eta_1 \partial_{zz} u_1 = \partial_x \tilde{p}_1, \quad (3.4)$$

$$\partial_z \tilde{p}_1 = 0. \quad (3.5)$$

Es werden Randbedingungen für die Grenzschichten aufgestellt:

Für $z = 0$ sind die *Navier slip* mit der *slip*-Länge β und die *no-penetration* Bedingung, die das Verschwinden der vertikalen Geschwindigkeitskomponente an der Grenzschicht zum Substrat fordert, aufgestellt:

$$u_1 = \beta \partial_z u_1, \quad w_1 = 0, \quad (3.6)$$

für die Grenzschicht zwischen beiden Schichten bei $z = h_1 = \xi$ werden die Stetigkeit des Geschwindigkeitsfeldes, die kinematische Randbedingung und die Stetigkeit der Tangentialkomponenten der Spannungen in der Flüssigkeit gefordert:

$$u_1 = u_2, \quad w_1 = w_2, \quad (3.7)$$

$$w_1 = \partial_t \xi + u_1 \partial_x \xi, \quad (3.8)$$

$$\eta_1 \partial_z u_1 - \eta_2 \partial_z u_2 = 0, \quad (3.9)$$

und an der oberen Grenzschicht $z = h_2 = h$ werden die kinematische Randbedingung und die Stetigkeit der Tangentialkomponenten aufgestellt:

$$w_2 = \partial_t h + u_2 \partial_x h, \quad (3.10)$$

$$\eta_2 \partial_z u_2 = 0. \quad (3.11)$$

Es sind σ_{12} und σ_{2g} die Grenzflächenspannungen der Grenzflächen (1 – 2) und (2 – g). Die Druckdifferenzen zwischen den Grenzschichten können als Variation eines Energie-Funktionalen zusammengefasst und durch folgende Bedingungen beschrieben werden:

$$p_2(h) - p_{Gas}(h) = -\sigma_2 \partial_{xx} h + \Pi_2(\xi, h) = \frac{\delta F}{\delta h}, \quad (3.12)$$

$$p_1(\xi) - p_2(\xi) = -\sigma_{12} \partial_{xx} \xi + \Pi_1(\xi, h) = \frac{\delta F}{\delta \xi}. \quad (3.13)$$

Der Trennungsdruck $\Pi_i(\xi, h)$ beschreibt hierbei die Interaktion zwischen den Schichten. Das Energiefunktional mit der lokalen freien Energiedichte $f(\xi, h)$ nimmt folgende Form an:

$$F = \int \left(\sigma_{12} \frac{(\partial_x \xi)^2}{2} + \sigma_{2g} \frac{(\partial_x h)^2}{2} + f(\xi, h) \right). \quad (3.14)$$

Analog zu Abschnitt 2.4.2 können die genäherten Ausdrücken für die Impulsgleichungen der beiden Schichten (3.4) und (3.2) mit dazugehörigen Randbedingungen integriert werden, um die Geschwindigkeitsfelder zu erhalten. Es ergeben sich daraus die Evolutionsgleichungen für die beiden Profile $\xi(t, x)$ und $h(t, x)$:

$$\begin{aligned}\partial_t h &= \partial_x \left[Q_{11} \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{12} \partial_x \frac{\delta F}{\delta \xi} \right] \\ \partial_t \xi &= \partial_x \left[Q_{21} \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{22} \partial_x \frac{\delta F}{\delta \xi} \right].\end{aligned}\tag{3.15}$$

Die Mobilitätsmatrix \mathbf{Q} setzt sich aus den einzelnen positiven Mobilitäten Q_{ij} zusammen. Die Oberflächenenergien der Grenzflächen und die Adhäsionsenergie, die durch den erweiterten Laplace-Druck gegeben sind, sind als Variation des Energiefunktionsals \mathcal{F} zusammengefasst.

In folgenden Abschnitten werden zwei Modelle für den Zwei-Schicht-Fall (Abschnitt 3.2, 3.3) genauer untersucht. Diese Modelle wurden mir vom Betreuer zur Verfügung gestellt [15], um die Systeme damit zu untersuchen.

3.2 Das flüssig-flüssig System

Für ein Zweischichtsystem mit fixierten Durchschnittshöhen h_0 und ξ_0 werden analog zur Dünnfilmgleichung aus Abschnitt 2.4.4 Lagrangemultiplikatoren μ_h und μ_ξ zur Volumenerhaltung eingeführt. Für die Variationen des Lyapunov Funktionalen $\mathcal{F}[h, \xi]$ [12] ergibt sich mit den Lagrangemultiplikatoren:

$$\begin{aligned}\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} &= \mu_h \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi} &= \mu_\xi\end{aligned}\tag{3.16}$$

Das Energie-Funktional für ein System mit zwei viskosen Schichten setzt sich zusammen aus zwei Gradiententermen für die Oberflächenspannungen der Grenzschichten 2-g und 1-2 und einer freien lokalen Energiedichte $f(h, \xi)$, die die Wechselwirkungen der Schichten beschreibt. Für $\xi \gg h - \xi$, also ein relativ dickes Substrat, ergibt sich näherungsweise:

$$\begin{aligned}f(h, \xi) \approx f(h - \xi) &= \frac{A_{12g}}{2(h - \xi)^2} - \frac{B_{12g}}{5(h - \xi)^5} \\ &= |A_{12g}| \left(-\frac{1}{2(h - \xi)^2} + \frac{b}{5(h - \xi)^5} \right)\end{aligned}\tag{3.17}$$

Hierbei ist $|A_{12g}|$ der Betrag der *Drei-Index-Hamaker-Konstante*, welche die Wechselwirkung zwischen den Grenzflächen 1-2 und 2-g beschreibt [12].

Für das Funktional ergibt sich:

$$\mathcal{F} = \int \left[\sigma_2 \frac{(\partial_x h)^2}{2} + \sigma_{12} \frac{(\partial_x \xi)^2}{2} + f(h - \xi) \right] dx.\tag{3.18}$$

Die im Weiteren verwendete Skalierung ist $L = h_p^2 \sqrt{\frac{\sigma_{2g}}{|A_{12g}|}}$ mit $\sigma = \sigma_{12}/\sigma_2$ und $b = 1$. Die Tilden der skalierten Ausdrücke werden weggelassen.

3.2.1 Stationäre Lösungen

Um die stationären Lösungen von (3.15) zu finden wird $\partial_t h = \partial_t \xi = 0$ gesetzt und integriert. Das liefert

$$\begin{aligned} C_1 &= Q_{11}\partial_x \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} + Q_{12}\partial_x \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi} \\ C_2 &= Q_{21}\partial_x \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} + Q_{22}\partial_x \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

wobei C_1 und C_2 als Fluss interpretiert für stationäre Lösungen verschwinden. Mit der nicht-singulären Matrix \mathbf{Q} ergeben sich die stationären Lösungen des Systems (3.19) als Extrema des Lyapunov-Funktional \mathcal{F} , also als Lösungen von (3.16):

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} &= -\partial_{xx}h + \partial_h f = \mu_h \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi} &= -\sigma \partial_{xx}\xi + \partial_\xi f = \mu_\xi. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Wird (3.20) jetzt in zwei Dimensionen mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} h &= h_0 + \epsilon \exp(ikx + \beta t) \\ \xi &= \xi_0 + \epsilon \chi \exp(ikx + \beta t) \end{aligned} \quad (3.21)$$

linearisiert, ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= k^2 + \partial_{hh}f + \chi \partial_{h\xi}f \\ 0 &= \sigma \chi k^2 + \partial_{\xi h}f + \chi \partial_{\xi\xi}f. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Um nun Startlösungen für die Kontinuierung zu erhalten, ergibt sich aus (3.22)

$$k^2 = -\partial_{hh}f - \chi \partial_{h\xi}f \quad (3.23)$$

und durch Einsetzen von (3.23) in die zweite Gleichung aus (3.22)

$$\chi = \frac{\partial_{\xi\xi}f - \sigma \partial_{hh}f}{2\sigma \partial_{h\xi}f} \pm \sqrt{\left(\frac{\partial_{\xi\xi}f - \sigma \partial_{hh}f}{2\sigma \partial_{h\xi}f}\right) + \frac{1}{\sigma}}. \quad (3.24)$$

Die Startlösung ergibt sich dann mit $L = n \frac{2\pi}{\sqrt{k^2}}$, wobei n die Periode ist.

3.2.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen drei verschiedene Fälle gezeigt werden, die das Systemverhalten beschreiben. Die Kontinuierungen starten bei der in Abschnitt 3.2.1 bestimmten Startlösung. Für die Verwendung der Kontinuierungssoftware wird das Differentialgleichungssystem (3.20) zunächst analog zu Abschnitt 2.4.4 in ein System aus vier ODEs umgeformt⁴. Es werden periodische Randbedingungen für die Felder $\xi(x)$ und $h(x)$ und zwei Integralbedingungen für die Massenerhaltung der beiden Schichten eingeführt. Es ist $d_0 = h_0 - \xi_0$ die Dicke der oberen Flüssigkeitsschicht. Mit $h_0 = \frac{1}{L} \int_0^L h dx$, $\xi_0 = \frac{1}{L} \int_0^L \xi dx$ und der L_2 -Norm $L_2 = \frac{1}{L} \int ((h - h_0)^2 + (\xi - \xi_0)^2) dx$.

⁴Der Quellcode für die Kontinuierung dieses Modells wurde mir vom Betreuer zur Verfügung gestellt.

Folgende Abbildung zeigt verschiedene Lösungskurven in Abhängigkeit der Systemgröße. Mit Referenz zum Ein-Schicht-Fall ist für die gegebenen Schichtdicken d_0 qualitativ das gleiche Verhalten zu erkennen, was in Abbildung 7 zu sehen ist.

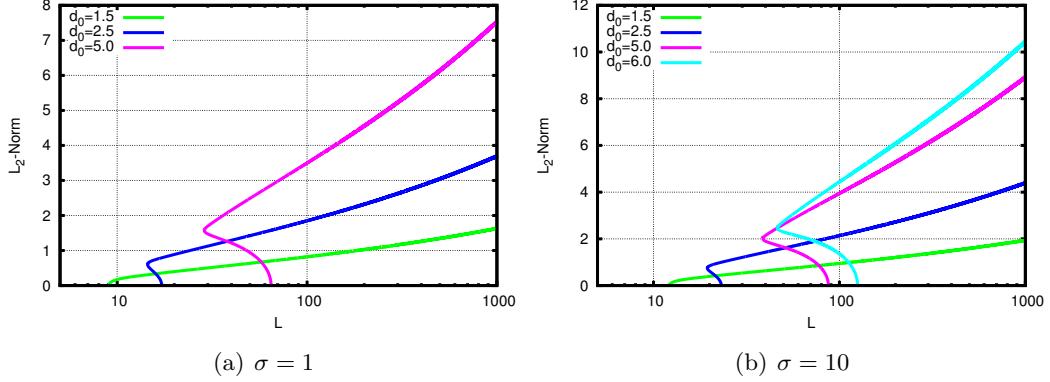


Abbildung 14: Gezeigt sind verschiedene Bifurkationskurven der Systemgröße L in logarithmischer Skala über der L_2 -Norm für verschiedene σ . In den Abbildungen sind die Kurven für verschiedene Schichtdicken d_0 der oberen Schicht dargestellt. Die Kurven starten bei L_c . Für beide Abbildungen ist $\xi_0 = 10$. Für $d_0 = 1.5$ sind superkritische Bifurkationen zu erkennen. Für die übrigen d_0 zeigen sich subkritische Bifurkationen.

Bei den Lösungen auf den unteren Ästen der subkritischen Bifurkationen handelt es sich wie auch schon in Abschnitt 2.5 beschrieben um Lösungen, die noch keine Tropfenbildung zeigen. Erst Lösungen auf dem oberen Ast zeigen eine Tropfenbildung der oberen Schicht. Veranschaulicht werden die beiden beschriebenen Fälle in der folgenden Abbildung.

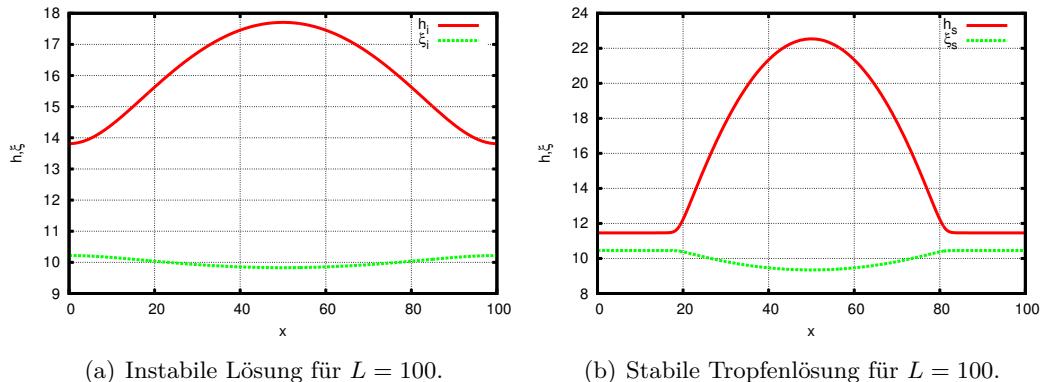


Abbildung 15: Für beide Lösungen sind $L = 100$, $d_0 = 6$, $\xi_0 = 10$ und $\sigma = 10$. Gezeigt sind die Profile zweier Lösungen des Zweischichtsystems, wie es in obiger Abbildung (14 (b)) zu sehen ist. In (b) stellt sich neben dem Tropfen der *precursor film* ein.

In Teilabbildung 15 (a) ist erkennbar, dass das Profil der oberen Schicht $h(x)$ noch nicht gerissen ist. Das Profil in (b) zeigt einen Bereich der deutlich erkennbar horizontal verläuft. Es hat sich ein Tropfen gebildet. Ebenfalls ist hier bereits erkennbar,

was im Folgenden (Abbildungen 16, 18) noch deutlicher wird: der Tropfen liegt “linsenartig” auf dem untern Profil $\xi(x)$, das durch den Tropfen nach unten verformt wird.

Der zweite Fall zeigt für angegebene Parameterwahl zwei Lösungen auf unterschiedlichen Skalen. Die charakteristische linsenartige Form ist gut erkennbar. Es werden die Profile für die zwei verschiedene Systemgrößen gezeigt.

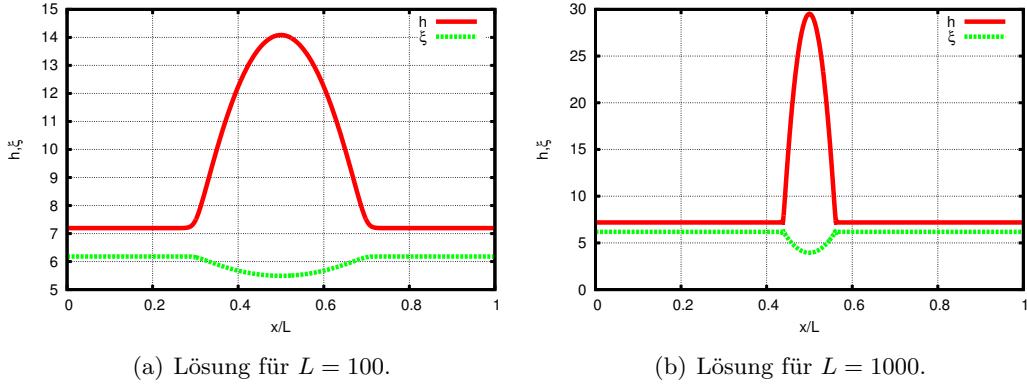


Abbildung 16: Gezeigt sind die Profile zweier Lösungen des Zweischichtsystems. Hier für ein kleineres $d_0 = 3$, für $\xi_0 = 6$ und für $\sigma = 10$. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen.

Der dritte Fall soll die Grenzen dieses Modells aufzeigen. Da bei der theoretischen Herleitung von dicken unteren Schichten $\xi(x)$ ausgegangen wird, wurde die Wechselwirkung zwischen der Grenzfläche 1 – 2 und dem Substrat vernachlässigt. Mit einem Verhältnis der Oberflächenspannungen von $\sigma = 1.0$ ergeben sich folgende Lösungen.

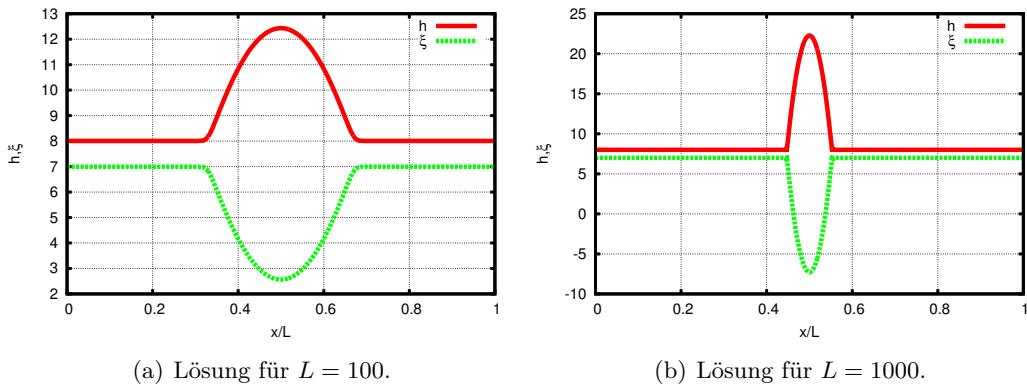


Abbildung 17: Gezeigt sind die Profile für zwei verschiedene Lösungen des Zweischichtsystems. Hier für $d_0 = 3$, für $\xi_0 = 6$ und für $\sigma = 1$. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass in (b) um das Minimum von ξ negative Schichtdicken vorkommen, was die Massen- bzw. Volumenerhaltung des Modells verletzt.

Für physikalisch sinnvolle Ergebnisse müsste die Wechselwirkung der oberen Schicht mit dem Substrat ebenfalls berücksichtigt werden. Selbst für große Skalen bleiben die Tropfen auf dem Profil $\xi(x)$ linsenförmig, es bilden sich keine komplexeren Kontaktregionen.

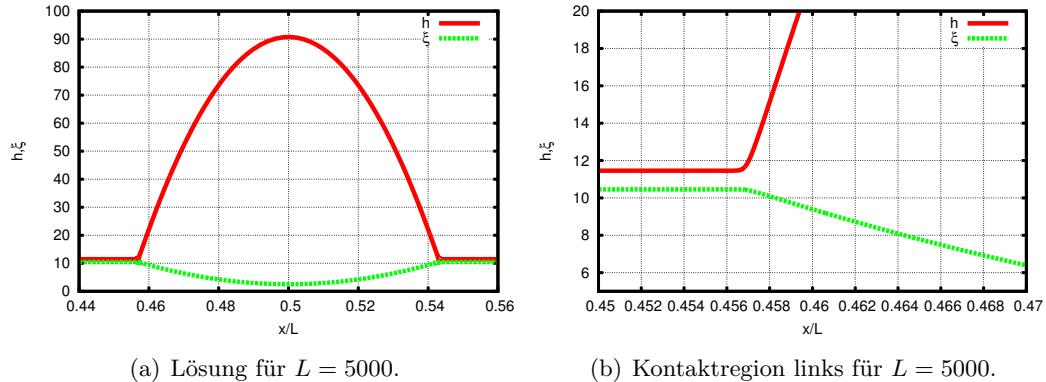


Abbildung 18: Gezeigt ist das Profil beider Grenzschichten des Zweischichtsystems mit einem Auschnitt der linken Kontaktregion beider Grenzflächen. Hier für $d_0 = 6$, für $\xi_0 = 10$ und für $\sigma = 10$. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen.

3.2.3 Kontaktregion

Für den Fall zweier viskoser Schichten ergibt sich die oben gezeigte linsenartige Form des Tropfens der Schicht 2 auf der Schicht 1. Dabei stellen sich zwei Winkel zur Horizontalen ein die das System charakterisieren. Der Winkel Θ_2 als Kontaktwinkel zwischen der Horizontalen und dem Profil h und der Winkel Θ_1 als Winkel der unteren Schicht zur Horizontalen.

Da zu Untersuchung der Kontaktregion wieder eine halbe Periode $n = 0.5$ betrachtet wird, müssen die vier Randbedingungen angepasst werden:

$$\text{links: } \partial_x h = \partial_x \xi = 0 \quad (3.25)$$

$$\text{rechts: } \partial_x h = \partial_x \xi = 0 \quad (3.26)$$

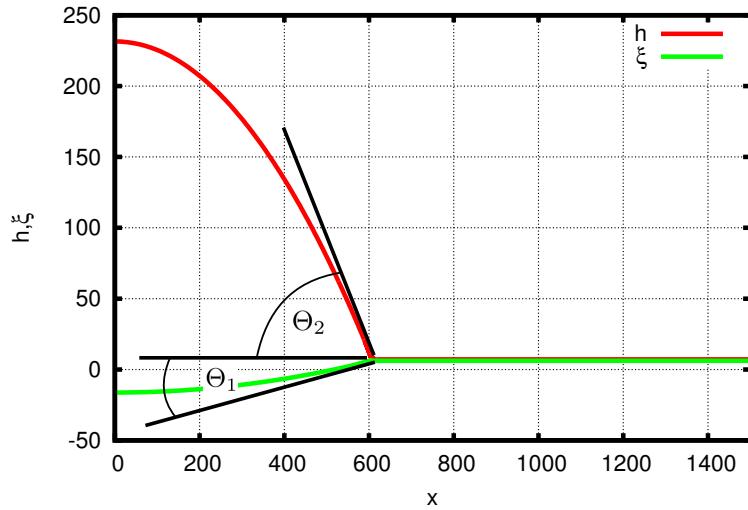
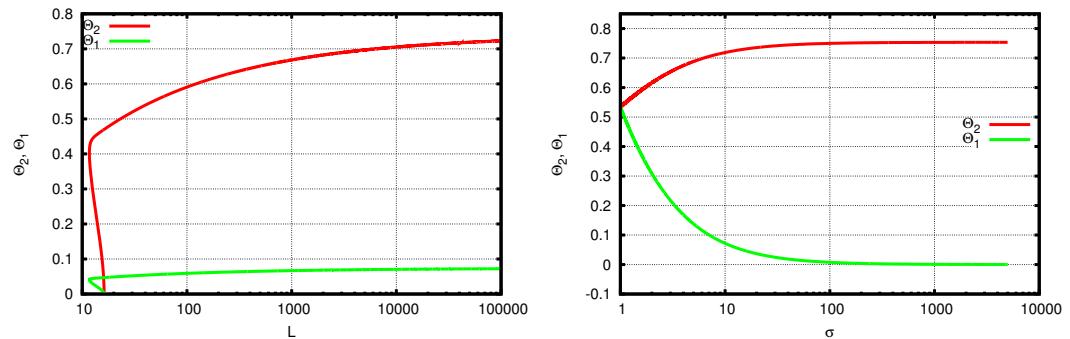


Abbildung 19: Gezeigt ist ein Auschnitt der rechten Tropfenhälfte. Das System zeigt eine halbe Periode mit der Systemgröße $L = 50000$. Die Parameterwahl ist $h_0 = 3$, $\xi_0 = 6$ und $\sigma = 10$. Die Winkel der beiden Profile Θ_2 , Θ_1 sind schematisch dargestellt.

Die Abhängigkeit der beiden Winkel von der Systemgröße L und dem Verhältnis der Grenzflächenspannungen σ ist in folgender Abbildung gezeigt.



(a) Beide Winkel in Abhängigkeit von L mit $\sigma = 10$. (b) Abhängigkeit der Winkel von σ für $L = 50000$.

Abbildung 20: Θ_2 , Θ_1 in Abhängigkeit von L in logarithmischer Skala. Die übrigen Parameter sind $h_0 = 3$, $\xi_0 = 6$.

Figur (a) zeigt für die gewählte Parameterwahl ein analoges Verhalten zum Einschicht-Fall. Beim kritischen L_c startend, verlaufen die Kurven für steigende Winkel zu einer minimalen Systemgröße. Mit weiter steigendem Winkel verlaufen die Kurven jeweils zu größeren L . Beide Winkel konvergieren für ausreichend große L gegen einen bestimmten Winkel. Θ_2 bleibt hierbei für $\sigma = 10$ kleiner als der Winkel Θ für große L im Ein-Schicht-Fall. Θ_1 ist stets kleiner als Θ_2 . In (b) zeigt sich für ein veränderliches Verhältnis der Oberflächenspannungen $\sigma = \sigma_{12}/\sigma_{2g}$ ein steigender Kontaktwinkel Θ_2 des oberen Profils h bei abnehmendem Θ_1 . Der Kontaktwinkel Θ_2 nähert sich dem Winkel der Youngschen Gleichung (2.54) für einen Film auf einem festen Substrat. Winkel Θ_1 konvergiert gegen 0.

3.3 Das flüssig-elastisch System

Im Folgenden wird ein Zwei-Schicht-System mit einer viskosen (Schicht 2) und einer weichen, elastischen Schicht (Schicht 1) betrachtet. Im Energiefunktional muss also zusätzlich die Elastizität der ersten Schicht berücksichtigt werden. Des Weiteren wird, wie auch im Abschnitt 3.2, bei der theoretischen Betrachtung des Modells eine dicke untere Schicht vorausgesetzt. Es ist wie gehabt

$$\begin{aligned} f(h, \xi) \approx f(h - \xi) &= \frac{A_{12g}}{2(h - \xi)^2} - \frac{B_{12g}}{5(h - \xi)^5} \\ &= |A_{12g}| \left(-\frac{1}{2(h - \xi)^2} + \frac{b}{5(h - \xi)^5} \right). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Das Energiefunktional ist

$$\mathcal{F} = \int \left[\sigma_2 \frac{(\partial_x h)^2}{2} + \sigma_{12} \frac{(\partial_x \xi)^2}{2} + f(h - \xi) + \tilde{\kappa} \frac{(\partial_{xx} \xi)^2}{2} \right] dx, \quad (3.28)$$

wobei der Term mit $\tilde{\kappa}$ eine Biege-Elastizität der unteren Schicht einführt.

3.3.1 Stationäre Lösungen

Mit der gleichen Skalierung wie in Abschnitt 3.2 und analoger Rechnung ergeben sich die stationären Zustände als Extrema des Lyapunov-Funktionalen aus

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} &= -\partial_{xx} h + \partial_h f = \mu_h \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi} &= \kappa \partial_{xxxx} \xi - \sigma \partial_{xx} \xi + \partial_\xi f = \mu_\xi. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Die Tilden der dimensionslosen Größen werden weggelassen. Mit Ansatz (3.21) lässt sich das System (3.29) linearisieren zu

$$0 = k^2 + \partial_{hh} f + \chi \partial_{h\xi} f \quad (3.30)$$

$$0 = \chi \kappa k^4 + \sigma \chi k^2 + \partial_\xi h + \chi \partial_{\xi\xi}. \quad (3.31)$$

Um analytisch eine Startlösung für die Kontinuierung zu erhalten, wird das linearisierte System aufgelöst. Aus (3.30) ergibt sich:

$$\chi = -\frac{k^2 + \partial_{hh} f}{\partial_{h\xi} f} \quad (3.32)$$

Ausdruck (3.32) in (3.31) eingesetzt ergibt eine Gleichung sechster Ordnung in k , welche mit der Substitution $k^2 \rightarrow q$ zu einer kubischen Gleichung in q wird:

$$q^3 + \left(\partial_{hh} f + \frac{\sigma}{\kappa} \right) q^2 + \left(\frac{\sigma \partial_{hh} f + \partial_{\xi\xi} f}{\kappa} \right) q + \left(\frac{\partial_{hh} f \partial_{\xi\xi} f - (\partial_{\xi h} f)^2}{\kappa} \right) = 0 \quad (3.33)$$

Für die oben beschriebene Wahl von $f(h - \xi)$ fällt der Klammerausdruck nullter Ordnung in q weg, da $\partial_{hh} f \partial_{\xi\xi} f - (\partial_{\xi h} f)^2 = 0$ ist. Es gibt an der Stelle $k = 0$ eine

doppelte Nullstelle. Die Lösungen von (3.33) sind

$$q_1 = 0 \quad (3.34)$$

$$q_{+/-} = -\frac{1}{2} \left(\partial_{hh} f + \frac{\sigma}{\kappa} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\partial_{hh} f + \frac{\sigma}{\kappa} \right)^2 - \frac{\sigma \partial_{hh} f + \partial_{\xi\xi} f}{\kappa}}. \quad (3.35)$$

Die Startlösung für die Kontinuierung ist

$$L = n \frac{2\pi}{\sqrt{q_+}}, \quad (3.36)$$

wobei n die Anzahl der Perioden angibt.

3.3.2 Ergebnisse ohne vertikale Elastizität

Folgendes System zeigt Lösungen für das Zweischichtmodell mit einer elastischen unteren Schicht $\xi(x)$, dessen Elastizität durch einen zusätzlichen Elastizitätsterm im Energie-Funktional eingeführt wird. Die Kontinuierung startet bei (3.36). Das Differentialgleichungssystem wird für die Kontinuierung analog zu Abschnitt 2.4.4 in ein System aus sechs ODEs umgewandelt. Mit sechs periodischen Randbedingungen und zwei Integralbedingungen für die Massenerhaltung startet die Kontinuierung⁵ über eine Periode.

⁵Der Quellcode für die Kontinuierung des Modells mit Elastizität wurde mir vom Betreuer zur Verfügung gestellt.

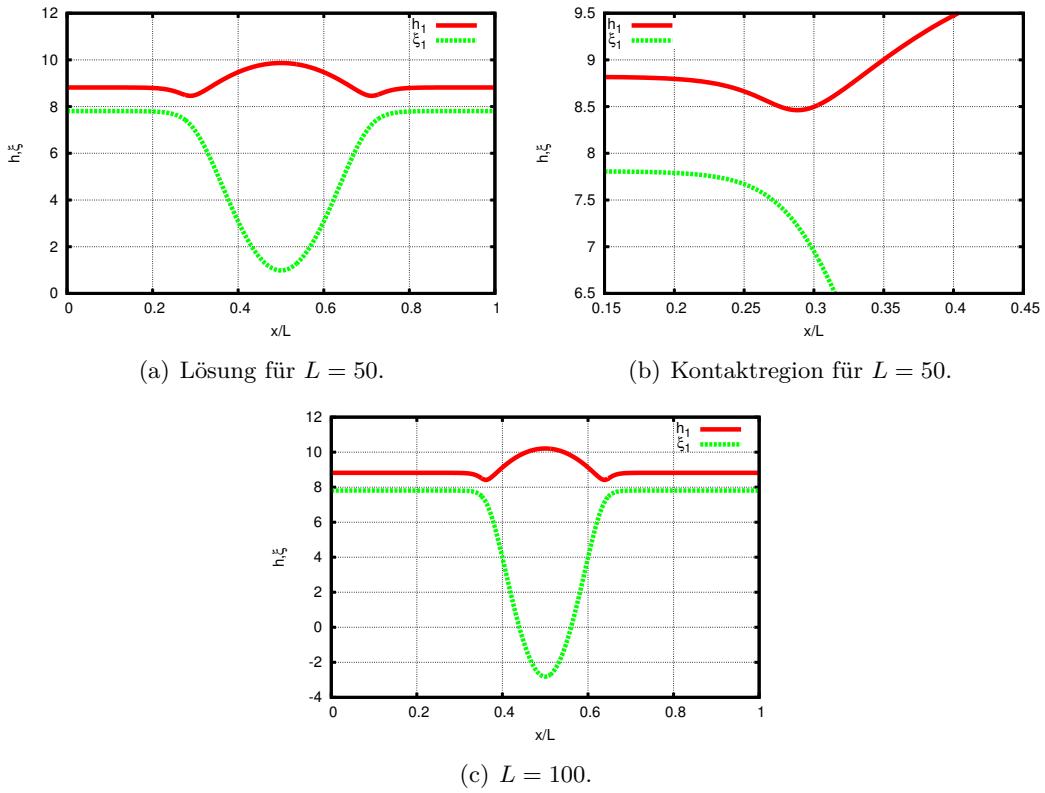
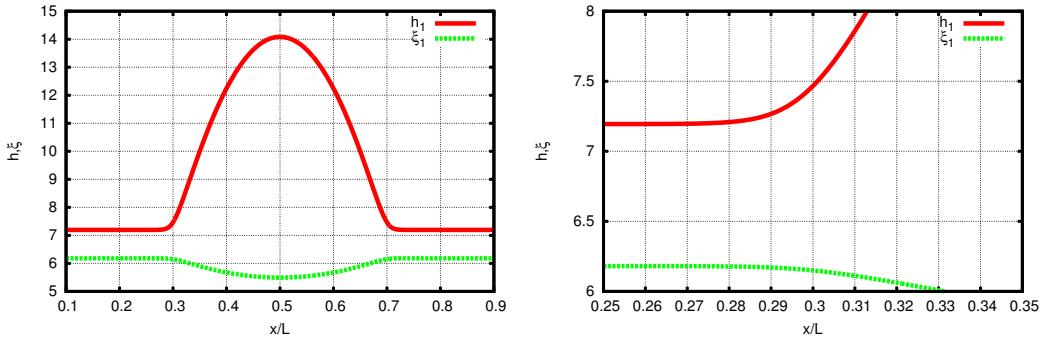


Abbildung 21: Für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\sigma = 0.1$ und $\kappa = 2$ wird eine Kontinuierung in L gestartet. Ausgewählte Profile der beiden Grenzschichten $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte, räumliche Koordinate x aufgetragen. Abbildungen (a) und (b) zeigen Tropfen und Kontaktregion einer Lösung. Abbildung (c) zeigt eine unphysikalische Lösung.

Im Fall größerer Oberflächenspannungen der oberen Schicht $h(x)$ sind Eindellungen des Profils in der Kontaktregion erkennbar (siehe (b)). Das Profil $h(x)$ ist an dieser Stelle nach unten gezogen, wohingegen das Profil der untern Schicht $\xi(x)$ in selber Region monoton absinkt. Um eine Kontaktregion zu erzeugen, wie sie bei der *stick-slip*-Bewegung spreitender Tropfen auf weichen Substraten auftritt [8], ist dieses Modell noch nicht ausreichend angepasst. In Abschnitt 3.3.3 wird zu diesem Zweck ein weiterer Elastizitätsterm eingeführt.

Außerdem erkennbar in (c) ist für diese Parameterwahl eine Lösung mit negativen Schichtdicken $\xi(x)$, wie sie weiter oben auch schon gezeigt sind. Mit steigendem σ verschwinden die Eindellungen.



(a) Lösung für $L = 100, \sigma = 10$.

(b) Kontaktregion für $L = 100, \sigma = 10$.

Abbildung 22: Für die Parameter $d_0 = 3, \xi_0 = 6$ und σ wird ein Profil (a) der beiden Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ und eine Vergrößerung der Kontaktregion (b) gezeigt. Das Profil $h(x)$ steigt in der gezeigten Kontaktregion (b) monoton.

3.3.3 Ergebnisse mit vertikaler Elastizität

In diesem Abschnitt wird das Modell insofern erweitert, als eine vertikale Elastizität der unteren Schicht eingeführt wird. Es wird der Term $\tilde{\kappa}_v(\xi - \xi_0)^4$ verwendet, der analog zum harmonischen Potential einer linearen Feder eine Rückstellkraft für das Substrat modelliert, also eine vereinfachte Kompressions-Elastizität darstellt. In die Variation des Funktionalen \mathcal{F} nach ξ eingeführt, ergibt sich für (3.29)

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta h} &= -\partial_{xx}h + \partial_h f \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi} &= \kappa\partial_{xxxx}\xi - \sigma\partial_{xx}\xi + \partial_\xi f + 4\tilde{\kappa}_v(\xi - \xi_0)^3. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Da κ_v die gleiche Dimension wie κ haben muss, ist $\kappa_v \propto \tilde{\kappa}L^{-4}H^{-2}$. Der Kontinuierungslauf wird für dieses Modell auf einer Kontinuierung aus dem vorherigen Abschnitt aufbauen, weil der zusätzliche Term für die vertikale Elastizität die Bestimmung einer Startlösung erschweren würde, da die Stabilität des Systems dadurch verändert wird. Die Kontinuierung mit Parameter κ_v baut also auf einer bestehenden Lösung des Kontinuierungslaufs aus Abschnitt 3.3.2 auf.

Zunächst werden zwei Fälle für $\sigma = 0.1$ und $\sigma = 10$ gezeigt. Die Kontinuierung läuft hierbei im Parameter für die vertikale Elastizität κ_v .

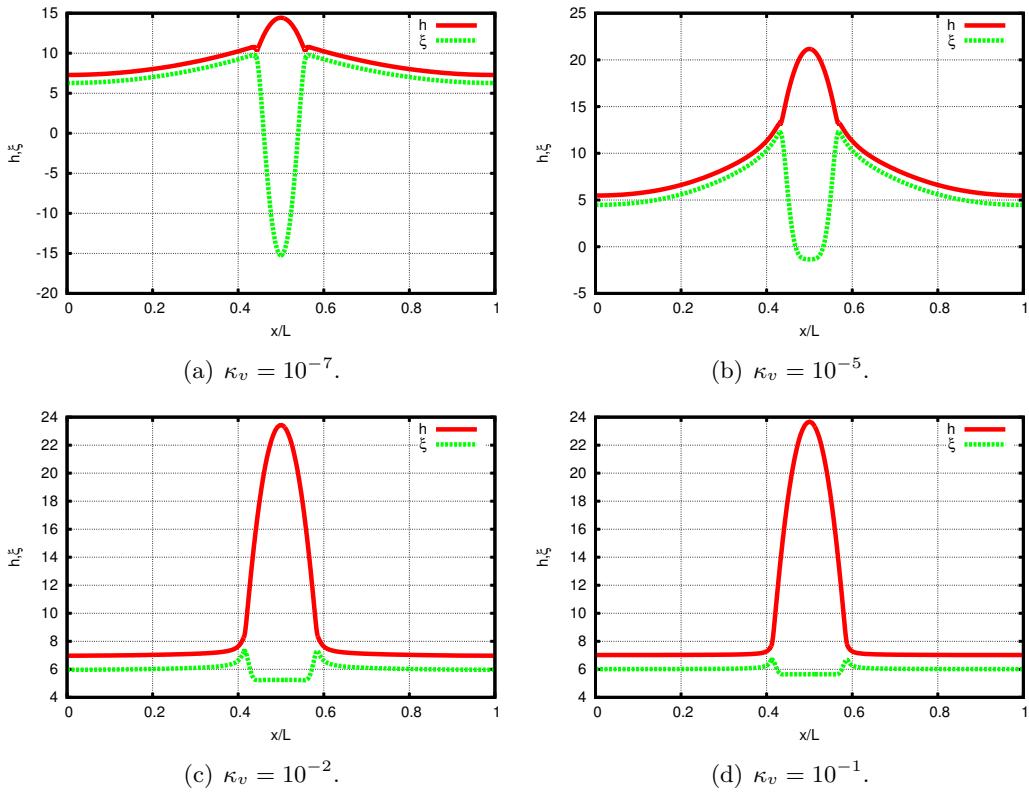


Abbildung 23: Gezeigt sind die Profile für festes $L = 500$ von vier verschiedenen Lösungen des Zweischichtsystems. Hier für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$ und für $\sigma = 0.1$. Die Kontinuierung im Parameter κ_v startete bei einer Lösung mit $L = 500$, die mit $\kappa_v = 0$ generiert wurde. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen.

Für kleine Werte von κ_v (a) sind die Eindellungen in der Kontaktregion für das Profil $h(x)$ noch erkennbar. Das Profil $\xi(x)$ beginnt Maxima (Peaks) in der Kontaktregion zu entwickeln, die in (b) gut erkennbar werden. Für steigende Werte von κ_v nehmen die Eindellungen im Profil $h(x)$ ab und scheinen für die hier maximal betrachtete vertikale Elastizität $\kappa_v = 0.1$ zu verschwinden (d). $h(x)$ steigt bzw. sinkt in den Kontaktregionen monoton. Ebenfalls mit zunehmendem κ_v ist zu sehen, dass die Maxima in $\xi(x)$ absolut an Höhe verlieren.

Außerdem ist zu erwähnen, dass das Modell für (a) und (b) wieder negative Schichtdicken zeigt.

Der zweite Fall wird für $\sigma = 10$ gezeigt.

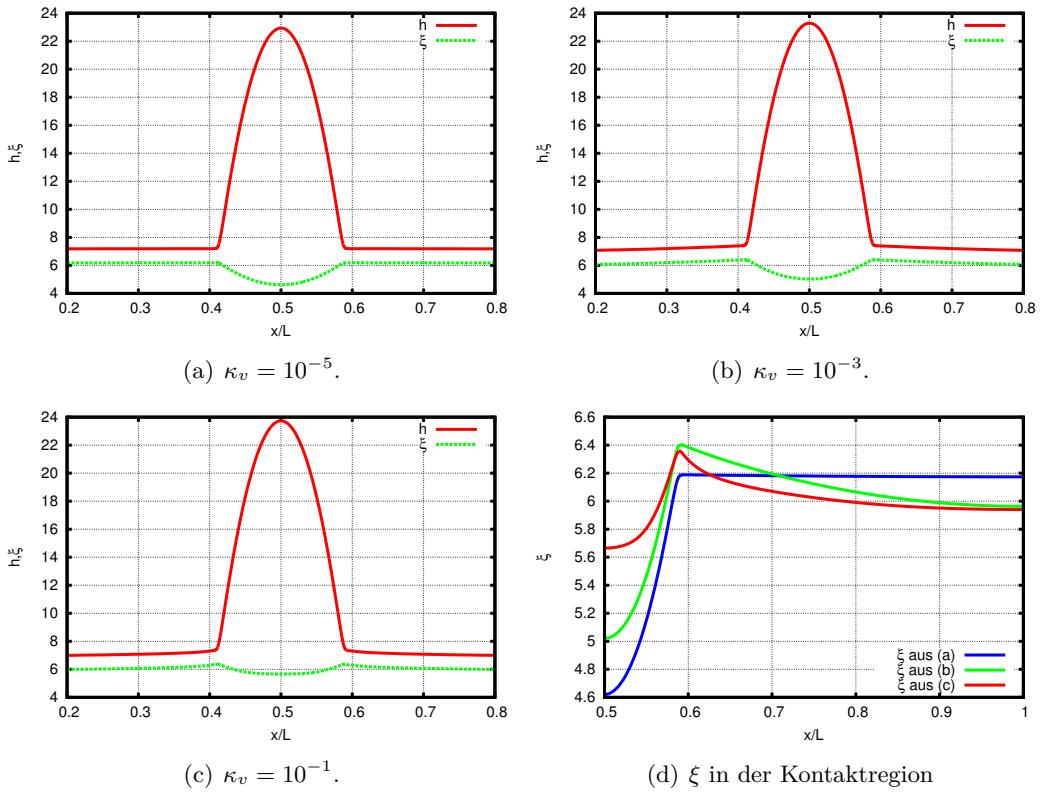


Abbildung 24: Gezeigt sind Auschnitte der Profile für festes $L = 500$ von drei verschiedenen Lösungen des Zweischichtsystems. Hier für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$ und für $\sigma = 10$. Die Kontinuierung im Parameter κ_v startete bei einer Lösung mit $L = 500$, die mit $\kappa_v = 0$ generiert wurde. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen.

In der Abbildung ist zu sehen, dass sich in (a) und (b) für $\xi(x)$ qualitativ das gleiche Verhalten wie für den zuvor gezeigten Fall (Abbildung 23) mit $\sigma = 0.1$ zeigt. Die Maxima des Profils ξ sind für eine relativ geringe Oberflächenspannung der Grenzschicht $h(x)$ weniger ausgeprägt und deutlich nur in der Vergrößerung (d) zu erkennen.

In einem weiteren Kontinuierungslauf wird eine oben gezeigte Lösung als Startpunkt gewählt. Ausgehend von der Lösung (a) aus Abbildung 23 wird bei unveränderten übrigen Parametern die Lösung für größer werdene Tropfen bis zu einer Systemgröße von $L = 50000$ bestimmt. Ausgewählte Lösungen zeigt die folgende Abbildung.

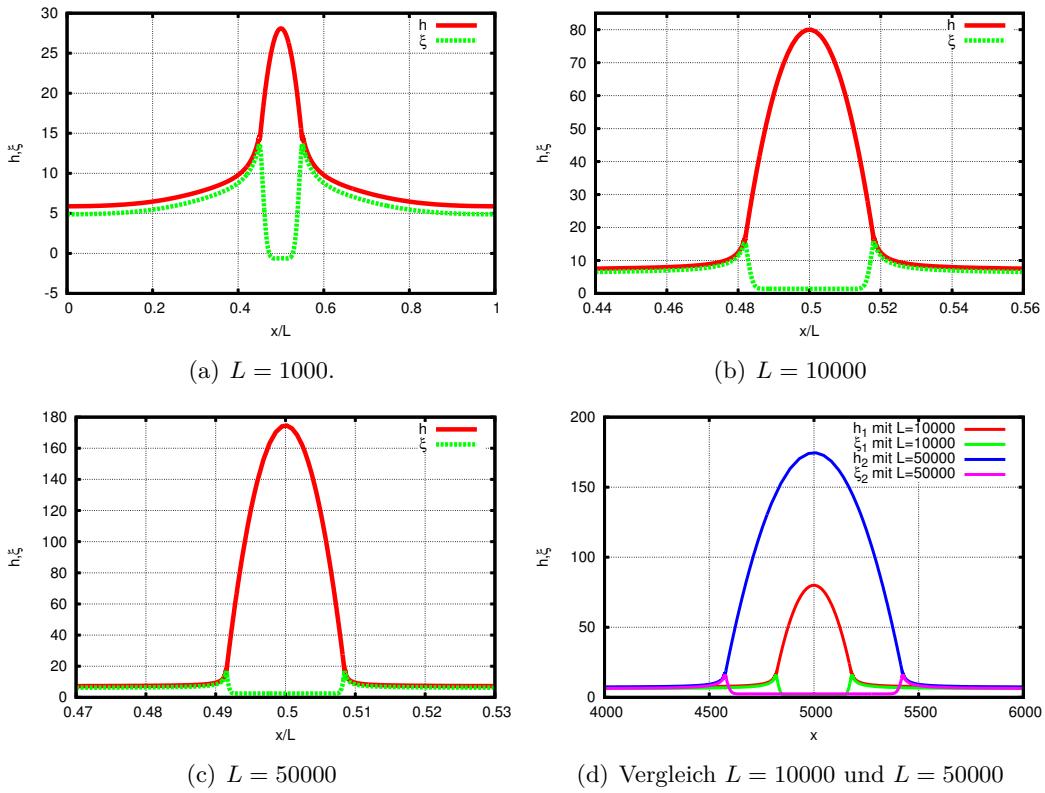


Abbildung 25: Gezeigt sind Auschnitte der Profile für verschiedene Skalen. Hier für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und für $\sigma = 0.1$. Die Kontinuierung im Parameter L startet bei einer Lösung mit $L = 500$ und vorher genannten Parametern. Die Grenzflächen $h(x)$ und $\xi(x)$ sind gegen die auf die Systemgröße L genormte räumliche Koordinate x aufgetragen. In (d) sind zwei Lösungen in realer x -Skale im Vergleich gezeigt. Der Tropfen für $L = 50000$ wurde um $\Delta x = 20000$ nach links verschoben.

Im Vergleich von (a), (b) und (c) ist zu erkennen, dass mit steigender Systemgröße die Maxima von $\xi(x)$ in der Kontaktregion bei ansonsten fixierten Parametern in Relation zur maximalen Tropfhöhe an Höhe verlieren. Das Profil unter dem Tropfen verläuft bis zu den Peaks im unteren Profil annähernd horizontal. In Figur (d) zeigt der Winkel zum festen Substrat im Vergleich der beiden Skalen keinen erkennbaren Unterschied. Auch die Kontaktregionen mit den Peaks in der Grenzschicht 1 – 2 weisen keinen auf den Bildern erkennbaren Unterschied auf. Da das Profil des Tropfens für $L = 50000$ die im Vergleich definiertesten Strukturen in der Kontaktregion zeigt, soll mit dieser Lösung die genaue Struktur im Kontaktbereich der drei Phasen im folgenden Abschnitt genauer untersucht werden.

3.3.4 Kontaktregion

Um die Kontaktregion verschiedener Systeme im Folgenden genauer zu untersuchen, wird die Kontinuierung für eine halbe Periode $n = 0.5$ durchgeführt. Auf diese Weise können Maxima von $\xi(x)$ bzw. die Maxima und Minima der Steigung $\partial_x \xi$ für einen Peak im Substrat einfacher betrachtet werden. Hierzu müssen die sechs Randbedingungen des System am linken bzw. rechten Rand angepasst werden:

$$\begin{aligned} \text{links : } & \quad \partial_x \xi, \partial_x h = 0 \quad \text{und} \quad \partial_{xxx} \xi = 0 \\ \text{rechts : } & \quad \partial_x \xi, \partial_x h = 0 \quad \text{und} \quad \partial_{xxx} \xi = 0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

Zunächst wird eine Kontinuierung in L gestartet, um zu verdeutlichen wie sich für die Parameter $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und für $\sigma = 0.1$ das Modell mit wachsender Systemgröße verhält. Eine Lösung für die Kontinuierung mit halber Periode ist zur Veranschaulichung in folgender Abbildung gezeigt.

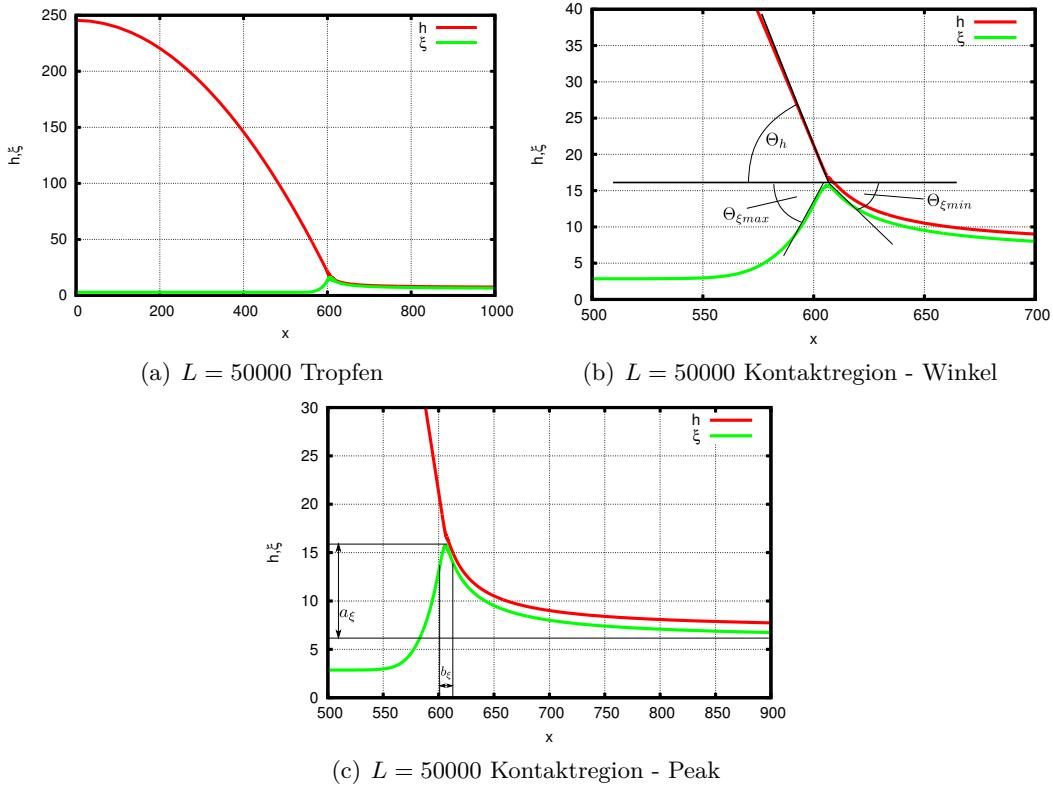


Abbildung 26: Gezeigt sind Auschnitte der Profile in realer x -Skale. Es ist zu beachten, dass die Kontinuierung nur über eine halbe Periode läuft, also anschaulich über eine Hälfte des Tropfensystems. Hier für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und für $\sigma = 0.1$. In (b) sind die Winkel in der Kontaktregion definiert. In (c) wird die Breite des Peaks in ξ als b_ξ und die Höhendifferenz zwischen dem Peakmaximum und dem rechten Randwert von ξ als a_ξ eingeführt.

Die Breite b_ξ des Peaks wird zwischen den Punkten der maximalen und minimalen Steigung des Profils $\xi(x)$ gemessen. Die maximalen Winkel zur Horizontalen werden aus der extremalen Neigung der Profile bestimmt.

Folgende Abbildung zeigt Auschnitte ausgewählter Profile ξ_i für unterschiedliche σ zur Veranschaulichung der Veränderungen der Grenzschicht 1 – 2, die in der folgenden Betrachtung (Abbildungen 28 bis 31) verdeutlicht werden sollen.

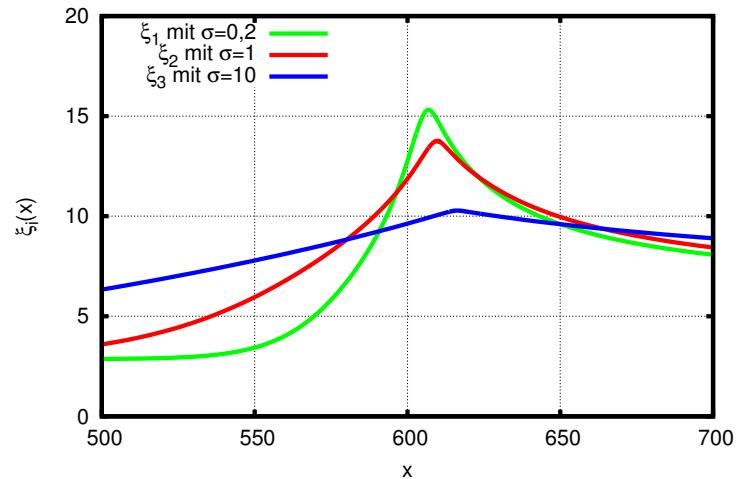


Abbildung 27: Für $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und $L = 50000$ sind drei ausgewählte Profile $\xi_i(x)$ mit unterschiedlichen Werten für σ gezeigt. Ein kleiner werdender Peak ist im Vergleich der drei Profile zu erkennen.

Die genaue Form des Tropfens und insbesondere der Kontaktregion wird durch die Kontinuierung im Parameterbereich von $L = 500$ bis $L = 100000$ genauer untersucht.

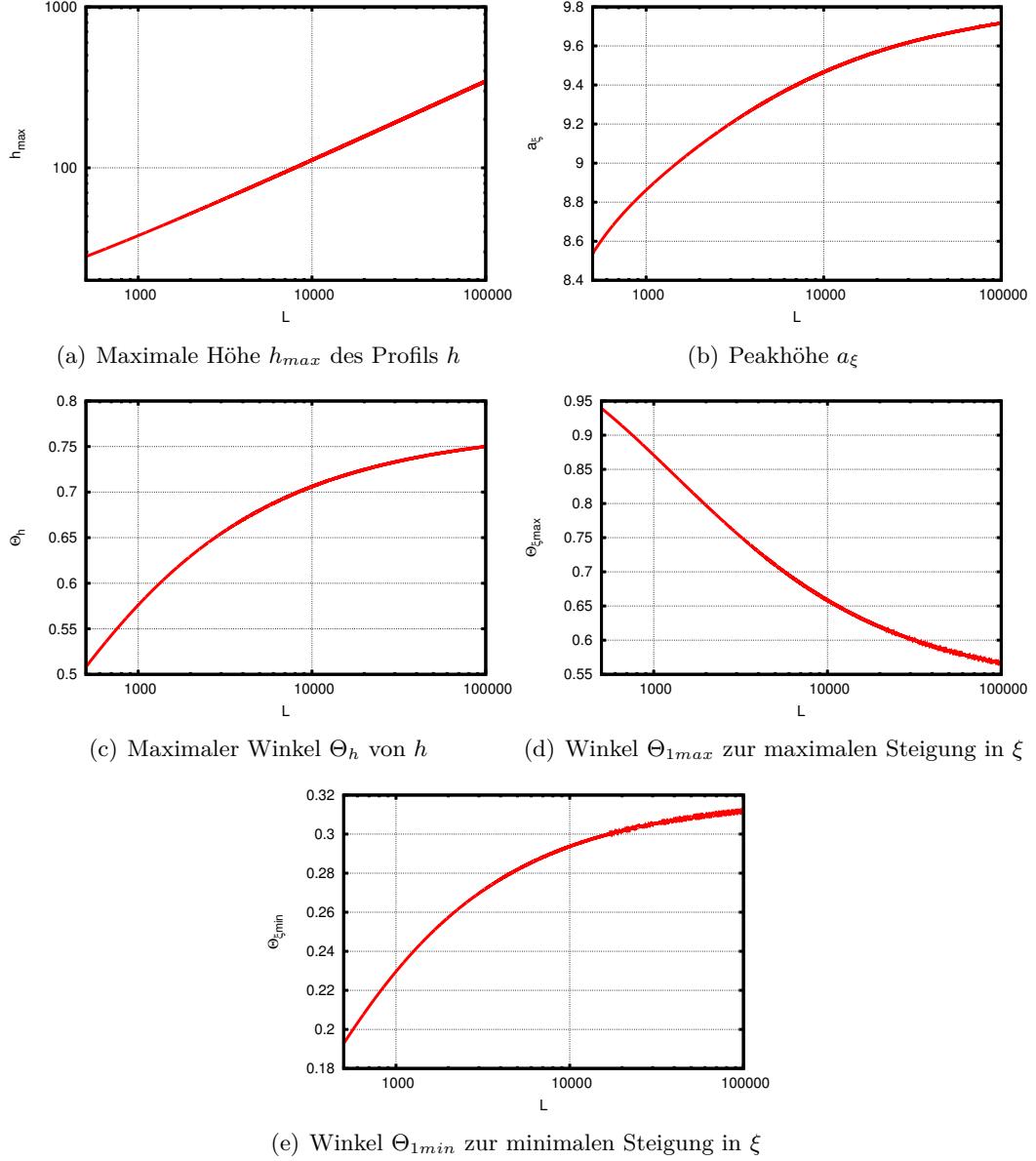


Abbildung 28: Parameter $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und $\sigma = 0.1$. In (a) ist das Maximum von h in Abhängigkeit von der Systemgröße gezeigt. In (b) ist die Höhe des Peaks in ξ gezeigt. Der maximale Winkel des Profils $h(x)$ ist in (c) in Abhängigkeit von der Systemgröße dargestellt. Die Winkel, die den Peak in ξ charakterisieren sind in (d) und (e) zu sehen. Es sind die logarithmischen Skalierungen zu beachten.

Es ist zu erkennen, dass bei relativ kleinen Systemgrößen die Höhe des Peaks in ξ stark ansteigt (a). Der Winkel des Profils $h(x)$ gegenüber der Horizontalen nimmt mit steigender Systemgröße zu (c). Auffällig ist ebenfalls, dass sich die Winkel zwischen maximaler bzw. minimaler Steigung des Profils ξ unterschiedlich verhalten.

Der Winkel in (d) fällt, wohingegen der Winkel in (e) mit zunehmender Systemgröße steigt.

Weitere Kontinuierungen in σ und κ_v sollen zeigen, was im Grenzfall großer Oberflächenspannung der Grenzschicht 1 – 2 und größer werdender Elastizität κ_v geschieht. Hierbei wird die Systemgröße auf $L = 50000$ fixiert und die Lösungen des Systems werden für $\sigma = 0.1$ bis $\sigma = 10000$ bzw. $\kappa_v = 10^{-6}$ bis $\kappa_v = 10$ erstellt.

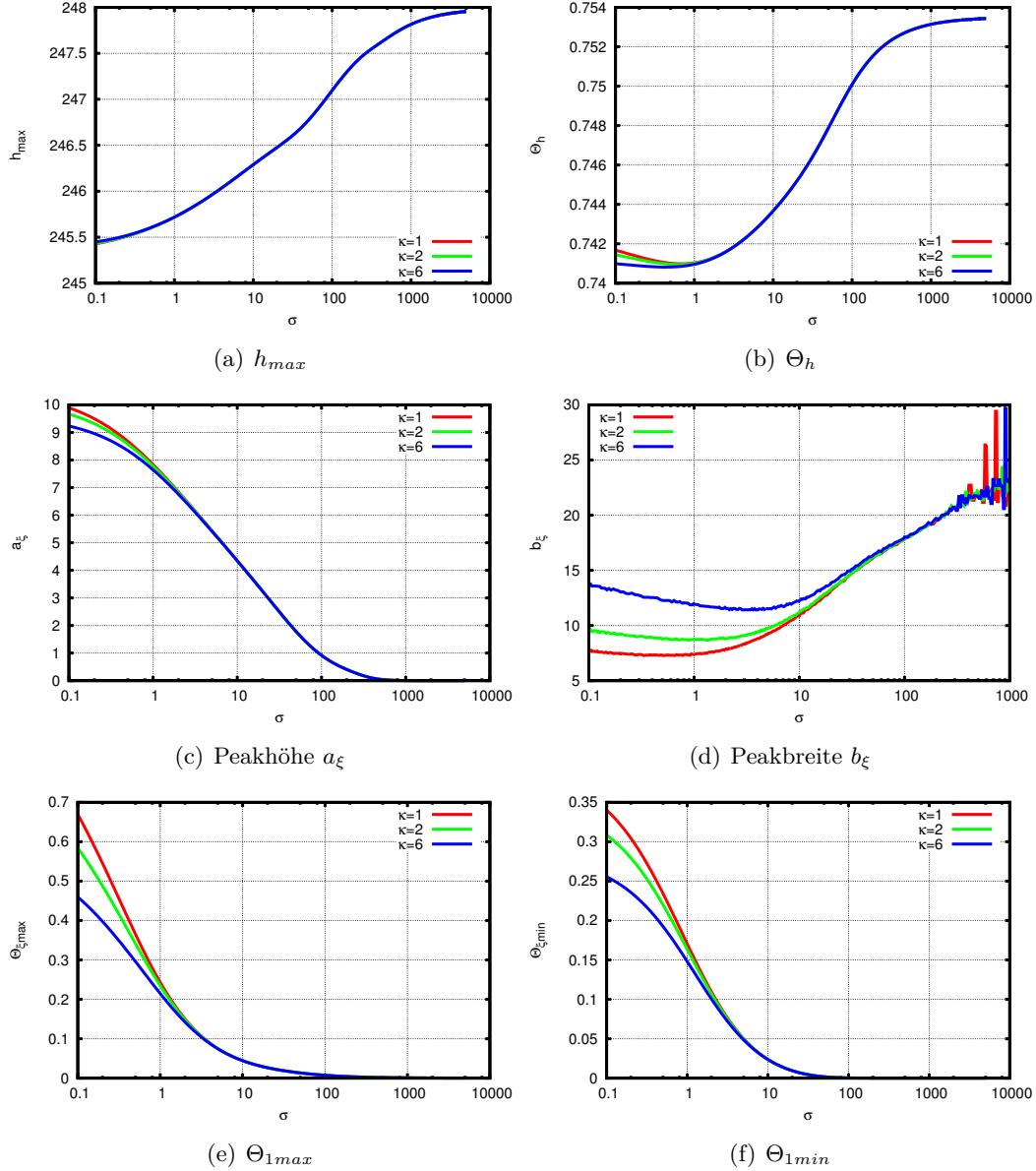


Abbildung 29: Verschiedene Charakteristika des Tropfens und der Kontaktregion in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Oberflächenspannungen σ . Die einzelnen bereits eingeführten Größen sind den Unterschriften der Figuren zu entnehmen. Parameter $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und $L = 50000$ für je $\kappa = 1$, $\kappa = 2$ und $\kappa = 6$. Die Achse für veränderliches σ ist logarithmisch skaliert.

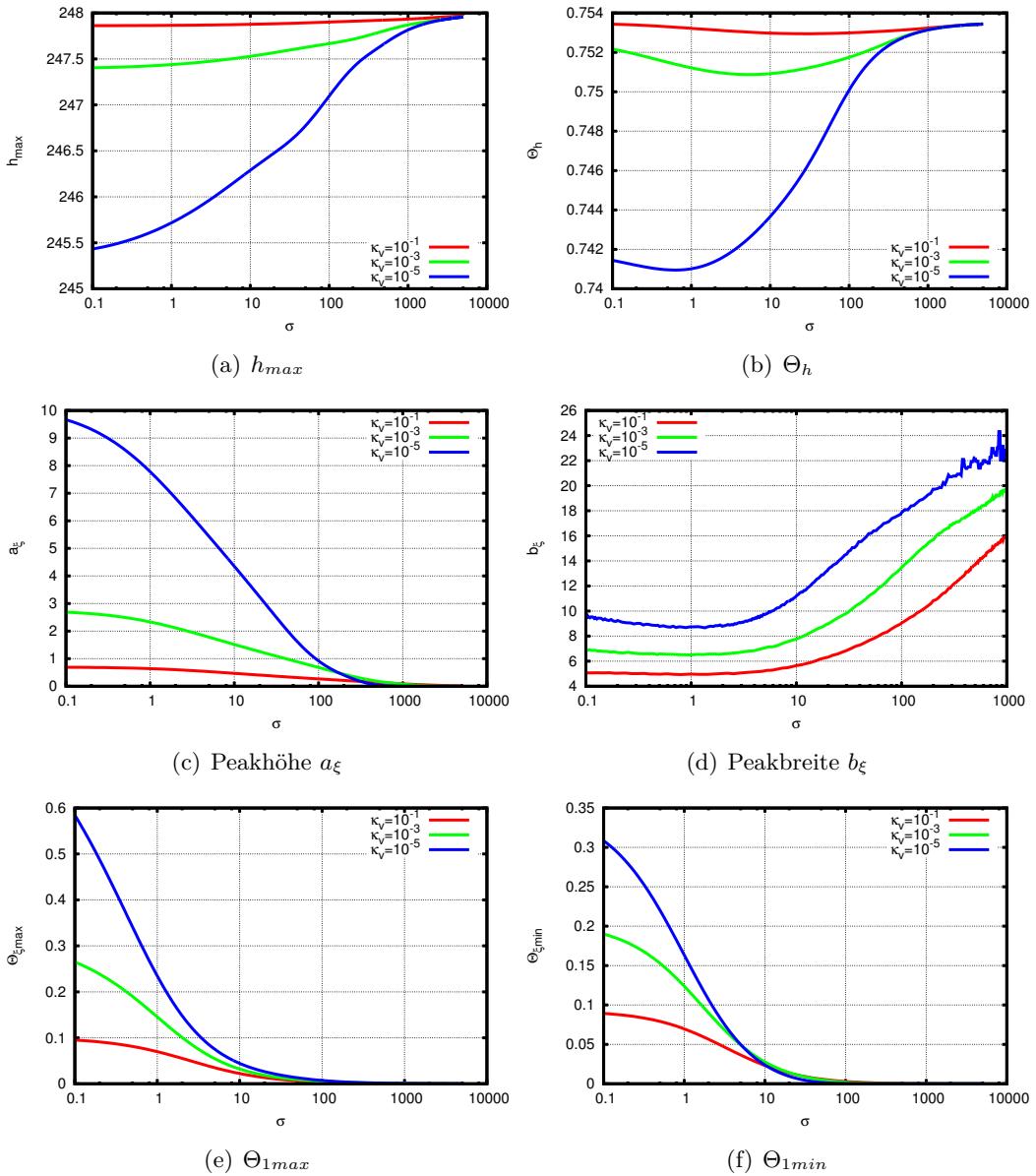


Abbildung 30: Verschiedene Charakteristika des Tropfens und der Kontaktregion in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Oberflächenspannungen σ . Parameter $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa = 2$ und $L = 50000$ für je $\kappa_v = 10^{-5}$, $\kappa_v = 10^{-3}$ und $\kappa_v = 10^{-1}$. Die Achse für veränderliches σ ist logarithmisch skaliert.

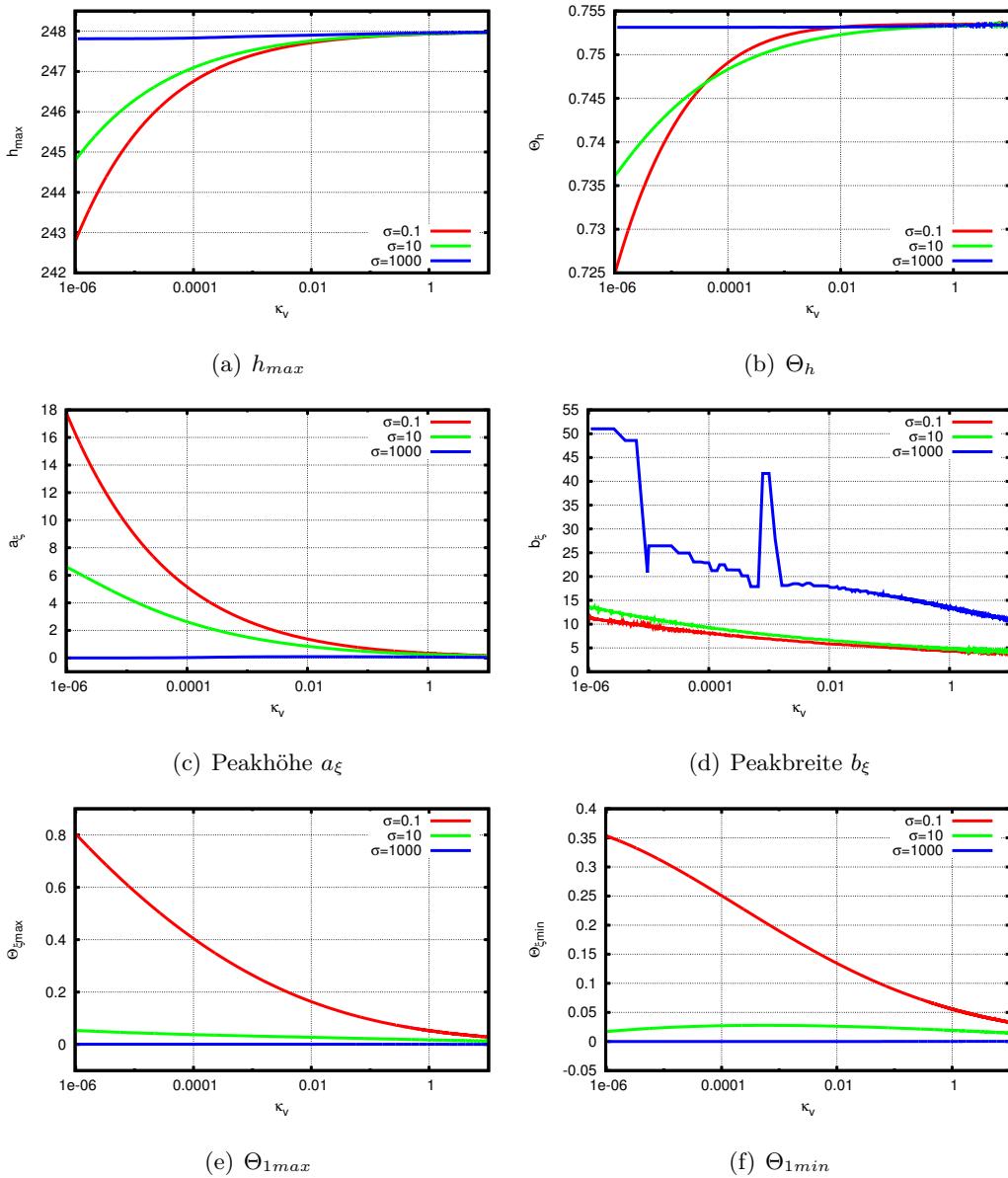


Abbildung 31: Verschiedene Charakteristika des Tropfens und der Kontaktregion in Abhängigkeit der Elastizität κ_v . Parameter $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $\kappa_v = 10^{-5}$ und $L = 50000$ für je $\sigma = 0.1$, $\sigma = 10$ und $\sigma = 1000$. Die Achse für veränderliches κ_v ist logarithmisch skaliert. In (d) sind für $\sigma = 1000$ Probleme bei der Kontinuierung aufgetreten.

Abbildung 29 zeigt, dass die Höhe des Tropfens monoton für zunehmendes σ steigt. Die Elastizität κ zeigt für die dargestellten Werte, die in einer Größenordnung liegen, nur für kleine σ einen Einfluss. Für große σ liegen die drei Kurven übereinander.

Der Kontaktwinkel des Profils h fällt zunächst bis zu einem minimalen Wert. Dieses Verhalten ist in den beiden anderen Modellen (Ein-Schicht-Fall und System aus zwei viskosen Schichten) nicht zu sehen. Nach dem Minimum des Kontaktwinkels steigen die Kurven monoton und konvergieren gegen den selben Wert, der jedoch auch für den Grenzfall großer Oberflächenspannungen der Grenzschicht 1–2 leicht unter dem Wert Θ des Ein-Schicht-Falls liegt. Die Teilabbildungen (c), (e) und (f) zeigen, dass für den Grenzfall relativ großer Oberflächenspannungen σ_{12} der Peak im Profil ξ verschwindet und ein Tropfen auf einer annähernd horizontal verlaufenden Schicht modelliert wird. Die Winkel Θ_{1min} und Θ_{1max} verschwinden und die Breite des Peaks nimmt deutlich zu. Die Breite zeigt hierbei eine empfindlichere Abhängigkeit von der Biege-Elastizität als die anderen Größen. Auch bei $\sigma > 1$ sind für unterschiedliche κ deutliche Unterschiede im Verlauf der Kurven zu erkennen. Für sehr große σ gab es Probleme bei der Kontinuierung, was der sprunghafte Verlauf der Kurven zeigt.

Abbildung 30 zeigt die Abhängigkeit der zuvor gezeigten Größen von σ für unterschiedliche vertikale Elastizitäten κ_v . Die Wahl der Werte für κ_v erstreckt sich über mehrere Größenordnungen. Die Tropfhöhe h_{max} steigt mit zunehmendem σ für größere κ_v weniger stark. Der Winkel Θ_h zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie für den in Abbildung 29 gezeigten Fall. Die Unterschiede zwischen den drei Elastizitäten sind deutlicher zu erkennen. Es gibt für die drei Kurven für unterschiedliche κ_v ein Minimum des Winkels Θ_h . Dies ist für größere Elastizitäten bei größeren σ zu finden. Ab diesem Minimum steigen die Winkel für steigendes σ und konvergieren gegen den selben Wert. Die Teilabbildungen (c), (e) und (f) zeigen auch hier das Verschwinden des Peaks in ξ im Grenzfall relativ großer Oberflächenspannungen σ_{12} . Auffällig ist hier im Vergleich zu den drei Kurven für κ , dass die Breiten des Peaks im betrachteten Parameterbereich nicht gegen den gleichen Wert laufen.

Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der geometrischen Betrachtungen der Kontaktregion für drei unterschiedliche σ und veränderliche Elastizität κ_v des Substrats. Der Wert für $\kappa = 2$ ist fixiert. Die Probleme bei der Kontinuierung, die in Abbildung 30 zu sehen sind, setzen sich hier in Teilabbildung (d) fort. Die Teilabbildungen zeigen grundsätzlich das gleiche Verhalten wie es in Abbildung 30 gezeigt ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass für den Grenzfall relativ großer Oberflächenspannung σ_{12} und großer Elastizität κ_v der Peak in ξ verschwindet ((c), (e) und (f)). Außerdem ist hier gut erkennbar, dass für diesen Grenzfall der Kontaktwinkel Θ_h des Tropfens zur Horizontalen gegen einen bestimmten Wert konvergiert.

4 Vergleich des Kontaktwinkels

Um die Beobachtungen aus den Abschnitten 3.2.3 und 3.3.4 zu vergleichen, sind die Kontaktwinkel im Vergleich gezeigt.

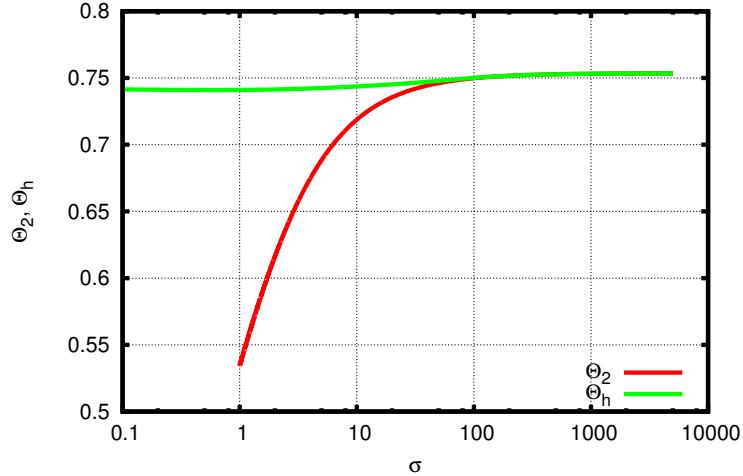


Abbildung 32: Für jeweils $d_0 = 3$, $\xi_0 = 6$, $L = 50000$ und für das elastische Substrat $\kappa = 2$ und $\kappa_v = 10^{-5}$ sind die Kontaktwinkel des flüssig-flüssigen Modells Θ_2 und des flüssig-elastischen Modells Θ_h im Vergleich gezeigt. Die Winkel sind für eine veränderliche Grenzflächenspannung σ erstellt.

Der Vergleich zeigt, dass die Winkel für einen großen Bereich der Grenzflächenspannung σ unterschiedlich sind. Erst im Grenzfall sehr großer $\sigma > 100$ nähern sich die Winkel an. Wie vorher bereits gezeigt wurde, zeigen die Systeme für den Grenzfall sehr großer σ zum Ein-Schicht-Fall vergleichbare Winkel. Die große Oberflächenspannung σ_{12} der Grenzschicht 1 – 2 simuliert ein annähernd festes Substrat. Die Winkel nähern sich im Grenzfall $\sigma \rightarrow \infty$ der Youngschen Gleichung 2.54. Der Wert wird für hier gezeigte Parameterwahl jedoch nicht exakt erreicht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie die Modellierung eines Tropfens auf einem elastischen Substrat ausgehend von einem System aus Evolutionsgleichungen für das Profil der tropfenbildenden Schicht und des Substrates möglich ist. Als Einführung in das Thema dient ein Modell, was die Entnetzung eines Dünnfilms auf einem homogenen festen Untergrund modelliert. Dieses Modell wird zu einem System aus einer flüssigen und einer elastischen Schicht erweitert. Hierbei werden verschiedene Näherungen eingeführt, die das physikalische Verhalten eines realen Systems nur für gewisse Parameterbereiche wiedergeben.

Außerdem wurde gezeigt, dass sich in der Kontaktregion der Grenzfläche des Tropfens zur gasförmigen Phase und zum Substrat komplexe Formen der Profile ergeben (Abschnitt 3.3.3). Es konnte zudem gezeigt werden, dass die genau Geometrie der Kontaktregion von Parametern wie Oberflächenspannung, Elastizität und Systemgröße abhängen.

Ein Vergleich der Modelle zeigt, dass das System aus zwei viskosen Schichten im Grenzfall großer Oberflächenspannungen an der Grenzschicht zwischen beiden Flüssigkeiten Ähnlichkeit zum Ein-Schicht-Fall eines viskosen Films auf festem Substrat zeigt. In diesem Grenzfall nähert sich der Kontaktwinkel des Tropfens dem *Youngschen Gesetz*. Für Elastische Systeme ist diese Grenzfallbetrachtung ebenfalls möglich. Der Vergleich in Abschnitt 4 zeigt, dass sich für gleiche Parameterwahl die Kontaktwinkel des flüssig-flüssigen und des flüssig-elastischen Systems im Grenzfall $\sigma \rightarrow \infty$ annähern. Für kleinere σ zeigen die Kontaktwinkel der beiden Systeme unterschiedliches Verhalten. Beide Winkel erreichen den Wert des Kontaktwinkels für einen Tropfen auf festem Substrat jedoch nicht exakt.

Um die Systeme genauer zu untersuchen und unphysikalische Effekte wie die negativen Schichtdicken in den Lösungen aus Abbildungen 17, 21 und 23 zu vermeiden, müssten die in dieser Arbeit vernachlässigten Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden. Das würde eine genaue Stabilitätsanalyse der Zwei-Schicht-Fälle ermöglichen [12]. Um die Entwicklung eines Zellaggregats auf einem weichen Substrat zu modellieren, wäre die Untersuchung eines Modells mit zwei weichen Schichten interessant.

Literatur

- [1] J. Argyris, G. Faust, M. Haase, and R. Friedrich. *Die Erforschung des Chaos*. Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] M. Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [3] P. G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57, 1985.
- [4] E. J. Doedel and B. E. Oldeman. *AUTO-07P : CONTINUATION AND BIFURCATION SOFTWARE FOR ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS*.
- [5] S. Douzan, J. Dumond, and F. Brochard-Wyart. Wetting transition of cellular aggregates induced by substrate rigidity. *Soft Matter*, 8, 2012.
- [6] P.-G. d. Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere. *Capillarity and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer Science and Business Media, Berlin Heidelberg, 2004. aufl. edition, 2004.
- [7] G. Gompper, J. K. G. Dhont, and D. Richter. Was ist Weiche Materie? Komplexe Materialien auf mesoskopischer Skala. *Phys. Unserer Zeit*, 34(1), 2003.
- [8] T. Kajiya, A. Daerr, T. Narita, L. Royon, F. Lequeux, and L. Limat. Advancing liquid contact line on visco-elastic gel substrates: stick-slip vs. continuous motions. *Soft Matter*, 9, 2013.
- [9] S. Kalliadasis and U. Thiele(ed). *Thin Films of Soft Matter*. Springer, Wien, 2007.
- [10] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69:931–980, 1997.
- [11] L. M. Pismen. Nonlocal diffuse interface theory of thin films and the moving contact line. *Phys. Rev. E*, 64:021603, 2001.
- [12] A. Pototsky, M. Bestehorn, D. Merkt, and U. Thiele. Morphology changes in the evolution of liquid two-layer films. *J. Chem. Phys.*, 122(224711), 2005.
- [13] V. M. Starov and M. G. Velarde. Surface forces and wetting phenomena. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(46), 2009.
- [14] U. Thiele. *Münsteranian hands-on Tutorial for the practical application of continuation methods - Auto07p demos*, 2014.
- [15] U. Thiele. *Vorlesungsmitschrift: Drop on soft substrate*.
- [16] U. Thiele. *Vorlesungsmitschrift: Strukturbildung in Systemen weicher Materie, SS2014, WWU Münster*.
- [17] U. Thiele. Thin film evolution equations from (evaporating) dewetting liquid layers to epitaxial growth. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 22(084019), 2010.