

NICHTLINEARE ANALYSE  
PHYSIKOCHEMISCH  
GETRIEBENER ENTNETZUNG  
– STATIK UND DYNAMIK –

Nonlinear Analysis of Physicochemically Driven Dewetting  
– Statics and Dynamics –

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
*Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*  
am Institut für Theoretische Physik  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**SEBASTIAN ENGELNKEMPER**  
geb. am: 29.04.1989    in: Lippstadt

ausgegeben und betreut von  
**PROF. DR. UWE THIELE**  
Institut für Theoretische Physik  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Münster, den 23. Oktober 2017



Theoretische Physik

Nichtlineare Analyse  
physikochemisch  
getriebener Entnetzung  
– Statik und Dynamik –

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelm-Universität Münster

vorgelegt von  
Sebastian Engelnkemper  
aus Lippstadt  
– 2017 –

---

Dekan:	Prof. Dr. Michael Klasen
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Uwe Thiele
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Hannes Uecker
Tag der mündlichen Prüfung:	1. Januar 2018
Tag der Promotion:	1. Februar 2018



”*Es zeichnet einen gebildeten Geist aus, sich mit jenem Grad an Genauigkeit zufrieden zugeben, den die Natur der Dinge zulässt, und nicht dort Exaktheit zu suchen, wo nur Annäherung möglich ist.*“

- ARISTOTELES, *Nikomachische Ethik I, Kapitel 3, 1094b.*



# Kurzfassung

Bedeckt man einen flachen Festkörper mit einem zunächst homogenen Film einer partiell benetzenden Flüssigkeit, ergeben sich abhängig von der Filmhöhe verschiedene Dynamiken. Für Filme mit verhältnismäßig kleiner Höhe reichen infinitesimale Störungen aus, um eine spinodale Entnetzung zu induzieren, die initial zum Aufbrechen des Films in viele Tropfen mit kleinen Volumina führt. Diese lokalisierten Strukturen vereinigen sich anschließend sukzessive zu wenigen deutlich größeren Tropfen. Gezielte lokale Variationen der Benetzbarkeit durch eine chemische Vorstrukturierung der Substratoberfläche können diesen als Koaleszenz bezeichneten Prozess unterdrücken und bestimmte Tropfenmuster stabilisieren. Neigt man die Oberfläche, resultieren laterale Komponenten der Gravitationskraft in einer Translationsbewegung und ggf. in einem Aufbrechen, der größeren Tropfen. Analog zur Koaleszenz kann auch diese physikalisch getriebene Dynamik durch chemische Strukturen des Substrats beeinflusst oder unterdrückt werden.

Diese Dissertation behandelt Flüssigkeiten auf festen Substraten im Rahmen eines Dünnfilm-Modells unter Einfluss der beschriebenen physikochemischen Triebkräfte sowie Kondensation. Dabei werden die Einflüsse der fundamentalen Parameter des Systems – wie z.B. Tropfenvolumen, Neigungswinkel und Strukturamplitude – in Bifurkationsdiagrammen unter Kombination von numerischer Kontinuierung und Zeitsimulation quantifiziert. Diese Analysen einzelner Tropfen führen zu Vorhersagen in Form von Phasendiagrammen, die mit statistischen Auswertungen von Ensembles aus einigen hundert individuellen Tropfen überprüft und untermauert werden.

## Abstract

An initially homogeneous film of a partially wetting liquid covering a solid substrate undergoes various types of dynamics depending on the film height. Assuming the liquid layer to be relatively thin, infinitesimal perturbations will eventually lead to spinodal dewetting which induces a breakup of the film into multiple droplets of small volume. Driven by pressure differences, these localized structures will successively merge into larger drops resulting in fewer drops of larger volumes. For substrates with specific modulations of their chemical properties, e.g., prepatterns in wettability, coalescence may be suppressed to stabilize the corresponding drop patterns. By inclining the solid surface, lateral components of the gravitational force will cause both a translation of the liquid structures and possibly breakup of larger drops. Analogously to the process of coalescence, the dynamics of sliding drops may be affected or even suppressed by chemical prepatterns of the substrate.

This thesis deals with liquids on solid substrates by employing a thin film model extended by physicochemical driving forces as well as condensation. To this end, the influence of the fundamental control parameters of the system, i.e., drop volume, inclination angle and wettability contrast, is quantified in bifurcation diagrams by combining numerical continuation techniques and direct numerical simulations. These analyses of single drops lead to predictive phase diagrams which are finally confirmed by statistical evaluation of ensembles involving hundreds of individual interacting droplets.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Hydrodynamik . . . . .	10
2.1.1 Navier-Stokes-Gleichungen . . . . .	10
2.1.2 Randbedingungen . . . . .	11
2.1.3 Makroskopische Benetzbarkeit . . . . .	13
2.1.4 Mesoskopische Benetzbarkeit & Adsorptionsschichtmodell . . . . .	15
2.1.5 Entdimensionalisierung & langwellige Näherung . . . . .	18
2.2 Freie Energie & Gradientendynamik . . . . .	26
2.3 Numerische Herangehensweisen . . . . .	28
2.3.1 Kontinuierung . . . . .	28
2.3.2 Direkte Numerik (Zeitsimulation) . . . . .	32
<b>3 Entnetzung auf horizontalen homogenen Substraten</b>	<b>33</b>
3.1 Analytische Rechnungen . . . . .	34
3.1.1 Lineare Stabilitätsanalyse . . . . .	34
3.1.2 Schwach nichtlineare Stabilitätsanalyse . . . . .	36
3.2 Kontinuierung . . . . .	38
3.2.1 Quadratische Tropfenmuster . . . . .	38
3.2.2 Hexagonale Tropfenmuster . . . . .	48
3.3 Freie Energie & Zeitsimulation . . . . .	53
<b>4 Entnetzung auf horizontalen heterogenen Substraten</b>	<b>59</b>
4.1 Kontinuierung . . . . .	60
4.2 Freie Energie & Zeitsimulation . . . . .	69
<b>5 Tropfendynamik auf geneigten homogenen Substraten</b>	<b>79</b>
5.1 Mitbewegtes Bezugssystem & lineare Stabilitätsanalyse . . . . .	80
5.2 Einzelne rutschende Tropfen . . . . .	81
5.2.1 Vergleich Streifen & Tropfen . . . . .	81
5.2.2 Dynamik im Regime kleiner Neigungen . . . . .	85
5.2.3 Kritische Neigung & <i>Pearling</i> -Instabilität . . . . .	91
5.2.4 Komplexe Eigenwerte & <i>Breathing</i> -Instabilität . . . . .	99
5.2.5 Elongierte Tropfen im Regime großer Neigungen . . . . .	103
5.2.6 Zusammenfassung der Lösungstypen & globale Dissipation . . . . .	108
5.3 Ensembles aus rutschenden Tropfen & Statistik . . . . .	114

<b>6</b>	<b>Tropfendynamik auf geneigten heterogenen Substraten</b>	<b>123</b>
6.1	Einzelne haftende Tropfen . . . . .	125
6.1.1	Kritische Neigung & <i>Depinning</i> -Instabilität . . . . .	128
6.1.2	Einfluss der Strukturamplitude . . . . .	134
6.1.3	Elongierte haftende Tropfen . . . . .	134
6.1.4	Kondensation & quasi-stationäre Tropfen . . . . .	136
6.2	Ensembles aus haftenden Tropfen & Statistik . . . . .	140
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Fazit</b>	<b>147</b>
<b>Anhang</b>		<b>I</b>
A	Rechnungen . . . . .	I
A.1	Lineare Stabilitätsanalyse . . . . .	I
A.2	Schwach nichtlineare Stabilitätsanalyse . . . . .	II
B	<b>Münsteranian PDE2PATH Tutorial</b> . . . . .	III
B.1	Installation / Getting Started . . . . .	III
B.2	<b>ACCH</b> – Allen-Cahn / Cahn-Hilliard Equation . . . . .	VI
B.3	<b>ACCHAH</b> – ACCH with Advection & Heterogeneity . . . . .	X
B.4	<b>CSH</b> – Conserved Swift-Hohenberg Equation . . . . .	XII
B.5	<b>DSL</b> – A Drop Sliding Down an Incline . . . . .	XV
B.6	<b>DRM</b> – A Dragged Meniscus . . . . .	XVIII
B.7	Remarks . . . . .	XX
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXIII</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Fotografie eines Tropfens auf einem horizontal ausgerichteten Substrat . . .	5
1.2 Fotografie eines Tropfens auf einem geneigten Substrat . . . . .	6
<b>Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1 Schematische Darstellung der Randbedingungen . . . . .	11
2.2 Schematische Darstellung eines makroskopischen zweidimensionalen Tropfens und der Kontaktlinie . . . . .	13
2.3 Charakterisierung der verschiedenen Arten von Benetzung durch den Gleich- gewichtskontaktwinkel $\theta_{G1}$ . . . . .	14
2.4 Derjaguin-Druck $\Pi(h)$ und -Potential $V(h)$ im Adsorptionsschichtmodell . .	16
2.5 Makroskopische Darstellung eines Tropfens und mesoskopische Vergrößerung der Kontaktregion . . . . .	17
2.6 Schematische Darstellungen einer Iteration in der natürlichen Kontinuierung und Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung . . . . .	29
<b>Entnetzung auf horizontalen homogenen Substraten</b>	<b>32</b>
3.1 Wachstumsrate $\beta( \vec{k} )$ infinitesimaler Störungen eines homogenen Films . .	34
3.2 Stabilitätsdiagramm in der $(h_0, k_{\text{krit}})$ -Ebene . . . . .	35
3.3 Wachstumsrate analog zu Abb. 3.1 auf einem quadratischen Gebiet mit Randbedingungen . . . . .	39
3.4 Stabilitätsdiagramm mit Bifurkationen aus der numerischen Kontinuierung	39
3.5 Zentrales Bifurkationsdiagramm der Streifen- und Tropfenlösungen auf einem quadratischen Gebiet in $  \delta h  $ . . . . .	41
3.6 Höhenprofile der Q1-Lösung entlang des Astes . . . . .	42
3.7 Höhenprofile der Q8-Lösung entlang des Astes . . . . .	42
3.8 Höhenprofile der S2-Lösung entlang des Astes . . . . .	42
3.9 Zentrales Bifurkationsdiagramm analog zu Abb. 3.5 für ein vergrößertes quadratisches Gebiet in $  \delta h  $ . . . . .	43
3.10 Bifurkationsdiagramme der Verbindungsäste zwischen Streifen- und quadra- tischen Tropfenlösungen in $  \delta h  $ . . . . .	45
3.11 Höhenprofile der Lösungen auf den Verbindungsästen zwischen Streifen- und quadratischen Tropfenlösung . . . . .	45
3.12 Bifurkationsdiagramm der Verbindungsäste analog zu Abb. 3.10 in $\mu$ . . . .	46
3.13 Bifurkationsdiagramm mit modulierten Streifenlösungen als sekundäre Äste	47
3.14 Höhenprofile der sekundären Bifurkationen in Abb. 3.13 . . . . .	47
3.15 Bifurkationsdiagramm und Höhenprofile der Koexistenzlösungen von Streifen und Tropfen . . . . .	48

3.16	Zentrales Bifurkationsdiagramm der hexagonalen Muster auf einem rechteckigen Gebiet in $  \delta h  $ . . . . .	50
3.17	Höhenprofile der H4- und L4-Lösungen entlang der Äste in Abb. 3.16 . . .	50
3.18	Bifurkationsdiagramm der Verbindungsäste zwischen Streifen- und hexagonalen Tropfen- bzw. Lochlösungen in $  \delta h  $ . . . . .	51
3.19	Bifurkationsdiagramm der Verbindungsäste analog zu Abb. 3.18 in $\mu$ . . .	52
3.20	Höhenprofile der Lösungen auf den Verbindungsästen zwischen Streifen- und hexagonalen Tropfen- bzw. Lochlösungen . . . . .	52
3.21	Energiediagramm der linear stabilen Lösungen S1 und Q1 für ein Gebiet mit $l_x = l_y = 24\pi$ . . . . .	54
3.22	Spinodaler Entnetzungsprozess und Freie Energie $\mathcal{F}$ . . . . .	55
3.23	Entnetzungsprozess durch Nukleation mit geeigneten Anfangsbedingungen	56
3.24	Energiediagramm aller Lösungstypen für ein Gebiet mit $l_x = l_y = 8\pi$ . .	57
3.25	Entnetzungsprozess als Energiekaskade linear instabiler Zustände . . . . .	58
	<b>Entnetzung auf horizontalen heterogenen Substraten</b>	<b>58</b>
4.1	Ein- und zweidimensionale Strukturfunktion der Benetzungsmodulation . .	60
4.2	Bifurkationsdiagramm der Streifenlösung S1 auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung für verschiedene Strukturamplituden $\xi$ . . .	61
4.3	Bifurkationsdiagramm der Tropfenlösung Q1 auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung für verschiedene Strukturamplituden $\xi$ . . .	61
4.4	Bifurkationsdiagramme der Tropfen- und Streifenlösungen mit eindimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	63
4.5	Bifurkationsdiagramme der Tropfen- und Streifenlösungen mit zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	64
4.6	Höhenprofile der Tropfen- und Streifenlösungen mit zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	65
4.7	Bifurkationsdiagramm der Zwei-Streifenlösung S2 mit eindimensionaler Vorstrukturierung und zwei Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	66
4.8	Verfolgung der ersten primären Bifurkation als Stabilitätsgrenze der S2-Lösung in der $(h_0, \xi)$ -Ebene . . . . .	66
4.9	Bifurkationsdiagramm der Vier-Tropfenlösung Q4 mit eindimensionaler Vorstrukturierung und vier Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	67
4.10	Verfolgung der ersten primären Bifurkation als Stabilitätsgrenze der Q4-Lösung in der $(h_0, \xi)$ -Ebene . . . . .	67
4.11	Energiediagramm der Lösungen S1 und Q1 mit eindimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	69
4.12	Spinodaler Entnetzungsprozess auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	70
4.13	Energiediagramm der Lösungen S1 und Q1 mit zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	71
4.14	Spinodaler Entnetzungsprozess auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	72



4.15	Energiediagramm der energetisch relevanten Lösungen auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	73
4.16	Höhenprofile der Streifenlösungen auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung und zwei Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	73
4.17	Entnetzungsprozesse auf einem Substrat mit zwei Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	74
4.18	Energiediagramm der energetisch relevanten Lösungen auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	75
4.19	Tropfen- und Streifenlösungen auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung und vier Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	75
4.20	Entnetzungsprozesse auf einem Substrat mit vier Bereichen höherer Benetzbarkeit . . . . .	76
<b>Tropfendynamik auf geneigten homogenen Substraten</b>		<b>77</b>
5.1	Bifurkationsdiagramm im Tropfenvolumen $V_T$ und mittlerer Abweichung $  \delta h  $ mit homogener Filmlösung sowie Streifen- und Tropfenlösung . . . . .	82
5.2	Höhenprofile der ein- und zweidimensionalen Lösungen für ein horizontales und geneigtes Substrat . . . . .	82
5.3	Bifurkationsdiagramm im Tropfenvolumen $V_T$ und der Rutchgeschwindigkeit $U$ mit homogener Filmlösung sowie Streifen- und Tropfenlösung . . . . .	83
5.4	Höhenprofile der eindimensionalen Streifenlösung für verschiedene Volumina bei fixierter Neigung $\alpha = 1,0$ . . . . .	84
5.5	Höhenprofile der zweidimensionalen Tropfenlösung für verschiedene Volumina bei fixierter Neigung $\alpha = 1,0$ . . . . .	84
5.6	Bifurkationsdiagramme in der Neigung für verschiedene Tropfenvolumina . . . . .	86
5.7	Höhenprofile der Tropfenlösung mit fixiertem Volumen $V_T = 6 \cdot 10^4$ für verschiedene Neigungen . . . . .	86
5.8	Abhängigkeit der linearen Steigung $(U/\alpha)_{\text{lin}}$ vom Tropfenvolumen $V_T$ im Regime kleiner Neigungen und korrespondierendes Potenzgesetz . . . . .	87
5.9	Dreidimensionales Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}^{(3)}$ rutschender Tropfen im Regime kleiner Neigungen . . . . .	89
5.10	Zweidimensionale Projektion der lokalen Dissipation $\mathcal{D}$ rutschender Tropfen im Regime kleiner Neigungen . . . . .	90
5.11	Eigenfunktion $\mathcal{E}(\vec{r})$ der destabilisierenden Mode im Bereich der kritischen Neigung $\alpha \lesssim \alpha_{\text{krit}}$ . . . . .	91
5.12	Dynamik eines rutschenden Tropfens jenseits der kritischen Neigung $\alpha \gtrsim \alpha_{\text{krit}}$ . . . . .	92
5.13	Zeitlicher Geschwindigkeitsverlauf eines rutschenden Tropfens jenseits der kritischen Neigung. . . . .	93
5.14	Erweitertes Bifurkationsdiagramm eines rutschenden Tropfens mit Pearling-Instabilität und zeitperiodischem Ast . . . . .	94
5.15	Perioden des zeitperiodischen Pearling-Koaleszenz-Astes für kleine Neigungen . . . . .	94

5.16 Zusammenhang zwischen Tropfenvolumen und kritischer Neigung bzgl. der Pearling-Instabilität sowie Potenzgesetz . . . . .	95
5.17 Dynamik eines rutschenden Tropfens im Regime großer Neigungen . . . . .	96
5.18 Geschwindigkeitsverlauf eines rutschenden Tropfens jenseits der Perioden- verdopplung . . . . .	97
5.19 Auftretende Tropfenvolumen der zeitperiodischen Lösungen für verschiedene Neigungen . . . . .	98
5.20 Ausschnitt Lösungsastes im Bereich der Sattel-Knoten-Bifurkationen zur Einordnung der Breathing-Instabilität . . . . .	99
5.21 Verlauf der Eigenwerte im Bereich der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation . .	100
5.22 Eigenfunktion $\mathcal{E}(\vec{r})$ der destabilisierenden Mode auf dem Teilast mit Breathing- Instabilität . . . . .	101
5.23 Zeitentwicklung und Oszillatorische Dynamik eines rutschenden Tropfens im Bereich der Breathing-Instabilität . . . . .	102
5.24 Zeitlicher Geschwindigkeitsverlauf während der oszillatorischen Dynamik . .	102
5.25 Bifurkationsdiagramm elongierter Tropfen im Regime großer Neigungen . .	103
5.26 Höhenprofile des Lösungsastes in Abb. 5.25 . . . . .	104
5.27 Geschwindigkeitsfeld der elongierten Tropfen in Abb. 5.26 . . . . .	105
5.28 Bifurkationsdiagramm elongierter Tropfen im Übergang zur Streifenlösung . .	107
5.29 Höhenprofile im Übergang zur Streifenlösung . . . . .	107
5.30 Zusammenfassendes Bifurkationsdiagramm einzelner rutschender Tropfen in der Geschwindigkeit $U$ . . . . .	109
5.31 Topologische Äquivalenz der Bifurkationsdiagramme verschiedener Tropfen- volumina und Reduktion auf eine Masterkurve . . . . .	110
5.32 Zusammenfassendes Bifurkationsdiagramm einzelner rutschender Tropfen in der Dissipation $\bar{\mathcal{D}}_{\text{rel}}$ . . . . .	111
5.33 Dynamik von Tropfenensembles für verschiedene Neigungen . . . . .	115
5.34 Zeitliche Entwicklungen der Tropfenzahl $N_T$ für verschiedene Neigungen $\alpha$ .	116
5.35 Zeitliche Entwicklung des gewichteten Kerndichteschätzers $V_T \mathcal{K}_V$ der statis- tischen Tropfenvolumenverteilung für verschiedene Neigungen . . . . .	117
5.36 Vergleich der Bifurkationsdiagramme einzelner Tropfen und der Volumen- verteilungen von Tropfenensembles für verschiedene Neigungen . . . . .	119
<b>Tropfendynamik auf geneigten heterogenen Substraten</b>	<b>120</b>
5.37 Bifurkationsdiagramm einzelner rutschender Tropfen und Statistik in der Dissipation $\bar{\mathcal{D}}$ und dem Volumen $V_T$ . . . . .	121
6.1 Ein- und zweidimensionale Strukturfunktion der Benetzungsmodulation . .	124
6.2 Bifurkationsdiagramm im Volumen $V_T$ und $L_2$ -Norm sowie Höhenprofile der haftenden eindimensionalen Streifenlösungen . . . . .	126
6.3 Bifurkationsdiagramm im Volumen $V_T$ und $L_2$ -Norm sowie Höhenprofile der haftenden zweidimensionalen Tropfenlösungen . . . . .	127

6.4	Bifurkationsdiagramm in der Neigung $\alpha$ und Höhenprofile der haftenden zweidimensionalen Tropfenlösungen . . . . .	129
6.5	Dynamik eines haftenden Tropfens jenseits der kritischen Neigung $\alpha \gtrsim \alpha_{\text{depin}}$ . . . . .	130
6.6	Zeitlicher Verlauf der $L_2$ -Norm während des Haft-Schlupf-Zyklus . . . . .	130
6.7	Perioden des zeitperiodischen Haft-Schlupf-Astes für kleine Neigungen . . . . .	132
6.8	Bifurkationsdiagramm in der Neigung $\alpha$ für verschiedene Volumina $V_T$ . . . . .	133
6.9	Zusammenhang zwischen Tropfenvolumen und Neigung bzgl. der Depinning-Instabilität sowie Potenzgesetz . . . . .	133
6.10	Potenzgesetz der Depinning-Instabilität unter Variation der Strukturamplitude $\xi$ . . . . .	135
6.11	Koeffizienten der Potenzgesetze von Streifen und Tropfen in Abhängigkeit der Strukturamplitude $\xi$ . . . . .	135
6.12	Bifurkationsdiagramm und Höhenprofile elongierter haftender Tropfenlösungen . . . . .	137
6.13	Zeitentwicklung eines einzelnen haftenden Tropfens mit Kondensation und stationärer Lösungsast der numerischen Kontinuierung . . . . .	138
6.14	Dynamik eines Tropfenensembles mit zufällig verteilten hydrophilen Spots und endlicher Kondensationsrate . . . . .	141
6.15	Zeitliche Entwicklungen der mittleren Filmhöhe $h_0$ und Tropfenzahl $N_T$ für verschiedene Neigungen $\alpha$ . . . . .	141
6.16	Zeitliche Entwicklung des Kerndichteschätzers $\mathcal{K}_V$ der Tropfenvolumenverteilung für verschiedene Neigungen . . . . .	143
	<b>Zusammenfassung &amp; Fazit</b>	<b>144</b>
6.17	Dynamik eines Tropfenensembles mit zufällig verteilten hydrophilen Spots und endlicher Kondensationsrate und kleiner Neigung des Substrats . . . . .	145
7.1	Zusammenfassendes Stabilitätsdiagramm ein- und zweidimensionaler Vorstrukturierung . . . . .	148
7.2	Zusammenfassendes Phasendiagramm haftender und rutschender Tropfen . . . . .	150
	<b>Anhang</b>	<b>152</b>
B.3	Strukturfunktion für das Tutorial ACCHAH . . . . .	X
B.4	Skizze eines gezogenen Meniskus . . . . .	XVIII



# Tabellenverzeichnis

<b>Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1 Skalierung der physikalischen Größen in der Dünnfilm-Gleichung . . . . .	19
<b>Entnetzung auf horizontalen homogenen Substraten</b>	<b>32</b>
3.1 Schematische Darstellung der primären Lösungstypen, Muster und Symmetrien auf einem quadratischen Gebiet . . . . .	40
3.2 Schematische Darstellung der primären Lösungstypen, Muster und Symmetrien auf einem rechteckigen Gebiet mit Seitenverhältnis $1 : \sqrt{3}$ . . . . .	49
<b>Anhang</b>	<b>152</b>
B.1 Parameter-Array für das Tutorial ACCH . . . . .	VIII
B.2 Kontinuierungsprozesse für das Tutorial ACCH in 1D und 2D . . . . .	IX
B.3 Parameter-Array für das Tutorial ACCHAH . . . . .	XI
B.4 Kontinuierungsprozesse für das Tutorial ACCHAH in 1D . . . . .	XI
B.5 Parameter-Array für das Tutorial CSH . . . . .	XII
B.6 Kontinuierungsprozesse für das Tutorial CSH in 1D und 2D . . . . .	XIV
B.7 Parameter-Array für das Tutorial DSL . . . . .	XVII
B.8 Kontinuierungsprozesse für das Tutorial DSL in 1D und 2D . . . . .	XVII
B.9 Parameter-Array für das Tutorial DRM . . . . .	XIX
B.10 Kontinuierungsprozesse für das Tutorial DRM in 1D . . . . .	XIX



# KAPITEL EINS

---

## Einleitung

” Auch für den Physiker ist die Möglichkeit einer Beschreibung in der gewöhnlichen Sprache ein Kriterium für den Grad des Verständnisses, das in dem betreffenden Gebiet erreicht worden ist. “

---

– WERNER KARL HEISENBERG,  
*Sprache und Wirklichkeit  
in der modernen Physik, 1960.*

Die Untersuchung von Flüssigkeiten oder allgemein Fluiden ist bereits seit der Prähistorie – wenn auch nicht im wissenschaftlichen Sinn – Gegenstand der Entwicklung des menschlichen Intellekts. Natürlich stand das Wasser – gemeinhin als Grundlage irdischen Lebens angesehen – auf eine grundsätzliche Art und Weise schon immer im Mittelpunkt menschlicher Bemühungen und Verhaltensweisen. Prominente Beispiele sind aufwendige historische Bewässerungsanlagen wie z.B. die *römischen Aquädukte*, aber auch schlicht die geographische Nähe sämtlicher frühzeitlicher Siedlungen zu Flüssen und anderen Wasserquellen [62].

Neben diesen verhältnismäßig plakativen Beispielen können auch deutliche komplexere Zeugnisse des historischen Verständnisses für Fluide und ihre Eigenschaften gefunden werden: Die Fähigkeit etwa, einen Pfeil als zielgenaue Jagdwaffe zu fertigen, forderte dem frühen Menschen bereits vor etwa 64 000 Jahren ein nicht wissenschaftliches, aber praxisorientiertes Verständnis der Strömungslehre ab [108]. Weitere Belege für diese grundsätzlichen Kenntnisse und den damit verbundenen intellektuellen Aufwand sind der frühzeitliche Schiffbau [194] oder die Errichtung von Dämmen zum Schutz vor Fluten und zur Umleitung von Wasserwegen – Zeugnisse, die sich in allen Kulturen und Zeitaltern finden lassen.

Eine wissenschaftliche Herangehensweise an die Fragen der Hydrodynamik und Niederschrift der gewonnenen Erkenntnisse ist hingegen erst in der Antike zu finden: Als namhafteste Persönlichkeit gilt in diesem Zusammenhang der griechische Gelehrte Archimedes, der im dritten Jh. v. Chr. unter anderem das wohlbekannte *Archimedische Prinzip* und das *Prinzip der kommunizierenden Gefäße* formulierte [166]. Neben diesen im Wesentlichen hydrostatischen Problemen beschäftigte er sich bspw. mit dem Transport von Flüssigkeiten und entwickelte die *Archimedische Schraube*. Aber auch in weniger akademi-

schen Bereichen wurde das gewonnene Verständnis der Hydrodynamik eingesetzt: So wurde bereits im siebten Jh. v. Chr. eine oberirdisch verlaufende Wasserstraße zur Versorgung der städtischen Bevölkerung in Ninive, Mesopotamien errichtet [89]. Nachdem diese Technik dann im Römischen Reich perfektioniert und neben anderen Errungenschaften extensiv genutzt wurde, machte die Wissenschaft der Hydrodynamik über das Mittelalter hinweg bis ins 17. Jh. n. Chr. – vergleichbar mit vielen anderen Disziplinen – deutlich weniger nennenswerte Fortschritte.

Den Beginn der modernen Wissenschaft der Fluide markierte dann Blaise Pascal um 1654 mit seiner Formulierung des *Pascalschen Prinzips* und des *Pascalschen Gesetzes* zur Hydrostatik [3, 14]. Letzteres liefert dabei erstmalig eine mathematische Formulierung des *Drucks*  $p$  als eine Kraft pro Flächeneinheit:

$$p(x) = \rho g x + p_0. \quad (1.1)$$

Der Druck in einem Fluid, d.h. bspw. in einem mit Wasser gefüllten Becken, nimmt also bei fester *Gravitationsbeschleunigung*  $g$  und *Dichte*  $\rho$  linear mit der *Tiefe*  $x$  zu. Eine wichtige Erkenntnis dieses Gesetzes ist, die Unabhängigkeit des Drucks von der lateralen Ausdehnung und Geometrie des Gefäßes; Dabei sei an dieser Stelle angemerkt, dass alle Gleichungen in diesem Kapitel zum qualitativen Verständnis in einer Raumdimension betrachtet werden.

Auf dem Gebiet der Hydrodynamik dagegen nahm Isaac Newton um 1687 einen linearen Zusammenhang zwischen der räumlichen Änderung der *Strömungsgeschwindigkeit*  $v$  und der resultierenden *Scherspannung*  $\tau$  an, aus dem sich die mathematische Formulierung

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1.2)$$

ergibt [127]. Dabei sei  $x$  die zur wirkenden Scherspannung orthogonale räumliche Koordinate. Anschaulich beschreibt dieses Gesetz also den Zusammenhang zwischen einer Scherspannung und der räumlichen Änderung des Geschwindigkeitsfelds. Der Koeffizient  $\eta$  definiert dabei erstmals den heutigen Begriff der *Viskosität*, die als Kenngröße für die innere Reibung eines Fluids fungiert. Tatsächlich gilt diese lineare Gleichung für eine Vielzahl von Gasen und Flüssigkeiten wie z.B. Wasser, die zusammengefasst als *Newtonsche Fluide* bezeichnet werden.

Einige Zeit später gelang es Daniel Bernoulli das zunächst in der Hydrostatik begründete Verständnis des Drucks  $p$  mit dem hydrodynamischen Begriff der Geschwindigkeit  $v$  in Beziehung zu setzen [117]. Das 1738 aufgestellte *Gesetz von Bernoulli* fordert für stationäre Strömungen entlang einer Stromlinie, dass die Summe aus quadratischer Geschwindigkeit, Druck und potentieller Energie  $gx$  konstant bleibt. Mathematisch manifestiert sich diese Forderung in der Bernoulli-Gleichung

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + gx := e = \text{konst.} \quad (1.3)$$



Die Konstante  $e$  entspricht dabei einer Gesamtenergie, die also entlang einer Stromlinie erhalten ist. Anschließend an diese Entwicklung formulierte Leonhard Euler 1757 die *Eulerschen Gleichungen der Strömungsmechanik* [34, 72]. Ebenfalls auf eine Raumdimension reduziert und unter Vernachlässigung externer Kräfte neben der Gravitationskraft ergibt sich die partielle Differentialgleichung

$$\varrho \left[ \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right] = - \frac{\partial p}{\partial x} - \varrho g. \quad (1.4)$$

Diese beschreibt im Unterschied zu Gl. (1.3) keine Energiebilanz, sondern liefert eine raumzeitliche Entwicklung von Druck und Geschwindigkeit. Das bereits von Newton aufgestellte Prinzip der inneren Reibung wurde dabei von Euler zunächst zur Vereinfachung vernachlässigt. Darüber hinaus wird das zugrunde liegende Fluid als *inkompressibel* angenommen. Anschaulich besagt Gl. (1.4), dass die zeitliche Entwicklung der Geschwindigkeit – d.h. die Beschleunigung –  $\partial v / \partial t$  stets negativen Druckgradienten  $\partial p / \partial x$  folgt. Da die Bewegung durch das Fluid selbst eine lokale Änderung der Geschwindigkeit zur Folge hat, ergibt sich ein weiterer Beitrag  $\sim \partial v / \partial x$ . Insgesamt werden also – um sich eines Beispiels zu bedienen – Luftmassen in einem meteorologischen Hochdruckgebiet stets in Richtung eines Tiefdruckgebiets beschleunigt.

Der letzte Schritt, um schlussendlich Differentialgleichungen aufzustellen, die die natürlichen Eigenschaften von Fluiden hinreichend abdecken, war die Implementierung der bereits bekannten inneren Reibung, d.h. der Viskosität, in das Modell. Dabei bezieht sich der Begriff „hinreichend“ auf die Maßgabe, eine adäquate Grundlage für das in Kap. 2 hergeleitete Modell und daraus resultierenden Erkenntnisse zu bieten. Mit der Lösung dieses Problems haben sich zu Beginn des 19. Jh. eine ganze Reihe von Physikern beschäftigt [150]: Basierend auf der Wirkung von zwischenmolekularen Kräften und unter Annahme eines linearen Zusammenhangs für die Scherspannung gemäß Gl. (1.2) erweiterten 1827 Claude-Louis Navier und 1831 Siméon Denis Poisson Gl. (1.4) um einen Term proportional zur Viskosität. Später führten unabhängige Herleitungen 1843 von Adhémar Jean Claude Barré de Saint-Venant und 1849 von George Gabriel Stokes ohne Annahmen an die zugrunde liegenden molekularen Wechselwirkung zu äquivalenten Ergebnissen. Obgleich diese entscheidende Entwicklung von insgesamt mindestens vier Wissenschaftlern mitgetragen wurde, werden die resultierenden Impulsgleichungen kurz als *Navier-Stokes-Gleichungen* bezeichnet – eine vollständige Formulierung und Interpretation wird in Kap. 2.1.1 gegeben.

Entnetzungsprozesse als Gegenstand der vorliegenden Arbeit implizieren neben der oben beschriebenen internen Dynamik eine Wechselwirkung des Fluids – in diesem Fall konkret als Flüssigkeit bezeichnet – mit einer festen Oberfläche. Dabei beschränkt sich die betrachtete Geometrie im Unterschied zu den bisherigen Überlegungen und betrachteten Gleichungen stets auf kleine Längenskalen, d.h. im Bereich von Mikro- bis Zentimetern. Nimmt man die feste Oberfläche im Folgenden zunächst als horizontal ausgerichtetes Substrat an, das mit einem homogenen Flüssigkeitsfilm der Höhe  $h$  bedeckt ist, bricht der Film je nach chemischer Beschaffenheit von Oberfläche und Flüssigkeit auf und bildet räumliche Strukturen aus. Die so definierte Geometrie einer freien – d.h. verformbaren – Grenzfläche am Übergang zwischen Flüssigkeit und umgebendem Gas und einer starren – meist flachen

– Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Substrat ist auf kleinen Längenskalen Gegenstand der sogenannten *Kapillarität* und *Benetzbarkeit*. Betrachtet man bspw. den in Abb. 1.1 dargestellten Tropfen, wird die typische Form einer Kugelkappe erkennbar. Definiert ist diese Geometrie im Wesentlichen durch zwei Parameter: Variiert man das Volumen  $V_T$  des Tropfens und damit den Radius  $R_T$ , ergibt sich im Gleichgewicht stets der konstante makroskopische Kontaktwinkel  $\theta_{GI}$ . Dabei induziert die sogenannte *Oberflächenspannung*  $\gamma$  an der freien Grenzfläche einen zusätzlichen *Laplace-Druck*

$$p_L = \frac{2\gamma}{R_T}, \quad (1.5)$$

der in seiner mathematischen Formulierung 1805 unabhängig von Thomas Young und Pierre-Simon Laplace hergeleitet wurde [40]. Neben diesem *Krümmungsdruck* ergibt sich in der mesoskopischen Betrachtung ein weiterer sogenannter *Trennungsdruck*, der durch die Interaktion zwischen Flüssigkeit und Substrat induziert wird und – benannt nach Boris Derjaguin – als *Derjaguin-Druck* bezeichnet wird. Für partiell benetzende Flüssigkeiten bewirkt dieser die Trennung eines Flüssigkeitsfilms in bedeckte sowie nicht bedeckte Bereiche und ist auf zwischenmolekulare Kräfte an der Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche zurückzuführen (s. Kap. 2.1.4).

Explizit zeigt Abb. 1.1 eine Gegenlichtfotografie eines Milch-Tropfens auf einem horizontalen Substrat mit Polyethylen-Oberfläche in der Seitenansicht. Der Gleichgewichtskontaktwinkel nimmt dabei den Wert  $\theta_{GI} \approx 60^\circ$  an. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch eine geringfügige Abflachung der Silhouette gegenüber dem angenommenen perfekten Kreisbogen beobachtet. Diese Abweichung ist auf einen zusätzlichen *hydrostatischen Druck* als Resultat der Gravitationskraft zurückzuführen. Die lokale Geometrie im Bereich der Kontaktlinie ist dennoch unabhängig von dieser Deformation und ausschließlich durch die physikochemischen Eigenschaften der drei beteiligten Phasen Gas, Flüssigkeit und Substrat bestimmt. Ein Gesetz, das auf diese Universalität aufbaut und den Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{GI}$  unabhängig von der Geometrie durch die an den Grenzflächen wirkenden Kräfte eindeutig bestimmt, stellte Athanase Dupré zu Beginn des 19. Jh. mit der heute nach Thomas Young benannten *Young-Dupré-Gleichung* auf [151]:

$$\gamma \cos \theta_{GI} = \gamma_{SG} - \gamma_{SF}. \quad (1.6)$$

Dabei werden neben der Oberflächenspannung  $\gamma$  zwischen Flüssigkeit und Gas die Oberflächenspannung zwischen Substrat und Gas mit  $\gamma_{SG}$  sowie die Oberflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit mit  $\gamma_{SF}$  bezeichnet. Wird das Substrat darüber hinaus um einen Winkel  $\alpha$  geneigt, erhält die Gravitationskraft zum Substrat parallele Komponenten, sodass laterale Triebkräfte auf die Flüssigkeit wirken. Weitere Ursachen für laterale Kräfte sind bspw. Gradienten in der Temperatur [29] oder Benetzbarkeit [71, 195] des Substrats. Der aus der Triebkraft resultierende zusätzliche Druck bewirkt eine Brechung der Rotations-symmetrie – der Kontaktwinkel wird folglich zu einer entlang der Kontaktlinie variablen Größe. Wird der Neigungswinkel hinreichend groß gewählt, beginnt der Tropfen langsam zu rutschen. In Abb. 1.2 ist ein Tropfen in einem mit Abb. 1.1 vergleichbaren System und

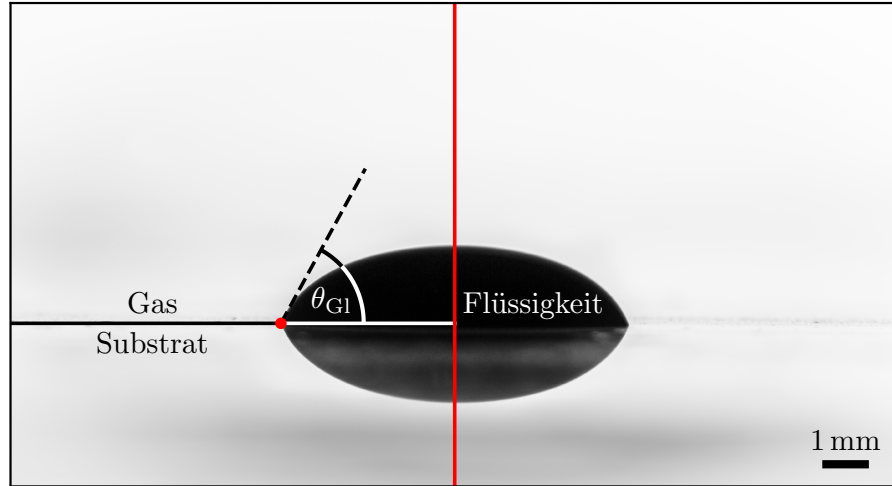


ABBILDUNG 1.1: Gegenlichtfotografie eines Milch-Tropfens auf einem horizontal ausgerichteten Substrat mit einer Oberfläche aus Polyethylen (eigene Darstellung). Eingezeichnet ist die Symmetrieachse in **rot**, die Kontaktlinie (●) und der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{Gl} \approx 60^\circ$ . Die hier durchgeführte Messung des Winkels hat keinerlei Anspruch einer quantitativen und exakten Bestimmung des Gleichgewichtskontaktwinkels der verwendeten Stoffe – sie dient lediglich zur Veranschaulichung der Geometrie und des Sachverhalts auf qualitativer Ebene.

endlicher Neigung  $\alpha \approx 0,25^\circ$  dargestellt. Neben der deutlichen Abweichung von der symmetrischen Form einer Kugelkappe ist eine Vergrößerung des Kontaktwinkels an der vorderen Seite des Tropfens erkennbar. Dieser Winkel wird aufgrund der Bewegungsrichtung im Allgemeinen als *Fortschreitwinkel*  $\theta_F$  bezeichnet und stets gegenüber dem Gleichgewichtskontaktwinkel zu  $\theta_F \approx 90^\circ > \theta_{Gl}$  vergrößert. Analog ergibt sich auf der hinteren Seite des Tropfens ein gegenüber  $\theta_{Gl}$  verkleinerter *Rückzugswinkel*  $\theta_R \approx 26^\circ < \theta_{Gl}$ . Obgleich der hier verwendete Stoff eine komplexe Flüssigkeit ist, zeigen sich für den statischen Fall in Abb. 1.1 und den dynamischen Fall in Abb. 1.2 mit einer sehr geringen Rutschgeschwindigkeit  $U = 4\text{--}6 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  alle Charakteristika einer Newtonschen Flüssigkeit. Experimentelle Ergebnisse zur Quantifizierung des hier dargestellten Verhaltens rutschender Tropfen wurden bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beginnend in den 1950er Jahren präsentiert [24, 60, 81, 94, 99, 136, 145, 146, 158]. Für einen zusammenfassenden Überblick eignet sich besonders die Arbeit von Thomas Podgorski et al. aus dem Jahr 2001: Ein zentrales experimentelles Ergebnis ist dabei der Zusammenhang zwischen der Neigung  $\alpha$ , der Rutschgeschwindigkeit  $U$  und dem Tropfenvolumen  $V_T$ . So findet man, dass die Rutschgeschwindigkeit  $U$  proportional zu  $\sin(\alpha)$  ist, sodass für kleine Neigungen die wichtige Relation  $U \sim \alpha$  gilt. Des Weiteren ergibt sich für hinreichend große Winkel ein charakteristischer Übergang von einfachen rutschenden Tropfen, die im Wesentlichen Abb. 1.2 entsprechen, zu Tropfen, die im hinteren Bereich kleinere Satellitentropfen emittieren – im Rahmen dieser Arbeit als *Pearling* (dt.: *Perlen*) bezeichnet. Diese Instabilität kann eindeutig einem kritischen Winkel  $\alpha_{\text{pearl}}$  zugeordnet werden. Darüber hinaus skaliert die in den Messungen ermittelte kritische Neigung gemäß  $\alpha_{\text{krit}} \sim V_T^{2/3}$ , bzw.  $V_{\text{krit}} \sim \alpha^{-3/2}$ , sodass die gefundenen Messkurven für verschiedene Volumina auf eine Masterkurve kollabieren. Die beschriebenen Ergebnisse werden im Vergleich zu den oben gezeigten Abbildungen auf Substraten mit nahezu homogener Benetzbarkeit durchgeführt, sodass auch sehr kleine Neigungswinkel unmittelbar zu endlichen Rutschgeschwindigkeiten führen. Systeme ver-

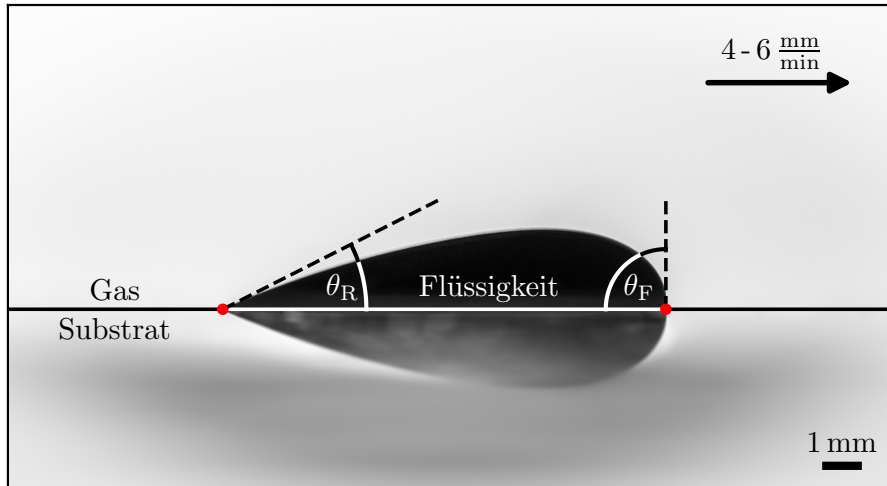


ABBILDUNG 1.2: Gegenlichtfotografie eines Milch-Tropfens auf einem geneigten Substrat mit einer Oberfläche aus Polyethylen (eigene Darstellung). Eingezeichnet ist die Kontaktlinie (•) und die Kontaktwinkel  $\theta_F$  auf der rechten und  $\theta_R$  auf der linken Seite. Bei einer verhältnismäßig kleinen Neigung von  $\alpha \approx 25^\circ$  wird die Spiegelsymmetrie gebrochen und der Tropfen beginnt zu rutschen. Die Bewegung setzt dabei erst oberhalb einer kritischen Neigung ein. Die Rutschgeschwindigkeit ist im Bereich der kritischen Neigung mit  $4-6 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  sehr gering. Fortschrittswinkel und Rückzugswinkel können zu  $\theta_F \approx 90^\circ > \theta_{GI}$  und  $\theta_R \approx 26^\circ < \theta_{GI}$  bestimmt werden.

gleichbar zu Abb. 1.2, die nicht dem idealen Fall einer chemisch gleichförmigen Oberfläche entsprechen, weisen dagegen eine weitere kritische Neigung auf, unterhalb derer die Tropfen trotz Triebkraft haften. Ursache für dieses Verhalten sind Benetzungsheterogenitäten, die auf jeder realen natürlichen Oberfläche auftreten und eine Verschiebung der Kontaktlinie verhindern. Wird diese kritische Neigung überschritten, löst sich der Tropfen und beginnt zu rutschen – dies wird im Folgenden als *Depinning* bezeichnet. Eine experimentelle Untersuchung dieser Systeme mithilfe künstlicher Benetzungsheterogenitäten wird bereits seit den 1940er Jahren durchgeführt [19, 93, 110, 119, 142, 148]. Viatcheslav Berejnov und Robert E. Thorne finden dabei neben der Untersuchung der Symmetriebrechung der Tropfengeometrie Potenzgesetze bzgl. der Depinning-Instabilität analog zu den bereits erwähnten Relationen der Pearling-Instabilität.

Auch im Bereich der theoretischen Physik wurden insbesondere seit der letzten Jahrtausendwende zahlreiche Arbeiten zu den beschriebenen Systemen veröffentlicht [7, 18, 52, 105, 153, 160, 198]. Diese liefern in Bezug auf viele der jeweiligen betrachteten Einzelaspekte korrekte Ergebnisse. Die 2016 veröffentlichte Arbeit von Xianmin Xu et al. bildet bspw. die in den Experimenten gefundenen Relationen der einfachen rutschenden Tropfen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ ab. Eine Untersuchung aller genannten Aspekte der Dynamik und Statik rutschender sowie haftender Tropfen im Rahmen eines zusammenfassenden Modells wurde bislang allerdings nicht durchgeführt. Auch konnte die Pearling-Instabilität bisher nicht im Sinne einer Bifurkation beschrieben werden.

Ein weiterer fundamentaler Bestandteil der modernen Entwicklung im Bereich der Hydrodynamik ist durch die sogenannte *Schmiermitteltheorie* (engl.: *lubrication theory*) gegeben. Diese basiert grundsätzlich auf der Separation der räumlichen Koordinaten und damit verbundenen Längenskalen in laterale und orthogonale Komponenten respektive der Ausrichtung des Substrats. Anschaulich gesprochen wird also gefordert, dass die Höhe

eines beispielhaften Films oder Tropfens (s. Abb. 1.1) klein im Vergleich zur lateralen Skala von Modulationen oder der Ausdehnung des Tropfens ist. Als Pioniere auf diesem Gebiet sind Osborne Reynolds und Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld zu nennen, die den besagten Grenzfall zunächst um das Jahr 1900 im Hinblick auf die Möglichkeiten zur Schmierung von industriellen Maschinen bzw. deren Lagern betrachteten [144, 161]. Aufbauend auf diese grundsätzlichen Annahmen wurde dann das *Dünnfilm-Modell* als mathematische Formulierung in Form von Entwicklungsgleichungen der Filmhöhe  $h$  unter Zusammenfassung der hier vorgestellten Aspekte der Hydrodynamik aus den Navier-Stokes-Gleichungen abgeleitet. Dieser Ansatz wird in der modernen Hydrodynamik zunehmend zur Modellierung und Beschreibung von Entnetzungsprozessen verwendet und bietet aufgrund der Reduktion eines dreidimensionalen Problems auf zwei explizite Raumdimensionen unter anderem eine nennenswerte Steigerung der Effizienz numerischer Analysen. Eine Herleitung der betreffenden Gleichung ist in Kap. 2 gegeben. Zusammenfassende Arbeiten wurden von Pierre-Gilles de Gennes et al. [39], Alexander Oron et al. [123] und Daniel Bonn et al. [27] veröffentlicht.

Ziel dieser Arbeit ist es, auf Grundlage eines erweiterten Dünnfilm-Modells eine vollständige Beschreibung der erwähnten statischen und dynamischen Tropfenlösungen durch numerische Analysen der in Kap. 2.1 hergeleiteten zentralen Gl. (2.52) zu erreichen. Insgesamt ergibt sich so ein Modell zur Beschreibung dünner Filme und Tropfen in drei Raumdimensionen auf einem Substrat endlicher Neigung sowie lokal variabler Benetzbarkeit. Ergänzt wird das System durch eine Kondensation oder Evaporation an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche. Besonderes Augenmerk wird im Zuge der Analysen auf eine möglichst effektive Kombination von Zeitsimulationen und numerischer Kontinuierung (s. Kap. 2.3) gelegt. Die ersten Ergebniskapitel 3 und 4 befassen sich dabei mit Entnetzungsprozessen auf horizontalen Substraten und die Auswirkung einer chemischen Triebkraft durch verschiedene räumliche Modulationen der Benetzbarkeit. In diesem Rahmen werden zunächst die stationären Lösungen verschiedener Tropfenmuster bzgl. ihrer linearen Stabilität untersucht und über die Berechnung der Freien Energie wird ein Kriterium für die *Ljapunow-Stabilität* angewandt. Als zentrales Ergebnis werden dabei Vorhersagen spinodaler Entnetzungs-dynamiken und Entnetzungen durch Nukleation getroffen. Die Topologie der ermittelten Bifurkationsdiagramme wird darüber hinaus in Bezug auf die Symmetrien der korrespondierenden Tropfenmuster charakterisiert. Anschließend werden Zeitsimulationen zur Darstellung und Analyse der Entnetzungs-dynamik als abfallende Kaskade durch die zuvor ermittelten stationären Energieniveaus sowie zur Bestätigung der Vorhersagen genutzt. Durch die gezielte Strukturierung der chemischen Eigenschaften des Substrats durch eine Benetzungsheterogenität wird schlussendlich die potenzielle Stabilisierung linear instabiler Tropfenmuster durch die numerische Kontinuierung vorhergesagt und im Rahmen direkter numerischer Simulationen bestätigt.

Im zweiten Ergebnisteil, der in Kap. 5 und 6 unterteilt ist, wird das zuvor horizontal ausgerichtete Substrat geneigt. Da die daraus resultierenden Triebkräfte zu einem grundsätzlich von den ersten Kapiteln verschiedenen Lösungsverhalten führen, werden die so definierten Systeme unter anderen physikalischen Gesichtspunkten analysiert. Die grundsätzliche Verbindung von numerischer Kontinuierung und Zeitsimulation wird dagegen auch

in diesen Kapiteln beibehalten: Die zunächst im Rahmen der Kontinuierung gewonnenen Ergebnisse zu haftenden und formstabilen rutschenden Tropfen werden durch Zeitsimulationen ergänzt und in Bifurkationsdiagrammen zusammengefasst. Die mit der Pearling- und Depinning-Instabilität verknüpften Bifurkationen können so eindeutig lokalisiert und charakterisiert werden. Auf Basis der Ergebnisse unter Variation des Tropfenvolumens wird dann ein Phasendiagramm (vgl. Abb. 7.2) in der  $(\alpha, V_T)$ -Ebene erstellt, das auf Potenzgesetzen vergleichbar zu den bereits erwähnten experimentellen Ergebnissen beruht. Abschließend wird die Vorhersagekraft der gefundenen Potenzgesetze anhand von Zeitsimulationen auf großen räumlichen und zeitlichen Skalen sowie der statistischen Analyse von Ensembles bestehend aus einigen hundert individuellen Tropfen überprüft.

# KAPITEL ZWEI

## Grundlagen

” Basic research is what I am doing when I  
don’t know what I am doing. “

– WERNHER VON BRAUN,  
New York Times, 1957.

**Z**ur Beschreibung von Strömungen in *linear-viskosen inkompressiblen Newtonschen Fluiden* wird – wie bereits in Kap. 1 erläutert – eine Transportgleichung für die Impulsdichte der Strömungen des Fluids – im Folgenden als *Flüssigkeit* spezifiziert – abgeleitet.

Diese als *Navier-Stokes-Gleichungen* bekannten Differentialgleichungen folgen im Wesentlichen aus den zur Beschreibung idealer Flüssigkeiten und Gase entwickelten *Euler-Gleichungen* unter Berücksichtigung einer inneren Reibung, d.h. *Viskosität* [98].

Im Folgenden werden die Navier-Stokes-Gleichungen durch Randbedingungen erweitert, sodass diese eine ein solides Substrat benetzende Flüssigkeit mit freier Grenzfläche beschreiben. Weitergehend wird eine langwellige Näherung eingeführt, im Zuge derer Längenskalen parallel zum Substrat gegenüber der orthogonalen Ausdehnung der Flüssigkeitsschicht als hinreichend groß angenommen werden. Die resultierende *Dünnfilm-Gleichung* (2.52) beschreibt die zeitliche Entwicklung eines Höhenprofils der partiell benetzenden Flüssigkeitsschicht als dritte Raumdimension auf einem zweidimensionalen Substrat [123, 124].

Durch obigen Ansatz werden alle Berechnungen im Ergebnisteil dieser Arbeit in zwei expliziten Raumdimensionen durchgeführt. Für die Herleitung aus den explizit dreidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen werden dreidimensionale vektorielle Größen mit „<sup>(3)</sup>“ gekennzeichnet. Vektorielle Größen ohne diese Notation beziehen sich stets auf die ersten beiden Raumdimensionen. So gilt bspw.

$$\vec{r}^{(3)} := \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad \vec{r} := \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\nabla}^{(3)} := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad \vec{\nabla} := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix}.$$

Weitergehend wird für partielle Ableitungen einer allgemeinen Funktion  $f(\vec{r}, t)$  bspw. nach  $x$  und  $t$  folgende Kurzschreibweise eingeführt:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial x} := \partial_x f := f_x \quad \text{und} \quad \frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial t} := \partial_t f := f_t.$$

## 2.1 Hydrodynamik

### 2.1.1 Navier-Stokes-Gleichungen

Die allgemeinen Navier-Stokes-Gleichungen werden für inkompressible Flüssigkeiten durch eine Kontinuitätsgleichung erweitert und sind damit wie folgt gegeben:

$$\varrho D_t \vec{v}^{(3)} = \varrho \vec{v}_t^{(3)} + \varrho (\vec{v}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}) \vec{v}^{(3)} = \vec{\nabla}^{(3)} \cdot \boldsymbol{\tau} + \vec{f}^{(3)}, \quad (2.1)$$

$$\text{mit} \quad \vec{\nabla}^{(3)} \cdot \vec{v}^{(3)} = 0. \quad (2.2)$$

Das Feld  $\vec{v}^{(3)}(\vec{r}^{(3)}, t) = (u(\vec{r}^{(3)}, t), v(\vec{r}^{(3)}, t), w(\vec{r}^{(3)}, t))^T$  repräsentiert dabei das dreidimensionale *Geschwindigkeitsfeld*. Weitergehend ist  $\varrho$  die für inkompressible Flüssigkeiten *zeitlich* sowie *räumlich konstante Dichte* und  $\vec{f}^{(3)} = (f_1, f_2, f_3)^T$  eine beliebige *Volumenkraft* (engl.: *body force*). Beispiele für eine solche Kraft sind die Gravitationskraft oder andere äußere Kräfte, z.B. durch elektromagnetische Felder. Die allgemeine Kontinuitätsgleichung liegt hier unter der Annahme  $\varrho_t = 0$  in vereinfachter Form (2.2) vor, sodass  $\vec{v}^{(3)}$  divergenzfrei ist.

Innere Kräfte etwa durch lokale Drücke und viskose Reibung werden durch einen zunächst allgemeinen Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$  beschrieben. In Gl. (2.1) wird des Weiteren die *Substantielle Ableitung* (engl.: *material derivative*)

$$D_t \vec{v}^{(3)} := \vec{v}_t^{(3)} + (\vec{v}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}) \vec{v}^{(3)} \quad (2.3)$$

eingeführt. Diese kann im Wesentlichen als die Aufteilung einer Geschwindigkeitsänderung  $D_t \vec{v}^{(3)}$  entlang einer Trajektorie in Zeit und Raum in eine *zeitliche Änderung bei fixiertem Ort*  $\vec{v}_t^{(3)}$  und eine *räumliche Änderung zu fixierter Zeit*  $(\vec{v}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}) \vec{v}^{(3)}$  aufgefasst werden.

Der Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$  wird hier durch einen Term proportional zum *Druck*  $p$  und einen Term proportional zur *Viskosität*  $\eta$  ausgedrückt [14]:

$$\boldsymbol{\tau} = -p \mathbb{1}^{(3)} + \eta \left( \vec{\nabla}^{(3)} \vec{v}^{(3)} + (\vec{\nabla}^{(3)} \vec{v}^{(3)})^T \right). \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\mathbb{1}^{(3)} = \text{diag}(1, 1, 1)$  die Identität in drei Dimensionen. Neigt man das Substrat gegenüber dem Laborsystem und damit dem Gravitationsfeld in einem *Winkel*  $\alpha$  um die zweite Raumachse  $y$ , ergibt sich eine externe Kraft

$$\vec{f}^{(3)} = g \varrho (\sin(\alpha), 0, -\cos(\alpha))^T \quad (2.5)$$

in lateraler und orthogonaler Richtung. Dabei ist  $g$  die *Gravitationsbeschleunigung*. Aus den allgemeinen Navier-Stokes-Gleichungen (2.1) und Gl. (2.2), (2.4) sowie (2.5) ergibt sich damit das Zwischenergebnis

$$\varrho \vec{v}_t^{(3)} = -\vec{\nabla}^{(3)} p - \varrho (\vec{v}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}) \vec{v}^{(3)} + \eta \Delta^{(3)} \vec{v}^{(3)} + g \varrho (\sin(\alpha), 0, -\cos(\alpha))^T. \quad (2.6)$$



### 2.1.2 Randbedingungen

Befindet sich die bis zu diesem Punkt für allgemeine Randbedingungen beschriebene Flüssigkeit auf einem glatten und festen Substrat bei  $\vec{r}_{\text{Sub}}^{(3)} = (\vec{r}, 0)^T$ , müssen an der Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche Randbedingungen für das Geschwindigkeitsfeld eingeführt werden. Dabei wird das Koordinatensystem an der Oberfläche des Substrats orientiert (s. Abb. 2.1). Unter Annahme einer *Haftbedingung* (engl.: *no-slip*) parallel zum Substrat und einer Impermeabilitäts- bzw. *Undurchlässigkeitsbedingung* (engl.: *no-penetration*) in orthogonaler Richtung gilt für das Geschwindigkeitsfeld

$$\vec{v}^{(3)}(\vec{r}_{\text{Sub}}^{(3)}, t) = 0. \quad (2.7)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Flüssigkeit eine Schicht endlicher Höhe ausbildet, ergibt sich eine weitere Grenzfläche  $h(\vec{r}, t)$  am Flüssigkeits-Gas-Übergang. Für diese freie Grenzfläche bei  $\vec{r}_{\text{frei}}^{(3)}(\vec{r}, t) = (\vec{r}, h(\vec{r}, t))^T$  werden ebenfalls Randbedingungen definiert:

Es kann angenommen werden, dass die Zeitentwicklung des Höhenprofils  $h(\vec{r}, t)$ , d.h. der freien Grenzfläche, zum einen durch das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}^{(3)}$  und zum anderen durch eine zunächst allgemein definierte *Kondensation* oder *Evaporation*  $Q_{\text{KE}}$  bestimmt wird, sodass sich die Entwicklungsgleichung

$$h_t = w - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} h + Q_{\text{KE}} = w - u h_x - v h_y + Q_{\text{KE}} \quad (2.8)$$

ergibt. Anschaulich folgt die Flüssigkeitsoberfläche also der inneren Dynamik unter zusätzlichem Einfluss der Kondensation oder Evaporation – im Folgenden zusammenfassend

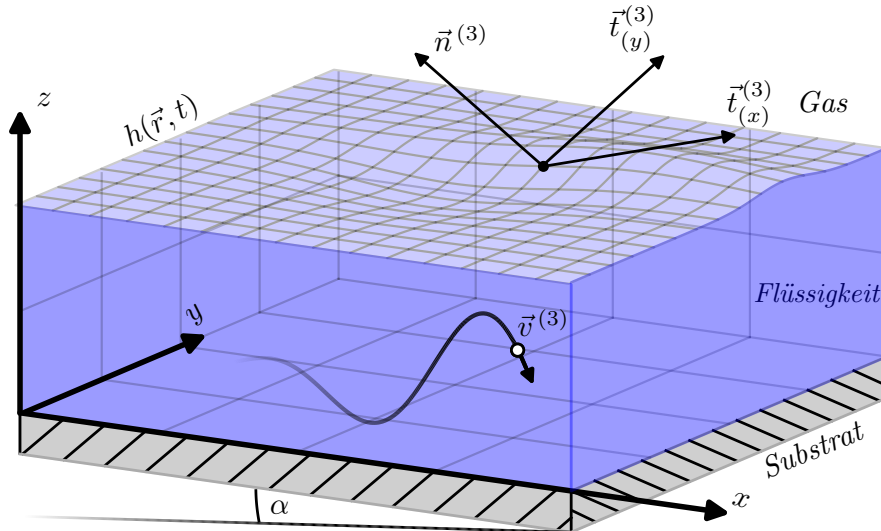


ABBILDUNG 2.1: Schematische Darstellung des hier betrachteten Systems: Eine Flüssigkeit mit freier Gas-Flüssigkeit-Grenzfläche bei  $z = h(\vec{r}, t)$  und fixierter Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche bei  $z = 0$ . Die freie Grenzfläche ist durch den Normalenvektor  $\vec{n}^{(3)}$  und die Tangentialvektoren  $\vec{t}_{(x),(y)}^{(3)}$  beschrieben. Die Dynamik wird durch ein Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}^{(3)}(\vec{r}^{(3)}, t)$  innerhalb der Flüssigkeit ausgedrückt – hier durch ein im Feld mitbewegtes Teilchen (○) skizziert. Weitergehend wird eine Neigung des Substrats und damit des Koordinatensystems im Winkel  $\alpha$  um die  $y$ -Achse bzgl. des Laborsystems angenommen.

als *Kondensation* bezeichnet. Der hier allgemein gewählte Ansatz zur Modellierung einer Kondensation beschreibt dabei eine einseitige Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Dampfphase und wird folglich als *einseitiges Evaporationsmodell* (engl.: *one-sided model for evaporation*) bezeichnet [109, 131, 175]. Dynamiken in der Dampfphase werden im Zuge dessen gänzlich vernachlässigt. Alternative Ansätze – bspw. unter Modellierung eines Zwei-Schicht-Systems – werden in [21, 123] diskutiert. Eine vollständige Definition des Quell- bzw. Senkterms  $Q_{KE}$  folgt in Kap. 2.2.

Um die Randbedingungen weiter zu spezifizieren, wird ein *Kräftegleichgewicht* an der freien Grenzfläche angenommen. Führt man  $\vec{n}^{(3)}$  als Normalenvektor und  $\vec{t}_{(x),(y)}^{(3)}$  als Tangentialvektoren der Grenzfläche ein (s. Abb. 2.1), kann das Kräftegleichgewicht wie folgt formuliert werden:

$$(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_{\text{Gas}}) \cdot \vec{n}^{(3)} = 2K\gamma\vec{n}^{(3)} + \left[ (\vec{t}_{(x)}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}_{s(x)}^{(3)})\gamma \right] \vec{t}_{(x)}^{(3)} + \left[ (\vec{t}_{(y)}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}_{s(y)}^{(3)})\gamma \right] \vec{t}_{(y)}^{(3)}. \quad (2.9)$$

Die Größe  $K$  beschreibt zunächst allgemein die *Krümmung* der Grenzfläche bzw. Oberfläche  $h(\vec{r}, t)$ . Mit der *Oberflächenspannung*  $\gamma$  entspricht der Term  $2K\gamma\vec{n}^{(3)}$  folglich einem *Laplace-Druck*, der orthogonal zur Oberfläche wirkt [40].

Für räumlich nicht konstante Oberflächenspannungen – etwa durch Temperaturgradienten – treten weitere Kräfte tangential zur Grenzfläche auf. Diese *Marangoni-Kräfte* [188] sind proportional zu den jeweiligen Oberflächengradienten  $\vec{\nabla}_{s(x),s(y)}^{(3)} := \vec{t}_{(x),(y)}^{(3)} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}$  der Oberflächenspannung  $\gamma$  in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung [63]. Die für nicht konstante Temperaturen auftretenden Kräfte führen zu *Marangoni-Konvektionen* und damit Deformationen der Oberfläche [22, 95, 121, 169, 173]. Die Temperatur wird im Rahmen dieser Arbeit allerdings als konstant angenommen, sodass auch  $\gamma$  in erster Näherung konstant ist und die Gradienten nicht auftreten.

Weitergehend wird die Krafteinwirkung des Gases auf die Flüssigkeit mit  $\boldsymbol{\tau}_{\text{Gas}} \ll \boldsymbol{\tau}$  vernachlässigt. Die allgemeine dynamische Bedingung (2.9) vereinfacht sich damit zu

$$\boldsymbol{\tau} \cdot \vec{n}^{(3)} = 2K\gamma\vec{n}^{(3)}. \quad (2.10)$$

Unter der grundlegenden Annahme, dass die allgemeine geometrische Oberfläche  $O(\vec{r}, h(\vec{r}))$  frei von Überhängen und damit eine sogenannte *Monge-Oberfläche* ist [1], lassen sich die Normalen- und Tangentialvektoren explizit berechnen [163]:

$$\vec{n}^{(3)} = \frac{(-h_x, -h_y, 1)}{(1 + h_x^2 + h_y^2)^{1/2}} \quad \text{und} \quad \vec{t}_{(x)}^{(3)} = \frac{(1, 0, h_x)}{(1 + h_x^2)^{1/2}}, \quad \vec{t}_{(y)}^{(3)} = \frac{(0, 1, h_y)}{(1 + h_y^2)^{1/2}}. \quad (2.11)$$

Nimmt man für  $K$  die *mittlere Krümmung* (engl.: *mean curvature*) als Summe der beiden *Hauptkrümmungen* (engl.: *principal curvatures*)  $K_1$  und  $K_2$  an, sodass  $K = K_1 + K_2$ , ergibt sich [163]

$$K = \frac{(1 + h_y^2)h_{xx} + (1 + h_x^2)h_{yy} - 2h_x h_y h_{xy}}{2(1 + h_x^2 + h_y^2)^{3/2}}. \quad (2.12)$$

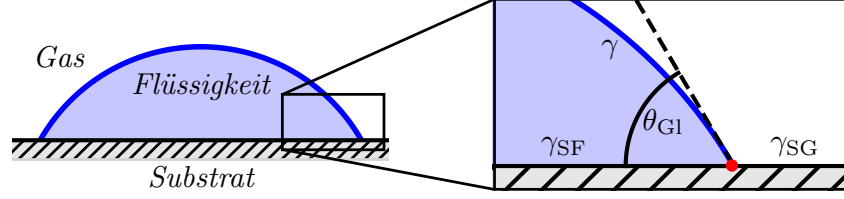


ABBILDUNG 2.2: Schematische Darstellung eines makroskopischen zweidimensionalen Tropfens (links) und der mesoskopischen Kontaktlinie (rechts) – hier als Kontaktpunkt (•) dargestellt. Durch die im Kontaktpunkt wirkenden Kräfte  $\gamma$ ,  $\gamma_{SF}$  und  $\gamma_{SG}$  stellt sich im Kräftegleichgewicht der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{Gl}$  ein (vgl. Abb. 1.1).

Aus der vektoriellen Randbedingung (2.10) können durch Projektion auf die Normalen- und Tangentialvektoren (2.11) drei skalare Bedingungen gewonnen werden. Für die Projektion auf den Normalenvektor  $\vec{n}^{(3)}$  ergibt sich mit dem Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$  aus Gl. (2.4) der Ausdruck

$$p = -\gamma \frac{(1 + h_y^2)h_{xx} + (1 + h_x^2)h_{yy} - 2h_x h_y h_{xy}}{(1 + h_x^2 + h_y^2)^{3/2}} + \frac{2\eta}{1 + h_x^2 + h_y^2} \left[ u_x h_x^2 + v_y h_y^2 + w_z + (u_y + v_x)h_x h_y - (u_z + w_x)h_x + (v_z + w_y)h_y \right] \quad (2.13)$$

für den Druck  $p$ . Dieser setzt sich also aus einem Term proportional zur Oberflächenspannung  $\gamma$ , der ausschließlich durch die Geometrie der Oberfläche bestimmt wird, und einem Term proportional zur Viskosität  $\eta$  zusammen. Letzterer repräsentiert innere Reibungen und ist damit abhängig von den Geschwindigkeitsgradienten. Projiziert man Gl. (2.10) auf die Tangentialvektoren in  $x$ - und  $y$ -Richtung, findet man analog

$$0 = \eta \left[ (u_z + w_x)(1 - h_x^2) - 2(u_x - w_z)h_x - (u_y + v_x)h_y - (v_z + w_y)h_x h_y \right] \quad (2.14)$$

$$\text{und } 0 = \eta \left[ (v_z + w_y)(1 - h_y^2) - 2(v_y - w_z)h_y - (u_y + v_x)h_x - (u_z + w_x)h_x h_y \right]. \quad (2.15)$$

### 2.1.3 Makroskopische Benetzbarkeit

Die Transportgleichung (2.6) kann nun mit den Randbedingungen (2.7), (2.8) sowie (2.13)-(2.15) gelöst werden. Für den statischen Fall, d.h. unter Vernachlässigung von Gravitation und Kondensation, gilt im Gleichgewicht  $\vec{v}^{(3)} = 0$  und es ergibt sich aus Gl. (2.6):

$$-\vec{\nabla}^{(3)} p = 0. \quad (2.16)$$

Darüber hinaus wird aus den Randbedingungen ersichtlich, dass Lösungen von Gl. (2.16) vollständig durch den von Krümmung und Oberflächenspannung induzierten Laplace-Druck bestimmt werden. Als Lösungen finden sich somit der triviale Fall eines flachen Films beliebiger Höhe und ein Tropfenprofil in Form einer Kugelkappe (engl.: *spherical cap*). Da neben der Haftbedingung (2.7) keine Interaktion mit dem unterliegenden Substrat

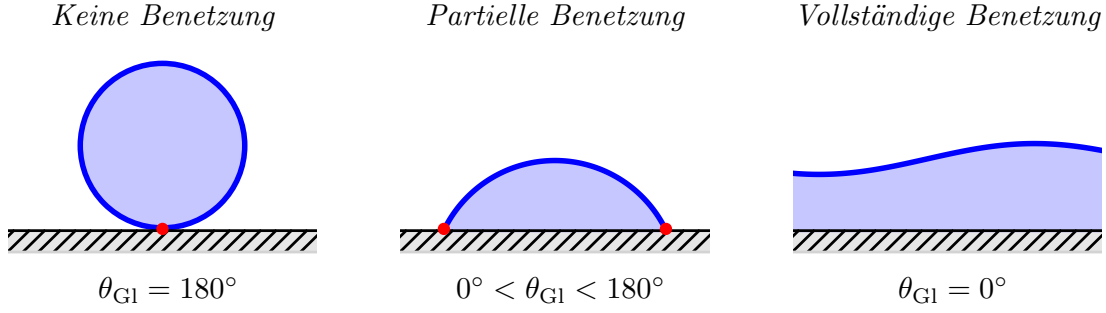


ABBILDUNG 2.3: Charakterisierung der verschiedenen Arten von Benetzung durch den Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{GI}$ . Links ist der Grenzfall  $\theta_{GI} = 180^\circ$  dargestellt, in dem die durch  $\gamma_{SF}$  charakterisierte Kontaktfläche zu einem Punkt (●) minimiert wird – es liegt also keine Benetzung vor. Rechts liegt vollständige Benetzung vor: Die durch  $\gamma_{SG}$  charakterisierte Grenzfläche von Substrat und Gas wird minimiert, in dem die Flüssigkeit das gesamte Substrat bedeckt, sodass  $\theta_{GI} = 0^\circ$  gilt. In der Mitte ist der allgemeinere Fall einer partiellen Benetzung dargestellt, in dem durch das Kräftegleichgewicht der Oberflächenspannungen ein Gleichgewichtskontaktwinkel von  $0^\circ < \theta_{GI} < 180^\circ$  zu beobachten ist. Die Flüssigkeitsschicht bildet folglich Kugelkappen, d.h. Tropfen, mit beliebigen Volumina.

berücksichtigt wird, sind sowohl Volumen, als auch Radius der Kugelkappe freie Parameter. Um den Radius bei festem Volumen zu fixieren, ist folglich eine Interaktion mit dem Substrat erforderlich.

Makroskopisch manifestiert sich der so eingeführte Begriff der *Benetzbarkeit* eines Substrats vor allem in der zweidimensionalen Geometrie der Kontaktlinie und des Kontaktwinkels eines etwaigen Tropfenprofils. Der Kontaktwinkel definiert dabei – wie bereits in Kap. 1 einleitend dargestellt – den Winkel, den die Flüssigkeit an der Kontaktlinie, d.h. der Grenzlinie des vom Tropfen bedeckten Substrats, bildet (s. Abb. 2.2 bzw. 1.1). Der sogenannte Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{GI}$ , d.h. der Winkel an der Kontaktlinie im statischen Fall, ist hier die relevante messbare Größe. Exakt an der Kontaktlinie kann für den statischen Fall eine Bilanz der Oberflächenenergien oder -spannungen aufgestellt werden, sodass das Kräftegleichgewicht für genau einen Kontaktwinkel  $\theta_{GI}$  erfüllt ist [200]:

$$\gamma \cos \theta_{GI} = \gamma_{SG} - \gamma_{SF}. \quad (2.17)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Oberflächenspannungen und Gleichgewichtskontaktwinkel wird auch als *Young-Dupré-Gleichung* bezeichnet [151]. Der Winkel  $\theta_{GI}$  ergibt sich für eine Flüssigkeit mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  also direkt aus der Differenz der Oberflächenenergien des nicht bedeckten Substrats  $\gamma_{SG}$  und des bedeckten Substrats  $\gamma_{SF}$ . Gl. (2.17) ist für alle Kontaktwinkel  $0^\circ < \theta_{GI} < 180^\circ$ , d.h. für *partielle Benetzung*, definiert (s. Abb. 2.3). Die Grenzfälle, in denen *keine Benetzung*, d.h.  $\theta_{GI} = 180^\circ$ , oder *vollständige Benetzung*, d.h.  $\theta_{GI} = 0^\circ$ , auftritt, sind für den Ergebnisteil dieser Arbeit ohne Relevanz und werden hier daher nur kurz erwähnt. Nach Definition eines *Sprenitkoeffizienten*

$$S := \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SF}) = \gamma(\cos \theta_{GI} - 1) \quad (2.18)$$

können auch diese Grenzfälle eindeutig klassifiziert werden: Ist keine Benetzung zu beobachten, gilt  $\theta_{GI} = 180^\circ$  und  $S \leq -2\gamma$ , während für eine vollständige Benetzung

$\theta_{\text{Gl}} = 0^\circ$  und  $S \geq 0$  gilt [39]. Wie bereits erwähnt, sind diese Ansätze lediglich im statischen Fall gültig:

Für nicht vernachlässigbare laterale Triebkräfte oder Kondensation ist die Position der Kontaktlinie im Allgemeinen, z.B. für einen rutschenden oder wachsenden Tropfen, eine dynamische Größe. Diese Beobachtung steht allerdings in striktem Widerspruch zur Haftbedingung (2.7), nach der die Kontaktlinie unbeweglich ist, da im Grenzfall  $h \rightarrow 0$  ebenso  $\vec{v}^{(3)} \rightarrow 0$  gelten muss [39].

Der makroskopische Ansatz birgt eine weitere Problematik: In den Energiebilanzen werden die Oberflächenenergien- oder Spannungen und damit die Grenzflächen stets als vollständig unabhängig angesehen. Diese Annahme ist für relativ hohe Filme, d.h. wenn sich die Oberfläche  $h(\vec{r}, t)$  in hinreichend großem Abstand zum Substrat befindet, zutreffend. Für sehr dünne Filme und im Bereich der Kontaktlinie von Tropfenprofilen ist dies allerdings nicht erfüllt. Konkret muss also ein zusätzliches Potential eingeführt werden, das abhängig vom Abstand der beiden Grenzflächen, d.h. vom Höhenprofil  $h(\vec{r}, t)$ , in einer attraktiven oder repulsiven Kraft resultiert und damit den Übergang von bedecktem zu nicht bedecktem Substrat energetisch korrekt beschreibt.

#### 2.1.4 Mesoskopische Benetzbarkeit & Adsorptionsschichtmodell

Die Benetzungseigenschaften des Systems auf mesoskopischen Längenskalen werden hier durch das sogenannte *Trennungspotential* (engl.: *disjoining potential*)  $\varphi(h, z)$  oder durch einen *Trennungsdruck* (engl.: *disjoining pressure*)  $\Pi(h)$  – im Folgenden als *Derjaguin-Druck* bezeichnet – realisiert [39, 42, 171]. Daraus ergibt sich allgemein eine zusätzliche konservative Volumenkraft  $\vec{f}^{(3)}$  in der Transportgleichung (2.6) mit

$$\vec{f}^{(3)} = -\vec{\nabla}^{(3)}\varphi, \quad \text{mit} \quad \varphi = \Pi(z) - \Pi(h). \quad (2.19)$$

Der Derjaguin-Druck kann durch verschiedene Ansätze modelliert werden [88, 100, 122, 123, 135, 140, 154, 165, 199]. Hier wird eine Kombination aus langreichweitigen *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*  $\Pi_{\text{vdW}}(h)$  [53, 87] und kurzreichweitigen Wechselwirkungen  $\Pi_{\text{kr}}(h)$  jeweils durch Potenzen in  $h$  modelliert:

$$\Pi(h) = \Pi_{\text{vdW}}(h) + \Pi_{\text{kr}}(h) = -\frac{A}{h^3} + \frac{B}{h^6}. \quad (2.20)$$

Dabei beschreiben  $A$  und  $B$  die Wechselwirkungsstärken der lang- und kurzreichweitigen Kräfte. Die Größe  $A$  ist weitergehend direkt über  $A = H/6\pi$  mit der *Hamaker-Konstante*  $H$  verknüpft, die allgemein zur Quantifizierung von Van-der-Waals-Kräften genutzt wird [73, 101]. Die Potenz  $h^{-3}$  des langreichweitigen Wechselwirkungsterms ist über die Theorie der Van-der-Waals-Kräfte eindeutig bestimmt. Die Potenz  $h^{-6}$  für die kurzreichweitigen Kräfte wird hier nach [130, 132] gewählt – alternative Ansätze verwenden dagegen andere Potenzen [20, 21, 133] und/oder Exponentialfunktionen [90, 91, 174, 182]. Die verschiedenen funktionalen Ansätze für den Derjaguin-Druck können mit mikroskopischen Theorien, wie etwa der *Dichtefunktionaltheorie*, oder molekulardynamischen Simulationen überprüft und bestätigt werden [75, 82, 83, 84, 111, 112, 191]. Auch experimentell kann

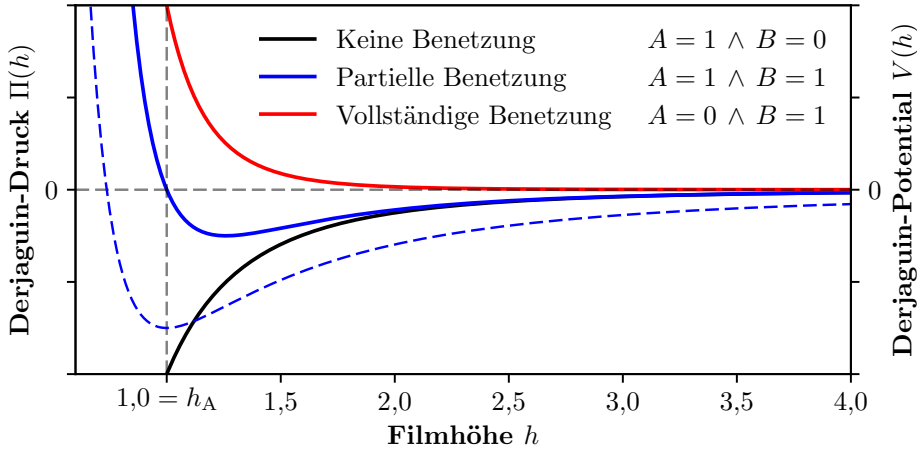


ABBILDUNG 2.4: Derjaguin-Druck  $\Pi(h)$  (durchgezogene Linien) und Derjaguin-Potential  $V(h)$  (gestrichelte Linien) für verschiedene Arten von Benetzung (vgl. Abb. 2.3). Schaltet man die langreichweitigen Kräfte mit  $B \rightarrow 0$  aus, ergibt sich keine Benetzung (**schwarz**). Ohne den Einfluss der kurzreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte, d.h.  $A \rightarrow 0$ , wird das Substrat vollständig benetzt (**rot**). Unter Berücksichtigung beider Wechselwirkungsterme stellt sich eine partielle Benetzung (**blau**) ein und der Gleichgewichtszustand wird durch eine Adsorptionsschicht  $h_A$  beschrieben.

der Trennungsdruck nachgewiesen und quantifiziert werden [43, 88, 128] und ist somit ein adäquater und etablierter Ansatz zur Beschreibung der Benetzbarkeit.

Die drei makroskopischen Regime der Benetzbarkeit können nun durch eine geeignete Wahl der Größen  $A$  und  $B$  abgebildet werden (s. Abb. 2.4). Für  $A \leq 0 \wedge B > 0$  ergibt sich *vollständige Benetzung*, für  $A \geq 0 \wedge B > 0$  *partielle Benetzung* und für  $A \geq 0 \wedge B \leq 0$  *keine Benetzung*. Der übrige Fall  $A \leq 0 \wedge B \leq 0$  ist nicht physikalisch und wird daher nicht weiter betrachtet. Die Gesamtoberflächenenergie  $E[h]$  eines dünnen Films der Höhe  $h$  kann über den Derjaguin-Druck zu

$$E(h) = \gamma_{\text{SF}} + \gamma + V(h), \quad \text{mit} \quad V(h) = - \int \Pi(h) dh \quad (2.21)$$

berechnet werden und bildet mit Gl. (2.20) den Grenzfall  $h \rightarrow \infty \Rightarrow V(h) \rightarrow 0$  korrekt auf den makroskopischen Ansatz ab. Die Energie  $V(h)$  wird im Folgenden *Benetzungsenergie* (engl.: *wetting energy*) genannt.

Für den hier betrachteten Fall partieller Benetzung liegt das Minimum des Potentials und die Nullstelle des Derjaguin-Drucks bei einem endlichen Wert  $h = h_A$  (vgl. Abb. 2.4). Der im makroskopischen Bild nicht bedeckte Bereich des Substrats ist in der mesoskopischen Betrachtung also durch eine sogenannte *Adsorptionsschicht* (engl.: *adsorption layer* oder *precursor film*) gegeben:

$$h_A = \left( \frac{B}{A} \right)^{1/3}, \quad \text{sodass} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial h} \right|_{h=h_A} = -\Pi(h_A) = 0. \quad (2.22)$$

Dies widerspricht zunächst der makroskopischen Vorstellung eines lokalisierten Tropfens mit scharfer Kontaktlinie. Allerdings zeigen Experimente und Simulationen auf molekularer Skala, dass sich in unmittelbarer Umgebung eines Tropfens durchaus eine mikroskopische Lage aus Flüssigkeitsmolekülen ausbildet, die eine typische Höhe von etwa 1 nm aufweist

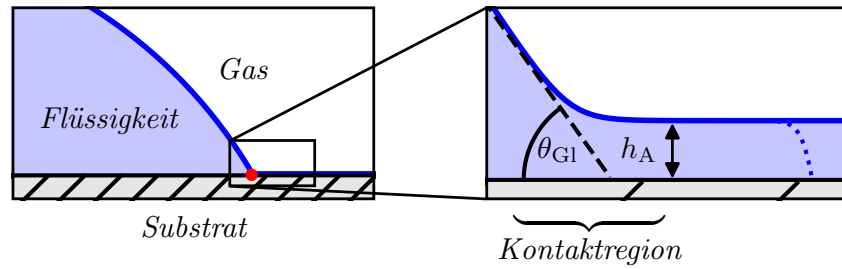


ABBILDUNG 2.5: Makroskopische Darstellung eines Tropfens (links) analog zu Abb. 2.2 und mesoskopische Vergrößerung des Kontaktpunkts (rechts). Bei mikroskopischer Betrachtung geht der mesoskopische Kontaktpunkt in eine Kontaktregion über. Experimentell zeigt sich in unmittelbarer Nähe zum makroskopischen Tropfen eine Adsorptionsschicht der Höhe  $h_A$  von endlicher Länge – dargestellt durch die **blau** gestrichelte Linie. Diese wird im Modell – wie durch die **blau** durchgezogene Linie angedeutet – als unendlich ausgedehnt angenommen. Der Winkel  $\theta_{Gl}$  ist in dieser Darstellung als scheinbarer Kontaktwinkel (engl.: apparent contact angle) anzunehmen und entspricht der tangentialen Fortsetzung des Höhenprofils am Wendepunkt gemäß der **schwarz** gestrichelten Linie. Dieser stimmt mit dem makroskopischen Gleichgewichtskontaktwinkel überein.

[9, 10, 74, 78, 86, 137, 167]. Der Übergang zwischen bedecktem und nicht bedecktem Substrat ist somit nicht durch eine diskrete Kontaktlinie, sondern vielmehr durch eine Kontaktregion gegeben (s. Abb. 2.5). Nimmt man im Zuge einer später durchgeführten Dünnfilm-Näherung neben der partiellen Benetzung an, dass Kontaktwinkel stets klein sind, kann Gl. (2.18) wie folgt genähert werden:

$$\cos \theta_{Gl} \approx 1 - \frac{\theta_{Gl}^2}{2} \quad \Rightarrow \quad \theta_{Gl} \approx \sqrt{\frac{-2S}{\gamma}}. \quad (2.23)$$

Überträgt man die Definition des Spreitkoeffizienten  $S$  als Energiedifferenz aus bedecktem und nicht bedecktem Substrat auf die mikroskopisch definierte Benetzungsenergie  $V(h)$ , ergibt sich mesoskopisch:

$$S \rightarrow V(\infty) - V(h_A) \approx -V(h_A). \quad (2.24)$$

Dabei ist  $V(\infty) \approx 0$  die Benetzungsenergie eines Films hinreichend großer Höhe. Insgesamt kann der makroskopische Gleichgewichtskontaktwinkel also über Gl. (2.23) und (2.24) mit (2.21) und (2.22) durch die langreichweitige Wechselwirkung und die Adsorptionsschicht ausgedrückt werden:

$$\theta_{Gl} \approx \sqrt{\frac{-2V(h_A)}{\gamma}} = \sqrt{\frac{3}{10} \frac{A^{5/3}}{B^{2/3}}} = \sqrt{\frac{3}{5} \frac{A}{\gamma h_A^2}}. \quad (2.25)$$

Auf diese Weise werden die beobachtbaren makroskopischen Eigenschaften des Systems direkt aus dem Modell auf mesoskopischer Ebene abgeleitet werden. Durch das hier eingeführte *Adsorptionsschicht-Modell* (engl.: *precursor film model*) werden die oben beschriebenen Problemstellungen aufgelöst: Zum einen ist der energetische Übergang zwischen nicht benetztem und benetztem Substrat durch die Benetzungsenergie in Gl. (2.21) korrekt beschrieben. Zum anderen ist die Vorstellung einer diskreten Kontaktlinie aufgehoben,

sodass sich die scheinbare Kontaktlinie trotz der Haftbedingung am Substrat verschieben kann. Anschaulich gleiten bewegte Strukturen, wie etwa rutschende Tropfen, auf einer dünnen Adsorptionsschicht. Ein zu Gl. (2.7) alternativer Ansatz eines endlichen Geschwindigkeitsfelds an der Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche kann die Problemstellung der fixierten Kontaktlinie lösen, liefert allerdings keine adäquate Beschreibung des oben beschriebenen energetischen Übergangs. Randbedingung an der Substrat-

Die beschriebenen Wechselwirkungen können neben der Auffassung als Trennungspotential bzw. -kraft, wie in Gl. (2.19) dargestellt, auch als Spaltdruck (s. Gl. (2.20)) ausgedrückt und verstanden werden. Im Wesentlichen können diese also grundsätzlich als zusätzliche Volumenkraft in die Transportgleichung (2.6) oder ad hoc als weiterer Druckterm in die Randbedingung (2.13) eingebracht werden. Hier wird der Ansatz bzgl. eines Derjaguin-Drucks gewählt, sodass sich für die Randbedingung (2.13) ergibt:

$$p \rightarrow p + \Pi(h). \quad (2.26)$$

Dabei führt der grundsätzliche Ansatz einer zusätzlichen Volumenkraft zu äquivalenten Ergebnissen [39].

Um lokale Variationen der Benetzbarkeit – im Folgenden *Heterogenität* genannt – zu implementieren, wird der Derjaguin-Druck und damit die Benetzbarkeit des glatten Substrats darüber hinaus mit einer Strukturfunktion  $g(\vec{r})$  und einer Strukturamplitude  $\xi$  moduliert [179]:

$$\Pi(h) \rightarrow (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h). \quad (2.27)$$

Die hier gewählte Modulation der kurz- und langreichweitigen Terme, d.h. des gesamten Ausdrucks für  $\Pi(h)$ , lässt die Adsorptionsschicht (2.22) invariant. Der Kontaktwinkel (2.25) nimmt dagegen in Abhängigkeit von  $g(\vec{r})$  verschiedene Werte an [116, 152]. In einem alternativen Ansatz kann die Modulation auf die kurz- oder langreichweitigen Kräfte beschränkt werden, sodass auch die Höhe der Adsorptionsschicht moduliert wird [30, 181, 182].

### 2.1.5 Entdimensionalisierung & langwellige Näherung

Die in Kap. 2.1.1 und 2.1.2 hergeleitete Transportgleichung mit Randbedingungen wird für die weitere Betrachtung zunächst entdimensionalisiert. Dazu werden die betreffenden physikalischen Größen durch die in Tab. 2.1 zusammengefassten dimensionslosen Größen ausgedrückt. Über den Parameter  $\varepsilon = l/L$  wird in diesem Zuge eine Relation zwischen Längenskalen  $L$  parallel und  $l$  orthogonal zum Substrat eingeführt. Da die benetzende Flüssigkeitsschicht mit dem Höhenprofil  $h(\vec{r}, t)$  in der späteren langwelligen Näherung als *dünner Film* angenommen wird, kann  $\varepsilon$  als Kleinheitsparameter aufgefasst werden. Diese fundamentale Annahme bildet die Grundlage der im weiteren Verlauf hergeleiteten Dünnschicht-Gleichung. Die in Kap. 2.1.1 ebenfalls beschriebene Neigung des Substrats in  $x$ -Richtung wird im Sinne der langwelligen Näherung ebenfalls als klein angenommen, sodass der Winkel  $\alpha$  mit  $\varepsilon$  skaliert wird. Das Geschwindigkeitsfeld, das im Gleichgewichtszustand



Dimensionsbehaftet	Dimensionslos	Skalierung
$\vec{r} = (x, y)^T$	$\vec{r} = \vec{r}/L$	$L$
$z$	$\tilde{z} = z/l$	$l = \varepsilon L$
$h$	$\tilde{h} = h/l$	$l = \varepsilon L$
$\alpha$	$\tilde{\alpha} = \alpha/\varepsilon$	$\varepsilon$
$\vec{v}$	$\vec{v} = \vec{v}/\varepsilon U_0$	$\varepsilon U_0$
$w$	$\tilde{w} = w/u_0$	$u_0 = \varepsilon^2 U_0$
$t$	$\tilde{t} = t/t_0$	$t_0 = l/u_0 = l/\varepsilon^2 U_0$
$p$	$\tilde{p} = p/p_0$	$p_0 = \eta U_0/l$
$Q_{\text{KE}}$	$\tilde{Q}_{\text{KE}} = Q_{\text{KE}}/Q_0$	$Q_0 = \varepsilon^2 U_0$
$\gamma$	$\tilde{\gamma} = \gamma/\gamma_0$	$\gamma_0 = \eta U_0$

TABELLE 2.1: Skalierung der physikalischen Größen in der Dünnsfilm-Gleichung. Diese zunächst allgemeine Skalierung wird am Ende des Kapitels für die endgültige Entwicklungsgleichung weitergehend spezifiziert und mit den Größen  $h_A$  bzw.  $\theta_{\text{Gl}}$  – und damit den Konstanten  $A$  bzw.  $B$  – in Verbindung gebracht. Die Skalierung der Oberflächenspannung  $\gamma$  kann im Übrigen als Skalierung  $\text{Ca} \rightarrow 1$  der Kapillarzahl  $\text{Ca} := \eta U_0/\gamma$  [96] aufgefasst werden, sodass viskose Kräfte (engl.: viscous forces) und Oberflächenspannung in gleicher Größenordnung angenommen werden.

für  $\alpha = 0$  verschwindet, skaliert für kleine  $\alpha$  ebenfalls mit  $\varepsilon$  parallel zum Substrat bzw. mit  $\varepsilon^2$  orthogonal zum Substrat.

Weitergehend werden die dimensionslose *Reynolds-Zahl*  $\text{Re} := U_0 l \varrho/\eta$  und die *Froude-Zahl*  $\text{Fr} := U_0^2/lg$  eingeführt [96]. Dabei gibt  $\text{Re}$  das Verhältnis von Trägheitskräften (engl.: *inertial forces*) zu viskosen Kräften und  $\text{Fr}$  das Verhältnis von Trägheitskräften zu Gravitationskräften an.

Skaliert man die dimensionsbehafteten Größen in der Transportgleichung (2.6) sowie der Kontinuitätsgleichung (2.2) mithilfe der in Tab. 2.1 definierten Faktoren, erhält man für die drei Raumdimensionen der Transportgleichung

$$\varepsilon^2 \text{Re} \left( \vec{v}_{\tilde{t}} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \tilde{w} \vec{v}_{\tilde{z}} \right) = -\vec{\nabla} \tilde{p} + \varepsilon^2 \tilde{\Delta} \vec{v} + \vec{v}_{\tilde{z}\tilde{z}} + \frac{1}{\varepsilon \text{Fr}} (\sin(\varepsilon \tilde{\alpha}), 0)^T \quad (2.28)$$

$$\text{und } \varepsilon^4 \text{Re} \left( \tilde{w}_{\tilde{t}} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \tilde{w} + \tilde{w} \tilde{w}_{\tilde{z}} \right) = -\tilde{p}_{\tilde{z}} + \varepsilon^4 \tilde{\Delta} \tilde{w} + \varepsilon^2 \tilde{w}_{\tilde{z}\tilde{z}} - \frac{1}{\text{Fr}} \cos(\varepsilon \tilde{\alpha}) \quad (2.29)$$

sowie für die Kontinuitätsgleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \tilde{w}_{\tilde{z}} = 0. \quad (2.30)$$

Die Transportgleichungen erhalten somit Terme in verschiedenen Ordnungen von  $\varepsilon$ , die Kontinuitätsgleichung bleibt dagegen im Zuge der eingeführten Skalierung – physikalisch korrekt – unverändert. Eine analoge Skalierung der Randbedingungen (2.7), (2.8) und (2.13) an den Grenzflächen lässt die Bedingung an der Flüssigkeit-Substrat-Grenzfläche ebenfalls invariant:

$$\vec{v} = 0 = \tilde{w} \quad \text{bei} \quad \tilde{z} = 0. \quad (2.31)$$

Auch die kinematische Randbedingung an der Substrat-Gas-Grenzfläche bleibt unverändert:

$$\tilde{h}_{\vec{t}} = \tilde{w} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \tilde{h} + \tilde{Q}_{\text{KE}}. \quad (2.32)$$

Der Ausdruck für den Druck  $\tilde{p}$  erhält dagegen analog zu den Transportgleichungen Terme in verschiedenen Ordnungen von  $\varepsilon$ :

$$\begin{aligned} \tilde{p} = & -\frac{\varepsilon^2 \gamma}{\left(1 + \varepsilon^2 (\vec{\nabla} \tilde{h})^2\right)^{3/2}} \left[ (1 + \varepsilon^2 h_y^2) h_{xx} + (1 + \varepsilon^2 h_x^2) h_{yy} - 2\varepsilon^2 h_x h_y h_{xy} \right] \\ & + \frac{2\varepsilon^2}{1 + \varepsilon^2 (\vec{\nabla} \tilde{h})^2} \left[ \varepsilon^2 \tilde{u}_{\tilde{x}} \tilde{h}_{\tilde{x}}^2 + \varepsilon^2 \tilde{v}_{\tilde{y}} \tilde{h}_{\tilde{y}}^2 + \tilde{w}_{\tilde{z}} \right. \\ & \quad \left. + \varepsilon^2 (\tilde{u}_{\tilde{y}} + \tilde{v}_{\tilde{x}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} \tilde{h}_{\tilde{y}} - \varepsilon (\tilde{u}_{\tilde{z}} + \tilde{w}_{\tilde{x}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} + \varepsilon (\tilde{v}_{\tilde{z}} + \tilde{w}_{\tilde{y}}) \tilde{h}_{\tilde{y}} \right] \\ & - (1 + \xi g(\vec{r})) \tilde{\Pi}(\tilde{h}) \quad \text{bei} \quad \tilde{z} = \tilde{h}(\vec{r}, \tilde{t}). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dabei wird der Derjaguin-Druck an dieser Stelle zunächst analog zum Druck  $p$  gemäß Tab. 2.1 skaliert. Die explizite Entdimensionalisierung von  $\Pi(h)$  unter Berücksichtigung der funktionalen Abhängigkeit von  $h$  wird im späteren Verlauf über eine zusätzliche Reskalierung gemäß Gl. (2.50) der physikalischen Größen erklärt.

Die tangentialen Randbedingungen (2.14) und (2.15) liefern mit der oben beschriebenen Skalierung analog

$$0 = (\tilde{u}_{\tilde{z}} + \varepsilon^2 \tilde{w}_{\tilde{x}})(1 - \varepsilon^2 \tilde{h}_{\tilde{x}}^2) - 2\varepsilon^2 (\tilde{u}_{\tilde{x}} - \tilde{w}_{\tilde{z}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} - \varepsilon^2 (\tilde{u}_{\tilde{y}} + \tilde{v}_{\tilde{x}}) \tilde{h}_{\tilde{y}} - \varepsilon^2 (\tilde{v}_{\tilde{z}} + \tilde{w}_{\tilde{y}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} \tilde{h}_{\tilde{y}}, \quad (2.34)$$

$$0 = (\tilde{v}_{\tilde{z}} + \varepsilon^2 \tilde{w}_{\tilde{y}})(1 - \varepsilon^2 \tilde{h}_{\tilde{y}}^2) - 2\varepsilon^2 (\tilde{v}_{\tilde{y}} - \tilde{w}_{\tilde{z}}) \tilde{h}_{\tilde{y}} - \varepsilon^2 (\tilde{u}_{\tilde{y}} + \tilde{v}_{\tilde{x}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} - \varepsilon^2 (\tilde{u}_{\tilde{z}} + \tilde{w}_{\tilde{x}}) \tilde{h}_{\tilde{x}} \tilde{h}_{\tilde{y}}. \quad (2.35)$$

Für die spätere langwellige Näherung wird nun die *Viskose Skalierung* verwendet. In diesem Zuge wird die Geschwindigkeitsskala  $U_0$  konkret zu  $U_0 = \eta/l\rho$  spezifiziert, sodass

$$\text{Re} = 1 \quad \text{und} \quad G_0 := \frac{\text{Re}^2}{\text{Fr}} = \frac{1}{\text{Fr}} = \frac{l^3 \rho^2 g}{\eta^2}. \quad (2.36)$$

Dabei ist  $G_0$  die sogenannte *Galilei-Zahl* [96]. Anschaulich bedeutet dies im Sinne der Reynolds-Zahl  $\text{Re}$ , dass Trägheitskräfte und Zähigkeitskräfte von vergleichbarer Größe sind.

Die langwellige Näherung basiert schlussendlich auf der Annahme, dass Längenskalen parallel zum Substrat groß im Vergleich zu orthogonalen Längenskalen sind. Damit gilt insbesondere:  $\varepsilon = l/L \ll 1$ . An dieser Stelle werden darüber hinaus alle Kennzeichnungen der dimensionslosen Größen durch Tilden für eine bessere Übersicht entfernt. Nähert man Gl. (2.28), (2.29) und (2.30) bis zur niedrigsten Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  an, ergibt sich für

die Transportgleichungen

$$\vec{v}_{zz} = \vec{\nabla} p - G_0(\alpha, 0)^T, \quad (2.37)$$

$$\text{und } 0 = -p_z - G_0 \quad (2.38)$$

sowie für die Kontinuitätsgleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} + w_z = 0. \quad (2.39)$$

Dabei wurden die Winkelfunktionen durch

$$\begin{aligned} \sin(\varepsilon\alpha) &= \varepsilon\alpha + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ \text{und } \cos(\varepsilon\alpha) &= 1 + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (2.40)$$

in  $\varepsilon$  entwickelt.

Während die kinematische Randbedingung (2.31) und die Haftbedingung (2.32) nach Skalierung unabhängig von  $\varepsilon$  bleiben, treten im Kräftegleichgewicht (2.33) orthogonal zur Grenzfläche wiederum Terme verschiedener Ordnung in  $\varepsilon$  auf. Beschränkt man sich auf Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ , würde der Beitrag des Laplace-Drucks vollständig verschwinden. Um diesen im physikalischen Sinne relevanten Term in der langwelligen Näherung zu erhalten, wird die Oberflächenspannung mit  $1/\varepsilon^2$  skaliert:  $\gamma \rightarrow \gamma/\varepsilon^2$ . Dies bedeutet anschaulich, dass Zähigkeitskräfte, die aus dem Geschwindigkeitsfeld resultieren, als klein gegenüber der Oberflächenspannung angenommen werden, was im Sinne kleiner Geschwindigkeiten mit der grundsätzlichen langwelligen Näherung übereinstimmt.

Die tangentialen Gleichungen (2.34) und (2.35) liefern in niedrigster Ordnung für den hier angenommenen Fall konstanter Temperatur lediglich die an der Grenzfläche trivialen Ausdrücke  $u_z = 0 = v_z$ . Durch anschließende Näherung der übrigen Randbedingungen bis zur niedrigsten Ordnung in  $\varepsilon$  ergibt sich damit insgesamt

$$\vec{v} = 0 = w \quad \text{bei } z = 0, \quad (2.41)$$

$$\text{sowie } h_t = w - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} h + Q_{\text{KE}} \quad (2.42)$$

$$\text{und } p = -\gamma \Delta h - (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h) \quad \text{bei } z = h(\vec{r}, t). \quad (2.43)$$

Dabei wurden die Faktoren  $N^n := (1 + \varepsilon^2(\vec{\nabla} h)^2)^{-n}$  ebenfalls in  $\varepsilon$  entwickelt, sodass

$$N^n = 1 + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad \forall n.$$

Zur Lösung des Gleichungssystems (2.37)-(2.39), (2.41)-(2.43), wird Gl. (2.37) zunächst unter Berücksichtigung der Randbedingungen zweimal von 0 bis  $h$  in  $z$  integriert:

$$\vec{v} = \int_0^{h(\vec{r})} \int_0^{h(\vec{r})} [\vec{\nabla} p - G_0(\alpha, 0)^T] dz dz = \left( \frac{z^2}{2} - hz \right) [\vec{\nabla} p - G_0(\alpha, 0)^T]. \quad (2.44)$$

In Gl. (2.38) wird ein unbestimmtes Integral in  $z$  mit einer Integrationskonstante  $C$  gelöst, die sich unter Bezugnahme auf die Randbedingung (2.43) direkt bestimmen lässt:

$$p = -G_0 z + C,$$

sodass mit (2.43) gilt:

$$\begin{aligned} C &= G_0 h - \gamma \Delta h - (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h) \\ \Rightarrow p &= -\gamma \Delta h - (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h) + G_0(h - z). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Weitergehend kann die Kontinuitätsgleichung (2.39) ebenfalls in  $z$  von 0 bis  $h$  integriert werden, sodass

$$w = - \int_0^{h(\vec{r})} [\vec{\nabla} \cdot \vec{v}] dz = -\vec{\nabla} \cdot \int_0^{h(\vec{r})} \vec{v} dz + \vec{v}|_{z=h} \cdot \vec{\nabla} h. \quad (2.46)$$

Setzt man den gefundenen Ausdruck (2.46) für  $w$  in die kinematische Randbedingung (2.42) ein, erhält man

$$h_t = -\vec{\nabla} \cdot \int_0^{h(\vec{r})} \vec{v} dz + Q_{KE} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + Q_{KE}. \quad (2.47)$$

Dabei wird der zunächst allgemeine zweidimensionale Fluss über

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \int_0^{h(\vec{r})} \vec{v}(\vec{r}^{(3)}, t) dz \quad (2.48)$$

definiert.

Schlussendlich kann das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}$  in Gl. (2.47) bzw. (2.48) durch den Ausdruck (2.44) ersetzt und das Integral gelöst werden. Weitergehendes Einsetzen der Bestimmungsgleichung (2.45) für den Druck  $p$  ergibt

$$h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ \frac{h^3}{3} [\vec{\nabla} (\gamma \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h) - G_0 h) + G_0(\alpha, 0)^T] \right\} + Q_{KE}. \quad (2.49)$$

Die so definierte *quasi-lineare partielle Differentialgleichung vierten Grades* liefert ein erstes zusammenfassendes Ergebnis des hier eingeführten Dünnfilm-Modells. Da der orts-unabhängige Derjaguin-Druck  $\Pi(h)$  ausgehend von Gl. (2.49) zunächst in allgemeiner Form gemäß Gl. (2.20) vorliegt, wurde dieser – wie bereits erwähnt – zunächst ad hoc

gemäß des Drucks  $p$  skaliert. Durch eine Reskalierung der Form

$$\begin{aligned} t &= [9h_A\eta/25\theta_{\text{Gl}}^4\gamma]\tilde{t} & h &= [h_A]\tilde{h} & \vec{r} &= [\sqrt{3/5}h_A/\theta_{\text{Gl}}]\vec{r} \\ G_0 &= [5\theta_{\text{Gl}}^2\gamma/3h_A^2\varrho]\tilde{G}_0 & \alpha &= [\theta_{\text{Gl}}\sqrt{5/3}]\tilde{\alpha} & Q_{\text{KE}} &= [25\theta_{\text{Gl}}^4\gamma/9\eta]\tilde{Q}_{\text{KE}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

werden die dimensionslosen Größen mit der Höhe der Adsorptionsschicht  $h_A$  und dem Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_{\text{Gl}}$  – und damit  $A$  und  $B$  – in Relation gebracht. Dabei sind die dimensionslosen Größen analog zu Tab. 2.1 mit Tilden gekennzeichnet. Der zunächst allgemein eingeführte Kleinheitsparameter  $\varepsilon$  kann somit zu  $\varepsilon = \theta_{\text{Gl}}\sqrt{5/3}$  spezifiziert werden, sodass auch der Derjaguin-Druck  $\Pi(h)$  folglich in einer entdimensionalisierten Form

$$\Pi(h) = -\frac{1}{h^3} + \frac{1}{h^6} \quad (2.51)$$

vorliegt. Um die Gleichung zurück in ihre dimensionsbehaftete Form zu überführen, müssen also zunächst die Konstanten  $A$  und  $B$  und damit  $h_A$  und  $\theta_{\text{Gl}}$  spezifiziert und die physikalischen Größen gemäß Tab. 2.1 zurück skaliert werden.

Die Entwicklungsgleichung für das Höhenprofil eines dünnen Films – die sogenannte *Dünnschicht-Gleichung* – ergibt sich nach Anwendung der Reskalierung (2.50) auf Gl. (2.49) schlussendlich zu

	$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) + Q_{\text{KE}},$	
mit dem <i>Fluss</i>	$\vec{J}(\vec{r}, t) = Q(h) \left[ \vec{\nabla} \mathcal{P}(\vec{r}) + \vec{\chi} \right],$	
der <i>Mobilität</i>	$Q(h) = \frac{h^3}{3},$	(2.52)
dem <i>Druck</i>	$\mathcal{P}(\vec{r}) = \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h) - G_0 h$	
und der <i>Triebkraft</i>	$\vec{\chi}(h) = G_0(\alpha, 0)^T.$	

Neben dem Laplace-Druck  $\Delta h$  und dem lokalen Derjaguin-Druck  $(1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h)$  kann der Term  $-G_0 h$  als *hydrostatischer Druck* identifiziert werden. Dieser hat die größte Potenz von  $h$  und ist für hinreichend dünne Filme zusammen mit dem Faktor  $G_0$ , der typischerweise zu  $G_0 = 10^{-3}$  gewählt wird, ebenfalls klein. Im Rahmen der Rechnungen im Ergebnisteil dieser Arbeit wird dieser Druckterm also vernachlässigt. Für Systeme, in denen die Filmhöhe über dem Substrat sehr große Werte annehmen kann, ist der hydrostatische Druck dagegen essentiell und muss berücksichtigt werden. Ein Beispiel ist ein aus einem Flüssigkeitsbad gezogenes Substrat, das in einem gezogenen Meniskus (engl.: *dragged meniscus*) an der Kontaktlinie resultiert (s. Anh. B.6 u. [41, 61, 158, 159, 192, 197]).

Die *Mobilität*  $Q(h) = h^3/3$  resultiert hier direkt aus der Haftbedingung an der Substrat-Flüssigkeit-Grenzfläche, die in Gl. (2.49) eingeht. Alternativ kann eine sogenannte *Schlupflänge* (engl.: *slip length*) an der Grenzfläche eingeführt werden, sodass die Mobilität im Wesentlichen durch weitere Terme mit niedrigeren Potenzen in  $h$  erweitert wird [20, 57, 80, 134]. Diese Fälle werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht weiter betrachtet.

Der Kondensationsterm  $Q_{KE}$  wird darüber hinaus bis zu diesem Punkt als allgemein aufgefasst. Für eine vollständige Definition der Dünnschicht-Gleichung kann dieser durch verschiedene Ansätze spezifiziert werden [176]. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ansatz wird in Kap. 2.2 erläutert.

### Exkurs: Berechnung des Geschwindigkeitsfelds aus der Dünnschicht-Gleichung

Die gewonnene Gl. (2.52) beschreibt die zeitliche Entwicklung des zweidimensionalen skalaren Felds  $h(\vec{r}, t)$  als Resultat einer inneren Dynamik und enthält folglich keine expliziten Informationen bzgl. des zugrunde liegenden Vektorfelds  $\vec{v}^{(3)}(\vec{r}^{(3)}) = (\vec{v}(\vec{r}^{(3)}), w(\vec{r}^{(3)}))^T$ . Dennoch kann das zweidimensionale Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}(\vec{r}^{(3)})$  ausgehend von Gl. (2.45) für ein bekanntes Höhenprofil direkt berechnet werden:

$$\vec{v}(\vec{r}^{(3)}) = \left( \frac{z^2}{2} - zh(\vec{r}) \right) \left[ \vec{\nabla} \mathcal{P}(\vec{r}) + \vec{\chi} \right]. \quad (2.53)$$

Die dritte Komponente des Felds kann dann mithilfe der Kontinuitätsgleichung (2.39) bestimmt werden:

$$w = - \int \left[ \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right] dz. \quad (2.54)$$

Mit dem in Gl. (2.52) spezifizierten Druck ergibt sich unter Vernachlässigung des hydrostatischen Terms also insgesamt:

$$\vec{v} = \left( \frac{z^2}{2} - hz \right) \left[ \vec{\nabla} (\Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h)) + G_0(\alpha, 0)^T \right]. \quad (2.55)$$

$$\text{und } \vec{v}^{(3)} = \left( \vec{v}, - \int \left[ \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right] dz \right)^T. \quad (2.56)$$

Ausgehend von dem in Gl. (2.55) bzw. (2.56) bestimmten Geschwindigkeitsfeld kann darüber hinaus die *lokale Dissipation*  $\mathcal{D}(\vec{r}, t)$  innerhalb eines Flüssigkeitsfilms mit dem Höhenprofil  $h(\vec{r}, t)$  berechnet werden. Bezugnehmend auf den viskosen Term

$$\tau_V = \eta \left( \vec{\nabla}^{(3)} \vec{v}^{(3)} + (\vec{\nabla}^{(3)} \vec{v}^{(3)})^T \right) = 2\eta e_{ij}, \quad (2.57)$$

$$\text{mit } e_{ij} := \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.58)$$

des Spannungstensors  $\boldsymbol{\tau}$  in Gl. (2.4) ergibt sich die lokale *viskose* Dissipation (engl. *viscous dissipation of energy*) in drei Dimensionen nach [2] zu

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{3D}(\vec{r}^{(3)}, t) = 2\eta \sum_{i,j}^3 (e_{ij})^2 = \eta [2u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 + v_x^2 + 2v_y^2 + v_z^2 \\ + w_x^2 + w_y^2 + 2w_z^2 + 2(u_y v_x + u_z w_x + v_z w_y)] . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Dabei bezeichnet  $e_{ij}$  den *Dehnungstensor*. Das so berechnete Feld gibt enthält also bspw. Informationen über die Bereiche innerhalb eines rutschenden Tropfen, in denen viel oder wenig Energie in Form von Reibung dissipiert, d.h. umgesetzt, wird.

Die berechneten Terme proportional zu den Geschwindigkeitsgradienten sind nach der in Tab. 2.1 eingeführten Skalierung von Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ ,  $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$  und  $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$ . Unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$  und höher vereinfacht sich der Ausdruck für die Dissipation zu

$$\mathcal{D}_{3D}(\vec{r}^{(3)}, t) = u_z^2 + v_z^2 = \vec{v}_z(\vec{r}^{(3)})^2 . \quad (2.60)$$

Dabei wird die Viskosität  $\eta$  in die oben beschriebene Skalierung absorbiert. Zur Visualisierung der lokalen Dissipation im Ergebnisteil dieser Arbeit wird weitergehend über die dritte Raumdimension integriert, sodass sich eine zweidimensionale Projektion berechnen und darstellen lässt:

$$\mathcal{D}(\vec{r}, t) = \int_0^{h(\vec{r})} \mathcal{D}_{3D}(\vec{r}^{(3)}, t) dz = \int_0^{h(\vec{r})} \vec{v}_z(\vec{r}^{(3)})^2 dz = Q(h) \left[ \vec{\nabla} \mathcal{P}(\vec{r}) + \vec{\chi} \right]^2 . \quad (2.61)$$

Mit dem in Gl. (2.52) gegebenen Druck sind die im späteren Verlauf relevanten Größen dann insgesamt durch

$$\mathcal{D}(\vec{r}, t) = \frac{h^3}{3} \left[ \vec{\nabla} (\Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h)) + G_0(\alpha, 0)^T \right]^2 \quad (2.62)$$

$$\text{und } \bar{\mathcal{D}}[h] := \int_{\Omega} \mathcal{D}(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (2.63)$$

gegeben. Dabei ist  $\bar{\mathcal{D}}[h]$  die *globale Dissipation*, d.h. die Gesamtdissipation auf einem Gebiet  $\Omega$ , oder, um das Beispiel des rutschenden Tropfens aufzugreifen, ein Maß für die Gesamtenergie, die in Reibung umgesetzt wird.

## 2.2 Freie Energie & Gradientendynamik

Die Dünnsfilm-Gleichung (2.52) kann neben der Darstellung als partielle Differentialgleichung in *Variationsform* (engl.: *variational form*) ausgedrückt werden [27, 85, 115, 176, 177]. Dabei wird der Druck  $\mathcal{P}(\vec{r})$  als Variation eines Funktionals  $\mathcal{F}[h]$  aufgefasst, das einer thermodynamischen *Freien Energie* entspricht. Man findet:

$$h_t = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \frac{\delta \mathcal{F}[h]}{\delta h} \right] - Q(h) \vec{\chi} \right\}}_{\text{konservierter Anteil}} + \underbrace{\beta_{\text{KE}} \left[ \frac{\delta \mathcal{F}[h]}{\delta h} + \mu_{\text{KE}} \right]}_{\text{nichtkonservierter Anteil}}. \quad (2.64)$$

Dabei ist die Freie Energie wie folgt definiert:

$$\mathcal{F}[h] := \int_{\Omega} \left[ \frac{1}{2} (\vec{\nabla} h)^2 + V(h) \right] d\vec{r},$$

$$\text{mit } V(h) = (1 + \xi g(\vec{r})) \left[ -\frac{1}{2h^2} + \frac{1}{5h^5} \right]. \quad (2.65)$$

Der erste Term, der einer Oberflächenenergie entspricht, resultiert in dem an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche auftretenden Laplace-Druck. Die Näherung der Krümmung im Sinne der Dünnsfilm-Gleichung entspricht dabei der entsprechenden Näherung des Oberflächenelements  $ds$ , d.h.

$$\mathcal{F}_{\text{Laplace}}[h] = \int_{\Omega} ds = \int_{\Omega} \sqrt{1 + (\vec{\nabla} h)^2} d\vec{r} \approx \int_{\Omega} \frac{1}{2} (\vec{\nabla} h)^2 d\vec{r}. \quad (2.66)$$

Der zweite Term ergibt sich direkt aus der Benetzungsennergie in Gl. (2.21). Die so definierte Gl. (2.64) lässt sich insgesamt in einen *konservierten* und einen *nichtkonservierten Anteil* aufspalten. Sind Flüsse durch die Grenzfläche  $h$  ausgeschlossen, in dem Kondensation und Evaporation vernachlässigt werden, verschwindet der nichtkonservierte Anteil der Gleichung und das Flüssigkeitsvolumen, d.h. die mittlere Filmhöhe

$$h_0 := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} h d\vec{r}, \quad (2.67)$$

definiert eine zeitliche Erhaltungsgröße.

Weitergehend ist  $h$  und damit auch  $Q(h)$  positiv semidefinit, sodass das oben beschriebene konservierte System einer *Potentialdynamik* bzgl. der *Potentialfunktion*  $\mathcal{F}[h]$  – dem *Ljapunow-Funktional* des Systems – unterliegt. Anschaulich wird  $h$  mit der Zeit also derart variiert, dass  $\mathcal{F}[h]$  stets minimiert wird.

Die Kondensation wird hier als Druckdifferenz zum externen Druck eingeführt und mit einer Rate  $\beta_{\text{KE}}$  sowie dem chemischen Potential der Dampfphase  $\mu_{\text{KE}}$  beschrieben. Anschaulich bedeutet dies, dass Flüssigkeit verdampft oder kondensiert, bis der Druck  $\mathcal{P}(\vec{r})$  den externen Druck  $\mu_{\text{KE}}$  erreicht hat [4, 5, 6, 58, 109, 126, 143, 149, 177, 185, 190]. Die Abhängigkeit vom lokalen Druck impliziert dabei Kondensationseffekte sowohl gemäß des



*Kelvin-Effekts*, d.h. durch die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche [139, 189], als auch gemäß der Benetzungseigenschaften des Substrats. Alternative Ansätze der Kondensation – z.B. durch Einbezug der Diffusion in der Gas-Phase [49, 51, 54] – werden in [176] zusammengefasst.

Für die Dünnsfilm-Gleichung mit der hier definierten Kondensation ergibt sich dann insgesamt:

$$\begin{aligned}
 & h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ \frac{h^3}{3} \left[ \vec{\nabla} \mathcal{P}(\vec{r}) + G_0(\alpha, 0)^T \right] \right\} + \beta_{\text{KE}} \left[ \mathcal{P}(\vec{r}) - \mu_{\text{KE}} \right], \\
 & \text{mit } \mathcal{P}(\vec{r}) = \triangle h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h).
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

## 2.3 Numerische Herangehensweisen

In diesem Unterkapitel wird ein kurzer Überblick der verwendeten numerischen Methoden und Herangehensweisen gegeben. Für die numerische Analyse wird die quasi-lineare partielle Differentialgleichung vierten Grades (2.52) unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks zunächst in zwei Gleichungen zweiten Grades aufgeteilt:

$$0 = \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h) - u \quad (2.69)$$

$$h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \left[ \vec{\nabla} u + \vec{\chi} \right] \right\} + \beta_{KE} [u - \mu_{KE}] . \quad (2.70)$$

Die erste Gleichung entspricht dabei einer Bestimmungsgleichung eines neuen Felds  $u(\vec{r})$ , das dem Druck  $\mathcal{P}(\vec{r})$  entspricht. Die zweite Gleichung definiert dann als quasi-lineare partielle Differentialgleichung zweiten Grades die eigentliche Zeitentwicklung des Höhenprofils  $h$ . Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die effiziente Kombination von numerischer Kontinuierung zur Untersuchung des statischen Problems und direkter numerischer Zeitsimulation zur Betrachtung der Dynamik. Sowohl Kontinuierung, als auch Zeitsimulation basieren auf der *Finite-Elemente-Methode* (kurz: *FEM*) [107].

### 2.3.1 Kontinuierung

Alle Ergebnisse der numerischen Kontinuierung werden mit dem MATLAB-Paket PDE2PATH gewonnen [48, 193]. Das allgemeine numerische Gebiet  $\Omega = [-l_x/2, l_x/2] \times [-l_y/2, l_y/2]$  wird dabei in ein uniformes Gitter aus  $N_x \times N_y$  Elementen diskretisiert. Als Elemente werden Lagrange-Dreieckselemente der Ordnung 1 verwendet. Die räumliche Auflösung im Rahmen der Kontinuierung wird dabei stets zu  $l_x/N_x = l_y/N_y = 0,78125$  gewählt.

Um stationäre Zustände, d.h. Lösungen mit  $h_t = 0$ , des Gleichungssystems (2.69)-(2.70) im Parameterraum zu verfolgen, wird eine *Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung* (engl.: *pseudo-arclength continuation*) [23, 45, 46, 47, 97] angewandt, im Zuge derer ein klassisches Newton-Verfahren genutzt wird [44]. Dabei müssen bewegte Lösungen mit  $\vec{\chi} \neq 0$  natürlich zunächst in ein mitbewegtes Bezugssystem überführt werden (s. Kap. 5.1 u. Anh. A.1).

Im Allgemeinen kann ein  $n$ -dimensionales Gleichungssystem mit einem beliebigen *Kontrollparameter*  $\lambda$  für stationäre Zustände  $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$  geschrieben werden als

$$(X_i)_t = 0 = G_i(X, \lambda) . \quad (2.71)$$

So kann bspw. für Gl. (2.69)-(2.70) mit  $n = 2$  eine stationäre Lösung  $(h, u)$  mit  $(h, u)_t = 0$  als Zustand  $(X_1^{(0)}, X_2^{(0)}, \lambda^{(0)}) := (u, h, \lambda)$  definiert werden.

Weitergehend kann gezeigt werden, dass jede reguläre Lösung der stationären Gleichung Teil einer *eindimensionalen differenzierbaren Mannigfaltigkeit*  $\mathcal{M}$  von Lösungen – ein sogenannter *Lösungsast* – im Parameterraum ist [97]. Unter dieser Annahme kann das Prinzip der *natürlichen Kontinuierung* (engl.: *natural continuation*) anschaulich zunächst

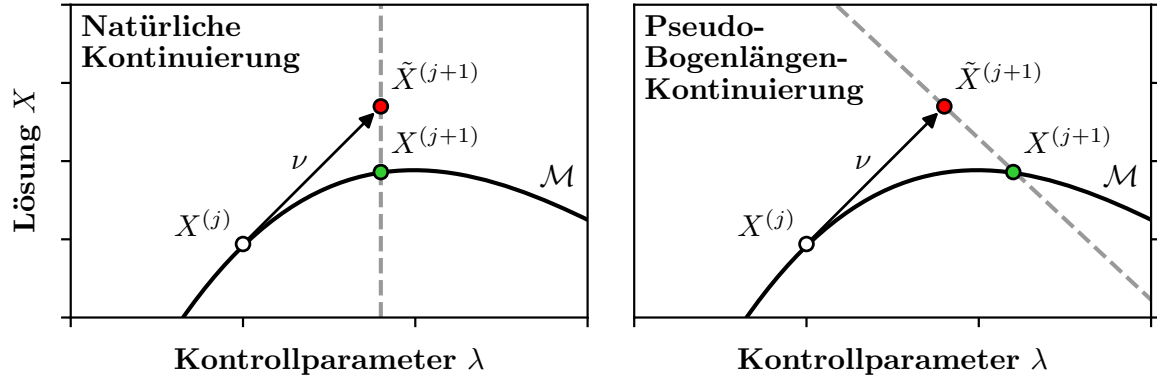


ABBILDUNG 2.6: Schematische Darstellungen einer Iteration in der natürlichen Kontinuierung (links) und Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung (rechts). In beiden Verfahren wird ausgehend von einer Startlösung  $X^{(j)}$  (○) eine Testlösung  $\tilde{X}^{(j+1)}$  (●) tangential zum Lösungsast  $\mathcal{M}$  berechnet, die durch das Newton-Verfahren – dargestellt durch den grauen Pfad – auf die exakte Lösung  $X^{(j+1)}$  (●) relaxiert wird. Durch die Erweiterung des zu lösenden Systems wird der Kontrollparameter im Zuge der Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung ebenfalls durch das Newton-Verfahren variiert, sodass Richtungswechsel in  $\lambda$  und Verfolgungen des Astes über Sattel-Knoten-Bifurkationen hinaus möglich sind.

wie folgt erklärt werden (vgl. Abb. 2.6): Ausgehend von der bekannten stationären Lösung  $X^{(j)} = (u^{(0)}, h^{(0)})$  zu einem Kontrollparameter  $\lambda^{(j)} = \lambda^{(0)}$  wird mit dem Tangentialvektor  $\nu(X^{(j)}) = X_{\lambda}^{(j)}$  ein Schritt der Länge  $\Lambda^{(j)}$  in positive oder negative  $\lambda$ -Richtung initiiert, sodass sich eine Testlösung

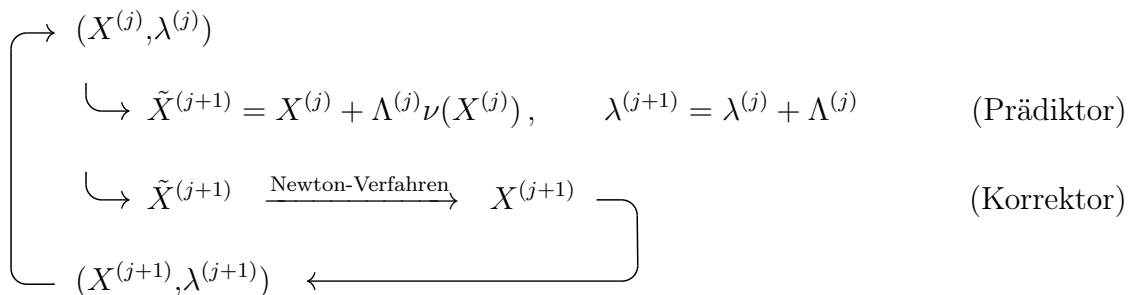
$$\tilde{X}^{(j+1)} = X^{(j)} + \Lambda^{(j)} \nu(X^{(j)}) \quad (2.72)$$

bzgl. des neuen Parameterwerts  $\lambda^{(j+1)}$  ergibt. Der Tangentialvektor kann dabei für Gleichungssysteme der Form (2.71) in jedem Punkt  $j$  über Differentiation bestimmt werden:

$$0 = \frac{dG_i(X^{(j)}, \lambda^{(j)})}{d\lambda} = (G_i)_{X^{(j)}} X_{\lambda}^{(j)} + (G_i(X^{(j)}, \lambda^{(j)}))_{\lambda} \quad (2.73)$$

$$\Leftrightarrow X_{\lambda}^{(j)} = -\frac{(G_i(X^{(j)}, \lambda^{(j)}))_{\lambda}}{(G_i)_{X^{(j)}}} := \nu(X^{(j)}). \quad (2.74)$$

Ist die Testlösung  $\tilde{X}^{(j+1)}$  bekannt, kann diese durch eine klassische Newton-Methode auf die exakte Lösung  $X^{(j+1)}$  relaxiert werden. Dabei kann die Relaxation bei fixiertem Kontrollparameter als senkrechter Pfad in der  $(X, \lambda)$ -Ebene veranschaulicht werden (s. Abb. 2.6). Insgesamt ergibt sich damit ein rekursiver Algorithmus der Form:



Dieser erlaubt eine sukzessive, d.h. iterative, Berechnung des Lösungsastes. Die Schrittweite  $\Lambda^{(j)}$  wird dabei durch eine zusätzliche *Schrittweitenkontrolle* (engl.: *step-size control*) angepasst, sodass diese bspw. im Falle eines nicht – oder nur langsam – konvergierenden Newton-Verfahrens reduziert wird. Vorzeichenwechsel, d.h. Änderungen der Richtung, sind dabei allerdings nicht ohne Weiteres möglich. Richtungswechsel des Lösungsastes im Parameterraum, die im Fall einer *Sattel-Knoten-Bifurkation* auftreten, können daher nicht durch die natürliche Kontinuierung verfolgt werden.

Um Lösungsäste über eine Sattel-Knoten-Bifurkation hinaus – d.h. in Bereichen, in denen zu einem gegebenen  $\lambda$  zwei oder mehr unterscheidbare Lösungen existieren – eindeutig verfolgen zu können, wird zunächst die *Bogenlänge*  $s$  als neuer Parameter eingeführt. Der Kontrollparameter  $\lambda$  wird darüber hinaus als freier Parameter mit der Lösung  $X$  in einem neuen Lösungsfeld  $Y$  zusammengefasst:

$$Y := (X, \lambda). \quad (2.75)$$

Um weiterhin ein eindeutig bestimmtes Gleichungssystem zu erhalten, wird  $G(Y)$  ebenfalls durch eine Bedingung, d.h. durch die Gleichung  $g(Y, s) = 0$ , erweitert. Für kleine Schritte  $\Lambda$  im Kontrollparameter  $\lambda$  und somit ebenfalls kleine Schritte  $S$  in der Bogenlänge  $s$  ergibt sich die lokale Näherung

$$(\Delta X)^2 + \Lambda^2 \approx S^2. \quad (2.76)$$

Damit kann weitergehend

$$(\Delta X)^2 = (X^{(j+1)} - X^{(j)}) \frac{X^{(j+1)} - X^{(j)}}{S} S \approx (X^{(j+1)} - X^{(j)}) X_s S \quad (2.77)$$

$$\text{sowie } \Lambda^2 = (\lambda^{(j+1)} - \lambda^{(j)}) \frac{\lambda^{(j+1)} - \lambda^{(j)}}{S} S \approx (\lambda^{(j+1)} - \lambda^{(j)}) \lambda_s S \quad (2.78)$$

genähert und die zusätzliche Bedingung wie folgt abgeleitet werden:

$$g(Y, s) = (X^{(j+1)} - X^{(j)}) X_s + (\lambda^{(j+1)} - \lambda^{(j)}) \lambda_s - S = 0. \quad (2.79)$$

Das zu lösende System ist damit also insgesamt gegeben durch:

$$F(Y, s) := (G(Y), g(Y, s)) = 0. \quad (2.80)$$

Die grundsätzlichen Überlegungen und der rekursive Algorithmus können analog zur natürlichen Kontinuierung auf das so definierte erweiterte System mit dem Parameter  $s$ , der Lösung  $Y$  und der Gleichung  $F(Y, s) = 0$  angewandt werden, sodass eine Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung – auch *Keller-Methode* genannt – durchgeführt wird. Anschaulich wird, wie in Abb. 2.6 dargestellt, der Kontrollparameter bei der Relaxation durch das Newton-Verfahren mit variiert, sodass auch Richtungswechsel in  $\lambda$  möglich sind. Dabei findet die Relaxation auf die exakte Lösung nicht senkrecht in der  $(X, \lambda)$ -Ebene,

sondern aufgrund des gewählten Ansatzes der Bogenlänge in Gl. (2.76) orthogonal zum Tangentialvektor  $\nu(X^{(j)})$  statt. Das hier gezeigte Verfahren kann darüber hinaus zur *Moore-Penrose-Kontinuierung* erweitert werden, im Zuge derer die Richtung der Relaxation nach jedem Schritt des Newton-Verfahrens angepasst wird [97].

Für Systeme, die durch allgemeine Nebenbedingungen erweitert werden, kann dieses Schema der gleichzeitigen Erweiterung durch eine Bedingung, d.h. Gleichung, und eines freien Parameters ebenfalls angewandt werden. Da für das hier betrachtete System bspw. die zeitliche Volumenerhaltung der Ausgangsgleichung für eine Verfolgung stationärer Lösungen nicht gilt, muss diese durch die Nebenbedingung

$$0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} h \, d\vec{r} - h_0 \quad (2.81)$$

explizit implementiert werden. Dabei wird der Gleichung ein nicht physikalischer Parameter hinzugefügt, der automatisch während der Kontinuierung klein gehalten wird (s. Anh. B.5). Weitergehend sind Translationsmoden in translationsinvarianten Systemen – z.B. Gl. (2.69)–(2.70) mit periodischen Randbedingungen – zu unterdrücken. Andernfalls ergibt sich neben dem zu verfolgenden Lösungsast ein kontinuierliches Spektrum verschobener Lösungen mit äquivalenter Morphologie, sodass eine eindeutige Verfolgung des Astes unmöglich wird. Dies wird in zwei Raumdimensionen durch zwei weitere Nebenbedingungen gewährleistet, die die Projektion der Lösung im Schritt  $j$  auf die Translationen der Lösung im Schritt  $j - 1$  auf null setzen:

$$0 = \int_{\Omega} h^{(j)} h_x^{(j-1)} \, d\vec{r} = \int_{\Omega} h^{(j)} h_y^{(j-1)} \, d\vec{r}. \quad (2.82)$$

Der korrespondierende Parameter in der zugrunde liegenden Gleichung ist für diese Art der Nebenbedingung bspw. durch eine Advektionsgeschwindigkeit gegeben (s. Anh. B.4).

Zur numerischen Bestimmung der linearen Eigenwerte  $\lambda$  und zugehörigen Eigenfunktionen  $\mathcal{E}(\vec{r})$  einer stationären Lösung  $h(\vec{r})$  wird das lineare Eigenwertproblem

$$0 = (\mathcal{L}[h] - \lambda)\mathcal{E}. \quad (2.83)$$

gelöst. Der lineare Operator ist dabei durch

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[h]\mathcal{E} = & -\vec{\nabla} \cdot \left[ \mathcal{E} Q_h(h) \vec{\nabla} [\Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h)] \right. \\ & \left. + Q(h) \vec{\nabla} [\Delta \mathcal{E} + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi_h(h) \mathcal{E}] + \bar{\chi}_h \mathcal{E} \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

gegeben und wird darüber hinaus im Rahmen der numerischen Kontinuierung zur analytischen Bestimmung des Tangentialvektors genutzt.

Weitere Details zum Aufbau der MATLAB-Programme und Kontinuierungsprozesse mit PDE2PATH sowie zur Implementierung der hier betrachteten Gleichungen können dem im Anh. B befindlichen *Münsteranian* PDE2PATH *Tutorial* und der offiziellen Anleitung [48, 193] entnommen werden.

### 2.3.2 Direkte Numerik (Zeitsimulation)

Die Ergebnisse der direkten numerischen Zeitsimulation werden im Rahmen des open source C++ frameworks DUNE-PDELAB erzeugt [11, 12, 13, 26]. Aufbauend auf die grundsätzliche Implementierung der Dünnsfilm-Gleichung durch *Markus Wilczek* und *Walter Tewes* (s. z.B. [56, 196, 197]) wird die Gleichung gemäß Gl. (2.52) oder (2.69) mit (2.70) im Wesentlichen durch den Kondensationsterm erweitert.

Die Ausgangsgleichungen werden dabei in ihrer schwachen Formulierung mit allgemeinen Testfunktionen  $\varphi_h$  und  $\varphi_u$  implementiert. Die schwache Formulierung des Modells mit periodischen Randbedingungen ist dabei wie folgt gegeben:

$$0 = \int_{\Omega} -\vec{\nabla} h \cdot \vec{\nabla} \varphi_u + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h) \varphi_u - u \varphi_u \, d\vec{r} \quad (2.85)$$

$$0 = - \int_{\Omega} h_t \varphi_h \, d\vec{r} + \int_{\Omega} Q(h) \vec{\nabla} u \cdot \vec{\nabla} \varphi_h + \vec{\chi} \cdot \vec{\nabla} \varphi_h + \beta_{KE} [u \vec{\nabla} \varphi_h + \mu_{KE}] \, d\vec{r}. \quad (2.86)$$

Auch im Rahmen der Zeitsimulation wird das Gebiet  $\Omega$  in  $N_x \times N_y$  äquidistante Elemente diskretisiert. Hier werden quadratische Lagrange-Elemente der Ordnung 1 genutzt. Die Auflösung wird dabei für einzelnen Tropfen zu  $l_x/N_x = l_y/N_y = 1,56250$  und für die Ensembles zu  $l_x/N_x = l_y/N_y = 3,90625$  gewählt. Die iterative Zeitintegration wird mit einem impliziten Runge-Kutta-Verfahren zweiter Ordnung durchgeführt.

## KAPITEL DREI

---

# Entnetzung auf horizontalen homogenen Substraten

” *Simplicity is the most deceitful mistress  
that ever betrayed man.* “

---

– HENRY ADAMS,  
*The Education of Henry Adams, 1907.*

Dem ersten in dieser Arbeit analysierten System unterliegt ein *glattes horizontales Substrat*, dessen Oberfläche eine *homogene Benetzbarkeit* aufweist. Weitergehend wird für die Untersuchung von Entnetzungsprozessen eine *nicht flüchtige Flüssigkeit* (engl.: *non-volatile liquid*) angenommen. Des Weiteren werden die Schichtdicken als hinreichend klein angesehen, sodass der hydrostatische Druck vernachlässigbar ist. Im Sinne der Dünnfilm-Gleichung (2.52) bedeutet dies:

$$\begin{aligned} \text{Triebkraft:} \quad \alpha \rightarrow 0 &\Rightarrow \vec{\chi} \rightarrow 0, \\ \text{Kondensation:} \quad \beta_{\text{KE}} \rightarrow 0 &\Rightarrow Q_{\text{KE}} \rightarrow 0, \\ \text{Benetzbarkeit:} \quad \xi \rightarrow 0 &\Rightarrow \mathcal{P}(\vec{r}) \rightarrow \Delta h + \Pi(h). \end{aligned} \tag{3.1}$$

Insgesamt ergibt sich also die Entwicklungsgleichung

$$\boxed{h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + \Pi(h) \right] \right\}.} \tag{3.2}$$

Diese kann für stationäre Lösungen  $h$  mit  $h_t = 0$  durch zweimalige räumliche Integration wie folgt vereinfacht werden:

$$0 = \Delta h + \Pi(h) + \mu = \mathcal{P} + \mu. \tag{3.3}$$

Dabei entspricht die erste Integrationskonstante einem Fluss durch die Ränder des betrachteten Gebiets und ist für horizontale Substrate ohne extern aufgeprägten Fluss gleich null. Die zweite Integrationskonstante  $\mu \neq 0$  entspricht hier dem *Lagrange-Multiplikator* der Volumenerhaltung.

### 3.1 Analytische Rechnungen

#### 3.1.1 Lineare Stabilitätsanalyse

Damit ein zunächst flacher Film der Höhe  $h_0$ , der für beliebiges  $h_0$  eine stationäre Lösung von Gl. (3.2) darstellt, einen spontanen Entnetzungsprozess durchläuft, muss dieser linear instabil gegenüber infinitesimalen Störungen sein. Setzt man den Störungsansatz

$$h(\vec{r}, t) = h_0 + \varepsilon \exp \left[ \beta(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r} \right] + \text{c.c.} \quad (3.4)$$

in die Entwicklungsgleichung (3.2) ein, erhält man nach Entwicklung bis  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  (s. Anh. A.1)

$$\beta(|\vec{k}|) = -Q(h_0)\vec{k}^2 \left[ \vec{k}^2 - k_{\text{krit}}(h_0)^2 \right], \quad (3.5)$$

$$\text{mit } k_{\text{krit}}(h_0) = \sqrt{\Pi_h(h_0)} = \sqrt{-V_{hh}(h_0)} = \sqrt{\frac{3}{h_0^4} - \frac{6}{h_0^7}}. \quad (3.6)$$

Betrachtet man zunächst die Funktion  $k_{\text{krit}}(h_0)$ , ergibt sich eine Nullstelle bei  $h_0 = \sqrt[3]{2}$  (s. Abb. 3.2). Für Werte  $h_0 \geq \sqrt[3]{2}$ , sodass  $k_{\text{krit}} \geq 0$ , wird diese Größe im Folgenden als *kritische Wellenzahl* bezeichnet. Für  $h_0 < \sqrt[3]{2}$  ist  $k_{\text{krit}}$  dagegen rein imaginär und daher für Strukturbildungen nicht relevant. Betrachtet man die Wachstumsrate  $\beta(|\vec{k}|)$ , ist diese für  $h_0 < \sqrt[3]{2}$  stets negativ, sodass die homogene Lösung  $h(\vec{r}, t) = h_0$  *linear stabil* ist (s. Abb. 3.1). Der Fall  $h_0 = \sqrt[3]{2}$ , sodass  $k_{\text{krit}} = 0$ , resultiert in einem *marginal stabilen* Film. Für  $h_0 > \sqrt[3]{2}$  ergibt sich ein Intervall  $(0, k_{\text{krit}})$ , in dem

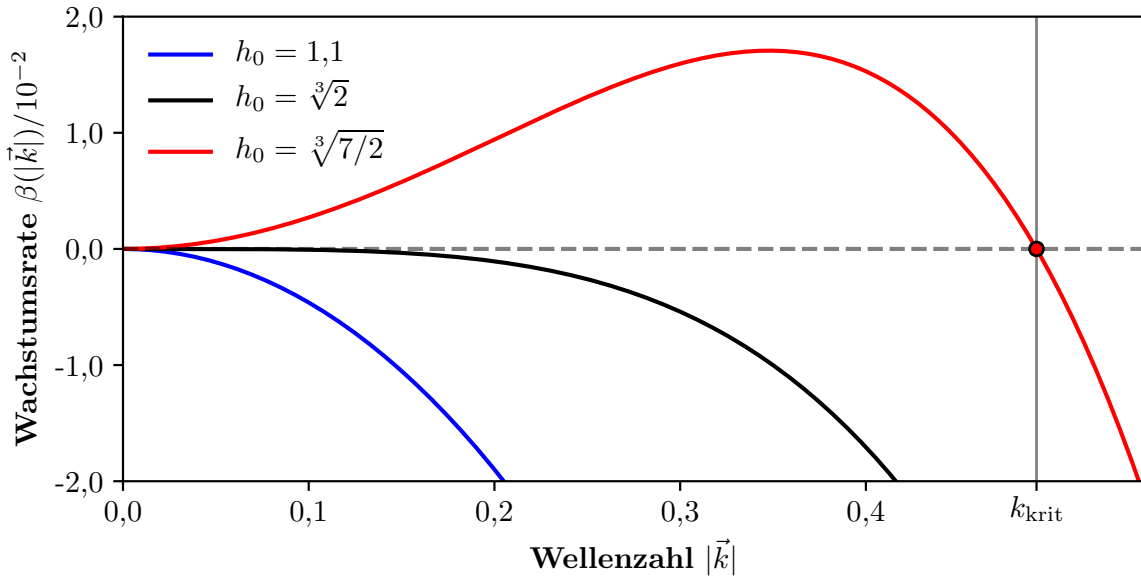


ABBILDUNG 3.1: Wachstumsrate  $\beta(|\vec{k}|)$  infinitesimaler Störungen  $\varepsilon \exp [\beta(|\vec{k}|)t + i\vec{k} \cdot \vec{r}] + \text{c.c.}$  auf homogenen Lösungen verschiedener Filmhöhe  $h_0$ . Gezeigt ist der linear stabile Fall  $h_0 = 1,1 < \sqrt[3]{2}$  in **blau**, der marginal stabile Fall  $h_0 = \sqrt[3]{2}$  in **schwarz** und der linear instabile Fall  $h_0 = \sqrt[3]{7/2} > \sqrt[3]{2}$  in **rot**. Letzterer ist darüber hinaus der Grenzfall maximaler kritischer Wellenzahl  $k_{\text{krit}} = k_{\text{krit}}^{\text{max}} \approx 0,4919$  (●). Der marginal stabile Fall zeichnet sich des Weiteren durch einen Bereich  $0 < |\vec{k}| \lesssim 0,1$  aus, in dem  $|\beta| \lesssim 10^{-4}$ .



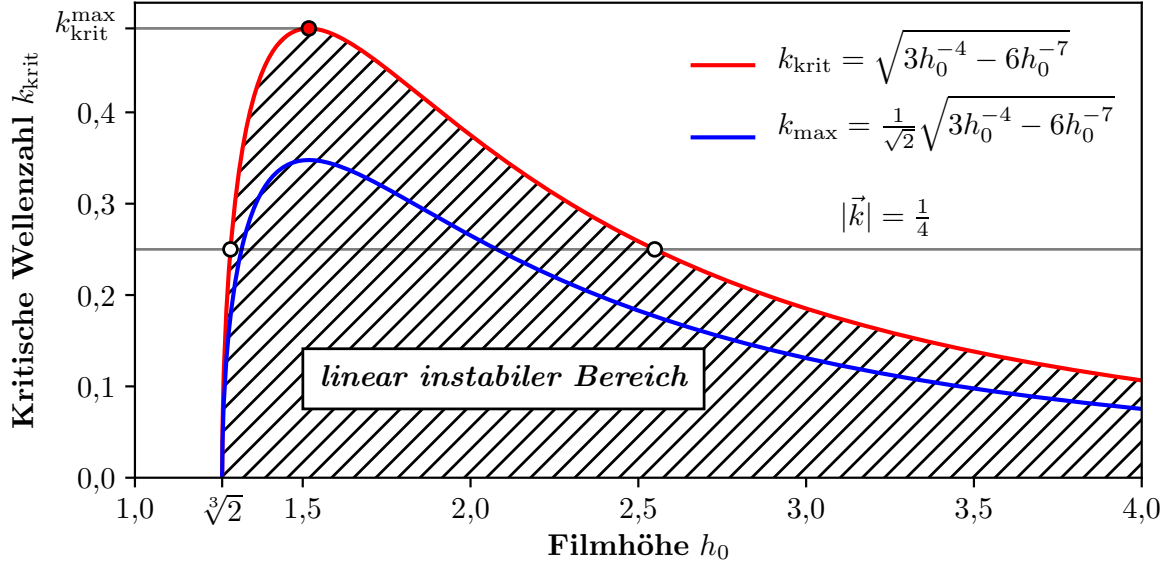


ABBILDUNG 3.2: Stabilitätsdiagramm in der  $(h_0, k_{\text{krit}})$ -Ebene. Die kritische Wellenzahl  $k_{\text{krit}}(h_0)$  (rot) definiert einen linear instabilen Parameterbereich für einen homogenen Film der Höhe  $h_0$  bzgl. Störungen mit Wellenzahlen  $|\vec{k}| < k_{\text{krit}}$ . Für eine spezifische Störung der Wellenzahl  $|\vec{k}| = 1/4$  lässt sich bspw. ein festes Intervall (○) aus instabilen Filmhöhen  $h_0$  berechnen und ablesen. Des Weiteren ist die Wellenzahl  $k_{\text{max}} = k_{\text{krit}}/\sqrt{2}$  maximaler Wachstumsrate in blau dargestellt.

$\beta(|\vec{k}| \in (0, k_{\text{krit}})) > 0$  gilt. Die homogene Lösung ist also gegenüber Störungen aus einem kontinuierlichen Band aus Wellenzahlen *linear instabil*. Da der linear instabile Bereich ausgehend von  $|\vec{k}| = 0$  anwächst, wird das vorliegende Szenario auch als *langwellige Instabilität* bezeichnet (vgl. [38]). Für die *Cahn-Hilliard-Gleichung* ein vergleichbares Szenario festgestellt werden [32, 33, 120]. Ein prominentes Beispiel für eine *kurzwellige Instabilität*, d.h. ausgehend von  $|\vec{k}| \neq 0$ , ist bspw. durch die *Swift-Hohenberg-Gleichung* gegeben (s. Anh. B.4 u. [170]).

Zweidimensionale Muster ergeben sich durch Überlagerungen von  $n$  Störungen gemäß Gl. (3.4) mit Wellenvektoren  $\vec{k}_i$ , sodass allgemein

$$h(\vec{r}, t) = h_0 + \varepsilon \sum_{i=1}^n \exp \left[ \beta(\vec{k}_i) t + \vec{k}_i \cdot \vec{r} \right] + \text{c.c.} \quad (3.7)$$

gilt. Die lineare Stabilität oder Wachstumsrate  $\beta(|\vec{k}|)$  bzgl. einer Wellenzahl  $|\vec{k}|$  bezieht sich also zunächst auf eine der in Gl. (3.7) überlagerten ebenen Wellen. Da in den folgenden Kapiteln neben eindimensionalen Streifen ( $n = 1$ ) ausschließlich quadratische ( $n = 2$ ,  $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$ ) und hexagonale ( $n = 3$ ,  $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ ) Muster analysiert werden, können die Wellenzahlen allgemein durch  $|\vec{k}| = |\vec{k}_i|$  ausgedrückt werden. Die betragsmäßige Wellenzahl eines zweidimensionalen Musters ist also nicht durch eine Überlagerung der betreffenden Wellenvektoren, sondern durch den Wellenvektor jeder der ebenen Wellen gegeben. Neben der Klassifizierung über die hier angewandte lineare Stabilitätsanalyse wird das Kriterium der *Ljapunow-Stabilität* herangezogen [147]. Wie in Kap. 2.2 erwähnt, existiert mit der freien Energie  $\mathcal{F}[h]$  ein Ljapunow-Funktional, das stets minimiert wird. Da die als linear stabil klassifizierten Lösungen mit  $h_0 <$

$\sqrt[3]{2}$  nicht zwangsläufig globale Minima der Freien Energie darstellen, sind diese zwar gegenüber infinitesimalen Störungen stabil, können allerdings durch hinreichend große Störungen in energetisch günstigere Zustände übergehen und werden daher als *metastabil* bezeichnet. Analog zu Entmischungsprozessen, wie sie bspw. durch die Cahn-Hilliard-Gleichung beschrieben werden, kann dieser Fall auch als *Entnetzung durch Nukleation* bezeichnet werden [25, 76, 77, 164, 184, 186]. Für Filme mit  $h_0 > \sqrt[3]{2}$  liegt neben dem energetischen Kriterium allgemein auch eine lineare Instabilität vor, sodass man von *spinodaler Entnetzung* spricht.

Anschaulich ausgedrückt muss eine Entnetzung stattfinden, wenn der Film linear instabil ist. Ist der Film linear stabil mit einem koexistenten entnetzten Zustand geringerer Energie, kann eine Entnetzung stattfinden, falls eine geeignete Modulation des Films auftritt. In realen System kann angenommen werden, dass eine Nukleation durch stochastische Fluktuationen spontan induziert werden kann [141, 156]. Im Experiment wird also in beiden Fällen eine Entnetzung – ohne künstliche Störung – stattfinden. Die charakteristischen Zeitskalen und Dynamiken dieser Prozesse sind allerdings deutlich voneinander zu unterscheiden.

Die dominierende Störung ist im Fall der spinodalen Entnetzung durch die Wellenzahl  $k_{\max} = k_{\text{krit}}/\sqrt{2}$  mit maximaler Wachstumsrate  $\beta$  gegeben. Diese ist ebenso wie die kritische Wellenzahl  $k_{\text{krit}}$  eine Funktion von  $h_0$  und nimmt für  $h_0 = \sqrt[3]{7/2}$  den Maximalwert

$$k_{\text{krit}}^{\max} = 3\sqrt[6]{\frac{2^4}{7^7}} \approx 0,4919 \quad (3.8)$$

an, wie in Abb. 3.2 dargestellt.

### 3.1.2 Schwach nichtlineare Stabilitätsanalyse

Zur Untersuchung der schwach nichtlinearen Dynamik und Statik können in der Nähe der Bifurkationen Amplitudengleichungen für die dominanten Moden hergeleitet werden. Diese liefern analytische Lösungen, mithilfe derer die numerischen Ergebnisse, d.h. die lokale Topologie der Lösungsäste, überprüft werden können. So ist bspw. der *sub-* oder *superkritische* Charakter der *Pitchfork-Bifurkationen* (dt.: *Heugabel-Bifurkationen*) für verschiedene Streifen- und Tropfenmuster analytisch bestimmbar, in dem die Gleichung der dominanten Amplitude in die Normalform der Pitchfork-Bifurkation gebracht wird.

Der allgemeine Ansatz für das Höhenprofil  $h(\vec{r})$  und das chemische Potential  $\mu$  im stationären Fall ist dabei zunächst durch

$$h(\vec{r}) = h_0 + \varepsilon^2 \kappa + \sum_{n=1}^3 \varepsilon^n A_n \exp \left[ i n \vec{k} \cdot \vec{r} \right] + \text{c.c.} \quad \text{sowie} \quad \mu = \mu_0 + \varepsilon^2 \mu_2 \quad (3.9)$$

geben. Dabei ist  $\kappa$  die Variation der mittleren Filmhöhe  $h_0$  als primärer Parameter, sodass die betreffende Bifurkation bei  $\kappa = \mu_2 = 0$  lokalisiert ist. Die Größen  $A_n$  repräsentieren dabei die zu den superharmonischen Störungen der Ordnung  $n$  zugehörigen Amplituden. In der allgemeinen Vorgehensweise der in Anh. A.2 durchgeführten Rechnung wird nun

der Ansatz (3.9) in die betreffende stationäre Gleichung eingesetzt und mit der Forderung, dass diese in allen Ordnungen von  $\varepsilon$  bzw. unabhängig für alle Terme  $\sim \exp[i n \vec{k} \cdot \vec{r}]$  erfüllt sein muss, gelöst. Dabei werden die Terme mit aufsteigender Ordnung sukzessive durch Projektion auf die betreffenden Moden separiert und aufgelöst. Beschränkt man die Rechnung auf eine Raumdimension, ergibt sich durch die beschriebene Vorgehensweise für die Amplitude der fundamentalen Mode schlussendlich die Gleichung

$$0 = \kappa A_1 + \underbrace{\frac{1}{24} \left[ \frac{3\Pi_{hhh}(h_0)}{\Pi_{hh}(h_0)} + \frac{\Pi_{hh}(h_0)}{\Pi_h(h_0)} \right]}_{:=\delta(h_0)} A_1^3. \quad (3.10)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der Normalform der Pitchfork-Bifurkation, kann der Koeffizient  $\delta$  als relevante Größe zur Bestimmung des sub- oder superkritischen Charakters in Abhängigkeit von  $h_0$  und  $\kappa$  als primärer Parameter identifiziert werden. Dabei ist die Bifurkation subkritisch für  $\delta > 0$  und superkritisch für  $\delta < 0$ . Der Übergang kann mit der Forderung  $\delta(h_0) = 0$  zu

$$h_0 = \sqrt[3]{\frac{1}{19} [71 - 3\sqrt{102}]} \approx 1,289 \quad \text{sowie} \quad \sqrt[3]{\frac{1}{19} [71 + 3\sqrt{102}]} \approx 1,747 \quad (3.11)$$

bestimmt werden. Insgesamt ergeben sich für die Streifenlösungen also superkritische Pitchfork-Bifurkationen für  $1,289 \lesssim h_0 \lesssim 1,747$  und subkritische Bifurkationen für  $h_0 \lesssim 1,289$  sowie  $h_0 \gtrsim 1,747$ .

### 3.2 Kontinuierung

Betrachtet man die Gleichung stationärer Lösungen (3.3), erfüllt eine homogene Lösung mit mittlerer Filmhöhe  $h_0$  stets die Bedingung  $\Pi(h_0) = -\mu$  und ist damit analytisch bestimmbar. Durch Anwendung von Kontinuierungsalgorithmen (s. Kap. 2.3.1) kann diese des Weiteren durch den funktionalen Zusammenhang unter Variation von  $\mu$  in der mittleren Filmhöhe verändert und verfolgt werden.

Das Auftreten bzw. Abzweigen von nichthomogenen Lösungen für verschiedene Filmhöhen hängt für ein endlich ausgedehntes Simulationsgebiet von den gewählten Randbedingungen ab. Im Unterschied zu einem unendlich ausgedehnten Gebiet, in dem der Film gegenüber einem kontinuierlichen Band aus Wellenzahlen (vgl. Abb. 3.1) instabil ist, sind in einem endlichen Gebiet nur Wellenzahlen möglich, deren zugehörige Mode die Randbedingungen erfüllt. Die kritische Wellenzahl  $k_{\text{krit}}$  gibt für die entsprechende Filmhöhe  $h_0$  also nicht zwangsläufig die dominante destabilisierende Mode, sondern eine obere Schranke für die Wellenzahlen möglicher Störungen und Muster an.

Die numerischen Rechnungen in diesem Kapitel werden allgemein auf Gebieten  $\Omega = [-l_x/2, l_x/2] \times [-l_y/2, l_y/2]$  mit *Neumann-Randbedingungen* an allen Rändern, d.h.  $\vec{\nabla}_\perp h(\vec{r}) = 0 \quad \forall \quad \vec{r} \in \partial\Omega$ , durchgeführt [64]. Dabei definiert  $\vec{\nabla}_\perp$  den auf den Normalenvektor des Rands projizierten Gradienten. Da sich Lösungen auf diesem Gebiet durch Spiegelung an den Gebietsrändern zu äquivalenten Lösungen auf einem Gebiet  $\Omega_e = [-l_x, l_x] \times [-l_y, l_y]$  mit *periodischen Randbedingungen* erweitern lassen [37], werden zur Klassifizierung und Visualisierung der Lösungen stets zuletzt genannt Äquivalente genutzt.

#### 3.2.1 Quadratische Tropfenmuster

Für quadratische Gebiete mit  $l_x = l_y$  und den vorgegebenen Randbedingungen ergeben sich zunächst zwei Arten von *primären*, d.h. *direkt* aus der homogenen Lösung abzweigenden, Lösungsästen und Mustern:

*Si:* Quasi-eindimensionale *Streifenmuster* mit  $|\vec{k}_1| \neq 0$  und  $|\vec{k}_2| = 0$

*Qi:* *Quadratische Tropfenmuster* mit  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| \neq 0$

Die Wellenvektoren  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  sind dabei aufgrund der Randbedingungen stets orthogonal zueinander. Die Analyse beschränkt sich im Rahmen dieser Arbeit also stets auf die Streifen und quadratischen Tropfenmuster, sodass die Vektoren, wie in Kap. 3.1.1 erwähnt, darüber hinaus betragsmäßig gleich sind. Die für allgemeine rechteckige Gebiete auftretenden rhombischen Muster werden darüber hinaus in Kap. 3.2.2 beschränkt auf den hexagonalen Fall betrachtet.

Nimmt man zunächst einen flachen Film mit  $h_0 = \sqrt[3]{7/2}$ , sodass  $k_{\text{krit}} = k_{\text{krit}}^{\text{max}}$ , auf einem Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$  an, können alle unter Einbezug der Randbedingungen möglichen Muster durch ihre Wellenzahlen bestimmt und in Abb. 3.3 bzw. Tab. 3.1 dargestellt werden (vgl. Gl. (3.8) u. Abb. 3.2). Die Ziffern bezeichnen dabei die Anzahl  $i$  der Streifen oder Tropfen auf dem erweiterten Gebiet  $\Omega_e$ , sodass bspw. S2 eine Lösung

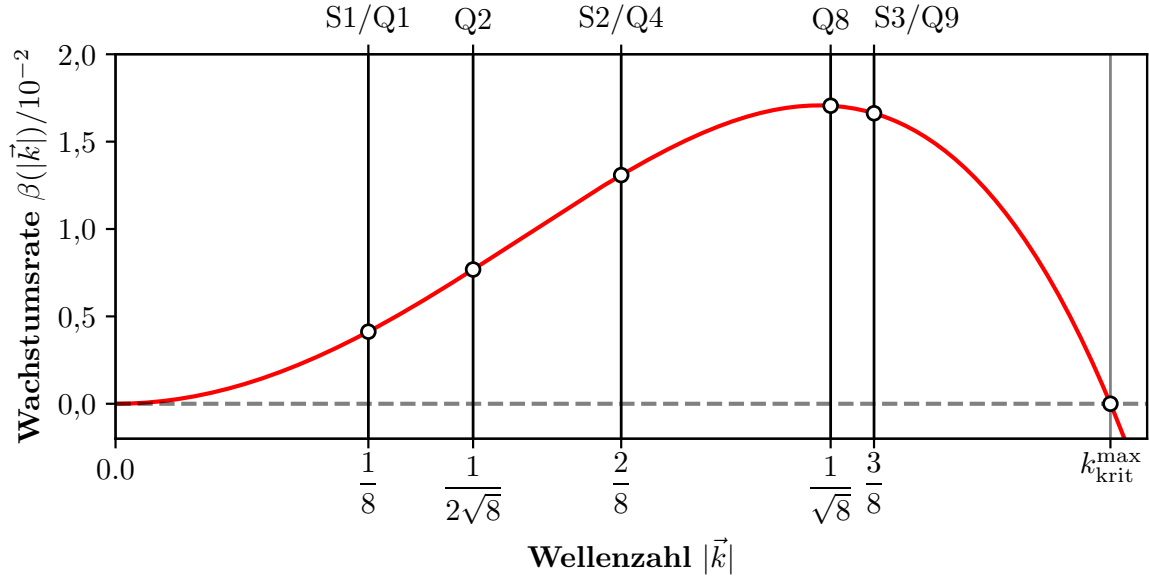


ABBILDUNG 3.3: Wachstumsrate (rot) analog zu Abb. 3.1 für  $h_0 = \sqrt[3]{7/2}$ . In schwarz sind die Wellenzahlen der möglichen Streifen- und Tropfenmuster auf einem quadratischen Gebiet  $\Omega = [-l_x/2, l_x/2]^2$  mit  $l_x = 8\pi$  und Neumann-Randbedingungen eingezeichnet.

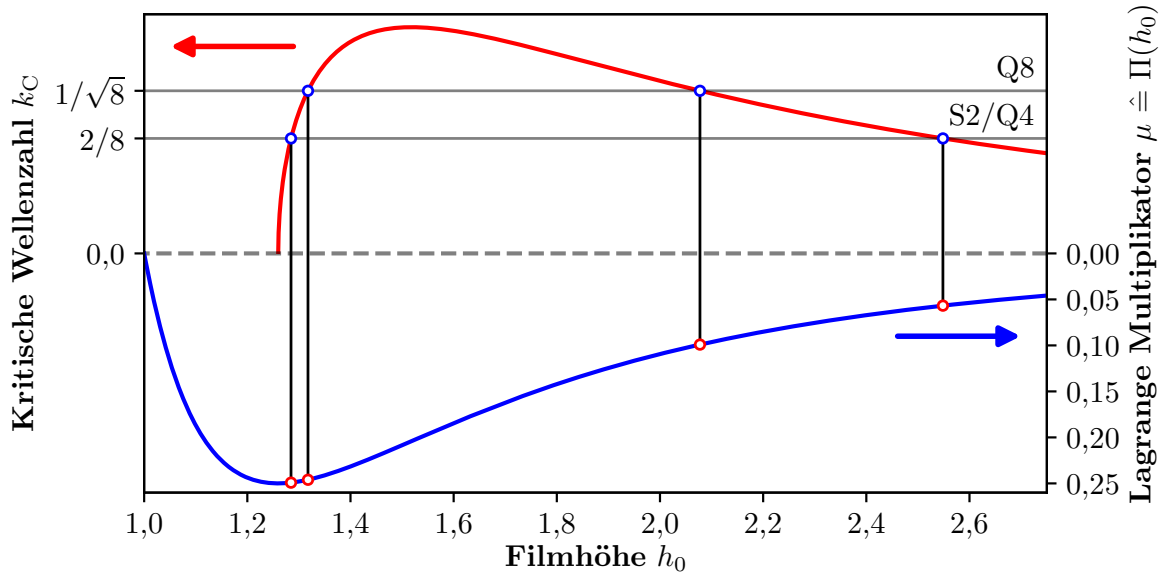


ABBILDUNG 3.4: Stabilitätsdiagramm mit Bifurkationen (red circles) der Lösungen S2/Q4 und Q8 aus der Kontinuierung des homogenen Films. Die Filmhöhen (blue circles), an denen die Bifurkationen auftreten, lassen sich direkt aus Gl. (3.6) mit der Bedingung  $k_{krit} = |\vec{k}|$  für die entsprechenden Wellenzahlen der Muster analytisch bestimmen.

mit zwei Streifen in  $\Omega_e$  oder mit einem Streifen in  $\Omega$  bezeichnet. Verfolgt man nun die homogene Lösung unter Variation von  $h_0$ , findet sich zu jeder in Abb. 3.3 gekennzeichneten Wellenzahl eine Pitchfork-Bifurkation, an der eine oder mehrere Lösungen abzweigen. Durch die Kontinuierung in der mittleren Filmhöhe  $h_0$  wird die kritische Wellenzahl  $k_{krit}$  nach Gl. (3.6) ebenfalls variiert. Verändert sich der Wert von  $k_{krit}$ , wechselt die Wachstumsrate  $\beta(|\vec{k}|)$  eines gegebenen Musters und damit einer der Eigenwerte des linearen Operators des Systems bei  $k_{krit} = |\vec{k}|$  das Vorzeichen. Bezogen auf Abb. 3.2 berechnen sich die Werte von  $h_0$  der Bifurkationen also analytisch direkt aus den Wellenzahlen der entsprechenden Muster. Diese Relation ist exemplarisch in Abb. 3.4 für die zwei Wellenzahlen der Muster









	$ \vec{k} $	Symmetrien		$ \vec{k} $	Symmetrien
 (S1)	$\frac{2\pi}{2 \cdot 8\pi}$	$T_{2l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$	 (Q1)	$\frac{2\pi}{2 \cdot 8\pi}$	$T_{2l_x}^{(x)}, T_{2l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{2}}, S^{(xy)}$
			 (Q2)	$\frac{2\pi}{\sqrt{2} \cdot 8\pi}$	$T_{2l_x}^{(x)}, T_{2l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{2}}, S^{(xy)}$
 (S2)	$\frac{2\pi}{1 \cdot 8\pi}$	$T_{l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$	 (Q4)	$\frac{2\pi}{1 \cdot 8\pi}$	$T_{l_x}^{(x)}, T_{l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{2}}, S^{(xy)}$
			 (Q8)	$\frac{2\pi}{\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 8\pi}$	$T_{l_x}^{(x)}, T_{l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{2}}, S^{(xy)}$
 (S3)	$\frac{2\pi}{\frac{2}{3} \cdot 8\pi}$	$T_{\frac{2}{3}l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$	 (Q9)	$\frac{2\pi}{\frac{2}{3} \cdot 8\pi}$	$T_{\frac{2}{3}l_x}^{(x)}, T_{\frac{2}{3}l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{2}}, S^{(xy)}$

TABELLE 3.1: Schematische Darstellung der primären Lösungstypen, Muster und Symmetrien auf einem quadratischen Gebiet  $\Omega_e = [-l_x, l_x]^2$  mit  $l_x = 8\pi$  bei  $h_0 = \sqrt[3]{7/2}$ . Aufgrund des quadratischen Gebiets und der damit verbundenen Gleichberechtigung von  $x$ - und  $y$ -Richtung ergeben sich für die gezeigten Streifenlösungen jeweils äquivalente um  $90^\circ$  rotierte Varianten, die analog betrachtet werden können.

Q8 und S2/Q4 dargestellt. Der relative Fehler zwischen analytischen und numerischen Werten der Filmhöhen an den Bifurkationen beträgt dabei maximal  $\mathcal{O}(10^{-4})$ . Berechnet man während der Kontinuierung die destabilisierenden Eigenwerte und identifiziert die zugehörigen Eigenmoden, können diese bspw. an der Stelle  $h_0 = \sqrt[3]{7/2}$  mit den Wachstumsraten in Abb. 3.3 verglichen werden. Auch hier ergeben sich relative Fehler von maximal  $\mathcal{O}(10^{-4})$ .

Verfolgt man die an den primären sub- und superkritischen Pitchfork-Bifurkationen abzweigenden Lösungsäste der verschiedenen Tropfen- und Streifenmuster, zeigen sich die in Tab. 3.1 schematisch dargestellten und kategorisierten Lösungstypen. Dabei werden die verschiedenen **T**ranslations-, **R**otations- und **S**piegelsymmetrien der Lösungen wie folgt bezeichnet:

$T_L^{(x),(y)}$ : Diskrete Translationssymmetrie bzgl. der kleinsten möglichen Translationslänge  $L$  in  $x$ - oder  $y$ -Richtung  
 $\rightarrow$  dabei bezeichnet  $L = \text{,,} - \text{“}$  den kontinuierlichen Fall

$R^\varphi$ : Diskrete Rotationssymmetrie um den Winkel  $\varphi$  bzgl.  $\vec{r} = (0,0)^T$

$S^{(xy)}$ : Spiegelsymmetrie bzgl. der diagonalen Achse  $x = y$

Um die verschiedenen primären Äste darzustellen, zeigt sich die räumlich gemittelte absolute Abweichung  $||\delta h||$  des Höhenprofils  $h(\vec{r})$  von der mittleren Filmhöhe  $h_0$  als geeignetes Lösungsmaß. Diese ergibt sich gemäß

$$||\delta h|| := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |h(\vec{r}) - h_0| d\vec{r}. \quad (3.12)$$

Vernachlässigt man zunächst sekundäre Bifurkationen, zeigt sich für die in Tab. 3.1 gelisteten Lösungen das Bifurkationsdiagramm in Abb. 3.5. Die linear stabilen und instabilen Abschnitte der homogenen Filmlösung sind dabei durch durchgezogene bzw. gestrichelte

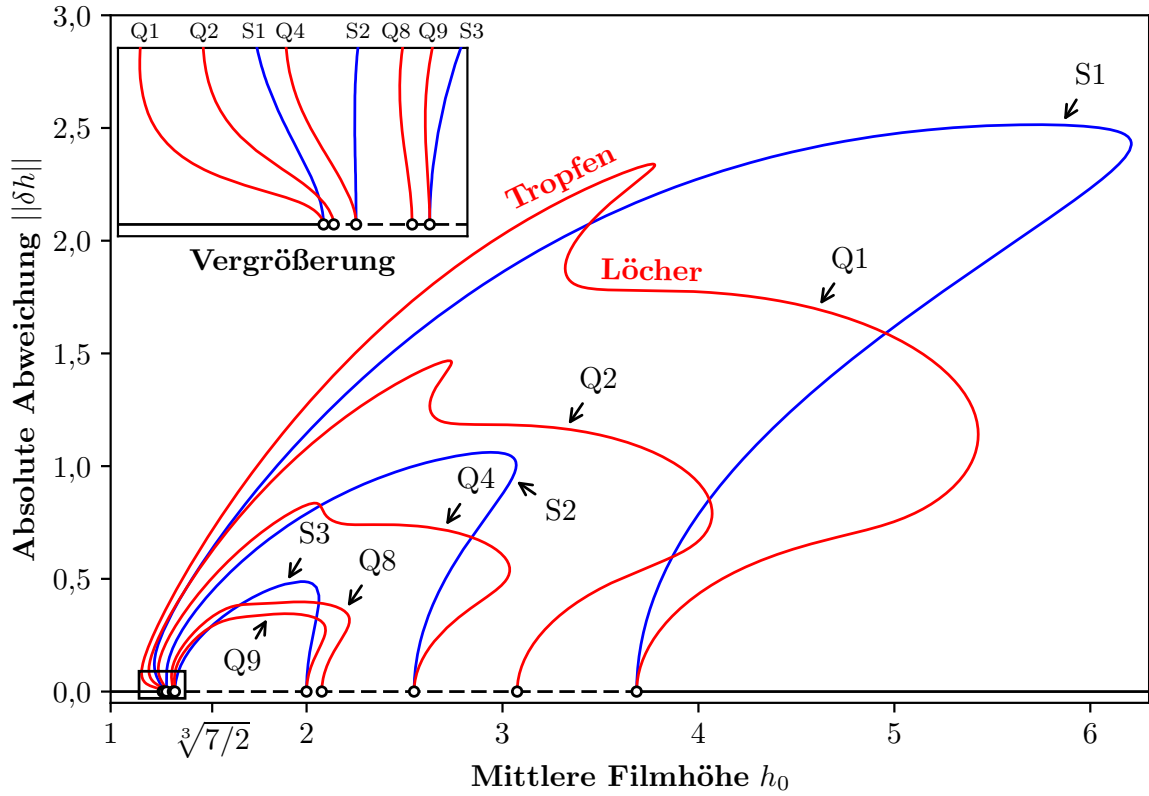


ABBILDUNG 3.5: Zentrales Bifurkationsdiagramm der quadratischen Muster für ein Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$ . Die homogene Filmlösung ist durch die durchgezogene (linear stabil) bzw. gestrichelte (linear instabil) schwarze Linie dargestellt. Die blauen und roten Linien zeigen die Äste der Streifen- und quadratischen Tropfenmuster, deren lineare Stabilität hier zunächst nicht betrachtet wird. Die Vergrößerung zeigt die ersten sub- und superkritischen Pitchfork-Bifurkationen (o) bei  $h_0 < \sqrt[3]{7/2}$ . Die Bifurkationen bei  $h_0 > \sqrt[3]{7/2}$  sind subkritisch.

schwarze Linien gekennzeichnet. Die lineare Stabilität der Streifen- und Tropfenlösungen wird hier zunächst vernachlässigt. In der Vergrößerung der ersten, d.h. bei Werten  $h_0 < \sqrt[3]{7/2}$  auftretenden, Bifurkationen wird deutlich, dass die quadratischen Muster  $Q_i$  stets subkritisch abzweigen. Die Streifenmuster S1 und S2 zweigen ebenfalls in einer subkritischen Pitchfork-Bifurkation ab; die Lösung S3 bifurkiert hingegen superkritisch. Diese Ergebnisse entsprechen den analytischen Rechnungen in Kap. 3.1.2 – so liegt die erste Bifurkation für S2 bspw. mit  $h_0 \approx 1,285$  gerade in der Nähe des Übergangs bei  $h_0 \approx 1,289$ . Die zweiten Bifurkationen, d.h. bei  $h_0 > \sqrt[3]{7/2}$ , sind stets subkritische Pitchfork-Bifurkationen, sodass sich zu größeren  $h_0$  relativ große Koexistenz-Bereiche von linear stabilem homogenen Film und den Lösungen S1 und Q1 – im Folgenden als *Multistabilitäten* bezeichnet – ergeben. Ein vergleichbares Verhalten kann auch für Exponentialansätze des Derjaguin-Drucks gefunden werden [17].

Linear stabil sind – unabhängig von der Gebietsgröße – nur Abschnitte der Lösungsäste S1 und Q1. Alle übrigen Lösungen mit größeren Wellenzahlen sind stets linear instabil gegenüber sukzessiven *Vergrößerungs-* bzw. *Entnetzungs-*kaskaden (engl.: *coarsening cascades*) mit den Lösungen S1 und Q1 als Endzustände. Die lineare Stabilität der betreffenden Äste wird im weiteren Verlauf zusammen mit den sekundären Bifurkationen untersucht. Betrachtet man die Höhenprofile entlang der verschiedenen Lösungsäste, zeigt sich für die Lösung Q1 mit steigendem  $h_0$  zunächst ein im Vergleich zum Gebiet  $\Omega$  kleiner einzelner Tropfen

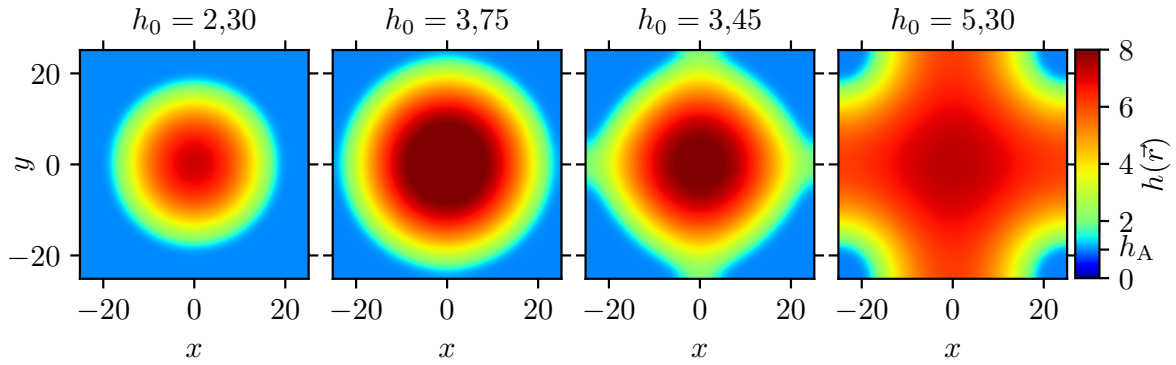


ABBILDUNG 3.6: Höhenprofile der Q1-Lösung entlang des Astes unter Variation des Volumens bzw. der mittleren Filmhöhe  $h_0$ . Zwischen  $h_0 = 3,75$  und  $h_0 = 3,45$  ist ein Übergang von Tropfen zu Löchern erkennbar. Dieser zeigt sich im Bifurkationsdiagramm 3.5 durch zwei charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkationen.

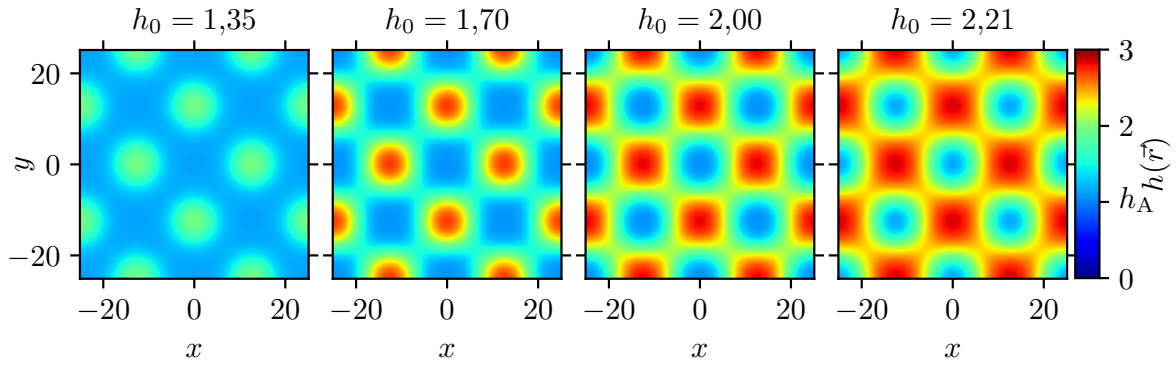


ABBILDUNG 3.7: Höhenprofile der Q8-Lösung entlang des Astes unter Variation des Volumens bzw. der mittleren Filmhöhe  $h_0$ . Bevor sich mit steigendem Volumen Tropfen mit definierter Kontaktlinie ausbilden können, treten diese in Wechselwirkung mit dem Rand und miteinander. Der signifikante Übergang zwischen Tropfen und Löchern in Form von Sattel-Knoten-Bifurkationen verschwindet daher im Vergleich zu Q1 (vgl. Abb. 3.6 u. 3.5).

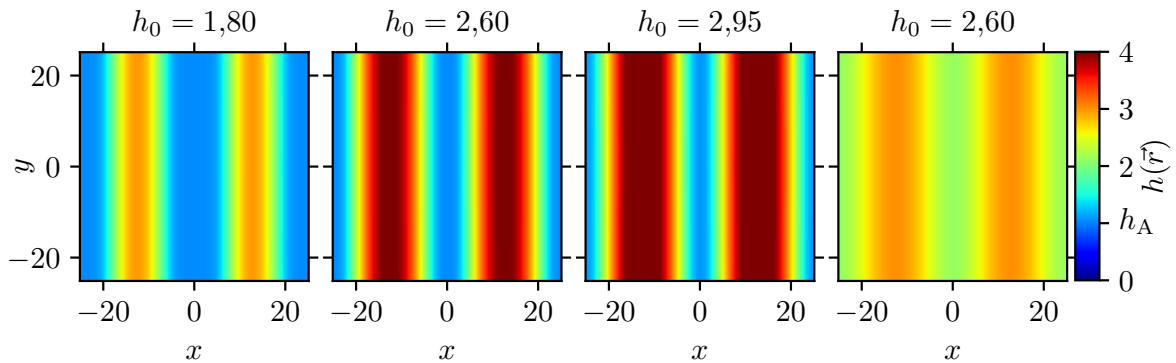


ABBILDUNG 3.8: Höhenprofile der S2-Lösung entlang des Astes unter Variation des Volumens bzw. der mittleren Filmhöhe  $h_0$ . Die quasi-eindimensionalen Streifenmuster zeigen keinen Übergang zu einer Lochstruktur im Sinne der Tropfenmuster. Es finden sich dennoch Sattel-Knoten-Bifurkationen, sodass die zweite und vierte Lösung bei  $h_0 = 2,60$  koexistieren.



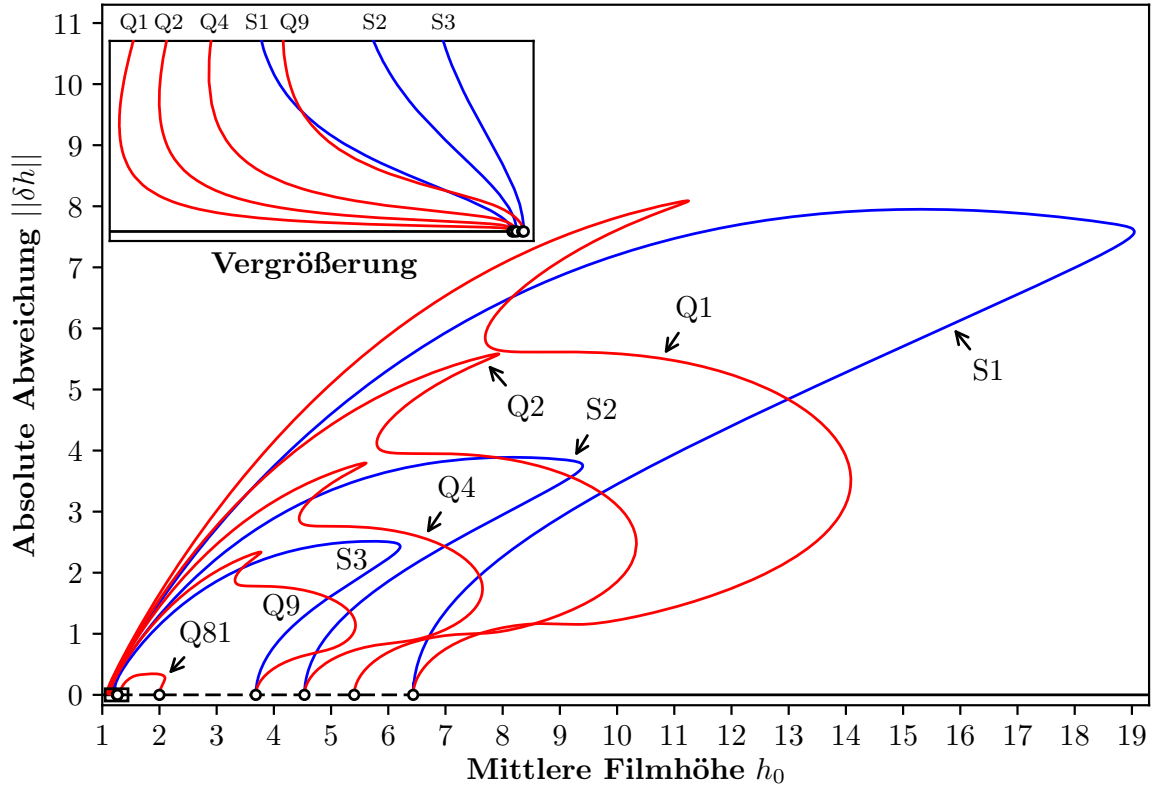


ABBILDUNG 3.9: Zentrales Bifurkationsdiagramm analog zu Abb. 3.5 für ein vergrößertes quadratisches Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$ . Die **blauen** und **roten** Linien zeigen die Äste der Streifen- und quadratischen Tropfenmuster. Alle primären Pitchfork-Bifurkationen (○) für Muster mit kleineren Wellenzahlen sind subkritisch. Die Lösung Q81 entspricht dabei der Lösung Q9 in dem in Abb. 3.5 betrachteten Gebiet.

(s. Abb. 3.6,  $h_0 = 2,30$ ). Dieser wächst an, bis er das gesamte Gebiet füllt und bei  $h_0 \approx 3,75$  eine Wechselwirkung über die Ränder stattfindet. Diese Wechselwirkung zeigt sich im Bifurkationsdiagramm 3.5 durch zwei charakteristische *Sattel-Knoten-Bifurkationen* (engl.: *saddle-node bifurcations* oder *fold bifurcations*). Nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation wächst die mittlere Filmhöhe weiter an, sodass das Lösungsprofil bei  $h_0 \approx 5,30$  in eine Lochlösung übergeht. Für Lösungen mit mehr als einem Tropfen, d.h. größerer Wellenzahl, zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Da die Abstände zwischen den einzelnen Tropfen allerdings deutlich kleiner sind, können sich entlang der Äste Q4, Q8 und Q9 keine Tropfen mit definierter Kontaktlinie ausbilden, sodass auch die charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkationen verschwinden. Für die Streifenlösungen zeigt sich kein ausgeprägter Übergang in Form von Bifurkationen, sodass signifikanter Unterschied in der Topologie der Bifurkationsdiagramme ein- und zweidimensionaler Strukturen deutlich wird.

Führt man eine analoge Kontinuierung auf vergrößerten Gebieten aus, ergeben sich topologisch äquivalente Bifurkationsdiagramme. Im Wesentlichen zeigen sich am Beispiel mit  $l_x = l_y = 24\pi$  deutlich größere Koexistenzbereiche von stabiler homogener Film-lösung und Streifen- sowie Tropfenmustern im Regime großer mittlerer Filmhöhen (vgl. Abb. 3.9). Die primären Bifurkationen sind hier für Muster mit größeren Wellenlängen und damit kleineren Wellenzahlen stets subkritisch. Auch hier ist die lineare Stabilität der primären Äste zunächst nicht dargestellt. Die sekundären Bifurkationen, d.h. Bifurkationen der Lösungsäste  $S_i$  und  $Q_i$ , sind in den primären Bifurkationsdiagrammen 3.5 und 3.9

zur besseren Übersicht zunächst nicht abgebildet. Diese können mit den verschiedenen Symmetrien in Tab. 3.1 und deren Brechung durch Übergänge auf sekundäre Lösungsäste in Verbindung gebracht werden. Besonders für größere Gebiete und Muster mit großen Wellenzahlen ergibt sich schnell eine sehr große Zahl von möglichen Szenarien der Symmetriebrechung und damit sekundären Bifurkationen. Die folgende Analyse beschränkt sich daher auf eine fundamentale Auswahl. Die sekundären Äste werden – begonnen mit den Mustern kleinster Wellenzahl – anhand ihrer Lösungen und der relevanten Symmetrien analysiert:

Die Streifenlösungen  $S_i$  sind jeweils durch sekundäre Lösungsäste mit den quadratischen Tropfenmustern verbunden. Für die Muster mit einem Streifen oder Tropfen ergibt sich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 3.10. Dabei wird nun auch die lineare Stabilität der primären und sekundären Äste gekennzeichnet. Bezogen auf die lineare Stabilität zeigen sich große Wertebereiche in  $h_0$  mit Multistabilitäten von homogenem Film sowie Streifen- und Tropfenlösung. Diese multistabilen Bereiche in der mittleren Filmhöhe bzw. im Volumen vergrößern sich bei Rechnungen auf größeren Gebieten. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die lineare Stabilität der nicht-homogenen Ein-Streifen- und Ein-Tropfenlösungen durch die Randbedingungen induziert wird. Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt, ist das Volumen innerhalb des erweiterten Gebiets für das hier betrachtete System in der Zeit erhalten. Die Vergrößerung der Strukturen zu größeren Tropfen ist also durch die endliche Ausdehnung des Gebiets begrenzt, sodass die Lösungen Q1 und S1 linear stabilisiert sind. Für unendlich große Gebiete hingegen entsprechen die linear stabilen Lösungen unendlich großen Tropfen oder Streifen. In Kap. 4 wird dagegen die Stabilisierung von Mustern mit mehreren Tropfen, d.h. mit größeren Wellenzahlen, durch eine geeignete Benetzungsheterogenität des Substrats analysiert.

Bezogen auf die in Tab. 3.1 zusammengefassten Symmetrien wird die kontinuierliche Translationssymmetrie in  $y$ -Richtung der Streifenlösung bei der Bifurkation zum Verbindungsast zu einer diskreten Symmetrie gebrochen (s. Abb. 3.11):  $T_-^{(y)} \rightarrow T_{2l_y}^{(y)}$ . Der Übergang vom Verbindungsast zum Tropfenzustand ist dagegen mit der diskreten Rotationssymmetrie um  $\pi/2$  verbunden, die an dieser Stelle wiederhergestellt wird:  $R^\pi \rightarrow R^{\frac{\pi}{2}}$ . Die hier gefundenen sekundären Lösungen sind des Weiteren linear instabil.

Zur Visualisierung der weiteren sekundären Lösungsäste wird als Lösungsmaß der Lagrange-Multiplikator  $\mu = -\mathcal{P}$  herangezogen. Ein analoger Plot zu Abb. 3.10 für das kleinere Gebiet ist in Abb. 3.12 gegeben. Da  $\mu$  direkt mit dem Gesamtdruck des Systems verbunden ist, können aus dem Diagramm verschiedene Bereiche mit Lösungen minimalen absoluten Drucks abgelesen werden. So ist im Vergleich zu Abb. 2.4 für den homogenen Film zu beobachten, dass der Druck ausschließlich durch den Derjaguin-Druck bestimmt wird und ein Maximum bei  $h_0 = \sqrt[3]{2}$  aufweist. Für Filme mit großer Höhe nähert sich der Druck aufgrund der verschwindenden Wechselwirkung zwischen freier Grenzfläche und Substrat der Null an. Die Tropfen- und Streifenlösungen minimieren den Druck gegenüber der homogenen Filmlösung für kleine mittlere Filmhöhen bis etwa  $h_0 \approx 2,1$ . Für größere Tropfenvolumina ist der globale Druck dieser Lösungen größer als in homogenen Filmlösungen mit gleichem Volumen.

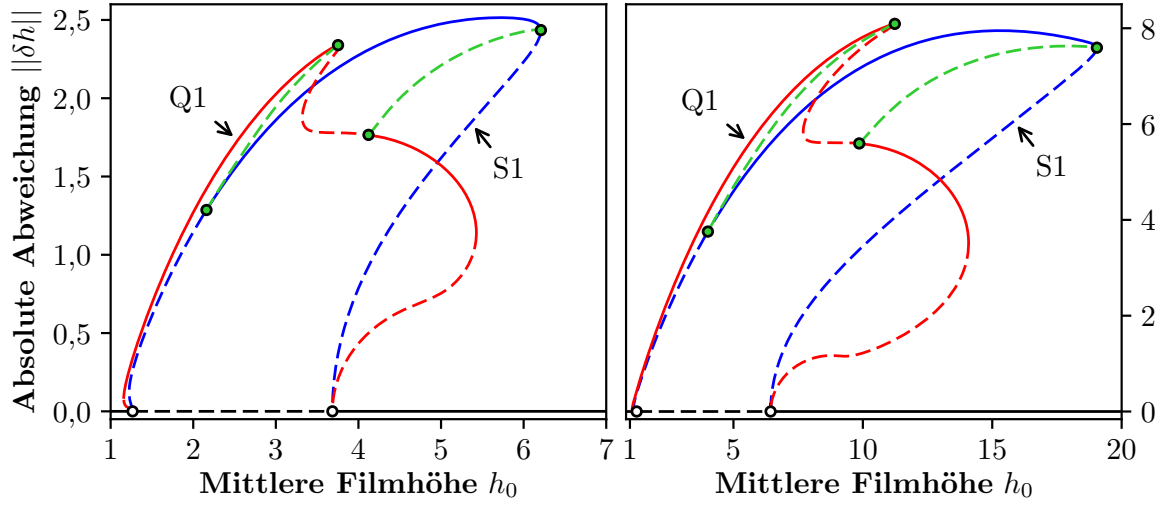


ABBILDUNG 3.10: Bifurkationsdiagramme der Verbindungsäste zwischen Streifen- (rot) und Tropfenlösungen (blau) für quadratische Gebiete mit  $l_x = l_y = 8\pi$  (links) und  $l_x = l_y = 24\pi$  (rechts) in der mittleren absoluten Abweichung  $||\delta h||$ . Die lineare Stabilität der Teiläste ist durch durchgezogene (stabil) und gestrichelte (instabil) Linien gekennzeichnet. Die linear instabilen Verbindungsäste (grün gestrichelt) zweigen in sekundären Bifurkationen (●) ab. An den Bifurkationen wechseln die primären Äste ihre Stabilität, sodass multistabile Bereiche mit dem homogenen Film existieren, die für größere Gebiete eine größere Ausdehnung haben.

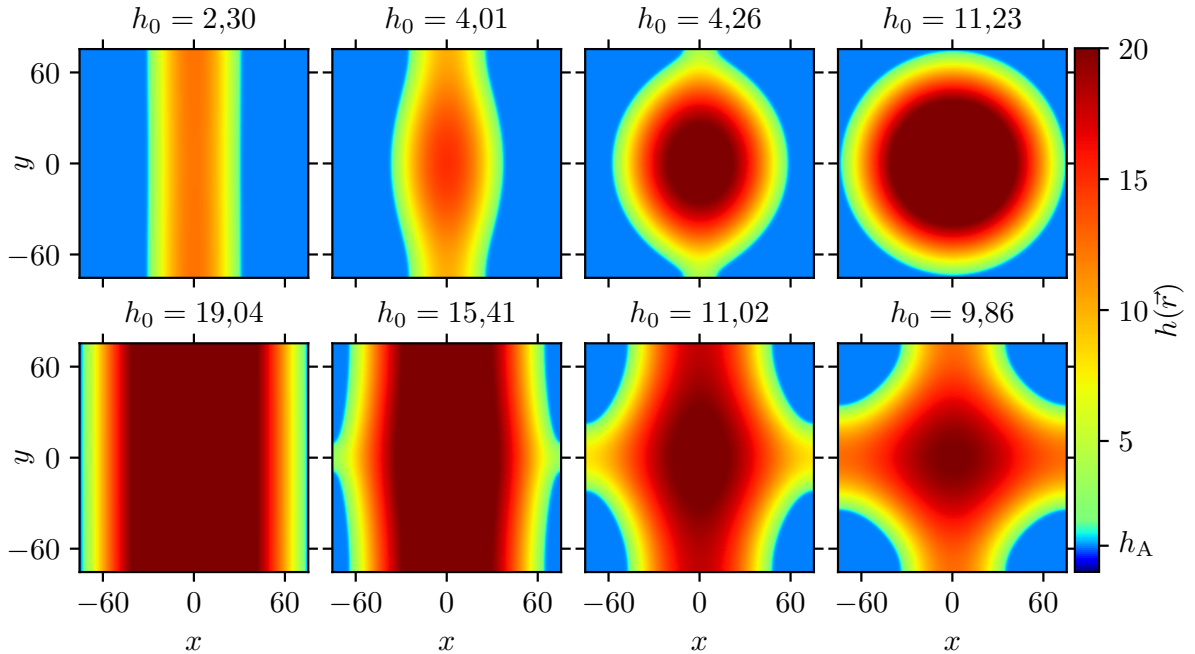


ABBILDUNG 3.11: Höhenprofile der Lösungen auf den Verbindungsästen zwischen Streifen- und Tropfenlösung auf einem Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$ . Die obere Reihe zeigt den ersten Verbindungsast, d.h. bei kleineren mittleren Filmhöhen, die untere Reihe zeigt den zweiten Ast. Von Spalte 1 zu Spalte 2 und 3 wird die kontinuierliche Translationssymmetrie in  $y$ -Richtung gebrochen:  $T_-^{(y)} \rightarrow T_{2l_x}^{(y)}$ . Von Spalte 4 zu Spalte 3 und 2 findet eine Brechung der Rotationssymmetrie statt:  $R^{\frac{\pi}{2}} \rightarrow R^\pi$ .

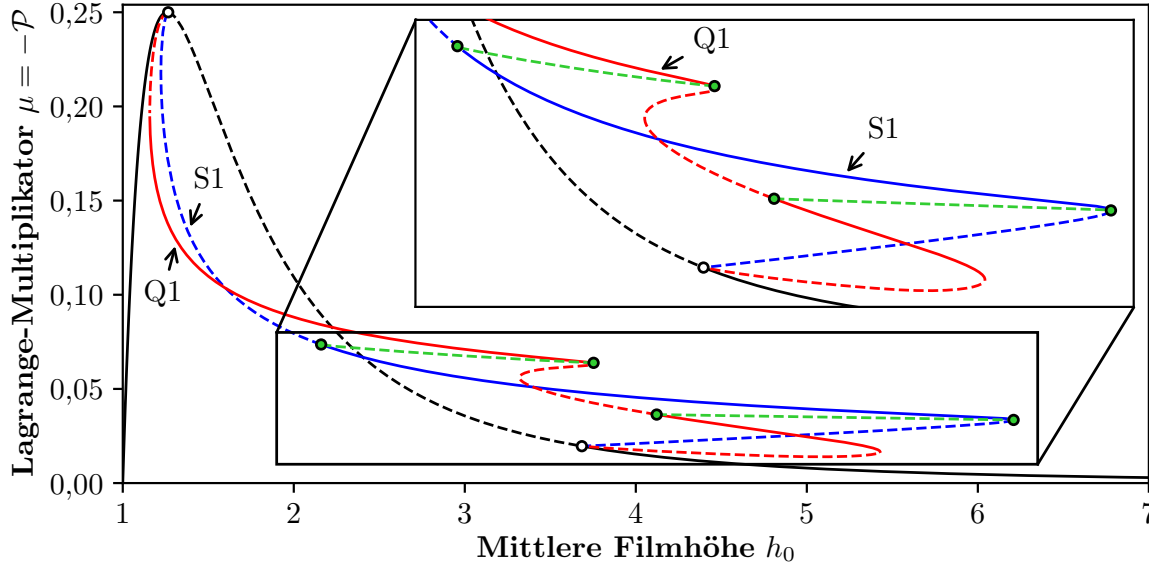


ABBILDUNG 3.12: Bifurkationsdiagramm der Verbindungsäste zwischen Streifen- (rot) und Tropfenlösungen (blau) für ein quadratisches Gebiete mit  $l_x = l_y = 8\pi$ . Lösungsmaß ist der Lagrange-Multiplikator  $\mu$ , der dem negativen Druck  $P$  entspricht. Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem die Tropfen- und Streifenlösungen durch sekundäre Bifurkationen (●) und Verbindungsäste (grün gestrichelt) verbunden sind.

Die Streifenlösung S1 mit der kleinsten Wellenzahl zeigt neben den sekundären Bifurkationen und den daraus resultierenden Verbindungsästen zu Q1 weitere Bifurkationen. An diesen wird die kontinuierliche Translationssymmetrie zu verschiedenen diskreten Symmetrien durch eine transversale Modulation des Streifens mit verschiedenen Wellenlängen gebrochen. Dies ist Ausdruck der *Plateau-Rayleigh-Instabilität* von Streifen (vgl. [80, 172, 179]). Für das kleinere Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$  ergeben sich insgesamt drei mögliche Wellenlängen inklusive der Wellenlänge der fundamentalen Q1-Lösung. Für das größere Gebiet  $l_x = l_y = 24\pi$  erhält man dagegen neun Moden. Die Äste der beiden zusätzlichen Lösungen modulierter Streifen oder Reihen aus Tropfen auf dem kleineren Gebiet sind in Abb. 3.13 links dargestellt. Auf der rechten Seite sind drei der acht Lösungsäste auf dem größeren Gebiet gezeigt. Ausgewählt sind hier die Lösungen mit den kleinsten Wellenzahlen.

Abb. 3.14 zeigt die Streifenlösung S1 (links) und die entsprechenden Lösungen mit Reihen aus vier, drei und zwei Tropfen. Diese entsprechen Brechungen der kontinuierlichen Translationssymmetrie  $T_-^{(y)}$  zu den diskreten Symmetrien  $T_{\frac{1}{2}l_y}^{(y)}$ ,  $T_{\frac{2}{3}l_y}^{(y)}$  bzw.  $T_{l_y}^{(y)}$ . Auch diese sekundären Lösungen sind stets linear instabil.

Die letzten symmetriebrechenden Lösungsäste, die an dieser Stelle analysiert werden, entsprechen sekundären Bifurkationen auf dem primären Q2 Lösungsast. Ausgehend von den Bifurkationen ergeben sich Lösungsäste mit drei kreuzförmig angeordneten Tropfen (s. Abb. 3.15). Die Q2 Lösung ist zunächst symmetrisch bzgl. der kombinierten Translationen  $T_{l_x}^{(x)}$  und  $T_{l_y}^{(y)}$ . Diese diskrete diagonale Translationssymmetrie wird an der sekundären Bifurkation zu einer diskreten Symmetrie bzgl. der Kombination  $T_{2l_x}^{(x)}$  und  $T_{2l_y}^{(y)}$  gebrochen.

An der tertiären Bifurkation, an der eine Koexistenz-Lösung von Streifen und Tropfen abzweigt, wird die diagonale Spiegelsymmetrie  $S^{(xy)}$  gebrochen. Von dieser Lösung gehen analog zu den sekundären Bifurkationen in Abb. 3.13 Lösungen in quartären Bifurkationen

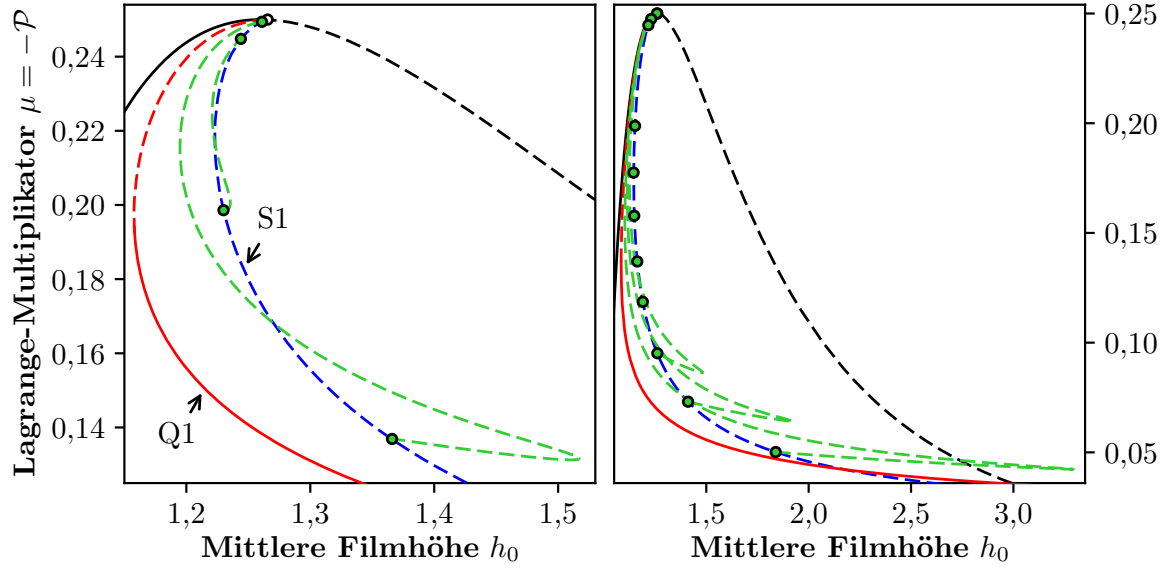


ABBILDUNG 3.13: Eine weitere Form sekundärer Äste und Lösungen für  $l_x = l_y = 8\pi$  (links) und  $l_x = l_y = 24\pi$  (rechts). An sekundären Bifurkationen (●) entlang des S1-Astes zweigen Lösungen (grün gestrichelt) ab, die einem modulierten Streifen oder einer Reihe aus Tropfen mit verschiedenen Wellenzahlen entsprechen. Neben der in Abb. 3.12 gezeigten Verbindung zu einem Q1-Ast treten für das kleinere Gebiet zwei und für das größere Gebiet acht weitere Äste auf. Gezeigt sind hier die zwei bzw. drei Äste entsprechend der kleinsten Wellenzahlen.

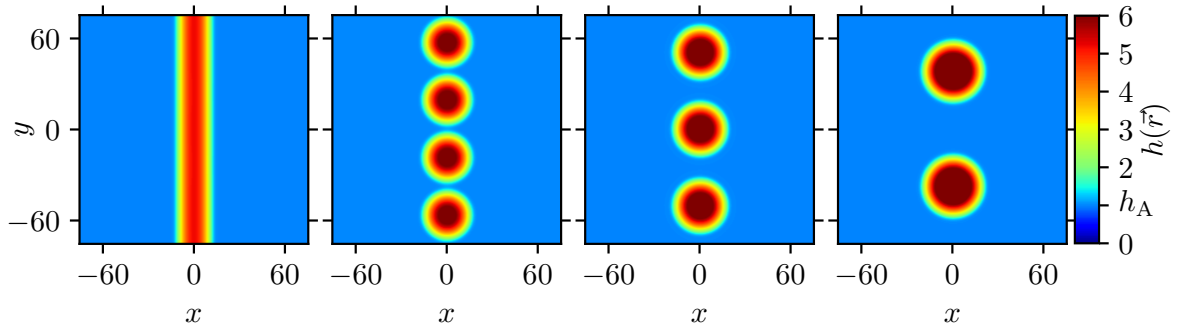


ABBILDUNG 3.14: Höhenprofile der sekundären Bifurkationen in Abb. 3.13 für  $l_x = l_y = 24\pi$ . Links ist die primäre Streifenlösung S1 gezeigt. Die zweite bis vierte Spalte zeigt Lösungen, die aus Modulationen des Streifens mit den drei kleinsten Wellenzahlen entstehen. Alle Lösungen haben eine mittlere Filmhöhe von  $h_0 = 1,48$  und sind linear instabil.

aus, die Modulationen des Streifens oder Reihen von Tropfen entsprechen. Für das kleinere Gebiet ergeben sich zwei dieser Äste, von denen einer wiederum analog zu den in Abb. 3.12 gezeigten Verbindungsästen eine Verbindung zur quadratischen Q2 Lösung bildet. Auf dem größeren Gebiet treten insgesamt acht dieser quartären Bifurkationen auf. Die in Abb. 3.15, unten rechts gezeigte Lösung entspricht einer Unterteilung des Streifens in vier Tropfen. Aufgrund des zusätzlichen Tropfens auf dem Gebietsrand werden hier allerdings keine weiteren Translationssymmetrien gebrochen.

Obgleich die analysierten sekundären Lösungsäste stets linear instabil sind, treten diese als Zwischenzustände in Zeitsimulationen auf und sind daher relevant für verschiedene zeitliche Entnetzungszenarien [80].

### 3.2.2 Hexagonale Tropfenmuster

Legt man für das Gebiet der numerischen Kontinuierung nun ein Seitenverhältnis von  $1 : \sqrt{3}$  fest, werden durch die Neumann-Randbedingung analog zu den quadratischen Mustern  $Q_i$  aus Kap. 3.2.1 hexagonale Tropfenmuster induziert. Die ebenfalls auftretenden rhombischen Muster werden hier nicht betrachtet. Im Unterschied zu den quadratischen Lösungen sind die Tropfen- und Lochlösungen hier nicht durch Sattel-Knoten-Bifurkationen verbunden. Vielmehr bilden beide Lösungstypen eigenständige Äste, die aus den gleichen primären *transkritischen Bifurkationen* abzweigen. Eine analoge transkritische Bifurkation kann für hexagonale Strukturen der Swift-Hohenberg-Gleichung gefunden werden [79]. Die Lösungen werden hier wie folgt klassifiziert:

$Hi$ : Hexagonale Tropfenmuster mit  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = |\vec{k}_3| \neq 0$

$Li$ : Hexagonale Lochmuster mit  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = |\vec{k}_3| \neq 0$

Die Wellenvektoren sind dabei – wie für die quadratischen Muster – betragsmäßig gleich, sodass die analytische lineare Stabilität nur bzgl. einer Wellenzahl zu bestimmen sind. Die

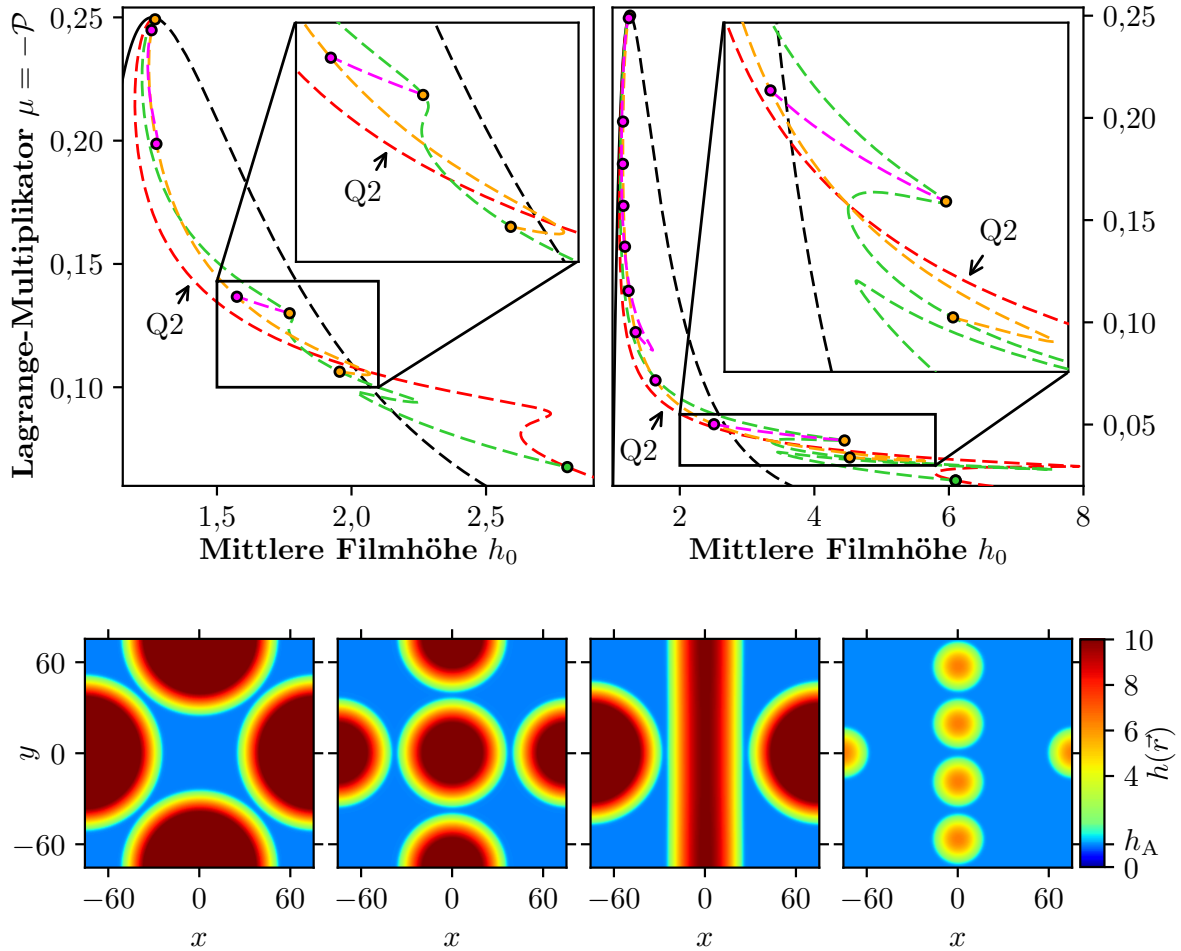


ABBILDUNG 3.15: Bifurkationsdiagramm (oben) und Höhenprofile (unten) der Streifen-Tropfen-Koexistenzlösungen. Vom primären Lösungsast  $Q2$  (rot gestrichelt, erste Lösung) zweigt in sekundären Bifurkationen (●) eine kreuzförmige Anordnung (grün gestrichelt, zweite Lösung) von Tropfen ab. In tertiären Bifurkationen (●) zweigt ein Ast (orange gestrichelt, dritte Lösung) mit einer Koexistenz aus Tropfen und Streifen ab. Auf diesem Ast treten quartäre Bifurkationen (●) auf, von denen Äste mit moduliertem Streifen (magenta gestrichelt, vierte Lösung) ausgehen.

hexagonalen Muster werden durch drei anstatt zwei überlagerte ebene Wellen dargestellt, deren Wellenvektoren jeweils in einem Winkel von  $60^\circ$  zueinander ausgerichtet sind.

Analog zu einem quadratischen Gebiet mit einem Seitenverhältnis von  $1 : 1$  wird auch das Gebiet  $\Omega = [-l_x/2, l_x/2] \times [-l_x/2\sqrt{3}, l_x/2\sqrt{3}]$  der hexagonalen Lösungen zur Visualisierung und Klassifizierung auf ein Gebiet  $\Omega_e = [-l_x, l_x] \times [-2l_x/\sqrt{3}, 2l_x/\sqrt{3}]$  mit periodischen Rändern erweitert. Dabei wird die Erweiterung in  $y$ -Richtung im Vergleich zur  $x$ -Richtung zweifach vorgenommen, um die hexagonalen Strukturen der Lösungen deutlich darstellen zu können. Das zu Abb. 3.5 analoge zentrale Bifurkationsdiagramm für hexagonale Tropfenmuster auf einem Gebiet mit  $l_x = \sqrt{3}l_y = 8\pi$  ist in Abb. 3.16 dargestellt. In der Vergrößerung wird deutlich, dass die Streifenlösungen an den primären Bifurkationen orthogonal aus der homogenen Lösung abzweigen – diese sind also als Pitchfork-Bifurkationen zu klassifizieren. Die hexagonalen Tropfen- und Lochlösungen zweigen dagegen in einem festen Winkel ab, sodass es sich – wie bereits oben erwähnt – um transkritische Bifurkationen handelt. Vergleicht man die Richtungen der abzweigenden Tropfen- und Lochlösungen an den ersten Bifurkationen bei  $h_0 < \sqrt{7/2}$  und den zweiten Bifurkationen, verhalten sich diese identisch: An beiden Bifurkationen zweigen die Tropfenlösungen  $H_i$  zu kleineren mittleren Filmhöhen und die Lochlösungen  $L_i$  zu größeren mittleren Filmhöhen ab. Der Winkel erscheint in dem hier gewählten Lösungsmaß unabhängig von der Wellenzahl und der mittleren Filmhöhe.

In dem gewählten rechteckigen Gebiet werden keine der hexagonalen Muster durch die Randbedingungen linear stabilisiert, sodass alle  $H_i$  und  $L_i$  für alle Werte von  $h_0$  linear instabil sind. Die linear stabilen Zustände mit einem Streifen oder Tropfen entsprechen rhombischen Mustern und werden an dieser Stelle nicht näher betrachtet.

Die Höhenprofile für das Tropfen- und Lochmuster entlang der Äste  $H_4$  und  $L_4$  zeigen die direkte Analogie zwischen beiden Lösungen (s. Abb. 3.17). Folgt man dem Ast der Tropfenlösungen mit steigendem  $h_0$  und dem Ast der Lochlösungen mit fallendem  $h_0$ , d.h. in Abb. 3.17 von links nach rechts, zeigen sich zunächst vier Tropfen oder Löcher, die anwachsen. Bei einer bestimmten mittleren Filmhöhe interagieren diese miteinander und









	$ \vec{k} $	Symmetrien		$ \vec{k} $	Symmetrien
 (S1)	$\frac{2\pi}{2 \cdot 8\pi}$	$T_{2l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$			
 (S2)	$\frac{2\pi}{1 \cdot 8\pi}$	$T_{l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$	  ( $H_4, L_4$ )	$\frac{2\pi}{1 \cdot 8\pi}$	$T_{2l_x}^{(x)}, T_{2l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{6}}$
 (S3)	$\frac{2\pi}{\frac{2}{3} \cdot 8\pi}$	$T_{\frac{2}{3}l_x}^{(x)}, T_{-}^{(y)}, R^\pi$			
 (S4)	$\frac{2\pi}{\frac{2}{3} \cdot 8\pi}$	$T_{-}^{(x)}, T_{l_y}^{(y)}, R^\pi$	  ( $H_{12}, L_{12}$ )	$\frac{2\pi}{\frac{1}{\sqrt{3}}8\pi}$	$T_{\frac{2}{3}l_x}^{(x)}, T_{l_y}^{(y)}, R^{\frac{\pi}{6}}$

TABELLE 3.2: Schematische Darstellung der primären Lösungstypen, Muster und Symmetrien auf einem rechteckigen Gebiet  $\Omega_e = [-l_x, l_x] \times [-2l_x/\sqrt{3}, 2l_x/\sqrt{3}]$  mit Seitenverhältnis  $1 : \sqrt{3}$  und  $l_x = 8\pi$  bei  $h_0 = \sqrt{7/2}$ .



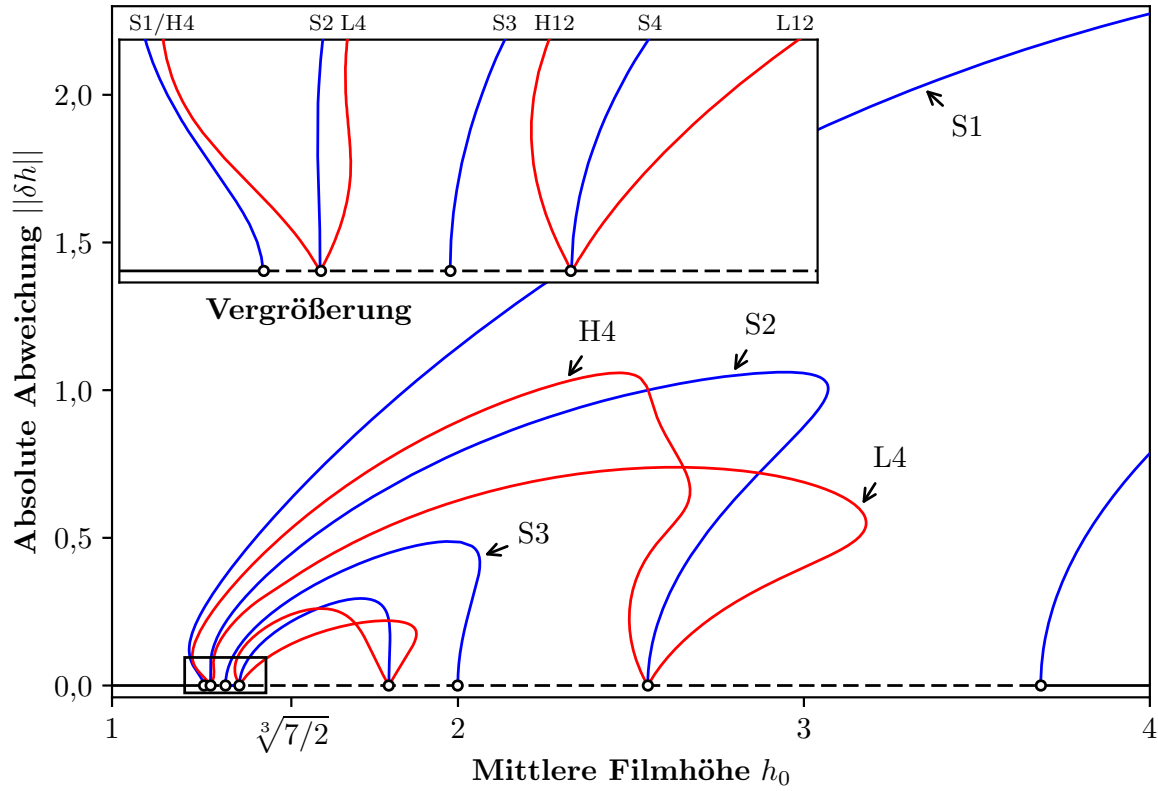


ABBILDUNG 3.16: Zentrales Bifurkationsdiagramm der hexagonalen Muster auf einem rechteckigen Gebiet mit  $l_x = \sqrt{3}l_y = 8\pi$ . Die **schwarze** Linie zeigt die linear stabile (durchgezogen) und instabile (gestrichelt) homogene Filmösung. Die linearen Stabilitäten der nicht-homogenen Streifen- (**blau**) und Tropfenlösungen (**rot**) werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

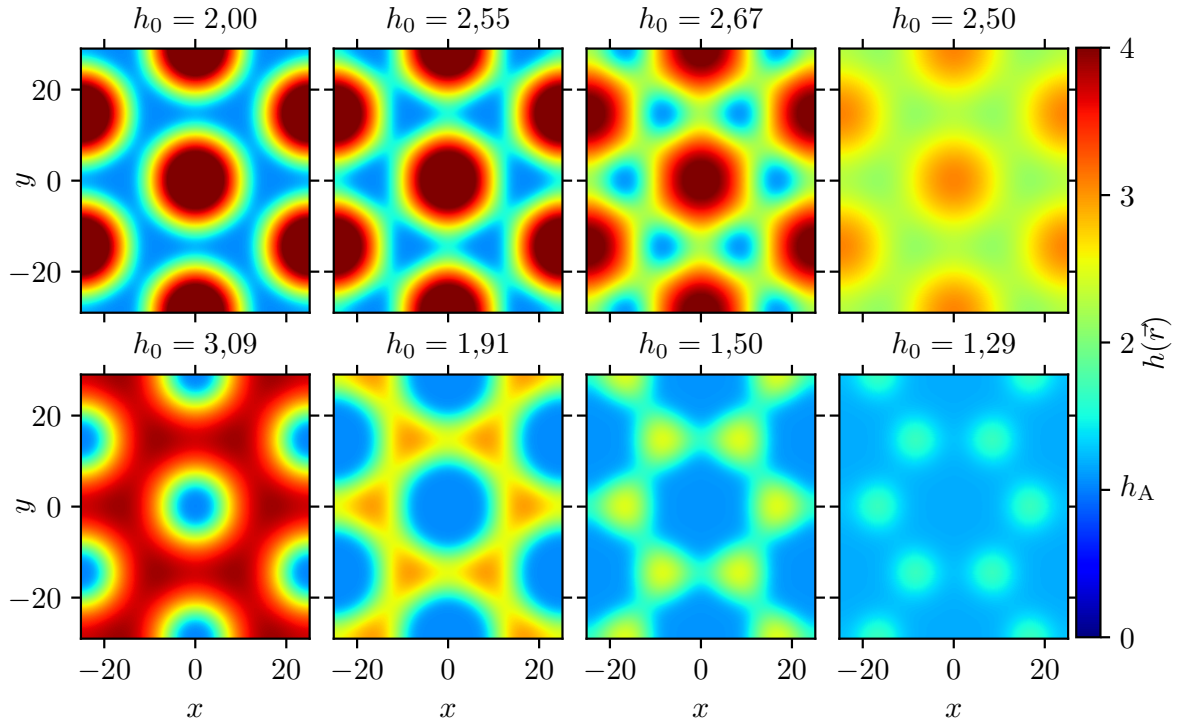


ABBILDUNG 3.17: Höhenprofile der  $H_4$ - und  $L_4$ -Lösungen entlang der Äste. Mit steigendem/fallendem  $h_0$  wachsen die Tropfen/Löcher an. Für größere/kleinere  $h_0$  interagieren diese miteinander und gehen in einen homogenen Film über.



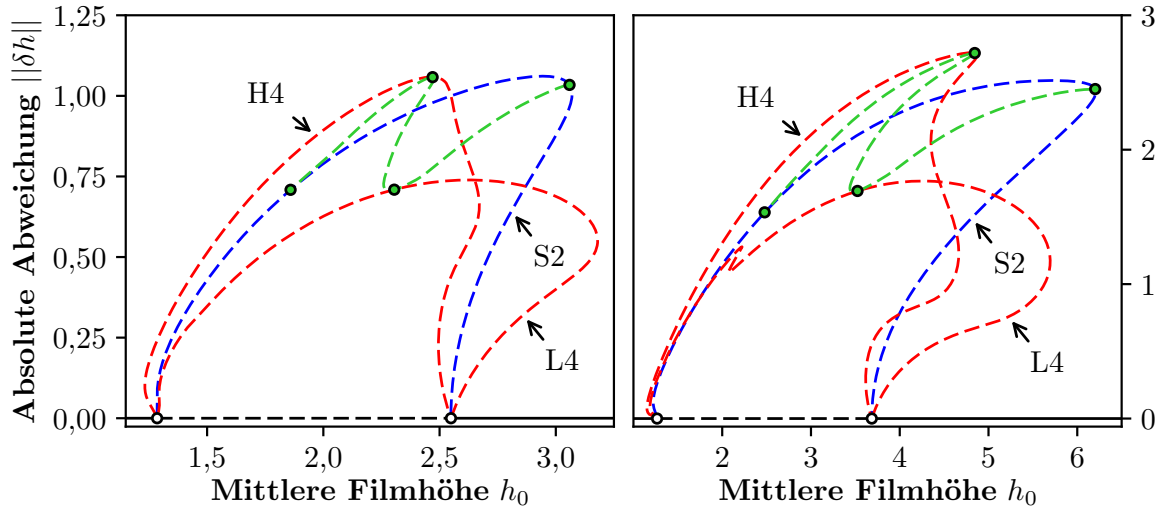


ABBILDUNG 3.18: Analog zu den Verbindungsästen in Abb. 3.10 zweigen für die hexagonalen Muster in sekundären Bifurkationen (●) Verbindungsäste (grün gestrichelt) zwischen allen drei Lösungstypen ab. Abgebildet ist das Bifurkationsdiagramm für Gebiete mit  $l_x = \sqrt{3}l_y = 8\pi$  (links) und  $l_x = \sqrt{3}l_y = 16\pi$  (rechts). Alle hexagonalen Muster sind auf dem betrachteten Gebiet linear instabil.

bilden kleinere Löcher oder Tropfen in den Zwischenräumen aus. Verfolgt man die Äste weiter, gehen die jeweiligen Lösungen in homogene Filmlösungen über.

Auch für die hexagonalen Tropfenmuster sind sekundäre Bifurkationen zu beobachten (s. Abb. 3.18-3.20). Analog zu den Verbindungsästen zwischen Tropfen- und Streifenlösungen auf dem quadratischen Gebiet werden auch hier Verbindungsäste zwischen den primären Lösungen gefunden. Ausgehend von der Streifenlösung S2 entsprechen die Bifurkationen zu den Verbindungsästen der hexagonalen Tropfen- und Lochlösungen Brechungen der kontinuierlichen Translationssymmetrie  $T_-^{(y)}$  zu einer diskreten Symmetrie  $T_{2l_y}^{(y)}$ . Der Übergang von den Tropfen- und Lochlösungen auf den Verbindungsast entspricht dabei der Brechung der hexagonalen Rotationssymmetrie gemäß  $R^{\frac{\pi}{6}} \rightarrow R^{\pi}$ . Auch der Übergang auf den Tropfen-Loch-Verbindungsast bricht diese Symmetrie und stellt sie an der zweiten Bifurkation wieder her. Stellt man das Bifurkationsdiagramm aus Abb. 3.18 wieder mit dem Lagrange-Multiplikator  $\mu$  als Lösungsmaß dar, zeigt sich, dass es analog zu den quadratischen Mustern Bereiche gibt, in denen die homogene Lösung oder die gezeigten Muster den Druck minimieren (s. Abb. 3.19). In der Vergrößerung wird deutlich, dass die hexagonalen Tropfen- und Lochmuster in diesem Lösungsmaß im Unterschied zu Abb. 3.18 tangential aus dem homogenen Lösungsast abzweigen. Die Streifenlösung zweigt dagegen weder tangential noch orthogonal ab.

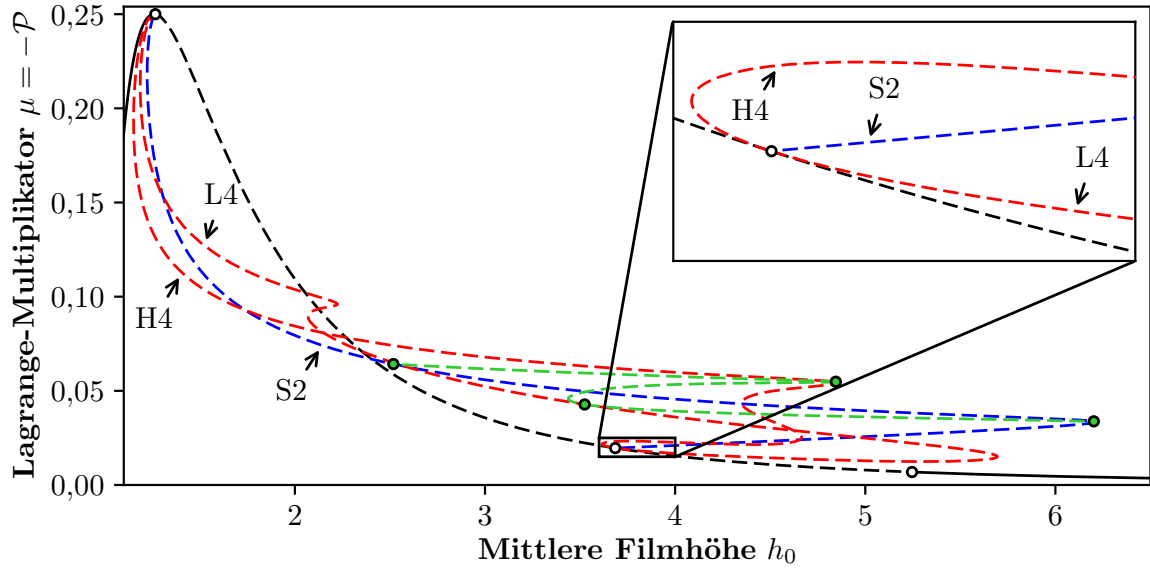


ABBILDUNG 3.19: Bifurkationsdiagramm der Verbindungsäste (grün) zwischen Streifen- (rot) und hexagonalen Tropfen- und Lochlösungen (blau) auf einem rechteckigen Gebiet mit  $l_x = \sqrt{3}l_y = 16\pi$ . In der Vergrößerung ist erkennbar, dass die Tropfen- und Lochlösungen tangential aus der primären Bifurkation abzweigen. Der Streifenast S2 zweigt in einem festen Winkel ab.

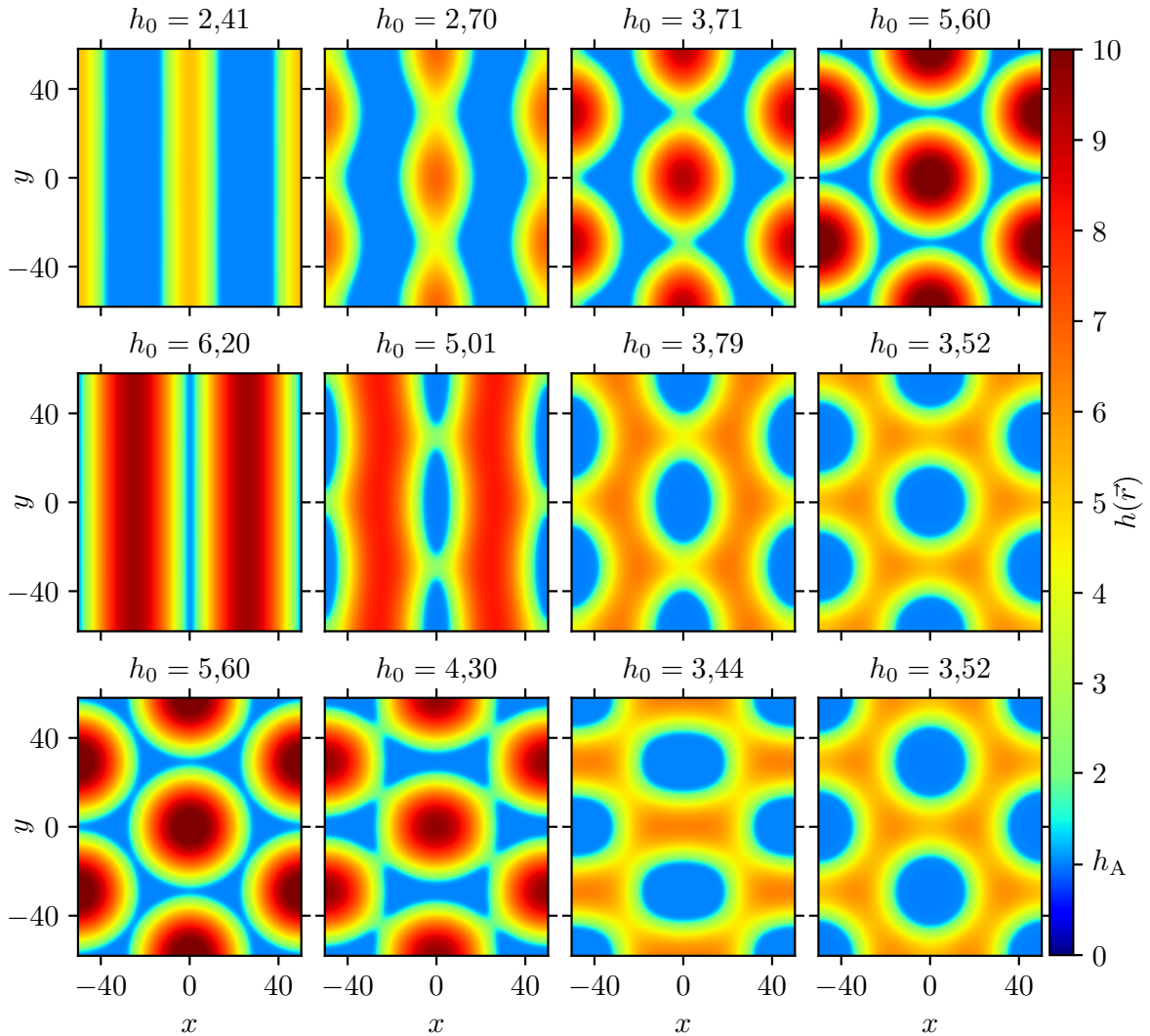


ABBILDUNG 3.20: Höhenprofile der Lösungen auf den Verbindungsästen zwischen Streifen- sowie hexagonalen Tropfen- und Lochlösungen auf einem Gebiet mit  $l_x = \sqrt{3}l_y = 16\pi$ . Die Abbildungen in den ersten beiden Reihen zeigen den Übergang von einer Streifenlösung S2 zu einer Tropfen- bzw. Lochlösung H4/L4. Die untere Reihe zeigt den Übergang zwischen Tropfen- und Lochlösung.

### 3.3 Freie Energie & Zeitsimulation

Wie bereits erwähnt, muss neben der linearen Stabilität der verschiedenen analysierten Tropfenmuster die Freie Energie als Kriterium für eine physikalische Stabilität, d.h. Robustheit gegen endliche Störungen, herangezogen werden. Das Freie-Energie-Funktional des untersuchten Systems ist in Gl. (2.65) gegeben. Für eine optimierte Vergleichbarkeit und Darstellung wird an dieser Stelle die *relative Freie Energie* eingeführt. Diese wird im Folgenden ebenfalls mit  $\mathcal{F}[h]$  bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\mathcal{F}[h] := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left[ \frac{1}{2} (\vec{\nabla} h)^2 - \frac{1}{2h^2} + \frac{1}{5h^5} \right] d\vec{r} - \mathcal{F}[h_0]. \quad (3.13)$$

Dabei ist

$$\mathcal{F}[h_0] = -\frac{1}{2h_0^2} + \frac{1}{5h_0^5} \quad (3.14)$$

die Referenzenergie einer homogenen Filmlösung mit gleicher mittlerer Filmhöhe  $h_0$  wie die betrachtete Lösung  $h(\vec{r})$ . Positive Werte von  $\mathcal{F}[h]$  entsprechen also Lösungsprofilen, gegenüber denen eine homogene Filmlösung mit gleichem mittleren Volumen energetisch günstiger ist. Dagegen sind Lösungen mit negativem  $\mathcal{F}[h]$  einem homogenen Film gegenüber energetisch bevorzugt. Analysiert man nun zunächst wieder ein quadratisches Gebiet, ergibt sich für die Q1- und S1-Lösung auf einem Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$  der charakteristische Verlauf in Abb. 3.21. Betrachtet man zunächst die Werte der Freien Energie, zeigt sich, dass die primären Äste zu positiven Energien hin abzweigen. An den Sattel-Knoten-Bifurkationen beginnt die Freie Energie der Strukturen zu sinken, sodass die größten Abschnitte der Lösungsäste kleinere Energien als die Referenzlösung eines homogenen Films haben und damit energetisch bevorzugt sind. Darüber hinaus zeigen sich Bereiche, in denen Tropfenlösungen energetisch minimal sind, aber auch Bereiche, in denen dies auf die Streifenlösung zutrifft. Für diese Werte von  $h_0$  sind die energetisch günstigsten Lösungen natürlich linear stabil und werden im Folgenden als *energetische Grundzustände* bezeichnet. Auffällig ist, dass Lochlösungen, die auch hier durch zwei charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkationen von den Tropfenlösungen getrennt sind, zwar linear stabil sind, allerdings für keine Werte von  $h_0$  den energetischen Grundzustand darstellen. Auch die linear instabilen Verbindungsäste sind stets von höherer Energie als andere Lösungen mit gleichem  $h_0$ .

Bezieht man die lineare Stabilität der homogenen Filmlösung mit ein, können aus dem gezeigten Energiediagramm Aussagen über mögliche Entnetzungszenarien gemacht werden. So ergibt sich für das betrachtete Gebiet eine Schwelle  $h_0^N \approx 12,43$  oberhalb derer der homogene Film weder linear noch energetisch instabil ist, und somit keine Entnetzung des Substrats zu erwarten ist. Unterhalb dieser Schwelle existiert ein Parameterbereich mit  $h_0^N \gtrsim h_0 \gtrsim h_0^{\text{sp}2} \approx 6,44$ , in dem die Filmlösung zwar linear stabil ist, aber zu jedem  $h_0$  eine strukturierte Lösung – in diesem Fall die Streifenlösung – existiert, die eine niedrigere Freie Energie aufweist. Der Film ist also metastabil und wird durch hinreichend große Störungen in den nicht homogenen Zustand übergehen. Dieses Szenario wird –

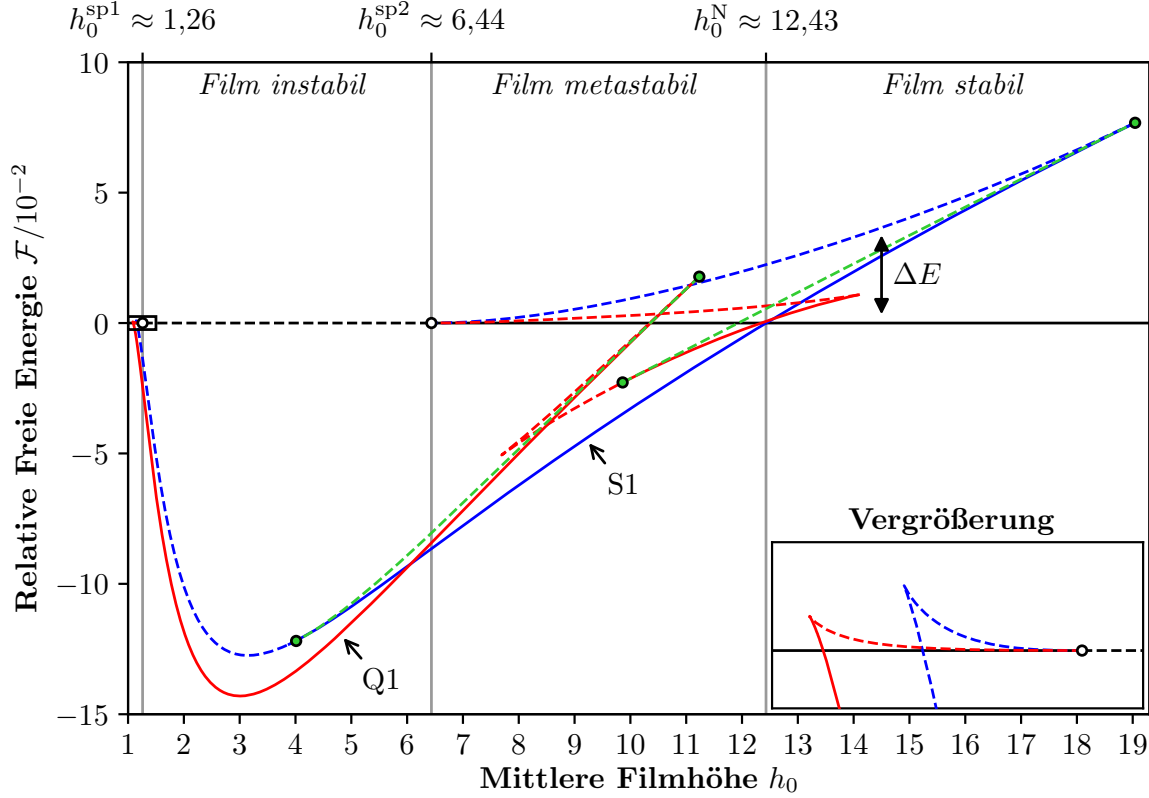


ABBILDUNG 3.21: Energiediagramm der Lösungen  $S1$  und  $Q1$  auf einem quadratischen Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$ . Für vergleichsweise große Wertebereiche der mittleren Filmhöhe  $h_0$  sind die partiell benetzenden Lösungen mit einem Streifen (blau) oder einem Tropfen (rot) einer homogenen Filmlösung energetisch bevorzugt und linear stabil. Unter Hinzunahme der linearen Stabilität der Filmlösung lässt sich ein Bereich  $h_0^{sp1} < h_0 < h_0^{sp2}$  spinodaler Entnetzung und ein Bereich  $h_0^{sp2} < h_0 < h_0^N$  einer Entnetzung durch Nukleation identifizieren. Jenseits von  $h_0^N$  ist der homogene Film gegenüber infinitesimalen und endlichen Störungen stabil.

wie bereits in Kap. 3.1.1 angedeutet – als Nukleation bezeichnet. Im Parameterbereich  $h_0^{sp2} \gtrsim h_0 \gtrsim h_0^{sp1} \approx 1,26$  ist die Filmlösung darüber hinaus linear instabil, sodass auch infinitesimale Störungen zu einer spinodalen Entnetzung führen.

Im gezeigten Energiediagramm wird außerdem eine weitere Bedeutung der linear instabilen Lösungsäste deutlich: Im Bereich einer möglichen Entnetzung durch Nukleation gibt die durch die Amplitude der instabilen Lösung definierte Störung einen energetischen Schwellwert  $\Delta E$  an – hier bei  $h_0 = 18,0$  skizziert, um die Lösung bspw. von einem linear stabilen Film in eine Streifenlösung zu zwingen. Diese nimmt mit der Filmhöhe, d.h. mit dem Abstand zwischen Oberfläche und Substrat, zu. Vollkommen analog ist durch die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen Streifenlösung und Verbindungsast eine Energieschwelle gegeben, um das System von einem linear stabilen Streifenzustand zu einem linear stabilen Tropfenzustand gleicher mittlerer Filmhöhe übergehen zu lassen.

Durch eine Zeitintegration (s. Kap. 2.3.2), d.h. einer Zeitsimulation mit  $h_t \neq 0$  der Entwicklungsgleichung (3.2), können diese vorhergesagten Entnetzungszenarien überprüft werden. Die Zeitsimulationen der Entnetzungsprozesse werden im Unterschied zur Kontinuierung stets auf dem erweiterten Gebiet  $\Omega_e$  mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Mit einem homogenen Film der Höhe  $h_0 = 3,0$  und infinitesimaler Störung als Anfangsbedingung zeigt sich der in Abb. 3.22 gezeigte zeitliche Verlauf des Höhenprofils und der Freien Energie. Die Filmlösung bleibt bis etwa  $t \approx 4,0 \cdot 10^3$  bestehen. Dann

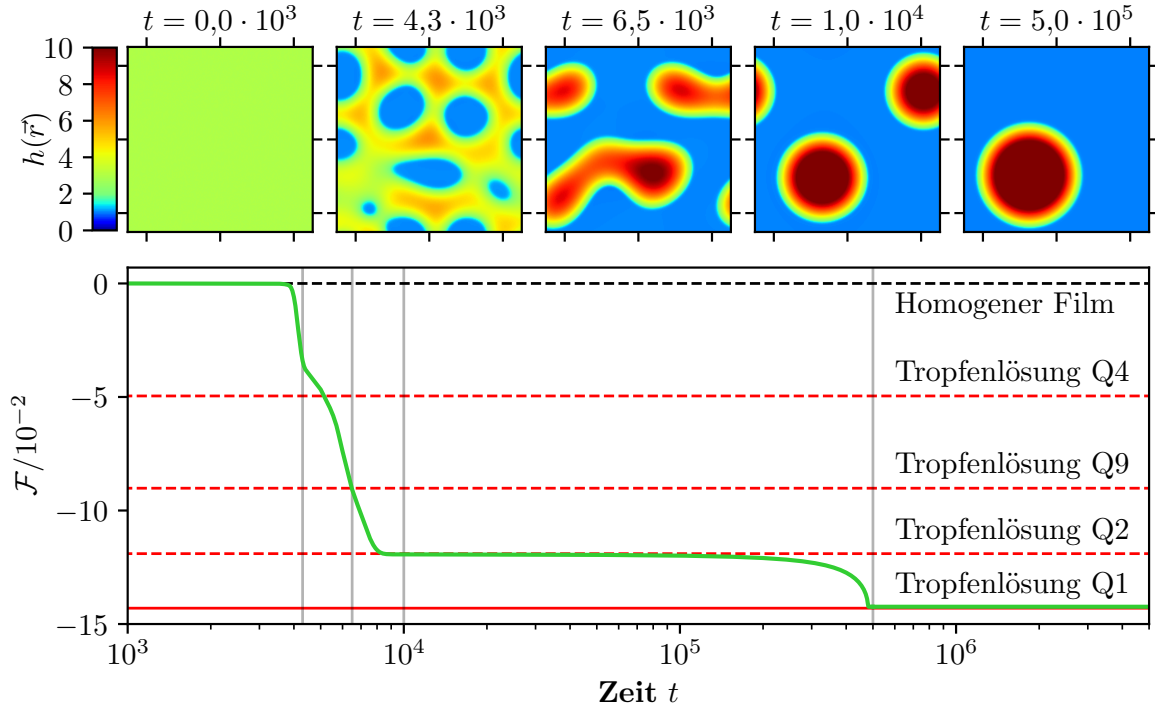


ABBILDUNG 3.22: Spinodaler Entnetzungsprozess (oben) und Freie Energie (unten) auf einem quadratischen Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$ . Ausgehend von einem homogenen Film der Filmhöhe  $h_0 = 3,0$  (oben links) bricht die Flüssigkeitsschicht auf und bildet eine Lochstruktur aus (oben Mitte links). Die bedeckten Bereiche schließen sich dann zu mehreren – hier zwei – sphärischen Tropfen zusammen, die schlussendlich durch Flüssigkeitsaustausch über die Adsorptionsschicht zu einem Tropfen Q1 als Grundzustand (rot durchgezogen) übergehen. Die Freie Energie (grün) als Ljapunow-Funktional wird dabei permanent reduziert.

bricht der Film auf und es bildet sich eine Lochstruktur aus, die sich bis  $t \approx 4,3 \cdot 10^3$  verhältnismäßig schnell ausprägt. Der übrige bedeckte Bereich schließt sich daraufhin bis  $t \approx 6,5 \cdot 10^3$  in einem langsameren Prozess zu deformierten Tropfen zusammen, die zu Kugelkappen mit der Freien Energie der Lösung Q2 relaxieren ( $t \approx 1,0 \cdot 10^4$ ). Die beiden Tropfen der Lösung aus der direkten Numerik haben zwar ein geringfügig unterschiedliches Volumen, dennoch ist die Freie Energie prinzipiell identisch mit der in der Kontinuierung berechneten. Bei gleichem Gesamtvolumen, d.h. mittlerer Filmhöhe  $h_0$ , ist also die Anzahl und das Muster der Tropfen – solange die relativen Größenunterschiede hinreichenden klein sind – das maßgebliche Kriterium zur Charakterisierung der Lösungen.

Schlussendlich geht diese linear instabile Struktur in einen einzelnen Tropfen über, der durch die Energie der Tropfenlösung Q1 bei  $h_0 = 3,0$  aus der Kontinuierung charakterisiert werden kann. Da die einzelnen Tropfen nicht direkt interagieren, wird die Flüssigkeit über die Adsorptionsschicht ausgetauscht, sodass der letzte Prozess auf einer verhältnismäßig langen Zeitskala stattfindet.

Im Bereich des metastabilen Films kann analog eine Entnetzung durch Nukleation erreicht werden, indem der Film mit einer geeigneten Modulation gestört wird. Als Schwelle für die Amplitude und damit Energie dient dabei der instabile Lösungsast zwischen Sattel-Knoten-Bifurkation und zweiter primärer Bifurkation. Dieser liegt bspw. für Lösung S1 in Abb. 3.21 zwischen  $h_0^{\text{sp}2} \approx 6,44$  und  $h_0 \approx 19,00$  und entspricht einem Film mit streifenförmiger Modulation geringer Amplitude. Entsprechende Lösungen kleinerer Amplitude werden zu einem homogenen Film relaxieren. Ist die Amplitude größer, wird

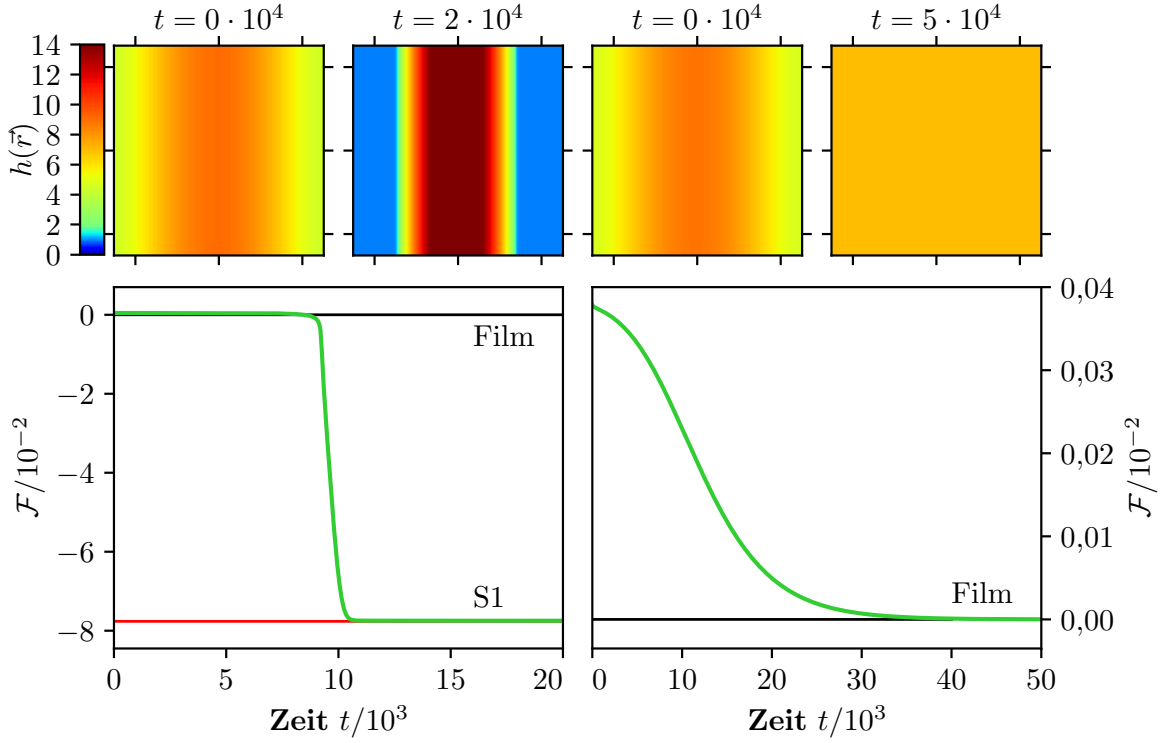


ABBILDUNG 3.23: Entnetzung durch Nukleation und Relaxation des homogenen Films mit geeigneten Anfangsbedingungen. Ausgehend von der instabilen Streifenlösung bei  $h_0 = 7,0$  als Referenzlösung (vgl. Abb. 3.21) ist die Zeitentwicklung für eine Lösung mit vergrößerter (+5 %, links) und verkleinerter (-5 %, rechts) Amplitude dargestellt. Der instabile Lösungszustand gibt eine Schwelle für die Amplitude an, sodass der erste Fall zur Entnetzung durch Nukleation und der zweite Fall zur Relaxation auf die Lösung des homogenen Films führt.

das Substrat partiell entnetzt und das System geht in die stabile S1-Lösung über. Mit der instabilen Referenzlösung bei  $h_0 = 7,0$  lassen sich Anfangsbedingungen mit geringfügig vergrößerter und verkleinerter Amplitude erstellen – hier  $\pm 5\%$ . In Abb. 3.23 sind die zeitlichen Entwicklungen des Höhenprofils und der Freien Energie für beide Fälle gezeigt. Ausgehend von der instabilen Lösung mit geringfügig vergrößerter Amplitude verbleibt das System zunächst bis  $t \approx 8 \cdot 10^3$  in einem vollständig benetzenden instabilen Zustand. Dann geht der Film in verhältnismäßig kurzer Zeit in die stabile Ein-Streifenlösung S1 über. Die Lösung verringerter Amplitude zeigt eine deutlich langsamere morphologische Änderung, die allerdings bei  $t = 0 \cdot 10^3$  einsetzt. Bei  $t \approx 40 \cdot 10^3$  ist diese vollständig in den homogenen Film übergegangen.

Trägt man analog zu Abb. 3.5 die Freien Energien aller auftretenden Muster – die Muster S3 und Q9 werden hier vernachlässigt – auf, ergibt sich für das kleinere Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$  das Energiediagramm in Abb. 3.24. Die lineare Stabilität ist auch hier durch gestrichelte und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Für das kleinere Gebiet haben analog zu Abb. 3.21 ausschließlich die Lösungen Q1 und S1 linear stabile Bereiche, die durch die sekundären Bifurkationen begrenzt sind. Die sekundären Äste sind an dieser Stelle nicht weiter relevant und werden daher zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Fixiert man die mittlere Filmhöhe auf einen bestimmten Wert, ergeben sich mehrere instabile und stabile Lösungen mit unterschiedlichen Freien Energien: Bei  $h_0 = 2,168$ , sodass die Freie Energie des Zustands Q8 null bzw. gleich der Referenzenergie ist, zeigt

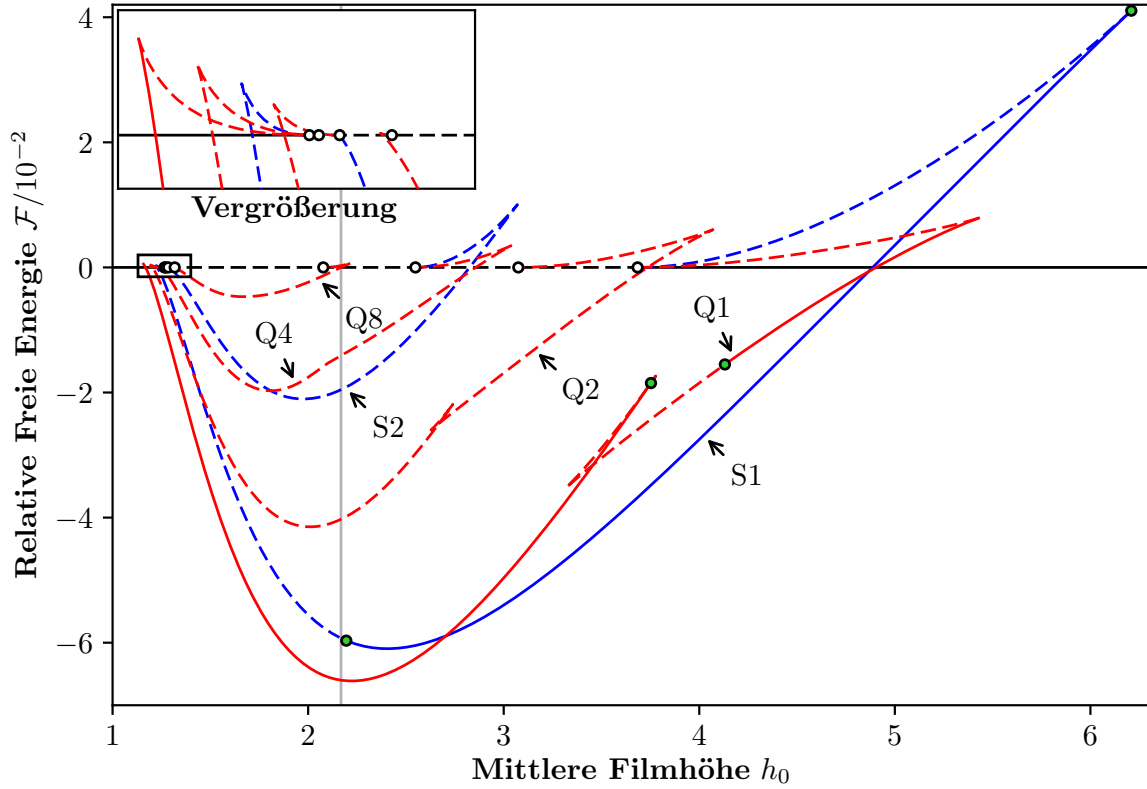


ABBILDUNG 3.24: Energiediagramm aller Lösungstypen für ein Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$ . Die Lösungen Q9 und S3 mit den größten Wellenzahlen sowie sekundäre Äste sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Linear stabil sind nur Abschnitte der Lösungen S1 und Q1, die ihre Stabilität an den sekundären Bifurkationen (●) wechseln. Fixiert man die mittlere Filmhöhe auf einen bestimmten Wert, hier  $h_0 = 2,168$  (grau), zeigt sich eine Energiekaskade aus linear instabilen Zuständen (rot und blau gestrichelt) mit einem linear stabilen Grundzustand minimaler Energie – hier Q1 (rot durchgezogen).

sich bspw. die Folge  $Q8 \rightarrow Q4 \rightarrow S2 \rightarrow Q2 \rightarrow S1 \rightarrow Q1$  in einer abnehmenden Energiekaskade. Der Zustand Q1 minimiert dabei die Energie und ist linear stabil.

Wählt man die Lösung Q8 bei  $h_0 = 2,168$  als Anfangsbedingung für die direkte numerische Zeitsimulation, ergibt sich der in Abb. 3.25 gezeigte zeitliche Verlauf des Höhenprofils und der Freien Energie. Der linear instabile Anfangszustand bleibt zunächst bis  $t \approx 0,2 \cdot 10^4$  erhalten. Dann zerfällt er in den Zustand Q4, der ebenso für kurze Zeit erhalten bleibt und wiederum in den Zustand S2 übergeht. Auch diese linear instabile Lösung geht nach relativ kurzer Zeit in die Lösung Q2 niedrigerer Energie über. Die dominante destabilisierende Mode – d.h. die zu dem größten Eigenwert korrespondierende Eigenfunktion – der Zwei-Tropfenlösung ist für die gewählte mittlere Filmhöhe nicht durch den Übergang in den energetisch nächstniedrigeren Zustand S1 gegeben, sondern durch den direkten Übergang in den Endzustand Q1. Da der Übergang durch Anwachsen des einen und Schrumpfen des anderen Tropfens bei Flüssigkeitsaustausch durch die Adsorptionsschicht gegeben ist, findet dieser auf einer deutlichen längeren Zeitskala statt.

Bezogen auf die physikalische Relevanz der linear instabilen Zustände zeigt die Zeitsimulation, dass diese den Entnetzungsprozess – bei geeigneten Anfangsbedingungen – dominieren und organisieren. Die durch die Kontinuierung gewonnenen Energiediagramme liefern für diese Fälle eine Vorhersage im Entnetzungsprozess durchlaufener Energiekaskaden. Für allgemeine Anfangsbedingungen werden die instabilen Lösungen mit den in



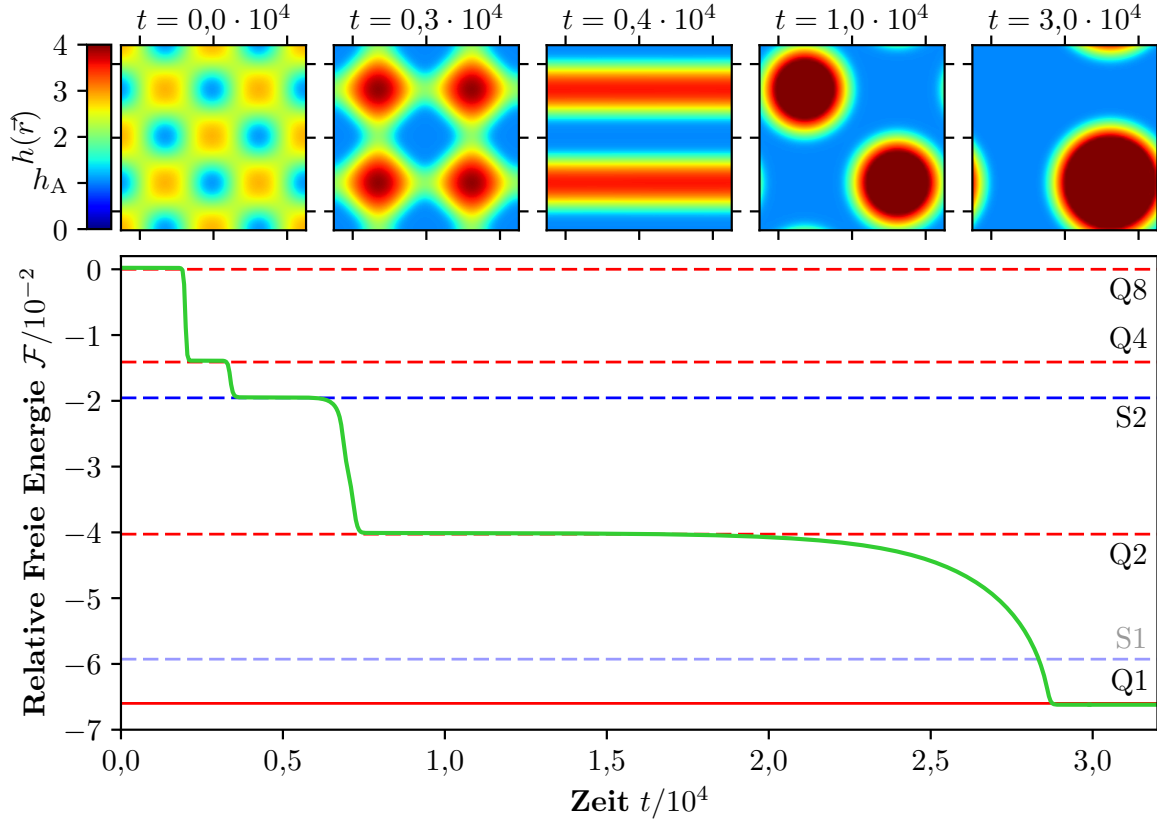


ABBILDUNG 3.25: Entnetzungsprozess als Energiekaskade linear instabiler Zustände auf einem Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$ . Für die gewählte mittlere Filmhöhe  $h_0 = 2,168$  hat der Zustand Q8 als Anfangsbedingung die relative Freie Energie  $\mathcal{F} = 0$ . In der Zeitintegration wird diese sukzessive minimiert (grüne). Dabei werden die instabilen Zustände (blau und rot) kaskadenförmig durchlaufen wobei das System in Relation zu den morphologischen Übergängen verhältnismäßig lange in den instabilen Zuständen verbleibt.

Kap. 3.2.1 analysierten Symmetrien nicht exakt durchlaufen. Dennoch wird deutlich, dass die Tropfengrößen bezogen auf die Freie Energie und damit auf mögliche Entnetzungs-kaskaden keine wesentliche Rolle spielen. Vielmehr ist die Anzahl der Tropfen in dem betrachteten Gebiet entscheidend. Die Lösung Q2 ist somit für das in Abb. 3.22 gezeigte Szenario ein wichtiger instabiler Zustand. Das Energiediagramm 3.21 zeigt weiterhin Regionen eines instabilen, metastabilen und stabilen Films, die spinodale Entnetzungen oder Entnetzungsprozesse durch Nukleation in Abhängigkeit der Filmhöhe vorhersagen.

Die gezeigte Energiekaskade in Abb. 3.25 und die für verhältnismäßig lange Zeiträume existierenden linear instabilen Lösungen deuten die physikalische Relevanz der selben an. Im folgenden Kapitel wird die bis zu diesem Punkt als homogen angenommene Benetzbarkeit des Substrats räumlich moduliert. Lösungen mit größeren Wellenzahlen, d.h. Lösungen mit mehr als einem Streifen oder Tropfen, die für den homogenen Fall stets linear instabil sind, können somit gezielt durch eine chemische Vorstrukturierung des Substrats stabilisiert werden.



## KAPITEL VIER

# Entnetzung auf horizontalen heterogenen Substraten

” *It is not unscientific to make a guess, although many people who are not in science think it is.* “

– RICHARD FEYNMAN,  
*Seeking New Laws, 1964.*

**D**er in Kap. 3 analysierte Fall eines Substrats mit homogener Benetzbarkeit ist für reale Substrate physikalisch nur bedingt realitätsnah. Um zunächst den Einfluss einer *Benetzungsheterogenität* auf das Entnetzungsverhalten zu untersuchen, wird der Derjaguin-Druck und damit die Benetzbarkeit des Substrats räumlich moduliert. Insgesamt ergibt sich damit für ein *horizontales Substrat ohne Kondensation*:

$$\begin{aligned} \text{Triebkraft:} \quad \alpha \rightarrow 0 &\Rightarrow \vec{\chi} \rightarrow 0, \\ \text{Kondensation:} \quad \beta_{\text{KE}} \rightarrow 0 &\Rightarrow Q_{\text{KE}} \rightarrow 0, \\ \text{Benetzbarkeit:} \quad \xi \neq 0 &\Rightarrow \mathcal{P}(\vec{r}) = \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h), \end{aligned} \tag{4.1}$$

sodass sich die Entwicklungsgleichung

$$\boxed{h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h) \right] \right\}}. \tag{4.2}$$

ergibt. Analog zum Fall einer homogenen Benetzbarkeit kann diese Gleichung für stationäre Zustände mit  $h_t = 0$  integriert werden, sodass für stationäre Höhenprofile

$$0 = \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r}))\Pi(h) + \mu = \mathcal{P} + \mu \tag{4.3}$$

gilt. Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der heterogenen Benetzbarkeit mit ein- und zweidimensionaler Strukturierung auf die Bifurkationsdiagramme der linear stabilen Zustände S1 und Q1 untersucht. Anschließend werden zuvor linear instabile Zustände größerer Wellenzahl durch die Vorstrukturierung linear stabilisiert.

## 4.1 Kontinuierung

Die Strukturfunktion  $g(\vec{r})$ , die die Benetzbarkeit des Substrats lokal moduliert, wird in diesem Kapitel für ein- und zweidimensionale Vorstrukturierungen auf dem periodisch erweiterten Gebiet  $\Omega_e = [-l_x, l_x] \times [-l_y, l_y]$  wie folgt definiert:

$$g_N^{1D}(x) := -\cos(\pi Nx/2l_x + \pi(N-1)) \quad (4.4)$$

$$\text{und } g_N^{2D}(x,y) := -\frac{1}{2} \left[ \cos(\pi Nx/2l_x + \pi(N-1)) + \cos(\pi Ny/2l_y + \pi(N-1)) \right]. \quad (4.5)$$

Insgesamt werden im Rahmen dieser Arbeit Bereiche mit negativem  $g(\vec{r})$  nach Gl. (2.27) als *hydrophil* und Bereiche mit positivem  $g(\vec{r})$  als *hydrophob* bezeichnet, um diese eindeutig zu charakterisieren. Für den eindimensionalen Fall ergeben sich auf dem Substrat nach Gl. (4.4) also  $N$  in  $y$ -Richtung orientierte Streifen höherer Benetzbarkeit [30]. Die zweidimensionale Funktion (s. Gl. (4.4)) liefert ein quadratisches Muster aus  $N^2$  Bereichen höherer Benetzbarkeit. In Abb. 4.1 sind beide Strukturfunktionen für die Fälle  $N=1$  und  $N=2$  dargestellt. Beide Funktionen sind so definiert, dass der Vorfaktor des Derjaguin-Drucks für die maximale betrachtete Strukturamplitude  $\xi = 1,0$  den Maximalwert  $\max(1 + \xi g) = 2$  und Minimalwert  $\min(1 + \xi g) = 0$  annimmt. Das Substrat ist an den Minima des Derjaguin-Drucks und der Strukturfunktion also vollständig benetzbar.

Betrachtet man zunächst eine eindimensionale Strukturfunktion  $g_1^{1D}(x)$  mit einem hydrophilen Streifen, zeigt sich für ein quadratisches Gebiet mit  $l_x = l_y = 8\pi$  das in Abb. 4.2 abgebildete Bifurkationsdiagramm. Im Vergleich zu den Ergebnissen für ein homogenes Substrat in Abb. 3.5 verschwindet die Lösung des homogenen Films für endliche Strukturamplituden  $\xi$ . Anstelle der homogenen Filmlösung existiert für alle Werte von

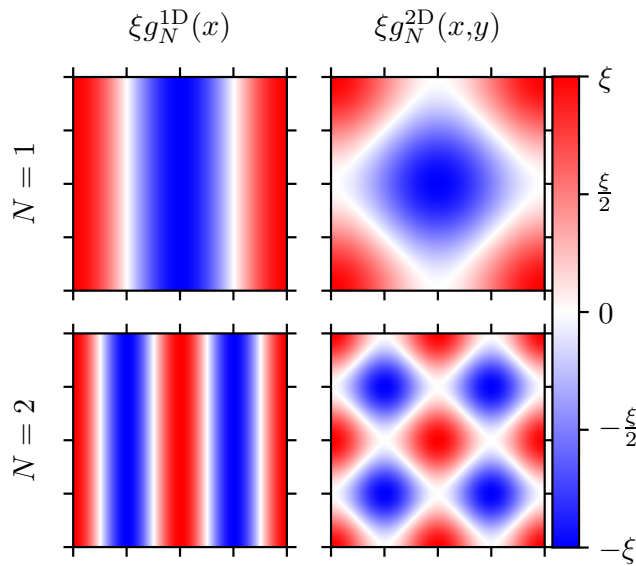


ABBILDUNG 4.1: Ein- (links) und zweidimensionale (rechts) Strukturfunktion der Benetzungsmodulation. Die obere Reihe zeigt den Fall  $N=1$  mit einem Streifen oder Bereich erhöhter Benetzbarkeit. In der unteren Reihe sind mit dem Fall  $N=2$  zwei hydrophile Streifen oder vier hydrophile Bereiche gegeben. Kleinere Werte (*blau*) bedeuten dabei eine im Vergleich zu größeren Werten (*rot*) höhere Benetzbarkeit.

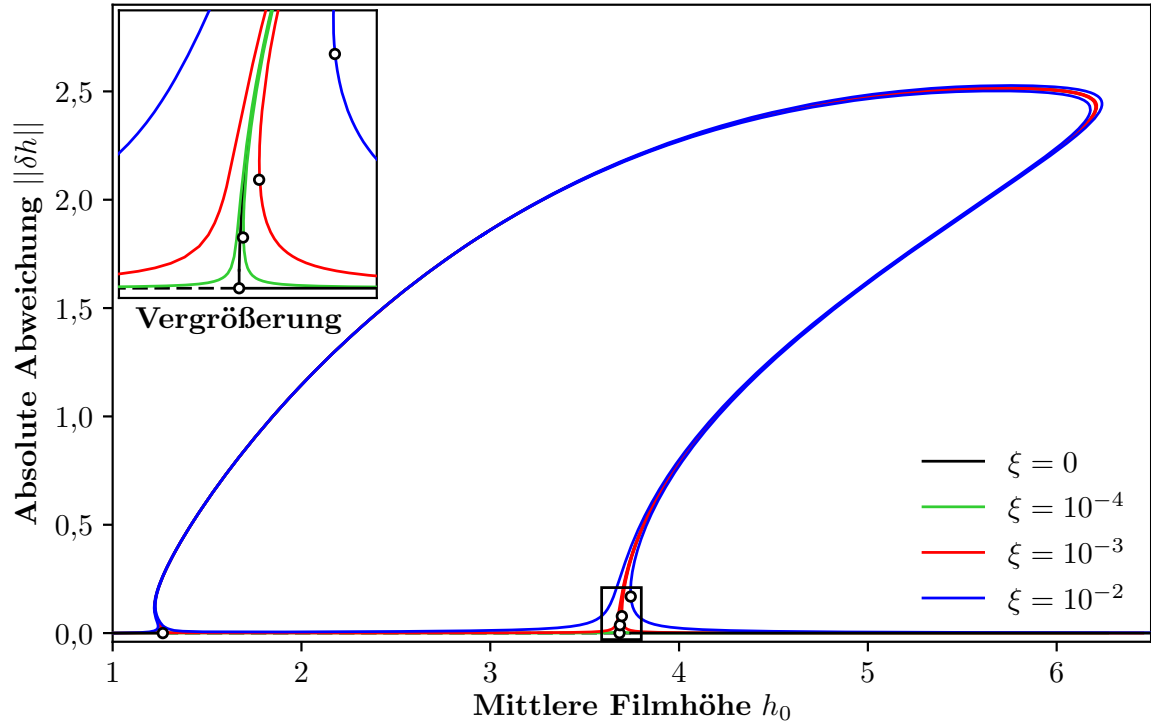


ABBILDUNG 4.2: Bifurkationsdiagramm der Streifenlösung  $S1$  auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung. Für  $\xi \neq 0$  verschwindet die homogene Filmlösung und die Streifenlösung  $S1$ , bei der der Flüssigkeitsstreifen den hydrophilen Streifen bedeckt, existiert für alle  $h_0$ . Innerhalb der korrespondierenden  $S1$ -Lösung auf einem homogenen Substrat (**schwarz**) existiert ein weiterer geschlossener Lösungszweig, der einem Streifen auf dem hydrophoben Bereich entspricht. In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass die primäre Bifurkation für wachsende Strukturamplituden (**grün**  $\rightarrow$  **rot**  $\rightarrow$  **blau**) weiterhin auf dem  $S1$ -Ast existiert.

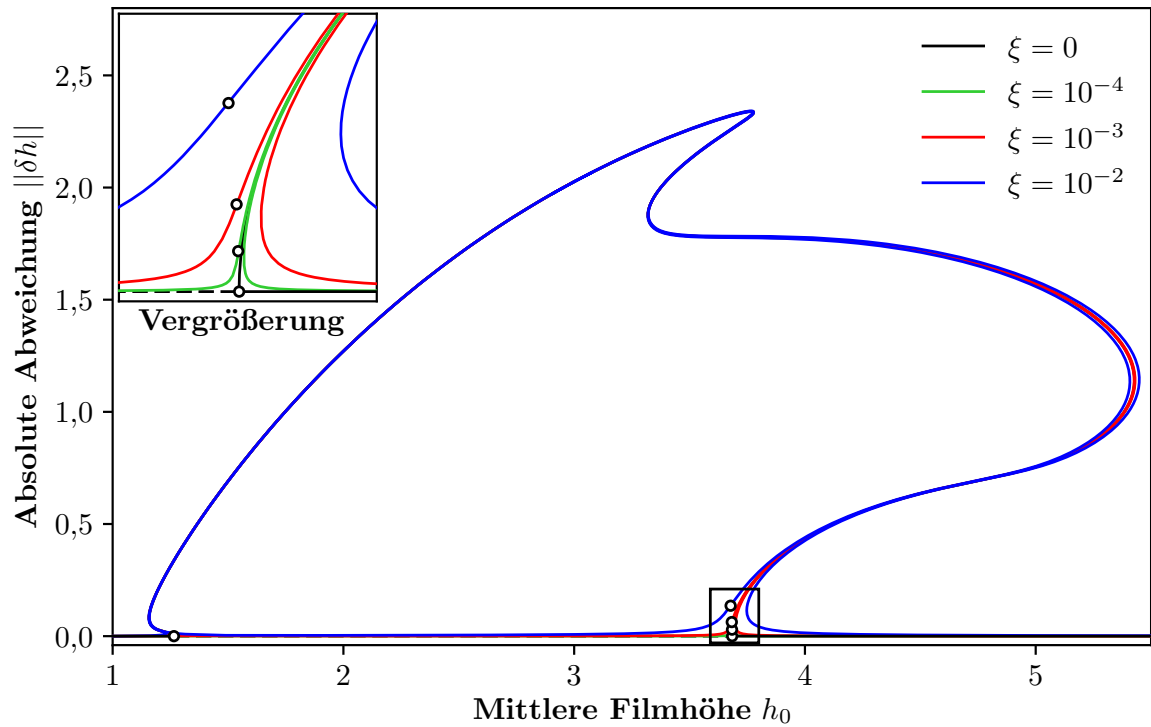


ABBILDUNG 4.3: Bifurkationsdiagramm der Tropfenlösung auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung. Für Tropfen auf einer zweidimensionalen Heterogenität zeigt sich ein zu den Streifen in Abb. 4.2 analoges Verhalten: Die primären Bifurkationen existieren hier für steigende Amplituden  $\xi$  (**grün**  $\rightarrow$  **rot**  $\rightarrow$  **blau**) allerdings auf den Ästen, die Tropfen auf den hydrophoben Bereichen entsprechen.

$h_0$  die Streifenlösung S1, bei der der Streifen den Bereich höherer Benetzbarkeit bedeckt. Zusätzlich entsteht ein weiterer Lösungsast, der eine Streifenlösung repräsentiert, die auf dem Bereich niedrigerer Benetzbarkeit liegt. Diese Lösung existiert nur in einem festen Bereich in  $h_0$ , der für kleine  $\xi$  im Wesentlichen dem Existenzbereich der Lösung S1 entspricht. Im Diagramm ist dieser Ast durch eine geschlossene Kurve innerhalb des korrespondierenden Astes für ein homogenes Substrat gegeben.

Die Vergrößerung der primären Bifurkation zeigt die topologische Änderung des Bifurkationsdiagramms mit steigender Strukturamplitude  $\xi$  im Detail: Die primäre Bifurkation bleibt auf den äußeren S1-Ästen, dh. Streifen auf dem Bereich höherer Benetzbarkeit, erhalten und verändert ihre Position im Parameterraum. Die lineare Stabilität ist hier zunächst nicht gezeigt. Insgesamt entspricht die topologische Änderung der Bifurkation einem Übergang von einer Pitchfork-Bifurkation zu einer *imperfekten Pitchfork-Bifurkation*.

Ein analoges Verhalten ist für die Tropfenlösung Q1 auf einer Vorstrukturierung mit Strukturfunktion  $g_1^{2D}(x,y)$  zu beobachten (s. Abb. 4.3). Die primären Bifurkationen existieren hier allerdings auf den geschlossenen Lösungsästen, die Tropfen auf den hydrophoben Bereichen entsprechen.

In Abb. 4.2 und 4.3 sind zunächst nur die primären Bifurkationen auf den Ästen S1 und Q1 gezeigt, die den korrespondierenden Bifurkationen der homogenen Filmlösung auf einem Substrat homogener Benetzbarkeit entsprechen. Analysiert man die Äste bzgl. weiterer Bifurkationen, finden sich darüber hinaus primäre Bifurkationen, die den sekundären Bifurkationen der S1- und Q1-Lösungen und den Verbindungsästen in Abb. 3.10 entsprechen und verfolgt werden können. Für eine eindimensionale Strukturierung ergibt sich damit das Bifurkationsdiagramm in Abb. 4.4. Der direkte Vergleich mit Abb. 3.10 zeigt, dass die eindimensionale Streifenlösung – wie bereits in Abb. 4.2 dargestellt – weiterhin als primäre Lösung existiert. Darüber hinaus soll sich die Analyse an dieser Stelle auf Äste beschränken, die einer Bedeckung des hydrophilen Bereichs entsprechen. Für den hier gezeigten Wertebereich von  $\xi$  wird allerdings deutlich, dass ein linear stabiler Streifen für größere Strukturamplituden auf einem größeren Intervall der mittleren Filmhöhe existiert.

Die Tropfenlösung bildet für die gewählte Vorstrukturierung zusammen mit den Verbindungsästen sekundäre Äste, deren topologischer Übergang für kleine Strukturamplituden direkt aus dem Diagramm eines homogenen Substrats (s. Abb. 3.10) abgeleitet werden kann. Dabei bleibt auch die lineare Stabilität der korrespondierenden Äste erhalten. Mit wachsender Amplitude nähern sich die primären Bifurkationen des ersten Tropfenastes an, sodass dieser für  $\xi \gtrsim 0,75$  vollständig verschwindet. Der zweite Ast bei größeren mittleren Filmhöhen entspricht Lochlösungen und verändert sich topologisch nur wenig mit steigendem  $\xi$ . Insgesamt existieren instabile und stabile Tropfenlösungen auf einer eindimensionalen Strukturierung also nur für kleinere Intervalle der mittleren Filmhöhe und verschwinden vollständig bei hinreichend großer Amplitude.

Eine analoge Betrachtung für eine zweidimensionale Vorstrukturierung ist in Abb. 4.5 gezeigt. In diesem Fall bleibt die primäre Tropfenlösung als Lösungsast bestehen und die Streifenlösung bildet zusammen mit den Verbindungsästen neue sekundäre Lösungsäste. Im Unterschied zum eindimensionalen Fall in Abb. 4.4 existiert für endliche Strukturamplituden nur ein sekundärer Ast, dessen Topologie sich darüber hinaus mit steigendem  $\xi$

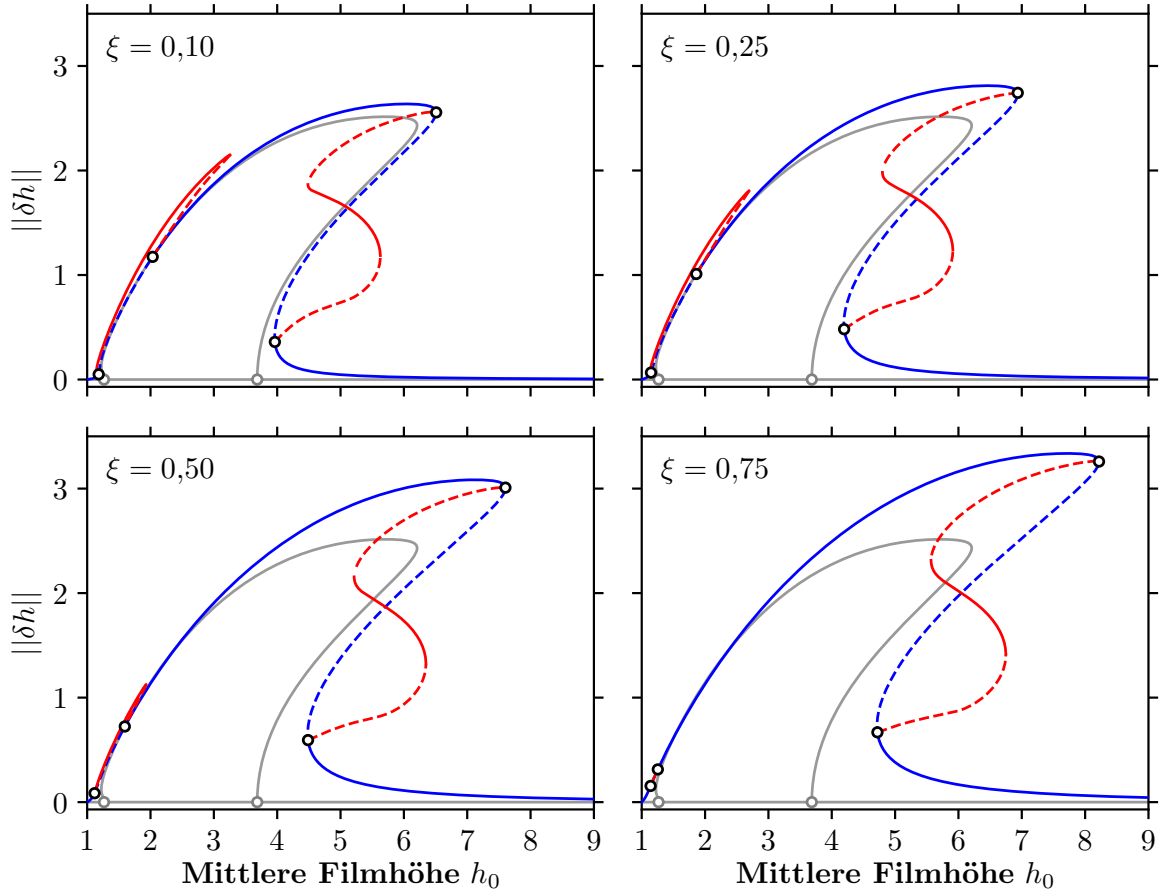


ABBILDUNG 4.4: Bifurkationsdiagramme der sekundären Tropfenlösungen auf einer eindimensionalen Vorstrukturierung. Für endliche Werte von  $\xi$  bilden die Tropfenlösungen und Verbindungsäste in Abb. 3.10 sekundäre Äste (rot) der primären Streifenlösung (blau). Die primären Bifurkationen (○) der Tropfenlösungen bei kleineren Werten von  $h_0$  nähern sich für größere  $\xi$  an, sodass der betreffende Ast für  $\xi \gtrsim 0,75$  verschwindet. Der Tropfen- und Lochast bei größeren Werten von  $h_0$  verändert sich topologisch nur geringfügig mit steigendem  $\xi$ . Die graue Linie zeigt den Referenzast S1 für ein homogenes Substrat.

nur geringfügig ändert. Darüber hinaus vergrößert sich der Bereich mittlerer Filmhöhen eines stabilen Tropfens, d.h. der primäre Ast bis zum Übergang zur Lochlösung, nicht mit steigender Strukturamplitude. Vielmehr vergrößert sich analog zu den Streifenlösungen auf einer eindimensionalen Strukturierung der Bereich stabiler Lochlösungen.

Betrachtet man die Höhenprofile für verschiedene Strukturamplituden, sind für die Streifenlösungen auf einer eindimensionalen Vorstrukturierung keine signifikanten Änderungen zu erwarten. Da Gradienten der Benetzbarkeit bzw. der Strukturfunktion  $g_1^{\text{1D}}(x)$  nur orthogonal zur Kontaktlinie des Streifens auftreten (s. Abb. 4.1), verändert sich lediglich der Kontaktwinkel der Lösungen. Für die sekundären Streifenlösungen auf einer zweidimensionalen Strukturierung und die primären/sekundären Tropfenlösungen auf ein-/zweidimensionalen Strukturierungen trifft dieses Argument allerdings nicht zu, sodass für verschiedene Strukturamplituden durchaus morphologische Änderungen der Höhenprofile und der Kontaktliniengeometrie zu erwarten sind. Abb. 4.6 zeigt die Höhenprofile der Tropfen- und Streifenlösung für verschiedene Werte der Strukturamplitude  $\xi$  auf einer zweidimensionalen Strukturierung. Die Kontaktlinie des Tropfenzustands wird mit steigender Amplitude durch die Struktur (vgl. Abb. 4.1) entlang der Achsen deformiert, sodass

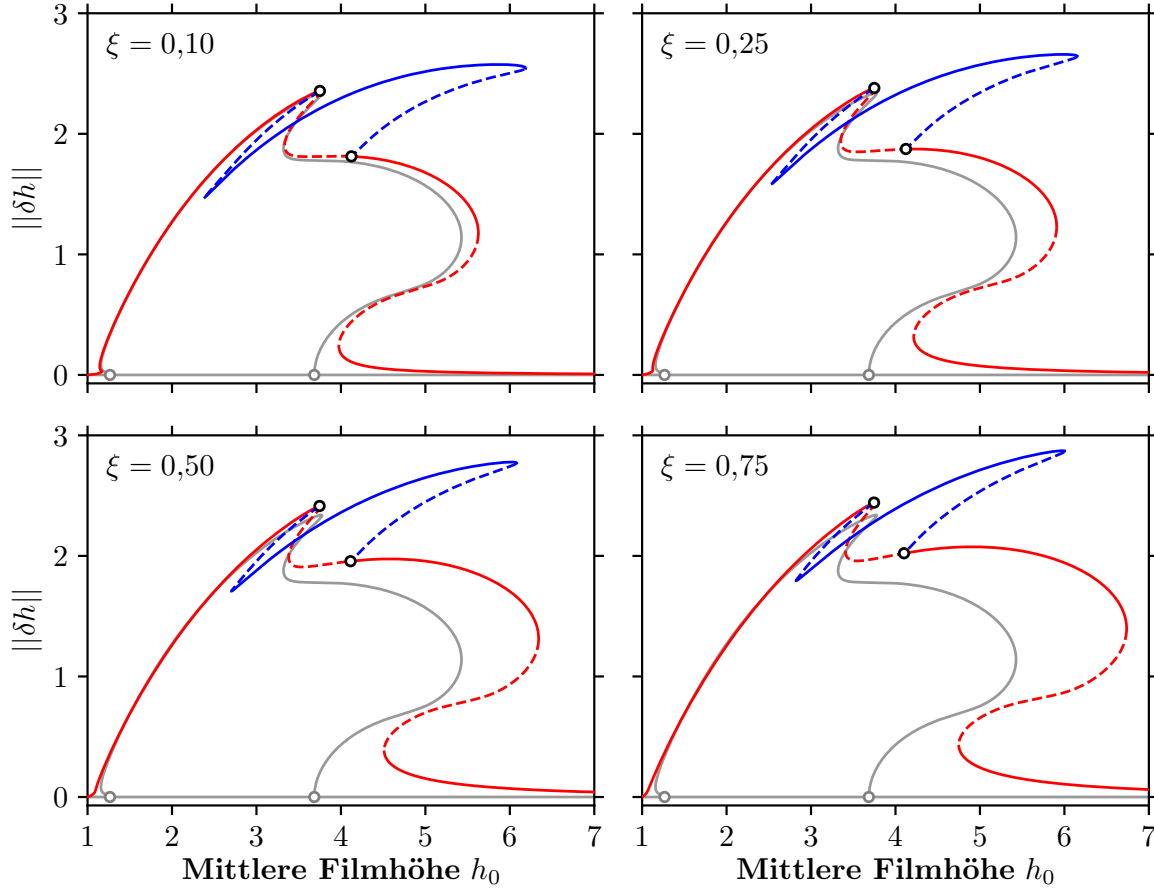


ABBILDUNG 4.5: Bifurkationsdiagramme der sekundären Streifenlösungen auf einer zweidimensionalen Vorstrukturierung. Analog zu den Tropfen auf einer eindimensionalen Strukturierung bilden die Streifen zusammen mit den Verbindungsästen einen neuen sekundären Lösungsast. Dieser ändert seine Form für verschiedene Werte von  $\xi$  allerdings nur geringfügig. Die graue Linie zeigt den Referenzast der Q1-Lösung auf einem homogenen Substrat.

dieser die Form einer Kugelkappe verliert. Die Streifenlösung wird verhältnismäßig stark moduliert, sodass die kontinuierliche Translationssymmetrie der S1-Lösung im Unterschied zu einem homogenen Substrat gebrochen wird.

Insgesamt ist bezogen auf die in Kap. 3 analysierten Symmetriebrechungen anzumerken, dass die entsprechenden Rotations- und Translationssymmetrien, die den Tropfen- und Streifenlösungen zugrunde liegen, explizit durch die hier gewählten Strukturfunktionen gebrochen werden. So erfüllt  $g_1^{2D}(x,y)$  bspw. nur die Symmetrien der Q1-Lösung (s. Tab. 3.1) erhalten, sodass diese – anstelle eines homogenen Films bei homogener Benetzbarkeit – die Lösung maximaler Symmetrie darstellt. Auf dem sekundären Ast der Streifenlösungen wird die Rotationssymmetrie gemäß  $R^{\frac{\pi}{2}} \rightarrow R^{\pi}$  darüber hinaus durch die Lösungsstruktur gebrochen. Eine analoge Betrachtung ergibt sich für die primären Streifenlösungen S1 auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung  $g_1^{1D}(x)$ . Hier entsprechen die sekundären Lösungen Brechungen der kontinuierlichen Translationssymmetrie:  $T_-^{(y)} \rightarrow T_{2ly}^{(y)}$ , die durch die Strukturfunktion und die Lösung S1 auf dem primären Ast erhalten ist.

Die lineare Stabilität der analysierten Äste S1 und Q1 verändern sich, wie in Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt, im Vergleich zu den entsprechenden Lösungsästen auf einem homogenen Substrat (s. Abb. 3.10) nicht. Um den stabilisierenden Einfluss der Ränder des betrach-

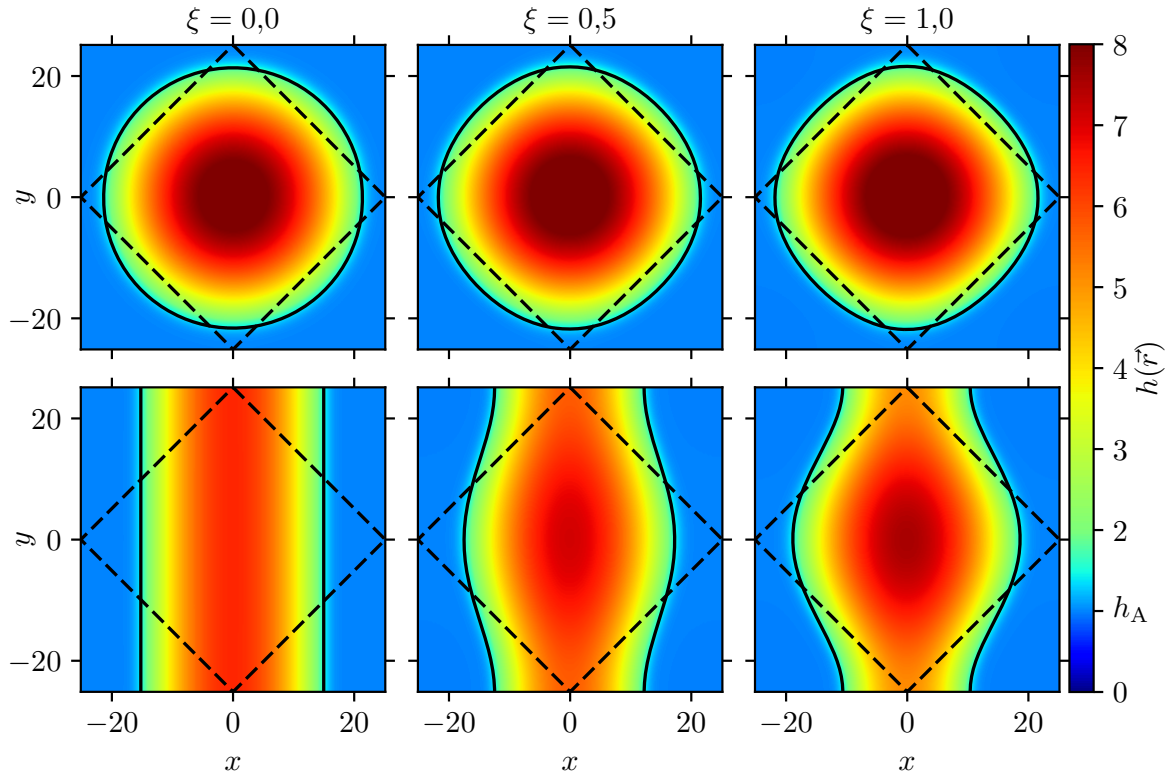


ABBILDUNG 4.6: Höhenprofile der Tropfen- und Streifenlösungen auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung für verschiedene Strukturamplituden  $\xi$  bei  $h_0 = 3,2$ . Mit der **schwarz** gestrichelten Linie sind die Nulldurchgänge der Strukturfunktion dargestellt (vgl. Abb. 4.1, oben rechts). Um die morphologische Änderung für verschiedene – von links nach rechts steigende – Werte von  $\xi$  zu verdeutlichen, ist die Kontaktlinie durch eine **schwarz** durchgezogene Linie hervorgehoben. Die Tropfenlösung (oben) geht von der Kugelkappenform (links) auf einem homogenen Substrat in einen Tropfen mit quadratisch deformierter Kontaktlinie über. Die Deformation steht in direktem Zusammenhang mit der Form des hydrophilen Bereichs der Strukturfunktion  $g_1^{2D}(x,y)$ . Die Streifenlösung (unten) wird deutlich stärker moduliert.

teten Gebiets auszuschließen und die Stabilisierung von Lösungen durch die heterogene Benetzbarkeit des Substrats zu analysieren, werden im Folgenden Strukturfunktionen mit doppelter Periode betrachtet. Weitergehend werden die folgenden Analysen auf einem vergrößerten quadratischen Gebiet mit  $l_x = l_y = 24\pi$  durchgeführt.

Unter Vernachlässigung der auf den hydrophoben Bereichen lokalisierten Lösungen ergeben sich für eine eindimensionale Strukturfunktion  $g_2^{1D}(x)$  die in Abb. 4.7 dargestellten Bifurkationsdiagramme. Die S2-Lösung auf einem homogenen Substrat ist – wie bereits in Kap. 3 analysiert – linear instabil. Für eindimensionale Vorstrukturierungen endlicher Amplitude existiert eine linear stabile S2-Lösung im Bereich kleiner mittlerer Filmhöhen. Diese Lösung entspricht für den hier gezeigten Wertebereich von  $\xi$  einem leicht modulierten Film geringer Höhe. Die erste Bifurkation auf dem primären Ast, die den linear stabilen Bereich begrenzt, verschiebt sich zunächst mit steigender Amplitude zu kleineren mittleren Filmhöhen. Der an dieser Bifurkation abzweigende Ast entspricht einer Ein-Streifenlösung und wird an dieser Stelle nicht weiter analysiert (s. Abb. 4.15). Diese zunächst unerwartete Verkleinerung des stabilen Bereichs durch die Vorstrukturierung wird am Ende des Kapitels erläutert.

In Abb. 4.8 ist eine Verfolgung der betreffenden Bifurkation in der  $(h_0, \xi)$ -Ebene dargestellt. Die abgebildete Kurve unterteilt den  $h_0$ - $\xi$ -Parameterraum in einen Bereich linear

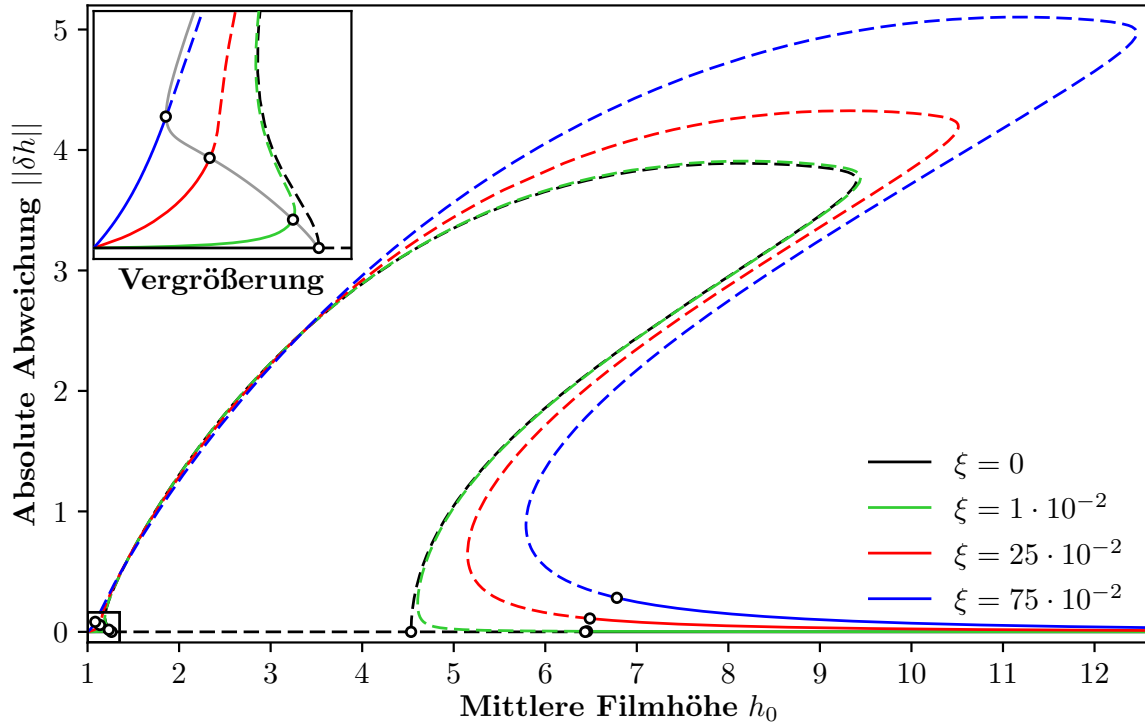


ABBILDUNG 4.7: Bifurkationsdiagramm der Zwei-Streifenlösung auf einer eindimensionalen Vorstrukturierung mit zwei Bereichen höherer Benetzbarkeit. Gezeigt sind die Lösungsäste S2 auf einem Substrat mit der Strukturfunktion  $g_2^{1D}(x)$ , sodass die Streifen jeweils auf den hydrophilen Bereichen lokalisiert sind. Die Referenzlösung auf dem homogenen Substrat (schwarz gestrichelt) ist vollständig linear instabil. Mit steigender Strukturamplitude  $\xi$  (grün  $\rightarrow$  rot  $\rightarrow$  blau) ergeben sich linear stabile Bereiche einer modulierten Filmlösung, die durch die erste und zweite gezeigte Bifurkation (O) begrenzt sind. Die graue Kurve in der Vergrößerung stellt die Position der ersten Bifurkation dar.

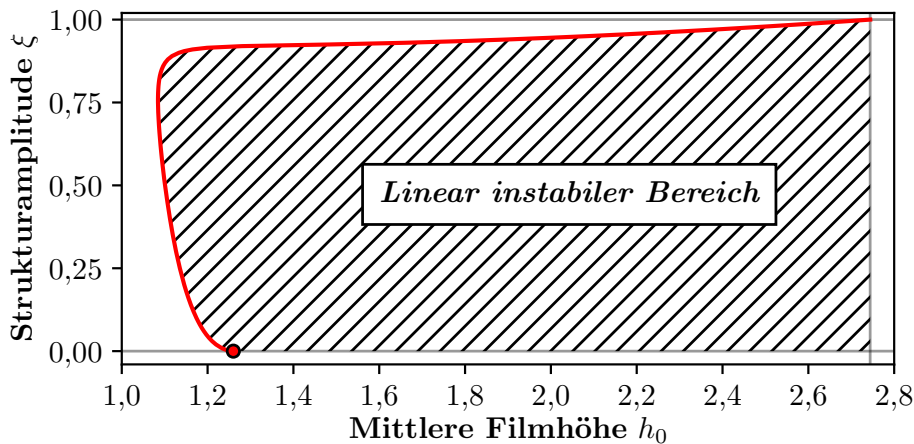


ABBILDUNG 4.8: Verfolgung der ersten primären Bifurkation als Stabilitätsgrenze (rot) der S2-Lösung in der  $(h_0, \xi)$ -Ebene. Bis  $\xi \approx 0,75$  nimmt die mittlere Filmhöhe, bis zu der die Zwei-Streifenlösung linear stabil ist, ab. Für Strukturamplituden  $\xi \gtrsim 0,90$  vergrößert sich der linear stabile Bereich signifikant mit zunehmender Amplitude bis der Maximalwert  $h_0 \approx 2,74$  für  $\xi = 1,00$  erreicht wird.



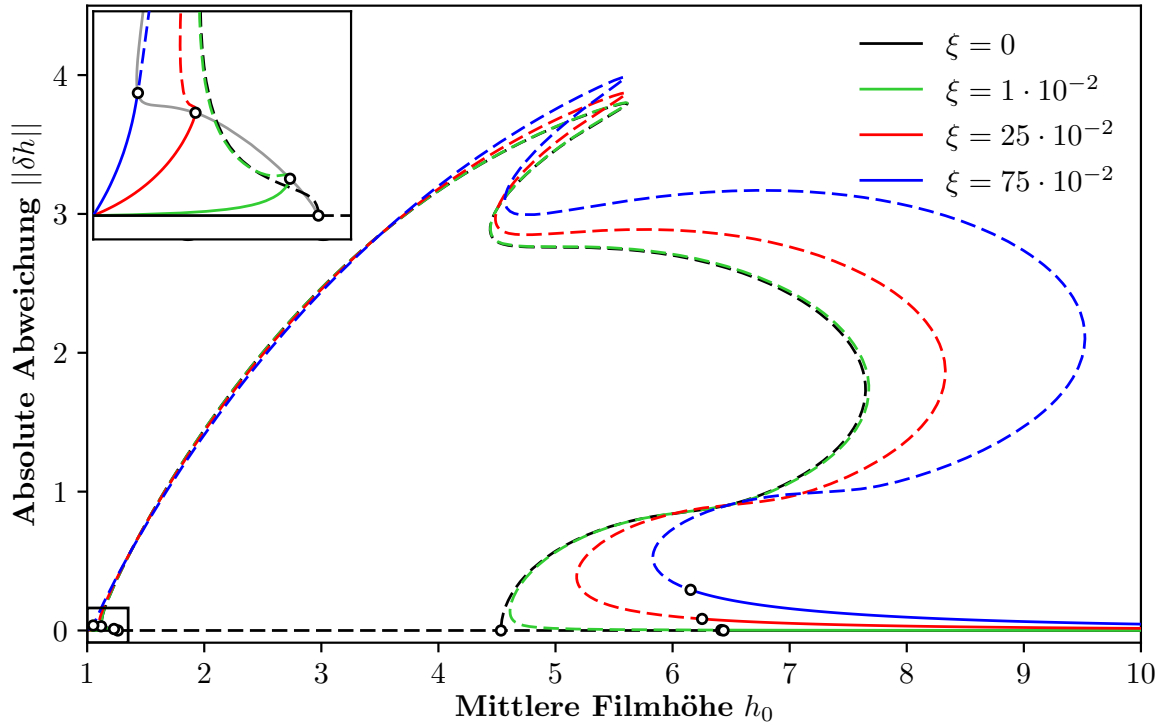


ABBILDUNG 4.9: Bifurkationsdiagramm der Vier-Tropfenlösung auf einer zweidimensionalen Vorstrukturierung mit vier hydrophilen Bereichen. Analog zu Abb. 4.7 sind hier für eine Strukturfunktion  $g_2^{\text{D}}(x,y)$  die Lösungsäste gezeigt, die Benetzungen der Bereiche höherer Benetzbarkeit repräsentieren. In der Vergrößerung ist ebenfalls analog zum eindimensionalen Fall erkennbar, dass sich der stabile Bereich für kleine Strukturamplituden bis  $\xi \approx 0,75$  zunächst verkleinert und oberhalb dieser Schwelle signifikant vergrößert.

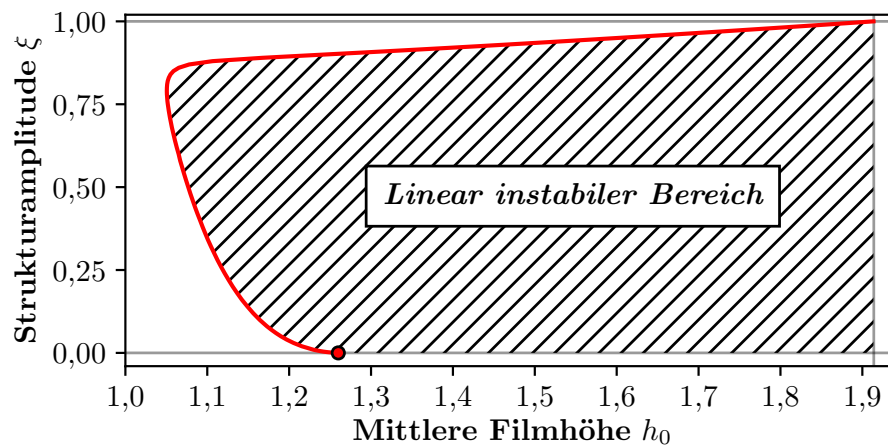


ABBILDUNG 4.10: Verfolgung der ersten primären Bifurkation als Stabilitätsgrenze (rot) der Q4-Lösung in der  $(h_0, \xi)$ -Ebene. Für Werte bis  $\xi \approx 0,75$  wird der linear stabile Bereich in der mittleren Filmhöhe kleiner. Oberhalb von Strukturamplituden  $\xi \gtrsim 0,85$  vergrößert sich dieser bis zu einer maximalen stabilen Filmhöhe von  $h_0 \approx 1,91$ .

stabiler und einen Bereich linear instabiler Zwei-Streifenlösungen. Überschreitet die Amplitude den Wert  $\xi \approx 0,75$ , kehrt sich das in Abb. 4.7 gezeigte Verhalten um, sodass sich der linear stabile Bereich wiederum vergrößert. Für Werte  $\xi \gtrsim 0,90$  vergrößert sich der Bereich stabiler S2-Lösungen signifikant. Mit der maximalen Strukturamplitude  $\xi = 1,00$  können Zwei-Streifenlösungen mit einer mittleren Filmhöhe von  $h_0 \approx 2,74$  linear stabilisiert werden. Die Lösungsäste der Vier-Tropfenlösung Q4 auf einem Substrat mit vier hydrophilen Bereichen zeigen eine zur Q1-Lösung (vgl. Abb. 4.3 u. 4.5) analoge topologische Änderung bei wachsender Strukturamplitude. In Abb. 4.9 ist analog zum Fall einer eindimensionalen Vorstrukturierung die lineare Stabilität und die erste Bifurkation als relevanter Übergang zu stabilisierten Zuständen dargestellt. Analog zur Stabilisierung der Zwei-Streifenlösung bewegt sich die Stabilitätsgrenze zunächst für kleine Strukturamplituden in Richtung kleiner mittlerer Filmhöhen. Auch in diesem System kehrt sich das Verhalten bei  $\xi \approx 0,75$  um und der stabile Bereich vergrößert sich signifikant. Wie das Stabilitätsdiagramm in Abb. 4.10 zeigt, können vier Tropfen mit einer mittleren Filmhöhe von  $h_0 \approx 1,91$  bei Wahl der maximalen Strukturamplitude  $\xi = 1,00$  stabilisiert werden.

Wie bereits erwähnt, widerspricht das im Regime kleiner Amplituden beobachtete Verhalten sowohl für die ein-, als auch für die zweidimensionale Vorstrukturierung zunächst der Erwartung: Zwar scheint der steigende Kontrast der Benetzungsheterogenität hier die Lösungen zu destabilisieren, allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass es sich bei den korrespondierenden Höhenprofilen um modulierte Filme mit sehr geringer Höhe handelt. Flache Filme auf einem homogenen Substrat sind in diesem Parameterbereich des Weiteren stabil bzgl. spinodaler Entnetzung (s. Kap. 3.3). Erst für größere Werte von  $\xi$  und damit  $h_0$  repräsentieren die betrachteten Lösungen Tropfen und Streifen mit einer ausgeprägten Kontaktlinie. Eine ausführlichere Analyse dieses Verhaltens ist in [80] gegeben – dabei werden für die verschiedenen Bereiche unterschiedliche destabilisierende Moden identifiziert.

Die lineare Stabilität der analysierten Zustände ist im Unterschied zu dem in Kap. 3 betrachteten System nicht durch die Randbedingungen induziert, sondern durch die charakteristische Periode der Strukturfunktionen und damit der Benetzungsheterogenitäten des Substrats. Des Weiteren sind mit Abb. 4.8 und 4.10 Phasendiagramme der  $(h_0, \xi)$ -Ebene gegeben, die die mögliche Stabilisierung der Mehr-Tropfenlösungen in Abhängigkeit der Strukturamplitude und der mittleren Filmhöhe, d.h. dem Volumen, quantifizieren. Im Folgenden wird die Vorhersagekraft dieser Stabilitätsgrenzen durch Zeitsimulationen überprüft.

## 4.2 Freie Energie & Zeitsimulation

Analog zu Kap. 3.3 wird nun die Dynamik der Entnetzungsprozesse im Hinblick auf die in der Kontinuierung gefundenen Lösungsäste durch Zeitsimulationen analysiert. Sämtliche Auswertungen beschränken sich dabei auf quadratische Gebiete mit  $l_x = l_y = 24\pi$ . Beginnend mit den Zuständen kleinster Wellenzahl S1 und Q1 auf einer eindimensionalen Vorstrukturierung  $g_1^{1D}(x)$  ergibt sich das Energiediagramm in Abb. 4.11. Die Analyse dieser Lösungstypen ist dabei zunächst auf eine Strukturamplitude  $\xi = 0,80$  beschränkt, wobei die linear instabilen Lösungen mit Bedeckung der hydrophoben Bereiche nicht betrachtet werden. Vergleicht man Abb. 4.11 mit dem homogenen System in Abb. 3.21, wird deutlich, dass die Teiläste der Q1-Lösung, die einem energetischen Grundzustand entsprechen, nicht vorhanden sind. Diese topologische Änderung des Bifurkationsdiagramms durch die Heterogenität ist vergleichbar zu Abb. 4.4 für das kleinere Gebiet. Für geringe mittlere Filmhöhen ist die Q1-Lösung durchaus energetisch bevorzugt, allerdings ist die Energiedifferenz sehr klein. Die Referenzlösung eines homogenen Films bei  $\mathcal{F} = 0$  ist für heterogene Substrate nicht vorhanden. Die Kennzeichnungen des stabilen und metastabilen Films beziehen sich hier auf einen Film leichter Modulation entsprechend der Strukturfunktion. Im Bereich  $h_0^{\text{SP1}} < h_0 < h_0^{\text{SP2}}$  ergibt sich analog zum homogenen Substrat ein (modulierter) instabiler Film. Dieser ist durch den Ast von Streifenlösungen gegeben, die den hydrophoben Bereich bedecken (s. Abb. 4.2), und wird hier – wie bereits erwähnt – nicht dargestellt. Für  $h_0^{\text{SP2}} < h_0 < h_0^{\text{N}}$  ist ein Lösungsast metastabiler Filme gegeben, der für  $h_0^{\text{N}} < h_0$

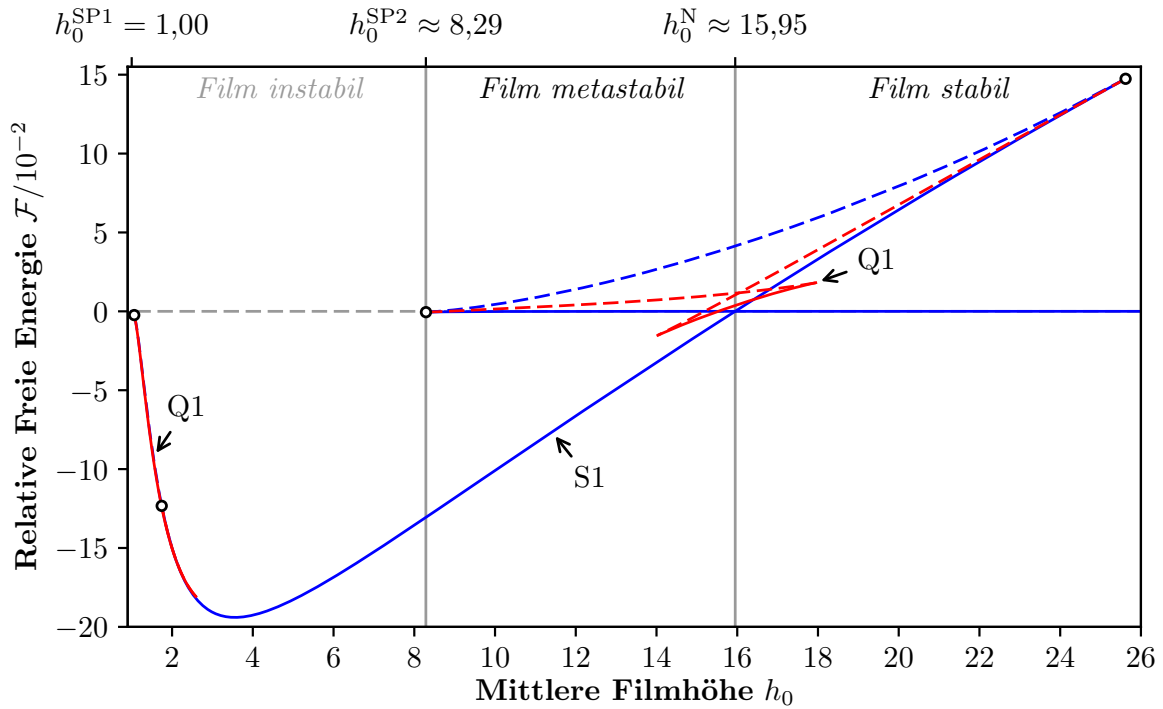


ABBILDUNG 4.11: Energiediagramm der Lösungen S1 und Q1 auf einer eindimensionalen Vorstrukturierung  $g_1^{1D}(x)$  mit Strukturamplitude  $\xi = 0,80$ . Der linear stabile und energetische Grundzustand des Systems ist für weite Bereiche in der mittleren Filmhöhe durch die Ein-Streifenlösung gegeben (blau). Für sehr kleine mittlere Filmhöhen existiert ein Ein-Tropfenzustand als sekundärer Ast (rot) mit geringfügig niedrigerer Energie. Analog zu Abb. 3.21 existieren Parameterbereiche, in denen der modulierte Film metastabil oder stabil ist.

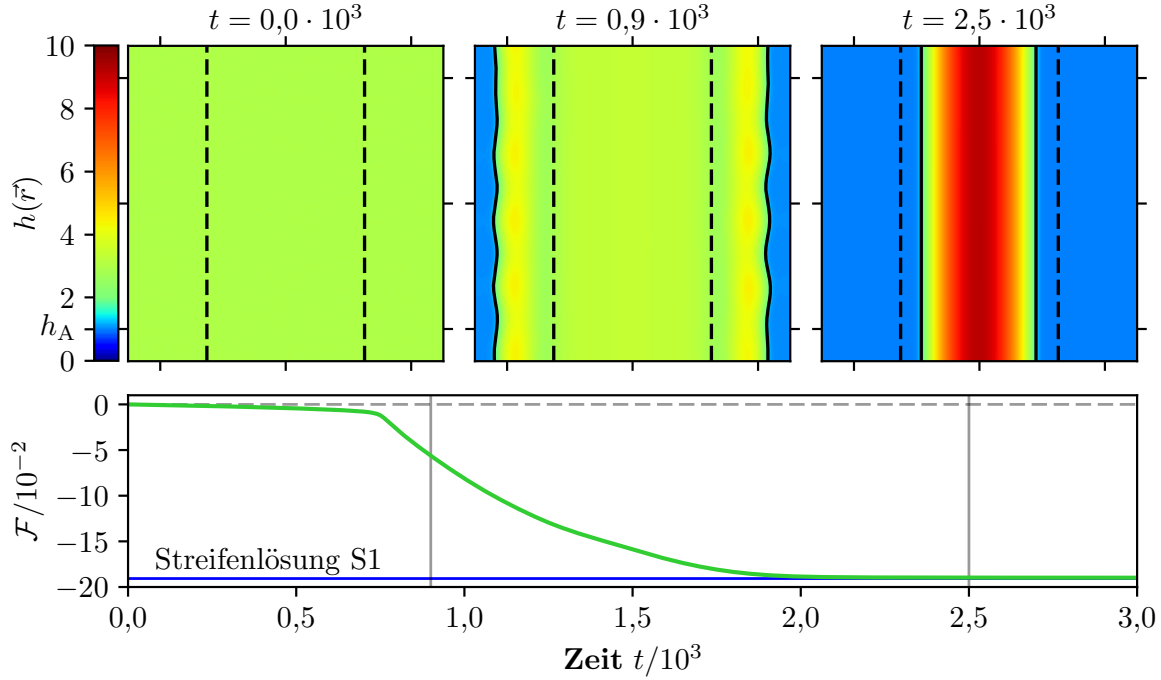


ABBILDUNG 4.12: Entnetzungsprozess (oben) eines flachen Films mit  $h_0 = 3,0$  auf einem Substrat mit eindimensionaler Benetzungsheterogenität  $g_1^{1D}(x)$  und Strukturamplitude  $\xi = 0,80$ . Mit einer **schwarz** gestrichelten Linie sind die Nulldurchgänge der Strukturfunktion dargestellt. Ausgehend von einem flachen Film (links oben) entwickelt sich eine Modulation der Oberfläche, die bei  $t \approx 0,8 \cdot 10^3$  in zwei Entnetzungsfronten (Mitte oben) übergeht. Die Fronten bewegt sich vom hydrophoben Rand des Gebiets zur Mitte, sodass die Freie Energie minimiert wird (unten, **grün**). Als linear stabiler Grundzustand wird die Streifenlösung S1 (unten, **blau**) aus dem Energiediagramm 4.11 der Kontinuierung bei  $t \approx 2,0 \cdot 10^3$  erreicht.

sowohl linear, als auch Ljapunow-stabil ist. Die Amplitude des modulierten Films nimmt für  $h_0^{SP2} < h_0$  aufgrund der sinkenden Wechselwirkung mit dem heterogenen Substrat mit steigender Filmhöhe ab. Die Energie der instabilen Streifenlösung nimmt dagegen mit der Filmhöhe zu. Dies ist ebenfalls auf die sinkende Wechselwirkung mit dem Substrat und der damit steigenden Nukleationsenergie im metastabilen Bereich zu erklären. Anschaulich muss ein Film größerer Höhe also stärker gestört werden, damit die Wechselwirkung mit der Benetzungsheterogenität eine Nukleation induziert.

Führt man analog zu Abb. 3.22 eine Zeitsimulation mit einem flachen Film der Höhe  $h_0 = 3,0$  als Anfangsbedingung durch, ergibt sich der zeitliche Verlauf in Abb. 4.12: Bis  $t \approx 0,7 \cdot 10^3$  bildet sich auf einer relativen langen Zeitskala eine Struktur auf dem Film aus, die dann zu einem schmalen Streifen nicht bedeckten Substrats an den Rändern des Gebiets führt, an denen die Benetzbarkeit minimal ist (s. Abb. 4.1). Ausgehend von diesem Streifen bewegt sich jeweils eine *Entnetzungsfront* (engl.: *dewetting front*) [102, 109] zum streifenförmigen hydrophilen Bereich in der Mitte des Gebiets, bis sich bei  $t \approx 2,0 \cdot 10^3$  eine Streifenlösung S1 als stabiler Zustand ausbildet. Die Frontlösung zeigt zunächst kleine transversale Modulationen, die allerdings durch die eindimensionale Vorstrukturierung und die Gradienten der Benetzbarkeit stabilisiert werden. Aufgrund der nicht vorhandenen linear instabilen Zwischenzustände (vgl. bspw. Abb. 3.24) findet der Entnetzungsprozess im Vergleich zum zeitlichen Verlauf in Abb. 3.22 direkt und auf deutlich kürzerer Zeitskala statt. Darüber hinaus ist der energetische Grundzustand hier

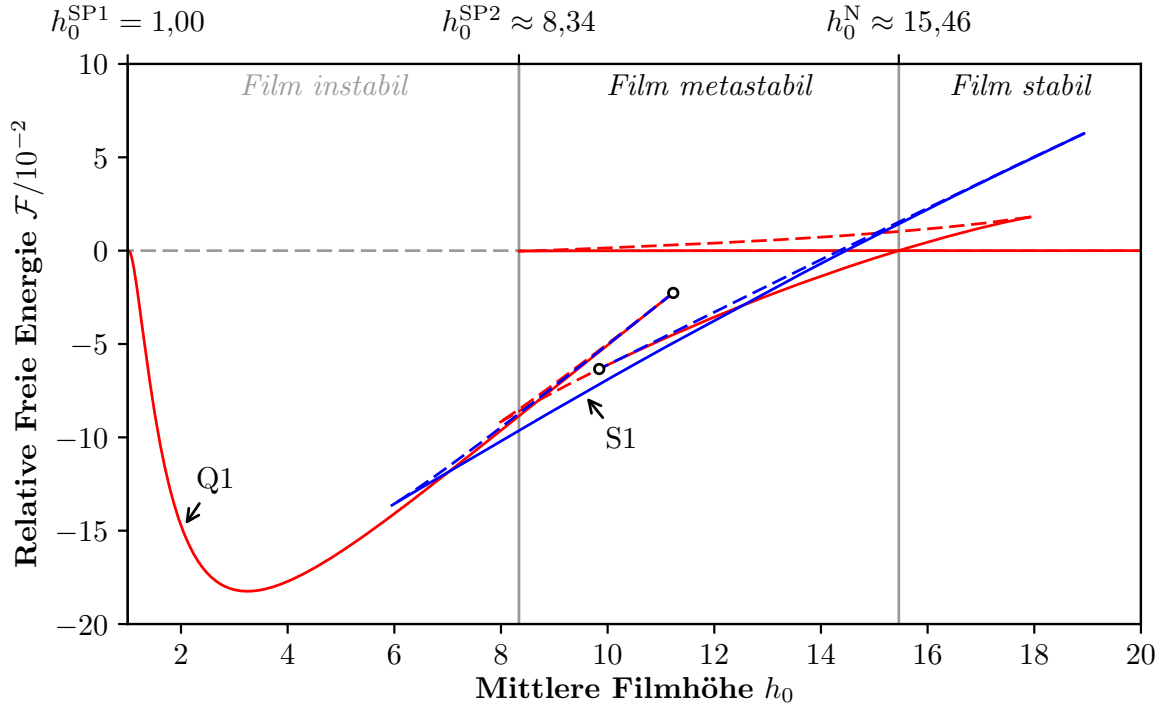


ABBILDUNG 4.13: Energiediagramm der Lösungen  $S1$  und  $Q1$  auf einer zweidimensionalen Vorstrukturierung  $g_1^{2D}(x,y)$  mit Strukturamplitude  $\xi = 0,80$ . Die Lösung  $Q1$  (rot), bei der ein Tropfen den hydrophilen Bereich bedeckt, ist in weiten Bereichen der mittleren Filmhöhe  $h_0$  die linear stabile und energetisch günstigste Lösung. Der  $S1$ -Ast (blau), der einer modulierten Ein-Streifenlösung entspricht, ist dennoch für  $7,05 \lesssim h_0 \lesssim 12,5$  energetisch relevant. Dies gilt auch für veränderliche Strukturamplituden  $\xi$  (s. Abb. 4.5).

durch den Ein-Streifenzustand  $S1$  gegeben, der in der Zeitsimulation auf dem homogenen Substrat für die gleiche mittlere Filmhöhe nicht auftritt.

Eine analoge Betrachtung der Energien auf einem Substrat mit zweidimensionaler Heterogenität ist in Abb. 4.13 gezeigt. Auch in diesem Fall vereinfacht sich das Diagramm deutlich (s. auch Abb. 4.5). Ebenso ist die durch die Heterogenität begünstigte Lösung – hier  $Q1$  – für weite Bereiche in der mittleren Filmhöhe  $h_0$  der energetische Grundzustand. Beschränkt man sich auf die linear stabilen Äste niedrigster Energie, ist der qualitative Unterschied zum homogenen System in Abb. 3.21 deutlich geringer als im eindimensionalen Fall. Im Bereich  $7,05 \lesssim h_0 \lesssim 12,5$  ist hier eine linear stabile Streifenlösung als energetischer Grundzustand gegeben, die auch für vergrößerte Strukturamplituden bestehen bleibt (s. Abb. 4.5). Diese entspricht allerdings nicht einem quasi-eindimensionalen, sondern einem modulierten Streifen (vgl. Abb. 4.6). Ein weiterer Unterschied zum homogenen System in Abb. 3.21 ist im Parameterbereich  $12,5 \lesssim h_0 \leq h_0^N$  erkennbar: Betrachtet man das homogene System, sind stets Streifen- oder Tropfenlösungen als energetisch niedrigster Zustand gegeben. Für das heterogene System zeigt sich hier allerdings eine Lochlösung als energetischer Grundzustand.

Führt man analog zu Abb. 4.12 eine Zeitsimulation für die in Abb. 4.13 zugrunde liegende Benetzungsheterogenität durch, ergibt sich für einen Film mit  $h_0 = 3,0$  das in Abb. 4.14 gezeigte Entnetzungszenario. Der Verlauf der Freien Energie ist dabei weitestgehend mit Abb. 4.12 vergleichbar. Die Zeitskala der Entnetzung ist ebenfalls qualitativ gleich: Auch für die zweidimensionale Vorstrukturierung zeigt sich ein Anwachsen

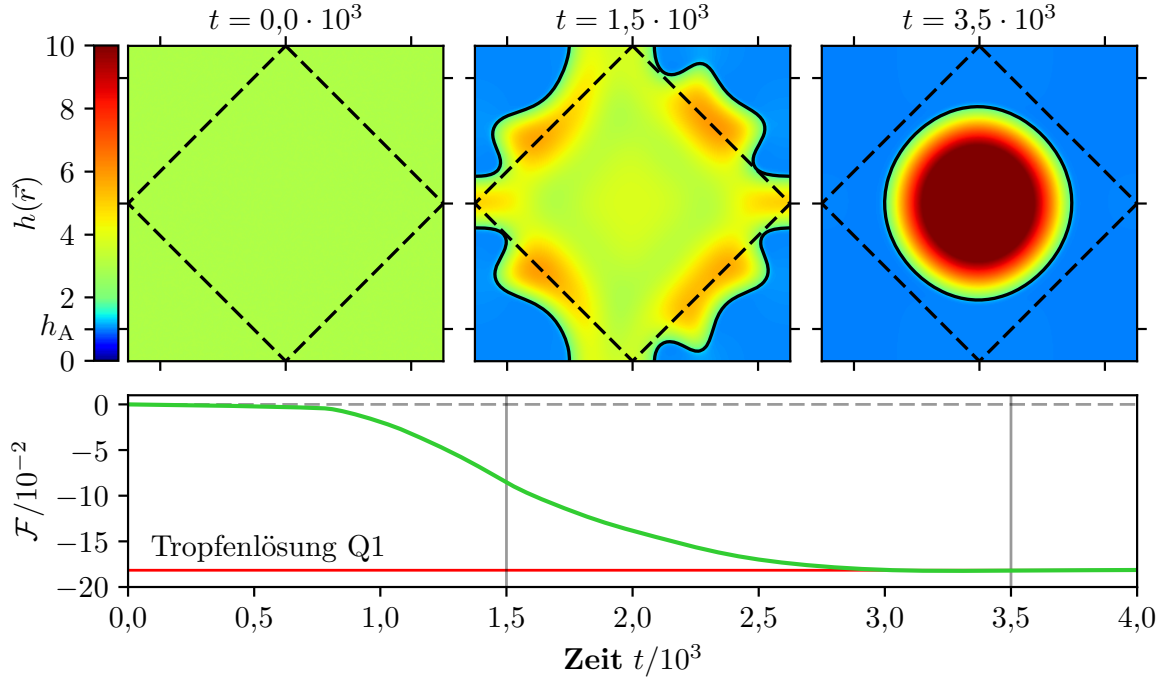


ABBILDUNG 4.14: Entnetzungsprozess (oben) eines flachen Films mit  $h_0 = 3,0$  auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung  $g_1^{2D}(x,y)$  und Strukturamplitude  $\xi = 0,80$ . Analog zu Abb. 4.12 wächst eine Modulation des Films bis  $t \approx 0,8 \cdot 10^3$  an und bildet eine Entnetzungsfront, die von den Bereichen niedrigster Benetzbarkeit – lokalisiert in den Ecken des Gebiets – ausgeht. Bis zum Erreichen des Grundzustands Q1 (rot) bei  $t \approx 3,0 \cdot 10^3$  wird die Freie Energie (grün) kontinuierlich minimiert.

einer Modulation des Films bis  $t \approx 0,8 \cdot 10^3$ . Anschließend erfolgt eine Entnetzung über eine Entnetzungsfront. Diese geht analog zur Frontlösung des eindimensionalen Falls von den hydrophoben Bereichen aus, die hier in den Ecken des Gebiets lokalisiert sind (s. Abb. 4.1). Die Störung der Entnetzungsfront ist in diesem Fall deutlich ausgeprägter und führt zu einem stark asymmetrischen Verlauf der Kontaktlinie während der Propagation der Fronten. Stabilisiert wird das System bei  $t \approx 3,0 \cdot 10^3$  auch hier im Grundzustand Q1 aus dem Energiediagramm 4.13.

Analog zu den Entnetzungsprozessen auf einem homogenen Substrat sind die hier betrachteten energetischen Grundzustände für Strukturfunktionen mit  $N = 1$  Bereichen höherer Benetzbarkeit durch die Randbedingungen stabilisiert. Um die in Abb. 4.8 und 4.10 dargestellte lineare Stabilität der S2- und Q4-Lösungen detailliert zu untersuchen, muss zunächst das Energiediagramm aller relevanter Lösungsäste analysiert werden. Für die maximale Strukturamplitude  $\xi = 1,00$  ergibt sich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 4.15. Auch für Strukturfunktionen mit  $N > 1$  kann der Parameterraum der mittleren Filmhöhe  $h_0$  in einen Bereich mit spinodaler Entnetzung, Entnetzung durch Nukleation und stabiler Filmlösung unterteilt werden. Analog zur Betrachtung verschiedener Strukturamplituden in Abb. 4.7 ist die Zwei-Streifenlösung mit Flüssigkeitsstreifen auf den Bereichen hoher Benetzbarkeit dargestellt. An der ersten primären superkritischen Pitchfork-Bifurkation bei  $h_0 \approx 2,74$  wechselt der primäre S2-Ast die lineare Stabilität und ein zunächst stabiler S1-Ast zweigt ab. Dieser entspricht einem einzelnen breiten Streifen, der nur einen der beiden hydrophilen Bereiche bedeckt. Auf dem anderen Bereich ist aufgrund des dort verschwindenden Derjaguin-Drucks ebenfalls ein Flüssig-

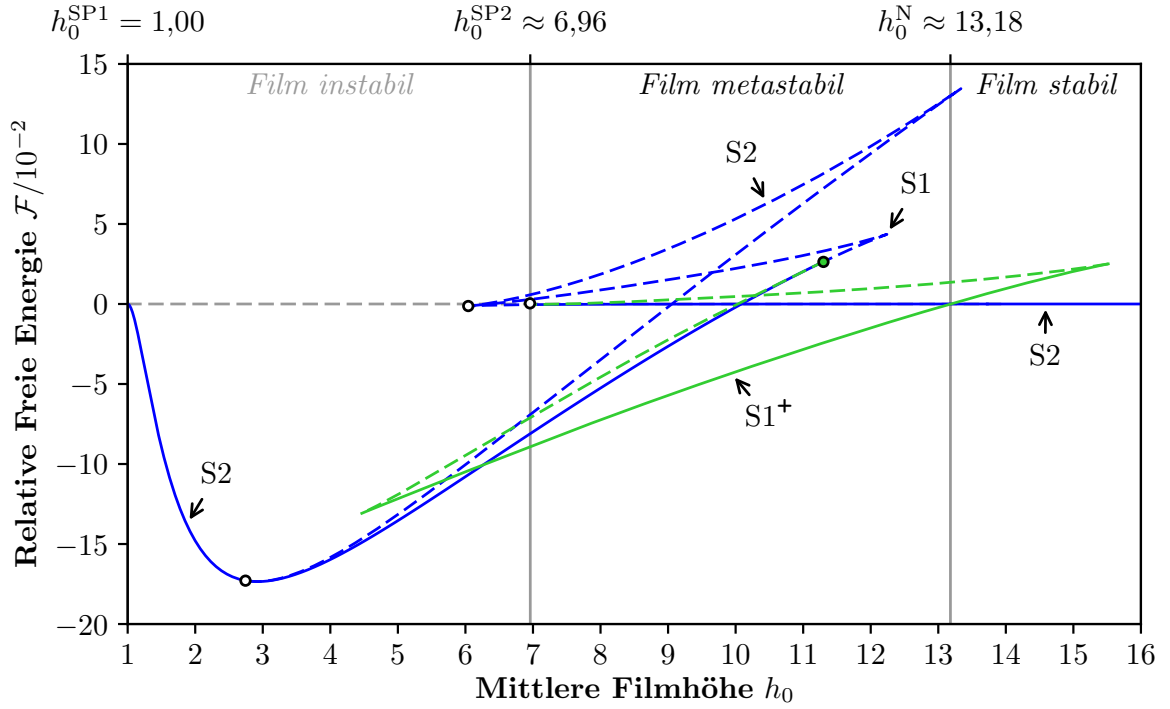


ABBILDUNG 4.15: Energiediagramm der energetisch relevanten Lösungen auf einem Substrat mit eindimensionaler Vorstrukturierung  $g_2^{1D}(x)$  und Strukturamplitude  $\xi = 1,00$ . Die Lösungsäste S2 und S1 (blau) entsprechen Flüssigkeitsstreifen, die beide oder einen der hydrophilen Streifen bedecken. Die Lösung  $S1^+$  (grün) ist durch einen einzelnen Streifen orthogonal zu den hydrophilen Bereichen gegeben (s. Abb. 4.16).

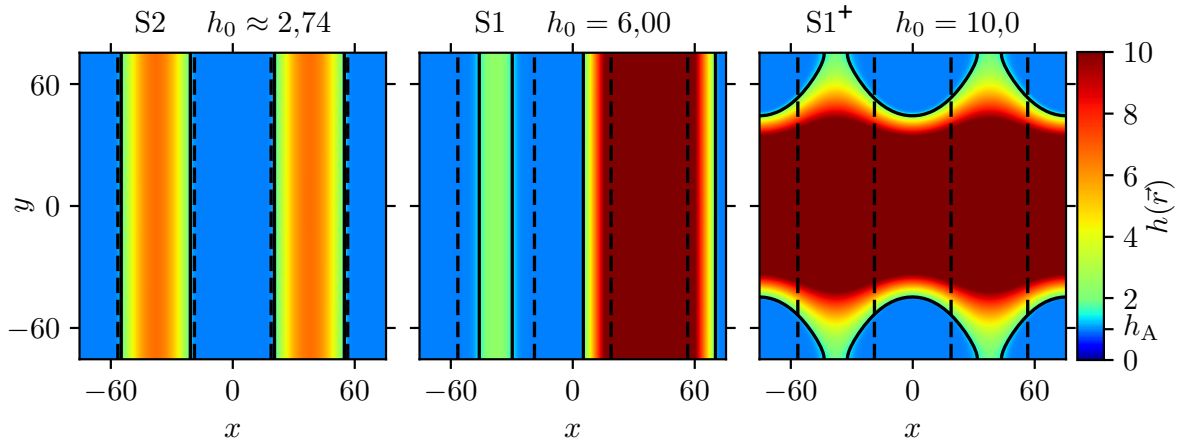


ABBILDUNG 4.16: Höhenprofile der Streifenlösungen auf einem Substrat mit zwei eindimensionalen hydrophilen Bereichen, d.h. Strukturfunktion  $g_2^{1D}(x)$  und Amplitude  $\xi = 1,00$ , aus Abb. 4.15. Links ist die linear stabile Zwei-Streifenlösung maximaler mittlerer Filmhöhe  $h_0 \approx 2,74$  abgebildet. Der mittlere Plot zeigt die  $S1$ -Lösung, die für  $2,74 \lesssim h_0 \lesssim 6,26$  linear stabil und von minimaler Energie ist. Die  $S1^+$ -Lösung auf der rechten Seite ist für  $6,26 \lesssim h_0 \lesssim h_0^N$  der energetische Grundzustand des Systems.

keitsstreifen mit vernachlässigbarer Höhe erkennbar. An einer sekundären subkritischen Pitchfork-Bifurkation bei  $h_0 \approx 11,3$  destabilisiert sich auch diese Lösung und ein zunächst instabiler Lösungsast  $S1^+$  zweigt ab, der einem Streifen orthogonal zur Richtung der Vorstrukturierung entspricht (s. Abb. 4.16, rechts). Dieser ist im Bereich  $6,26 \lesssim h_0 \lesssim 13,2$  linear stabil und von minimaler Energie. Aufgrund der Translationsinvarianz der eindimensionalen Strukturfunktion in  $y$ -Richtung ist die lineare Stabilität dieser Lösung wiederum durch die Randbedingungen des betrachteten Gebiets induziert. Vergleichbare Lösungen



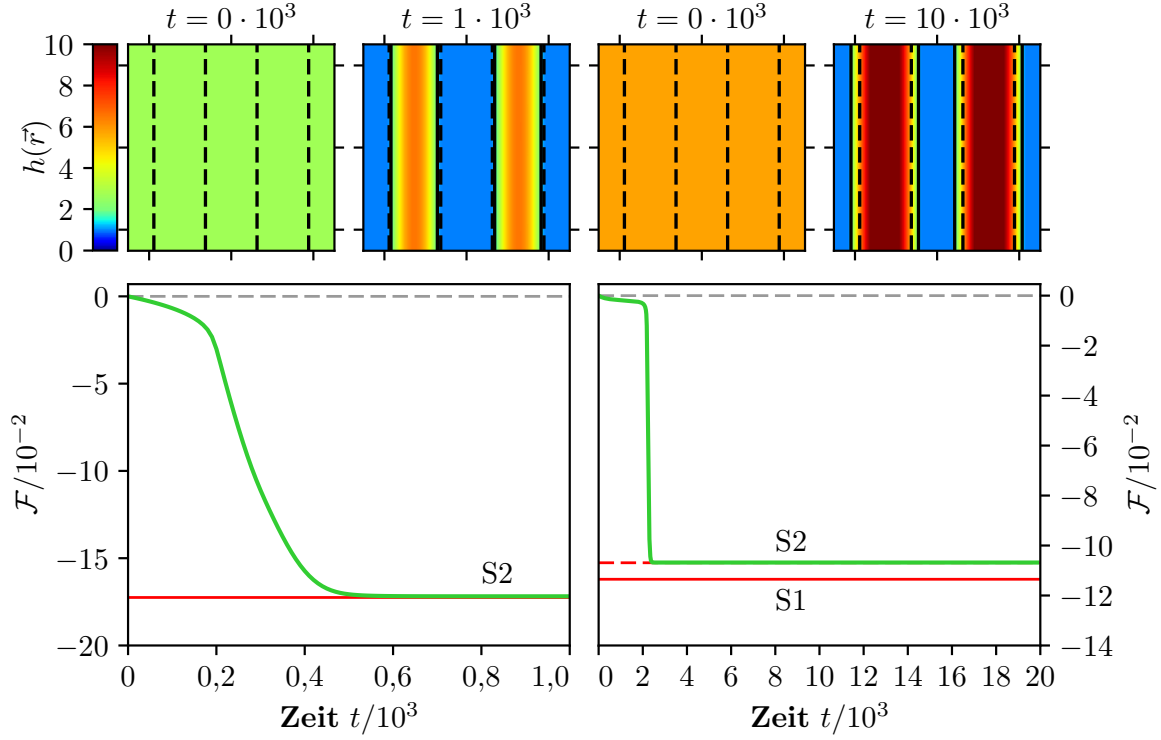


ABBILDUNG 4.17: Entnetzungsprozesse auf einem Substrat mit zwei hydrophilen Streifen. Für  $h_0 = 2,70$  (links) zeigt sich ein direkter Übergang (grün) vom flachen Film in den energetischen Grundzustand S2 (rot), der bei  $t \approx 0,6 \cdot 10^3$  erreicht wird. Für  $h_0 = 5,80$  (rechts) wird ein vergleichbarer Übergang erkennbar. Aufgrund der größeren Filmhöhe verläuft das Anwachsen der Störung allerdings deutlich langsamer, sodass der hier linear instabile Zustand S2 bei  $t \approx 2,2 \cdot 10^3$  erreicht wird. Der durch die Kontinuierung und lineare Stabilität vorhergesagte Übergang zum Grundzustand S1 tritt aufgrund des kleinen Eigenwerts von Ordnung  $\mathcal{O}(10^{-4})$  und der Wechselwirkung zwischen Kontaktlinie und räumlicher Diskretisierung nicht auf.

werden für die Dünnsfilm-Gleichung in [28] oder für die *Cahn-Hilliard-Gleichung* in [138] beobachtet. Betrachtet man die Lösungsprofile in Abb. 4.16, wird deutlich, dass die abgebildete linear stabile S2-Lösung mit maximaler mittlerer Filmhöhe das Substrat gerade so bedeckt, dass die Kontaktlinien an den Nulldurchgängen der Strukturfunktion liegen. Die  $S1^+$ -Lösung – entsprechend einem Streifen orthogonal zu den hydrophilen Bereichen – ist durch die Benetzungsheterogenität stark moduliert.

Auch für dieses System kann der Parameterraum mittlerer Filmhöhen durch die lineare Stabilität und Freie Energie in einen Bereich mit stabilem oder metastabilem Film sowie spinodaler Entnetzung unterteilt werden. Ausgehend von einem flachen Film mit  $h_0 = 2,70$  und  $h_0 = 5,80$  im Bereich spinodaler Entnetzung ergeben sich die Zeitentwicklungen in Abb. 4.17: Für  $h_0 = 2,70$  zeigt sich ein direkter Übergang zum linear stabilen Zwei-Streifenzustand S2, der bei  $t \approx 0,6 \cdot 10^3$  erreicht wird. Für einen flachen Film mit größerer mittlerer Filmhöhe  $h_0 = 5,80$  zeigt sich ein vergleichbarer, allerdings deutlich langsamer verlaufender Entnetzungsprozess zum S2-Zustand. Dieser ist zwar ausgehend von der Stabilitätsanalyse des stationären Zustands linear instabil, allerdings ist der zugehörige Eigenwert von der Größenordnung  $\mathcal{O}(10^{-4})$  und damit verhältnismäßig klein. Die räumliche Diskretisierung des Systems im Rahmen der Zeitsimulation hat darüber hinaus stabilisierende Effekte bzgl. der Position der Kontaktlinie. Sind diese Effekte groß im Vergleich zur Anwachsrate der korrespondierenden Mode, d.h. in diesem Fall



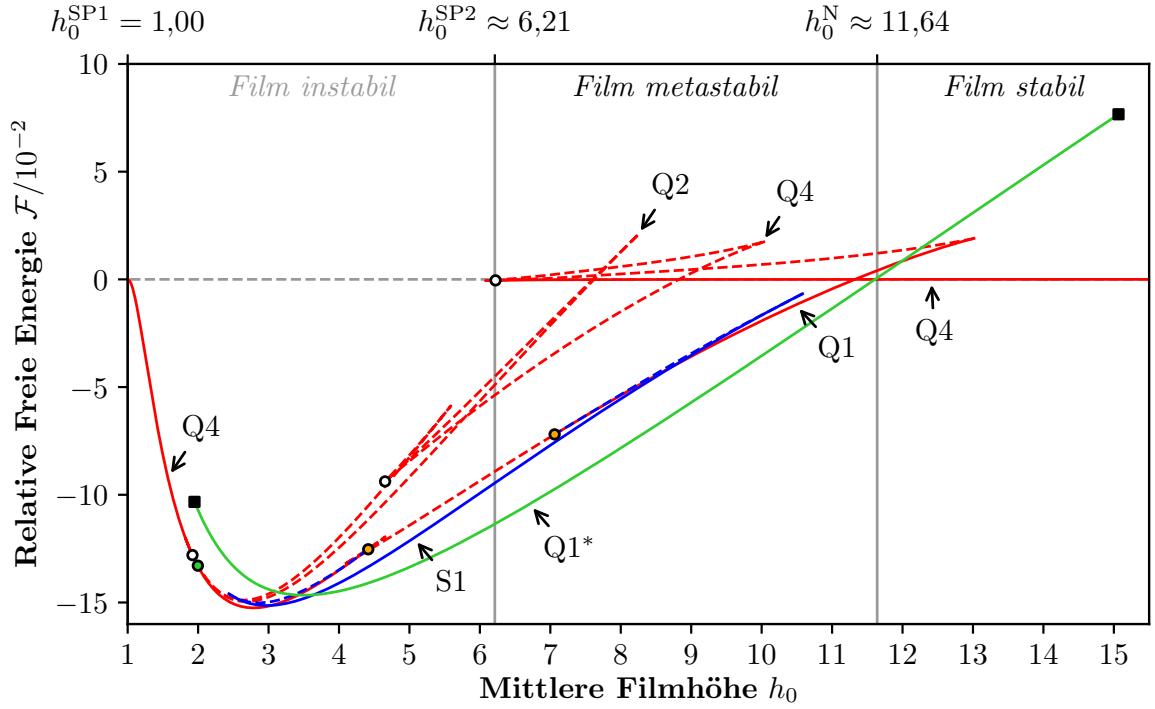


ABBILDUNG 4.18: Energiediagramm der energetisch relevanten Lösungen auf einem Substrat mit zweidimensionaler Vorstrukturierung  $g_2^{2D}(x,y)$  und Strukturamplitude  $\xi = 1,00$ . Ausgehend vom Q4-Ast, der Tropfen auf den vier hydrophilen Bereichen entspricht, zweigt in einer primären Bifurkation (○) eine Q2-Lösung mit zwei bedeckten Bereichen ab (vgl. Abb. 4.19). Diese ist durch eine sekundäre Bifurkation (●) mit der Q1-Lösung verbunden, die darüber hinaus tertiäre Bifurkationen (●) zum S1-Ast (blau) aufweist. Darüber hinaus ist in grün der Q1\*-Ast dargestellt, der einem Tropfen auf einem der hydrophoben Bereiche entspricht (vgl. Abb. 4.20). Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der linear stabile durch (■) begrenzte Teilast dargestellt.

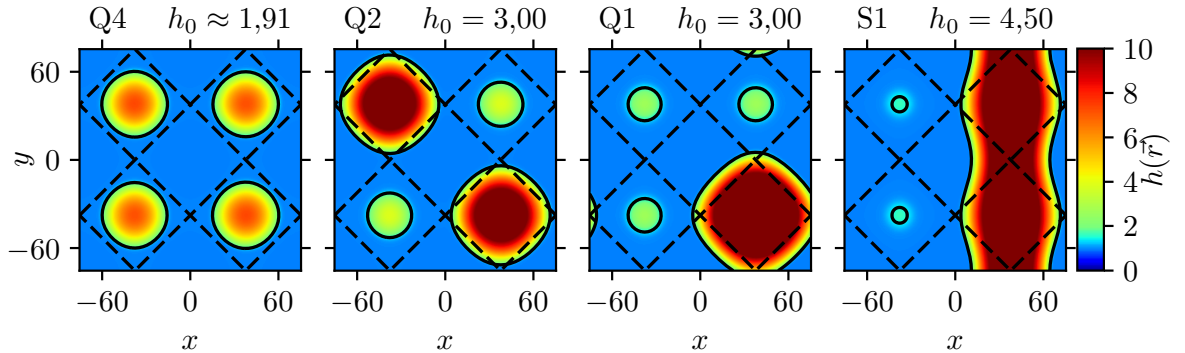


ABBILDUNG 4.19: Tropfen- und Streifenlösungen auf einem Substrat mit vier Bereichen höherer Benetzbarkeit, d.h. Strukturfunktion  $g_2^{2D}(x,y)$  und Amplitude  $\xi = 1,00$ . Von links nach rechts ist die Q4-Lösung bei maximaler stabiler mittlerer Filmhöhe  $h_0 \approx 1,91$ , die beiden Lösungen Q2 und Q1 bei  $h_0 = 3,0$  und die Streifenlösung S1 bei  $h_0 = 4,50$  abgebildet.

zum Anwachsen und Schrumpfen der Streifen, wird die linear instabile Lösung künstlich stabilisiert. Der Übergang zum Grundzustand S1 kann in der Zeitsimulation also nicht beobachtet werden.

Analysiert man analog zu Abb. 4.15 das Energiediagramm 4.18 auf einem Substrat mit der Strukturfunktion  $g_2^{2D}(x,y)$ , ergeben sich die Lösungstypen in Abb. 4.19: Ausgehend von der primären Lösung Q4 zweigt die Zwei-Tropfenlösung Q2 in einer superkritischen Pitchfork-Bifurkation bei  $h_0 \approx 1,91$  ab, sodass Q4 für  $h_0 \gtrsim 1,91$  linear instabil ist. Vom zunächst linear stabilen Q2-Ast zweigt die Lösung Q1 in einer sekundären

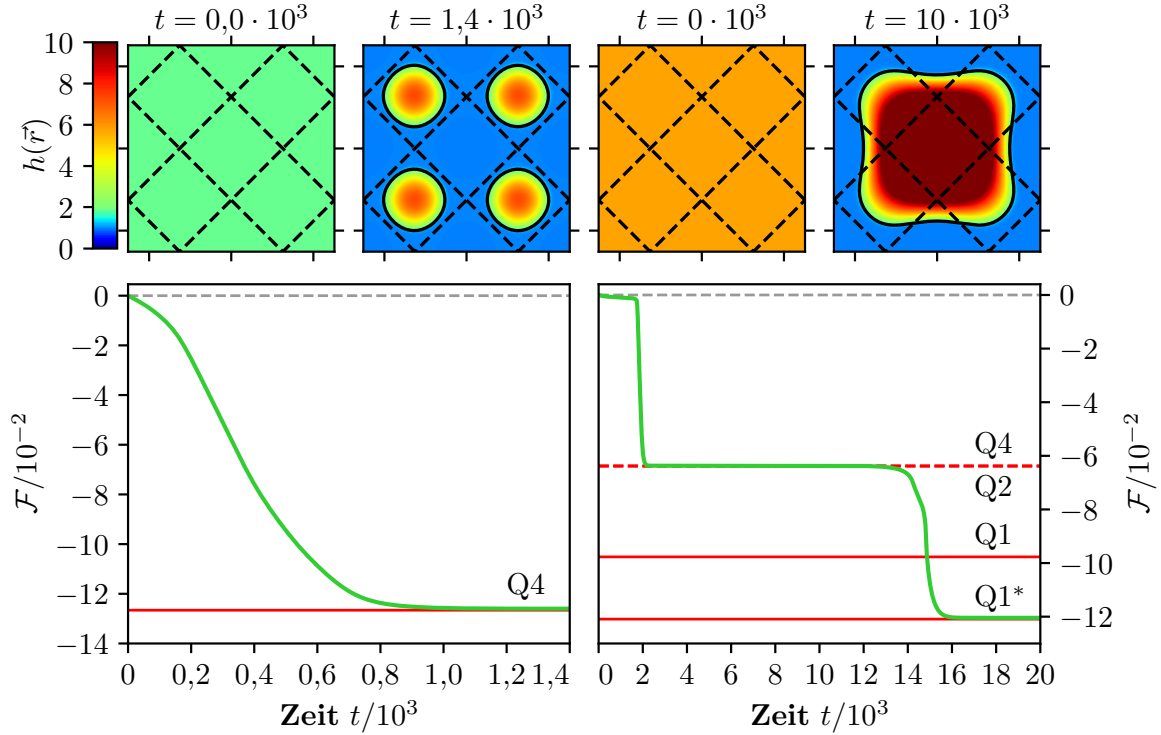


ABBILDUNG 4.20: Entnetzungsprozesse auf einem Substrat mit vier hydrophilen Bereichen. Für  $h_0 = 1,90$  (links) zeigt sich analog zu Abb. 4.17 ein direkter Übergang (grün) vom flachen Film in den energetischen Grundzustand  $Q_4$  (rot), der bei  $t \approx 1,0 \cdot 10^3$  erreicht wird. Für  $h_0 = 5,80$  geht der flache Film in einer ähnlichen Zeitskala in den  $Q_4$ -Zustand über, der nach einer relativ langen Zeit bei  $t \approx 13 \cdot 10^3$  direkt in den linear stabilen Grundzustand  $Q_1^*$  übergeht und diesen bei  $t \approx 16 \cdot 10^3$  erreicht.

subkritischen Pitchfork-Bifurkation ab, stabilisiert sich in einer Sattel-Knoten-Bifurkation und stellt bis  $h_0 \approx 3,04$  den energetischen Grundzustand dar. Im Bereich  $3,04 \lesssim h_0 \lesssim 3,64$  ist der Grundzustand durch die Lösung  $S_1$  gegeben, die einem einzelnen Streifen entspricht, der zwei der vier hydrophilen Bereiche bedeckt. Dieser ist durch zwei tertiäre subkritische Pitchfork-Bifurkationen mit dem Ast  $Q_1$  verbunden. Für die in Abb. 4.20 gezeigte Zeitsimulation ist weitergehend die Lösung  $Q_1^*$  relevant, die einem einzelnen Tropfen auf einem der vier Bereiche niedrigerer Benetzbarkeit entspricht. Dieser Ast ist auf nichttriviale Weise mit den bereits erwähnten primären Lösungstypen verbunden, die Tropfen und Streifen auf hydrophoben Bereichen aufweisen. Diese haben für die gezeigt Entnetzungsdynamik keine Relevanz, sodass der  $Q_1^*$ -Ast nur partiell abgebildet ist. Da sich die unterschiedliche Benetzbarkeit hier im Wesentlichen auf die Kontaktlinie bezieht und aufgrund des großen Anteils der Kontaktregion auf den Bereichen hoher Benetzbarkeit (vgl. Abb. 4.20) ist diese Lösung bis zu einer mittleren Filmhöhe von  $h_0^N \approx 11,61$  energetisch bevorzugt. Die Zeitsimulationen mit flachen Filmen der Höhe  $h_0 = 1,90$  und  $h_0 = 5,80$  als Anfangsbedingung zeigen ein zur eindimensionalen Strukturfunktion analoges Verhalten (vgl. Abb. 4.17 u. 4.20). Im Bereich einer stabilen Vier-Tropfenlösung zeigt sich ein direkter Übergang zum betreffenden Zustand, sodass dieser bei  $t \approx 1,0 \cdot 10^3$  erreicht wird. Im Bereich der instabilen  $Q_4$  Lösung sind die Eigenwerte auch für den Fall der zweidimensionalen Strukturfunktion mit  $\mathcal{O}(10^{-3})$  sehr klein, sodass die linear instabile Lösung einen über relativ langen Zeitraum besteht. Bei  $t \approx 13 \cdot 10^3$  geht diese dann allerdings in den Grundzustand  $Q_1^*$  über.

Insgesamt zeigen die durchgeführten numerischen Analysen die Auswirkung bestimmter Vorstrukturierungen auf die Topologie der Bifurkationsdiagramme und die Dynamiken der Entnetzungsprozesse im Vergleich zum homogenen Substrat. Darüber hinaus wird die lineare Stabilisierung von Lösungen mit mehreren Streifen oder Tropfen durch eine geeignete Heterogenität bis zu einer bestimmten mittleren Filmhöhe in Phasendiagrammen quantifiziert und bestätigt.



## KAPITEL FÜNF

# Tropfendynamik auf geneigten homogenen Substraten

” Zustand ist ein albernes Wort;  
weil nichts steht und alles beweglich ist. “

– JOHANN WOLFGANG V. GOETHE,  
*Briefe an B. G. Niebuhr, 1812.*

Nachdem das Hauptaugenmerk in Kap. 3 und 4 auf der Analyse von Entnetzungsprozessen ausgehend von flachen Filmen hin zu strukturierten Tropfen- oder Streifenmustern gerichtet ist, wird im Folgenden die *Auswirkung lateraler Triebkräfte* auf Tropfen analysiert. In einem ersten Schritt wird das unterliegende Substrat zunächst als *homogen benetzbar* angenommen. Ohne Kondensation ergibt sich folglich:

$$\begin{aligned} \text{Triebkraft:} \quad \alpha \neq 0 &\Rightarrow \vec{\chi} = G_0(\alpha, 0)^T, \\ \text{Kondensation:} \quad \beta_{\text{KE}} \rightarrow 0 &\Rightarrow Q_{\text{KE}} \rightarrow 0, \\ \text{Benetzbarkeit:} \quad \xi \rightarrow 0 &\Rightarrow \mathcal{P}(\vec{r}) \rightarrow \Delta h + \Pi(h). \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die resultierende Gleichung

$$h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + \Pi(h) \right] + Q(h) \vec{\chi} \right\}. \tag{5.2}$$

kann damit im Unterschied zu Kap. 3 und 4 aufgrund der nicht verschwindenden Flüsse über die Ränder in der stationären Form nur durch Anwendung des *Gaußschen Integralsatzes* [162] integriert werden. Nach diesem ist der Wert des Integrals allerdings nur noch durch die Randintegrale, d.h. die Flüsse über die Ränder, bestimmt, sodass die räumliche Information verloren geht. Gl. (5.2) kann folglich in zwei Raumdimensionen nicht ohne Weiteres integriert werden, sodass für die folgenden Analysen stets die ursprüngliche Gleichung vierter Ordnung verwendet wird. Reduziert man die Betrachtung auf eine Dimension, ist eine direkte Integration wiederum möglich, im Zuge derer der Fluss über die Ränder als Integrationskonstante eingeführt wird (vgl. [180, 183]).

## 5.1 Mitbewegtes Bezugssystem & lineare Stabilitätsanalyse

Betrachtet man Gl. (5.2) in einem mitbewegten Bezugssystem der Geschwindigkeit  $U$ , manifestiert sich dies in einer Transformation der Ortskoordinaten gemäß

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} - (U, 0)^T t. \quad (5.3)$$

Für die zeitliche Ableitung des Höhenprofils  $h(\vec{r}, t)$  ergibt sich damit

$$\frac{dh(\vec{r} - (U, 0)^T t, t)}{dt} = -\vec{\nabla} h(U, 0)^T + h_t, \quad (5.4)$$

sodass Gl. (5.2) übergeht in

$$h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + \Pi(h) \right] + (Q(h) G_0 \alpha - h U, 0)^T \right\}. \quad (5.5)$$

Dies entspricht somit einer Erweiterung der in Gl. (2.52) definierten Triebkraft gegeben durch

$$\vec{\chi} \rightarrow \vec{\chi} - (h U, 0)^T. \quad (5.6)$$

Der zusätzliche Term  $h_x U$  entspricht dabei einem *Advektionsterm* (engl.: *advective term*) in  $x$ -Richtung. Im Sinne des Modells beschreibt dieser also eine Advektion der Flüssigkeit durch eine gleichförmige Bewegung des Substrats mit der Geschwindigkeit  $U$  in negative  $x$ -Richtung. Völlig konsistent kann die gegebene Transformation also einem Ziehen des Substrats mit der Rutschgeschwindigkeit des Tropfens oder einem mit bewegtem Bezugssystem entsprechen. Erstere Interpretation wird analog im Fall eines gezogenen Meniskus (s. Anh. B.6) verwendet. Eine lineare Stabilitätsanalyse von Gl. (5.2) analog zu Kap. 3.1.1 mit dem Störungsansatz

$$h(\vec{r}, t) = h_0 + \frac{\varepsilon}{2} \exp \left[ \beta(\vec{k}) t + i \vec{k} \cdot (\vec{r} - (U, 0)^T t) \right] \quad (5.7)$$

liefert gemäß Anh. A.1 für  $\alpha \neq 0$  einen zu Gl. (3.5) analogen Ausdruck

$$\beta(|\vec{k}|) = -Q(h_0) \vec{k}^2 \left[ \vec{k}^2 - k_{\text{krit}}(h_0)^2 \right] \quad (5.8)$$

für die Wachstumsrate. Des Weiteren berechnet sich die Phasengeschwindigkeit der ebenen Wellen auf dem geneigten Flüssigkeitsbad zu

$$U = Q_h(h_0) G_0 \alpha. \quad (5.9)$$

Im Folgenden werden zunächst Systeme mit einzelnen rutschenden Tropfen betrachtet. Dabei werden die durch verschiedene Dynamiken charakterisierten Regime im Parameterraum zunächst schrittweise analysiert und anschließend in Kap. 5.2.6 in einem vollständigen Bifurkationsdiagramm zusammengefasst.

## 5.2 Einzelne rutschende Tropfen

Bewegte Strukturen mit konstanter Geschwindigkeit  $U$ , die ihre Morphologie nicht ändern, sind stationäre Lösungen von Gl. (5.5). Die numerische Kontinuierung dieses Systems wird auf einem Gebiet  $\Omega = [-l_x/2, l_x/2] \times [-l_y/4, l_y/4]$  durchgeführt. Dabei werden an den Rändern in  $x$ -Richtung, d.h.  $\vec{r} \in (\pm l_x/2, y)^T$ , periodische und in  $y$ -Richtung, d.h.  $\vec{r} \in (x, \pm l_y/4)^T$ , Neumann-Randbedingungen festgelegt. Analog zu den vorherigen Kapiteln werden die stationären Lösungen auf einem in  $y$ -Richtung erweiterten Gebiet  $\Omega_e = [-l_x/2, l_x/2] \times [-l_y/2, l_y/2]$  mit periodischen Randbedingungen ausgewertet. Im Allgemeinen wird für die Simulationen ein rechteckiges Gebiet gewählt, sodass  $l_x > l_y$ . Da die Hauptmerkmale der in Kap. 5.2.6 zusammengefassten Dynamiken nicht von der longitudinalen Ausdehnung  $l_x$  des Gebiets abhängen, wird das Seitenverhältnis bei konstanter transversaler Ausdehnung  $l_y$  jeweils derart angepasst, dass die jeweiligen Merkmale bestmöglich herausgearbeitet werden können.

### 5.2.1 Vergleich Streifen & Tropfen

Führt man eine Kontinuierung der homogenen Filmlösung in der mittleren Filmhöhe  $h_0$  durch, sind die Positionen der primären Bifurkationen gemäß Gl. (5.8) unabhängig von  $\alpha$ . Durch das zunächst gewählte Seitenverhältnis von  $2:1$ , sodass  $l_x = 2l_y = 200$ , entspricht die primäre Bifurkation mit der kleinsten Wellenzahl einem in  $y$ -Richtung ausgerichteten Streifen. Die fundamentale Ein-Tropfenlösung entspricht für dieses Gebiet nicht den quadratischen Tropfenlösungen, sondern geht aus einer sekundären Bifurkation der Streifenlösung hervor, an der die kontinuierliche Translationssymmetrie in  $y$ -Richtung gebrochen wird. Diese topologische Änderung des Bifurkationsdiagramms bspw. im Vergleich zu Abb. 3.5 ist auf die explizite Brechung der diskreten Rotationssymmetrie gemäß  $\mathbb{R}^{\frac{\pi}{2}} \rightarrow \mathbb{R}^{\pi}$  durch das veränderte Seitenverhältnis zurückzuführen.

Für die weiteren Betrachtungen wird das effektive Tropfenvolumen  $V_T$  als Flüssigkeitsvolumen über der Adsorptionsschicht  $h_A$  im Gleichgewicht als Kontrollparameter eingeführt. Dieses berechnet sich analog zur mittleren Filmhöhe  $h_0$  in Gl. (2.67) gemäß

$$V_T := \int_{\Omega_e} h - h_A \, d\vec{r} = l_x l_y (h_0 - h_A). \quad (5.10)$$

Für  $\alpha = 0,0$  und  $\alpha = 3,0$  ergibt sich damit das Bifurkationsdiagramm in Abb. 5.1. Beim Übergang von horizontalem zu geneigtem Substrat wird deutlich, dass sich die oben beschriebene Topologie der Lösungsäste für kleine Volumina nicht ändert. Für steigende Tropfenvolumina ergeben sich größere Unterschiede zwischen den Lösungen auf dem geneigten und horizontalen Substrat. Als weiterer Lösungsast ist eine Streifenlösung mit in  $x$ -Richtung ausgerichtetem Streifen eingezeichnet. Diese Lösung geht ebenfalls aus einer primären Bifurkation des homogenen Films hervor und wird im späteren Verlauf als Referenzlösung  $h_{\text{Ref}}$  zur Berechnung der globalen Dissipation in Kap. 5.2.6 herangezogen. In Abb. 5.2 sind die Höhenprofile der quasi-eindimensionalen Streifenlösungen und der Tropfenlösungen im horizontalen und geneigten Fall für  $V_T = 1,5 \cdot 10^4$  gezeigt. Die

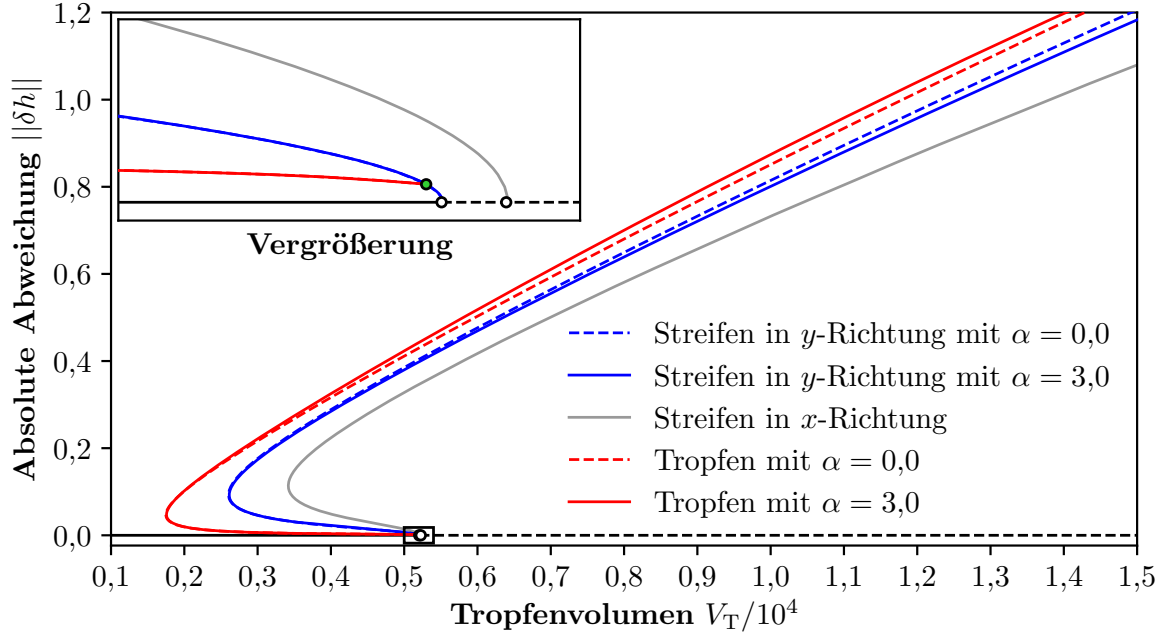


ABBILDUNG 5.1: Bifurkationsdiagramm im Tropfenvolumen  $V_T$  mit homogener Filmlösung (**schwarz**) sowie Streifen- (**blau**) und Tropfenlösung (**rot**) auf einem rechteckigen Gebiet mit  $l_x = 2l_y = 200$ . Die lineare Stabilität ist hier nur für den Ast des homogenen Films dargestellt. Aufgrund der expliziten Brechung der Rotationssymmetrie durch die Geometrie des Gebiets geht der Ast der Tropfenlösungen nicht aus einer primären Pitchfork-Bifurkation ( $\circ$ ) der Filmlösung, sondern aus einer sekundären Bifurkation ( $\bullet$ ) der Streifenlösung hervor. Eine Neigung des Substrats hat im Bereich kleiner Volumina keine Auswirkung auf die Topologie des Bifurkationsdiagramms. Zu größeren Tropfenvolumina unterscheiden sich die Lösungen und damit die mittleren Abweichungen  $||\delta h||$  zwischen horizontalen (gestrichelte Linien) und geneigten (durchgezogene Linien) Systemen.

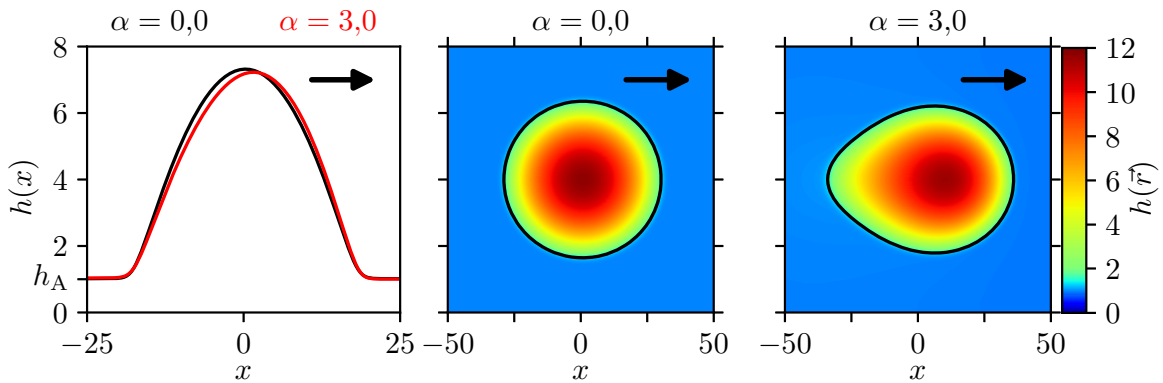


ABBILDUNG 5.2: Höhenprofile der ein- und zweidimensionalen Lösungen für ein horizontales und geneigtes Substrat bei  $V_T = 1,5 \cdot 10^4$ . Der **schwarze** Pfeil deutet jeweils die Bewegungsrichtung an. Die linke Abbildung zeigt einen Querschnitt in  $x$ -Richtung durch die Streifenlösung auf einem horizontalen (**schwarz**) Substrat und geneigten (**rot**) Substrat. Durch die Neigung und die endliche Rutschgeschwindigkeit wird die Links-Rechts-Symmetrie des Streifens gebrochen, sodass sich an den beiden Kontaktlinien unterschiedliche scheinbare Kontaktwinkel zeigen. Für zweidimensionale sphärische Tropfen (mittlere und rechte Abbildung) ergibt sich ein ähnliches Verhalten. Durch die zweidimensionale Geometrie und den damit verbundenen zusätzlichen Freiheitsgrad kommt es zur Bildung einer Kuppe. Für eine deutlichere Darstellung sind jeweils geeignete Ausschnitte des physikalischen Gebiets  $\Omega_e$  gezeigt.



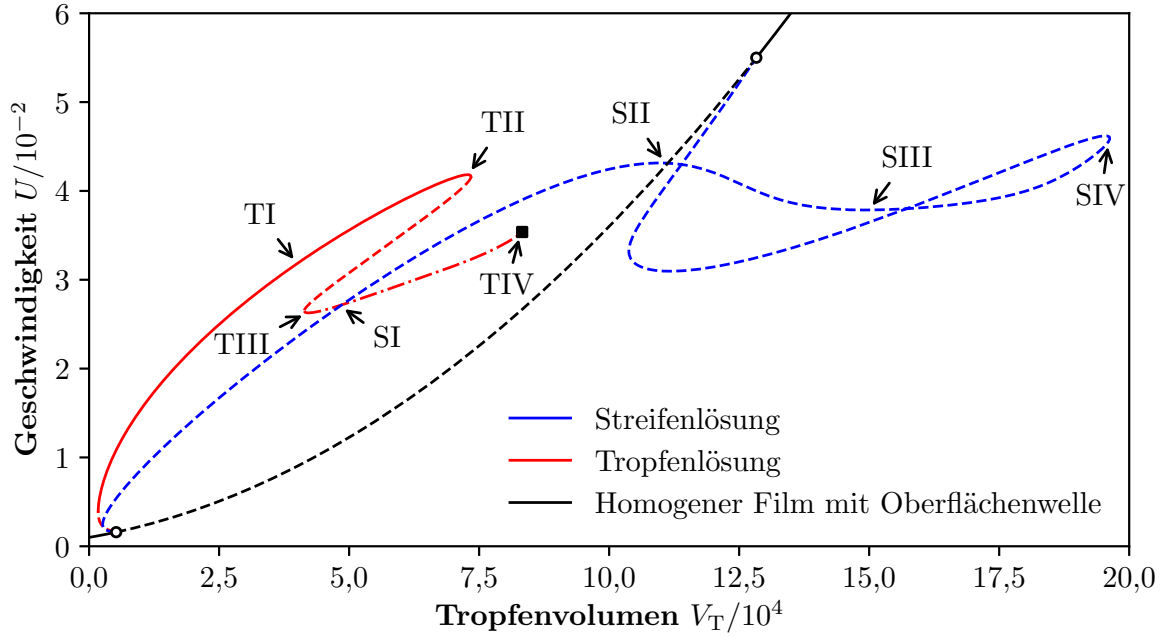


ABBILDUNG 5.3: Bifurkationsdiagramm im Tropfenvolumen  $V_T$  und der Geschwindigkeit  $U$  mit homogener Filmlösung (schwarz) sowie Streifen- (blau) und Tropfenlösung (rot) auf einem rechteckigen Gebiet mit  $l_x = 2l_y = 200$  und Neigung um  $\alpha = 1,0$ . Die eindimensionale Streifenlösung in  $x$ -Richtung ist durch zwei primäre Bifurkationen (○) mit der homogenen Filmlösung verbunden. Die lineare Stabilität ist durch unterbrochene und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Die Streifenlösungen sind für alle Volumina linear instabil. Der Ast der Tropfenlösungen hat einen relativ weiten linear stabilen Parameterbereich, der durch eine charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkation begrenzt ist. Das Volumen, für das die Bifurkation auftritt, hängt von der Neigung ab und wird im Folgenden als kritisches Volumen  $V_{krit}$  bezeichnet. Nach einer zweiten Bifurkation ergibt sich ein Bereich mit komplexen linear instabilen Eigenwerten (vgl. Kap. 5.2.4). Zur besseren Übersicht ist der Tropfen-Ast nur bis zum Punkt (■) der Wechselwirkung zwischen Tropfen und periodischen Rändern gezeigt (s. Kap. 5.2.5).

endliche Neigung und Rutschgeschwindigkeit führt im Fall der eindimensionalen Streifenlösungen zu einer Brechung der Spiegelsymmetrie, sodass der *Fortschreitwinkel* (engl.: *advancing contact angle*) vergrößert und der *Rückzugswinkel* (engl.: *receding contact angle*) verkleinert wird (vgl. Abb. 1.2). Im Fall eines zweidimensionalen Tropfens ist bezogen auf den Kontaktwinkel ein analoges Verhalten zu beobachten. Durch die zweidimensionale Geometrie formt sich hier allerdings eine *Kuspe* an der in Bewegungsrichtung hinteren Seite des Tropfens aus.

Betrachtet man die Geschwindigkeit  $U$  der Strukturen in Abhängigkeit vom Volumen  $V_T$ , ergibt sich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 5.3. Die Geschwindigkeit der homogenen Filmlösung ist dabei durch die in Gl. (5.9) definierte Phasengeschwindigkeit des Störungsansatzes ebener Oberflächenwellen gegeben. Der linear instabile Bereich dieser Lösung ist durch zwei primäre Bifurkationen begrenzt, an denen der Ast der eindimensionalen Streifenlösung abzweigt. Die eindimensionalen Querschnitte durch die Höhenprofile der Streifenlösung entlang des Astes sind in Abb. 5.4 dargestellt: Mit steigendem Volumen  $V_T$  ( $5,0 \cdot 10^4 \rightarrow 11,0 \cdot 10^4 \rightarrow 15,0 \cdot 10^4 \rightarrow 19,6 \cdot 10^4$ ) wächst der Streifen zunächst in der Höhe und beginnt dann – charakterisiert durch ein lokales Maximum in  $U$  bei  $V_T \approx 11,0 \cdot 10^4$  – eine Schulter auszubilden. Dieser verlängert sich bei konstanter Höhe des Streifens bis eine Wechselwirkung über die periodischen Ränder stattfindet, die sich in einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $V_T \approx 19,6 \cdot 10^4$  manifestieren. Im weiteren Verlauf des Astes geht das Höhenprofil dann in eine Oberflächenwelle über, deren zunächst endliche

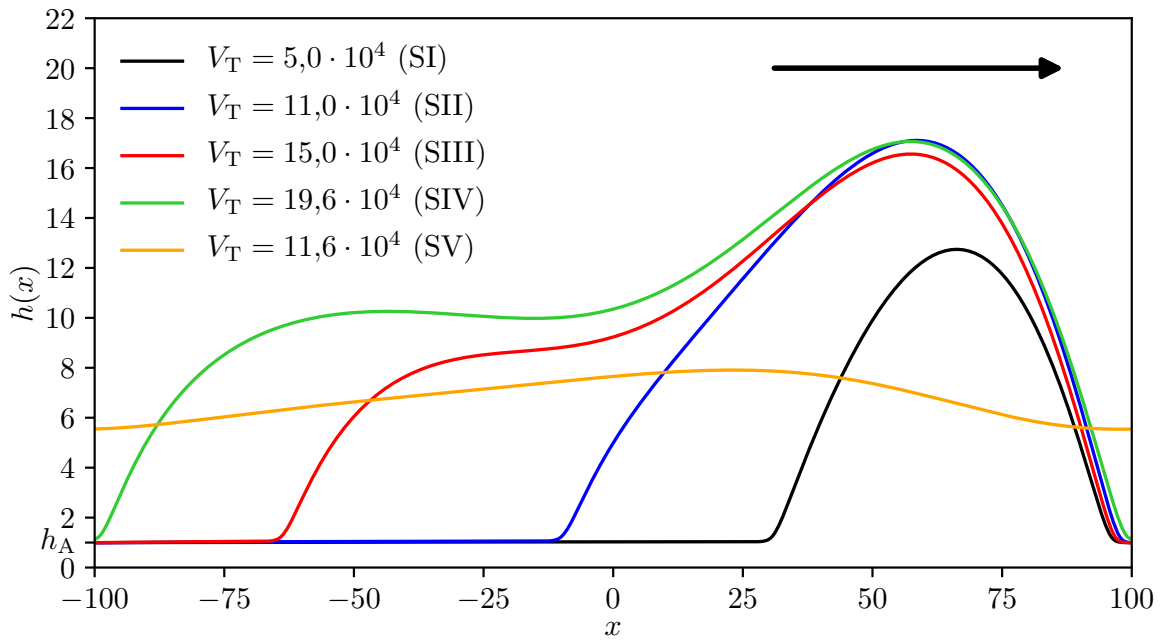


ABBILDUNG 5.4: Höhenprofile der eindimensionalen Streifenlösung im Querschnitt für verschiedene Volumina bei fixierter Neigung  $\alpha = 1,0$ . Die Bewegungsrichtung ist durch einen **schwarzen** Pfeil angedeutet. Bis zu einem lokalen Maximum in der Geschwindigkeit  $U$  bei  $V_T \approx 11,0 \cdot 10^4$  (s. Abb. 5.3, **blauer** Ast) ist die Änderung der Morphologie des Höhenprofils qualitativ gering, sodass der Streifen im Wesentlichen in der Höhe anwächst (**schwarz**  $\rightarrow$  **blau**). Im weiteren Verlauf des Astes bildet sich eine Schulter aus (**rot**), die elongiert wird, bis eine Wechselwirkung über die periodischen Randbedingungen stattfindet (**grün**). Schlussendlich geht die Lösung in eine Oberflächenwelle über (**orange**).

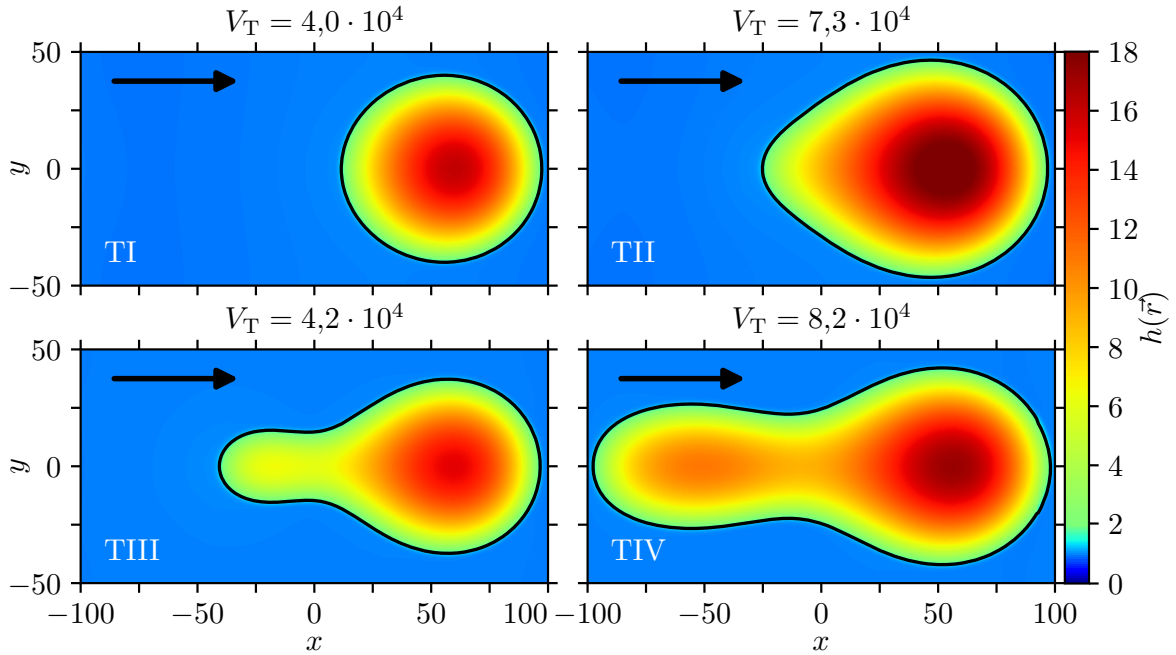


ABBILDUNG 5.5: Höhenprofile der zweidimensionalen Tropfenlösung für verschiedene Volumina bei fixierter Neigung  $\alpha = 1,0$ . Für kleine Volumina (obere Reihe) ergeben sich zunächst bzgl. der Kugelhappenform leicht deformierte linear stabile rutschende Tropfen. Durch zwei charakteristische Bifurkationen (vgl. Abb. 5.3) ergibt sich ein zweiter Lösungstyp von rutschenden Tropfen, die durch einen Schweif ausgezeichnet sind (untere Reihe), der mit zunehmendem Volumen elongiert wird, bis eine Wechselwirkung mit den periodischen Rändern stattfindet.

Amplitude verringert wird, bis der Ast in einer zweiten primären Bifurkation endet. Detaillierte Untersuchungen der Streifenlösungen bzw. der eindimensionale Dünnsfilm-Gleichung sind in [180, 183, 187] gegeben.

Für die zweidimensionalen Tropfen ergibt sich bezogen auf die Topologie des Bifurkationsdiagramms in Abb. 5.3 ein qualitativ unterschiedliches Verhalten:

Dabei sei an dieser Stelle zunächst erwähnt, dass die Wechselwirkung über die periodischen Randbedingungen im Rahmen dieser Arbeit nur kurz in Kap. 5.2.5 analysiert wird, sodass der Ast der Tropfenlösung hier nur bis zum Punkt der entsprechenden Wechselwirkung gezeigt ist.

Beschränkt man sich also auf Lösungen, bei denen die Kontaktlinien in hinreichend großem Abstand zueinander lokalisiert sind, zeigen sich für die Tropfenlösung zwei charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkationen bei  $V_T \approx 7,3 \cdot 10^4$  und  $V_T \approx 4,1 \cdot 10^4$ , im Zuge derer der Tropfen analog zur Streifenlösung einen Schweif ausgebildet (s. Abb. 5.5). Im Unterschied zu der ohnehin linear instabilen Streifenlösung weist der Ast der Tropfenlösung also einen durch eine Bifurkation gekennzeichneten kritischen Punkt auf, der den linear stabilen Teilast begrenzt. Anschaulich bedeutet dies, dass Tropfen bei fixiertem Neigungswinkel bis zu einem *kritischen Volumen*  $V_{\text{krit}}$  linear stabil rutschen. Jenseits dieses Volumens ist eine Instabilität der Tropfen zu erwarten, die in Kap. 5.2.3 detailliert untersucht wird.

Vergleicht man die Höhenprofile der Streifen- (s. Abb. 5.4) und Tropfenlösungen (s. Abb. 5.5) im Detail, zeigt sich entlang der Teiläste ein analoges Verhalten: Bis zu einem signifikanten Übergang, der für die Tropfenlösungen eindeutig durch die erste Sattel-Knoten-Bifurkation charakterisiert werden kann, ist die morphologische Änderung des Höhenprofils auch hier marginal und manifestiert sich im Wesentlichen durch das Anwachsen in der Höhe und die Ausbildung einer Kuppe im Bereich der Bifurkation. Nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation hat sich ein Schweif ausgebildet, der elongiert wird, bis er die periodischen Ränder bei  $V_T \approx 8,2 \cdot 10^4$  erreicht. Die Tropfenlösungen werden an der zweiten Bifurkation darüber hinaus nicht linear stabilisiert, sondern gehen in einen linear instabilen Teilast mit komplex konjugiertem Eigenwertpaar über. Für größere Tropfen, d.h. kleinere Neigungen, wird der Ast schlussendlich in einer *Hopf-Bifurkation* linear stabilisiert bevor eine Wechselwirkung mit den periodischen Rändern eintritt. Eine detaillierte Analyse dieses Teilastes und der korrespondierenden Instabilität ist in Kap. 5.2.4 gegeben.

Im Folgenden werden die Tropfenlösungen auf dem horizontalen Substrat als Startlösungen verwendet, um Kontinuierungen in  $\alpha$  durchzuführen und damit die Morphologie der Lösungen bei verschiedenen fixierten Volumina und variabler Neigung zu untersuchen.

### 5.2.2 Dynamik im Regime kleiner Neigungen

Führt man eine Kontinuierung der Tropfenlösungen des horizontalen Substrats in Abb. 5.1 in der Neigung  $\alpha$  durch, in dem man das Volumen auf verschiedene Werte fixiert, ergeben sich zu Abb. 5.3 topologisch vergleichbare Bifurkationsdiagramme. Beschränkt man sich zunächst auf den ersten Abschnitt, d.h. auf den linear stabilen Teilast und die erste Sattel-Knoten-Bifurkation, lassen sich für die Tropfenvolumina  $V_T = 4 \cdot 10^4$ ,  $V_T = 5 \cdot 10^4$  und

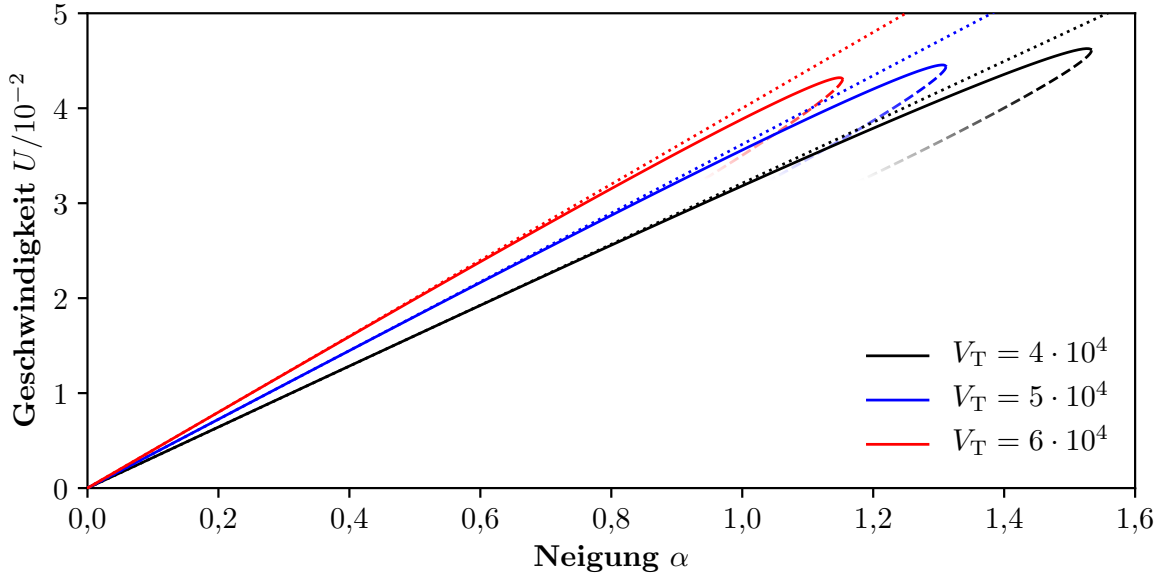


ABBILDUNG 5.6: Bifurkationsdiagramme in der Neigung  $\alpha$  für verschiedene Tropfenvolumina  $V_T$ . Die allgemeine Topologie der Kurven bleibt für verschiedene Volumina identisch: Für kleine Neigungen mit  $\alpha \lesssim 0,5$  zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Neigung und Geschwindigkeit. Für größere Werte von  $\alpha$  weicht die Kurve zu kleineren Geschwindigkeiten vom linearen Anstieg ab. Mit steigenden Volumina (schwarz  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  rot) vergrößert sich die Steigung des linearen Bereichs. Des Weiteren verschiebt sich die signifikante Sattel-Knoten-Bifurkation, die den linear stabilen Teilast fundamentaler rutschender Tropfen begrenzt, zu kleineren Neigungen.

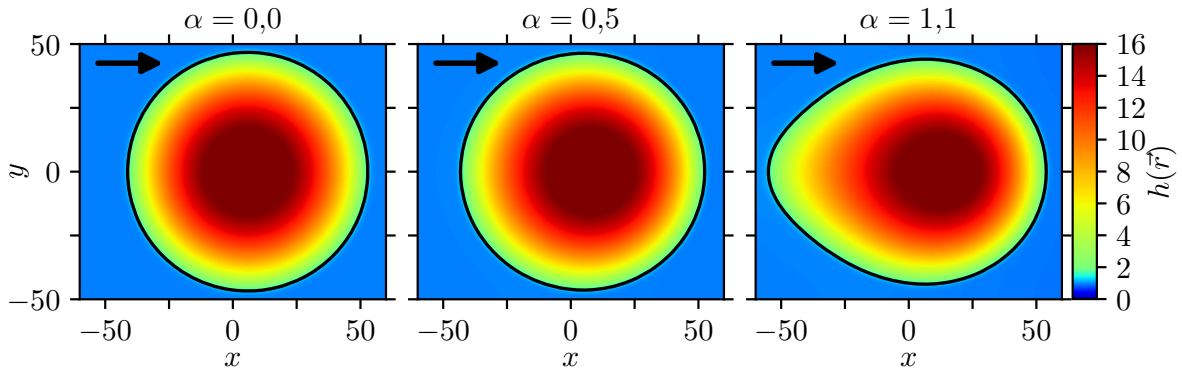


ABBILDUNG 5.7: Höhenprofile der Tropfenlösung mit fixiertem Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  für verschiedene Neigungen  $\alpha$ . Für kleine Neigungen mit  $\alpha \lesssim 0,5$  weicht das Höhenprofil nur marginal von der Kugelkappenform der ruhenden Lösung ab. Im Bereich der Bifurkation bei  $\alpha \approx 1,1$  (vgl. Abb. 5.6) bildet sich eine Kuppe auf der rückwärtigen Seite des Tropfens.

$V_T = 6 \cdot 10^4$  die Kurven in Abb. 5.6 berechnen. Allgemein wird deutlich, dass die Kurven ihre Topologie unter Variation des Volumens nicht ändern. Diese Äquivalenz und die Reduktion auf eine *Masterkurve* bei geeigneter Skalierung werden in Kap. 5.2.6 detailliert untersucht. Die Neigung, für die die Bifurkation auftritt, hängt analog zu Abb. 5.3 vom Volumen ab und wird zunächst als *kritische Neigung*  $\alpha_{\text{krit}}$  bezeichnet.

Unabhängig vom Tropfenvolumen zeigt sich für kleine Neigungen, d.h.  $\alpha \lesssim 0,5$ , ein linearer Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Neigung mit einer für das Tropfenvolumen charakteristischen Steigung  $(U/\alpha)_{\text{lin}}$  in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [99, 136]. Betrachtet man die Höhenprofile in Abb. 5.7, wird deutlich, dass die rutschenden Tropfen in diesem Regime nur geringfügig von einer Kugelkappenform der

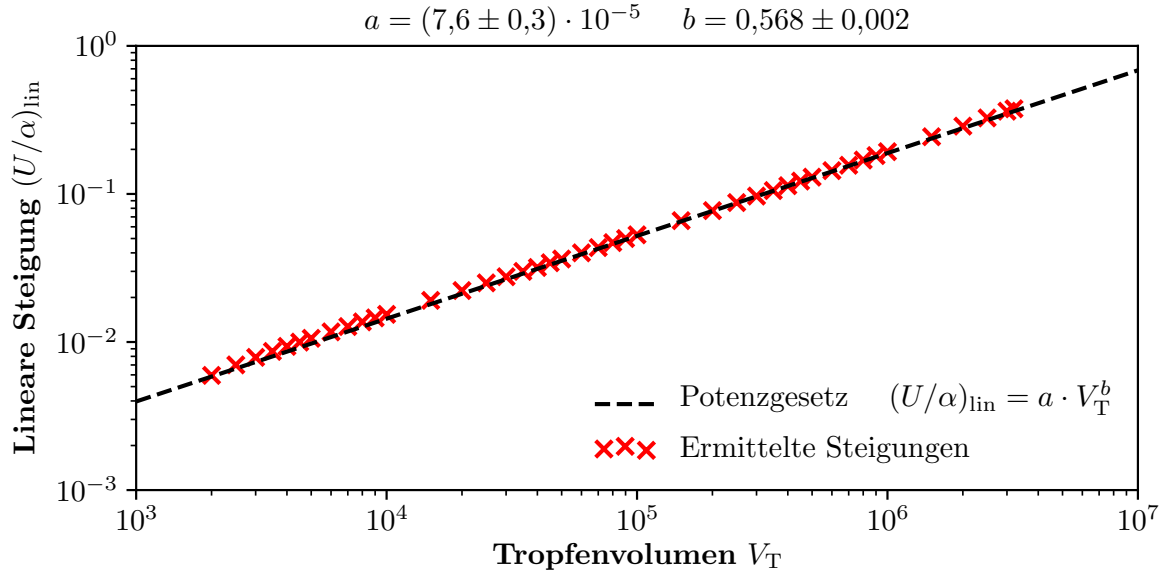


ABBILDUNG 5.8: Abhängigkeit der linearen Steigung (x) vom Tropfenvolumen im Regime kleiner Neigungen und Potenzgesetz (schwarz gestrichelt). Der Zusammenhang zwischen linearer Steigung  $(U/\alpha)_{\text{lin}}$  und Tropfenvolumen  $V_T$  zeigt einen erwarteten Verlauf: Für größere Tropfen nimmt die Rutschgeschwindigkeit  $U$  bereits für kleine Neigungen  $\alpha$  deutlich zu. Das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit und Neigung in Abhängigkeit vom Volumen kann genutzt werden, um Vorhersagen gemäß Gl. (5.13) bzgl. der inneren Reibung zu treffen.

ruhenden Lösungen abweichen und daher als *fundamentale rutschende Tropfen* bezeichnet werden können. Die Abweichung vom linearen Verhalten in der Nähe der Sattel-Knoten-Bifurkation für  $\alpha \gtrsim 1,0$  ist dagegen direkt mit der Ausbildung einer Kuppe auf der rückwärtigen Seite des Tropfens verknüpft. Unabhängig vom Tropfenvolumen tendiert die Kurve im Vergleich zur Fortsetzung des linearen Anstiegs in diesem Parameterbereich zu kleineren Geschwindigkeiten. Unter Variation des Volumens, d.h. im Vergleich der verschiedenen Kurven, werden zwei grundsätzliche Einflüsse des Volumens deutlich: Zum einen wird die Steigung des linearen Bereichs mit dem Tropfenvolumen vergrößert, sodass größere Tropfen bei fixierter Neigung natürlich mit höherer Geschwindigkeit rutschen. Zum anderen verschiebt sich die Bifurkation, die den linear stabilen Teilast fundamentaler rutschender Tropfen begrenzt, für größere Volumina zu kleineren Neigungen. Anschaulich bedeutet dies, dass Tropfen bis zu einem festen Neigungswinkel  $\alpha_{\text{krit}}$  in einer linear stabilen Form rutschen, der maßgeblich durch das Tropfenvolumen bestimmt wird. Die Dynamik jenseits dieser kritischen Neigung mit  $\alpha \gtrsim \alpha_{\text{krit}}$  wird in Kap. 5.2.3 untersucht.

Führt man die Kontinuierung des linearen Regimes in Abb. 5.6 für ein breites Spektrum von Tropfenvolumina durch und bestimmt die jeweiligen Steigungen  $(U/\alpha)_{\text{lin}}$ , ergibt sich der in Abb. 5.8 dargestellte Zusammenhang. Das zugehörige einfache Potenzgesetz lässt auf eine vom Tropfenvolumen unabhängige innere Dynamik für die in Abb. 5.7 dargestellten Tropfen schließen. Interpretiert man den linearen Zusammenhang zwischen der Neigung  $\alpha$ , d.h. der Triebkraft, und der resultierenden Rutschgeschwindigkeit  $U$  im physikalischen Sinne, liegt der Vergleich mit einem mechanischen System nahe: Für einen Körper, der durch die Gewichtskraft auf einer geneigten Ebene entgegen einer gewissen *Gleitreibung* beschleunigt wird, lässt sich im Fall einer konstanten Geschwindigkeit  $U$  ein

Kräftegleichgewicht zwischen Triebkraft  $F_G$  und Reibung  $F_R$  aufstellen:

$$F_R = F_G \quad (5.11)$$

$$\Rightarrow f(V)U = \sin(\alpha)V \approx \alpha V. \quad (5.12)$$

Die Gewichtskraft  $F_G$  ist dabei für kleine Neigungen proportional zum Neigungswinkel  $\alpha$  und zur Masse, d.h. zum Volumen  $V$ , des Körpers. Für kleine Geschwindigkeiten kann man darüber hinaus annehmen, dass die Reibungskraft  $F_R$  – unter Bezugnahme auf das *Gesetz von Stokes* [118] – proportional zur Geschwindigkeit  $U$  ist. Der Reibungskoeffizient  $f(V)$  skaliert dabei allgemein mit der effektiven – für die Reibungskraft relevanten – Grundfläche des Körpers. Für eine feste Geometrie ergibt sich damit allerdings ebenfalls eine implizite Abhängigkeit vom Volumen  $V$ .

Für eine Halbkugel kann in der Mechanik bspw. angenommen werden, dass die gesamte Fläche zur Reibung beiträgt, sodass zwangsläufig  $f_F(V) \sim V^{2/3}$  gilt. Im Fall einer halben Hohlkugel mit hinreichend dünner Wandung hat hingegen nur eine kreisförmige Linie Kontakt zur Ebene und trägt zur Reibung bei. Analog kann für diesen Fall gefordert werden, dass  $f_L(V) \sim V^{1/3}$ . Unter Anwendung dieser Grenzfälle auf Gl. (5.12) ergibt sich damit folgende Fallunterscheidung:

$$\frac{U}{\alpha} = \frac{V}{f(V)} = \begin{cases} V^{1/3} & \text{für } f_F, \\ V^{2/3} & \text{für } f_L. \end{cases} \quad (5.13)$$

Anhand der Skalierung der Steigung  $(U/\alpha)_{\text{lin}}$  mit dem Volumen  $V_T$  kann also eindeutig zwischen diesen beiden Grenzfällen unterschieden werden.

Betrachtet man nun die im Potenzgesetz in Abb. 5.8 gefundene Potenz  $b = 0,568$ , wird deutlich, dass diese deutlich näher am Wert  $2/3$  liegt. Insgesamt verdeutlicht das im Regime kleiner Neigungen gültige Potenzgesetz also, dass der für die Reibung relevante Bereich zwischen Tropfen und Substrat im Wesentlichen mit dem Umfang des Tropfens, d.h. mit der Kontaktlinie, skaliert. Es ist also anzunehmen, dass die Reibungskräfte in der Kontaktregion lokalisiert sind. Bei der an dieser Stelle beschriebenen Reibung handelt es sich allerdings nicht wie im mechanischen Beispiel um eine Gleitreibung – diese ist durch die Haftbedingung am Substrat ausgeschlossen – sondern um eine innere viskose Reibung. Da die viskose Reibung direkt mit dem hydrodynamischen Geschwindigkeitsfeld und der lokalen viskosen Dissipation (s. Gl. (2.61)) verknüpft ist, kann die oben beschriebene Annahme durch diese Felder überprüft werden. Berechnet man das dreidimensionale Geschwindigkeitsfeld nach Gl. (2.55) und (2.56), ergeben sich die in Abb. 5.9 dargestellten Projektionen. Dabei wird das zugrunde liegende Feld auf das lokale Höhenprofil  $h(\vec{r})$  normiert und jeweils über eine Ortskoordinate integriert, sodass für die  $(x,y)$ -Ebene bspw.

$$\vec{v}^{xy}(x,y) = \int_0^h \frac{1}{h} \vec{v}(x,y,z) dz \quad (5.14)$$



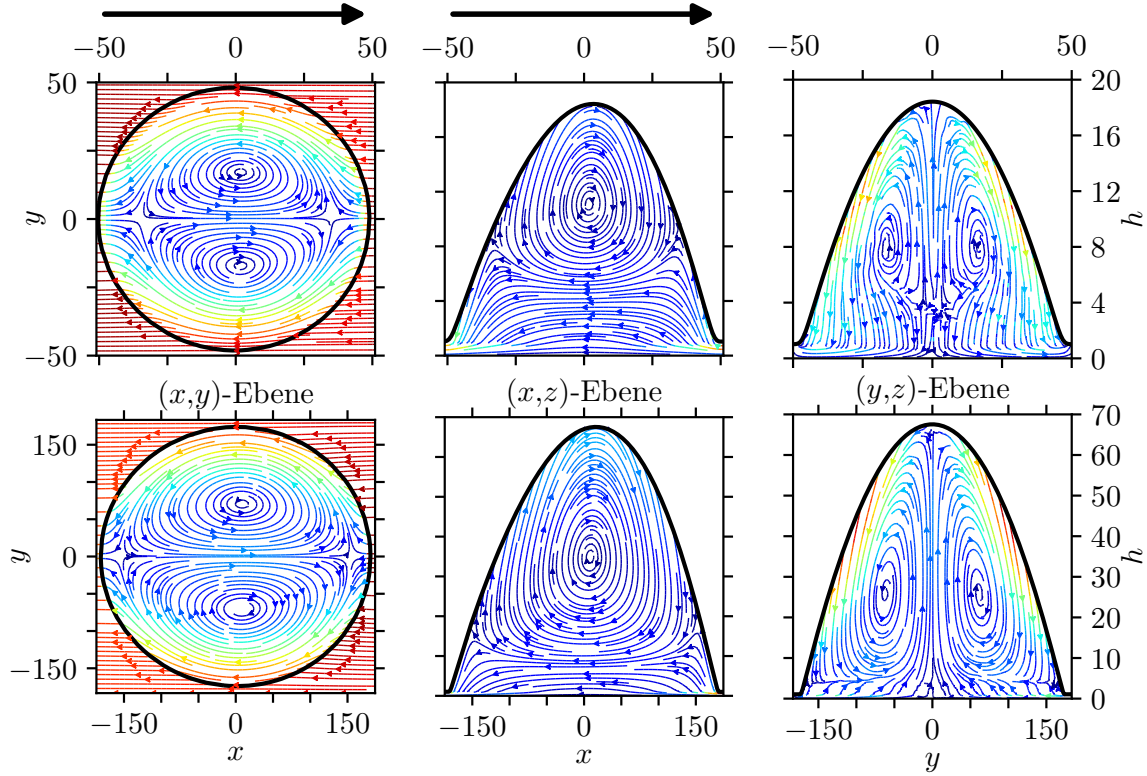


ABBILDUNG 5.9: Dreidimensionales Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}^{(3)}$  im mitbewegten Bezugssystem eines rutschenden Tropfens im Regime kleiner Neigungen. Gezeigt sind die Projektionen auf die  $(x,y)$ -,  $(x,z)$ - und  $(y,z)$ -Ebene, wobei die Farbskala den jeweils normierten Betrag des Geschwindigkeitsfelds auf den Maximalwert angibt. Die **schwarze Linie** stellt die Kontaktlinie (links) und die Höhenprofile im Querschnitt (Mitte und rechts) dar. Des Weiteren ist die Bewegungsrichtung in der  $(x,y)$ - und  $(x,z)$ -Ebene durch einen **schwarzen Pfeil** angedeutet. Die  $(y,z)$ -Ebene entspricht der Rückansicht des Tropfens. In der oberen Reihe ist ein Tropfen mit  $V_T = 6 \cdot 10^4$  und  $\alpha = 0,50$  dargestellt (vgl. Abb. 5.7). Die untere Reihe zeigt eine morphologisch vergleichbare Tropfenlösung mit  $V_T = 320 \cdot 10^4$  und  $\alpha = 0,03$ . Insgesamt zeigt sich in beiden Fälle eine qualitativ identische innere Dynamik, die eine Rollbewegung der Flüssigkeit auf einem durch die Haftbedingung dominierten Strömungsfeld parallel zum Substrat beschreibt. Dabei sind die Geschwindigkeiten innerhalb des Tropfens deutlich geringer, als in der Adsorptionsschicht.

gilt. In den oberen drei Abbildungen sind die Projektionen für den in Abb. 5.7 dargestellten Tropfen bei  $\alpha = 0,5$  visualisiert. Betrachtet man zunächst die Projektion auf die  $(x,y)$ -Ebene, d.h. die Sicht von oben, zeigen sich zwei signifikante gegenläufige Wirbel in den beiden Flanken des Tropfens. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsschicht ist aufgrund der Haftbedingung durch die Geschwindigkeit des Substrats dominiert und deutlich größer als die inneren Geschwindigkeitsfelder. Vergleicht man diese Projektion mit der Darstellung der  $(x,z)$ -Ebene, wird deutlich, dass diese Wirbel zusätzlich eine Rotation in  $(x,z)$ -Richtung aufweisen. In der Nähe des Substrats ist der Wirbel durch einen Bereich begrenzt, in dem das Geschwindigkeitsfeld aufgrund des Einflusses der Haftbedingung parallel zur Grundfläche ausgerichtet ist. Auch in der Perspektive der Bewegungsrichtung sind die Wirbel leicht gekippt, sodass sich in der  $(y,z)$ -Ebene ebenfalls eine Rotation zeigt.

Insgesamt durchläuft die Flüssigkeit im Inneren des Tropfens also eine Rollbewegung auf einem Strömungsfeld parallel zum Substrat (vgl. [103]). Für einen Tropfen mit deutlich vergrößertem Volumen  $V_T = 320 \cdot 10^4$ , der in Abb. 5.9 durch die untere Reihe repräsentiert wird, verändert sich die allgemeine Struktur des Strömungsfelds nicht. In der  $(x,z)$ -Ebene zeigt sich allerdings ein geringerer Einfluss der Haftbedingung in Relation

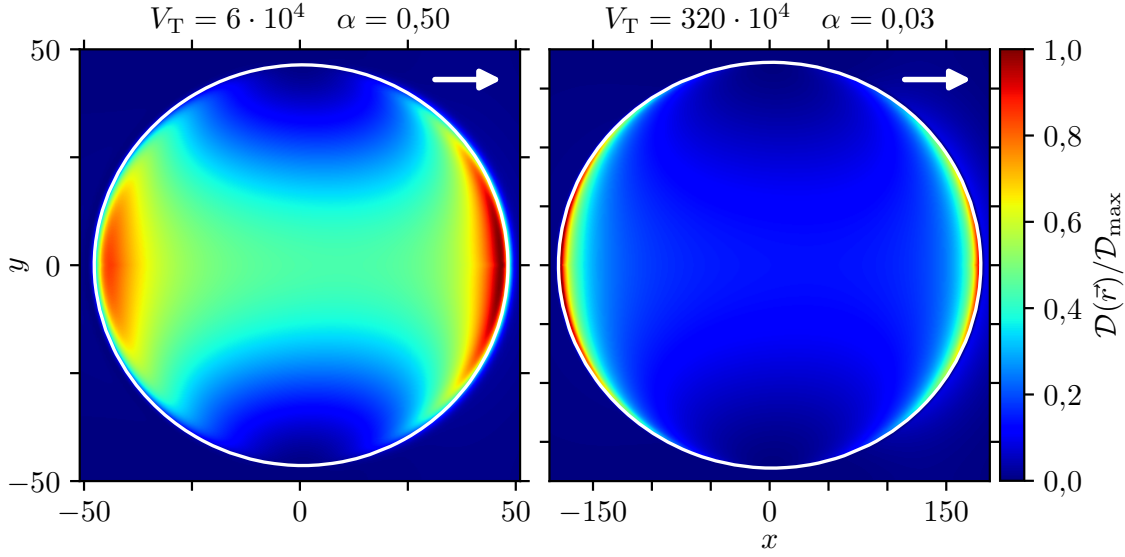


ABBILDUNG 5.10: Zweidimensionale Projektion der lokalen Dissipation rutschender Tropfen im Regime kleiner Neigungen. Sowohl für den kleineren Tropfen (links) mit  $V_T = 6 \cdot 10^4$ , als für den deutlich größeren Tropfen (rechts) mit  $V_T = 320 \cdot 10^4$  ist die viskose Dissipation  $\mathcal{D}(\vec{r})$  im Bereich der in weiß dargestellten Kontaktlinie lokalisiert. Insgesamt ist die grundsätzliche räumliche Struktur der Dissipation unabhängig vom Tropfenvolumen.

zum gesamten Strömungsfeld, sodass die Rollbewegung ausgeprägter erscheint. Die vergleichbare Morphologie und innere Dynamik ist bei diesem Tropfen bei einem deutlich kleineren Neigungswinkel  $\alpha = 0,03$  erreicht. Dies ergibt sich direkt aus der in Abb. 5.6 dargestellten Verschiebung des Lösungsastes bei Variation des Volumens.

Durch die Haftbedingung und das Geschwindigkeitsfeld in Abb. 5.9 wird des Weiteren deutlich, dass die in Gl. (5.13) getroffene Fallunterscheidung des Reibungsansatzes in Gl. (5.11) – wie bereits erwähnt – nicht auf eine mechanische Reibung zurückzuführen ist, sondern auf eine innere viskose Reibung und damit auf die Dissipation. Nach Gl. (2.60) ergibt sich diese Größe in der langwelligen Näherung durch die quadratischen  $z$ -Gradienten des Geschwindigkeitsfelds. Berechnet man die zweidimensionale Projektion auf die  $(x,y)$ -Ebene gemäß Gl. (2.61), ergeben sich für die oben beschriebenen Tropfenlösungen die räumlichen Verteilungen in Abb. 5.10. Betrachtet man zunächst den kleineren Tropfen auf der linken Seite, ist eine Lokalisation der inneren Reibung im Bereich der fortschreitenden und zurückziehenden Kontaktlinie erkennbar. An den Flanken des Tropfens, an denen die Kontaktlinie lokal nicht verschoben wird, ist keine Reibung oder Dissipation erkennbar. Im mittleren Bereich des Tropfens ergibt sich eine von null verschiedene Dissipation, die allerdings im Vergleich zum Maximalwert auf etwa 50 % reduziert ist. Für den größeren Tropfen ist dieses Verhalten deutlich ausgeprägter: Die Maximalwerte sind nur in direkter Nähe zur Kontaktlinie lokalisiert und die Dissipation im mittleren Bereich des Tropfens ist auf etwa 10 % des Maximalwerts reduziert. Diese Beobachtung stimmt mit dem in Abb. 5.8 ermittelten Potenzgesetz und der Vorhersage bzgl. der Reibung überein. Darüber hinaus wird an dieser Stelle deutlich, dass die innere Dynamik in Abb. 5.9 und die daraus resultierende viskose Dissipation in Abb. 5.10 in der grundsätzlichen Morphologie unabhängig vom Tropfenvolumen zu betrachten ist.



### 5.2.3 Kritische Neigung & *Pearling*-Instabilität

Eine erste Analyse bzgl. der Dynamik im Bereich der kritischen Neigung kann durch die lineare Stabilitätsanalyse realisiert werden: Betrachtet man den relevanten Eigenwert, d.h. den reellen Eigenwert, der an der Sattel-Knoten-Bifurkation die imaginäre Achse kreuzt, ergibt sich die in Abb. 5.11 dargestellte zugehörige Eigenfunktion  $\mathcal{E}(\vec{r})$ . Dabei wird das lineare Eigenwertproblem in Gl. (2.83) numerisch gelöst. Abgebildet sind auch hier analog zu Abb. 5.9 und 5.10 linear stabile Tropfen mit dem Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  in der oberen sowie  $V_T = 320 \cdot 10^4$  in der unteren Reihe. Die Neigung ist dabei nahe dem kritischen Wert  $\alpha_{\text{krit}} \approx 1,1532$  gewählt.

Für beide Tropfenvolumina zeigt sich ein qualitativ äquivalentes Verhalten: Die Eigenfunktion nimmt im Bereich der Kuppe verhältnismäßig große positive Werte an. In der Mitte des Tropfens ist diese hingegen leicht negativ. Deutet man die Eigenfunktion als initiale zeitliche Entwicklung des Höhenprofils, bedeutet dies ein deutliches Anwachsen der Kuppe sowie ein leichtes Absinken des Tropfens, das insgesamt in der Ablösung eines kleineren Tropfens auf der Rückseite resultieren kann. Um diese aus dem stationären Problem gewonnene Hypothese zu überprüfen, wird analog zu den vorherigen Kapiteln

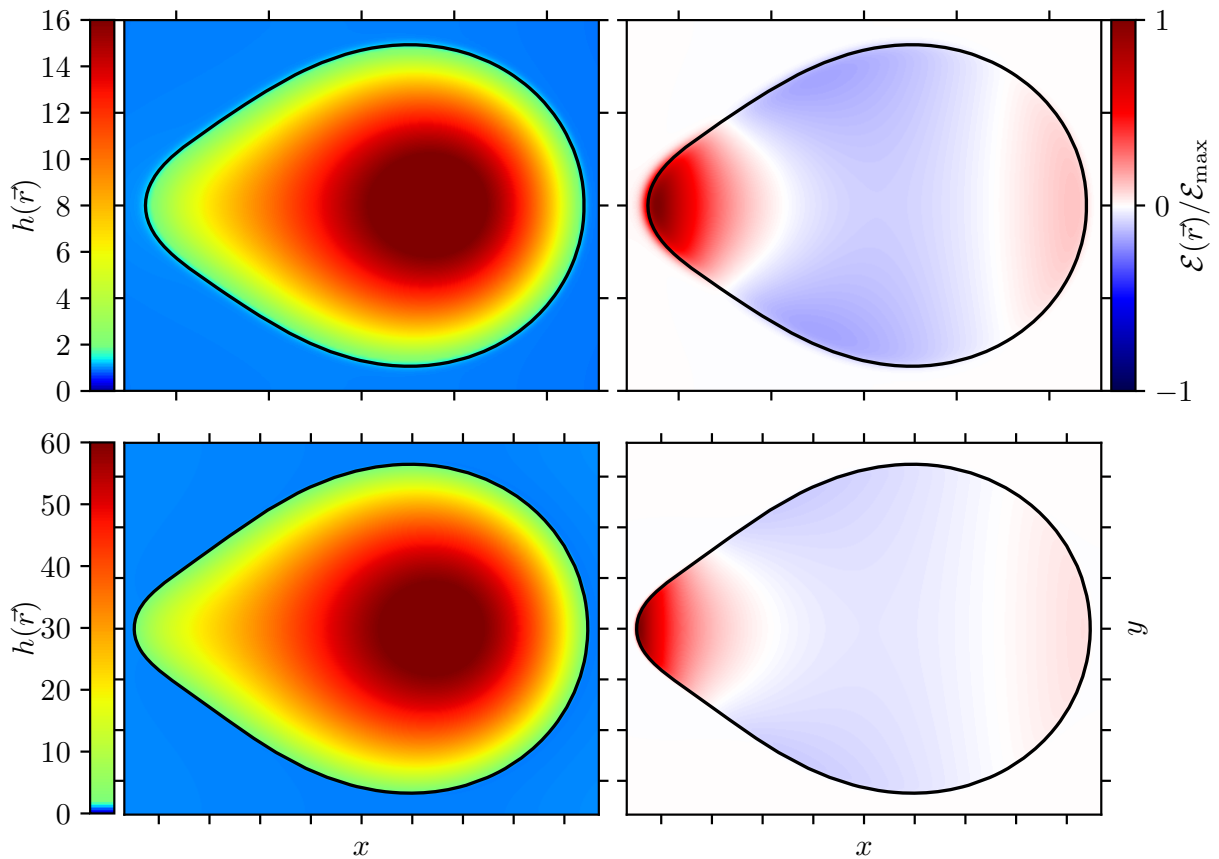


ABBILDUNG 5.11: Normierte Eigenfunktion  $\mathcal{E}(\vec{r})/\mathcal{E}_{\text{max}}$  der destabilisierenden Mode in der Nähe der kritischen Neigung  $\alpha_{\text{krit}} \approx 1,1532$ . Gezeigt sind Tropfen mit verhältnismäßig kleinem Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  in der oberen Reihe und deutlich vergrößertem Volumen  $V_T = 320 \cdot 10^4$  in der unteren Reihe. Sowohl die Höhenprofile (links), als auch die destabilisierenden Moden (rechts) sind für beide Volumina morphologisch äquivalent – lediglich die ausgebildete Kuppe an der Rückseite des Tropfens erscheint für große Volumina schärfer ausgeprägt. Die destabilisierenden Moden suggerieren darüber hinaus ein starkes Anwachsen (**rot**) des Höhenprofils im Bereich der Kuppe sowie ein leichtes Absinken (**blau**) des selben im mittleren Bereich des Tropfens.

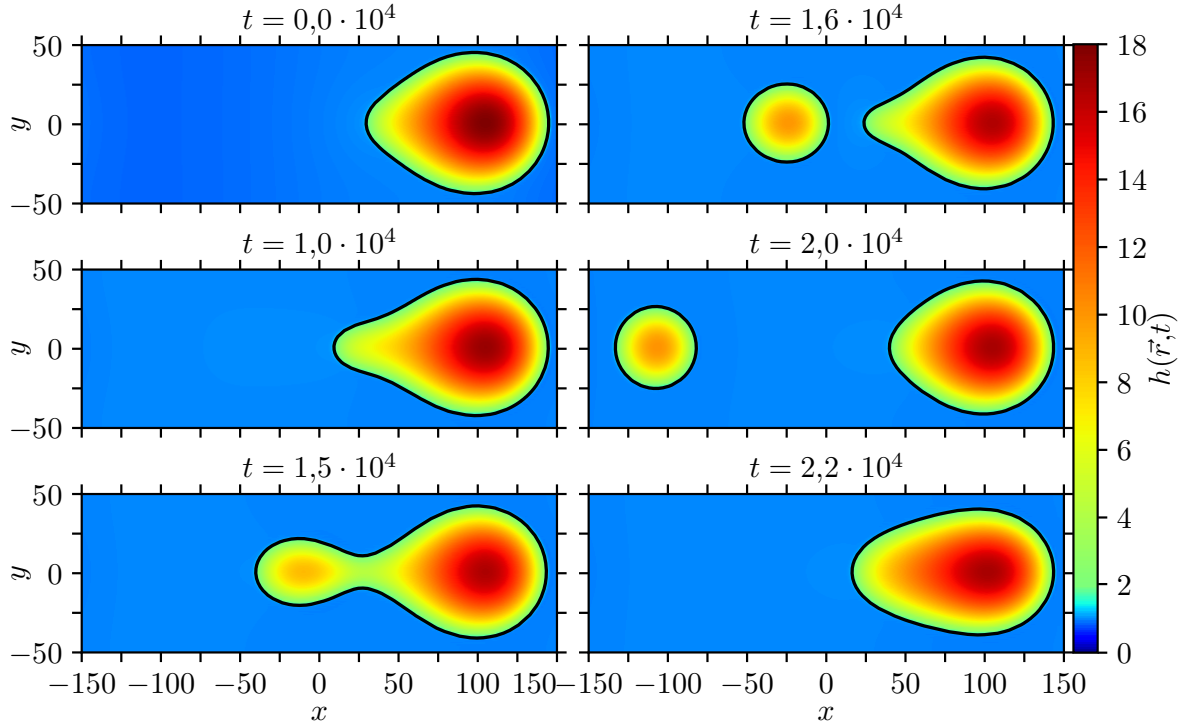


ABBILDUNG 5.12: *Dynamik eines rutschenden Tropfens mit Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  jenseits der kritischen Neigung  $\alpha \rightarrow 1,160 \gtrsim \alpha_{\text{krit}}$  auf einem Gebiet mit  $l_x = 3l_y = 300$ . In der ersten Phase der Instabilität in der linken Spalte zeigt sich entsprechend der in Abb. 5.11 gezeigten Mode ein Anwachsen der Kuppe und eine Elongation des Tropfens. Beim Übergang in die zweite Phase, d.h. zwischen  $t = 1,5 \cdot 10^4$  und  $t = 1,6 \cdot 10^4$ , löst sich ein Satellitentropfen mit deutlich kleinerem Volumen ab. Dieser entfernt sich vom größeren Tropfen und vereinigt sich bei  $t \approx 2,2 \cdot 10^4$  aufgrund der periodischen Randbedingungen wiederum mit diesem. Die so definierte zeitperiodische Lösung wird im Folgenden als Pearling-Koaleszenz-Zyklus bezeichnet.*

eine Zeitsimulation durchgeführt. Dabei wird ein im Vergleich zu den vorherigen Analysen verlängertes Gebiet mit  $l_x = 3l_y = 300$  betrachtet. Ausgehend von der stationären Lösung mit  $\alpha = 1,153 \lesssim \alpha_{\text{krit}}$  und einer Vergrößerung der Neigung über den kritischen Wert hinaus  $\alpha \rightarrow 1,160 \gtrsim \alpha_{\text{krit}}$  ergibt sich die in Abb. 5.12 gezeigte Dynamik. Das Höhenprofil aus der Kontinuierung bei  $t = 0,0 \cdot 10^4$  wird bis  $t = 1,0 \cdot 10^4$  gemäß der destabilisierenden Mode in Abb. 5.11 im Bereich der Kuppe so deformiert, dass diese vergrößert wird. Bis  $t = 1,5 \cdot 10^4$  bildet sich an der Kuppe eine runde Struktur aus, die sich dann in Form eines Satellitentropfens ablöst – im Folgenden *Pearling* (dt.: *Perlen*) genannt – und ab  $t = 1,6 \cdot 10^4$  mit niedrigerer Geschwindigkeit hinter dem Haupttropfen rutscht. Aufgrund der Volumen- und Geschwindigkeitsdifferenz entfernen sich Haupt- und Satellitentropfen voneinander, bis diese – induziert durch die periodischen Randbedingungen – bei  $t = 2,2 \cdot 10^4$  wiederum ineinander übergehen. Dies wird im Folgenden als *Koaleszenz* bezeichnet. Der so entstehende deformierte einzelne Tropfen geht anschließend in einen zur Startlösung vergleichbaren Zustand über und durchläuft den so beschriebenen Zyklus erneut. Insgesamt entsteht so eine zeitperiodische Lösung, deren Periode im Wesentlichen von der Länge  $l_x$  des Gebiets und vom Neigungswinkel abhängt.

Der korrespondierende zeitliche Verlauf bezogen auf die Rutschgeschwindigkeit des Haupttropfens ist in Abb. 5.13 gezeigt. Ausgehend von der Geschwindigkeit  $U \approx 4,34 \cdot 10^{-2}$  der stationären Lösung verringert sich diese zunächst bis zur Ablösung des Satellitentrop-

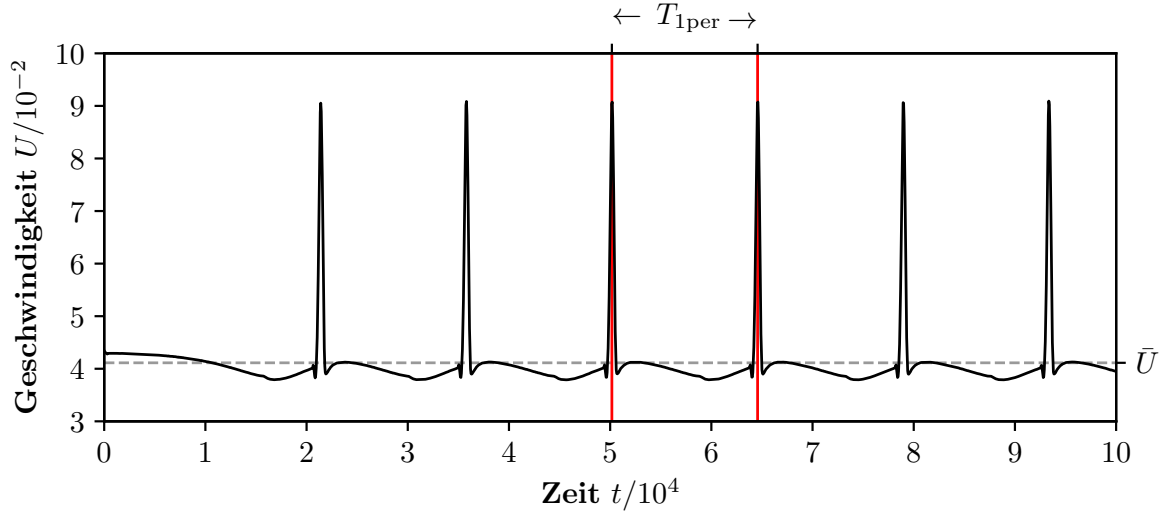


ABBILDUNG 5.13: Geschwindigkeitsverlauf (**schwarz**) eines rutschenden Tropfens mit Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  jenseits der kritischen Neigung  $\alpha \rightarrow 1,160 \gtrsim \alpha_{\text{krit}}$  auf einem Gebiet mit  $l_x = 3l_y = 300$ . Während der Deformation des Tropfens gemäß Abb. 5.12 verringert sich die Rutschgeschwindigkeit  $U \approx 4,34 \cdot 10^{-2}$  der stationären Lösung bis ein Satellitentropfen abgelöst wird. Die Koaleszenz von Haupt- und Satellitentropfen ist durch eine charakteristische Spitze gekennzeichnet, die die eindeutige Bestimmung der Periode  $T_{1\text{per}} \approx 1,44 \cdot 10^4$  (**rot**) der zeitperiodischen Lösung ermöglicht. Darüber hinaus ist in grau gestrichelt die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{U} \approx 4,11 \cdot 10^{-2}$  des Pearling-Koaleszenz-Zyklus dargestellt.

fens bei  $1,6 \cdot 10^4$  (vgl. Abb. 5.12). Anschließend relaxiert der Haupttropfen wiederum zu einer stationären Lösung während die Geschwindigkeit ansteigt. Aufgrund der Berechnung der Geschwindigkeit über die räumliche Position der maximalen Filmhöhe  $h_{\text{max}}(t) = \max(h(\vec{r}, t))$  ist die Koaleszenz von Satelliten- und Haupttropfen durch eine charakteristische Spitze gekennzeichnet, die prinzipiell als numerisches Artefakt aufzufassen ist, allerdings zur eindeutigen Bestimmung der Periode herangezogen werden kann. Nach dem initialen Pearling ergibt sich somit eine periodische Lösung mit  $T_{1\text{per}} \approx 1,44 \cdot 10^4$ , die einen *Pearling-Koaleszenz-Zyklus* durchläuft. Berechnet man die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{U}$  der periodischen Lösung, ergibt sich für die hier gewählte Neigung  $\bar{U} \approx 4,11 \cdot 10^{-2}$ . Dabei wird der zeitliche Mittelwert über eine ganzzahlige Periodenzahl definiert.

Führt man diese Simulation und Auswertung sukzessive für verschiedenen Neigungen durch, ergibt sich ein Ast zeitperiodischer Lösungen, der das Bifurkationsdiagramm der stationären Lösungen ergänzt. Für das hier betrachtete Tropfenvolumen ergibt sich dann ausgehend von Abb. 5.6 das erweiterte Diagramm in Abb. 5.14. Die periodischen Lösungen entlang des Astes werden dabei jeweils durch Verwendung der vorherigen zyklischen Lösung als Anfangsbedingung, Vergrößerung oder Verkleinerung der Neigung und anschließender kurzer Einschwingphase erzeugt. Durch geeignete Wahl der Schrittweite in  $\alpha$  entsteht so eine iterative *Pseudo-Kontinuierung* des zeitperiodischen Astes, die die Analyse von Multistabilitäten und Hysterese ermöglicht.

Bezogen auf Abb. 5.14 wird somit eine Multistabilität des zeitperiodischen Astes und des stationären Teillastes fundamentaler rutschender Tropfen erkennbar. Insgesamt sind die Rutschgeschwindigkeiten der zeitperiodischen Lösungen aufgrund der Übergangsphasen während des Pearling-Koaleszenz-Zyklus niedriger als die der stationären Tropfen – dennoch steigen diese natürlich kontinuierlich mit der Neigung an. Im Regime großer Neigungen

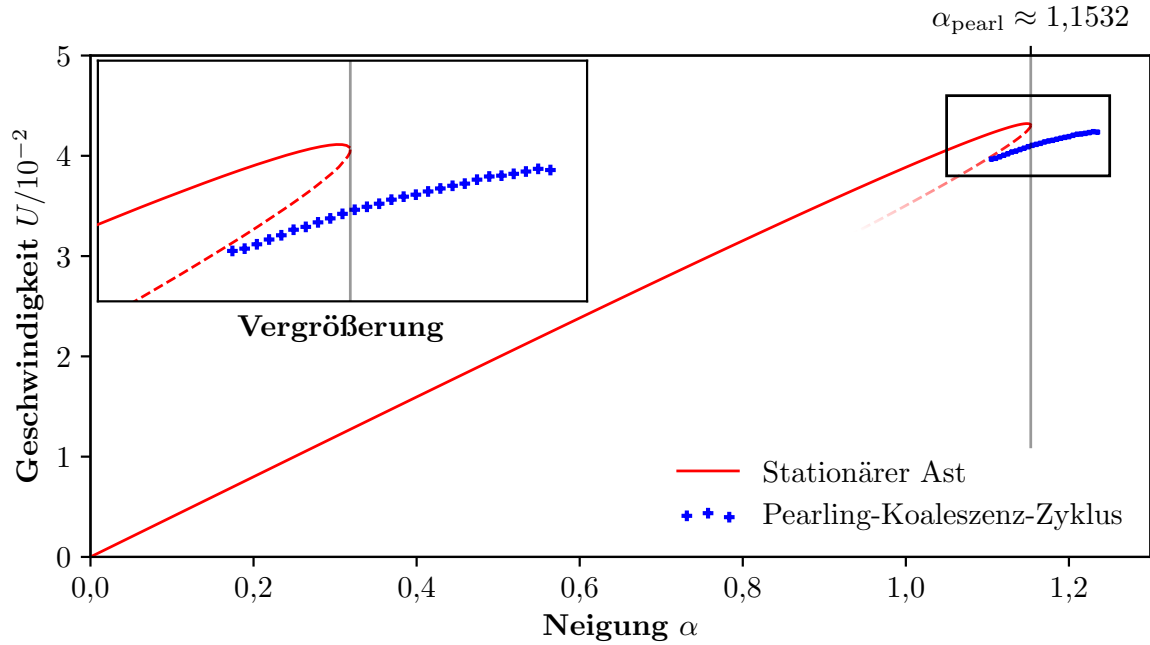


ABBILDUNG 5.14: Bifurkationsdiagramm eines rutschenden Tropfens mit Pearling-Instabilität und zeitperiodischem Ast (blau). Das Tropfenvolumen und Simulationsgebiet sind gemäß  $V_T = 6 \cdot 10^4$  und  $l_x = 3l_y = 300$  gewählt. Ausgehend von der stationären Lösung (rot) ergibt sich ein Ast zeitperiodischer Zustände, deren mittlere Geschwindigkeit mit der Neigung ansteigt. Gezeigt ist der Ast bis zu einer weiteren kritischen Neigung  $\alpha_C \approx 1,236$ , an der ein chaotisches Verhalten einsetzt (s. Abb. 5.17, 5.18 u. 5.19). Für Neigungen unterhalb der Pearling-Instabilität bei  $\alpha_{\text{pearl}}$  zeigt sich ein multistabiler Bereich aus stationärer und zeitperiodischer Lösung mit divergierender Periode (s. Abb. 5.15).

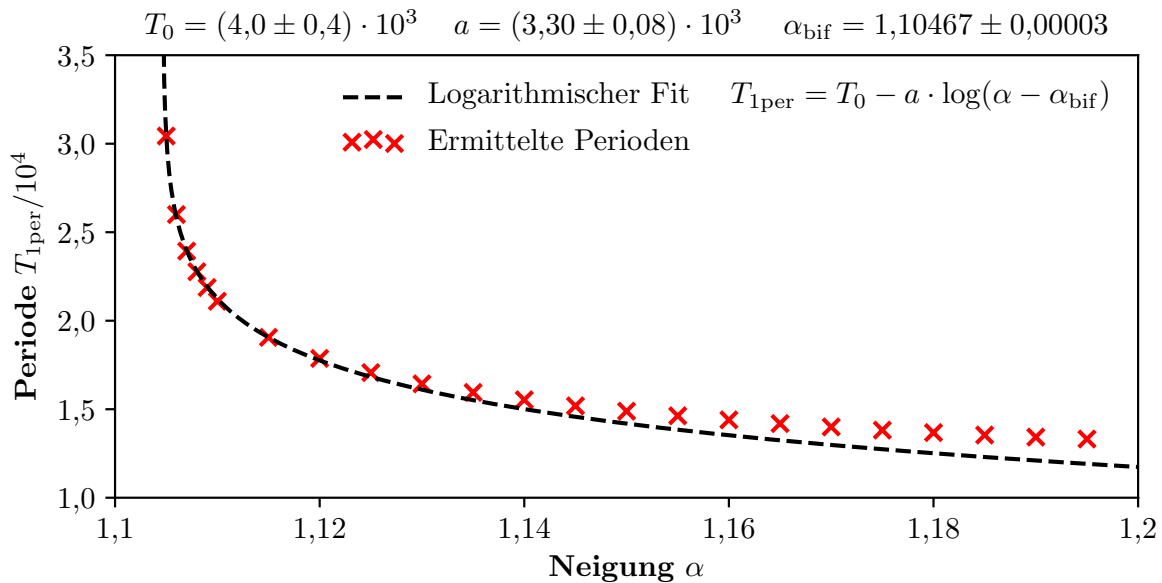


ABBILDUNG 5.15: Perioden (x) des zeitperiodischen Pearling-Koaleszenz-Astes für kleine Neigungen. Das Verhalten der Perioden kann im Bereich kleiner Neigungen durch einen logarithmischen Zusammenhang beschrieben werden, sodass  $T_{\text{per}} \rightarrow \infty$  für  $\alpha \searrow \alpha_{\text{bif}} \approx 1,105$ . Für größere Neigungen weichen die Perioden vom logarithmischen Verhalten ab. Der lokale Zusammenhang deutet auf eine homokline Bifurkation hin.

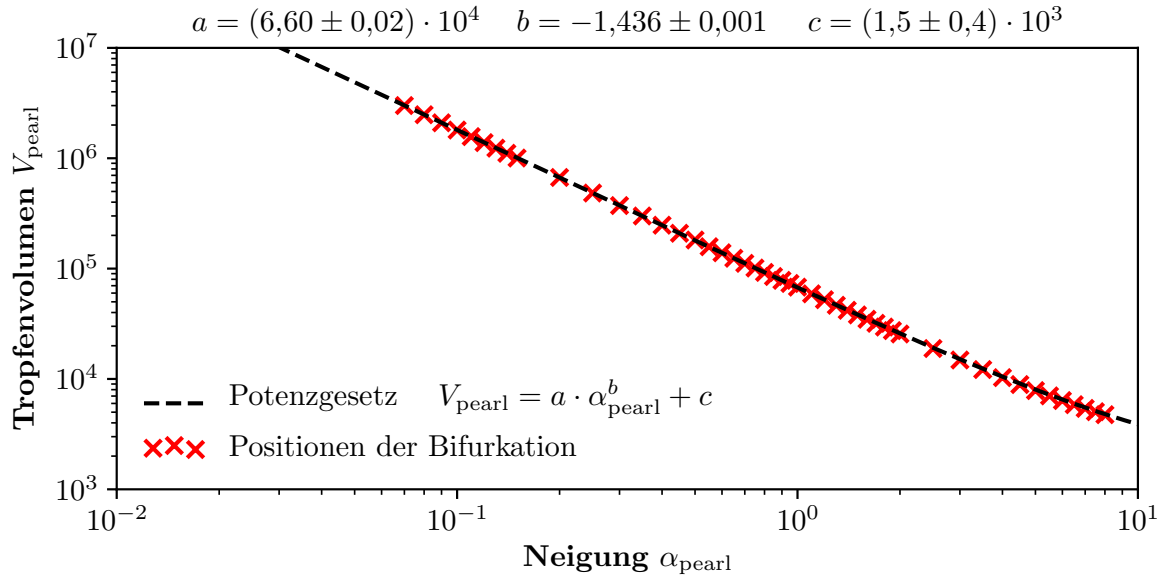


ABBILDUNG 5.16: Zusammenhang zwischen kritischem Tropfenvolumen  $V_{\text{pearl}}$  und kritischer Neigung  $\alpha_{\text{pearl}}$  bzgl. der Pearling-Instabilität. Durch Berechnung der relevanten Sattel-Knoten-Bifurkationen (X) für verschiedene Tropfenvolumina über mehrere Größenordnungen kann ein Potenzgesetz (**schwarz gestrichelt**) gefunden werden, dass die  $(\alpha, V_T)$ -Ebene in zwei Phasen unterteilt: Dabei entspricht der Parameterbereich unterhalb der Kurve stabilen rutschenden Tropfen und oberhalb der Kurve zeitperiodischen Pearling-Koaleszenz-Zyklen. Tropfen mit größerem Volumen brechen oberhalb kleinerer Neigungen in kleinere Tropfen auf. Der konstante Term  $c$  des Potenzgesetzes gibt ein minimales Tropfenvolumen an, unterhalb dessen ein Aufbrechen auch für große Neigungen nicht zu erwarten ist.

zeigt sich dann eine Periodenverdopplung und schlussendlich chaotischen Verhalten (s. Abb. 5.18 u. 5.19)

Verringert man die Neigung hingegen, wächst die Periode deutlich an, bis sie schließlich divergiert. Dieser Zusammenhang und der Verlauf des Astes hin zum instabilen Teilstück des stationären Problems deutet ein Ende des zeitperiodischen Lösungsastes in einer Bifurkation der instabilen Lösungen an. Da das System offenbar in einem definierten Punkt das globale Verhalten ändert, eine lokale Bifurkation allerdings durch die Berechnung der Eigenwerte im Zuge der Kontinuierung ausgeschlossen werden kann, muss es sich zwangsläufig um eine globale Bifurkation handeln. Tatsächlich zeigt sich durch die quantitative Analyse in Abb. 5.15 ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Kontrollparameter und Periode, der charakteristisch für eine *homokline Bifurkation* bei  $\alpha_{\text{bif}} \approx 1,105$  ist [97, 168]. Da das logarithmische Verhalten für eine eindeutige Bestimmung nur in unmittelbarer Nähe zur globalen Bifurkation erfüllt sein muss, ist die anwachsende Abweichung für  $\alpha \gtrsim 1,12$  vernachlässigbar.

Im Hinblick auf das allgemeine Verhalten einzelner und vieler rutschender Tropfen (vgl. Kap. 5.3) kann allerdings angenommen werden, dass der stationäre stabile Lösungsast im Bereich der Multistabilität den generischen Lösungstypen repräsentiert – Begriff *generisch* soll dabei ein für allgemeine Anfangsbedingungen zu erwartendes Verhalten bezeichnen. Bezogen auf den zu erwartenden Übergang zwischen fundamentalen rutschenden Tropfen und eintretender Pearling-Instabilität wird also  $\alpha_{\text{pearl}}$ , d.h. die Position der Sattel-Knoten-Bifurkation, als relevante Größe festgelegt. Analog zu den Analysen in Kap. 5.2.2 und Abb. 5.8 können Bifurkationsdiagramme der Form 5.14 für ein breites Spektrum von

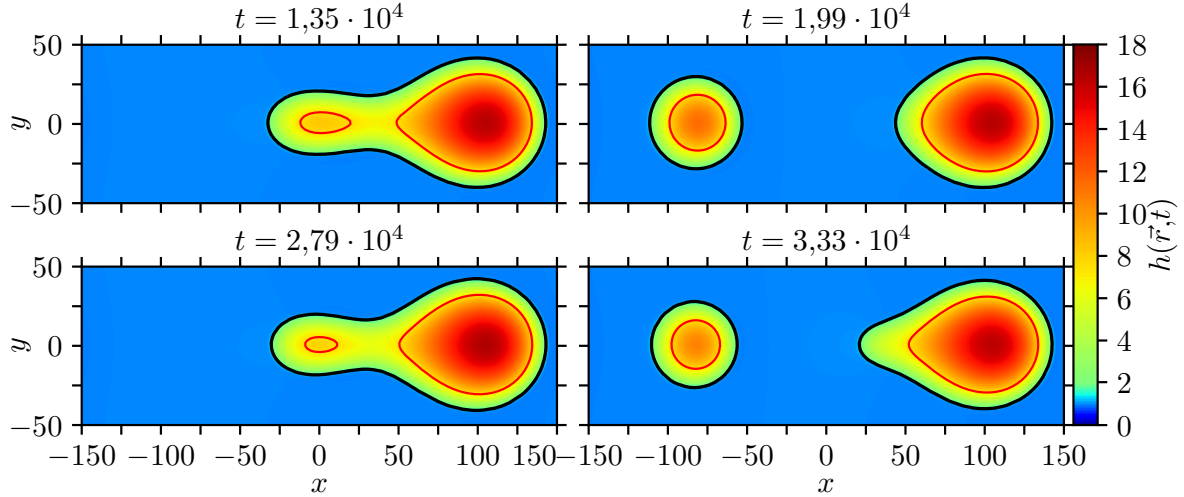


ABBILDUNG 5.17: *Dynamik eines rutschenden Tropfens mit Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  im Regime großer Neigungen mit  $\alpha = 1,226 > \alpha_{PV}$ . Im Vergleich zu der in Abb. 5.12 und 5.13 dargestellten Dynamik ergeben sich zwei aufeinander folgende Pearling-Koaleszenz-Zyklen in der oberen und unteren Reihe. Diese behalten die konzeptionelle Abfolge aus Pearling und Koaleszenz bei, unterscheiden sich allerdings in der Volumenaufteilung. Im zweiten Zyklus (unten) behält der Haupttropfen ein größeres Volumen, sodass im Vergleich von  $t = 1,99 \cdot 10^4$  und  $t = 3,33 \cdot 10^4$  eine ausgeprägtere Kuspse erkennbar wird. Neben der Kontaktlinie in **schwarz** ist eine weitere Hilfslinie bei fester Filmhöhe in **rot** eingezeichnet, um die Unterschiede der Höhenprofile und Zyklen zu verdeutlichen.*

Tropfenvolumina berechnet werden. Durch Bestimmung der relevanten Sattel-Knoten-Bifurkationen kann so ein Zusammenhang zwischen Tropfenvolumen und kritischer Neigung in Form eines Potenzgesetzes ermittelt werden. Die Positionen  $(\alpha_{\text{pearl}}, V_{\text{pearl}})$  der Bifurkation im  $(\alpha, V_T)$ -Diagramm sind dabei unabhängig von der Wahl des freien und fixierten Parameters, sodass Kontinuierungen in  $V_T$  (s. Abb. 5.3) und in  $\alpha$  (s. Abb. 5.14) dieselben Ergebnisse bzgl. der Bifurkation liefern. Die  $(\alpha, V_T)$ -Ebene wird durch die kritischen Werte prinzipiell in einen Bereich stabiler rutschender Tropfen unterhalb und instabiler Tropfen oberhalb der berechneten Kurve unterteilt. Allgemein lässt sich aus dem Potenzgesetz in Abb. 5.16 sowohl der Übergang  $\alpha_{\text{pearl}}$  für ein festes Tropfenvolumen, als auch der Übergang  $V_{\text{pearl}}$  für eine feste Neigung vorhersagen, oberhalb dessen die Pearling-Instabilität auftritt.

Des Weiteren zeigt der Verlauf der Kurve, dass auf Substraten mit verhältnismäßig kleiner Neigung Tropfen mit größeren Volumina stabil rutschen können, ohne Satellitentropfen zu emittieren. Vergrößert man die Neigung hingegen, ist dieses kritische Volumen deutlich verkleinert. Diese Tendenz ist allerdings durch ein minimales Tropfenvolumen  $c$  begrenzt, dass sich im konstanten Term des Potenzgesetzes widerspiegelt, sodass kleinere Tropfen für alle Neigungen stabil rutschen.

Wie bereits erwähnt, ist in Abb. 5.14 lediglich der Bereich einfach zeitperiodischer Lösungen dargestellt. Im Regime großer Neigungen, d.h. für  $\alpha > \alpha_{PV} \approx 1,205$ , verändert sich die Dynamik während des Pearling-Koaleszenz-Zyklus: Betrachtet man bspw. die Zeitentwicklung für  $\alpha = 1,226 > \alpha_{PV}$ , zeigt sich der in Abb. 5.17 dargestellte Zyklus. Dabei wird in der oberen Reihe die bereits analysierte Pearling-Instabilität erkennbar, im Zuge derer der Tropfen bei  $t = 1,35 \cdot 10^4$  eine anwachsende Kuspse ausbildet, die sich dann als Satellitentropfen ablöst und bei  $t = 1,99 \cdot 10^4$  zunehmend vom Haupttropfen



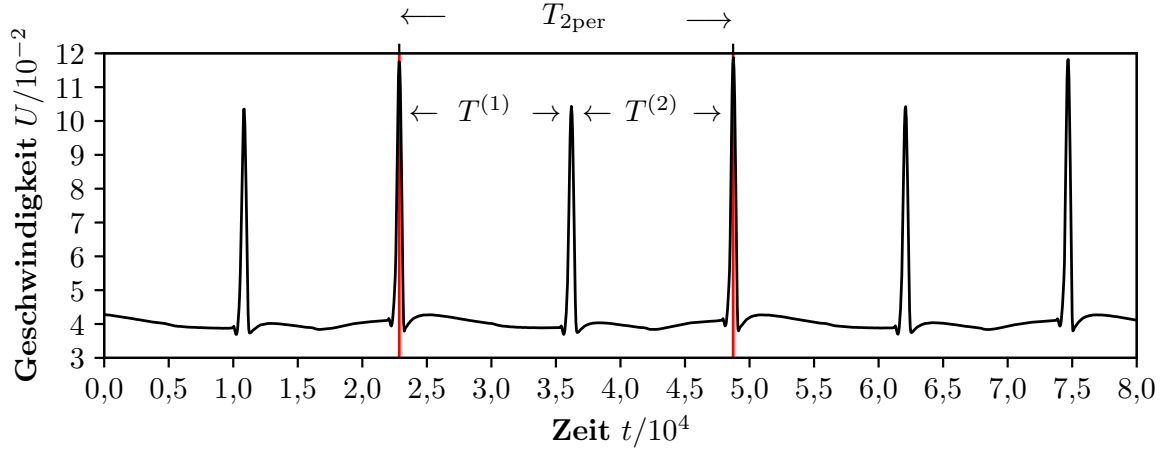


ABBILDUNG 5.18: Geschwindigkeitsverlauf (**schwarz**) eines rutschenden Tropfens mit Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  jenseits der Position der Periodenverdopplung mit  $\alpha = 1,226 > \alpha_{PV}$ . Nach der ersten signifikanten Spitze bei  $t \approx 1,1 \cdot 10^4$  ist analog zu Abb. 5.13 ein Ablösen des Satellitentropfens bei  $t \approx 1,6 \cdot 10^4$  erkennbar. Die darauf folgende Koaleszenz ist durch eine deutlich ausgeprägtere Spitze bei  $t \approx 2,3 \cdot 10^4$  gekennzeichnet. Das sukzessive Ablösen größerer und kleinerer Satellitentropfen in Abb. 5.17 korrespondiert zu einer abwechselnden Folge aus mehr oder weniger ausgeprägten Spitzen, die eine verdoppelte Periode  $T_{2per} = T^{(1)} + T^{(2)} \approx 2,59 \cdot 10^4$  (**rot**) definieren.

entfernt. Stellt man vergleichbare Zeitpunkte des darauf folgenden Zyklus dar, ergeben sich die Abbildungen in der unteren Reihe. Nach der Koaleszenz findet erwartungsgemäß ein erneutes Pearling statt. In diesem Zyklus ist die bei  $t = 2,79 \cdot 10^4$  dargestellte Kuppe allerdings weniger ausgeprägt, sodass auch der resultierende Satellitentropfen ein kleineres Volumen hat. Deutlicher wird der Unterschied im Hinblick auf den Haupttropfen: Da dieser im zweiten Zyklus ein größeres Volumen aufweist, bildet sich bei  $t = 3,33 \cdot 10^4$  erneut eine ausgeprägte Kuppe.

Die zeitliche Entwicklung der Rutschgeschwindigkeit in Abb. 5.18 verdeutlicht das Verhalten: Vergleicht man den Verlauf mit Abb. 5.13, bleiben alle Charakteristika des Pearling-Koaleszenz-Zyklus erhalten. Dennoch wird anhand der Spitzen zu den Zeitpunkten der Koaleszenz deutlich, dass Satellitentropfen unterschiedlichen Volumens aufgenommen werden. Da jeder zweite Zyklus allerdings wiederum äquivalent erscheint, handelt es sich bei der gezeigten Dynamik um einen *periodenverdoppelten Zyklus* mit der Periode  $T_{2per} \approx 2,59 \cdot 10^4$ . Aufgrund der unterschiedlichen Aufteilungen der Volumina und der daraus resultierenden Unterschiede in der Geschwindigkeitsdifferenz, ergeben sich unterschiedliche Zeiten  $T^{(1)}$  und  $T^{(2)}$  für die in Abb. 5.17 dargestellten Teilzyklen. Für die hier gewählte Neigung  $\alpha = 1,226$  ergibt sich damit das Verhältnis  $T_{2per} = T^{(1)} + T^{(2)} \approx 1,33 \cdot 10^4 + 1,26 \cdot 10^4$ . Im Bereich der Periodenverdopplung  $\alpha \gtrsim \alpha_{PV} \approx 1,205$  ist natürlich der Grenzfall  $T^{(1)} \approx T^{(2)} \approx T_{1per}$  und  $T_{2per} \approx 2T_{1per}$  gegeben.

Um das Szenario der Periodenverdopplung weiter zu quantifizieren und visualisieren, können die verschiedenen Tropfenvolumina innerhalb der Teilzyklen berechnet werden. So ergeben sich für die einfache zeitperiodische Lösung in Abb. 5.12 bspw. drei verschiedene Volumina: Ein festes Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$ , im Zeitraum eines zusammenhängenden Tropfens und die beiden Volumina des Satelliten- und Haupttropfens in den Phasen zwischen Pearling und Koaleszenz. Für eine möglichst vollständige Darstellung werden zunächst in jedem Zeitschritt alle auftretenden Tropfenvolumina  $V_i$  berechnet und anschlie-

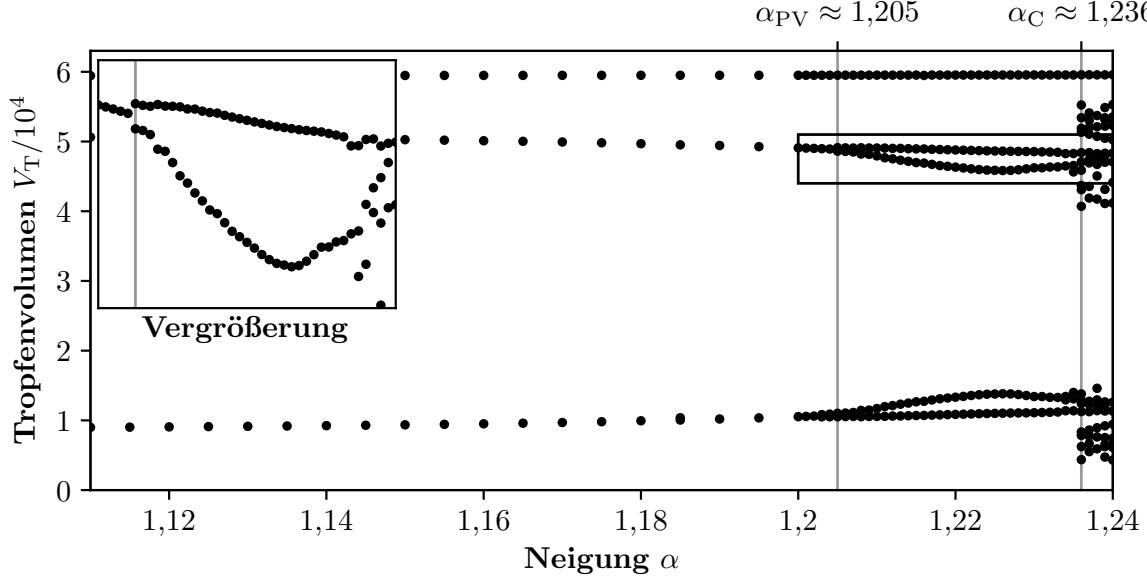


ABBILDUNG 5.19: Auftretende Tropfenvolumen ( $\bullet$ ) der zeitperiodischen Lösungen für verschiedene Neigungen. Für  $\alpha_{\text{bif}} < \alpha < \alpha_{\text{PV}}$  ergeben sich über die Zeit insgesamt drei verschiedene Tropfenvolumina, die einem einfach periodischen Pearling-Koaleszenz-Zyklus gemäß Abb. 5.12 und 5.13 entsprechen. In einem Bereich  $\alpha_{\text{PV}} < \alpha < \alpha_{\text{C}}$  ist ein periodenverdoppelter Zyklus gekennzeichnet durch fünf verschiedene Tropfenvolumina erkennbar (vgl. Abb. 5.17 u. 5.18). Vergrößert man die Neigung weiter, sodass  $\alpha > \alpha_{\text{C}}$ , zeigt sich ein chaotisches Verhalten mit einem kontinuierlichen Band aus auftretenden Tropfenvolumina.

ßend in einem Histogramm zusammengefasst. Die Bestimmung der auftretenden Spitzen in der Häufigkeitsverteilung liefert dann eine Aussage über die auftretenden Volumina und kann für verschiedene Neigungen wiederholt werden – insgesamt ergibt sich so die Darstellung in Abb. 5.19. Im Bereich zwischen  $\alpha_{\text{bif}} \approx 1,105$  und  $\alpha_{\text{PV}} \approx 1,205$  treten für jede Neigung drei verschiedene Volumina auf, die einer von der Neigung abhängigen Aufteilung unterliegen. In diesem Bereich sind folglich zeitperiodische Lösungen mit einfacher Periode  $T_{\text{per}}$  anzunehmen. Die Aufteilung zeigt ein mit der Neigung steigendes Volumen der Satellitentropfen, das auf die Vergrößerung der Triebkräfte zurückzuführen ist.

Überschreitet die Neigung einen kritischen Wert  $\alpha_{\text{PV}} \approx 1,205$ , werden insgesamt fünf Tropfenvolumina ermittelt, sodass eine Periodenverdopplung gemäß Abb. 5.17 und 5.18 anzunehmen ist. Hier nimmt die Volumenaufteilung von Satelliten- und Haupttropfen über die Zeit zwei Fälle an und es treten neben dem konstanten Volumen des Ein-Tropfen-Zustandes zwei mal zwei Volumina auf. Wie bereits erwähnt, ist die Aufteilung während der verschiedenen Zyklen in der Nähe der Periodenverdopplung sehr gering, sodass die exakte Ermittlung von  $\alpha_{\text{PV}}$  aufgrund der oben erklärten Methodik numerischen Fehlern unterliegt. Für größere Neigungen wird die Differenz der Volumina und damit Unterscheidung der Zyklen ausgeprägter. Bei  $\alpha \approx 1,226$ , d.h. für die Zeitreihe in Abb. 5.17, wird diese dann maximiert. Vergrößert man die Neigung weiter, zeigt sich oberhalb von  $\alpha_{\text{C}} \approx 1,236$  ein chaotisches Verhalten, in dem über die Zeit ein kontinuierliches Band aus Tropfenvolumina auftritt und somit keine Zyklen definiert werden können.

Insgesamt ergibt sich so ein klassisches Szenario eines einfach periodischen Lösungstyps über eine Periodenverdopplung hin zum Chaos. Das hier analysierte Verhalten der rutschenden Tropfen ist damit vergleichbar zum Problem des *tropfenden Wasserhahns* (engl.:



*dripping faucet problem*) [8, 50, 59, 92]. Die auftretende Übergang wird dabei als *Periodenverdopplungsbifurkation* (engl.: *period-doubling bifurcation of cycles*) bezeichnet [168]. Das hier gezeigte Diagramm lässt sich durch verschiedene Kombinationen aus Tropfenvolumen  $V_T$  und longitudinaler Ausdehnung  $l_x$  des Gebiets beeinflussen. So wird für Tropfen mit verkleinertem Volumen auf einem kleineren Gebiet bspw. eine weitere Periodenverdopplung aufgelöst (s. [56], Abb. 6).

#### 5.2.4 Komplexe Eigenwerte & *Breathing*-Instabilität

Führt man die Kontinuierung in Abb. 5.14 im Neigungswinkel  $\alpha$  fort, zeigt sich eine weitere Sattel-Knoten-Bifurkation. Der Lösungsast wird an dieser Stelle allerdings nicht erneut linear stabil, in dem der zunächst positive reelle Eigenwert die Null kreuzt; vielmehr wird ein weiterer reeller Eigenwert positiv, sodass diese ein Paar komplex konjugierter Eigenwerte mit positivem Realteil bilden. In Abb. 5.20 und 5.21 ist der Verlauf des Lösungsastes sowie der zugehörigen Eigenwerte im Bereich der relevanten Bifurkationen detailliert dargestellt: Nach der ersten Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha = \alpha_{\text{pearl}}$  läuft der linear instabile Lösungsast zu kleineren Neigungen und Rutschgeschwindigkeiten. Die Höhenprofile bilden dabei ausgehen von der Lösung in Abb. 5.11 eine elongierte Kuppe aus und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation ergibt sich ein schmaler Bereich, in dem zwei positive reelle Eigenwerte existierten (s. Abb. 5.21). Diese treffen in unmittelbarer Nähe zur Bifurkation auf der reellen Achse aufeinander und bilden ein Paar aus komplex konjugierten Eigenwerten, in dem sie sich in die Halbräume positiver und negativer Imaginärteile verschieben. Die

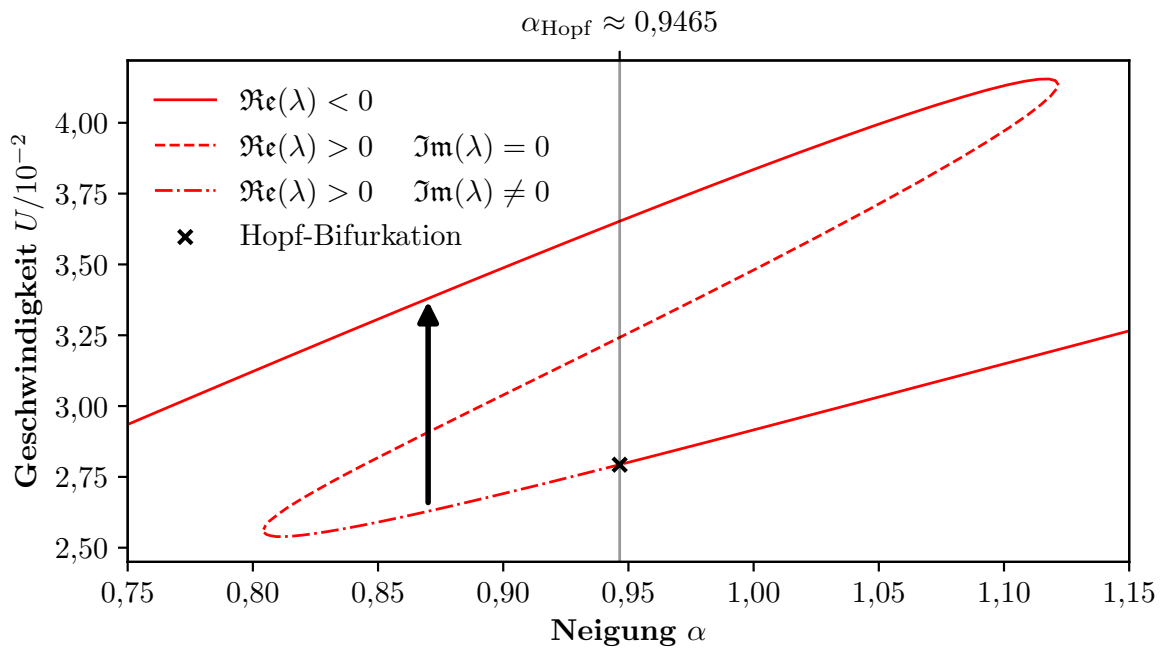


ABBILDUNG 5.20: Lösungsast (rot) im Bereich der Bifurkationen zur Einordnung der *Breathing*-Instabilität. Nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation ergibt sich ein Teillast mit zwei komplex konjugierten Eigenwerten, deren Realteil positiv ist (s. Abb. 5.21). In einer Hopf-Bifurkation (x) bei  $\alpha_{\text{Hopf}} \approx 0,9465$  geht dieser in einen stabilen Lösungsast über. Ein Höhenprofil für diesen Teillast sowie die destabilisierende Dynamik – hier durch einen schwarzen Pfeil bei  $\alpha = 0,870$  angedeutet – sind in Abb. 5.22 und 5.23 gezeigt.

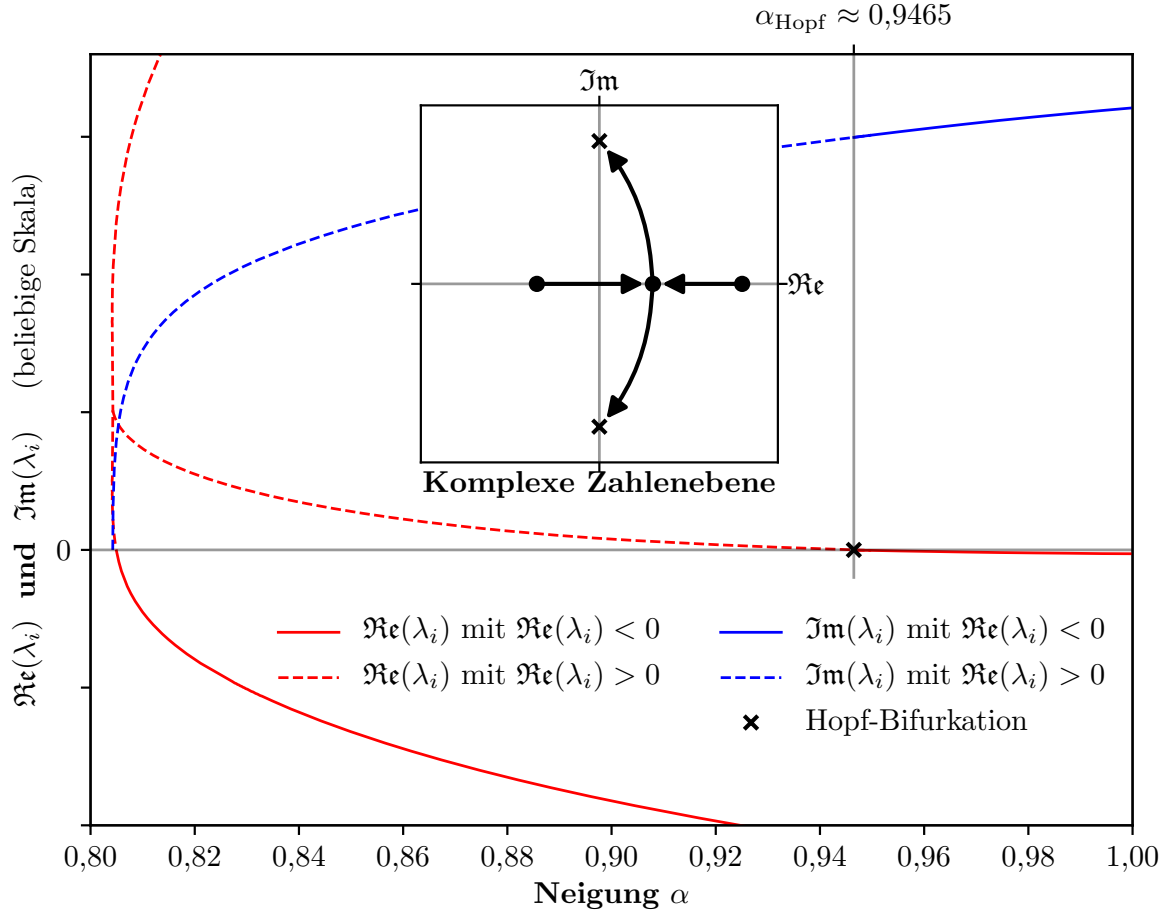


ABBILDUNG 5.21: Verlauf der Real- (rot) und Imaginärteile (blau) der Eigenwerte im Bereich der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation. An der zweiten Bifurkation wird ein weiterer reeller Eigenwert positiv, sodass ein schmaler doppelt instabiler Bereich existiert. Beide positiven Eigenwerte bilden dann ein Paar aus komplex konjugierten Eigenwerten, deren Realteile bei  $\alpha_{\text{Hopf}} \approx 0,9465$  (×) negativ werden. Der Achsen-Einsatz zeigt das Verhalten der Eigenwerte in der komplexen Zahlenebene.

Realteile der Eigenwerte nähern sich dabei immer weiter der Null an, bis sie negativ werden und die Eigenwerte die imaginäre Achse kreuzen. Durch die so definierte *Hopf-Bifurkation* bei  $\alpha_{\text{Hopf}} \approx 0,9465$  geht der Lösungsast in einen linear stabilen Teilstück über. Dieser repräsentiert zu den bereits diskutierten Lösungen multistabile elongierte Tropfen, die in Kap. 5.2.5 im Detail analysiert werden. Ein Höhenprofil der rutschenden Tropfen auf dem Teilstück zwischen zweiter Sattel-Knoten- und Hopf-Bifurkation ist in Abb. 5.22 für  $\alpha = 0,87$  dargestellt. Wie bereits erwähnt, ändert sich die Morphologie des Höhenprofils entlang des Lösungsastes von einem Tropfen mit deutlich ausgeprägter Kuppe zu einem elongierten Tropfen mit Schweif. Diese morphologische Änderung bildet eine Analogie zu den Ergebnissen aus der ein- und zweidimensionalen Volumen-Kontinuierung in Abb. 5.3-5.5. Allgemein zeigt sich an dieser Stelle erneut die topologische Äquivalenz zwischen Volumen-Kontinuierung bei fixiertem Winkel und Winkel-Kontinuierung bei fixiertem Volumen.

Berechnet man die zu den in Abb. 5.21 analysierten Eigenwerten korrespondierenden komplexen Eigenfunktionen, ergeben sich die in Abb. 5.22 dargestellten Real- und Imaginärteile. Der Realteil in der Mitte ist dabei vergleichbar zu der in Abb. 5.11 dargestellten Eigenfunktion der Pearling-Instabilität. Dieser lässt auf ein initiales Anwachsen

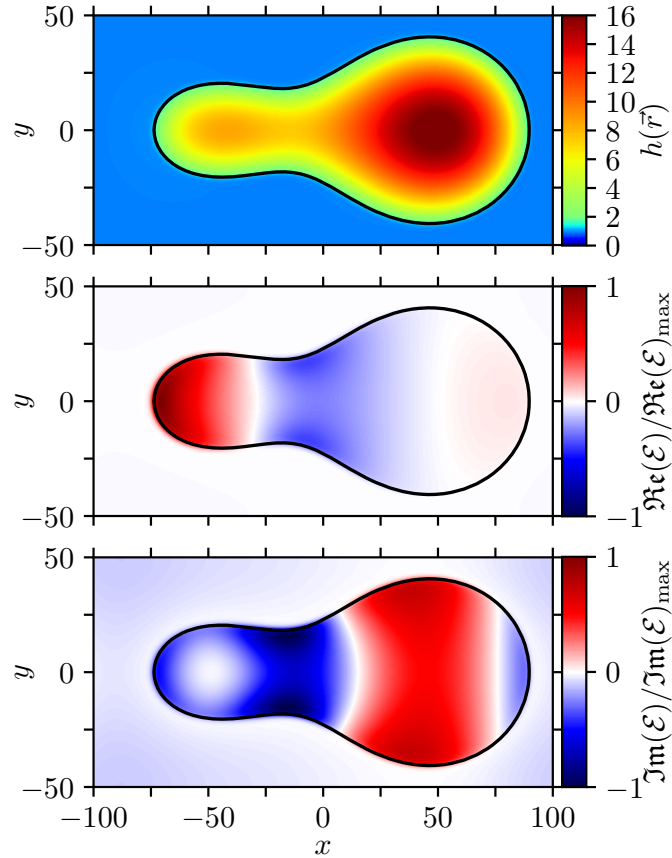


ABBILDUNG 5.22: Höhenprofil (oben) und Eigenfunktion der destabilisierenden Mode (unten) auf dem Lösungsast mit Breathing-Instabilität bei  $\alpha = 0,87$ . Das Höhenprofil zeigt analog zu den Ergebnissen Volumen-Kontinuierung in Abb. 5.5 einen Tropfen mit ausgeprägtem Schweif. Die destabilisierende Mode korrespondiert zu einer komplexen Eigenfunktion, deren Realteil vergleichbar zu Abb. 5.11 ein Anwachsen im hinteren Bereich des Tropfens in der zeitlichen Entwicklung vermuten lässt. Der Imaginärteil weist ebenfalls positive (rot) und negative (blau) Bereiche auf, die allerdings longitudinal verschoben scheinen.

des Schweifs bei gleichzeitigem Absinken des mittleren Bereichs des Tropfens schließen. Der Imaginärteil zeigt ebenfalls ein Absinken und Anwachsen verschiedener Bereiche des Tropfens, die allerdings eine abweichende räumliche Verteilung aufweisen.

Um die destabilisierende Dynamik zu untersuchen, wird eine Zeitentwicklung ausgehend von dem in Abb. 5.22 dargestellten Höhenprofil durchgeführt. Die so entstehende Zeitreihe in Abb. 5.23 zeigt insgesamt – wie bereits durch die destabilisierende Mode suggeriert – ein Anwachsen des Schweifs. Da die Dynamik allerdings einer komplexen Mode unterliegt, geschieht dies im Unterschied zur Pearling-Instabilität nicht monoton, sondern in einem oszillatorischen „Pumpen“ oder „Atmen“ des Tropfens. Betrachtet man den Geschwindigkeitsverlauf in 5.24, zeigt sich in diesem Zuge eine zunächst harmonische Oszillation verhältnismäßig kleiner Amplitude der Rutschgeschwindigkeit um die Geschwindigkeit der stationären Lösung. Ab  $t \approx 20 \cdot 10^4$  geht die Dynamik allerdings zunehmend in eine nichtharmonische Schwingung über und das exponentielle Wachstum der Amplitude wird deutlich erkennbar. Die Destabilisierung, d.h. das Anwachsen der Störung, findet allerdings auf einer um etwa einen Faktor 10 längeren Zeitskala als im Fall der Pearling-Instabilität statt. Nachdem die Amplitude einen kritischen Wert überschritten und der Schweif eine minimale ( $t \approx 44,6 \cdot 10^4$ ) und maximale ( $t \approx 45,7 \cdot 10^4$ ) Elongation erfahren hat, geht

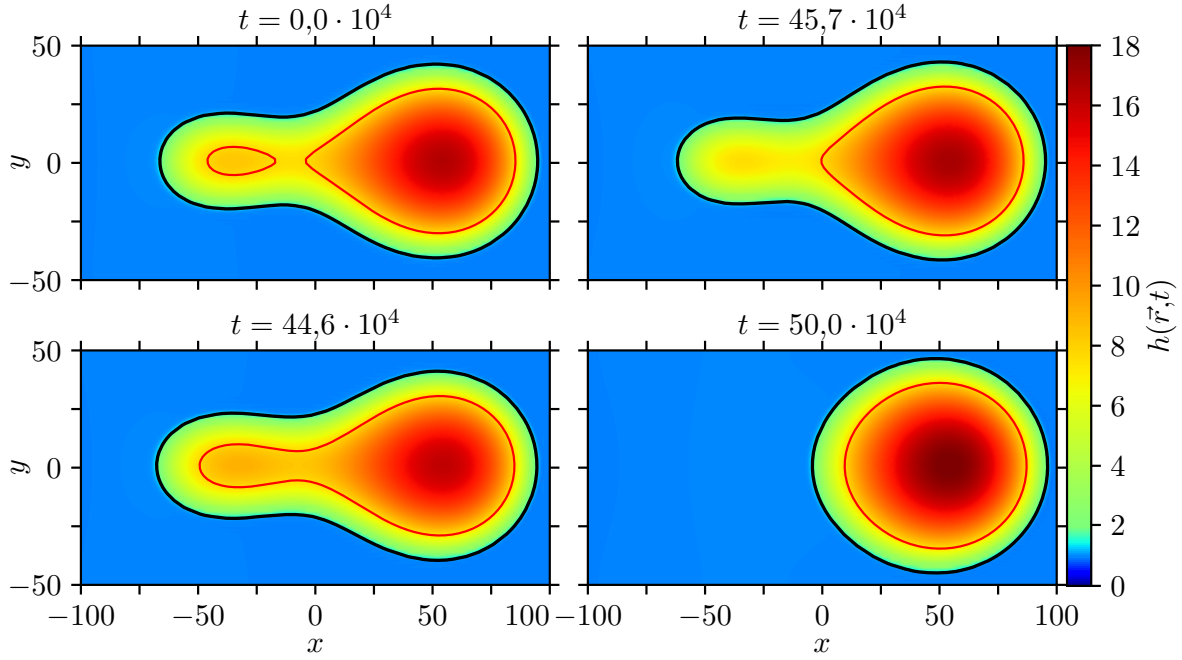


ABBILDUNG 5.23: Oszillatorische Dynamik im Bereich der Breathing-Instabilität bei  $\alpha = 0,870$ . Neben der Kontaktlinie in **schwarz** ist eine weitere Hilfslinie bei fester Filmhöhe in **rot** eingezeichnet, um die Unterschiede der Höhenprofile bzw. die Oszillation des Schweißs herauszuarbeiten. Ausgehend von der instabilen stationären Lösung bei  $t = 0,0 \cdot 10^4$  sind die Höhenprofile mit minimaler Geschwindigkeit bei  $t = 44,6 \cdot 10^4$  und maximaler Geschwindigkeit bei  $t = 45,7 \cdot 10^4$  gezeigt, bei denen der Schweiß des Tropfens maximal bzw. minimal elongiert wird. Schlussendlich destabilisiert sich der Tropfen und geht bei  $t \approx 47,0 \cdot 10^4$  auf den stabilen Lösungszust über.

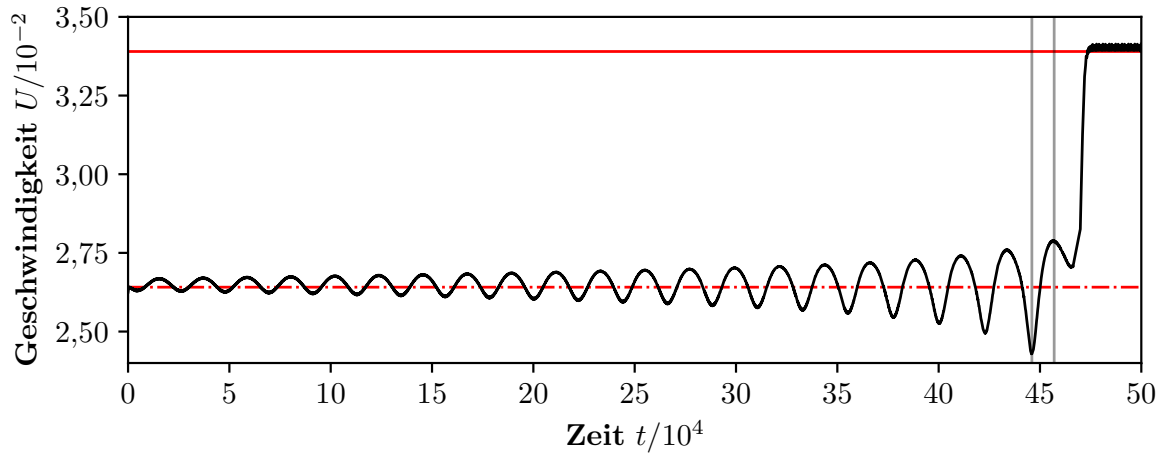


ABBILDUNG 5.24: Geschwindigkeitsverlauf (**schwarz**) während der oszillatorischen Dynamik bei  $\alpha = 0,870$ . Die in Abb. 5.23 dargestellte Oszillation des Schweißs manifestiert sich in einer zunächst harmonischen Schwingung der Rutschgeschwindigkeit um den Wert des instabilen Astes (**rot** gestrichelt). Im weiteren Verlauf wächst die Amplitude exponentiell an und die Schwingung wird zunehmend nichtharmonisch bis die Amplitude einen kritischen Wert überschreitet und die Lösung in den Zustand eines stabilen rutschenden Tropfens (**rot** durchgezogen) übergeht (vgl. Abb. 5.23).

der Tropfen nach verhältnismäßig kurzer Zeit bei  $t \approx 47,0 \cdot 10^4$  in den stabilen Zustand über. Dieser entspricht dem bereits analysierten Lösungszustand fundamentaler rutschender Tropfen.

### 5.2.5 Elongierte Tropfen im Regime großer Neigungen

Wie bereits in Abb. 5.20 angedeutet, schließt sich an die instabilen Teiläste ein weiterer wiederum stabiler Lösungsast elongierter Tropfen an. Wählt man ein verhältnismäßig langes Simulationsgebiet mit  $l_x = 4l_y = 400$ , kann der Lösungsast zu großen Werten von  $\alpha$  verfolgt werden, ohne dass eine Wechselwirkung des Tropfens über die periodischen Randbedingungen eintritt. Vergrößert man die Neigung, bis der Tropfen das Gebiet fast vollständig ausfüllt, ergibt sich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 5.25. Der Teilast mit  $\alpha > \alpha_{\text{Hopf}}$  bleibt dabei über den gesamten gezeigten Bereich linear stabil. Neben dem in Kap. 5.2.2 analysierten Teilast fundamentaler rutschender Tropfen treten weitere Abschnitte linearer Steigung auf, deren Entwicklung durch insgesamt drei Hilfslinien gekennzeichnet werden kann. Ausgehend vom ersten linearen Teilast ergibt sich nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation ein weiterer Abschnitt, der in weiten Teilen einen linearen Zusammenhang zwischen Neigung und Rutschgeschwindigkeit – allerdings mit deutlich verringerter Steigung – aufweist. Dieser ist durch eine ausgeprägte Schulter im Bereich  $1,4 \lesssim \alpha \lesssim 1,5$  begrenzt, die topologisch als eine entfaltete Kombination zweier Sattel-Knoten-Bifurkationen interpretiert werden kann. Für Neigungen mit  $\alpha \gtrsim 1,5$  wird ein weiterer deutlich schmalerer linearer Abschnitt erkennbar, der ebenfalls eine gegenüber dem vorherigen verringerte Steigung zeigt. Verfolgt man die Kurve weiter, scheint sich dieses Verhalten abermals – allerdings nicht eindeutig quantifizierbar – zu wiederholen.

Die Tendenz zu immer niedrigeren Verhältnissen zwischen Anwachsen der Geschwindigkeit und Neigung kehrt sich für  $\alpha \gtrsim 2,5$  um. Dies ist auf Wechselwirkungen zwischen

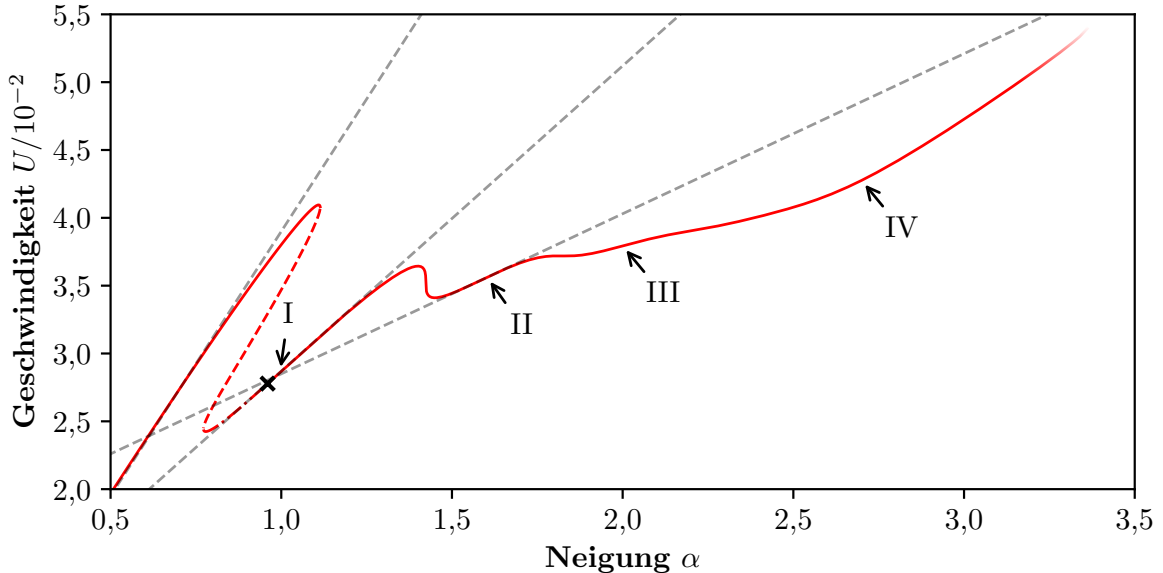


ABBILDUNG 5.25: Bifurkationsdiagramm elongierter Tropfen im Regime großer Neigungen. Zusammen mit Teilast fundamentaler rutschender Tropfen zeigt das Bifurkationsdiagramm (**rot**) eine Kaskade aus linearen Abschnitten, von denen drei mit grau gestrichelten Hilfslinien gekennzeichnet sind. Dabei nimmt die Steigung sukzessive ab. Die ersten beiden Bereiche sind durch eine Kombination aus zwei Sattel-Knoten-Bifurkationen getrennt (s. Kap. 5.2.3 u. 5.2.4). Der zweite und dritte Bereich sind durch eine Schulter bei  $1,4 \lesssim \alpha \lesssim 1,5$  separiert, die als eine entfaltete Kombination aus Sattel-Knoten-Bifurkationen interpretiert wird – im mittleren Bereich der Schulter verläuft die Kurve dabei fast senkrecht. Des Weiteren wird erkennbar, dass sich die Tendenz zu niedrigeren Steigungen für  $\alpha \gtrsim 2,5$  umkehrt.

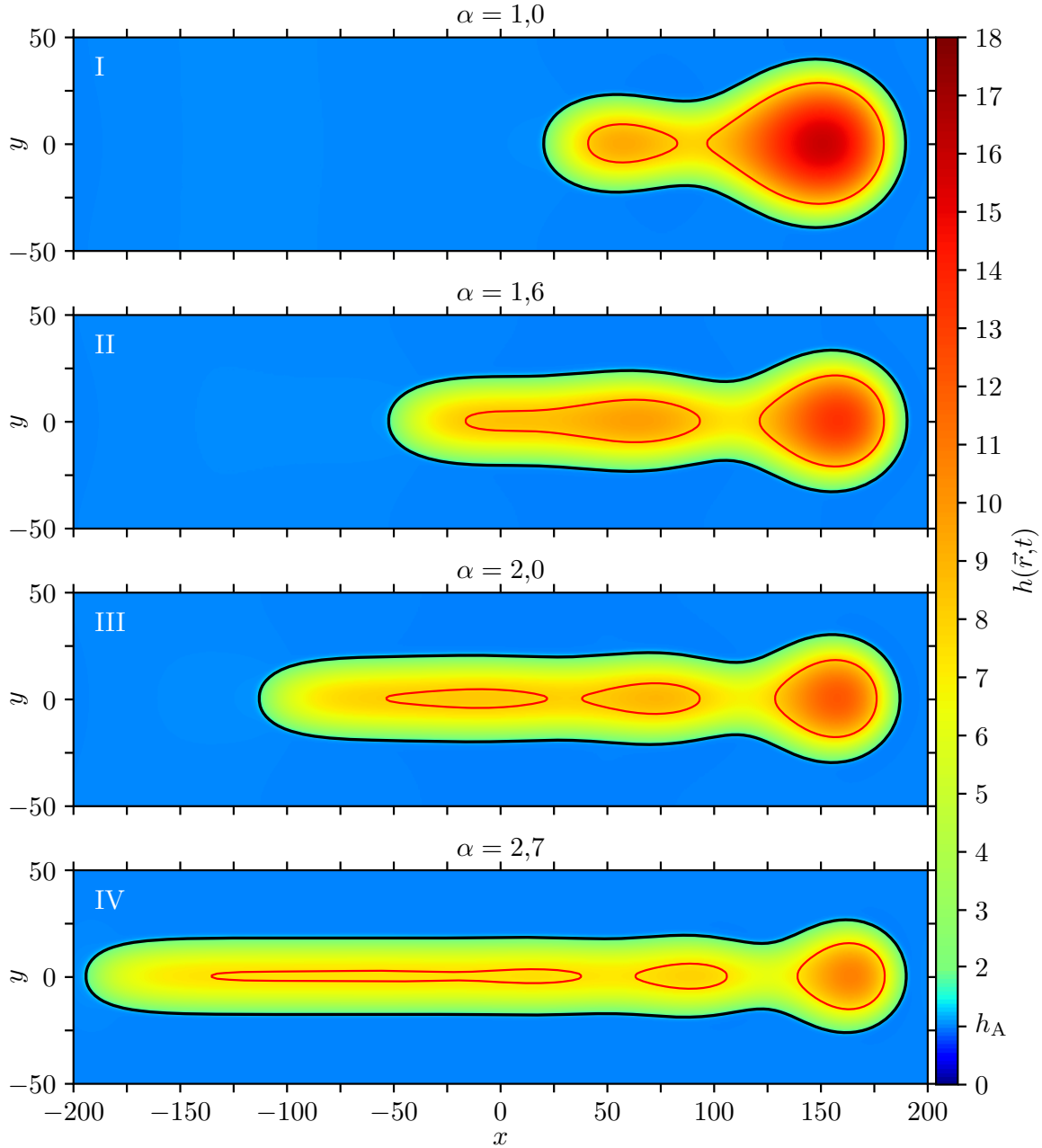


ABBILDUNG 5.26: Höhenprofile elongierter Tropfen mit  $V_T = 6 \cdot 10^4$  und  $l_x = 4l_y = 400$  im Regime großer Neigungen. Die ersten drei Profile zeigen Lösungen auf den verschiedenen linearen Abschnitten des Bifurkationsdiagramms in Abb. 5.25. Ausgehend von fundamentalen rutschenden Tropfen ergibt sich ein Lösungstyp (I) mit einem Schweif auf der Rückseite der sich über die linearen Abschnitte des Bifurkationsdiagramms räumlich moduliert verlängert. Für die ersten drei Profile wird erkennbar, dass jeder Abschnitt einem weiteren Maximum der Modulation entspricht. Für  $\alpha = 2,7$  füllt der Tropfen schließlich fast das gesamte Gebiet aus, sodass Wechselwirkungen mit den periodischen Nachbarn zu einer erhöhten Rutschgeschwindigkeit führen. Neben der Kontaktlinie in **schwarz** ist eine weitere Hilfslinie bei fester Filmhöhe in **rot** eingezeichnet, um die Unterschiede der Höhenprofile und die Modulation des Schweifs hervorzuheben.

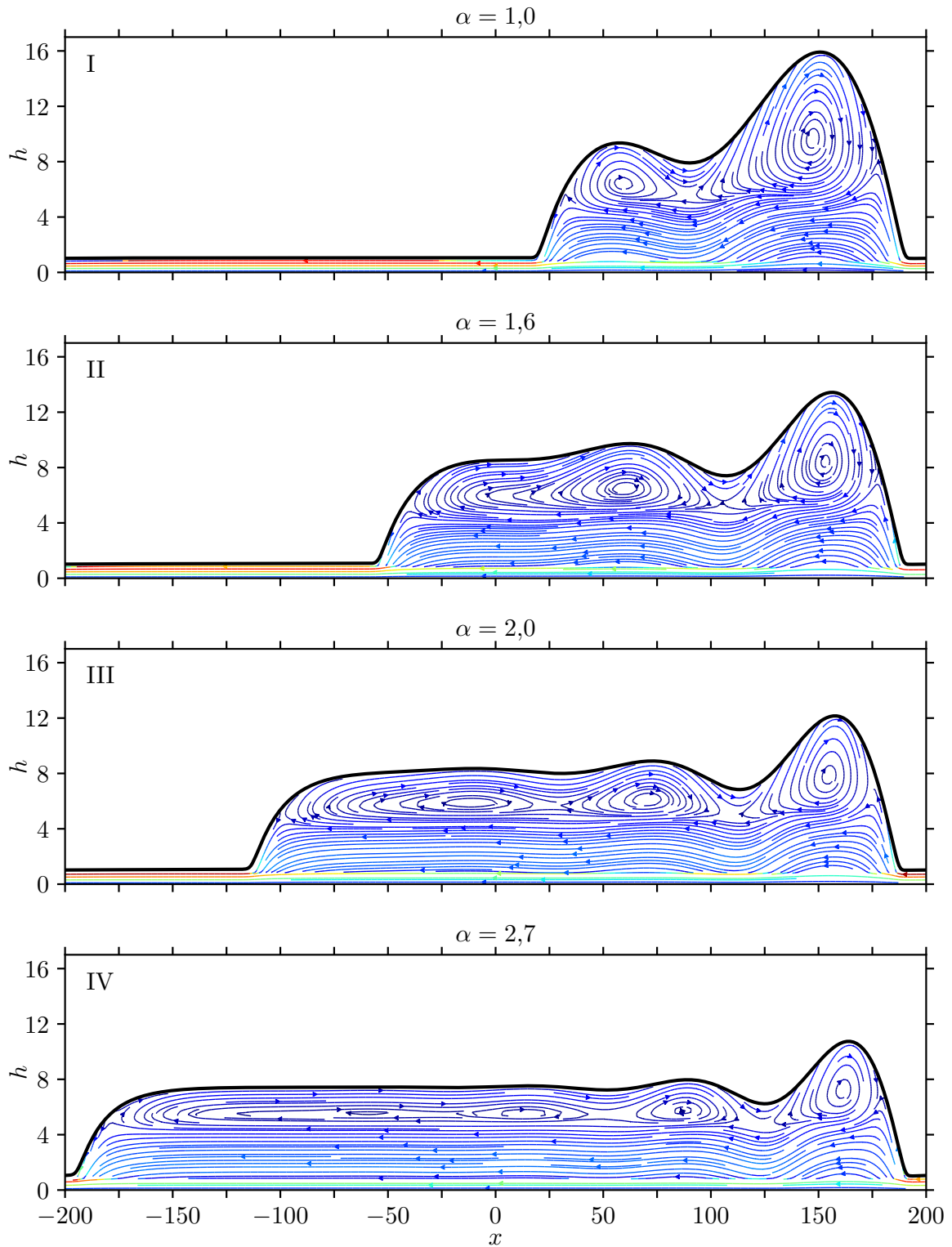


ABBILDUNG 5.27: Geschwindigkeitsfeld elongierter Tropfen mit  $V_T = 6 \cdot 10^4$  und  $l_x = 4l_y = 400$  im Regime großer Neigungen in der  $(x,z)$ -Ebene. Die **schwarze** Linie stellt die Höhenprofile im Querschnitt dar. Ausgehend vom Geschwindigkeitsfeld eines fundamentalen rutschenden Tropfens in Abb. 5.9 zeigt sich im Schweif des Tropfens bei  $\alpha = 1,0$  ein weiterer Wirbel, der eine Rollbewegung der Flüssigkeit beschreibt. Jedes weitere Maximum der Höhenprofile entlang des Astes entspricht einem weiteren Wirbel im Schweif des elongierten Tropfens, sodass der Tropfen bei  $\alpha = 2,7$  insgesamt vier Wirbel aufweist. Das Auftreten der Wirbel steht in direktem Zusammenhang mit den linearen Abschnitten des Bifurkationsdiagramms in Abb. 5.25.



Vorder- und Rückseite des Tropfens über die Adsorptionsschicht und die periodischen Randbedingungen zurückzuführen. Die Rutschgeschwindigkeit einer Kette aus Tropfen mit ausreichend geringem Abstand wird bei gleicher Neigung also größer sein, als die eines einzelnen rutschenden Tropfens ohne periodische Nachbarn.

Betrachtet man die Höhenprofile in Abb. 5.26 zeigt sich ein Zusammenhang zwischen den linearen Abschnitten des Bifurkationsdiagramm in Abb. 5.25 und einer räumlich modulierten Elongation des Schweißs. Diese Entwicklung kann sowohl für eindimensionale rutschende Streifen (s. [183, 187]), als auch für die sogenannte Fußlösung des gezogenen Meniskus (s. [192] u. Anh. B.6) beobachtet werden. Deutlicher wird dieser Zusammenhang zwischen Diagramm und Lösung unter Hinzunahme der inneren Dynamik in Abb. 5.27: So zeigt sich für  $\alpha = 1,0$  das Höhenprofil (I) vergleichbar zu der Kap. 5.2.4 analysierten Breathing-Instabilität. Der Hauptteil des Tropfens weist eine innere Rollbewegung vergleichbar zu den in Abb. 5.9 analysierten fundamentalen rutschenden Tropfen auf. Betrachtet man den Schweiß des Tropfens, wird eine morphologisch äquivalente Struktur des Geschwindigkeitsfelds sichtbar. Auch dieser Bereich ist durch einen Wirbel und eine Rollbewegung charakterisiert. Mit steigender Neigung führt sich diese Entwicklung sukzessive fort: Bei  $\alpha = 1,6$  (II) kann im hinteren Bereich des Schweißs auf die Entstehung eines dritten Wirbels geschlossen werden, der bei  $\alpha = 2,0$  (III) deutlich erkennbar ist. Für  $\alpha = 2,7$  (IV) sind insgesamt vier Wirbel sichtbar.

Der in Kap. 5.2.2 analysierte Zusammenhang zwischen der Geometrie des Tropfens, der inneren Dynamik und der linearen Steigung im  $(\alpha, U)$ -Diagramm kann an auch dieser Stelle aufgestellt werden, um die Bereiche des Bifurkationsdiagramms mit der Anzahl der Wirbel zu verknüpfen: Die Morphologie des inneren Geschwindigkeitsfelds durchläuft eine Kaskade aus entstehenden Wirbeln entlang des Lösungsastes hin zu größeren Neigungen. Jede entstehende Wirbel im Schweiß des Tropfens entspricht dabei einem linearen Abschnitt des Bifurkationsdiagramms, getrennt durch Bereiche, in denen sich die Morphologie der inneren Dynamik ändert. Der Schweiß im Fall (I) liefert bspw. neben dem Hauptteil des Tropfens einen konkreten Beitrag zur inneren Reibung, sodass die Steigung im zweiten Bereich zwar geringer ist als im ersten Teilast des Diagramms, aber dennoch linear (vgl. Abb. 5.25).

Für relativ große Neigungen, d.h.  $\alpha \gtrsim 2,5$ , füllt der Tropfen fast das gesamte Simulationsgebiet aus, sodass über die Adsorptionsschicht Wechselwirkungen mit den periodischen Nachbarn auftreten. Diese sind in Form einer Zunahme der Rutschgeschwindigkeit erkennbar. Der direkte Kontakt der vorderen und hinteren Kontaktlinie des elongierten Tropfens manifestiert sich durch den Endpunkt des stabilen Astes in Form einer Sattel-Knoten-Bifurkation. Diese liegt für die Kontinuierung auf einem Gebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$  bei  $\alpha \approx 1,952$  (s. Abb. 5.28). Nach der Sattel-Knoten-Bifurkation geht der Tropfen in einen modulierten, in longitudinaler Richtung ausgerichteten Streifen über, der allerdings entlang des gesamten Teilastes – obgleich dieser zwei weitere Sattel-Knoten-Bifurkationen durchläuft – linear instabil ist. Im weiteren Verlauf nimmt die Amplitude der Modulation ab, bis die Lösung in einer Pitchfork-Bifurkation bei  $\alpha_S \approx 1,531$  in die eindimensionale Streifenlösung übergeht. Diese entspricht dem in Abb. 5.1 dargestellten Lösungsast.



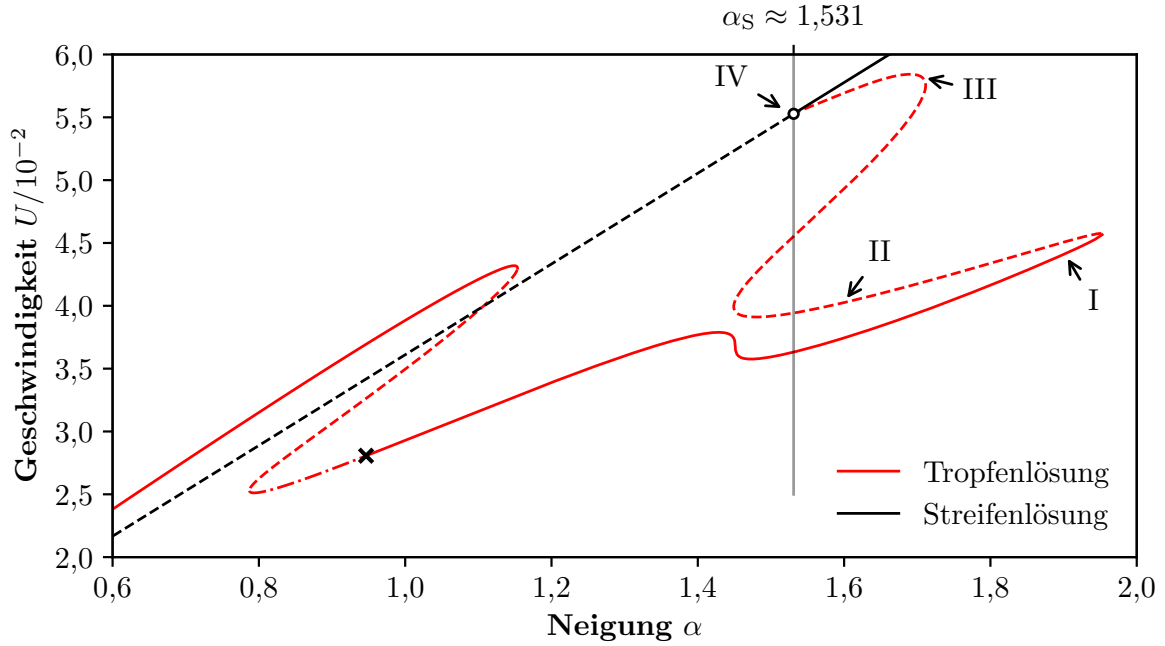


ABBILDUNG 5.28: Bifurkationsdiagramm (rot) elongierter Tropfen auf einem Gebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$  im Übergang zur Streifenlösung. Die direkte Wechselwirkung der Kontaktlinien des elongierten Tropfens (vgl. Abb. 5.29) ist durch das Ende des linear stabilen Teilastes in Form einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha \approx 1,952$  gekennzeichnet. Im weiteren Verlauf ergibt sich ein linear instabiler Teilast mit zwei weiteren Sattel-Knoten-Bifurkationen, der in einer Pitchfork-Bifurkation bei  $\alpha_S \approx 1,531$  (o) auf dem Ast der eindimensionalen longitudinal ausgerichteten Streifenlösung (schwarz) endet.

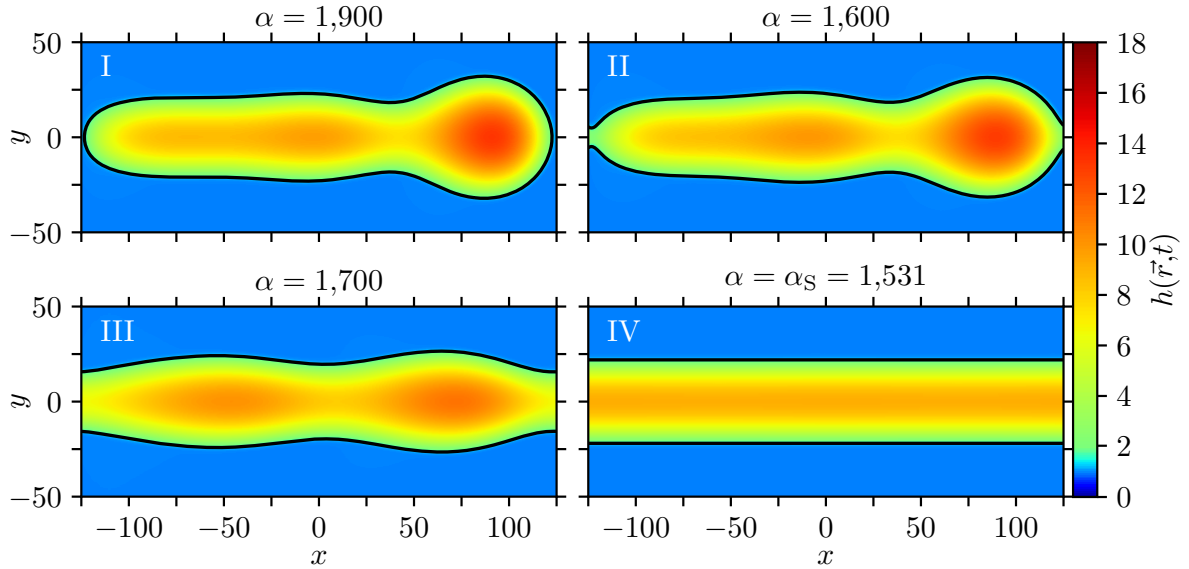


ABBILDUNG 5.29: Höhenprofile elongierter Tropfen auf einem Gebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$  im Übergang zur Streifenlösung. In der oberen Reihe ist mit  $\alpha = 1,900$  (I) eine Lösung auf dem stabilen Teilast und  $\alpha = 1,600$  (II) eine Lösung auf dem instabilen Teilast gezeigt. Dabei entspricht das erste Höhenprofil einem elongierten Tropfen, der fast das gesamte Gebiet ausfüllt und nach der korrespondierenden Sattel-Knoten-Bifurkation eine Wechselwirkung über die periodischen Ränder zeigt. Entlang des instabilen Teilastes geht die Lösung nach der ersten Sattel-Knoten-Bifurkation in einen modulierten Streifenzustand (III) und schließlich bei  $\alpha_S \approx 1,531$  in die eindimensionale Streifenlösung (IV) über.

Aufgrund der transversalen Symmetrie des Streifens in  $x$ -Richtung kann prinzipiell keine Geschwindigkeit für diesen Lösungsast ermittelt werden. Eine lineare Stabilitätsanalyse der Streifenlösung bei  $\alpha = \alpha_S$  analog zu Anh. A.1 mit dem Ergebnis in Gl. (5.9) liefert allerdings zwangsläufig einen ebenfalls linearen Zusammenhang zwischen Triebkraft und Geschwindigkeit, sodass  $U \sim \alpha$ . Da der Endpunkt des Tropfenastes mit  $\alpha_S \approx 1,531$  und  $U_S \approx 5,530 \cdot 10^{-2}$  bekannt ist, ergibt sich für die Streifenlösung  $U \approx \frac{5,530}{1,531} \cdot 10^{-2} \alpha \approx 3,612 \cdot 10^{-2} \alpha$ .

### 5.2.6 Zusammenfassung der Lösungstypen & globale Dissipation

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte und Abschnitte des Bifurkationsdiagramms, die in den vorherigen Kapiteln schrittweise im Detail analysiert wurden, rekapituliert und in Zusammenhang gestellt. Des Weiteren wird die Universalität dieser Ergebnisse für ein breites Spektrum von Tropfenvolumina durch die Reduktion auf eine *Masterkurve* gezeigt. Ein Simulationsgebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$  stellt dabei die wesentlichen Charakteristika der Lösungstypen bestmöglich heraus und resultiert in einem zusammenfassenden Bifurkationsdiagramm in der Neigung  $\alpha$  und der Geschwindigkeit  $U$  (s. Abb. 5.30). Dabei sind in der oberen Hälfte die relevanten Lösungsäste und in der unteren Hälfte ausgewählte charakteristische Höhenprofile dargestellt.

Ausgangspunkt des Diagramms ist ein horizontales Substrat mit einem ruhendem sphärischen Tropfen mit  $(\alpha = U = 0)$  und fixiertem Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$ . Als Referenzlösung ist zusätzlich ein in  $x$ -Richtung ausgerichteter Streifen (S) mit äquivalentem Volumen und Oberflächenwellen der Geschwindigkeit  $U = 3,612 \cdot 10^{-2} \alpha$  eingezeichnet. Neigt man das Substrat um einen Winkel im Bereich  $0,00 \lesssim \alpha \lesssim 0,75$ , ergeben sich linear stabile fundamentale Tropfenlösungen (I) mit Rutschgeschwindigkeiten  $U \sim \alpha$ , deren Höhenprofil nur geringfügig von dem einer Kugelkappe abweicht. Der lineare Zusammenhang zwischen Neigung und Geschwindigkeit kann dabei über die innere Dynamik direkt mit der sphärischen Form in Zusammenhang gebracht werden. Kontinuierungen für ein breites Spektrum von Tropfenvolumina liefern dabei ein Potenzgesetz zwischen linearer Steigung und Volumen, das zu einem Verständnis der viskosen Dissipation als innere Reibung führt (s. Kap. 5.2.2).

Neigt man das Substrat weiter  $(0,75 \lesssim \alpha \lesssim 1,15)$ , weicht das Höhenprofil zunehmend von der Form einer Kugelkappe ab und es bildet sich eine charakteristische Kuppe im hinteren Bereich des Tropfens (II). Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Neigungswinkel unterscheidet sich dabei aufgrund der morphologischen Änderung immer deutlicher vom ursprünglich linearen Verhalten. Bei  $\alpha_{\text{pearl}} \approx 1,15$  ist schließlich eine kritische Neigung erreicht und der stabile Lösungsast geht in einer Sattel-Knoten-Bifurkation zu kleineren Neigungen in einen linear instabilen Teilstück über.

Aus dem linear instabilen Lösungsast geht in einer globalen homoklinen Bifurkation ein weiterer Ast nicht-stationärer Lösungen hervor, der die Dynamik für Tropfen oberhalb der Neigung  $\alpha \gtrsim \alpha_{\text{pearl}}$  beschreibt. Vergrößert man den Winkel über diesen kritischen Wert, wird im Bereich der Kuppe ein Satellitentropfen abgelöst (P), der aufgrund der periodischen Randbedingungen nach einer zeitlichen Periode  $T_{1\text{per}}$  erneut vom Haupttropfen

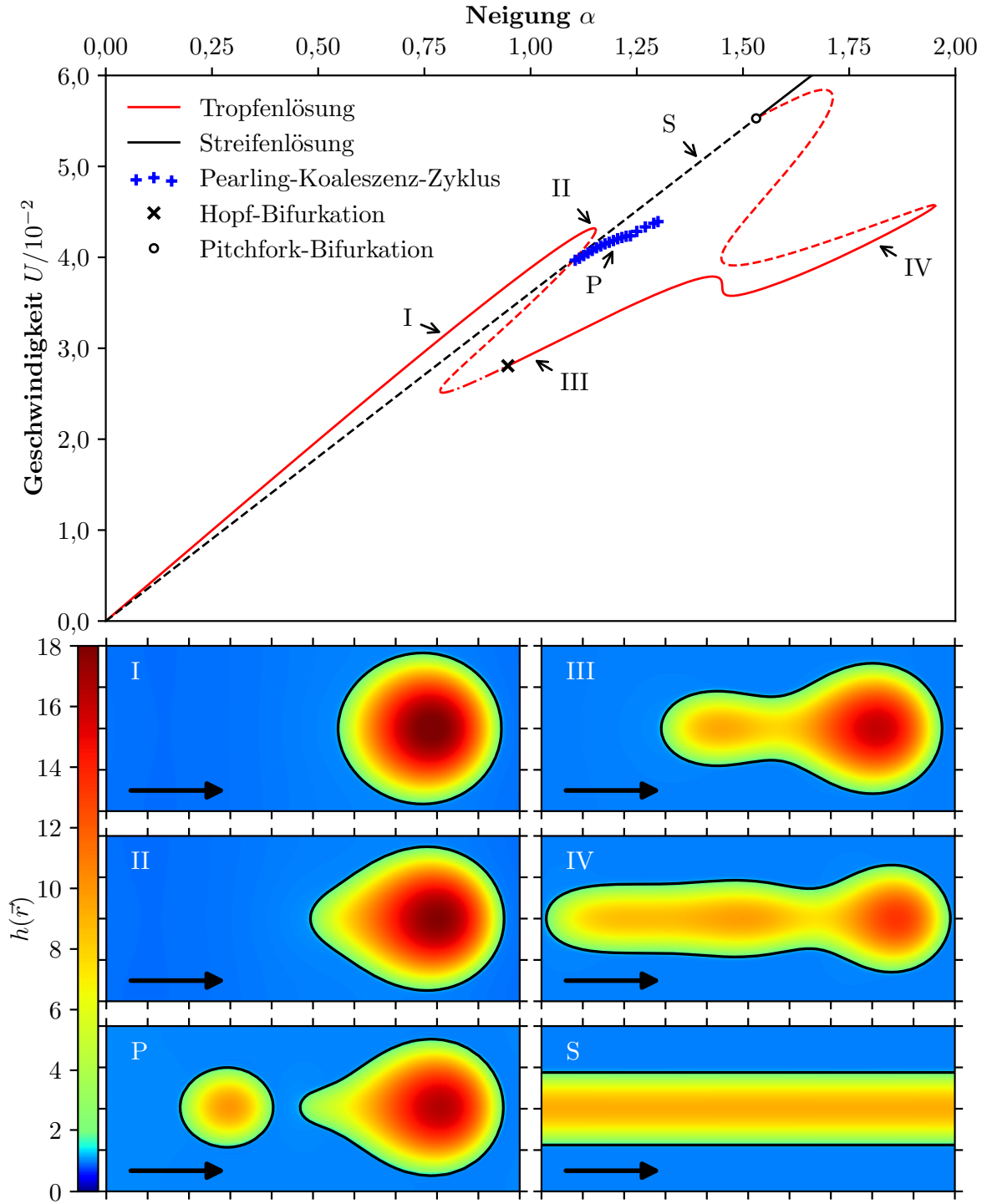


ABBILDUNG 5.30: Zusammenfassendes Bifurkationsdiagramm einzelner rutschender Tropfen mit fixiertem Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  auf einem Gebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$ . Dargestellt sind die Äste eines Streifens in  $x$ -Richtung (schwarz), stationärer Tropfen (rot) und zeitperiodischer Pearling-Koaleszenz-Zyklen (blau) in der Neigung  $\alpha$  und der resultierenden Geschwindigkeit  $U$ . In der unteren Hälfte sind die Höhenprofile ausgewählter charakteristischer Lösungen mit einem schwarzen Pfeil in Bewegungsrichtung dargestellt. Im Bereich kleiner Neigungen ergibt sich ein Teilast mit linearer Steigung und nahezu sphärischen rutschenden Tropfen (I) (s. Kap. 5.2.2). Für größere Neigungen bildet sich eine Kuppe im hinteren Bereich des Tropfens (II) und der stabile Lösungsast endet in einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha_{\text{pearl}} \approx 1,15$ . Aus dem linear instabilen Teilast geht in einer globalen homoklinen Bifurkation ein zeitperiodischer Lösungsast (P) mit einem Pearling-Koaleszenz-Zyklus hervor, dessen Periode im Bereich der Bifurkation divergiert und für größere Neigungen eine Periodenverdopplung und schließlich eine chaotische Dynamik zeigt (s. Kap. 5.2.3). Nach der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation ergibt sich ein instabiler Teilast mit komplex konjugierten Eigenwerten, der in einer Hopf-Bifurkation (x) in einen letzten stabilen Teilast elongierter Tropfen (III,IV) übergeht (s. Kap. 5.2.4). Schlussendlich endet der Lösungsast der Tropfenlösungen bedingt durch die Wechselwirkung über die periodischen Ränder in einer Pitchfork-Bifurkation (o) auf der Streifenlösung (S), deren Geschwindigkeit einer infinitesimalen Oberflächenwelle mit  $U \approx 3,612 \cdot 10^{-2} \alpha$  entspricht.

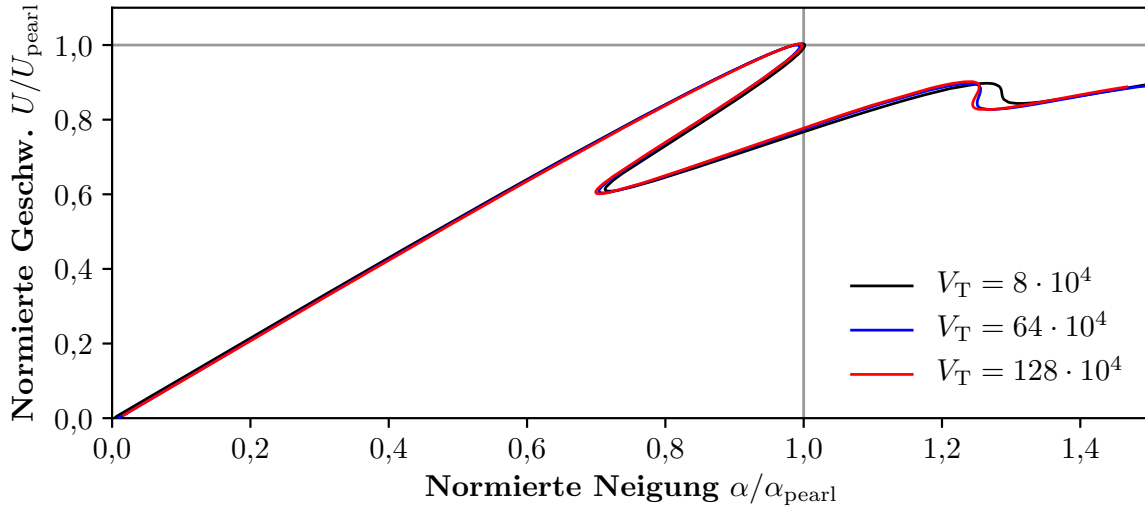


ABBILDUNG 5.31: Topologische Äquivalenz der Bifurkationsdiagramme verschiedener Tropfenvolumina und Reduktion auf eine Masterkurve. Abgebildet sind die Lösungsäste für Tropfen mit den Volumina  $V_T = 8 \cdot 10^4$  (schwarz),  $V_T = 64 \cdot 10^4$  (blau) und  $V_T = 128 \cdot 10^4$  (rot). Normiert man die Kurven auf die Position der ersten Sattel-Knoten-Bifurkation ( $\alpha_{\text{pearl}}, U_{\text{pearl}}$ ), kollabieren die einzelnen Äste auf ein topologisch universelles Bifurkationsdiagramm – hier als Masterkurve bezeichnet.

aufgenommen wird (s. Kap. 5.2.3). Die Periode des so definierten zeitperiodischen Zyklus aus Pearling und Koaleszenz divergiert für kleine Neigungen im Bereich der homoklinen Bifurkation und durchläuft für große Neigungen ein Szenario aus Periodenverdopplungen bis hin zu chaotischem Verhalten. Der Teilast (P) weist darüber hinaus einen multistabilen Parameterbereich mit den fundamentalen rutschenden Tropfen (I,II) auf. Durch sukzessive Kontinuierung verschiedener fixierter Tropfenvolumina kann auch für den kritischen Winkel  $\alpha_{\text{pearl}}$  ein Potenzgesetz ermittelt werden, das die Instabilität der stationären Lösungen durch Pearling beschreibt und vorhersagt.

Verfolgt man den instabilen stationären Teilast weiter, ergibt sich eine weitere Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha \approx 0,80$ , aus der allerdings keine linear stabile Lösung hervorgeht. Vielmehr findet sich jenseits der Bifurkation ein linear instabiler Lösungsast mit einem komplex konjugierten Eigenwertpaar, das zu einer nichttrivialen Dynamik und Instabilität des Tropfens – hier als Breathing bezeichnet – führt (s. Kap. 5.2.4). Durch eine Hopf-Bifurkation bei  $\alpha_{\text{Hopf}} \approx 0,95$  stabilisiert sich dieser zunächst linear instabile Teilast, sodass im Bereich  $\alpha > \alpha_{\text{Hopf}}$  ein weiterer linear stabiler Ast aus Tropfenlösungen mit ausgeprägtem Schweif (III) sowie elongierten Tropfen (IV) existiert. Auch dieser Teilast hat multistabile Bereiche in der Neigung mit dem Teilast fundamentaler rutschender Tropfen (I,II) sowie dem zeitperiodischen Pearling-Koaleszenz-Ast (P). Durch weitere Vergrößerung der Neigung und Elongation des Tropfens füllt dieser das gesamte Gebiet aus und kommt es zu einer Wechselwirkung über die periodischen Ränder in  $x$ -Richtung. Dabei geht der stabile Lösungsast in einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha \approx 1,95$  in einen instabilen Lösungsast über. Durch zwei weitere Sattel-Knoten-Bifurkationen endet dieser schlussendlich in einer Pitchfork-Bifurkation auf der Referenzlösung (S). An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich bei dieser Bifurkation lediglich im mitbewegten Bezugssystem um eine Pitchfork-Bifurkation handelt – im Laborsystem manifestiert sich diese dagegen als Hopf-Bifurkation. Das hier zusammenfassend dargestellte Bifurkationsdiagramm ist für alle

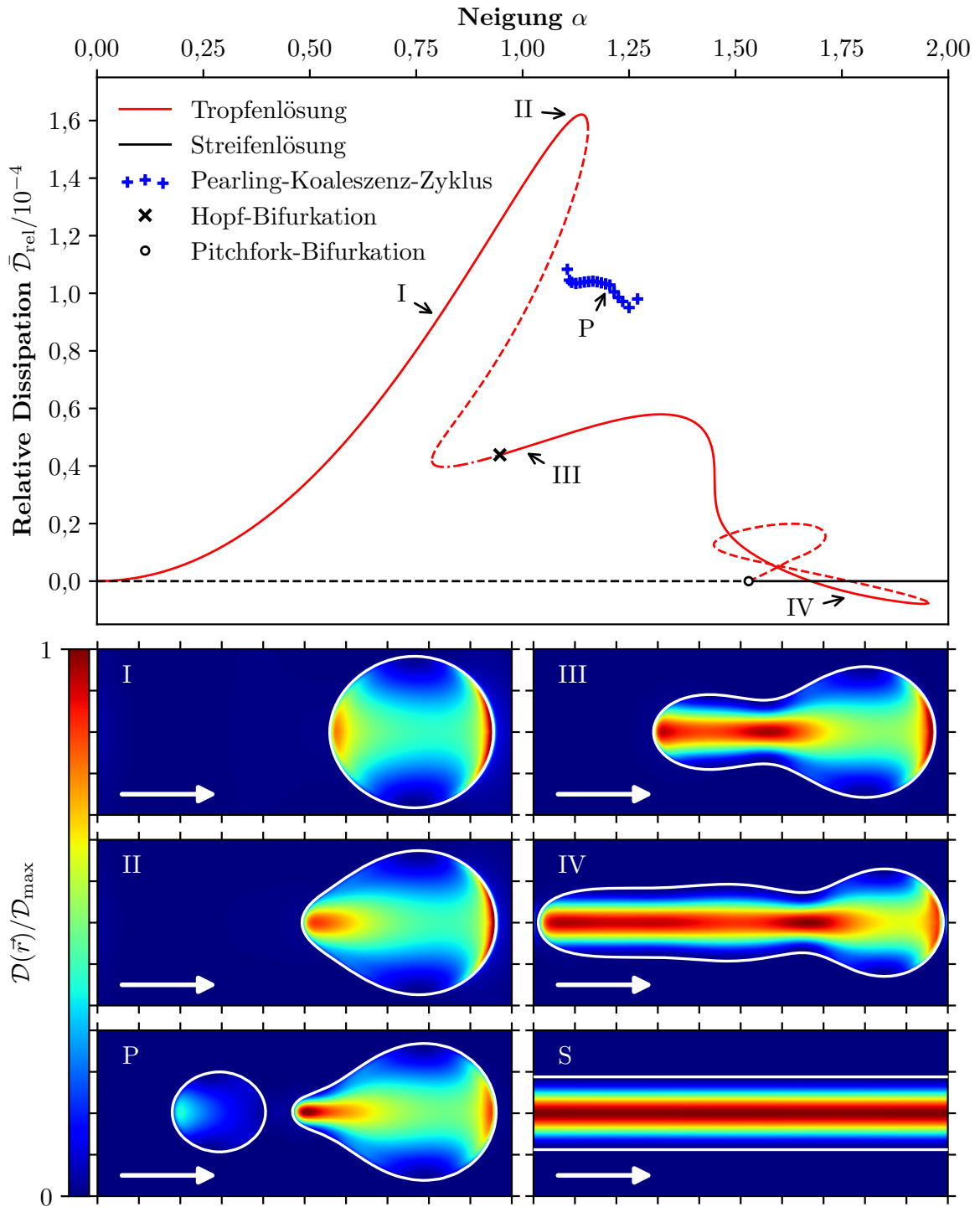


ABBILDUNG 5.32: Zusammenfassendes Bifurkationsdiagramm rutschender Tropfen mit Volumen  $V_T = 6 \cdot 10^4$  auf einem Gebiet mit  $l_x = 2,5l_y = 250$ . Dargestellt sind die Äste eines Streifens in  $x$ -Richtung (**schwarz**), stationärer Tropfen (**rot**) und zeitperiodischer Pearling-Koaleszenz-Zyklen (**blau**) in der Neigung  $\alpha$  und der relativen globalen Dissipation  $\bar{\mathcal{D}}_{\text{rel}}$ . Die Dissipation der zeitperiodischen Lösungen ergibt sich dabei durch einen zeitlichen Mittelwert über eine ganzzahlige Periodenzahl. Analog zu Abb. 5.30 sind hier in der unteren Hälfte die Verteilungen der lokalen Dissipation  $\mathcal{D}(\vec{r})$  mit der Kontaktlinie in weiß dargestellt. Diese sind jeweils auf den Maximalwert  $\mathcal{D}_{\text{max}}$  der jeweiligen Lösung normiert, sodass die Strukturen bestmöglich dargestellt werden. Ein quantitativer Vergleich der Verteilungen untereinander ist in dieser Darstellung allerdings nicht möglich. Für die fundamentalen rutschenden Tropfen (I) steigt die Dissipation deutlich mit der Neigung an. Die zunächst in der Nähe der Kontaktlinie lokalisierte Dissipation ist für Tropfen im Bereich der ersten Sattel-Knoten-Bifurkation (II) und elongierte Tropfen (III,IV) in der Kuppe und im Schweif maximal. Die globale Dissipation ist sowohl für diese Lösungstypen, als auch für die Pearling-Koaleszenz-Lösungen gegenüber den fundamentalen rutschenden Tropfen deutlich verringert.

untersuchten Tropfenvolumina topologisch äquivalent und somit bzgl. der grundsätzlichen Charakteristika universal. Um diese qualitative Beobachtung zu quantifizieren, können die Diagramme signifikant verschiedener Volumina auf die Position  $(\alpha_{\text{pearl}}, U_{\text{pearl}})$  der ersten Sattel-Knoten-Bifurkation normiert werden. Dabei reduzieren sich diese auf eine Masterkurve (s. Abb. 5.31). Neben dem linearen Bereich für kleine Neigungen stimmen auch die zweite Sattel-Knoten-Bifurkation und die Teiläste der elongierten Tropfen im Bereich großer Neigungen nach der Skalierung überein. Das Tropfenvolumen lässt sich folglich auf Basis des gefundenen Potenzgesetzes der Pearling-Instabilität vollständig heraus skalieren. Die analysierten Dynamiken können vergleichbar zu den in Kap. 1 erwähnten experimentellen Ergebnissen als universal angenommen werden und folgen im Rahmen der Fehler der gleichen Skalierung [136].

Führt man anstelle der Rutschgeschwindigkeit  $U$  die globale viskose Dissipation  $\bar{\mathcal{D}}$  nach Gl. (2.63) als Lösungsmaß ein, lässt sich ein mit Abb. 5.30 vergleichbares Bifurkationsdiagramm erstellen. Betrachtet man zunächst die lokale Dissipation in Gl. (2.62), ergibt sich grundsätzlich ein Term  $\sim \alpha^2$ . Da dieser Term darüber hinaus nur geringfügig von der Morphologie der Lösung abhängt, ist die resultierende Kurve von einem quadratischen Verlauf dominiert, sodass die grundsätzliche Topologie – besonders im Regime großer Neigungen – nur schwer erkennbar ist. Des Weiteren zeigt Abb. 5.30 den Verlauf des Lösungsastes zu einer Referenzlösung gegeben durch einen in  $x$ -Richtung ausgerichteten Flüssigkeitsstreifen. Um den grundsätzlichen Verlauf der Dissipation übersichtlich darzustellen, wird die globale Dissipation vergleichbar zur relativen Freien Energie in Kap. 3 und 4 in Relation zur Referenzlösung berechnet. Bezeichnet man das Höhenprofil der Referenzlösung mit  $h_{\text{Ref}}$ , ergibt sich für die relative Dissipation:

$$\bar{\mathcal{D}}_{\text{rel}}[h] = \bar{\mathcal{D}}[h] - \bar{\mathcal{D}}[h_{\text{Ref}}]. \quad (5.15)$$

Dabei ist der Referenzwert

$$\bar{\mathcal{D}}[h_{\text{Ref}}] = \frac{G_0^2 \alpha^2}{3} \int_{\Omega} h_{\text{Ref}}^3 d\vec{r} \quad (5.16)$$

insbesondere proportional zu  $\alpha^2$ , da die Lösung  $h_{\text{Ref}}$  unabhängig von der Neigung ist. Damit ergibt sich schlussendlich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 5.32. Analog zu Abb. 5.30 ist dabei in der oberen Hälfte das entsprechende Diagramm mit den Lösungsästen und in der unteren Hälfte die lokale Dissipation dargestellt. Letztere wird hier für jede Lösung auf das lokale Maximum normiert, sodass die lokale Verteilung deutlich wird. Ein quantitativer Vergleich der lokalen Dissipation zwischen den Lösungen ist in diesem Sinne wiederum nicht möglich. Betrachtet man den Verlauf der relativen globalen Dissipation der Tropfenlösung, steigt diese bis zur kritischen Neigung  $\alpha_{\text{pearl}}$  bis in den Bereich der Sattel-Knoten-Bifurkation deutlich an. Auffällig ist, dass der zeitperiodische Ast (P) eine deutlich verringerte Dissipation – hier analog zur Geschwindigkeit als zeitlicher Mittelwert berechnet – aufweist. Auch die stationären elongierten Tropfenlösungen (III,IV) haben eine deutlich niedrigere globale Dissipation, als die fundamentalen rutschenden Tropfen (I,II). Die Verteilung der lokalen Dissipation ist für die fundamentalen rutschenden Tropfen

an der Kontaktlinie (I) (s. Kap. 5.2.2) bzw. im Bereich der Kuppe (II) lokalisiert. Tropfen mit Schweif und elongierte Tropfen (III,IV) weisen eine deutlich größere Dissipation im hinteren Bereich des Tropfens auf. Während des Pearling-Koaleszenz-Zyklus (P) ist die Dissipation natürlich im Wesentlichen im Haupttropfen lokalisiert.

### 5.3 Ensembles aus rutschenden Tropfen & Statistik

Die in Kap. 5.2 durchgeführten Simulationen einzelner rutschender Tropfen sind – um vergleichbare und effiziente Analysen durchführen zu können – stets Resultat geeigneter Anfangsbedingungen. Das in Kap. 5.2.3 ermittelte und in Abb. 5.16 dargestellte Potenzgesetz soll allerdings Vorhersagen nicht nur für die beschriebenen Anfangsbedingungen, sondern auch für allgemeine Konfigurationen rutschender Tropfen liefern. Zur Überprüfung dieser Vorhersagen werden in diesem Kapitel Simulationen auf deutlich vergrößerten Gebieten mit  $l_x = l_y = 4000$  und fixierten Neigungen durchgeführt und anschließend in Bezug auf die statistisch auftretenden Tropfenvolumina untersucht.

Betrachtet man zunächst die Zeitreihen für die Neigungen  $\alpha = 0,3$  und  $\alpha = 0,5$  in Abb. 5.33, zeigt sich ausgehend von einer Filmlösung mit  $h_0 = 2,0$  und additivem Rauschen – vergleichbar mit den Anfangsbedingungen in Kap. 3.3 und 4.2 – in den ersten Zeitschritten ein spinodaler Entnetzungsprozess. Da dieser weitestgehend unabhängig von der Triebkraft ist, sind die Höhenprofile bei  $0,5 \cdot 10^4$  qualitativ identisch. In den zeitlich darauf folgenden Lösungen bei  $t = 6,0 \cdot 10^4$  zeigen sich bereits signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Triebkräften: Die in der unteren Bildreihe vergrößerte Neigung hat offensichtlich eine beschleunigende Wirkung auf den Entnetzungsprozess, sodass insgesamt zu diesem Zeitpunkt größere Tropfen bei kleinerer Tropfenzahl erkennbar sind als im Fall der kleineren Neigung – diese Entwicklung wird im späteren Verlauf in Abb. 5.34 quantifiziert.

Die Höhenprofile zu späteren Zeitpunkten, d.h. für  $\alpha = 0,3$  ab  $t = 15,0 \cdot 10^4$  und für  $\alpha = 0,5$  ab  $t = 10,0 \cdot 10^4$ , zeigen einige Tropfen mit den charakteristischen Höhenprofilen der in Kap. 5.2 analysierten rutschenden Tropfen. Dabei vergrößert sich die Diskrepanz zwischen den Zeitskalen der verschiedenen Neigungen zunehmend während kleinere Tropfen aufgrund der Differenz der Rutschgeschwindigkeiten (s. Abb. 5.3) von größeren Tropfen aufgenommen werden. Zu den Zeitpunkten  $t = 30,0 \cdot 10^4$  bzw.  $t = 16,0 \cdot 10^4$  sind die Volumina einzelner Tropfen durch die oben beschriebene Dynamik so weit angewachsen, dass sie den kritischen Wert  $V_{\text{pearl}}$  erreichen oder überschreiten und somit in einer Pearling-Instabilität aufbrechen. Die so entstehenden Satellitentropfen sind – wie bereits in Kap. 5.2.3 beschrieben – deutlich kleiner als die Haupttropfen und werden so erneut von nachfolgenden Tropfen vergleichbar mit der Dynamik in Abb. 5.12 aufgenommen. Analog zu den für einzelne Tropfen beschriebenen periodischen Pearling-Koaleszenz-Zyklen ergeben sich in den betrachteten Ensembles statistische Zyklen, die die Tropfenzahl und das statistische Tropfenvolumen im Unterschied zu einer spinodalen Entnetzung ohne Triebkraft (vgl. Kap. 3.3) stabilisieren.

Betrachtet man die so entstehenden Lösungen mit stabilisierter Statistik ergeben sich bspw. die Höhenprofile zu den Zeitpunkten  $t = 49,0 \cdot 10^4$  für  $\alpha = 0,3$  und  $t = 30,0 \cdot 10^4$  für  $\alpha = 0,5$ . Qualitativ wird deutlich, dass der größte Anteil des Gesamtvolumens in Form von fundamentalen rutschenden Tropfen ähnlich zu den Höhenprofilen in der Nähe der charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkation gebunden ist. Daneben sind vereinzelte Pearling- und Koaleszenz-Ereignisse sowie Satellitentropfen erkennbar. Wie bereits durch die Analyse einzelner Tropfen vorhergesagt, ergeben sich für die größere



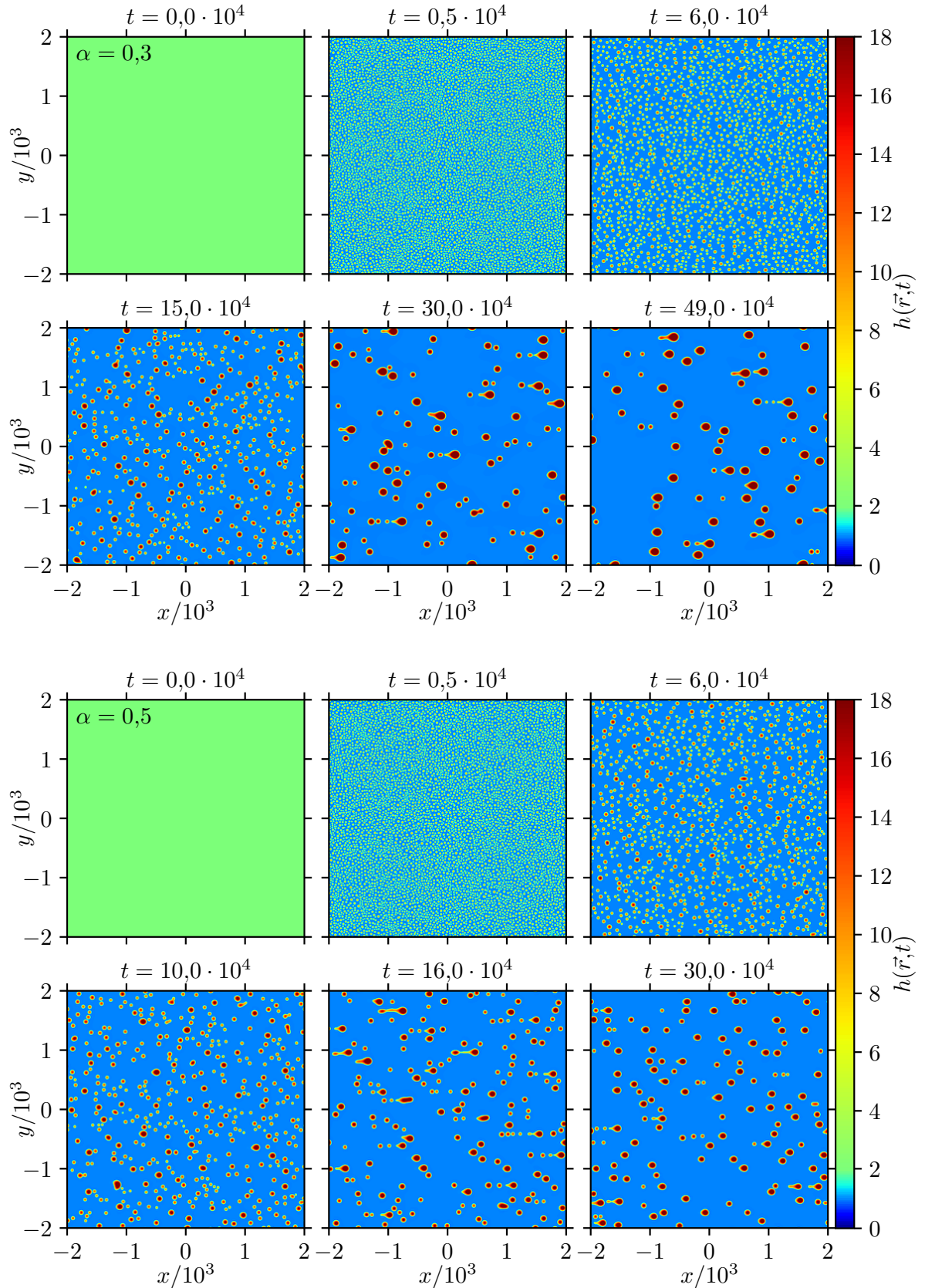


ABBILDUNG 5.33: Zeitentwicklung von Tropfenensembles für  $\alpha = 0,3$  (oben) und  $\alpha = 0,5$  (unten). Bis  $t = 0,5 \cdot 10^4$  sind die Dynamiken in beiden Fällen ausschließlich durch eine spinodale Entnetzung dominiert, sodass die Höhenprofile trotz der unterschiedlichen Triebkräfte qualitativ nicht zu unterscheiden sind. Auch die Höhenprofile bei  $6,0 \cdot 10^4$  sind weitestgehend gleich, obgleich die Entnetzung für  $\alpha = 0,5$  weiter fortgeschritten erscheint. In der jeweils unteren Reihe der Lösungen ist dann durch die wachsenden Volumina und Geschwindigkeiten eine Abweichung von sphärischen Tropfen und eine größere Diskrepanz zwischen den Zeitskalen erkennbar. Bei  $t = 30,0 \cdot 10^4$  bzw.  $t = 16,0 \cdot 10^4$  haben einzelne Tropfen das kritischen Volumen  $V_{\text{pearl}}$  überschritten und beginnen aufzubrechen. In der Langzeitdynamik zeigen sich schlussendlich statistische Pearling-Koaleszenz-Zyklen (vgl. Kap. 5.2.3), sodass sich die Ensembles qualitativ nicht weiter verändern.

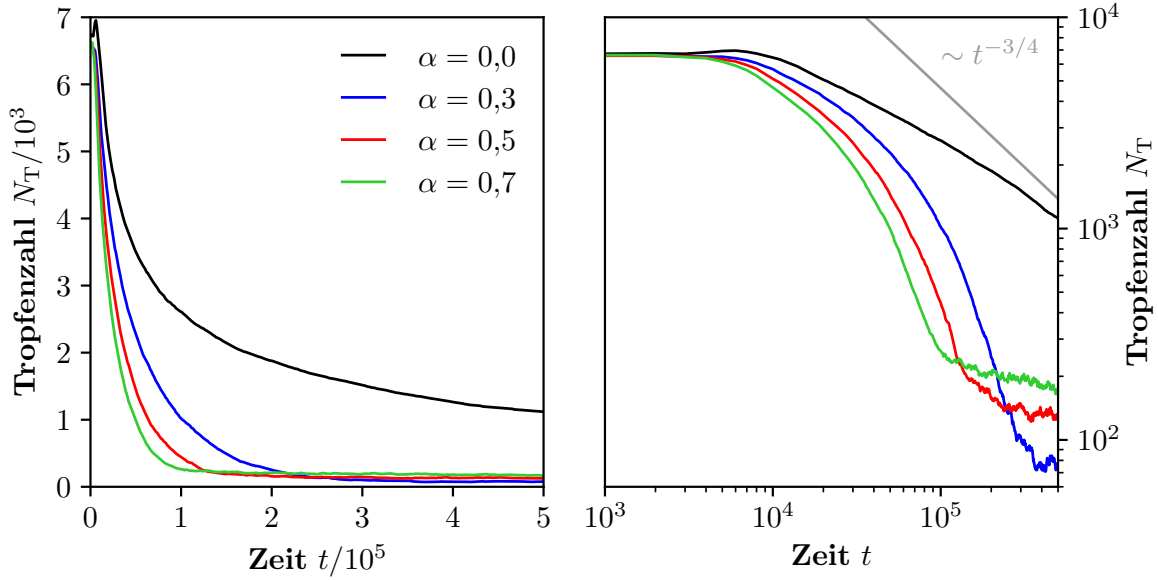


ABBILDUNG 5.34: Zeitliche Entwicklungen der Tropfenzahl  $N_T$  für verschiedene Neigungen  $\alpha = 0,3$  in **blau**,  $\alpha = 0,5$  in **rot** und  $\alpha = 0,7$  in **grün**. Die Referenzkurve eines horizontalen Substrats in **schwarz** nähert sich im Langzeitverhalten der unteren Schranke  $N_T \sim t^{-3/4}$  (grau) an [125]. Bedingt durch die charakteristische Längenskala der spinodalen Entnetzungen sind die Tropfenzahlen in allen Fällen bis  $t \lesssim 0,3 \cdot 10^4$  gleich. Bzgl. der Kurve des horizontalen Substrats tendieren die Tropfenzahlen der Ensembles auf geneigten Substraten aufgrund der getriebenen Entnetzungsprozesse zu kleineren Werten. Im Unterschied zur nicht getriebenen Entnetzung bilden sich für die rutschenden Tropfen statistische Pearling-Koaleszenz-Zyklen aus, die die Tropfenzahl in der Langzeitdynamik stabilisieren.

Neigung insgesamt deutlich kleinere Tropfen, die folglich in größerer Anzahl auftreten. Zur Quantifizierung der beschriebenen Beobachtungen wird in einem ersten Schritt der zeitliche Verlauf der Tropfenzahl betrachtet. Dabei werden die individuellen Tropfen als zusammenhängende Teilgebiete  $\Omega_i$  mit  $h(\vec{r} \in \Omega_i) \geq 1,08$  des Gesamtgebiets  $\Omega$  identifiziert und abgezählt. Trägt man die betreffenden Kurven für verschiedene Neigungen zusammen mit der Referenzkurve eines horizontalen Substrats auf, ergeben sich die Darstellungen in Abb. 5.34. Der Fall des horizontalen Substrats mit  $\alpha = 0,0$  ist bereits in mehreren Arbeiten für ein- und zweidimensionale Systeme untersucht worden und nähert sich in der Langzeitdynamik erwartungsgemäß der oberen Schranke  $N_T \sim t^{-3/4}$  aus der Literatur [65, 66, 67, 68, 69, 70, 125]. Die zeitlichen Entwicklungen der Tropfenzahlen weichen für  $\alpha \neq 0$  deutlich vom oben erwähnten trivialen Fall ab: Da die initiale Wellenlänge (vgl. Abb. 3.1 u. 3.2) der spinodalen Entnetzungsdynamik unabhängig von der Neigung ist, sind die Tropfenzahlen für  $t \lesssim 0,3 \cdot 10^4$  quasi identisch und quantifizieren damit das in Abb. 5.33 beobachtete Verhalten. Mit fortschreitender Zeit tendieren die Kurven der geneigten Substrate allerdings – bedingt durch die Triebkraft – zunehmend zu kleineren Tropfenzahlen. Auch diese Tendenz wird in den Höhenprofilen qualitativ erkennbar. Die Langzeitdynamik der Ensembles wird dann durch statistische Pearling-Koaleszenz-Zyklen bestimmt, die die Tropfenzahl auf einem bestimmten Wert stabilisieren. Die Übergänge sind damit durch einen charakteristischen Knick zu verschiedenen Zeiten zu erkennen. Das deutlich verlangsamte Absinken der Tropfenzahl im weiteren Verlauf, das besonders für große Neigungen wie z.B.  $\alpha = 0,7$  erkennbar ist, ist auf vereinzelte linear stabile

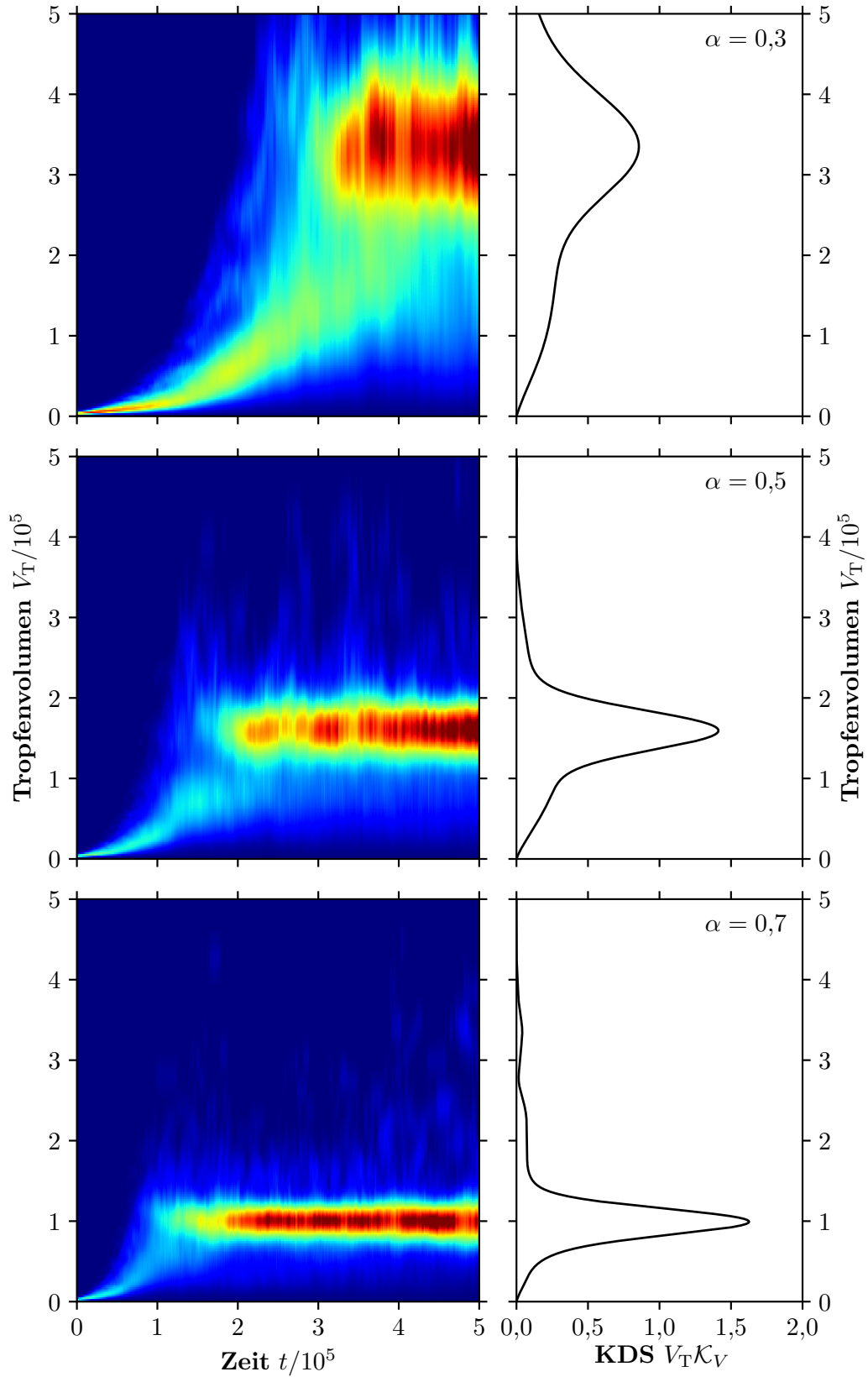


ABBILDUNG 5.35: Zeitliche Entwicklung des gewichteten Kerndichteschätzers  $V_T K_V$  der Tropfenvolumenverteilung für  $\alpha = 0,3$  (oben),  $\alpha = 0,5$  (Mitte) und  $\alpha = 0,7$  (unten). In der rechten Spalte sind die zeitlichen Mittelwerte der Verteilungen über den Zeitraum  $4,5 \cdot 10^5 \lesssim t \lesssim 5,0 \cdot 10^5$  dargestellt, deren Maximalwert als Normierung der Farbskala herangezogen wird. Während der initialen spinodalen Entnetzung bestehen die Ensembles aus vielen Tropfen mit kleinen Volumina. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich mit fortschreitender Zeit zu größeren Werten von  $V_T$  während die Verteilung breiter wird. Nach einer Phase mit zwei lokalen Maxima, im Zeitraum  $1,5 \cdot 10^5 \lesssim t \lesssim 2,5 \cdot 10^5$  für  $\alpha = 0,5$ , stellt sich dann eine quasi stationäre Verteilung ein, die eng mit den Plateaus in den Kurven der Tropfenzahlen (s. Abb. 5.34) verknüpft ist. Für die kleinere Neigung wird der stationäre Zustand später erreicht und ist zu deutlich größeren Tropfenvolumina verschoben.

elongierte Tropfen zurückzuführen (vgl. Kap. 5.2.5), die im Rahmen der Statistik allerdings nicht weiter betrachtet werden sollen.

Um das statistische Verhalten der Tropfenensembles weitergehend zu quantifizieren, werden neben der Anzahl der Tropfen die auftretenden Volumina sowie die Dissipationen gemäß

$$V_{T,i} := \int_{\Omega_i} h(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{und} \quad \bar{\mathcal{D}}_i := \int_{\Omega_i} \mathcal{D}[\vec{r}] d\vec{r} \quad (5.17)$$

berechnet. Dabei werden Histogramme erstellt, anhand derer die zugrunde liegende Wahrscheinlichkeitsverteilung mithilfe eines *Kerndichteschätzers* (engl.: *kernel density estimator*) [129] unter Verwendung eines *Gaußkerns* [155] geschätzt wird. Für die Analyse der Tropfenvolumina wird der berechnete Kerndichteschätzer  $\mathcal{K}_V$  weitergehend mit dem Volumen gewichtet, sodass die Größe  $V_T \mathcal{K}_V$  als *gewichteter Kerndichteschätzer* bezeichnet wird. Dient der Kerndichteschätzer einer Darstellung der reinen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Volumina, so gibt der gewichtete Kerndichteschätzer also ein Maß für das Gesamtvolumen an, das in Tropfen verschiedener Größe gebunden ist.

Berechnet man die betreffende Verteilung zu jedem Zeitschritt, ergibt sich eine zweidimensionale Darstellung in einem  $(t, V_T)$ -Diagramm, das in Abb. 5.35 für  $\alpha = 0,3$ ,  $\alpha = 0,5$  und  $\alpha = 0,7$  abgebildet ist. Dabei gibt die Farbskala das deponierte Gesamtvolumen an und ist für beide Diagramme jeweils auf den Maximalwert der gemittelten Verteilungen normiert. Analog zu den Ergebnissen aus den Höhenprofilen in Abb. 5.33 und den Tropfenzahlen in Abb. 5.34 zeigen sich auch in dieser Darstellung während des initialen Entnetzungsprozesses Ensembles bestehend aus kleinen Tropfen mit relativ schmaler Volumenverteilung, d.h. vergleichbarer Größe. Nachdem sich die Verteilung mit zunehmender Breite zu größeren Volumina verschoben hat, zeigt sich ein relativ kurzer Zeitraum – für  $\alpha = 0,5$  im Bereich  $1,5 \cdot 10^5 \lesssim t \lesssim 2,5 \cdot 10^5$ , in dem die Verteilung von zwei Maxima dominiert ist. In diesem Übergangsbereich stabilisiert sich die Anzahl der Tropfen (vgl. Abb. 5.34) und die Verteilung geht in einen quasi-stationären Zustand über, der durch ein signifikantes Maximum ausgezeichnet ist. Der Vergleich der Daten für die verschiedenen Neigungen zeigt ebenfalls analog zu den vorherigen Betrachtungen eine beschleunigende Wirkung der Triebkraft auf die Dynamik und die Entwicklung der Volumina zu einer stationären Verteilung – so wird diese für  $\alpha = 0,3$  deutlich später erreicht als für die größeren Neigungen. Die unterschiedliche Größe der Tropfen, die bereits aus den Höhenprofilen hervorgeht, manifestiert sich darüber hinaus in einer deutlichen Verschiebung des Maximums zu kleineren Werten von  $V_T$  mit steigender Neigung  $\alpha = 0,3 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0,7$ . Die Kurven der stationären Verteilung werden dabei durch den zeitlichen Mittelwert der Verteilungen für  $t \gtrsim 4,5 \cdot 10^5$  berechnet, um diese Tendenz zu quantifizieren.

Da das kritische Tropfenvolumen der Pearling-Instabilität durch die charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkation der Kontinuierung im Volumen bei fixierter Neigung determiniert ist, kann die Vorhersagekraft des korrespondierenden Potenzgesetzes durch einen Vergleich der stationären Verteilungen mit den Positionen der Bifurkation, d.h. dem kritischen Volumen, für verschiedene Neigungen überprüft werden. Für die Werte  $\alpha = 0,3$ ,  $\alpha = 0,5$  und  $\alpha = 0,7$  ergeben sich die Kurven in Abb. 5.36. Wie bereits in Kap. 5.2

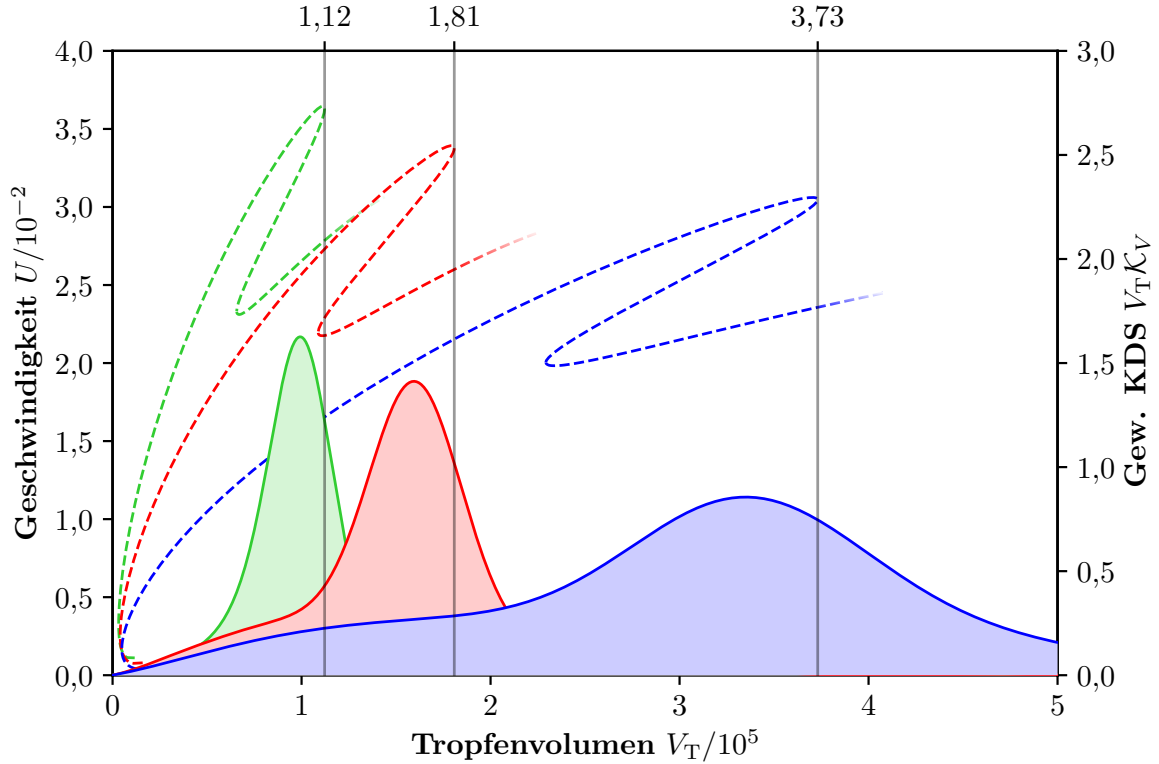


ABBILDUNG 5.36: Vergleich der Volumenkontinuierung einzelner Tropfen und der Volumenverteilungen von Tropfenensembles für verschiedene Neigungen  $\alpha = 0,3$  in **blau**,  $\alpha = 0,5$  in **rot** und  $\alpha = 0,7$  in **grün**. Die in Abb. 5.35 dargestellte und in den Höhenprofilen (s. Abb. 5.33) erkennbare Abhängigkeit zwischen gewichteter Tropfenvolumenverteilung  $V_T K_V$  und Neigung  $\alpha$  kann durch die Bifurkationsdiagramme der einzelnen rutschenden Tropfen erklärt werden. Die Position der charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkation als obere Schranke im Volumen fundamentaler rutschender Tropfen, d.h. Übergang zur Pearling-Instabilität, sagt bedingt durch die statistischen Pearling-Koaleszenz-Zyklen eine Limitierung der stationären Volumenverteilungen vorher. Neben den hier abgebildeten Werten für  $\alpha$  kann über das Potenzgesetz in Abb. 5.16 eine Vorhersage für ein breites Spektrum in der Neigung des Substrats abgeleitet werden.

erörtert, sind die Bifurkationsdiagramme der einzelnen Tropfen für verschiedene Neigungen topologisch äquivalent und für kleinere Winkel zu größeren Tropfenvolumina hin verschoben. Betrachtet man nun die korrespondierenden quasi-stationären Verteilungen der Tropfenensembles, ist die Position der rechten Flanke, d.h. das obere Limit im Volumen, eng mit der Position der Sattel-Knoten-Bifurkation verknüpft. Die kritischen Werte der Kontinuierung einzelner individueller Tropfen und das daraus resultierende Potenzgesetz in Abb. 5.16 liefern also eine Vorhersage der statistischen Ensembledynamik. Analoge Rechnungen mit verschiedenen Werten des Neigungswinkels werden in [196] analysiert und zusammen mit den Parametern des Potenzgesetzes zur Entwicklung eines nicht lokalen statistischen Modells genutzt. In diesem Rahmen wird eine Entwicklungsgleichung der Verteilungsfunktion mit elementaren Beiträgen bzgl. der Pearling- und Koaleszenz-Dynamik aufgestellt, die einer *Smoluchowski*-Koagulationsgleichung [157] entspricht – experimentelle Analysen dieser werden in [104, 113, 114] durchgeführt. Die relevanten Parameter der Entwicklungsgleichung können dabei vollständig durch die Resultate der numerischen Kontinuierung bestimmt werden und führen zu qualitativ und quantitativ äquivalenten statistischen Dynamiken ([196], Abb. 5).

Um den Zusammenhang zwischen den Bifurkationsdiagrammen der einzelnen Tropfen und der Statistik der Ensembles weiter zu untersuchen, wird neben den Tropfenvolumina die Dissipation der Tropfen berechnet. Auf diese prinzipiell unabhängigen Datensätze kann dann ein zweidimensionaler Kerndichteschätzer  $\mathcal{K}_{V\mathcal{D}}$  angewandt werden, sodass eine zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung im Volumen  $V_T$  und der globalen Dissipation  $\bar{\mathcal{D}}$  geschätzt wird. Vergleicht man die Position des Maximums dieser Verteilung mit fortschreitender Zeit und trägt diese zusammen mit der Kurve der fundamentalen stationären Tropfenlösungen auf, ergibt sich die Darstellung in Abb. 5.37 (obere Reihe). Dabei wird deutlich, dass sich das Maximum der Verteilung während der Dynamik stets entlang der Kurve des stationären Problems bewegt – die auftretenden Tropfen sind also durch die stationären Lösungen dominiert. Der Entnetzungsprozess verläuft also quasi-stationär. Beim Übergang zur stationären zweidimensionalen Verteilung geht das Maximum relativ schnell in den Bereich größerer Volumina und Dissipation über, sodass der mittlere Bereich des Lösungsastes nicht erreicht wird. Die stationären Verteilungen, deren zeitliche Mittelwerte in der unteren Reihe der Abbildung dargestellt sind, zeigen darüber hinaus analog zu den vorherigen Betrachtungen eine Begrenzung der Verteilungen durch den kritischen Punkt der Bifurkationsdiagramme, d.h. der Position der Sattel-Knoten-Bifurkation.



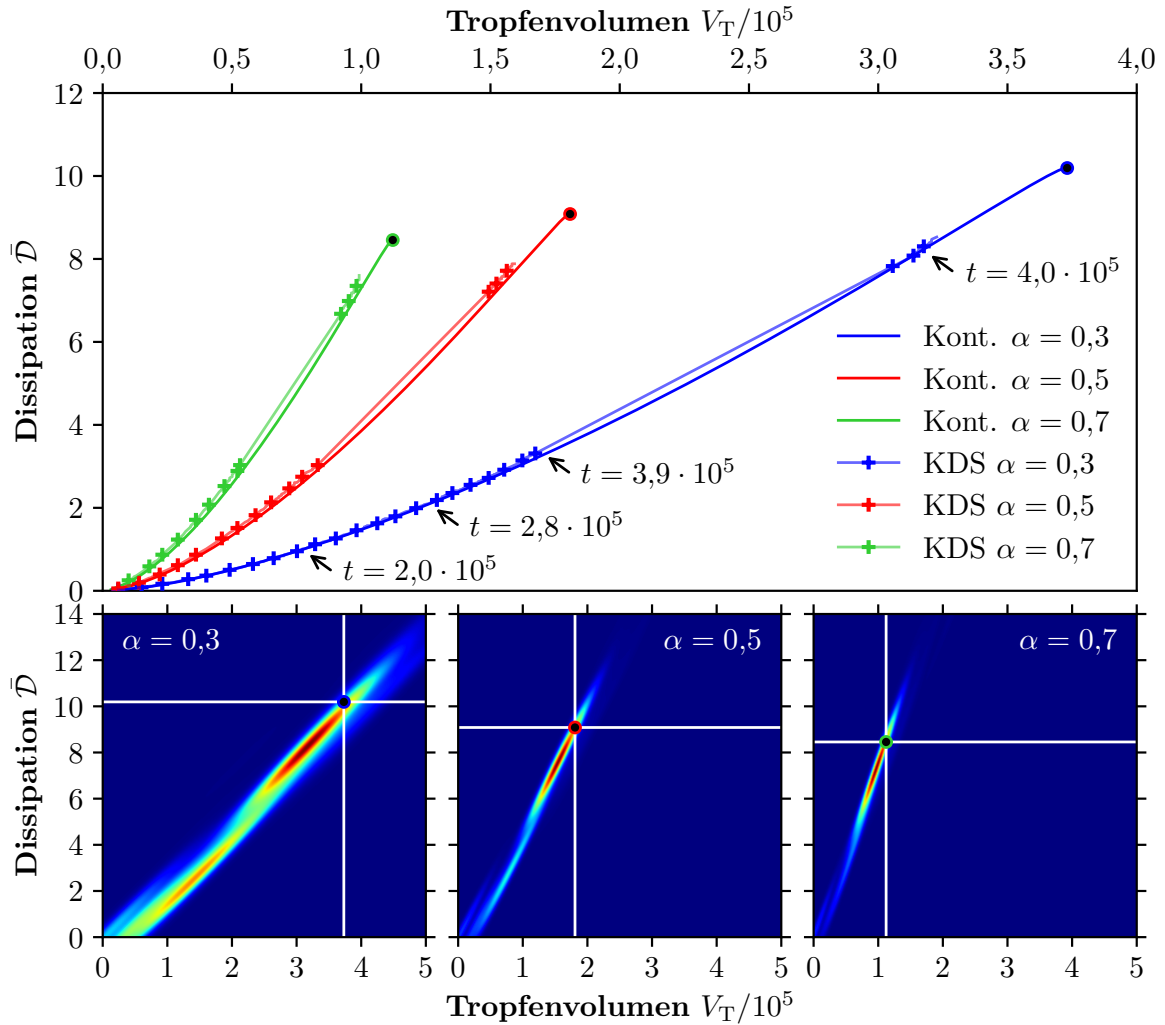


ABBILDUNG 5.37: Bifurkationsdiagramm einzelner rutschender Tropfen und Statistik in der Dissipation  $\bar{D}$  und dem Volumen  $V_T$  für verschiedenen Neigungen  $\alpha = 0,3$  in blau,  $\alpha = 0,5$  in rot und  $\alpha = 0,7$  in grün. Berechnet man den zweidimensionalen Kerndichteschätzer  $K_{VD}$  für die Datentupel  $(V_{T,i}, \bar{D}_i)$ , ergibt sich zu jedem Zeitpunkt eine zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung. In der oberen Reihe sind die Positionen der Maxima dieser Verteilungen über den gesamten Zeitraum zusammen mit den Ästen der stationären einzelnen Tropfen eingetragen. Für alle Neigungswinkel folgt das Maximum der Verteilung strikt dem Verlauf des Lösungsastes – die Tropfen der Ensembles durchlaufen also mit höchster Wahrscheinlichkeit die stationären Einzeltropfenlösungen. Der Übergangsbereich zur stationären Verteilung ist dann durch eine schnelle Verschiebung der Maxima zu großen Volumina und Dissipationen gekennzeichnet, sodass der mittlere Bereich der Lösungsäste nicht oder nur kurz erreicht wird. Die Verteilungen tendieren so zu den Sattel-Knoten-Bifurkationen (•, • sowie •) und werden durch diese im  $(V_T, \bar{D})$ -Diagramm stabilisiert. Die untere Reihe zeigt die zeitlichen Mittelwerte der stationären Verteilungen in einem Zeitraum  $4,5 \cdot 10^5 \lesssim t \lesssim 5,0 \cdot 10^5$ .





## KAPITEL SECHS

# Tropfendynamik auf geneigten heterogenen Substraten

” A change is as good as a rest. “

– STEPHEN KING,

*Hearts in Atlantis, 1999.*

Das in Kap. 5 analysierte Modell-System mit einem Substrat homogener Benetzbarkeit weist besonders im Regime kleiner Neigungen einen fundamentalen Unterschied zur Dynamik rutschender Tropfen in realen System auf:

Betrachtet man das universelle  $(\alpha, U)$ -Bifurkationsdiagramm (s. Abb. 5.30 u. 5.31) eines einzelnen rutschenden Tropfens, fällt auf, dass die Kurve stets durch den Ursprung  $(0,0)$  verläuft. Die Einführung einer endlichen oder infinitesimalen Neigung resultiert also direkt in einer endlichen oder infinitesimalen Rutschgeschwindigkeit des Tropfens. Auf einem realen Substrat mit heterogener Benetzbarkeit ist bis zu einer verhältnismäßig kleinen kritischen Neigung vielmehr eine Fixierung der Kontaktlinie und des Tropfens entgegen der Triebkraft zu erwarten.

Um diesen Übergang zu untersuchen, wird die Dünnfilm-Gleichung mit *lateralen Triebkräften* und *Benetzungsheterogenität* betrachtet. Des Weiteren wird im späteren Verlauf des Kapitels eine *Kondensation* eingeführt, sodass insgesamt gilt:

$$\begin{aligned} \text{Triebkraft:} \quad & \alpha \neq 0, \quad \Rightarrow \quad \vec{\chi} = G_0(\alpha, 0)^T, \\ \text{Kondensation:} \quad & \beta_{\text{KE}} \neq 0, \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{KE}} = \beta_{\text{KE}} [\mathcal{P}(\vec{r}) - \mu_{\text{KE}}], \\ \text{Benetzbarkeit:} \quad & \xi \neq 0, \quad \Rightarrow \quad \mathcal{P}(\vec{r}) = \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h). \end{aligned} \tag{6.1}$$

Die so definierte Gleichung

$$\boxed{h_t = -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + (1 + \xi g(\vec{r})) \Pi(h) \right] + Q(h) \vec{\chi} \right\} + \beta_{\text{KE}} [\mathcal{P}(\vec{r}) - \mu_{\text{KE}}]}. \tag{6.2}$$

lässt sich in der stationären Form analog zu Gl. (5.2) nicht räumlich integrieren. Da die Tropfen im haftenden Zustand stationäre Lösungen im Laborsystem sind, d.h. eine

Geschwindigkeit  $U = 0$  aufweisen, ist die Einführung eines mitbewegten Bezugssystems im Unterschied zu Kap. 5 nicht nötig.

Die Benetzungsheterogenität eines realen Substrats kann verschiedene teilweise willkürliche Strukturen aufweisen. Im Vergleich zu den Ergebnissen von eindimensionalen Tropfen in [181, 182] und zweidimensionalen Tropfen in [15, 16, 17], die auf streifenförmigen Heterogenitäten untersucht wurden, wird im Rahmen dieser Arbeit eine zweidimensionale Strukturfunktion eingeführt. Diese modelliert einen kreisförmigen hydrophilen Bereich – im Folgenden als *Spot* bezeichnet – mit einem stetigen Übergangsbereich fester Breite. Eingebettet ist der Spot in ein Gebiet mit einer nicht modulierten Benetzbarkeit, die lokal dem System aus Kap. 5 entspricht. Die Strukturfunktion wird damit wie folgt definiert:

$$g_S^{2D}(x, y) := -\frac{1}{2} \left[ \tanh(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2} + R) - \tanh(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2} - R) \right], \quad (6.3)$$

$$\text{mit } (\tilde{x}, \tilde{y}) := (x - x_S, y - y_S).$$

Dabei gibt  $(x_S, y_S)$  die Position des Mittelpunkts und  $R$  den Radius des Spots an. Um die hier behandelten zweidimensionalen Tropfen mit eindimensionalen Streifenlösungen in Beziehung zu setzen, wird für das eindimensionale System die Strukturfunktion  $g_S^{1D}(x) := g_S^{2D}(x, y = y_S)$  als Querschnitt in  $x$ -Richtung definiert. Beide Funktionen sind zusammenfassend in Abb. 6.1 dargestellt.

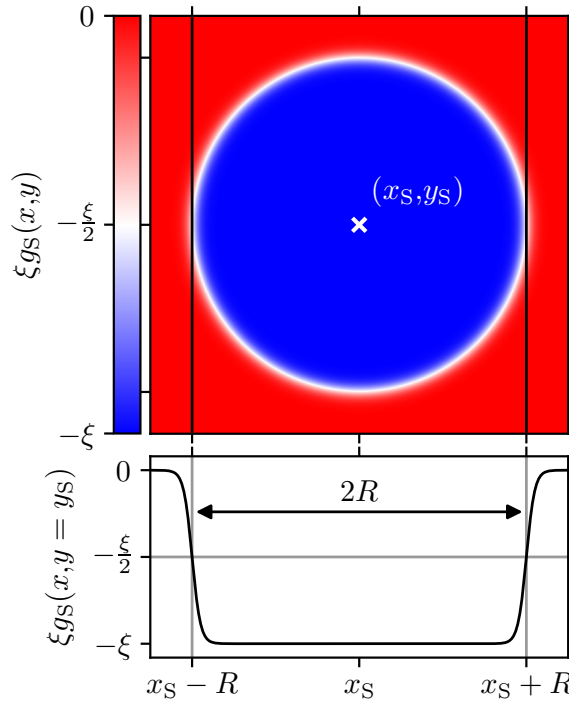


ABBILDUNG 6.1: Ein- (unten) und zweidimensionale (oben) Strukturfunktion der Benetzungsmodulation. Für zweidimensionale Tropfen wird ein kreisförmiger Bereich mit Radius  $R$  höherer Benetzbarkeit (**blau**) angenommen, der in einem stetigen Übergangsbereich fester Breite in das übrige Substrat mit nicht modulierter Benetzbarkeit (**rot**) übergeht. Der Querschnitt in  $x$ -Richtung zeigt die stetigen Übergangsbereiche des Spots und definiert gleichzeitig die Strukturfunktion des eindimensionalen Problems.

## 6.1 Einzelne haftende Tropfen

Im Folgenden werden zunächst Systeme mit einzelnen Spots und Tropfen oder Streifen analysiert. Als Lösungsmaß wird dabei eine Variante der  $L2$ -Norm gemäß

$$L2 := \sqrt{\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left[ \frac{h}{h_0} - 1 \right]^2 d\vec{r}} \quad (6.4)$$

eingeführt. Dieses Maß ist im Wesentlichen durch eine optimierte Darstellung der Lösungsäste motiviert. Dabei zeichnen sich möglichst sphärische Tropfen mit großem Volumen durch eine verhältnismäßig große  $L2$ -Norm aus, die für Tropfen, die klein oder stark deformiert sind, verringert wird. Das numerische Gebiet für die einzelnen Tropfen wird an dieser Stelle analog zu Kap. 5.2 festgelegt, sodass stets  $l_y = 100$  gewählt wird. Die Ausdehnung in  $x$ -Richtung wird im Folgenden zunächst zu  $l_x = 200$  definiert und für die spätere Betrachtung der elongierten Lösungen entsprechend auf  $l_x = 400$  erweitert. Des Weiteren wird in diesem Kapitel stets der Fall maximaler Strukturamplitude  $\xi = 1,0$  angenommen. Der Einfluss dieses Parameters auf die zusammenfassenden Ergebnisse und Potenzgesetze wird in Kap. 6.1.2 analysiert. Die Kondensationsrate wird dabei zunächst auf null gesetzt, sodass  $\beta_{KE} = 0$ , und für die Analyse der Tropfenensembles erhöht.

Betrachtet man das quasi-eindimensionale System mit einem hydrophilen Streifen der Breite  $2R = 40$  in  $y$ -Richtung, ergibt sich das Bifurkationsdiagramm in Abb. 6.2. Ausgehend von einem flachen Film der Höhe  $h = h_A = 1$ , sodass  $V_T = L2 = 0$  wird eine Kontinuierung im Volumen  $V_T$  bei fixierter Neigung  $\alpha = 0,3$  durchgeführt. Dabei ergibt sich ein primärer Lösungsast, der haftenden Streifenlösungen mit verschiedenen Volumina entspricht. Dieser ist im Unterschied zu den rutschenden Streifenlösungen in Abb. 5.3 aufgrund der Vorstrukturierung auf dem hier gewählten Gebiet linear stabil. Für kleine Streifenvolumina  $V_T \lesssim 3,60 \cdot 10^4$  steigt die  $L2$ -Norm monoton an. In diesem Bereich ergeben sich Streifenlösungen, deren Höhenprofil (I) morphologisch nur geringfügig von der symmetrischen Form ohne Triebkraft abweicht. Für größere Streifen sinkt die  $L2$ -Norm mit steigendem Volumen und das Höhenprofil weist eine wachsende Diskrepanz zwischen den Kontaktlinien bzw. -winkeln auf, sodass der scheinbare Kontaktwinkel im hinteren Bereich des Streifens, d.h. auf der hydrophilen Struktur, deutlich kleiner ist als im vorderen Bereich (II). Vergrößert man das Volumen weiter, endet der stabile Teilast haftender Streifen in einer charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkation (III) bei  $V_T \approx 9,82 \cdot 10^4$ . Im Unterschied zu den rutschenden Tropfen in Kap. 5 bzw. Abb. 5.3 zeigt sich hier also auch für die quasi-eindimensionalen Streifenlösungen eine Sattel-Knoten-Bifurkation, die eine obere Grenze im Tropfenvolumen der stabilen und fundamentalen – d.h. nicht elongierten – Lösungen determiniert. Anschließend an diese Bifurkation ergibt sich ein linear instabiler Teilast, der eine Kaskade aus weiteren Sattel-Knoten-Bifurkationen durchläuft, im Zuge derer die Lösung in Richtung der Triebkraft unter räumlicher Modulation elongiert wird (IV). Dieser Lösungstyp soll an dieser Stelle allerdings nicht im Detail analysiert werden – eine Analyse der korrespondierenden zweidimensionalen Tropfenlösungen ist in Kap. 6.1.3 gegeben. Insgesamt wird deutlich, dass sich die Haftwirkung der Heterogenität aufgrund

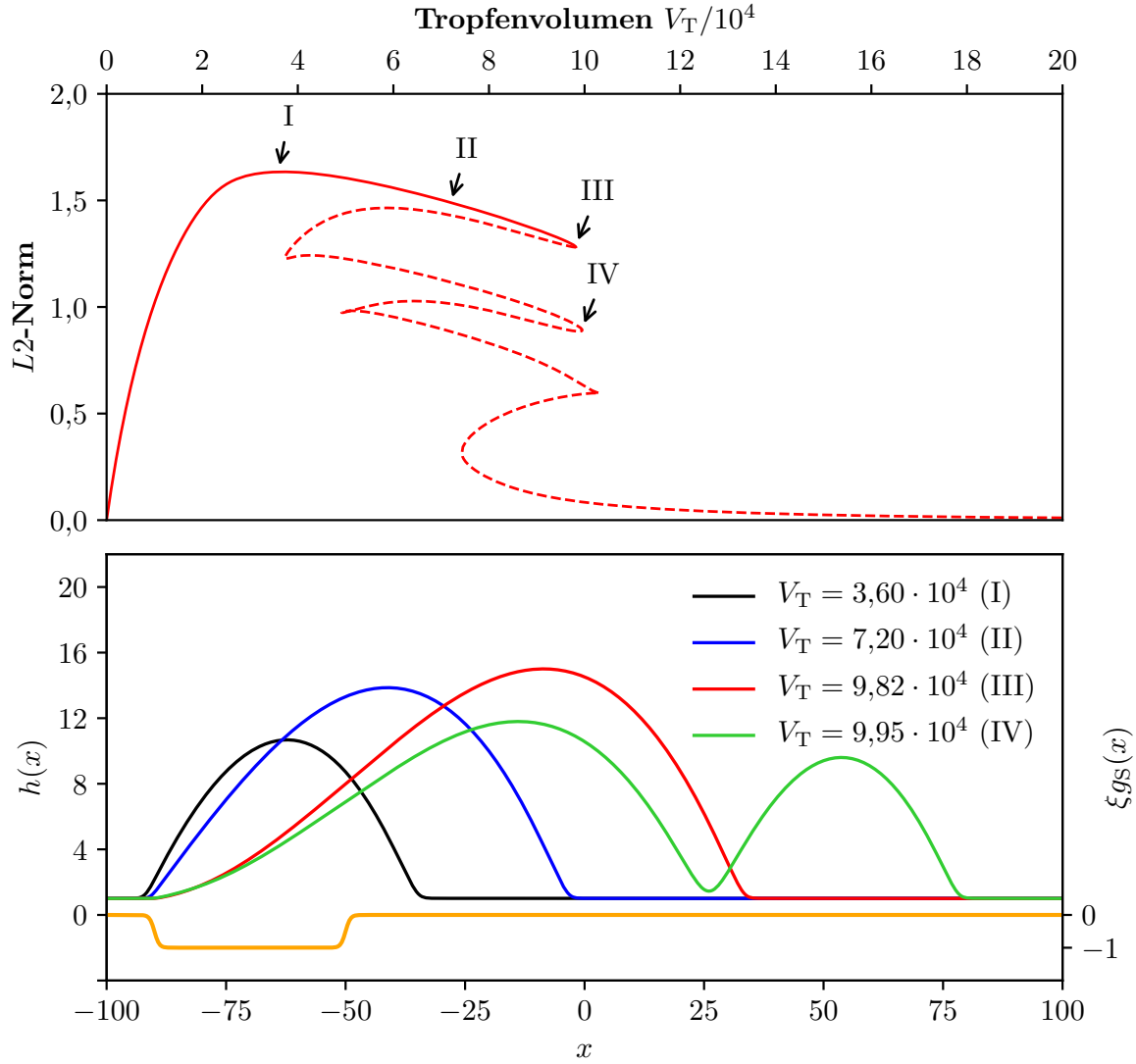


ABBILDUNG 6.2: Bifurkationsdiagramm (oben) und Höhenprofile (unten) der haftenden eindimensionalen Streifenlösungen (schwarz, blau, rot sowie grün) auf einem um  $\alpha = 0,3$  geneigten Substrat. Die Benetzungsheterogenität ist unterhalb der Streifenlösungen in orange dargestellt. Das Bifurkationsdiagramm im Volumen  $V_T$  und  $L_2$ -Norm zeigt ausgehend von einem Film der Höhe  $h_A = 1$  einen stabilen Lösungsast mit Streifen verschiedener Volumina, die auf dem hydrophilen Spot mit  $\xi_{gs}(x_S) = -1$  lokalisiert sind. Mit steigendem Volumen bedecken die Streifen größere Bereiche des umliegenden Substrats mit  $\xi_{gs}(x) = 0$  (I,II). Nach einer charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $V_T \approx 9,82 \cdot 10^4$ , die einem kritisch haftenden Streifen (III) entspricht, ergibt sich ein instabiler Lösungsast mit elongierten Streifen (IV) und einer Kaskade aus weiteren Sattel-Knoten-Bifurkationen. Für große Volumina gehen die Lösungen aufgrund der Wechselwirkung über die periodischen Ränder in einen modulierten Film über.

der Modulation des Kontaktwinkels im Wesentlichen auf die Kontaktlinie bezieht, sodass diese im hinteren Bereich stets am Übergang zum hydrophilen Spot lokalisiert ist. Aufgrund der periodischen Randbedingungen ergibt sich für große Volumina auch hier analog zu den rutschenden Streifen in Kap. 5 ein Übergang auf eine – in diesem Fall modulierte – Filmlösung (vgl. Abb. 5.3), die durch ein kontinuierliches Verschwinden der  $L_2$ -Norm im Regime großer Volumina deutlich wird.

Berechnet man das zu Abb. 6.2 analoge Bifurkationsdiagramm für einen kreisförmigen hydrophilen Spot mit Durchmesser  $2R = 40$ , ergeben sich – bei einer Neigung mit  $\alpha = 0,3$  – die Kurve und Höhenprofile in Abb. 6.3. Die Kurve im  $(V_T, L_2)$ -Diagramm weist dabei eine zu den Streifenlösungen analoge Topologie auf. Die Lösungen korrespon-

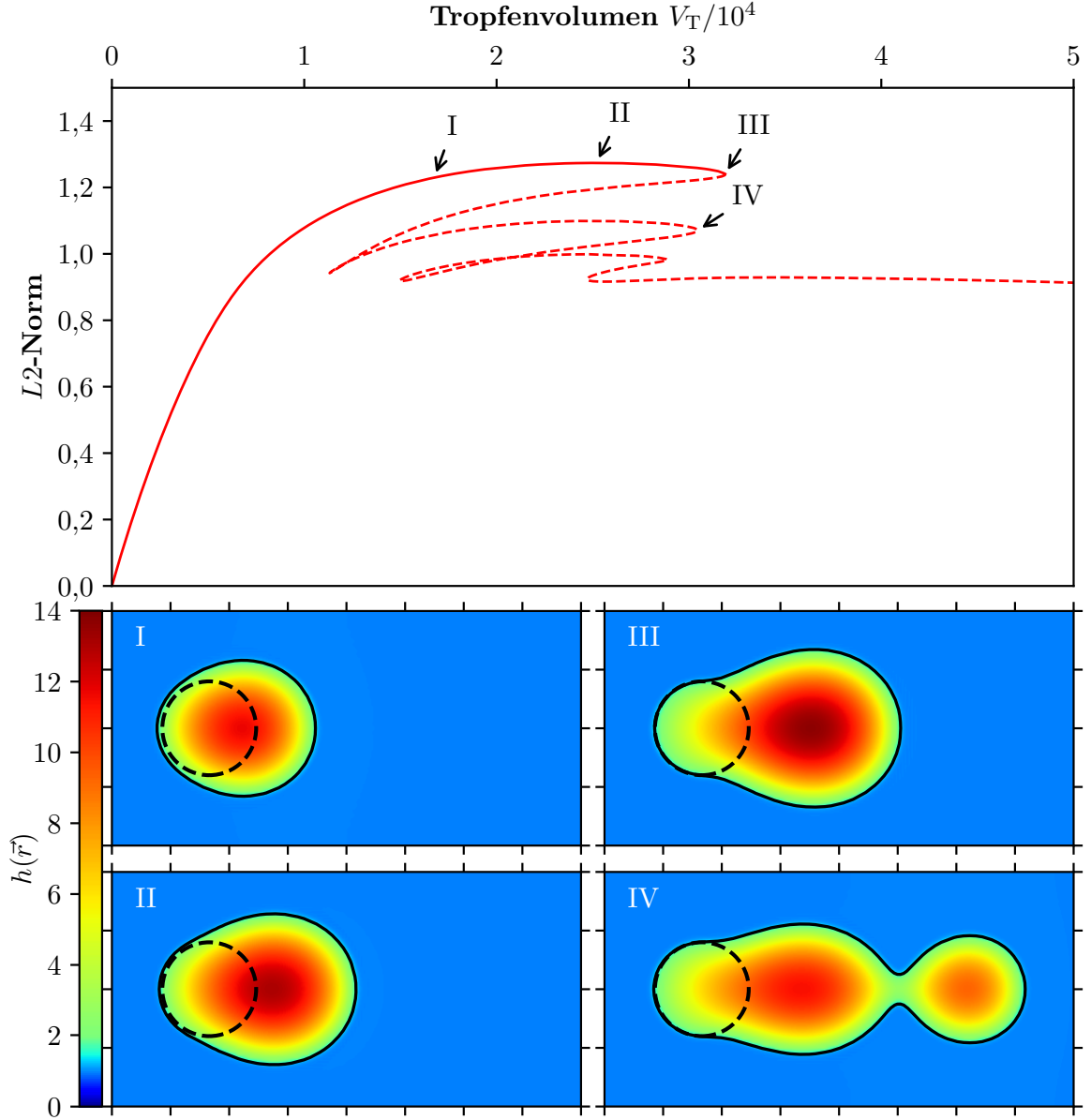


ABBILDUNG 6.3: Bifurkationsdiagramm im Volumen und Höhenprofile der haftenden zweidimensionalen Tropfenlösungen auf einem um  $\alpha = 0,3$  geneigten Substrat. Die gestrichelte kreisförmige Linie zeigt die Geometrie des hydrophilen Spots. Analog zu Abb. 6.2 ergibt sich ausgehend von einem flachen Film ein stabiler Lösungsast mit fundamentalen haftenden Tropfen. Aufgrund der Triebkraft bedecken diese mit steigendem Volumen (I,II) zunehmend Bereiche des umgebenden Substrats niedriger Benetzbarkeit. Dabei wird die Kontaktlinie im hinteren Bereich des Tropfens durch die Heterogenität deformiert bis sich bei  $V_T \approx 3,19 \cdot 10^4$  eine Sattel-Knoten-Bifurkation korrespondierend zu einem kritisch haftenden Tropfen (III) ergibt. Auch im zweidimensionalen System zeigt sich daran anschließend ein instabiler Lösungsast elongierter Tropfen (IV) mit einer Kaskade aus weiteren Sattel-Knoten-Bifurkationen (s. Kap. 6.1.3).

dieren allerdings aufgrund der Geometrie der Vorstrukturierung zu zweidimensionalen Tropfenlösungen. Betrachtet man die Höhenprofile entlang des stabilen Astes, entsprechen die Tropfen mit kleinen Volumina nahezu sphärischen Kugelhappen (I), die aufgrund der Wechselwirkung von Kontaktlinie und Benetzungsheterogenität eine leichte Deformation im hinteren Bereich zeigen (II). Die Kontaktlinie haftet dabei am Übergang zwischen hydrophilem Spot und dem umgebenden Substrat mit niedrigerer Benetzbarkeit, sodass sich die Geometrie der Heterogenität in der Deformation widerspiegelt. Auch für das zweidimensionale System ergibt sich eine charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkation als

Endpunkt des Astes linear stabiler haftender Tropfen (III), die bei einem kritischen Tropfenvolumen von  $V_T \approx 3,19 \cdot 10^4$  lokalisiert ist. Die Deformation der Kontaktlinie entlang des Übergangs der Heterogenität ist für das Höhenprofil dieses kritisch haftenden Tropfens deutlich erkennbar.

Analog zu den Streifenlösungen in Abb. 6.2 ergibt sich auch in Abb. 6.3 ein Teilstast instabiler Lösungen (IV) mit einer Kaskade aus Sattel-Knoten-Bifurkationen. Dieses Verhalten wird in Kap. 6.1.3 auf einem vergrößerten Gebiet im Detail beleuchtet, ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der linearen Instabilität der Lösungen von untergeordneter Bedeutung. Um die Bedeutung der beschriebenen ersten Sattel-Knoten-Bifurkation im Bezug auf die Tropfendynamik zu analysieren, werden im Folgenden Kontinuierungen im Neigungswinkel bei fixiertem Tropfenvolumen durchgeführt. Die Startlösungen werden dabei analog zur Vorgehensweise in Kap. 5 durch Kontinuierungen im Volumen ohne Triebkraft erzeugt. Die Analyse soll sich dabei allerdings auf eine Strukturfunktion mit zweidimensionaler Geometrie und daraus resultierende zweidimensionale Tropfen beschränken.

### 6.1.1 Kritische Neigung & *Depinning*-Instabilität

Das Diagramm und die Höhenprofile für haftende Tropfen mit einem Volumen  $V_T = 5 \cdot 10^4$  sind in Abb. 6.4 dargestellt: Im Regime kleiner Neigungen behält der Tropfen die Form einer sphärischen Kugelkappe bei (I). Im Unterschied zu einem vergleichbaren System ohne Triebkraft ist dieser allerdings in Richtung der selben verschoben. Deutlich erkennbar ist im Vergleich zu Abb. 6.3 auch für diese Kontinuierung die Wechselwirkung zwischen Kontaktlinie und Übergangsbereich der Heterogenität. Ist der Abstand zwischen diesen für kleine Neigungen noch verhältnismäßig groß, nähern sich diese mit steigender Neigung an, sodass der Tropfen zunehmend deformiert wird (II). Die wachsende morphologische Abweichung von der Kugelkappenform ist auch in diesem Fall durch ein Absinken der L2-Norm gekennzeichnet. Auch für die Kontinuierung in der Neigung ergibt sich analog zu den Betrachtungen im vorherigen Kapitel eine charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkation bei der die Kontaktlinie analog zu Abb. 6.3 im hinteren Bereich der Strukturfunktion der Benetzungsheterogenität angepasst ist (III). Für die hier gewählten Parameter verläuft der linear instabile Lösungsast allerdings nicht nach einer Kaskade von Bifurkationen in Richtung großer Neigungen, sondern vielmehr zurück zu kleineren Neigungen bis hin zum horizontalen Fall  $\alpha = 0$ . Die Höhenprofile entsprechen dabei Tropfen (IV), die über eine verhältnismäßig schmale Verbindung mit dem hydrophilen Spot interagieren und sich in einer Zeitsimulation destabilisieren würden. Dabei können sich die Tropfen je nach Störung von dem Spot ablösen oder auf diesen zurückgezogen werden und damit in die stationäre Lösung übergehen. Eine andere Wahl der Parameter, d.h. Tropfenvolumen, Durchmesser des hydrophilen Spots oder Strukturamplitude, würde darüber hinaus ein zu Abb. 6.3 analoges Diagramm erzeugen (s. Kap. 6.1.3). Die Lösungen elongierter Tropfen entsprechen hier allerdings separaten Ästen, die im Bereich kleinerer L2-Normen lokalisiert und an dieser Stelle nicht dargestellt sind bzw. außerhalb des gezeigten Parameterbereichs

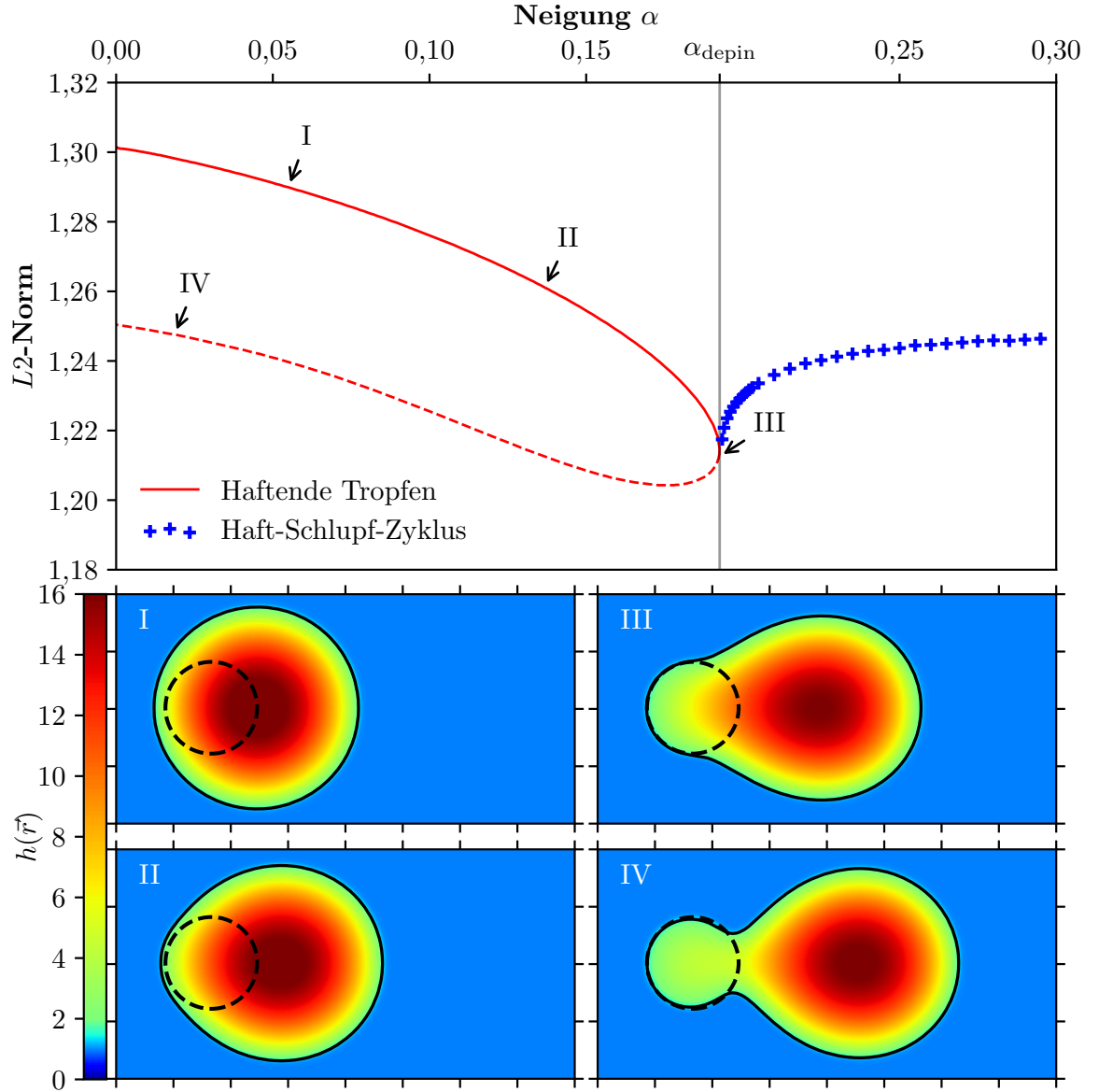


ABBILDUNG 6.4: Bifurkationsdiagramm in der Neigung (oben) und Höhenprofile der haftenden zweidimensionalen Tropfenlösungen (unten). Ausgehend von einem ruhenden sphärischen Tropfen auf einem horizontalen Substrat wird der Tropfen bei Vergrößerung des Neigungswinkels  $\alpha$  zunehmend deformiert (I,II), sodass die  $L_2$ -Norm monoton abnimmt. Der linear stabile Lösungsast (rot durchgezogen) endet in einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei  $\alpha_{\text{depin}} \approx 0,1926$ , die einem kritisch haftenden Tropfen (III) entspricht. Der linear instabile Lösungsast (rot gestrichelt) korrespondiert zu Tropfen (IV) mit einem schmalen Verbindungsbereich zum hydrophilen Spot. Analog zum Pearling-Koaleszenz-Zyklus in Kap. 5.2.3 ergibt sich ausgehend von einer globalen Bifurkation in der Nähe der Sattel-Knoten-Bifurkation ein Ast mit zeitperiodischen Lösungen, die einen Haft-Schlupf-Zyklus durchlaufen (vgl. Abb. 6.5). Der Ursprung dieses Astes in der Nähe der Sattel-Knoten-Bifurkation suggeriert ein Potenzgesetz der Periode, das allerdings in Abb. 6.7 widerlegt wird.

liegen. Eine umfangreiche Analyse des topologischen Übergangs zwischen dem Falls des verbundenen und des nicht verbundenen Diagramms wird bspw. in [182] durchgeführt.

Die Dynamik im Bereich der bereits erwähnten Bifurkation bei  $\alpha_{\text{depin}} \approx 0,1926$  kann nun analog zur Pearling-Instabilität in Kap. 5.2.3 durch eine Zeitentwicklung der kritischen haftenden Tropfenlösung mit geringfügig vergrößerter Neigung überprüft werden: Ausgehend von Lösung (III) der Kontinuierung ergibt sich für eine vergrößerte Neigung  $\alpha \rightarrow 0,1934 \gtrsim \alpha_{\text{depin}}$  die in Abb. 6.5 gezeigte Dynamik. Der durch die Vorstrukturierung bereits deformierte ursprünglich stationäre Tropfen wird auf einer vergleichsweise großen

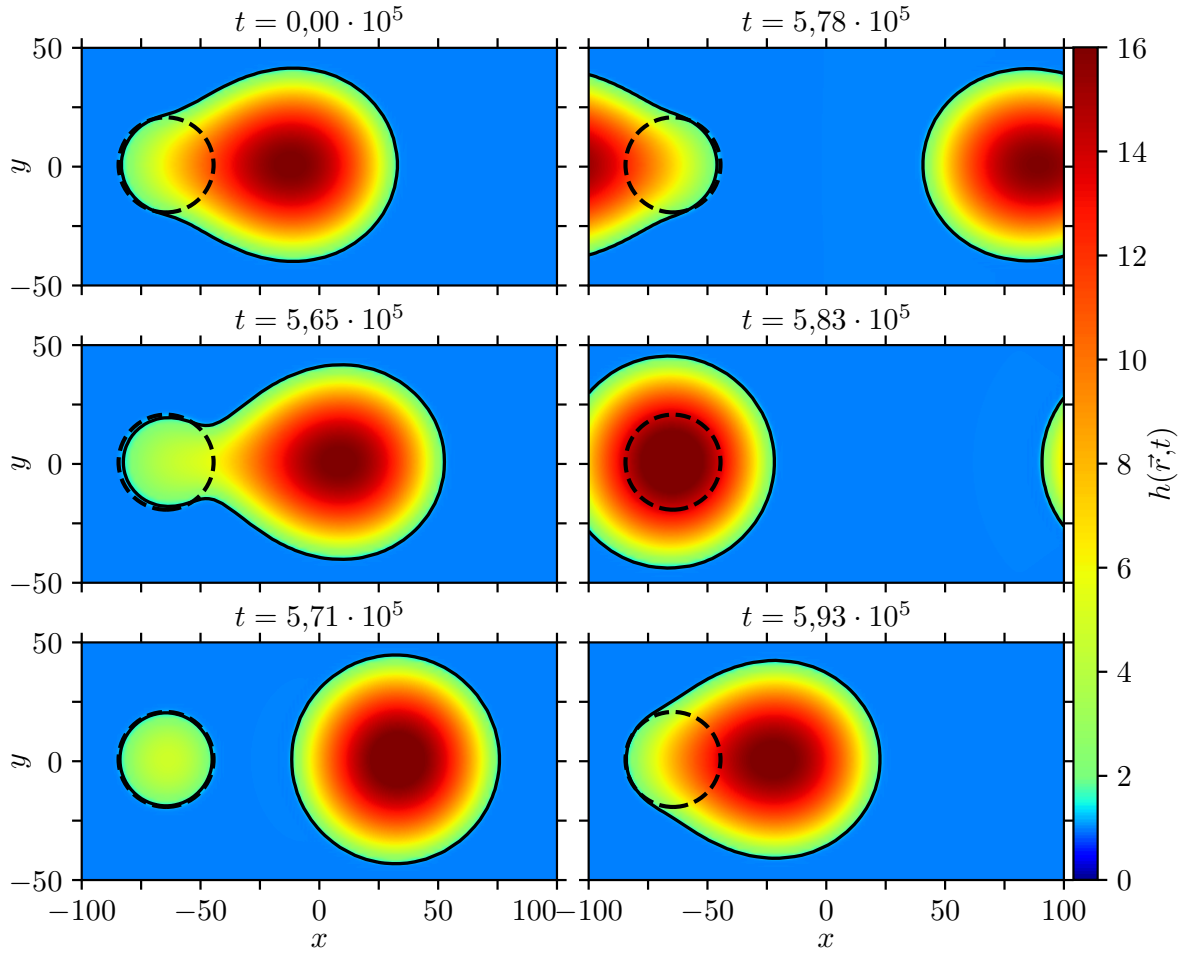


ABBILDUNG 6.5: Dynamik eines haftenden Tropfens jenseits der kritischen Neigung  $\alpha \rightarrow 0,1934 \gtrsim \alpha_{\text{depin}}$ . Nach einer verhältnismäßig langen Phase eines haftenden nicht stationären Tropfens bis  $t \gtrsim 5,65 \cdot 10^5$  folgt ein Enthaftern des Haupttropfens von der Benetzungsheterogenität. Nach dem der Tropfen das gesamte Gebiet durchlaufen hat, trifft er aufgrund der periodischen Ränder bei  $t \approx 5,78 \cdot 10^5$  erneut auf den hydrophilen Spot und haftet quasi-stationär an diesem, sodass sich insgesamt ein zeitperiodischer Haft-Schlupf-Zyklus ergibt.

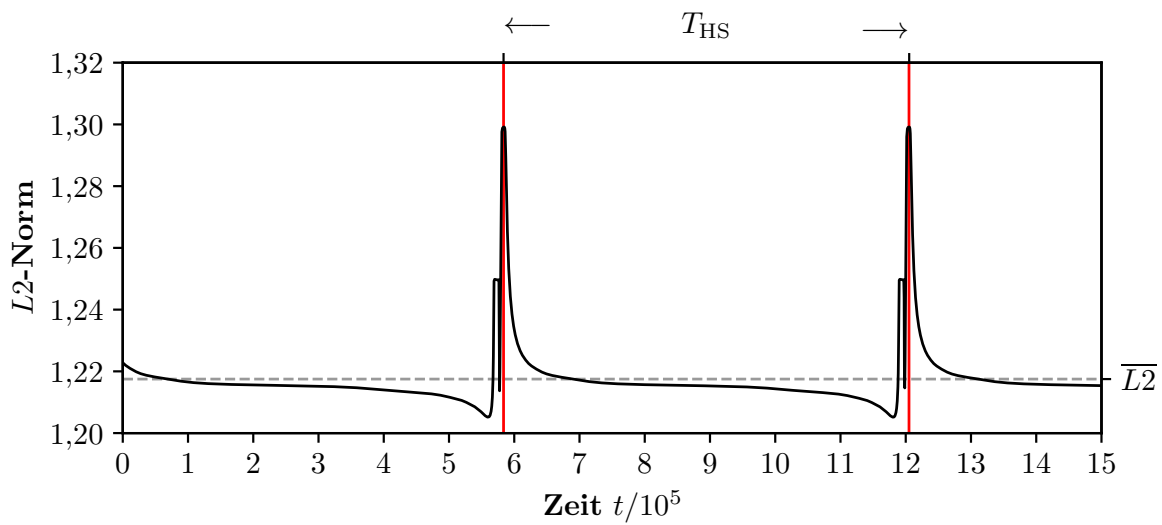


ABBILDUNG 6.6: Zeitlicher Verlauf der  $L_2$ -Norm (**schwarz**) während des Haft-Schlupf-Zyklus eines Tropfens mit Volumen  $V_T = 5 \cdot 10^4$  jenseits der kritischen Neigung. Die in den Höhenprofilen (s. Abb. 6.5) erkennbare Separation der Haft- und Schlupf-Phasen wird hier in den ausgedehnten Plateaus der  $L_2$ -Norm im Vergleich zu den charakteristischen Spitzen verdeutlicht. Anhand der ausgezeichneten Maxima kann eine eindeutige Periode  $T_{\text{HS}} \approx 6,21 \cdot 10^5$  ermittelt werden. Darüber hinaus ergibt sich ein zeitlicher Mittelwert  $\overline{L_2} \approx 1,218$  der  $L_2$ -Norm, der in grau gestrichelt dargestellt ist.



Zeitskala weiter in Richtung der Triebkraft elongiert. Die Verbindung zum hydrophilen Spot und die daraus resultierende Haft-Wechselwirkung nehmen dabei stetig ab, bis diese bei  $t \approx 5,65 \cdot 10^5$  ein kritisches Niveau unterschreiten. In der Folge kann ein *Depinning* (dt.: *Enthaften*) vom hydrophilen Spot und Rutschen des Haupttropfens bei  $t \gtrsim 5,65 \cdot 10^5$  beobachtet werden. Auf dem hydrophilen Spot bleibt dabei ein Flüssigkeitsfilm mit geringer mittlerer Höhe zurück. Der rutschende Tropfen bei  $t = 5,71 \cdot 10^5$  bewegt sich auf einem lokal homogenem Substrat und weist dabei aufgrund der verhältnismäßig geringen Neigung eine nahezu sphärische Form auf (vgl. Abb. 5.6 u. 5.7). Da auch für dieses System periodische Randbedingung in  $x$ -Richtung festgelegt werden, trifft der Haupttropfen, nach dem Durchlaufen des Gebiets bei  $t \approx 5,78 \cdot 10^5$  erneut auf den hydrophilen Spot und bedeckt diesen. Deformiert wird die zunächst sphärische Kappe wiederum ausschließlich durch die Wechselwirkung zwischen Kontaktlinie und Übergangsbereich der Heterogenität, sodass die Kontaktlinie bei vollständiger Bedeckung des Spots ( $t = 5,83 \cdot 10^5$ ) erneut kreisförmig ist. Im weiteren Verlauf kommt es erneut zu einer Wechselwirkung zwischen Heterogenität und hinterem Bereich des Tropfens bei  $t \approx 5,93 \cdot 10^5$  und das Höhenprofil wird abermals analog zur stationären Lösung deformiert.

Insgesamt ergibt sich so ein Haft-Schlupf-Zyklus (engl.: *stick-slip cycle*) mit einer klaren Trennung der Zeitskalen durch eine Größenordnung von 10: Für einen Zeitraum von  $t_{\text{Haft}} \approx 6 \cdot 10^5$  haftet der Tropfen – wenn auch nicht als stationärer Zustand – auf dem Spot. Nach Ablösen des Tropfens rutscht dieser für  $t_{\text{Schlupf}} \approx 4 \cdot 10^4$  auf dem lokal homogenen Substrat und geht dann wieder in den haftenden Zustand über. Berechnet man den zeitlichen Mittelwert  $\overline{L2}$  der  $L2$ -Normen dieser Lösungen für verschiedene Neigungen, ergibt sich der in Abb. 6.5 dargestellte zeitperiodische Ast. Insgesamt entspricht die Position  $\alpha_{\text{depin}}$  der Sattel-Knoten-Bifurkation also einer kritischen maximalen Neigung für haftende Tropfen mit fixiertem Volumen  $V_T$ . Überschreitet die Neigung und damit die Triebkraft diesen kritischen Wert, kann eine Depinning-Instabilität beobachtet werden. Eine Multistabilität und Hysterese von stationärem sowie zeitperiodischem Ast können im Unterschied zur Pearling-Instabilität im Rahmen der numerischen Fehler nicht eindeutig ermittelt werden.

Analog zu dem in Kap. 5.2.3 analysierten Pearling-Koaleszenz-Zyklus hängt die Periode  $T_{\text{HS}}$  maßgeblich von der Länge  $l_x$  des Gebiets ab. Diese Abhängigkeit bezieht sich allerdings ausschließlich auf die deutlich kürzere Zeitskala  $t_{\text{Schlupf}}$ , sodass die gefundene Dynamik weitestgehend unabhängig vom numerischen Gebiet ist. Betrachtet man die Dynamik für große Neigungen, verändert sich diese qualitativ nicht. Die mittlere  $L2$ -Norm, die im Bereich der Bifurkation noch deutlich ansteigt, bleibt für steigende Winkel nahezu konstant. Die Dynamik während des Zyklus – d.h. die morphologische Änderung des Höhenprofils – hängt demnach in der Nähe der kritischen Werts noch maßgeblich von der Neigung ab, bleibt allerdings für große Triebkräfte weitestgehend konstant. Eine Periodenverdopplung vergleichbar zu den Ergebnissen in Kap. 5.2.3 kann – zumindest für die hier analysierten Neigungen – nicht gefunden werden. Vielmehr ist zu erwarten, dass es für deutlich größere Winkel, vergleichbar zu  $\alpha_{\text{pearl}}$ , zu Überlagerungen von Pearling- und Depinning-Instabilität kommt, die in diesem Rahmen allerdings nicht weiter betrachtet werden sollen. Die in Abb. 6.6 definierte Periode  $T_{\text{HS}}$  kann des Weiteren analog zu Abb. 5.13 und 5.15 quantitativ

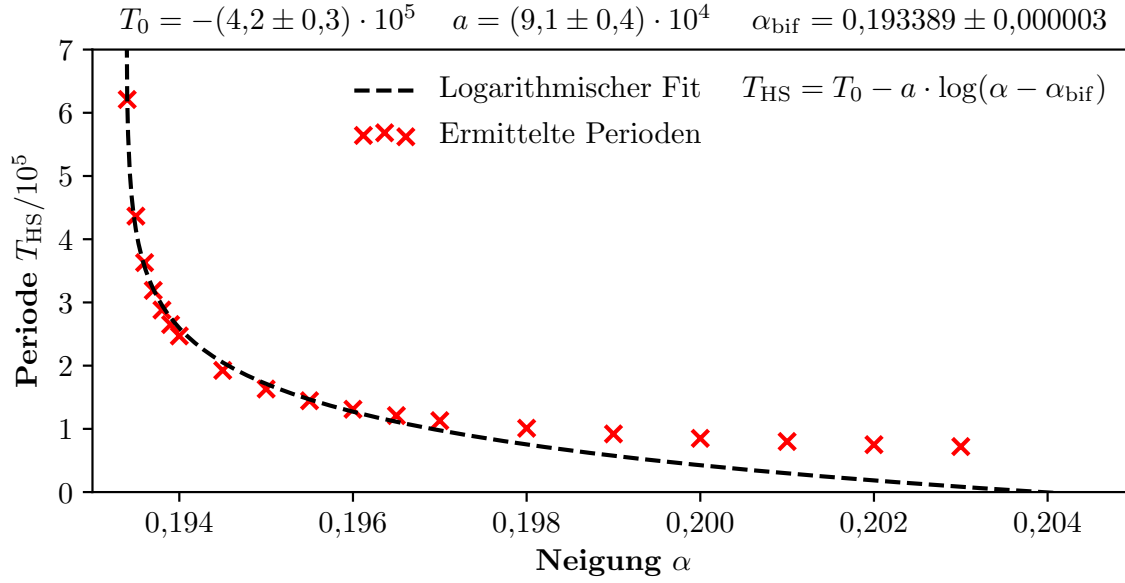
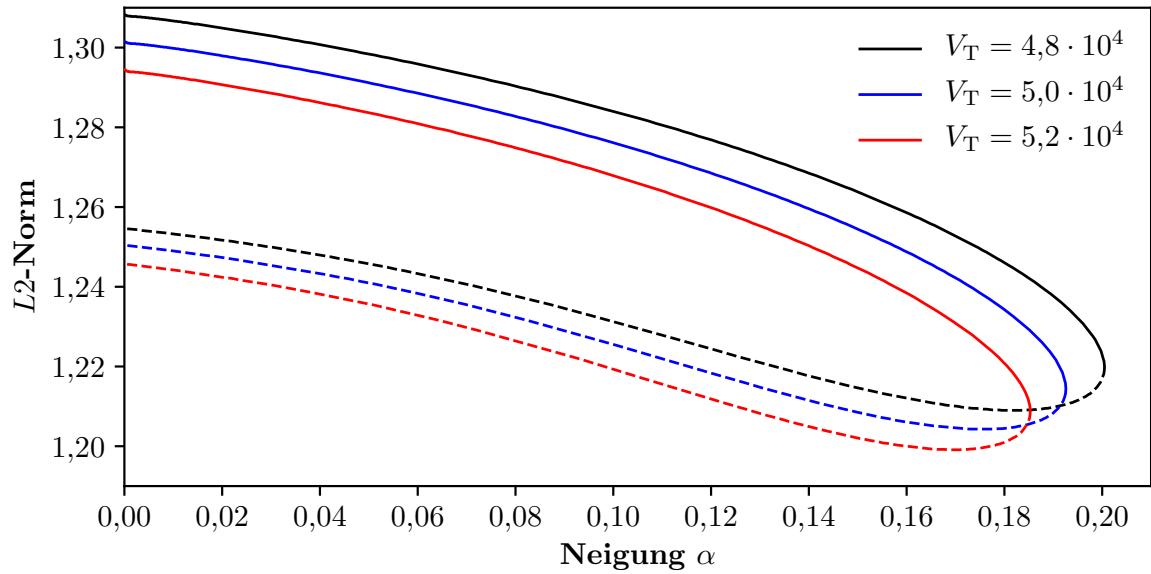


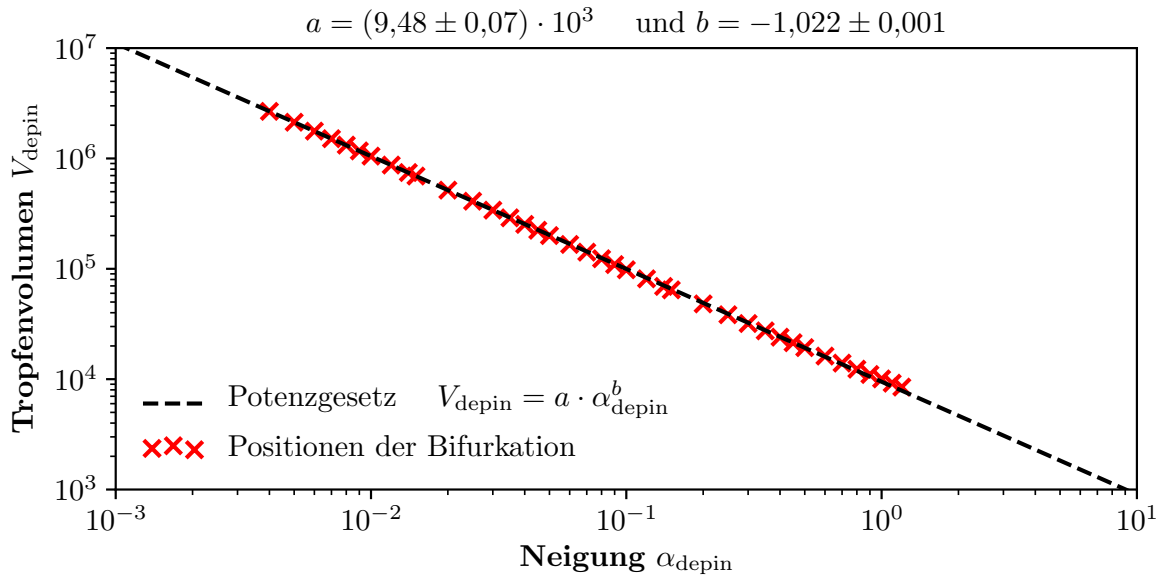
ABBILDUNG 6.7: Perioden (×) des zeitperiodischen Haft-Schlupf-Astes für kleine Neigungen. Die funktionale Abhängigkeit der Perioden kann vergleichbar mit dem Pearling-Koaleszenz-Zyklus (s. Abb. 5.15) durch eine logarithmische Funktion beschrieben werden, sodass eine homokline Bifurkation bei  $\alpha_{\text{bif}}$  angenommen werden kann. Auch hier ergibt sich damit  $T_{\text{HS}} \rightarrow \infty$  für  $\alpha \searrow \alpha_{\text{bif}} \approx 0,19339$  sowie eine Abweichung vom logarithmischen Verhalten für große Neigungen.

für verschiedene Neigungen analysiert werden (s. Abb. 6.7). Wie die logarithmischen Zusammenhänge zeigen, weisen die Periode  $T_{\text{per}}$  der Pearling-Koaleszenz-Zyklen und Periode  $T_{\text{HS}}$  der Haft-Schlupf-Zyklen die gleiche funktionale Abhängigkeit auf. In der Größenordnung unterscheiden sich beide Perioden allerdings deutlich um etwa einen Faktor 10. Da auch die Haft-Schlupf-Dynamik den charakteristischen logarithmischen Verlauf zeigt, kann auch hier die zugrunde liegende globale Bifurkation als homokline Bifurkation angenommen werden. Da diese allerdings zwangsläufig auf dem instabilen Lösungsast lokalisiert ist, ist von einem sehr schmalen multistabilen Bereich auszugehen, der im Rahmen der angewandten Numerik nicht eindeutig auflösbar ist. Auch die geringe aber signifikante Abweichung zwischen  $\alpha_{\text{depin}} \approx 0,19257$  aus der numerischen Kontinuierung und  $\alpha_{\text{bif}} \approx 0,19339$  aus der Dynamik in Zeitsimulationen weisen auf eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der numerischen Methoden und einen relativen Fehler von 0,4 % hin. Eine Lokalisation der globalen Bifurkation auf der Sattel-Knoten-Bifurkation würde im Gegenzug auf eine *SNIPER-Bifurkation* (Kurzform von **S**addle-**N**ode **I**nfinite-**PER**iodic **B**ifurcation) hindeuten [97, 168]. Der für diese charakteristische Zusammenhang gemäß  $T_{\text{HS}} \sim (\alpha - \alpha_{\text{bif}})^{-1/2}$  kann an dieser Stelle allerdings im Unterschied zu den eindimensionalen Ergebnissen in [182] eindeutig ausgeschlossen werden.

Zur Quantifizierung der gefundenen Ergebnisse für verschiedene Tropfenvolumina und der damit verbundenen Vorhersage eines möglichen statistischen Verhaltens durch ein Potenzgesetz wird das Bifurkationsdiagramm der stationär haftenden Tropfen in Abb. 6.4 für verschiedene Werte von  $V_{\text{T}}$  berechnet und in Abb. 6.8 zusammengefasst. Betrachtet man die resultierenden Kurven, zeigt sich ein zur Pearling-Instabilität (vgl. Abb. 5.6) analoges Verhalten: Vergrößert man das Volumen eines Tropfens unter Fixierung der übrigen Parameter, verschiebt sich die kritische Neigung  $\alpha_{\text{depin}}$  zu kleineren Werten – und entspricht



ABILDUNG 6.8: Bifurkationsdiagramm eines haftenden Tropfens in der Neigung  $\alpha$  für verschiedene Volumina  $V_T$ . Topologisch bleiben die Kurven unter geringfügiger Variation des Volumens äquivalent. Mit steigendem Tropfenvolumen (*schwarz*  $\rightarrow$  *blau*  $\rightarrow$  *rot*) verringert sich die kritische Neigung, sodass für größere Tropfen ein Enthafter bei kleineren Neigungen zu erwarten ist.



ABILDUNG 6.9: Zusammenhang zwischen kritischem Tropfenvolumen  $V_{\text{depin}}$  und kritischer Neigung  $\alpha_{\text{depin}}$  bzgl. der Depinning-Instabilität. Die charakteristischen Bifurkationen ( $\times$ ) folgen einem fundamentalen Potenzgesetz (*schwarz* gestrichelt), das die  $(\alpha, V_T)$ -Ebene in eine Phase haftender Tropfen unterhalb der Kurve und eine Phase zeitperiodischer Lösungen oberhalb der Kurve unterteilt. Erwartungsgemäß können auf Substraten mit geringerer Neigung Tropfen mit größeren Volumina stabil haften.

damit dem zu erwartenden Verhalten. Die Topologie der Kurve im  $(\alpha, L_2)$ -Diagramm bleibt – für die hier gezeigte Variation – dabei unverändert. Wie bereits beschrieben, ändert sich die Topologie des Diagramms allerdings, falls das Verhältnis zwischen Tropfengröße und Durchmesser des hydrophilen Spots deutlich variiert wird. Eine Analyse der charakteristischen Sattel-Knoten-Bifurkation über ein breites Spektrum von Tropfenvolumina bei fester Geometrie des Spots und Strukturamplitude zeigt allerdings, dass die kritische Neigung

und das kritische Volumen nicht von den topologischen Übergängen der restlichen lineare instabilen Äste beeinflusst wird. Überträgt man die gefundenen Werte in ein Diagramm in der  $(\alpha, V_T)$ -Ebene (s. Abb. 6.9), zeigen sich demnach keinerlei Übergänge, sodass ein fundamentales Potenzgesetz vergleichbar zu Abb. 5.16 determiniert werden kann. Die Betrachtung der korrespondierenden experimentellen Analysen zeigt ebenfalls Potenzgesetze bzgl. der kritischen Neigung von haftenden Tropfen [19, 93, 148]. Diese liefern im Vergleich allerdings – wie darüber hinaus in [19] angedeutet – kein eindeutiges Ergebnis. Für reale Systeme ist der Übergang scheinbar von komplexerer Natur, sodass sich je nach Betrachtung verschiedene Potenzgesetze ergeben.

### 6.1.2 Einfluss der Strukturamplitude

Wie bereits erläutert, hat der Durchmesser des hydrophilen Spots keinen signifikanten Einfluss auf das in Abb. 6.9 dargestellte Potenzgesetz. Ein weiterer freier Parameter, der die gefundene Gesetzmäßigkeit mutmaßlich beeinflussen kann, ist die Strukturamplitude  $\xi$ . Um die Allgemeingültigkeit der Ergebnisse zu untersuchen, kann der Zusammenhang zwischen kritischer Neigung und kritischem Volumen daher für verschiedene Werte von  $\xi$ , d.h. verschiedene Unterschiede in der Benetzbarkeit, ermittelt werden. Für Systeme mit Werten zwischen  $\xi = 0,1$  und dem bereits untersuchten Fall  $\xi = 1,0$  ergeben sich damit die Kurven in Abb. 6.10. Betrachtet man zunächst die Verläufe der Daten und funktionalen Zusammenhänge, zeigen sich über das gesamte analysierte Spektrum qualitativ äquivalente Ergebnisse. Lediglich für Strukturamplituden mit  $\xi \lesssim 0,3$  ergibt sich eine Abweichung im Bereich kleiner Tropfenvolumina, die allerdings im Bezug auf das zugrunde liegende physikalische System von untergeordneter Rolle sind und daher aus dem Fit ausgeschlossen werden. Die Fit-Funktionen verlaufen in der doppelt-logarithmischen Darstellung weitestgehend parallel, sodass die Potenz  $b_\xi$  im Wesentlichen unabhängig von der Strukturamplitude erscheint. Die parallele Verschiebung hin zu größeren Tropfenvolumina für steigende Amplituden entspricht dem erwarteten Verhalten und ist mit Koeffizienten  $a_\xi$  verknüpft. Die in der eingesetzten Tabelle sowie in Abb. 6.11 visualisierten Koeffizienten quantifizieren die bereits beschriebene Tendenz – dabei werden die Ergebnisse der zweidimensionalen Tropfen durch die der eindimensionalen Streifen ergänzt.

Besonders für die Streifenlösungen zeigt sich ein konstanter Verlauf der Potenz  $b_\xi$  sowie ein linearer Anstieg des Koeffizienten  $a_\xi$ , der im Wesentlichen die parallele Verschiebung bestimmt. Für die zweidimensionalen Tropfenlösungen ergibt sich ein analoger Verlauf beider Größen. An dieser Stelle können allerdings leichte Abweichungen vom linearen Verhalten des Faktors  $a_\xi$  für große Amplituden festgestellt werden. Auch die Potenz zeigt deutlichere Abweichungen von einem konstanten Wert, die allerdings maximal  $\pm 4\%$  betragen.

### 6.1.3 Elongierte haftende Tropfen

Wie bereits durch die numerischen Kontinuierungen im Volumen (s. Abb. 6.3) und in der Neigung (s. Abb. 6.4) auf einem verhältnismäßig kleinen Gebiet mit  $l_x = 2l_y = 200$  angedeutet, ergeben sich auch für die haftenden Tropfen elongierte Höhenprofile.

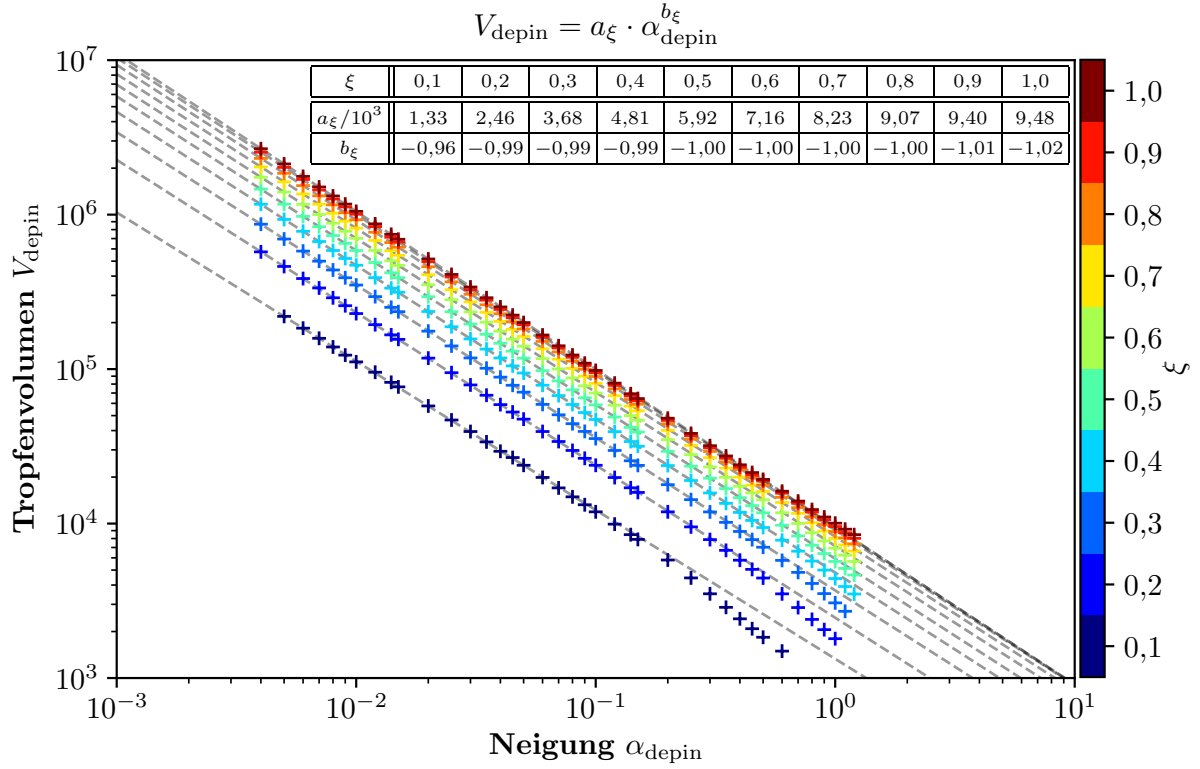


ABBILDUNG 6.10: Potenzgesetz der Depinning-Instabilität für zweidimensionale Tropfen unter Variation der Strukturamplitude  $\xi$ . Der qualitative Verlauf der Kurven bleibt für alle betrachteten Strukturamplituden äquivalent. Die Potenz  $b_{\xi}$  der Fit-Funktion weicht lediglich im Bereich kleiner bzw. großer Amplituden von einem mittleren Wert  $b_{\xi} \approx -1,00$  ab. Im Wesentlichen bewirkt die Erhöhung der Amplitude eine parallele Verschiebung, die sich im Koeffizienten  $a_{\xi}$  manifestiert.

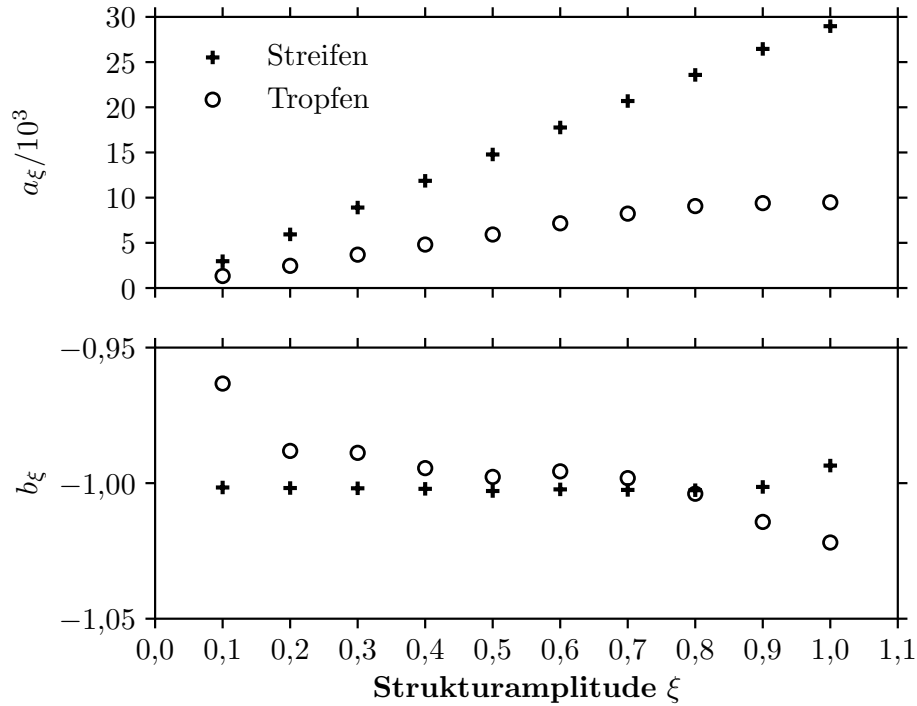


ABBILDUNG 6.11: Koeffizienten der Potenzgesetze von Streifen (+) und Tropfen (O) in Abhängigkeit der Strukturamplitude  $\xi$ . In beiden Fällen bleibt die Potenz im Wesentlichen um einen mittleren Wert  $b_{\xi} \approx -1,00$  konstant und der Koeffizient  $a_{\xi}$  zeigt einen linearen Anstieg mit der Amplitude. Für die zweidimensionalen Tropfen zeigt sich eine deutlichere Abweichung von diesem Verhalten im Bereich sehr kleiner sowie großer Werte von  $\xi$ .

Um die wesentlichen Aspekte dieser Lösungen herauszustellen, wird im Folgenden eine Kontinuierung auf einem in der Länge erweiterten Simulationsgebiet mit  $l_x = 4l_y = 400$  analog zu Kap. 5.2.5 analysiert. Da die betreffenden Lösungen allerdings mehrfach linear instabil sind – d.h. mehr als ein Eigenwert hat einen positiven Realteil, sind diese im Unterschied zu den elongierten rutschenden Tropfen in statistischen Tropfenensembles nicht zu erwarten und sollen daher an dieser Stelle nur oberflächlich betrachtet werden.

Um für das hier gewählte Tropfenvolumen  $V_T = 6,2 \cdot 10^4$  ein zusammenhängendes Bifurkationsdiagramm mit verbundenen Teilästen zu erhalten, wird der Durchmesser des hydrophilen Spots im Vergleich zu Abb. 6.4 auf  $2R = 80$  verdoppelt. Der ruhende sphärische Tropfen für  $\alpha = 0,0$  ist somit nur geringfügig größer als der Bereich erhöhter Benetzbarkeit. Neigt man das Substrat, deformiert sich auch dieser Tropfen, sodass die  $L_2$ -Norm monoton abfällt (s. Abb. 6.12). Für das hier untersuchte System ergibt sich ebenfalls eine charakteristische Sattel-Knoten-Bifurkation, die den Übergang zur Depinning-Instabilität bei  $\alpha_{\text{depin}} \approx 0,3350$  determiniert. Das Höhenprofil (I) des kritisch haftenden Tropfens weist allerdings aufgrund des deutlich vergrößerten hydrophilen Spots eine verglichen mit Abb. 6.4 veränderte Morphologie auf. Der hier betrachtete Fall entspricht daher im Wesentlichen Heterogenitäten, die eine im Vergleich zu den betrachteten Tropfen ähnliche Größe besitzen. Dabei sei erwähnt, dass eine veränderte Geometrie – zumindest für hinreichend große Strukturamplituden – keinen Einfluss auf die in Abb. 6.10 ermittelten Potenzgesetze hat. Im Anschluss an den linear stabilen Teilast ergibt sich analog zu Abb. 6.3 eine Kaskade aus Sattel-Knoten-Bifurkationen. Die linear instabilen Lösungen entsprechen dabei einer wachsenden Kette aus kleineren Tropfen, die durch schmale Verbindungen interagieren und entgegen der Triebkraft fixiert sind. Dabei entspricht jede zweite Sattel-Knoten-Bifurkation einer Elongation um einen weiteren Tropfen. So weist bspw. die Lösung (II) an der dritten Bifurkation einen weiteren Tropfen und die Lösung (III) an der fünften Bifurkation zwei weitere Tropfen auf. Für die hier gewählte Gebiet sind so insgesamt fünf Tropfen im Höhenprofil (IV) möglich, bevor bei größeren Neigungen eine Wechselwirkung über die periodischen Ränder stattfindet. Dabei geht die Lösung in einen in  $x$ -Richtung ausgerichteten modulierten Streifen über. Insgesamt weisen die hier gefundenen Höhenprofile und Bifurkationsdiagramme eine deutliche Analogie zu vergleichbaren Ergebnissen eines Modell des tropfenden Wasserhahns auf [35, 36].

#### 6.1.4 Kondensation & quasi-stationäre Tropfen

Um abschließend analog zu Kap. 5 das statistische Verhalten von Ensembles haftender Tropfen analysieren zu können, wird das in den vorherigen Kapiteln untersuchte System unter dem Einfluss einer endlichen Kondensationsrate  $\beta_{\text{KE}} \neq 0$  betrachtet. Diese Erweiterung ist unter anderem sinnvoll, da ein zu Kap. 5.3 analoges System trotz Benetzungsheterogenität durch die Dynamik der rutschenden Tropfen dominiert ist. Dies wird bereits in der Zeitsimulation in Abb. 6.5 erkennbar: Tropfen, die nur geringfügig größer sind als das kritische Volumen  $V_{\text{depin}}$  werden keinen Beitrag zu einer möglichen Statistik haftender Tropfen liefern. Da des Weiteren stets  $V_{\text{pearl}} \gg V_{\text{depin}}$  gilt, wird die Verteilung der Tropfenvolumina nicht durch die hydrophilen Spots beeinflusst. Eine

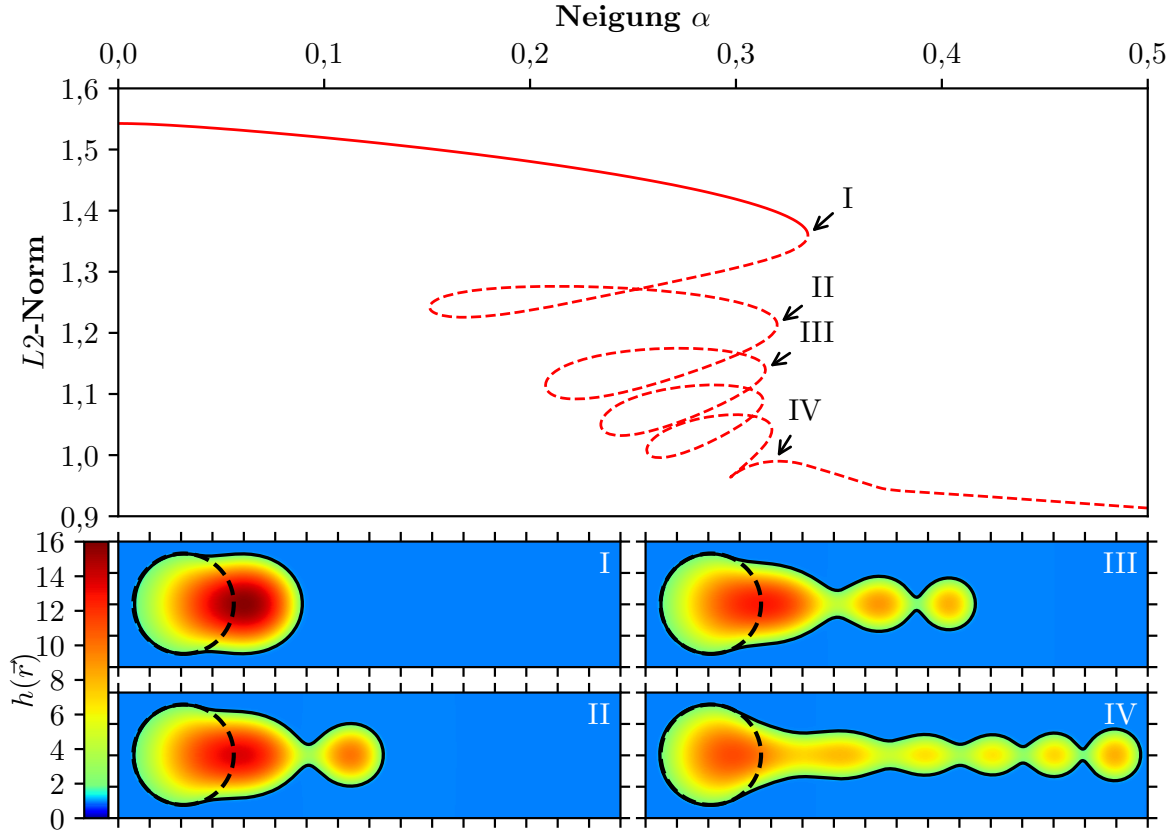


ABBILDUNG 6.12: Bifurkationsdiagramm (oben) und Höhenprofile (unten) elongierter haftender Tropfenlösungen mit Volumen  $V_T = 6,2 \cdot 10^4$  auf einem vergrößerten Gebiet mit  $l_x = 4l_y = 400$  und einem hydrophilen Spot mit Durchmesser  $2R = 80$  sowie Strukturamplitude  $\xi = 1,0$ . Aufgrund der hier gewählten Geometrie ist das Bifurkationsdiagramm im Unterschied zu Abb. 6.4 durch eine zusammenhängende Kurve gegeben. Ausgehend von linear stabilen haftenden Tropfenlösungen (I) mit kritischer Neigung bei  $\alpha_{\text{depin}} \approx 0,3350$  ergibt sich ein linear instabiler Teilast mit einer Kaskade aus Sattel-Knoten-Bifurkationen. Jede zweite Bifurkation entspricht dabei der Elongation des Tropfens um ein Maximum einer räumlich modulierten Kette: (II)  $\rightarrow$  (III)  $\rightarrow \dots \rightarrow$  (IV).

Kondensation der Flüssigkeit an den hydrophilen Spots wird dagegen eine statistische Analyse im Hinblick auf Tropfen mit  $V_T < V_{\text{depin}}$  ermöglichen. Bevor die Simulationen auf großen räumlichen Skalen in Kap. 6.2 betrachtet werden, wird das bekannte System eines einzelnen hydrophilen Spots mit Durchmesser  $2R = 40$  auf einem Gebiet mit  $l_x = 2l_y = 200$  und geneigtem Substrat mit  $\alpha = 0,3$  durch eine Kondensation mit verschiedenen Raten erweitert (s. Abb. 6.13). In  $x$ -Richtung werden dabei im Unterschied zu den bislang verwendeten periodischen Randbedingungen Neumann-Randbedingungen gewählt, sodass eine endliche Triebkraft einen Netto-Fluss über die Ränder zur Folge hat und Tropfen aus dem Gebiet rutschen können.

Ausgehend von einem flachen Film der Höhe  $h = h_A = 1$ , sodass  $V_T = L2 = 0$  kondensiert die Flüssigkeit aufgrund des veränderten Derjaguin-Drucks auf dem Bereich erhöhter Benetzbarkeit. Die Lokalisation der Kondensation wird dabei über das hier verwendete Modell in Gl. (2.68) direkt mit dem lokalen Druck  $\mathcal{P}(\vec{r})$  der Flüssigkeit in Verbindung gebracht. Das chemische Potential der Kondensation wird dabei im Folgenden stets zu  $\mu_{\text{KE}} = -5 \cdot 10^{-2}$  gewählt. Da das Höhenprofil (I) nach kurzer Zeit von dem eines homogenen Films abweicht, ergibt sich darüber hinaus – vor allem im Bereich der Kontaktregion – ein endlicher Laplace-Druck, der zusätzlich zu einer erhöhten Kondensation führt.

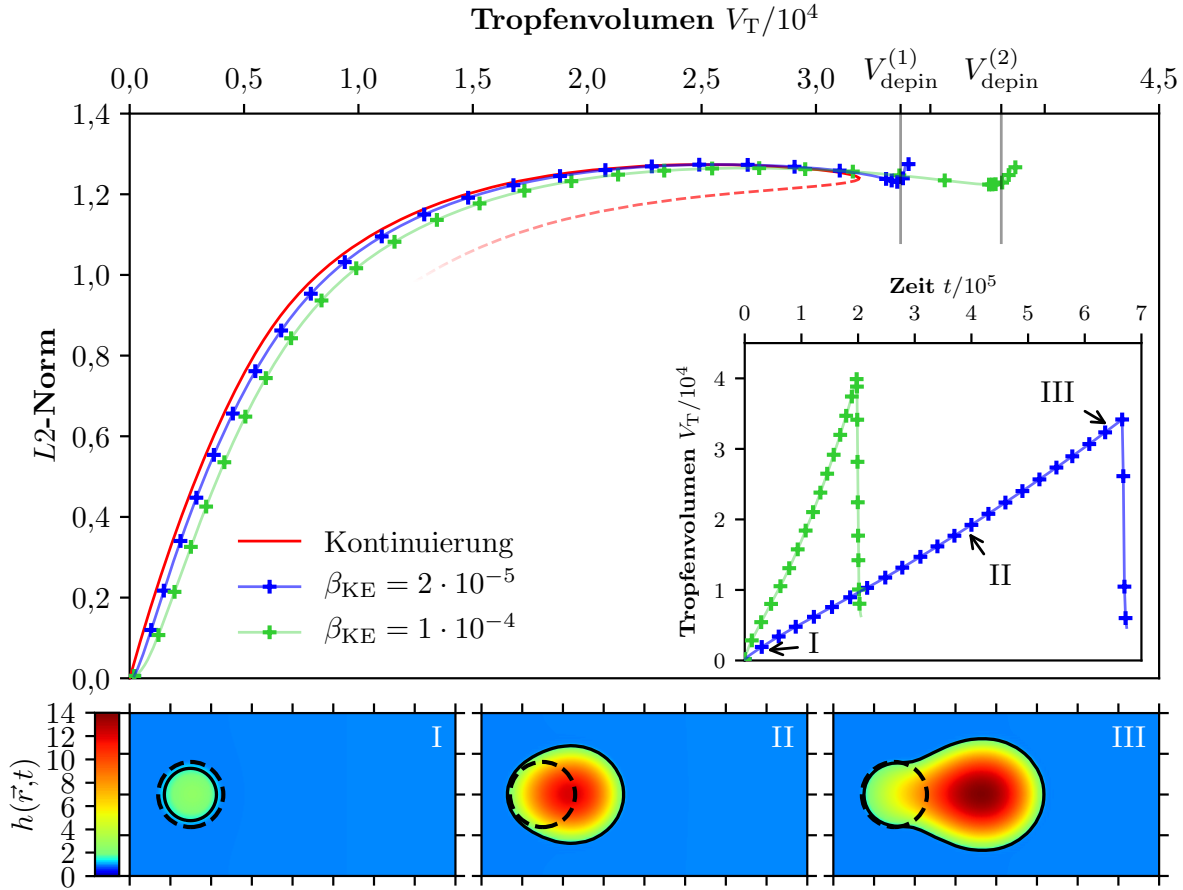


ABBILDUNG 6.13: Zeitentwicklung (unten) eines einzelnen haftenden Tropfens mit verschiedenen Kondensationsraten  $\beta_{KE} = 2 \cdot 10^{-5}$  (blau) und  $\beta_{KE} = 1 \cdot 10^{-4}$  (grün). In rot ist der stationäre Lösungsast der numerischen Kontinuierung eingezeichnet. Ausgehend von einem flachen Film mit  $h_0 = h_A = 1$ , sodass  $V_T = L2 = 0$ , steigt das Volumen überproportional mit der Zeit an. Dabei werden die quasi-stationären Höhenprofile (I)  $\rightarrow$  (II)  $\rightarrow$  (III) vergleichbar mit den Lösungen der Kontinuierung in Abb. 6.3 durchlaufen. Aufgrund der langen Zeitskala der Depinning-Instabilität ist das Enthaften des Tropfens bei gegenüber der Kontinuierung leicht vergrößerten Volumina  $V_{\text{depin}}^{(1)}$  und  $V_{\text{depin}}^{(2)}$  zu beobachten. Durch die Neumann-Randbedingungen fließt der Tropfen nach dem Enthaften aus dem Gebiet und das Tropfenvolumen fällt schnell ab.

Diese ist also stets im Bereich des Tropfens lokalisiert. Wählt man eine hinreichend kleine Kondensationsrate, d.h. bspw.  $\beta_{KE} = 2 \cdot 10^{-5}$ , durchläuft der Tropfen im Wesentlichen die stationären Lösungen (II,III) entlang des Astes der numerischen Kontinuierung im  $(V_T, L2)$ -Diagramm. Aufgrund der verhältnismäßig langsamen Dynamik wird dieses Verhalten als quasi-stationär bezeichnet und entspricht der in Abb. 5.37 betrachteten Entnetzung. Das Volumen des Tropfens zeigt dabei einen überproportionalen Anstieg in der Zeit. Überschreitet das Tropfenvolumen den kritischen Wert  $V_{\text{depin}} \approx 3,19 \cdot 10^4$ , benötigt der Prozess der Depinning-Instabilität zunächst eine Übergangszeit, bevor der Tropfen den Kontakt verliert und sich in positiver  $x$ -Richtung aus dem Simulationsgebiet bewegt. Der Übergang auf ein sphärisches Höhenprofil des rutschenden Tropfens ist durch einen charakteristischen Knick in der Kurve bei  $V_{\text{depin}}^{(1)} \approx 3,37 \cdot 10^4$  gekennzeichnet. Der Ausfluss des Tropfens über den Rand zeigt sich dann ebenfalls durch einen Knick in der  $V_T(t)$ -Kurve, der ein deutliches und relativ schnelles Absinken des Gesamtvolumens andeutet. Ursache für die Verschiebung zu größeren Tropfen volumina ist folglich die sehr lange Zeitskala des Enthaftens, die bereits in Abb. 6.5 quantifiziert wurde. Um die Kurven demnach weiter anzupassen müsste eine kleinere Kondensationsrate gewählt werden, sodass die Zeitskala



der Kondensation klein im Vergleich zu der erwähnten Skala der Depinning-Instabilität ist. Vergrößert man die Kondensationsrate dagegen auf  $\beta_{\text{KE}} = 1 \cdot 10^{-4}$ , bleibt die Dynamik qualitativ vergleichbar. Quantitativ zeigt sich erwartungsgemäß ein deutlich steilerer Anstieg des Volumens in der Zeit. Die Abweichung zwischen dynamischer Kurve und stationärem Ast im  $(V_{\text{T}}, L2)$ -Diagramm vergrößert sich mit der Kondensationsrate deutlich. Der für das System relevante Unterschied ist allerdings – bereits angedeutet – im Bereich der Depinning-Instabilität zu erkennen: Durch die beschleunigte Kondensation und die gleichbleibende Zeitskala während der Ablösung des Tropfens ist dieser Übergang zu deutlich größeren Werten  $V_{\text{depin}}^{(2)} \approx 3,81 \cdot 10^{-5}$  im Tropfenvolumen verschoben.

Für eine möglichst hohe numerische Effizienz insbesondere für die Simulation auf großen räumlichen und zeitlichen Skalen wird im Folgenden stets der Fall  $\beta_{\text{KE}} = 1 \cdot 10^{-4}$  betrachtet.

## 6.2 Ensembles aus haftenden Tropfen & Statistik

Führt man analog zu Kap. 5.3 Zeitsimulationen auf einem vergrößerten Gebiet mit  $l_x = l_y = 4000$  und verschiedenen fixierten Neigungen durch, können die selben statistische Analysen auf die resultierenden Ensembles aus haftenden und rutschenden Tropfen angewandt werden. Als Strukturfunktion wird eine zufällige Anordnung von  $N_S \approx 400$  hydrophilen Spots gemäß Kap. 6.1 mit dem Durchmesser  $2R = 40$  implementiert. Die Anfangsbedingung ist dabei jeweils durch einen Film der mittleren Höhe  $h_0 = 2,0$  gegeben, der zusätzlich zu dem additiven Rauschen eine räumliche Modulation deutlich größerer Wellenlänge erhält. Diese Erweiterung dient im Wesentlichen der Vermeidung einer gleichmäßigen Tropfenvolumenverteilung im Raum, die zusammen mit der Kondensation zu quasi-periodischen kollektiven Entheftungen der Tropfen in der Zeit führen würde. Die Modulation auf großer Skala induziert dagegen verschiedene Anfangsbedingungen an den hydrophilen Spots (s. Abb. 6.14, oben links), sodass ein kollektives Verhalten vermieden wird und das System hinreichend schnell in einen rein statistischen Zustand übergeht. Eine gegenüber dem homogenen Fall deutlich verlängerte Einschwingphase wird so vermieden. Des Weiteren wird am Rand in negativer  $x$ -Richtung ein Bereich eines homogenen Films mit  $h = h_A = 1$  implementiert, um ein Einfließen über den entsprechenden Rand aufgrund der Neumann-Randbedingungen zu vermeiden. Damit ist sichergestellt, dass das Gesamtvolumen des Systems ausschließlich durch die Kondensation und den Ausfluss in positiver  $x$ -Richtung bestimmt ist. Die Volumenerhaltung des in Kap. 5 betrachteten System ist somit nicht mehr explizit gegeben.

Die Zeitreihe in Abb. 6.14 zeigt die Dynamik für das oben beschriebene System für ein geneigtes Substrat mit  $\alpha = 0,5$ . Das Tropfenensemble wird in der ersten Phase analog zum Fall der homogenen Benetzbarkeit durch eine spinodale Entnetzung dominiert, sodass sich die Höhenprofile nicht wesentlich von den entsprechenden Lösungen in Abb. 5.33 unterscheiden. Bedingt durch die hydrophilen Spots ergeben sich bei  $t = 0,5 \cdot 10^4$  allerdings einige deutlich größere Tropfen auf den entsprechenden Bereichen erhöhter Benetzbarkeit, die kleinere Tropfen innerhalb der unmittelbaren Umgebung aufnehmen. Qualitativ deutlichere Unterschiede zeigen sich im Übergang von  $t = 3,5 \cdot 10^4$  auf  $t = 7,5 \cdot 10^4$ : Im Vergleich zum homogenen Fall ohne Kondensation wird an dieser Stelle deutlich, dass das Gesamtvolumen aufgrund der Kondensation zunimmt. In den darauf folgenden Zeitschritten zeigt sich darüber hinaus eine Bewegung der größeren Tropfen, sodass sich auch hier ähnliche Höhenprofile ergeben.

Für das hier betrachtete System werden in der Langzeitdynamik bei  $t = 46,0 \cdot 10^4$  allerdings zwei Effekte sichtbar: Zum einen ist ein steigender Gradient der Tropfenvolumina in  $x$ -Richtung erkennbar, der auf die Zunahme des individuellen Tropfenvolumens während der Bewegung durch das Gebiet und der nicht periodischen Ränder zurückzuführen ist. Zum anderen bleibt das Ensemble im Unterschied zum homogenen Fall durch eine relativ große Zahl verhältnismäßig kleiner Tropfen dominiert, die an den hydrophilen Spots heften. Das Heften der Tropfen kann an dieser Stelle nicht quantifiziert werden, manifestiert sich allerdings im späteren Verlauf im Zusammenhang zwischen Volumenverteilung und Depinning-Instabilität (s. Abb. 6.16). Betrachtet man neben den Höhenprofilen die

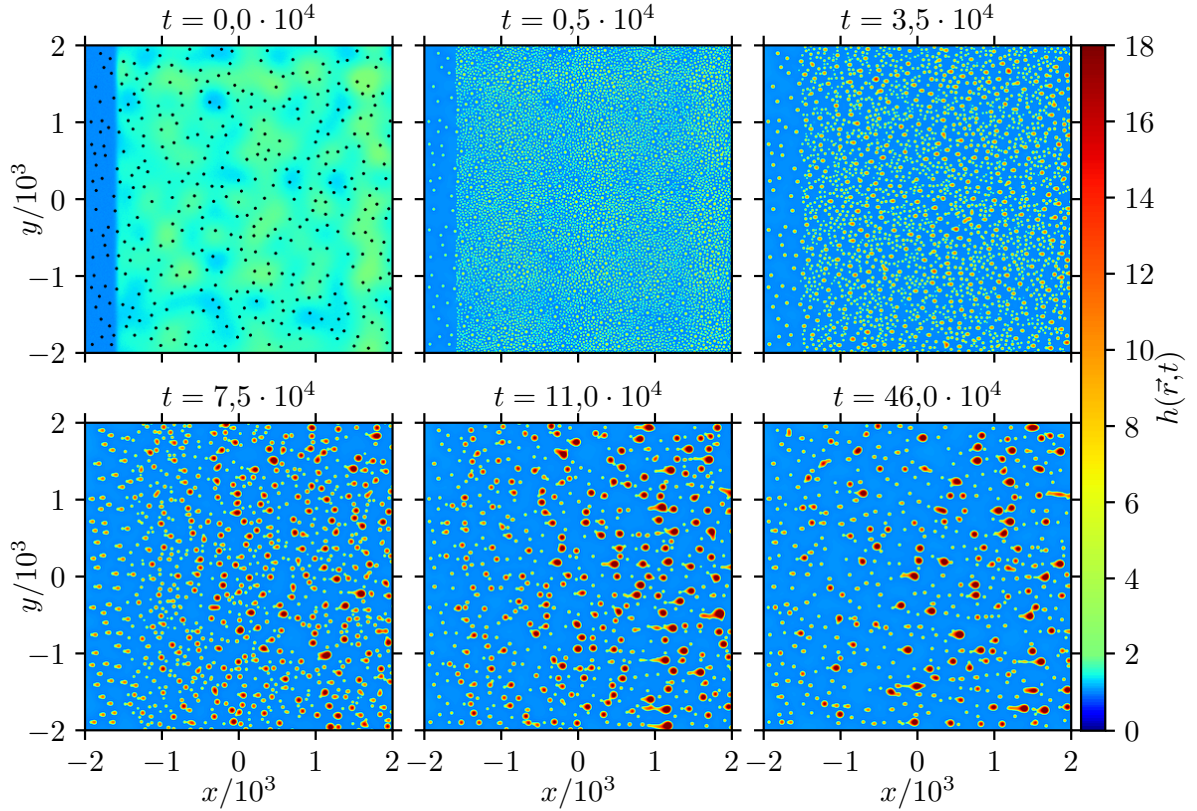


ABBILDUNG 6.14: Zeitentwicklung eines Tropfenensembles für  $\alpha = 0,5$  mit  $N_S \approx 400$  zufällig verteilten hydrophilen Spots – dargestellt links oben in **schwarz** – und endlicher Kondensationsrate  $\beta_{KE} = 1 \cdot 10^{-4}$ . Analog zu den Ensembles auf homogenen Substraten (vgl. Abb. 5.33) zeigt sich zunächst eine spinodale Entnetzung. Diese ist allerdings von den Bereichen erhöhter Benetzbarkeit beeinflusst, sodass an den Spots bei  $t = 0,5 \cdot 10^4$  vergrößerte Tropfen mit nicht bedeckten Umgebungen auftreten. Die Dynamik ab  $t = 7,5 \cdot 10^4$  ist von haftenden und rutschenden Tropfen sowie der Anfangsbedingung bestimmt. In der Langzeitdynamik ab  $t = 46,0 \cdot 10^4$  stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch einen Zyklus aus Kondensation, Haften und Rutschen dominiert ist. Im Vergleich zum homogenen Fall ergeben sich deutlich mehr Tropfen mit verhältnismäßig kleinem Volumen.

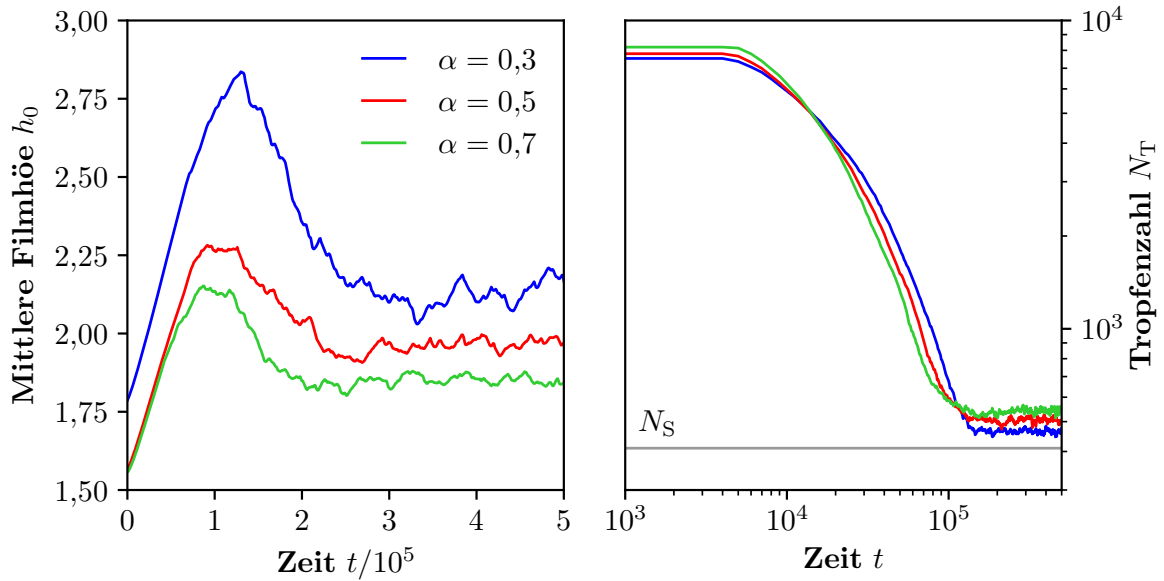


ABBILDUNG 6.15: Zeitliche Entwicklung der mittleren Filmhöhe  $h_0$  und Tropfenzahl  $N_T$  für verschiedene Neigungen  $\alpha = 0,3$  in **schwarz**,  $\alpha = 0,5$  in **blau** und  $\alpha = 0,7$  in **rot**. Die Anzahl  $N_S$  der hydrophilen Spots ist in grau dargestellt. Die erste Phase mit  $t \lesssim 1 \cdot 10^5$  ist für alle Neigungen durch die Kondensation und spinodale Entnetzung dominiert, sodass die mittlere Filmhöhe steigt und die Tropfenzahl abnimmt. In einer Übergangsphase beginnen die Tropfen aus dem Gebiet zu rutschen, infolgedessen  $h_0$  abnimmt, bis sich für  $t \gtrsim 3 \cdot 10^5$  für alle  $\alpha$  ein Gleichgewicht aus Kondensation und Ausfluss einstellt. Dieses ist für kleinere Neigungen durch eine kleinere Tropfenzahl und eine größere mittlere Filmhöhe charakterisiert.

zeitlichen Entwicklungen der mittleren Filmhöhe und der Tropfenzahl für verschiedene Neigungen  $\alpha = 0,3$ ,  $\alpha = 0,5$  und  $\alpha = 0,7$ , können die qualitativen Beobachtungen in einem ersten Schritt quantifiziert werden. Die mittleren Filmhöhen, die aufgrund der Anfangsbedingungen für kleine Zeiten leicht verschobene erscheinen, zeigen für alle Neigungen ein vergleichbares Verhalten: Aufgrund der oben beschriebenen Erweiterungen der Anfangsbedingungen ist die mittlere Filmhöhe zum Zeitpunkt  $t = 0,0 \cdot 10^4$  zunächst für die verschiedenen Fälle gegeneinander verschoben und entspricht nicht mehr dem zunächst angenommenen Wert  $h_0 = 2,0$  (s. Abb. 6.15). Dieser Umstand ist aufgrund der Zusammenwirkung von Kondensation und Ausfluss an den Neumann-Rändern allerdings für die Langzeitdynamik irrelevant. Der zeitliche Verlauf ist für alle Neigungen bis  $t \approx 10,0 \cdot 10^4$  durch einen überproportionalen Anstieg der mittleren Filmhöhe gekennzeichnet. Dieser kann durch den zunächst verschwindenden Ausfluss mit der Entwicklung des einzelnen Tropfens in Abb. 6.13 erklärt werden. Das globale Maximum der mittleren Filmhöhe kennzeichnet jeweils einen Übergang, der Dynamik im Zuge dessen der Ausfluss der rutschenden Tropfen am Rand bei  $x = +l_x$  die mittlere Kondensation überwiegt. Vergleichbar zu der ebenfalls dargestellten Tropfenzahl  $N_T$  stellt sich auch für die mittlere Filmhöhe für  $t \gtrsim 30,0 \cdot 10^4$  ein quasi-stationäres Verhalten ein. Das zunächst durch die endliche Kondensation und Neumann-Randbedingungen zeitliche variable Gesamtvolumen des Systems geht folglich in der Langzeitdynamik in ein quasi-stationäres Gleichgewicht aus Kondensation und Ausfluss über. Die Werte der entsprechenden Plateaus verhalten sich dabei abhängig von der Neigung gerade entgegengesetzt zu den Tropfenzahlen: Für Substrate mit geringer Neigung ist das Ensemble von wenigen größeren Tropfen dominiert. Die Anzahl  $N_S$  der hydrophilen Spots gibt dabei natürlich eine untere Schranke der Tropfenzahlen an, sodass die Differenz aus  $N_T$  und  $N_S$  die Zahl der rutschenden Tropfen nähert. Des Weiteren kann ein stabilisierender Effekt auf die Tropfenzahl beobachtet werden, sodass diese im Unterschied zu den Ensembles auf homogenen Substraten in der Langzeitdynamik nicht zu kleineren Werten tendiert. Dies ist mit einer Störung und Destabilisation elongierter Tropfen durch die Heterogenität zu erklären.

Berechnet für die Ensembles auf verschieden geneigten Substraten die individuellen Volumina und den korrespondierenden Kerndichteschätzer gemäß Kap. 5.3, ergeben sich die zeitlichen Entwicklungen der Tropfenvolumenverteilung in Abb. 6.16. Die ersten Phasen der Dynamik mit  $t \lesssim 1 \cdot 10^5$  sind dabei analog zu, homogenen Fall durch eine Verbreiterung der Verteilung zu größeren Volumina bestimmt. In der Langzeitdynamik stellt sich ein statistischer Zyklus aus Kondensation, Haften und Rutschen ein, der der Dynamik in Abb. 6.13 entspricht und die Volumenverteilungen stabilisiert. Für alle betrachteten Neigungen ergeben sich dabei zwei charakteristische Spitzen. Berechnet man die zeitlichen Mittelwerte und vergleicht die auftretenden Spitzen mit den vorhergesagten Werten  $V_{\text{depin}}$  und  $V_{\text{pearl}}$  der Potenzgesetze, wird ein direkter Zusammenhang zwischen der Breite der Verteilung im Bereich kleiner Volumina und dem Schwellwert der Depinning-Instabilität erkennbar: Da die Kondensation an den hydrophilen Spots kontinuierlich von einem nicht bedeckten Zustand bis hin zu einem kritisch haftenden Tropfen wirkt, ist die Verteilung nicht nach unten beschränkt. Zu größeren Volumina ergibt sich allerdings eine obere Schranke, die durch den jeweiligen kritischen Wert  $V_{\text{depin}}$  bestimmt ist. Das Überschreiten

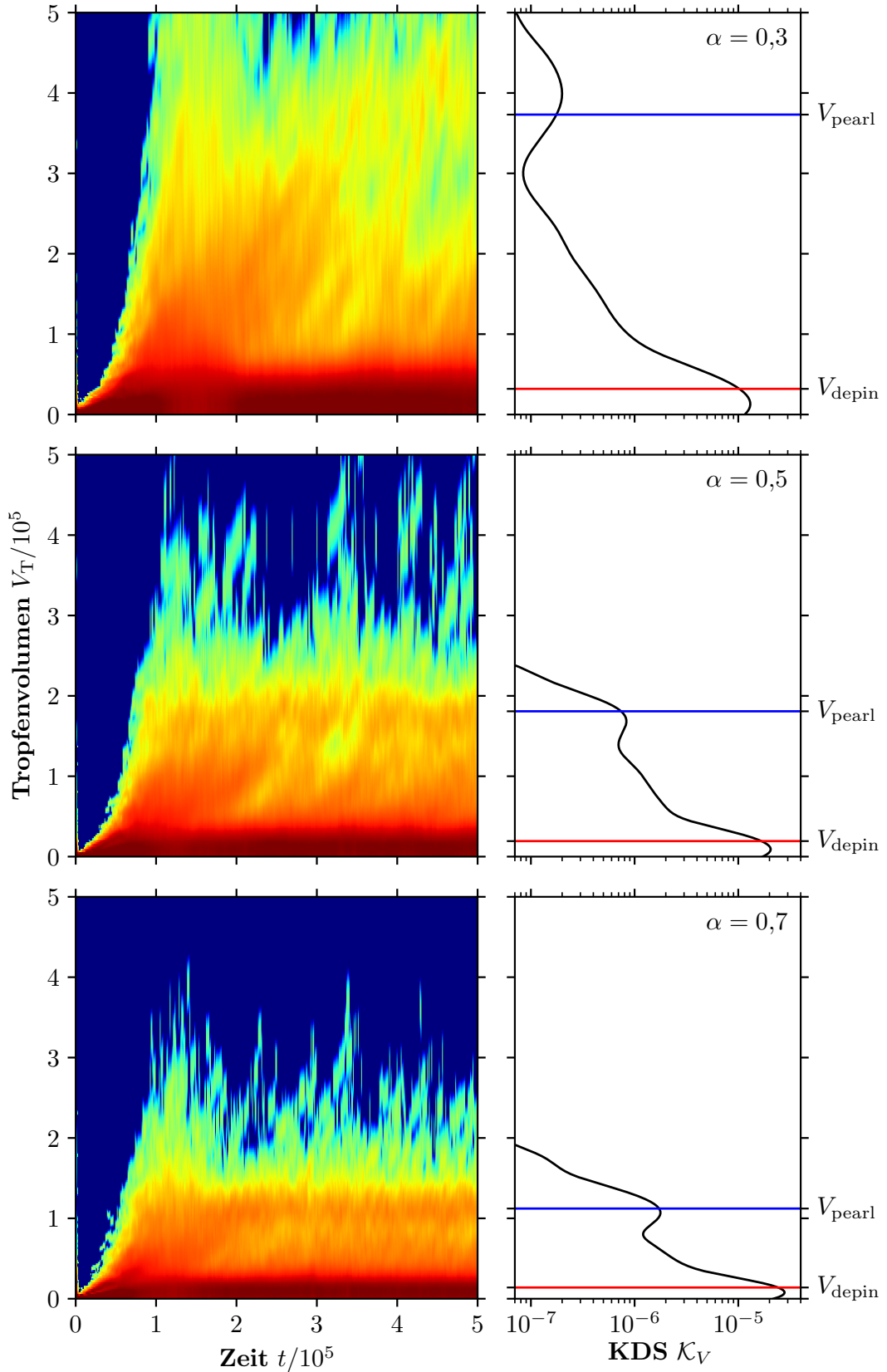


ABBILDUNG 6.16: Zeitliche Entwicklung des Kerndichteschätzers  $K_V$  der Tropfenvolumenverteilung für  $\alpha = 0,3$  (oben),  $\alpha = 0,5$  (Mitte) und  $\alpha = 0,7$  (unten) in logarithmischer Skala. Analog zum Fall eines homogenen Substrats (vgl. Abb. 5.35) ist das Ensemble in der initialen Phase der spinodalen Entnetzung von vielen Tropfen mit verhältnismäßig kleinen Volumina bestimmt. In der zeitlichen Entwicklung wird diese Verteilung bis  $t \approx 1,0 \cdot 10^5$  breiter und geht schließlich in einen quasi-stationäres Gleichgewicht über. Die zeitlichen Mittelwerte für  $4,5 \cdot 10^5 \lesssim t \lesssim 5,0 \cdot 10^5$  zeigen für alle untersuchten Neigungen zwei charakteristische Spitzen. Dabei ist die Spitze im Bereich kleiner Volumina mit dem kritischen Wert  $V_{\text{depin}}$  (rot) und die Spitze bei größeren Volumina mit  $V_{\text{pearl}}$  (blau) verknüpft. Für  $\alpha = 0,3$  ergibt sich eine Abweichung für die Pearling-Instabilität, die durch deformierte Tropfen in Abb. 6.17 erklärt werden kann.

der korrespondierenden Schwellwerte im Vergleich zur Pearling-Instabilität auf einem homogenen Substrat kann dabei mit der Verschiebung  $V_{\text{depin}} \rightarrow V_{\text{depin}}^{(2)}$  aufgrund der in Abb. 6.13 untersuchten Zeitskalen von Depinning-Instabilität und Kondensation erklärt werden. Der Zusammenhang zwischen kritischem Wert und Volumenverteilung bleibt allerdings für alle untersuchten Neigungen signifikant.

Betrachtet man die Verteilungen der Substrate mit  $\alpha = 0,5$  und  $\alpha = 0,7$  im Bereich größerer Volumina, zeigt sich eine weitere Spitze, die mit der zweiten Schranke  $V_{\text{pearl}}$  rutschender Tropfen in Zusammenhang gebracht werden kann. Natürlich verhalten sich die rutschenden Tropfen auf dem heterogenen Substrat vergleichbar zum homogenen Fall. Das Volumen dieser Tropfen wird also durch weitere Kondensation und Koaleszenz mit haftenden und anderen rutschenden Tropfen vergrößert, bis diese durch die Pearling-Instabilität oder angeregt durch einen hydrophilen Spot aufbrechen. Die obere Schranke der Volumina ist dabei wiederum durch den kritischen Wert  $V_{\text{pearl}}$  gegeben, der durch die Untersuchung einzelner Tropfen auf homogenen Substraten bzw. das korrespondierende Potenzgesetz vorhergesagt wird. Auch für diese Instabilität ist ein Überschreiten des Wertes erkennbar, das allerdings durch eine zur Depinning-Instabilität analoge Argumentation erklärt werden kann. Im Fall der niedrigsten Neigung lässt sich dieser Zusammenhang nicht eindeutig auflösen. Dies ist durch zwei Effekte begründbar: Zum einen ist die Anzahl der rutschenden Tropfen mit großen Volumina deutlich geringer als für die übrigen Fälle, sodass eine statistische Analyse und Kerndichteschätzung an Aussagekraft verliert. Zum anderen sind die mittleren Volumina in diesem Bereich verhältnismäßig groß im Vergleich zum mittleren Abstand der hydrophilen Spots, sodass vermehrt deformierte Tropfen auftreten, die mehrere Spots bedecken wie in Abb. 6.17 dargestellt.

Insgesamt unterstreichen die Analysen der Ensembles auf heterogenen Substraten die Vorhersagekraft beider Potenzgesetze. Dabei wird deutlich, dass die Ergebnisse der Pearling-Instabilität die Dynamik für geeignete Parameter auch in dem durch Kondensation und heterogene Benetzbarkeit erweiterten System statistisch signifikant vorhersagen.

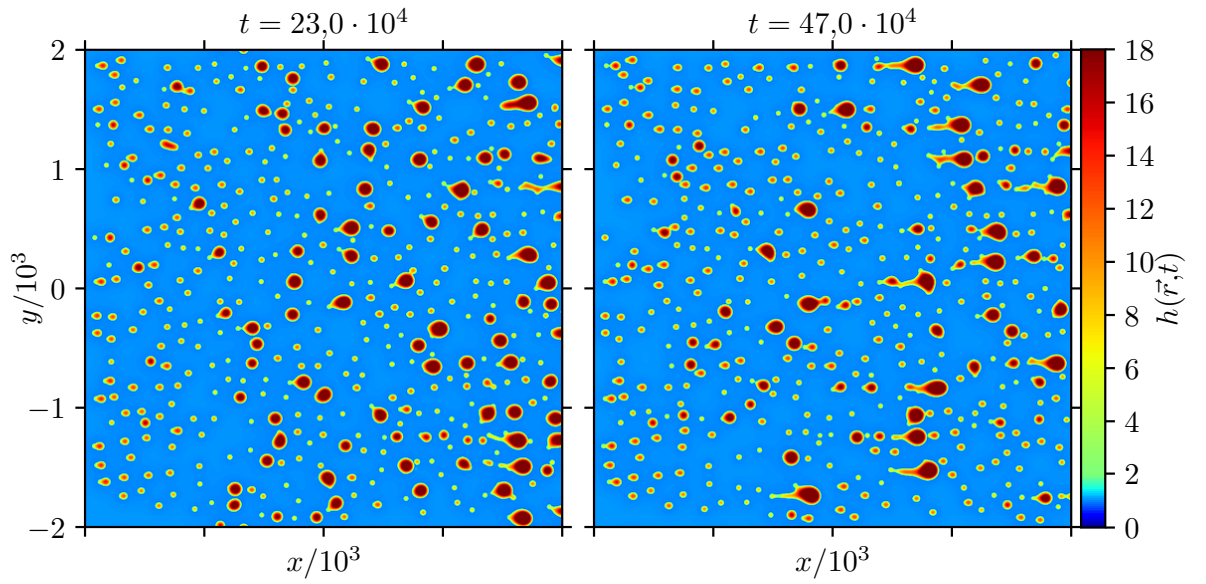


ABBILDUNG 6.17: Zeitentwicklung eines Tropfenensembles für  $\alpha = 0,3$  mit  $N_S \approx 400$  zufällig verteilten hydrophilen Spots und endlicher Kondensationsrate  $\beta_{KE} = 1 \cdot 10^{-4}$ . Analog zu Abb. 6.14 zeigt sich eine nach einer Einschwingphase eine stabile Gleichgewichtsdynamik bei  $t = 47,0 \cdot 10^4$ , die durch viele verhältnismäßig kleine haftende Tropfen charakterisiert ist. Im Unterschied zum Fall größerer Neigung ergeben sich allerdings deutlich weniger rutschende Tropfen mit großen Volumina. Darüber hinaus weisen diese eine im Vergleich zum mittleren Abstand der hydrophilen Spots große Ausdehnung auf, sodass meist mehrere Spots bedeckt und die Tropfen deformiert werden.





# KAPITEL SIEBEN

---

## Zusammenfassung & Fazit

” *Iucundi acti labores.*

*Dt.: Angenehm sind die getanen Arbeiten.* “

---

– MARCUS TULLIUS CICERO,

*De finibus bonorum et malorum,*  
45 v. Chr.

**I**n der vorliegenden Arbeit wurde beginnend mit Kap. 1 zunächst eine allgemeine Übersicht bisheriger Entwicklungen und Erkenntnisse der Hydrodynamik insbesondere im Bereich der Kapillarität und Benetzbarkeit gegeben. Dabei wurden zum einen die vorangegangenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse im Bezug auf physikochemisch getriebene Entnetzungsprozesse dargelegt und zum anderen das hier verwendete Dünnfilm-Modell motiviert. Letzteres wurde dann in Kap. 2 unter Berücksichtigung der relevanten physikalischen Aspekte resultierend in der Dünnfilm-Gleichung aus den Navier-Stokes-Gleichungen hergeleitet. Darüber hinaus wurden in Kap. 2.3 mit der Kontinuierung und der direkten Numerik, d.h. Zeitsimulation, zwei grundlegend verschiedenartige numerische Methoden vorgestellt und erläutert, die zur numerischen Rechnung im Ergebnisteil der Arbeit herangezogen wurden.

Bei der anschließenden nichtlinearen Analyse der zugrundeliegenden Gleichungen wird neben der Erstellung möglichst umfassender und prägnanter Phasendiagramme ein besonderes Augenmerk auf die effiziente Kombination der beschriebenen numerischen Herangehensweisen gelegt. Diese ermöglicht die Verknüpfung statischer und dynamischer Lösungen zur vollständigen Beschreibung der beobachteten Prozesse.

Beginnend mit dem einfachsten Fall eines horizontalen Substrats mit homogener Benetzbarkeit in Kap. 3 wurde das Dünnfilm-Modell zunächst auf Strukturbildungen in Form von Streifen- und Tropfenlösungen untersucht (s. Tab. 3.1 u. 3.2). Dabei wurden die allgemeinen Strukturen der korrespondierenden stationären Lösungen in Form von Bifurkationsdiagrammen dargestellt und vollständig durch Brechungen von Translations-, Rotations- und Spiegelsymmetrien im Zuge der Bifurkationen erklärt. Des Weiteren verifizieren analytische Ergebnisse zur linearen und schwach nichtlinearen Stabilitätsanalyse die Gültigkeit der numerischen Resultate im Bezug auf die Positionen und Normalformen der betreffenden Bifurkationen. Zentrale Ergebnisse dieses Kapitels sind die Energiediagramme in Abb. 3.21 und 3.24, die den Parameterraum der mittleren Filmhöhe in Bereiche spinodaler Entnetzung und Entnetzung durch Nukleation unterteilen. Die thermodynamische

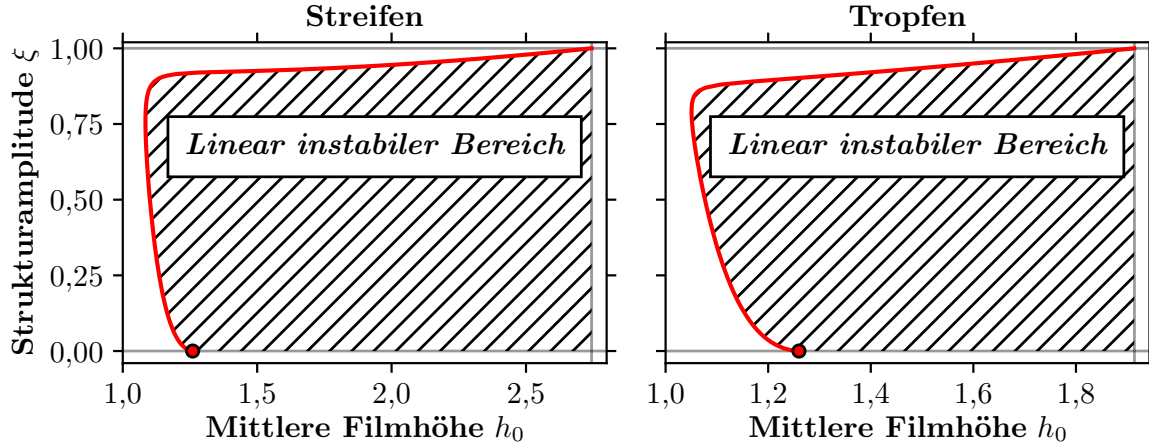


ABBILDUNG 7.1: Zusammenfassendes Stabilitätsdiagramm von zwei Streifen auf eindimensionaler (links) und vier Tropfen auf zweidimensionaler (rechts) Vorstrukturierung. Die aus der numerischen Kontinuierung determinierte Stabilitätsgrenze (rot) trennt dabei Phasen stabiler und gegenüber Koaleszenz instabiler Tropfen oder Streifen. Auffällig ist, dass eine Stabilisierung hin zu großen mittleren Filmhöhen, d.h. Volumina, erst oberhalb von einem Benetzungskontrast von etwa 80 % erreicht wird. Die für kleinere Strukturamplituden zunächst unerwartete Verkleinerung des stabilen Bereichs wird in Kap. 4.1 erläutert.

Freie Energie dient in diesem Rahmen als Kriterium für die Ljapunow-Stabilität des Systems, sodass sich Regime mit stabilen, metastabilen und instabilen Flüssigkeitsfilmen verschiedener Höhe ergeben. Die durch die numerische Kontinuierung berechneten linear instabilen Lösungsäste der Flüssigkeitsstrukturen determinieren dabei im spinodalen Fall Energiekaskaden der Entnetzungsprozesse, die abschließend durch Zeitsimulationen verifiziert wurden (s. Abb. 3.22 u. 3.24). In diesem Zuge wurde deutlich gemacht, dass die Symmetrien der stationären Lösungen deutlich weniger relevant für die beschriebenen Kaskaden sind, als die Anzahl der Tropfen oder Streifen. Auch in Bezug auf Entnetzungen durch Nukleation, wird die Relevanz der instabilen Lösungsäste deutlich: Diese definieren einen Schwellwert der Amplitude einer Störung und damit der korrespondierenden Energie, um ein Aufbrechen des flachen Films zu einem Streifen- oder Tropfenzustand zu induzieren.

Ausgehend von den bekannten linear instabilen Mustern wurde das System in Kap. 4 durch eine lokale Modulation der Benetzbarkeit erweitert, um die erwähnten Formationen aus mehreren Streifen oder Tropfen gezielt gegen die im Rahmen der Entnetzungsprozesse beobachtete Koaleszenz zu stabilisieren. Dabei wurden zunächst die Auswirkungen der expliziten Symmetriebrechung durch die Strukturfunktion in Form von topologischen Änderungen der Bifurkationsdiagramme dargestellt und analysiert. Durch Berechnung der linearen Stabilität konnte dann die stabilisierende Wirkung der Vorstrukturierung quantifiziert und in Stabilitätsdiagrammen gemäß Abb. 7.1 zusammengefasst und schlussendlich durch Zeitsimulationen verifiziert werden. In diesem Zuge unterteilt die Stabilitätsgrenze den durch Strukturamplitude und mittlere Filmhöhe aufgespannten Parameterraum in Bereiche linear stabiler und instabiler Systeme. Sowohl im Fall der quasi-eindimensionalen Streifenlösungen, als auch der Tropfenlösungen ist dabei für Vorstrukturierungen mit mehr als 80 % Benetzungskontrast eine signifikante Vergrößerung des stabilen Bereichs zu größeren Filmhöhen erkennbar. Unterhalb dieses Schwellwerts entsprechen die korrespondierenden stabilen Höhenprofile modulierten Filmen mit geringer Höhe und unterscheiden sich damit von den übrigen Lösungen mit ausgeprägter Kontaktlinie. In [80] werden diese

Unterschiede herausgestellt und darüber hinaus in Bezug auf die destabilisierenden Moden untersucht.

Die zweite Hälfte des Ergebnisteils dieser Arbeit ist auf Ebene der analysierten Dynamiken und der angewandten Methoden der Auswertungen grundsätzlich von den vorherigen Kapiteln zu unterscheiden. Eine Neigung der Substratoberfläche führt in den dort betrachteten Systemen zu lateralen Komponenten der Gravitationskraft, die durch Triebkraftterme in die Modellgleichung implementiert werden. Diese induzieren eine Translationsbewegung der betrachteten Strukturen in Richtung der Kraft und für geeignete Parameter eine Pearling-Instabilität, d.h. ein Aufbrechen, der rutschenden Tropfen. In Kap. 5 wurden die verschiedenen Regime der Tropfendynamik auf einem homogen benetzbaren Substrat in Abhängigkeit zum Neigungswinkel charakterisiert sowie analysiert und in Abb. 5.30 bzw. 5.32 zusammengefasst. Für verhältnismäßig kleine Winkel konnte in diesem Zuge die interne Dynamik in Form von Geschwindigkeitsfeldern und lokaler viskoser Dissipation herangezogen werden, um den linearen Zusammenhang zwischen Rutschgeschwindigkeit und Neigung über einen fundamentalen Reibungsansatz zu erklären (s. Kap. 5.2.2). Das Perlen der Tropfen für größere Winkel wurde darüber hinaus eindeutig mit einer Sattel-Knoten-Bifurkation und einem aus einer globalen homoklinen Bifurkation abzweigenden Ast in Verbindung gebracht. Die Position des Schwellwerts dieser Instabilität im durch Volumen und Neigung aufgespannten Parameterraum konnte analog zu vergleichbaren experimentellen Ergebnissen [136] durch ein Potenzgesetz erklärt werden (s. Abb. 5.16). Das maximale stabile Tropfenvolumen bei fixiertem Neigungswinkel wurde schlussendlich durch statistische Zyklen aus Perlen und Koaleszenz in Ensembles aus rutschenden Tropfen auf großen Längenskalen mit den korrespondierenden Verteilungen in Kap. 5.3 bzw. Abb. 5.36 verknüpft. Neben den erwähnten zentralen Ergebnissen wurden mit der Breathing-Instabilität und stabilen elongierten Tropfen weitere zum Teil multistabile Lösungstypen identifiziert und analysiert (s. Kap. 5.2.4 u. 5.2.5).

Eine Erweiterung des Systems durch eine heterogene Benetzbarkeit des Substrats in Kap. 6 führt wiederum zu einer deutlich verschiedenartigen Dynamik der Tropfen. Bei der Analyse einzelner Tropfen konnten auch hier ein Regime kleiner Neigungswinkel, in dem die Tropfen an einem einzelnen hydrophilen Bereich haften, und ein Schwellwert gefunden werden, oberhalb dessen eine Ablösung der Tropfen beobachtet wird (s. Abb. 6.4). Auch die im Rahmen dieser Arbeit als Depinning-Instabilität bezeichnete Dynamik ist durch eine globale homokline Bifurkation charakterisiert und kann ebenfalls durch ein Potenzgesetz im durch Volumen und Neigung aufgespannten Parameterraum beschrieben werden (s. Abb. 6.9). Dabei ist der Exponent des funktionalen Zusammenhangs unabhängig von der Strukturamplitude der Vorstrukturierung (vgl. Abb. 6.10). Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen verdeutlicht, dass der Übergang und das Enthaften des Tropfens im Experiment nicht klar definierbar ist, sodass sich für die verschiedenen Definitionen des Enthaftens verschiedene Potenzgesetze ergeben, die zum Teil den hier gefundenen Ergebnissen entsprechen [19, 93, 148]. Nicht triviale linear stabile Tropfen oder multistabile Parameterbereiche konnten für diese Systeme im Übrigen nicht gefunden werden. Um eine zum homogenen Fall analoge Analyse von Tropfenensembles durchzuführen, wurde das System schlussendlich durch eine endliche Kondensationsrate im Rahmen eines einseitigen

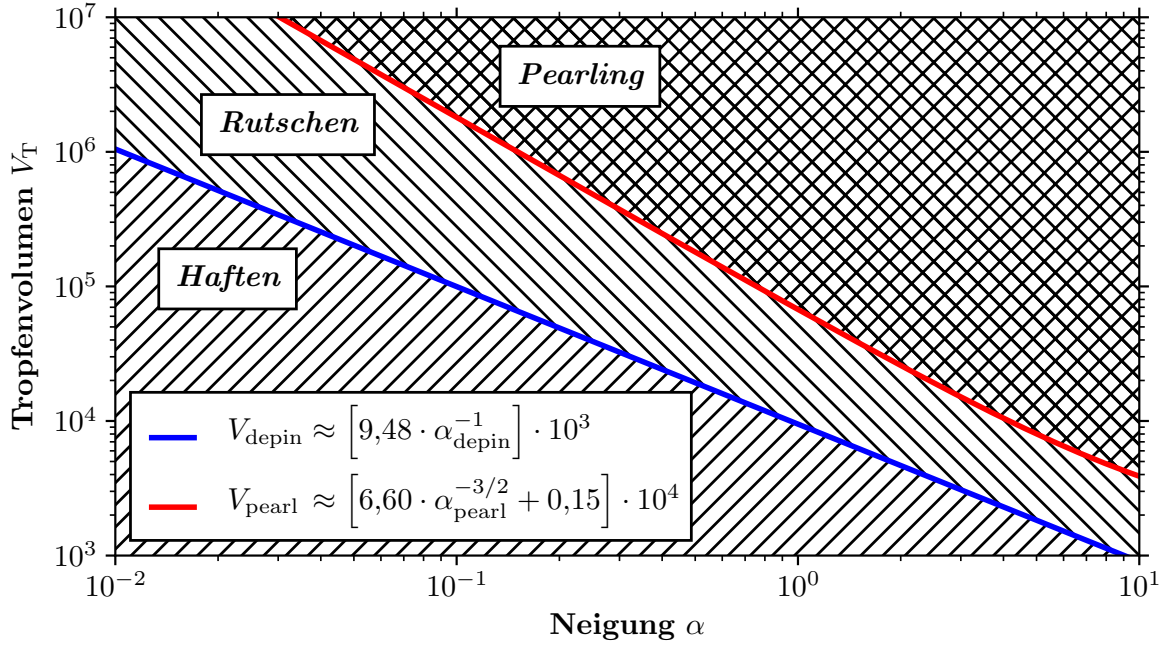


ABBILDUNG 7.2: Zusammenfassendes Phasendiagramm haftender, rutschender und perlender Tropfen im Parameterraum aufgespannt durch Tropfenvolumen und Neigungswinkel. Die hier ermittelten Potenzgesetze unterteilen die Ebene in drei Phasen: Die Phase haftender Tropfen im Regime kleiner Winkel oder Volumina, ist dabei durch das Potenzgesetz der Depinning-Instabilität (blau) begrenzt. Für größere Neigungen oder Volumina ergibt sich eine Phase stabil rutschender Tropfen, die wiederum durch die Pearling-Instabilität (rot) begrenzt ist. Vergrößert man die Triebkräfte weiter, werden folglich perlende Tropfen beobachtet.

Kondensationsmodells erweitert. Die resultierenden Volumenverteilungen zeigen auch hier einen Zusammenhang zwischen dem kritischen Wert der Depinning-Instabilität und der Verteilung im Bereich kleiner Volumina. Obgleich die enthafteten rutschenden Tropfen in diesem Fall durch die unterliegende Vorstrukturierung deformiert werden, kann auch hier ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Schwellwert der Pearling-Instabilität und der statistischen Verteilung festgestellt werden. Die ermittelten Potenzgesetze sind demnach für allgemeine Substrate gültig und entsprechen Phasengrenzen in dem durch den Neigungswinkel und das Tropfenvolumen aufgespannten Parameterraum (s. Abb. 7.2). Folglich ergeben sich abhängig von den betreffenden Parametern drei Phasen korrespondierend zu haftenden, stabil rutschenden und perlenden Tropfen. Dabei sind die Übergänge deutlich zu unterscheiden: Fixiert man bspw. das Tropfenvolumen auf den Wert  $10^5$  und beginnt das Substrat zu neigen, wird der Tropfen bei einem Neigungswinkel von 0,1 enthaften und bei einem Neigungswinkel von 1,0 in einer Pearling-Instabilität aufbrechen – auch die Zeitskalen der Instabilitäten sind dabei um etwa einen Faktor 10 verschieden (vgl. Abb. 5.15 u. 6.7).

Insgesamt konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine effiziente Kombination aus numerischer Kontinuierung und direkter numerischer Simulation angewandt werden, um partiell benetzende Flüssigkeiten auf horizontalen und geneigten Substraten mit homogener und heterogener Benetzbarkeit zu untersuchen. Diese Kombination ermöglicht dabei eine möglichst vollständige Beschreibung der statischen und dynamischen Zustände in Abhängigkeit der Kontrollparameter für verschiedene räumliche und zeitliche Skalen. Der qualitative und quantitative Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen motiviert

und begründet darüber hinaus eine Anwendung der hier genutzten Dünnfilm-Näherung auf artverwandte Systeme.



---

# Anhang

## A Rechnungen

### A.1 Lineare Stabilitätsanalyse

Der Ansatz im mitbewegten Bezugssystem ist definiert als:

$$h(\vec{r}, t) := h_0 + \underbrace{\varepsilon \exp \left[ \beta(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot (\vec{r} - (U, 0)^T t) \right]}_{:= \varepsilon h_1(\vec{r}, t)} + \text{c.c.} \quad (\text{A.1})$$

Die Dünnfilm-Gleichung für homogene Substrate mit Neigung ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} h_t &= -\vec{\nabla} \cdot \left\{ Q(h) \vec{\nabla} \left[ \Delta h + \Pi(h) \right] + Q(h) G_0(\alpha, 0)^T \right\} \\ &= -Q(h) \left[ \Delta^2 h + \Pi_h(h) \Delta h + \Pi_{hh}(h) (\vec{\nabla} h)^2 \right] \\ &\quad - Q_h(h) \vec{\nabla} h \cdot \left[ \vec{\nabla} \Delta h + \Pi_h(h) \vec{\nabla} h \right] - Q_h(h) \vec{\nabla} h \cdot G_0(\alpha, 0)^T. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Des Weiteren gilt für allgemeine Funktionen  $f(h)$ :

$$f(h) = f(h_0) + \varepsilon h_1(\vec{r}, t) f_h(h_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (\text{A.3})$$

Einsetzen von (A.1) in (A.2) mit der Entwicklung (A.3) liefert:

$$\begin{aligned} \varepsilon (\beta(\vec{k}) - iU\vec{k}) h_1(\vec{r}, t) &= -Q(h_0) \left[ \varepsilon \vec{k}^4 h_1(\vec{r}, t) - \varepsilon \vec{k}^2 \Pi_h(h_0) h_1(\vec{r}, t) \right] \\ &\quad - \varepsilon i Q_h(h_0) \vec{k} G_0 \alpha h_1(\vec{r}, t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \\ \Rightarrow \quad \beta(\vec{k}) - iU\vec{k} &= -Q(h_0) \vec{k}^2 \left[ \vec{k}^2 - \Pi_h(h_0) \right] - i Q_h(h_0) \vec{k} G_0(\alpha, 0)^T + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Mit der Forderung  $\beta(\vec{k}) \in \mathbb{R}$  ergibt sich:

$$\beta(\vec{k}) = -Q(h_0) \vec{k}^2 \left[ \vec{k}^2 - \Pi_h(h_0) \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A.5})$$

$$\text{und} \quad U = Q_h(h_0) G_0 \alpha + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (\text{A.6})$$

## A.2 Schwach nichtlineare Stabilitätsanalyse

Ansatz als Überlagerung superharmonischer Moden in einer Raumdimension:

$$h(x) = h_0 + \varepsilon^2 \kappa + \sum_{n=1}^3 \underbrace{\varepsilon^n A_n \exp[in k x] + \text{c.c.}}_{:= \varepsilon^n h_n(x)},$$

$$\text{sodass } h_{xx} = -k^2 \sum_{n=1}^3 \underbrace{n^2 \varepsilon^n A_n \exp[in k x] + \text{c.c.}}_{= n^2 \varepsilon^n h_n(x)} \quad (\text{A.7})$$

Dabei ist  $h_0$  an der Bifurkation gerade so definiert, dass  $k^2 = \Pi_h(h_0)$ .

Die stationäre aufintegrierte Dünnfilm-Gleichung ist gegeben durch:

$$0 = h_{xx} + \Pi(h) + \mu, \quad \text{mit } \mu = \mu_0 + \varepsilon^2 \mu_2. \quad (\text{A.8})$$

Einsetzen von (A.7) in (A.8) liefert:

$$\begin{aligned} 0 = & \Pi(h_0) + \mu_0 + \varepsilon \left[ \Pi_h(h_0) h_1(x) - k^2 h_1(x) \right] \\ & + \varepsilon^2 \left[ \frac{1}{2} \Pi_{hh}(h_0) h_1(x)^2 + \Pi_h(h_0) (h_2(x) + \kappa) + \mu_2 - 4k^2 h_2(x) \right] \\ & + \varepsilon^3 \left[ \frac{1}{6} \Pi_{hhh}(h_0) h_1(x)^3 + \Pi_{hh}(h_0) h_1(x) (h_2(x) + \kappa) + \Pi_h(h_0) h_3(x) - 9k^2 h_3(x) \right] := f(x). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Projektionen auf die Moden  $\exp[in k x]$  gemäß  $\int_0^{1/k} f(x) \exp[in k x] dx$  ergibt:

$$n = 0 : \quad 0 = \Pi(h_0) + \mu_0 \quad \Rightarrow \quad \mu_0 = -\Pi(h_0) \quad (\text{A.10})$$

$$n = 1 : \quad 0 = \kappa \Pi_{hh}(h_0) A_1 + \frac{1}{8} \left[ 3 \Pi_{hhh}(h_0) A_1^2 + 4 \Pi_{hh}(h_0) A_2 \right] A_1 \quad (\text{A.11})$$

$$n = 2 : \quad 0 = -3 \Pi_h(h_0) A_2 + \frac{1}{4} \Pi_{hh}(h_0) A_1^2 \quad \Leftrightarrow \quad A_2 = \frac{1}{12} \frac{\Pi_{hh}(h_0)}{\Pi_h(h_0)} A_1^2 \quad (\text{A.12a})$$

$$\mu_2 = - \left[ \frac{1}{4} \Pi_{hh}(h_0) A_1^2 + \kappa \Pi_h(h_0) \right] \quad (\text{A.12b})$$

$$n = 3 : \quad 0 = -8 \Pi_h(h_0) A_3 + \frac{1}{24} \Pi_{hhh}(h_0) A_1^3 + \frac{1}{2} \Pi_{hh}(h_0) A_1 A_2 \quad (\text{A.13})$$

Einsetzen von (A.12a) in (A.11) liefert:

$$0 = \kappa \Pi_{hh}(h_0) A_1 + \frac{1}{8} \left[ \Pi_{hhh}(h_0) + \frac{1}{3} \frac{\Pi_{hh}(h_0)^2}{\Pi_h(h_0)} \right] A_1^3 \quad (\text{A.14})$$



## B Münsteranian PDE2PATH Tutorial

Die folgende Anleitung (engl.: *tutorial*) ist als inhaltlich sowie formal eigenständiges Dokument zu betrachten. Mathematische Konventionen und Schreibweisen sind aus diesem Grund nur im weitesten Sinne an die Dissertation angepasst. Dennoch soll der Druck des **Münsteranian PDE2PATH Tutorial** im Anhang dieser Arbeit zur Klärung etwaiger technischer Sachverhalte – insbesondere bezogen auf die numerische Kontinuierung – dienen. Die zur selbständigen Durchführung der Simulationen notwendigen Beispiel-Codes sind im Internet unter [URL](#) abrufbar.

### B.1 Installation / Getting Started

The installation of PDE2PATH is simple: After unpacking the archive `p2pMS.zip`, one only needs to make the functions provided by PDE2PATH available to MATLAB. To do so, the `startup` function has to be called for every new MATLAB kernel started on your system. To automate this process, the `startup` function and all files of the `p2pMS.zip` archive have to be moved to the MATLAB `userpath` which can be displayed by simply typing `userpath` in a running MATLAB command prompt. Users already using a custom MATLAB `startup` function can easily adopt the contents of the `startup` function provided.

Alternatively, one may reset the `userpath` to a custom PATH by calling the command `userpath(PATH)`, e.g., `userpath('/home/fritz/p2p2/')`. Of course, the `userpath` variable has to be set only once. Once the libraries and the `startup` function are placed in the `userpath`, a simple test shows if MATLAB is able to find the required PDE2PATH libraries, i.e., functions: In a fresh MATLAB command prompt, the command `which cont` reveals if MATLAB can find the `cont` function of PDE2PATH. If everything is fine, the output should be `/home/fritz/p2p2/libs/p2p/cont.m`.

In short, a minimal PDE2PATH program consists of three files: A `*_sG.m` function to define the right hand side of the corresponding PDE, a `*_init.m` function, to initiate a problem in a MATLAB structure before the actual continuation is started and a `startcont_*.m` script to define parameters, call the `*_init.m` function to create a problem structure and start the continuation.

All the tutorials provided contain the above mentioned minimal set of files and along with additional optional functions. The following list gives a short overview and a guideline for beginners to get into the details and to apply changes:

- (i) The `*_startscripts.m` are “plans” which give a brief introduction to the problem and provide the general analysis of the problem, i.e., the ordering of the different continuation runs and how they are connected to each other.  
(i.e., *Continue a homogeneous branch and detect primary bifurcations* → *Continue the branching solutions and detect secondary bifurcations* → etc. ...)
- (ii) In the `startcont_*.m` scripts the above-mentioned individual continuation runs are initiated and started. Here, the user can apply some first changes to starting parameters or decide to switch to different branches.

- (iii) The main idea of the `*_init.m` function called in the `startcont_*.m` scripts is to initiate a problem structure `p` which contains all information of the problem and the actual continuation run, i.e., physical and numerical parameters, the solution array and the branch. Also the mesh, i.e., information about the FEM elements and pre assembled operators (see `oosetfemops.m`) are stored in `p`. In the `*_init.m` function also an appropriate initial guess for the solution is defined. The tutorials provide adequate initial guesses for all problems. The `*_init.m` function is only slightly problem-dependent so only a few changes – mainly the initial guess and the parameter naming – have to be made if one would like to set up a new problem. In contrast to the `startcont_*.m` scripts modifying the `*_init.m` function is not recommended to beginners.
- (iv) In the `*_bra.m` function arbitrary measures are defined to be calculated and stored during continuation. Of course, this is also an optional function which can be switched off if the L2-Norm calculated by default is a sufficient measure. Here, slight changes can be applied by adding user defined solution measures following the general structure of the `*_bra.m` function.
- (v) The `*_sG.m` and `*_sGjac.m` functions are the problem-dependent core elements. Here, FEM operators are used to calculate the gradients and laplacians of the fields which are then composed to build up the right hand side (`*_sG.m`) and the jacobian (`*_sGjac.m`) of the PDE. Please note, that defining an analytical jacobian is optional, but highly recommended. Advanced users which are already familiar with adjusting the `*_bra.m` function and `startcont_*.m` script can modify the right hand side, e.g., by changing the nonlinearity in the ACCH tutorial.
- (vi) Any auxiliary conditions, i.e., volume conservation or phase conditions, are implemented by `*_qf.m`. Here, also a jacobian of the conditions can be implemented via `*_qjac.m` which is again optional, but recommended. Applying changes is not recommended here, as these functions are coupled to the general behavior of the actual problem.
- (vii) By calling the `oosetfemops.m` function – which is done automatically by the `*_init.m` function – the FEM operators are assembled and stored in the problem structure `p`. This function only depends on the general structure of the PDE. In the package a global version of `oosetfemops.m` is provided which is appropriate for semi-linear 2nd order PDEs. For quasi-linear and/or 4th order problems, a local version must be defined. However, the tutorials CSH, DSL and DRM provide suitable `oosetfemops.m` functions for these cases.

All scripts and functions offer extended comment sections to make the codes easily understandable following the overview given above. However, the following sections are meant to give an introduction to the tutorial problems and also a rough guideline through the continuation runs. Please note, that sec. B.2 offers the most detailed description of the PDE2PATH codes so working through the first tutorial is highly recommended. The other examples are roughly sorted by increasing complexity so going through all tutorials step by step is also highly recommended to beginners. Advanced users may skip to the problem of choice which is can be figured out by the key features given at the beginning of each section. All tutorial codes come in different versions \*\_1D, \*\_2D or \*\_3D for a different number of spatial dimensions. Functions and scripts without 1/2/3D in their names are therefore equivalent for all dimensions while the others are dimension specific. To get started, it is recommended to begin with the 1D programs for simplicity and performance.

## B.2 ACCH – Allen-Cahn / Cahn-Hilliard Equation

*Features: fold continuation, volume conservation (integral constraint)*

### Model

This tutorial illustrates the continuation of the steady solutions of the Cahn-Hilliard equation (B.12) for conserved dynamics and the Allen-Cahn equation (B.13) for non-conserved dynamics [32, 33]. Please note, that for simplicity here the mobilities are set to 1.

$$\partial_t c = -L^{-2} \Delta [\kappa L^{-2} \Delta c + c - c^3] \quad (\text{B.12})$$

$$\partial_t c = \kappa L^{-2} \Delta c + c - c^3 + \mu \quad (\text{B.13})$$

In a physical sense, these equations describe the evolution of a field  $c(\vec{r}, t)$  which may represent a concentration, a density or a magnetization. The parameter  $\mu$  may represent an external field, a chemical potential or a Lagrange multiplier. Here, the field  $c(\vec{r}, t)$  and the parameter  $\mu$  are called a concentration field and a chemical potential, respectively. Since steady states, i.e., solutions where  $\partial_t c = 0$ , are equivalent for both equations, we will focus on (B.13) in the numerical implementation. For simplicity, we fix  $\kappa = 1$  for all runs.

### Continuation

#### Overview

In general, there are two ways to run the continuations: First, one can run the scripts in the standard interactive MATLAB window. This method is rather slow as solutions and bifurcation diagrams are plotted in real time, but is recommended for some initial tests. The second method is to start a MATLAB command line prompt besides the interactive window by executing `matlab -nosplash -nodesktop -noFigureWindows` in the shell command line of your operating system. Then, the command line prompt is used to run the continuations and in parallel the interactive window is used to plot solutions during or besides the actual continuation using the `sol_plot` and `bra_plot` functions. For details on plotting, see the `ACCH_1D_plot_*` scripts and the comments given in the `sol_plot/bra_plot` function.

For simplicity and performance it is for all tutorials recommended to begin with the 1D version. Procedures are completely equivalent in 2D. Please note, that in this case the domain aspect ratio in 2D is set to 1 : 1. To get started, first one opens the `ACCH_1D_startscripts`. In this main script, the first block of comments provides a general overview of the considered PDE, the variables and some numerical details, e.g., the used boundary conditions along with possible remarks. Here, the boundary conditions are Neumann BC which are the default BC of PDE2PATH.

Going further through the main script, there are various calls to `startcont_*` scripts which start the actual continuation runs.

The name structure `startcont_DIMENSION_freePARAMETERs_fixedPARAMETERs_TYPE` of these scripts is universal for all tutorials. Of course, this structure is a custom choice of the author and can be easily customized or simplified. A call to `startcont_1D_L_mu_c000_hom` therefore starts a continuation run with `DIMENSION: 1D`, `freePARAMETERs: L,μ`, `fixedPARAMETERs: c = 0` and (branch/solution) `TYPE: homogeneous`. The first free parameter is always the primary continuation parameter possibly followed by secondary free continuation parameters. Following the parameter counting scheme [174]

$$\text{NCONT} = \text{NBC} + \text{NINT} - \text{NDIM} + 1, \quad (\text{B.14})$$

with a given number of boundary conditions  $\text{NBC} = 1$ , number of dimensions  $\text{NDIM} = 1$ , number of continuation parameters  $\text{NCONT} = 2$ , we employ one integral constraint  $\text{NINT} = 1$  given by the conservation of mean concentration.

For the ACCH tutorials the first continuation runs start with a homogeneous solution of different fixed average concentrations  $c_0$ . The domain size  $L$  is increased during continuation while the chemical potential  $\mu$  is set free and therefore adopted automatically. On the homogeneous branches various primary sub- and supercritical pitchfork bifurcations are detected. Starting at these bifurcations the branching solutions are continued by the primary bifurcation continuations, i.e., `startcont*_pribif`. Additionally, the call `startfcont_1D_Lconts` starts a fold continuation following the locus of the fold of the above mentioned branches that emerge subcritically from the primary pitchfork bifurcations by setting free  $c_0$ , i.e., continuation parameters are then given by  $L$ ,  $\mu$  and  $c_0$ .

The last part of the main script consists of continuation runs in the mean concentration  $c_0$  and free chemical potential  $\mu$  while fixing  $L$  to different multiples of the critical domain size, i.e., of the wave length  $L_c = 2\pi$ . Again, homogeneous solution branches are followed, primary bifurcations are detected and then subsequently the branching solutions are continued. Also, a fold continuation is called to follow the fold by additionally setting free the domain size  $L$ .

To get an overview of the continuation runs one can run the `startcont*_hom` and `startcont*_pribif` continuations and create plots of the branches and solutions by running the different sections in the `ACCH_1D_plot_*` scripts or review the plots provided in the `plots_src` folder. Please note, that the fold continuation will take some time to compute so it is recommended to execute it at the end.

### Continuation runs & relevant functions

The actual continuation runs are started by calling the `startcont_*` scripts. For the homogeneous branches these scripts generally consist of two parts: In the first part, the problem is initiated, i.e., geometrical and other numerical parameters along with the initial conditions and physical parameters are set. Also the problem directory is defined in which all information is stored as MATLAB problem structures. The name structure `DIMENSION_fixedPARAMETERs_freePARAMETERs_TYPE` is analogue to the script name structure mentioned above. Finally, the function `ACCH_init` is called to initiate the problem, i.e., the FEM mesh and the initial solution are created, the FEM operators are

par	1	2	3	4
	$L$	$\mu$	$\kappa$	$c_0$

TABLE B.1: *Parameter array `p.u(p.nu+1:end)` of ACCH*

assembled, and an initial Newton procedure is performed to converge to a numerically exact solution. All information is stored in the problem structure `p` which is saved to the continuation directory during continuation. Generally the parameters which can be used as continuation parameters are appended to the array of fields `p.u` in a fixed order which is defined in `ACCH_init` as shown in tab. B.1.

In the second part, all relevant continuation parameters are set, i.e., primary and secondary continuation parameter, step size limitation, tolerance and bounds for the primary continuation parameter. Finally, the continuation is started by `p = cont(p)` (regular continuation) or `p = pmcont(p)` (parallel multi step continuation).

For the branching solutions (`startcont*_pribif`) and the fold continuations (`startfcont_*`) the runs are initiated by the `swibra` function and the `spcontini` function, respectively. Again, the comments in the `startcont_*` scripts provide detailed information on how the most relevant parameters and switches are used to modify the continuation runs.

On this level, the user can start to modify system parameters, as the domain size and discretization or initial solutions and parameters and also try to switch to different branches. The next level function which can be reviewed and customized is the `ACCH_bra` function. This function is called after every continuation step to calculate the user defined measures – besides the  $L2$  norm which is calculated by default. Here, in the first part of the function, the parameters and fields are read out of the problem structure `p`. Then, the mean deviation  $||\delta c||$  and the relative free energy  $\mathcal{F}$  as defined in equations (B.15) and (B.16) are determined. Again, details are provided in the comments of `ACCH_bra`.

$$||\delta c|| := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |c - c_0| \, d\vec{r} \quad (\text{B.15})$$

$$\mathcal{F}[c] := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left[ \frac{\kappa}{2} L^{-2} \left( \vec{\nabla} c \right)^2 - \frac{1}{2} c^2 + \frac{1}{4} c^4 \right] \, d\vec{r} - \left( -\frac{1}{2} c_0^2 + \frac{1}{4} c_0^4 \right) \quad (\text{B.16})$$

$$\text{Average concentration : } c_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} c \, d\vec{r} \quad (\text{B.17})$$

The actual equation, i.e., the right hand side of the stationary problem (B.13) and its (optional) jacobian are defined by the functions `ACCH_sG` and `ACCH_sGjac`. Here, again the fields and parameters are read in and used to write the right hand side by the use of FEM operators. These operators are assembled and stored to the problem structure by calling the `oosetfemops` function which is done by the `ACCH_init` call. The `oosetfemops` function is problem-dependent and therefore stored in every tutorial directory. Also, there is a globally provided version to cover semi-linear 2nd order PDEs. However, for other

PDEs of the same class, e.g., 4th order PDEs as given by CSH, this function can be left unchanged and copied to the new problem directory. Details on the usage of the FEM operators are given by the comments in the `ACCH_sG`, `ACCH_sGjac` and `oosetfemops` files. An additional function `ACCH_spjac` defines a “2nd order” jacobian, i.e., the 2nd derivative of the right hand side acting on the eigenfunction, which is used for fold continuation. For details, see [48, 193].

The integral constraint, i.e., volume conservation, and its jacobian are defined in the `ACCH_qf` and `ACCH_qjac`, respectively. Here, arbitrary measures  $q$  that may be kept zero during continuation can be defined. In the case of a volume conservation, or mass conservation the definition reads

$$q := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} c(\vec{r}) d\vec{r} - c_0 \stackrel{!}{=} 0. \quad (\text{B.18})$$

	[Primary] and secondary cont. param.	fixed param.	type of solution/branch
*1D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.00$	trivial homogeneous solution
*1D_L_mu_c046_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.46$	trivial homogeneous solution
*1D_L_mu_c050_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.50$	trivial homogeneous solution
*1D_L_mu_c055_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.55$	trivial homogeneous solution
*1D_L_mu_c057_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.57$	trivial homogeneous solution
*1D_L_mu_c000_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.00$	demixing front emerging supercritical
*1D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.46$	demixing front emerging subcritical
*1D_L_mu_c050_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.50$	demixing front emerging subcritical
*1D_L_mu_c055_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.55$	demixing front emerging subcritical
*1D_L_mu_c057_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.57$	demixing front emerging subcritical
*1D_Lconts	$[L], \mu, c_0$	–	fold continuation
*1D_c0_mu_1xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 1L_c$	homogeneous solution
*1D_c0_mu_2xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 2L_c$	homogeneous solution
*1D_c0_mu_4xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 4L_c$	homogeneous solution
*1D_c0_mu_16xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 16L_c$	homogeneous solution
*1D_c0_mu_1xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 1L_c$	demixing front emerging subcritical
*1D_c0_mu_2xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 2L_c$	demixing front emerging subcritical
*1D_c0_mu_4xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 4L_c$	demixing front emerging subcritical
*1D_c0_mu_16xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 16L_c$	demixing front emerging subcritical
*1D_c0conts	$[L], \mu, c_0$	–	fold continuation
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.00$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.30$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.40$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.50$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.55$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_hom	$[L], \mu$	$c_0 = 0.57$	trivial homogeneous solution
*2D_L_mu_c000_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.00$	demixing front emerging supercritical
*2D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.30$	demixing front emerging subcritical
*2D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.40$	demixing front emerging subcritical
*2D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.50$	demixing front emerging subcritical
*2D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.55$	demixing front emerging subcritical
*2D_L_mu_c046_pribif	$[L], \mu$	$c_0 = 0.57$	demixing front emerging subcritical
*2D_Lconts	$[L], \mu, c_0$	–	fold continuation
*2D_c0_mu_1xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 1L_c$	homogeneous solution
*2D_c0_mu_2xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 2L_c$	homogeneous solution
*2D_c0_mu_4xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 4L_c$	homogeneous solution
*2D_c0_mu_16xLC_hom	$[c_0], \mu$	$L = 16L_c$	homogeneous solution
*2D_c0_mu_1xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 1L_c$	demixing front emerging subcritical
*2D_c0_mu_2xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 2L_c$	demixing front emerging subcritical
*2D_c0_mu_4xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 4L_c$	demixing front emerging subcritical
*2D_c0_mu_16xLC_pribif	$[c_0], \mu$	$L = 16L_c$	demixing front emerging subcritical
*2D_c0conts	$[L], \mu, c_0$	–	fold continuation

TABLE B.2: Summary of continuation runs for ACCH in 1D and 2D

### B.3 ACCHAH – ACCH with Advection & Heterogeneity

*Features: periodic BC, advection, spatial heterogeneity, hopf detection, time-periodic branch continuation*

#### Model

Here, the model discussed and analyzed in sec. B.2 given by eq. (B.13) is extended by a spatial heterogeneity implemented as a prefactor to the linear term in  $c$ . For simplicity, we also restrict ourselves to the case of one spatial dimension to end up in the PDE

$$\partial_t c = \kappa L^{-2} \Delta c - a(1 + \varrho g(x))c - c^3 + vL^{-1} \partial_x c + \mu \quad (\text{B.19})$$

With heterogeneity:  $g(x) = \tanh((x - D/2)/l) - \tanh((x + D/2)/l)$ . (B.20)

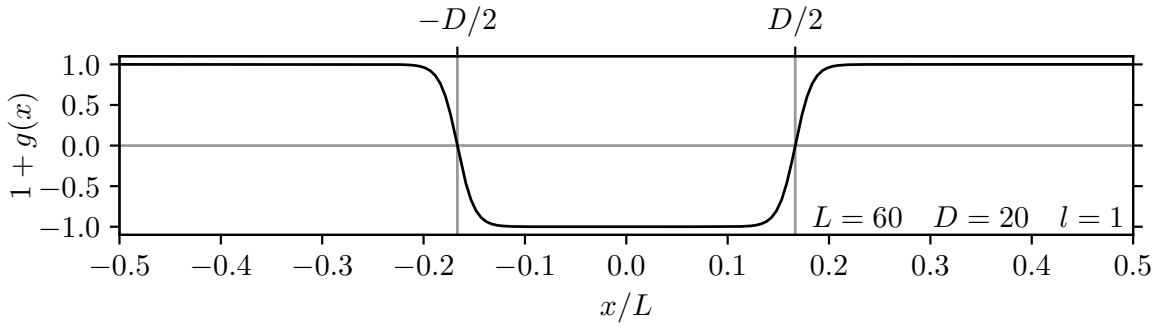


FIGURE B.3: *Heterogeneity  $g(x)$  for ACCHAH*

Simply said, the function  $g(x)$  is such that in contrast to sec. B.2 the area, where pattern formation is possible, is restricted to a patch of length  $D$  centered at  $x = 0$ . The parameter  $l$  determines the smoothness of the transitional area (see fig. B.3). Also, an advection term  $vL^{-1} \partial_x c$  is added to the right hand side, describing an advection with velocity  $v$ .

In physical terms, this model may describe a magnetizable medium which is dragged through a region, cooled below the Curie temperature where spontaneous magnetization may occur. The main parameters are the dragging velocity  $v$  and undercooling  $a$ .

#### Continuation

As described in sec. B.2, all continuation runs are called by the `ACCHAH_1D_startscripts` script. The main continuation parameter is  $v$ , the domain size is fixed to  $L = 60$  and the chemical potential is fixed to  $\mu = 0$  for all runs. By setting  $\varrho = 1$ , the continuations are performed for different values of the undercooling  $a$ . Again, the trivial primary branch is given by a homogeneous solution  $c = 0$  for all values of  $a$ . For cases  $a < 1.2$ , the number of detected pitchfork bifurcations increases by increasing  $a$ . For  $a = 1.2$ , also a Hopf bifurcation is detected on the trivial branch. The branching time-periodic



par	1	2	3	4	5
	$L$	$\mu$	$v$	$a$	$\varrho$

TABLE B.3: *Parameter array `p.u(p.nu+1:end)` of ACCHAH*

solution is then continued by calling `startpercont_1D_v_L60_a1200`. Please note that the discretization in time is set very fine here, so continuation of the time-periodic branch is slow. For testing purposes it is recommended to reduce the discretization. By continuation of the trivial branch at  $a = 1.3$  one first notes that the number of pitchfork bifurkations decreased again, as two of the bifurcations at large  $v$  annihilated each other. The additional continuation run `startcont_1D_v_L60_a1300_b45` reveals the “missing” solution branch by taking the respective solution for  $a = 1.2$  at  $v = 0$ , then changing  $a$  to 1.3 and again continue in  $v$ .

The overall numerical setup is very similar to ACCH. Major differences are periodic boundary conditions (see corresponding section in `ACCHAH_init`), the advection term (for implementation, see `ACCHAH_sG/ACCHAH_sGjac`) and the spatial heterogeneity. The latter is implemented via a heterogeneity function `ACCHAH_het` which is called to define  $g(x)$  to use it during the right hand side assembly. Also the parameter array appended to the solution array is ordered in a different way as shown in tab. B.3. The detection of Hopf bifurcations and continuation of the emerging time-periodic branches is done analogously to the detection and continuation of steady state branches (for details, compare `startcont_1D*_pribif` and `startpercont_1D*`).

	[Primary] and secondary cont. param.	fixed param.	type of solution/branch
*1D_v_L60_a0015_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.015$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a0100_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.100$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a0250_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.250$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a0500_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.500$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a0015_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.015$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a0015_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.100$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a0015_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.250$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a0015_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 0.500$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a1200_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.200$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a1200_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.200$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a1200	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.200$	time-periodic solution
*1D_v_L60_a1300_hom	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.300$	trivial homogeneous solution
*1D_v_L60_a1300_pribif	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.300$	demixing fronts with various wave numbers
*1D_v_L60_a1300_b45	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.300$	demixing fronts disconnected from trivial branch
*1D_v_L60_a1300	$[v, -]$	$L = 60, a = 1.300$	time-periodic solution

TABLE B.4: *Summary of continuation runs for ACCHAH in 1D*

## B.4 CSH – Conserved Swift-Hohenberg Equation

*Features: periodic BC, 4th order PDE, 2D phase condition*

### Model

In this section, we implement and continue the conserved Swift-Hohenberg equation given by eq. (B.21) [178], which can after setting  $\partial_t \psi = 0$  be integrated twice analogously to sec. B.2 to end up in eq. (B.22).

$$\partial_t \psi = \Delta \left[ [1 + \Delta]^2 \psi + r\psi - \delta \psi^2 + \psi^3 \right] \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &= [1 + \Delta]^2 \psi + r\psi - \delta \psi^2 + \psi^3 - \mu \\ &= \Delta^2 \psi + 2 \Delta \psi + (1 + r)\psi - \delta \psi^2 + \psi^3 - \mu \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Again, the integration constant  $\mu$  is called chemical potential here. The field  $\psi$  may then represent a probability density as in the sense of a phase field crystal model [55]. In contrast to the examples described in the above sections, in this case a 4th order PDE is implemented. For the given FEM, we are only able to assemble operators to represent 1st ( $\vec{\nabla}$ ) and 2nd ( $\Delta$ ) order derivatives. Therefore the Laplacian operator has to be applied twice, which is done in a rather simple, but not ad-hoc way. Details of the 4th order PDE implementation are given in the comments of the `oosetfemops` and `CSH_sG/CSH_sGjac` functions. Please note, that for this way of implementation, periodic boundary conditions are necessary. Alternatively, to make use of Neumann or Dirichlet boundary conditions, one has to split the equation in two 2nd order equations as done in DSL and DRM.

### Continuation

Following the `CSH_1D_startscripts` script, continuation runs are divided in two parts: First, the quadratic term in  $\psi$  is switched off by setting  $\delta = 0$  whilst  $\mu$  is used as primary continuation parameter. Second and independent of the first part, the quadratic term is switch on by setting  $\delta = 2$  and the chemical potential is fixed to  $\mu = 0$ , resulting in an extended Swift-Hohenberg equation [31, 106]. The primary continuation parameter will then be  $r$ . The parameter numbering is shown in tab. B.5. Going through the runs of the conserved case, one starts with continuing in  $\mu$  for a fixed domain size of  $L = L_c = 2\pi$  and a homogeneous solution. On the homogeneous solution branch, a bifurcation to the spatial periodic branch occurs and is continued. These steps are repeated for domains sizes of  $L = 4L_c$ ,  $L = 8L_c$  and  $L = 32L_c$ , which obviously leads to identical branches. However, the secondary bifurcations detected on the periodic branches

par	1	2	3	4	5	6
	$L$	$\mu$	$r$	$\delta$	$\varepsilon_x$	$\varepsilon_y$

TABLE B.5: Parameter array `p.u(p.nu+1:end)` of CSH

are different, leading to period doubled states for  $L = 4L_c$  and localized states for  $L = 8L_c$  and  $L = 32L_c$ .

In the second part, the continuation run in  $r$  with non-zero  $\delta$  reveals a trivial homogeneous branch, i.e.,  $\psi(x) = 0$ . Bifurcations on this branch further lead to a non-trivial homogeneous branch with  $\psi(x) \neq 0$  and a spatially periodic branch connecting the two homogeneous branches. Setting  $L = 8L_c$ , there are also bifurcations of localized states on the periodic branch detected and continued analogously to the conserved case.

Procedures are equivalent in the 2D case. Here, to get hexagonal patterns for the periodic and localized solutions, the domain aspect ratio is set to  $1 : (2/\sqrt{3})$ .

Measures determined during continuation are the average density  $\psi_0$ , the absolute deviation  $||\delta\psi||$ , the relative free energy  $\mathcal{F}$  and the grand potential  $\mathcal{G}$  defined in eq. (B.23)-(B.26):

$$\psi_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \psi \, d\vec{r}, \quad (\text{B.23})$$

$$||\delta\psi|| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |\psi - \psi_0| \, d\vec{r}, \quad (\text{B.24})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\psi] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} & \left[ \frac{1}{2} (\Delta\psi)^2 - (\vec{\nabla}\psi)^2 + \frac{1}{2} (1+r)\psi^2 - \frac{\delta}{3}\psi^3 + \frac{1}{4}\psi^4 \right] d\vec{r} \\ & - \left( \frac{1}{2} (1+r)\psi_0^2 - \frac{\delta}{3}\psi_0^3 + \frac{1}{4}\psi_0^4 \right), \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\text{and } \mathcal{G}[\psi] = \mathcal{F}[\psi] - \mu\psi_0. \quad (\text{B.26})$$

In the 2D case, continuation runs are analogue to 1D. Here, the analysis is restricted to the homogeneous, periodic and localized states for both, conserved and non-conserved cases. Since hexagonal spatially periodic branches are hard to detect in terms of bifurcations, these branches are continued by defining appropriate test solutions (For details, see `CSH_init` function). For the rather large domain of  $16L_c$ , also the localized states are induced by appropriate test solutions. As boundary conditions are periodic in  $x$  and  $y$ , the system is translationally invariant in both directions and phase conditions are implemented:

$$q_1 := \int_{\Omega} \psi_i \partial_x \psi_{i-1} \, d\vec{r} = 0 = \int_{\Omega} \psi_i \partial_y \psi_{i-1} \, d\vec{r} =: q_2, \quad (\text{B.27})$$

where the index  $i$  refers to the position along the continued branch, i.e., the continuation step count. Following the counting scheme (B.14), one needs to set free an additional parameter for every phase condition employed. This is done by adding the appropriate number of artificial advection terms  $\varepsilon_i \partial_i \psi$  to the right hand side of the equation and defining the corresponding advection parameters  $\varepsilon_i$  as secondary continuation parameters, which are then kept zero during continuation. Please note, that this is only done for non-homogeneous solutions.

	[Primary] and secondary cont. param.	fixed param.	type of solution/branch
*1D_mu_1xLC_hom	$\mu$	$L = 1L_c, \delta = 0, r = -0.9$	homogeneous solution
*1D_mu_1xLC_per	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 1L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$1L_c$ periodic solution
*1D_mu_4xLC_hom	$\mu$	$L = 4L_c, \delta = 0, r = -0.9$	homogeneous solution
*1D_mu_4xLC_per	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 4L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$1L_c$ periodic solution
*1D_mu_4xLC_pd1	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 4L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$2L_c$ periodic solution
*1D_mu_4xLC_pd11	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 4L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$4L_c$ periodic solution
*1D_mu_4xLC_pd111	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 4L_c, \delta = 0, r = -0.9$	connecting branch
*1D_mu_8xLC_hom	$\mu$	$L = 8L_c, \delta = 0, r = -0.9$	homogeneous solution
*1D_mu_8xLC_per	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$1L_c$ periodic solution
*1D_mu_8xLC_loc_odd	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of odd bump number
*1D_mu_8xLC_loc_even	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of even bump number
*1D_mu_8xLC_loc_latter	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 0, r = -0.9$	connecting branches
*1D_mu_32xLC_per	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 32L_c, \delta = 0, r = -0.9$	$1L_c$ periodic solution
*1D_mu_32xLC_loc_odd	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 32L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of odd bump number
*1D_mu_32xLC_loc_even	$\mu, \varepsilon_x$	$L = 32L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of even bump number
*1D_r_1xLC_del2_triv	$r$	$L = 1L_c, \delta = 2, \mu = 0$	trivial homogeneous solution
*1D_r_1xLC_del2_nontriv	$r$	$L = 1L_c, \delta = 2, \mu = 0$	non-trivial homogeneous solution
*1D_r_1xLC_del2_per	$r, \varepsilon_x$	$L = 1L_c, \delta = 2, \mu = 0$	$1L_c$ periodic solution
*1D_r_8xLC_del2_triv	$r$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	trivial homogeneous solution
*1D_r_8xLC_del2_per	$r, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	$1L_c$ periodic solution
*1D_r_8xLC_del2_loc_odd	$r, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	localized states of odd bump number
*1D_r_8xLC_del2_loc_even	$r, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	localized states of even bump number
*1D_r_8xLC_del2_loc_latter	$r, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	connecting branches
*2D_mu_2xLC_hom	$\mu$	$L = 2L_c, \delta = 0, r = -0.9$	homogeneous solution
*2D_mu_2xLC_per	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 2L_c, \delta = 0, r = -0.9$	hexagonal solution
*2D_mu_6xLC_per	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 6L_c, \delta = 0, r = -0.9$	hexagonal periodic solution
*2D_mu_6xLC_loc_odd	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 6L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of odd bump number
*2D_mu_6xLC_loc_even	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 6L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of even bump number
*2D_mu_6xLC_loc_latter	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 6L_c, \delta = 0, r = -0.9$	connecting branches
*2D_mu_16xLC_loc_odd	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 16L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of odd bump number
*2D_mu_16xLC_loc_even	$\mu, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 16L_c, \delta = 0, r = -0.9$	localized states of even bump number
*2D_r_2xLC_del2_triv	$r$	$L = 2L_c, \delta = 2, \mu = 0$	trivial homogeneous solution
*2D_r_2xLC_del2_nontriv	$r$	$L = 2L_c, \delta = 2, \mu = 0$	non-trivial homogeneous solution
*2D_r_2xLC_del2_per	$r, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 2L_c, \delta = 2, \mu = 0$	hexagonal periodic solution
*2D_r_8xLC_del2_per	$r, \varepsilon_x$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	hexagonal periodic solution
*2D_r_8xLC_del2_loc_odd	$r, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	localized states of odd bump number
*2D_r_8xLC_del2_loc_even	$r, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	localized states of even bump number
*2D_r_8xLC_del2_loc_latter	$r, \varepsilon_x, \varepsilon_y$	$L = 8L_c, \delta = 2, \mu = 0$	connecting branches

TABLE B.6: Summary of continuation runs for CSH in 1D and 2D

## B.5 DSL – A Drop Sliding Down an Incline

*Features: periodic BC, quasi-linear PDE, system of coupled scalar fields, advection, volume conservation and 1D phase condition (integral constraints)*

### Model

In this tutorial, the thin film equation is extended by a lateral driving force  $\vec{\chi}(h)$  and an advection term  $U\partial_x h$  analogue to sec. B.3.

$$\partial_t h = -\vec{\nabla} \cdot \left[ Q(h) \vec{\nabla} [\Delta h + \Pi(h)] + \vec{\chi}(h) \right] - U \partial_x h \quad (\text{B.28})$$

$$\text{Mobility : } Q(h) = h^3$$

$$\text{Derjaguin Pressure : } \Pi(h) = h^{-6} - h^{-3}$$

$$\text{Lateral driving force : } \vec{\chi}(h) = Q(h)(G_0 \alpha, 0)^T \quad \text{with } G_0 = 10^{-3}$$

Eq. (B.28) with  $\alpha = U = 0$  models a fluid on a horizontal substrate with a wettability described by  $\Pi(h)$  resulting in an adsorption film of height  $h_A = 1$  coexisting with macroscopic drops. By setting  $\alpha \neq 0$ , a driving force is employed which corresponds to a gravitational pulling, i.e., inclining the substrate by an angle of  $\alpha$  [183]. As structures on the substrate will begin to move in  $x$ -direction with an equilibrium velocity  $U$ , a additional term  $-U\partial_x h$  is employed which can either be seen as a motion of the substrate with negative sliding velocity  $U$ , or as a transformation in to the comoving frame system of the drop. By adjusting the nonlinear eigenvalue  $U$  to the exact sliding velocity, which is done automatically during continuation, the sliding structures, e.g., drops and ridges, become steady states of eq. (B.28), so continuation techniques can be applied.

Implementation of quasi-linear PDEs like eq. (B.28) is in general done by performing the “outer” derivative. For stationary states, one gets

$$0 = -Q'(h) \vec{\nabla} h \cdot \vec{\nabla} [\Delta h + \Pi(h)] - Q(h) \Delta [\Delta h + \Pi(h)] + \vec{\nabla} \cdot \vec{\chi}(h) - U \partial_x h. \quad (\text{B.29})$$

In principle, (B.29) can be implemented directly as 4th order equation as done in sec. B.4. Since this would mean restriction to periodic boundaries and a rather complicated combination of FEM operators, we here split the 4th order equation in two 2nd order equations:

$$0 = -\Delta h - \Pi(h) + u \quad (\text{B.30})$$

$$\text{and } 0 = -Q'(h) \vec{\nabla} h \cdot \vec{\nabla} u - Q(h) \Delta u + \vec{\nabla} \cdot \vec{\chi}(h) - U \partial_x h, \quad (\text{B.31})$$

where the first equation statically defines  $u$  and the second one corresponds to the dynamics given by (B.29).

## Continuation

Following the `DSL_*_startscripts`, the first continuation run starts with a flat film of height  $h_0$  – which is also the main continuation parameter – and fixing  $\alpha = 0$ . Since the mean film height parameter is employed via volume conservation, another parameter  $\varepsilon$  is set free as a dummy continuation parameter corresponding to a constant homogeneous influx and is therefore kept zero when continuing in  $h_0$ . This is done analogously to the implementation of phase conditions in CSH.

In 1D and 2D a primary bifurcation is detected, corresponding to a ridge solution. Please note, that the homogeneous branch is computed as a pre-process only and is therefore not part of the actual solutions of interest. In the 1D case, the ridge solution is further continued in  $h_0$ , while saving solutions for different user defined mean film heights (for details see `startcont_1D_vol_L400_ridge`). In the `startcont_1D_alp_L400_h*` runs, these solutions are taken as starting points for continuations in  $\alpha$ , thus increasing the inclination from  $\alpha = 0 \rightarrow \alpha > 0$ . Also a solution right at the beginning of the ridge branch is used to switch  $\alpha$  “immediately” to a user defined non-zero value before continuing further in  $h_0$ .

In the 2D case continuations are done analogously. The major difference is the fact, that the 2D drop branch bifurcates as a secondary bifurcation on the ridge branch, so the ridge branch can also be seen as a pre-process to the actual solutions. Also, to increase performance, the physical domain is split in half along sliding direction, to end up in a numerical continuation of a sliding half drop. During continuation, multiple measures are calculated as defined in eqs. (B.32)-(B.37):

$$||\delta h|| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |h - h_0| \, d\vec{r}, \quad (\text{B.32})$$

$$V_{\text{drop}} = \int_{\Omega} [h - h_A] \, d\vec{r}, \quad (\text{B.33})$$

$$P_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} [\Delta h + \Pi(h)] \, d\vec{r}, \quad (\text{B.34})$$

$$\mathcal{F}[h] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left[ (\vec{\nabla} h)^2 + \frac{1}{5} h^{-5} - \frac{1}{2} h^{-2} \right] \, d\vec{r} - \left( \frac{1}{5} h_0^{-5} - \frac{1}{2} h_0^{-2} \right), \quad (\text{B.35})$$

$$\mathcal{D}[h] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} Q(h) \left( \vec{\nabla} (\Delta h + \Pi(h)) + (G_0 \alpha, 0)^T \right)^2 \, d\vec{r}, \quad (\text{B.36})$$

$$\mathcal{D}_{\text{rel}}[h] = \mathcal{D}[h] - P(h_0) G_0^2 \alpha^2, \quad (\text{B.37})$$

$$\text{where } P(h_0) = \begin{cases} Q(h_0) & \text{in 1D,} \\ \sum_{i=0}^6 a_i h_0^i & \text{in 2D.} \end{cases}$$

These are the mean deviation  $||\delta h||$ , the drop volume  $V_{\text{drop}}$  (fluid volume in the drop with precursor subtracted), the mean pressure  $p_0$ , the relative free energy  $\mathcal{F}$ , the dissipation  $\mathcal{D}$

par	1	2	3	4
	$\alpha$	$U$	$\varepsilon$	$h_0$

TABLE B.7: *Parameter array p.u(p.nu+1:end) of DSL*

and the relative dissipation  $\mathcal{D}_{\text{rel}}$ . The reference solution of the relative dissipation is a flat film in 1D and a lateral ridge solution with equal mean film height  $h_0$  in 2D. Note, that in the 2D case the prefactor  $P(h_0)$  is given by a polynomial fit calculated in a pre-process run which does a fast 1D continuation of the corresponding reference ridge solution before deriving the coefficients  $a_i$ . For details, see `DSL_2D_refridge_calc`.

Analogous to sec. B.2, a volume constraint is employed. Since the boundary conditions are defined as periodic BC in  $x$ -direction and without spatial heterogeneities as in sec. B.3, the system is translationally invariant in  $x$ . To suppress the translational mode, i.e., to make sure the solutions are “fixed” in the comoving frame, a phase condition (B.39) is employed (for details, see `DSL_qf` and `DSL_qjac`):

$$q_1 := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} h \, d\vec{r} - h_0 \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{B.38})$$

$$\text{and } q_2 := \int_{\Omega} h_i \partial_x h_{i-1} \, d\vec{r} \stackrel{!}{=} 0. \quad (\text{B.39})$$

For multiple auxiliary constraints  $\mathbf{q}_i$ ,  $\mathbf{q}$  is defined as an array  $[\mathbf{q}_i]$ .

	[Primary] and secondary cont. param.	fixed param.	type of solution/branch
*1D_h0_L400_hom	$[h_0], \varepsilon$	$L = 400, \alpha = 0, U = 0$	homogeneous solution
*1D_h0_L400_ridge	$[h_0], \varepsilon$	$L = 400, \alpha = 0, U = 0$	ridge solution on horizontal substrate
*1D_h0_L400_alp04	$[h_0], \varepsilon, U$	$L = 400, \alpha = 0.4$	ridge solution on inclined substrate
*1D_h0_L400_alp05	$[h_0], \varepsilon, U$	$L = 400, \alpha = 0.5$	ridge solution on inclined substrate
*1D_h0_L400_alp06	$[h_0], \varepsilon, U$	$L = 400, \alpha = 0.6$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h050	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 5.0$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h060	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 6.0$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h070	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 7.0$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h080	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 8.0$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h090	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 9.0$	ridge solution on inclined substrate
*1D_alp_L400_h100	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 10.0$	ridge solution on inclined substrate
*2D_h0_L200_hom	$[h_0], \varepsilon$	$L = 200, \alpha = 0, U = 0$	homogeneous solution
*2D_h0_L200_ridge	$[h_0], \varepsilon$	$L = 200, \alpha = 0, U = 0$	ridge solution on horizontal substrate
*2D_h0_L200_drop	$[h_0], \varepsilon$	$L = 200, \alpha = 0, U = 0$	drop solution on horizontal substrate
*2D_h0_L200_alp10	$[h_0], \varepsilon, U$	$L = 200, \alpha = 1.0$	drop solution on inclined substrate
*2D_alp_L200_h320	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 200, h_0 = 3.2$	drop solution on inclined substrate
*2D_alp_L200_h360	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 200, h_0 = 3.6$	drop solution on inclined substrate
*2D_alp_L200_h400	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 200, h_0 = 4.0$	drop solution on inclined substrate
*2D_h0_L400_hom	$[h_0], \varepsilon$	$L = 400, \alpha = 0, U = 0$	homogeneous solution
*2D_h0_L400_ridge	$[h_0], \varepsilon$	$L = 400, \alpha = 0, U = 0$	ridge solution on horizontal substrate
*2D_h0_L400_drop	$[h_0], \varepsilon$	$L = 400, \alpha = 0, U = 0$	drop solution on horizontal substrate
*2D_h0_L400_alp10	$[h_0], \varepsilon, U$	$L = 400, \alpha = 1.0$	drop solution on inclined substrate
*2D_alp_L400_h200	$[\alpha], \varepsilon, U$	$L = 400, h_0 = 2.0$	drop solution on inclined substrate

TABLE B.8: *Summary of continuation runs for DSL in 1D and 2D*

## B.6 DRM – A Dragged Meniscus

*Features: robin BC, quasi-linear PDE, system of coupled scalar fields, advection, non-trivial test solution*

### Model

Here, the thin film equation is used to model a physical system, where a solid substrate is pulled out of a fluid bath [41, 61, 159, 192]. As the situation is analogue to sec. B.5, where fluid slides down the substrate, the major differences are in the boundary conditions and the additional hydrostatic pressure term in  $\Pi(h)$ .

$$\partial_t h = -\vec{\nabla} \cdot \left[ Q(h) \vec{\nabla} [\Delta h + \Pi(h)] + \vec{\chi}(h) \right] - U \partial_x h \quad (\text{B.40})$$

$$\text{Mobility : } Q(h) = h^3$$

$$\text{Disjoining/hydrostatic Pressure : } \Pi(h) = h^{-6} - h^{-3} - G_0 h$$

$$\text{Lateral driving force : } \vec{\chi}(h) = Q(h)(G_0 \alpha, 0)^T \quad \text{with } G_0 = 10^{-3}$$

Again, a driving force representing the gravitational pulling and an advection due to the dragging of the substrate is applied to the thin film equation.

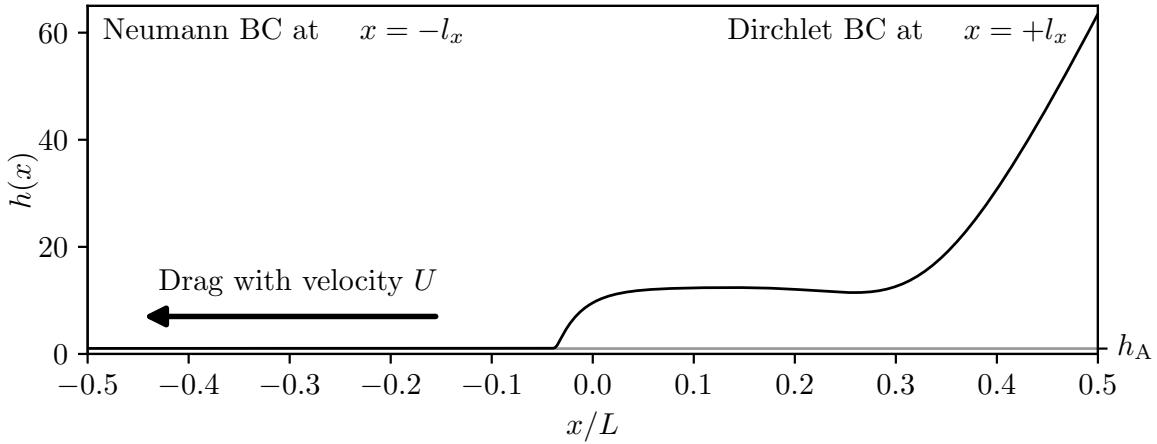


FIGURE B.4: Sketch of a dragged meniscus

In contrast to the periodic boundary conditions in  $x$ -direction in sec. B.5, Neumann boundary conditions in  $-x$  and Dirichlet boundary conditions in  $+x$  are employed to model the “dry” substrate only covered by the precursor and the fluid bath given by a fixed film height, respectively. To fulfill the desired boundary conditions, the 4th order PDE can not be implemented directly, but again by splitting the equation as described in sec. B.5.



par	1	2
	$\alpha$	$U$

TABLE B.9: *Parameter array `p.u(p.nu+1:end)` of DRM*

### Continuation

For zero dragging velocities, test solutions do not converge in some cases. To get a robust setting, all continuation runs in the velocity by fixed inclination are started at some small initial non-zero dragging. Then, in a first continuation run stored in `*_preproc`,  $U$  is decreased to zero to get an initial solution. After loading this initial solution again, the overall Volume at  $U = 0$  is calculated and stored as reference volume to calculate the relative volume gain of the meniscus  $V_{\text{rel}}$  (see eq. (B.42)) during continuation. Additionally the overall volume  $V$  (eq. (B.41)) and the mean pressure  $p_0$  (eq. (B.43)) are stored.

$$V = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} h \, d\vec{r} \quad (\text{B.41})$$

$$V_{\text{rel}} = V - V_{U=0} \quad (\text{B.42})$$

$$p_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} [\Delta h + \Pi(h)] \, d\vec{r} \quad (\text{B.43})$$

To implement a custom break criterium for the continuation run, a user function `DRM_ufu` is set. Here, the continuation run gets interrupted, if  $\Delta h$  exceeds a certain threshold at the Neumann boundary, i.e., the meniscus or foot solution covers the whole domain (for details, see `DRM_ufu`). Additionally to the continuations in the dragging velocity  $U$  at fixed  $\alpha$ , some continuation runs in  $\alpha$  at different fixed values of  $U$  are done.

	[Primary] and secondary cont. param.	fixed param.	type of solution/branch
*1D_U_L1000_alp03	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 0.3$	foot solution (snaking)
*1D_U_L1000_alp05	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 0.5$	foot solution (snaking)
*1D_U_L1000_alp10	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 1.0$	foot solution (snaking)
*1D_U_L1000_alp15	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 1.5$	foot solution (snaking)
*1D_U_L1000_alp20	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 2.0$	foot solution (snaking)
*1D_U_L1000_alp25	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 2.5$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp30	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 3.0$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp35	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 3.5$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp40	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 4.0$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp45	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 4.5$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp50	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 5.0$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp55	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 5.5$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp60	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 6.0$	transition to Landau-Levich film
*1D_U_L1000_alp65	$[U]$	$L = 1000, \alpha = 6.5$	transition to Landau-Levich film
*1D_alp_L1000_U012	$[\alpha]$	$L = 1000, U \approx 0.12$	
*1D_alp_L1000_U015	$[\alpha]$	$L = 1000, U \approx 0.15$	
*1D_alp_L1000_U020	$[\alpha]$	$L = 1000, U \approx 0.20$	
*1D_alp_L1000_U010	$[\alpha]$	$L = 1000, U \approx 0.10$	

TABLE B.10: *Summary of continuation runs for DRM in 1D*

## B.7 Remarks

### Linear stability

By setting the switch `p.sw.spcalc = 1` (or when `p.sw.bifcheck == 2`), P2P is told to calculate the eigenvalues of the jacobian during continuation. Then, the structure `p.sol` contains a field `ineg` which shows the number of unstable eigenvalues and a field `muv` containing the actual values of the corresponding eigenvalues. The number of eigenvalues (of largest magnitude) calculated during continuation is set by `p.nc.neig` which is 10 by default. To calculate the eigenvalues and -functions of a solution after continuation, the function `calc_eigs` is provided (for details, see `calc_eigs`).

For linear stability analysis of time periodic branches, floquet multipliers have to be calculated. This is done analogously to the stationary state eigenvalue calculation by setting the switch `p.sw.flcheck = 1`. Unfortunately, the standard method is not always reliable. For a more stable method, choose `p.sw.flcheck = 2`, for example when applying to the ACCHAH tutorial. Please note, that for `p.sw.flcheck = 2`, the `pqzschur` function provided by P2P has to be compiled using the MEX compiler provided by MATLAB. For details, see the readme file in the `pqzschur` folder.

### Mesh adaption

To make use of the mesh adaption abilities of P2P, there are two essential things to do: First, one has to save the uniform initial mesh as the base mesh for the adaptive refinement and set a function handle for the error estimator. This step is done in the `*_init.m` and is already applied to all tutorials. The second step is to define a suitable error estimator. This function defines an estimation of the overall mesh error to invoke possible refinements during continuation and also provides one or more local error estimators to select the mesh elements which will actually be refined. For the `ACCH_*D` tutorials, an error estimator is already defined for testing purposes (for details, see `e2rs`).

To test the automatic mesh adaption, one can start a continuation run of the tutorial after applying the following changes, i.e., adding the following lines before the actual continuation call:

```
p.sw.ee = 0/1;  Choose method of element selection
                (0: default error estimator, 1: value of  $\Delta c$ )

p.sw.errcheck = 0/2;  Adapt mesh after a fixed number of steps (0)
                    or use error estimation to start adaption (2)

p.nc.amod = N;  Adapt mesh after N steps (only if p.sw.errcheck == 0)

p.nc.errbound = 0.5;  Error bound to invoke adaption (only if p.sw.errcheck == 2)

p.nc.sig = 0.1;  Threshold for element selection

p.nc.ngen = 5;  Maximum number of refinements
```

### Steps to implement custom problems

The minimum set of required functions, or files, to define a new problem consists of the `*_sG.m` file to define the right hand side of the equation, the `*_init.m` to initiate the problem in the MATLAB structure `p` and a script `startcont_*.m` to define the parameters, call the `*_init.m` function and run the actual continuation. If the PDE is not of order 2 or not semi-linear, e.g., quasi-linear, also a local `oosetfemops.m` function has to be provided to assemble the FEM operators. To implement your own problem PDE, it is recommended to go through the brief guideline given below:

- (0) Choose a suitable name and create a new folder for your problem. Easy!
- (i) If you want to implement a 4th order PDEs directly as described in sec. B.4 or a quasi-linear system as given in sec. B.5 and B.6, copy the corresponding `oosetfemops.m` file to your new problem directory and apply possible changes. For 2nd order PDEs, the standard `oosetfemops` function which is provided globally should work and you may skip this step.
- (ii) Find a system given in the tutorials which fits your new system best and copy the corresponding `*_sG.m` and `*_sGjac.m` files to your directory. Renaming the functions accordingly is recommended. Then, modify the functions beginning with the naming and ordering of the parameters and finally by recomposing the right hand side. The crucial lines you need change can be easily identified by comparing the tutorial functions with each other.
- (iii) Now copy the `*_init.m` and a appropriate `startcont_*.m` of the tutorial to your directory. In both functions go through each line and section and apply the relevant changes. Again, compare the functions of the various tutorials to identify crucial lines to change.
- (iv) For testing purposes, it is recommended to first neglect possible integral constraints and comment out settings of `p.fuha.outfu = ...;`, `p.fuha.ufu = ...;` and other optional settings. Also start without periodic boundary conditions and with a trivial test solution. Make sure to set `p.sw.jac = 0` first, to calculate and make use of a numerical jacobian to avoid errors in `*_sGjac.m`.
- (v) A first test may be to run the first block of the `startcont_*.m` to see if the program returns any technical errors, which can then be solved by going through the files you modified (mostly `*_sG.m` and `*_init.m`) and locate the source of error.
- (vi) If the problem is initiated without errors, one may set `p.sw.jac = 1` and run `jaccheck(p);` to check if the analytical jacobian is working and correct by examining the relative error to the numerical jacobian.
- (vii) Examine the value of the residual after the initial newton steps. If its magnitude is well below  $10^{-10}$ , adjust the tolerance `p.nc.tol` in the continuation section correspondingly and start the continuation by first using the regular continuation call `p = cont(p);`.

**Iterative linear system solvers**

In cases of very large domains, i.e., meshes, P2P provides a series of iterative solvers. To use these solvers efficiently, one has to download and compile ILUPACK using MEX. For details on installation and usage, please see the P2P manual [48, 193].

---

# Literaturverzeichnis

- [1] ABBENA, E.; SALAMON, S. und GRAY, A.: *Modern Differential Geometry of Curves and Surfaces with Mathematica*. 3. Taylor & Francis Group, 2006 (Studies in advanced mathematics)
- [2] ACHESON, D. J.: *Elementary Fluid Dynamics*. Oxford University Press, 1990
- [3] ACOTT, C.: The diving “Law-ers”: A brief resume of their lives. In: *SPUMS* 29 (1999), Nr. 1, S. 39–42
- [4] AJAEV, V. S.: Evolution of dry patches in evaporating liquid films. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), Nr. 3, S. 031605
- [5] AJAEV, V. S. und HOMSY, G. M.: Steady Vapor Bubbles in Rectangular Microchannels. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (2001), S. 259–271
- [6] AJAEV, V. S. und HOMSY, G. M.: Three-Dimensional Steady Vapor Bubbles in Rectangular Microchannels. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (2001), S. 180–189
- [7] AMAR, M. B.; CUMMINGS, L. J. und POMEAU, Y.: Transition of a moving contact line from smooth to angular. In: *Phys. Fluids* 15 (2003), Nr. 10, S. 2949–2960
- [8] AMBRAVANESWARAN, B.; SUBRAMANI, H. J.; PHILLIPS, S. D. und BASARAN, O. A.: Dripping-jetting transitions in a dripping faucet. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 034501
- [9] BAHADUR, P.; YADAV, P. S.; CHAURASIA, K.; LEH, A. und TADMOR, R.: Chasing drops: Following escaper and pursuer drop couple system. In: *J. Colloid Interface Sci.* 332 (2009), Nr. 2, S. 455–460
- [10] BANGHAM, D. H. und SAWERIS, Z.: The behaviour of liquid drops and adsorbed films at cleavage surfaces of mica. In: *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938), S. 554–569
- [11] BASTIAN, P.; BLATT, M.; DEDNER, A.; ENGWER, C.; KLÖFKORN, R.; KORNHUBER, R.; OHLBERGER, M. und SANDER, O.: A generic grid interface for parallel and adaptive scientific computing. Part II: Implementation and tests in DUNE. In: *Computing* 82 (2008), Nr. 2-3, S. 121–138
- [12] BASTIAN, P.; BLATT, M.; DEDNER, A.; ENGWER, C.; KLÖFKORN, R.; OHLBERGER, M. und SANDER, O.: A generic grid interface for parallel and adaptive scientific computing. Part I: abstract framework. In: *Computing* 82 (2008), Nr. 2-3, S. 103–119

- [13] BASTIAN, P.; HEIMANN, F. und MANACH, S.: Generic implementation of finite element methods in the Distributed and Unified Numerics Environment (DUNE). In: *Kybernetika* 46 (2010), Nr. 2, S. 294–315
- [14] BATCHELOR, G. K.: *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge University Press, 1967
- [15] BELTRAME, P.; HÄNGGI, P.; E., Knobloch und THIELE, U.: Depinning of 2d and 3d droplets blocked by a hydrophobic defect. In: FITT, A. D. (Hrsg.); NORBURY, J. (Hrsg.); OCKENDON, H. (Hrsg.) und WILSON, E. (Hrsg.): *Progress in Industrial Mathematics at ECMI 2008*. Springer, 2010 (Mathematics in Industry), S. 623–629
- [16] BELTRAME, P.; KNOBLOCH, E.; HÄNGGI, P. und THIELE, U.: Rayleigh and depinning instabilities of forced liquid ridges on heterogeneous substrates. In: *Phys. Rev. E* 83 (2011), S. 016305
- [17] BELTRAME, P. und THIELE, U.: Time Integration and Steady-State Continuation for 2d Lubrication Equations. In: *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 9 (2010), Nr. 2, S. 484–518
- [18] BENILOV, E. S. und BENILOV, M. S.: A thin drop sliding down an inclined plate. In: *J. Fluid Mech.* 773 (2015), S. 75–102
- [19] BEREJNOV, V. und THORNE, R. E.: Effect of transient pinning on stability of drops sitting on an inclined plane. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), S. 066308
- [20] BERTOZZI, A. L.; GRÜN, G. und WITELSKI, T. P.: Dewetting films: bifurcations and concentrations. In: *Nonlinearity* 14 (2001), Nr. 6, S. 1569–1592
- [21] BESTEHORN, M.: *Hydrodynamik und Strukturbildung*. Springer, 2006
- [22] BESTEHORN, M.; POTOTSKY, A. und THIELE, U.: 3D large scale Marangoni convection in liquid films. In: *Eur. Phys. J. B* 33 (2003), S. 457–467
- [23] BEYN, W.-J.; CHAMPNEYS, A. R.; DOEDEL, E.; GOVAERTS, W.; KUZNETSOV, Y. A. und SANDSTEDT, B.: Numerical continuation, and computation of normal forms. In: FIEDLER, B. (Hrsg.): *Handbook of nonlinear science* Bd. 2. Elsevier Science, 2002, Kap. 4, S. 149–219
- [24] BIKERMAN, J. J.: Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. In: *J. Colloid Interface Sci.* 5 (1950), Nr. 4, S. 349–359
- [25] BISCHOF, J.; SCHERER, D.; HERMINGHAUS, S. und LEIDERER, P.: Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 8, S. 1536–1539

- [26] BLATT, M.; BURCHARDT, A.; DEDNER, A.; ENGWER, C.; FAHLKE, J.; FLEMISCH, B.; GERSBACHER, C.; GRÄSER, C.; GRUBER, F.; GRÜNINGER, C.; KEMPF, D.; KLÖFKORN, R.; MALKMUS, T.; MÜTHING, S.; NOLTE, M.; PIATKOWSKI, M. und SANDER, O.: The Distributed and Unified Numerics Environment, Version 2.4. In: *Archive of Numerical Software* 4 (2016), Nr. 100, S. 13–29
- [27] BONN, D.; EGGERS, J.; INDEKEU, J. O.; MEUNIER, J. und ROLLEY, E.: Wetting and spreading. In: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), S. 739–805
- [28] BRINKMANN, M. und LIPOWSKY, R.: Wetting morphologies on substrates with striped surface domains. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), Nr. 8, S. 4296–4306
- [29] BROCHARD, F.: Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. In: *Langmuir* 5 (1989), Nr. 2, S. 432–438
- [30] BRUSCH, L.; KÜHNE, H.; THIELE, U. und BÄR, M.: Dewetting of thin films on heterogeneous substrates: Pinning versus coarsening. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 011602
- [31] BURKE, J. und DAWES, J. H. P.: Localized States in an Extended Swift–Hohenberg Equation. In: *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 11 (2012), Nr. 1, S. 261–284
- [32] CAHN, J. W.: On spinodal decomposition. In: *Acta Metall.* 9 (1961), Nr. 9, S. 795–801
- [33] CAHN, J. W. und HILLIARD, J. E.: Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. In: *J. Chem. Phys.* 28 (1958), Nr. 2, S. 258–267
- [34] CHORIN, A. J. und MARSDEN, J. E. ; SIROVICH, L. (Hrsg.) und GOLUBITSKY, M. (Hrsg.): *Texts in Applied Mathematics*. Bd. 4: *A Mathematical Introduction to Fluid Mechanics*. 3. Springer, 1993
- [35] COULLET, P.; MAHADEVAN, L. und RIERA, C. S.: Return Map for the Chaotic Dripping Faucet. In: *Progr. Theoret. Phys. Suppl.* 139 (2000), S. 507–516
- [36] COULLET, P.; MAHADEVAN, L. und RIERA, C. S.: Hydrodynamical models for the chaotic dripping faucet. In: *J. Fluid Mech.* 526 (2005), S. 1–17
- [37] CRAWFORD, J. D.; GOLUBITSKY, M.; GOMES, M. G. M.; KNOBLOCH, E. und STEWART, I. N.: *Boundary conditions as symmetry constraints*. S. 63–79. In: ROBERTS, M. (Hrsg.) und STEWART, I. N. (Hrsg.): *Singularity Theory and its Applications: Warwick 1989, Part II: Singularities, Bifurcations and Dynamics*, Springer, 1991
- [38] CROSS, M. C. und HOHENBERG, P. C.: Pattern formation out of equilibrium. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993), Nr. 3, S. 851–1112
- [39] DE GENNES, P. G.: Wetting: statics and dynamics. In: *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985), Nr. 3, S. 827–863

- [40] DE GENNES, P. G.; BROCHARD-WYART, F. und QUÉRÉ, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2004
- [41] DELON, G.; FERMIGIER, M.; SNOEIJER, J. H. und ANDREOTTI, B.: Relaxation of a dewetting contact line. Part 2. Experiments. In: *J. Fluid Mech.* 604 (2008), S. 55–75
- [42] DERJAGUIN, B. V.: Untersuchungen des Spaltdruckes dünner Filme, deren Entwicklung, Ergebnisse und zu lösende aktuelle Probleme. In: *Colloid Polym. Sci.* 253 (1975), Nr. 6, S. 492–499
- [43] DERJAGUIN, B. V.; CHURAEV, N. V. und MULLER, V. M.: *Surface Forces*. Springer, 1987
- [44] DEUFLHARD, P. und HOHMANN, A.: *Numerische Mathematik 1: Eine algorithmisch orientierte Einführung*. Walter de Gruyter, 2008
- [45] DIJKSTRA, H. A.; WUBS, F. W.; CLIFFE, A. K.; DOEDEL, E.; DRAGOMIRESCU, I. F.; ECKHARDT, B.; Y., Alexander; HAZEL, A. L.; LUCARINI, V.; SALINGER, A. G.; PHIPPS, E. T.; SANCHEZ-UMBRIA, J.; SCHUTTELAARS, H.; TUCKERMAN, L. S. und THIELE, U.: Numerical Bifurcation Methods and their Application to Fluid Dynamics: Analysis beyond Simulation. In: *Commun. Comput. Phys.* 15 (2013), Nr. 1, S. 1–45
- [46] DOEDEL, E.; KELLER, H. B. und KERNEVEZ, J. P.: Numerical analysis and control of bifurcation problems (I): Bifurcation in finite dimensions. In: *Int. J. Bif. Chaos* 1 (1991), Nr. 3, S. 493–520
- [47] DOEDEL, E.; KELLER, H. B. und KERNEVEZ, J. P.: Numerical analysis and control of bifurcation problems (II): Bifurcation in infinite dimensions. In: *Int. J. Bif. Chaos* 1 (1991), Nr. 4, S. 745–772
- [48] DOHNAL, T.; RADEMACHER, J. D. M.; UECKER, H. und WETZEL, D.: pde2path-V2: multi-parameter continuation and periodic domains. In: ECKER, H. (Hrsg.); STEINDL, A. (Hrsg.) und JAKUBEK, S. (Hrsg.): *Proceedings of 8th European Nonlinear Dynamics Conference*, 2014
- [49] DOUMENC, F. und GUERRIER, B.: Drying of a Solution in a Meniscus: A Model Coupling the Liquid and the Gas Phases. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 17, S. 13959–13967
- [50] DREYER, K. und HICKEY, F. R.: The route to chaos in a dripping water faucet. In: *Am. J. Phys.* 59 (1991), Nr. 7, S. 619–627
- [51] DUNN, G. J.; WILSON, S. K.; DUFFY, B. R.; DAVID, S. und SEFIANE, K.: A mathematical model for the evaporation of a thin sessile liquid droplet: Comparison between experiment and theory. In: *Colloids Surf. A* 323 (2008), Nr. 1–3, S. 50 – 55



- [52] DUSSAN V., E. B. und CHOW, R. T.-P.: On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. In: *J. Fluid Mech.* 137 (1983), S. 1–29
- [53] DZYALOSHINSKIĬ, I. E.; LIFSHITZ, E. M. und PITAEVSKIĬ, L. P.: Van der Waals forces in liquid films. In: *Sov. Phys. JETP* 37 (1960), Nr. 1, S. 161
- [54] EGGERS, J. und PISMEN, L. M.: Nonlocal description of evaporating drops. In: *Phys. Fluids* 22 (2010), Nr. 11, S. 112101
- [55] EMMERICH, H.; LÖWEN, H.; WITTKOWSKI, R.; GRUHN, T.; TÓTH, G. I.; GYÖRGY, T. und GRÁNÁSY, L.: Phase-field-crystal models for condensed matter dynamics on atomic length and diffusive time scales: an overview. In: *Adv. Phys.* 61 (2012), Nr. 6, S. 665–743
- [56] ENGELNKEMPER, S.; WILCZEK, M.; GUREVICH, S. V. und THIELE, U.: Morphological transitions of sliding drops – dynamics and bifurcations. In: *Phys. Rev. Fluids* 1 (2016), S. 073901
- [57] FETZER, R.; JACOBS, K.; MÜNCH, A.; WAGNER, B. und WITELSKI, T. P.: New Slip Regimes and the Shape of Dewetting Thin Liquid Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 127801
- [58] FRAŠTIA, K.; ARCHER, A. J. und THIELE, U.: Modelling the formation of structured deposits at receding contact lines of evaporating solutions and suspensions. In: *Soft Matter* 8 (2012), S. 11363–11386
- [59] FUCHIKAMI, N.; ISHIOKA, S. und KIYONO, K.: Simulation of a Dripping Faucet. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999), Nr. 4, S. 1185–1196
- [60] FURMIDGE, C. G. L.: Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. In: *J. Colloid Interface Sci.* 17 (1962), Nr. 4, S. 309–324
- [61] GALVAGNO, M.; TSELUIKO, D.; LOPEZ, H. und THIELE, U.: Continuous and discontinuous dynamic unbinding transitions in drawn film flow. In: *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), Nr. 13, S. 137803
- [62] GARBRECHT, G.: *Meisterwerke antiker Hydrotechnik*. Teubner Verlagsgesellschaft, 1995 (Einblicke in die Wissenschaft: Technik)
- [63] GETLING, A. V.: *Rayleigh-Bénard Convection: Structures and Dynamics*. World Scientific, 1998 (Advanced series in nonlinear dynamics)
- [64] GILBARG, D. und TRUDINGER, N. S.: *Elliptic Partial Differential Equations of Second Order*. Springer, 2001 (Classics in Mathematics)
- [65] GLASNER, K. B.: Collision versus collapse of droplets in coarsening of dewetting thin films. In: *Physica D* 209 (2005), S. 80–104

- [66] GLASNER, K. B.: Ostwald ripening in thin film equations. In: *SIAM J. Appl. Math.* 69 (2008), Nr. 2, S. 473–493
- [67] GLASNER, K. B.; OTTO, F.; RUMP, T und SLEPCEV, D.: Ostwald ripening of droplets: The role of migration. In: *Eur. J. Appl. Math.* 20 (2009), S. 1–67
- [68] GLASNER, K. B. und WITELSKI, T. P.: Coarsening dynamics of dewetting films. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), Nr. 1, S. 016302
- [69] GRATTON, M. B. und WITELSKI, T. P.: Coarsening of unstable thin films subject to gravity. In: *Phys. Rev. E* 77 (2008), Nr. 1, S. 016301
- [70] GRATTON, M. B. und WITELSKI, T. P.: Transient and self-similar dynamics in thin film coarsening. In: *Physica D* 238 (2009), S. 2380–2394
- [71] GREENSPAN, H. P.: On the motion of a small viscous droplet that wets a surface (relevant to cell movement). In: *J. Fluid Mech.* 84 (1978), S. 125–143
- [72] GREVE, R.: *Kontinuumsmechanik: Ein Grundkurs für Ingenieure und Physiker.* Springer, 2003
- [73] HAMAKER, H. C.: The London-van der Waals attraction between spherical particles. In: *Physica* 4 (1937), S. 1058–1072
- [74] HARDY, W.B.: III. The spreading of fluids on glass. In: *Philos. Mag.* 38 (1919), Nr. 223, S. 49–55
- [75] HENDERSON, J. R.: Statistical mechanics of the disjoining pressure of a planar film. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), S. 051602
- [76] HERMINGHAUS, S. und BROCHARD, F.: Dewetting through nucleation. In: *C. R. Phys.* 7 (2006), Nr. 9, S. 1073–1081
- [77] HERMINGHAUS, S.; JACOBS, K.; MECKE, K.; BISCHOF, J.; FERY, A.; IBNELHAJ, M. und SCHLAGOWSKI, S.: Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films. In: *Science* 282 (1998), Nr. 5390, S. 916–919
- [78] HESLOT, F.; FRAYSSE, N. und CAZABAT, A.-M.: Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops. In: *Nature* 338 (1989), S. 640–642
- [79] HILALI, M. F.; MÉTENS, S.; BORCKMANS, P. und DEWEL, G.: Pattern selection in the generalized Swift-Hohenberg model. In: *Phys. Rev. E* 51 (1995), Nr. 3, S. 2046–2052
- [80] HONISCH, C.; LIN, T.-S.; HEUER, A.; THIELE, U. und GUREVICH, S. V.: Instabilities of Layers of Deposited Molecules on Chemically Stripe Patterned Substrates: Ridges versus Drops. In: *Langmuir* 31 (2015), S. 10618–10631
- [81] HUETHORST, J. A. M. und MARRA, J.: Motion of Marangoni-contracted water drops across inclined hydrophilic surfaces. In: *Langmuir* 7 (1991), Nr. 11, S. 2756–2763

- [82] HUGHES, A. P.; THIELE, U. und ARCHER, A. J.: An introduction to inhomogeneous liquids, density functional theory, and the wetting transition. In: *Am. J. Phys.* 82 (2014), Nr. 12, S. 1119–1129
- [83] HUGHES, A. P.; THIELE, U. und ARCHER, A. J.: Liquid drops on a surface: Using density functional theory to calculate the binding potential and drop profiles and comparing with results from mesoscopic modelling. In: *J. Chem. Phys.* 142 (2015), Nr. 7, S. 074702
- [84] HUGHES, A. P.; THIELE, U. und ARCHER, A. J.: Influence of the fluid structure on the binding potential: Comparing liquid drop profiles from density functional theory with results from mesoscopic theory. In: *J. Chem. Phys.* 146 (2017), Nr. 6, S. 064705
- [85] INDEKEU, J. O.: Line tension near the wetting transition: results from an interface displacement model. In: *Physica A* 183 (1992), Nr. 4, S. 439–461
- [86] ISELE-HOLDER, R. E. und ISMAIL, A. E.: Requirements for the Formation and Shape of Microscopic Precursors in Droplet Spreading. In: *Langmuir* 32 (2016), Nr. 18, S. 4472–4478
- [87] ISRAELACHVILI, J. N.: The Calculation of Van der Waals dispersion forces between macroscopic bodies. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 331 (1972), Nr. 1584, S. 39–55
- [88] ISRAELACHVILI, J.N.: *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011
- [89] JACOBSEN, T. und LLOYD, S. ; BREASTED, J. H. (Hrsg.): *Sennacherib's Aqueduct at Jerwan*. University of Chicago Press, 1935
- [90] KARGUPTA, K. und SHARMA, A.: Creation of ordered patterns by dewetting of thin films on homogeneous and heterogeneous substrates. In: *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2002), Nr. 1, S. 99–115
- [91] KARGUPTA, K. und SHARMA, A.: Mesopatterning of thin liquid films by templating on chemically patterned complex substrates. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 12, S. 5153–5163
- [92] KATSUYAMA, T. und NAGATA, K.: Behavior of the Dripping Faucet over a Wide Range of the Flow Rate. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999), Nr. 2, S. 396–400
- [93] KAWASAKI, K.: Study of wettability of polymers by sliding of water drop. In: *J. Colloid Interface Sci.* 15 (1960), Nr. 5, S. 402–407
- [94] KIM, H.-Y.; LEE, H. J. und KANG, B. H.: Sliding of Liquid Drops Down an Inclined Solid Surface. In: *J. Colloid Interface Sci.* 247 (2002), Nr. 2, S. 372–380
- [95] KRISHNAMOORTHY, S.; RAMASWAMY, B. und JOO, S. W.: Spontaneous rupture of thin liquid films due to thermocapillarity: A full-scale direct numerical simulation. In: *Phys. Fluids* 7 (1995), Nr. 9, S. 2291–2293

- [96] KUNEŠ, J.: 3 – Fluid Mechanics. In: *Dimensionless Physical Quantities in Science and Engineering*. Elsevier, 2012, S. 53–133
- [97] KUZNETSOV, Y. A.: *Applied Mathematical Sciences*. Bd. 112: *Elements of applied bifurcation theory*. 2. Springer, 1998
- [98] LANDAU, L. D. und LIFSHITZ, E. M.: *Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics)*. Butterworth-Heinemann, 1987 (Course of theoretical physics / by L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Vol. 6)
- [99] LE GRAND-PITEIRA, N.; DAERR, A. und LIMAT, L.: Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. In: *J. Fluid Mech.* 541 (2005), S. 293–315
- [100] LEGER, L. und JOANNY, J. F.: Liquid spreading. In: *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992), S. 431–486
- [101] LEITE, F. L.; BUENO, C. C.; DA RÓZ, A. L.; ZIEMATH, E. C. und OLIVEIRA, O. N.: Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. In: *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012), Nr. 10, S. 12773–12856
- [102] LEIZERSON, I.; LIPSON, S. G. und LYUSHNIN, A. V.: Finger Instability in Wetting-Dewetting Phenomena. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 2, S. 291–294
- [103] LI, Z.; HU, G.-H.; WANG, Z.-L.; MA, Y.-B. und ZHOU, Z.-W.: Three dimensional flow structures in a moving droplet on substrate: A dissipative particle dynamics study. In: *Phys. Fluids* 25 (2013), S. 072103
- [104] LIMARY, R. und GREEN, P. F.: Late-stage coarsening of an unstable structured liquid film. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 021601
- [105] LIMAT, L. und STONE, H. A.: Three-dimensional lubrication model of a contact line corner singularity. In: *Europhys. Lett.* 65 (2004), Nr. 3, S. 365–371
- [106] LLOYD, D. J. B.; SANDSTEDE, B.; AVITABILE, D. und CHAMPNEYS, A. R.: Localized Hexagon Patterns of the Planar Swift–Hohenberg Equation. In: *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 7 (2008), Nr. 3, S. 1049–1100
- [107] LOGAN, D. L. ; VEITCH, E. (Hrsg.): *First Course in the Finite Element Method*. Thomson, 2007
- [108] LOMBARD, M. und PHILLIPSON, L.: Indications of bow and stone-tipped arrow use 64 000 years ago in KwaZulu-Natal, South Africa. In: *Antiquity* 84 (2010)
- [109] LYUSHNIN, A. V.; GOLOVIN, A. A. und PISMEN, L. M.: Fingering instability of thin evaporating liquid films. In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), S. 021602
- [110] MACDOUGALL, G. und OCKRENT, C.: Surface energy relations in liquid/solid systems I. The adhesion of liquids to solids and a new method of determining the surface tension of liquids. In: *Proc. Roy. Soc. A* 180 (1942), Nr. 981, S. 151–173

- [111] MACDOWELL, L. G.: Computer simulation of interface potentials: Towards a first principle description of complex interfaces? In: *Eur. Phys. J. ST* 197 (2011), S. 131–145
- [112] MACDOWELL, L. G.; BENET, J. und KATCHO, N. A.: Capillary Fluctuations and Film-Height-Dependent Surface Tension of an Adsorbed Liquid Film. In: *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013), Nr. 4, S. 047802
- [113] MEAKIN, P.: Droplet deposition growth and coalescence. In: *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992), S. 157–240
- [114] MEAKIN, P.: Steady state behavior in a model for droplet growth, sliding and coalescence: the final stage of dropwise condensation. In: *Physica A* 183 (1992), Nr. 4, S. 422–438
- [115] MECHKOV, S.; OSHANIN, G.; RAUSCHER, M.; BRINKMANN, M.; CAZABAT, A.-M. und DIETRICH, S.: Contact line stability of ridges and drops. In: *Europhys. Lett.* 80 (2007), Nr. 6, S. 66002
- [116] MECHKOV, S.; RAUSCHER, M. und DIETRICH, S.: Stability of liquid ridges on chemical micro- and nanostripes. In: *Phys. Rev. E* 77 (2008), S. 061605
- [117] MIKHAILOV, G. K.: *Daniel Bernoulli, Hydrodynamica (1738)*. Kap. 9. In: GRATTAN-GUINNESS, I. (Hrsg.): *Landmark Writings in Western Mathematics*, Elsevier, 2005
- [118] MILLIKAN, R. A.: Stokes' Law of Fall Completely Corrected. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 9 (1923), Nr. 3, S. 67–70
- [119] NGUYEN, H. V.; PADMANABHAN, S.; DESISTO, W. J. und BOSE, A.: Sessile drops on nonhorizontal solid substrates. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 115 (1987), Nr. 2, S. 410–416
- [120] NOVICK-COHEN, A.: The nonlinear Cahn - Hilliard equation: Transition from spinodal decomposition to nucleation behavior. In: *J. Stat. Phys.* 38 (1985), Nr. 3-4, S. 707–723
- [121] ORON, A. und BANKOFF, S. G.: Dewetting of a heated surface by an evaporating liquid film under conjoining/disjoining pressures. In: *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1999), S. 152–166
- [122] ORON, A. und BANKOFF, S. G.: Dynamics of a condensing liquid film under conjoining/disjoining pressures. In: *Phys. Fluids* 13 (2001), Nr. 5, S. 1107–1117
- [123] ORON, A.; DAVIS, S. H. und BANKOFF, S. G.: Long-scale evolution of thin liquid films. In: *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997), S. 931–980
- [124] ORON, A. und ROSENAU, P.: Formation of patterns induced by thermocapillarity and gravity. In: *J. Phys. II* 2 (1992), S. 131–146

- [125] OTTO, F.; RUMP, T. und SLEPCEV, D.: Coarsening rates for a droplet model: rigorous upper bounds. In: *SIAM J. Math. Anal.* 38 (2006), Nr. 2, S. 503–529
- [126] PADMAKAR, A. S.; KARGUPTA, K. und SHARMA, A.: Instability and dewetting of evaporating thin water films on partially and completely wettable substrates. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 3, S. 1735–1744
- [127] PANTON, R. L.: *Incompressible Flow*. Wiley, 2013
- [128] PARSEGIAN, V. A.: *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press, 2005
- [129] PARZEN, E.: On estimation of a probability density function and mode. In: *Ann. Math. Stat.* 33 (1962), Nr. 3, S. 1065–1076
- [130] PISMEN, L. M.: Nonlocal diffuse interface theory of thin films and the moving contact line. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 021603
- [131] PISMEN, L. M.: Spinodal dewetting in a volatile liquid film. In: *Phys. Rev. E* 70 (2004), S. 021601
- [132] PISMEN, L. M.: Chemocapillary instabilities of a contact line. In: *Phys. Rev. E* 81 (2010), S. 026307
- [133] PISMEN, L. M. und EGGERS, J.: Solvability condition for the moving contact line. In: *Phys. Rev. E* 78 (2008), S. 056304
- [134] PISMEN, L. M. und RUBINSTEIN, B. Y.: Kinetic slip condition, van der Waals forces, and dynamic contact angle. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 5265–5270
- [135] PISMEN, L. M. und THIELE, U.: Asymptotic theory for a moving droplet driven by a wettability gradient. In: *Phys. Fluids* 18 (2006), Nr. 4, S. 042104
- [136] PODGORSKI, T.; FLESSELLES, J.-M. und LIMAT, L.: Corners, Cusps, and Pearls in Running Drops. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nr. 3, S. 036102
- [137] POPESCU, M. N.; OSHANIN, G.; DIETRICH, S. und CAZABAT, A.-M.: Precursor films in wetting phenomena. In: *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012), Nr. 24, S. 243102
- [138] POTOTSKY, A.; BESTEHORN, M. und THIELE, U.: Control of the structuring of thin soft matter films by means of different types of external disturbance. In: *Physica D* 199 (2004), Nr. 1–2, S. 138–148
- [139] POWLES, J. G.: On the validity of the Kelvin equation. In: *J. Phys. A* 18 (1985), Nr. 9, S. 1551–1553
- [140] PRÉVOST, M. und GALLEZ, D.: Nonlinear rupture of thin free liquid films. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), Nr. 7, S. 4043–4048
- [141] PURI, S. und WADHAWAN, V.: *Kinetics of Phase Transitions*. CRC Press, 2009

- [142] QUÉRÉ, D.; AZZOPARDI, M. J. und DELATTRE, L.: Drops at Rest on a Tilted Plane. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 8, S. 2213–2216
- [143] REDNIKOV, A. und COLINET, P.: Singularity-free description of moving contact lines for volatile liquids. In: *Phys. Rev. E* 87 (2013), S. 010401
- [144] REYNOLDS, O.: On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil. In: *Phil. Trans. Roy. Soc.* 177 (1886), S. 157–234
- [145] RICHARD, D. und QUÉRÉ, D.: Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. In: *Europhys. Lett.* 48 (1999), Nr. 3, S. 286–291
- [146] RIO, E.; DAERR, A.; ANDREOTTI, B. und LIMAT, L.: Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line: Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 2, S. 024503
- [147] ROUCHE, N.; HABETS, P. und LALOY, M.: *Applied Mathematical Sciences*. Bd. 22: *Stability Theory by Liapunov's Direct Method*. Springer, 1977
- [148] ROURA, P. und FORT, J.: Equilibrium of drops on inclined hydrophilic surfaces. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 011601
- [149] SAMID-MERZEL, N.; LIPSON, S. G. und TANNHAUSER, D. S.: Pattern formation in drying water films. In: *Phys. Rev. E* 57 (1998), Nr. 3, S. 2906–2913
- [150] SCHLICHTING, H. und GERSTEN, K.: *Grenzschicht-Theorie*. Springer, 2006
- [151] SCHRADER, M. E.: Young-Dupré Revisited. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 9, S. 3585–3589
- [152] SCHWARTZ, L. W.: Hysteretic effects in droplet motions on heterogeneous substrates: Direct numerical simulation. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 12, S. 3440–3453
- [153] SCHWARTZ, L. W.; ROUX, D. und COOPER-WHITE, J. J.: On the shapes of droplets that are sliding on a vertical wall. In: *Physica D* 209 (2005), S. 236–244
- [154] SEEMANN, R.; HERMINGHAUS, S. und JACOBS, K.: Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 24, S. 5534–5537
- [155] SILVERMAN, B. W. ; COX, D. R. (Hrsg.); HINKLEY, D. V. (Hrsg.) und RUBIN, D. (Hrsg.): *Monographs on Statistics and Applied Probability*. Bd. 26: *Density Estimation for Statistics and Data Analysis*. Chapman and Hall, 1986
- [156] SLEZOV, V. V.: *Kinetics of First-order Phase Transitions*. Wiley, 2009
- [157] SMOLUCHOWSKI, M. V.: Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. In: *Z. Phys.* 17 (1916), S. 557–585

- [158] SNOEIJER, J. H. und ANDREOTTI, B.: Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions. In: *Annu. Rev. Fluid Mech.* 45 (2013), S. 269–292
- [159] SNOEIJER, J. H.; ANDREOTTI, B.; DELON, G. und FERMIGIER, M.: Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full-scale hydrodynamic calculation. In: *J. Fluid Mech.* 579 (2007), S. 63–83
- [160] SNOEIJER, J. H.; LE GRAND-PITEIRA, N.; LIMAT, L.; STONE, H. A. und EGGERS, J.: Cornered drops and rivulets. In: *Phys. Fluids* 19 (2007), Nr. 4, S. 042104
- [161] SOMMERFELD, A. J. W.: Zur hydrodynamischen Theorie der Schmiermittelreibung. In: *Z. Math. Phys.* 50 (1904), S. 97–155
- [162] SPIEGEL, M. R.: *Vector analysis and an introduction to tensor analysis*. McGraw Hill Professional, 1959 (Schaum’s Outline)
- [163] SPIVAK, M.: *A Comprehensive Introduction to Differential Geometry*. Publish or Perish, Incorporated, 1999 (A Comprehensive Introduction to Differential Geometry 1)
- [164] STANGE, T. G.; EVANS, D. F. und HENDRICKSON, W. A.: Nucleation and Growth of Defects Leading to Dewetting of Thin Polymer Films. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 16, S. 4459–4465
- [165] STAROV, V. M. und VELARDE, M. G.: Surface forces and wetting phenomena. In: *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 46, S. 464121
- [166] STEIN, S.: *Archimedes: What Did He Do Besides Cry Eureka?* Mathematical Association of America, 1999 (Classroom Resource Materials)
- [167] STOEV, K.; RAMÉ, E.; LEONHARDT, T. und GAROFF, S.: The effects of thin films on the hydrodynamics near moving contact lines. In: *Phys. Fluids* 10 (1998), Nr. 8, S. 1793–1803
- [168] STROGATZ, S.H.: *Nonlinear Dynamics And Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering*. Westview Press, 2000 (Studies in nonlinearity)
- [169] SUR, J.; WITELSKI, T. P. und BEHRINGER, R. P.: Steady-profile fingering flows in Marangoni driven thin films. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 247803
- [170] SWIFT, J. und HOHENBERG, P. C.: Hydrodynamic fluctuations at the convective instability. In: *Phys. Rev. A* 15 (1977), Nr. 1, S. 319–328
- [171] TELETZKE, G. F.; DAVIS, H. T. und SCRIVEN, L. E.: Wetting hydrodynamics. In: *Rev. Phys. Appl.* 23 (1988), Nr. 6, S. 989–1007
- [172] TEWES, W.; BULLER, O.; HEUER, A.; THIELE, U. und GUREVICH, S. V.: Comparing kinetic Monte Carlo and thin-film modeling of transversal instabilities of ridges on patterned substrates. In: *J. Chem. Phys.* 146 (2017), S. 094704



- [173] THeSS, A. und BESTEHORN, M.: Planform selection in Bénard-Marangoni convection:  $l$  hexagons versus  $g$  hexagons. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), Nr. 6, S. 6358–6367
- [174] THIELE, U.: *Structure Formation in Thin Liquid Films*. S. 25–93. In: KALLIADASIS, S. (Hrsg.) und THIELE, U. (Hrsg.): *Thin Films of Soft Matter*, Springer, 2007
- [175] THIELE, U.: Thin film evolution equations from (evaporating) dewetting liquid layers to epitaxial growth. In: *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010), S. 084019
- [176] THIELE, U.: Patterned deposition at moving contact line. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 206 (2014), S. 399–413
- [177] THIELE, U.; ARCHER, A. J. und PISMEN, L. M.: Gradient dynamics models for liquid films with soluble surfactant. In: *Phys. Rev. Fluids* 1 (2016), S. 083903
- [178] THIELE, U.; ARCHER, A. J.; ROBBINS, M. J.; GOMEZ, H. und KNOBLOCH, E.: Localized states in the conserved Swift-Hohenberg equation with cubic nonlinearity. In: *Phys. Rev. E* 87 (2013), S. 042915
- [179] THIELE, U.; BRUSCH, L.; BESTEHORN, M. und BÄR, M.: Modelling thin-film dewetting on structured substrates and templates: Bifurcation analysis and numerical simulations. In: *Eur. Phys. J. E* 11 (2003), S. 255–271
- [180] THIELE, U. und KNOBLOCH, E.: Thin liquid films on a slightly inclined heated plate. In: *Physica D* 190 (2004), Nr. 3-4, S. 213–248
- [181] THIELE, U. und KNOBLOCH, E.: Driven drops on heterogeneous substrates: Onset of sliding motion. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 204501
- [182] THIELE, U. und KNOBLOCH, E.: On the depinning of a driven drop on a heterogeneous substrate. In: *New J. Phys.* 8 (2006), Nr. 12, S. 313
- [183] THIELE, U.; NEUFFER, K.; BESTEHORN, M.; POMEAU, Y. und VELARDE, M. G.: Sliding drops on an inclined plane. In: *Colloids Surf. A* 206 (2002), S. 87–104
- [184] THIELE, U.; NEUFFER, K.; POMEAU, Y. und VELARDE, M. G.: On the importance of nucleation solutions for the rupture of thin liquid films. In: *Colloids Surf. A* 206 (2002), S. 135–155
- [185] THIELE, U.; VANCEA, I.; ARCHER, A. J.; ROBBINS, M. J.; FRASTIA, L.; STANNARD, A.; PAULIAC-VAUJOUR, E.; MARTIN, C. P.; BLUNT, M. O. und MORIARTY, P. J.: Modelling approaches to the dewetting of evaporating thin films of nanoparticle suspensions. In: *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 26, S. 264016
- [186] THIELE, U.; VELARDE, M. G. und NEUFFER, K.: Dewetting: Film rupture by nucleation in the spinodal regime. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nr. 1, S. 016104

- [187] THIELE, U.; VELARDE, M. G.; NEUFFER, K.; BESTEHORN, M. und POMEAU, Y.: Sliding drops in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 061601
- [188] THOMSON, J.: XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. In: *Philos. Mag.* 4 10 (1855), Nr. 67, S. 330–333
- [189] THOMSON, Sir W.: LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. In: *Philos. Mag.* 4 42 (1871), Nr. 282, S. 448–452
- [190] TODOROVA, D.; THIELE, U. und PISMEN, L. M.: The relation of steady evaporating drops fed by an influx and freely evaporating drops. In: *J. Eng. Math.* 73 (2012), Nr. 1, S. 17–30
- [191] TRETYAKOV, N.; MÜLLER, M.; TODOROVA, D. und THIELE, U.: Parameter passing between molecular dynamics and continuum models for droplets on solid substrates: The static case. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), Nr. 6, S. 064905
- [192] TSELUIKO, D.; GALVAGNO, M. und THIELE, U.: Collapsed heteroclinic snaking near a heteroclinic chain in dragged meniscus problems. In: *Eur. Phys. J. E* 37 (2014), S. 1–17
- [193] UECKER, H.; WETZEL, D. und RADEMACHER, J. D. M.: pde2path – a Matlab package for continuation and bifurcation in 2D elliptic systems. In: *Numer. Math. Theor. Meth. Appl.* 7 (2014), Nr. 19, S. 58–106
- [194] WARD, C.: Boat-building and its social context in early Egypt: interpretations from the First Dynasty boat-grave cemetery at Abydos. In: *Antiquity* 80 (2006)
- [195] WHITESIDES, G. M. und CHAUDHURY, M. K.: How to Make Water Run Uphill. In: *Science* 256 (1992), Nr. 5063, S. 1539–1541
- [196] WILCZEK, M.; TEWES, W.; ENGELNKEMPER, S.; GUREVICH, S. V. und THIELE, U.: Sliding drops: Ensemble statistics from single drop bifurcations **TBP – add info!** In: *Phys. Rev. Lett.* (2017)
- [197] WILCZEK, M.; ZHU, J.; CHI, L.; THIELE, U. und GUREVICH, S. V.: Dip-coating with prestructured substrates: transfer of simple liquids and Langmuir-Blodgett monolayers. In: *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017), Nr. 1, S. 014002
- [198] XU, X.; DI, Y. und DOI, M.: Variational method for liquids moving on a substrate. In: *Phys. Fluids* 28 (2016), Nr. 8, S. 087101
- [199] YIN, H.; SIBLEY, D. N.; THIELE, U. und ARCHER, A. J.: Films, layers, and droplets: The effect of near-wall fluid structure on spreading dynamics. In: *Phys. Rev. E* 95 (2017), S. 023104
- [200] YOUNG, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 95 (1805), S. 65–87

# Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich gerne Sir Isaac Newton aus einem seiner Briefe an Robert Hooke im Jahr 1676 zitieren:

*„If I have seen further  
it is by standing on ye shoulders of Giants.“*

*„Wenn ich weiter sehen konnte,  
so deshalb, weil ich auf den Schultern von Riesen stand.“*

Ironischerweise ist der Urheber dieses Satzes mit seinem Fernblick – stehend auf den Schultern von Riesen – später selbst zu einem geworden. So beschäftigt sich diese Arbeit beispielsweise ausschließlich mit den nach ihm benannten Newtonschen Flüssigkeiten und basiert damit zum Teil auf seinen grundlegenden Annahmen.

Doch natürlich soll in einer Danksagung der Dank nicht fehlen:

Anlehnend an obiges Zitat möchte ich natürlich zunächst meinem Doktorvater *Prof. Dr. Uwe Thiele* für den Anstoß zu diesem interessanten Thema, den stets abrufbaren fachlichen Rat und nicht zuletzt für seine metaphorischen Schultern danken.

In gleichem Maße kann, möchte und sollte ich mich bei meinen nächsten Unterstützern aus dem engeren Familienkreis bedanken:

Dazu darf ich meine Eltern *Petra* und *Günter Engelnkemper*, aber auch meine Freundin *Lea Kreimeier* erwähnen. Besonders Du, Lea, hattest es in Zeiten der Arbeitswut – ja, ich sage bewusst „Wut“ – und gelegentlicher Resignation sicherlich nicht leicht mit mir. Auch euch gilt ein besonderer Dank für die metaphorischen Schultern – wenn auch auf anderer Ebene.

Zu guter Letzt danke ich allen Korrekturlesern außerhalb des engeren Familienkreises, die sich die vorangegangenen Seiten zu Gemüte geführt haben:

Aus dieser Meute sind zu nennen: *Christian Diddens, Anatoli Friesen, Svetlana Gurevich, Frederik Hofmann, Lukas Neitemeier, Paul Reppen, Julian Smykalla* und *Daniel Unkrüer*. Ja, die Reihenfolge richtet sich dabei nach der Reihenfolge des deutschen Alphabets und impliziert somit keinerlei Wertung!





