



ANWENDUNG DER FINITE-ELEMENTE-METHODE
AUF EIN CAHN-HILLIARD-MODELL
FÜR LANGMUIR-BLODGETT-TRANSFER

—

APPLICATION OF THE FINITE ELEMENT METHOD
TO A CAHN-HILLIARD MODEL
FOR LANGMUIR-BLODGETT TRANSFER

MASTERARBEIT
zur Erlangung des akademischen Grades
MASTER OF SCIENCE

Eingereicht von Jan Hendrik Bongers



FACHBEREICH 10
MATHEMATIK UND
INFORMATIK



institut für
theoretische physik

Gutachter:

Prof. Dr. Christian Engwer

Institut für Numerische und Angewandte Mathematik

Dr. Svetlana Gurevich

Institut für Theoretische Physik

Münster, den 26. Februar 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Der Langmuir-Blodgett-Transfer	4
2	Mathematische und numerische Grundlagen	9
2.1	Notationen und Sobolevräume	9
2.2	Finite-Elemente-Methode	16
2.3	Zeitintegration	19
2.4	Lösen nichtlinearer und linearer Gleichungssysteme	21
3	Implementierung mit DUNE-PDELab	23
3.1	Das DUNE-Framework	23
3.2	Wichtige Programmbestandteile	25
4	Das Cahn-Hilliard-Modell	27
4.1	Die Cahn-Hilliard-Gleichung	27
4.2	Simulationsergebnisse zum Cahn-Hilliard-Modell	36
5	Das Cahn-Hilliard-Modell für den LB-Transfer	43
5.1	Herleitung des CHLB-Modells	43
5.2	Verschiedene Lösungstypen in 1D	51
5.3	Periodisches Lösungsverhalten in 1D	58
5.4	Simulationsergebnisse in 2D	61
6	Der Transferprozess auf vorstrukturierte Substrate	65
6.1	Modellierung der Vorstruktur	65
6.2	Synchronisationseffekte in 1D	67
6.3	Vorstrukturierung in 2D	72
7	Lineare Stabilitätsanalyse	75
8	Zusammenfassung und Ausblick	79
	Abbildungsverzeichnis	83

INHALTSVERZEICHNIS

Literaturverzeichnis	85
Danksagung	93
Plagiatserklärung	95

1 Einführung

1.1 Einleitung

Die Beschichtung von Oberflächen mit dünnen Filmen, oft auch Dünnschichttechnik genannt, findet heutzutage ein breites Anwendungsspektrum. So lässt sich die Nutzung von Dünnschichten beispielsweise in den Bereichen Optik, Elektrotechnik und besonders in den Materialwissenschaften finden [44, 56, 65]. Der Vorteil einer Dünnschicht sind ihre, im Vergleich zur Gesamtheit des zugrunde liegenden Materials, veränderten physikalischen Eigenschaften. Bemerkenswerterweise wird trotz der breiten Nutzung von dünnen Filmen der Begriff Dünnschicht nicht einheitlich verwendet. Der Begriff scheint vielmehr überall dort aufzutreten, wo ein System betrachtet wird, beim dem die Dicke des Films im Vergleich zu der Länge desselben sehr klein ist [47, 65]. Die Dicke eines Dünnschichtfilms ist nach unten hin durch die Molekülgröße des Materials beschränkt. Somit ist eine Monoschicht, auch Monolage oder Monolayer genannt, die dünnste denkbare Dünnschicht. Nach oben hin wird ein Dünnschichtfilm oftmals durch seine Eigenspannung limitiert, die schnell so groß werden kann, dass die Dünnschichten ab einer bestimmten Dicke aufbrechen [34].

Ein Dünnschichtfilm kann beispielsweise dadurch erzeugt werden, dass man eine geringe Menge einer hydrophoben Flüssigkeit, z. B. einen Tropfen Öl, auf eine größere Menge einer hydrophilen Flüssigkeit, z. B. Wasser, aufträgt. Wenn sich diese beiden Stoffe nicht durchmischen, kommt es in natürlicher Weise zur Ausbildung einer dünnen hydrophoben Öl-Phase im oberen Bereich, die auf dem hydrophilen Wasser schwimmt. Diese Ölphase kann, wenn sie dünn genug ist, als eine Dünnschicht aufgefasst werden.

Ist ein Dünnschichtfilm erst einmal erzeugt, stellt sich die Frage, wie dieser auf ein Material übertragen werden kann. Eine gängige Transfertechnik zur Übertragung von Monoschichten auf Substrate entwickelten Irving Langmuir (1881-1957) und Katherine Burr Blodgett (1898-1979) auf Basis der Arbeiten von Agnes Pockels (1862-1935) im Jahre 1934 [48, 49, 54, 65]. Diese Transfertechnik wird ihnen zu Ehren heutzutage Langmuir-Blodgett-Transfer (LB-Transfer) genannt.

Ausgangspunkt des LB-Transfers ist der sogenannte Langmuir-Blodgett-Trog [7, 8, 33] (Abb. 1.2). Gefüllt ist dieser Trog mit einer Flüssigkeit auf dessen Oberfläche eine Monoschicht aufgebracht ist. Am Rand des Langmuir-Blodgett-Trogs befinden sich bewegliche Barrieren, die die Größe der Wasseroberfläche, die dem Oberflächenfilm zugänglich gemacht wird, steuern [65]. Damit kann die Filmdichte auch bei einer Entnahme von Molekülen konstant gehalten werden. Wird nun ein Substrat in die Flüssigkeit getaucht und langsam wieder herausgezogen, so übertragen sich die Moleküle der Monolage von der Grenzfläche der Flüssigkeit auf das Substrat. Die genaue Anordnung der Moleküle auf dem Substrat nach dem Transfer ist jedoch keinesfalls eindeutig, sondern hängt vielmehr von vielen verschiedenen Faktoren, insbesondere von der Ziehgeschwindigkeit, auch Transfergeschwindigkeit genannt, ab. Beobachtet werden kann vor allem die Ausbildung räumlicher Strukturen, die aus Phasen unterschiedlicher Dichte bestehen. Einen genaueren Einblick in den experimentellen Aufbau, sowie in die experimentellen Ergebnisse des Langmuir-Blodgett-Transfers, gibt der nachfolgende Abschnitt 1.2.

Um den LB-Transfer auch von einer theoretischen Sichtweise aus zu analysieren, entwickelten M. H. Köpf et al. in [37, 38] ein mathematisches Zweikomponentenmodell, welches viele der bisherigen experimentellen Ergebnisse reproduziert. Das Zweikomponentenmodell besteht zum einen aus einer Entwicklungsgleichung für die Höhe der Wasserschicht und zum anderen aus einer Entwicklungsgleichung für die Dichte der Monolage. Dieses Modell koppelt die Dynamik einer dünnen Flüssigkeitsschicht, annähernd beschrieben durch die Navier-Stokes-Gleichung in Schmier-Näherung [47], mit der Thermodynamik einer Monoschicht, modelliert mit Hilfe eines Cahn-Hilliard-artigen Energiefunktional [36, 65]. Mit der Erkenntnis, dass das Höhenprofil des Wassers während des Transfers nahezu statisch ist, wurde weiter in [36] das Zweikomponentenmodell auf ein einfaches modifiziertes Cahn-Hilliard-Modell reduziert. Dieses liefert ebenfalls zu den Experimenten konsistente Ergebnisse. In Abgrenzung zum allgemeinen Cahn-Hilliard-Modell impliziert dieses modifizierte Cahn-Hilliard-Modell zwei zusätzliche Effekte die im LB-Transfer eine wichtige Rolle spielen: zum einen den Ziehprozess, modelliert durch einen Advektionsterm mit einer fest gewählten Transfergeschwindigkeit, und zum anderen die Substrat vermittelte Kondensation

(engl. *substrate-mediated condensation*), kurz SMC [38,39,65], die durch eine modifizierte Form des Cahn-Hilliard-Energiefunktional beschrieben wird. Die SMC bezeichnet eine Wechselwirkung zwischen dem Monolayer und dem Substrat in der Nähe der Kontaktlinie und ist verantwortlich für einen möglichen Phasenübergang innerhalb des Transferprozesses.

Alle bisherigen Untersuchungen zum LB-Transfer, die das modifizierte Cahn-Hilliard-Modell verwenden [36, 38, 39, 65, 66], basieren in ihrer numerischen Umsetzung bezüglich der örtlichen Diskretisierung auf einem Finite-Differenzen-Verfahren. Ferner wird dort zur Zeitintegration stets ein adaptives explizites eingebettetes Runge-Kutta 4(5)-Verfahren genutzt. Darüber hinaus spielt die Motivation für die Wahl bestimmter Randbedingungen, welche schlussendlich auch in die numerische Umsetzung eingehen, in diesen Arbeiten meist eine untergeordnete Rolle.

Die vorliegende Arbeit setzt an diesen Punkten an und rückt die Anwendung einer konformen Finite-Elemente-Methode für das modifizierte Cahn-Hilliard-Modell zur Beschreibung des LB-Transfers in den Mittelpunkt. Dabei wird anhand einer konstruktiven Herleitung des Modells gezeigt, dass sich in natürlicher Weise einfache Randbedingungen ergeben, die ausreichend sind, um die Strukturbildung im LB-Transfer zu beschreiben. Abweichend zu den oben genannten Studien wird in der vorliegenden Arbeit zudem ein implizites Zeitintegrationsverfahren verwendet. Die Finite-Elemente-Implementierung sämtlicher Modelle erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe des in C++ geschriebenen quell-offenen Frameworks DUNE [5]. Mittels dieser Implementierung soll anschließend das strukturelle Verhalten der Beschichtung von homogenen und inhomogenen Substraten in Abhängigkeit von der Transfargeschwindigkeit näher untersucht werden.

Gegliedert ist die Arbeit wie folgt. Im Anschluss an eine schematische Darstellung des Langmuir-Blodgett-Transfers, werden in Kapitel 2 die benötigten mathematischen und numerischen Grundlagen gelegt. Eingegangen wird in diesem Kapitel sowohl auf die Finite-Elemente-Methode als räumliches Diskretisierungsverfahren als auch auf das hier genutzte implizite Zeitschrittverfahren.

In Kapitel 3 steht das zur Implementierung der Modelle verwendete DUNE-Framework im Mittelpunkt. Insbesondere wird in diesem Kapitel kurz auf die

wichtigsten Programmbestandteile eingegangen. Ausgangspunkt für eine mathematische Modellierung des Langmuir-Blodgett-Transfers bildet die Beschreibung der Phasenseparation mit Hilfe des Cahn-Hilliard-Modells. Dieses wird in Kapitel 4 in einer allgemeinen Weise hergeleitet und näher diskutiert.

In dem zentralen Kapitel 5 wird das Cahn-Hilliard-Modell mit Blick auf den Langmuir-Blodgett-Transfer um den Ziehprozess und die Substrat vermittelte Kondensation erweitert. Das so erweiterte Modell wird in dieser Arbeit als CHLB-Modell bezeichnet, kurz für Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer. Weiterer Kernpunkt ist in diesem Kapitel die Herleitung einer Variationsformulierung des CHLB-Modells. Genutzt wird dieses Modell im Anschluss zur Simulation des Langmuir-Blodgett-Transfers mit homogenen Substraten. Insbesondere wird dabei auf die Eigenschaften der auftretenden Beschichtungsmuster in Abhängigkeit von der Transfargeschwindigkeit eingegangen.

Die Beschichtung von vorstrukturierten Substraten wird in Kapitel 6 diskutiert. In diesem Zusammenhang lassen sich für gewisse Parametersätze Synchronisationseffekte beobachten, über die es möglich ist, den Strukturierungsprozess in einem gewissen Maße zu steuern.

Abgeschlossen wird die Untersuchung mit Kapitel 7 durch eine lineare Stabilitätsanalyse der stationären numerisch berechneten Lösungen des CHLB-Modells. Das letzte Kapitel 8 fasst die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammen und liefert einen kurzen Ausblick auf weitere mögliche Arbeiten zu diesem Thema.

1.2 Der Langmuir-Blodgett-Transfer

Die folgende Beschreibung des Langmuir-Blodgett-Transfers orientiert sich an den Arbeiten [36, 66] und insbesondere [65]. Wie bereits einleitend erwähnt, eignet sich der Langmuir-Blodgett-Transfer zur Übertragung von Monoschichten amphiphiler Moleküle auf feste Substrate. Dazu wird ein Trog mit einer polaren Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, gefüllt und auf der Wasseroberfläche eine Monoschicht amphiphiler Moleküle erzeugt. Beispiele für amphiphile Substanzen sind etwa Tenside (Seifen) wie Dimyristoylphosphatidylethanolamin (DMPE)

oder etwa das Lungen-Surfactant (engl. *surface active agent*) Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC). Substanzen wie DPPC oder DMPE bestehen aus Molekülen mit einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz. Übertragen auf eine Wasseroberfläche, richten sich die Moleküle dieser Substanzen zur Energieminimierung so aus, dass ihr hydrophobes Ende von der Wasseroberfläche weg zeigt, wohingegen ihr hydrophiler Kopf Kontakt zur Wasseroberfläche sucht. Es entsteht so eine einmolekulare Schicht, welche durch die Wasseroberfläche begrenzt wird [65]. Beim Langmuir-Blodgett-Transfer handelt es sich bei dieser Dünnschicht um eine Monoschicht. Abhängig von der Dichte der Monoschicht kann sich diese in verschiedenen Zuständen, auch Phasen genannt, befinden. Man unterscheidet hierbei zwischen den flüssig-verdichteten (engl. *liquid-condensed*) LC-Phasen und flüssig-ausgedehnten (engl. *liquid-expanded*) LE-Phasen. Eine Illustration der einzelnen Phasen liefert die folgende Abbildung 1.1.

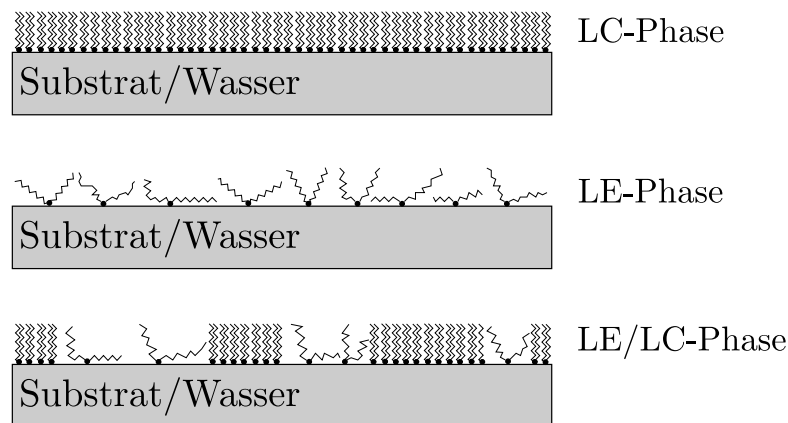


Abbildung 1.1: Mögliche Phasen der Monoschicht auf der Wasseroberfläche bzw. auf dem Substrat nach Durchführung des Langmuir-Blodgett-Transfers. Oben: LC-Phase, entsprechend verdichteter Moleküle; Mitte: LE-Phase mit niedriger Dichte der Moleküle; Unten: LE/LC-Phase, entsprechend aneinander grenzender Bereiche in der LE- und LC-Phase. Vergleiche Abbildung 1.2 aus [65].

Um eine konstante Dichte der Monolage auf der Wasseroberfläche zu gewährleisten und damit indirekt Einfluss auf die vorliegende Phase zu gewinnen, befinden sich am Rande des Langmuir-Blodgett-Trogs bewegliche Barrieren (siehe Abb. 1.2). Diese limitieren zu Beginn und während des Transferprozesses die Größe der Wasseroberfläche, die dem Monolayer zugänglich gemacht wird.

Wird nun ein Substrat in einen derart präparierten Trog eingetaucht und langsam wieder herausgezogen, so überträgt sich die Monoschicht auf dieses Substrat. Die sowohl durch das benetzbare Substrat als auch durch den Ziehprozess induzierte Wassererhebung bezeichnet man wegen seiner Form üblicherweise als Meniskus. In der Folge wird dieser als statisch angenommen. Der Schnitt von Substrat und Wasseroberfläche wird häufig als Kontaktlinie bezeichnet. Einen schematischen Einblick in den Langmuir-Blodgett-Transfer gibt die folgende Abbildung 1.2.

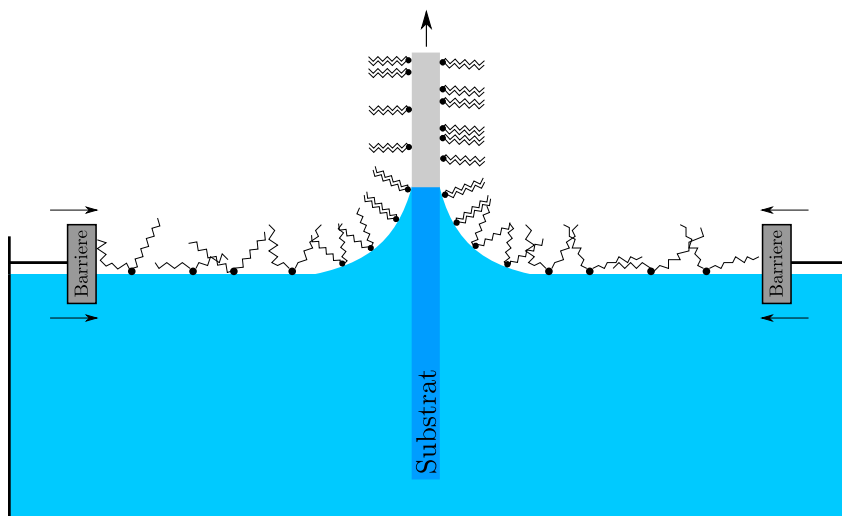


Abbildung 1.2: Skizze eines Langmuir-Blodgett-Trogs, mit dessen Hilfe Monoschichten aus amphiphilen Molekülen auf ein Substrat übertragen werden können. Man beachte die beweglichen Barrieren am Rande des Trogs zur Kontrolle der Dichte der Monoschicht. Vergleichbare Abbildungen befinden sich in [66] und [65].

Erstaunlicherweise wird eine Monoschicht im Allgemeinen nicht so übertragen, wie sie auf der Wasseroberfläche erzeugt wurde. Üblicherweise befindet sich diese zu Beginn des Transfers auf der Wasseroberfläche in der LE-Phase. Es kann aufgrund einer Wechselwirkung mit dem Substrat zu einem Phasenübergang der Monoschicht kommen, das heißt von einer LE-Phase auf der Wasseroberfläche zu einer LC-Phase auf dem Substrat [36,65]. Die Interaktion zwischen der Monoschicht und dem Substrat wird Substrat vermittelte Kondensation (engl. *substrate-mediated condensation*), kurz SMC, genannt [36,38,39]. Für dicke Wasserschichten zwischen Substrat und Monolage ist dieser Interaktionseffekt vernachlässigbar. Wenn die Wasserschicht aber im oberen Bereich des Meniskus

dünnere wird und schließlich verschwindet, hat die SMC einen erheblichen Einfluss auf die Thermodynamik der Monoschicht auf dem Substrat [53, 65]. Dieser führt in der Nähe der Kontaktlinie, also an der Schnittstelle von Substrat und Wasseroberfläche, zu einer Verdichtung der LE-Phase. Letztere geht dann über in die dort energetisch günstigere LC-Phase. Eine derartige Verdichtung bzw. Kondensation tritt jedoch nicht zwangsläufig im zeitlichen oder im räumlichen Verlauf gleichmäßig auf [38]. Dieser Umstand führt dazu, dass die Beschichtung des Substrats auch aus alternierenden Regionen in der LE- und LC-Phase (Abbildung 1.1 unten) bestehen kann. Die Entstehung derartiger Beschichtungsmuster kann in der Tat experimentell beobachtet werden, wie die Bilder in der folgenden Abbildung 1.3 zeigen.

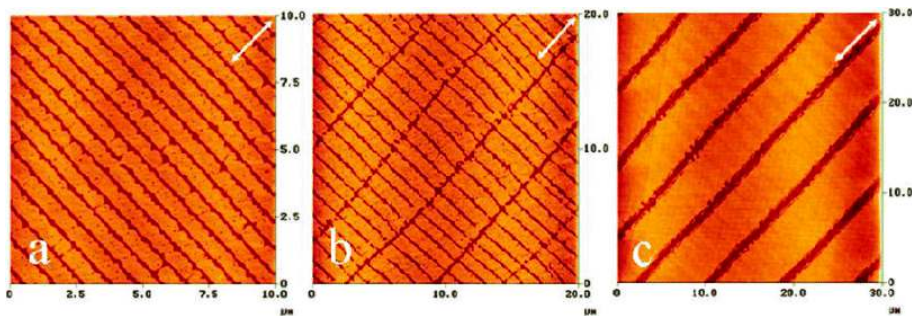


Abbildung 1.3: AFM-Aufnahmen von mit DPPC beschichteten homogenen Substraten nach Durchführung eines Langmuir-Blodgett-Transfers mit unterschiedlichen Transfergeschwindigkeiten: a) 60 mm/min, b) 40 mm/min und c) 10 mm/min. Die Längenskala befindet sich im Mikrometer-Bereich. Die weißen Pfeile markieren die Zugrichtung. Übernommen wurden die Bilder aus der Arbeit [17]. Weitere experimentelle Ergebnisse zum Langmuir-Blodgett-Transfer finden sich in [59] und [55].

Bei diesen Bildern fällt besonders das gleichmäßige Alternieren von Regionen in LE- und LC-Phase auf, was optisch einem strukturierten streifen-ähnlichen Muster entspricht. Offenbar tritt die Kondensation bei größeren Transfergeschwindigkeiten periodisch auf [65]. Weiter erkennt man, dass sowohl die Orientierung als auch die Breite der Streifen maßgeblich von der Transfergeschwindigkeit beeinflusst werden. Während große Transfergeschwindigkeiten (Abbildung 1.3a) zu dünnen Streifen senkrecht zur Zugrichtung (parallel zur Kontaktlinie) führen, erzeugen niedrige Transfergeschwindigkeiten (Abbildung 1.3c) breite Streifen parallel zur Zugrichtung (senkrecht zur Kontaktlinie).

Auch eine Überlagerung von senkrechten und parallelen (Abb.1.3b) Streifen kann beobachtet werden. Als Ergebnis erhält man in diesem Fall ein Muster bestehend aus fast gleichgroßen Rechtecken. Diese experimentellen Beobachtungen geben bereits einen Anhaltspunkt, wie ein mathematisches Modell konstruktiv hergeleitet werden kann. Ausgangspunkt bildet hierbei die Phasenseparation, d. h. die Ausbildung von unterschiedlichen Regionen entweder in der LC- oder der LE-Phase. Zur Beschreibung dessen wird zweckdienlich das Cahn-Hilliard-Modell verwendet, welches in Kapitel 4 hergeleitet und näher betrachtet wird. In Kapitel 5 wird das Cahn-Hilliard-Modell dann um den Zugprozess und die SMC erweitert. Es wird gezeigt, dass bereits ein derart erweitertes Cahn-Hilliard-Modell in der Lage ist, einige der hier genannten experimentellen Beobachtungen zu replizieren. Zunächst stehen jedoch in den folgenden beiden Kapiteln die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken, theoretischer wie praktischer Natur, im Mittelpunkt.

2 Mathematische und numerische Grundlagen

Alle Modellgleichungen in dieser Arbeit besitzen neben einer räumlichen auch eine zeitliche Komponente. Somit erfolgt eine volle Diskretisierung in zwei Schritten. Zunächst wird gemäß der Linienmethode örtlich mit Hilfe einer konformen Finite-Elemente-Methode diskretisiert, das heißt eine Finite-Elemente-Semi-Diskretisierung berechnet, welche ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem in der Zeit beschreibt. Danach wird das System in einem zweiten Schritt mittels eines impliziten Runge-Kutta-Verfahren zeitlich integriert.

Ausgangspunkt zur Anwendung einer konformen Finite-Elemente-Methode ist die schwache Formulierung einer Gleichung. Für die Aufstellung dieser werden die sogenannten Sobolev-Räume benötigt. Die Sobolev-Räume sind geeignete schwache Funktionenräume, in denen die schwache Lösung der Gleichung gesucht wird, zumal generell die Existenz einer klassischen Lösung oftmals nicht erwartet werden kann. Ferner genügt im Gegensatz zur klassischen eine schwache Lösung geringeren Regularitätsanforderungen. Neben den Sobolev-Räumen werden in diesem Kapitel weitere wichtige Notationen eingeführt, die im Verlauf dieser Arbeit verwendet werden. Dabei wird sich weitestgehend an der Standardnotation orientiert, wie sie beispielsweise in [12, 27] und [11] zu finden ist. Im Anschluss daran wird auf die hier genutzte konforme Finite-Elemente-Methode als räumliches Diskretisierungsverfahren eingegangen. Abschließend folgt eine Skizzierung des verwendeten speziellen diagonal impliziten Runge-Kutta-Verfahrens zur zeitlichen Integration, sowie des verwendeten linearen Lösers.

2.1 Notationen und Sobolevräume

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Gebieten $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ handelt es sich stets um beschränkte Lipschitz-Gebiete. Das bedeutet, dass sich der Rand $\partial\Omega$ lokal in einer jeweils geeigneten Richtung als Graph einer Lipschitz-stetigen Funktion schreiben läßt und Ω auf einer Seite des Graphen liegt [46, 58]. Bevor die Sobolevräume definiert werden, wird zunächst an die Lebesgue-Räume erinnert.

Definition 2.1 (Lebesgue-Räume)

Sei $p \in [1, \infty)$, $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ Lipschitz-Gebiet und u \mathfrak{M} -messbar, dann bezeichnet

$$L^p(\Omega) := \left\{ u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid \|u\|_{L^p(\Omega)} < \infty \right\} \text{ mit der Norm } \|u\|_{L^p(\Omega)} := \left(\int_{\Omega} |u|^p \, dx \right)^{\frac{1}{p}},$$

die Lebesgue-Räume. Der Fall $p = \infty$ ist ebenfalls definiert, wird hier jedoch vernachlässigt. Weiter definiert

$$L^1_{loc}(\Omega) := \left\{ u \in L^1(K) \mid \forall K \subseteq \Omega, K \text{ kompakt} \right\} \supset L^p(\Omega)$$

den Raum der lokal integrierbaren Funktionen.

Die Lebesgue-Räume sind vermittels ihrer zugehörigen Norm vollständig und damit Banachräume [27]. Der Raum $L^2(\Omega)$ ist mit dem Skalarprodukt

$$\langle \cdot, \cdot \rangle_{L^2(\Omega)} : L^2(\Omega) \times L^2(\Omega) \rightarrow \mathbb{R} \quad \text{definiert durch} \quad (u, v)_{L^2(\Omega)} := \int_{\Omega} uv \, dx$$

ein Hilbertraum. Für den $L^2(\partial\Omega)$ definiere das Skalarprodukt durch

$$\langle \cdot, \cdot \rangle_{L^2(\partial\Omega)} : L^2(\partial\Omega) \times L^2(\partial\Omega) \rightarrow \mathbb{R} \quad \text{mit} \quad \langle u, v \rangle := \int_{\partial\Omega} uv \, d\sigma.$$

Bei einer Verwendung dieser Skalarprodukte werden häufig die Indizes weggelassen, wenn es keine Unklarheiten bezüglich des Integrationsgebietes gibt.

Definition 2.2 (Räume stetig differenzierbarer Funktionen)

Sei $k \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ und $\text{supp } f := \overline{\{x \in \Omega \mid f(x) \neq 0\}}$ der Träger von f , dann definiere

$$C^k(\Omega) := \left\{ f : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid f \text{ } k\text{-mal differenzierbar, alle } k\text{-ten Ableitungen stetig} \right\}$$

den Raum der k -mal stetig differenzierbaren Funktionen,

$$C^\infty(\Omega) := \bigcap_{k=1}^{\infty} C^k(\Omega)$$

den Raum der unendlich oft differenzierbaren Funktionen und weiter

$$C_0^\infty(\Omega) := \left\{ f \in C^\infty(\Omega) \mid \text{supp } f \subset \Omega \text{ kompakt} \right\}$$

den Raum der unendlich oft stetig differenzierbaren Funktionen mit kompaktem Träger.

Ist $f \in C^k(\Omega)$ und sind alle Ableitungen bis zur Ordnung k stetig bis zum Rand fortsetzbar, so schreibt man auch $f \in C^k(\bar{\Omega})$ [64]. Aufgrund der Einschränkung auf Lipschitz-Gebiete ergibt sich die folgende Integrationsregel, auch Greensche Formel genannt.

Satz 2.1 (Partielle Integration für Lipschitz-Gebiete)

Sei $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ ein Lipschitz-Gebiet, $u \in C^1(\bar{\Omega})$, $\mathbf{v} \in C^1(\bar{\Omega}; \mathbb{R}^n)$ und \mathbf{n} die äußere Normale an den Rand von Ω , dann gilt

$$\int_{\Omega} \nabla u(x) \cdot \mathbf{v}(x) \, dx = \int_{\partial\Omega} u(x) \mathbf{v}(x) \cdot \mathbf{n}(x) \, d\sigma(x) - \int_{\Omega} u(x) \nabla \cdot \mathbf{v}(x) \, dx.$$

Beweis: Folgt aus dem Satz von Gauß für Lipschitz-Gebiete. Siehe [27] oder [4].

Ein weiteres wichtiges Resultat im Rahmen der Theorie partieller Differentialgleichungen ist der Fundamentalsatz der Variationsrechnung.

Satz 2.2 (Fundamentalsatz der Variationsrechnung)

Sei $u \in L^1_{loc}(\Omega)$, dann gilt:

$$\int_{\Omega} u \varphi \, dx = 0 \quad \forall \varphi \in C_0^\infty(\Omega) \quad \Rightarrow \quad u = 0 \text{ fast überall in } \Omega.$$

Beweis: Siehe [4].

Als nächstes soll der bekannte klassische Ableitungsbegriff durch die Definition der schwachen Ableitung erweitert werden.

Definition 2.3 (Schwache Ableitung)

Sei $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ offen, $u \in L^1_{loc}(\Omega)$ und $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n) \in \mathbb{N}^n$ ein Multiindex. Eine Funktion $D^\alpha u \in L^p(\Omega)$ heißt die α -te schwache partielle Ableitung von $u \in L^p(\Omega)$, wenn gilt:

$$\int_{\Omega} u D^\alpha \varphi \, dx = (-1)^{|\alpha|} \int_{\Omega} D^\alpha u \varphi \, dx \quad \forall \varphi \in C_0^\infty(\Omega).$$

Man notiert die schwache Ableitung durch $u_\alpha = D^\alpha u$ oder wie gewohnt mit $\partial_\alpha u$.

Die schwache Ableitung wird funktionenweise definiert und nicht wie üblich punktweise. Ferner kann gezeigt werden, dass im Falle der Existenz der schwachen Ableitung, diese dann schon eindeutig ist und im Falle einer klassisch differenzierbaren Funktion mit der klassischen Ableitung übereinstimmt [58]. Auf Basis dieses schwachen Ableitungsbegriffs lassen sich nun die Sobolev-Räume definieren.

Definition 2.4 (Sobolev-Räume)

Sei $k \in \mathbb{N}_0$, $p \in [1, \infty)$, $u \in L^1_{loc}(\Omega)$. Angenommen alle gemischt partiellen schwachen Ableitungen $D^\alpha u \in L^1_{loc}(\Omega)$, mit $|\alpha| \leq k$ existieren. Dann definiere für $1 \leq p < \infty$ mit

$$W^{k,p}(\Omega) := \left\{ u \in L^1_{loc}(\Omega) \mid \|u\|_{W^{k,p}(\Omega)} < \infty \right\}$$

den Sobolev-Raum, mit zugehöriger Sobolev-Norm

$$\|u\|_{W^{k,p}(\Omega)} := \left(\sum_{|\alpha| \leq k} \|D^\alpha u\|_{L^p(\Omega)}^p \right)^{\frac{1}{p}}.$$

Der Fall $p = \infty$ ist ebenfalls definiert, wird hier jedoch vernachlässigt.

Neben den Sobolev-Normen werden durch

$$|u|_{W^{k,p}(\Omega)} := \left(\sum_{|\alpha|=k} \|D^\alpha u\|_{L^p(\Omega)}^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

Sobolev-Halbnormen, auch $W^{k,p}$ -Semi-Normen genannt, definiert. Es folgen, als Bemerkung zusammengefasst, einige wichtige Eigenschaften zu den Sobolev-Räumen.

Bemerkung 2.1 (Sobolev-Räume)

- *In den Sobolev-Räumen, oft auch $W^{k,p}$ -Räume genannt, befinden sich neben den klassisch differenzierbaren Funktionen auch jene Funktionen, die nicht klassisch, aber in einem schwachen Sinne, differenzierbar sind.*
- *Ferner gibt bezüglich der $W^{k,p}$ -Notation der Index k die schwache Ableitungsordnung an, während mit p die Integrationsordnung notiert wird.*
- *Der $W^{k,p}$ ist für $k \in \mathbb{N}_0$, $1 \leq p \leq \infty$ ein Banachraum.*
- *Da $C^\infty(\Omega) \cap W^{k,p}(\Omega)$ nach dem Satz von Meyers-Serrin dicht in $W^{k,p}(\Omega)$ ist, gelten sämtliche klassischen Ableitungsregeln auch für die schwache Ableitung.*

Die Beweise der letztgenannten beiden Eigenschaften lassen sich in [4] und [27] finden.

Im Falle von $p = 2$ ist der $W^{k,2}(\Omega)$ mit dem Skalarprodukt

$$(u, v)_{H^k(\Omega)} := \sum_{|\alpha| \leq k} (D^\alpha u, D^\alpha v)_{L^2(\Omega)}$$

ein Hilbertraum. Notiert wird dieser Spezialfall gesondert mit $H^k(\Omega) = W^{k,2}(\Omega)$. Der für diese Arbeit relevanteste Raum ist der $H^1(\Omega)$. Bezogen auf den $H^1(\Omega)$ lautet das Skalarprodukt

$$(u, v)_{H^1(\Omega)} = \int_{\Omega} uv \, dx + \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v \, dx$$

sowie die H^1 -Norm und H^1 -Semi-Norm

$$\|u\|_{H^1(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} |u|^2 + |\nabla u|^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{bzw.} \quad |u|_{H^1(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} |\nabla u|^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Neben den partiellen Differentialgleichungen werden zur vollständigen Modellbeschreibung auch Randbedingungen benötigt. Soll die Lösung auf einem Teil des Gebietsrandes $\partial\Omega_D \subset \partial\Omega$ vorgegebene Werte annehmen, so spricht man von einer Dirichlet-Bedingung. Jedoch ist diese im Sinne der L^p -Funktionen nicht sinnvoll definiert, da $\partial\Omega_D$ zwar ein positives $(n - 1)$ -Maß hat, aber als eine Teilmenge des \mathbb{R}^n eine Nullmenge ist [64]. Eine Lösung dafür liefert der folgende Spursatz, welcher erklärt, wie Randwerte von Funktionen in Sobolev-Räumen zu verstehen sind.

Satz 2.3 (Spursatz)

Sei $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ ein Lipschitzgebiet und $p \in [1, \infty)$. Dann gibt es einen linearen Spur-Operator $T : H^1(\Omega) \rightarrow L^2(\partial\Omega)$, sodass für alle $u \in H^1(\Omega) \cap C^0(\overline{\Omega})$ gilt

$$Tu = u|_{\partial\Omega}.$$

Tu wird auch als Spur von u auf $\partial\Omega$ bezeichnet.

Beweis: Siehe [27].

Wenn also im Folgenden von Randwerten die Rede ist, werden diese immer im Sinne des Spuroperators verstanden. Ferner folgt aufgrund dieses Satzes [46],

$$H_0^1(\Omega) := \overline{C_0^\infty(\Omega)}^{\|\cdot\|_{H^1(\Omega)}} = \{u \in H^1(\Omega) : u|_{\partial\Omega_D} = 0\} \subset H^1(\Omega).$$

Eine tiefer führende mathematische Diskussion des Spuroperators findet sich in [4]. Da die Modellgleichungen zeitabhängig sein werden, benötigt man dementsprechend auch zeitabhängige Funktionenräume. Um eine abstrakte Einführung der Bochner-Räumen zu vermeiden, werden die benötigten zeitabhängigen Funktionenräume wie folgt elementar definiert [58].

Definition 2.5 (Die Räume $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ und $L^2(0, T; H^{-1}(\Omega))$)

Sei $u : \Omega \times (0, T) \rightarrow \mathbb{R}$ eine zeitabhängige Funktion, so definiere die zugehörigen zeitabhängigen Sobolev-Räume mit

$$\begin{aligned} L^2(0, T; L^2(\Omega)) &:= L^2(\Omega \times (0, T)), \\ L^2(0, T; H^1(\Omega)) &:= \left\{ u \in L^2(\Omega \times (0, T)) \mid \nabla_x u \in L^2(\Omega \times (0, T)) \right\}. \end{aligned}$$

Als natürliche Norm auf $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ definiere

$$\|u\|_{L^2(0, T; H^1(\Omega))} := \left(\int_0^T \|u(x, t)\|_{H^1(\Omega)}^2 dt \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die beiden Räume $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ und $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ sind mittels ihrer entsprechenden kanonischen Skalarprodukte Hilberträume. Definiere weiter für Funktionen mit Nullrandwerten die Sobolev-Räume

$$\begin{aligned} L^2(0, T; H_0^1(\Omega)) &:= \left\{ u \in L^2(0, T; H^1(\Omega)) \mid u(\cdot, t) \in H_0^1(\Omega) \text{ f.a. } t \in (0, T) \right\}, \\ L^2(0, T; H^{-1}(\Omega)) &:= \left(L^2(0, T; H_0^1(\Omega)) \right)^*. \end{aligned}$$

Es bezeichne $*$ stets den zugehörigen Dualraum. Vergleiche diese Definition auch mit jener aus [46]. Man kann zeigen, dass diese elementare Einführung mit der abstrakten Definition von $L^2(0, T; X(\Omega))$ für spezielle Zielräume X übereinstimmt. Eine allgemeine Definition und Diskussion der Bochner-Räume $L^p(0, T; X(\Omega))$ befindet sich in [58] und [27]. Mit Hilfe der Bochner-Räume kann allgemein und analog zur örtlichen schwachen Ableitung auch eine schwache Zeitableitung definiert werden.

Definition 2.6 (Schwache Zeitableitung)

Sei $u \in L^1(0, T; X(\Omega))$. Dann nennt man $v \in L^1(0, T; X(\Omega))$ die schwache Zeitableitung von u , falls gilt

$$\int_0^T \varphi'(t) u(t) dt = - \int_0^T \varphi(t) v(t) dt \quad \forall \varphi \in C_0^\infty(0, T).$$

Notiert wird die schwache Zeitableitung v von u wie üblich mit $\partial_t u$ oder u_t . Siehe auch [46].

Damit sind nun alle notwendigen theoretischen Grundlagen gelegt, die zur Darstellung eines Problems in schwacher Form benötigt werden.

2.2 Finite-Elemente-Methode

Der erste Schritt zur Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung in schwacher Form ist die örtliche Diskretisierung durch die Anwendung einer konformen Finite-Elemente-Methode. Dies soll im Folgenden kurz skizziert werden, wobei eine gewisse Vertrautheit mit den Finite-Elemente-Methoden vorausgesetzt wird. Für eine Einführung sei auf die Literatur [3, 11, 12, 46, 50, 67] verwiesen.

Betrachte als Ausgangspunkt das folgende allgemeine Residuumsproblem.

Definition 2.7 (Residuumsproblem)

Sei U Ansatzraum, V Testraum und R Residuumsfunktion. Suche $u \in U$, so dass gilt:

$$(2.1) \quad R[u, v] = 0 \quad \forall v \in V.$$

Im Konkreten ergibt sich diese Optimalitätsbedingung direkt durch entsprechendes Umstellen der Variationsformulierung eines Problems. Man stelle sich den Fall $U = V = H^1(\Omega)$ vor. Hinsichtlich einer Diskretisierung von (2.1), wähle diskrete (endlich dimensionale) Unterräume $U_h \xrightarrow{h \rightarrow 0} U = H^1$ und $V_h \xrightarrow{h \rightarrow 0} V = H^1$. Im Sinne eines Galerkin-Verfahrens, setze $U_h = V_h$. Damit ergibt sich das zu (2.1) assoziierte diskrete Residuumsproblem.

Definition 2.8 (Diskretes Residuumsproblem)

Suche $u_h \in U_h$, so dass gilt:

$$(2.2) \quad R[u_h, v] = 0 \quad \forall v \in U_h.$$

Die Wahl des Teilraumes U_h führt zu großen Klassen unterschiedlicher Verfahren. Wird beispielsweise $U_h = \mathbb{P}^k(\Omega)$ gewählt, wobei $\mathbb{P}^k(\Omega)$ den Raum der Polynome mit Grad $\leq k, k \in \mathbb{N}$ über Ω beschreibt, so spricht man von Spektral-Verfahren. Weit verbreitete Ansatzfunktionen sind dabei global definierte Fouriermoden oder Tschebyscheff-Polynome [10]. In Abgrenzung dazu beruht bei der Finiten-Elemente-Methode die Konstruktion des diskreten Teilraumes U_h auf einer Zerlegung des Gebietes Ω in nicht-überlappende einfache Teilgebiete

K_i , $i = 1, \dots, N$ [46]. Eingeschränkt auf ein Teilgebiet K_i ist eine Funktion aus U_h dann ein Polynom mit Grad $\leq k$. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird sich bei der folgenden Konstruktion des Teilraumes U_h auf den zweidimensionalen Fall beschränkt. Für eine ausführlichere Darstellung wird auf [11] und [3] verwiesen. Da in dieser Arbeit sämtliche Probleme auf einem quadratischen Gebiet $\Omega = [0, L]^2$, $L > 0$ gelöst werden sollen, betrachte eine zulässige Zerlegung von Ω in disjunkte offene Vierecke.

Definition 2.9 (Zulässige Viereckzerlegung)

Sei $\Omega = [0, L]^2 \subset \mathbb{R}^2$, $L > 0$. Dann heißt

$$\mathcal{T}_h = \left\{ K_i \mid i = 1, \dots, n, K_i \text{ ist offenes Viereck im } \mathbb{R}^2 \right\}$$

zulässige Viereckzerlegung der Feinheit h von Ω , falls gilt:

- $K_i \subset \bar{\Omega}$ mit $\bar{\Omega} = \bigcup_{K \in \mathcal{T}_h} \bar{K}$.
- Der Schnitt des Abschlusses zweier benachbarter Vierecke $\bar{K}_i \cap \bar{K}_j$ ist entweder leer oder eine gemeinsame Kante oder ein gemeinsamer Knoten.
- $h = \max_{i=1, \dots, n} h(K_i)$ mit $h(K) = \max_{i,j=1}^4 |a_i - a_j|$, wobei die a_i die Ecken von K bezeichnen.

Ein derartiges Rechengitter besitzt keine hängenden Knoten. Notiere weiter mit \mathbb{Q}^1 die Menge aller Polynome p , die im Zweidimensionalen der folgenden bilinearen Form genügen:

$$p(x, y) = a_1 + a_2x + a_3y + a_4xy, \quad a_i \in \mathbb{R}, \quad i = 1, \dots, 4.$$

Die Definition von einem Finite-Elemente-Raum, basierend auf einer Viereckzerlegung \mathcal{T}_h , beruht auf der Angabe lokaler Funktionenräume bezüglich der Vierecke K_i . Definiert werden diese durch das folgenden bilineare Viereckelement.

Definition 2.10 (Bilineares Viereckelement)

Sei $K \subset \mathbb{R}^2$ ein Viereck und bezeichne $\mathcal{N} = \{a_i \mid i = 1, \dots, 4\}$ die Menge der Ecken von K . Dann ist durch die Angabe von Werten in den Punkten $a_i \in \mathcal{N}$ eindeutig eine bilineare Funktion $p_h^K \in \mathbb{Q}^1(K)$ definiert. Eine nodale Basis von $\mathbb{Q}^1(K)$ ist dann gegeben durch

$$\tilde{\Phi} = \{\tilde{\varphi}_i \mid \tilde{\varphi}_i(a_j) = \delta_{ij}, i, j = 1, \dots, 4\}.$$

Das Tripel $(K, \tilde{\Phi}, \mathcal{N})$ wird bilineares Viereckelement genannt.

Zum Beweis der Wohldefiniertheit wird auf [3] verwiesen. Die Darstellung eines regelmäßigen bilinearen Viereckelements findet sich in Abb. 2.1. Auf Basis dieser lokalen Funktionenräume ist man in der Lage, einen diskreten Unterraum von $H^1(\Omega)$ zu definieren.

Definition 2.11 (Der Lagrange-Finite-Elemente-Raum Q_h^1)

Gegeben sei eine zulässige Viereckzerlegung \mathcal{T}_h von Ω . Definiere den diskreten Ansatzraum

$$Q_h^1 = \{u \in C^0(\overline{\Omega}) \mid u|_K \in \mathbb{Q}^1(K), K \in \mathcal{T}_h\} \subset H^1(\Omega).$$

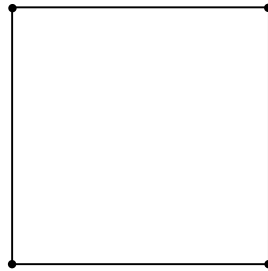


Abbildung 2.1: Regelmäßiges bilineares Viereckselement in 2D.

Es folgen einige Bemerkungen zum Lagrange-Finite-Elemente-Raum Q_h^1 .

Bemerkung 2.2

- Sind $a_j, j = 1, \dots, N$ die Ecken einer Viereckzerlegung \mathcal{T}_h , so ist eine Funktion $u_h \in Q_h^1$ durch die Vorgabe der Werte in den Ecken $u_j = u_h(a_j)$ eindeutig definiert.

- Man bezeichnet daher die $a_j, j = 1, \dots, N$ als globale Freiheitsgrade (engl. *degrees of freedom*), kurz *DOF*.
- Es gilt $Q_h^1 \subset H^1(\Omega)$ sowie $\dim(Q_h^1) = N$.
- Eine Basis von Q_h^1 wird durch $\varphi_i \in Q_h^1$ mit $\varphi_i(a_j) = \delta_{ij}, i, j = 1, \dots, N$ gegeben. Man bezeichnet diese auch als Knotenbasis von Q_h^1 .
- Jede Funktion $u_h \in Q_h^1$ lässt sich darstellen durch

$$u_h(x, y) = \sum_{i=1}^N u_i \varphi_i(x, y).$$

Die zu diesen Bemerkungen gehörigen Beweise lassen sich in [3] finden. In dieser Arbeit wird ausschließlich das regelmäßige bilineare Viereckselement genutzt. Das betrachtete Gebiet $\Omega = [0, L]^2, L > 0$ wird dazu jeweils in gleichgroße Quadrate zerlegt. Ein Rechengitter im Zweidimensionalen besteht demnach aus $2^d, d \in \mathbb{N}$ Quadraten mit der Seitenlänge $h = \frac{L}{2^d}$, wobei mit d die Anzahl der Quadrate in eine Koordinaten-Richtung notiert wird. Dies führt insgesamt zu $(d+1)^2$ Freiheitsgraden. Auf eine entsprechende konsequente Notierung der Konstruktion für den ein- und dreidimensionalen Fall wird hier verzichtet. Wird hinsichtlich des diskreten Residuumsproblems (2.2) $U_h = Q_h^1$ gesetzt, führt das Zurückziehen auf die Knotenbasis von Q_h^1 zu einem im Allgemeinen, nichtlinearen, algebraischen Problem. Gelöst werden kann dies mit einem gedämpften Newton-Verfahren. Die berechneten Werte u_i beschreiben mittels der Knotenbasis von Q_h^1 die numerisch berechnete Näherungslösung u_h , auch Finite-Elemente-Lösung genannt, des Problems. Hinsichtlich der Implementierung eines solchen Finite-Elemente-Verfahrens, stellt das Framework DUNE große Teile der dazu benötigten Infrastruktur zur Verfügung.

2.3 Zeitintegration

Wird ein Evolutionsproblem zunächst mittels einer FEM räumlich diskretisiert, so erhält man die Finite-Elemente-Semi-Diskretisierung des Problems.

Diese beschreibt gerade ein in der Regel nichtlineares gewöhnliches Differentialgleichungssystem in der Zeit t . Um es zu lösen, bedarf es der Anwendung eines numerischen (Zeit-)Integrationsverfahrens. Oftmals werden dazu explizite Runge-Kutta-Verfahren einer bestimmten Ordnung genutzt. Explizite Zeitschrittmethoden besitzen stets ein beschränktes Stabilitätsgebiet und sind damit nicht A-stabil [57]. Dieser Umstand führt dazu, dass bei Vorliegen eines sehr kleinen Stabilitätsgebietes die Zeitschrittweiten t_i eines expliziten Verfahrens durch die Stabilität anstatt durch die Approximationsgenauigkeit limitiert werden [51]. Kompensiert werden muss eine verhältnismäßig kleine Zeitschrittweite durch eine höhere Iterationsanzahl des verwendeten Verfahrens. Da besonders steife Anfangswertprobleme (AWP) zu extrem kleinen Stabilitätsgebieten tendieren, ist diese gegenläufige Abhängigkeit von Zeitschrittweite und Iterationsanzahl in einem derartigen Fall meist inakzeptabel. Pragmatisch gesehen zeichnen sich steife AWP dadurch aus, dass gewisse Komponenten der Lösung sehr viel schneller abklingen als andere. Für eine mathematische Charakterisierung wird auf [51] verwiesen. Der Tatsache geschuldet, dass die in dieser Arbeit betrachteten Modelle durch parabolische partielle Differentialgleichungen beschrieben werden, die oftmals nach ihrer räumlichen Diskretisierung zu steifen AWP in der Zeit führen, wird zur zeitlichen Integration ein implizites Runge-Kutta-Verfahren verwendet. Implizite Verfahren sind für beliebige Ordnungen A-stabil [18], das heißt ihr Stabilitätsgebiet ist stets die komplette obere Halbebene der komplexen Zahlenebene. Einschränkungen in Bezug auf die verwendeten Zeitschritte ergeben sich bei impliziten Methoden ausschließlich aufgrund der Genauigkeit. Somit können deutlich größere Zeitschritte t_i gewählt werden als im expliziten Fall. Eine detaillierte Ausführung dieser Diskussion lässt sich in [51] und [57] finden.

Die Verwendung eines impliziten Runge-Kutta-Verfahrens erfordert jedoch pro Zeitschritt das Lösen eines (nicht-)linearen Gleichungssystems. Dieser Mehraufwand sollte bei einem Leistungsvergleich mit den expliziten Verfahren durch die Wahl einer größeren Zeitschrittweite kompensiert werden. Um bei besonders großen Systemen Rechenaufwand zu sparen, werden häufig diagonal implizite Runge-Kutta-Verfahren (DIRK-Verfahren) verwendet [18]. Eine genaue Vorstellung dieser speziellen Verfahrensklasse wird in [29] gegeben.

Ein in der Praxis häufig genutztes DIRK-Verfahren ist das sogenannte stark S-stabile Alexander-Verfahren von Ordnung zwei. Für eine genaue Diskussion und Herleitung dieses Verfahrens wird auf [2] verwiesen. Das in den Implementierungen genutzte und durch PDELab bereitgestellte Alexander-Verfahren von Ordnung zwei kann kompakt durch das Butcher-Tableau

$$\begin{array}{c|c} \mathbf{c} & A \\ \hline & \mathbf{b} \end{array} = \begin{array}{c|cc} \alpha & \alpha & 0 \\ 1 & 1 - \alpha & \alpha \\ \hline & 1 - \alpha & \alpha \end{array}$$

mit $\alpha = 1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}$ dargestellt werden [2]. Da die Diagonal-Koeffizienten der Matrix A ungleich Null sind, ist dieses Einschrittverfahren implizit. Weiter ist die Matrix A eine untere Dreiecksmatrix. Somit gehört das Alexander Verfahren zu der Klasse der DIRK-Verfahren. Ferner stimmen hier im Besonderen die beiden Diagonal-Koeffizienten überein. Damit handelt es sich, in weiterer Präzision, um ein einfaches diagonal implizites Runge-Kutta-Verfahren (SDIRK-Verfahren). Etwas Rechenaufwand wird gespart, da die Koeffizienten in der letzten Zeile der Matrix A mit denen des Vektors \mathbf{b} übereinstimmen [51]. Derartige implizite Einschrittverfahren sind immer L-stabil und insbesondere A-stabil [29]. Um mit möglichst wenigen Iterationen ein Ergebnis vorgegebener Genauigkeit zu erhalten, wird zur adaptiven Zeitschrittweitensteuerung, vermittels der L^2 -Norm, eine $(\Delta t, \Delta t/2)$ -Strategie verwendet (siehe dazu [43]).

2.4 Lösen nichtlinearer und linearer Gleichungssysteme

Das nach Anwendung des Zeitintegrationsverfahren erhaltene voll diskretisierte nichtlineare Gleichungssystem wird durch die Anwendung eines gedämpften Newton-Verfahrens iterativ auf das Lösen linearer Gleichungssysteme reduziert. Eine Dokumentation des gedämpften Newton-Verfahrens lässt sich in [20] finden. Zum Lösen nicht symmetrischer linearer Probleme wird hier das bikonjugierte-stabilisierte-Gradienten-Verfahren (*engl. biconjugate gradient stabilized method*), kurz auch BiCGSTAB-Verfahren, in Verbindung mit dem symmetrischen Gauß-Seidel-Relaxationsverfahren (*engl. symmetric successive overrelaxation*),

kurz SSOR-Verfahren, als Splitting-assoziierender Prädiktionierer verwendet. Beides wird durch das DUNE-Kernmodul `dune-istl` bereitgestellt. Bei dem BiCGSTAB-Verfahren handelt es sich um eine Krylow-Unterraum-Methode, die sich durch ein glattes Konvergenzverhalten auszeichnet und pro Iteration mit einem konstanten Rechen- und Speicheraufwand auskommt [35]. In einer Iteration müssen lediglich vier Skalarprodukte und zwei Matrix-Vektor-Produkte berechnet werden. Dies ist besonders dann effektiv durchzuführen, wenn das lineare System dünn besetzt ist. Eine gute und ausführliche Diskussion sowie Herleitung des BiCGSTAB-Verfahrens, insbesondere in Verbindung mit dem SSOR-Verfahren als Vorkonditionierer, befindet sich in [42].

3 Implementierung mit DUNE-PDELab

Um die in dieser Arbeit auftretenden Probleme zu lösen und in der Folge näher untersuchen zu können, bedarf es einer effektiven Umsetzung der im vorangehenden Kapitel beschriebenen numerischen Methoden. Zur Implementierung wird daher das Open Source Framework DUNE (*engl. Distributed and Unified Numerics Environment*) [5] genutzt. Dieses Kapitel hat das Ziel, einen allgemeinen Einblick in DUNE und in das verwendete Diskretisierungsmodul DUNE-PDELab zu geben. Orientiert wird sich dabei an der Dokumentation auf der Webseite des DUNE-Projekts [5] sowie an dem dort zu findenden, frei verfügbaren `dune-pdelab` Howto [21].

3.1 Das DUNE-Framework

Bei der quell-offenen Software DUNE handelt es sich um eine in C++ geschriebene modulare Toolbox (Bibliothek) zum Lösen partieller Differentialgleichungen mittels Gitter-basierten Methoden [5]. Unter die Gitter-basierten Verfahren fällt sowohl die Finite-Differenzen- als auch die hier verwendete Finite-Elemente-Methode. Mit Hilfe von fortgeschrittenen objektorientierten C++ Programmier-techniken wie der Statischen Polymorphie und den Template-Klassen stellt DUNE eine sehr allgemeine, abstrakte Schnittstelle zur Verfügung, um generisch und effektiv eine FEM zu implementieren. Wie die folgende Abbildung 3.1 illustriert, besitzt DUNE einen modularen Aufbau.

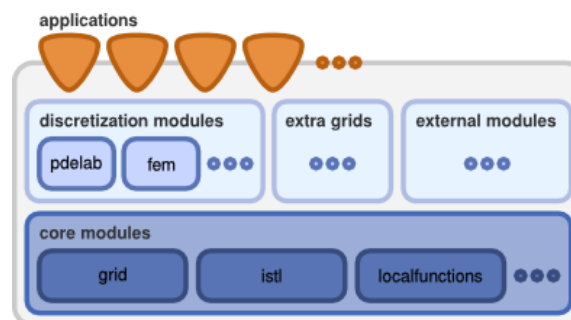


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des modularen Aufbaus von DUNE. Das Bild wurde von der Webseite des DUNE-Projekts [5] übernommen.

Grundlegend sind dabei die sogenannten Kernmodule. Jedes einzelne Kernmodul stellt einen dem Namen nach thematisch zugehörigen umfassenden Satz von Methoden zur Verfügung. Im Kernmodul `dune-common` werden überwiegend Methoden zur Interprozesskommunikation, besonders relevant bei einer parallelen Implementierung, einige templateisierte Basistypen sowie ein Buildsystem für DUNE-Module zusammengefasst [1]. Das Kernmodul `dune-grid` stellt ein umfassendes Interface bereit, mit dem sich viele auch bereits erzeugte Gitter über eine gemeinsame Schnittstelle benutzen lassen [1]. Ebenfalls befinden sich in diesem Modul Methoden zur Visualisierung einer berechneten Lösung. Für eine ausführlichere Dokumentation von `dune-grid` wird auf das frei verfügbare Grid Interface HOWTO [6] verwiesen.

Einen direkten Zugang zu einer Vielzahl iterativer Löser bietet das Kernmodul `dune-istl`. Auch das in dieser Arbeit verwendete BiCGSTAB-Verfahren in Verbindung mit dem SSOR-Verfahren als Vorkonditionierer befindet sich in dieser Bibliothek.

Das Kernmodul `dune-geometry` beinhaltet unter anderem die Definition verschiedener Referenzelemente, insbesondere auch die des zuvor vorgestellten bilinearen Viereckelements. Weiter werden in diesem Modul eine Infrastruktur für die Zuordnungen auf das Referenzelement sowie eine Vielzahl von Quadraturregeln zur numerische Integration zur Verfügung gestellt [5].

Die Implementierung der Form-Funktionen auf dem Referenzelement befindet sich im Kernmodul `dune-localfunctions`. In diesem Modul befinden sich darüber hinaus bestimmte Interpolations-Operatoren sowie der zur Definition eines diskreten Funktionenraums benötigte technische Unterbau.

Unter der Verwendung eines der beiden übergeordneten Diskretisierungs-Module `dune-fem` oder `dune-pdelab` ist es möglich, auf Basis der Kernmodule, direkt ein individuelles Finite-Elemente-Verfahren effektiv zu implementieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird stets das Diskretisierungs-Modul `dune-pdelab` verwendet. Dabei stellt `dune-pdelab` eine Verbindung zwischen den abstrakten mathematischen Objekten, wie zum Beispiel Funktionenräumen, Operatoren oder Quadraturen, und den bereitgestellten zugehörigen Klassen sowie Methoden her.

Darüber hinaus liefert es verschiedenste Hilfsmittel zur Adaptivität, Parallelisierung und Lösungs-Visualisierung. Weiter kann mittels `dune-pdelab` auf bereits verfügbare externe Programme zugegriffen werden. Zu erwähnen sind hierbei die externen Gittermanager `ALUGrid` und `UGGrid` sowie die weit verbreiteten Finite-Elemente-Programme `UG` und `ALBERTA`. Ein weiterer Vorteil von DUNE im Allgemeinen und `dune-pdelab` im Speziellen ist die Möglichkeit, recht einfach einen bereits bestehenden sequenziellen Finite-Elemente-Code mit OpenMPI zu parallelisieren. Dieser Umstand wird hier fortlaufend zweckdienlich zur Laufzeitverkürzung genutzt. Vertiefend geschult wird der Umgang mit `dune-pdelab` in [21]. Die konkrete Implementierung eines Finite-Elemente-Verfahrens erfolgt durch das Schreiben eines eigenen DUNE-Moduls, welches auf die Funktionalitäten der Kernmodule und des Diskretisierungs-Moduls `dune-pdelab` zugreift. Einen allgemeinen Einblick in die wichtigsten Programmbestandteile gibt der folgende Abschnitt.

3.2 Wichtige Programmbestandteile

Der zentrale Bestandteil zur Diskretisierung einer partiellen Differentialgleichung (PDG) mittels `dune-pdelab` ist der sogenannte lokale Operator. In diesem vom Anwender zu implementierenden Klassenobjekt befindet sich die konkrete Darstellung der PDG in schwacher Form in einer lokalen Schreibweise. Zur eindeutigen Darstellung werden im lokalen Operator eine Reihe von Methoden bereitgestellt, welche die speziellen Termanteile der PDG in schwacher Form abdecken. Konkret handelt es dabei um die beiden Methoden `alpha_volume` und `alpha_boundary`. Alle Volumenintegrale, die innerhalb der schwachen Formulierung eines Problems auftreten, können mit Hilfe der `alpha_volume`-Methode implementiert werden. Auftretende Randintegrale werden mit der `alpha_boundary`-Methode bearbeitet. Da in dieser Arbeit ausschließlich zeitabhängige Probleme gelöst werden, wird sowohl ein lokaler Orts-Operator (*LocalOperator.hh*) als auch ein lokaler Zeit-Operator (*TimeLocalOperator.hh*) benötigt.

Zur Erzeugung eines regelmäßigen Viereckgitters wird das durch `dune-grid` bereitstellte `YaspGrid` verwendet. Die Partitionierung des Gitters zur parallelen Berechnung erfolgt durch `dune-pdelab` genauso automatisch wie die Assemblierung von Steifigkeitsmatrix und Lastenvektor beziehungsweise des Residuums. Das zum Lösen nichtlinearer Systeme benötigte gedämpfte Newton-Verfahren, der lineare Löser BiCGSTAB mit SSOR-Vorkonditionierung und das in Abschnitt 2.3 beschriebene Alexander-Verfahren zur Zeitintegration werden ebenfalls durch die Kernmodule von DUNE bereitgestellt. Aufgefasst als einzelne Objekte, werden diese zusammen mit den beiden lokalen Operatoren in `Q1Q1.hh` angelegt und dort zur Lösung des Problems verwendet.

Hinsichtlich des Auftretens der Vielzahl von verschiedenen Modell-Parametern und etwaigen Limitierungen an die Zeitschrittweite, befindet sich in jedem Projekt ein ausführbares Shell-Skript `Modulname.sh` mit dem sämtliche Modell-Parameter und weitere Spezifikationen gesteuert werden können. Dieses ruft bei seiner Ausführung das parallele Finite-Elemente-Programm auf und übergibt diesem sämtliche Einstellungen. Eine Visualisierung der berechneten Finite-Elemente-Lösung erfolgt mit `Gnuplot` oder `ParaView`.

Auf der der Arbeit beiliegenden DVD lassen sich zu allen dargestellten Ergebnissen, das entsprechende DUNE-Projekt sowie, zur besseren Illustration der zeitlichen Entwicklung einer Lösung, die zugehörigen Simulationsvideos finden. Damit sind nun alle benötigten Grundlagen theoretischer wie technischer Natur gelegt, um zielgerichtet ein Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer zu formulieren und näher untersuchen zu können. Als Ausgangspunkt dafür wird mit dem folgenden Kapitel zunächst das allgemeine Cahn-Hilliard-Modell näher betrachtet.

4 Das Cahn-Hilliard-Modell

Der phänomenologische Ausgangspunkt des Cahn-Hilliard-Modells ist die thermodynamische Beobachtung, dass sich bestimmte binäre Legierungen (zum Beispiel Eisen-Nickel) bei hohen Temperaturen homogen durchmischen und bei schneller Abkühlung wieder entmischen [22, 63]. Bei Eintritt eines Entmischungsvorganges lässt sich die Bildung von getrennten Regionen beobachten, in denen nur jeweils einer der beiden Stoffe in seiner reinen Form vorliegt. Der Übergang von einer stabilen Mischphase hin zu der Ausbildung von Regionen mit reinen Phasen wird als Phasenseparation oder spinodale Entmischung bezeichnet. Eine mathematische Beschreibung dieses thermodynamischen Phänomens gelang erstmals John W. Cahn und John E. Hilliard im Jahre 1958 in [14]. Eine kurze Herleitung des von Cahn und Hilliard vorgeschlagenen Modells findet im folgenden Abschnitt statt. Diese orientiert sich an [28, 63] und [22], sowie an den ausführlicheren Darstellungen in [26, 45] und [23]. Ferner sei darauf hingewiesen, dass bei der Herleitung einige Begriffe und Annahmen aus der Thermodynamik ohne vorherige Einführung verwendet werden. Eine Einleitung in die Thermodynamik sowie eine Übersicht über die hier verwendeten Begrifflichkeiten findet sich in [19] und [15].

4.1 Die Cahn-Hilliard-Gleichung

Modelliert werden soll im Folgenden die Phasenseparation einer binären Mischung, bestehend aus den zwei Stoffen A und B auf einem räumlich beschränkten Lipschitz-Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, $n = \{1, 2, 3\}$. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_{krit} sind alle Zustände der Mischung stabil. Man spricht dann auch von einer homogenen oder stabilen Mischphase. Wird die Temperatur T des stabil durchmischten Systems auf eine Temperatur unterhalb von T_{krit} reduziert, setzen Entmischungsprozesse ein und es kann zur Phasenseparation kommen.

In einem ersten Modellierungsschritt hin zu einer mathematischen Beschreibung dieses Verhaltens, wird eine lokale freie Energie $\psi(u, T)$, die sogenannte Gibbs-Energie [22], auch Mischungsenthalpie genannt,

im Sinne eines thermodynamischen Potentials eingeführt. Der Ordnungsparameter $u(x) \in [-1, 1]$ beschreibt dabei das Mischungsverhältnis der beiden Stoffe im Punkt $x \in \Omega$. Weiter gibt $u(x) = 1$ das reine Vorliegen von Stoff A an, während mit $u(x) = -1$ das reine Vorliegen von Stoff B notiert wird. Liegen an einem Ort x die beiden Stoffe mit gleicher Konzentration vor, so gilt $u(x) = 0$. Alle möglichen Zustände, die

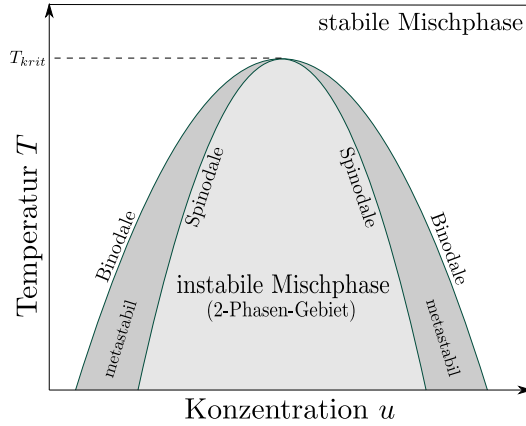


Abbildung 4.1: Phasendiagramm

das System in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis u und einer Temperatur T annehmen kann, können mit einem Phasendiagramm (s. Abb. 4.1) visualisiert werden. Durch das Phasendiagramm wird insbesondere deutlich, unter welchen Bedingungen ein vormals stabiles Gemisch in einen instabilen Zustand übergeht. Dabei bildet die sogenannte Spinodale, definiert durch $\psi''(u, T) = 0$, eine hinreichende Grenze bezüglich des Stabilitätsübergangs. Sie umschließt den gesamten Zustandsraum, auch Zwei-Phasen-Gebiet genannt, in dem das Gemisch keinen stabilen Zustand besitzt und es zur Phasentrennung kommt. Weiter rahmt die Spinodale, zusammen mit der Binodalen, einen metastabilen Bereich ein. Räumlich homogene Zustände sind in diesem Bereich stabil gegenüber kleinen Störungen, aber instabil gegenüber großen Änderungen. Die Binodale trennt den metastabilen Bereich von denjenigen Bereichen, in denen ein Gemisch stabil ist.

Die Zustände im Zwei-Phasen-Gebiet sind stabil, d.h. $\psi'' > 0$, und minimieren die freie Energie

$$E(u) = \int_{\Omega} e(u) \, dx$$

mit der Energiedichte $e(u) := \psi(u, T)$. Um bei einer Phasenseparation die Oberflächenenergie mit zu berücksichtigen, addierten Cahn und Hilliard in [14] den Term $\frac{1}{2}\gamma|\nabla u|^2$, zur lokalen freien Energie hinzu. Diese Ergänzung gewährleistet zugleich einen stetigen Phasenübergang zwischen den Regionen

mit $u(x) = -1$ und den Regionen mit $u(x) = 1$. Die Energiedichte ist dann von der Form

$$e(u, \nabla u) := \psi(u, T) + \frac{1}{2}\gamma|\nabla u|^2.$$

Dabei parametrisiert $\gamma > 0$ die Steilheit der Phasengrenzflächen zwischen den separierten Regionen und damit konsequenterweise die Breite $b \approx \pi\gamma$ des Bereichs [13], in dem das Mischungsverhältnis u von -1 auf 1 wechselt. In der Regel ist γ eine Konstante, die durch die Wahl der betrachteten Stoffe näher spezifiziert wird. Die Gesamtenergie des Systems lässt sich durch das folgende Ginzburg–Landau-Energiefunktional zusammenfassen:

$$(4.1) \quad E(u) = \int_{\Omega} e(u, \nabla u) \, dx = \int_{\Omega} \psi(u, T) + \frac{1}{2}\gamma|\nabla u|^2 \, dx.$$

Im Falle von $T < T_{krit}$ motivierten Cahn und Hilliard in [14] als Wahl für die lokale freie Energie $\psi(u, T) : [-1, 1] \rightarrow \mathbb{R}$ den Zusammenhang

$$(4.2) \quad \psi(u, T) = \frac{k_B T}{2} [(1+u) \ln(1+u) + (1-u) \ln(1-u)] - \frac{k_B T_{krit}}{2} u^2,$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B [63]. Diese Wahl als lokale freie Energie wird intensiv in [30–32] und [45] betrachtet. Für den Fall, dass sich die Temperatur T nahe der kritischen Temperatur T_{krit} befindet und u nahe 0 ist, kann (4.2) durch das Doppelmuldenpotential

$$(4.3) \quad \psi(u) = \frac{1}{4}(u^2 - 1)^2$$

approximiert werden (vgl. Abb. 4.2). Mit dieser, auch in der Literatur üblichen Wahl, reduziert man sich auf ein temperaturunabhängiges System.

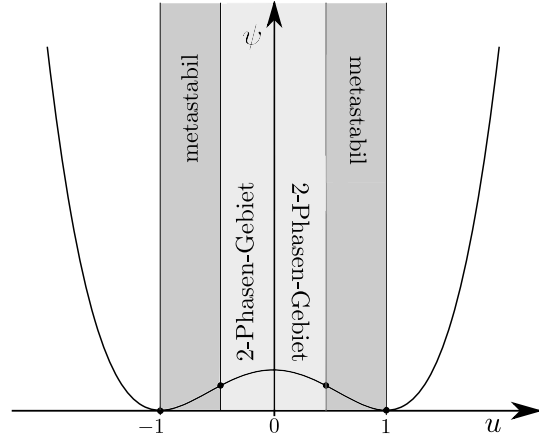


Abbildung 4.2: Skizze des Doppelmuldenpotentials (4.3) mit den zugehörigen Phasenbereichen, konsistent zu Abb. 4.1. Vergleiche mit Abb. 1.6 aus [36].

Ein weiterer Vorteil von (4.3) ist die Beschränktheit der Ableitungen von ψ in den Punkten $u = \pm 1$ [63].

Im nächsten Schritt soll die Dynamik des Entmischungsprozesses modelliert werden. Dazu geht man, im Sinne der Massenerhaltung, von der Kontinuitätsgleichung

$$(4.4) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}$$

mit dem Massefluss \mathbf{J} aus. Dieser soll hier gerade durch

$$(4.5) \quad \mathbf{J} = -M(u) \nabla \omega$$

mit einer konzentrationsabhängigen Mobilität $M(u)$ und einem chemischen Potential (thermodynamische Kraft) ω gegeben sein. Es liegt somit ein Fluss in Richtung der Gebiete mit dem geringsten chemischen Potential ω vor. Im Folgenden wird stets eine konstante Mobilität M angenommen, wohlwissend, dass auch der nicht konstante Fall von Interesse ist [45, 63]. Wird (4.5) in Gleichung (4.4) eingesetzt, ergibt sich

$$(4.6) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (M \nabla \omega).$$

Weiter soll nun das zu verwendende chemische Potential ω , gemäß dem physikalischen Prinzip der Energieminimierung, der Minimierer des Energiefunktional $E(u)$ sein [15, 46]. Betrachte dazu die erste Variation von (4.1) nach u für alle zulässigen Variationen φ :

$$(4.7) \quad \begin{aligned} \frac{d}{d\varepsilon} E(u + \varepsilon \varphi) \Big|_{\varepsilon=0} &= \int_{\Omega} \psi'(u) \varphi + \gamma \nabla u \cdot \nabla \varphi \, dx \\ &= \int_{\Omega} (\psi'(u) - \gamma \Delta u) \varphi \, dx. \end{aligned}$$

Das Minimum von $E(u)$ liegt damit bei:

$$(4.8) \quad \omega = \psi'(u) - \gamma \Delta u.$$

Es sei hier erwähnt, dass sich aufgrund der verwendeten partiellen Integration in (4.7) die Randbedingung

$$(4.9) \quad \nabla u \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{auf } \partial\Omega$$

in natürlicher Weise ergibt [22,63]. Ferner wird aufgrund des Minimierungsansatzes deutlich, dass durch die Einführung der Oberflächenenergie $\frac{1}{2}\gamma|\nabla u|^2$ offenbar große Gradienten bestraft werden und damit das System in seiner zeitlichen Entwicklung versuchen wird, die Anzahl der Grenzflächen zu verringern. Wird das Potential ω aus (4.8) in (4.6) eingesetzt, erhält man die Cahn-Hilliard-Gleichung

$$(4.10) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (M \nabla (\psi'(u) - \gamma \Delta u)), \quad x \in \Omega, t > 0$$

in einer allgemeinen Form. Unter Verwendung der polynomialen Variante (4.3) als lokale freie Energie ergibt sich speziell

$$(4.11) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (M \nabla (u^3 - u - \gamma \Delta u)), \quad x \in \Omega, t > 0.$$

Offenbar handelt es sich bei der Cahn-Hilliard-Gleichung um eine zeitabhängige, nichtlineare, parabolische partielle Differentialgleichung vierter Ordnung. Sie beschreibt die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsverhältnisses $u = u(x, t)$ im Lipschitz-Gebiet Ω . Zur vollständigen Modellbeschreibung sind neben der Gleichung (4.10) Anfangswerte

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad x \in \Omega$$

und Randbedingungen anzugeben. Da ein geschlossenes System betrachtet werden soll, und damit kein Masseabfluss über den Rand von Ω stattfinden darf, wird zusätzlich zur Randbedingung (4.9)

$$(4.12) \quad \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = -M \nabla \omega \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{auf } \partial\Omega$$

gefordert. In Abweichung zu (4.9) und (4.12) werden häufig auch periodische Randbedingungen gewählt.

Im weiteren Verlauf wird sich, wenn nicht abweichend angegeben, auf eine konstante Mobilität von $M = 1$ beschränkt. Alternativ kann das Cahn-Hilliard-Modell, in Abgrenzung zu Gleichung (4.10), herleitungskonform, auch durch das folgende System von Gleichungen zweiter Ordnung, im Sinne der Form eines Gradientenflusses, beschrieben werden.

Das Cahn-Hilliard-Modell:

$$(4.13) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta \omega, \quad x \in \Omega, t > 0$$

$$(4.14) \quad \omega = \psi'(u) - \gamma \Delta u, \quad x \in \Omega, t > 0$$

$$(4.15) \quad \nabla u \cdot \mathbf{n} = \nabla \omega \cdot \mathbf{n} = 0, \quad x \in \partial\Omega, t > 0$$

$$(4.16) \quad u(x, 0) = u_0(x), \quad x \in \Omega$$

Aufgrund der Herleitung ist klar, dass das Cahn-Hilliard-Modell der Massenerhaltung

$$(4.17) \quad \frac{d}{dt} \int_{\Omega} u(x, t) \, dx = 0, \quad \text{bzw.} \quad \int_{\Omega} u(x, t) \, dx = \int_{\Omega} u_0(x) \, dx$$

genügt, wobei im Folgenden die Masse als das Integral des Ordnungsparameters u über dem zugrunde liegenden Gebiet Ω verstanden wird. Weiter kann berechnet werden, wie sich die freie Energie $E(u)$ mit der Zeit t verändert [22]:

$$(4.18) \quad \begin{aligned} \frac{d}{dt} E(u) &\stackrel{(4.1)}{=} \int_{\Omega} \psi'(u) u_t + \gamma \nabla u \cdot \nabla u_t \, dx \\ &\stackrel{(4.9)}{=} \int_{\Omega} (\psi'(u) - \gamma \Delta u) u_t \, dx \\ &\stackrel{(4.8)}{=} \int_{\Omega} \omega u_t \, dx \\ &\stackrel{(4.12)}{=} - \int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 \, dx \leq 0. \end{aligned}$$

Die Energie $E(u)$ nimmt mit der Zeit t stetig ab und erfüllt die Lyapunov-Eigenschaft [22].

Wie bereits erwähnt, bilden sich mit Beginn des Entmischungsprozesses Regionen aus, in denen nur jeweils einer der beiden Stoffe in seiner reinen Form vorliegt. Die Größe dieser einzelnen Regionen kann mittels einer charakteristischen Länge $L(t)$ erfasst werden. Physikalisch lässt sich weiter beobachten, dass diese charakteristische Länge mit der Zeit t erst schnell und dann immer langsamer anwächst, bis sich schlussendlich die beiden Stoffe vollständig entmischt haben. Dieser Prozess der Vergrößerung (engl. *coarsening*) wird Spinodalzersetzung genannt. Auch dieses Phänomen wird vom Cahn-Hilliard-Modell analytisch wie numerisch getragen [45, 52, 61]. Im Sinne der Energieminimierung (4.18) versucht das System, wie auch die Simulationsergebnisse in Abschnitt 4.2 bestätigen, die Anzahl der Grenzschichten zwischen den Regionen zu verringern. Einer ausführlichen Untersuchung der Spinodalzersetzung widmet sich die Arbeit [52]. Hin zur Konstruktion eines Finite-Elemente-Verfahrens für das Cahn-Hilliard-Modell werden die Gleichungen (4.13) und (4.14) mit Funktionen aus dem $H^1(\Omega)$ getestet. Unter Verwendung der Randbedingungen (4.15) ergibt sich die folgende schwache Formulierung des Cahn-Hilliard-Modells.

Schwache Form des Cahn-Hilliard-Modells:
Suche für gegebene Anfangsdaten $u_0(x) \in H^1(\Omega)$,

$$u(x, t) \in L^2(0, T; H^1(\Omega)), \partial_t u(x, t) \in L^2(0, T; (H^1(\Omega))^*),$$

$$\omega(x, t) \in L^2(0, T; H^1(\Omega)),$$
so dass für fast alle $t \in (0, T)$ gilt:

(4.19) $(\partial_t u, \varphi) = -(\nabla \omega, \nabla \varphi), \quad \forall \varphi \in H^1(\Omega)$
(4.20) $(\omega, \varphi) = (\psi'(u), \varphi) + \gamma(\nabla u, \nabla \varphi), \quad \forall \varphi \in H^1(\Omega)$
(4.21) $u(x, 0) = u_0(x).$

Allgemein kann unter den Voraussetzungen, dass ein Doppelmuldenpotential von polynomialer Variante wie z. B. in (4.3) gewählt wird und die Anfangsbedingung u_0 hinreichend glatt ist, der folgende Existenzsatz bewiesen werden.

Satz 4.1 (Existenzsatz zur Cahn-Hilliard-Gleichung)

Ist $u_0(x) \in H_E^2(\Omega)$ mit $H_E^2(\Omega) := \{\eta \in H^2(\Omega) \mid \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{n}} = 0 \text{ auf } \partial\Omega\}$, so existiert für fast alle $t \in (0, T)$ eine eindeutige Lösung $u = u(x, t)$ mit

$$u \in L^2(0, T; H^4(\Omega))$$

und $\partial_t u \in L^2(0, T; L^2(\Omega))$.

Beweis: [22, 23] und insbesondere [26].

Ein guter theoretischer Einblick zur Cahn-Hilliard-Gleichung findet sich in den Arbeiten [13, 63] und [28]. Der analytische Ausgangspunkt bildet stets die Gleichung vierter Ordnung (4.10). Insbesondere bei der Aufstellung einer Variationsformulierung von (4.10) wird mit Funktionen aus dem $H_E^2(\Omega) \subset H^2(\Omega)$ getestet. In dieser Situation benötigt eine konforme Finite-Elemente-Methode einen approximativen Raum, der eine Teilmenge des $H_E^2(\Omega)$ ist [24]. Konsequenterweise wird dieser Ansatz in [23] weiter verfolgt. Im Gegensatz dazu wird hier gemäß Abschnitt 2.2 eine auf Basis von H^1 -Elementen konforme Finite-Elemente-Diskretisierung der Cahn-Hilliard-Gleichung betrachtet. Ausgangspunkt dafür bildet die Formulierung des Modells als System (4.19-4.20) von Gleichungen zweiter Ordnung. Eine ausführliche Fehleranalyse hinsichtlich des Splittings von (4.10) findet sich in [24]. Die Semi-Diskretisierung für das System lautet:

Finite-Elemente-Semi-Diskretisierung des Cahn-Hilliard-Modells:

Für gegebene Anfangsdaten $u_0(x) \in H^1(\Omega)$ suche

$$u_h(x, t) \in C^1(0, T; V_h) \text{ und } \omega_h(x, t) \in C^1(0, T; V_h),$$

so dass für fast alle $t \in (0, T)$ gilt:

$$(4.22) \quad (\partial_t u_h, \varphi_h) = -(\nabla \omega_h, \nabla \varphi_h), \quad \forall \varphi_h \in V_h$$

$$(4.23) \quad (\omega_h, \varphi_h) = (\psi'(u_h), \varphi_h) + \gamma(\nabla u_h, \nabla \varphi_h), \quad \forall \varphi_h \in V_h$$

$$(4.24) \quad u_h(x, 0) = I_h(u_0(x))$$

mit $I_h : H^1(\Omega) \rightarrow V_h$ ist H^1 -Interpolation.

Vergleiche diese Darstellung auch mit jener aus [24] und [9].

Sei N die Anzahl der globalen Freiheitsgrade $\{x_j\}_{j=1}^N$ bezüglich einer zulässigen Gebietszerlegung \mathcal{T}_h von Ω mit Feinheit $h \in (0, 1)$ und notiere darüber hinaus mit $\Phi := \{\varphi_i \mid \varphi_i(x_j) = \delta_{ij}, i, j = 1, \dots, N\}$ eine nodale Basis von V_h mit $\dim(V_h) = N$. Notiere weiter vermittels der Basisdarstellungen

$$u_h(x, t) = \sum_{i=1}^N u_i(t) \varphi_i(x), \quad \omega_h(x, t) = \sum_{i=1}^N \omega_i(t) \varphi_i(x)$$

die zeitabhängigen Koeffizientenvektoren mit

$$\mathbf{u}(t) := (u_1(t), \dots, u_N(t))^T, \quad \boldsymbol{\omega}(t) := (\omega_1(t), \dots, \omega_N(t))^T.$$

Weiter bezeichne mit

$$M := \{M_{ij}\}_{i,j=1}^N = \{(\varphi_i, \varphi_j)\}_{i,j=1}^N \in \mathbb{R}^{N \times N},$$

$$S := \{S_{ij}\}_{i,j=1}^N = \{(\nabla \varphi_i, \nabla \varphi_j)\}_{i,j=1}^N \in \mathbb{R}^{N \times N}$$

die Masse- und Steifigkeitsmatrix. Mit diesen Notationen und der Definition $f(\mathbf{u}) := \{(\psi'(\mathbf{u}), \varphi_i)\}_{i=1}^N$ lassen sich die Gleichungen (4.22) und (4.23) aus der Semi-Diskretisierung schreiben als:

$$(4.25) \quad \begin{aligned} M \partial_t \mathbf{u}(t) + S \boldsymbol{\omega}(t) &= 0 \\ \gamma S \mathbf{u}(t) + f(\mathbf{u}(t)) &= M \boldsymbol{\omega}(t). \end{aligned}$$

Da M und S nach Konstruktion positiv definit sind, existieren auch deren Inverse M^{-1} und S^{-1} . Damit kann das System (4.25) umgeformt werden und es ergibt sich, zusammen mit der Anfangsbedingung (4.24), ein gewöhnliches Anfangswertproblem für den zeitabhängigen Koeffizientenvektor $\mathbf{u}(t)$:

$$\begin{aligned} M \partial_t \mathbf{u}(t) + \gamma S M^{-1} S \mathbf{u}(t) + S M^{-1} f(\mathbf{u}(t)) &= 0 \quad | \quad M^{-1}. \\ \implies \partial_t \mathbf{u}(t) + \gamma M^{-1} S M^{-1} S \mathbf{u}(t) + M^{-1} S M^{-1} f(\mathbf{u}(t)) &= 0. \end{aligned}$$

Setzt man weiter $A := M^{-1} S$ so ergibt sich:

$$(4.26) \quad \partial_t \mathbf{u} = -\gamma A^2 \mathbf{u}(t) - A M^{-1} f(\mathbf{u}(t)).$$

Vergleicht man dies mit der Cahn-Hilliard-Gleichung aus (4.10), so stellt man fest, dass $(-A)$ die Finite-Elemente-Diskretisierung des Laplace-Operators Δ beschreibt. Der nächste Schritt ist die Diskretisierung in der Zeit von (4.25) bzw. (4.26). Eine für diese Problemstellung in der Literatur oft genutzte Zeitschrittmethode ist das θ -Verfahren [9, 63]. Dieses beinhaltet insbesondere die Spezialfälle:

- $\theta = 0$, explizites Euler-Verfahren (1. Ordnung),
- $\theta = \frac{1}{2}$, Crank-Nicolson-Verfahren (2. Ordnung),
- $\theta = 1$, implizites Euler-Verfahren (1. Ordnung).

In Abgrenzung dazu wird, wie bereits in Abschnitt 2.3 vermerkt, bei den Berechnungen in dieser Arbeit, stets ein implizites Runge-Kutta-Verfahren zweiter Ordnung genutzt. Nach der Anwendung eines gewählten Zeitschrittverfahrens ergibt sich in jedem diskreten Zeitpunkt t_i ein System von nichtlinearen Gleichungen. Dieses wird mit Hilfe eines Newton-Verfahrens auf das Lösen von linearen Gleichungssystemen zurückgeführt, wobei diese schlussendlich, wiederum iterativ, von einem ausgesuchten linearen Verfahren gelöst werden. Eine konsequente Notierung dieser einzelnen Diskretisierungsschritte befindet sich in [9]. Zusätzlich lässt sich dort auch eine Diskussion über die Anwendung eines nicht-konformen Finite-Elemente-Verfahrens für die Cahn-Hilliard-Gleichung finden.

4.2 Simulationsergebnisse zum Cahn-Hilliard-Modell

Auf Basis der obigen Finite-Elemente-Semi-Diskretisierung des CH-Modells wurde mittels DUNE-PDELab gemäß Kapitel 3 ein parallelisierter Finite-Elemente-Code geschrieben, mit dessen Hilfe eine direkte numerische Simulation der Phase separation in unterschiedlichen Dimensionen durchgeführt werden konnte. Als lokale freie Energie wird dabei das Doppelmuldenpotential (4.3) verwendet.

Im Sinne eines zu Beginn homogen durchmischten Systems wird als Anfangswert die mit einem additivem gaußschen Rauschen belegte Nulllösung gewählt. Dazu werden die globalen Freiheitsgrade mit den normalverteilten Werten $\varepsilon_i \sim \mathcal{N}(0, 0.001)$, iid, $i = 1, \dots, N$, initialisiert.

1D:

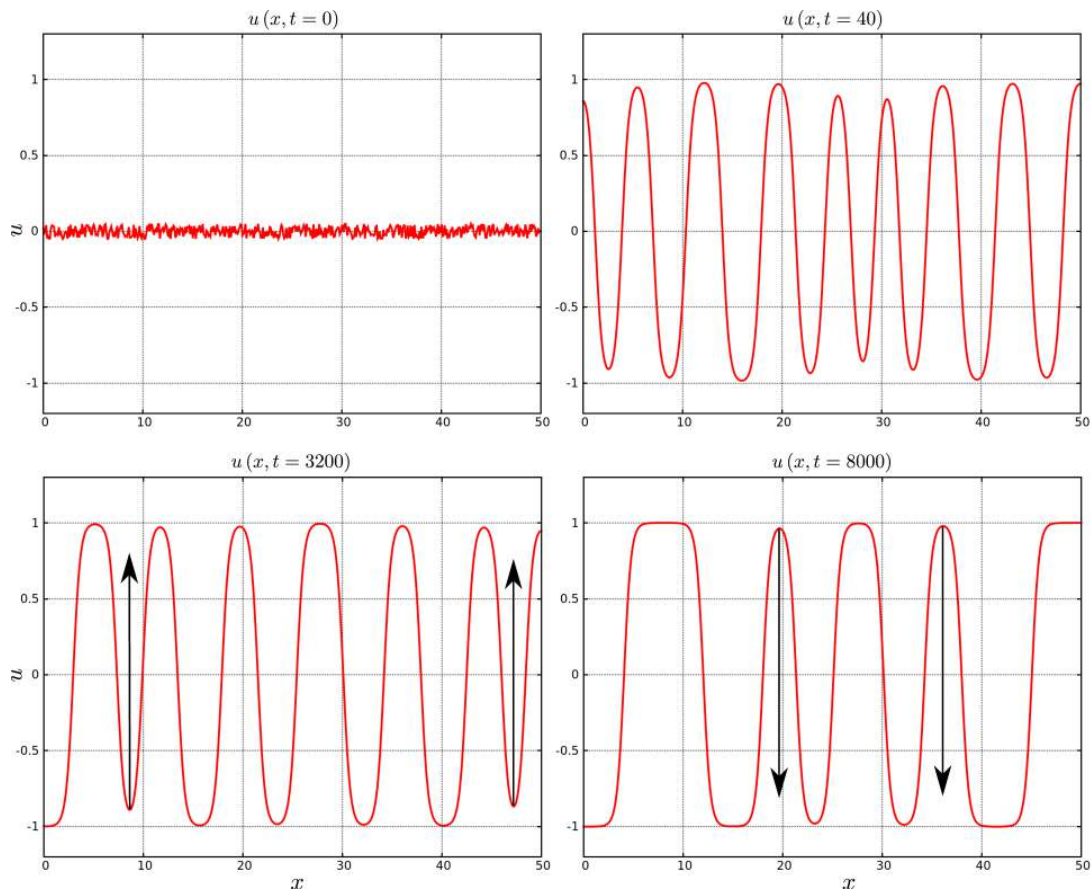


Abbildung 4.3: Simulationsbilder einer Phasenseparation in 1D, hier mit $M = 1$ und $\gamma = 0.25$. Die oberen Bilder zeigen die schnelle Separation der Stoffe eines homogenen Gemischs in Regionen mit erhöhten Konzentrationsanteilen von einem der beiden Stoffe. Die Bilder unten illustrieren den Vorgang der Spinodalzerersetzung, das heißt die Vergrößerung bestimmter Regionen durch Auflösung anderer (hier mit Pfeile versehen), zu späteren Zeitpunkten. Weiter erfüllen die numerischen Lösungen, konsistent zu (4.17), die Massenerhaltung. (#DOF = 513; $h \approx 0.098$)

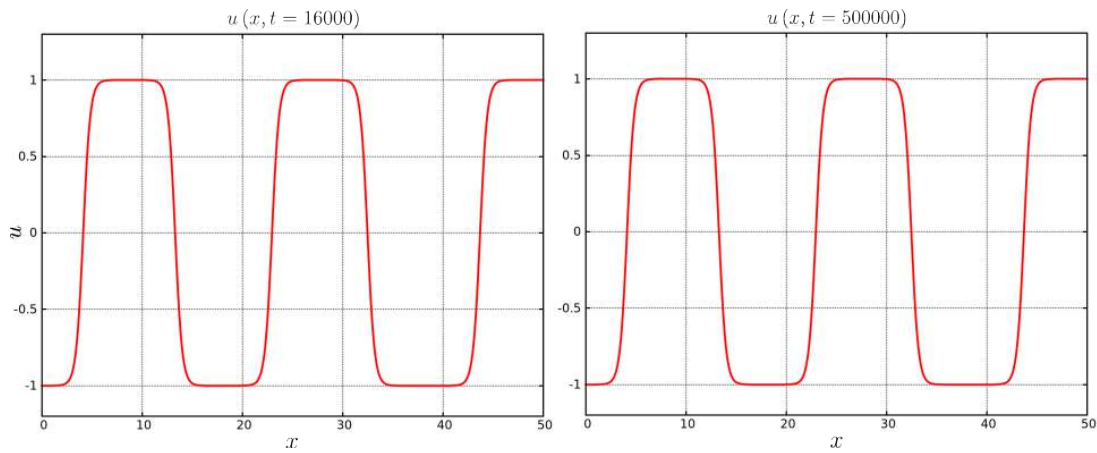


Abbildung 4.4: Simulationsbilder der Phasenseparation in 1D zu späteren Zeitpunkten. Die Zeitrates, mit der die Regionen weiter wachsen, nimmt sehr schnell ab, wie diese beiden Bilder zeigen. Offenbar verändert sich die Lösung nur geringfügig zwischen den Zeitpunkten $t = 16000$ und $t = 500000$. Langfristig werden weitere Phasengrenzflächen verschwinden.

2D:

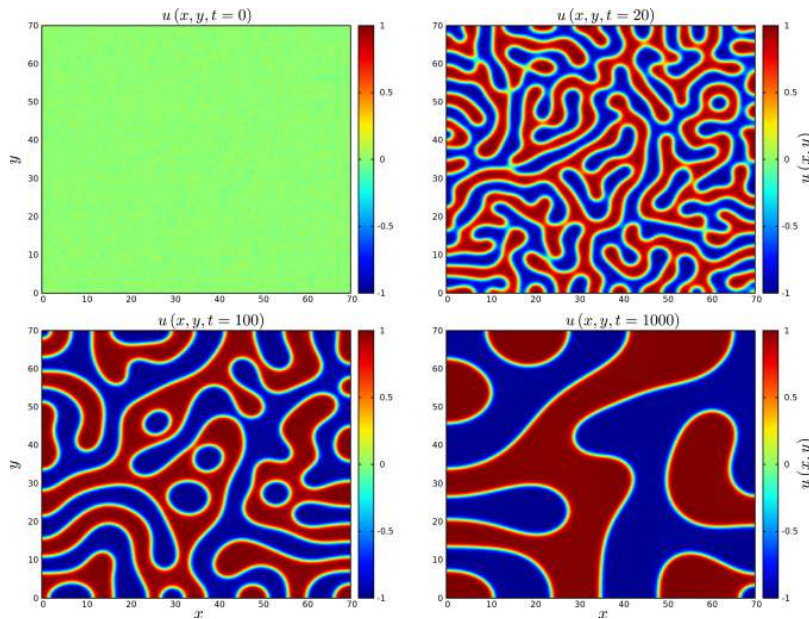


Abbildung 4.5: Bilder einer Simulation des Cahn-Hilliard-Modells (4.13)-(4.16) in 2D zu verschiedenen Zeitpunkten mit $M = 1$ und $\gamma = 0.25$. Klar zu erkennen (oben rechts) ist die Ausbildung der verschiedenen Regionen mit nur jeweils einem der beiden Stoffe. Im zeitlichen Verlauf wachsen diese zu immer größeren Gebieten (Bilder unten) auf Kosten anderer zusammen. Auch hier kann die Masseerhaltung der numerischen Lösung bestätigt werden. ($\#\text{DOF} = 16641 = 129 \times 129$; $h \approx 0.5469$)

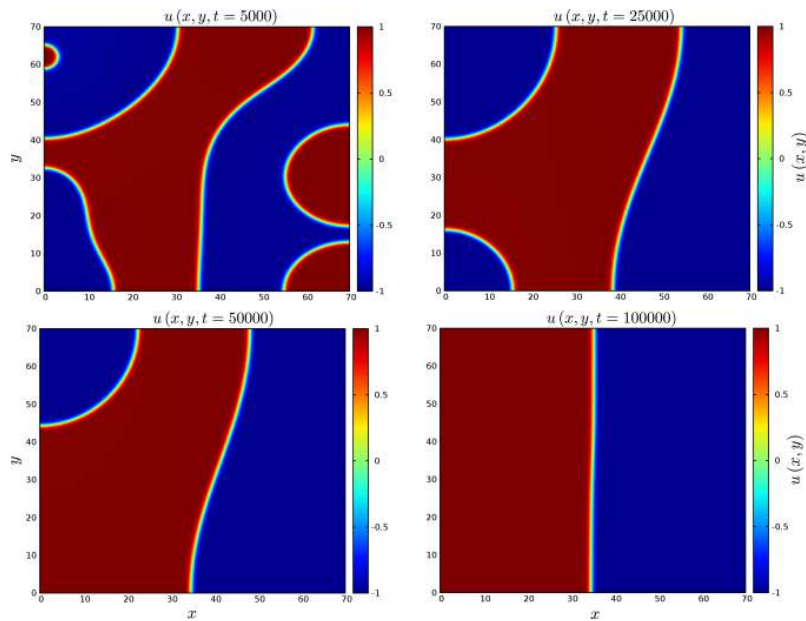


Abbildung 4.6: Bilder einer Simulation des Cahn-Hilliard-Modells (4.13)-(4.16) in 2D zu späteren Zeitpunkten. Die Spinodalerzersetzung schreitet solange voran bis sich die beiden Stoffe vollständig entmischt haben. Ersichtlich wird dies durch die zwei getrennten Gebiete im Bild unten rechts.

3D:

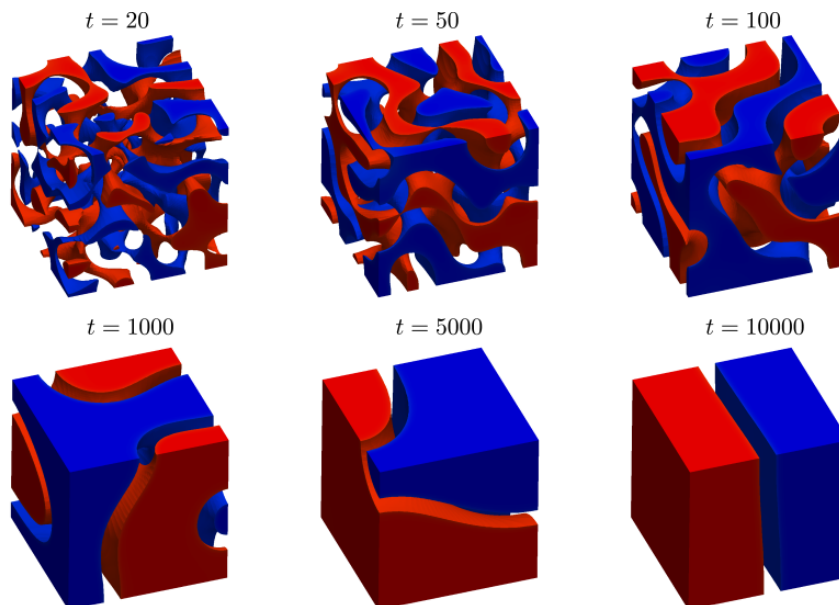


Abbildung 4.7: Entmischungsprozess in 3D mit $M = 1$ und $\gamma = 0.25$. Hier sind $u(x) \approx 1$ in rot und $u(x) \approx -1$ in blau dargestellt. ($\#\text{DOF} = 274625 = 65 \times 65 \times 65$; $h \approx 0.3125$)

Zum Ende dieses Kapitels soll die Entwicklung des L^2 -Fehlers im Eindimensionalen hinsichtlich der verwendeten örtlichen Diskretisierung untersucht werden. Dazu wird bezüglich eines Gebietes $\Omega = [0, 50]$ eine Folge von Finite-Elemente-Lösungen u_h^l , basierend auf 2^l , $l = 6, \dots, 11$ Elementen beziehungsweise $2^l + 1$ Stützstellen mit einer Gitterweite von $h = 50 \cdot 2^{-l}$, zu einem festen Zeitpunkt $t = 4000$ berechnet. Im Anschluss daran wird der L^2 -Abstand $\|u_h^R - u_h^l\|_{L^2(\Omega)}$ für $l = 6, \dots, 10$ zwischen den Lösungen u_h^l und der deklarierten Referenzlösung $u_h^R := u_h^{11}$ ermittelt. Eine Auflistung der jeweiligen L^2 -Abstände befindet sich in der Tabelle 4.1. Visualisiert wird die L^2 -Fehlerentwicklung in Abb. 4.8.

l	#DoF	h	$\ u_h^R - u_h^l\ _{L^2(\Omega)}$	$\ u_h^R - u_h^l\ _{L^2(\Omega)} / \ u_h^R - u_h^{l-1}\ _{L^2(\Omega)}$
6	65	0.78125	0.64246	-
7	129	0.39063	0.29071	0.45249
8	255	0.19531	0.13049	0.44885
9	513	0.09766	0.05872	0.45003
10	1025	0.04883	0.02377	0.40483

Tabelle 4.1: L^2 -Fehlerentwicklung des Cahn-Hilliard-Modells (4.13)-(4.16) in 1D.

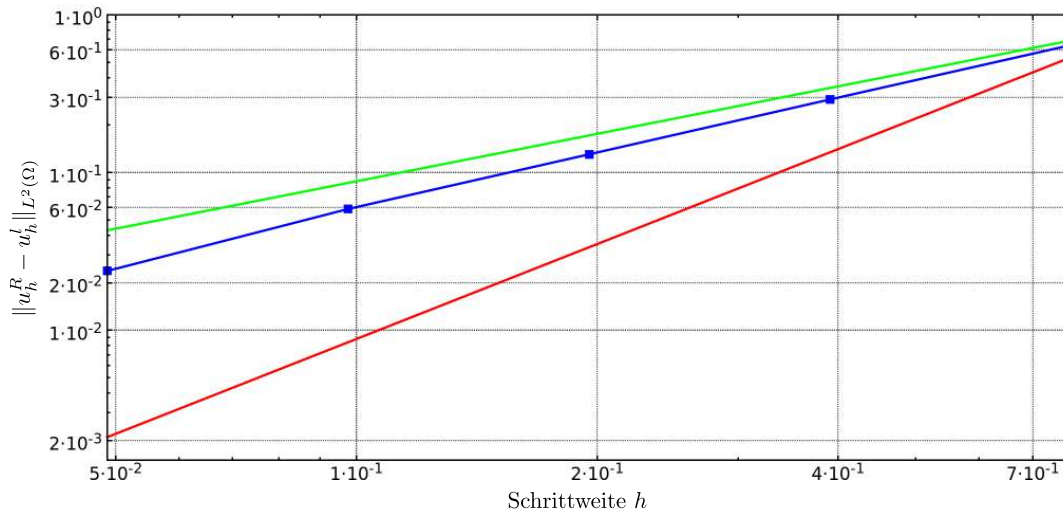


Abbildung 4.8: Doppelt-logarithmische Darstellung der L^2 -Fehlerentwicklung des Cahn-Hilliard-Modells in 1D aus Tabelle 4.1 (blaue Punkte). Die L^2 -Fehlerkurve (blau) befindet sich unterhalb der linearen (grün), jedoch deutlich oberhalb der quadratischen (rot) Vergleichskurve.

Wie man sieht, wird der L^2 -Fehler bei einer Halbierung der Gitterweite h etwas mehr als halbiert. Da eine ausführliche Konvergenzanalyse sowie die Herleitung einer a priori Fehlerabschätzung für das Cahn-Hilliard-Modell äußerst technisch und langwierig ist, wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur [24, 26] und [25] verwiesen.

5 Das Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer

Das Cahn-Hilliard-Modell zur Phasenseparation soll im Folgenden, entsprechend dem experimentellen Aufbau wie in Abschnitt 1.2 dargelegt, um die Zugbewegung und die Substrat vermittelte Kondensation ergänzt werden. Das so modifizierte Cahn-Hilliard-Modell wird genutzt, um die Übertragung von Monoschichten auf zunächst homogene Substrate zu simulieren. Dabei wird insbesondere auf die strukturellen Unterschiede der übertragenen Muster in Abhängigkeit von der Transfargeschwindigkeit eingegangen. Zur besseren Unterscheidung der einzelnen Modelle wird das Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer verkürzt als CHLB-Modell bezeichnet.

5.1 Herleitung des CHLB-Modells

Zu Beginn der Modellierung muss zunächst die Wahl des Bezugssystems geklärt werden. Eine Möglichkeit wäre sicherlich, das Simulationsgebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, $n \in \{1, 2\}$ in Ruhelage in Bezug auf das herausgezogene Substrat zu betrachten. Dies hätte den Vorteil, dass dann auf einen advektiven Term in den Gleichungen verzichtet werden könnte. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt bei dieser Wahl des Bezugssystems jedoch auf dem Muster selbst und nicht, wie beabsichtigt, auf der Musterbildung. Um die Musterbildung in den Fokus zu rücken, wird daher der Langmuir-Blodgett-Trog als Bezugssystem gewählt. Experimentell zeigt sich nämlich, dass die Strukturen in der Nähe des Meniskus entstehen und sich danach nur noch wenig verändern. Die Festlegung auf ein derart in Bezug auf den Trog ruhendes Koordinatensystem (Abb. 5.1) erfordert aber ein Modellieren der Zugbewegung. Modelliert wird diese Zugbewegung durch das Hinzufügen eines Advektionsterms von der Form $-\nabla \cdot (\mathbf{v}u)$. Die Cahn-Hilliard-Gleichung (4.13) wird dahingehend geändert und geht über in die Gleichung

$$(5.1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta \omega - \nabla \cdot (\mathbf{v}u), \quad x \in \Omega, t > 0.$$

Sowohl Zugrichtung als auch Transfergeschwindigkeit können durch das Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v} = (v_x, v_y)$ spezifiziert werden. Zur annähernden Reproduktion der experimentellen Ergebnisse, wie in Abbildung 1.3, ist es sinnvoll, sich auf eine konstante Zugrichtung zu beschränken. Im weiteren Verlauf wird deshalb $\mathbf{v} = (v, 0)$ mit einer beliebigen, aber festen Transfergeschwindigkeit $v > 0$ in x -Richtung gewählt. Weiter wird die untere Grenze $(0, y)$ des quadratischen

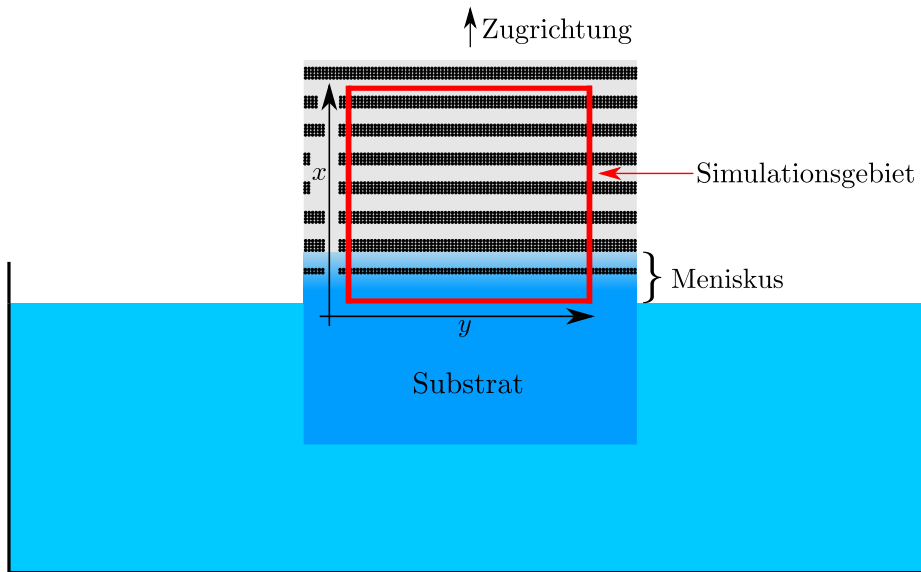


Abbildung 5.1: Illustration des gewählten Simulationsgebietes mit dem Langmuir-Blodgett-Trog als Bezugssystem; hier schematisch dargestellt in einer um 90° gedrehten Perspektive im Vergleich zu Abb. 1.2. Das gewählte Simulationsgebiet beginnt in der Nähe der Wasseroberfläche. Ähnliche Darstellungen lassen sich in den Arbeiten [65, 66] und [36] finden.

Simulationsgebietes $\Omega = [0, L]^2$ so gewählt, dass sich der Meniskus im unteren Bereich befindet. Das Simulationsgebiet Ω hat damit Kontakt zur Wasseroberfläche (siehe Abb. 5.1). Die Wasseroberfläche versorgt das Substrat, unter Zuhilfenahme der beweglichen Barrieren am Rande des Troges, mit einer konstanten Dichte von Molekülen. Dies bedeutet, übertragen auf das mathematische Modell, dass der Wert der Konzentration u an der unteren Grenze $(0, y)$ konstant gehalten werden muss. Es liegt somit eine Dirichlet-Bedingung der Form $u(0, y, t) = c_0$, $t \geq 0$ mit einer festen Randkonzentration $c_0 \in [-1; 1]$ vor. Der Parameter c_0 steuert damit indirekt den Massezufluss ins Simulationsgebiet.

Ferner sollte sinnvollerweise c_0 mit Rücksicht auf eine Phasenseparation so gewählt werden, dass man sich am Rand des Simulationsgebietes im binodalen Bereich befindet. Wenn nicht anders angegeben, wird $c_0 = -0.9$ gewählt. Diese Festlegung ermöglicht zugleich, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Resultaten anderer Autoren [36, 65] zu vergleichen. Hinsichtlich weiterer Randspezifikationen im CHLB-Modell wird zu einer präziseren Notation der Rand $\partial\Omega$ in die drei disjunkten Teilstücke $\partial\Omega_D$, $\partial\Omega_N$ und $\partial\Omega_{out}$ zerlegt. Dabei bezeichnet Ω_D den bereits motivierten Dirichlet-Rand. Ihm gegenüberliegend befindet sich ein Ausflussrand $\partial\Omega_{out}$, dem später bei der Bestimmung der schwachen Form des Modells eine wichtige Rolle zukommt. Weiter werden mit $\partial\Omega_N$ diejenigen Randbereiche gekennzeichnet, denen, motiviert durch das vorangegangene Cahn-Hilliard-Modell, eine natürliche Randbedingung (homogener Neumann-Rand) zugrunde liegt. Veranschaulicht wird die Randaufteilung in der folgenden Abbildung 5.2. Aufgrund des Cahn-Hilliard-Modells als Ausgangspunkt und

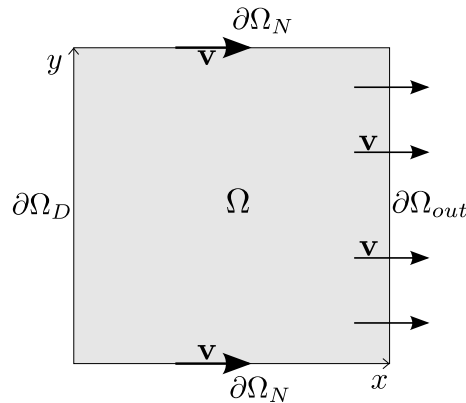


Abbildung 5.2: Disjunkte Randaufteilung von $\partial\Omega$ für das CHLB-Modell (5.4)-(5.9). Man beachte die gegenüber Abb.5.1 gedrehte Darstellung des Simulationsgebietes. Hierbei notiert $\partial\Omega_D$ den Dirichlet-Rand, $\partial\Omega_N$ die Neumann-Ränder und $\partial\Omega_{out}$ den Ausfluss-Rand. Weiter erkennbar ist die Einschränkung der Zugrichtung entsprechend des gewählten Geschwindigkeitsfeldes $\mathbf{v} = (v, 0)$.

dessen Modifikation durch die Ziehbewegung, ergeben sich in natürlicher Weise sämtliche notwendigen Randbedingungen für das CHLB-Modell. Abweichend zu den homogenen Neumann-Rändern Ω_N , können in y -Richtung auch periodische Randbedingungen gewählt werden.

Alle bisherigen Arbeiten [36, 38, 39, 65, 66], die ein derart modifiziertes Cahn-Hilliard-Modell zur Simulation des Langmuir-Blodgett-Transfers verwenden, fordern zusätzlich zu den bereits genannten Randbedingungen die Bedingungen $\partial_{xx}u(\mathbf{x}, t) = 0$ auf $\Omega_D \cup \Omega_{out}$. Mit der Forderung $\partial_{xx}u(\mathbf{x}, t) = 0$, $\mathbf{x} \in \Omega_{out}$ soll insbesondere verhindert werden, dass der Fluss durch den Rand durch die Grenze $\partial\Omega_{out}$ des Simulationsgebietes beeinflusst wird. Dass auf diese Randbedingung verzichtet werden kann, wird der Vergleich der Simulationsresultate in dieser Arbeit mit denen aus der Literatur, insbesondere [65], belegen. In diesem Zusammenhang sei weiter erwähnt, dass der Massefluss durch den rechten Rand zu einer Beeinflussung der Lösung in der Nähe von $\partial\Omega_{out}$ führt. Bedingt durch die Verwendung der Cahn-Hilliard-Gleichung reagiert diese direkt auf diese Veränderung und initiiert dort eine Spinodalzersetzung. Grafisch äußert sich dieses rein modellgetriebene Phänomen durch kleine Schwingungen in Randnähe und stimmt mit dem Verhalten im Experiment nicht überein. Aufgrund dessen ist das Simulationsgebiet stets etwas größer zu wählen als das Gebiet, dass mit den experimentellen Resultaten vergleichbar ist.

Des Weiteren muss wegen der fixierten Lage des Simulationsgebietes am Meniskus der physikalische Effekt der Substrat vermittelten Kondensation (SMC) in das Modell integriert werden. Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, ist die Wirkung der SMC abhängig von der Dicke der Wasserschicht und kann zu einem LE-LC-Phasenübergang führen. Mathematisch eingehen soll dieser Effekt durch eine geeignete Anpassung des bereits im Cahn-Hilliard-Modell verwendeten Potentials (4.3).

Das bisher räumlich in x uniform wirkende Doppelmuldenpotential (4.3) soll so verändert werden, dass dieses nach dem Meniskus eine globale Minimalstelle in der Nähe von $u = 1$ aufweist. Eine derartige Verschiebung in der Energielandschaft führt dazu, dass im Sinne der Energieminimierung die energetisch günstigere LC-Phase nach dem Meniskus präferiert wird. Die Wirkung der SMC vor dem Meniskus ist zunächst gering und gewinnt erst mit Abnahme der Flüssigkeitshöhe an Einfluss. Dieser Umstand sollte durch einen stetigen Übergang von 0 (kein Einfluss der SMC) nach -1 (Einfluss der SMC) ebenfalls berücksichtigt werden.

Die mathematische Umsetzung beider Forderungen erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird unter Verwendung eines Tangens Hyperbolicus eine ausschließlich von x -abhängige Funktion $\zeta(x)$ betrachtet, die einen stetigen Übergang von 0 nach -1 garantiert. Im Anschluss daran wird mit Hilfe dieser Funktion das bekannte Doppelmuldenpotential (4.3) in Hinblick auf die gewünschten Veränderung der Energielandschaft erweitert. Betrachte die Funktion

$$(5.2) \quad \zeta(x) = -\frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{x - x_s}{l_s} \right) \right)$$

mit den frei wählbaren Parametern $x_s > 0$ und $l_s > 0$. Dabei steuert x_s die Position des Meniskusmittelpunkts, während mit l_s die Breite und damit konsequenterweise auch die Steilheit des Übergangs von 0 nach -1 kalibriert werden kann. Verdeutlicht wird dies auch durch die Darstellung von $\zeta(x)$ in Abbildung 5.3. Eine geeignete Wahl für die beiden freien Parameter ist $x_s = 10$ und $l_s = 2$. Wenn nicht anders angegeben, wird diese Festlegung im weiteren Verlauf standardmäßig verwendet.

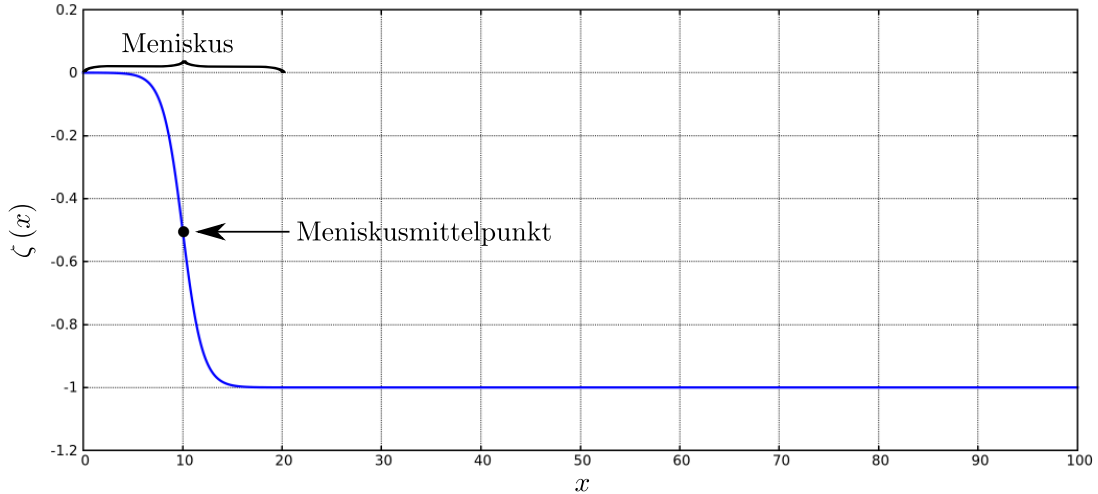


Abbildung 5.3: Skizze der räumlichen Abhängigkeit der Substrat vermittelte Kondensation modelliert durch $\zeta(x) = -\frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{x - x_s}{l_s} \right) \right)$ mit $x_s = 10$ und $l_s = 2$. Siehe auch Abb. 2.3 aus [65].

Addiert man den bezüglich u linearen Term $\mu\zeta(x)u$ zum bisherigen Doppelmuldenpotential $\psi(u)$ (4.3) hinzu, so erhält man das um den Effekt der SMC erweiterte Potential

$$(5.3) \quad \psi_\zeta(u, x) = \frac{1}{4}u^4 - \frac{1}{2}u^2 + \mu\zeta(x)u,$$

mit $\psi'_\zeta(u, x) = u^3 - u + \mu\zeta(x)$. Der Parameter $\mu > 0$ regelt hierbei die Stärke, mit der die SMC in das Energiefunktional eingeht [66]. Wenn nicht anders angegeben, wird $\mu = 0.5$ gewählt. Die Darstellung des Potentials $\psi_\zeta(u, x)$ in Abbildung 5.4 verdeutlicht im Falle von $\mu = 0.5$ den geringen Einfluss ($\zeta(x) = 0$) der SMC vor dem Meniskus ($x < x_s$) und dessen volle Wirkung ($\zeta(x) = -1$) nach dem Meniskus ($x > x_s$).

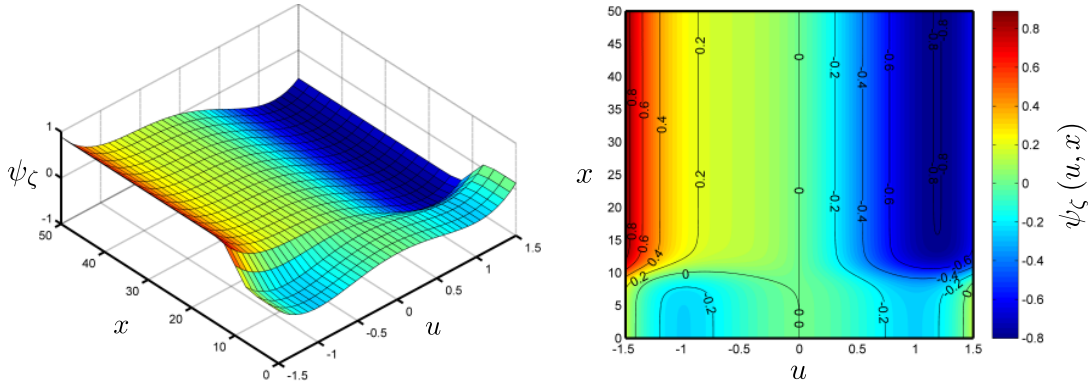


Abbildung 5.4: Skizze des erweiterten Potentials $\psi_\zeta(u, x) = \frac{1}{4}u^4 - \frac{1}{2}u^2 + \mu\zeta(x)u$ mit $\zeta(x) = -\frac{1}{2}\left(1 + \tanh\left(\frac{x-x_s}{l_s}\right)\right)$, $\mu = 0.5$, $x_s = 10$ und $l_s = 2$. Links: Darstellung der veränderten Energielandschaft. Rechts: Zugehöriges Konturdiagramm mit Isolinien.

Die in $x = 0$ noch vorliegende Symmetrie des Potentials $\psi_\zeta(u, x)$ mit den beiden Minimalstellen $u \pm 1$ wird im räumlichen Verlauf durch $\zeta(x)$ derart gebrochen, dass sich nach dem Meniskus $x > x_s$ eine globale Minimalstelle bei etwa $u \approx 1.19$ einstellt. Eine weitere Extremalstelle wie vor dem Meniskus existiert nicht mehr. Das modifizierte Potential (5.4) sorgt demnach für einen Schiefstand der lokalen freien Energie und liefert den gewünschten Effekt, energetisch die LC-Phase im Verlauf des Meniskus im Vergleich zur LE-Phase zu begünstigen.

im CHLB-Modell (4.14) durch das um die SMC erweiterte Potential (5.3) ersetzt. Zusammengefasst ergibt sich vermittels aller diskutierten Veränderungen am ursprünglichen CH-Modell das folgende Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer.

Das Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer:

$$(5.4) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta \omega - \nabla \cdot (\mathbf{v}u), \quad \mathbf{x} \in \Omega, t > 0$$

$$(5.5) \quad \omega = \psi'_\zeta(u, x) - \gamma \Delta u, \quad \mathbf{x} \in \Omega, t > 0$$

$$(5.6) \quad \nabla u \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_N \cup \partial\Omega_{out}, t > 0$$

$$(5.7) \quad \nabla \omega \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega, t > 0$$

$$(5.8) \quad u = c_0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_D, t \geq 0$$

$$(5.9) \quad u(\mathbf{x}, 0) = u_0(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega.$$

Für die Anwendung einer Finite-Elemente-Methode wird die schwache Form dieses Modells benötigt. Getestet wird dazu mit Funktionen aus dem

$$H_D^1(\Omega) := \{\eta \in H^1(\Omega) \mid \eta|_{\partial\Omega_D} = 0\} \subset H^1(\Omega).$$

Ist darüberhinaus $g \in H^1(\Omega)$ eine stetige Erweiterung von c_0 auf ganz Ω mit $g|_{\partial\Omega_D} = c_0$, so definiere weiter

$$H_g^1(\Omega) := g + H_D^1(\Omega) = \{\eta \in H^1(\Omega) \mid \eta = c_0 + \eta_D, \eta_D \in H_D^1(\Omega)\} \subset H^1(\Omega).$$

Multipliziert man die Gleichungen (5.4) und (5.5) mit Testfunktionen aus dem $H_D^1(\Omega)$ und integriert über das Gebiet Ω , so erhält man:

$$\int_{\Omega} \partial_t u \varphi \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega} \Delta \omega \varphi \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \nabla \cdot (\mathbf{v}u) \varphi \, d\mathbf{x} \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega),$$

$$\int_{\Omega} \omega \varphi \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega} \psi'_\zeta(u, x) \varphi \, d\mathbf{x} - \gamma \int_{\Omega} \Delta u \varphi \, d\mathbf{x} \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega).$$

Durch die Anwendung der partiellen Integration ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \partial_t u \varphi \, d\mathbf{x} &= \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot (\mathbf{v}u) \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\mathbf{x} \\ &\quad + \underbrace{\int_{\partial\Omega} \varphi \nabla \omega \cdot \mathbf{n} \, d\sigma}_{\stackrel{(5.7)}{=} 0} - \int_{\partial\Omega} \varphi \mathbf{v}u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega), \\ \int_{\Omega} \omega \varphi \, d\mathbf{x} &= \int_{\Omega} \psi'_\zeta(u) \varphi \, d\mathbf{x} + \gamma \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla \varphi \, d\mathbf{x} - \gamma \int_{\partial\Omega} \varphi \nabla u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega). \end{aligned}$$

Aufgrund der Randaufteilung, wie in (5.2) illustriert, gilt weiter

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \partial_t u \varphi \, d\mathbf{x} &= \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot (\mathbf{v}u) \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\mathbf{x} - \underbrace{\int_{\partial\Omega_D} \varphi \mathbf{v}u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma}_{= 0 \text{ da } \varphi \in H_D^1(\Omega)} - \int_{\partial\Omega_N} \varphi \mathbf{v}u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma \\ &\quad - \int_{\partial\Omega_{out}} \varphi \mathbf{v}u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega), \\ \int_{\Omega} \omega \varphi \, d\mathbf{x} &= \int_{\Omega} \psi'(u) \varphi \, d\mathbf{x} + \gamma \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla \varphi \, d\mathbf{x} - \gamma \underbrace{\int_{\partial\Omega \setminus \partial\Omega_D} \varphi \nabla u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma}_{\stackrel{(5.6)}{=} 0} \\ &\quad - \gamma \underbrace{\int_{\Omega_D} \varphi \nabla u \cdot \mathbf{n} \, d\sigma}_{= 0 \text{ da } \varphi \in H_D^1(\Omega)} \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega). \end{aligned}$$

Durch die Einschränkung auf ein Geschwindigkeitsfeld von der Form $\mathbf{v} = (v, 0)$ mit einer beliebigen, aber festen Transfergeschwindigkeit v in x -Richtung gilt insbesondere

$$\mathbf{v}u \cdot \mathbf{n} = 0 \text{ auf } \Omega_N.$$

Unter Beachtung dessen ergibt sich die nachstehende schwache Formulierung des Cahn-Hilliard-Modells für den Langmuir-Blodgett-Transfer (5.4)-(5.9).

Schwache Form des CHLB-Modells:

Suche für gegebene Anfangsdaten $u_0(\mathbf{x}) \in H_g^1(\Omega)$,

$$u(\mathbf{x}, t) \in L^2(0, T; H_g^1(\Omega)), \quad \partial_t u(\mathbf{x}, t) \in L^2(0, T; (H_g^1(\Omega))^*),$$

$$\omega(\mathbf{x}, t) \in L^2(0, T; H^1(\Omega)),$$

so dass für fast alle $t \in (0, T)$ gilt:

$$(5.10) \quad (\partial_t u, \varphi) = (\mathbf{v}u, \nabla \varphi) - (\nabla \omega, \nabla \varphi) - \langle \mathbf{v}u, \varphi \rangle_{\partial \Omega_{out}}, \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega),$$

$$(5.11) \quad (\omega, \varphi) = (\psi'_\zeta(u), \varphi) + \gamma (\nabla u, \nabla \varphi), \quad \forall \varphi \in H_D^1(\Omega),$$

$$(5.12) \quad u(\mathbf{x}, 0) = u_0(\mathbf{x}).$$

Auf Basis dieser schwachen Formulierung wurde zur numerischen Simulation des Transferprozesses ein paralleler Finite-Elemente-Code mittels DUNE-PDELab gemäß Kapitel 3 geschrieben. Die Präsentation und Diskussion der mit dieser Implementierung erhaltenen Ergebnisse steht in den folgenden Abschnitten im Mittelpunkt. Dabei wird sich zunächst auf den Fall eines Transfers auf homogene Substrate konzentriert, das heißt es wird angenommen, dass die Stärke der SMC auf dem ganzen Substrat einheitlich ist.

5.2 Verschiedene Lösungstypen in 1D

In diesem Abschnitt steht die Betrachtung der eindimensionalen Variante des CHLB-Modells (5.10)-(5.12) im Mittelpunkt. Eine Untersuchung im Eindimensionalen ist hierbei zweckmäßig, da sich durch eine homogene Fortsetzung in y -Richtung viele von den so erlangten Resultaten auf den zweidimensionalen Fall übertragen lassen.

Entsprechend der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 1.3 wird das eindimensionale Lösungsverhalten des CHLB-Modells bzgl. eines Gebietes $\Omega = [0, L]$, insbesondere in Abhängigkeit von der Transfergeschwindigkeit $v > 0$, näher analysiert. Als Anfangsbedingung wird eine Funktion gewählt, die vermittels eines Tangens Hyperbolicus einen glatten Übergang von $u(x = 0, t = 0) = c_0$ zu $u(x > 2x_s, t = 0) = 1$ liefert.

Es stellt sich heraus, dass sich abhängig von der Wahl der Ziehgeschwindigkeit v vier qualitativ unterschiedliche Lösungstypen ergeben.

Ein erster Lösungstyp (Abb. 5.5) ergibt sich für sehr kleine Transfargeschwindigkeiten. Sämtliche Lösungen von Lösungstyp 1 verändern sich im betrachteten Simulationsgebiet ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr und werden dann als stationär bezeichnet. Diese Lösungen weisen in ihrem stationären Zustand einen sehr steilen Anstieg von der Randkonzentration $c_0 = -0.9$ zu einer hohen Konzentration von $u > 1.0$ auf. Etwa beim Meniskusmittelpunkt $x = x_s = 10$, also dort wo der Effekt der SMC einsetzt, ist eine kleine Einsenkung in der Konzentration zu beobachten.

Ein zweiter Lösungstyp (Abb. 5.6) kann ebenfalls nur für recht kleine Ziehgeschwindigkeiten v beobachtet werden. Lösungen von diesem Typ zeigen zu Beginn eine leichte Abnahme der Konzentration von $c_0 = -0.9$ hin zu etwa $u = -1$. Mit dem verstärkten Einsetzen der SMC steigt die Konzentration rasch bis zu einem Wert von $u > 1.0$ an. Auch diese Lösungen verändern sich nach einer gewissen Zeit nicht mehr und werden wie Lösungen von Typ 1 als stationär aufgefasst. Sowohl Lösungstyp 1 als auch Lösungstyp 2 können als Übertragung von einer homogenen Schicht in der LC-Phase interpretiert werden.

Wird die Ziehgeschwindigkeit v weiter erhöht, erhält man, wie in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 zu sehen ist, zeit-periodische Lösungen. Lösungen von diesem dritten Typ weisen alternierend Bereiche mit hohen Konzentrationen $u \approx 1$ und solche mit niedrigeren Konzentrationen $u \approx -1$ auf. Diese Bereiche bilden sich am Meniskus aus und werden danach mit der eingestellten Geschwindigkeit v über das betrachtete Simulationsgebiet Ω advektiert. Ein derartiges Verhalten entspricht im Experiment einem Alternieren von Regionen in LE- und LC-Phase. Betrachtet man beispielsweise das in Abbildung 1.3a zum Meniskus parallel stehende Streifenmuster im Querschnitt, so stimmt dieser qualitativ mit dem Aussehen der periodischen Lösungen von Typ 3 überein. Zudem zeigt ein Vergleich von Abb. 5.7 und Abb. 5.8, dass die charakteristischen Längen der Regionen in der LE-Phase l_{LE} bzw. in der LC-Phase l_{LC} maßgeblich von der Transfargeschwindigkeit beeinflusst werden. Eine genauere Untersuchung dieses auch experimentell zu beobachtenden Verhaltens erfolgt im nachfolgenden Abschnitt 5.3.

Ein letzter Lösungstyp, Typ 4, ergibt sich für große Geschwindigkeiten v . Im Gegensatz zu Lösungen von Typ 3 weisen Lösungen von Typ 4 wieder ein stationäres Verhalten auf. Wie exemplarisch in Abbildung 5.9 zu sehen ist, nimmt die Konzentration zu Beginn ab und steigt nach dem Meniskus $x > x_s = 10$ zu einer geringfügig erhöhten Konzentration nahe $u = -1$ an. Wird die Geschwindigkeit weiter vergrößert, so stellt man fest, dass sich dieser leicht erhöhte Konzentrationswert sukzessive der Konzentration $u = -1$ annähert. Lösungen von Typ 4 entsprechen somit der Übertragung einer homogenen Schicht, die sich in der LE-Phase befindet.

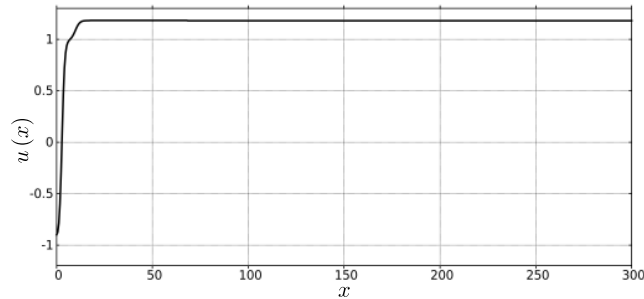


Abbildung 5.5: Stationäre eindimensionale Lösung des CHLB-Modells von Typ 1; hier mit $v = 0.01$ zum Zeitpunkt $t = 42000$. Man beachte den sehr steilen Anstieg der Konzentration zu Beginn und die Einkerbung der Lösung am Meniskus $x_s = 10$. Diese Lösung entspricht der Übertragung einer homogenen Schicht in der LC-Phase. (#DOF = 513; $h \approx 0.5859$)

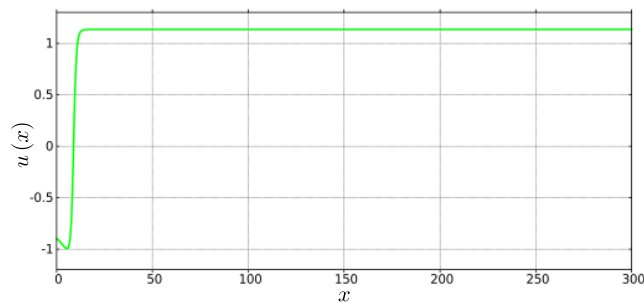


Abbildung 5.6: Stationäre eindimensionale Lösung des CHLB-Modells von Typ 2; hier mit $v = 0.02$ zum Zeitpunkt $t = 40000$. Auffällig ist die Konzentrationsabnahme zu Beginn und der steile Anstieg derselben mit Einsetzen der SMC in $x_s = 10$. Diese Lösung entspricht ebenfalls der Übertragung einer homogenen Schicht in der LC-Phase. (#DOF = 513; $h \approx 0.5859$)

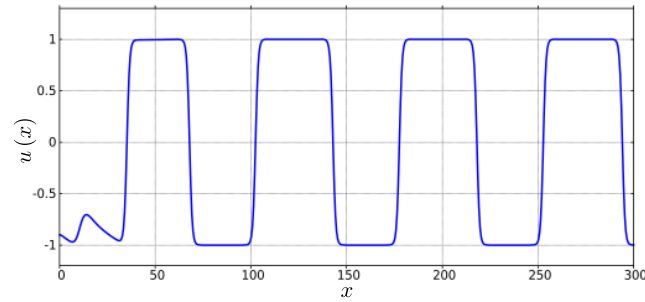


Abbildung 5.7: Momentaufnahme einer zeit-periodischen Lösung von Typ 3; hier mit $v = 0.03$ zum Zeitpunkt $t = 16400$. Man sieht das Alternieren der Regionen in LE- und LC-Phase. Die Breite der Regionen in der LC-Phase ist größer als die in der LE-Phase. (#DOF = 513; $h \approx 0.5859$)

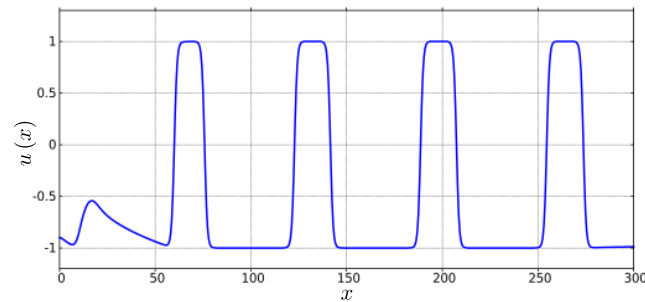


Abbildung 5.8: Momentaufnahme einer zeit-periodischen Lösung von Typ 3; hier mit $v = 0.05$ zum Zeitpunkt $t = 8000$. Es liegt ein Alternieren von Regionen in LE- und LC-Phase vor. Die Breite der Regionen in LC-Phase ist kleiner als die in der LE-Phase. (#DOF = 513; $h \approx 0.5859$)

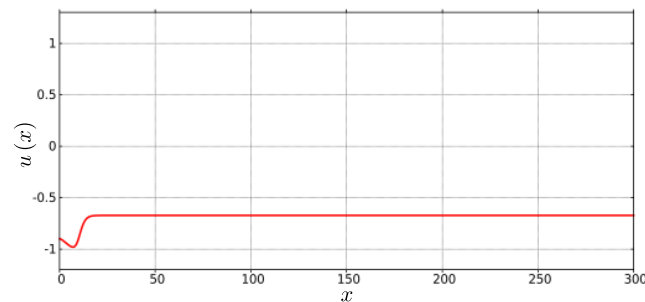


Abbildung 5.9: Stationäre eindimensionale Lösung des CHLB-Modells von Typ 4; hier mit $v = 0.1$ zum Zeitpunkt $t = 40000$. Die Konzentration nimmt zu Beginn ab und steigt nach dem Einsetzen der SMC bei $x_s = 10$ auf eine Konzentration nahe $u = -1$ an. Diese Lösung entspricht der Übertragung einer homogenen Schicht in der LE-Phase. (#DOF = 513; $h \approx 0.5859$)

Wie eine lineare Stabilitätsanalyse der stationären Lösungen in Kapitel 7 zeigen wird, sind diese stabil, das heißt robust gegenüber kleinen Störungen. Ferner können alle genannten Lösungstypen jeweils für ein ganzes Intervall von Ziehgeschwindigkeiten beobachtet werden. Gleichwohl ist es möglich, dass sich, abhängig von der gewählten Anfangsbedingung $u_0(x)$, für ein fest gewähltes $v > 0$ unterschiedliche Lösungen ergeben [65].

Um dieses Verhalten näher zu studieren und zielgerichtet eine Übersicht über die einzelnen Lösungsäste zu erhalten, wird der Endzustand einer Simulation als Anfangsbedingung für die nächste Simulation mit einer geringfügig erhöhten Transfergeschwindigkeit genutzt. Die so verwendeten Anfangsdaten begünstigen dann in der nächsten Simulation bei einer nun höheren Geschwindigkeit den jeweiligen vorangegangenen Lösungstyp. Sukzessive können mit dieser Strategie die einzelnen Lösungsäste nachverfolgt werden. Um diese Äste adäquat zu veranschaulichen, ist es sinnvoll den einzelnen Lösungen vermittels einer Funktion eine einzelne Zahl zuzuordnen und diese in einem Geschwindigkeits-Zahl-Diagramm zu notieren. Als Abbildungen eignen sich dazu verschiedene Normen oder Semi-Normen. Verwendet werden sollen hier:

$$\begin{aligned} \|u(x)\|_{DL^2(\Omega)}^2 &:= \frac{1}{L} \int_0^L |u(x)|^2 dx, \\ |u(x)|_{DH^1(\Omega)}^2 &:= \frac{1}{L} \int_0^L |\nabla u(x)|^2 dx, \\ \|u(x)\|_{DH^1(\Omega)}^2 &:= \frac{1}{L} \int_0^L |\nabla u(x)|^2 + |u(x)|^2 dx. \end{aligned}$$

Im Falle der periodischen Lösungen von Typ 3 wird zudem bei der Berechnung über die Zeit gemittelt. Eine Darstellung der einzelnen Lösungsäste in einem v - $\|u\|_{DL^2(\Omega)}$ -Diagramm befindet sich in Abb. 5.10 oben, in einem v - $|u|_{DH^1(\Omega)}$ -Diagramm in Abb. 5.10 mittig und in einem v - $\|u\|_{DH^1(\Omega)}$ -Diagramm in Abb. 5.10 unten. Abhängig von der verwendeten (Semi-)Norm werden verschiedene Aspekte gut dargestellt. So eignet sich $|u(x)|_{DH^1(\Omega)}^2$ besonders für eine Darstellung der Lösungen von Typ 3, da eine Berücksichtigung des Gradienten einen Rückschluss auf die Anzahl der Grenzflächen zulässt.

Ebenfalls bemerkenswert ist, dass die verschiedenen Lösungsäste nicht stetig ineinander übergehen. Es kommt ab einer kritischen Ziehgeschwindigkeit zu einem sprunghaften Wechsel des Lösungstyps. Der Grund dafür ist, dass durch eine direkte numerische Simulation allein die stabilen Lösungen berechnet werden können [65]. Mit Hilfe von Kontinuierungsmethoden ist es jedoch möglich auch die instabilen Lösungen zu bestimmen. Diese instabilen Lösungsäste verbinden die stabilen Lösungsäste in stetiger Weise. Rigoros wird dies in den Arbeiten [36, 39] und besonders [40] untersucht.

Vergleicht man das hiesige v - $\|u\|_{DL^2(\Omega)}$ -Diagramm aus Abb. 5.10 oben mit denen aus den Arbeiten [36, 39, 65] und [66], so stellt man fest, dass hier der Ast zu Lösungstyp 1 (schwarz) in einem deutlich verkürzten v -Intervall existiert.

In den Referenzarbeiten endet der Ast zu Lösungstyp 1 bei einer Transfergeschwindigkeit von etwa $v \approx 0.051$, in der vorliegenden Untersuchung hingegen schon deutlich eher, bei $v = 0.026$. Besonders die hier nicht geforderte Randbedingung $\partial_{xx}u = 0$ auf Ω_D könnte maßgeblich für diesen Unterschied verantwortlich zu sein. Weitere qualitative Unterschiede lassen sich jedoch nicht feststellen. Dieser Vergleich bestätigt jedoch, dass das hier entwickelte Modell zur Beschreibung des Langmuir-Blodgett-Transfers, sowie deren numerische Umsetzung, konsistente Ergebnisse reproduziert und für weitere Untersuchungen verwendet werden kann.

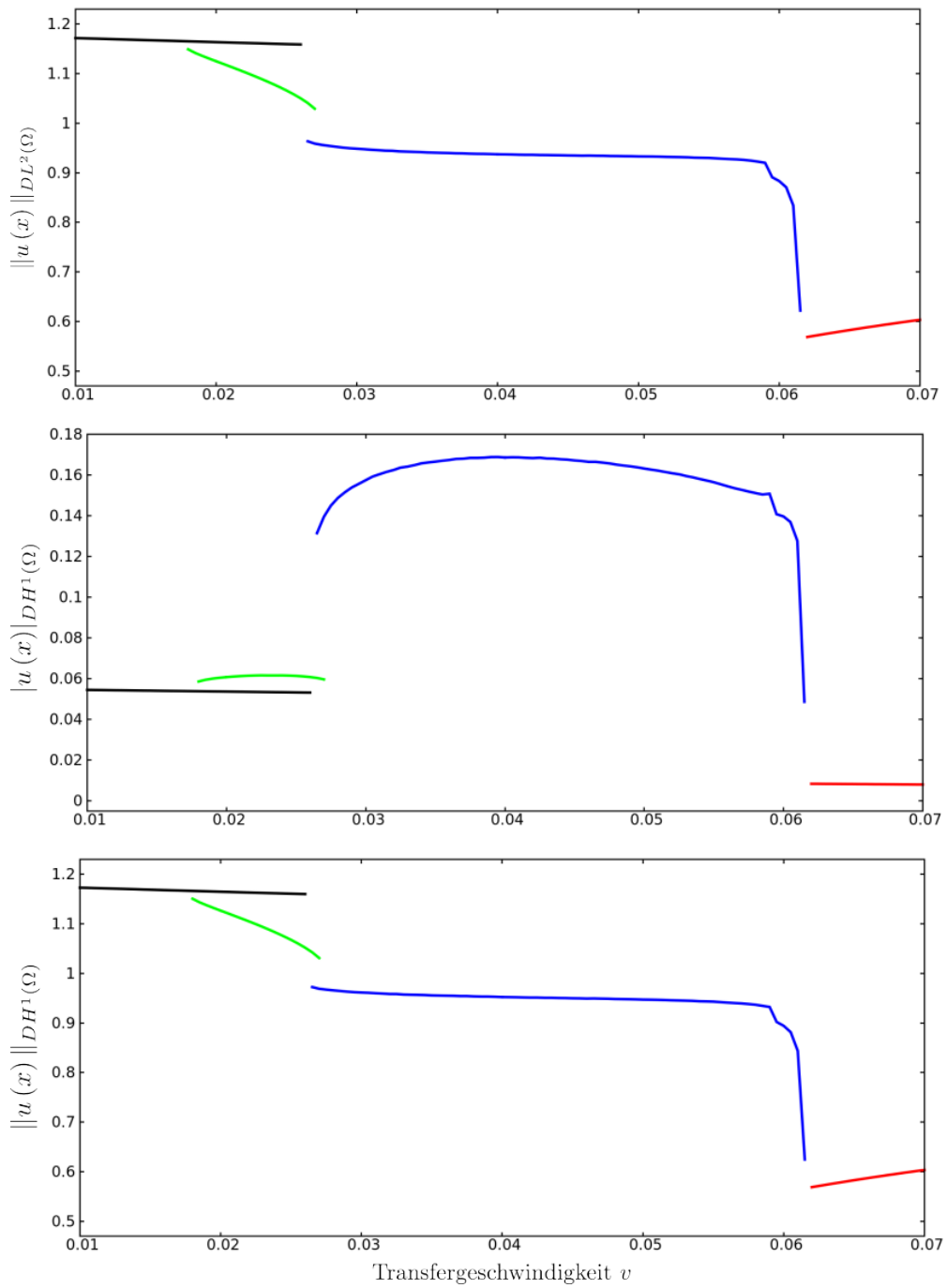


Abbildung 5.10: Darstellung der Lösungsäste mit $\|u\|_{DL^2(\Omega)}$ oben, $|u(x)|_{DH^1(\Omega)}$ mittig und $\|u(x)\|_{DH^1(\Omega)}$ unten. Schwarz: Stationärer Lösungstyp 1 (Abb. 5.5); Grün: Stationärer Lösungstyp 1 (Abb. 5.6); Blau: Periodischer Typ 3 (Abb. 5.7); Rot: Stationärer Lösungstyp 4 (Abb. 5.9).

5.3 Periodisches Lösungsverhalten in 1D

Experimentell sind besonders diejenigen Transfargeschwindigkeiten interessant, die zu einem Alternieren von Regionen in LE- und LC-Phase führen, was im Zweidimensionalen Streifen entspricht, die parallel zum Meniskus orientiert sind. Wie ein Vergleich von Abb. 5.7 und Abb. 5.8 zeigt, hängt die charakteristische Länge der Bereiche in LE-Phase l_{LE} bzw. LC-Phase l_{LC} und damit auch die Wellenlänge $\lambda = l_{LE} + l_{LC}$ als Ganzes maßgeblich von der Ziehgeschwindigkeit v ab. Der Zusammenhang von l_{LC} , l_{LE} und λ wird in der Abbildung 5.11 veranschaulicht.

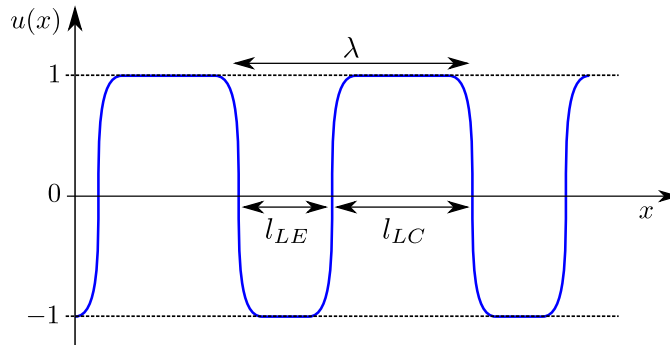


Abbildung 5.11: Skizze der Messwerte: Wellenlänge λ , Länge der Region in der LE-Phase l_{LE} und Länge der Region in der LC-Phase l_{LC} .

Neben λ , l_{LE} und l_{LC} eignen sich zu einer Charakterisierung periodischer Lösungen insbesondere auch die Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und der Tastgrad (engl. *duty cycle*) $TG = \frac{l_{LC}}{\lambda} \in [0, 1]$ [65]. Der Tastgrad definiert das Verhältnis zwischen Breite der Region in der LC-Phase und der Wellenlänge bzw. allgemein das Verhältnis zwischen Impuls- und Periodenlänge.

Um die Wellenlänge λ innerhalb einer Simulation zu ermitteln, wird die Zeit Δ_{time} gemessen, die eine Welle benötigt, um eine vom Meniskus entfernt festgelegte Messstelle x_{mess} vollständig zu passieren. Da sich die Fronten nach ihrer Bildung am Meniskus nur noch geringfügig verändern, und in der Folge lediglich mit der eingestellten Geschwindigkeit v über das restliche Simulationsgebiet advektieren, kann die Wellenlänge durch $\lambda = v \cdot \Delta_{time}$ annähernd berechnet werden. In gleicher Weise lassen sich auch die beiden übrigen Messwerte l_{LC} und l_{LE} bestimmen.

Mit Hilfe von λ und l_{LC} lassen sich die zu einer zeit-periodischen Lösung zugehörige Wellenzahl sowie der Tastgrad ermitteln. Im Falle einer stationären Lösung setze $\lambda = l_{LC} = l_{LE} = k = TG = 0$. Eine Betrachtung sämtlicher Messwerte für eine Reihe von Transfargeschwindigkeiten gewährt Einblick darüber, wie sich die Breite der einzelnen Regionen bei zeit-periodischen Lösungen verändern. Abbildung 5.12 zeigt das Ergebnis einer Messung von λ , l_{LE} und l_{LC} für die Transfargeschwindigkeiten $v = 0.02 + 0.0005p$, $p = 0, \dots, 120$ bei einer Gebietsgröße von $L = 300$. Die Entwicklung der daraus resultierenden Wellenzahlen k sowie Tastgrade TG illustriert die Abbildung 5.13. Wie man sieht, beginnt die Ausbildung laufender Fronten bzw. Streifen bei einer Geschwindigkeit von etwa $v = 0.0265$ und endet ungefähr bei $v = 0.061$. Nur in diesem streifenbildenden Geschwindigkeitsbereich sind die oben definierten Längen-Messwerte größer als Null. Mit Eintritt in diesen Bereich steigt die Wellenlänge (schwarze Kurve in Abb. 5.12) schlagartig auf $\lambda = 114$ an und fällt in der Folge rasch auf eine minimale Wellenlänge von etwa $\lambda \approx 63$ bei ungefähr $v \approx 0.0415$ ab. Im Anschluss nimmt die Wellenlänge wieder allmählich zu bis diese mit Austritt aus dem streifenbildenden Bereich bei $v \approx 0.0615$ erneut auf Null abfällt. Wie man sieht, ist es insbesondere möglich, dass verschiedene Transfargeschwindigkeiten zu Lösungen mit einer gleichen Wellenlänge führen können. Dass diese Wellen in so einem Fall jedoch unterschiedlich gebildet werden, veranschaulicht die Entwicklung der Längen l_{LE} (blaue Kurve in Abb. 5.12) und l_{LC} (rote Kurve in Abb. 5.12). Während die Länge der Regionen in LE-Phase annähernd linear mit der Transfargeschwindigkeit ansteigt, nimmt l_{LC} mit Eintritt in den streifenbildenden Bereich schnell ab. Dies hat zur Folge, dass die Regionen in LE-Phase bei größeren Geschwindigkeiten die Struktur dominieren, während bei geringen Geschwindigkeiten die Regionen in LC-Phase vorherrschend sind. Das moderate Ansteigen von l_{LE} kann jedoch den schnellen Abstieg von l_{LC} zu Beginn nicht kompensieren, was insgesamt in einer zunächst fallenden Wellenlänge resultiert. Weiter sind bei einer Geschwindigkeit von $v = 0.0315$ die Regionen in LE- und LC-Phase etwa gleich groß. Codiert werden können die bisherigen Beobachtungen auch vermittelt Wellenzahl und Tastgrad. Wie Abbildung 5.13 zeigt, steigt die Wellenzahl (blaue Kurve) schnell bis zu einem maximalen Wert bei $v = 0.0415$ an und nimmt danach allmählich ab.

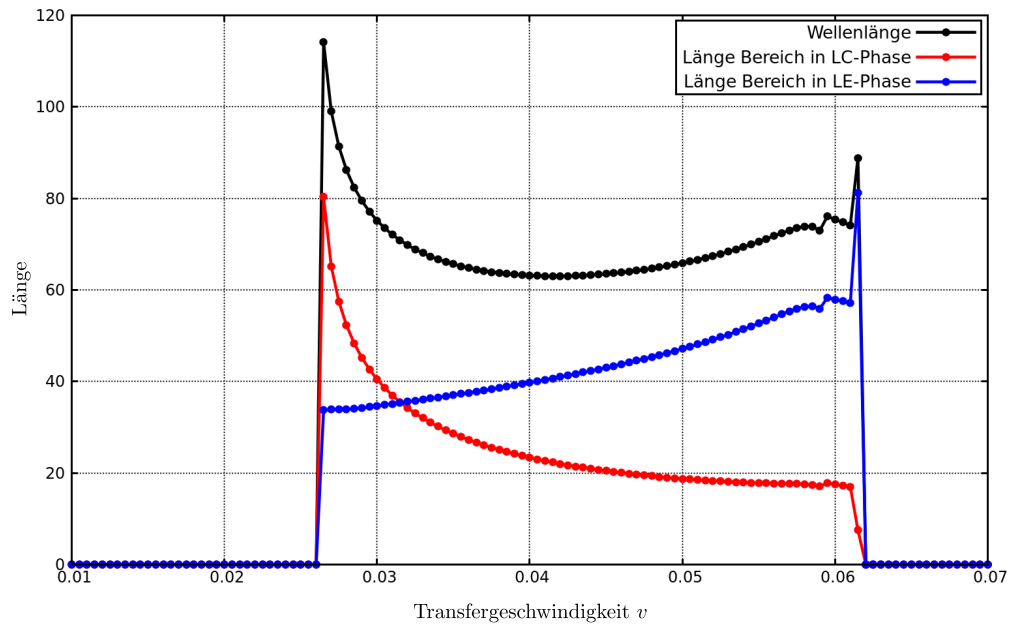


Abbildung 5.12: Wellenlänge λ (schwarz), Länge der Bereiche in LE-Phase l_{LE} (blau) und Länge der Bereiche in LC-Phase l_{LC} (rot) in Abhängigkeit von der gewählten Transfervgeschwindigkeit v . Die Gesamtgröße des Simulationsgebietes beträgt $L = 300$.

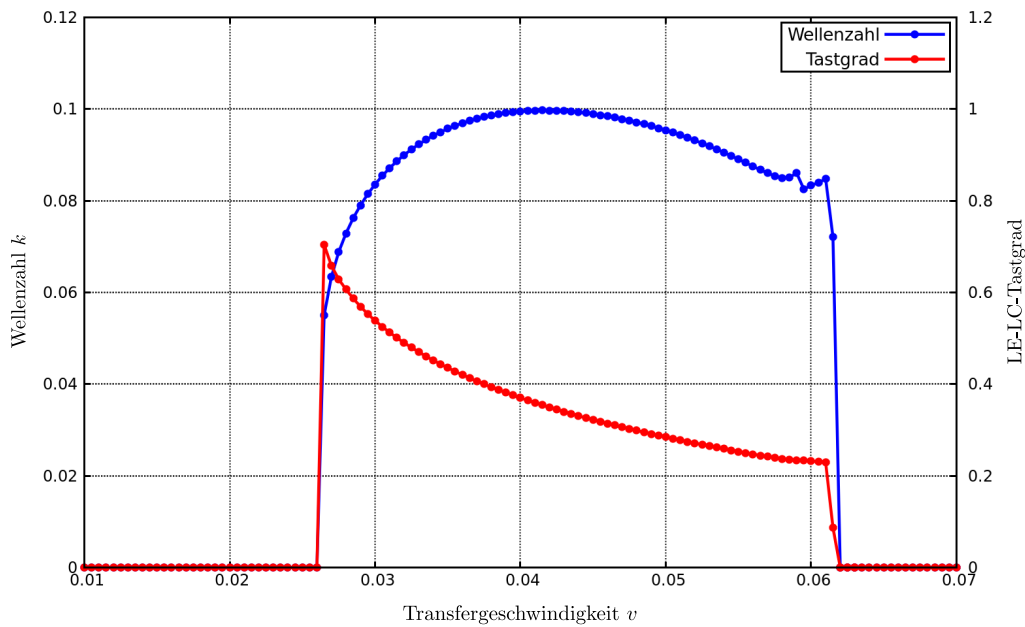


Abbildung 5.13: Wellenzahl k (blau) und Tastgrad TG (rot) in Abhängigkeit von der Transfervgeschwindigkeit v . Die Gesamtgröße des Simulationsgebietes beträgt $L = 300$.

Dass die Muster mit gleicher Wellenzahl, induziert durch unterschiedliche Transfergeschwindigkeiten, verschieden sind, bestätigt der monoton fallende Tastgrad. Ferner führt hierbei die Geschwindigkeit $v = 0.0315$ mit einem Tastgrad von $TG = 0.5$ zu Regionen in LE- und LC-Phase mit jeweils gleicher Breite. Am Ende des streifenbildenden Geschwindigkeitsbereiches weist die Entwicklung der Wellenlänge λ beziehungsweise der Wellenzahl k ein leicht irreguläres Verhalten auf. Dies resultiert dadurch, dass sich der Bereich, in dem die Streifen entstehen, mit zunehmender Geschwindigkeit sukzessive in positive x -Achsenrichtung vom Meniskus entfernt [65]. In diesem Geschwindigkeitsbereich ist ein sehr langes Übergangsverhalten von den zeit-periodischen Lösungen zum stationären Lösungstyp 4 zu beobachten. Da numerisch nur Lösungen zu Typ 3 gefunden werden können, wenn diese ihre laufenden Fronten innerhalb des Simulationsgebietes ausbilden, ist die Gesamtgröße des streifenbildenden Geschwindigkeitsbereichs auch von der gewählten Gebietsgröße L abhängig.

Daneben beeinflusst eine Veränderung der Grenzkonzentration c_0 ebenfalls den Bereich, in dem zeit-periodischen Lösungen beobachtet werden. Eine Untersuchung dazu findet sich in der Arbeit [65]. Dort wird gezeigt, dass sich sowohl die untere als auch die obere Grenze des streifenbildenden Bereiches bei einer Vergrößerung der Grenzkonzentration c_0 verschiebt. Die oberere Grenze versetzt sich jedoch schneller als die untere Grenze, was dazu führt, dass der Geschwindigkeitsbereich, in dem zeit-periodische Lösungen erhalten werden, insgesamt zunehmend größer wird [65]. Gleichzeitig führt dies auch zu einer Erhöhung der maximalen Wellenzahl.

5.4 Simulationsergebnisse in 2D

Wird eine eindimensionale Lösung homogen in y -Richtung fortgesetzt, so liefert diese gleichzeitig eine zugehörige Lösung im Zweidimensionalen. Grund dafür ist, dass in diesem Fall in den Gleichungen des CHLB-Modells (5.4)-(5.5) sämtliche Ableitungen nach y verschwinden und man so die eindimensionale Version des Transfer-Modells erhält. Somit lassen sich die aus dem vorherigen Abschnitt erlangten Erkenntnisse auf den zweidimensionalen Fall übertragen.

Beispiele zweidimensionaler y -homogener Lösungen befinden sich in der Abbildung 5.14. Zu sehen sind dort verschiedene Konzentrationsfelder $u(x, y)$ der Monoschicht zu bestimmten Zeitpunkten t . Erhalten wurden diese durch eine zweidimensionale Simulation des CHLB-Modells mit unterschiedlichen Transfergeschwindigkeiten. Gewählt wurde stets eine in y -Richtung homogene Anfangsbedingung. Die roten Bereiche weisen auf eine hohe Dichte (LC-Phase) und die blauen Bereiche auf eine niedrigere Dichte (LE-Phase) der Moleküle hin.

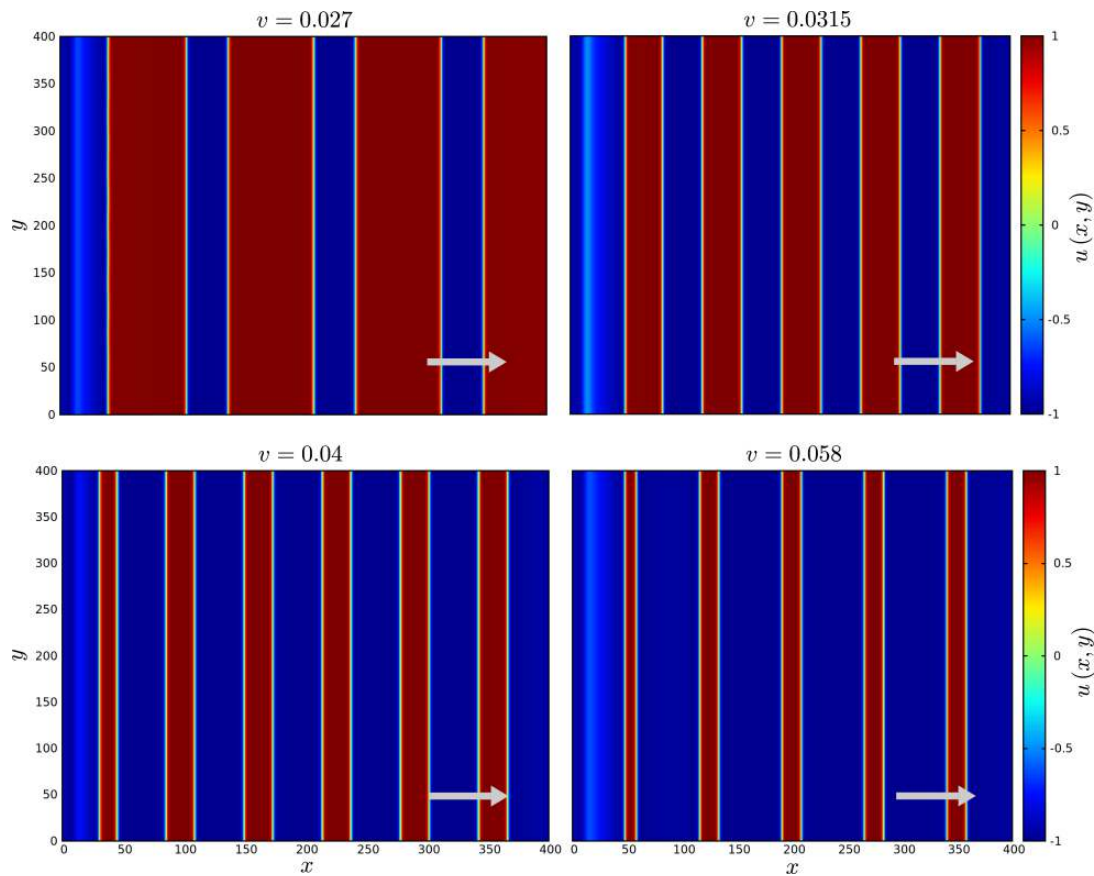


Abbildung 5.14: Momentaufnahmen zweidimensionaler Lösungen des CHLB-Modells mit Streifen senkrecht zur Zugrichtung (weißer Pfeil). Oben links: $v = 0.027$; Lösung mit breiten Regionen in LC-Phase. Oben rechts: $v = 0.0315$; Lösung mit gleich breiten Regionen in LC- und LE-Phase. Unten links: $v = 0.04$; Lösung mit kleiner Wellenzahl. Unten rechts: $v = 0.058$; Lösung mit breiten Regionen in LE-Phase. (#DOF = 66049 = 257×257 ; $h \approx 1.5625$)

In dieser Darstellung befindet sich der Meniskus an der linken Seite des Simulationsgebietes und die ausgebildeten Streifen liegen parallel zueinander,

oder anders formuliert, senkrecht zur Zugrichtung. Qualitativ können die Ergebnisse aus Abbildung 5.14 den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 1.3a gegenübergestellt werden.

Dass auch eine Streifenausbildung senkrecht zum Meniskus vom CHLB-Modell reproduziert werden kann, zeigt Abbildung 5.15. Dort zu sehen ist ein Konzentrationsfeld zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t als Ergebnis einer wirklich zweidimensionalen Simulation, das heißt mit einer Variation der Lösung in y -Richtung, bei einer niedrigen Transfargeschwindigkeit von $v = 0.03$. Derartige Lösungen erinnern stark an das experimentelle Ergebnis aus Abbildung 1.3c. Um die Instabilität in y -Richtung zu induzieren, wurde die bisherige homogene Anfangsbedingung vermittels eines additiven gaußschen Rauschens leicht gestört.

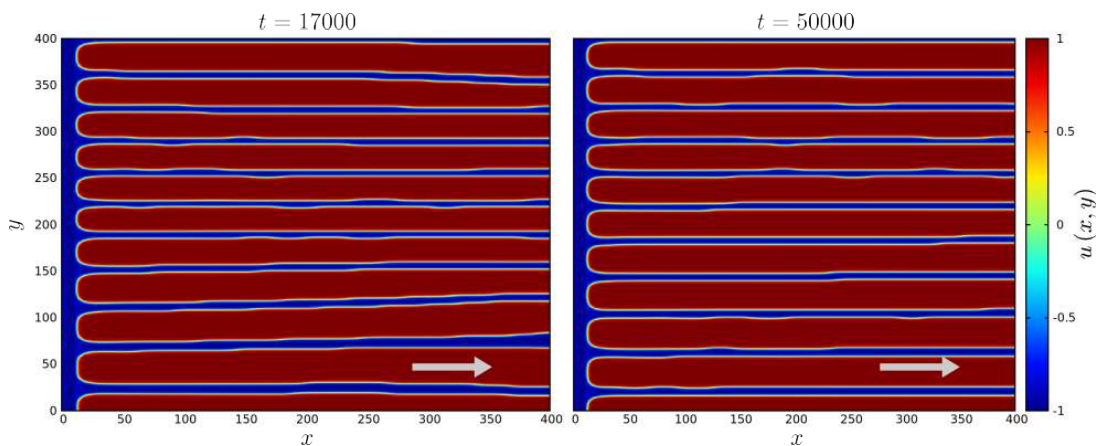


Abbildung 5.15: Momentaufnahmen einer zweidimensionalen Lösung des CHLB-Modells zu zwei verschiedenen Zeitpunkten mit Streifen parallel zur Zugrichtung (weißer Pfeil) bei einer Transfargeschwindigkeit von $v = 0.03$. ($\#DOF = 66049 = 257 \times 257$; $h \approx 1.5625$)

Da die anfänglich ausgebildete Wellenlänge in y -Richtung noch nicht die vom System präferierte Wellenlänge ist, versucht das System diese durch die Bildung kleiner Defekte in den Streifen zu optimieren. Mit Hilfe dieser Defekte werden bisher zu breite Streifen verkleinert und zu schmale Streifen vergrößert. Eine derartig Anpassung der Breite eines Streifens hat jedoch unmittelbare Auswirkungen auf den Abstand zu den benachbarten Streifen.

Dies kann dazu führen, dass Steifen die bereits in ihrer bevorzugten Breite vorliegen sich eventuell ebenfalls verändern und damit indirekt wieder die Breite ihrer Nachbarstreifen stören. Die dadurch entstehenden Defekt-Wellen wandern im zeitlichen Verlauf in y -Richtung durch das gesamte Simulationsgebiet bis sie durch eine Anpassung der Randstreifen aus dem Gebiet getragen werden. Die Relaxationszeit hin zu einem stationären Zustand bzw. zu einer vom System bevorzugten y -Periodizität kann je nach Gebietsgröße sehr lange dauern. Einen Einblick in diesen Anpassungsprozess geben die Momentaufnahmen in Abbildung 5.15. Neben einer Vielzahl von kleinen Defekten ist deren resultierende Langzeit-Wirkung beispielsweise durch einen Vergleich des zweiten Streifens von unten zu erkennen. Dieser ist zum Zeitpunkt $t = 17000$ deutlich breiter als zu $t = 50000$ und hat sich darüber hinaus im Laufe der Zeit näher zum Ursprung hin verschoben. Hinsichtlich einer vollständigen Ausbalancierung der Defekte sind die im Modell einstellten Randbedingungen am oberen und unteren Rand des Gebietes entscheidend. Würden dort periodische Randbedingungen unterstellt, ist es möglich, dass nie eine stationäre Lösung erreicht wird. Dies wäre genau dann der Fall, wenn die Gebietsgröße L_y kein ganzzahliges Vielfaches der von dem System bevorzugten Wellenlänge in y -Richtung ist. Wie ein Beispiel in [65] anschaulich zeigt, führt ein solches Szenario zu markanten wandernden Defekten, die niemals ausheilen.

6 Der Transferprozess auf vorstrukturierte Substrate

In Abgrenzung zur Beschichtung räumlich homogener Substrate soll in diesem Abschnitt die Übertragung von Monoschichten auf Substrate untersucht werden, die eine Art von Vorstruktur besitzen. Der Schwerpunkt liegt hierbei besonders auf einer räumlich periodischen Vorstrukturierung. Wie sich zeigen wird, kann eine derartige Veränderung des Substrates unter gewissen Umständen zu einer räumlichen Synchronisation der übertragenen Struktur mit der zugrunde liegenden Vorstruktur führen. Eine Synchronisation liegt in diesem Sinne genau dann vor, wenn sich die Wellenzahl der übertragenden Struktur in einem bestimmten ganzzahligen Verhältnis zur Wellenzahl der periodischen Vorstrukturierung befindet. Unter Ausnutzung dieser Synchronisationseffekte ist es möglich, den Transferprozess in einem gewissen Maße zu steuern. Erzeugt werden kann eine Vorstrukturierung auf einem Substrat durch die Anwendung eines lithografischen Verfahrens und besonders, im Falle periodischer Vorstrukturen, durch einen Langmuir-Blodgett-Transfer selbst [65]. Da eine derartige topologische oder chemische Vorstrukturierung die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Monoschicht beeinflusst, wird dies im Folgenden mit Hilfe einer räumlichen Modulation der Stärke der SMC in das bisherige CHLB-Modell integriert. Im Anschluss an diese Erweiterung des CHLB-Modells sollen die Auswirkungen einer Vorstruktur auf den Transferprozess näher studiert werden.

6.1 Modellierung der Vorstruktur

Bisher wurde die räumliche Abhängigkeit der Substrat vermittelten Kondensation durch die Funktion $\zeta(x)$ in (5.3) als ein stetiger Übergang, von keinem Einfluss der SMC ($\zeta(x) \approx 0, x < x_s$) vor dem Meniskus zu einem vollen Einfluss der SMC ($\zeta(x) \approx -1, x > x_s$) nach dem Meniskus, aufgefasst.

Um die räumlich inhomogene Wirkung der SMC bei Vorliegen einer Vorstruktur zu beschreiben, wird die bisherige Funktion $\zeta(x)$ durch die Einführung einer räumlichen Modulation $m(x, t) \in [-1, 1]$ wie folgt modifiziert:

$$(6.1) \quad \zeta_m(x, t) = -\frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{x - x_s}{l_s} \right) \right) \cdot (1 + \rho m(x, t)).$$

Hierbei reguliert der skalare Faktor $\rho \geq 0$, mit einer Größenordnung im kleinen Prozent-Bereich, die Stärke beziehungsweise den Kontrast der Vorstruktur. Insbesondere entspricht $\rho = 0$ dem bisherigen homogenen Fall, das heißt der Übertragung auf nicht vorstrukturierte Substrate. Die Form der Funktion $m(x, t)$ wird in diesem Zusammenhang unmittelbar dem Profil der periodischen Vorstruktur nachempfunden. Um eine in x -Richtung periodische Vorstruktur zu erzeugen, betrachte die Modulation

$$(6.2) \quad m(x, t) = \tanh \left(a \left(4 \left| \operatorname{frac} \left(\frac{x - vt}{L_{pre}} \right) - 0.5 \right| - 1 \right) \right).$$

Diese Modulation liefert in x -Richtung einen glatten Übergang zwischen alternierenden Bereichen mit einer stärkeren und einer schwächeren SMC mit einer frei einstellbaren Periodizität L_{pre} und einem relativen „Höhenunterschied“ von 2ρ . Eine exemplarische Darstellung der räumlichen Abhängigkeit der SMC $\zeta_m(x, t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ findet sich in Abb. 6.1. Ferner kann mit dem freien Parameter $a > 0$ die Steilheit der Bereichsübergänge beeinflusst werden. Wenn nicht anders angegeben, wird hier $a = 10$ gewählt. Die Funktion $\operatorname{frac}(x)$ gibt den fraktionalen Teil, das heißt den Nachkommaanteil, des Argumentes wieder. Darüber hinaus sei erwähnt, dass die Vorstruktur auf dem Substrat fixiert ist und damit gleichermaßen wie dieses in positiver x -Richtung mit der eingestellten Transfergeschwindigkeit v advektiert wird.

Homogen in y -Richtung fortgesetzt, imitiert (6.1) offenbar in Verbindung mit (6.2) im Zweidimensionalen Streifen parallel zum Meniskus. Der Einfluss einer Vorstrukturierung auf den strukturbildenden Prozess wird maßgeblich durch den Kontrast ρ bestimmt. Sehr kleine Kontraste können zu wenig bis gar keiner Beeinflussung der übertragenden Struktur führen.

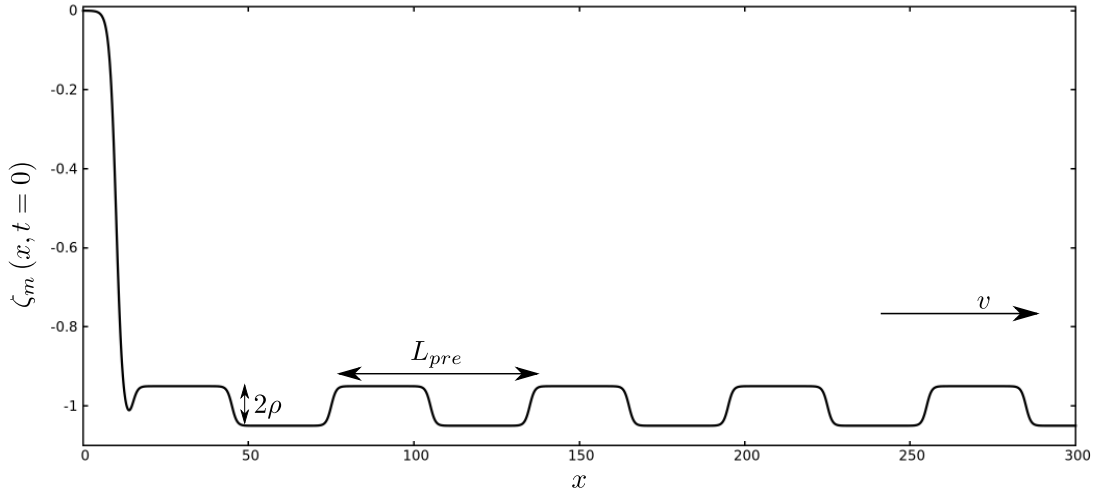


Abbildung 6.1: Skizze der räumlichen Abhängigkeit der SMC $\zeta_m(x, t)$ mit Modulation (6.2) in $t = 0$. Hier mit Parametersatz $L = 300$, $a = 10$, $\rho = 0.05$ und $L_{pre} = 60$. Die Vorstruktur wird gemäß der eingestellten Transferegeschwindigkeit v in positiver x -Richtung advektiert.

Falls jedoch der Kontrast hinreichend groß ist, hängt die Art der Strukturveränderung auch von der gewählten Periodizität L_{pre} ab. Um interessante Effekte zu erhalten, sollte sich L_{pre} in der gleichen Größenordnung befinden wie die vom System präferierte natürliche Wellenlänge [65]. Ist dies der Fall, so lässt sich für hinreichend große Kontraste für bestimmte Geschwindigkeitsbereiche eine Synchronisation der übertragenden Struktur mit der zugrunde liegenden Vorstruktururung beobachten. Eine Synchronisation liegt in diesem Sinne genau dann vor, wenn die Wellenzahl k des erhaltenen Musters in einem bestimmten ganzzahligen Verhältnis, im Folgenden auch Synchronisationsverhältnis genannt, zur Wellenzahl der periodischen Vorstruktur $k_{pre} = \frac{2\pi}{L_{pre}}$ steht. Einer Untersuchung dieses Synchronisationsphänomens im Eindimensionalen widmet sich der nachfolgende Abschnitt.

6.2 Synchronisationseffekte in 1D

Um einen ersten Einblick in synchronisierte Strukturen zu bekommen, betrachte man die Lösungsbeispiele für verschiedene Transferegeschwindigkeiten in den Abbildungen 6.2-6.5.

Gewählt wurde eine relativ hohe Kontrastzahl von $\rho = 0.02$ und eine Periodizität von $L_{pre} = 60$ bei einer Gebietsgröße von $L = 600$.

Wie ein Blick auf die Entwicklung der natürlichen Wellenlänge des Systems ohne Vorstruktur in Abb. 5.12 belegt, ist die hier gewählte Wellenlänge der Vorstrukturierung $L_{pre} = 60$, stets kleiner als diese. Die Lösung in Abb. 6.2 zeigt für eine relativ kleine Transfargeschwindigkeit eine 1:1-Synchronisation zwischen dem auftretenden Muster und der verwendeten Vorstruktur. In diesem Beispiel sind die beiden Wellenlängen von Muster und Vorstruktur identisch und es gilt somit, übertragen auf die Wellenzahlen, $k = k_{pre}$. Erhöht man die Geschwindigkeit ein wenig, so lässt sich, wie Abb. 6.3 illustriert, eine 4:5-Synchronisation beobachten. Dies bedeutet, dass die Länge von vier Wellen der Struktur der Länge von fünf Wellen der Vorstrukturierung entspricht, beziehungsweise es gilt $4k = 5k_{pre}$. Damit beträgt bei einer 4:5-Synchronisation die durchschnittliche Wellenzahl der übertragenden Struktur vier Fünftel der Wellenzahl der Vorstruktur [65]. Analoge Interpretationen ergeben sich für eine 3:4-synchronisierte Lösung (vgl. Abbildung 6.4), für eine 2:3-Synchronisation (vgl. Abbildung 6.5) und für eine 1:2-Synchronisation (vgl. Abbildung 6.6).

Wie man bereits an diesen Beispielen sieht, nimmt das Synchronisationsverhältnis, wie auch die natürliche Wellenzahl, mit steigender Geschwindigkeit ab. Um einen umfassenden Einblick in das Synchronisationsverhalten abhängig von der Wahl der Transfargeschwindigkeit v zu erhalten, betrachte man die k/k_{pre} - v -Diagramme in Abbildung 6.7 und 6.8. In diesen Diagrammen kann aufgrund der Normierung der Wellenzahl k mit der Wellenzahl der Vorstruktur k_{pre} das Synchronisationsverhältnis direkt von der Ordinate abgelesen werden [65].

Im Gegensatz zu $L_{pre} = 60$ liegt eine Wellenlänge von $L_{pre} = 120$ über der natürlichen des Systems (vgl. Abb. 5.12). In diesem Fall treten offenbar Synchronisationsverhältnisse, oberhalb von 1:1 auf, nämlich wie in Abb. 6.8 zu sehen ist, zum Beispiel ein Verhältnis von 3:2. Darüber hinaus zeigen diese Diagramme, dass die Geschwindigkeitsbereiche, in denen Synchronisation vorliegt, das heißt diejenigen Bereiche mit einer nahezu konstanten Wellenzahl, bei einer Erhöhung des Vorstrukturkontrastes ρ anwachsen.

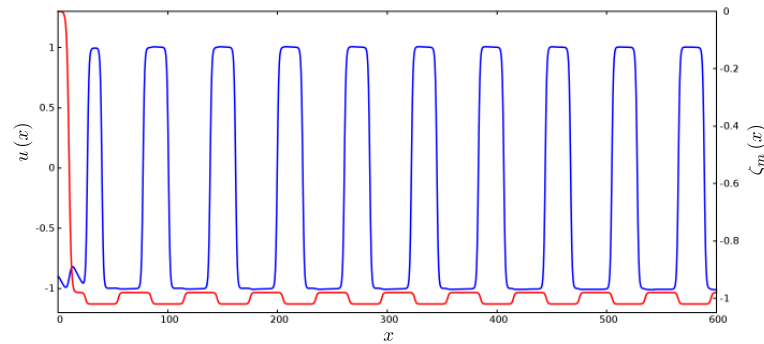


Abbildung 6.2: Bild einer 1:1-synchronisierten periodischen Lösung (blau) für $v = 0.04$; hier mit einer Vorstrukturierung $\zeta_m(x)$ (rot) mit der Kontrastzahl $\rho = 0.02$ und der Modulation (6.2) mit $L_{pre} = 60$. (#DOF = 1025; $h \approx 0.5859$)

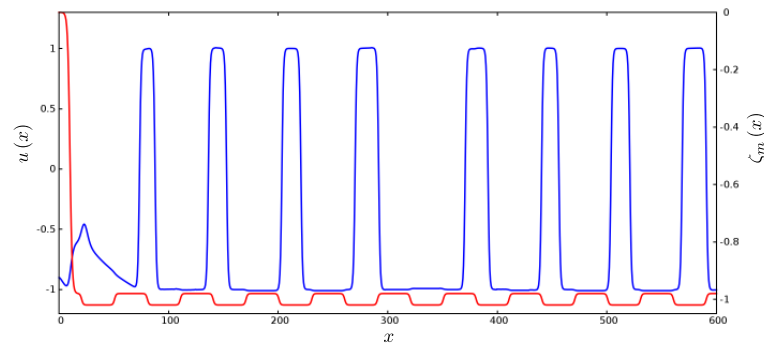


Abbildung 6.3: Bild einer 4:5-synchronisierten periodischen Lösung (blau) für $v = 0.0565$; hier mit einer Vorstrukturierung $\zeta_m(x)$ (rot) mit der Kontrastzahl $\rho = 0.02$ und der Modulation (6.2) mit $L_{pre} = 60$. (#DOF = 1025; $h \approx 0.5859$)

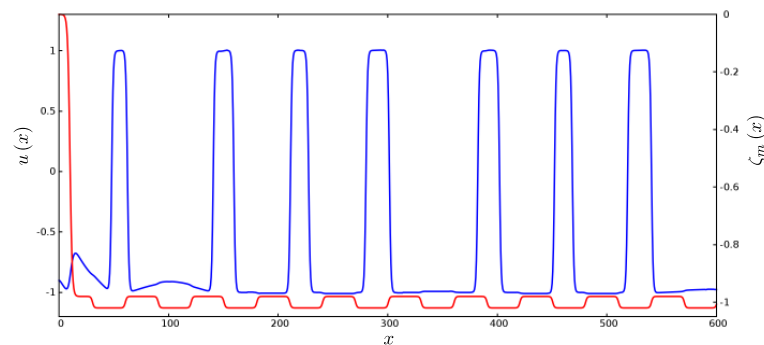


Abbildung 6.4: Bild einer 3:4-synchronisierten periodischen Lösung (blau) für $v = 0.059$; hier mit einer Vorstrukturierung $\zeta_m(x)$ (rot) mit der Kontrastzahl $\rho = 0.02$ und der Modulation (6.2) mit $L_{pre} = 60$. (#DOF = 1025; $h \approx 0.5859$)

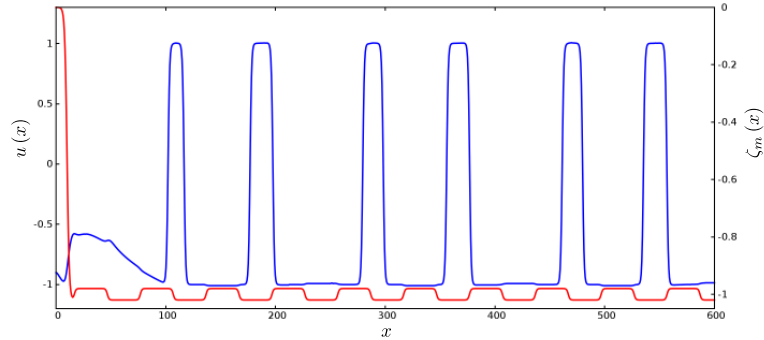


Abbildung 6.5: Bild einer 2:3-synchronisierten periodischen Lösung (blau) für $v = 0.065$; hier mit einer Vorstrukturierung $\zeta_m(x)$ (rot) mit der Kontrastzahl $\rho = 0.02$ und der Modulation (6.2) mit $L_{pre} = 60$. (#DOF = 1025; $h \approx 0.5859$)

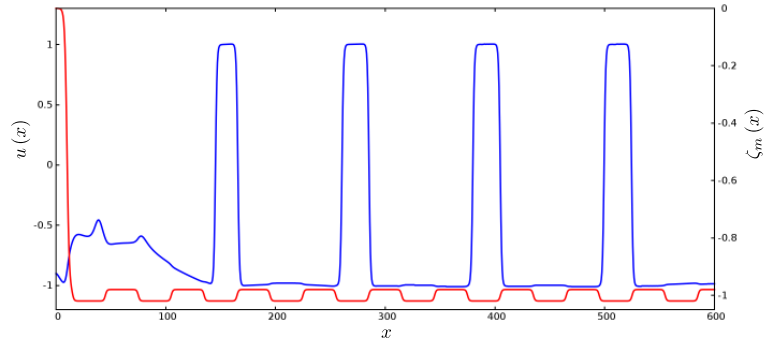


Abbildung 6.6: Bild einer 1:2-synchronisierten periodischen Lösung (blau) für $v = 0.07$; hier mit einer Vorstrukturierung $\zeta_m(x)$ (rot) mit der Kontrastzahl $\rho = 0.02$ und der Modulation (6.2) mit $L_{pre} = 60$. (#DOF = 1025; $h \approx 0.5859$)

Innerhalb dieser Plateaus ist die erzeugte zeit-periodische Lösung praktisch unabhängig von der Übertragungsgeschwindigkeit und wird offenbar durch die Vorstruktur festgelegt. Dies hat den experimentellen Vorteil, dass mit Hilfe vorstrukturierter Substrate die nötige Genauigkeit der Einstellung der Transfergeschwindigkeit verringert werden kann [66]. Darüber hinaus vergrößert sich auch der strukturbildende Geschwindigkeitsbereich als Ganzes. Das heißt, dass auch Transfergeschwindigkeiten die im homogenen Fall zu einer Übertragung der Monoschicht in homogener LE-Phase führen würden, zu einem Transfer von periodischen Strukturen gezwungen werden können.

Ein weiterer zu beobachtender Effekt der Vorstrukturierung ist die Erhöhung der maximalen Wellenzahl. Verdeutlicht wird dies durch das 1:1-Synchronisationsplateau in Abb. 6.7 für $\rho = 0.02$ im Vergleich zu $\rho = 0$.

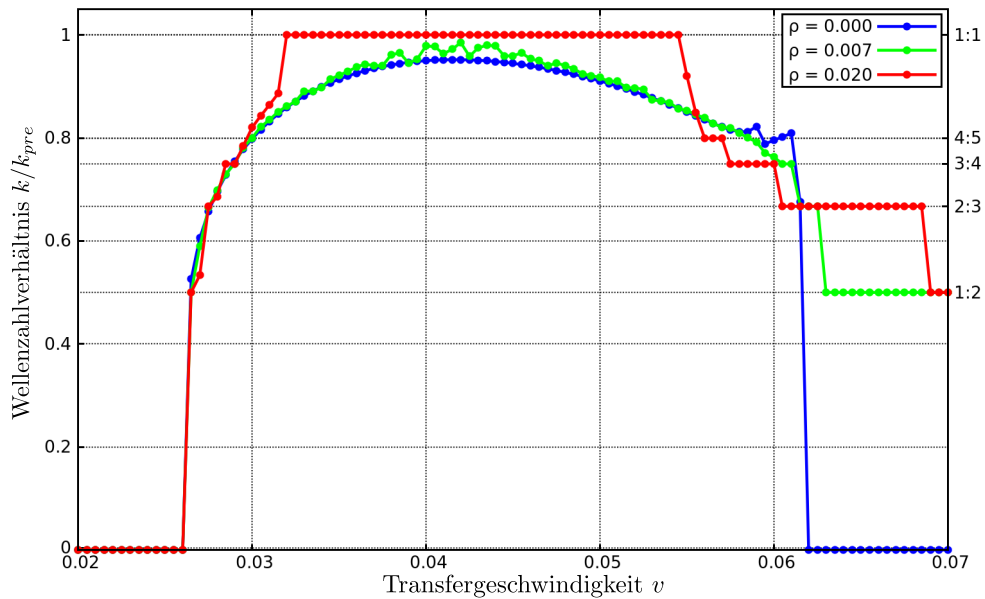


Abbildung 6.7: Entwicklung des Wellenzahlverhältnisses k/k_{pre} in Abhängigkeit von der Transfergeschwindigkeit v für die verschiedenen Kontraste $\rho = 0$ (blau), $\rho = 0.007$ (grün) und $\rho = 0.02$ (rot) und einer Vorstruktur von der Form (6.1) mit Periodizität $L_{pre} = 60$.

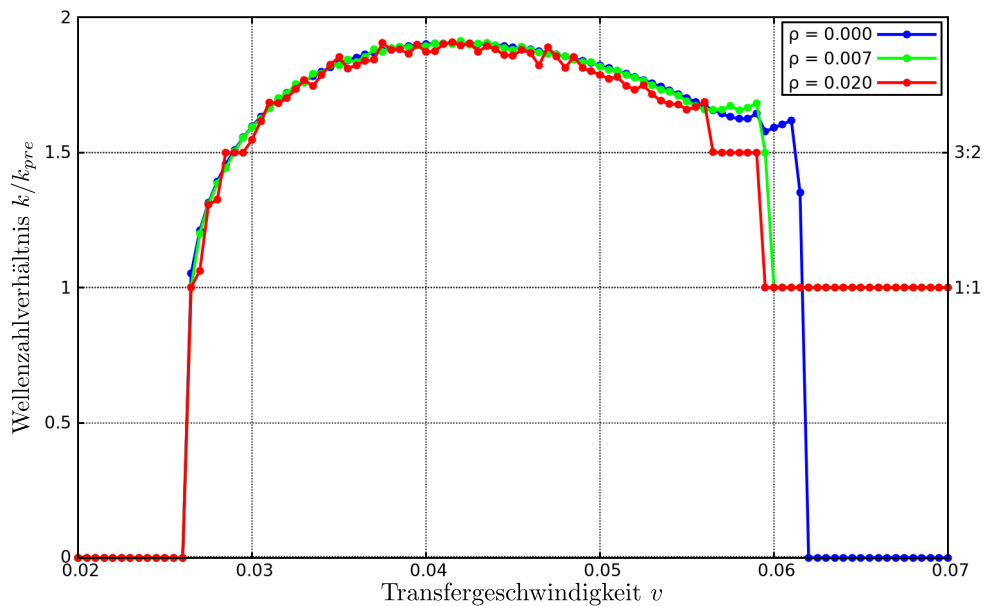


Abbildung 6.8: Entwicklung des Wellenzahlverhältnisses k/k_{pre} in Abhängigkeit von der Transfergeschwindigkeit v für die verschiedenen Kontraste $\rho = 0$ (blau), $\rho = 0.007$ (grün) und $\rho = 0.02$ (rot) und einer Vorstruktur von der Form (6.1) mit Periodizität $L_{pre} = 120$.

In einem experimentellen Kontext gesehen, ermöglicht dies die Übertragung von gleichmäßigen Streifenmustern mit einer niedrigeren minimalen Wellenlänge als es mit einem homogenen Substrat je möglich wäre. Die konkrete Ausgestaltung des Synchronisations-Regimes hängt, wie eine Gegenüberstellung von Abb. 6.7 und 6.8 zeigt, maßgeblich von der verwendeten Kontrastzahl ρ und der Periodizität der Vorstrukturierung L_{pre} ab. Einen umfassenderen Einblick, insbesondere in die Abhängigkeit von der Kontrastzahl ρ , lässt sich in [36] und [65] finden.

6.3 Vorstrukturierung in 2D

Vermittels einer homogenen Fortsetzung in y -Richtung können die im Eindimensionalen beobachteten Synchronisationseffekte ins Zweidimensionale übertragen werden. Wie die numerisch berechneten Konzentrationsfelder $u(x, y)$ zu bestimmten Zeitpunkten für die unterschiedlichen Transfargeschwindigkeiten $v = 0.059$, $v = 0.065$ und $v = 0.07$ in Abbildung 6.9 exemplarisch zeigen, werden die Streifen parallel zum Meniskus durch die Vorstruktur stabilisiert und mit dieser synchronisiert.

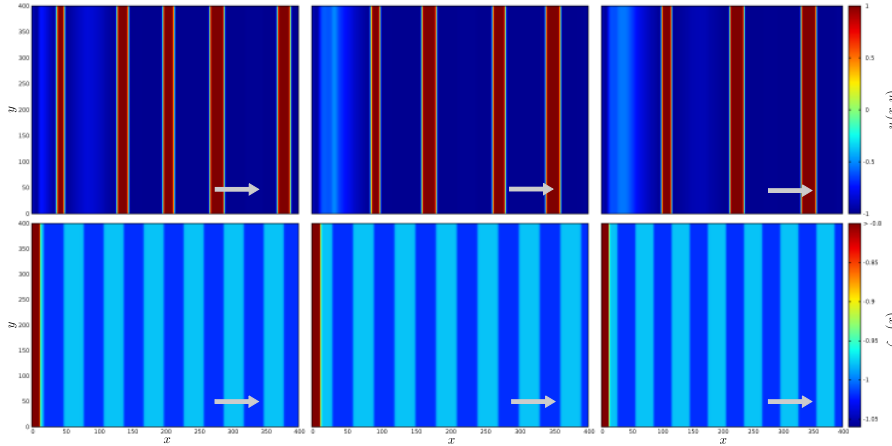


Abbildung 6.9: Bilder zweidimensionaler Lösungen (obere Reihe) des CHLB-Modells (5.4)-(5.9) zu bestimmten Zeitpunkten mit zugehöriger Vorstrukturierung $\zeta_m(x, y)$ mittels Modulation (6.2) (untere Reihe). Wie man sieht, weist die Lösung für $v = 0.059$ (links) eine 3:4-, für $v = 0.065$ (mittig) eine 2:3- und für $v = 0.07$ (rechts) eine 1:2-Synchronisation auf. Bezüglich der Vorstruktur wurde ein Kontrast von $\rho = 0.02$ sowie eine x -Periodizität von $L_{pre} = 60$ gewählt. Vergleichbare Ergebnisse finden sich in [66]. (#DOF = 66049 = 257 \times 257; $L = 400$; $h \approx 1.5625$)

Äquivalent zum eindimensionalen Fall erkennt man in Abb. 6.9 von links nach rechts in Verbindung mit der jeweiligen unterstehenden Vorstruktur, bestehend aus Streifen parallel zum Meniskus, eine 3:4-, 2:3- und 1:2-Synchronisation.

Im Zweidimensionalen besteht ferner die Möglichkeit, die Streifen der Vorstrukturierung auch anderweitig auszurichten, zum Beispiel statisch senkrecht stehend zum Meniskus. Eine derartige Form der Vorstrukturierung erhält man durch die räumliche Modulation

$$(6.3) \quad m(x, y) = \tanh \left(a \left(4 \left| \operatorname{frac} \left(\frac{y}{L_{pre}} \right) - 0.5 \right| - 1 \right) \right).$$

Gesteuert werden kann die Periodizität hier in y -Richtung über den freien Parameter L_{pre} . Eine exemplarische Darstellung der Vorstruktur mit Modulation (6.3) zeigt die folgende Abbildung 6.10.

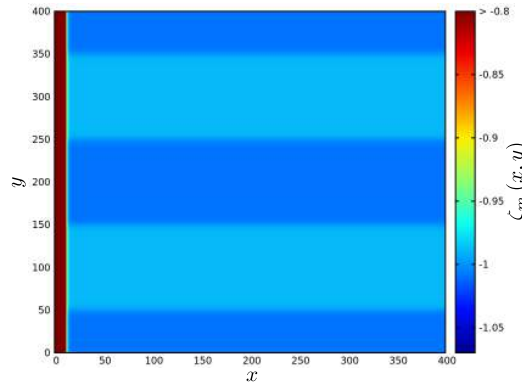


Abbildung 6.10: Skizze der räumlichen Abhängigkeit der SMC $\zeta_m(x, y, t)$ mit Modulation (6.3) im Zweidimensionalen. Man bemerke die statisch zum Meniskus senkrecht stehenden Streifen, hier erhalten mittels Parametersatz $L = 400$, $a = 10$, $\rho = 0.01$ und $L_{pre} = 200$.

Abbildung 6.11 veranschaulicht die Wirkung einer derartigen Vorstruktur auf den strukturbildenden Prozess. Offenbar führt dies bei hinreichendem Kontrast in Abhängigkeit von der gewählten Transfergeschwindigkeit, zu einer Vielzahl von neuen komplexeren Strukturen. Gewählt wurde konsistent zu Abb. 6.10 ein Kontrast von $\rho = 0.01$ und eine Periodizität in y -Richtung von $L_{pre} = 200$. Wie man sieht, werden die vom System natürlich ausgebildeten vertikalen Streifen durch die horizontalen Streifen der Vorstruktur gebrochen.

Auffällig ist für einen großen Bereich von Transfargeschwindigkeiten die recht regelmäßige Verschiebung der LC-Bereiche, von einer Spalte zur nächsten um etwa eine halbe Wellenlänge des Musters. Dies führt, wie beispielsweise auch in Abbildung 6.11 oben mittig zu sehen ist, zu Gitter-ähnlichen Strukturen. Für Transfargeschwindigkeiten am oberen Ende des strukturbildenden Bereichs kann zudem festgestellt werden, dass die einzelnen LC-Bereiche zeilenweise mit den horizontalen Streifen der Vorstruktur synchronisieren. Die Strukturen werden bei diesen Geschwindigkeiten der Vorstruktur gehorchend regelmäßig ausgerichtet.

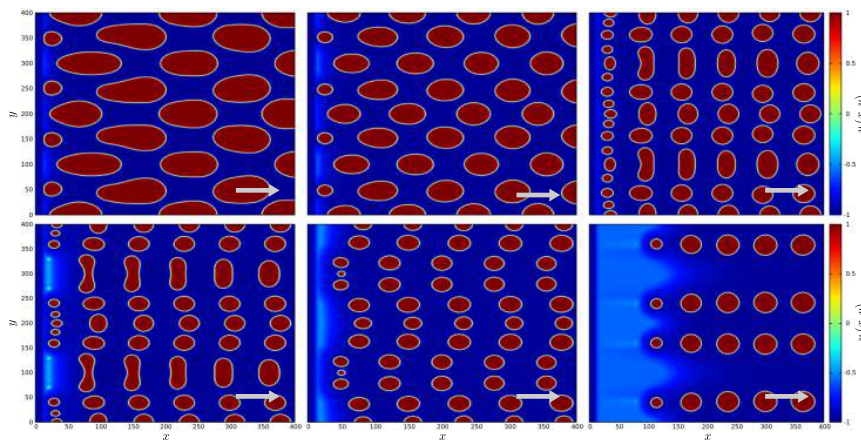


Abbildung 6.11: Bilder zweidimensionaler Lösungen des CHLB-Modells (5.4)-(5.9) zu bestimmten Zeitpunkten mit Vorstrukturierungs-Modulation (6.3). Verwendete Transfargeschwindigkeiten in Ziehrichtung (weißer Pfeil): oben links $v = 0.034$; oben mittig $v = 0.04$; oben rechts $v = 0.045$; unten links: $v = 0.052$; unten mittig $v = 0.058$; unten rechts $v = 0.07$. Hinsichtlich der Vorstrukturierung wurde ein Kontrast von $\rho = 0.01$ sowie eine y -Periodizität von $L_{pre} = 200$ gewählt. Vergleichbare Ergebnisse finden sich in [66]. (#DOF = 66049 = 257×257 ; $L = 400$; $h \approx 1.5625$)

Insgesamt können diese komplexen Strukturen als eine Überlagerung, beziehungsweise als ein Wettbewerb von Streifen, die sich parallel und senkrecht zum Meniskus befinden, interpretiert werden [66].

Abschließend lässt sich hinsichtlich aller in diesem Kapitel diskutierten Effekte festhalten, dass die Nutzung eines vorstrukturierten Substrats ein probates Mittel darstellt, um ein breiteres Spektrum von verschiedenen komplexen Strukturen kontrolliert zu erhalten. Synchronisationseffekte führen zu einer Stabilisierung der Streifenmuster und ermöglichen es, den Transferprozess als Ganzes in einem gewissen Maße zu steuern.

7 Lineare Stabilitätsanalyse

In diesem letzten Kapitel der Arbeit soll die Stabilität der numerisch berechneten stationären Lösungen des Modells aus Abschnitt 5.2 untersucht werden. Um die Stabilität dieser gegenüber kleinen Störungen zu verifizieren, wird eine lineare Stabilitätsanalyse verwendet. Eine Anwendung dieser Methode findet sich ebenfalls in den Arbeiten [36] und [65]. Ausgangspunkt der Analyse bildet die nicht gesplittete Version des CHLB-Modells (5.4)-(5.5), das heißt die Modellgleichung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{x}, t) &\stackrel{\gamma=1}{=} -\nabla \cdot \left[-\nabla \left(-\Delta u(\mathbf{x}, t) + \psi'_\zeta(u, x) \right) + \mathbf{v}u(\mathbf{x}, t) \right] \\
 &\stackrel{(5.3)}{=} -\nabla \cdot \left[-\nabla \left(-\Delta u(\mathbf{x}, t) - u(\mathbf{x}, t) + u(\mathbf{x}, t)^3 + \mu\zeta(x) \right) + \mathbf{v}u(\mathbf{x}, t) \right] \\
 (7.1) \quad &=: \mathcal{F}[u(\mathbf{x}, t)].
 \end{aligned}$$

Im Folgenden bezeichnet $\mathcal{F}[\cdot]$ den nichtlinearen Operator der rechten Seite der obigen Entwicklungsgleichung und $\tilde{u}(\mathbf{x})$ eine stationäre Lösung derselben. Weiter betrachte die mit $\varepsilon(\mathbf{x}, t)$, $|\varepsilon| \ll 1$ gestörte stationäre Lösung

$$(7.2) \quad u(\mathbf{x}, t) = \tilde{u}(\mathbf{x}) + \varepsilon(\mathbf{x}, t).$$

Wird diese in die Modellgleichung (7.1) eingesetzt und die resultierende Rechten-Hand-Seite $\mathcal{F}[\tilde{u}(\mathbf{x}) + \varepsilon(\mathbf{x}, t)]$ um die stationäre Lösung $\tilde{u}(\mathbf{x})$ entwickelt, so ergibt sich

$$(7.3) \quad \frac{\partial}{\partial t} \tilde{u}(\mathbf{x}) + \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon(\mathbf{x}, t) = \mathcal{F}[\tilde{u}(\mathbf{x})] + \mathcal{F}'[\tilde{u}(\mathbf{x})] \varepsilon(\mathbf{x}, t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2).$$

Der Operator \mathcal{F}' bezeichnet die Linearisierung des nichtlinearen Operators \mathcal{F} und ist hier gegeben durch

$$(7.4) \quad \mathcal{F}'[\tilde{u}(\mathbf{x})] = -\Delta^2 + (3\tilde{u}^2 - 1)\Delta + (12\tilde{u}\nabla\tilde{u} - \mathbf{v}) \cdot \nabla + 6(\tilde{u}\Delta\tilde{u} + (\nabla\tilde{u})^2).$$

Werden die Terme höherer Ordnung in (7.3) vernachlässigt, erhält man, da ferner

\tilde{u} eine Lösung von (7.1) ist, die folgende Entwicklungsgleichung für die Störung $\varepsilon(\mathbf{x}, t)$:

$$(7.5) \quad \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon(\mathbf{x}, t) = \mathcal{F}'[\tilde{u}(\mathbf{x})] \varepsilon(\mathbf{x}, t).$$

Gelöst werden kann diese Gleichung mit Hilfe eines Exponentialansatzes von der Form

$$(7.6) \quad \varepsilon(\mathbf{x}, t) = \sum_i \varepsilon_i(\mathbf{x}) e^{\lambda_i t}.$$

Wird der Ansatz (7.6) in (7.5) eingesetzt, so ergibt sich das lineare Eigenwertproblem

$$(7.7) \quad \lambda_i \varepsilon_i(\mathbf{x}) = \mathcal{F}'[\tilde{u}(\mathbf{x})] \varepsilon_i(\mathbf{x}).$$

Damit sind offenbar $\varepsilon_i(\mathbf{x})$ die zu den Eigenwerten λ_i des linearen Operators \mathcal{F}' zugehörigen Eigenfunktionen. Angelehnt ist die obige Herleitung von Problem (7.7) an dergleichen aus [65]. Um die lineare Stabilität einer stationären Lösung $\tilde{u}(\mathbf{x})$ von (7.1) zu verifizieren, wird das Stabilitätskriterium aus [62] (S.159) genutzt. Dieses besagt, dass eine Lösung \tilde{u} asymptotisch stabil ist, wenn der Realteil sämtlicher Eigenwerte kleiner Null ist, das heißt, wenn gilt $\operatorname{Re}(\lambda_i) < 0 \forall i$. Existiert ein Eigenwert mit einem Realteil größer als Null, so ist die Lösung instabil. Sollte der größte Realteil von den Eigenwerten gleich Null sein, kann ohne weitere Untersuchungen keine Aussage über die Stabilität erfolgen.

Untersucht werden soll das Stabilitätsverhalten der eindimensionalen stationären Lösungen aus Abschnitt 5.2. In diesem Fall hat der lineare Operator (7.4) die Gestalt:

$$(7.8) \quad \mathcal{F}'[\tilde{u}(\mathbf{x})] = -\frac{\partial^4}{\partial x^4} + (3\tilde{u}^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(12\tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} - v\right) \frac{\partial}{\partial x} + 6 \left(\tilde{u} \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} \right)^2 \right).$$

Als nächstes wird nun eine numerisch berechnete stationäre Lösung $\tilde{u}(\mathbf{x})$ von Typ 1, 2 oder 4 in den Operator (7.8) eingesetzt und dieser im Anschluss vermittels eines Finite-Differenzen-Schema auf dem gleichen Gitter wie die Lösung diskretisiert [65]. Die Eigenwerte mit den dazugehörigen Eigenfunktionen der darstellenden Matrix des diskretisierten Operators \mathcal{F}' entsprechen den Eigenwerten und Eigenfunktionen des obigen Eigenwertproblems (7.7).

Illustriert werden die Ergebnisse des geschilderten Vorgehens in den Abbildungen (7.1)-(7.3). Dort zu sehen ist jeweils eine repräsentative Lösung des stationären Typs 1, 2 und 4, sowie die zu den fünf Eigenwerten mit größtem Realteil zugehörigen Eigenfunktionen. Die in C++ geschriebene Implementierung nutzt zur numerischen Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren die LAPACK-Routine *sgeev* [41]. Man sieht, dass die fünf Eigenfunktionen in Abb. 7.1 und 7.2 in Abgrenzung zu denen in Abb. 7.3, eine Erhöhung etwa an der Position des Meniskus $x_s = 10$ aufweisen, an der die Konzentration stark auf $u \approx 1$ anwächst. Dies kann als ein Hinweis dafür verstanden werden, wo genau im Bezug auf eine lokale Position eine Instabilität auftreten kann [65]. So ist im Hinblick auf den Übergang zu zeit-periodischen Lösungen von Typ 3 zu erwarten, dass sich die laufenden Fronten direkt am Meniskus bilden und nicht im homogenen Bereich $x > x_s$. Rechts vom Meniskus weisen die Eigenfunktionen in allen drei Abbildungen leichte Oszillationen auf. Betrachtet man ferner die jeweils rechts nebenstehenden fünf größten Realteile der Eigenwerte, so stellt man fest, dass der Eigenwert mit dem größten Realteil λ_1 stets negativ ist. Diese Tatsache bestätigt die Stabilität der numerisch berechneten stationären Lösungen. Es sei jedoch in diesem Zusammenhang erwähnt, dass durch eine direkte numerische Simulation die Stabilität einer Lösung nie mit absoluter Sicherheit bewiesen werden kann. So kann etwa eine stabile stationäre Lösung durch eine Simulation in endlicher Zeit nicht von einem sehr langen transienten Verhalten dieser unterschieden werden [65]. Um sich auch der Stabilität zeit-periodischen Lösungen zu vergewissern, bedarf es einer numerischen Anwendung der Floquet-Theorie [36]. Eine Verwendung dieser bleibt hier genauso wie eine Stabilitätsanalyse zweidimensionaler Lösungen des CHLB-Modells offen. Verwiesen wird an dieser Stelle auf die Untersuchungen in [39, 40] und [36].

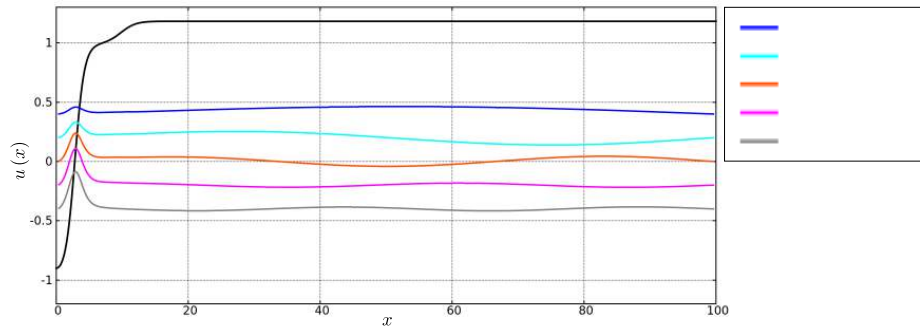


Abbildung 7.1: Stationäre Lösung von Typ 1 (schwarz) mit $v = 0.01$ und die zu den fünf Eigenwerten λ_1 - λ_5 mit größtem Realteil zugehörigen Eigenfunktionen (blau bis grau). Für eine bessere Übersicht wurden die Eigenfunktionen entlang der u -Richtung verschoben.

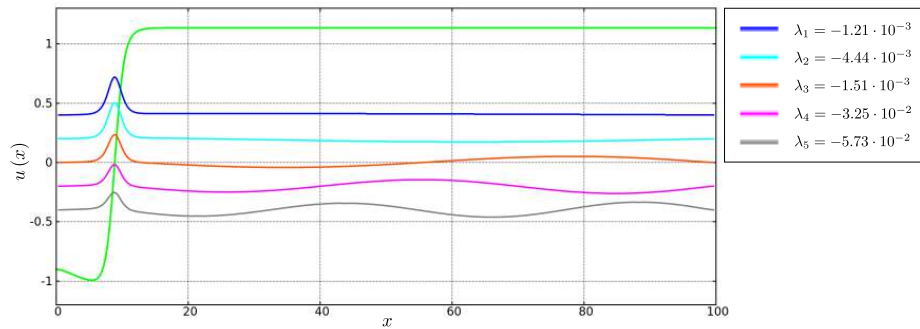


Abbildung 7.2: Stationäre Lösung von Typ 2 (grün) mit $v = 0.02$ und die zu den fünf Eigenwerten λ_1 - λ_5 mit größtem Realteil zugehörigen Eigenfunktionen (blau bis grau). Für eine bessere Übersicht wurden die Eigenfunktionen entlang der u -Richtung verschoben. Vgl. diese Abb. mit Fig. 6.2 aus [65].

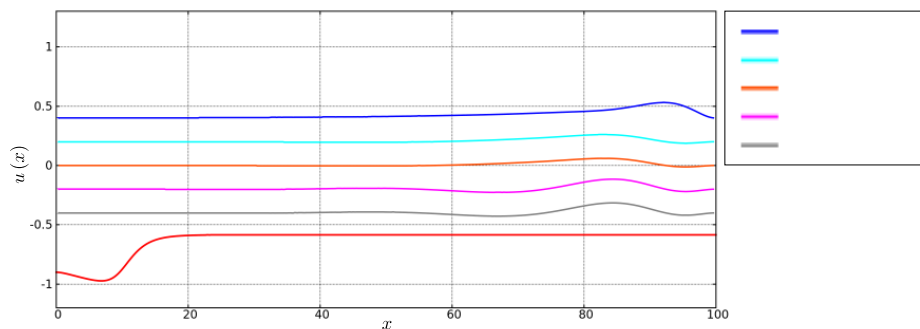


Abbildung 7.3: Stationäre Lösung von Typ 4 (rot) mit $v = 0.07$ und die zu den fünf Eigenwerten λ_1 - λ_5 mit größtem Realteil zugehörigen Eigenfunktionen (blau bis grau). Für eine bessere Übersicht wurden die Eigenfunktionen entlang der u -Richtung verschoben.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass auf Basis der Cahn-Hilliard-Gleichung konstruktiv ein Modell hergeleitet werden kann, welches in der Lage ist, eine Vielzahl von experimentellen Beobachtungen zur Beschichtung benetzbarer Substrate, unter der Verwendung des Langmuir-Blodgett-Transfers, zu replizieren.

Ausgangspunkt bildete dabei die Beschreibung der Phasenseparation einer binären Mischung durch das Cahn-Hilliard-Modell. Nach dessen Herleitung wurde dieses, in Anlehnung an [36, 39, 65], zielgerichtet gemäß dem experimentellen Aufbau des Langmuir-Blodgett-Transfers erweitert. Neben dem Hinzufügen eines Advektionsterms, der die Zugsbewegung modelliert, stellte sich die Frage nach einem geeigneten Potential zur Modellierung der Substrat vermittelten Kondensation. Diese beiden Erweiterungen, gepaart mit den passenden Randspezifikationen, lieferten ein Cahn-Hilliard-Modell für den Langmuir-Blodgett-Transfer, kurz CHLB-Modell.

Um die Modelle näher untersuchen zu können, wurde unter Verwendung der C++ Toolbox DUNE, mit Hilfe des Diskretisierungsmoduls DUNE-PDELab, ein paralleler Finite-Elemente-Code geschrieben. Für die zeitliche Integration nutzt dieser ein spezielles implizites Runge-Kutta-Verfahren. Die ersten direkten numerischen Simulationen erfolgten zum Cahn-Hilliard-Modell (4.13)-(4.16). Das Phänomen der Phasenseparation konnte in verschiedenen Dimensionen beobachtet werden. Mit der Gewissheit einer funktionierenden und effektiven Lösungssoftware wurde der Transferprozess auf ein homogenes Substrat, beschrieben durch das CHLB-Modell (5.4)-(5.9), untersucht. Konsistent zu den Ergebnissen in [36] konnten im Eindimensionalen, in Abhängigkeit von der Transfergeschwindigkeit, vier verschiedene Lösungstypen identifiziert werden. Detailliert untersucht wurde insbesondere das strukturelle Verhalten der periodischen Lösungen, da diese durch homogene Fortsetzung in die zweite Raumrichtung ein korrespondierendes Streifenmuster im Zweidimensionalen beschreiben. Neben Streifenmustern mit einer Orientierung senkrecht zur Zugrichtung konnte ferner bestätigt werden, dass in Abhängigkeit von der Übertragungsgeschwindigkeit auch eine horizontale Streifenbildung vom Modell getragen wird.

Im Anschluss daran stand die Untersuchung des Transferprozesses auf periodisch vorstrukturierte Substrate im Mittelpunkt. Die gefolgerte Wirkungsänderung der Substrat vermittelten Kondensation durch eine periodische Vorstrukturierung wurde vermittels einer räumlichen Modulation des verwendeten Potentials in das bisherige CHLB-Modell integriert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Arbeit [65] konnten Synchronisationseffekte der übertragenen Struktur mit der zugrunde liegenden Vorstruktur beobachtet werden. Darüber hinaus vergrößerte sich der strukturbildende Geschwindigkeitsbereich als Ganzes. Im Zweidimensionalen führte die Überlagerung einer periodischen Vorstrukturierung senkrecht zum Meniskus, mit der intrinsischen Ausbildung von Streifen parallel zum Meniskus, zu einer Vielzahl neuer komplexer gitterähnlicher Strukturen. Für relativ große Transfargeschwindigkeiten konnte auch hierbei eine Synchronisation mit der Vorstruktur festgestellt werden. Insgesamt erwies sich die Vorstrukturierung eines Substrats als eine wirkungsvolle Methode, um die Ausgestaltung der übertragenen Struktur in einem gewissen Maße kontrollieren zu können.

Abschließend wurde mit Hilfe einer linearen Stabilitätsanalyse die Stabilität ausgewählter numerisch berechneter stationärer Lösungen bestätigt.

Obwohl sich das CHLB-Modell zur Beschreibung zahlreicher musterbildender Phänomene hinsichtlich des Langmuir-Blodgett-Transfers bewährt hat, lassen sich dennoch kleine Unzulänglichkeiten finden. So wurde in Abschnitt 5.2 festgestellt, dass sich der Bereich, in dem die Streifen entstehen, mit zunehmender Geschwindigkeit vom Meniskus entfernt. Die obere Schranke des Muster bildenden Geschwindigkeitsbereichs wird offenbar zusätzlich von der Größe des Simulationsgebietes beeinflusst. Auch die Annahme eines statischen Meniskus kann, insbesondere bei der Beschichtung topologisch vorstrukturierter Substrate, ungerechtfertigt sein. Der Einfluss einer Vorstruktur auf die Dynamik des Meniskus und die damit eventuell verbundene Veränderung der übertragenen Struktur im Vergleich zu den bisherigen Resultaten könnte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. Weiter interessant wäre sicherlich auch eine Betrachtung von Substraten, die durch eine komplexere Geometrie definiert werden. Man stelle sich dazu beispielsweise die Beschichtung von lochbrettartigen Substraten vor.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, welche Strukturen auf ein homogenes Substrat übertragen werden, wenn zusätzlich eine Ziehgeschwindigkeit in y -Richtung vorliegt. Die Motivation für eine derartige Erweiterung liefern beispielsweise die experimentellen Ergebnisse zum rotierenden Langmuir-Blodgett-Transfer in [16]. Des Weiteren bietet auch die numerische Umsetzung Verbesserungspotential. So wird bisher die Feinheit des uniformen Gitters durch das hinreichende Auflösen der Grenzschicht zwischen den beiden Phasen determiniert. In

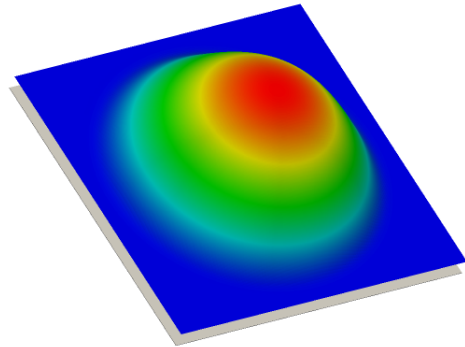


Abbildung 8.1: Isolierter Tropfen auf einem partiell benetzbarem Substrat.

den homogenen Bereichen könnte allerdings auf ein allzu feines Rechengitter verzichtet werden. Die Verwendung einer adaptiven Gitterverfeinerung ist demnach durchaus sinnvoll und würde letztendlich zu einer erheblichen Laufzeitverkürzung beitragen. Neben der Wahl höhergradiger stetiger Ansatzfunktionen kann bei zukünftigen Arbeiten, in Interpretation unstetiger Phasenübergänge, auch die Verwendung eines Discontinuous-Galerkin-Verfahrens in Betracht gezogen werden. Ungeachtet dessen sind die in dieser Arbeit verwendeten Konzepte schon jetzt ein wirkungsvolles Mittel, um die Strukturbildung in dünnen Lösungsschichten, weiter untersuchen zu können. So konnten die hier vorgestellten Methoden exemplarisch bereits auf die sogenannte Dünnschicht-Gleichung für einfache Flüssigkeiten sowie verwandte Modelle angewendet werden. Bei der Dünnschicht-Gleichung handelt es sich im Allgemeinen um eine Cahn-Hilliard-Gleichung mit einer in der Regel nichtlinearen konzentrationsabhängigen Mobilität $M(u)$ und einem zur Beschreibung geeigneten Potential $\psi(u)$. Siehe dazu auch Gleichung (4.1) in [60]. Wählt man beispielsweise gemäß (4.13)-(4.15) eine Mobilität von $M(u) = \frac{1}{3}u^3$ und als lokale freie Energie das bereits reskalierte Potential $\psi(u) = \frac{1}{5u^5} - \frac{1}{2u^2}$, so erhält man als Ergebnis, wie in Abbildung 8.1 zu sehen ist, einen isolierten Tropfen auf einem partiell benetzbarem Substrat. Für weitere Ergebnisse sowie eine ausführlichere Diskussion bezüglich der Dünnschicht-Gleichung wird auf die Arbeit [60] verwiesen.

Insgesamt lässt sich speziell unter Berücksichtigung dieses Beispiels konstatieren, dass die vorliegende Arbeit sowohl in ihrer theoretischen, wie auch vorgestellten numerischen Umsetzung, ein probater Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zur Strukturbildung in Monolayer-Transfersystemen darstellt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasenzustände	5
1.2	Langmuir-Blodgett-Trog	6
1.3	Experimentiell mit DPPC beschichtete Substrate	7
2.1	Skizze eines regelmäßigen bilinearen Viereckelements	18
3.1	Schematischer Aufbau von DUNE	23
4.1	Phasendiagramm	28
4.2	Doppelmuldenpotential $\psi(u)$	29
4.3	1D Simulation des Cahn-Hilliard-Modells; Frühe Zeitpunkte	37
4.4	1D Simulation des Cahn-Hilliard-Modells; Späte Zeitpunkte	38
4.5	2D Simulation des Cahn-Hilliard-Modells; Frühe Zeitpunkte	38
4.6	2D Simulation des Cahn-Hilliard-Modells; Späte Zeitpunkte	39
4.7	3D Simulation des Cahn-Hilliard-Modells	39
4.8	Skizze der L^2 -Fehlerentwicklung des Cahn-Hilliard-Modells in 1D	40
5.1	Simulationsgebiet mit Langmuir-Blodgett-Trog als Bezugssystem	44
5.2	Randaufteilung für das CHLB-Modell	45
5.3	Skizze der Zeta-Funktion zur Beschreibung der SMC	47
5.4	Skizzen des erweiterten Potentials $\psi_\zeta(u, x)$	48
5.5	Beispiel einer Lösung von Typ 1 mit $v = 0.01$	53
5.6	Beispiel einer Lösung von Typ 2 mit $v = 0.02$	53
5.7	Beispiel einer Lösung von Typ 3 mit $v = 0.03$	54
5.8	Beispiel einer Lösung von Typ 3 mit $v = 0.05$	54
5.9	Beispiel einer Lösung von Typ 4 mit $v = 0.1$	54
5.10	Darstellung der Lösungsäste mit unterschiedlichen Normen	57
5.11	Skizze der Messwerte λ , l_{LE} und l_{LC}	58
5.12	Entwicklung der Längen λ , l_{LE} und l_{LC}	60
5.13	Entwicklung von Wellenzahl k und Tastgrad TG	60
5.14	2D-Lösungen des CHLB-Modells mit Streifen parallel zum Mensikus	62
5.15	2D-Lösungen des CHLB-Modells mit Streifen vertikal zum Mensikus	63
6.1	Skizze der räumlichen Abhängigkeit der SMC mit $\zeta_m(x, t)$	67
6.2	Periodische 1:1-synchronisierte Lösung	69
6.3	Periodische 4:5-synchronisierte Lösung	69

6.4	Periodische 3:4-synchronisierte Lösung	69
6.5	Periodische 2:3-synchronisierte Lösung	70
6.6	Periodische 1:2-synchronisierte Lösung	70
6.7	Übersicht des Synchronisationsverhaltens in 1D mit $L_{pre} = 60$	71
6.8	Übersicht des Synchronisationsverhaltens in 1D mit $L_{pre} = 120$	71
6.9	2D-Lösungen des CHLB-Modells mit Modulation (6.2)	72
6.10	Skizze der Vorstrukturierung mit Streifen senkrecht zum Meniskus	73
6.11	2D-Lösungen des CHLB-Modells mit Modulation (6.3)	74
7.1	Eigenfunktionen einer stationären Lösung von Typ 1	78
7.2	Eigenfunktionen einer stationären Lösung von Typ 2	78
7.3	Eigenfunktionen einer stationären Lösung von Typ 4	78
8.1	Skizze von einem isolierten Tropfen	81

Literatur

- [1] ALBRECHT, F. Local Discontinuous Galerkin Verfahren für die Stokes Gleichungen und Homogenisierung in porösen Medien. Diplomthesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2009.
- [2] ALEXANDER, R. Diagonally Implicit Runge-Kutta Methods for Stiff O.D.E.'s. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 14, 6 (1977), 1006–1021.
- [3] ALLAIRE, G. *Numerical Analysis and Optimization. An introduction to mathematical modelling and numerical simulation*, 1 ed. Oxford University Press, 2007.
- [4] ALT, H. W. *Lineare Funktionalanalysis. Eine anwendungsorientierte Einführung*, 4 ed. Springer-Verlag, 2002.
- [5] BASTIAN, P., BLATT, M., DEDNER, A., ENGWER, C., FAHLKE, J., GRÄSER, C., KLÖFKORN, R., NOLTE, M., OHLBERGER, M., AND SANDER, O. Dune web page. Tech. rep., 2011. <http://www.dune-project.org>, zuletzt abgerufen am 05.01.2014.
- [6] BASTIAN, P., BLATT, M., DEDNER, A., ENGWER, C., KLÖFKORN, R., NOLTE, M., OHLBERGER, M., AND SANDER, O. Grid Interface HOWTO. Tech. rep., Universität Heidelberg: Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, 2014.
- [7] BLODGETT, K. B. Monomolecular films of fatty acids on glass. *Journal of the American Chemical Society* 56, 2 (1934), 495.
- [8] BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *Journal of the American Chemical Society* 57, 6 (1935), 1007–1022.
- [9] BOYANOVA, P., DO-QUANG, M., AND NEYTCHEVA, M. Solution methods for the Cahn-Hilliard equation discretized by conforming and non-

- conforming finite elements. Tech. Rep. 2011-004, Department of Information Technology, Uppsala University, Mar. 2011.
- [10] BOYD, J. P. *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*, 2 ed. Dover Publications, Inc., 2000.
- [11] BRAESS, D. *Finite Elemente - Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*, 4 ed. Springer, 2007.
- [12] BRENNER, S. C., AND SCOTT, L. R. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*, 3 ed. Springer, 1996.
- [13] BUTZ, M. Numerische Analyse der Cahn-Hilliard-Gleichungen mit Robin Randbedingungen. Diplomthesis, Universität Regensburg, 2006.
- [14] CAHN, J. W., AND HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics* 28 (1958), 258–267.
- [15] CERBE, G. *Einführung in die Thermodynamik: Von den Grundlagen zur technischen Anwendung*, 13 ed. Fachbuchverlag Leipzig, 2002.
- [16] CHEN, L., HIRTZ, M., FUCHS, H., AND CHI, L. Fabrication of Gradient Mesostructures by Langmuir-Blodgett Rotating Transfer. *Langmuir* 23, 5 (2007), 2280–2283.
- [17] CHEN, L., LENHERT, S., HIRTZ, M., LU, N., FUCHS, H., AND CHI, L. Langmuir-Blodgett Patterning: A Bottom-Up Way To Build Mesostructures over Large Areas. *Accounts of Chemical Research* 40, 6 (2007), 393–401.
- [18] DAHMEN, W., AND REUSKEN, A. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, 2 ed. Springer, 2008.
- [19] DEMTRÖDER, W. *Experimentalphysik 1*, 6 ed. Springer, 2003.
- [20] DEUFELHARD, P., AND HOHMANN, A. *Numerische Mathematik 1: Eine algorithmisch orientierte Einführung*, 4 ed. de Gruyter, 2000.
- [21] DUNE-TEAM. *dune-pdelab Howto*. Tech. rep., Universität Heidelberg: Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, 2013.

- [22] ELLIOTT, C. M. The Cahn-Hilliard model for the kinetics of phase separation. *International Series of Numerical Mathematics* 88 (1989).
- [23] ELLIOTT, C. M., AND FRENCH, D. A. Numerical Studies of the Cahn-Hilliard Equation for Phase Separation. *IMA Journal of Applied Mathematics* 38 (1987), 97–128.
- [24] ELLIOTT, C. M., FRENCH, D. A., AND MILNER, F. A. A Second Order Splitting Method for the Cahn-Hilliard Equation. *Numerische Mathematik* 54 (1989), 575–590.
- [25] ELLIOTT, C. M., AND LARSSON, S. Error estimates with smooth and nonsmooth data for a finite element method for the Cahn-Hilliard equation. *Mathematics of Computation* 58, 198 (1992), 603–630.
- [26] ELLIOTT, C. M., AND ZHENG, S. On the Cahn-Hilliard equation. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 96 (1986), 339–357.
- [27] EVANS, L. C. *Partial Differential Equations*, 19 ed. American Mathematical Society, 1998.
- [28] GRÄSER, C. Analysis und Approximation der Cahn-Hilliard Gleichung mit Hindernispotential. Diplomthesis, Freie Universität Berlin, 2004.
- [29] HAIRER, E., AND G., W. *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*, 2 ed. Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [30] HOYT, J. J. Spinodal decomposition in ternary alloys. *Acta Metallurgica* 37 (1989), 2489–2497.
- [31] HOYT, J. J. The continuum theory of nucleation in multicomponent systems. *Acta Metallurgica* 38 (1990), 1405–1412.
- [32] HOYT, J. J. Linear spinodal decomposition in a regular ternary alloy. *Acta Metallurgica* 38 (1990), 227–231.
- [33] I., L. Mechanical properties of monomolecular films. *Journal of the Franklin Institute* 218, 2 (1934), 143–171.

- [34] KLAUS, M. *Röntgendiffraktometrische Ermittlung tiefenabhängiger Eigenspannungsverteilungen in Dünnschichtsystemen mit komplexem Aufbau*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2009.
- [35] KOPECZ, S. *Ein gekoppeltes Finite-Elemente/Discontinuous-Galerkin-Verfahren zur Simulation von Strömungs-Transport-Problemen*. PhD thesis, Universität Kassel, 2012.
- [36] KÖPF, M. H. *On the dynamics of surfactant covered thin liquid films and the formation of stripe patterns in Langmuir-Blodgett transfer*. PhD thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2011.
- [37] KÖPF, M. H., GUREVICH, S. V., AND FRIEDRICH, R. Thin film dynamics with surfactant phase transition. *Europhysics Letters* 86, 6 (2009), 66003.
- [38] KÖPF, M. H., GUREVICH, S. V., FRIEDRICH, R., AND CHI, L. Pattern formation in monolayer transfer systems with substrate-mediated condensation. *Langmuir Letter* 26, 13 (2010), 10444–10447.
- [39] KÖPF, M. H., GUREVICH, S. V., FRIEDRICH, R., AND THIELE, U. Substrate-mediated pattern formation in monolayer transfer: a reduced model. *New Journal of Physics* 14, 2 (2012), 023016.
- [40] KÖPF, M. H., AND THIELE, U. Emergence of the bifurcation structure of a Langmuir-Blodgett transfer. *Nonlinearity* 27, 11 (2014), 2711.
- [41] LAPACK. *-Linear Algebra PACKage*, 2013. http://www.netlib.org/lapack/explore-html/dc/d1f/sgeev_8f.html, zuletzt abgerufen am 21.11.2014.
- [42] MEISTER, A. *Numerik linearer Gleichungssysteme*, 4 ed. Springer Vieweg, 2011.
- [43] MELENK, J. M. www.math.tuwien.ac.at/~melenk/teach/num_dgl_ss08/ode_teil4.pdf, August 2013. Vorlesungs-Skript SS 2008.
- [44] MOGHAL, J., KOBLER, J., SAUER, J., BEST, J., GARDENER, M., WATT, A. A. R., AND WAKEFIELD, G. High-Performance, Single-Layer Antire-

-
- flective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 2 (2012), 854–859.
- [45] NOVICK-COHEN, A. *Handbook of differential Equations*, 4 ed. Elsevier, 2008, ch. 2, pp. 201–228.
- [46] OHLBERGER, M. *Numerik Partieller Differentialgleichungen I*. Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2008. Vorlesungs-Skript WS 2008/2009.
- [47] ORON, A., DAVIS, S. H., AND BANKOFF, S. G. Long-scale evolution of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics* 69, 3 (1997), 931.
- [48] POCKELS, A. Surface tension. *Nature* 43, 1115 (1891), 437–439.
- [49] POCKELS, A. Relations between the surface-tension and relative contamination of water surfaces. *Nature* 48 (1893), 152–154.
- [50] RANNACHER, R. *Numerische Mathematik 2: Numerik Partieller Differentialgleichungen*. Universität Heidelberg, 2008. Vorlesungs-Skript WS 2007/2008.
- [51] RANNACHER, R. *Numerische Mathematik 1: Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen*. Universität Heidelberg, 2014. Vorlesungs-Skript WS 2012/2013.
- [52] RASHED, J. Coarsening Dynamics for the Cahn-Hilliard Equation. Master’s thesis, Israel Institute of Technology, 2009.
- [53] RIEGLER, H., AND SPRATTE, K. Structural changes in lipid monolayers during the langmuir-blodgett transfer due to substrate/monolayer interactions. *Thin Solid Films* 210 (1992), 9–12.
- [54] ROBERTS, G. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press New York, 1990.
- [55] ROSS, M., STEINEM, C., GALLA, H. J., AND JANSHOFF, A. Visualization of Chemical and Physical Properties of Calcium-Induced Domains in DPP-C/DPPS Langmuir-Blodgett Layers. *Langmuir* 17, 8 (2001), 2437–2445.

- [56] ROY, R. K., AND LEE, K. R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 83, 1 (2007), 72–84.
- [57] SCHWARZ, H. R. *Numerische Mathematik*, 4 ed. B.G.Teubner Stuttgart, 1997.
- [58] SCHWEIZER, B. *Partielle Differentialgleichungen*. TU Dortmund, 2011. Vorlesungs-Skript.
- [59] SIKES, H. D., AND SCHWARTZ, D. K. Pattern Formation in a Substrate-Induced Phase Transition during Langmuir-Blodgett Transfer. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 21 (1996), 9093–9097.
- [60] TEWES, W. A Theoretical Description of Pattern Formation in Thin Solution Layers. Master’s thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2013.
- [61] URSELL, T. S. Cahn-Hilliard Kinetics and Spinodal Decomposition in a Diffuse System. *Department of Applied Physics, California Institute of Technology* (2007).
- [62] WALTER, W. *Gewöhnliche Differentialgleichungen*, 5 ed. Springer-Verlag, 1993.
- [63] WEIKARD, U. *Numerische Lösungen der Cahn-Hilliard-Gleichung und der Cahn-Larché-Gleichung*. Diplomthesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [64] WILBRANDT, U. Eine posteriori Optimierung von Parametern in stabilisierten Finite-Elemente-Methoden für Konvektions-Diffusions-Gleichungen. Diplomthesis, Freie Universität Berlin, 2011.
- [65] WILCZEK, M. Pattern formation in Cahn-Hilliard models for Langmuir-Blodgett transfer. Master’s thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2012.

- [66] WILCZEK, M., AND GUREVICH, S. V. Locking of periodic patterns in Cahn-Hilliard models for Langmuir-Blodgett transfer. *Physical Review E* 90, 4 (2014), 042926.
- [67] ZIENKIEWICZ, O. C. *Method der finiten Elemente*, 4 ed. Hanser Verlag, 1975.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mich während meines Studiums und bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

- Herrn Professor Dr. Christian Engwer für die Möglichkeit, dieses Thema in Kooperation mit den Mitarbeitern des Instituts der Theoretischen Physik bearbeiten zu können, für seine Betreuung und die hilfreichen Diskussionen.
- Frau Dr. Svetlana Gurevich für die Übernahme der Betreuung in der Theoretischen Physik, die zahlreichen Ratschläge, ihre immer motivierenden Worte und die Begutachtung dieser Arbeit.
- Markus Wilczek für die begeisterte Einführung in dieses Thema, sein Mentorat, das Korrekturlesen dieser Arbeit und die zahlreichen fachlich unterstützenden Diskussionen, die oftmals lustig endeten.
- Jorrit (Jö) Fahlke für die Hinweise zu DUNE-PDELab.
- Meinem Bürokollegen Johannes Lülff für die großartige Arbeitsatmosphäre, das Ertragen technischer Fragen und seiner Einführung in die Fluid-Dynamik.
- Allen Mitarbeitern des Instituts der Theoretischen Physik für die freundliche und humorvolle Aufnahme eines Mathematik Studierenden in ihre Gemeinschaft.
- Meinem langjährigen Kommilitonen und Freund Florian Grüne, der mich während meines Studiums motivierend fachlich begleitete.
- Meiner Familie und besonders meiner Freundin Kristina für ihre Unterstützung und Liebe während aller Höhen und Tiefen im Laufe des gesamten Studiums.

Plagiatserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt wurden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken, auch elektronischen Medien, dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind. Diese Versicherung bezieht sich auch auf alle bildlichen Darstellungen, Tabellen, Diagramme und alle anderen Inhalte der Arbeit. Alle auf der DVD beigefügten Programme sind von mir selbst programmiert worden.

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

Münster, den