

# Das Diffuse-Grenzflächen-Modell – Löcher und Tropfen eines dünnen Flüssigkeitsfilms

Der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Kai Neuffer

geboren am 21.06.1969 in Stuttgart

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael Bestehorn

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Rudolf Friedrich

Gutachter: Dr. rer. nat. habil. Markus Bär

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2004



## Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Evolutionsgleichung für die Filmdicke, welche vor kurzem aus der diffusen Grenzflächentheorie und der Näherung langer Wellenlängen abgeleitet wurde [L. M. Pismen und Y. Pomeau, Phys. Rev. E 62, 2480 (2000)], werden die Entnetzungseigenschaften dünner Filme ( $d < 100\text{nm}$ ) auf einem festen Substrat untersucht. Das Diffuse-Grenzflächen-Modell erlaubt es ein Phasendiagramm für stabile und instabile Schichtdickenbereiche sowie für Tropfen- und Lochbereiche zu berechnen. Die zweidimensionale Betrachtung der Dünnsfilmgleichung führt zu einer Unterteilung des linear instabilen Schichtdickenbereichs in einen nukleations- und in einen instabilitätsdominierten Bereich. Im Fall einer gekippten Unterlage werden stationäre Lösungsfamilien der zweidimensionalen Gleichung für periodische Randbedingungen bestimmt. Für große Periodenlänge finden sich universelle Lösungen (flache Tropfen), deren Eigenschaften nicht von der mittleren Schichtdicke abhängen. Für größere Neigungswinkel tritt ein weiterer stabiler Lösungsweig auf, welcher einen dynamischen Entnetzungsübergang mit Hysterese erlaubt.

## Abstract

Using a recently derived film evolution equation combining long-wave approximation and diffuse interface theory [L. M. Pismen and Y. Pomeau, Phys. Rev. E 62, 2480 (2000)], we study the dewetting properties of a thin film ( $d < 100\text{nm}$ ) on a solid substrate. The diffuse interface enables one to compute a phase diagram for the stable and unstable regions of film thickness. This region can be separated into a drop and a hole domain. Semi-analytical analysis of the two dimensional equation leads to a further separation of the linearly unstable thickness range in nucleation and instability dominated regions. In the case of the thin film on an inclined plane we study stationary solution families for periodic boundary conditions. For large periods we find universal solutions (flat drops), whose properties do not depend on the mean film thickness. For larger inclination angles another stable solution branch emerges, allowing for a dynamic wetting transition and showing hysteresis.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Vorbemerkungen . . . . .	1
1.2	Grundlagen der Entnetzung . . . . .	2
1.2.1	Effektives Grenzflächenpotenzial . . . . .	3
1.2.2	Spinodale Entnetzung . . . . .	5
1.2.3	Entnetzung durch Keimbildung . . . . .	7
1.3	Theorie und Experimente zur Entnetzung . . . . .	7
1.3.1	Etappen des Entnetzungsprozesses . . . . .	7
1.3.2	Instabilitätsmechanismen . . . . .	8
1.3.3	Das Experiment von G. Reiter . . . . .	8
1.3.4	Theoretische Modelle . . . . .	11
1.4	Fallende Filme . . . . .	13
1.4.1	Theorie und Experiment . . . . .	13
1.5	Gliederung der Arbeit . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Dünnfilmevolution</b>	<b>17</b>
2.1	Herleitung der Evolutionsgleichung . . . . .	17
2.1.1	Grundideen der neuen Theorie von Pismen und Pomeau	18
2.1.2	Das Diffuse-Grenzflächen-Modell . . . . .	19
2.1.3	Mean-Field-Energie . . . . .	24
2.1.4	Randbedingungen der Dichte am Substrat . . . . .	26
2.1.5	Dichteverteilung am Substrat . . . . .	27
2.1.6	Chemisches Potenzial im Gleichgewicht . . . . .	30

2.1.7	Kopplung an die Hydrodynamik . . . . .	33
2.1.8	Die Schmiermittelnäherung . . . . .	35
2.1.9	Bewegungsgleichung der Oberfläche . . . . .	36
2.1.10	Skalierung . . . . .	38
2.2	Allgemeine Eigenschaften der Evolutionsgleichung . . . . .	39
2.2.1	Randbedingungen . . . . .	40
2.2.2	Lyapunov-Funktional . . . . .	41
2.2.3	Lokale Stabilität der homogenen Lösung . . . . .	41
2.2.4	Globale Stabilität der homogenen Lösung . . . . .	44
2.2.5	Stabilitätsdiagramm und Eigenschaften der stationären Lösungen . . . . .	48
2.2.6	Stationäre Gleichung als dynamisches System . . . . .	51
2.3	Numerische Simulationen in 3-d . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Zweidimensionale Beschreibung der Evolutionsgleichung</b>	<b>63</b>
3.1	Die 2d-Evolutionsgleichung . . . . .	63
3.2	Stationäre Lösungen . . . . .	64
3.2.1	Lokalisierte Lösungen . . . . .	65
3.2.2	Periodische Lösungen . . . . .	68
3.3	Die Keimbildungslösung . . . . .	75
3.3.1	Existenzbereich . . . . .	75
3.3.2	Lineare Stabilität der Keimbildungslösung . . . . .	78
3.3.3	Numerische Zeitintegration . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Gleitende Tropfen und Löcher</b>	<b>93</b>
4.1	Einleitung . . . . .	93
4.2	Die Grundgleichung . . . . .	94
4.3	Zweidimensionale Beschreibung . . . . .	95
4.4	Stationäre Lösungen . . . . .	96
4.4.1	Der glatte Film . . . . .	99
4.4.2	Lokalisierte und periodische Lösungen . . . . .	100
4.5	Dreidimensionaler Ausblick . . . . .	123

---

<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>137</b>
5.1	Entnetzung im Diffusen-Grenzflächen-Modell . . . . .	137
5.2	Fallende Filme im Diffusen-Grenzflächen-Modell . . . . .	143
<b>A</b>	<b>Numerische Verfahren</b>	<b>149</b>
A.1	Zweidimensionales Problem . . . . .	149
A.2	Dreidimensionales Problem . . . . .	152
A.3	Lineare Stabilitätsanalyse im gekippten System . . . . .	156
<b>B</b>	<b>Genäherte analytische Resultate</b>	<b>159</b>
B.1	Genäherte stationäre Lösung in der Nähe des kritischen Punktes ( $G_c = 0.25, h_c = \ln 4$ ) . . . . .	159
B.2	Genäherte Lösung in der Nähe der Instabilitätslinie . . . . .	161
<b>C</b>	<b>Hydrodynamische Grundgleichungen</b>	<b>163</b>
<b>D</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>165</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Vorbemerkungen

Dünne Flüssigkeitsfilme auf einer festen Unterlage spielen eine wichtige Rolle in unserem täglichen Leben. Denken wir nur einmal an den Tränenfilm auf der Hornhaut eines menschlichen Auges, den Ölfilm im Lager einer Rechnerfestplatte oder an einen noch nicht ausgehärteten Lackfilm auf einer Oberfläche. In der Regel liegt die Aufgabe des Films darin, die von ihm benetzte Oberfläche vor äußeren Einflüssen zu schützen. So verhindert der Tränenfilm das Austrocknen der Hornhaut, der Ölfilm den direkten Kontakt von Welle und Lager, der Lackfilm die Entstehung von Rost oder Beschädigung durch UV-Licht.

Alle diese Beispiele haben gemeinsam, dass meist eine vollständige, homogene Benetzung der Unterlage für die Funktion des Films Voraussetzung ist. Deshalb möchte man vermeiden, dass der Film plötzlich aufzureißen oder sogar abzuperlen beginnt. Oft sind die zu bedeckenden Oberflächen jedoch für diese Flüssigkeiten nicht benetzend. Nur mit Hilfe geeigneter Auftrageverfahren gelingt es dann, einen deckenden Flüssigkeitsfilm auf die Oberfläche aufzubringen. Ob dieser jedoch stabil bleibt, hängt in der Regel von dessen Dicke, sowie eventuell vorhandenen Inhomogenitäten und Verunreinigungen auf der Oberfläche ab.

Andererseits existieren auch Anwendungsgebiete, bei denen ein Abperlen des Films durchaus erwünscht ist, wie z.B. das von Wasser auf der Windschutzscheibe eines Autos oder auf einer Regenjacke. Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen ist es notwendig, die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen des Entnetzens zu verstehen, die für das Aufbrechen eines dünnen Flüssigkeitsfilms verantwortlich sind und zur anschließenden Bildung von Löchern, polygonalen Netzwerken, Wellenstrukturen oder Tropfenmustern [12, 61] führen. Oft sind Gradienten der Oberflächenspannung dafür verantwortlich, dass der Film instabil wird. Diese werden durch räumliche Temperaturschwankungen, Oberflächenverunreinigungen, Verdampfung oder durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit verursacht [55]. Gerade für sehr dünne Filme einer Dicke unter 100 nm spielt Letztgenanntes eine wichtige Rolle. Die intermolekularen Kräfte führen hier zu Wechselwirkungen zwischen beiden Grenzflächen. Genaue Kenntnis dieser Wechselwirkungen bildet die Voraussetzung dafür, um Methoden zu entwickeln den Film zu stabilisieren [40] oder kontrolliert aufbrechen zu lassen [49].

## 1.2 Grundlagen der Entnetzung

Molekulare Wechselwirkungen führen zu anziehenden Kräften zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Während sich diese Anziehungskräfte im Innern der Flüssigkeit gegenseitig kompensieren, resultiert für Moleküle in der Nähe der Oberfläche eine senkrecht zur Oberfläche nach innen gerichtete Kraft, welche als *Oberflächenspannung* bezeichnet wird. Sie führt dazu, dass die Flüssigkeit bestrebt ist, die Oberfläche zu minimieren, um so die Oberflächenenergie herabzusetzen.

Während die Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig/gasförmig fast ausschließlich durch die Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmt wird, hängt die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten oder der einer Flüssigkeit und dem Substrat von den Wechselwirkungen der grenznahen Moleküle oder Atome der beiden Phasen ab. Man teilt

die Wechselwirkungen üblicherweise in zwei Gruppen ein, die polaren und die apolaren Wechselwirkungen. Die *polaren Wechselwirkungen* sind Dipol-Dipol, Wasserstoffbrücken-, Elektronen-Donator/Akzeptor und Säure-Base-Wechselwirkungen, wohingegen die *unpolaren Wechselwirkungen* durch elektrodynamische Van-der-Waals Kräfte, sowie induzierte Dipolkräfte (London-, Debye- und Keesom-Wechselwirkungen) verursacht werden.

Um eine Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Halbräume, aus fester und gasförmiger Phase einzubringen (siehe Abb. 1.2) ist diejenige Energiemenge pro Fläche nötig, welche der Differenz  $S = \gamma_{sg} - \gamma_{sf} - \gamma_{fg}$ , d.h. der Oberflächenspannungen der Grenze fest/flüssig und flüssig/gasförmig, zu der Oberflächenspannung der Grenze fest/gasförmig, entspricht. Ist  $S > 0$ , wird dabei Energie gewonnen und die Flüssigkeit ist benetzend. Ist  $S < 0$ , ist sie nicht oder nur teilweise benetzend.

Dies gilt allerdings nur solange die Flüssigkeitsschicht genügend dick ist, so dass die beiden Grenzflächen nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Für dünne Filme einer Dicke  $h < 100nm$  führt die Nähe der einen Grenzfläche zur anderen dazu, dass die Oberflächenenergien modifiziert werden müssen. Dieser Einfluss lässt sich durch Einführung eines von der Dicke der Schicht abhängigen *effektiven Grenzflächenpotenzials* [41, 42] beschreiben.

### 1.2.1 Effektives Grenzflächenpotenzial

Das effektive Grenzflächenpotenzial  $V(h)$  einer Flüssigkeitsschicht der Dicke  $h$  ist gegeben durch die Differenz zwischen der freien Energie  $f(h)$  der Schicht pro Fläche und der beiden Oberflächenspannungen:

$$V(h) = f(h) - \gamma_{sf} - \gamma_{fg}. \quad (1.1)$$

Da für dicke Filme keine Wechselwirkung der beiden Oberflächen zu erwarten ist, wird angenommen, dass  $f(h) \rightarrow 0$  für  $h \rightarrow \infty$  ist, so dass  $V(h \rightarrow \infty) = -\gamma_{sf} - \gamma_{fg}$  ist. In Abb. 1.1 sind die drei unterschiedlichen Fälle für den Verlauf eines effektiven Grenzflächenpotenzials dargestellt. Das durch die punktgestrichelte Kurve dargestellte Potenzial wird minimal für  $h \rightarrow \infty$ ,

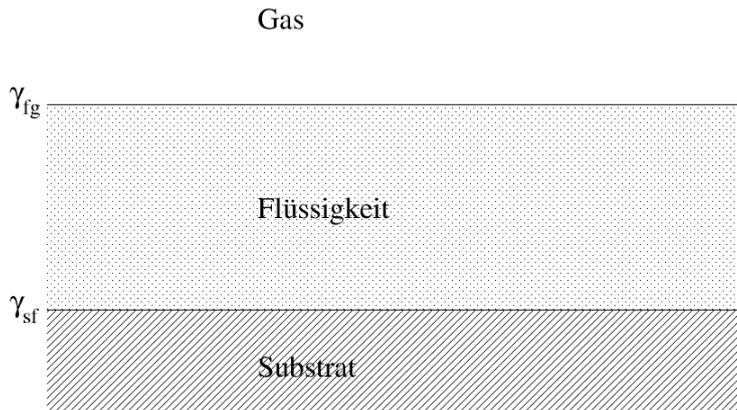


Abbildung 1.1: *Skizze der drei Phasen.*

die einzig stabile Konfiguration stellt einen unendlich dicken Film dar. Die Flüssigkeit ist somit entnetzend. Anders verhält es sich für ein Potenzial, das durch die durchgezogene Kurve gegeben ist. Es besitzt ein Minimum bei einem endlichen Wert der Höhe  $h_0$ , d.h. ein Film dieser Dicke ergibt die stabilste Konfiguration. Der Film ist weiterhin benetzend. Das dritte Potential (gestrichelte Kurve) stellt eine Mischung der beiden Vorherigen dar. Sowohl ein unendlich dicker Film sowie der einer endlichen Dicke  $h_0$  stellt eine lokal stabile Konfiguration dar, welche jedoch global nur metastabil ist. Mit Hilfe des effektiven Grenzflächenpotenzials ist es möglich, die Entnetzeigenschaften einer glatten Flüssigkeitsschicht kompakt zu beschreiben. Was passiert aber, wenn ein glatter Film eine instabile Dicke  $h$  besitzt? Dazu ist es nötig, die Transportphänomene innerhalb der Flüssigkeitsschicht einzubeziehen. Diese führen in der Regel dazu, dass die Filmoberfläche durch ein ortsabhängiges Höhenprofil  $h(x, y)$  beschrieben werden muss.

Meist sind auch die Flüssigkeitsparameter, wie Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte temperaturabhängige Größen, d.h. das Potenzial ändert sich

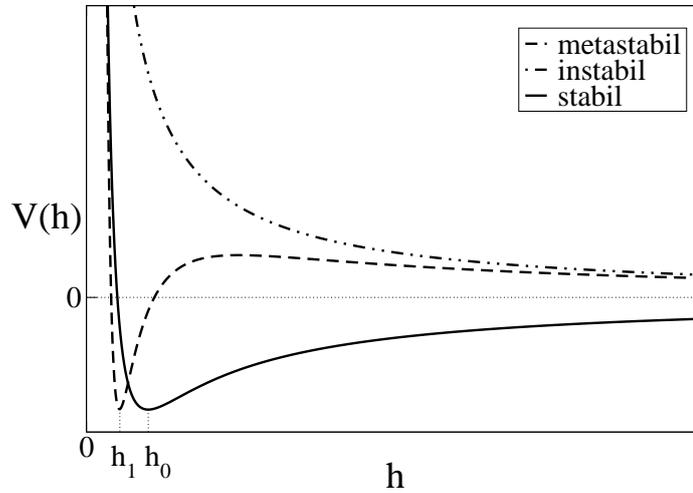


Abbildung 1.2: Verschiedene effektive Grenzflächenpotenziale  $V(h)$  über  $h$ .

mit der Temperatur.

### 1.2.2 Spinodale Entnetzung

Um eine Vorstellung über die Transportdynamik innerhalb der Flüssigkeit zu gewinnen, kann ein vereinfachtes Modell herangezogen werden. Dazu wird von der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) in der Form

$$\frac{d}{dt}h = -\nabla \cdot \mathbf{J} = C\Delta P \quad (1.2)$$

ausgegangen, wobei  $\mathbf{J}$  die Stromdichte,  $C$  eine Konstante und  $P$  der Druck ist. Der Druck wird beschrieben durch

$$P = \Pi(h) - \gamma\Delta h, \quad (1.3)$$

wobei  $\gamma$  die Oberflächenspannung  $\gamma_{fg}$  des Films ist. Der letzte Term ist der sogenannte *Laplace Druck*, welcher durch die Krümmung der Oberfläche entsteht. Der erste Term drückt den Einfluss der Benetzungskräfte aus. Er ergibt sich aus dem effektiven Grenzflächenpotenzial  $V(h)$  zu

$$\Pi(h) = \frac{\partial}{\partial h}V(h), \quad (1.4)$$

und wird als *Trennungsdruck* bezeichnet. Der Trennungsdruck wurde von DERJAGUIN [17, 18] eingeführt und kann je nach Art des Systems Van-der-Waals, elektrostatische oder strukturelle Wechselwirkungen beinhalten [83, 31, 33, 82]. Einsetzen von Gl. (1.3) in Gl. (1.2) führt zu der Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}h = \Delta [\Pi(h) - \gamma\Delta h]. \quad (1.5)$$

Um die Stabilität eines glatten Films der Höhe  $h_0$  zu untersuchen, macht man den Störungsansatz

$$h(\mathbf{x}, t) = h_0 + \varepsilon e^{\beta t} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \quad (1.6)$$

wobei  $\mathbf{x} = (x, y)$  und  $\varepsilon$  eine kleine Amplitude ist. Einsetzen in Gl. (1.4) liefert die lineare Wachstumsrate

$$\beta(k) = -C(V''k^2 + \gamma k^4), \quad (1.7)$$

wobei  $k = |\mathbf{k}|$  ist. Sie bleibt immer negativ, solange die zweite Ableitung des effektiven Grenzflächenpotenzials  $V'' = \partial^2 V / \partial h^2$  positiv ist, d.h., eine zufällig vorhandene Fluktuation der Oberfläche wird gedämpft.

Ist die Ableitung jedoch negativ, so wird  $\beta(k)$  für bestimmte Wellenzahlen  $k$  positiv. Die Wachstumsrate ist maximal für

$$k_{max} = \sqrt{\frac{-V''}{2\gamma}}. \quad (1.8)$$

Störungen mit dieser Wellenzahl wachsen am Schnellsten an, was im Frühstadium der Entnetzung zu mäanderartigen Mustern führt, welche durch die Wellenlänge  $\lambda_{max} = 2\pi/k_{max}$  dominiert werden. Im weiteren Verlauf der Entnetzungsdynamik bilden sich in den Wellentälern der Meanderstruktur einzelne Löcher. Der nichtlineare Charakter des Potenzial  $V(h)$  führt jedoch dazu, dass anfängliche, zufällige Fluktuationen der Filmoberfläche dafür verantwortlich sind, wo sich letztendlich Löcher ausbilden. Es kann zumindest im Frühstadium der Entnetzung davon ausgegangen werden, dass der mittlere Abstand der Löcher  $\lambda_{max}$ , beziehungsweise die mittlere Fläche pro Loch

$\lambda_{max}^2$  ist.

Gleichung (1.5) besitzt die gleiche Form wie die *Cahn-Hilliard Gleichung*, welche die spinodale Entmischung einer binären Mischung beschreibt [16]. Aufgrund dieser Analogie führte MITLIN [50] den Begriff *spinodale Entnetzung* für den hier beschriebenen Instabilitätsmechanismus ein. Der Schichtdickenbereich, für den der glatte Film lokal instabil ist, wird als *spinodaler Bereich* bezeichnet.

### 1.2.3 Entnetzung durch Keimbildung

Neben der spinodalen Entnetzung kann der Flüssigkeitsfilm auch aufgrund von lokalen Inhomogenitäten des Substrats, Oberflächenverunreinigungen oder Temperaturdifferenzen instabil werden. Diese lokalisierten Störungen wirken als Keime, die den Film an diesen Stellen aufbrechen lassen. Dabei entstehen Löcher, welche lateral wachsen können. Dieser Mechanismus konkurriert entweder im spinodalen Schichtdickenbereich mit der spinodalen Entnetzung oder führt dazu, dass ein Film metastabiler Dicke instabil wird. Die durch Keimbildung entstehenden Löcher sind wie die Keime zufällig über die Oberfläche verteilt, ihre Zentren weisen keine Korrelation auf.

## 1.3 Theorie und Experimente zur Entnetzung

Es existieren zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten über die verschiedenen Stadien des Entnetzens. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick darüber gegeben.

### 1.3.1 Etappen des Entnetzungsprozesses

Arbeiten über das Frühstadium des Aufbrechens eines dünnen Flüssigkeitsfilms finden sich bei RUCKENSTEIN&al [66], KHESHGI&al [40], sowie bei KHANNA&al. Das Wachstum einzelner Löcher und die Eigenschaften der,

das Loch umgebenden Randwulst sind in REDON&al [60], JACOBS&al [35] und REITER&al [63] untersucht worden. Die Stabilität der Randwulst wurde von SHARMA&al [72], JACOBS&al [36] und SAMID-MAERZEL&al [67] diskutiert. Des weiteren beschäftigen sich die Arbeiten von REITER&al [61, 64, 26], MERTIG&al [49], JACOBS&al [34] und MITLIN [51] mit dem am Ende verbleibenden globalen Entnetzungsmuster.

### 1.3.2 Instabilitätsmechanismen

Die beiden oben eingeführten Instabilitätsmechanismen, die spinodale Entnetzung und die heterogene Nukleation an Defekten, sind die Themen einer Vielzahl von Artikeln, wie die von KHESHGI &al [40], REITER&al [61, 64], JACOBS&al[34], BISCHOF&al[11], XIE&al [91], THIELE&al[85] und KHANNA &al[39]. Es wird beobachtet, dass für sehr dünne Filme spinodale Entnetzung, hingegen für dickere, metastabile Filmdicken die Entnetzung an Nukleationskeimen stattfindet. Ferner werden einige Verfahren vorgeschlagen, um die beiden Instabilitätsmechanismen voneinander zu unterscheiden. In diesem Zusammenhang soll an dieser Stelle das Experiment von G. REITER [61, 62] betrachtet werden.

### 1.3.3 Das Experiment von G. Reiter

Es handelt sich dabei um ein Entnetzungsexperiment eines dünnen Polymerfilms ( $d < 100$  nm) auf zwei unterschiedlichen, nichtbenetzenden Substraten. Bei dem Polymer handelte es sich um Polystyrene (Molekulargewicht  $M_w = 2800$  g/mol, Verhältnis zur Molmasse  $M_w/M_n < 1.05$ ), welche einen vernachlässigbaren Dampfdruck besitzen, so dass unter den experimentellen Bedingungen das Filmvolumen als konstant betrachtet werden kann. Das Auftragen des Films auf das Substrat erfolgte durch *spin coating* mit einer Toluollösung des Polymers. Bei den beiden Substraten handelt es sich um Silicon Waver vom Typ A und vom Typ B. Beide Substrate unterscheiden sich in der Oberflächenbeschaffenheit, so dass der Kontaktwinkel eines Tropfens

auf einem Waver des Typs A  $22^\circ \pm 4^\circ$  und auf einem des Typs B  $42^\circ \pm 5^\circ$  betrug.

Die Entnetzungsexperimente wurden auf zwei Arten durchgeführt. Im ersten Fall wurden Probenserien verschiedener Schichtdicken im Bereich von 1 nm bis 100 nm für beide Wavertypen bei  $166^\circ\text{C}$  für 12 Stunden ausgehärtet. Diese Versuchsreihe diente dazu, das Langzeitverhalten des Entnetzungsprozesses zu untersuchen. Im zweiten Fall wurde das Anfangsstadium der Entnetzung untersucht, wozu eine Probenserie auf einem Waver des Typs A für verschiedene Zeiten von 15 Minuten bis 2 Stunden bei einer Temperatur von  $135^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  ausgehärtet wurden. Die Temperaturen unter denen die Experimente durchgeführt wurden, liegen oberhalb der Glasübergangstemperatur, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die dünnen Filme unter den Versuchsbedingungen instabil sind.

Das Langzeitverhalten lässt sich folgendermaßen wiedergeben. Der Film bricht an zufällig über die Oberfläche verteilten Orten auf und bildet dort Löcher, deren Tiefe entsprechend der experimentellen Messgenauigkeit der Schichtdicke des glatten Films entspricht. Die Löcher beginnen zu wachsen und sind umgeben von einer Randwulst, welche durch die Materialverdrängung entsteht. Die Löcher wachsen weiter, wobei die Randwulst an Höhe gewinnt. Einige der Löcher berühren sich und verschmelzen. Die anderen wachsen weiter bis sich schließlich alle Löcher berühren. Es entsteht eine wabenartige Struktur, wobei die Zellen durch Randlinien aus Tropfen begrenzt werden. Diese Tropfenlinien stammen von den vorherigen Randwülsten, welche ab einer gewissen Höhe instabil gegenüber der Separation in Tropfen werden. Die Abstände der Tropfen zu ihrem nächsten Nachbarn sind ähnlich, die Position der Tropfen somit korreliert.

Im Gegensatz zum Langzeitexperiment auf dem Waver A weicht das Verhalten auf Waver B etwas von dem eben Erklärten ab. Die am Ende beobachtete Struktur ähnelt der wabenartigen von oben, weist jedoch über die gesamte Oberfläche verteilt viele kleine Tropfen auf, deren Abstände eine gewisse Korrelation vermuten lassen. Die Existenz dieser Tropfen erklärt der Autor

damit, dass sich im Fall des Wavers B bereits während des Wachstumsprozesses eines Loches Tropfen bilden.

Die Kurzzeitexperimente zeigen das anfängliche Wachstum der Löcher. Die Löcher sind zufällig verteilt und wachsen annähernd gleich schnell, so dass sie mehr oder weniger gleich groß sind. Dieses gleichmäßige Wachstum weist darauf hin, dass die Instabilität an allen Lochpositionen synchron einsetzt, weshalb Keimbildungsprozesse an Defekten und Unreinheiten weitgehend als Instabilitätsursache ausgeschlossen werden.

Für die Analyse der verschiedenen Entnetzungsstrukturen verwendete Reiter verschiedene charakteristische Größen, wie der mittlere Durchmesser der Tropfen  $D_d$ , die mittlere Anzahl der Tropfen pro Referenzfläche  $N_d$ , die mittlere Anzahl von Löchern pro Referenzfläche  $N_H$ , die mittlere Anzahl von Polygonen pro Referenzfläche  $N_P$ , der mittlere Durchmesser der Polygone  $D_P$  und die anfängliche Filmdicke  $h$ . Es zeigt sich, dass  $D_d$ ,  $N_d$ ,  $D_P$  sowie  $N_P$  und  $N_H$  durch ein Potenzgesetz von der Filmdicke  $h$  abhängen. Der Durchmesser  $D_d$  nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, die Anzahl der Tropfen  $N_d$  nimmt hingegen zu. Dabei sind die Tropfen für den Waver B zahlreicher und, wie aus dem größeren Kontaktwinkel zu erwarten ist, kleiner. Der mittlere Durchmesser der Polygone  $D_P$  nimmt mit zunehmendem  $h$  zu und ist für beide Wavertypen fast identisch. Die mittlere Anzahl der anfänglichen Löcher  $N_H$  sowie die mittlere Anzahl der Polygone  $N_P$  nimmt mit zunehmender Filmdicke ab, wobei  $N_P$  im gesamten Verlauf kleiner als  $N_H$  ist, was sich durch die Verschmelzung von Löchern und Verdrängung der beiden separierenden Randwülste erklären lässt. Diese Verunreinigungsprozesse sind außerdem dafür verantwortlich, dass die Polygongröße weitgehend unabhängig vom Wavertyp ist. Ab einer gewissen Lochgröße führen zwei aufeinander treffende Randwülste zu einer stabilen Tropfenreihe, wobei die Verdrängung bei zu kleinen Löchern überwiegt. Es zeigt sich, dass die anfängliche mittlere Lochanzahl  $N_H$  annähernd proportional zu  $h^2$  ist. Setzt man das Modell nach BLOCHARD & al [14] für die Oberflächendynamik voraus, für welches  $\lambda_{max}$  proportional zu  $h^2$  ist, so lässt sich daraus schließen, dass die Filme im

Experiment aufgrund spinodaler Entnetzung aufreißen. Das Lochwachstum erfolgt mit einer fast konstanten Geschwindigkeit, welche, solange das Loch relativ weit vom nächsten entfernt ist, nicht vom Lochdurchmesser, jedoch vom Kontaktwinkel abhängt. Diese Abhängigkeit findet sich in der Regel bei dicken Filmen, scheint jedoch, wie die Experimente zeigten, auch für dünne Filme zu gelten.

Im dem Artikel von BISCHOF &al [11] werden Zweifel daran geäußert, ob es sich bei den Experimenten von Reiter in der Tat um spinodale Entnetzung handelt oder ob die anfänglich entstandenen Löcher nicht durch Nukleation an Defekten zustande kommen. In ihrem Artikel untersuchen die Autoren die Entnetzung von dünnen Metallfilmen (Au, Cu, Ni) auf Silikon Wavern. Im Gegensatz zu den Resultaten von Reiter zeigen ihre Entnetzungsexperimente die typischen spinodalen Wellenmuster mit der charakteristischen Wellenlänge, welche mit dem Quadrat der Schichtdicke skaliert. Erst im weiteren Verlauf des Experiments bilden sich viele kleine Löcher, die dann aufgrund der nichtlinearen Prozesse zu größeren verschmelzen. Neben diesen, durch spinodale Entnetzung entstehenden Strukturen, finden sich in den selben Experimenten auch Löcher mit viel größerem Radius, welche nach Ansicht der Autoren durch Keimbildung an Defekten verursacht wurden. Diese weisen ein ähnliches Wachstumsverhalten auf wie bei den Experimenten von Reiter. Die quadratische Abhängigkeit der spinodalen Wellenlänge von der Filmdicke, welche die Autoren als Identifikation für spinodale Entnetzung betrachten, entspricht der Annahme von Reiter und stützt sich auf ein theoretisches Modell von BROCHARD-WYART &al [13].

Neben der direkten Messung der spinodalen Wellenlänge wurden später noch andere Identifikationsmethoden vorgeschlagen, welche auf der Korrelationsfunktion der Lochmittelpunkte [11] und dem Minkowskimaß [34] beruhen.

### 1.3.4 Theoretische Modelle

Ausgehend von dem relativ simplen Zusammenhang aus Gl. (1.2) existiert eine Anzahl von theoretischen Modellen zur Beschreibung der Dynamik der

Filmoberfläche. Die Rechtfertigung dieser phänomenologischen Modelle liegt in der Geometrie des Problems, d.h. in dem großen Unterschied der beiden Längenskalen, die der Filmdicke  $h$  und die der lateralen Ausdehnung des dünnen Films. Dadurch lässt sich die Navier-Stokes-Gleichung auf die Stokes-Gleichung in der Schmiermittelnäherung (z.B. ORON&al [55]) reduzieren. Die Modelle unterscheiden sich von Gl. (1.2) durch die Hinzunahme eines Mobilitätsfaktors und in der jeweiligen Form des Trennungsdrucks  $\Pi(h)$ . Meist besteht der Trennungsdruck aus zwei Anteilen, einer langreichweitigen und einer kurzreichweitigen Komponente. Dabei kann jede der Komponenten anziehend oder abstoßend sein, welches zu vier unterschiedlichen Typen von Trennungsdrücken führt [75, 73]. Zum Beispiel besitzt der zum stabilen Potenzial aus Abb. 1.1 gehörende Trennungsdruck einen abstoßenden kurzreichweitigen und einen anziehenden langreichweitigen Anteil.

In dieser Arbeit wird ein Trennungsdruck verwendet, welcher sich aus der *Diffusen-Grenzflächen-Theorie* ergibt in der die Grenze flüssig/gasförmig als diffus angenommen wird [4]. Dieser Trennungsdruck stammt aus einem vor kurzem veröffentlichten Artikel von PISMEN und POMEAU [57] und stellt eine Kombination aus dem kurzreichweitigem polaren und dem langreichweitigen apolaren Anteil dar, wie er sich auch in anderen Modellen [75, 74] findet. Er unterscheidet sich allerdings in der Motivation von den anderen Modellen und beinhaltet eine andere Interpretation der “trockenen“ Bereiche auf dem Substrat, da hier die Filmhöhe nicht auf Null zurückgeht. Diese Annahme entspricht der eines Vorlauffilms, welcher von DE GENNES in [22] eingeführt wurde, um Inkonsistenzen in den hydrodynamischen Gleichungen an der Kontaktlinie für *no slip* Randbedingungen zu vermeiden. Das Problem der sich bewegenden Kontaktlinie tritt bei Ausdehnung oder Kontraktion eines bereits vorhandenen Tropfens oder Loches auf, jedoch auch wenn sie sich durch Einfluss äußerer Kräfte wie z.B. der Gravitation bewegt. Eine genaue Untersuchung der Auswirkungen des Trennungsdrucks aus dem Diffusen-Grenzflächen-Modell spielt nicht nur für Entnetzungsphänomene auf einer horizontalen Unterlage eine Rolle, sondern eröffnet auch neue Möglich-

keiten der Beschreibung fallender Filme.

## 1.4 Fallende Filme

Wird die benetzte Fläche um einen Winkel  $\alpha$  geneigt, so kann die Schwerkraft dazu führen, dass der Zustand der ruhenden Flüssigkeit instabil wird, so dass ein Fluss hangabwärts einsetzt. Die Oberflächenspannung kann dabei bewirken, dass sich Oberflächenwellen oder eine Front ausbilden. Auf einer Front kann es zur Ausbildung einer Wulst kommen, welche dann senkrecht zur Bewegungsrichtung instabil wird und zur Ausbildung sogenannter *Finger* führt. Die Finger bilden sich dadurch, dass die Front an einigen Stellen zurückbleibt, an anderen sich jedoch schneller fortbewegt. Ist die Flüssigkeit auf der Unterlage entnetzend, so bilden sich Löcher oder Tropfen im Film. Diese Strukturen bewegen sich dann mit einer von ihrer Größe abhängigen Geschwindigkeit hangabwärts. Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von Form und Größe der lokalisierten Strukturen können sich diese einholen und verschmelzen, oder sich in kleinere teilen. Diese Phänomene können ebenfalls für dünne Filme eine entscheidende Rolle spielen, obwohl die charakteristische Zeitskala hier oft viel größer ist als bei dicken Filmen und meist größer als die der Entnetzungsphänomene.

### 1.4.1 Theorie und Experiment

Die Bildung von Oberflächenwellen auf einem fallenden Film wurde zuerst von KAPITZKA und KAPITZKA [37] experimentell untersucht. Mit der Wechselwirkung der lokalisierten Strukturen befasste sich JUN LUI und GOLLUB [47]. Arbeiten zur linearen Stabilität des fallenden Films wurden von BENJAMIN [8] und YIH [92] erstellt. Eine schwach nichtlineare Analyse wurde von BENNY [9] und GJEVIK [23] durchgeführt. LIN [46] untersuchte Seitenbandeneffekte und PUMIR&al [59] solitäre Wellen im Zusammenhang mit fallenden Filmen. Obwohl mit diesen Arbeiten entscheidende Eigenschaften der fallenden Filme verstanden werden konnten, haben alle gemeinsam, dass

die untersuchten Phänomene in erster Linie auf den Trägheitseigenschaften der Flüssigkeit beruhen, welche sich in den jeweiligen Reynoldszahlen ausdrücken. Molekulare Wechselwirkungen zwischen der Unterlage und der Flüssigkeitsoberfläche wurden dabei vernachlässigt, da es sich meist um relativ dicke Filme handelte.

Dasselbe trifft auch auf eine Vielzahl von Arbeiten zu, welche die Bewegung von Flüssigkeitsfronten oder Tropfen auf einem geneigten, trockenen Substrat behandeln, wie z.B. die von HUPPERT & al [32] und SILVI & al [79]. Um das oben bereits geschilderte Kontaktwinkelproblem zu umgehen, finden sich einige Arbeiten wie die von HUPERT [30], GREENSPAN [25] und SPAID und HOMS Y [81], welche die Bewegung von Tropfen und Fronten auf einer geneigten Ebene untersuchen und das Vorlauffilmmodell verwenden oder ein Gleiten am Substrat zulassen. Die hierbei verwendeten Modelle erfordern jedoch die Einführung von zusätzlichen Parametern, deren physikalische Bedeutung meist nicht eindeutig erklärbar ist. Im Vorlauffilmmodell z.B. legt ein Parameter die Filmhöhe des Vorlauffilms fest und beeinflusst die Grundzustandsprofile, sowie die Wachstumsrate und die Wellenlänge der transversalen Frontinstabilität [69, 29, 81, 38]. Ferner fordern diese Theorien, dass der statische Gleichgewichtskontaktwinkel und der dynamische Kontaktwinkel unabhängig voneinander festgelegt werden [25, 28, 52]. Ein weiterer Ansatz zur Lösung des Kontaktwinkelproblems stammt von SHIKHMURZAEV [78], welcher die Gas-/Flüssigkeits- sowie die Flüssigkeits-/Substratgrenzfläche als unabhängige Phasen betrachtet. Beide Grenzflächen bilden dabei neue Phasen, welche von denen innerhalb der Medien verschieden sind. MADEVAN und POMEAU [48], sowie RICHARD und QUERE [65] zeigten, dass die klassische Singularität im Spannungstensor an der Kontaktlinie eines Tropfens auf eine nichtbenetzende schiefen Ebene im Falle eines abrollenden Tropfens ebenfalls vermieden werden kann. Neuere Experimente [58] weisen darauf hin, dass bestimmte stationäre Tropfenprofile existieren, welche ohne Formveränderung die schiefe Ebene heruntergleiten.

Das bereits oben erwähnte Diffuse-Grenzflächen-Modell vermeidet ebenfalls

das Kontaktwinkelproblem. In dieser Arbeit wird untersucht, welche Auswirkung es auf das Problem des fallenden Films hat.

## 1.5 Gliederung der Arbeit

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Entnetzungseigenschaften eines dünnen Films auf einer horizontalen Ebene mit Hilfe des Diffusen- Grenzflächen-Modells untersucht. In Kapitel 2 wird die Herleitung des Modells von PISMEN und POMEAU skizziert und dessen grundlegende Eigenschaften wie die freie Energie und die Existenz von globalen Lösungen behandelt. Am Ende von Kapitel 2 werden einige numerischen 3d-Simulationen in den verschiedenen Entnetzungsregionen gezeigt.

Kapitel 3 widmet sich eingehend mit der Analyse der zweidimensionalen Version des Modells und es wird gezeigt, dass die Grenze zwischen spinodalen und nukleationsdominierten Entnetzungsregionen, wie sie bisher verstanden wurde, revidiert werden muss. Ferner wird diese für das Diffuse-Grenzflächen-Modell bestimmt. Am Ende des Kapitels werden die gefundenen Resultate anhand von numerischen Simulationen der zeitabhängigen Gleichung bestätigt.

Kapitel 4 befasst sich mit dem Problem des fallenden Films unter Verwendung des Diffusen-Grenzflächen-Modells. Dazu wird die zweidimensionale Darstellung des zugrundeliegenden Problems betrachtet und die dazugehörigen Höhenprofile und deren Stabilität bestimmt. Am Ende von Kapitel 4 wird anhand numerischer Simulationen der dreidimensionalen Gleichung ein Überblick über die Vielfalt der unterschiedlichen Lösungen gegeben.

Diese Arbeit schließt mit der Zusammenfassung in Kapitel 5, in dem die gefundenen Resultate in Zusammenhang mit den bisherigen Theorien und Experimenten diskutiert werden.



# Kapitel 2

## Dünnsfilmevolution im Diffusen-Grenzflächen-Modell

### 2.1 Herleitung der Evolutionsgleichung

In diesem Abschnitt wird die Bewegungsgleichung für die Oberfläche  $z = h(\mathbf{x}, t)$  eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einem festen Substrat hergeleitet. Der Vektor  $\mathbf{x}$  stehe für die Raumrichtungen  $(x, y)$  und das Substrat befinde sich bei der Höhe  $z = 0$  (siehe Abb. 2.1). Dabei wird vorausgesetzt, dass das Volumen des Films über die betrachtete Zeit konstant bleibt, das d.h. die Dynamik der Veränderung der Oberfläche verläuft viel schneller als ein etwaiges Verdampfen oder Kondensieren der Flüssigkeit.

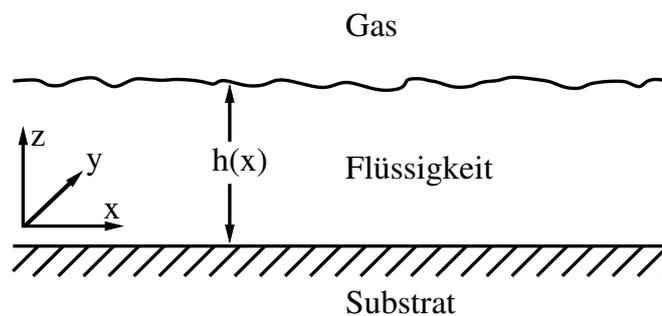


Abbildung 2.1: Skizze des dünnen Flüssigkeitsfilms auf einem festen Substrat.

### 2.1.1 Grundideen der neuen Theorie von Pismen und Pomeau

Stellen wir uns zunächst einen Tropfen einer nicht benetzenden Flüssigkeit auf einem festen Substrat vor (siehe Abb. 2.2) und nehmen wir an, dass dieser im thermodynamischen Gleichgewicht mit seinem Gas ist.

An der Dreiphasengrenze flüssig-fest-gasförmig (Punkt in der Abbildung) findet sich eine wohldefinierte Kontaktlinie mit dem zugehörigen Kontaktwinkel  $\phi$ . In der gewöhnlichen, viskosen Hydrodynamik ohne Gleiten (*no slip*) führt eine Bewegung dieser Kontaktlinie zu einem Paradoxon, da die Kraft, die nötig wäre diese Kontaktlinie zu verschieben, logarithmisch divergiert [21]. Dies folgt direkt aus der Mehrdeutigkeit des Geschwindigkeitsfeldes an der Kontaktlinie. Um dieses Paradoxon zu umgehen, wurden, wie im letzten Kapitel bereits erwähnt, einige Versuche unternommen. Diese erlaubten jedoch nicht, den dynamischen Kontaktwinkel bei der sich bewegenden Kontaktlinie zu berechnen und erscheinen deshalb als unbefriedigend.

Die Idee von Pismen und Pomeau [57] liegt nun darin, die scharfe Pha-

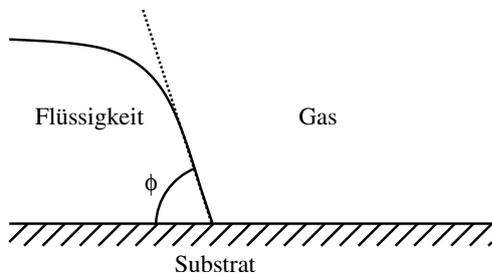


Abbildung 2.2: Skizze zum Kontaktwinkel mit Kontaktlinie

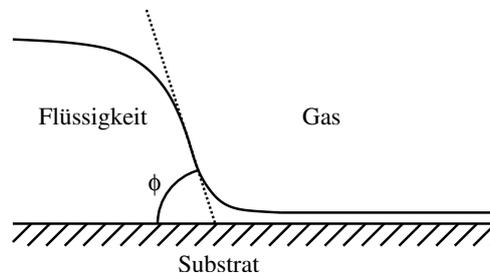


Abbildung 2.3: Skizze zum Kontaktwinkel ohne Kontaktlinie

segrenze durch eine diffuse zu ersetzen. Die *neue* Oberfläche wird dann als Fläche konstanter Dichte definiert, deren Wert zwischen der der Flüssigkeit und der des Gases liegt (Linie in Abb.2.3). Um ihrem Gedankengang zu folgen, wird das Gas und die Flüssigkeit nicht mehr gesondert betrachtet, sondern als ein Medium, welches sich lediglich in seiner vom Ort abhängigen Dichte unterscheidet. Der Übergang von gasförmig zu flüssig erfolgt nicht

sprunghaft, sondern kontinuierlich über eine sehr schmale Grenzschicht hinweg. Dies entspricht der Sichtweise der statistischen Thermodynamik, welche über die Dichtefunktionaltheorie für ein System kugelförmiger Flüssigkeitsmoleküle mit Paarwechselwirkungen zu einer entsprechenden Oberflächenstruktur gelangt. Molekulare Wechselwirkungen des Mediums mit dem Substrat führen dazu, dass die Dichte in der Nähe des Substrats modifiziert wird. Dies hat zur Folge, dass z.B., wie in dem hier betrachteten Fall, die Dichte des Gases am Substrat erhöht ist. Eine Fläche mittlerer Dichte, welche als neue Oberfläche definiert werden kann, berührt dann nicht mehr das Substrat. Die scharfe Kontaktlinie ist nicht mehr definiert, da die Höhe der *trockenen Bereiche* nicht mehr den Wert Null erreicht (siehe Abb. 2.3). Somit treten keine Singularitäten mehr auf.

### 2.1.2 Das Diffuse-Grenzflächen-Modell

Ausgangspunkt für das *Diffuse-Grenzflächen-Modell* bilden die obigen Überlegungen. Die Betrachtung geht von einer Oberfläche bei  $z = h$  zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Gas (entsprechend Abb. 2.1 ohne Substrat) aus, wobei man sich beide Phasen nach  $z = -\infty$  und  $z = +\infty$  fortgesetzt denkt. Die geeignete Größe, um dieses einkomponentige System zu beschreiben, stellt die Dichte  $\rho$  dar. Sie sei in der Flüssigkeit  $\rho_f$  und im Gas  $\rho_g$ . In diesem Modell macht die Dichte bei  $z = h$  keinen Sprung, sondern geht über eine "diffuse" Zone kontinuierlich von  $\rho_f$  in  $\rho_g$  über (siehe Abb. 2.4). Die exakten Werte  $\rho_f$  und  $\rho_g$  werden erst für  $z \rightarrow \pm\infty$  erreicht, weichen jedoch bereits jenseits eines sehr schmalen Bereichs der Breite  $l_d$  nur minimal von  $\rho_f$  bzw.  $\rho_g$  im Inneren der Medien ab. Um den Ort der neuen Oberfläche zu definieren, kann zum Beispiel die Position mittlerer Dichte  $\rho(h) = (\rho_f + \rho_g)/2$  gewählt werden. Dies liefert wieder eine eindeutige Funktion  $z = h(\mathbf{x})$ .

ANDERSON&al [3] zeigten, dass sich die statische Dichteverteilung dieses Systems aus einem Energiefunktional der Form

$$E = \int L d^3\mathbf{X}, \text{ mit } L = \rho f(\rho) + \frac{1}{2}K|\nabla\rho|^2 - \mu\rho \quad (2.1)$$

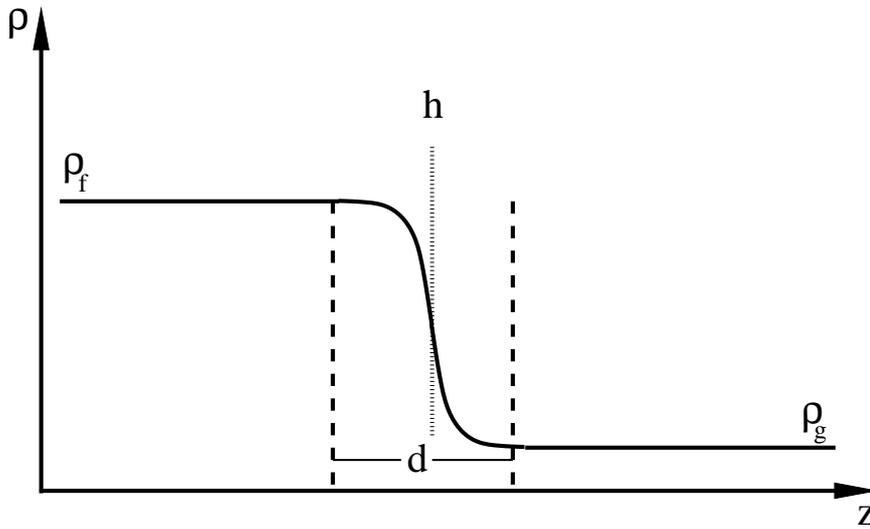


Abbildung 2.4: Darstellung des Dichteverlaufs an der Oberfläche, wobei  $z$  die Koordinate normal zur Oberfläche darstellt

herleiten lässt, wobei  $\mu$  der Lagrangemultiplikator (chemisches Potenzial) ist, der die Massenerhaltung gewährleistet. Das Funktional  $f(\rho)$  gibt die freie Volumenenergie pro Einheitsmasse an. Es wird angenommen, dass die freie Energie  $\rho f(\rho)$  unterhalb der kritischen Temperatur zwei Minima, nämlich bei den Dichten  $\rho_f$  und  $\rho_g$  besitzt. Ferner soll gefordert werden, dass diese Minima, welche man aus einer Maxwell-Konstruktion erhält, für  $\mu = 0$  die gleiche Energie  $\rho f(\rho)$  besitzen. Das chemische Potenzial  $\mu$  besitzt in diesem Modell die Bedeutung eines Neigungsparameters, welcher das Gleichgewicht zu Gunsten der einen oder anderen Phase verschiebt (siehe Abb. 2.5).

Der Term  $\frac{1}{2}K|\nabla\rho|^2$  hängt mit der Variation der Dichte zusammen und leistet vor allem an der Grenze der beiden Phasen einen Beitrag, weshalb er auch als Oberflächenenergie bezeichnet wird. Der Gradient-Energie-Koeffizient  $K$  soll hier als konstant angenommen werden. Die zugehörige Euler-Lagrange-Gleichung zum Funktional (2.1) lautet

$$K\nabla^2\rho - \partial_\rho[\rho f(\rho)] + \mu = 0. \quad (2.2)$$

Die Lösungen von Gl. (2.2) können auch als stationäre Lösungen der dyna-

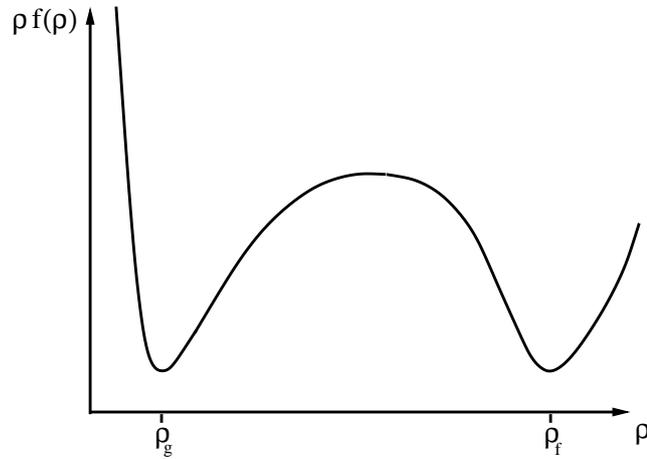


Abbildung 2.5: Skizze des Volumenenergiefunctionals.

mischen Evolutionsgleichung

$$\partial_t \rho = K \nabla^2 \rho - \partial_\rho [\rho f(\rho)] + \mu \quad (2.3)$$

für die Dichte  $\rho$  verstanden werden. Darauf wird später genauer eingegangen. Die Längen werden nun mit der charakteristischen Dicke  $l_d = (K/\tilde{f})^{1/2}$  der diffusen Grenze skaliert, wobei angenommen wird, dass sich die charakteristischen Änderungen des makroskopischen Geschwindigkeitsfeldes, sowie die Dichteschwankungen tangential zur Oberfläche, auf einer viel größeren Längenskala abspielen, als die der Dicke der diffusen Oberfläche. Mit  $\tilde{f}$  sei ein charakteristischer Wert von  $f(\rho)$  im Bereich der diffusen Grenze gemeint, wie z.B. der Wert an der Stelle  $\rho = (\rho_f - \rho_g)/2$ . Die neuen Ortskoordinaten gehen durch die Skalierung über in

$$\tilde{x} = \frac{x}{l_d}, \quad (2.4)$$

$$\tilde{y} = \frac{y}{l_d}, \quad (2.5)$$

$$\tilde{z} = \frac{z}{l_d}, \quad (2.6)$$

wobei die Tilden im Weiteren weggelassen werden. Es ergibt sich damit aus Gl. (2.2)

$$\nabla^2 \rho - \partial_\rho [\rho f(\rho)] + \mu = 0, \quad (2.7)$$

wobei die unskalierten Größen wieder wie die vorherigen umbenannt wurden. Kehren wir nun wieder zu den zwei Phasen zurück, also der bis  $z \rightarrow -\infty$  ausgedehnten flüssigen Phase und der nach  $z \rightarrow \infty$  ausgedehnten Gasphase. Es wird sich herausstellen, dass uns das bereits wichtige Resultate für die spätere Behandlung der Dreiphasengrenze liefert. Die Oberflächenspannung ist definiert als Oberflächenenergie pro ebener Einheitsfläche für zwei bis ins Unendliche ausgedehnte Phasen. Die statische Lösung hängt nur von der Koordinate  $z$  ab, d.h. die  $z$ -Achse bildet die Normale zur ebenen Oberfläche. Damit lautet Gl. (2.7)

$$\rho''(z) - g(\rho) + \mu = 0, \quad (2.8)$$

wobei

$$g(\rho) = \partial_\rho[\rho f(\rho)] \quad (2.9)$$

eingeführt wurde. Als Randbedingungen wird gefordert, dass  $\rho$  für  $z \rightarrow \pm\infty$  gegen  $\rho_g$  bzw.  $\rho_f$  geht. Motiviert aus der klassischen Mechanik, wird die Verzerrungsenergie  $T = \frac{1}{2}(\rho')^2$  eingeführt und man erhält damit

$$\frac{d}{dz}T(\rho') - g(\rho) - \mu = 0. \quad (2.10)$$

Integration dieser Gleichung ergibt, dass die Verzerrungsenergie an jedem Punkt gleich der potentiellen Energie ist

$$\frac{1}{2}(\rho')^2 = \rho f(\rho) + \rho\mu, \quad (2.11)$$

und es kann der Virialsatz angewendet werden, um die Oberflächenspannung

$$\gamma = \int_{\infty}^{-\infty} (\rho')^2 dz = \int_{\rho_g}^{\rho_f} \sqrt{2[\rho f(\rho) - \mu\rho]} d\rho \quad (2.12)$$

zu berechnen. Um auf das eigentliche Problem der Kontaktlinie zurückzukommen, muss das Substrat in die Überlegungen einbezogen werden. Dabei ist eine Modifikation der Dichten am Substrat zu erwarten, welche für das Gas und die Flüssigkeit unterschiedlich sein wird. Die Dichte der Flüssigkeit am Substrat soll mit  $\rho_{sf}$ , die des Gases am Substrat mit  $\rho_{sg}$  bezeichnet werden (siehe dazu Abb. (2.6)).

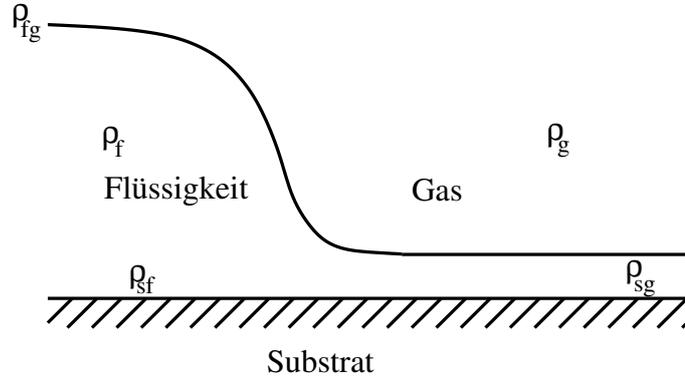


Abbildung 2.6: Darstellung der unterschiedlichen Dichten in der Phase und an den Grenzflächen

Da die Dichten  $\rho_g$  und  $\rho_f$  aus einer Maxwell-Konstruktion gewonnen werden sollen, wird angenommen, dass  $g(\rho)$  in der Nähe des kritischen Punktes eine kubische Funktion in der Abweichung von der kritischen Dichte  $\rho_c$  der Form

$$g(\rho) = \rho - \rho_c - (\rho - \rho_c)^3 \quad (2.13)$$

ist. Es soll jedoch ein System fern vom kritischen Punkt betrachtet werden, weshalb die Form der Funktion  $g(\rho)$  verändert werden muss. Aus diesem Grund wird eine verschobene kubische Funktion der Form

$$g(\rho) = \rho(1 - 2\rho)(1 - \rho) \quad (2.14)$$

eingeführt, welche einer Maxwell Konstruktion bei  $\mu = 0$  entspricht. Der Grenzwert der Dichte der Gasphase ( $\rho_g = 0$ ) wird dabei vernachlässigt und jener der Flüssigkeit auf  $\rho = 1$  gesetzt. Dies liefert für die Funktion  $f(\rho)$

$$f(\rho) = \frac{1}{2}\rho(1 - \rho)^2, \quad (2.15)$$

und damit für die Oberflächenspannungen bei  $\mu = 0$

$$\gamma = \int_0^1 \rho(1 - \rho)d\rho = \frac{1}{6}, \quad (2.16)$$

$$\gamma_{sf} = \int_{\rho_{sf}}^1 \rho(1 - \rho)d\rho = \frac{1}{6}(1 - \rho_{sf})^2(1 + 2\rho_{sf}), \quad (2.17)$$

$$\gamma_{sg} = \int_0^{\rho_{sg}} \rho(1 - \rho)d\rho = \frac{1}{6}\rho_{sg}^2(3 - 2\rho_{sg}). \quad (2.18)$$

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass man die Formel (2.16) auch mit einem Ansatz in Form der Standardfrontlösung

$$\rho_0(z) = \frac{1}{1 + e^z} \quad (2.19)$$

als Dichte erhält. Diese Lösung wird später noch Verwendung finden.

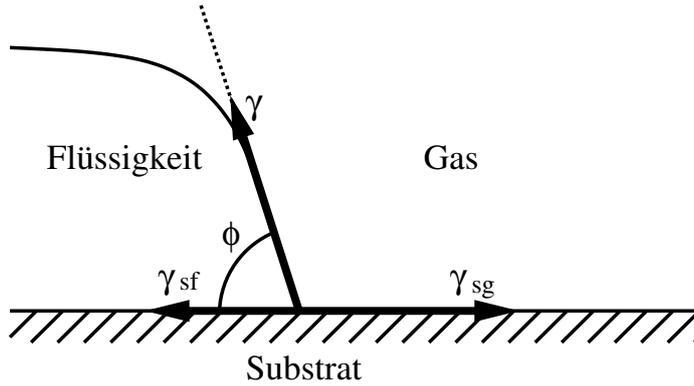


Abbildung 2.7: Skizze zur Erläuterung der Oberflächenspannungen

Gleichungen (2.16) (2.17) und (2.18) lassen sich durch die Young-Laplace Formel

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sf} = \gamma \cos \phi \quad (2.20)$$

mit dem Kontaktwinkel  $\phi$  in Beziehung setzen (siehe Abb. 2.7). Um jedoch den Kontaktwinkel beobachten zu können, muss man genügend weit vom Substrat entfernt sein, d.h. auf einer Skala, die viel größer ist als die Dicke der diffusen Grenzfläche (siehe dazu  $\phi$  in Abb. 2.3). Um die Werte der Dichte am Substrat  $\rho_{sf}$  und  $\rho_{sg}$  zu untersuchen, bietet es sich an, einen kleinen Exkurs auf die mesoskopische Beschreibungsebene zu machen.

### 2.1.3 Mean-Field-Energie

Um eine Motivation für die Dirichletschen Randbedingungen der Dichte am Substrat zu erbringen, wird von einer allgemeinen Darstellung der molekularen Wechselwirkung in Form eines Energiefunktional

$$E = \underbrace{\iint \rho(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X}')V(\mathbf{X} - \mathbf{X}') d^3\mathbf{X} d^3\mathbf{X}'}_{E_{mol}} + \underbrace{\int \rho(\mathbf{X})f_a(\rho)d^3\mathbf{X}}_{E_{ext}} \quad (2.21)$$

ausgegangen. Diese Energie entspricht der freien Energie nach Helmholtz eines molekularen Flüssigkeitssystems, bei dem nur paarweise Wechselwirkungen berücksichtigt und die Struktur der Flüssigkeitmoleküle vernachlässigt wird. Das erste Integral  $E_{mol}$  enthält das Potenzial  $V(\mathbf{X} - \mathbf{X}')$ , welches die Summe aller hier vorkommenden molekularen Paarwechselwirkungen beschreibt. Das zweite Integral  $E_{ext}$  beschreibt äußere Kräfte und enthält  $f_a$ , das äußere Potenzial pro Masse, welches höchstens von der Dichte  $\rho(\mathbf{X})$  abhängt. Der Vektor  $\mathbf{X}$  steht hier für  $(\mathbf{x}, z)$ .

Die im Potential  $V(\mathbf{X} - \mathbf{X}')$  enthaltenen molekularen Wechselwirkungen sind zum Beispiel die elektromagnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkungen in Form der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Auf die konkrete Form der Wechselwirkungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es werden nur einige wenige Voraussetzungen an das Energiefunktional  $E$  gestellt, um ein möglichst allgemeingültiges Minimalmodell zu erhalten.

Von dem Energiefunktional soll gefordert werden, dass das im Integrand enthaltene Volumenpotenzial, analog zu dem im letzten Abschnitt behandelten, zwei Minima besitze und zwar für den Wert der Dichte  $\rho_f$  im Flüssigkeitsinneren und  $\rho_g$  im Gasvolumen für einen genügend großen Abstand von der Grenzfläche.

Weiter wird gefordert, dass sich die Dichteänderung auf einer typischen Längeskala abspielen, die weit jenseits der Reichweite des Potenzials  $V(|\mathbf{X} - \mathbf{X}'|)$  liegt<sup>1</sup>. Damit kann der erste Teil des Energiefunktional (2.21) genähert werden und es wird angenommen, dass das Potenzial, und damit der Integrand für Abstände  $|\mathbf{X} - \mathbf{X}'| > 2R$ , nahezu verschwindet. Dabei stellt  $R$  die charakteristische Reichweite des Potenzials  $V$  dar. Für die weitere Betrachtung werden Relativ- und Schwerpunktskoordinaten eingeführt:

$$\mathbf{s} = \mathbf{X} - \mathbf{X}' \quad \text{und} \quad (2.22)$$

$$\xi = (\mathbf{X} + \mathbf{X}')/2 \quad (2.23)$$

---

<sup>1</sup>Dies stellt eine gute Näherung für die Phasengrenze flüssig/gasförmig dar, gilt aber nicht mehr in der Nähe des Substrats

Da das Integral nur für Abstände  $|\mathbf{X} - \mathbf{X}'| < 2R$  einen von Null verschiedenen Wert hat, kann das Doppelintegral über das Volumen ersetzt werden, indem die Wechselwirkungsenergie in einer Kugel mit Mittelpunkt  $\xi$  und Radius  $R$  mit den Dichten  $\rho(\xi + \mathbf{s})$  und  $\rho(\xi - \mathbf{s})$  berechnet wird. Die Koordinate  $s$  läuft dabei über das ganze Kugelvolumen. Das Ergebnis wird dann über alle  $\xi$  aufintegriert. Außerdem werden die Dichten in der Form

$$\rho(\mathbf{X}) = \rho(\xi) + \frac{\mathbf{s}}{2} \nabla \rho(\xi) + O(|s|^2), \quad (2.24)$$

$$\rho(\mathbf{X}') = \rho(\xi) - \frac{\mathbf{s}}{2} \nabla \rho(\xi) + O(|s|^2). \quad (2.25)$$

entwickelt, wobei alle Terme ab der zweiten Ordnung in  $|s|$  vernachlässigt werden. Das Integral  $E_{mol}$  vereinfacht sich somit zu

$$E_{mol} \approx \int \left[ \rho(\xi)^2 \int 2V(|\mathbf{s}|) d^3 \mathbf{s} + |\nabla \rho(\xi)|^2 \int \frac{s^2}{2} V(|\mathbf{s}|) d^3 \mathbf{s} \right] d^3 \xi. \quad (2.26)$$

Wie leicht zu erkennen ist, ähnelt die Struktur bereits der des früheren Funktionals (2.1). Zur Auswertung der noch verbleibenden Integrale, welche  $V(|\mathbf{s}|)$  enthalten, muss ein Abschneideradius eingeführt werden, um Divergenzen zu vermeiden. Dies erhält man aus der üblichen Hartkugelnäherung. Eine exakter Herleitung des Energiefunktionals erfordert genaue Kenntnis der zugrundeliegenden molekularen Wechselwirkungen und erweist sich in den meisten Fällen als sehr komplex, so dass die Berechnung nur numerisch möglich ist. Gleichung (2.1) stellt eine der einfachsten Formen dieser Energie dar und besitzt einen eher phänomenologischen Charakter.

Die eben gemachten Näherungen gelten nicht mehr, wenn sich die Dichten über die Länge  $R$  signifikant ändern, wie es sich in der Nähe des Substrats erwarten lässt.

#### 2.1.4 Randbedingungen der Dichte am Substrat

Für Abstände im Bereich der Reichweite des Potentials  $V(\mathbf{X} - \mathbf{X}')$  zum Substrat ist zu erwarten, dass das Energiefunktional modifiziert werden muss. Dazu soll als Beispiel das Lenard-Jones Potential, welches genähert als

$V \propto (\mathbf{X} - \mathbf{X}')^{-6}$  mit einem Abschneideradius  $d_0$  (harte Kugeln) für kleine Abstände beschrieben werden kann, betrachtet werden. In diesem Fall divergiert das Energiefunktional mit dem Abstand  $z$  vom Substrat wie  $z^{-3}$ . Diesen divergierenden Anteil der Energie werde als Oberflächenenergie am Substrat gedeutet, welche zu minimieren ist, um die Dichte  $\rho_s$  am Substrat zu erhalten.

Es wird angenommen, dass das Energiefunktional, wie oben postuliert, die beiden Minima  $\rho_f$  inmitten der Flüssigkeit und  $\rho_g$  inmitten des Gases hat. Damit liegt es nahe, dass es ebenfalls zwei Oberflächendichten,  $\rho_{sf}$  und  $\rho_{sg}$  gibt, welche die Oberflächenenergie am Substrat minimieren. Auch wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sich diese Dichtewerte von den Volumenwerten unterscheiden.

Die Oberfläche des Substrats befinde sich bei  $z = 0$ , also identisch mit der  $x$ - $y$  Ebene. Es wird davon ausgegangen, dass eine Benetzung entsprechend Abb. 2.6 vorliegt, wobei man sich die Anordnung senkrecht zur Bildebene in  $y$ -Richtung fortgesetzt denken muss. Für die Dichte am Substrat weit links im Bereich, wo die Flüssigkeit das Substrat berührt, erhält man damit  $\rho_{sf}$ , weit rechts, wo das Gas das Substrat berührt,  $\rho_{sg}$ . Im Bereich dazwischen folgt aus der Eindeutigkeit der Oberflächendichte, dass  $\rho$  kontinuierlich über  $\rho_{sf} \geq \rho \geq \rho_{sg}$  variieren muss. Diese Dichteverteilung am Substrat stellen dann Dirichletsche Randbedingungen für  $\rho$  bei  $z=0$  dar.

Wie weiter gezeigt werden kann [57], führt die Annahme zweier unterschiedlicher minimierender Oberflächendichten zu unnatürlichen oder sogar unphysikalischen Lösungen, und es bietet sich an, eine einheitliche Oberflächendichte am Substrat  $\rho_s$  zu fordern. Im Folgenden soll untersucht werden, welche Auswirkungen diese Annahme auf das System hat.

### 2.1.5 Dichteverteilung am Substrat

Um die Dichteverteilung am Substrat zu untersuchen, erweist es sich der Einfachheit halber als hilfreich, die beiden Oberflächen als parallel anzunehmen, da dies die Rechnung stark vereinfacht. Das Substrat befinde sich bei  $z = 0$

und die diffuse Oberfläche bei  $z = h$ . Die Dichteverteilung  $\rho(z)$  lässt sich aus Formel (2.7) in dieser eindimensionalen Näherung berechnen. Es wird dabei die kubische Form (2.14) für  $g(\rho)$  verwendet. Als Randbedingung am Substrat wird  $\rho(0) = \rho_s = 1 - a$  gewählt, wobei  $a \ll 1$  sein soll. Die Dichte am Substrat unterscheidet sich nur gering von der Dichte im Flüssigkeitsvolumen  $\rho_f = 1$ . Da sich die Lösung von Gl. (2.7) nicht analytisch berechnen lässt, wird als genäherte Lösung eine um die Höhe  $h$  zentrierte Standardfront (2.19)  $\rho_0(z - h)$  angesetzt, welche mit einer Störung proportional zu  $a$  versehen wird:

$$\rho(z) = \rho_0(z - h) + a\rho_1(z, h) + \dots \quad (2.27)$$

Damit die Standardfront als Näherung in nullter Ordnung ausreicht, muss gefordert werden, dass  $\rho_0(-h)$  genügend nahe am Wert 1 liegt, um die Randbedingungen zu erfüllen. Dies liefert, dass  $h > \ln(1/a)$  gelten muss. Es soll zunächst von  $\mu = 0$  ausgegangen werden. In erster Ordnung ergibt sich

$$\rho_1''(z) + g'(\rho_0)\rho_1 = 0, \quad (2.28)$$

mit der Randbedingung

$$\rho_1(0) = -1 + a^{-1}[1 - \rho_0(-h)] \approx -1 + \Psi, \quad (2.29)$$

wobei  $\Psi = a^{-1}e^{-h} \leq 1$  sei. Die Lösung in erster Ordnung ist aufgrund des exponentiellen Abfalls der Wechselwirkung mit dem Substrat in Wirklichkeit von höherer Ordnung, jedoch nicht für Abstände  $O(\ln(a^{-1}))$  vom Substrat, wo  $\rho_0$  fast Eins ist. In diesem Intervall kann Gl. (2.28) mit der Gleichung

$$\rho_1''(z) - \rho_1 = 0, \quad (2.30)$$

mit konstanten Koeffizienten genähert werden. Für die für  $z \rightarrow \infty$  abfallende Lösung ergibt sich

$$\rho_1(z) = -e^{-z}(1 - \Psi) \quad (2.31)$$

und damit für die gesamte Lösung in erster Ordnung zu

$$\rho_a = \rho_0 + a\rho_1 = (1 + e^{z-h})^{-1} - e^{-z}(a - e^{-h}). \quad (2.32)$$

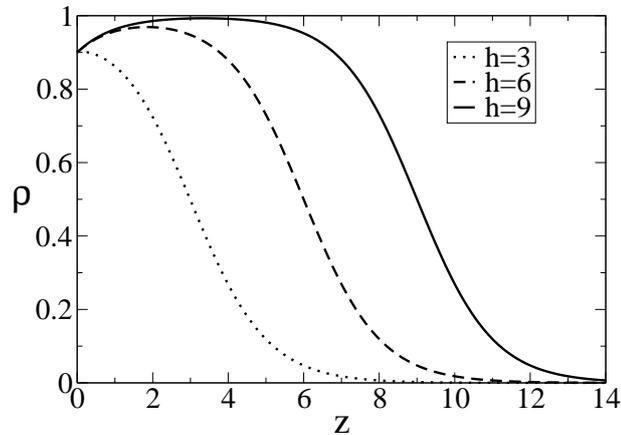


Abbildung 2.8: Dichteverteilung am Substrat für  $h = 3, 6, 9$  und  $a = 0.1$ .

Für  $a > 0$  und  $h > \ln(2/a)$  besitzt die Lösung ein Maximum bei  $z = \frac{1}{2} \ln(a e^h - 1) > 0$  (siehe Abb. 2.8).

Diejenigen Dichteprofile, welche ein Maximum besitzen, werden als Flüssigkeitsschicht gedeutet, welche zwischen Gas und Substrat eingequetscht sind, Dichteprofile ohne Maximum, deren Dichte am Substrat erhöht ist, hingegen als Gas. Hierauf beruhend, werden im Weiteren die Stellen auf der  $x$ - $y$ -Ebene, wo das darüberliegende Dichteprofil ein Maximum besitzt, als *benetzt* und die wo kein Maximum vorliegt, als *unbenetzt* bezeichnet.

Um die gewählten Näherungen rechtfertigen zu können, muss gefordert werden, dass  $h > \ln(1/a)$  ist. Dies soll von nun an angenommen werden. Die Lösung bleibt auch für  $a < 0$  gültig, d.h. wenn die Dichte am Substrat für die Flüssigkeit erhöht ist. Das Maximum wird dann jedoch durch ein Plateau ersetzt, aber die Interpretation bleibt dieselbe. Nur für den Fall  $a = 0$  liegt eine Entartung der beiden Dichteprofile vor und die Lösung ist eine Standardfront, deren Zentrum ins Unendliche verschoben ist.

Es muss erwähnt werden, dass nichtmonotone Dichteprofile instabil sind. Da der Einfluss des Substrats jedoch exponentiell mit  $z$  abnimmt, kann die Dynamik praktisch als eingefroren betrachtet werden. Dies liegt daran, dass

der Abstand des Substrats zur Phasengrenze flüssig-gasförmig im Vergleich zur Dicke der diffusen Grenzfläche sehr groß ist. Ferner ist die Dynamik an der diffusen Grenze um Größenordnungen schneller als die am Substrat. Mit den neugewonnenen Randbedingung  $\rho_{fs} = \rho_{sg} = 1 - a$  ergibt sich mit der Young-Laplace Formel (2.20) für den Kontaktwinkel die Relation

$$\phi = 2\sqrt{3}a, \quad (2.33)$$

welche später für die Skalierung des Systems Verwendung findet.

### 2.1.6 Chemisches Potenzial im Gleichgewicht

Eine stabile Lösung mit einem bestimmten  $h$  existiert nur für einen ganz bestimmten Wert des chemischen Potenzials  $\mu$ . Dieser Zusammenhang soll in diesem Abschnitt hergeleitet werden.

Man erhält die gesuchte Bedingung über die Lösbarkeitsbedingung der Gleichung erster Ordnung. Dazu wird zunächst von einer allgemeinen inhomogenen Gleichung erster Ordnung der Form

$$\hat{L}\rho_1 + I(z) = 0 \quad (2.34)$$

ausgegangen, wobei  $I(z)$  eine inhomogene Funktion von  $z$  sein soll. Der lineare Operator  $\hat{L}$  sei gegeben durch

$$\hat{L} = \frac{d^2}{dz^2} + g'(\rho_0). \quad (2.35)$$

Im Falle, dass Gl. (2.34) auf dem Intervall  $-\infty \leq z \leq \infty$  definiert ist, versteht man unter der Lösbarkeitsbedingung, dass der inhomogene Anteil  $I(z)$  orthogonal zur Eigenfunktionen des linearen Operators  $\hat{L}$  zum Eigenwert 0 sein muss. Die Eigenfunktion von  $\hat{L}$  zum Eigenwert 0 ergibt sich im betrachteten Fall direkt aus der Translationssymmetrie des Problems in  $z$ -Richtung, zu  $\frac{d}{dz}\rho_0(z)$ . Damit lässt sich die Lösbarkeitsbedingung schreiben als:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0'(z)I(z)dz = 0. \quad (2.36)$$

Da das Problem jedoch nur im Intervall  $0 \leq z \leq \infty$  definiert ist, ist die Translationssymmetrie in  $z$ -Richtung gebrochen. Deshalb muss eine etwas andere Methode gefunden werden, um eine neue Art von Lösbarkeitsbedingung für halbunendliche Gebiete zu gewinnen. Dazu wird die von PISMEN in [56] entwickelte *Methode der asymptotischen Anpassung* verwendet. Ähnlich wie in Gl. (2.36) wird das Integral der verschobenen Eigenfunktion  $\rho_0$  mit dem inhomogenen Anteil gebildet. Die untere Grenze der Integration soll dabei jedoch die Stelle  $z = z_0 > 0$  sein, an der  $\rho$  vom asymptotischen Wert  $\rho = 1$  höchstens von  $O(a)$  abweicht. Gleichung (2.36) lässt sich schreiben als

$$\begin{aligned} \int_{z_0}^{\infty} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} I(z) dz &= - \int_{-\infty}^{z_0} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} I(z) dz \\ &= + \int_{-\infty}^{z_0} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} \hat{L}\rho_1(z) dz \\ &= + \int_{-\infty}^{z_0} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} \left( \frac{d^2\rho_1(z)}{dz^2} + g'(\rho_0)\rho_1(z) \right) dz. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Im weiteren Verlauf der Rechnung wird der linke Term auf der rechten Seite zweimal partiell integriert und angenommen, dass die Stammfunktionen bei  $z = -\infty$  verschwinden. Verwenden von  $\rho_0''' - g'(\rho_0)\rho_0' = 0$ , welches aus der Bestimmungsgleichung für  $\rho_0$  folgt, liefert dann schließlich

$$\int_{z_0}^{\infty} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} I(z) dz = \left[ \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} \frac{d\rho_1(z)}{dz} - \frac{d^2\rho_0(z-h)}{dz^2} \rho_1(z) \right]_{z=z_0}. \quad (2.38)$$

Diese neue Lösbarkeitsbedingung enthält nun die Randterme, die gesondert betrachtet werden müssen. Der Randwert für  $\rho_1'(z)$  ergibt sich durch Lösen der Gl. (2.34) im Intervall  $0 \leq z \leq z_0$ , in dem diese Gleichung auf die Gleichung konstanter Koeffizienten (2.30) mit der Inhomogenität  $I(z)$  reduziert werden kann. Die Lösung lässt sich ausdrücken als

$$\rho_1(z) = \rho_1^{(h)}(z) + \int_0^z G(z-\xi) I(\xi) d\xi, \quad (2.39)$$

wobei der homogene Anteil der Lösung  $\rho_1^{(h)}$  durch Gl. (2.31) gegeben ist. Der inhomogene Anteil, welcher die Greensche Funktion  $G(z-\xi)$  zur Gl. (2.30)

enthält, kann für gewisse Inhomogenitäten  $I(z)$  vernachlässigt und die untere Integrationsgrenze nach  $\infty$  verschoben werden, ohne dabei einen signifikanten Fehler zu machen.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Inhomogenität ein konstantes chemische Potenzial ( $I = \mu_c$ ) ist, welches die Frontlösung bei einer Höhe  $z = h$  im Gleichgewicht hält. Die Integration der linken Seite von Gl. (2.38) ergibt dann

$$\int_{z_0}^{\infty} \frac{d\rho_0(z-h)}{dz} I(z) dz = \mu_c [\rho_0(\infty) - \rho_0(z_0)] = -\mu_c + O(a), \quad (2.40)$$

wobei im letzten Schritt vorausgesetzt wurde, dass die untere Integrationsgrenze nach  $-\infty$  verschoben werden kann und  $\rho_0(z_0) = 1 - O(a)$  ist. Um den führenden Term zu erhalten, reicht es aus, den 1. Term von Gl. (2.39) in die rechte Seite von (2.38) einzusetzen. Dies liefert

$$\mu_c \equiv a^2 M(h) = 2a^2 \Psi(1 - \Psi) = 2e^{-h}(a - e^{-h}). \quad (2.41)$$

Es zeigt sich, dass das erhaltene chemische Potenzial  $\mu_c$  von der Ordnung  $O(a^2)$  ist. Dies liegt in dem schnellen Abfall der molekularen Wechselwirkungen begründet. Für  $a > 0$  weist das Maximum bei  $h = \ln(2/a)$  auf den Wechsel von monotonem zu nichtmonotonem Dichteprofil hin, dieses Maximum stellt den kritischen Wert für die Keimbildung eines dicken Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat dar. Das chemische Potenzial muss das Volumenpotenzial etwas in Richtung der Flüssigkeit kippen. Für  $a < 0$  ist das Gegenteil der Fall und das Kippen erfolgt hier zu Gunsten des Gases, um das Höhenprofil stationär zu halten.

Das Resultat dieses Abschnitts soll nun dazu dienen, die Energiekorrektur  $\tilde{E}$  für das Problem zu bestimmen. Dazu wird der letzte Term im Energiefunktional (2.1) betrachtet, der das chemische Potenzial enthält. Ersetzen von  $\rho(z)$  durch  $\rho_0(z-h)$  und die Annahme, dass das Integral über den Energieterm extremal in Bezug auf  $h$  ist, ergibt für die Ableitung des Energieanteils  $\tilde{E}$  nach  $h$

$$\frac{d\tilde{E}}{dh} = -M \int_0^{\infty} \rho'_0(z-h) dz = M + O(a). \quad (2.42)$$

### 2.1.7 Kopplung an die Hydrodynamik

Es wird nun eine schwache Abhängigkeit der Höhe  $h$  und somit auch von  $\rho$  und  $L$  von den horizontalen Ortskoordinaten  $x$  und  $y$  angenommen. Dazu ist es nötig einige Überlegungen anzustellen, um im Bereich der Größenordnungen der Näherungen zu bleiben. Zunächst wird ein Kleinheitsparameter  $a^2$  eingeführt, welcher mit der Ordnung des chemischen Potentials übereinstimmt. Das natürliche Skalenverhältnis zwischen  $z$ - und  $x$ - $y$ -Richtung ist durch den Kontaktwinkel  $\phi$ , der von der Ordnung  $a$  ist, gegeben. Um die anderen Skalierungen zu erhalten, werden die hydrodynamischen Gleichungen betrachtet.

Da weder der Integrand der Freien Energie (2.21) nach Helmholtz, noch die Gesamtmasse direkt von der Ortskoordinate abhängen, folgt aus dem *Noether-Theorem* [24] die Existenz eines entsprechenden Erhaltungsgesetzes

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad (2.43)$$

wobei der Tensor zweiter Stufe  $\mathbf{T}$  gegeben ist durch

$$\mathbf{T} = L\mathbf{I} - \nabla\rho \otimes \partial L / \partial \nabla\rho \quad (2.44)$$

mit  $L$  aus Gl. (2.1) und der Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$ . Der Tensor  $\mathbf{T}$  stellt eine verallgemeinerte Form des Kapilaritätstensor

$$\mathbf{T}_K = \left( \rho \nabla\rho + \frac{1}{2} |\nabla\rho|^2 \right) \mathbf{I} - \nabla\rho \otimes \nabla\rho \quad (2.45)$$

nach KORTEWEG [43] dar [4, 20, 2, 1]. Mit Hilfe der Euler-Lagrange-Gleichung (2.2) wird zunächst  $\mu$  in Gl. (2.44) eliminiert und es folgt

$$\mathbf{T} = \left( \frac{1}{2} K |\nabla\rho|^2 + K\rho\Delta\rho - p \right) \mathbf{I} - K \nabla\rho \otimes \nabla\rho, \quad (2.46)$$

mit dem hydrodynamischen Druck, der als  $p = \rho^2 f'(\rho)$  definiert ist. Unter Vernachlässigung der Anfangseffekte und der Annahme einer langsamen, schleichenden Bewegung, können die Trägheitsterme in der Navier-Stokes-Gleichung (C.6) vernachlässigt werden. Dies erlaubt es, den Fluss durch die Stokes-Gleichung zu beschreiben:

$$\nabla \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{S}) + \mathbf{F} = 0, \quad (2.47)$$

wobei  $\mathbf{F}$  eine äußere Kraft ist, die sich aus einem Potenzial nach  $\mathbf{F} = -\nabla V$  ableiten lässt. Für den viskosen Spannungstensor  $\mathbf{S}$  [44] ergibt sich

$$S_{jk} = \eta(\partial_j v_k + \partial_k v_j) + (\zeta - \frac{2}{3}\eta)\delta_{ik}\nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (2.48)$$

Dabei ist  $v_k$  die  $k$ -te Komponente der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  die dynamischen Viskositäten und  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Delta. Das Gleichungssystem wird durch die Kontinuitätsgleichung

$$\rho_t + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.49)$$

geschlossen. Einsetzen von Gl. (2.44) in die Stokes Gleichung (2.47) liefert

$$-\nabla(p + V) + K\rho\nabla\Delta\rho + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0 \quad (2.50)$$

oder mit dem chemischen Potenzial anstelle des Drucks

$$-\nabla V - \rho\nabla\mu + \nabla \cdot (\eta\nabla\mathbf{v}) + \nabla[(\zeta + \frac{1}{3}\eta)\nabla \cdot \mathbf{v}] = 0. \quad (2.51)$$

Es wird weiter angenommen, dass die mittlere Schichtdicke des Films  $h_0$  sehr klein ist gegenüber der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda$ , einer Störung der glatten Oberfläche des Flüssigkeitsfilms. Damit folgt, dass die horizontalen Ableitungen von der Größenordnung des Kontaktwinkels  $O(a)$  sind (siehe Gl.(2.33)) unter der Voraussetzung, dass die Ableitung  $\partial_z$  von  $O(1)$  ist. Einsetzen von  $\rho_0$  in die Kontinuitätsgleichung (2.49) ergibt

$$\frac{\partial\rho_0}{\partial z} \left( -\frac{\partial h}{\partial t} + v_z - v_x \frac{\partial h}{\partial x} - v_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) = \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (2.52)$$

wobei die linken zwei Terme in der Klammer identisch Null, die Randbedingung an der Oberfläche für eine scharfe Phasengrenze wären. Sehen wir uns die Ordnungen in dieser Gleichung an. Es ergibt sich, dass  $O(v_z)/O(v_{x,y}) = O(a)$  sein muss. Zusammen mit Gl. (2.51) ergibt sich, dass  $v_z = O(a^4)$  und  $v_{x,y} = O(a^3)$  ist.

Die  $x$ - $y$ -Abhängigkeit in der Dichte äußert sich darin, dass in Gl. (2.34) der Term  $\Delta^{(2)}\rho = \rho_{xx} + \rho_{yy}$  hinzukommt. In Ordnung  $a^2$  ist nur  $\rho_0(z - h(x, y, t))$  zu betrachten und es folgt

$$\Delta^{(2)}\rho = -\rho_0'(z - h)(\Delta^{(2)}h) + \rho_0''(z - h)(\nabla^{(2)}h)^2, \quad (2.53)$$

wobei  $\nabla^{(2)} = (\partial_x, \partial_y)$  ist. Dies wird in die Lösbarkeitsbedingung (2.38) als zusätzliche Inhomogenität eingesetzt und man erhält in führender Ordnung

$$-\left(h_{yy} \int_{-\infty}^{\infty} [\rho'_o(z)]^2 dy + h_{xx} \int_{-\infty}^{\infty} [\rho'_o(z)]^2 dx\right) = -\gamma(h_{xx} + h_{yy}), \quad (2.54)$$

wobei die Terme  $h_x^2$  und  $h_y^2$  aus Symmetriegründen wegfallen.

Im Weiteren soll die Gravitation als äußere Kraft in  $z$ -Richtung mitberücksichtigt werden. Dazu wird Gleichung (2.51) betrachtet. Um die Höhe  $h$  im Gleichgewicht zu halten, ist nun  $\mu = \mu_0 - gz$  ausschlaggebend und nicht mehr einfach  $\mu_0$ . Es wird angenommen, dass die Gravitation von derselben Größenordnung ist, wie das übrige chemische Potenzial, welches durch Einführen von  $G = g/a^2$  über  $\mu = \mu_0 - a^2 G z$  verdeutlicht werden soll. Die Gravitation liefert in der Lösbarkeitsbedingung den Beitrag

$$-G \int_0^{\infty} z \rho'_o(z - h) dz \approx Gh. \quad (2.55)$$

Somit ergibt sich für das hydrostatische chemische Potenzial

$$\mu = \varepsilon[M(h) - \gamma \tilde{\Delta}^{(2)} h + G(h - z)], \quad (2.56)$$

wobei  $\tilde{\Delta}^{(2)}$  die Skalierung der Ortskoordinaten  $x$  und  $y$  enthält. Die Funktion  $M(h)$  ergibt sich aus Gl. (2.41) zu

$$M(h) = \frac{2}{a} e^{-h} \left(1 - \frac{1}{a} e^{-h}\right). \quad (2.57)$$

### 2.1.8 Die Schmiermittelnäherung

Für eine dünne Flüssigkeits- oder Gasschicht erhöhter Dichte folgt, nach der Ordnungsbetrachtung von oben, für kleine Parameter  $a$

$$v_x, v_y = O(a^3) \gg v_z = O(a^4) \quad (2.58)$$

sowie

$$\partial_x, \partial_y = O(a) \ll \partial_z = O(1) \quad (2.59)$$

und damit die Hierarchie

$$\partial_z v_{x,y} = O(a^3) \gg \partial_{x,y} v_{x,y}, \partial_z v_z = O(a^4) \gg \partial_{x,y} v_z = O(a^5). \quad (2.60)$$

Unter Berücksichtigung dieser Bedingung liefert Gl. (2.51) in führender Ordnung

$$\rho_0(z-h)\partial_x P = \partial_z(\eta\partial_z v_x), \quad (2.61)$$

$$\rho_0(z-h)\partial_y P = \partial_z(\eta\partial_z v_y), \quad (2.62)$$

$$\rho_0(z-h)\partial_z P = \rho_0(z-h)G. \quad (2.63)$$

Dabei kann der letzte Term in (2.51) in dieser Ordnung für die  $x$ - und  $y$ -Komponente der Gleichung vernachlässigt werden und für die  $z$ -Komponente sogar alle von Geschwindigkeitsgradienten abhängigen Größen. Es soll weiter angenommen werden, dass  $\eta$  konstant ist. Der effektive Druck  $P$  ergibt sich aus dem hydrostatischen chemischen Potenzial  $\mu$  zu

$$P = a^2 \left[ M(h) - \gamma\tilde{\Delta}^{(2)}h + G(h-z) \right]. \quad (2.64)$$

Das Gleichungssystem (2.61) und (2.62) bildet die von SOMMERFELD [80] eingeführte Schmiermittelnäherung, welche die Bewegung eines dünnen Flüssigkeitsfilms mit geringer Dickenänderung beschreibt. Letztendlich enthält die Gleichung nur  $\rho_0$ , die um  $z = h$  zentrierte Frontlösung für die Dichte. Zur Lösung der Gleichung werden noch zusätzliche Randbedingungen benötigt.

### 2.1.9 Bewegungsgleichung der Oberfläche

Ausgangspunkt der Betrachtungen sei ein glattes, steifes und undurchdringliches Substrat an dessen Oberfläche  $z = 0$  die Flüssigkeit haftet (*no slip* Randbedingung).

Auf diesem festen Rand verschwinden somit alle Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes  $v_i$

$$v_i|_{z=0} = 0. \quad (2.65)$$

Damit können Gl. (2.61) und (2.62) integriert werden und es ergibt sich

$$v_x(z) = \eta^{-1} \partial_x P \psi(z; h), \quad (2.66)$$

$$v_y(z) = \eta^{-1} \partial_y P \psi(z; h), \quad (2.67)$$

dabei ist  $\psi(z; h)$  eine Funktion, die noch von  $\eta$  und  $\rho_0$  abhängt. Diese Funktion unterscheidet sich nur wenig von der Standardschmiermittelnäherung

$$\psi = z(h - \frac{1}{2}z), \quad (2.68)$$

welche man für den inkompressiblen Poiseuille-Strom in einer Schicht der Dicke  $h$  mit freien Randbedingungen erhält. Deshalb soll im Weiteren diese Lösung verwendet werden, um die Rechnung nicht unnötig zu verkomplizieren. Dies impliziert indirekt, dass  $\eta$  genähert konstant angenommen wird. Die Annahme lässt sich damit rechtfertigen, dass die wesentlichen Beiträge zum Strom aus dem unteren Bereich für  $z$  zwischen  $a$  und einem Wert, der nur geringfügig größer als  $h$  ist, stammen. Einsetzen der Standardfrontlösung  $\rho_0$ , sowie (2.66) und (2.67) in die Kontinuitätsgleichung (2.52) und Integration von  $z = 0$  bis  $z = \infty$  liefert mit Hilfe von

$$\int_0^\infty \rho_t dz = -h_t \int_0^\infty \rho'_0(z) dz = h_t + O(a^4) \quad (2.69)$$

und

$$\int_0^\infty \partial_z(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.70)$$

schließlich

$$h_t = \eta^{-1} \nabla^{(2)} [Q(h) \nabla^{(2)} P]. \quad (2.71)$$

Wobei die Mobilität  $Q(h)$  gegeben ist durch

$$Q(h) = - \int_0^\infty \rho_0(z-h) \psi(z, h) dz. \quad (2.72)$$

In [57] wird gezeigt, dass  $Q(h)$  durch die entsprechende Funktion für das scharfe Grenzflächenmodell  $Q_0(h) = \frac{1}{3}h^3$  approximiert werden kann, da die Abweichungen nur für sehr kleine  $h$  signifikant werden, jedoch  $h > \ln(1/a)$  vorausgesetzt wurde.

Damit lautet die Bewegungsgleichung für die Oberfläche  $h(x, y, t)$  im Diffusen-Grenzflächen-Modell

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} (Q(h) \{ \nabla^{(2)} [\gamma \Delta^{(2)} h - \partial_h f(h)] \}) \quad (2.73)$$

mit

$$Q(h) = h^3/3\eta \quad (2.74)$$

und

$$\partial_h f(h) = a^2 [M(h) + Gh]. \quad (2.75)$$

### 2.1.10 Skalierung

Die Evolutionsgleichung (2.73) soll nun auf dimensionslose Größen überführt werden. Dazu werden die Skalierungen

$$\begin{aligned} t &= \tilde{t} = \frac{3\eta\gamma}{a^4 l_d} \tilde{t} \\ x &= l_d \tilde{x} = \frac{\sqrt{l_d \gamma}}{a} \tilde{x} \\ y &= l_d \tilde{y} = \frac{\sqrt{l_d \gamma}}{a} \tilde{y} \\ h &= l_d \tilde{h} = l_d \tilde{h}, \end{aligned}$$

verwendet, wobei man sich die Gleichungen (2.73-2.75) in Einheiten von  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{y}$ ,  $\tilde{h}$  und  $\tilde{t}$  vorstellen muss. Um eine gesamte Darstellung der Skalierungen zu erhalten, sind hier die physikalischen Größen  $x$ ,  $y$ ,  $h$  und  $t$  nochmals dargestellt. Im Folgenden werden die Doppeltilden weggelassen. Dies liefert die Evolutionsgleichung der Schichtdicke  $h$  zu

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} \{ h^3 \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - M(h, a) - Gh] \}, \quad (2.76)$$

wobei

$$G = \frac{\rho_f g l_d}{a^2} \quad (2.77)$$

in unskalierten Einheiten ist. Es wurde hier wieder  $\rho_f$ , die Dichte der Flüssigkeit berücksichtigt, um die physikalische Bedeutung von  $G$  hervorzuheben.

Die Konstante  $a$  in  $M(h, a)$  kann durch eine Transformation  $h^* = h + \ln a$  in den Mobilitätsfaktor  $Q(h)$  übertragen werden. Dies bietet sich an, da die stationären Lösungen der Gl. (2.73) damit von  $a$  unabhängig werden.

Nach Weglassen des Sterns ergibt sich für  $M(h)$

$$M(h) = 2e^{-h} (1 - e^{-h}) \quad (2.78)$$

und für die Evolutionsgleichung

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} \{ (h - \ln a)^3 \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - \partial_h f(h)] \} \quad (2.79)$$

mit

$$\partial_h f(h) = M(h) + Gh. \quad (2.80)$$

Im Folgenden wird die Abkürzung  $\partial_h f(h)$  beibehalten und nur falls notwendig, die konkrete Form in Gl. (2.80) verwendet. Dies bietet sich an, da sich einige der Resultate direkt auf andere Formen von  $\partial_h f(h)$  übertragen lassen [77, 76, 75, 74, 70, 71]. In diesem Zusammenhang soll daran erinnert werden, dass  $\Pi = -M(h)$  der entsprechende Trennungsdruck in unserem Modell ist.

## 2.2 Allgemeine Eigenschaften der Evolutionsgleichung

Die Gl. (2.79) für die Evolution der Oberfläche  $h(\mathbf{x}, t)$  ist von ihrer Struktur her ähnlich der Cahn-Hilliard Gleichung, welche das spinodale Entmischen von binären Mischungen beschreibt [16].

In Analogie dazu bezeichnet man das Aufreissen eines glatten Films aufgrund von Oberflächeninstabilitäten in benetzte und unbenetzte Bereiche als *Spinodales Entnetzen* [50]. Im Gegensatz zur Cahn-Hilliard-Gleichung besitzt Gl. (2.79) jedoch eine kompliziertere Form, so dass man weitgehend auf die numerische Untersuchung ihrer Eigenschaften angewiesen ist. Einige dieser Eigenschaften folgen aus den analytischen Resultaten aus Arbeiten zur Cahn-Hilliard-Gleichung [54, 53], weisen jedoch den einen oder anderen Unterschied

auf.

Zunächst wird die lineare Stabilität glatter Filme der Dicke  $\bar{h}$  betrachtet, welches die lokalen Stabilitätsgrenzen liefern wird. Anschließend wird die globale Stabilität untersucht. Das führt zu stationären Lösungen, welche die Form räumlich getrennter, benetzter und unbenetzter Bereiche besitzen. Die stationären Lösungen von (2.79) sind von der Wahl der Randbedingungen abhängig, so dass auf diese zunächst eingegangen wird.

### 2.2.1 Randbedingungen

Zur Lösung der Gl. (2.79) werden zwei unterschiedliche Randbedingungen betrachtet. Zum einen periodische mit den Seitenlängen  $L_x$  und  $L_y$ , zum anderen die eines glatten Films im Unendlichen. Die Evolutionsgleichung (2.86) lässt sich als Divergenz eines Stromes  $\mathbf{J}$

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} \mathbf{J}(h) \quad (2.81)$$

schreiben, wobei der Strom gegeben ist als

$$\mathbf{J} = \{(h - \ln a)^3 \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - \partial_h f(h)]\}. \quad (2.82)$$

Mit den Randbedingungen folgt dann die Volumenerhaltung zu

$$\begin{aligned} \partial_t V &= \partial_t \iint h \, dx dy = \iint \partial_t h \, dx dy \\ &= \iint \nabla^{(2)} \mathbf{J} \, dx dy = \int_{\Omega} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n}|_{\Omega} d\Omega = 0, \end{aligned} \quad (2.83)$$

wobei  $\mathbf{n}$  der Normalenvektor des Randes  $\Omega$  darstellt, welcher nach aussen zeigt. Beim zweiten Gleichheitszeichen wurde vorausgesetzt, dass die Integrationsgrenzen zeitunabhängig sind und beim Letzten, dass die Ränder periodisch sind, oder der Strom im Unendlichen verschwindet. Die gewählten Randbedingungen sind damit mit der Volumenerhaltung vereinbar.

### 2.2.2 Lyapunov-Funktional

Die Evolutionsgleichung (2.73) lässt sich aus der Variation eines Lyapunov-Funktional der Form

$$F(h) = \iint \left[ \frac{1}{2} (\nabla^{(2)} h)^2 + f(h) \right] dx dy \quad (2.84)$$

herleiten, wobei

$$f(h) = -e^{-h} (2 - e^{-h}) + \frac{1}{2} G h^2 \quad (2.85)$$

ist. Die Evolutionsgleichung (2.79) lässt sich damit schreiben als

$$\partial_t h = \nabla^{(2)} \left( Q(h) \nabla^{(2)} \frac{\delta F}{\delta h} \right), \quad (2.86)$$

wobei  $\delta/\delta h$  die Funktionalableitung ist. Damit  $F$  auch ein Lyapunov-Funktional darstellt, muss  $dF/dt < 0$  sein. Multiplikation von Gl. (2.86) mit  $\delta F/\delta h$  und Integration über  $dx dy$  ergibt nach partieller Integration

$$\frac{dF}{dt} = - \iint Q(h) \left( \nabla^{(2)} \frac{\delta F}{\delta h} \right)^2 dx dy, \quad (2.87)$$

was wegen  $Q(h) > 0$  immer negativ ist. Das Integral  $F$  soll im Weiteren als "Energie" und  $f(h)$  als die freie Gibbsche Energie bezeichnet werden. Damit lässt sich die absolute Stabilität stationärer Lösungen untersuchen.

### 2.2.3 Lokale Stabilität der homogenen Lösung

Mit Hilfe des Lyapunov-Funktional lassen sich einige generelle Aussagen über die Stabilität der stationären Lösungen von Gl. (2.79) gewinnen. Zu Beginn soll der Gradiententerm in (2.84) einmal vernachlässigt werden. Die Gültigkeit dieser Näherung soll später noch erläutert werden. Es soll angenommen werden, dass unser System ein gewisses Volumen  $V$  besitze.

Zunächst soll von der homogenen Lösung ausgegangen werden, d.h. einem glatten Film der Höhe  $\bar{h}$ . Dazu wird die Gibbsche freie Energie

$$f(h) = -e^{-h} (2 - e^{-h}) + \frac{1}{2} G h^2, \quad (2.88)$$

betrachtet, welche für die Stabilität des glatten Films verantwortlich ist. Der glatte Film wird gestört, indem die Schichtdicke über eine Fläche  $B$  auf den Wert  $h^u$  abgesenkt und an einer anderen Stelle über die Fläche  $A$  auf den Wert  $h^o$  erhöht wird. Um die Volumenerhaltung zu gewährleisten, muss  $(\bar{h} - h^u)B = (h^o - \bar{h})A$  gelten. Ferner werden die Abweichungen  $\delta h_a = (h^o - \bar{h})$  und  $\delta h_b = (\bar{h} - h^u)$  eingeführt. Die Gesamtfläche wird mit  $\Omega = A + B$  bezeichnet. Damit ergibt sich die Energieänderung zu

$$\delta F = \Omega f(\bar{h}) - \Omega \left( \frac{\bar{h} - h^u}{h^o - h^u} \right) f(\bar{h} + \delta h_a) - \Omega \left( \frac{h^o - \bar{h}}{h^o - h^u} \right) f(\bar{h} - \delta h_b), \quad (2.89)$$

wobei  $A$  und  $B$  mit Hilfe der Volumenerhaltung ersetzt wurden. Da nur kleine Auslenkungen betrachtet werden, bietet es sich an, in der Energiedifferenz  $f(h)$  in eine Reihe um  $\bar{h}$  der Form

$$\begin{aligned} f(\bar{h} + \delta h) &= f(\bar{h}) + \partial_h f(h)|_{h=\bar{h}} \delta h + \frac{1}{2} \partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h)^2 \\ &\quad + \frac{1}{6} f_{hhh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h)^3 + O(|\delta h|^4) \end{aligned} \quad (2.90)$$

zu entwickeln. Dies ergibt für die Energieänderung

$$\begin{aligned} \delta F &= \Omega f(\bar{h}) \quad (2.91) \\ &\quad - \Omega \left( \frac{\bar{h} - h^u}{h^o - h^u} \right) \left[ f(\bar{h}) + \partial_h f(h)|_{h=\bar{h}} \delta h_a + \frac{1}{2} \partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h_a)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} f_{hhh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h_a)^3 + \dots \right] \\ &\quad - \Omega \left( \frac{h^o - \bar{h}}{h^o - h^u} \right) \left[ f(\bar{h}) - \partial_h f(h)|_{h=\bar{h}} \delta h_b + \frac{1}{2} \partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h_b)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{6} f_{hhh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h_b)^3 + \dots \right] \\ &= -\Omega \left[ \frac{1}{2} \partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} (\delta h_a \delta h_b) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} \left( \frac{\delta h_a \delta h_b}{\delta h_a + \delta h_b} \right) \partial_{hhh} f(h)|_{h=\bar{h}} ((\delta h_a)^2 - (\delta h_b)^2) + \dots \right]. \end{aligned}$$

Die homogene Lösung ist instabil, wenn die Energieänderung  $\delta F$  negativ ist, d.h. die homogene Lösung eine höhere Energie besitzt, als die gestörte. Wird

von infinitesimal kleinen Auslenkungen ausgegangen, so folgt mit  $\delta h_a, \delta h_b > 0$  aus (2.91), dass der glatte Film lokal stabil ist für

$$\partial_{hh}f(h) < 0. \quad (2.92)$$

Dies bedeutet, es gibt einen instabilen Schichtdickenbereich

$$h_i^u < \bar{h} < h_i^o \quad (2.93)$$

mit

$$h_i^{o/u} = -\ln \left[ \frac{1}{4} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 4G} \right) \right] \quad (2.94)$$

in dem der glatte Film gegen infinitesimal kleine Störungen instabil ist. Das identische Ergebnis ergibt sich, wenn der Term  $\nabla^{(2)}$  berücksichtigt, die Analyse jedoch im Fourrieraum gemacht wird. Dazu wird von einer Störung der Form  $h(x) = \bar{h} + \epsilon \exp(\beta t + i\mathbf{k}\mathbf{x})$  ausgegangen, wobei  $\beta$  die lineare Wachstumsrate und  $\mathbf{k}$  der zweidimensionale Wellenvektor ist. Einsetzen dieses Ansatzes in die linearisierte Form von Gl. (2.79) liefert für die lineare Wachstumsrate der Störung

$$\beta = -(\bar{h} - \ln a)^3 k^2 [k^2 + \partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}], \quad (2.95)$$

wobei  $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$  ist. Die Bedingung  $\beta > 0$  liefert wieder den Instabilitätsbereich aus Gleichung (2.93) bzw. (2.94). Für den größten, instabil werdenden Betrag  $k_{krit}$  ergibt sich aus  $\beta = 0$  in Gl. (2.95) für die Höhe  $\bar{h}$

$$k_{krit} = \sqrt{-\partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}} \quad (2.96)$$

welches der kleinsten instabil werdenden Wellenlänge

$$\lambda_{krit} = \frac{2\pi}{\sqrt{-\partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}}} \quad (2.97)$$

entspricht. Die am schnellsten wachsende Wellenlänge ergibt sich zu

$$\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_{krit} \quad (2.98)$$

mit der Wachstumsrate

$$\beta_m = \frac{1}{4} (\bar{h} - \ln a)^3 [\partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}]^2. \quad (2.99)$$

Betrachtet man die Linearisierung von Gl. (2.79) um den glatten Film der Dicke  $\bar{h}$  im Ortsraum

$$\partial_t \delta h(\mathbf{x}) = (h - \ln(a))^3 (\partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} \partial_{xx} - \partial_{xxxx}) \delta h(\mathbf{x}), \quad (2.100)$$

so bedeutet die Bedingung  $\partial_{hh} f(h)|_{h=\bar{h}} = 0$ , dass der Diffusionskoeffizient an dieser Stelle sein Vorzeichen ändert.

## 2.2.4 Globale Stabilität der homogenen Lösung

Es soll nun die globale Stabilität eines glatten Films der Höhe  $\bar{h}$  untersucht werden. Dazu wird der Verlauf der freien Gibbs Energie  $f(h)$  in Abbildung

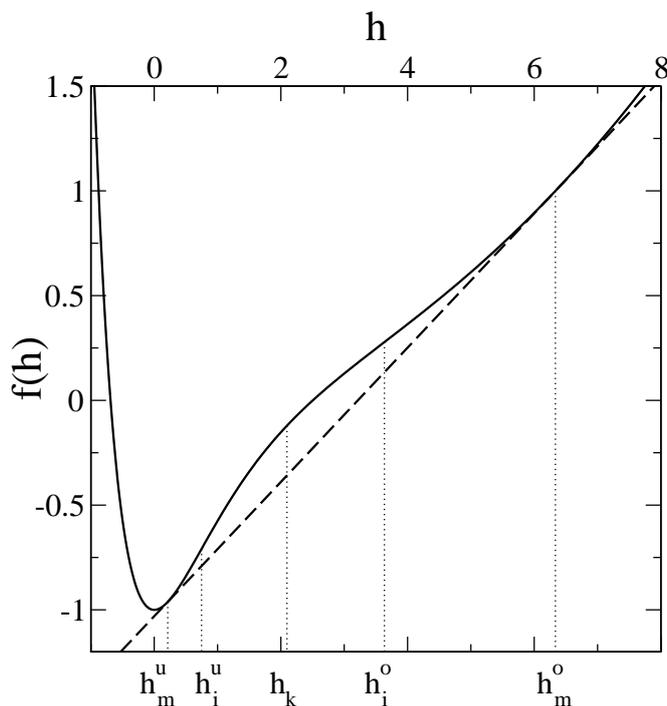


Abbildung 2.9: Die Gibbsche Energie  $f(h)$  mit den Stabilitätsgrenzen für  $G = 0.05$ . Die unterbrochene Linie besitzt die Steigung  $\tilde{\mu}_k$

2.9 betrachtet.

Die lokalen Instabilitätsgrenzen  $h_i^u$  und  $h_i^o$  sind als Wendepunkte von  $f(h)$  bereits eingezeichnet. Diese begrenzen den mittleren konkaven Bereich der Kurve. Nach Gl. (2.89) ist die Separation in einen Bereich einer erhöhten Schichtdicke  $h^o = \bar{h} + \delta h_a$  und einer erniedrigten Schichtdicke  $h^u = \bar{h} - \delta h_b$  dann energetisch günstiger, wenn dadurch die Gesamtenergie abgesenkt wird. Dabei muss das Volumen konstant bleiben, d.h. es ist  $\delta h_a A = \delta h_b B$ . Damit ergibt sich

$$A = \Omega \left( \frac{\bar{h} - h^u}{h^o - h^u} \right) \quad B = \Omega \left( \frac{h^o - \bar{h}}{h^o - h^u} \right), \quad (2.101)$$

wobei  $\Omega = A + B$  ist. Unter Berücksichtigung dieser Volumenerhaltung  $h^o A + h^u B = \bar{h} C$  ergibt sich die Instabilitätsbedingung,

$$\left[ \left( \frac{\bar{h} - h^u}{h^o - h^u} \right) f(h^o) + \left( \frac{h^o - \bar{h}}{h^o - h^u} \right) f(h^u) \right] < f(\bar{h}). \quad (2.102)$$

Einsetzen der beiden Punkte mit gemeinsamer Tangente an  $f(h)$  liefert (siehe Abb. 2.9)

$$\left[ \left( \frac{\bar{h} - h_m^u}{h_m^o - h_m^u} \right) f(h_m^o) + \left( \frac{h_m^o - \bar{h}}{h_m^o - h_m^u} \right) f(h_m^u) \right] < f(\bar{h}). \quad (2.103)$$

Wenn die Schichtdicke  $\bar{h}$  eines glatten Films im Bereich  $h_m^u < \bar{h} < h_m^o$  liegt, dann ist dieser immer global instabil gegen Phasenseparation. Die rechte Seite von Gl. (2.103) stellt einen Wert auf der Tangenten (siehe Abb. 2.9) in dem Bereich dar, wo dieser immer kleiner ist als  $f(\bar{h})$ . Die beiden Punkte  $h_m^o$  und  $h_m^u$  lassen sich charakterisieren durch

$$\begin{aligned} \partial_h f(h)|_{h=h_m^u} &= \partial_h f(h)|_{h=h_m^o} \\ \frac{f(h_m^o) - f(h_m^u)}{h_m^o - h_m^u} &= \partial_h f(h)|_{h=h_m^u, h_m^o}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Dies entspricht der Maxwell-Konstruktion beim verallgemeinerten Druck

$$\tilde{\Pi}(h) = -M(h) - Gh \quad (2.105)$$

nach Abb. 2.10. Bevor im Folgenden Lösungen von Gl. (2.79) untersucht

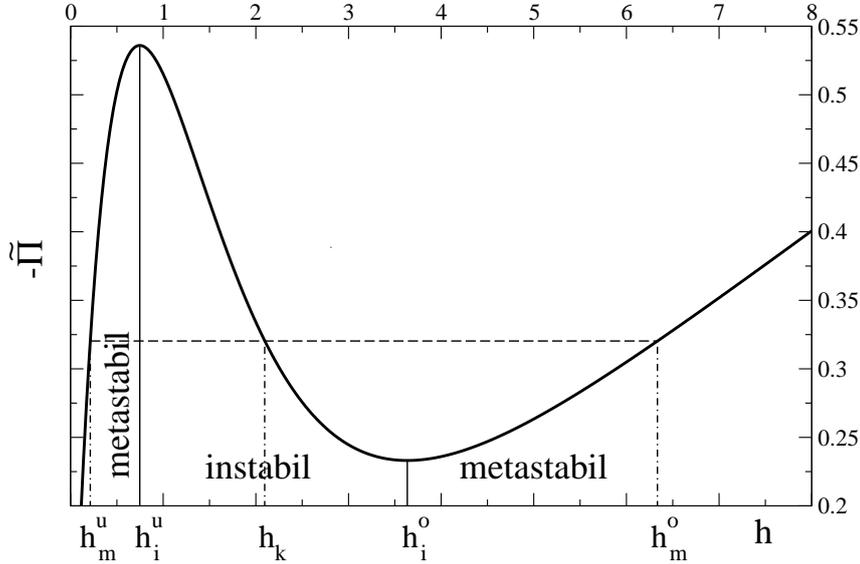


Abbildung 2.10: Darstellung der Maxwell-Konstruktion und der linearen Stabilitätsgrenzen beim negativen verallgemeinerten Druck  $-\tilde{\Pi}(h)$  für  $G = 0.05$ ,  $a = 0.1$

werden, soll nochmals die ursprüngliche Evolutionsgleichung des Dichteprofiles (2.3) herangezogen werden, um die Bedeutung der so eben gefundenen Schichtdicken  $h = h_m^u, h_m^o$  in dieser Beschreibungsebene zu erläutern. Die unskalierte Evolutionsgleichung für die Dichte ergibt sich aus (2.3) zu

$$\partial_t \rho = \partial_{zz} \rho - \partial_\rho g(\rho) + \mu, \quad (2.106)$$

wobei  $g(\rho)$  durch Gl. (2.14) gegeben ist. Durch Entwicklung der Dichte aus (2.32) nach  $a$  erhält man in erster Ordnung in  $a$  für die Abweichung in skalierten Einheiten

$$\partial_t \rho_1(z; h) = a \partial_{zz} \rho_1(z; h) - a \rho_1(z; h) + a^2 (\tilde{\mu} + G), \quad (2.107)$$

wobei die Randbedingungen  $\rho(0) = 1 - a$  und  $\rho(z)|_{z \rightarrow \infty} = 0$  sind. Dabei wurde  $\partial_{zz} \rho_0 - g(\rho_0) = 0$  verwendet. Im letzten Term wurde die Gravitation

mit einbezogen und das chemische Potenzial durch  $\mu = a^2 \tilde{\mu}$  ersetzt. Die stationären Lösungen von (2.107) ergibt sich zu

$$\partial_{zz}\rho_1(z; h) + a g'(\rho_0(z - h)) \rho_1(z; h) + a(\tilde{\mu} - Gz) = 0. \quad (2.108)$$

Die Dichtefunktionen in 1. Ordnung  $\rho_1(z; h)$  sind durch den Parameter  $h$  eindeutig bestimmt. Es reicht daher aus, das  $\tilde{\mu}_s$  zu finden, welches bei gegebenem  $h_s$  die Gleichung bei  $z = h_s$  erfüllt, um eine stationäre Lösung zu erhalten. Das chemische Potenzial  $\tilde{\mu}_s$  ergibt sich in diesem Falle zu

$$\tilde{\mu}_s = [2e^{-h_s}(1 - e^{-h_s}) + Gh_s] = \partial_h f(h)|_{h=h_s}, \quad (2.109)$$

wobei die explizite Form von  $\rho_1(z; h)$  eingesetzt und  $h$  um  $\ln(a)$  verschoben wurde. Dies entspricht genau den Gleichungen (2.41) und (2.55), die früher hergeleitet wurden. Um die Stabilität dieser Lösung zu erhalten, ist es nötig

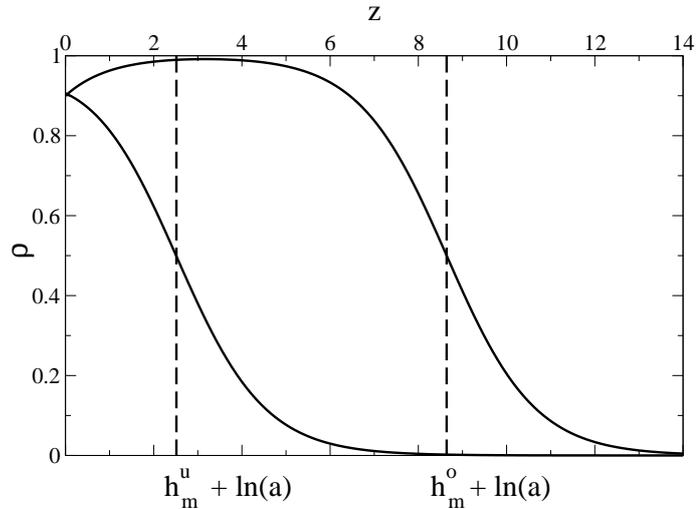


Abbildung 2.11: Genäherte Dichteprofile der beiden stabilen Höhe  $h = h_m^u$  und  $h_m^o$ , für  $G = 0.05$  und  $a = 0.1$

die entsprechende unskalierte Evolutionsgleichung für die Dichtekorrektur bei  $z = h_s$  zu betrachten. Sie ergibt sich zu

$$\partial_t \rho_1(z = h_s) = -a^2 \partial_h [f(h) - \tilde{\mu}_s h]. \quad (2.110)$$

Der Wert des Dichteprofiles bei  $z = h_s$  und damit das Profil selbst ist bei einem korrespondierenden chemischen Potenzial  $\tilde{\mu}_s$  stabil, wenn das Potenzial  $f(h) - \tilde{\mu}_s h$  bei  $h_s$  ein Minimum besitzt. Mit dem kritischen Wert

$$\tilde{\mu}_k = \partial_h f(h)|_{h=h_m^u, h_m^o}, \quad (2.111)$$

erhält man das chemische Potenzial, welches gleichzeitig zwei stabile Dichteprofile besitzt. Diese sind um  $z = h_m^u$  und  $z = h_m^o$  zentriert (siehe Abb. 2.11). Ein in  $x$ - $y$ -Richtung räumlich begrenztes System mittlerer Schichtdicke  $h_m^u < \bar{h} < h_m^o$  erreicht somit seine stabilste Konfiguration durch Separation in zwei Bereiche der Dicken  $h_m^u$  und  $h_m^o$ , genau wie wir es bereits oben erhalten haben. Da der Term  $(\nabla^{(2)}h)^2$  vernachlässigt wurde, ergibt sich die stabilste Konfiguration für das chemische Potenzial  $\tilde{\mu}_k$ .

Im nächsten Abschnitt werden die bisherigen Ergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst und der Einfluss des Beitrags  $(\nabla^{(2)}h)^2$  im Energiefunktional (2.84) diskutiert.

### 2.2.5 Stabilitätsdiagramm und Eigenschaften der stationären Lösungen

In diesem Abschnitt werden die zuvor erhaltenen Ergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst und deren Bedeutung in Hinblick auf die stationären Lösungen diskutiert.

Abbildung 2.12 enthält die verschiedenen Stabilitätsbereiche für einen glatten Film der Höhe  $h$ . Im spinodalen Bereich, der durch die durchgezogene Linie begrenzt ist, ist der glatte Film instabil gegen Phasenseparation. Im metasatabilen Bereich ist eine endliche Störung notwendig, um ihn zu destabilisieren. Für  $G > 0.25$  stellt der glatte Film die einzige stabile Form der Lösung dar. Der Punkt  $(G_c, h_c) = (0.25, \ln(4/a))$  soll als kritischer Punkt bezeichnet werden. Wie später gezeigt wird ist es möglich, die stationären Lösungen in der Nähe dieses Punktes näherungsweise analytisch zu berechnen.

Die gepunktete Linie gibt die kritische Höhe  $h_{krit}$  des glatten Films an, welche

Tropfen von Löchern trennt. Für mittlere Filmdicken oberhalb dieser Linie erfolgt die Phasenseparation durch Ausbildung von Löchern, deren untere Filmdicke einem unbenetzten Bereich entspricht. Für mittlere Filmdicken unterhalb der Linie bilden sich Tropfen. Für glatte Filme einer Dicke auf der gepunkteten Linie erfolgt die Dynamik sehr schnell, der glatte Film ist hier am instabilsten.

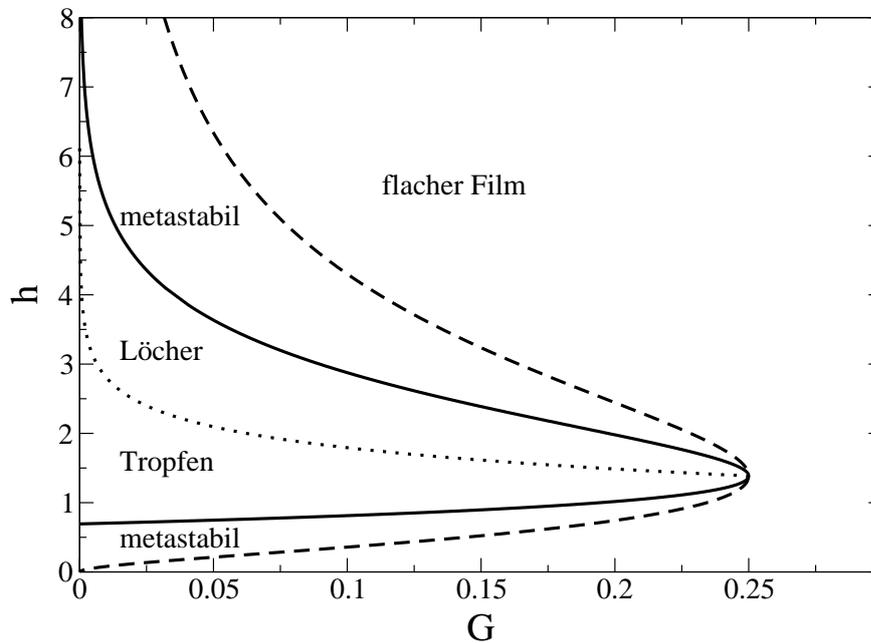


Abbildung 2.12: Stabilitätsdiagramm für  $a = 0.1$

Die stabilste Lösung stellt eine Lösung dar, bei der die beiden Phasen bei gegebenem  $G$  in zwei Bereiche der beiden Schichtdicken  $h_m^u$  und  $h_m^o$ , welche auf der gestrichelten Linie liegen, separiert sind. In den bisherigen Betrachtungen wurde der Term  $(\nabla h)^2$  im Integranden des Energiefunktional (2.84) vernachlässigt. Für relativ große Tropfen oder Löcher wird dessen Beitrag, welcher immer positiv ist, keine allzugroße Rolle spielen. Er liefert einen *Oberflächenterm*, welcher nur im Übergangsbereich zwischen zwei Schichtdicken

einen signifikanten Beitrag leistet. Da er die freie Energie erhöht, scheint es heuristisch, dass man die stabilste Lösung erhält, wenn dieser Oberflächenbeitrag und somit die Oberfläche zwischen den beiden Schichtdicken minimal wird unter Berücksichtigung der Randbedingungen. Mit anderen Worten ergibt sich die stabilste Lösung, wenn das System nur aus zwei Bereichen unterschiedlicher Schichtdicken besteht und die Grenzfläche zwischen den beiden Bereichen minimal ist.

Um diese eher anschauliche Aussagen zu verifizieren, wenden wir uns der quantitativen Analyse der möglichen stationären Lösungen unseres Systems zu. Eine Funktion  $h(x)$  ist dann eine stationäre Lösung der Gl. (2.79), wenn die Variation des Funktionals  $F(h)$  konstant ist, d.h. es ist

$$\left. \frac{\delta F}{\delta h(\mathbf{x})} \right|_{h=h_0(x)} = \text{const} = \tilde{\mu} \quad (2.112)$$

woraus sich sofort  $\partial_t h(\mathbf{x}) = 0$  ergibt<sup>2</sup>. Die Konstante  $\tilde{\mu}$  ist wieder unser chemisches Potenzial, also der Lagrangemultiplikator, welcher die Volumenerhaltung

$$\partial_t \iint h(\mathbf{x}) \, dx dy = 0 \quad (2.113)$$

gewährleistet. Dies führt uns zum Variationsproblem

$$\frac{\delta}{\delta h(\mathbf{x})} \left( F(h(\mathbf{x})) - \tilde{\mu} \iint h(\mathbf{x}) \, dx dy \right) = 0 \quad (2.114)$$

bzw.

$$\frac{\delta}{\delta h(\mathbf{x})} \iint \left[ \frac{1}{2} (\nabla^{(2)} h(\mathbf{x}))^2 + f(h(\mathbf{x})) - \tilde{\mu} h(\mathbf{x}) \right] dx dy = 0 \quad (2.115)$$

und somit zu der Gleichung

$$\Delta^{(2)} h(\mathbf{x}) - \partial_h f(h(\mathbf{x})) + \tilde{\mu} = 0. \quad (2.116)$$

Das Höhenprofil ist lokal stabil, wenn es unter den Randbedingungen  $F$  minimiert. Im nächsten Abschnitt werden radialsymmetrische Lösungen dieser

---

<sup>2</sup>Es wäre auch möglich noch einen Term  $K_x x + K_y y$ , mit den Konstanten  $K_x$  und  $K_y$  auf der rechten Seite hinzuzufügen, dieser kann jedoch wegen der Symmetrie  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$  der Gl. (2.79) immer zu 0 gesetzt werden

Gleichung betrachtet. Dazu wird die stationäre Gleichung als Bewegungsgleichung eines verallgemeinerten dynamischen Systems interpretiert.

### 2.2.6 Stationäre Gleichung als dynamisches System

Motiviert durch die Annahmen im letzten Abschnitt über die Minimierung der Grenze zwischen benetztem und unbenetztem Bereich, werden an dieser Stelle radialsymmetrischen Lösungen von Gl. (2.116) untersucht. Dabei sei das Hauptaugenmerk auf ein einzelnes Loch, bzw. einen einzelnen Tropfen gerichtet. Die folgenden Überlegungen entsprechen denen von R. BAUSCH und R. BLOSSY in [5] für den Fall eines elementareren Funktionals  $f(h)$  [68] für die Beschreibung von Entnetzungsübergängen 1. Ordnung.

Schreibt man Gl. (2.116) in Zylinderkoordinaten  $(r, \phi)$ , so erhält man für den Fall rotationssymmetrischer, zweidimensionaler Lösungen

$$\partial_{rr}h(r) + \frac{1}{r}\partial_r h(r) = -\partial_h [-f(h(r)) + \tilde{\mu} h(r, \phi)]. \quad (2.117)$$

In Analogie zur klassischen Mechanik lässt sich Gl. (2.117) als Bewegungsgleichung eines Massepunktes unter Einfluss des Potentials

$$\Phi = f(h(r)) - \tilde{\mu} h(r) \quad (2.118)$$

auffassen, wobei  $r$  die Rolle einer Zeit spielt. Das Potenzial entspricht einer verallgemeinerten Form des effektiven Grenzflächenpotentials aus Abschnitt 1.2.1. Im dreidimensionalen Fall ist diese Bewegung jedoch aufgrund des zweiten Term der rechten Seite von (2.117) gedämpft. Um eine Vorstellung über die Lösungen zu bekommen, soll der konkreten Fall des Potentials  $\Phi$  für die Parameter  $\tilde{\mu} = 0.35$  und  $G = 0.05$  betrachtet werden (Abb.2.13).

Eine radialsymmetrische, bis ins Unendliche ausgedehnte Tropfenlösung kann man sich in diesem Bild folgendermaßen vorstellen. Ein Teilchen startet rechts, etwas oberhalb der gestrichelten Linie bei der Höhe  $h_1$  mit der Geschwindigkeit  $\partial_r h(r) = 0$  und erreicht nach unendlich langer "Zeit"  $r$  das rechte Maximum bei  $h_\infty$  mit der Geschwindigkeit  $\partial_r h(r)|_{r=\infty} = 0$ . Eine solche Höhe  $h_1$  lässt sich immer finden, insofern das rechte Maximum höher

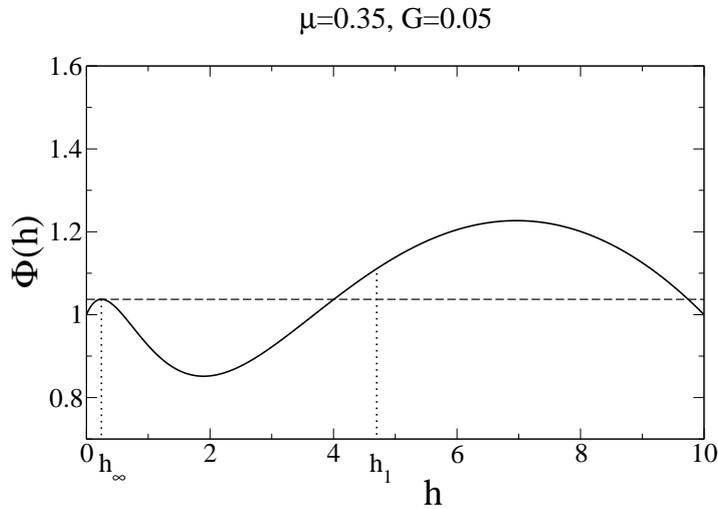


Abbildung 2.13: Potenzial  $\Phi(h)$  für  $G = 0.05$   $\tilde{\mu} = 0.35$

ist, als das linke. Startet man mit einem zu kleinen  $h_1$ , so erhält man eine oszillierende Bewegung mit abnehmender Amplitude. Für ein zu großes  $h_1$  schießt das Teilchen über das lokale Maximum hinaus. Dazwischen existiert, solange der Bereich innerhalb der gestrichelten Linie von Abb. (2.12) nicht verlassen wird, immer ein Wert  $h_1$  der den Anforderungen genügt. Dies lässt sich dadurch begründen, dass der Dämpfungsterm für  $r \rightarrow \infty$  unbedeutend und die anfängliche Bewegung immer langsamer wird, je weiter sich  $h_1$  an das rechte Maximum annähert. Im zweidimensionalen Fall lässt sich aufgrund der fehlenden Dämpfung der entsprechende Wert  $h_1$  leicht aus der Bedingung  $\Psi(h_\infty) = \Psi(h_1)$  gewinnen.

Für Werte von  $\tilde{\mu}$ , für welche das linke Maximum niedriger liegt als das rechte, finden sich Lochlösungen, die von kleinen  $h$  her starten und dann schließlich auf dem rechten Maximum zur Ruhe kommen. In Abb. (2.14) ist ein typisches Tropfenprofil  $h(r)$  für das Potenzial aus Abb. (2.13) dargestellt. Die unterschiedlichen Lösungen lassen sich durch die Höhe im Unendlichen  $h_\infty$  charakterisieren. Diese Höhe entspricht der Position des linken bzw. bei Löchern rechten Maximums des Potenzials  $\Phi(h)$ , aus dem der zugehörigen

Wert für  $\tilde{\mu}(h_\infty)$  berechnet werden kann.

Die unterschiedlichen, unendlich ausgedehnten Lösungen lassen sich somit, wenn man von den entarteten, glatten Lösungen absieht, eindeutig durch  $\tilde{\mu}$  oder  $h_\infty$  parametrisieren.

Inwieweit die einzelnen Lösungen für unser System von Bedeutung sind, hängt von deren Stabilität bezüglich des vollen, zeitabhängigen Systems ab. Aufgrund der Struktur der Evolutionsgleichung (2.79) und insbesondere wegen des Mobilitätsfaktors  $(h - \ln a)^3$  erweist sich eine lineare Stabilitätsanalyse rotationssymmetrischer Tropfen oder Löcher als relativ schwierig und nur numerisch durchführbar. Deshalb wird hier davon abgesehen. Das nächste Kapitel wird sich daher auf zweidimensionale Lösungen beschränken, deren Behandlung deutlich einfacher ist, jedoch viele wesentliche Eigenschaften des Systems widerspiegelt.

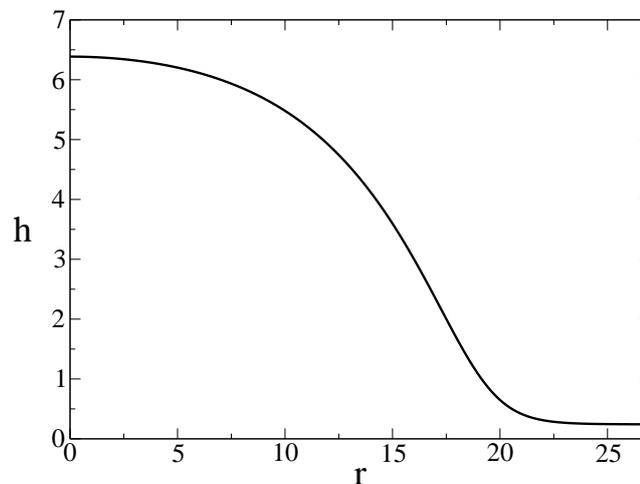


Abbildung 2.14: Numerische Lösung für  $G = 0.05$   $\tilde{\mu} = 0.35$

In Bezug auf die dreidimensionalen, radialsymmetrischen Lösungen wird erwartet, dass eine stationäre Lösung wie die eines kreisförmigen Tropfens oder Lochs gegenüber einer Störung, welche die Rotationssymmetrie bricht, weit-

gehend stabil ist, da die Kreisform das Verhältnis von Fläche zu Umfang maximiert und damit die freie Energie minimiert. Dies kann hier jedoch nicht bewiesen werden. Die Vermutungen begründen sich darauf, dass eine Minimierung des Übergangsbereichs der beiden metastabilen Schichtdicken zu einer Minimierung des Lyapunov-Potenzials führt und die Minimaloberfläche im Zweidimensionalen durch den Kreis gegeben ist.

Bevor die zweidimensionale Form des Systems genauer untersucht wird, soll nun der Entnetzungsprozess des dreidimensionalen Systems anhand numerischer Simulationen betrachtet werden.

### 2.3 Numerische Simulationen in 3-d

Den Schluss dieses Kapitels bilden numerischer Simulationen der dreidimensionalen Gleichung, welche das Aufbrechen eines glatten Films im spinodalen Schichtdickenbereich veranschaulichen.

Dazu wird die Gleichung (4.2) numerisch über einem zweidimensionalen Gitter von  $512 \times 512$  Punkten integriert, wobei die Ortsauflösung in  $x$ - und  $y$ -Richtung so gewählt wird, dass die Bereichslänge  $L = 8\lambda_m$  (2.98) entspricht. Die Randbedingungen wurden für beide Richtungen zyklisch gewählt. Für die Simulation wird ein pseudospektrales, semiimplizites Euler-Vorwärts-Verfahren verwendet (Anhang A.2). Die Simulationen unterscheiden sich in der Wahl der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$ , wobei die Parameter  $G = 0.2$  und  $a = 0.1$  beibehalten wurden.

#### 1. *Spinodale Entnetzung unter Tropfenbildung:*

Den zeitlichen Entnetzungsverlauf, ausgehend von einem glatten Film der mittleren Schichtdicke  $\bar{h} = 1.2$  im Tropfenbereich, ist in den Abbildungen 2.15 und 2.16 dargestellt. Die Wellenzahl der instabilsten Moden des glatten Films betrug in diesem Fall  $k_m \approx 0.14$  welches zu einer Zeitskala der spinodalen Instabilität von  $\tau = 1/\beta_m \approx 60$  (siehe Gl. (2.99)) entspricht. Der glatte Film wird zunächst linear instabil und es bilden sich kleine Tropfen, deren Durchmesser von der Größenordnung

der instabilsten Wellenlänge ist. Im weiteren Verlauf verschmelzen diese zu größeren Tropfen, bis schließlich nur ein großer, runder Tropfen übrig bleibt.

2. *Spinodale Entnetzung unter Lochbildung:*

Das Verhalten für die Entnetzung unter der Ausbildung von Löchern entspricht weitgehend dem der Tropfenbildung. Der glatte Film wird instabil und es bilden sich kleine Löcher, welche zu größeren verschmelzen bis nur noch ein großes, rundes Loch existiert (siehe Abb. 2.17 und 2.18). Die mittlere Schichtdicke betrug hier  $\bar{h} = 1.8$ , welches zu der Wellenzahl  $k_m \approx 0.10$  und einer Zeitskala von  $\tau \approx 128$  führt.

3. *Spinodale Entnetzung unter Ausbildung labyrinthartiger Strukturen:*

Die Anfangsbedingung ist ein glatter Film, dessen Schichtdicke  $\bar{h} = 1.486$  auf der Grenze zwischen Loch- und Tropfenbereich liegt. Die Wellenzahl der instabilsten spinodalen Mode beträgt hierfür  $k_m \approx 0.15$  und die dazugehörige Zeitkonstante  $\tau \approx 32$ . Der glatte Film wird instabil unter Ausbildung labyrinthartiger Strukturen, welche nach und nach zu großskaligeren verschmelzen (siehe Abb. 2.19 und 2.20). Für sehr lange Zeiten führt die Strukturbildung wiederum zu einem Tropfen oder einem Loch, je nachdem, ob die mittlere Schichtdicke mehr im Loch- oder Tropfenbereich liegt. Es zeigt sich jedoch, dass der Entnetzungsverlauf deutlich von der im Loch- oder Tropfenbereich abweicht, da die labyrinthartigen Strukturen über eine längere Zeit erhalten bleiben und die Bildung separierter Löcher oder Tropfen erst sehr spät erfolgt.

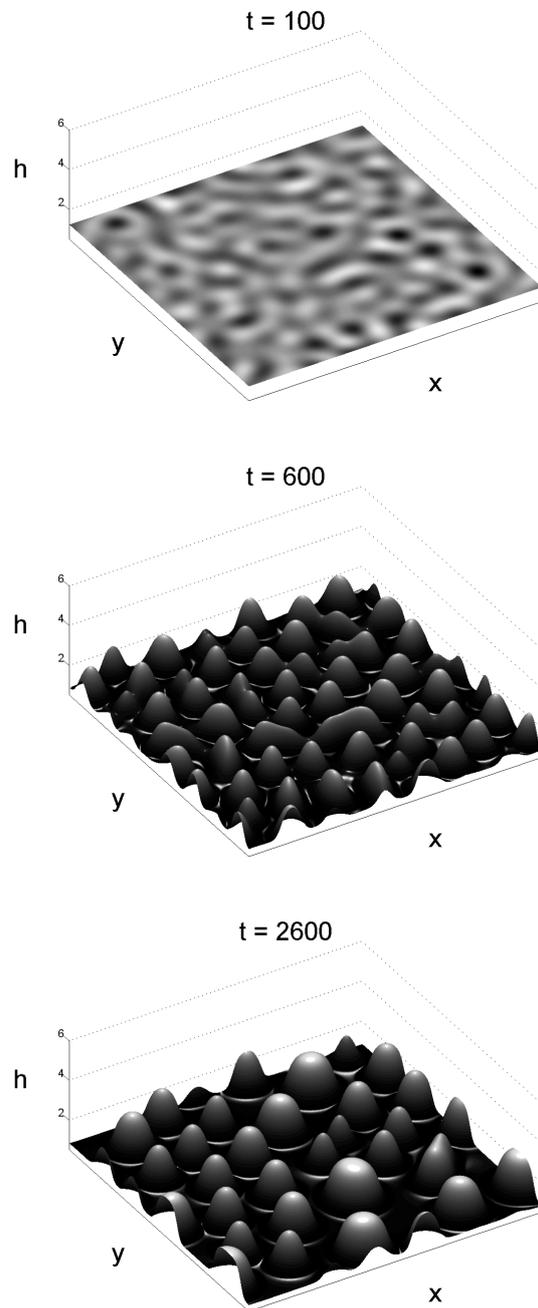


Abbildung 2.15: *Dreidimensionale Darstellung der Tropfenbildung ausgehend von einer glatten Filmoberfläche der mittleren Höhe  $\bar{h} = 1.2$  im Tropfenbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.95$  für  $512 \times 512$  Punkte.*

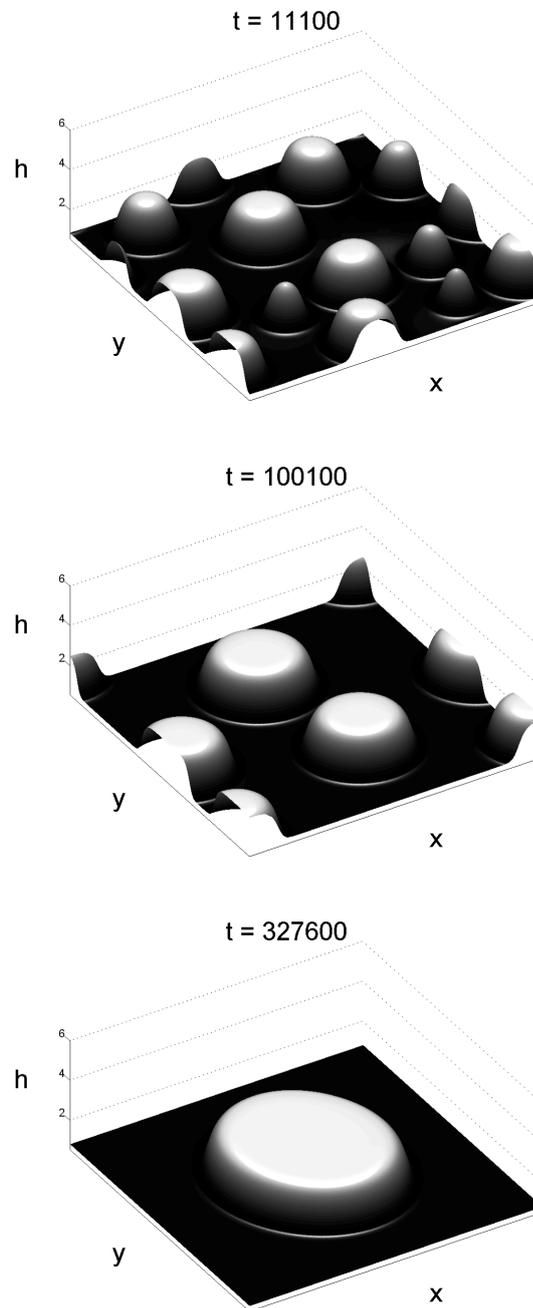


Abbildung 2.16: Dreidimensionale Darstellung der Tropfenbildung im fortgeschrittenen Stadium mit der mittleren Höhe  $\bar{h} = 1.2$  im Tropfenbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.95$  für  $512 \times 512$  Punkte.

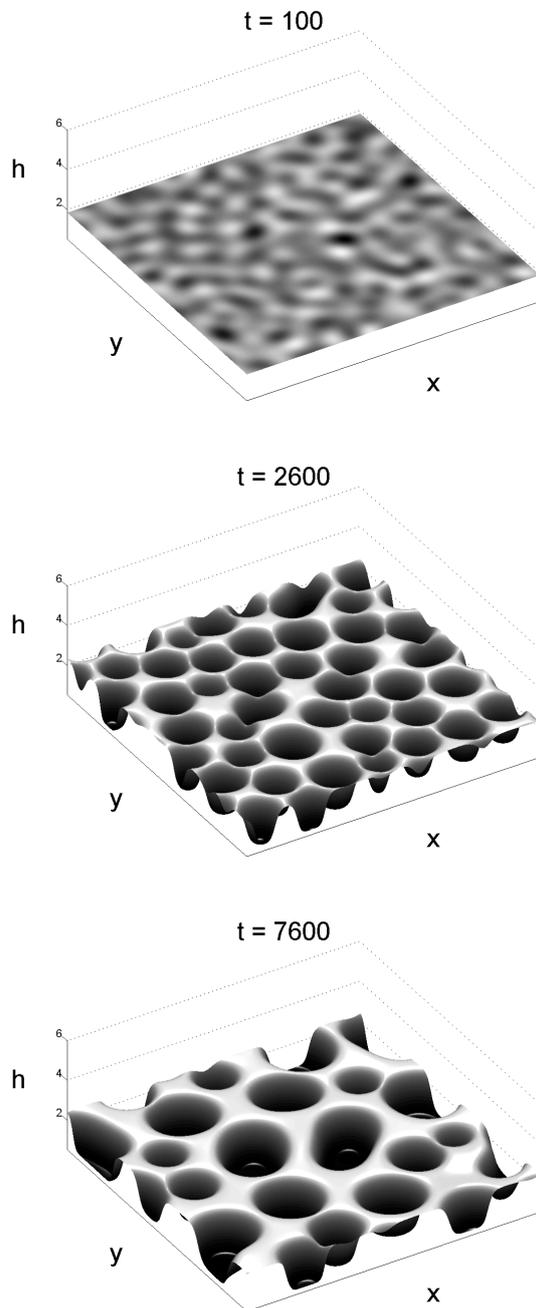


Abbildung 2.17: *Dreidimensionale Darstellung der Lochbildung ausgehend von einer glatten Filmoberfläche der Höhe  $\bar{h} = 1.8$  im Lochbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.7$  für  $512 \times 512$  Punkte.*

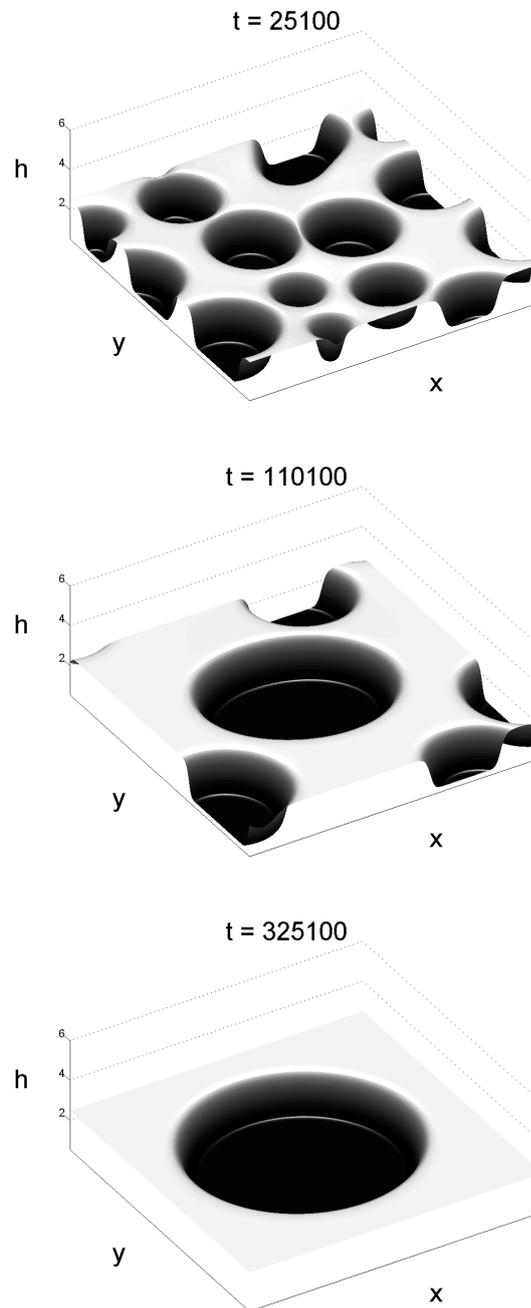


Abbildung 2.18: *Dreidimensionale Darstellung der Lochbildung im fortgeschrittenen Stadium mit der mittleren Höhe  $\bar{h} = 1.8$  im Lochbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.7$  für  $512 \times 512$  Punkte.*

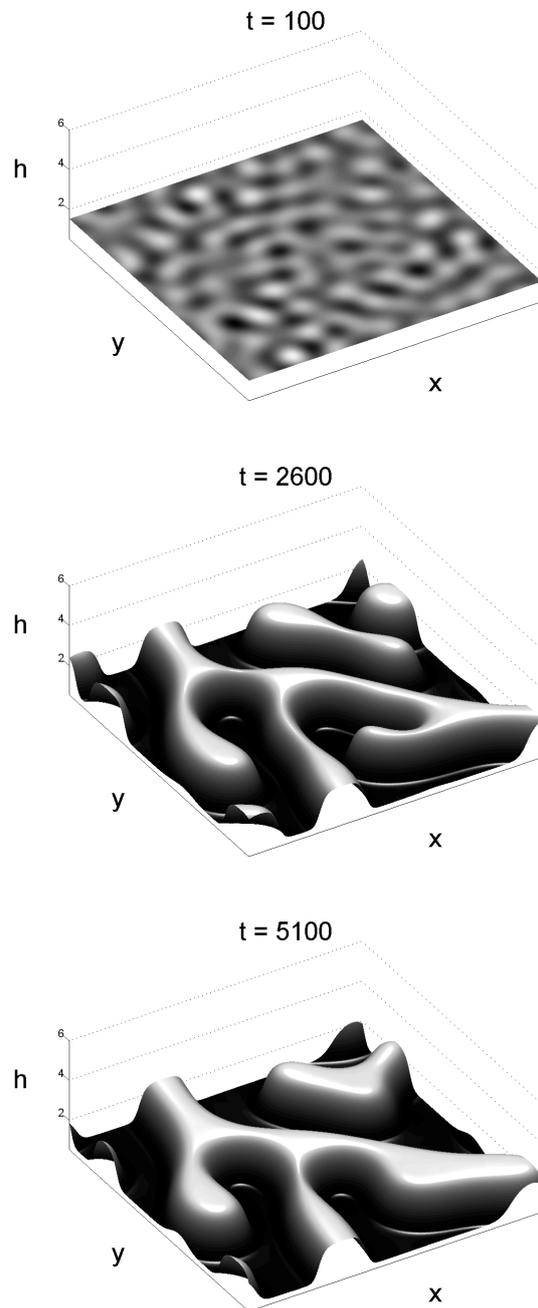


Abbildung 2.19: *Dreidimensionale Darstellung der Bildung labyrinthartiger Strukturen ausgehend von einer glatten Filmoberfläche der mittleren Höhe  $\bar{h} = 1.486$  auf der Grenzlinie zwischen Loch- und Tropfenbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.64$  für  $512 \times 512$  Punkte.*

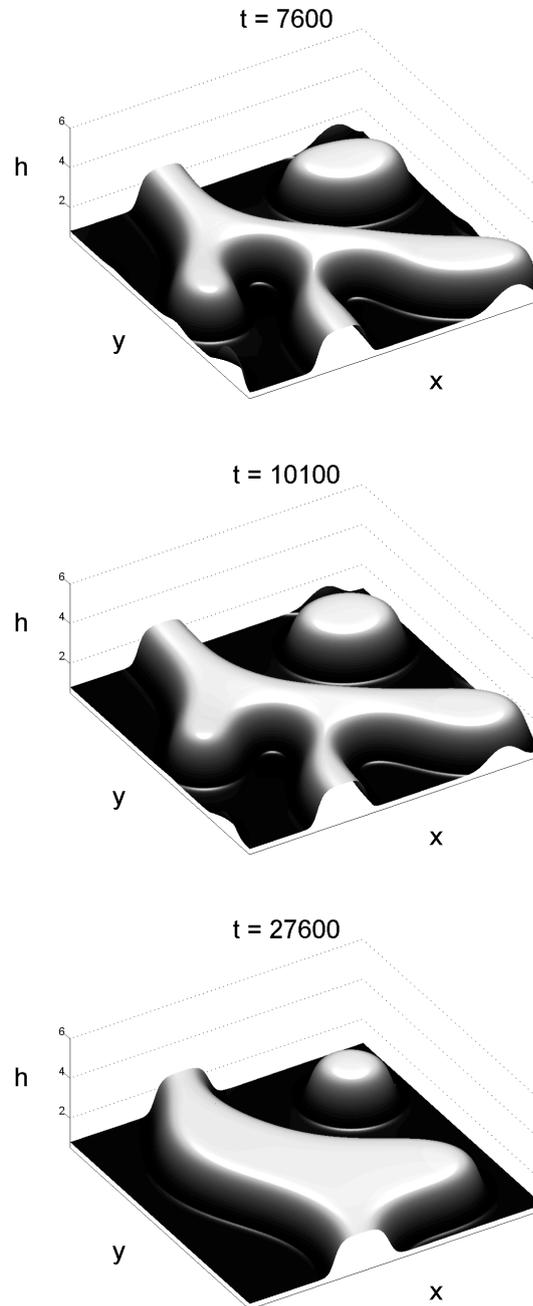


Abbildung 2.20: Dreidimensionale Darstellung der Bildung labyrinthartiger Strukturen im fortgeschrittenen Stadium für eine mittleren Höhe  $\bar{h} = 1.486$  auf der Grenzlinie zwischen Loch- und Tropfenbereich bei  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 0.64$  für  $512 \times 512$  Punkte.



# Kapitel 3

## Zweidimensionale Beschreibung der Evolutionsgleichung

In diesem Kapitel werden die Lösungen der zweidimensionalen Version der Filmevolutionsgleichung untersucht. Dazu werden zunächst die stationären Lösungen betrachtet und diese für periodische Randbedingungen berechnet. Die stationären Lösungsfamilien werden dann durch Amplitude, Periodenlänge und die dazugehörige Lyapunov Energie klassifiziert.

Anschließend erfolgt eine Untersuchung in Hinblick auf die dynamische Evolutionsgleichung anhand einer linearen Stabilitätsanalyse und es wird ein Vergleich zu den Eigenschaften des glatten Films hergestellt.

Schließlich werden die gefundenen Ergebnisse mit numerischen Simulationen der zeitabhängigen Gleichung verglichen.

### 3.1 Die 2d-Evolutionsgleichung

Für die zweidimensionale Beschreibung wird von der Form von Gl. (2.79) in einer Raumdimension

$$\partial_t h(x, t) = -\partial_x \left\{ (h(x, t) - \ln a)^3 \partial_x [\partial_{xx} h(x, t) - \partial_n f(h(x; t))] \right\} \quad (3.1)$$

ausgegangen, wobei  $\partial_h f(h)$  nach (2.80) gegeben ist durch

$$\partial_h f(h) = M(h) + Gh. \quad (3.2)$$

mit

$$M(h) = 2e^{-h} (1 - e^{-h}). \quad (3.3)$$

Das dazugehörige Lyapunov-Funktional in eindimensionaler Form ist

$$F(h) = \int \left[ \frac{1}{2} (\partial_x h)^2 + f(h) \right] dx. \quad (3.4)$$

Es werden zunächst die stationären Lösungen von Gl. (3.1) betrachtet.

## 3.2 Stationäre Lösungen

Die stationären Lösungen ergeben sich aus Gl. (2.116) als Lösungen von

$$\partial_{xx} h(x) - \partial_h f(h(x)) + \tilde{\mu} = 0. \quad (3.5)$$

Dabei werden periodische Randbedingungen für die Systemlänge  $L$  in der Form

$$h(x=0) = h(x=L) \quad (3.6)$$

gefordert. Durch Multiplizieren von Gl.(3.5) mit  $\partial_x h$  und unbestimmte Integration über  $x$  ergibt sich

$$\partial_x h = \sqrt{2} \sqrt{f(h) - (\partial_h f(h_0)) h - C}, \quad (3.7)$$

wobei  $h_0$  die Höhe am Aufpunkt der Integration  $x_0$  ist. Die Integrationskonstante  $C$  wird über die Beziehung  $\partial_x h(x)|_{x=x_1} = 0$  festgelegt. Die Filmdicke an dieser Stelle soll mit  $h_1 = h(x_1)$  bezeichnet werden und es wird gefordert, dass diese Höhe entweder ein Maximum oder ein Minimum des Höhenprofils darstellt. Damit ergibt sich die Konstante  $C$  zu

$$C = f(h_1) - (\partial_h f(h_1)) h_0. \quad (3.8)$$

Da das Oberflächenprofil beliebig verschoben werden kann, wird die Integration so gewählt, dass  $h_1$  den Aufpunkt der Integration darstellt. Für  $\tilde{\mu}$  gilt damit

$$\tilde{\mu} = f(h_0). \quad (3.9)$$

Die stationären Lösungen lassen sich, abgesehen von der entarteten glatten Lösung mit  $h_0 = h_1$  ab, durch das Parameterpaar  $(h_0, h_1)$  bzw.  $(\tilde{\mu}, C)$  eindeutig charakterisieren (siehe auch Abschnitt 2.2.6). Die nicht glatten Lösungen sollen im Weiteren als *lokalisierte Lösungen* bezeichnet werden, da sie Tropfen- bzw. Lochlösungen enthalten.

### 3.2.1 Lokalisierte Lösungen

Zunächst soll nochmals auf die Beschreibungsform aus Abschnitt (2.2.6) zurückgekommen werden. Dazu werden die stationären Lösungen wiederum als Trajektorien eines Teilchens unter dem Einfluss des Potentials  $\Phi(h)$  und der "Zeit"  $x$  betrachtet. Die expliziten Lösungen dieses dynamischen Systems lassen sich durch numerische Integration von Gl. (3.7) gewinnen.

Um Aufschluss über die unterschiedlichen Typen von Lösungen zu erhalten, wird das dynamische System (2.117) in der zweidimensionalen Phasenebene  $(h_x(x) = \partial_x h(x), h(x))$  dargestellt. Es ergibt sich zu

$$\partial_x h(x) = h_x(x), \quad (3.10)$$

$$\partial_x h_x(x) = M(h(x)) + Gh(x) - M(h_0) - Gh_0. \quad (3.11)$$

Dieses System besitzt, je nach der Wahl von  $G$  entweder einen, zwei oder drei Fixpunkte, von denen wir bereits einen durch die Wahl von  $h_0$  festgelegt haben (siehe Abb. 3.1). Zunächst wird von dem Fall dreier Fixpunkte ausgegangen.

Die zwei außen liegenden Fixpunkte stellen immer Sattelpunkte im Phasenraum dar. Der innere Fixpunkt ist ein Zentrum, das sich durch Berechnung der dazugehörigen Jakobimatrix zeigen lässt. Je nach relativer Lage der Fixpunkte zueinander ist es möglich, einen homoklinen, beziehungsweise heteroklinen Orbit des Systems zu finden. Diese Lösung liefert, betrachtet man das

ursprüngliche System, ein stationäres und bei geeigneter Wahl der  $x$ -Achse bei  $x = 0$  lokalisiertes Höhenprofil, welches für  $x \rightarrow \pm\infty$  unendlich glatt ist.

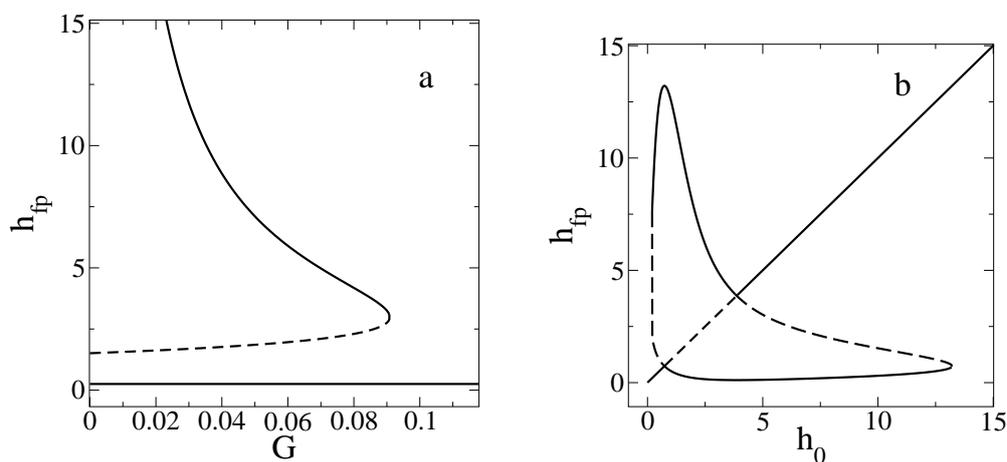


Abbildung 3.1: Bifurkationsdiagramm der Fixpunkte  $h_{fp}$  für (a) bei festgehaltenem  $h_0 = 1/4$  für variierende  $G$  und (b) bei  $G = 0.04$  für unterschiedliche  $h_0$ . Die unterbrochenen Linien bedeuten, dass der Fixpunkt ein Sattelpunkt ist, die durchgezogene ein Zentrum.

Diese speziellen Lösungen sollen hier im Phasenraum für den Fall  $G = 0.04$  betrachtet werden. In Abbildung 3.2 sind einige Trajektorien in der Phasenraumbene für die drei Werte  $h_0 = 1/4$ ,  $h_0 = 0.183086074$  und  $h_0 = 5.0$  dargestellt. Rechts neben jedem Phasenbild ist jeweils ein Teil des dazugehörigen homoklinen, bzw. heteroklinen Höhenprofils abgebildet.

Im Fall (a) verbindet die Trajektorie (dick gestrichelt) der homoklinen Lösung die beiden Mannigfaltigkeiten des linken Sattelpunktes. Diese Trajektorie liefert über  $x$  dargestellt eine Tropfenlösung (siehe rechts). Der dritte Fixpunkt liegt im Bereich nichtbeschränkter, unphysikalischer Lösungen.

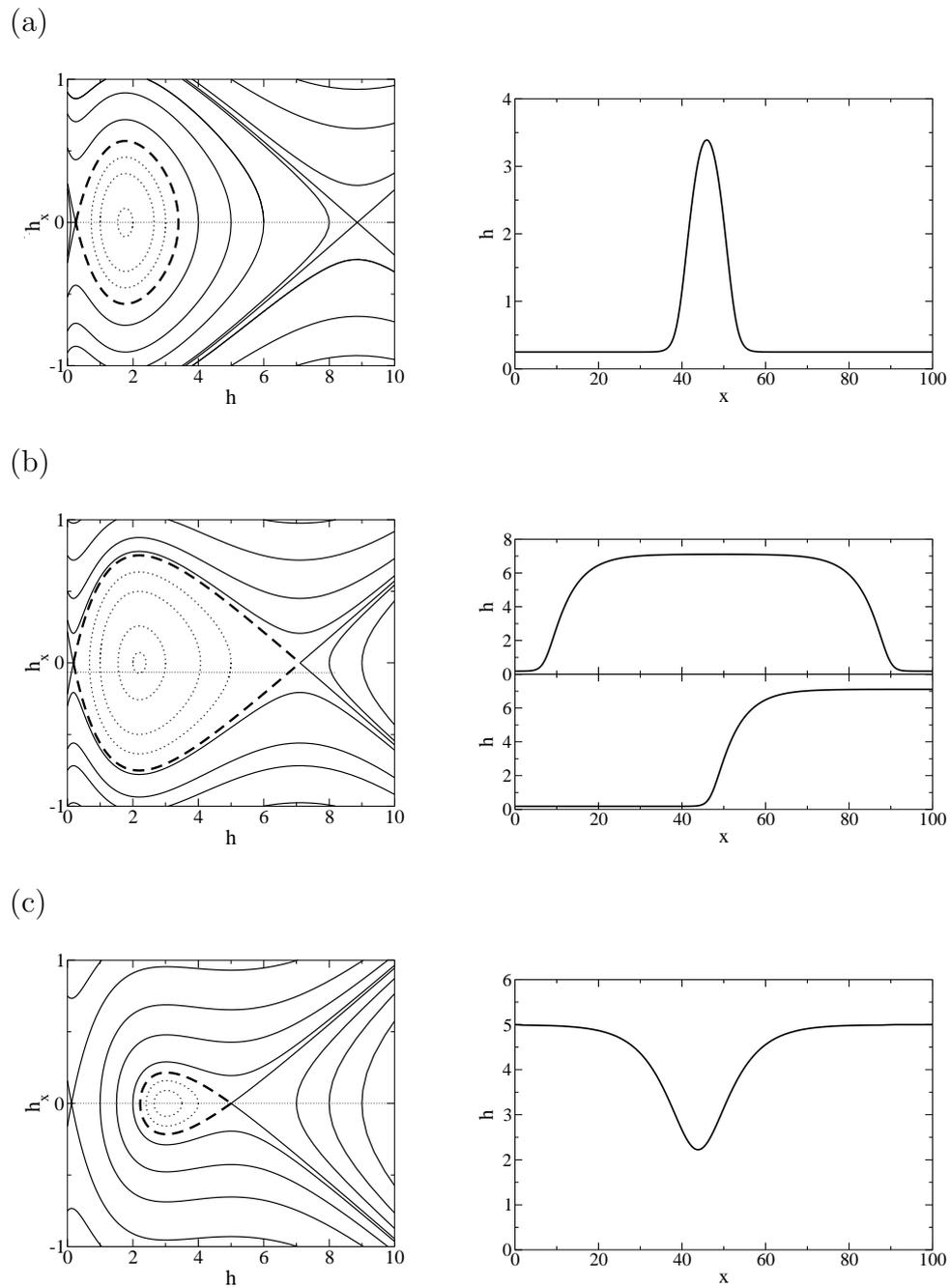


Abbildung 3.2: *Phasenportraits (links) und Oberflächenprofile (rechts), der dick gestrichelten Trajektorien bei  $G = 0.04$  und  $h_0 = 1/4$  (a),  $h_0 = 0.183086075$  (b) und  $h_0 = 5.0$  (c). Die obere Kurve im Fall (b) rechts zeigt eine Lösung eines flachen Tropfens, d.h. eine periodische Trajektorie, sehr nahe an den zwei Heteroklinen.*

Für den Fall (c) mit genügend großem  $h_0$  haben die beiden äußeren Fixpunkte ihre Rolle vertauscht und es ergibt sich ein Lochprofil.

Dazwischen existiert ein Wert für  $h_0$  für welches eine Trajektorie existiert, die beide äußeren Fixpunkte verbindet. Diese heterokline Trajektorie stellt eine Frontlösung dar, welche zwei unterschiedliche Höhen für  $x \rightarrow -\infty$  und  $x \rightarrow \infty$  miteinander verbindet (siehe (b)). Betrachtet man die drei Phasenraumbilder, so finden sich innerhalb der homoklinen, bzw. heteroklinen Linien weitere geschlossene Trajektorien, welche periodischen Lösungen der Periodenlänge  $P$  entsprechen. Für  $P \rightarrow \infty$  gehen diese Lösungen in die vorherigen homoklinen, bzw. heteroklinen Lösungen über. Da eine periodische Lösung endlicher Periode numerisch jedoch leichter zu handhaben ist und deren Eigenschaften für sehr große Periodenlängen  $P$  annähernd denen der unendlich ausgedehnten entsprechen, werden sich die folgenden Betrachtungen vor allem diesen widmen. Dazu werden deren Eigenschaften mit denen eines glatten Films verglichen, die denselben Randbedingungen genügen.

Ähnliche Phasenraumbilder wie die in Abb. 3.2 wurden bereits bei MITLIN in [50] für ein System mit einem qualitativ ähnlichen Trennungsdruck gefunden.

### 3.2.2 Periodische Lösungen

Für die weitere Betrachtung soll von einem System der Systemlänge  $L$  mit periodischen Randbedingungen ausgegangen werden. Aus der Existenz des zu minimierenden Lyapunov Funktional folgt, dass mindestens eine stabile Lösung existiert, welche den geforderten Randbedingungen genügt. Dabei kann es sein, dass nur die triviale Lösung des glatten Films existiert. Findet sich darüberhinaus eine nichttriviale periodische Lösung, so kann diese entweder energetisch tiefer liegen als die des glatten Films oder umgekehrt. In einem solchen Fall liegt eine der beiden Lösungen lediglich metastabil. Aus den Überlegungen von Abschnitt 2.2.6 ergibt sich, dass im Fall einer lokalisierten Lösung das System bestrebt ist, die Oberflächenenergie, d.h. den Übergangsbereich zwischen den zwei metastabilen Schichtdicken, zu minimieren. Daraus folgt, dass die stabilste, nichtglatte Lösung diejenige ist, für

die die Periodenlänge mit der Systemlänge  $P = L$  übereinstimmt. Dies folgt daraus, dass Lösungen höherer Periodizität einen größeren Randbereich besitzen und daher energetisch ungünstiger sind.

Diese heuristische Aussage soll im Folgenden quantifiziert werden. Ferner ist es wünschenswert zu verstehen, welche Bedeutung diese höherperiodischen stationären Lösungen, die unter denselben physikalischen Parametern stationäre Lösungen darstellen, für unser System besitzen.

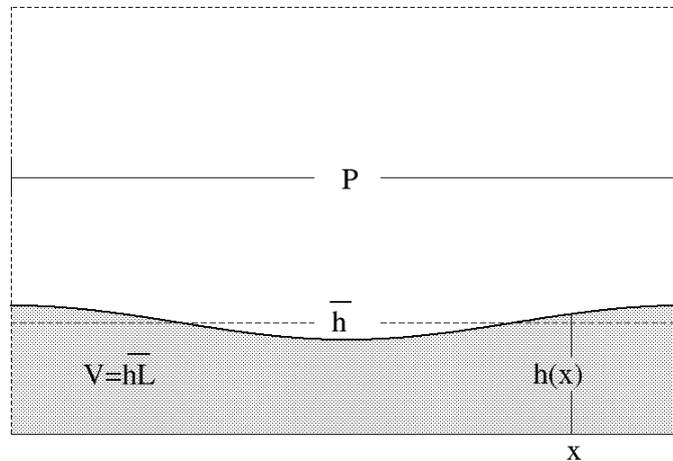


Abbildung 3.3: Periodische Lösung  $h(x)$  der Periodenlänge  $P$ , der mittleren Höhe  $\bar{h}$  und dem Volumen  $V = \bar{h}L$

Da die Evolutionsgleichung volumenerhaltend ist, wird von einem System ausgegangen, welches neben der Systemlänge  $L$  ein festes Volumen  $V$  besitzt. Es wird untersucht, welche stationären, periodischen Lösungen bei festem  $G$  existieren. Da die Eigenschaften der periodischen Lösungen mit denen des glatten Films verglichen werden sollen, wird als Parameter anstelle des Volumens  $V$  die mittlere Filmhöhe  $\bar{h}$  verwendet, die der Höhe eines glatten Films desselben Volumens entspricht. Die Nomenklatur soll dabei so vereinfacht werden, dass anstelle der Systemlänge  $L$  die Periodenlänge  $P$  als

Parameter vorkommt, ohne dabei zu vergessen, dass alle Lösungen für die  $L$  ein Vielfaches ihrer Periodenlänge ist, ebenfalls stationäre Lösungen unter denselben Randbedingungen darstellen. Eine Lösungsfamilie ist somit durch die mittlere Höhe  $\bar{h}$ , die Periodenlänge  $P$ , und der Gravitation  $G$  (siehe Abb. 3.3) bestimmt.

Um die unterschiedlichen stationären Lösungen zu berechnen, wurde die Bifurkationssoftware AUTO [19] verwendet. Damit ist es möglich, bei konstantem  $P$  neben der Lösung des glatten Films mit der Höhe  $\bar{h}$  weitere Lösungen derselben Periodenlänge  $P$  zu finden. Die folgenden Darstellungen beschränken sich auf den oberen Bereich des Stabilitätsdiagramms, d.h. den Bereich, in dem die nichtglatte stationäre Lösung eine lokalisierte Lochlösung bildet. Die Ergebnisse lassen sich jedoch in analoger Form auf den Tropfenbereich übertragen.

Die numerischen Berechnungen der stationären Lösungen erfolgte auf einer Alpha Workstation XP1000. Dabei stellte sich heraus, dass innerhalb des metastabilen Bereichs drei qualitativ unterschiedliche Zonen existieren, welche sich bei festgehaltenem  $G$  in Abhängigkeit von  $P$  und  $\bar{h}$  unterscheiden. Zur Erläuterung dieser drei Bereiche werde Abb. 3.4 betrachtet. Zur Charakterisierung der Lösungen wurde die Amplitude, die Periodenlänge sowie die relative Energie, welche der Differenz der freien Energie zu derjenigen eines glatten Films gleicher mittlerer Höhe  $\bar{h}$  entspricht, für verschiedene mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$  bei  $G = 0.05$  gegeneinander aufgetragen.

Die linken drei Diagramme Abb. 3.4 (a), (b) und (c) enthalten Kurven für die mittleren Höhen  $\bar{h} = \ln(4), 2.0, 2.5, 3.2$  und  $3.4$  welche linear instabilen Schichtdicken des glatten Films entsprechen. Die Kurven Abb. 3.4 (b), (d) und (e) entsprechen den mittleren Höhen  $\bar{h} = 4.0, 4.5$  und  $5.0$  für welche der glatte Film metastabil ist. Diese Schaubilder legen es nahe, die folgenden drei Bereiche für  $\bar{h}$  zu definieren:

**(i) Instabiler Bereich**

Die zwei unteren Kurven in Abb. 3.4 (a) und (c), beziehungsweise die beiden linken Kurven in Abb. 3.4 (e) entsprechen Lösungen, deren Energie immer kleiner ist, als diejenige des entsprechenden glatten Films, der für diese mittleren Höhen  $\bar{h} = \ln(4)$  und  $\bar{h} = 2$  linear instabil ist.

Es existiert nur ein Lösungszweig für periodische Lösungen, welcher von einer minimalen Periodenlänge bis hin zu unendlicher Periodenlänge existiert. Werden dem System durch Begrenzung der Systemlänge all diese Perioden, welche größer sind als diese, von  $\bar{h}$  abhängige, minimale Periodenlänge verboten, so ist der glatte Film stabil. Dieser minimale Wert der Periodenlänge für die periodische Lösung stimmt hier mit der kleinsten Periodenlänge der instabilen Mode des glatten Films überein und ist durch  $\lambda_{krit}$  aus Gl. (2.97) gegeben.

Die Energie des periodischen Lösungszweiges nimmt mit zunehmender Periodenlänge und Wellenlänge monoton ab. Seine Amplitude nähert sich erwartungsgemäß mit wachsender Periode asymptotisch der Differenz der beiden metastabilen Schichtdicken.

Bei endlichen Periodenlängen spielt die Oberflächenenergie der Bereichsgrenzen jedoch eine nicht zu vernachlässigbare Rolle und führt zu einer Erhöhung der Energie. Die stabilste periodische, nichtglatte Lösung erhält man für die Periodenlänge  $P$ , welche durch die Systemlänge  $L$  festgelegt ist. Alle Lösungen kleinerer Perioden sind demnach global instabil.

**(ii) Gemischter Bereich**

Die drei oberen Kurven in (a) und (b) in Abb. 3.4, sowie die drei rechten Kurven in (e) bestehen aus zwei verschiedenen Lösungszweigen. Dies ist besonders gut im Energie-Periode Diagramm (e) zu sehen.

Einer der beiden Zweige liegt energetisch oberhalb des anderen und besitzt für alle Perioden eine höhere Energie, als der entsprechende glatte Film. Beide periodische Lösungszweige existieren ab einer minimalen Periodenlänge. Im Gegensatz zum Bereich (i) stimmt dieser Wert hier jedoch nicht mit der

kurzweiligsten instabilen Mode des glatten Films überein. Die Periodenlänge  $\lambda_{krit}$  ist in diesem Fall der Wert, an dem der energetisch höherliegende periodische Ast endet. Für größere Periodenlängen ist der glatte Film instabil und man findet nur noch einen Ast stabiler periodischer Lösungen.

Man stelle sich ein System vor, dessen Systemlänge den Wert einer Periodenlänge aus dem Bereich hat, in dem beide periodische Lösungen existieren. In diesem System ist sowohl der glatte Film, als auch die energetisch niedrigere, periodische Lösung in der Zeit lokal stabil.

Um ausgehend von einer dieser stationären Lösungen zur anderen zu gelangen, muss die Oberflächendeformation groß genug sein. Die Störung muss also einen bestimmten kritischen Wert überschreiten, um von der einen lokal stabilen Lösung zur anderen zu gelangen. Diese kritische Deformation ist durch die instabile, zweite periodische Lösung gegeben. Sie stellt in diesem Fall die kritische Keimbildungslösung dar, welche überwunden werden muss, damit der in diesem Bereich metastabile Film in zwei separierte Bereiche unterschiedlicher Schichtdicken der Ausdehnung  $P < \lambda_{krit}$  aufbrechen kann. Eine Störung, welche zu *klein* ist um diese Keimbildungslösung zu erreichen, relaxiert zum glatten Film, eine die *groß* genug ist, wächst hingegen an. Mit diesem *groß* und *klein*, welches hier etwas locker formuliert wurde, sind solche Störungen gemeint, welche zu Höhenprofilen führen, die im Funktionenraum auf einer der beiden Seiten der Separatrix liegen, welche durch die Keimbildungslösung gegeben ist. Später wird gezeigt werden, dass diese Aussagen, die hier aus rein stationären Lösungen abgeleitet wurden durchaus ihre Rechtfertigung für das zeitabhängige System besitzen. Dies lässt sich damit begründen, dass die Keimbildungslösung zwar eine zeitlich lokal instabile Lösung darstellt, jedoch nur sehr wenige instabile Eigenwerte besitzt. Alle anderen Eigenwerte sind abgesehen von dem durch die Symmetrie bedingten, neutralen Eigenwert negativ. Die Keimbildungslösung bildet somit einen Sattelpunkt im zeitabhängigen System.

Die Existenz der Keimbildungslösung weist darauf hin, dass Störungen, deren laterale Ausdehnung kleiner als  $\lambda_{krit}$  ist, eine entscheidende Rolle in der Dy-

namik der Filmoberfläche für diesen Schichtdickenbereich spielen können. Die Energie des anderen periodischen Lösungsastes fällt mit zunehmender Periode schnell ab, seine Amplitude wächst asymptotisch gegen die Differenz der metastabilen Höhen. Ferner fällt auf, dass die Energie für die kleinstmögliche Periode monoton mit der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  zunimmt, was sich dadurch erklären lässt, dass die Amplitude für diesen Wert ebenfalls zunimmt.

### (iii) Reiner Keimbildungsbereich

Für mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$  im metastabilen Bereich entsprechend Abb. 3.4 (b), (d) und (e), existieren wieder zwei Zweige periodischer Lösungen von einer minimalen Wellenlänge ab. Beide beginnen gemeinsam wie im Bereich (ii), der energetisch höherliegende Ast existiert hier jedoch ebenfalls bis hin zu unendlicher Periodenlänge. Diesem energetisch höher liegenden Ast kommt wieder die Bedeutung als Keimbildungslösungen zu, die den metastabilen glatten Film von der stabileren periodischen Lösung trennen. Er liegt wiederum energetisch oberhalb des entsprechenden glatten Films.

Der Begriff Keimbildungslösung wird in der Literatur meist mit einer etwas anderen Bedeutung verwendet. Gemeint ist damit die *"wahre"* kritische Keimbildungslösung, welche wir erhalten, wenn wir dem Keimbildungsast bis hin zu unendlicher Periode folgen. Dieser Keim ist das kritische Loch, beziehungsweise der kritische Tropfen, welcher für einen anderen Trennungsdruck in [6, 7] diskutiert wurde.

In Abhängigkeit der Systemgröße, also der maximal möglichen Periodenlänge, stellt entweder der untere Lösungszweig oder der glatte Film die global stabile Lösung dar. Im Gegensatz zum Bereich (ii) ist die Energie der periodischen Lösung kleinster Periodenlänge hier keine monotone Funktion von  $\bar{h}$  mehr.

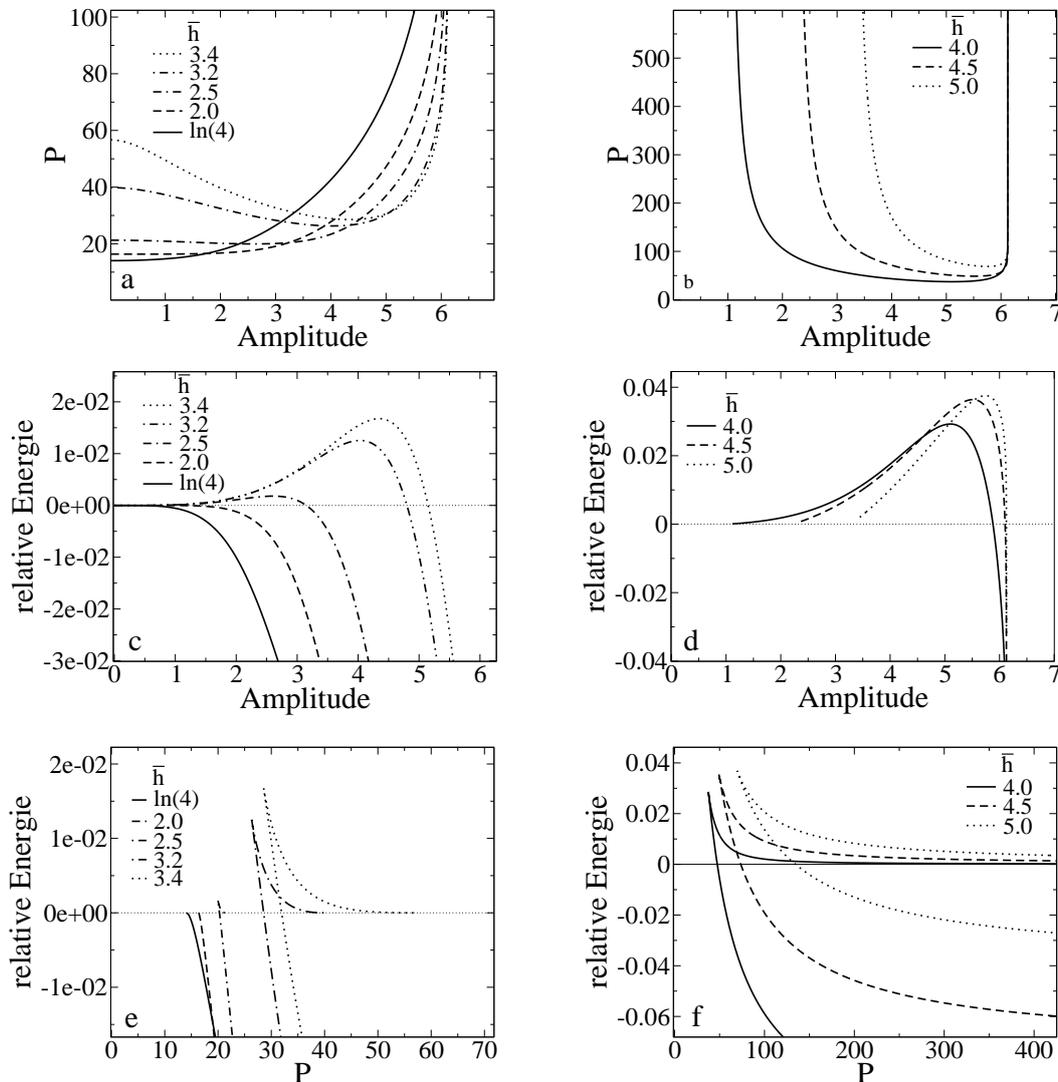


Abbildung 3.4: Eigenschaften der periodischen Lösungen für verschiedene Schichtdicken  $\bar{h}$  bei festem  $G = 0.05$ . Die linken Schaubilder (a), (c) und (e) zeigen die Familien für linear instabile Schichtdicken  $\bar{h}$ , die rechten (b), (d) und (f) hingegen für den metastabilen Bereich. Die Darstellungen beschränken sich auf den oberen Schichtdickenbereich  $\bar{h} > h_c$ . Mit Amplitude bezeichnen wir die Höhendifferenz zwischen Maximum und Minimum der Profile. Die relative Energie gibt die freie Energie abzüglich der des entsprechenden glatten Films an.

## 3.3 Die Keimbildungslösung

Im letzten Abschnitt wurden die verschiedenen Arten von periodischen stationären Lösungen untersucht und es wurde ein Lösungstyp gefunden, welcher als Keimbildungslösung bezeichnet wurde. Um deren Bedeutung genauer zu untersuchen, wird nun deren Stabilität in Hinblick auf die Dynamik der Filmevolutionsgleichung berechnet und diese mit der des glatten Films verglichen. Anschließend werden die Resultate anhand numerischer Simulationen der vollen zeitabhängigen Gleichung vertieft.

### 3.3.1 Existenzbereich

Die Analyse der stationären Lösungen der 2d-Evolutionsgleichung lassen darauf schließen, dass die Unterscheidung zwischen instabilem Bereich und Keimbildungsbereich in der bisher in der Literatur geläufigen Form modifiziert werden muss. Es liegt nahe, die etwas feinere Einteilung der obigen Form in *instabiler Bereich* (i), *gemischter Bereich* (ii) und *reiner Keimbildungsbereich* (iii) vorzunehmen. Hierzu wird in Analogie zu den harmonischen Funktionen der Periodenlänge  $P$  die Wellenzahl  $k = 2\pi/P$  eingeführt. Um eine kompakte Darstellung der drei verschiedenen Existenzbereiche zu erhalten, ist in Abbildung 3.5 bei festem  $G$  die maximale Wellenzahl für die periodischen Lösungen, d.h. der Wert der Wellenzahl an dem Punkt an dem beide Lösungen zu existieren beginnen über der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  aufgetragen. Außerdem ist die maximale Wellenzahl des entsprechenden glatten Films  $2\pi/\lambda_m$  dargestellt.

Im Bereich (iii) existiert keine maximale Wellenzahl, bzw. minimale Periodenlänge des entsprechenden glatten Films. Er ist hier global stabil. Im Bereich (ii) ist die minimale Wellenzahl der instabilen Mode des glatten Films kleiner als die der periodischen Lösung. Die kleinste instabile Wellenlänge des glatten Films ist somit größer als die minimale Wellenlänge der periodischen Lösungen. Für eine Systemlänge zwischen diesen beiden Grenzwellenlängen ist der glatte Film metastabil.

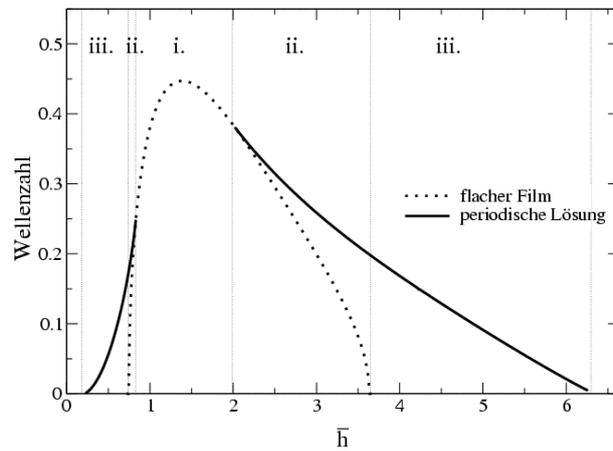


Abbildung 3.5: Maximale Wellenzahl der Keimbildungslösung und der linear instabilen Mode des glatten Films über der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  für  $G = 0.05$ .

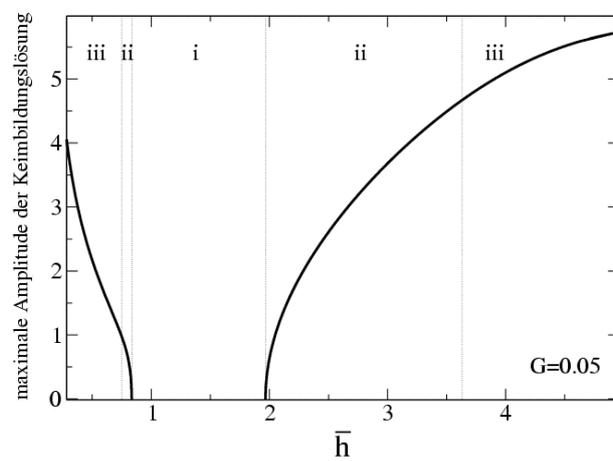


Abbildung 3.6: Maximale Amplitude der Keimbildungslösung über der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  für  $G = 0.05$ .

Beide Wellenzahlen nähern sich mit abnehmendem  $\bar{h}$  bis zur Grenze zwischen Bereich (i) und (ii) an und verschmelzen schließlich an der Grenze. Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, fällt die Amplitude der periodischen Lösung nach einem Potenzgesetz zu Null ab, d.h. die periodische Lösung geht in die instabile Mode größter Wellenzahl, bzw. kleinster Periode des entsprechenden glatten Films über. Der relativ scharfe Abfall der Amplitude auf Null macht es uns möglich, die Grenze zwischen Bereich (i) und (ii) numerisch gut über den ganzen Wertebereich von  $G$  zu bestimmen.

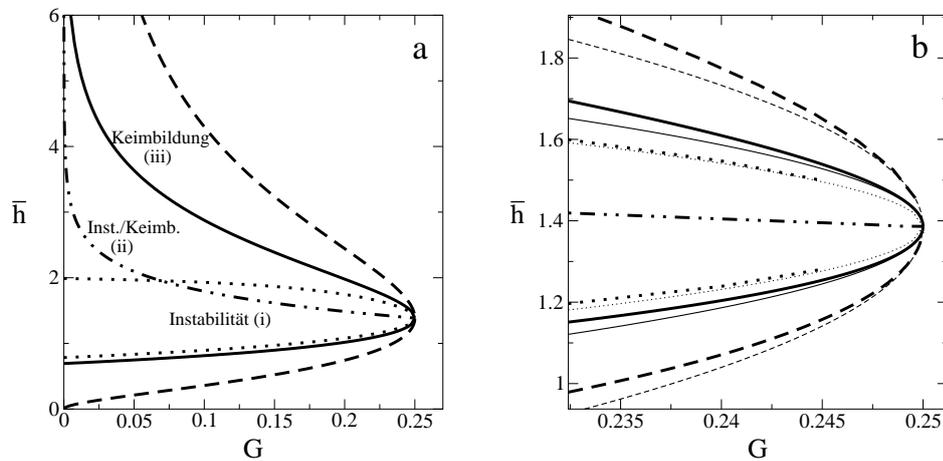


Abbildung 3.7: Darstellung der drei Bereiche (i), (ii) und (iii) in der  $(\bar{h}, G)$  Ebene. Die gepunktete Linie beschreibt die Bereichsgrenze des Instabilitätsbereichs (i), die durchgezogene Linie die Grenze des gemischten Bereichs (ii) zum Keimbildungsbereich (iii), welche durch die gestrichelte Linien nach außen hin begrenzt ist. Die zweipunkt gestrichelte Linie ist die Loch-Tropfen Grenze. In (a) sind die numerisch erhaltenen Bereichsgrenzen über den ganzen positiven Bereich von  $G$  eingezeichnet. Abb. (b) zeigt eine Vergrößerung in der Nähe des kritischen Punktes ( $\bar{h} = \ln(4), G = 0.25$ )

In Abbildung 3.7 (a) sind die verschiedenen Bereiche über  $G$  aufgetragen. Abbildung 3.7 (b) zeigt eine Vergrößerung in der Nähe des kritischen Punktes ( $\bar{h} = \ln(4), G = 0.05$ ), wo unsere Gleichung durch eine verschobene Cahn-Hilliard Gleichung angenähert werden kann.

Neben den numerischen Kurven sind hier weitere dünne Linien eingezeichnet, welche analytisch durch eine Entwicklung um den kritischen Punkt gewonnen wurden (siehe Anhang B.1, B.2). Wie in Abbildung 3.7 (a) zu sehen ist, mündet die obere Grenze des Instabilitätsbereichs (i) (gepunktete Kurve) für  $G \rightarrow 0$  in einen endlichen Wert  $\bar{h} \approx 1.989$  in die  $\bar{h}$ -Achse ein. Sie divergiert nicht wie die anderen, oberen Bereichsgrenzen, d. h. der gemischte Bereich (ii) verliert auch für  $G = 0$  seine Bedeutung nicht.

Die bisherige Betrachtung der stationären Lösungen mit Hilfe der freien Energie gibt Aufschluss darüber, welche der Lösungen bei festgehaltener Periodenlänge stabil, instabil oder metastabil sind.

Wie aus Abb. 3.4 (e) und (f) hervorgeht, sind die nichtglatten Lösungen immer instabil, wenn die Systemlänge  $L$  vergrößert wird, d.h. eine für ein System der Länge  $L$  stabile Lösung wird instabil wenn die Systemlänge auf ein vielfaches von  $L$  auf  $nL$  vergrößert wird, da Lösungen größerer Perioden immer eine niedrigere Energie besitzen.

Um Aussagen über die Bedeutung der Keimbildungslösungen im gemischten Bereich im Rahmen des zeitabhängigen Systems zu ermöglichen, ist es notwendig, deren lineare Stabilität zu untersuchen. Dies soll im nächsten Abschnitt gemacht, und wieder mit der linearen Stabilität des entsprechenden glatten Films in Beziehung gesetzt werden.

### 3.3.2 Lineare Stabilität der Keimbildungslösung

Um die lineare Stabilität der Keimbildungslösungen zu berechnen, wurde die volle, zeitabhängige Gl. (3.1) um die periodische Keimbildungslösung  $h_0(x)$  linearisiert. Dazu wird der Ansatz  $h(x) = h_0(x) + \epsilon h_1(x)e^{\beta t}$  verwendet, der

die linearen Wachstumsrate  $\beta$  enthält. Für die Störung in  $O(\epsilon)$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \beta h_1 &= \{ \partial_x [3q^2 (\partial_x h_0 \partial_{hh} f - \partial_{xxx} h_0)] + \partial_x (q^3 \partial_x h_0 \partial_{hhh} f) \} h_1 \\ &+ [2q^3 \partial_x h_0 \partial_{hhh} f + 3q^2 (2\partial_x h_0 \partial_{hh} f - \partial_{xxx} h_0)] \partial_x h_1 \\ &+ q^3 \partial_{hh} f \partial_{xx} h_1 - 3q^2 (\partial_x h_0) \partial_{xxx} h_1 - q^3 \partial_{xxxx} h_1, \end{aligned} \quad (3.12)$$

wobei  $q = h_0(x) - \ln a$  ist. Die Form  $\partial_h f$  ist die Kurzschreibweise für  $\partial_h f(h)|_{h=h_0(x)}$ , bzw. für die höheren Ableitungen in analoger Form. Für den glatten Film reduziert sich Gl. (3.12) auf

$$\beta h_1 = q^3 \partial_{hh} f \partial_{xx} h_1 - q^3 \partial_{xxxx} h_1. \quad (3.13)$$

Um Gl. (3.12) numerisch zu lösen, wird die Ortskoordinate  $x$  und die Ortsableitungen durch Einführung von  $n$  Stützstellen diskretisiert. Die ortsabhängigen Funktion  $h_0(x)$  und  $h_1(x)$  werden dabei zu den Vektoren  $h_1[i] = h_1(x_i)$  und  $h_0[i] = h_0(x_i)$  mit  $i-2 \leq n \leq i+2$ , wobei die Periodizität berücksichtigt wird. Damit geht das Eigenwertproblem (3.12) in das algebraische Eigenwertproblem

$$\begin{aligned} \beta h_1 + \mathbf{L}(h_0, \partial_x h_0, \partial_{xx} h_0, \partial_{xxx} h_0, \partial_{xxxx} h_0, \\ \partial_h f|_{h=h_0}, \partial_{hh} f|_{h=h_0}, \partial_{hhh} f|_{h_0}) h_1 = 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

über, wobei der lineare Operator  $\mathbf{L}$  hier eine, von  $h_0$  abhängige Matrix darstellt. Die Zeitevolution wird durch den Parameter  $a$ , welcher im Mobilitätsfaktor  $q$  vorkommt, beeinflusst, d.h. je kleiner  $a$  ist, desto schneller erfolgt die Dynamik.

Für die Diskretisierung der Ableitungen wurden zentrale finite Differenzen erster Ordnung verwendet. Die Anzahl der Stützstellen variiert zwischen  $n = 512$  und  $n = 2048$  Punkten. Für eine Keimbildungslösung  $h_0(x)$  der Periodenlänge  $P$  und der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  wurde nach Gl. (3.14) der Eigenwert mit dem größten Realteil  $\Re(\beta)$  bestimmt und der dazugehörigen Eigenvektor bzw. die Eigenvektoren  $h_1$  und  $h_1^*$  berechnet. Anschließend wird  $\Re(\beta)$  einer infinitesimalen, harmonischen Störung der Wellenlänge

$\lambda = P$  des entsprechenden glatten Films bestimmt und mit dem der Keimbildungslösung verglichen. Bei festgehaltenem  $\bar{h}$  und festem  $G$  wurde die Prozedur für verschiedene Periodenlängen wiederholt.

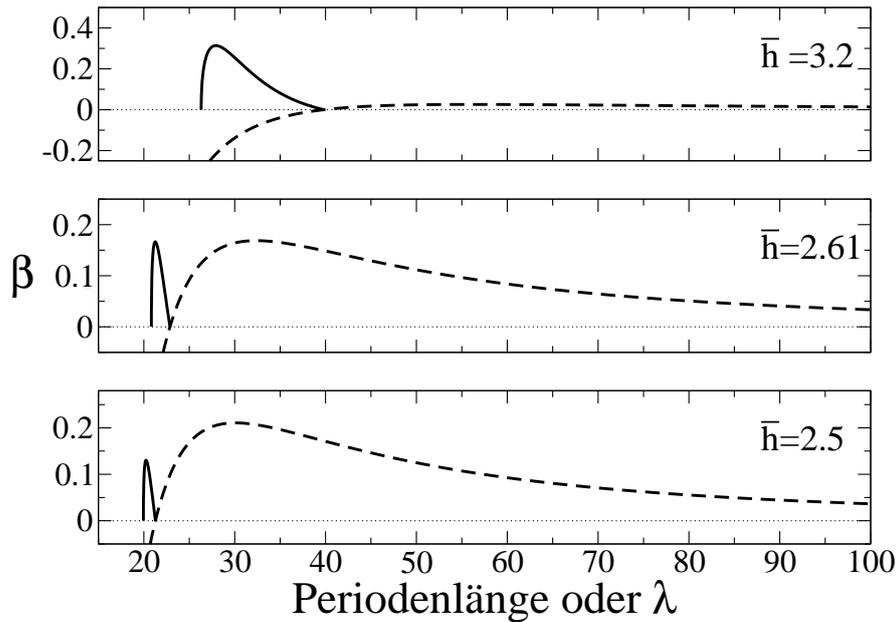


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der linearen Wachstumsrate  $\beta$  von der Periode der Keimbildungslösung (durchgezogene Linie), bzw. der Wellenlänge  $\lambda$ , der instabile Mode des entsprechenden glatten Films (gestrichelte Linie) für unterschiedliche  $\bar{h}$  bei  $G = 0.05$  und  $a = 0.1$ .

Das Resultat ist in Abb. (3.8) für die drei mittleren Höhen  $\bar{h} = 3.2$ ,  $\bar{h} = 2.61$  und  $\bar{h} = 2.5$  für  $G = 0.05$  dargestellt. In allen drei Grafiken ist zu erkennen, dass die Eigenwerte der Keimbildungslösung (dicke Linie) immer positiv sind. Von dem Periodenlängenwert an, ab dem die Keimbildungslösung existiert, wächst der Eigenwert von Null bis zu einem maximalen Wert an und fällt dann wieder auf Null ab. Dies erfolgt an der Stelle, wo der Eigenwert des glatten Films (gestrichelte Linie) positiv wird. Dessen Eigenwert wächst von dem Punkt aus an und passiert ebenfalls ein Maximum, bevor er wieder

asymptotisch auf Null abfällt.

Je nachdem welches der beiden Maxima größer ist, wird der Film entweder durch die Instabilität des glatten Films oder durch zufällige Oberflächen-deformationen, welche bei einer realen Flüssigkeitsschicht immer vorhanden sind, aufbrechen. Dabei muss die Systemlänge so groß sein, dass zumindest mehrere dieser Wellenlängen im System realisierbar sind. Die Höhe der Maxima ergibt sich aus der mittleren Schichthöhe  $\bar{h}$ .

In Abbildung 3.8 ist zu sehen, dass für  $\bar{h} = 3.2$  der maximale Eigenwert der Keimbildungslösungen viel höher liegt, als der der instabilsten Mode des glatten Films. Für  $\bar{h} = 2.61$  liegen die Maxima praktisch auf gleicher Höhe und für  $\bar{h} = 2.5$  ist der glatte Film deutlich instabiler. Es ist zu erwarten, dass je nachdem, ob das Aufbrechen des Films durch die lineare Instabilität des glatten Films oder durch Deformationen in der Nähe der Keimbildungslösung erfolgt, es zu unterschiedlichen Anordnungen von Löchern, beziehungsweise Tropfen, im Frühstadium der Zeitentwicklung kommt. Betrachtet man die Zeitevolution über einen längeren Zeitraum, findet sich am Ende unabhängig von der Art des anfänglichen Aufbrechens dasselbe, vorläufig stationäre Höhenprofil, welches der periodischen Lösung des stabilen Zweiges maximaler, im System möglicher Wellenlänge entspricht. Die fortgeschrittene Zeitentwicklung verläuft gemäß dem coarse graining, d.h. die einzelnen Löcher verschmelzen nach und nach zu größeren, bis letztendlich nur eines übrig bleibt. Dieses Verhalten lässt sich in analoger Weise auf Tropfen übertragen.

Dazu soll Abb. 3.9 betrachtet werden. In (a) ist die lineare Wachstumsrate des energetisch niedriger liegenden Astes stationärer periodischer Lösungen für verschiedene  $\bar{h}$  über der Periodenlänge aufgetragen. Die Systemlänge wurde so gewählt, dass sie der Periodenlänge entspricht. Es fällt auf, dass es eine Periodenlänge gibt, an der die Eigenwerte ein Minimum besitzen, d.h. es existiert ein Periode für welche die global stabile Lösung, bei Störungen schneller relaxiert, als die einer anderer Periodenlänge.

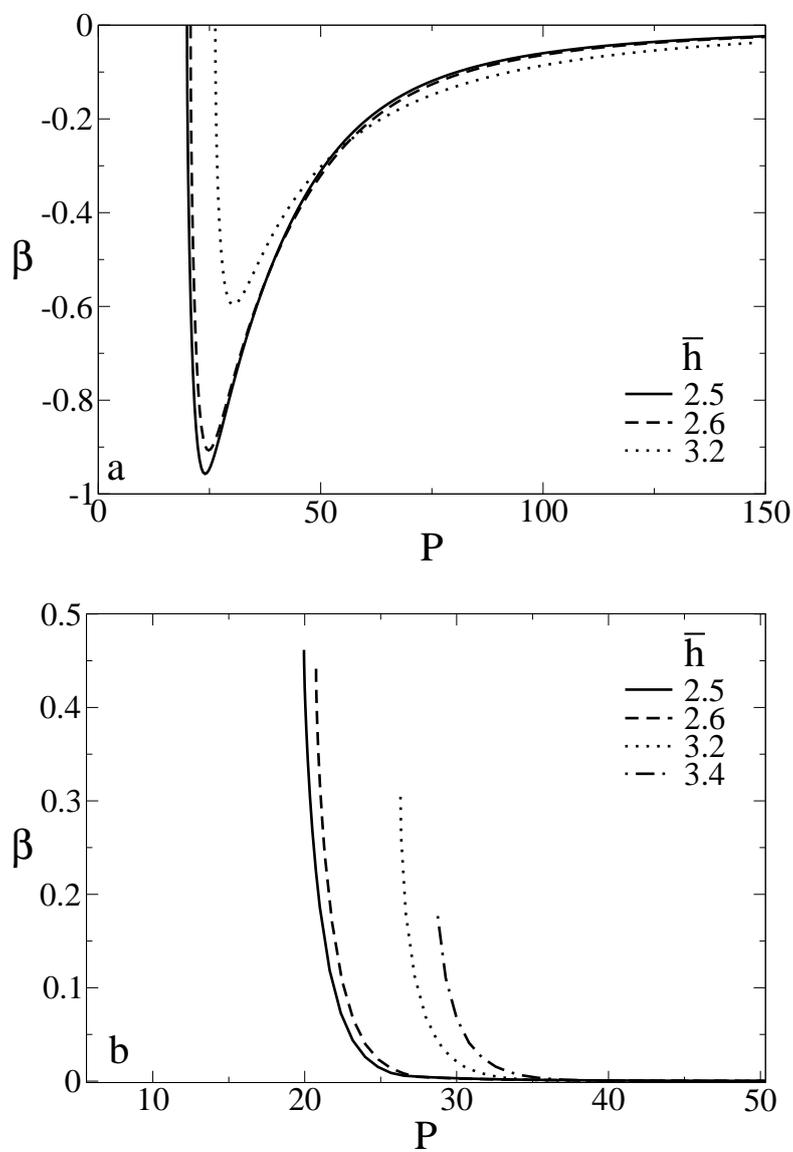


Abbildung 3.9: Lineare Wachstumsrate  $\beta$  des niederenergetischen Astes periodischer Lösungen für unterschiedliche  $\bar{h}$  über der Periodenlänge bei  $G = 0.05$  und  $a = 0.1$ . Dabei enthält (a) die Wachstumsraten für eine Periode, (b) hingegen für zwei Periodenlängen und zeigt dementsprechend die Instabilität in Bezug auf das coarse graining.

In (b) sind die entsprechenden Eigenwerte für dieselben Lösungen, jedoch für zwei Perioden aufgetragen. Im Gegensatz zu (a) wo alle Eigenwerte negativ sind, sind die in (b) alle positiv, d.h. dass eine kurzperiodische Lösung instabil gegenüber einer Lösung größerer Periode ist, wie schon früher behauptet wurde. Es zeigt sich jedoch auch, dass die Wachstumsraten für große Perioden sehr klein sind. Je breiter die einzelnen Löcher, bzw. Tropfen sind, desto länger dauert es deshalb, bis sie zu größeren verschmelzen werden. Es soll hier nicht weiter auf das coarse graining eingegangen werden: Mehr dazu findet sich in [45], wo es für ein qualitativ ähnliche System untersucht wurde. Wie in [15] gezeigt wird, kann das coarse graining durch eine geeignete Strukturierung der Substratoberfläche gestoppt werden, d.h. eine der periodischen Strukturen wird *gepinnt*.

In Abb. 3.10 sind nochmals die Bereichsgrenzen in der  $(\bar{h}, G)$  Ebene für  $h > h_c^1$  (a) und  $h < h_c$  (b) aufgetragen. Dabei wurde das Stabilitätsdiagramm durch die Linie ergänzt, welche der mittleren Höhe entspricht, bei der die maximale Wachstumsrate des glatten Films mit der der Keimbildungslösung übereinstimmt (punktgestrichelte Linie). Diese Grenze unterteilt den gemischten Bereich in zwei Bereiche. Einen Bereich außerhalb der Grenze (hier B), in dem das Aufbrechen des Films durch die Keimbildung dominiert wird und einen inneren Bereich A, in dem die instabilen Moden des glatten Films wichtiger sind. In diesem Zusammenhang soll daran erinnert werden, dass bei einem realen Film beide Prozesse gemischt auftreten werden, solange die mittlere Schichtdicke  $\bar{h}$  nicht deutlich von dem Wert an der Bereichsgrenze abweicht. In diesem Fall sind es mehr die lokalen Gegebenheiten, die dafür verantwortlich sind, welcher der beiden Prozesse dominiert. Besitzt das Oberflächenprofil viele Defekte, wird die Keimbildung überwiegen, ist der Film jedoch überwiegend glatt, die Instabilität des glatten Films. Genauso kann es vorkommen, dass verschiedene Zonen auf der Oberfläche vorhanden sind, wo entweder der eine oder der andere Prozess überwiegt.

---

<sup>1</sup>hier  $h_c = \ln(4)$

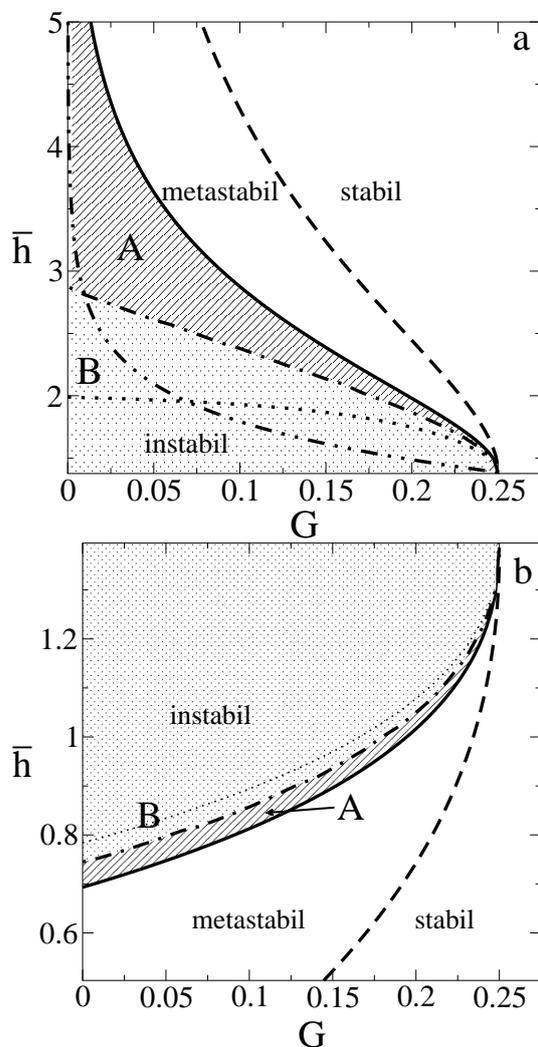


Abbildung 3.10: Die verschiedenen Bereiche für das Aufreißen des Films in der Parameterebene  $(\bar{h}, G)$  jeweils für (a)  $\bar{h} < h_c$  und  $\bar{h} > h_c$  (durchgezogene Linie) für unterschiedliche  $\bar{h}$  bei  $G = 0.05$ . Der gestrichelte Bereich (A) zeigt den instabilitätsdominierten Bereich, der gepunktete (B) den keimbildungsdominierten. Beide sind durch die punkt-gestrichelte Bereichsgrenze voneinander getrennt.

Im Experiment wird ein durch die Filmintabilität verursachtes Aufbrechen zu einer regelmäßigen Anordnung von Tropfen und Löcher führen, d.h. der mittlere Abstand der Löcher bzw. Tropfen zu ihren nächsten Nachbarn wird zumindest im Kurzzeitverhalten stärker korreliert sein (siehe Abschnitt 1.3.3). Hingegen erwartet man im keimbildungsdominierten Bereich eine zufällige Anordnung von Löchern oder Tropfen ohne Korrelation. In reiner Form werden beide Prozesse nur dann zu beobachten sein, wenn der Wert der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  in der Nähe von  $h_c$  oder der Grenze zum metastabilen Bereich liegt.

Die Grenzlinie, welche Tropfen und Löcher voneinander trennt, schneidet die Instabilitätslinie in der Nähe von ( $G = 0.009857$ ,  $\bar{h} = 2.810858$ ) (siehe Abb. 3.10 a). Das bedeutet, dass es für kleine  $G$  keinen Instabilitätsbereich für das Aufbrechen in Löcher gibt, sondern hier die Keimbildung dominiert, insofern die Oberfläche genügend Deformationskeime aufweist. Andererseits gibt es jedoch in diesem Fall zwei Schichtdickenbereiche, bei denen bei der Tropfenbildung die Keimbildung überwiegt. Leider ist die Simulation des Systems für kleine Werte von  $G$  numerisch problematisch, so dass hierauf in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird.

Die bisherigen Ergebnisse über die Einteilung in keimbildungsdominierte und instabilitätsdominierte Bereiche beruhen auf Aussagen, welche aus Eigenschaften der stationären Lösungen des Problems folgen. Das Vorhandensein einer Keimbildungslösung, welche linear viel instabiler ist als der entsprechende glatte Film, beweist lediglich, dass eine endliche, periodische Störung des glatten Films existiert, welche viel schneller anwächst, als die instabile Mode des glatten Films. Es lässt sich vermuten, dass Oberflächendeformationen, welche in der Nähe der Keimbildungslösung liegen und deren laterale Ausdehnung kleiner ist als die kritische Wellenlänge  $\lambda_{krit}$  des glatten Films, eine entscheidende Rolle beim Aufbrechen des Films spielen. Um diese Hypothese zu untermauern, wird diese Situation im nächsten Abschnitt anhand numerischer Simulationen der vollen zeitabhängigen Gleichung für zwei mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$  aus den beiden Bereichen untersucht.

### 3.3.3 Numerische Zeitintegration

Um den Einfluss der Keimbildungslösung auf das Aufbrechen eines Films der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  genauer zu verstehen, wird nun die zeitabhängige Gleichung (3.1) integriert. Um ein Aufbrechen beobachten zu können, wird ein glattes, leicht verrauschtes Oberflächenprofil durch einen kleinen Deformationskeim gestört. Anschließend wird das zeitliche Verhalten für zwei  $\bar{h}$ , von denen eine im keimbildungsdominierten Bereich und die andere im instabilitätsdominierten Bereich liegt, verglichen. Die Systemlänge  $L$  werde so gewählt, dass sie einem Vielfachen der Wellenlänge der instabilsten Mode des entsprechenden glatten Films der Dicke  $\bar{h}$   $L = n \lambda_{max}$  ist, wobei  $n > 1$  sei. Als Störung wird ein Keim der Form

$$h_{init} = \bar{h} \left[ 1 - d \cosh \left( \frac{x}{w \lambda_m} \right)^{-2} \right] \quad (3.15)$$

angesetzt. Der Parameter  $d$  beschreibt die maximale Tiefe der Störung in Einheiten von  $\bar{h}$ , der Parameter  $w$  die Breite der Störung in Einheiten von  $\lambda_{max}$ . Desweiteren werden periodische Randbedingungen vorausgesetzt. Der Wert von  $w$  wird dabei so gewählt, dass die Breite der Störung kleiner ist, als die kritische Wellenlänge  $\lambda_{krit}$  des glatten Films der Dicke  $\bar{h}$ . Ferner wird angenommen, dass die von der Störung verursachte Volumenänderung relativ klein bleibt, so dass die Schichtdicke weit entfernt von der Störung annähernd  $\bar{h}$  entspricht. Es ist zu erwarten, dass eine derartige Störung einen entscheidenden Einfluss auf das Aufbrechen des Films im keimbildungsdominierten Bereich hat, hingegen im instabilitätsdominierten Bereich kein signifikanter Einfluss erwartet wird.

Für die im Folgenden dargestellte Zeitentwicklung wurde die Systemlänge auf  $L = 16 \lambda_{max}$  gesetzt. Das numerische Verfahren ist in Anhang A.1 erläutert. Die Zeit  $t$  wird in Einheiten der maximalen Wachstumszeit  $\tau_{max} = 1/\beta_{max}$  gemessen, wobei  $\beta_{max}$  die Wachstumsrate der instabilsten Mode des glatten Films ist. Zur Demonstration des zeitlichen Verhaltens wurden die mittleren Höhen,  $\bar{h} = 3.2$  für den keimbildungsdominierten Bereich und  $\bar{h} = 2.4$  für den instabilitätsdominierten Bereich gewählt. Diese mittleren Schichtdicken

liegen deutlich im Bereich A und B (siehe Abb. 3.10).

Um den Einfluss der Keimgröße zu zeigen, wird die Tiefe des Keims im Bereich  $d = 0.1 \dots 0.4$  und dessen Breite im Bereich  $w = 0.1 \dots 0.4$  in Schritten von 0.1 variiert. Die Simulationen zeigen folgendes Verhalten:

### Keimbildungsdominierter Bereich A

In Abb. 3.11 ist die Kurzzeitevolution bei  $\bar{h} = 3.2$  für den Fall einer Störung der Tiefe  $d = 0.1$  und der Breite  $w = 0.2$  dargestellt.

Die Störung beginnt nach unten hin zu wachsen. Es formt sich ein Loch, an dessen Rändern es aufgrund der Materialverdrängung zu einer Randwulst kommt. Diese Randwulst führt zu sekundären Keimen, welche anschließend selbst nach unten anwachsen, während das primäre Loch lateral wächst. Dieser Prozess setzt sich nach beiden Seiten fort. Der vorläufige Endzustand der Kurzzeitentwicklung stellt eine Lochreihe dar, deren Abstand deutlich von der Wellenlänge  $\lambda_{max}$  der instabilsten Mode des entsprechenden glatten Films abweicht (siehe Abb. 3.11, letztes Bild). Die Lochbreiten variieren dabei in Abhängigkeit der Wachstumsvorgeschichte. Das primäre Loch ist erwartungsgemäß das Breiteste.

Das Lochwachstum hängt für Schichtdicken im Keimbildungsbereich stark von der anfänglichen Störung ab. In Abb. 3.12 (a) haben wir die Fouriertransformierten der vorläufigen Endstruktur der Kurzzeitentwicklung über der Wellenlänge für unterschiedliche Anfangsstörungen dargestellt. Abhängig von Tiefe und Breite der Anfangsstörung sind die Fourierspektren der Lösungen deutlich unterschiedlich, d.h. es ist keine ausgezeichnete einheitliche Wellenlänge zu erkennen. Die Lösungen besitzen ein breites Spektrum hin zu langen Wellenlängen.

In Abb. 3.13 (a) ist der zeitliche Verlauf der relativen freien Energie für die verschiedenen Störungen aufgetragen. Die horizontalen, dünnen Linien stellen dabei die Energien der stationären, periodischen Lösungen der Perioden  $p = \lambda_{max}, \lambda_{max}/11, \lambda_{max}/10, \lambda_{max}/9, \lambda_{max}/8, \lambda_{max}/7$  dar. Der zeitliche Verlauf der Energien ist durch ein stufenartiges Verhalten geprägt, welches durch

die sekundäre Keimbildung hervorgerufen wird. Alle Energiekurven münden auf einen im Kurzzeitverhalten stationären Energiewert ein, welcher von der Anfangsstörung abhängig ist. Dieser Energiewert entspricht näherungsweise einem, der durch die dünnen Linien dargestellten periodischen, stationären Lösungen.

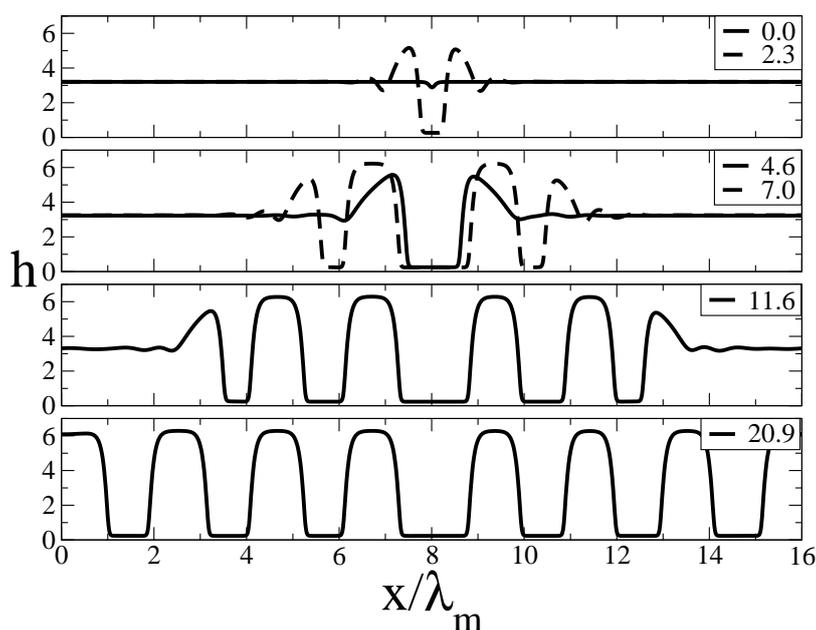


Abbildung 3.11: Kurzzeitentwicklung der Störung für  $d = 0.1$  und  $w = 0.2$  bei  $G = 0.05$  und  $\bar{h} = 3.2$ . Die  $x$ -Koordinate ist in Einheiten von  $\lambda_{max}$  gegeben, die Zeit in Einheiten der maximalen Wachstumszeit  $\tau = 1/\beta_{max}$  (siehe Text).

### Instabilitätsdominierter Bereich B

Hierzu wird die Evolution einer Oberfläche mit  $\bar{h} = 2.5$  betrachtet. Für die Störung sei wieder  $d = 0.1$  und  $w = 0.2$ . Der zeitliche Verlauf ist in Abb. 3.14 dargestellt. Die ursprüngliche Störung wächst zunächst nach unten hin an.

Bereits nach kurzer Zeit formt sich eine wellenartige Modulation der Oberfläche an den beiden Rändern der Störung. Diese pflanzt sich im weiteren Verlauf über die ganze Systembreite fort. Die Ausbreitung dieser Modulation erfolgt mit nahezu konstanter Geschwindigkeit.

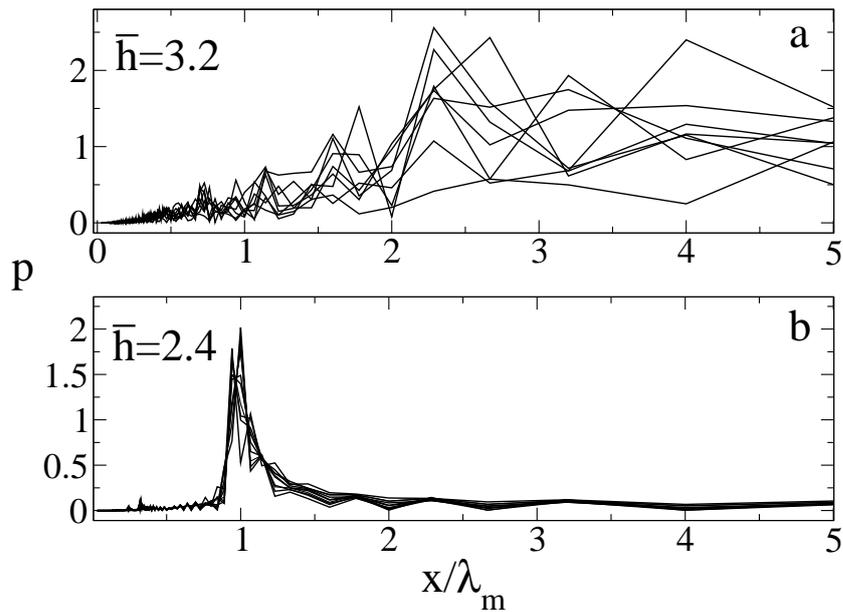


Abbildung 3.12: *Fouriertransformierte des vorläufigen Endzustandes über der Wellenlänge für (a)  $\bar{h} = 3.2$  und (b)  $\bar{h} = 2.4$  Für verschiedene Anfangsstörungen (siehe Text) bei  $G = 0.05$*

Die vorläufige Endstruktur des Kurzzeitverhaltens entspricht einer fast perfekten periodischen Anordnung von Löchern, deren Abstand der Wellenlänge der instabilsten Mode des glatten Films entspricht.

Betrachtet man, wie zuvor das Fourierspektrum dieses Endprofils für unterschiedliche anfängliche Störungen (siehe Abb. 3.12 (b))m so ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum für alle Kurven bei  $\lambda_{max}$  liegt. Alle Strukturen weisen unmittelbar vor Beginn des coarse grainings die Periodenlänge der maximalen instabilen Mode des glatten Films auf, unabhängig von der An-

fangsstörung.

Im Energiediagramm 3.13 (b) sieht man, dass jedoch eine kleine Verschiebung im zeitlichen Verlauf stattfindet. Der Energieverlauf lässt sich, sieht man von Anfangs- und Langzeitverhalten einmal ab, durch eine Gerade beschreiben, d.h. das laterale Wachstum erfolgt kontinuierlich und nicht wie im Fall (A) stufenartig.

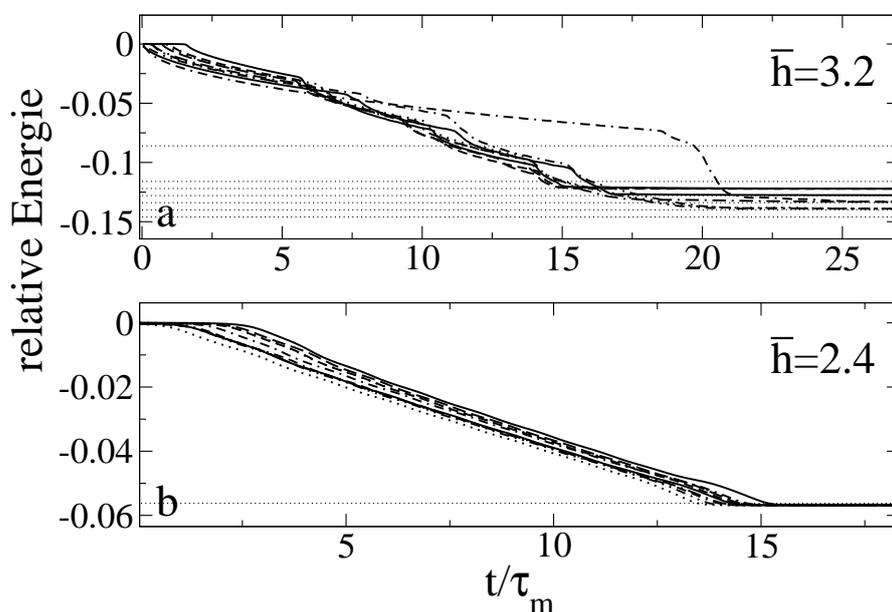


Abbildung 3.13: Zeitlicher Verlauf der relativen Energien im Fall (a) für  $\bar{h} = 3.2$  und im Fall (b) für  $\bar{h} = 2.4$  für verschiedene Anfangsstörungen (siehe Text) bei  $G = 0.05$

Die numerischen Simulationen haben gezeigt, dass die Unterscheidung in keimbildungsdominierten Bereich (A) und instabilitätsdominierten Bereich (B) durchaus ihre Berechtigung besitzt. Durch weitere Simulationen für unterschiedliche  $G$  und  $\bar{h}$  lässt sich zeigen, dass der Übergang zwischen den beiden Regimen näherungsweise der gestrichelten Linie in Abb. 3.10 entspricht.

Es ist zu beobachten, dass das Wachstum einer Störung in der Nähe der Übergangslinie stark von der Form der Störung abhängt, d.h. je nach Form und Größe der Störung kann die Evolution mehr keimbildungsartig oder instabilitätsartig ablaufen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das System nur an einer räumlich begrenzten Stelle gestört wurde, um das Anwachsen der periodischen Lösung anzutreiben.

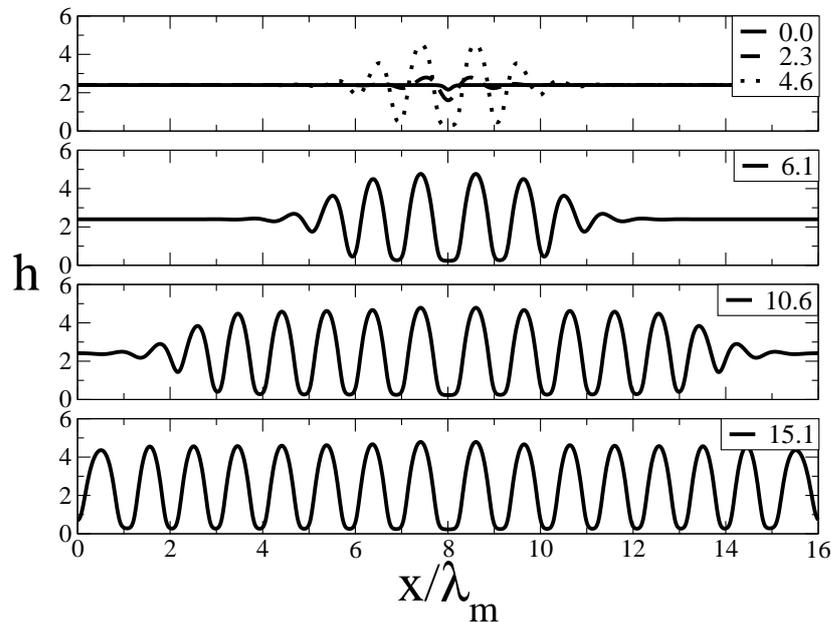


Abbildung 3.14: Kurzzeitentwicklung der Störung mit  $d = 0.1$  und  $w = 0.2$  bei  $G = 0.05$  und der mittleren Schichtdicke von  $\bar{h} = 2.4$ . Die  $x$ -Koordinate ist in Einheiten von  $\lambda_{max}$  gegeben, die Zeit in Einheiten der maximalen Wachstumszeit  $\tau = 1/\beta_{max}$  (siehe Text).

Weiter entfernt von dieser Stelle ist die Filmoberfläche jedoch relativ glatt, so dass hier die Eigenmoden des glatten Films, welche ebenfalls instabil sind, anwachsen können.

Für kleine Systeme treten die beiden, dadurch entstehenden Bereiche schnell in Wechselwirkung aufgrund der Nichtlinearitäten und der Volumenerhaltung. Die Materialverdrängung in der Nähe des anfänglichen Keims kann

dazu führen, dass das Wachstum der instabilen Mode des glatten Films verhindert wird. Eine schnell anwachsende Oberflächenmodulation aufgrund der Instabilität des glatten Films kann jedoch auch das laterale Wachstum des Keims abbremsen. Dieses Verhalten wird stark durch die laterale Systemgröße beeinflusst.

Auf der anderen Seite existieren auch Fälle, wo die die Materialanhäufung an den Rändern des primären Loches die Instabilität des glatten Films geradezu antreibt. Dies tritt auf, wenn die Form und die Größe der Randwulst der instabilen Mode des glatten Films ähnelt, d.h. die Wulst bildet hier einen Keim für das Anwachsen der instabilen Mode. In der Regel wird man in der Nähe der Bereichsgrenzen fast immer Mischzustände finden, d.h. beide Mechanismen konkurrieren. Je nach Form der Anfangsstörung ist entweder der eine oder der andere Instabilitätsmechanismus dominant.

Weiter entfernt von der Grenze ist jedoch ein ähnlich klares Verhalten zu erwarten wie es in der Simulation gefunden wurde. All dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, dass die laterale Ausdehnung der Störung genügend klein bleibt und ihr Volumen gegenüber dem Gesamtvolumen vernachlässigbar ist.

# Kapitel 4

## Gleitende Tropfen und Löcher im Diffusen-Grenzflächen-Modell

### 4.1 Einleitung

Während im vorherigen Kapitel die Entnetzungseigenschaften eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einer horizontalen Unterlage untersucht wurden, soll nun betrachtet werden, was passiert, wenn die Unterlage um einen kleinen Winkel  $\alpha$  gekippt wird. Dieses Problem ist, wie im Kapitel 2 gezeigt wurde, eng mit dem Diffusen-Grenzflächen-Modell verknüpft. Die Motivation liegt in der Beschreibung einer sich bewegenden Kontaktlinie.

Es wird zunächst wie im vorherigen Kapitel von dem zweidimensionalen Problem, dessen Lösung ein eindimensionales Höhenprofil ist, ausgegangen. Es werden periodische Randbedingungen gefordert und stationäre Lösungen berechnet, welche sich mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v$  hangabwärts bewegen. Für diese Lösungen wird die Abhängigkeit ihrer charakteristischen Größen wie Amplitude, Periodenlänge, Geschwindigkeit, mittlere Schichtdicke, fort- und rückschreitender dynamischer Kontaktwinkel voneinander untersucht. Diese Analyse wird zu einer universellen Lösungsform führen,

welche als *flache Tropfen* bezeichnet werden. Es zeigt sich, dass die Eigenschaften dieser *universellen Lösungen* weitgehend unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen sind. Neben diesen findet sich noch eine weitere Art von Lösungen, die als *nicht universelle Lösungen* bezeichnet werden sollen.

Am Ende des Kapitels wird anhand numerischer Simulationen des vollen dreidimensionalen Systems ein kleiner Ausblick auf Frontinstabilitäten und die Bewegung von Tropfen gegeben.

## 4.2 Die Grundgleichung

Im ungekippten System ist die Filmhöhenentwicklungs-gleichung in der Schmiermittelnäherung durch Gl. (2.79) gegeben. Das System sei um den Winkel  $\alpha$  um die  $y$ -Achse (siehe Abb. 4.1) geneigt. Das neue Koordinatensystem liegt so im gekippten System, dass  $h$  der Abstand der Oberfläche zur Unterlage und  $x$  die Koordinate hangabwärts parallel zur Unterlage ist (siehe Abb. 4.1). Zunächst soll der Einfluss der Neigung auf den Term  $\partial_h f(h)$  betrachtet werden. Der Term  $M(h)$  aus Gl. (2.78) erfährt keine Änderung, da er von der Gravitation unabhängig ist. Der zweite Term muss modifiziert werden, da die Schwerkraft senkrecht zur Unterlage reduziert wird, d.h. es muss  $G$  durch  $G \cos \alpha$  ersetzt werden. Außerdem führt die Schwerkraft zu einem zusätzlichen Fluss  $\Gamma_G$  hangabwärts parallel zur Unterlage. Dieser Fluss besitzt die Form

$$\Gamma_G = Q(h) \sqrt{\frac{a^2 l_d}{\gamma}} G \sin \alpha \mathbf{e}_x, \quad (4.1)$$

wobei  $\mathbf{e}_x$  der Einheitsvektor in  $x$  Richtung ist und  $Q(h) = (h - \ln a)^3$  im skalierten System. Damit ergibt sich die Evolutionsgleichung im gekippten System zu

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} \left\{ (h - \ln a)^3 \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - M(h) - G h \cos \alpha] \right\} \quad (4.2)$$

$$- \partial_x \left\{ (h - \ln a)^3 \sqrt{\frac{a^2 l_d}{\gamma}} G \sin \alpha \right\}. \quad (4.3)$$

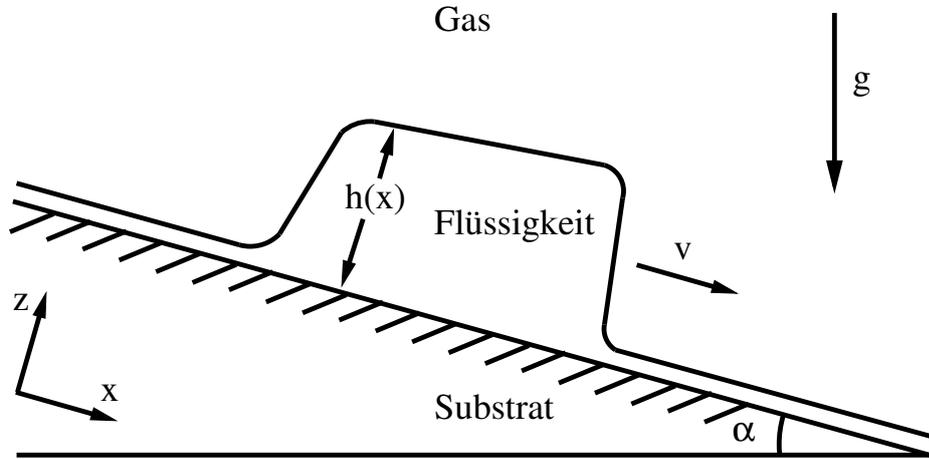


Abbildung 4.1: Problemskizze

Es soll weiter angenommen werden, dass der Winkel  $\alpha$  klein ist und die trigonometrischen Funktionen durch ihre Näherung in erster Ordnung in  $\alpha$  ersetzt werden können. Damit vereinfacht sich Gl. (4.2) zu

$$\partial_t h = -\nabla^{(2)} (h - \ln a)^3 \{ \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - M(h) - Gh] + \bar{\alpha} G \mathbf{e}_x \} \quad (4.4)$$

wobei der umskalierten Winkel  $\alpha$  durch

$$\alpha = \bar{\alpha} \frac{\sqrt{\gamma l_d}}{a} \quad (4.5)$$

gegeben ist. Im Weiteren soll der Querstrich über  $\bar{\alpha}$  weggelassen werden, ohne dabei zu vergessen, dass dieses neue  $\alpha$ , je nach Flüssigkeitseigenschaften, nicht auf kleine Werte beschränkt sein muss.

### 4.3 Zweidimensionale Beschreibung

Wie im vorherigen Kapitel werden sich die Betrachtungen auf das zweidimensionale Problem beschränken, um die Berechnungen zu vereinfachen. Zur Beschreibung des zweidimensionalen Problems wird die Gl. (4.4) auf ihre eindimensionale Form reduziert. Für das Oberflächenprofil  $h(x)$  senkrecht ergibt

sich dann die Evolutionsgleichung

$$\partial_t h = -\partial_x \left\{ (h - \ln a)^3 [\partial_x (\partial_{xx} h - M(h, a) - Gh) + \alpha G] \right\}. \quad (4.6)$$

Gleichung (4.6) kann nicht mehr wie im ungekippten Fall aus einem freien Energiefunktional abgeleitet werden, da der Term  $\partial_x (h - \ln a)^3 \alpha G$  nicht integral ist. Die rechte Seite der Gleichung stellt weiterhin die Divergenz eines Stromes dar.

Aus numerischen Gründen werden periodische Randbedingungen angenommen. Es ist zu erwarten, dass deren Einfluss vernachlässigbar bleibt, solange die Strukturen räumlich stark begrenzt sind, beziehungsweise solange die Filmhöhe, welche weit von der lokalisierten Struktur entfernt ist, genügend glatt ist.

## 4.4 Stationäre Lösungen

Unter den stationären Lösungen von Gl. (4.6) werden diejenigen Höhenprofile verstanden, welche sich mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v$  ohne Formveränderung bewegen. Es bietet sich deshalb an, die Lösungen in einem sich mitbewegenden Koordinatensystem  $x_{ko} = x - vt$  zu berechnen. Dies wird durch die Transformation  $\partial_t h \rightarrow \partial_t h + v h$  erreicht. Die Bestimmungsgleichung der stationären Lösungen ergibt sich dann über die Ortsintegration zu

$$0 = Q(h, a)(\partial_{xxx} h - \partial_{hh} f \partial_x h) + \alpha G Q(h, a) - v h + C_0, \quad (4.7)$$

wobei  $C_0$  die Integrationskonstante darstellt. Im Gegensatz zum ungekippten Fall hängen die stationären Lösungen explizit vom Parameter  $a$  ab. Um die Integrationskonstante  $C_0$  festzulegen, wird der Fluss

$$\Gamma(h) = Q(h, a)(\partial_{xxx} h - \partial_{hh} f \partial_x h) + Q(h, a) \alpha G \quad (4.8)$$

eingeführt. Dieser Term stellt den Fluss im Laborsystem dar. Damit lässt sich Gl. (4.7) in Kurzform als  $(\Gamma - v h) + C_0 = 0$  schreiben. Dies bedeutet,

dass der Fluss  $\Gamma - vh$  im mitbewegten Koordinatensystem an jedem Punkt  $x$  für alle stationären Lösungen konstant ist, jedoch nicht im Laborsystem. Damit lässt sich die von uns gewählte Integrationskonstante  $C_0$  ausdrücken als

$$C_0 = -(\Gamma(h_0) - vh_0) = -Q(h_0, a) \alpha G + v h_0. \quad (4.9)$$

Dies entspricht dem Fluss eines glatten Films der Höhe  $h_0$ , der im Laborsystem zum Fluss  $\Gamma(h_0) = -Q(h_0, a) \alpha G$  gehört. Die Wahl von  $h_0$  hängt mit der Volumenerhaltung unseres Systems zusammen. Bei vorgegebener Systemlänge legt die Wahl von  $h_0$  das Volumen und somit die mittlere Schichtdicke  $\bar{h}$  fest. Analog zum ungekippten Fall, lassen sich die Lösungen der stationären Gleichung als Lösungen eines dynamischen Systems auffassen, das in diesem Fall dreidimensional ist. In den Variablen  $h(x)$ ,  $h_x(x) = \partial_x h(x)$  und  $h_{xx}(x) = \partial_{xx} h(x)$  lässt sich dieses schreiben als

$$\partial_x h(x) = h_x(x) \quad (4.10)$$

$$\partial_x h_x(x) = h_{xx}(x) \quad (4.11)$$

$$\partial_x h_{xx}(x) = \partial_{hh} f h_x(x) - \alpha G + \frac{vh(x) + C_0}{Q(h, a)}. \quad (4.12)$$

Dieses System besitzt bis zu drei Fixpunkte, welche durch  $h_x(x) = 0$ ,  $h_{xx} = 0$  und  $\alpha G - \frac{vh(x)}{Q(h, a) - C_0} = 0$  gegeben sind. Einer dieser Fixpunkte ist bereits durch die Wahl von  $h_0$  festgelegt. Die beiden anderen ergeben sich zu

$$h_{1/2} = (h_0 - \ln a) \left( -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{v}{G\alpha(h_0 - \ln a)^2} - \frac{3}{4}} \right) + \ln a. \quad (4.13)$$

Da der Term  $h - \ln a$  in unserem Modell positiv sein muss, kann der Fixpunkt mit dem negativen Vorzeichen in Gl. (4.13) ignoriert werden. Für das positive Vorzeichen hingegen ergibt sich ein zweiter Fixpunkt im physikalisch sinnvollen Bereich, solange  $v/G\alpha(h_0 - \ln a)^2 > 1$  ist. In Abbildung (4.2) ist dieser zweite Fixpunkt über  $h_0$  aufgetragen. Der zweite Fixpunkt entspricht einer zweiten Höhe  $h_1$ , welche zu einem glatten Film des gleichen Flusses  $C_0 = \Gamma_1 - vh_1 = \Gamma_0 - vh_0$  gehört.

Für  $v/G\alpha(h_0 - \ln a)^2 < 3$  ist  $h_1 - \ln a$  größer als  $h_0$ . Betrachtet man die

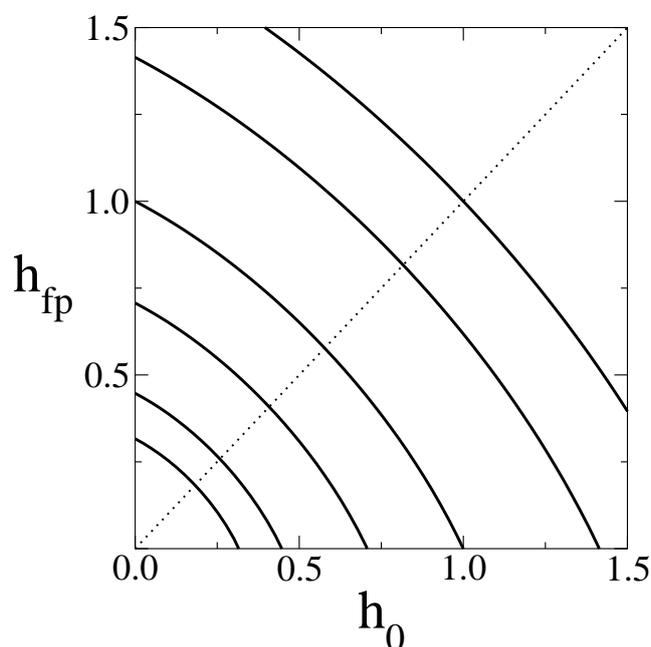


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Fixpunkte über  $h_0$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen den Werten des Fixpunktes  $h_1$  für die Werte  $v/G\alpha = 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  von links unten abgezählt. Die gepunktete Linie entspricht dem vorgegebenen Fixpunkt  $h_0$ .

Stabilität der Fixpunkte des dynamischen Systems, so besitzt ein Fixpunkt zwei instabile Richtungen und eine stabile, der andere zwei stabile Richtungen mit komplexen Eigenvektoren und eine instabile.

Bei  $v/G\alpha(h_0 - \ln a)^2 = 3$  vertauschen beide ihre Rollen. Unendlich ausgedehnte Tropfen- oder Lochlösungen, welche sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  bewegen, werden durch Trajektorien wiedergegeben, welche am Fixpunkt mit den zwei instabilen Richtungen bei  $x = -\infty$  starten und dann für  $x = \infty$  in dessen stabiler Richtung einmünden. Eine solche Lösung stellt einen homoklinen Orbit dar, der hier in einen dreidimensionalen Raum eingebettet ist.

Neben diesen Lösungen finden sich in Abhängigkeit der Systemparameter auch Frontlösungen. Deren Trajektorien starten von der instabilen lokalen

Mannigfaltigkeit des einen Fixpunktes und münden dann in die stabile des anderen ein. Sie stellen somit einen heteroklinen Orbit dar.

Für periodische Randbedingungen sind die stationären Lösungen geschlossene Trajektorien, welche sich mehr oder weniger nah an einem dieser homoklinen, bzw. heteroklinen Orbits befinden. Im Falle weitausgedehnter flacher Tropfen oder Löcher befindet sich die Trajektorie in der Nähe des heteroklinen Orbits, d.h. die beiden Schichthöhen entsprechen näherungsweise den numerischen Werten der beiden Fixpunkte. Die Geschwindigkeit  $v$  im Laborsystem erhält man näherungsweise aus der Differenz der Geschwindigkeiten glatter Filme, deren Höhen den beiden Plateauhöhen entsprechen.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Lage der beiden Fixpunkte unabhängig von  $M(h)$  und somit unabhängig von den molekularen Wechselwirkungen (abgesehen von  $a$ ) ist, solange  $\alpha \neq 0$  ist. Dies gilt jedoch nur für diese speziellen stationären Lösungen. Auf die Dynamik haben sie natürlich einen bedeutenden Einfluss.

Auf die oben genannten Eigenschaften wird wieder zurückgekommen, sobald die verschiedenen Lösungsfamilien untersucht werden. Zunächst wird die einfachste stationäre Lösung betrachtet, welche durch einen glatten Film gegeben ist.

#### 4.4.1 Der glatte Film

Um die Stabilität eines glatten Films der Höhe  $h_0$  zu bestimmen wird von dem Ansatz

$$h(x) = h_0 + \epsilon e^{\beta t + ikx} \quad (4.14)$$

ausgegangen. Einsetzen von (4.14) in Gl. (4.7) ergibt für die lineare Wachstumsrate

$$\beta = -(h_0 - \ln a)^3 k^2 (k^2 + f_{hh}|_{h_0}) - i3\alpha Gk (h_0 - \ln a)^2. \quad (4.15)$$

Für die Stabilität des Films ist der Realteil  $\Re(\beta)$  verantwortlich. Der Imaginärteil  $\Im(\beta)$  liefert die Phasengeschwindigkeit, mit der sich eine kleine

Störung der Wellenzahl  $k$  bewegt. Der glatte Film wird lokal instabil für  $\Re(\beta) > 0$ , was uns für  $k^2 \rightarrow 0$  die Bedingung

$$\partial_{hh}f(h)|_{h=h_0} = -2e^{-h_0} (1 - 2e^{-h_0}) + G < 0 \quad (4.16)$$

liefert. Für den instabilen Schichtdickenbereich ergibt sich

$$h_- < h_0 < h_+ \quad (4.17)$$

wobei die Bereichsgrenzen  $h_{\pm}$  gegeben sind durch

$$h_{\pm} = -\ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \mp \sqrt{\frac{1}{4} - G} \right) \right]. \quad (4.18)$$

Wie aus den Gleichungen (4.17), (4.18) zu erkennen ist, hängt der Stabilitätsbereich des glatten Films weder vom Neigungswinkel  $\alpha$  noch vom Parameter  $a$  ab. Der Instabilitätsbereich ist identisch mit dem des glatten Films im ungekippten Fall, welcher durch die Gleichungen (2.93) und (2.94) gegeben ist. Für ein  $h_0$  im instabilen Bereich ergibt sich die größte instabile Wellenzahl, für welche  $\Re(\beta) = 0$  ist, wieder zu  $k_{krit} = \sqrt{-\partial_{hh}f(h)|_{h=h_0}}$ . Die am schnellsten wachsende Wellenlänge besitzt die Wellenzahl  $k_{max} = k_{krit}/\sqrt{2}$  und die Wachstumsrate  $\beta_{max} = (h_0 - \ln a) [\partial_{hh}f(h)|_{h=h_0}]^2 / 4$ . Die linearen Moden bewegen sich mit der Geschwindigkeit  $v = -\Im(\beta)/k = 3\alpha G(h_0 - \ln a)^2$  hangabwärts. In anderen Worten ist dies die Geschwindigkeit, mit der sich die Oberfläche des ungestörten Films hangabwärts bewegt. Die beiden instabilen Bereichsgrenzen gehen für sehr kleine  $G$  entsprechend Gl. (4.18) über in  $h_- \approx -\ln(G/2)$  und  $h_+ \approx -\ln 2 + G$ . Am kritischen Punkt ( $G_c = 1/4, h_c = \ln 4$ ) fallen beide Werte zusammen. Für größere  $G$  existiert kein Instabilitätsbereich mehr. Der glatte Film ist dann immer stabil.

#### 4.4.2 Lokalisierte und periodische Lösungen

Zunächst werden die nichtglatten Lösungen betrachtet. Für periodische Randbedingungen kann wieder die Bifurkationssoftware AUTO [19] verwendet werden, um die verschiedenen stationären Lösungen numerisch zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass die unendlich ausgedehnten Lösungen

periodischen Lösungen unendlicher Periodenlänge entsprechen, solange von reinen Frontlösungen abgesehen wird. Die Charakterisierung einer bestimmte Lösung erfolgt durch die Periodenlänge  $P$ , die Geschwindigkeit  $v$ , die Gravitation  $G$  und die mittlere Schichtdicke  $\bar{h}$ . Der Parameter  $a$  besitzt wie zuvor den Wert 0.1.

Für die Lösungen wurde der Verlauf der Amplitude und der beiden Kontaktwinkel untersucht. Anschließend wurde die lineare Stabilität mit der eines glatten Films verglichen und die Ergebnisse anhand einer numerischen Simulation des zeitabhängigen Systems verifiziert.

### Lösungen kleiner Periodenlänge

Damit AUTO die Lösungen berechnen kann ist, ist es notwendig, eine Lösung von Gl. (4.7) kleiner Amplitude zu finden. Diese Lösung dient als Anfangslösung, mit der das Programm dann in der Lage ist, weitere Lösungszweige im Parameterraum zu finden und die explizite Form der Lösungen zu berechnen.

Für die Lösung  $h(x)$  kleiner Amplitude kann der Ansatz

$$h(x) = \bar{h} + \epsilon e^{ikx}, \quad (4.19)$$

gemacht werden, wobei  $\epsilon$  sehr klein sein soll. Gleichung (4.19) ist dann die Lösung der linearisierten Form von Gl. (4.7). Für die Wellenzahl  $k$  ergibt sich die Bedingung

$$0 = k^3 + \partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}k - i(3\alpha Gk(\bar{h} - \ln a)^2 - vk). \quad (4.20)$$

Der Realteil dieser Gleichung liefert den Wert  $k = k_{krit} = \sqrt{-\partial_{hh}f(h)|_{h=\bar{h}}}$ , welcher dem der neutralen Eigenmode eines glatten Films der Höhe  $\bar{h}$  entspricht. Der Imaginärteil enthält die Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich die Oberflächenwelle fortbewegt:

$$v = 3\alpha G(\bar{h} - \ln a)^2. \quad (4.21)$$

Eine derartige Lösung existiert allerdings nur, solange  $\bar{h}$  im instabilen Schichtdickenbereich liegt.

Im Weiteren wird  $G = 0.1$  angenommen. Zunächst wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v$  und der Amplitude von der Periodenlänge  $P = 2\pi/k$  betrachtet. Dazu wird die mittlere Schichtdicke  $\bar{h}$  variiert (Abb. 4.3 und 4.4). Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, existieren je nach  $\bar{h}$  unterschiedliche Lösungs Zweige. Als Lösungsfamilie wird eine Kurve in Abb. 4.3 und 4.4 bezeichnet, welche aus allen Ästen besteht, die bei einem festen Wert von  $\bar{h}$  nichtglatte Lösungen bilden. Eine Familie kann aus verschiedenen Lösungsästen bestehen, wovon jeder durch einen eindeutigen Amplituden- oder Geschwindigkeitswert bei einer bestimmten Periodenlänge festgelegt ist.

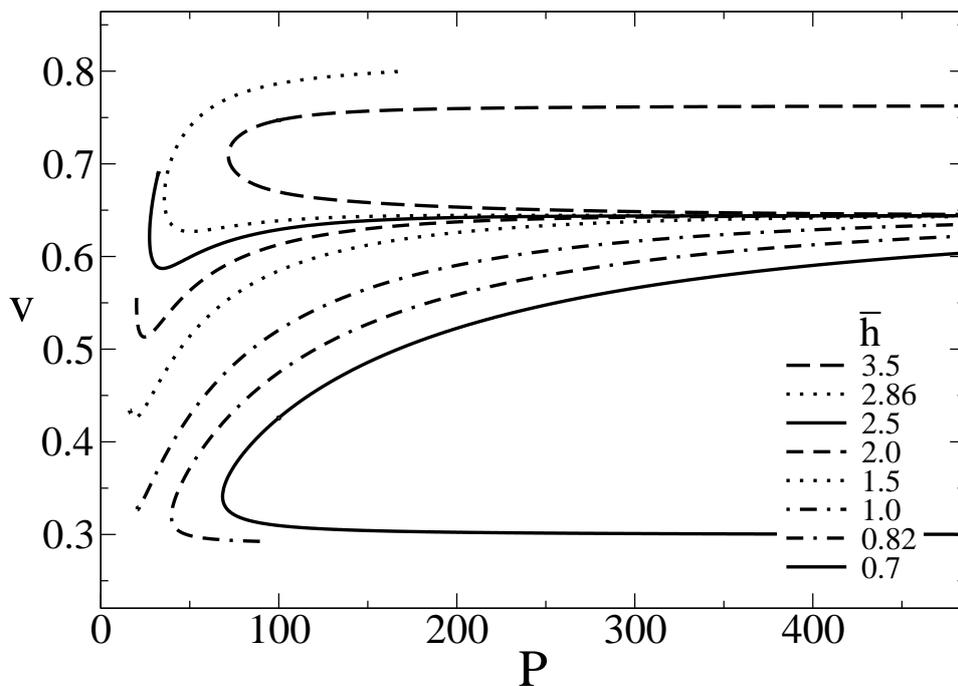


Abbildung 4.3: *Geschwindigkeit  $v$  über der Periodenlänge  $P$ , für  $G = 0.1$ ,  $a = 0.1$  und  $\alpha = 0.1$  für verschiedene Werte von  $\bar{h}$ .*

Entsprechend Abb. 4.3 existieren Lösungsfamilien, die entweder nur aus einem oder aus zwei Ästen bestehen, einige dieser existieren jedoch nur für kleine Amplitudenwerte. Das Verhalten für zunehmende Werte von  $\bar{h}$  soll nun im Detail wiedergeben werden:

1. Für kleine  $\bar{h}$  existiert nur die triviale Lösung  $h(x) = \bar{h}$ .
2. Für  $\bar{h} = 0.7$  finden sich zwei Lösungsäste mit verschiedener Geschwindigkeit  $v$  und Amplitude  $A$  bei gleicher Periodenlänge  $P$ . Beide Äste existieren für  $P \rightarrow \infty$  und zeigen monotonen Verhalten in  $v$  und  $A$  bezüglich  $P$ . Der Ast mit der größeren Geschwindigkeit  $v$  besitzt auch die größere Amplitude.

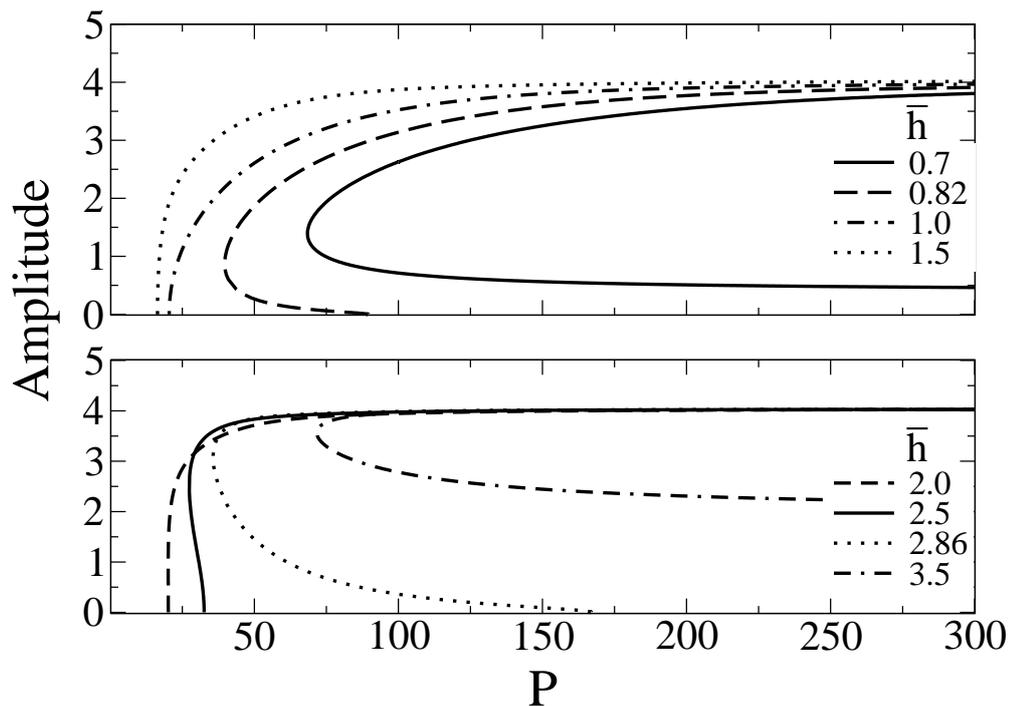


Abbildung 4.4: Amplitude über der Periodenlänge  $P$ , für  $G = 0.1$ ,  $a = 0.1$  und  $\alpha = 0.1$  für verschiedene Werte von  $\bar{h}$ .

3. Für  $\bar{h} = 0.82$  existieren wieder zwei Lösungsäste, jedoch nur der Ast mit der höheren Geschwindigkeit existiert für  $P \rightarrow \infty$ . Die Geschwindigkeit  $v$  zeigt monotonen Verlauf mit  $P$ . Wird die Periodenlänge als Kontrollparameter aufgefasst, so stellt der Punkt an dem der Lösungsast kleinerer Amplitude und Geschwindigkeit endet, den Bifurkationspunkt dar, an dem eine subkritische Bifurkation zwischen der Lösung kleiner Amplitude und der trivialen glatten Lösung stattfindet. Dieser Periodenlängenwert entspricht der Periodenlänge  $P = \lambda_{krit}$ , unterhalb der ein glatter Film der Höhe  $h = \bar{h}$  lokal stabil ist.
4. Es existiert nur noch ein Ast ( $\bar{h} = 1.0$ ), welcher nach  $P \rightarrow \infty$  reicht. Seine Geschwindigkeit  $v$  und Amplitude  $A$  wachsen mit zunehmender Periodenlängen  $P$  monoton an. Der Startpunkt des Astes entspricht wieder der Periode  $\lambda_{krit}$  an der eine superkritische Bifurkation vorliegt.
5. Es existiert wiederum nur ein Ast ( $\bar{h} = 1.5$ ) bis  $P \rightarrow \infty$ . Die Amplitude wächst mit zunehmendem  $P$  monoton an. Für  $v$  gilt dies nur für große Periodenlängen. Der Periodenwert, ab dem die Lösung existiert, fällt hier mit der kleinsten Wellenlänge  $\lambda_{krit}$  einer instabilen Störung des entsprechenden glatten Films zusammen. Die Bifurkation ist superkritisch.
6. Für größere  $\bar{h}$  existieren wieder zwei Äste ( $\bar{h} = 2.0$ ,  $\bar{h} = 2.5$ ,  $\bar{h} = 2.86$ ). Der Ast der größeren Amplitude  $A$  entspricht dem mit der kleineren Geschwindigkeit  $v$ . Nur der Lösungsast mit der geringeren Geschwindigkeit existiert für  $P \rightarrow \infty$ . Amplitude und Geschwindigkeit des abbrechenden Astes zeigen monotonen Verlauf mit zunehmendem  $P$ . Für den nicht abbrechenden Ast ist dies nur für die Amplitude, jedoch bei großen Periodenlängen auch für die Geschwindigkeit der Fall. Der Endpunkt des abbrechenden Astes entspricht wieder der kritischen Wellenlänge des glatten Films. Die Bifurkation ist wieder subkritisch. Für  $\bar{h} = 2.5$  sind einige Lösungen in Abb. 4.5 dargestellt.
7. Bei  $\bar{h} = 3.5$  existieren wieder zwei Lösungsäste bis  $P \rightarrow \infty$ . Dieser Fall

entspricht Fall 2, nur dass hier der Ast mit der höheren Geschwindigkeit die kleinere Amplitude hat und umgekehrt.

8. Für sehr große  $\bar{h}$  existiert wieder nur die triviale Lösung  $h(x) = \bar{h}$ .

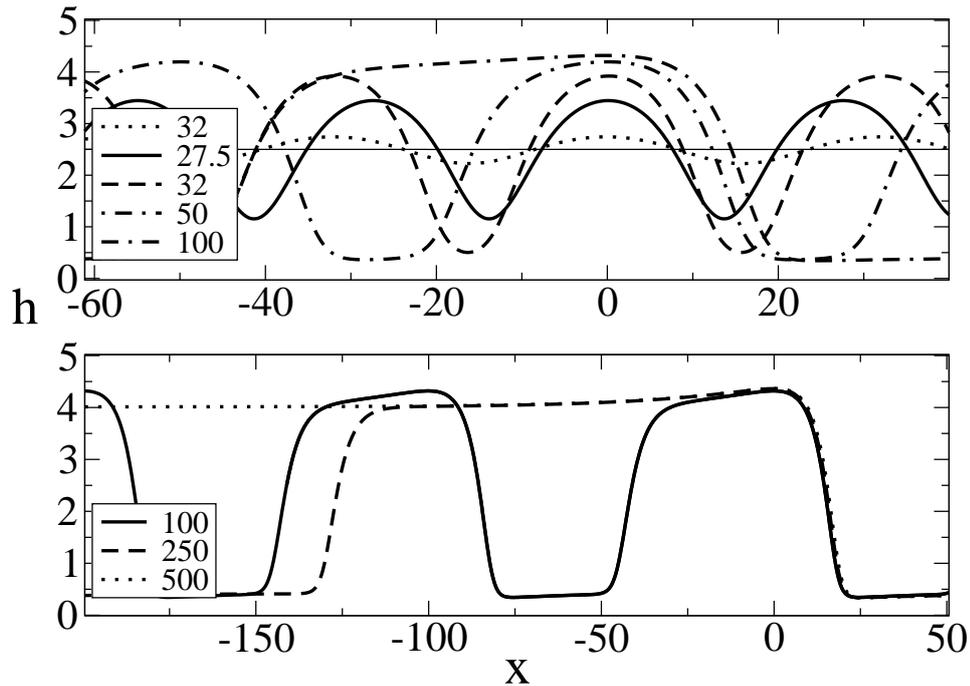


Abbildung 4.5: Höhenprofile für  $\bar{h} = 2.5$  für verschiedene Periodenlängen  $P$  und  $G = 0.1$ ,  $a = 0.1$  und  $\alpha = 0.1$ .

Im Folgenden soll ein Überblick über die gefundenen Lösungsfamilien gegeben werden. In den Fällen 1, 2, 7 und 8 ist der glatte Film linear instabil. Wie sich aus den Abbildungen 4.3 und 4.4 erkennen lässt, läuft immer ein Lösungsast auf einen gemeinsamen Geschwindigkeits- und Amplitudenwert zu, d.h. auf einen Lösungstyp, dessen Amplitude und Geschwindigkeit von der mittleren Schichtdicke und somit vom Flüssigkeitsvolumen unabhängig ist. Diese *flachen Tropfen* werden im nächsten Abschnitt genauer behandelt. Für die Lösungsfamilien, für die beide Lösungsäste für  $P \rightarrow \infty$  existieren,

ist es jeweils der langsamere Zweig bei großen  $\bar{h}$  (Fall 2), beziehungsweise der schnellere Zweig bei kleinem  $\bar{h}$  (Fall 7), welcher gegen diese *universelle Lösung* konvergiert. Diese universelle Lösung hat die Form eines flachen Tropfens, der aus zwei, zur Unterlage parallelen Plateaus, unterschiedlicher Höhen zusammengesetzt ist. Das Längenverhältnis der beiden Plateaus ist durch die mittlere Schichtdicke  $\bar{h}$  festgelegt.

Neben dieser universellen Lösung existiert, je nach mittlerer Schichtdicke und Periode, noch der andere Lösungsweig. Betrachtet man die lineare Stabilität dieser Lösung für ein System, dessen Systemlänge der Periodenlänge entspricht, so ergibt sich, dass diese Lösungen immer linear instabil sind. In den Fällen 2 und 7 ist der glatte Film immer stabil, daher trennt die Lösung auf dem instabilen, zweiten Ast die triviale, glatte Lösung von der Tropfenlösung.

Im Fall 3 und 6 existiert sie nur bis zu der Periodenlänge  $P = \lambda_{krit}$ , d.h. solange der entsprechende glatte Film linear stabil ist. Es liegt eine subkritische Bifurkation vor. Anders sieht es im Fall 4 und 5 aus. Hier existiert der zweite Zweig nicht. Erst an der Stelle  $\lambda_{krit}$ , wo der glatte Film instabil wird, beginnt die Tropfenlösung zu existieren.

In Abb. 4.6 sind zur Veranschaulichung die Wachstumsraten  $\beta$  der beiden Lösungsweige für verschiedene  $\bar{h}$  über der mittleren Schichthöhe dargestellt. Der bei  $\lambda_{krit}$  abbrechende Zweig (dünne Linie) besitzt immer eine positive Wachstumsrate und ist somit linear instabil. Der andere Zweig (dicke Linie) besitzt immer eine negative Wachstumsrate und bleibt stabil, solange wir nur eine Periode betrachten. Für kleine Winkel  $\alpha$  sind seine Lösungen jedoch wie im ungekippten Fall instabil gegen Lösungen größerer Periodenlänge (coarse graining). Bei größeren Winkeln  $\alpha$  treten weitere Lösungstypen auf, welche später noch genauer untersucht werden.

Dass die instabile, nicht glatte Lösung des instabilen Lösungsastes, ähnlich wie im ungekippten Fall für  $\alpha = 0$ , auch die Bedeutung einer Keimbildungslösung hat, soll nun anhand einer numerische Simulation des zeitabhängigen Systems gezeigt werden. Dazu wird für die mittlere Schicht-

dicke  $\bar{h} = 2.5$  und die Systemlänge  $L = 32$  gewählt. Die Anfangsbedingung bildet ein glatter Film, der mit einer sinusförmigen Störung versehen wurde.

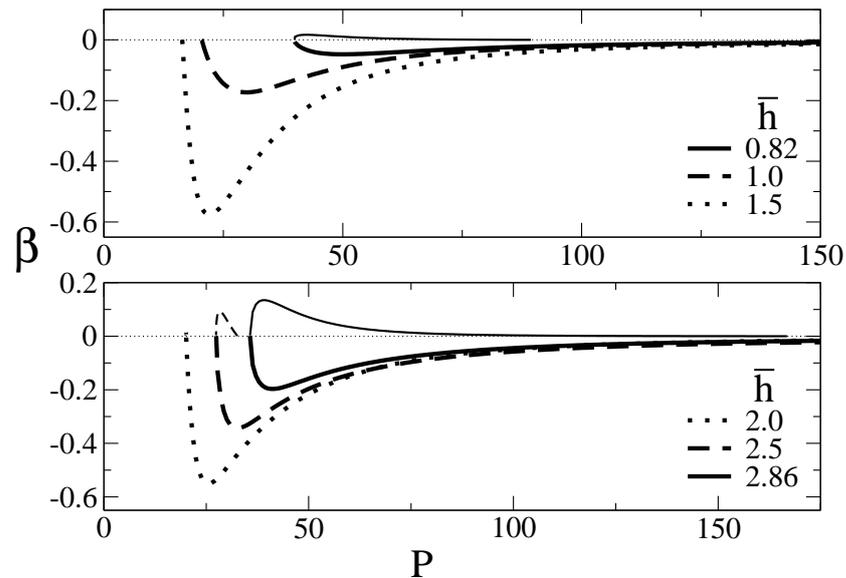


Abbildung 4.6: Lineare Wachstumsrate  $\beta$  über der Periode  $P$  für verschiedenen mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$ . Die dünnen Linien entsprechen dem instabilen Zweig, die dicken dem stabilen.

Diese Anfangsstörung liegt sehr nahe an der instabilen Lösung. Wird die Amplitude der Störung so gewählt, dass sie größer ist, als die Amplitude der entsprechenden Keimbildungslösung, so wächst die Störung an und es geht nach einer gewissen Zeit in eine stabile Tropfenlösung über. Besitzt die Störung eine kleinere Amplitude, dann relaxiert sie und es bleibt ein glatter Film.

Die beiden Anfangsstörungen, die endgültige Lösung im mitbewegten Koordinatensystem sowie den Verlauf der Amplitude sind in Abb. 4.7 (a), (b) und (c) dargestellt. Die stationären Lösungen wurden für mittlere Schichtdicken untersucht, bei denen Tropfenlösungen gefunden werden. Die dargestellten

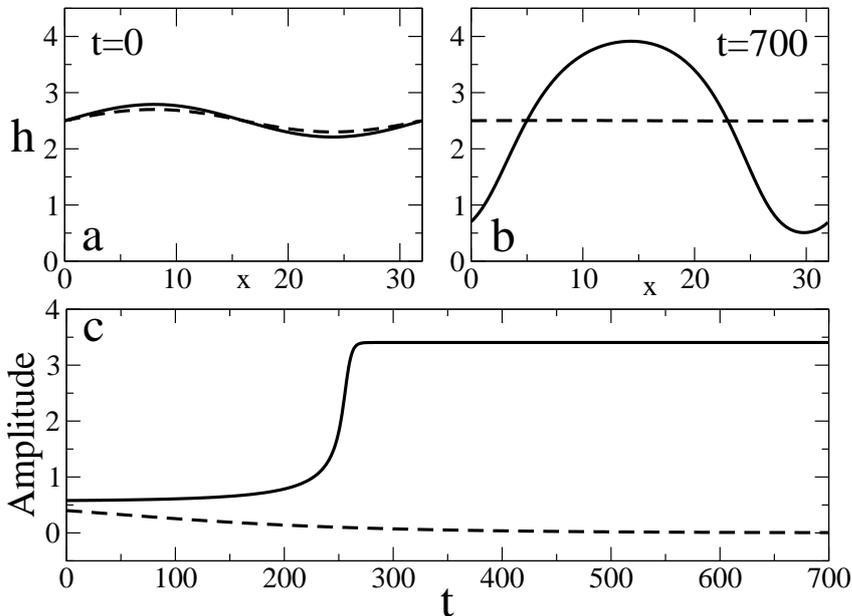


Abbildung 4.7: Zeitlicher Verlauf eines gestörten glatten Films mit  $\bar{h} = 2.5$ ,  $L = 32$ ,  $G = 0.01$ ,  $\alpha = 0.1$  und  $a = 0.1$ , für zwei Anfangsbedingungen  $h(x) = \bar{h} + A \sin(2\pi/P)$  für  $A = 0.20$  (durchgezogene Linie) und  $A = 0.29$  (gestrichelte Linie). Die Anfangs-, die Endprofile und der zeitliche Verlauf der Amplitude sind in (a), (b) und (c) dargestellt.

Ergebnisse können in analoger Form auch auf Löcher übertragen werden, welche sich für mittlere Höhen im unteren Schichtdickenbereich bilden.

### Flache Tropfen

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ergibt sich für sehr große Periodenlängen ein Lösungstyp, dessen Geschwindigkeit und Amplitude nicht mehr von der mittleren Schichtdicke abhängt, sondern nur noch von den Größen  $a$ ,  $\alpha$  und  $G$ . Dies gilt allerdings nur, solange  $\bar{h}$  nicht zu klein oder zu groß im Verhältnis zur Systemlänge ist. Bei genügend großer Wellenlänge

haben alle diese Tropfen mit gleichen  $a$ ,  $\alpha$  und  $G$ , ungefähr dieselbe Form, Geschwindigkeit und Amplitude. Sie bestehen annähernd aus zwei Plateaus, welche an den Rändern stetig miteinander verbunden sind.

Am vorderen Rand des Tropfens findet man an seiner Oberseite eine Art Wulst und direkt vor dem Fuß eine kleine Vertiefung. Auf seiner Rückseite werden die beiden Plateauhöhen durch eine monoton ansteigende Kurve verbunden. Im Fall von Löchern befindet sich die nichtmonotone Verbindungslinie am rückschreitenden Ende.

Geht man von einem Tropfen bei periodischen Randbedingung aus, so erhält man die Form eines Lochs, indem man die untere Plateauhöhe als Lochtiefe auffasst. Dies verhält sich im dreidimensionalen Fall natürlich anders, da die Trennung zwischen Tropfen und Löchern auf Grund der zweidimensionalen Geometrie topologisch eindeutig ist.

Zur Erklärung der flachen Tropfen wird an dieser Stelle nochmals die Beschreibungsform der stationären Lösungen als Trajektorie eines verallgemeinerten dynamischen Systems (4.10) verwendet. Denkt man sich die Trajektorie auf eine zweidimensionale Ebene projiziert, so lässt sich das Höhenprofil folgendermaßen erklären.

Die Trajektorie des dynamischen Systems (4.10) startet in der Nähe der instabilen Mannigfaltigkeit des Fixpunktes  $(h = h_0, \partial_x h = 0, \partial_{xx} h = 0)$ , wobei der Wert von  $h_0$  für die Simulationen durch die Wahl von  $\bar{h}$  und  $P$  festgelegt ist. Zunächst braucht sie relativ lange um sich von diesem Fixpunkt (untere Plateauhöhe) zu entfernen. Dann bewegt sie sich auf den zweiten Fixpunkt  $(h = h_1, \partial_x h = 0, \partial_{xx} h = 0)$  zu und hält sich relativ lange in seiner Nähe auf (obere Plateauhöhe). Danach kreist sie einmal um den Fixpunkt herum und bewegt sich zurück zum ersten Fixpunkt, wobei sie zunächst ebenfalls um diesen herumkreist. Je länger die dazu benötigte Zeit ist, desto näher kommt die Trajektorie den Fixpunkten (siehe Abb. 4.8). Für  $P \rightarrow \infty$  gehen die beiden Plateauhöhen in die der Fixpunkte über, d.h.  $h_u \rightarrow h_0$  und  $h_o \rightarrow h_1$ .

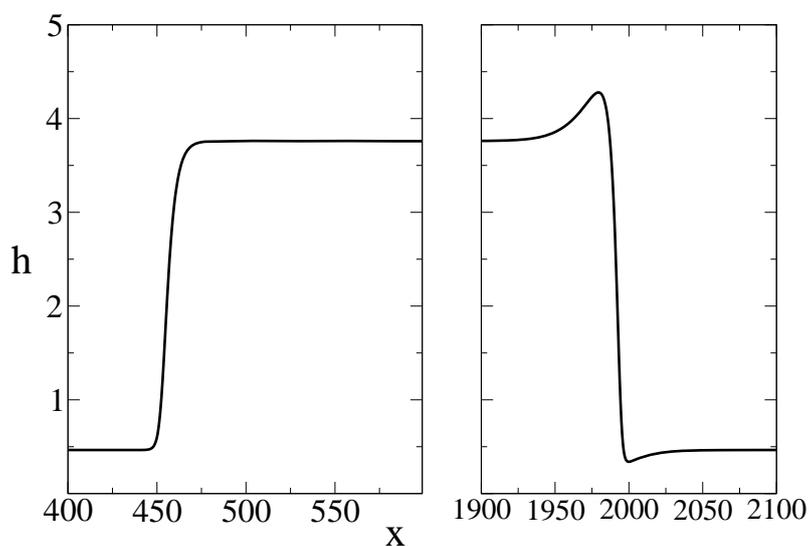
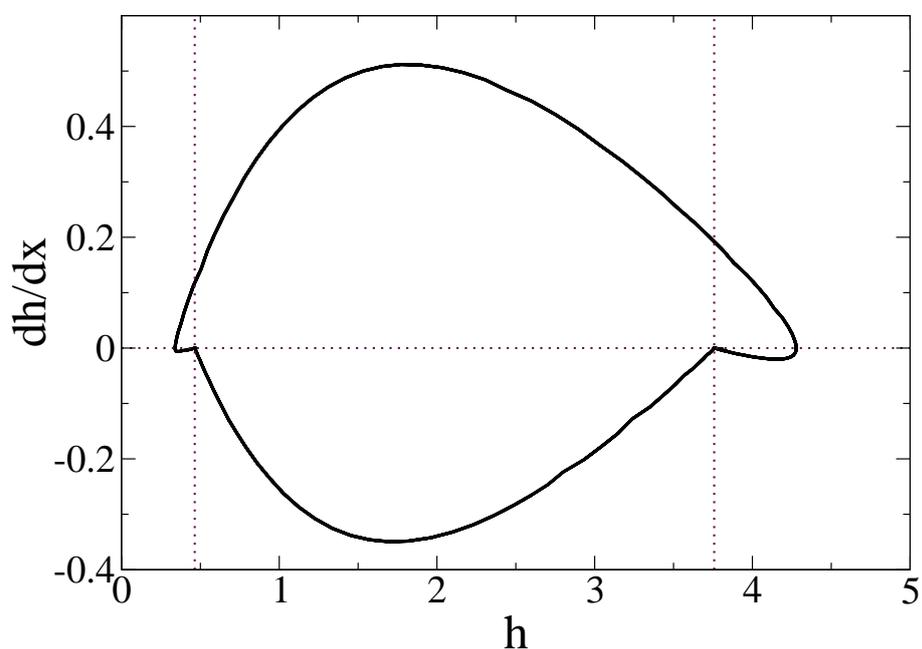


Abbildung 4.8: Darstellung der Trajektorie des periodischen Profils eines flachen Tropfens im Phaseraum  $(h_x, h)$  (oben). Die beiden Fixpunkte befinden sich an den Positionen der Schnittpunkte der gestrichelten Gerade. Darstellung der hinteren und vordere Front des entsprechenden flachen Tropfens für  $L = 2000$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $G = 0.1$  (unten).

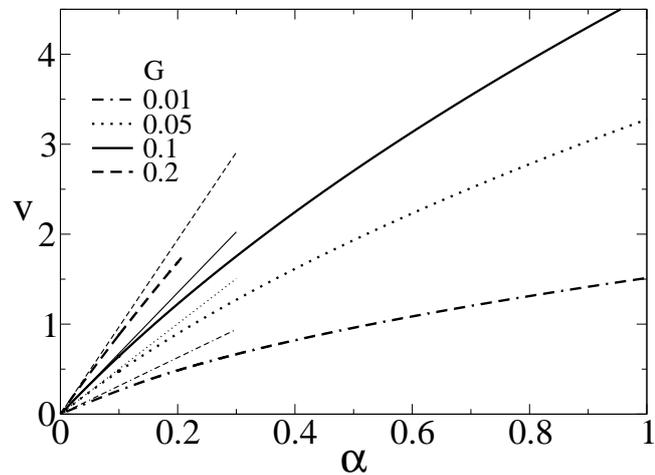


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v$  vom Neigungswinkel  $\alpha$  für verschiedene Werte für  $G$  bei  $a = 0.1$  und  $P = 2000$ . Die dünnen Linien zeigen die Näherung bei  $\alpha = 0$  nach Gl. 4.23.

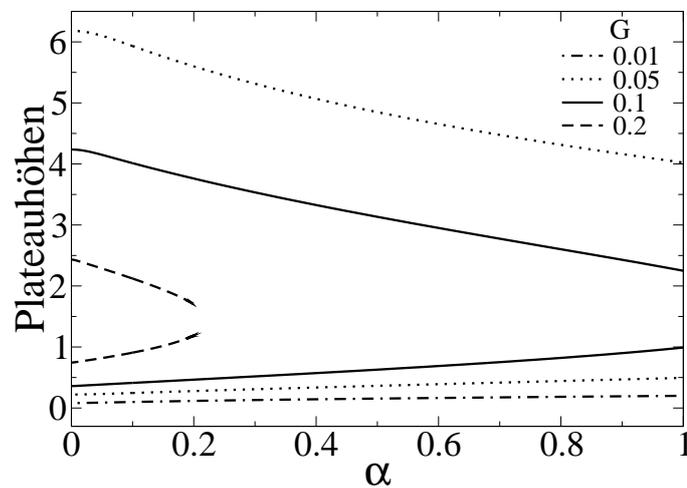


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der beiden Plateauhöhen  $h_u$  und  $h_o$  vom Neigungswinkel  $\alpha$  für verschiedene Werte für  $G$  bei  $a = 0.1$  und  $P = 2000$ .

Ist die Periodenlänge  $P$  groß genug, so dass die Plateaus deutlich zu erkennen sind, unterscheiden sich zwei Tropfen mit unterschiedlichem  $\bar{h}$  nur durch ihre Länge  $l$ . Das Verhältnis der Tropfenlänge zur Periodenlänge ergibt sich genähert durch den Term  $l/P \approx \chi = (\bar{h} - h_0)/(h_1 - h_0)$ . Dies ist jedoch nur für ein  $\bar{h}$  gültig, für welches  $\chi$  weder in der Nähe von 0 noch von 1 kommt. Dies hängt damit zusammen, dass für  $\chi \rightarrow 0$  das System nicht mehr genug Volumen besitzt, um einen flachen Tropfen auszubilden. Andererseits verschwindet das untere Plateau für  $\chi \rightarrow 1$ , da die beiden Tropfenenden auf Grund der periodischen Randbedingungen miteinander in Wechselwirkung treten. In beiden Fällen ergibt sich als Lösung ein glatter Film, oder eine nichtlineare Welle kleiner Amplitude. Diese letztgenannte Lösung soll im Folgenden genauer betrachtet werden.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 ist zu erkennen, dass bereits ab  $P = 500$  nur die Lösungen mit relativ kleinem  $\bar{h}$  signifikant von der universellen Lösung abweichen. Sind die Parameter so gewählt, dass der flache Tropfen eine gute Näherung darstellt, ist die Geschwindigkeit  $v$  annähernd unabhängig von der Tropfenlänge. Dies ist leicht einzusehen, da die Gravitationsbeschleunigung, die den Tropfen hangabwärts treibt, genauso wie die ihr entgegenwirkende viskose Reibung, proportional zur Masse und damit zur Tropfenlänge ist.

Zur Bestimmung der Eigenschaften der universellen Lösungen, wurde für die Berechnung die Periodenlänge zu  $P = 2000$  gewählt und berücksichtigt, dass  $\bar{h}$  weder zu nahe an  $h_u$  noch  $h_o$  liegt. Wie zuvor ist  $a = 0.1$ . Zunächst soll für diesen Fall die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v$ , sowie der beiden Höhen  $h_u$  und  $h_o$ , vom Neigungswinkel  $\alpha$  untersucht werden. Dies ist in Abb. 4.9 und 4.10 für verschiedene Werte von  $G$  dargestellt. Die Geschwindigkeit sowie die untere Plateauhöhe  $h_u$  nehmen monoton mit  $\alpha$  zu. Die obere  $h_o$  hingegen ab, bis sich beide Plateuhöhen bei einem kritischen Wert des Neigungswinkels  $\alpha_{krit}$  treffen. Für größere Winkel ist nur noch der glatte Film eine stationäre Lösung. Die Lage dieses größten Neigungswinkels  $\alpha_{krit}$  nimmt mit  $G$  ab. Das Verhalten in der Nähe von  $\alpha = 0$  kann im Fall  $G \ll 1$  approximiert werden. Im Falle  $\alpha = 0$  muss die Geschwindigkeit  $v = 0$  sein und die beiden Höhen  $h_u$

und  $h_o$  gehen in die beiden Plateauhöhen des ungekippten Problems  $h_m^u$  und  $h_m^o$  über. Die beiden Höhen des ungekippten Problems  $h_m^u$  und  $h_m^o$  hängen nur von  $f(h)$  ab. Unter der Bedingung  $G \ll 1$ ,  $h_o \gg 1$  und  $h_u \ll 1$  können diese genähert berechnet werden (siehe dazu [88]) und ergeben sich für  $\alpha = 0$  zu

$$\begin{aligned} h_u &= \sqrt{\frac{G}{2}} + \frac{3}{8}G + O(G^{3/2}) \quad \text{und} \\ h_o &= \sqrt{\frac{2}{G}} + \frac{\sqrt{2}}{16}G + O(G^{3/2}). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Einsetzen von Gl. (4.22) in Gl. (4.13) liefert an der Stelle  $\alpha = 0$  die Steigung, mit der die Geschwindigkeit  $v$  in linearer Näherung mit  $\alpha$  wächst zu

$$\left. \frac{dv}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 2 - 3\sqrt{2G} + \ln a + \left( \frac{3}{4} + 3(\ln a)^2 \right) G + O(G^{3/2}). \quad (4.23)$$

In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, dass dies eine recht gute Näherung für kleine Winkel  $\alpha$  darstellt. Für sehr kleine  $G$  geht die Steigung  $\left. \frac{dv}{d\alpha} \right|_{\alpha=0}$  in 2 über. In physikalischen Einheiten ist diese Geschwindigkeit  $v = (2a^2 l_d / 3\eta) \alpha$ . Widmen wir uns nun den dynamischen Kontaktwinkeln der flachen Tropfen. Dabei soll zwischen fortschreitendem Kontaktwinkel  $\Theta_f$  an der Vorderseite des Tropfens und rückschreitendem an der Rückseite des Tropfens  $\Theta_r$  unterschieden werden.

In Abb. 4.11 und 4.12 ist die Differenz der beiden Winkel von ihrem Gleichgewichtswert  $\Theta_G$  für  $\alpha = 0$  über der Geschwindigkeit  $v$  für verschiedene Werte von  $G$  dargestellt. Der Gleichgewichtskontaktwinkel entspricht dem des statischen Problems und ist daher gleich für beide Tropfenenden. Es zeigt sich, dass der rückschreitende Kontaktwinkel in dem hier betrachteten Fall immer größer ist, als der Gleichgewichtskontaktwinkel. Die Differenz  $\Theta_r - \Theta_G$  nimmt annähernd linear mit der Geschwindigkeit  $v$  ab, wobei die Abnahme mit größerem  $G$  schneller erfolgt.

Anders sieht es für die Differenz  $\Theta_f - \Theta_G$  aus. Für kleine Geschwindigkeiten  $v$  nimmt sie zunächst zu, erreicht dann ein Maximum und fällt schließlich wieder ab.

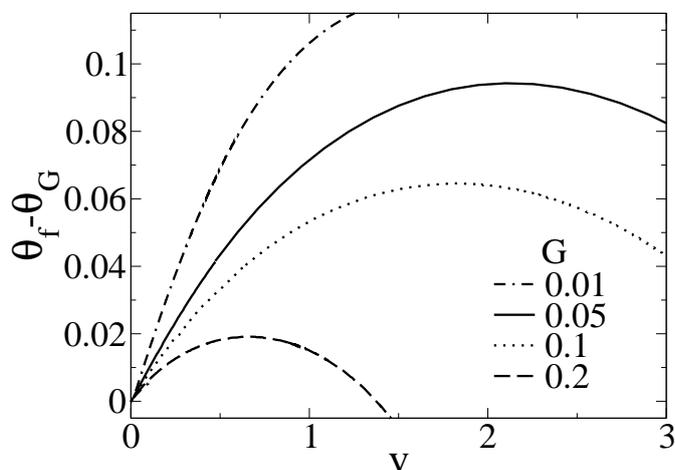


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Differenz zwischen fortschreitendem Kontaktwinkel  $\Theta_f$  und Gleichgewichtskontaktwinkel  $\Theta_G$  von der Geschwindigkeit  $v$  für verschiedene Werte von  $G$  bei  $a = 0,1$  und  $P = 2000$ .

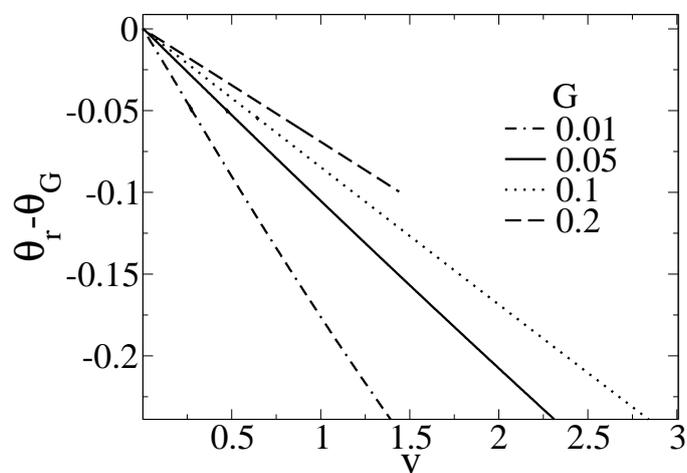


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Differenz zwischen rückschreitendem Kontaktwinkel  $\Theta_r$  und Gleichgewichtskontaktwinkel  $\Theta_G$  von der Geschwindigkeit  $v$  für verschiedene Werte von  $G$  bei  $a = 0,1$  und  $P = 2000$ .

Für große  $v$  ist der fortschreitende Kontaktwinkel sogar größer als der Gleichgewichtswinkel. Für kleinere Werte von  $G$  liegt das Maximum dieses parabelartigen Verlaufs bei einem größeren Wert von  $v$ . Numerische Simulationen haben gezeigt, dass die Abnahme der Differenz entweder daher kommt, dass unsere Lösung den universellen Zweig verlässt, oder dass Oszillationen im Höhenprofil auftreten.

Oszillationen treten bei großen  $\alpha$  und den damit verbundenen großen  $v$  auf. Die Höhe, der sich vorn am Tropfen befindlichen Wulst, wächst dabei auf einen Wert, der deutlich größer ist, als die obere Plateauhöhe. An der rückliegenden Front des Tropfens bildet sich eine Eindellung direkt am Fuß der Front. Eine weitere, jedoch deutlich kleinere, findet sich direkt vor der vorderen Front des Tropfens. Bei weiterer Zunahme von  $\alpha$  findet schließlich eine Wechselwirkung dieser beiden Deformationen statt und die Lösungen verlassen den universellen Zweig flacher Tropfen. Diese Lösungen sollen als *nichtuniverselle Lösungen* bezeichnet werden. Die Besonderheiten dieser Lösungen werden im nächsten Abschnitt behandelt.

#### Nichtuniverselle Lösungen – Hysterese

Ein weiteres Erhöhen des Winkels  $\alpha$  führt dazu, dass sich die beiden Plateauhöhen der Lösung einander annähern. Sobald eine dieser beiden Höhen in die Nähe von  $\bar{h}$  kommt, nähert sich das Verhältnis  $\chi = (\bar{h} - h_0) / ((h_1 - h_0) \approx (\bar{h} - h_u) / ((h_o - h_u)$  dem Wert 1 oder 0 und die stationären Lösungen verlassen den Zweig der universellen Lösungen. Je nachdem, ob es die obere oder die untere Plateauhöhe ist, welcher sich  $\bar{h}$  nähert, ergibt sich eine nichtuniverselle Loch- bzw. Tropfenlösung, welche sich auf die oben beschriebene Weise von den universellen Lösungen unterscheidet. Es sei hier nochmals auf Abb. 4.10 für den Fall  $G = 0.1$  und  $\bar{h} = 3.0$  verwiesen. Die obere Plateauhöhe  $h_o$  erreicht  $\bar{h}$  ungefähr bei einem Neigungswinkel  $\alpha = 0.5$ . In Abb. 4.13 ist die Geschwindigkeit  $v$  über dem Neigungswinkel  $\alpha$  für den Fall nichtuniverseller Lösungen dargestellt.

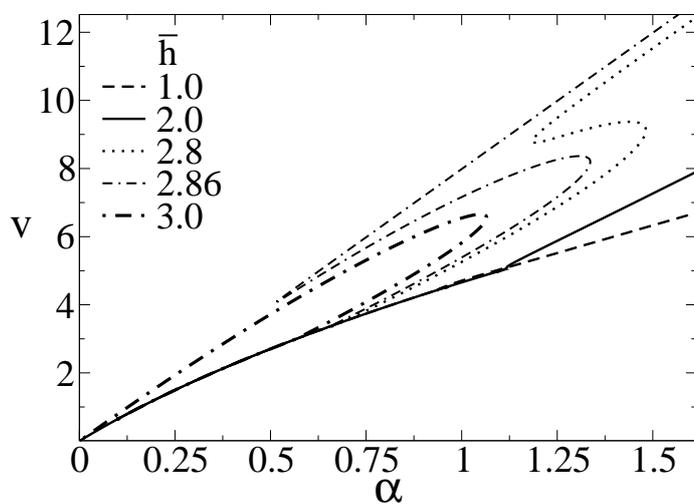


Abbildung 4.13: *Abhängigkeit der Geschwindigkeit der drei Lösungsfamilien vom Neigungswinkel  $\alpha$  für verschiedene mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$  bei  $G = 0.1$ ,  $a = 0,1$  und  $P = 2000$ .*

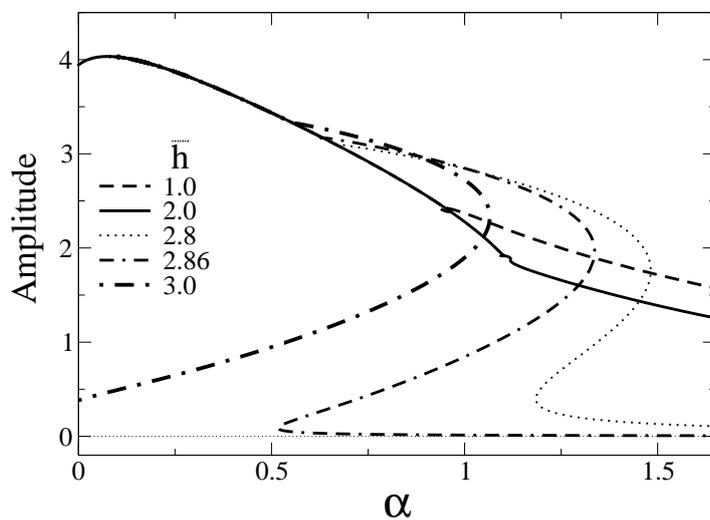


Abbildung 4.14: *Abhängigkeit der Differenz der maximalen und minimalen Schichtdicke der drei Lösungsfamilien vom Neigungswinkel  $\alpha$  für verschiedene mittlere Schichtdicken  $\bar{h}$  bei  $G = 0.1$ ,  $a = 0,1$  und  $P = 2000$ .*

Wie leicht zu erkennen ist, hängt der Winkelwert, bei dem der Lösungszweig den der universellen Lösungen verlässt, stark von  $\bar{h}$  ab. Er befindet sich für  $\bar{h} = 3.0$  in der Nähe von  $\alpha = 0.5$ . Abbildung 4.13 entspricht Abb. 4.9 der universellen Lösungen. Mit zunehmendem  $\bar{h}$  verschiebt sich der Übergangspunkt zu immer größeren Werten von  $\alpha$ . Das entsprechende Verhalten der Amplitude ist in Abb. 4.14 dargestellt.

Die nichtuniversellen Lösungen besitzen einen, zwei oder drei Lösungszweige:

- (a) Es existieren zwei Lösungszweige. Die Kurve im  $v(\alpha)$  Diagramm (siehe Abb. 4.13,  $\bar{h} = 3.0$ ) besitzt eine keulenartige Form. Der Lösungszweig mit der kleineren Geschwindigkeit besteht aus Lösungen größerer Amplitude als der andere Zweig (bei gleichem  $\alpha$ ). In Abb. 4.15 sind einige dieser Lösungen für  $\bar{h} = 3.0$  dargestellt.
- (b) Es existieren drei Zweige. Die Kurve im  $v(\alpha)$  Diagramm zeigt eine aufgebrochenen Keule, beziehungsweise ein Z-artige Form (siehe Abb. 4.13,  $\bar{h} = 2.8, 2.68$ ). Der Zweig mit der höheren Geschwindigkeit läuft mit zunehmendem  $\alpha$  asymptotisch auf die Kurve  $v = 3\alpha G(\bar{h} - \ln a)^2$  zu, welcher der Lösung kleiner Amplituden aus Abschnitt 4.4.2 entspricht. Lösungen zu  $\bar{h} = 3.00$  und  $\bar{h} = 2.86$  sind in Abb. 4.15 bzw. Abb. 4.16 für  $P = 2000$  bzw.  $P = 500$  für verschiedene Neigungswinkel  $\alpha$  dargestellt.
- (c) Es existiert nur ein Lösungszweig, der jedoch ab einem gewissen Wert von  $\alpha$  vom universellen Zweig abzweigt (siehe Abb. 4.13,  $\bar{h} = 1.0, 2.0$ ). Dies ist deutlich im  $v(\alpha)$  Diagramm für  $\bar{h} = 2.0$  in der Nähe von  $\alpha = 1.2$  zu erkennen.

Um die Resultate zu interpretieren, bietet es sich an, die Beschreibungweise an den ungekippten Fall  $\alpha = 0$  anzulehnen. Ähnlich wie im Fall metastabiler Filmdicken des ungekippten Systems sollen die linear instabilen Zweige als Nukleationslösungen bezeichnet werden, was sich aus der linearen Stabilitätsanalyse ableiten lässt. Die Begründung dieser Namensgebung liegt darin, dass nur wenige Eigenwerte dieser Lösungen positiv sind.

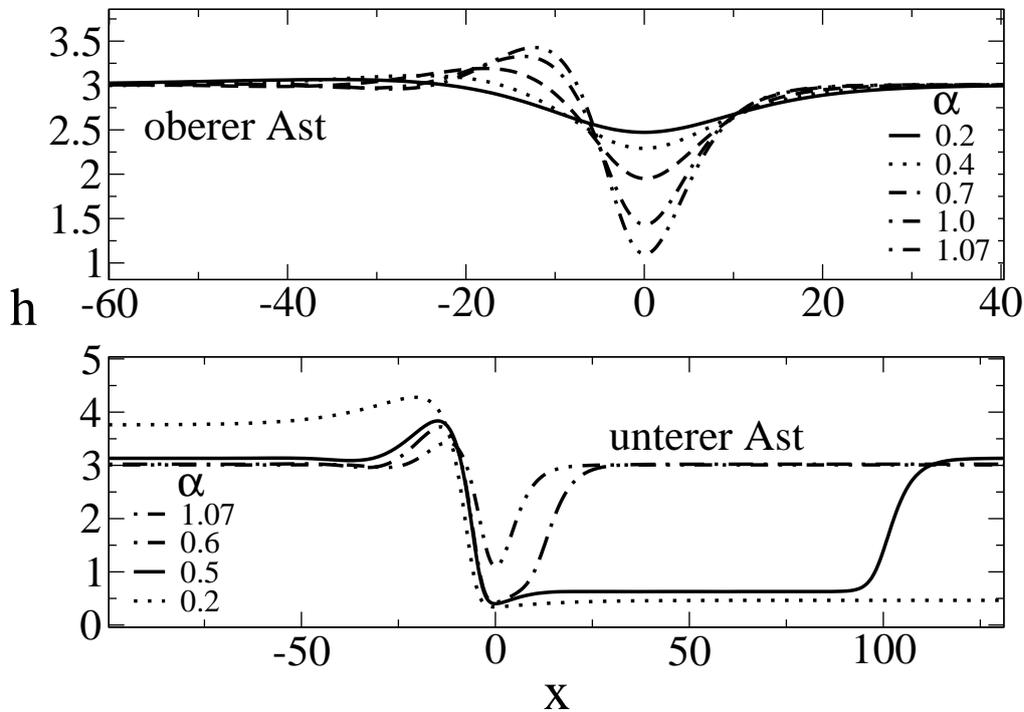


Abbildung 4.15: Höhenprofile der zwei stabilen Lösungsäste für  $\bar{h} = 3.0$  für verschiedene Neigungswinkel  $\alpha$  bei  $G = 0.1$ ,  $a = 0,1$  und  $P = 2000$ . Die Bezeichnungen der Äste beziehen sich auf deren Geschwindigkeiten.

Im Falle (a) stellt der obere Zweig im  $v(\alpha)$  Diagramm den linear instabilen Nukleationslösungszweig dar. Der untere Zweig ist linear stabil und ist durch die Nukleationslösung von der Lösung des glatten Films getrennt. Für  $\alpha \rightarrow 0$  gehen beide Zweige in die entsprechenden Zweige des ungekippten Problems über. Die lineare Stabilitätsanalyse bezieht sich hierbei wieder auf den Fall einer Periodenlänge des Systems. Für mehrere Periodenlängen ist zu erwarten, dass die für eine Periodenlänge stabilen Lösungen wieder instabil sind gegenüber *coarse graining*, hin zu Lösungen größerer Periodenlängen. Für den Fall (b) existieren für einen Winkelbereich drei Lösungszweige. Dazu werde der Z-artige Verlauf im  $v(\alpha)$  Diagramm 4.13 für mittlere Schichthöhen

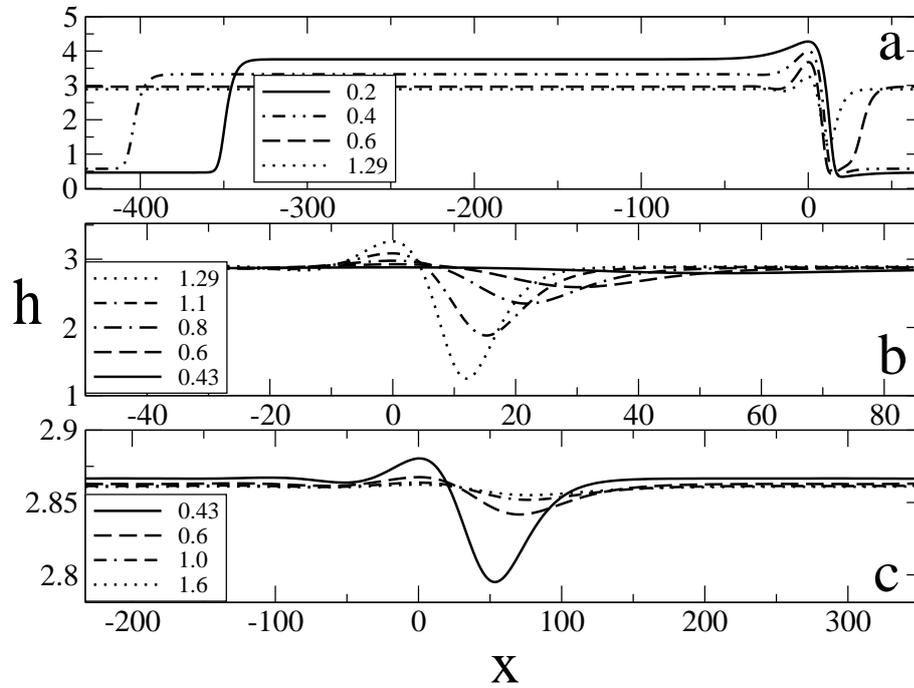


Abbildung 4.16: Höhenprofile der drei Lösungsäste für  $\bar{h} = 2.86$  für verschiedene Neigungswinkel  $\alpha$  bei  $G = 0.1$ ,  $a = 0,1$  und  $P = 500$ , wobei a) der langsamere, stabile untere Ast, b) der instabile und c) der schnellere, oberer Ast ist.

im Fall (b) betrachtet. Für kleine Winkel existiert nur der Ast großer Amplitude und kleiner Geschwindigkeit, welcher dem aus Fall (a) entspricht. Ab einem Winkelwert  $\alpha_u$  existieren drei Lösungs Zweige bis zu einem zweiten Grenzwinkel  $\alpha_o$  hin. Wie aus der linearen Stabilitätsanalyse hervorgeht (Siehe Anhang A.3) ist der mittlere Ast linear instabil, hingegen sind die anderen zwei Äste stabil sind. Der untere Ast im  $v(\alpha)$  Diagramm stellt die Fortsetzung der bereits für kleinere Winkel existierenden Lösungszweigs großer Amplitude dar. Der andere stabile Zweig höherer Geschwindigkeit besteht aus nichtlinearen Oberflächenwellen kleiner Amplitude. Beide

Lösungszweige stellen stabile, stationäre Lösungen dar, welche sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit hangabwärts bewegen. Sie sind ähnlich wie im ungekippten Fall durch den mittleren Ast voneinander getrennt, auf dem Nukleationslösungen liegen. Um bei einem festen Winkel  $\alpha$  von einer stabilen Lösung zur anderen zu gelangen, ist es nötig, diese durch eine geeignete Störung genügend weit auszulenken. Ab dem Neigungswinkel  $\alpha_o$  existieren nur noch die kleinamplitudischen, schnellen Wellenlösungen.

Eine andere Möglichkeit einen Übergang zwischen beiden stabilen Lösungen zu erzielen, bietet eine kontinuierliche Änderung des Neigungswinkel bis zu einem Wert, bei dem der anfängliche Lösungszweig aufhört zu existieren. Befindet sich die Lösung auf dem unteren Zweig und wird der Neigungswinkel  $\alpha$  erhöht, so verlässt das System die Lösung großer Amplitude und geht auf die wellenartige über sobald  $\alpha_o$  überschritten wird. Erneutes Verringern des Neigungswinkels führt dazu, dass die Lösung ab dem Winkel  $\alpha_u$  wieder auf die Lösung großer Amplitude zurückspringt. Da dieser Übergang nicht beim gleichen Winkel  $\alpha$  stattfindet, kann von Hysterese gesprochen werden. Diese Eigenschaft des fallenden Films soll in Zukunft als *dynamischer Entnetzungsübergang mit Hysterese* bezeichnet werden.

Um zu zeigen, dass dieses eben dargestellte Szenario dem wirklichen Verhalten der zeitabhängigen Evolutionsgleichung des zweidimensionalen Problems entspricht, soll die folgende numerischen Simulation dienen.

### Numerische Simulation – Hysterese

Zu Beginn der Simulation der zeitabhängigen Gleichung wird der Winkel  $\alpha = 0.2 < \alpha_u$  und die Systemlänge  $L = 100$  gewählt. Wie sich aus dem Amplitudenverlauf (siehe Abb. 4.17) erkennen lässt, existiert für diesen Wert des Neigungswinkels nur eine stabile Lösung für die Periodenlänge  $P = L$ . Die Anfangsbedingung stellt ein glatter leicht verwaschener Film der mittleren Dicke  $\bar{h} = 2.86$  dar, welcher dann auf die sich mit konstanter Geschwindigkeit hangabwärts bewegende, stationäre Lösung großer Amplitude relaxiert.

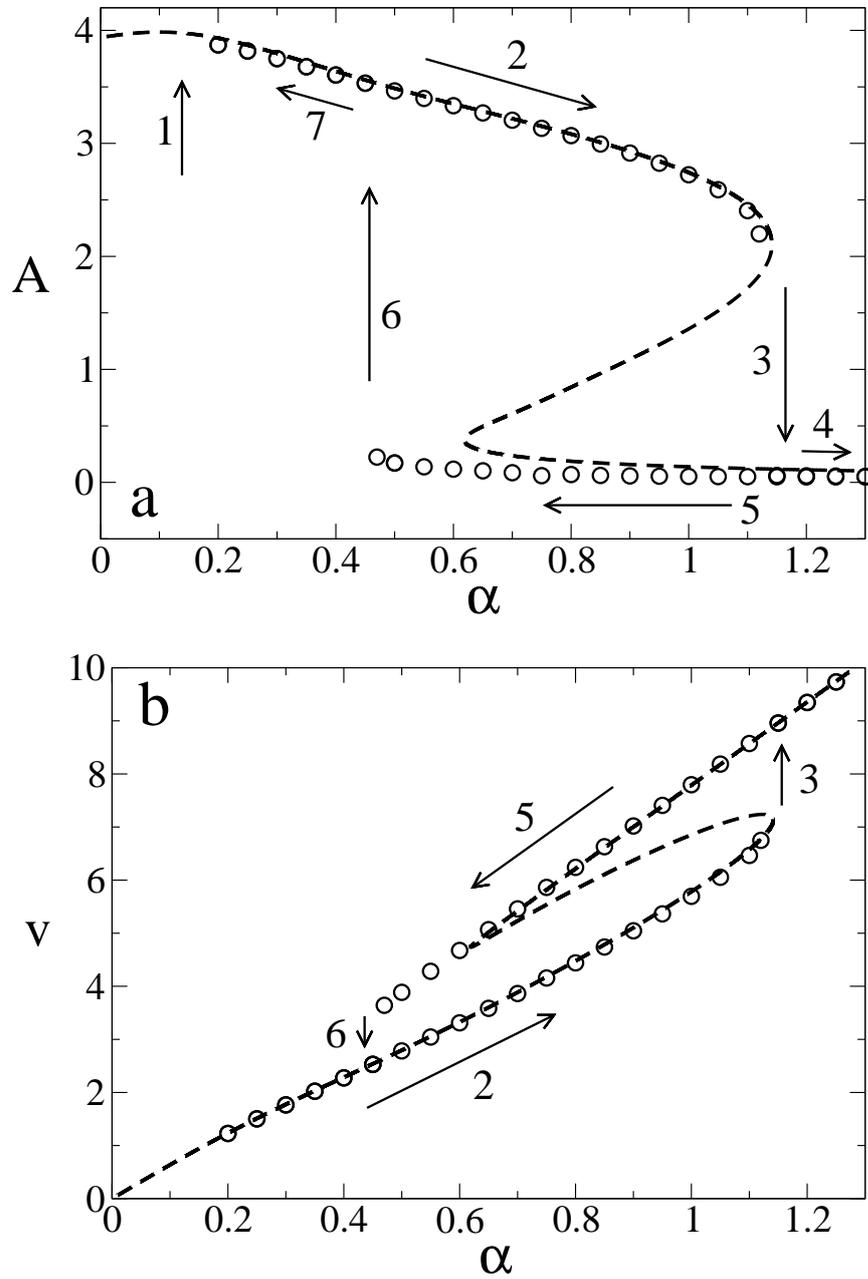


Abbildung 4.17: Vergleich der Amplitude  $A$  (a) und der Geschwindigkeit  $v$  (b), gewonnen aus den stationären Lösungen (gestrichelte Linien) mit den Werten der numerischen Simulation (Kreise).

Sobald das System diese Lösung erreicht hat, wird der Winkel um  $\delta\alpha = 0.1$  vergrößert und gewartet, bis die Lösung wieder auf die stationäre relaxiert ist. Daraufhin wird dieser Prozess wiederholt, wobei der Winkel  $\alpha$  in  $\delta\alpha = 0.1$  Schritten erhöht wird (siehe Pfeil 2 in Abb. 4.17 oben und unten).

Sobald der Wert  $\alpha_o^{num}$  überschritten wird, hört die Lösung großer Amplitude auf zu existieren und das System springt auf den Ast der Wellenlösungen kleiner Amplitude (siehe Pfeil 3). Daraufhin wird  $\alpha$  auf die vorherige Art und Weise bis zu einem Wert von  $\alpha = 1.3$  erhöht.

Von hier ab wird  $\alpha$  nun wieder in  $\delta\alpha = -0.1$  Schritten reduziert, wobei jedes mal gewartet wird, bis die Lösung auf die stationäre Lösung kleiner Amplitude relaxiert ist (siehe Pfeil 5). Sobald der Wert  $\alpha = \alpha_u^{num}$  überschritten wird, springt die Lösung zurück auf den Ast der Lösungen großer Amplitude (siehe Pfeil 6). Hingegen für den ersten Übergang  $\alpha_o^{num} \approx \alpha_o$  ist, erfolgt der Übergang hier bei einem kleineren Winkel  $\alpha_u^{num} < \alpha_u$  als nach den Kurven der zuvor berechneten stationären Lösungsäste zu erwarten wäre. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wachstumsrate der Lösung kleiner Amplitude gegen Null strebt, wenn sie mit dem instabilen Ast zusammentrifft (was sich aus dem relativ spitzen Zusammenlauf in Abb. 4.17 (b) erklären lässt). Dieses Verhalten führt zu einem kritischen Langsamerwerden der Dynamik, sobald der Winkel  $\alpha$  verkleinert wird. Das System befindet sich in diesem Fall in der Nähe einer Wellenlösung kleiner Amplitude aus Abschnitt 4.4.2. Diese Wellenprofile sind zwar instabil, besitzen aber für einen Winkel  $\alpha$  in der Nähe von  $\alpha_u$  eine so kleine Wachstumsrate, dass es sehr lange dauert bis das System auf den stabilen Ast übergeht. Abgesehen von diesem unteren Übergang liegen die Punkte der Zeitsimulation relativ gut auf der aus den stationären Lösungen erhaltenen Kurve. Die numerische Simulation bestätigt weitgehend das aus den stationären Profilen erhaltene Resultat. Die Winkelhysterese lässt sich damit auch im dynamischen System erkennen. In Abb. 4.18 ist das dazugehörige Höhenprofil für den obigen Übergang bei  $\alpha_0^{num}$  über der Zeit dargestellt.

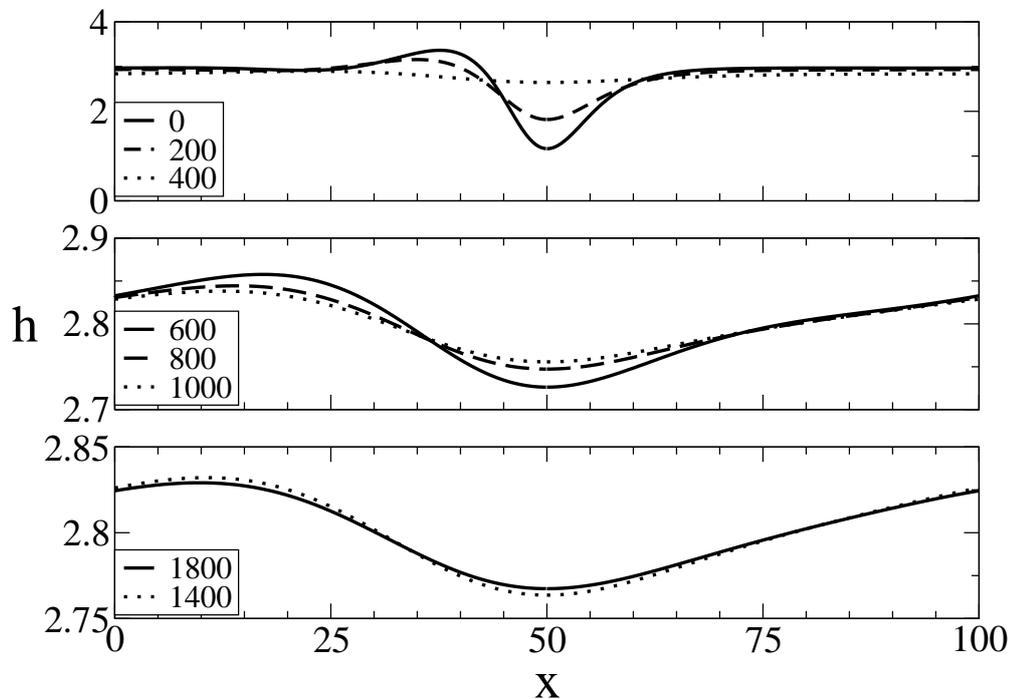


Abbildung 4.18: Darstellung der Höhenprofile für verschiedene Zeiten des Übergangs von der schnellen Lösung kleiner Amplitude zu der langsamen Lösung großer Amplitude entsprechend dem durch den Pfeil 3 markierten Übergang aus Abb. 4.17. Die Legenden beziehen sich auf die Zeit  $t$

## 4.5 Dreidimensionaler Ausblick

Nachdem die charakteristischen Eigenschaften des zweidimensionalen Problems eingehend untersucht wurden, soll hier ein kleiner Einblick in die Lösungsvielfalt und die Dynamik des dreidimensionalen Problems gegeben werden. Dazu wird Gleichung (4.4) mit Hilfe eines semi-impliziten, pseudo-spektralen Euler Vorwärts-Algorithmus (siehe Anhang A.2) für verschiedene Parameter und Anfangsbedingungen numerisch integriert. Für die folgenden Simulationen wurden die gleichen Werte  $G = 0.2$  und  $a = 0.1$  gewählt. Sie

unterscheiden sich jedoch in der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$ , dem Neigungswinkel  $\alpha$ , der Anzahl der Stützstellen sowie in der Form des Schichtdickenprofils zu Beginn der Simulation. Die Simulationen zeigen folgendes Verhalten:

1. *Tropfen verschiedener Größen*

Um die Form eines sich bewegenden Tropfens zu veranschaulichen, wurden drei Tropfen verschiedener Größe betrachtet. Die flachen Tropfen haben vor dem Kippen eine kreisrunde Grundfläche, ihre Höhe entspricht der oberen metastabilen Schichtdickengrenze  $h_o \approx 2.44$ . Die Schichtdicke des verbleibenden Feldes wurde auf den Wert der Höhe der unteren metastabilen Grenze  $h_u \approx 0.74$  gesetzt. Das Feld bestand aus  $256 \times 256$  Stützstellen. Die Tropfen besaßen die Radien 15, 20 und 25 Punkte. Für die Gesamtlänge des Systems wurde  $L = 1000$  gewählt, so dass sich ein Ortsschritt von  $dx = dy \approx 3.91$  und eine mittlere Schichtdicke von  $\bar{h} \approx 0.84$  ergab. Der zeitliche Verlauf der Simulation ist in Abb. 4.19 und 4.20 dargestellt.

Am Anfang der Simulation beginnen die Tropfen hangabwärts zu gleiten. Dabei bewegen sich größere Tropfen schneller als kleinere. An der vorderen Tropfenfront lässt sich eine bandartige Erhöhung in Form einer Randwulst erkennen ( $t = 100$ ).

Im weiteren Verlauf der Simulation ( $t = 2500$ ) geht die Form der Tropfen nach und nach in die typische Form eines gleitenden Tropfen über, wie man sie von fallenden Wassertropfen auf einer Unterlage kennt. Die kreisrunden Tropfen werden dabei in  $x$ -Richtung länger und verschmälern sich in  $y$ -Richtung. An der Vorderseite bildet sich eine halbkreisförmige runde Front aus, wogegen man an der Rückseite eine sich nach hinten hin abflachende, spitz zulaufende Kuppe findet. Der kleinste Tropfen (links außen) weist schon die charakteristische Tropfenform auf, wobei die anderen Tropfen noch im Mittelbereich eine bauchartige Verbreiterung zeigen.

Die anschließende Zeitevolution wird durch das Ablösen kleinerer Tropfen am hinteren, kusenartigen Ende der fallenden Tropfen dominiert.

Dabei schnürt sich das hintere Tropfenende ein und es löst sich ein fast halbkugelartiger, kleinerer Tropfen ab. Aufgrund der geringeren Größe bleibt dieser im weiteren Verlauf etwas hinter dem Muttertropfen zurück. Zunächst findet dieser Prozess am kleinsten der ursprünglichen Tropfen ( $t = 3600$ ) statt. Daraufhin setzt dieser Prozess auch bei den anderen Tropfen ein ( $t = 5800$ ), wobei sich vom ursprünglich kleinsten Tropfen bereits ein weiterer Tropfen ablöst ( $t = 7000, 10600$ ). Nach und nach lösen sich weitere kleine Tropfen ab, wobei deren Anzahl durch das Volumen des Muttertropfens und die periodischen Randbedingungen beschränkt ist. Es verbleiben Tropfenreihen, bestehend aus kleinen Tropfen ähnlicher Größe mit einem etwas größeren Tropfen, der der Tropfenreihe voraus läuft.

## 2. Viele kleine Tropfen

Als Anfangsbedingung der Simulation wurde ein Feld mit 250 kleinen, runden Tropfen gewählt. Die obere und untere Schichtdicke entsprach der oberen und unteren Grenze des metastabilen Bereichs, welche durch  $h_o \approx 2.44$  und  $h_u \approx 0.74$  gegeben sind. Der Radius der Tropfen betrug 20 Punkte, was unter Berücksichtigung des Ortschritts  $dx = dy \approx 2.15$  dem Wert  $r = 43$  entspricht. Die Tropfen berühren sich zu Beginn der Simulation nicht. Damit ergab sich eine mittlere Schichtdicke von  $\bar{h} = 1.03$ . Der Neigungswinkel betrug  $\alpha = 0.2$ . Die Zeitsimulation ist in Abb. 4.21 und 4.22 dargestellt.

Die Tropfen beginnen sich hangabwärts zu bewegen und ändern ihre Form zu der des fallenden Tropfens ( $t = 100, 350$ ). Nach und nach führt die Wechselwirkung der benachbarten Tropfen zu deren Verschmelzen und zu einer Richtungsänderung der Bewegung. Die etwas größeren Tropfen fallen schneller und verschmelzen so weiter mit den kleineren. Diese neuen Tropfen besitzen die Form schlangenartiger Gebilde, welche an ihrer Vorderseite eine charakteristische Wulst und einen nach hinten abfallenden Schwanz aufweisen ( $t = 1100, 2600$ ). Diese langen Tropfen verschmelzen mit anderen, welche sich in ihrer Nähe befinden, wobei

sie sich danach etwas versetzt weiterbewegen ( $t = 6600$ ).

### 3. *Front bei $\alpha = 0.1$*

Die Anfangsbedingung der Simulation stellt eine wallartige Front dar, welche für ein Feld aus  $N = n_x \times n_y = 512 \times 512$  Stützstellen eine Breite von  $n = 167$  hatte. Die Schichdicke innerhalb des Walls entsprach der oberen metastabilen Bereichsgrenze  $h_o \approx 2.44$ , außerhalb der unteren  $h_u \approx 0.74$ . Dies ergab eine mittlere Schichdicke von  $\bar{h} = (n/n_x)h_o + (1 - n/n_x)h_u \approx 1.3$ . Der Neigungswinkel betrug  $\alpha = 0.1$  und der Ortschritt  $dx = dy = 1.59$ . Der zeitliche Verlauf ist in Abb. 4.25 und 4.23 dargestellt. Um die Form der Front besser betrachten zu können, wurde das Feld für die Zeiten  $t = 2100, 3100, 6100, 10100, 12100, 14100$  jeweils um  $n = 397, 438, 76, 288, 408, 24$  Punkte in  $x$ -Richtung nach unten verschoben.

Die Front gleitet langsam nach unten, wobei sich an der Vorderseite die bekannte Randwulst ausbildet, wie sie aus den zweidimensionalen gleitenden Lösungen bereits bekannt ist. An der Rückseite der Front tritt eine Fingerinstabilität auf ( $t = 2100$ ), welche sich im weiteren Verlauf ( $t = 3100$ ) weiter ausbildet. Die Anzahl der Finger beträgt zunächst 12, reduziert sich jedoch durch das Verschmelzen zweier Finger auf 11, da die Gesamtlänge des Systems kein Vielfaches der Wellenlänge der Fingerinstabilität zu sein scheint. Geht man daher von 11.5 Fingern aus ergibt sich eine Wellenzahl von  $k \approx 0.044$ . Das Anwachsen der rückschreitenden Finger scheint ebenfalls die vordere Front zu destabilisieren ( $t = 6100, 10100$ ), wobei hier keine klare Wellenlänge zu erkennen ist. Etwas später tritt erneut ein Verschmelzungsprozess zwischen zwei der rückschreitenden Finger auf. Die Finger wachsen auf beiden Seiten weiter an ( $t = 12100, 14100$ ), wobei das Wachstum an der Vorderseite durch den Volumenverlust der rückschreitenden Finger dominiert wird. Im Gegensatz zu den dünnen rückschreitenden Fingern sind die Finger der Vorderfront deutlich breiter und ähneln der Vorderseite fallender Tropfen. Mehr Details zu den Fingerinstabilitäten der

Vorder- und Hinterfront finden sich im Artikel von THIELE&al [84] .

4. *Front bei  $\alpha = 0.2$*

Die Anfangsbedingung und die Systemparameter entsprechen bei dieser Simulation den Vorherigen. Der einzige Unterschied liegt in der Wahl des Neigungswinkels, der hier zu  $\alpha = 0.5$  gewählt wurde. Die zeitliche Evolution ist in Abb. 4.24 und 4.26 wiedergegeben, wobei das Höhenfeld für  $t = 100, 600, 725, 1100, 1470, 1850$  jeweils um  $n = 340, 390, 8, 389, 298, 222$  Punkte nach unten in  $x$ -Richtung verschoben wurde, um die Darstellung klarer zu machen.

Zunächst passt sich die Form des Walls dem entsprechenden zweidimensionalen Frontprofil an, welches in  $y$ -Richtung translationssymmetrisch ist ( $t = 100$ ). Im weiteren Verlauf bilden sich zwischen 16 und 17 Finger an der hinteren Front ( $t = 600$ ), welche im weiteren Verlauf anwachsen und dem rückschreitenden Teil einzelner Tropfen ähneln. Geht man von 16.5 Fingern aus, entspricht dies einer Wellenzahl von  $k \approx 0.63$ .

An der Oberseite des Walls tritt eine wellenartige Modulation auf, welche zu einer Lochreihe vor der hinteren Front führt ( $t = 725$ ). Die Finger führen zur Ablösung einer Tropfenreihe an der Rückseite des Walls. Die Modulationen an der Oberseite erzeugen weitere Löcher und es kommt zu einer zweiten Tropfenreihe an der Hinterfront ( $t = 1100$ ). Ferner ist zu beobachten, dass auch die vordere Front instabil wird, wobei die Anzahl der Finger hier zwischen 12 und 13 liegt. Für den Wert von 12.5 ergibt sich eine Wellenzahl von  $k \approx 0.05$

Die abgelösten Tropfen bewegen sich langsamer und bleiben bei der Fallbewegung weiter zurück. Die auf der Walloberfläche entstandenen Löcher brechen vereinzelt nach hinten auf oder vergrößern ihre Fläche ( $t = 1470$ ). Die vorderen Finger breiten sich weiter aus. Einige verschmelzen aufgrund der jetzt recht unregelmäßigen Struktur der Frontoberfläche mit benachbarten Fingern. Im Weiteren kommt es zu einer weiteren Ablösung von Tropfen an den rückschreitenden Fingern. Die Unregelmäßigkeit der Löcher führt dazu, dass die Finger an der Rück-

seite des Walls eine baumartige Aststruktur zeigen ( $t = 1850$ ).

Weitere Simulationen des dreidimensionalen Problems finden sich in [10] und [86].

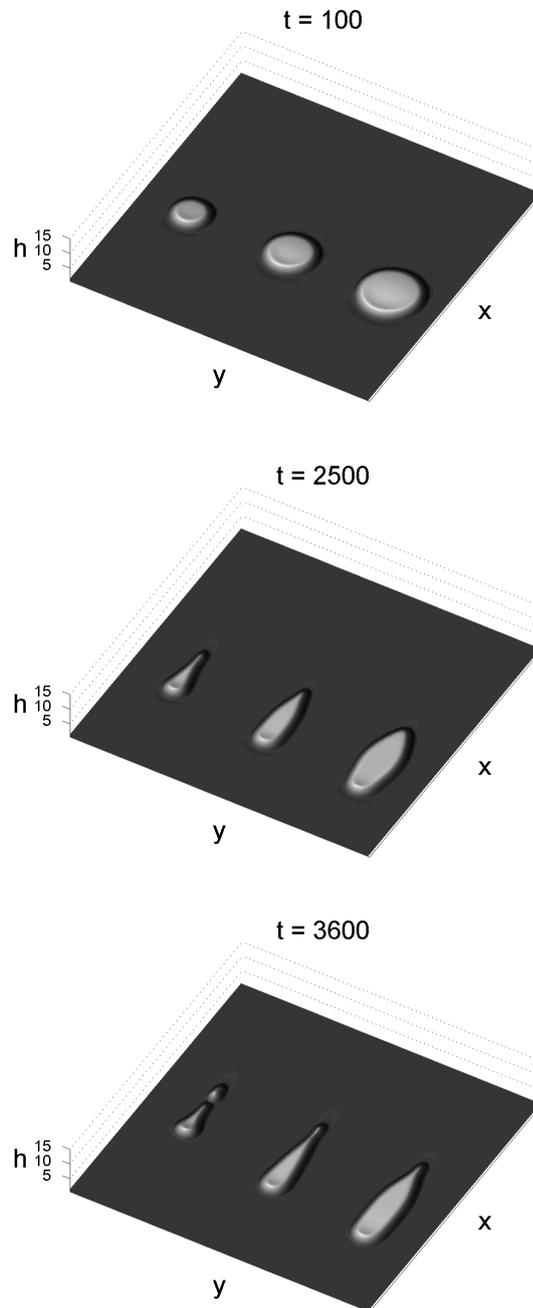


Abbildung 4.19: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films, mit drei Tropfen verschiedener Radien als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 0.84$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 3.91$  für  $256 \times 256$ .

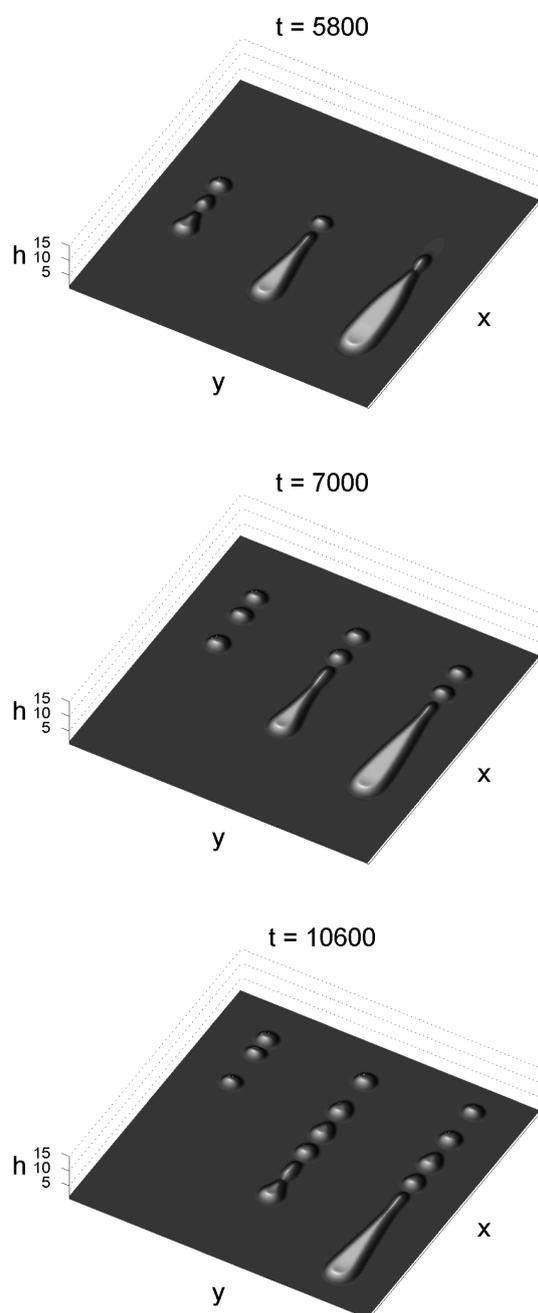


Abbildung 4.20: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films im fortgeschrittenen Verlauf, mit drei Tropfen verschiedener Radien als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 0.84$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 3.91$  für  $256 \times 256$ .

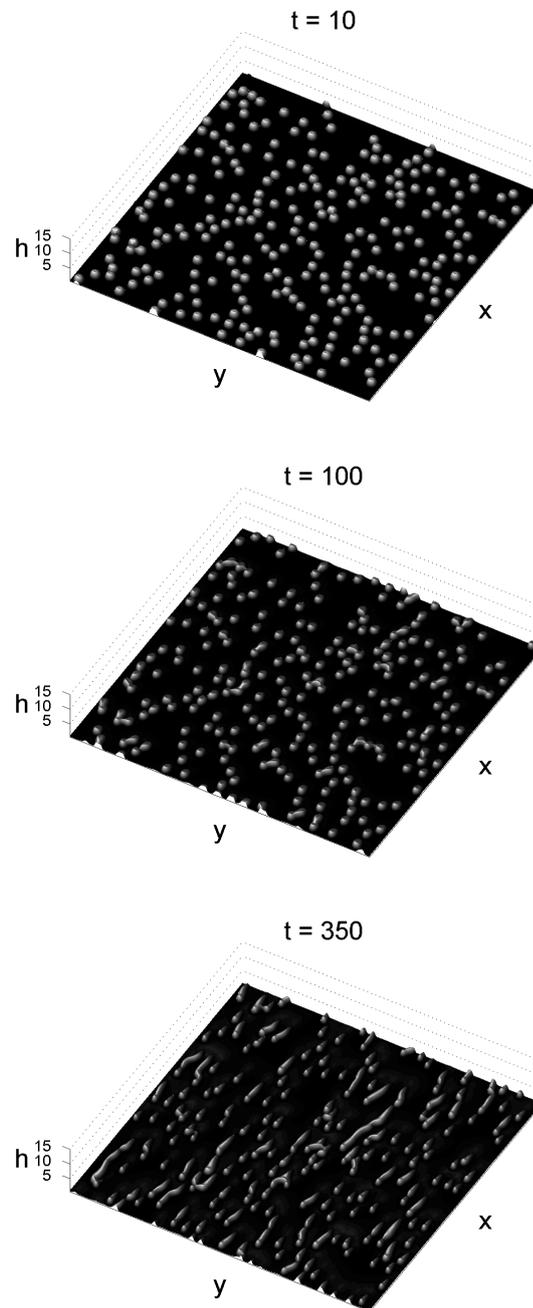


Abbildung 4.21: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films, mit 250 kleinen Tropfen als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.03$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $1024 \times 1024$  Punkte und dem Tropfenradius  $r = 43$ .

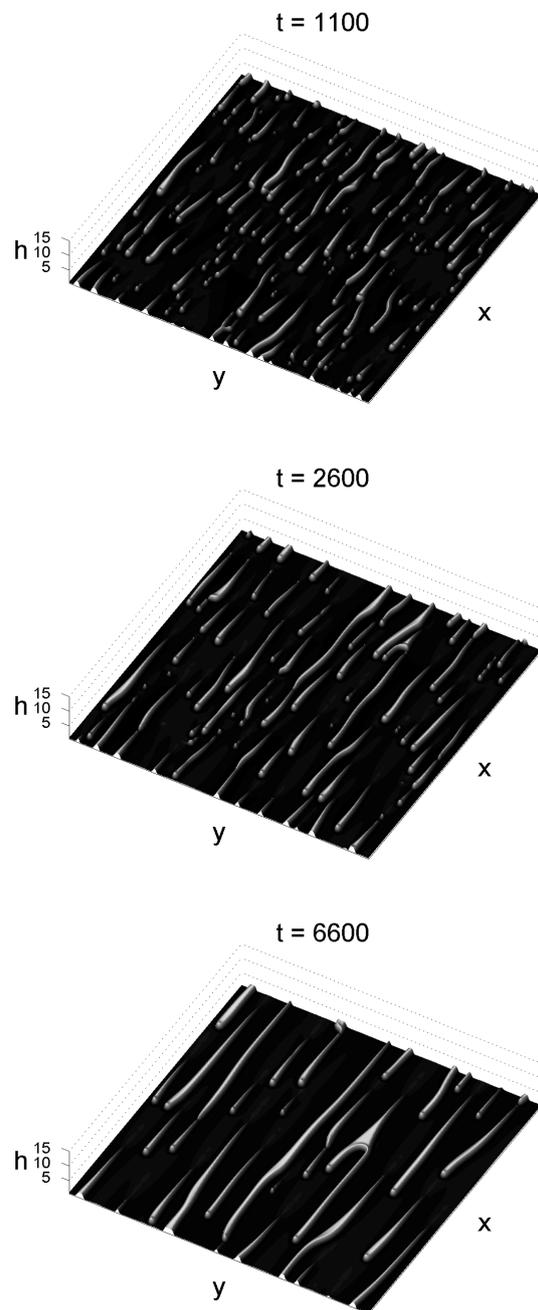


Abbildung 4.22: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films im fortgeschrittenen Verlauf, mit 250 kleinen Tropfen als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.03$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $1024 \times 1024$  Punkte und dem Tropfenradius  $r = 43$ .

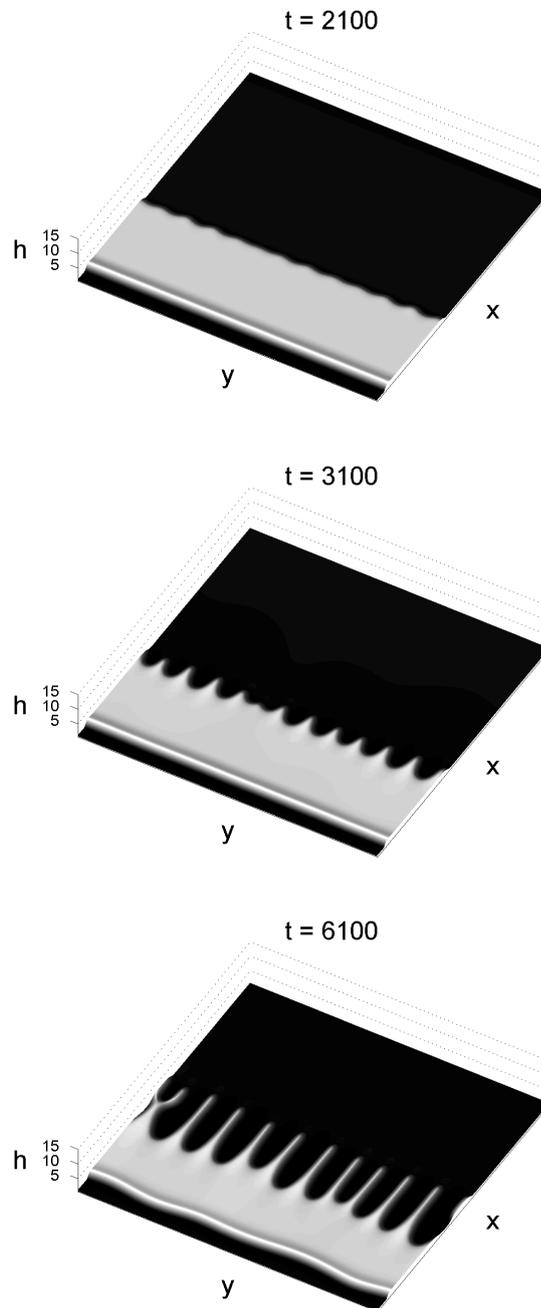


Abbildung 4.23: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films im fortgeschrittenen Verlauf, mit einer Front der Breite  $n = 167$  als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.3$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $512 \times 512$  Punkte auf der  $x$ -Achse verschoben.

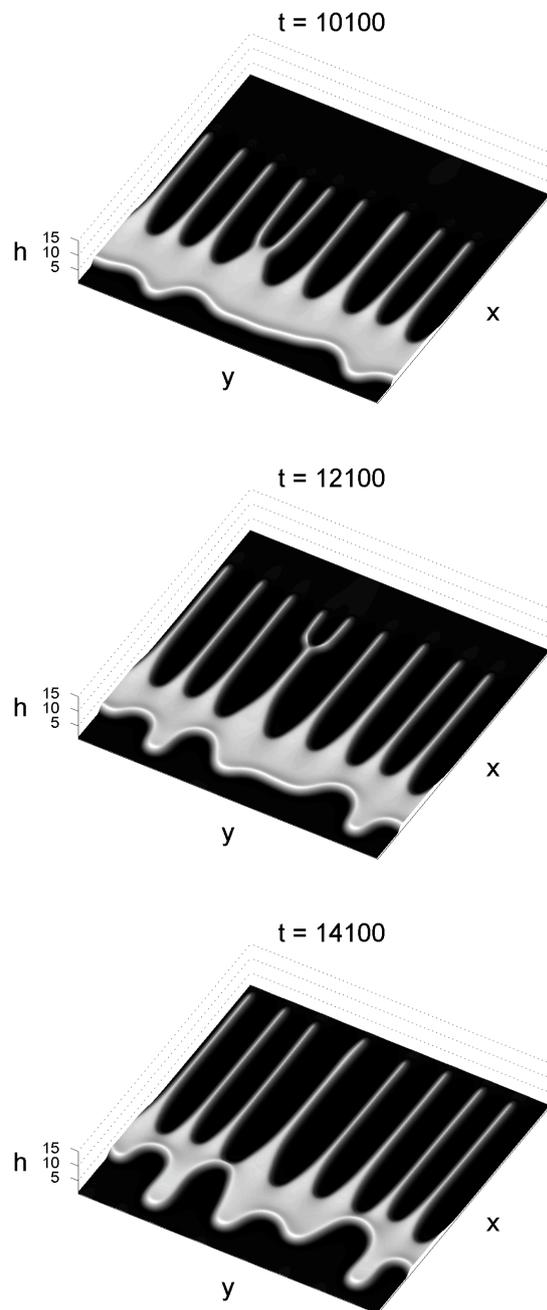


Abbildung 4.24: *Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films, mit einer Front der Breite  $n = 167$  als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.3$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $512 \times 512$  Punkte auf der  $x$ -Achse verschoben.*

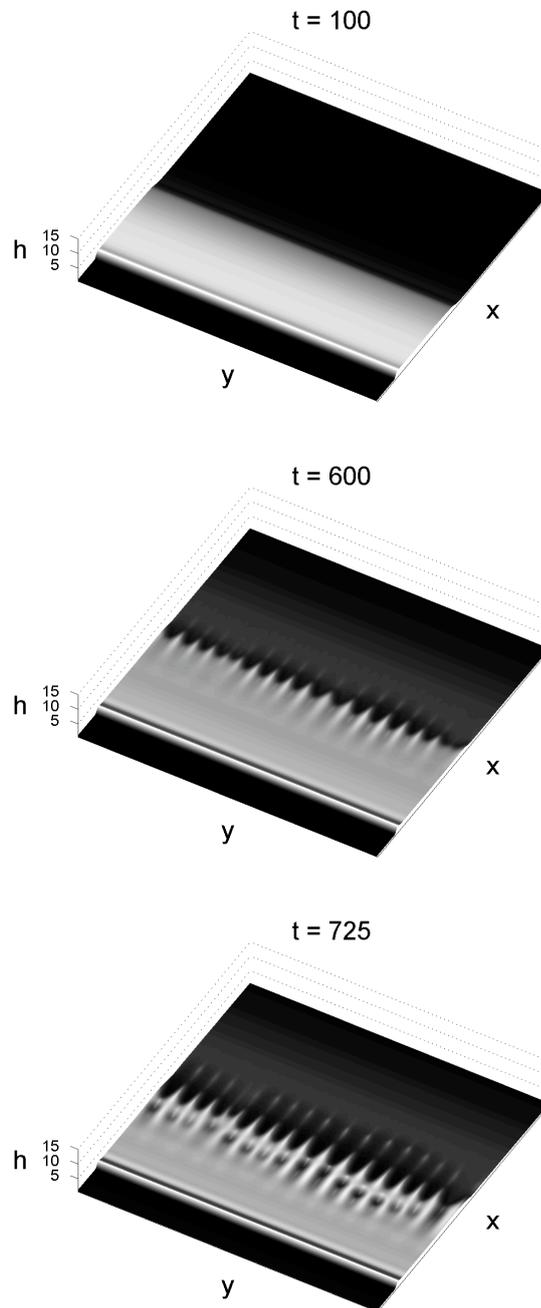


Abbildung 4.25: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films, mit einer Front der Breite  $n = 167$  als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.3$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $512 \times 512$  Punkte auf der  $x$ -Achse verschoben.

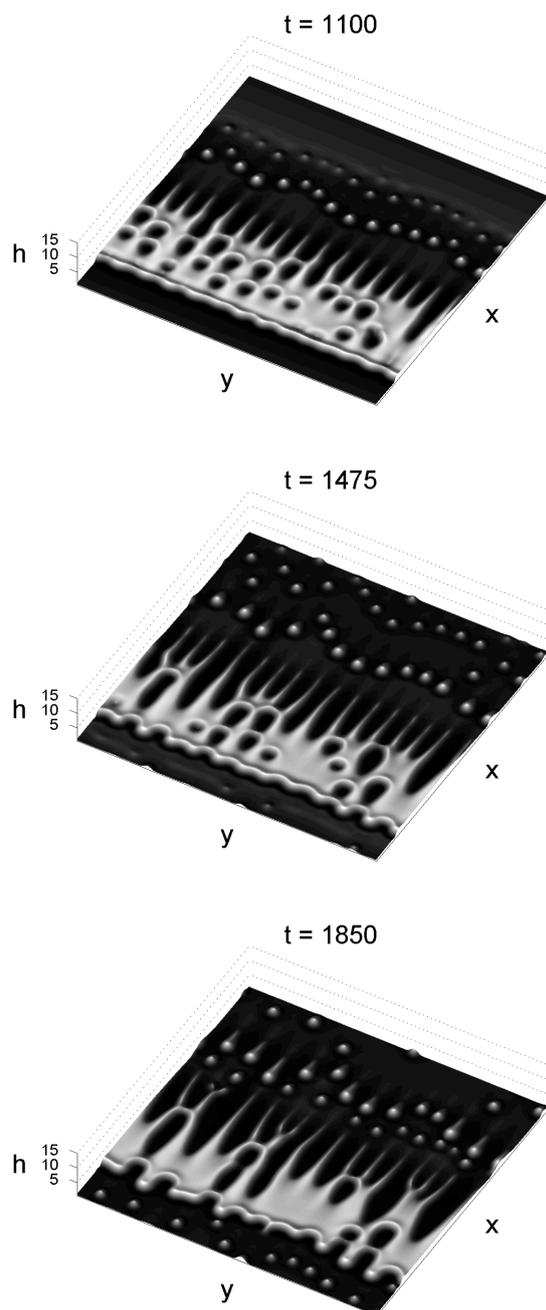


Abbildung 4.26: Dreidimensionale Darstellung eines fallenden Films im fortgeschrittenen Verlauf, mit einer Front der Breite  $n = 167$  als Anfangsbedingung und  $\bar{h} = 1.3$ ,  $G = 0.2$ ,  $a = 0.1$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\Delta x = \Delta y = 2.15$  für  $512 \times 512$  Punkte auf der  $x$ -Achse verschoben.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Diskussion

### 5.1 Entnetzung im Diffusen-Grenzflächen- Modell

Wir haben die Eigenschaften eines dünnen Flüssigkeitsfilms mit Hilfe des an die Dünnschichthydrodynamik gekoppelten Diffusen-Grenzflächen-Modells auf einem ungeneigten, ebenen Substrat untersucht. Kapitel 2 behandelte die Herleitung der Evolutionsgleichung der Filmoberfläche nach PISMEN und POMEAU [57]. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Dynamik aus der Variation eines Lyapunov-Funktionalen gewinnen lässt. Mit Hilfe dieses Potentials wurde die lokale und globale Stabilität der stationären Lösung in der Form eines glatten Films bestimmt und die Wachstumsraten der linear instabilen Moden berechnet. Die Stabilitätsbetrachtungen erlaubten eine Aufteilung der  $(\bar{h}, G)$  Parameterebene in stabile, metastabile und instabile Schichtdickenbereiche, sowie in Loch- und Tropfenbereiche. Die Existenz des Lyapunov Potentials ermöglichte es, die Form der im metastabilen Schichtdickenbereich lokal stabilen Tropfen-, bzw. Lochlösungen zu erhalten. Die Bestimmungsgleichung der stationären Lösungen wurde auf ein zweidimensionales dynamisches System abgebildet, numerische Simulationen des

zeitabhängigen, dreidimensionalen Modells für verschiedene Parameterwerte innerhalb des instabilen Schichtdickenbereichs wurden gezeigt.

In Kapitel 3 wurden die Lösungen der zweidimensionalen Evolutionsgleichung betrachtet. Nachdem die unterschiedlichen stationären Lösungen numerisch berechnet wurden, erfolgte eine Klassifizierung entsprechend ihrer charakteristischen Größen, wie der freien Energie und Amplitude, in Abhängigkeit von der Periodenlänge. Dadurch ließen sich die stationären Lösungen, je nach Größe der Gravitation  $G$  und der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$ , in verschiedene Lösungsfamilien aufteilen.

Im metastabilen Schichtdickenbereich wurden, neben den tropfen- bzw. lochartigen periodischen Lösungen und der entarteten Lösung in Form des glatten Films, ein weiterer Lösungszweig im Energie-Periode-Diagramm gefunden. Stabilitätsbetrachtungen ergaben, dass dieser weitere Lösungszweig aus Keimbildungslösungen besteht.

Ferner zeigte sich, dass die Keimbildungslösungen auch noch für einen Schichtdickenbereich existieren, für den der glatte Film instabil ist. Durch Vergleich der linearen Stabilität dieser Lösung mit der des entsprechenden glatten Films wurde ein Bereich gefunden, welcher sich dadurch auszeichnet, dass eine zufällig auf der Oberfläche vorhandene kleinskalige Störung schneller wächst, als die linear instabilste Mode des glatten Films.

Im Gegensatz zu diesem keimbildungsdominierten Bereich liegen die anderen instabilen Schichtdicken im instabilitätsdominierten Bereich, in dem die Strukturbildung durch die am schnellsten wachsende, instabile Mode des glatten Films dominiert wird.

Anhand numerischer Simulationen für ein System, dessen laterale Ausdehnung mehreren Wellenlängen der instabilsten Mode des glatten Films entsprach, konnte gezeigt werden, dass sich die Aufspaltung des instabilen Schichtdickenbereichs in keimbildungsdominierten Bereich (A) und instabilitätsdominierten Bereich rechtfertigen lässt.

Der keimbildungsdominierte Bereich zeichnet sich dadurch aus, dass die Breite und Tiefe eines Störungskeims einen entscheidenden Einfluss auf

das Aufbrechen des Films hat, d.h. die im Kurzzeitverhalten auftretende vorläufige Endstruktur hängt von der Anfangsstörung ab. Dagegen ließ sich im instabilitätsdominierten Bereich praktisch keine Abhängigkeit von der Anfangsstörung feststellen. Das Langzeitverhalten wird, wie in [89] für ein ähnliches System gezeigt wurde, vom coarse graining dominiert.

Dies hängt damit zusammen, dass die stationären Lösungen der Periodenlänge  $P$  nur stabil sind, solange die Systemlänge der Periodenlänge entspricht. Dagegen sind die Lösungen dieser Periodenlänge instabil gegen coarse graining, wenn die Systemlänge verdoppelt wird.

Obwohl die Resultate nur auf der Untersuchung des zweidimensionalen Problems beruhen, wird davon ausgegangen, dass die Unterscheidung der Stabilitätsbereiche im instabilen Bereich auch für das dreidimensionale Problem gültig bleiben. Aufgrund der größeren Anzahl räumlicher Freiheitsgrade wird meist ein gemischtes Verhalten auftreten, d.h. solange die Defektdichte auf dem anfänglich glatten Film nicht zu hoch ist, wird fast immer auch eine spinodale Entnetzung auftreten. Die Aufteilung der Instabilitätsbereiche gilt ebenfalls für andere, formal ähnliche Trennungsdrücke, solange diese einen kurzreichweitigen destabilisierenden und einen langreichweitigen stabilisierenden Anteil besitzt.

Diverse Arbeiten, wie [75, 76, 70, 71, 74] für den Fall IV und [67, 85] verwenden einen Trennungsdruck, welcher destabilisierende polare und stabilisierende molekulare Wechselwirkungen beschreibt und diesen Anforderungen genügt.

Untersuchungen einer Evolutionsgleichung mit dieser Form des Trennungsdrucks mit der im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten Methodik, führt zu einer ähnlichen Einteilung in keimbildungsdominierten Bereich und instabilitätsdominierten Bereich [87].

Trotz ähnlicher Eigenschaften beider Modelle gibt es einige grundlegende Unterschiede. Diese resultieren daraus, dass der Trennungsdruck für einen kleinen Parameter  $b$ , welcher dem Parameter  $G$  im Diffusen-Grenzflächen-Modell entspricht, divergiert. Dies hat zur Folge, dass auch dickere Filme nur

metastabil, jedoch nie absolut stabil sind. Diese dickeren Filme befinden sich im Keimbildungsbereich, für ihre Instabilität ist vor allem die Keimbildung verantwortlich. Für  $b \rightarrow 0$  wächst der keimbildungsdominierte Bereich auch zu den kleinen Schichtdicken hin an bis er letztendlich bei  $b = 0$   $\bar{h} = 0$  erreicht.

In unserem System ist der metastabile Bereich immer durch eine maximale Schichtdicke begrenzt, solange  $G \neq 0$  ist. Selbst für  $G = 0$  behalten die Instabilitätsbereiche ihre Gültigkeit, da die Grenzen auch hier noch endliche Werte besitzen. Die Ergebnisse über die Keimbildungslösung können dazu verwendet werden, um kritische Tropfen und Löcher für einen Entnetzungsübergang erster Ordnung zu berechnen.

Die Resultate sollen nun in Bezug auf die Experimente von Reiter [61] und Jakob&al [11], auf die wir in Kapitel 1 näher eingegangen sind, betrachtet werden. Die Experimente lassen sich leicht mit unserem Modell in Bezug bringen, wenn wir die Gravitation als langreichweitige, stabilisierende Wechselwirkung betrachten, welche mit der destabilisierenden apolaren Wechselwirkung konkurriert (im Fall kleiner  $G$ ).

Die Autoren stimmen darin überein, dass der Film linear instabil ist. Im Artikel von Reiter wird der Prozess als spinodale Entnetzung betrachtet, bei der die Lochdichte von der Schichtdicke abhängt. Im Gegensatz dazu sind die Autoren von [11] der Meinung, dass eine Entnetzung durch Keimbildung an zufällig verteilten Defekten erfolgt.

Diese, sich zunächst widersprechenden Interpretationen lassen sich in Einklang bringen, wenn wir uns vorstellen, dass die Entnetzungsexperimente mit einer Schichtdicke durchgeführt wurden, welche im keimbildungsdominierten Bereich der linear instabilen Schichtdicken liegt. Dabei muss von der Präsenz einiger Störungen ausgegangen werden, die eventuell den Entnetzungsprozess dominiert haben.

Um die spinodale Instabilität des glatten Films in diesem Bereich beobachten zu können, dürfen nur wenige Störungen oder Defekte vorhanden sein. Im Falle von [61] scheint die Keimbildung an den Defekten zu überwiegen, da

das Entnetzen von zufällig auf der Oberfläche verteilten Keimen ausgeht. Die ähnlichen Radien der sich bildenden Löcher können davon herrühren, dass die Störungen oder Defekte von der gleichen Natur waren (Verunreinigungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder dem Substrat, Temperaturschwankungen, gelöste Stoffe in der Flüssigkeit, usw.).

In den Experimenten von Reiter fällt auf, dass die Löcher relativ weit voneinander entfernt sind. Es ist keine wellenartige Oberflächendeformation zu erkennen, welche für die Anfangsphase der spinodalen Entnetzung typisch wäre. Es verbleiben relativ große, freie Flächen zwischen den Löchern, wo zu erwarten wäre, ebenfalls Löcher zu finden, wenn der Film nicht ideal glatt wäre.

Dies spricht dafür, dass die Löcher durch Keimbildung entstanden sind. Die lineare Instabilität des glatten Films scheint hier im Vergleich zum lateralen Lochwachstum so langsam zu sein, dass sie praktisch nicht auftritt.

Für den Fall des Wavers B entstehen netzartige Strukturen, in denen viele kleine Tropfen verbleiben. Diese Tropfen scheinen von einem sekundären Entnetzungsprozess zu stammen, welcher von der linearen Instabilität des Films verursacht wird.

Im Fall des Experiments nach [11] sind sowohl die Entnetzung an Keimen, sowie die durch die spinodalen Prozesse entstehende wellenartige Oberflächenmodulation klar zu erkennen.

Diese Ansicht wird ebenfalls durch die Experimente von JACOBS&al [34] bekräftigt. Die Autoren sind der Meinung, dass bei Polymerfilmen das Aufbrechen im Anfangsstadium fast immer durch Keimbildung an defektartigen Störungen hervorgerufen wird. Die Nukleationskeime sind durch zufällig verteilte intrinsische Irregularitäten der Morphologie der Polymerschicht gegeben. Diese werden dadurch verursacht, dass der Film zu einem bestimmten Maß das darüberliegende Gas absorbiert. Dieser Effekt ist jedoch nicht homogen über die Oberfläche verteilt, was zu Defekten führt.

Sie stimmen damit überein, dass im Experiment von Reiter Keimbildung

dominiert, wobei die in [11] partiell zu beobachtende spinodale Entnetzung auf die kompakteren Eigenschaften des Metallfilms und somit auf deren geringere Empfindlichkeit gegenüber dem Atmosphärendruck zurückzuführen ist.

Auch wenn in unserem Modell Inhomogenitäten innerhalb der Flüssigkeit nicht einbezogen wurden, weisen die Experimente und die daraus erhaltenen Resultate darauf hin, dass ein Höhenbereich im spinodalen Schichtdickenbereich existiert, für den die Keimbildung überwiegt.

Diese Aussage lässt sich in analoger Form auch auf das spinodale Entmischen zweier Flüssigkeiten übertragen, wenn man sich die Schichtdicke durch die Konzentration einer der Flüssigkeitskomponenten ersetzt, denkt. Obwohl sich die Lösungen meist von denen bei der Entnetzung auftretenden unterscheiden, besitzen beide Systeme eine Vielzahl gemeinsamer, allgemeiner Eigenschaften und lassen sich durch formal ähnliche Gleichungen beschreiben.

Die Untersuchung solcher spinodaler Systeme lässt sich auf ähnliche Weise durchführen, wie es hier für die Entnetzung gemacht wurde, wobei die freie Energie, je nach System, einen weiteren kubischen Term [54, 53] oder sogar einen quadratischen [27] enthalten kann. Die in [54] berechneten stationären, periodischen Konzentrationsprofile lassen sich bezüglich ihres Kontrollparameters analog unseres Systems (siehe Abschnitt 3.2.2), in drei Bereiche (i), (ii) und (iii) einteilen. Die Autoren bezeichnen den positiven Energiezweig im metastabilen Bereich als periodische Nukleationslösung, berechnen allerdings die Bereichsgrenzen nicht. In [53] vermuten sie, dass die Keimbildung im spinodalen Bereich eventuell beobachtbar ist, jedoch einen geordneteren Charakter besitzt, d.h. man erwartet eine stärkere räumliche Korrelation der Lochmittelpunkte. Diese Annahme entspricht der Unterteilung in instabilitäts- und keimbildungsdominierten Schichtdickenbereich.

## 5.2 Fallende Filme im Diffusen-Grenzflächen-Modell

In Kapitel 4 wurde das Problem eines fallenden, dünnen Flüssigkeitsfilms auf einer um einen kleinen Neigungswinkel  $\alpha$  gekippten Ebene behandelt.

Zunächst wurde die lineare Stabilität fallender, glatter Filme in Abhängigkeit von deren Höhe untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Driftgeschwindigkeit des Films von der Schichtdicke und dem Neigungswinkel  $\alpha$  abhängt, jedoch nicht dessen lineare Stabilität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie wie im ungeneigten Fall, nur von der ersten Ableitung des Trennungdrucks abhängen.

Wie im ungekippten Fall wurden die Berechnungen anschließend wieder auf das zweidimensionale Problem beschränkt. Um die stationären, periodischen Lösungen zu berechnen, wurde von einer genäherten Lösung kleiner Amplitude ausgegangen, die dann durch den Parameterraum verfolgt wurde.

In Abhängigkeit von der mittleren Schichtdicke  $\bar{h}$  fanden sich verschiedene Lösungsfamilien, deren Geschwindigkeit und Amplitude bei einem festen Neigungswinkel auf unterschiedliche Weise von der Periodenlänge abhängen. Eine lineare Stabilitätsanalyse zeigte, dass sowohl stabile stationäre Lösungen als auch instabile Nukleationslösungen existieren. Selbst für sehr kleine Neigungswinkel unterscheiden sich die Eigenschaften der stationären Lösungen deutlich von denen des ebenen Problems. Dies ist auf den Symmetriebruch aufgrund des Kippens zurückzuführen. Die stationären Lösungen weisen daher eine klare Asymmetrie auf. Sie bewegen sich mit konstanter Geschwindigkeit die schiefe Ebene hinab, wobei die Geschwindigkeit eine starke Abhängigkeit von der Periodenlänge und der mittleren Schichtdicke zeigt. Trotz dieser Eigenschaften lassen sie sich jedoch noch immer mit den Lösungen des ungekippten Problems ( $\alpha = 0$ ) in Beziehung setzen.

Neben diesen Lösungen existiert ein weiterer stationärer Lösungstyp für  $\alpha \neq 0$  in Form von nichtlinearen Oberflächenwellen kleiner Amplitude. Dieser Lösungstyp besitzt keine Analogie im ungekippten Fall und tritt nur auf,

wenn die molekulare Wechselwirkungen und der durch die Gravitation verursachte viskose Fluss von der selben Größenordnung sind.

Bei der Untersuchung der Lösungen in Abhängigkeit von der Periodenlänge wurde ein spezieller Lösungstyp gefunden, welcher als universelle Tropfenlösung bezeichnet wurde. Diese Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Geschwindigkeit und Plateauhöhen weder von der Periodenlänge, noch von der mittleren Schichtdicke abhängen, solange ein begrenzter Parameterbereich nicht verlassen wird. Sie besitzen die Form eines flachen Plateaus, welches sich über einem Film der Dicke der unteren Plateauhöhe fortbewegt und an seiner vorderen Front eine kapillare Wulst zeigt. Die Länge des Tropfens variiert dabei mit der mittleren Schichtdicke. Wir untersuchten die Eigenschaften dieser flachen Tropfen in Abhängigkeit von Modellparametern. Es zeigte sich, dass mit zunehmendem Neigungswinkel die untere Plateauhöhe zunimmt, die obere abnimmt. Ferner nimmt seine Geschwindigkeit mit zunehmendem Neigungswinkel stetig zu, während der rückschreitende Kontaktwinkel abnimmt. Im Gegensatz zum rückschreitenden zeigt der fortschreitende Kontaktwinkel ein nichtmonotones Verhalten in der Geschwindigkeit. Er nimmt zunächst zu, erreicht einen maximalen Wert und sinkt dann wieder ab, wobei er sogar Werte unterhalb des Gleichgewichtskontaktwinkels erreicht. Dieser Effekt tritt um so stärker auf, je höher die Gravitation ist. Für Lösungen, die eine der beiden Plateauhöhen in die Nähe der mittleren Schichtdicke haben, verlassen wir den Bereich der eben erwähnten universellen Lösungen.

Bei der Betrachtung solcher nichtuniversellen Lösungen fand sich ein Hystereseeffekt in Abhängigkeit vom Neigungswinkel. Für einen bestimmten Schichtdickenbereich existiert ab einem bestimmten Neigungswinkel eine weitere stabile, stationäre Lösung, welche durch eine nichtlineare Welle kleiner Amplitude gegeben ist. Vergrößert man den Neigungswinkel kontinuierlich, so kann ein Übergang des Systems auf diesen neuen Lösungstyp erreicht werden, da die ursprüngliche Lösung instabil wird. Verringert man den Winkel danach wieder, so findet ein Übergang des Systems auf den ursprünglichen

Lösungstyp statt, die Lösung kleiner Amplitude verliert ihre Stabilität. Da die beiden Übergänge nicht für denselben Winkelwert erfolgen, liegt Hysterese vor.

Zweifelhaft bleibt jedoch, ob die nichtlineare Welle überhaupt im Experiment zu beobachten ist, da ihre Amplitude recht klein ist und die Lösung deshalb nur schwer von einem glatten Film zu unterscheiden ist. Im Experiment kann daher der Eindruck entstehen, der flache Film sei stabil, obwohl eine großamplitudische stabile Lösung existiert, welche nur durch Überqueren einer Nukleationslösung möglich ist.

Wie zuvor erwähnt, hängen die erzielten Resultate vom Verhältnis der molekularen Wechselwirkungen und der Gravitation, deren Stärke durch den Parameter  $G$  wiedergegeben wird, ab. Die Resultate besitzen auch noch für kleine, jedoch nicht zu kleine Werte von  $G$  ihre Bedeutung, wobei die Dynamik entsprechend langsamer abläuft. Im realen Experiment würde man annehmen, dass für sehr dünne Filme der Einfluss der Gravitation sehr gering ist, so dass sich die Resultate in Bezug auf Tropfenprofile und Geschwindigkeiten nur qualitativ übertragen lassen. Numerische Simulationen bestätigen jedoch, dass die grundlegenden Eigenschaften des Systems auch für kleine Werte von  $G$  ihre Bedeutung nicht verlieren.

Bei kleiner werdendem Wechselwirkungsparameter  $a$  läuft die Dynamik schneller ab und die Grenzen zwischen den Lösungsfamilien im Parameterraum verschieben sich (Im Falle  $a > 0$ ). Da die Veränderung von  $a$  keine wirklich neuen Erkenntnisse über das Modell liefert, wurde in den Simulationen der Wert  $a = 0.1$  verwendet.

Das hier behandelte System unterscheidet sich in einigen Punkten von den bisherigen Arbeiten zum Problem fallender Flüssigkeitsfilme.

In den meisten dieser Arbeiten gehen die Autoren von einer Unterteilung des fallenden Films oder der Flüssigkeitsfront in drei Regionen aus: das aufströmende Ende (1) an der Vorderseite, den mittleren, zentralen Bereich (2) und das abströmende Ende an der Rückseite des Tropfens oder der Front (3) [32, 28, 90]. Dabei werden Ähnlichkeitslösungen in den drei Regionen be-

rechnet und diese dann anschließend passend zusammengefügt. Die Lösungen dieser Modelle hängen über ein Potenzgesetz von der Zeit ab, was darauf zurückzuführen ist, dass in diesen Modellen eine Superposition von Spreizung und Gleiten angenommen wird, welche für alle Zeiten andauert.

Diese Abhängigkeit findet sich selbst für gleitende Tropfen, welche ihre Form beibehalten und in einem mitbewegten Koordinatensystem betrachtet werden, wie PODORSKI [58] herausfand. Aufgrund der direkten Zeitabhängigkeit der Lösungen, hängt die lineare Stabilität der vorderen Kante (1) auf nichttriviale Weise von den zeitabhängigen Randbedingungen ab, d.h. den Anschlussbedingungen zu den Lösungen in der benachbarten Region. Diese sind gegeben durch das sich ändernde Verhältnis der Filmdicke des aufwärtsströmenden Anteils auf der einen Seite und der Höhe des Vorlauffilms auf der anderen, bzw. von der jeweiligen Gleitlänge wie es zum Beispiel in [81, 90] der Fall ist. Im Falle eines über das Substrat gleitenden Films (slip) ist es erforderlich, den Kontaktwinkel an der Kontaktlinie explizit festzulegen [81, 52] oder ihn wie nach [28] von der Geschwindigkeit abhängen zu lassen.

Nimmt man auf der anderen Seite die Existenz eines Vorlauffilms an, erhält man einen verschwindenden Kontaktwinkel im unbewegten Fall und nicht den Gleichgewichtskontaktwinkel. Sobald sich der Tropfen jedoch in Bewegung setzt, hängt der Kontaktwinkel von der Geschwindigkeit der vorderen Front ab, was zu einem relativ komplexen Verhalten im Falle der Kombination aus Gleiten mit Vorlauffilm führt.

In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell wird zwar auf die Superposition der beiden Mechanismen verzichtet, aber dennoch von einer stationären Bewegung der Tropfen ausgegangen. Es werden Tropfen (oder auch Löcher) betrachtet, welche sich mit einer konstanten Geschwindigkeit ohne Formänderung die Ebene hinab bewegen. Verschwindet der Kontaktwinkel, gehen diese Lösungen in die Gleichgewichtslösungen auf einer horizontalen Ebene über. Die in den anderen Modellen *ad hoc* festzulegenden Parameter wie dynamischer Kontaktwinkel, Tropfengeschwindigkeit, Tropfen- und Vorlauffilmdicke lassen sich mit dem von uns verwendeten Modell aus zwei Parametern be-

stimmen, welche die Entnetzungseigenschaften und das Verhältnis zwischen den molekularen Wechselwirkungen und der Gravitation beschreiben. Dies führt zu einem intuitiveren, geschlosseneren Bild des betrachteten Problems. Ein weiterer Vorteil dieses Modells liegt darin, einen anderen Trennungdruck zu verwenden und die Eigenschaften des veränderten Modells mit der hier entwickelten Methode zu berechnen. Geeignete Trennungdrücke finden sich z.B. in [55, 83]. Solange der Trennungdruck aus einem destabilisierenden kurzreichweitigen und einem langreichweitigen stabilisierenden Anteil besteht, erwarten wir, dass qualitativ ähnliche Resultate erzielt werden, welche sich jedoch in einigen Details unterscheiden. Im Falle eines Trennungdrucks, welcher aus stabilisierenden kurzreichweitigem und einem langreichweitigen destabilisierenden Anteil besteht, werden sich die Resultate deutlich unterscheiden. Die hier entwickelte Methode kann jedoch auch hier noch verwendet werden.

Das hauptsächliche Manko unseres Modells auf der geneigten Ebene stellen die periodischen Randbedingungen dar, d.h. wir gehen von einer Tropfen-, bzw. Lochkette aus. Ist die Periodenlänge groß genug im Vergleich zur Ausdehnung der Struktur (Tropfen, Loch), und können wir von einer gleichen Schichtdicke davor und dahinter ausgehen, so ist der Einfluss dieser Randbedingungen weitgehend vernachlässigbar. Das gilt vor allem für den Parameterbereich der universellen, flachen Lösungen. Wie numerische Simulationen der zeitabhängigen Gleichung gezeigt haben, tritt ein durch die Randbedingungen verursachtes, irreguläres Verhalten nur für relativ große Winkel und für Parameter im nichtuniversellen Bereich auf. Eine Wechselwirkung zwischen Topfvorder- und Rückseite führt dann zu einer nichtlinearen Wechselwirkung, welche zu einer zeitabhängigen Lösung führt, die nicht in eine stationäre Lösung konvergiert.

Die dreidimensionalen, numerischen Simulationen des gekippten Problems vermitteln einen Eindruck, wie die realen Strukturen aussehen könnten. Die Lösungen zeigen eine deutliche Ähnlichkeit zu den in der Natur zu findenden fallenden Tropfen relativ dicker Filme.



# Anhang A

## Numerische Verfahren

### A.1 Zweidimensionales Problem

Das Höhenprofil im zweidimensionalen Modell wird durch die eindimensionale Bewegungsgleichung (2.76) für die Filmdicke  $h(x)$  auf einer um den Winkel  $\alpha$  geneigten Oberfläche beschrieben, welche gegeben war durch

$$\partial_t h = -\partial_x \left\{ (h - \ln a)^3 [\partial_x (\partial_{xx} h - M(h, a) - Gh) + \alpha G] \right\} \quad (\text{A.1})$$

Für  $\alpha = 0$  erhält man den ungeneigten Fall. Zunächst wird diese Gleichung transformiert, indem von der Höhe  $h$  der Wert der mittleren Höhe

$$\bar{h} = \frac{\int_0^L h(x) dx}{L} \quad (\text{A.2})$$

abgezogen wird. Diese Höhe wird wieder mit  $h$  bezeichnet. Um Gleichung (A.1) numerisch zu lösen, werden zunächst die Ortsableitungen diskretisiert. Dazu werden  $N$  äquidistante Stützstellen  $x_i$  mit  $1 \leq i \leq N$  mit dem Abstand  $\delta x = x_{i+1} - x_i$  eingeführt. Die Funktion  $h(x)$  wird durch den Vektor  $h_i^t = h^t(x_i)$  ersetzt, welcher die Werte der Höhe an den Stützstellen wiedergibt. Der Index  $t$  bedeutet, dass die Höhe zum Zeitpunkt  $t$  betrachtet wird. Des Weiteren werden die räumlichen Ableitungen durch zentrale finite Diffe-

renzen der Ordnung  $(\delta x)^2$  mit der Form

$$\partial_x h(x_i, t) = \frac{1}{2\delta x} (h_{i+1}^t - h_{i-1}^t), \quad (\text{A.3})$$

$$\partial_{xx} h(x_i, t) = \frac{1}{(\delta x)^2} (h_{i+1}^t - 2h_i^t + h_{i-1}^t), \quad (\text{A.4})$$

$$\partial_{xxx} h(x_i, t) = \frac{1}{2(\delta x)^3} (h_{i+2}^t - 3h_{i+1}^t + 3h_{i-1}^t - h_{i-2}^t), \quad (\text{A.5})$$

$$\partial_{xxxx} h(x_i, t) = \frac{1}{(\delta x)^4} (h_{i+2}^t - 4h_{i+1}^t + 6h_i^t - 4h_{i-1}^t + h_{i-2}^t) \quad (\text{A.6})$$

ersetzt. Die Zeitableitung wird durch ein einfaches Euler-Vorwärts-Schema zu

$$\partial_t h^t(x_i) = \frac{1}{\delta t} (h_i^{t+\delta t} - h_i^t), \quad (\text{A.7})$$

diskretisiert, wobei  $\delta t$  der Zeitschritt ist. Einsetzen in Gl. (A.1) ergibt, dass die rechte Seite der Gleichung Terme der Ordnung

$$h^3 \partial_{xx} h \quad \text{und} \quad h^3 \partial_{xxxx} h \quad (\text{A.8})$$

besitzt, welche aufgrund ihrer Stabilität eine starke Einschränkung des Zeitschritts  $\delta t$  darstellen. Dies rührt daher, dass deren Wert schnell mit  $h$  anwächst. Es bietet sich deshalb an, diese Terme so weit wie möglich implizit zu behandeln. Des Weiteren wird die Gleichung nach jedem Zeitschritt um das vorherige Höhenprofil linearisiert. Dazu wird die Abweichung der Höhe

$$u_i^t = h_i^{t+\delta t} - h_i^t \quad (\text{A.9})$$

eingeführt und der lineare Anteil der linken Seite implizit zum Zeitpunkt  $t + \delta t$  behandelt. Dies führt auf eine semi-implizite Gleichung der Form

$$\frac{u_i^{t+\delta t}}{\delta t} = L_{ij}(u^t, \partial_x u^t, \dots) u_j^{t+\delta t} + NL_i(u^t, \partial_x u^t, \dots) \quad (\text{A.10})$$

bzw.

$$\underbrace{\left( \frac{1}{\delta t} \delta_{ij} - L_{ij}(u^t, \partial_x u^t, \dots) \right)}_{P_{ij}} u_j^{t+\delta t} = NL_i(u^t, \partial_x u^t, \dots) \quad (\text{A.11})$$

oder

$$P_{ij}u_j^{t+\delta t} = NL_i^t, \quad (\text{A.12})$$

wobei vorausgesetzt wird, dass über zwei gleiche Indizes summiert wird. Die Funktion  $NL$  ist der nichtlineare Anteil, welcher räumliche Ableitungen bis zur 4. Ordnung von  $u$  enthält. Durch Inversion der Matrix  $\underline{\underline{P}}$  ergibt sich die Abweichung  $u_j^{t+\delta t}$  zu.

$$u_j^{t+\delta t} = P_{ji}^{-1}NL_i^t \quad (\text{A.13})$$

und daraus die Höhe zum neuen Zeitschritt zu

$$h_j^{t+\delta t} = u_j^{t+\delta t} + h_j^{t+\delta t}. \quad (\text{A.14})$$

Die Matrix  $\underline{\underline{P}}$  besitzt für periodische Randbedingungen die Form

$$\underline{\underline{P}} = \begin{pmatrix} X & X & X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & X & X \\ X & X & X & X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & X \\ X & X & X & X & X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X \\ X & X & X & X & X & X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X & X & X & X & X & X & X & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X & X & X & X & X & X & X & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & X & X & X & X & X & X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & X & X & X & X & X & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & X & X & X & X & X & X & X \\ X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & X & X & X & X & X & X \\ X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & X & X & X & X \\ X & X & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & X & X & X \end{pmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

wobei die  $X$  für von Null verschiedene, unterschiedliche Elemente der Matrix stehen. Durch geeignete Wahl des Zeitschritts  $\delta t$  kann verhindert werden, dass die Matrix  $\underline{\underline{P}}$  singuläre Eigenwerte besitzt.

Die periodischen Randbedingungen führen dazu, dass die Matrix  $\underline{\underline{P}}$  in der oberen linken und unteren rechten Ecke von Null verschiedene Elemente besitzt, während alle anderen Elemente, abgesehen von der Diagonalen und einigen Nebendiagonalen Null sind. Zur Inversion dieser Matrix wäre ein Algorithmus nötig, dessen Rechenzeit und Speicheranforderungen proportional zum Quadrat des Ranges der Matrix anwachsen würden. Da der Rang der Matrix durch die Anzahl  $N$  der Stützstellen gegeben ist, würde dieser Rechenschritt die numerische Berechnung erheblich verlangsamen. Es bietet sich daher an, eine Transformation durchzuführen, welche die Matrix auf eine Bandmatrix überführt. Für eine Bandmatrix wachsen die Anforderungen für



ist gegeben durch Gl. (4.4) zu

$$\begin{aligned} \partial_t h = -\nabla^{(2)} \{ (h - \ln a)^3 \nabla^{(2)} [\Delta^{(2)} h - M(h) - G h] \} \\ - \partial_x \{ (h - \ln a)^3 G \alpha \}, \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

wobei die Unterlage um den Winkel  $\alpha$  gegen die  $x$ -Achse geneigt ist und der Winkel  $\alpha$  entsprechend Gl. (4.5) umskaliert wurde. Für  $\alpha = 0$  erhält man das dreidimensionale, ebene Problem. Im Gegensatz zum zuvor behandelten zweidimensionalen Problem kann hier nicht dasselbe numerische Verfahren verwendet werden, da die Matrix  $P$  des zweidimensionalen Problems hier ein Tensor 4. Ordnung wäre. Auch wenn dieser Tensor durch geeignete Transformationen auf eine einfachere Form gebracht werden kann, wachsen Rechenzeit und Speicheranforderungen mindestens mit dem Quadrat der Stützstellen.

Da periodische Randbedingungen verwendet werden, bietet sich ein pseudospektrales semi-implizites Verfahren an, was darauf beruht, zu jedem Zeitschritt den nichtlinearen Anteil im Ortsraum, den linearisierten Anteil der Gleichung jedoch im Fourierraum zu berechnen. Da durch die Fast-Fourier-Transformation ein schneller, optimierter Algorithmus existiert, kann die Transformation recht effizient durchgeführt werden.

Für die Zeitintegration wird wiederum von einem einfachen Euler-Vorwärts-Verfahren ausgegangen und die Ortsableitungen entsprechend

$$\partial_x h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{2\delta x} (h_{i+1,j}^t - h_{i-1,j}^t) \quad (\text{A.25})$$

$$\partial_y h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{2\delta y} (h_{i,j+1}^t - h_{i,j-1}^t) \quad (\text{A.26})$$

$$\partial_{xx} h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{(\delta x)^2} (h_{i+1,j}^t - 2h_{i,j}^t + h_{i-1,j}^t) \quad (\text{A.27})$$

$$\partial_{yy} h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{(\delta y)^2} (h_{i,j+1}^t - 2h_{i,j}^t + h_{i,j-1}^t) \quad (\text{A.28})$$

$$\partial_{xy} h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{4\delta x \delta y} (h_{i+1,j+1}^t - h_{i+1,j-1}^t - h_{i-1,j+1}^t + h_{i-1,j-1}^t) \quad (\text{A.29})$$

$$\partial_{yx} h^t(x_i, x_j) = \partial_{xy} h^t(x_i, x_j) \quad (\text{A.30})$$

$$(\text{A.31})$$

$$\partial_{xxx}h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{2(\delta x)^3} (h_{i+2,j}^t - 2h_{i+1,j}^t + 2h_{i-1,j}^t - h_{i-2,j}^t) \quad (\text{A.32})$$

$$\begin{aligned} \partial_{yxx}h^t(x_i, x_j) &= \frac{1}{2(\delta x)^2\delta y} (h_{i+1,j+1}^t - h_{i+1,j-1}^t + h_{i-1,j+1}^t \\ &\quad - h_{i-1,j-1}^t - 2h_{i,j+1}^t + 2h_{i,j-1}^t) \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

$$\partial_{yyy}h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{2(\delta y)^3} (h_{i,j+2}^t - 2h_{i,j+1}^t + 2h_{i,j-1}^t - h_{i,j-2}^t) \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} \partial_{xyy}h^t(x_i, x_j) &= \frac{1}{2\delta x(\delta y)^2} (h_{i+1,j+1}^t - h_{i-1,j+1}^t + h_{i+1,j-1}^t \\ &\quad - h_{i-1,j-1}^t - 2h_{i+1,j}^t + 2h_{i-1,j}^t) \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

$$\partial_{xxxx}h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{(\delta x)^4} (h_{i+2,j}^t - 4h_{i+1,j}^t + 6h_{i,j}^t - 4h_{i-1,j}^t + h_{i-2,j}^t) \quad (\text{A.36})$$

$$\begin{aligned} \partial_{xxyy}h^t(x_i, x_j) &= \frac{1}{(\delta x)^2(\delta y)^2} (h_{i+1,j+1}^t - 2h_{i,j+1}^t + h_{i-1,j+1}^t \\ &\quad - 2h_{i+1,j}^t + 4h_{i,j}^t - 2h_{i-1,j}^t - h_{i+1,j-1}^t + 2h_{i,j-1}^t - h_{i-1,j-1}^t) \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

$$\partial_{yyyy}h^t(x_i, x_j) = \frac{1}{(\delta y)^4} (h_{i,j+2}^t - 4h_{i,j+1}^t + 6h_{i,j}^t - 4h_{i,j-1}^t + h_{i,j-2}^t) \quad (\text{A.38})$$

$$\partial_{yyxx}h^t(x_i, x_j) = \partial_{xxyy}h^t(x_i, x_j) \quad (\text{A.39})$$

diskretisiert. Dabei ist die Höhe  $h(x, y, t)$  durch das Feld  $h_{ij}^t = h(x_i, y_j, t)$  gegeben. Das Ortsgitter soll dabei  $N \times N$  Punkte besitzen, wobei  $\delta x = x_{i+1} - x_i$  und  $\delta y = y_{j+1} - y_j$  ist.

Im Weiteren wird die diskretisierte Form der Gl. (4.2) linearisiert. Dazu wird die mittlere Schichtdicke

$$\bar{h} = \frac{\int_0^L \int_0^L h(x, y) dx dy}{L^2} \quad (\text{A.40})$$

eingeführt, wobei angenommen wurde, dass eine quadratische Grundfläche der Seitenlänge  $L$  vorliegt, so dass  $0 \leq x \leq L$  und  $0 \leq y \leq L$  ist. Die mittlere Höhe  $\bar{h}$  ist auf Grund der Volumenerhaltung zeitlich konstant und stellt einen Kontrollparameter des Systems dar. Es wird die Abweichung

$$u(x, y, t) = h(x, y, t) - \bar{h} \quad (\text{A.41})$$

eingeführt, die der Differenz der Schichtdicke am Ort  $(x, y)$  zum Zeitpunkt  $t$  zur mittleren Schichtdicke entspricht. Einsetzen von Gl. (A.41) in die Bewe-

gungsgleichung 4.2 ergibt

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, y, t) = & D(\bar{h})\Delta^{(2)}u(x, y, t) - (\bar{h} - \ln a)^3 \Delta^{(2)}\Delta^{(2)}u(x, y, t) \quad (\text{A.42}) \\ & + NL(u, \nabla^{(2)}u, \dots), \end{aligned}$$

wobei NL den Anteil darstellt, welcher nichtlinear in  $u$  ist und räumliche Ableitungen bis zur 4. Ordnung enthält. Der "Diffusionskoeffizient"  $D$  ist gegeben durch

$$D(\bar{h}) = (\bar{h} - \ln a)^3 \left( -2e^{-\bar{h}} + 4e^{-2\bar{h}} + G \right). \quad (\text{A.43})$$

Die ersten zwei Terme auf der rechten Seite von Gl. (A.42) sind linear in  $u$  und können daher implizit behandelt werden. Dies führt auf folgendes Integrationsschema

$$L(\Delta^{(2)})u(x, y, t + \delta t) = \frac{u(x, y, t)}{\delta t} + NL(t) = \Phi(x, y, t), \quad (\text{A.44})$$

wobei der lineare Differentialoperator

$$L(\Delta^{(2)}) = \frac{1}{\delta t} - D(\bar{h})\Delta^{(2)} + (\bar{h} - \ln a)^3 \Delta^{(2)}\Delta^{(2)} \quad (\text{A.45})$$

eingeführt und die Zeitintegration explizit diskretisiert wurde. Zu jedem Zeitschritt wird Gl. (A.44) im Fourierraum gelöst, was zu der Bestimmungsgleichung

$$\tilde{u}(x, y, t + \delta t) = \frac{1}{L(-k^2)} \tilde{\Phi}(k_x, k_y, t) \quad (\text{A.46})$$

für  $u$  führt. Die Fouriertransformierten sind durch eine Tilde gekennzeichnet. Der Faktor  $k^2$  stellt das Betragsquadrat des zweidimensionalen Wellenvektors  $(k_x, k_y)$  dar. Der nichtlinearen Anteil  $\Phi$  wird implizit im Ortsraum berechnet, um zeitlich aufwendige Mehrfachsumationen zu vermeiden (pseudospektral Verfahren). Die Berechnung der Fouriertransformierten erfolgte, wie bereits erwähnt, mit einer Standard FFT Routine.

### A.3 Lineare Stabilitätsanalyse im gekippten System

Analog zum ebenen Fall (siehe Abschnitt 3.3.2), wird die volle, zeitabhängige Gl. (2.76) um die periodische, stationäre Lösung  $h_0(x)$  linearisiert, wobei ein sich mit der Geschwindigkeit  $v$  mitbewegtem Koordinatensystem gewählt wird. Mit dem Ansatz  $h(x) = h_0(x) + \epsilon h_1(x)e^{\beta t}$  ergibt sich für die lineare Wachstumsrate  $\beta$  der Störung in  $O(\epsilon)$

$$\begin{aligned} \beta h_1 &= \{ \partial_x [3q^2(\partial_x h_0 \partial_{hh} f - \partial_{xxx} h_0)] + \partial_x (q^3 \partial_x h_0 \partial_{hhh} f) \} h_1 \\ &+ [2q^3 \partial_x h_0 \partial_{hhh} f + 3q^2(2\partial_x h_0 \partial_{hh} f - \partial_{xxx} h_0)] \partial_x h_1 \\ &+ q^3 \partial_{hh} f \partial_{xx} h_1 - 3q^2(\partial_x h_0) \partial_{xxx} h_1 - q^3 \partial_{xxxx} h_1 \\ &- \partial_x (3\alpha G q^2 h_1) + v \partial_x h_1, \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

wobei  $q = h_0(x) - \ln a$  ist. Die Form  $\partial_h f$  ist wiederum die Kurzschreibweise für  $\partial_h f(h)|_{h=h_0(x)}$ , bzw. analog für die höheren Ableitungen. Für den glatten Film reduziert sich Gl. (A.47) auf

$$\beta h_1 = q^3 \partial_{hh} f \partial_{xx} h_1 - q^3 \partial_{xxxx} h_1 - (3\alpha G q^2 - v) \partial_x h_1. \quad (\text{A.48})$$

Zur Lösung von Gl. (A.47) werden  $N$  Stützstellen eingeführt und die ortsabhängige Funktion  $h_0(x)$  und  $h_1(x)$  diskretisiert, wobei diese in die Vektoren  $h_1[i] = (h_1 x_i)$  und  $h_0[i] = h_0(x_i)$  mit  $i - 2 \leq N \leq i + 2$  übergehen. Für die Diskretisierung der Ableitungen werden einfache, zentrale finite Differenzen erster Ordnung verwendet. Das Eigenwertproblem (A.47) geht damit in das algebraische Eigenwertproblem

$$\begin{aligned} \beta h_1 + \mathbf{L}(h_0, \partial_x h_0, \partial_{xx} h_0, \partial_{xxx} h_0, \partial_{xxxx} h_0, \\ \partial_h f|_{h=h_0}, \partial_{hh} f|_{h=h_0}, \partial_{hhh} f|_{h_0}) h_1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

über, wobei der lineare Operator  $\mathbf{L}$  hier eine Matrix ist. Seine Elemente hängen von der periodischen Funktion  $h_0$  ab.

Nun wird die Wachstumsrate mit dem größten Realteil  $\Re(\beta)$  und die dazugehörigen Eigenvektoren  $h_1$  und  $h_1^*$  bestimmt. Um den numerischen Aufwand

in Grenzen zu halten, aber eine genügende Ortsauflösung zu bewahren, wurde die Stabilitätsanalyse des gekippten Problems auf eine relativ kleine Periodenlänge ( $L = 100$ ) beschränkt. Die Anzahl der Stützstellen betrug dabei 2048 Punkte.



# Anhang B

## Genäherte analytische Resultate

### B.1 Genäherte stationäre Lösung in der Nähe des kritischen Punktes ( $G_c =$ $0.25, h_c = \ln 4$ )

An dieser Stelle werden die zweidimensionalen stationären Lösungen für den dünnen Film auf einer horizontalen Ebene in der Nähe des kritischen Punktes ( $G_c = 1/4, h_c = \ln 4$ ) entwickelt. Dazu werden die Abweichungen

$$h_0 = h_c + \mu, \quad (\text{B.1})$$

$$G = G_c + g, \quad (\text{B.2})$$

$$h(x) = h_c + \varepsilon(x) \quad (\text{B.3})$$

eingeführt, wobei die Ordnung  $O(\mu) \approx O(\varepsilon(x)) \approx O(g) \ll 1$  vorausgesetzt wird. Es soll hier nur der Bereich negativer  $g$  betrachtet werden. Einsetzen der Näherungen (B.1-B.3) in Gl. (3.5) liefert, wobei nur Terme bis zur Ordnung  $O(\varepsilon^3)$  berücksichtigt werden

$$0 = \partial_{xx}\varepsilon(x) - \frac{1}{6}\partial_{hhhh}f|_{h_c}(\varepsilon(x)^3 - \mu^3) - g(\varepsilon - \mu). \quad (\text{B.4})$$

Dabei wurde angenommen, dass  $\partial_h f(h_c) = \tilde{\mu}$  und  $\partial_{hh} = \partial_{hhh} f = 0$  ist (siehe Abschnitt 3.2). Zweimalige Integration der elliptische Gleichung (B.4) im Ort, ergibt die Lösung

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + a \operatorname{sn}^2[c(x - x_0), k]} \quad (\text{B.5})$$

mit

$$a = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_4}{\varepsilon_4 - \varepsilon_3} k = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(\varepsilon_1 - \varepsilon_4)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_4)}, \quad c = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{f_4}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_4)} \quad (\text{B.6})$$

und der Periode

$$p = \frac{2}{c} K[k]. \quad (\text{B.7})$$

Die Funktion  $\operatorname{sn}[u, k]$  ist die elliptische Jacobifunktion. Der Wert  $\varepsilon_4$  entspricht dem Wert extremaler Amplitude  $\varepsilon_m$  und die anderen  $\varepsilon_i$  die Nullstellen der quadratischen Gleichung  $d_1 \varepsilon^2 + d_2 \varepsilon + d_3 = 0$ , wobei die  $d_i$  gegeben sind durch  $d_1 = \varepsilon_m$ ,  $d_2 = 12g/f_4 + \varepsilon_m^2$  und  $d_3 = \varepsilon_m^3 - 4\mu^3 + 12g\varepsilon_m/f_4 - 24g\mu/f_4$ . Der Term  $f_4$  ist die Kurzschreibweise für  $\partial_{hhhh} f|_{h_c}$ .

Für den Fall  $\varepsilon_m = \mu$  und  $\mu = \mu_f = \sqrt{-6g/f_4}$  ergeben sich die drei übrigen Nullstellen zu  $(\mu_f, -\mu_f, -\mu_f)$  und Gl. (B.5) reduziert sich auf die heterokline Frontlösung

$$\varepsilon(x) = \mu_f \tanh[\mu_f(x - x_0)], \quad (\text{B.8})$$

welche die beiden Schichtdicken  $\varepsilon_{max} = \mu_f$  und  $\varepsilon_{min} = -\mu_f$  miteinander verbindet und symmetrisch in  $h_c$  ist. Die Bestimmungsgleichung der eben erwähnten Nullstellen  $\mu_f^2 = 6g/f_4$  ist außerdem eine Bestimmungsgleichung am kritischen Punkt für die Grenze zwischen metastabilem und linear instabilem Schichtdickenbereich. Einsetzen des Ansatzes

$$\varepsilon(x) = \mu_f + \delta e^{ikx} \quad (\text{B.9})$$

mit  $\delta \ll \mu$  in Gl. (B.4) liefert ebenfalls die Bedingung  $\mu_f^2 + 2g/f_4 = 0$ .

Um die Grenze zwischen rein spinodalem Bereich und dem Bereich bereits existierenden Nukleationslösungen genähert zu berechnen, ist ein erweiterter Ansatz notwendig. Dieser habe die Form

$$\varepsilon(x) = \mu + (\alpha A_1 e^{ikx} + \alpha^2 A_2 e^{2ikx} + c.c.), \quad (\text{B.10})$$

wobei  $\alpha \ll 1$  vorausgesetzt wurde. Diese Annahme ist für  $k$  in der Nähe der kritischen Wellenzahl  $k_{krit}$  erfüllt. Des Weiteren werde  $k$  durch

$$k^2 = k_{krit}^2(1 - r_1\alpha^2 - r_2\alpha^4) \quad (\text{B.11})$$

dargestellt. Einsetzen des Ansatzes (B.10) in Gl. (B.4) und Projektion auf die beiden Moden  $e^{ikx}$  und  $e^{2ikx}$  ergibt zwei Gleichungen für die  $A_i$ . In erster Ordnung in  $\alpha$  erhält man  $k_{krit}$ . Die zweite Ordnung liefert eine Relation zwischen  $A_1$  und  $A_2$  und die dritte Ordnung  $r_1 = A_1^2 s(\mu, g)$ , wobei  $s$  eine Funktion von  $\mu$  und  $g$  ist. An der Bereichsgrenze wechselt die Ableitung der Wellenzahl in Bezug auf die Amplitude ihr Vorzeichen, d.h.  $r_1 = 0$ . Dies führt zu der Bedingung  $s(\mu, \gamma) = 0$ , welches für die Grenze  $\mu_f + \frac{6}{5}gf_4 = 0$  ergibt.

## B.2 Genäherte Lösung in der Nähe der Instabilitätslinie

Die Grenzlinie zwischen linear instabilem und metastabilem Bereich ist bezüglich der  $(G, h)$  Ebene charakterisiert durch  $\partial_{hh}f = 0$ . Dies erlaubt es, Gl. (3.5) in der Nähe dieser Grenze zu approximieren. Dazu werden die Abweichungen

$$h_0 = h_0^* + \mu \quad (\text{B.12})$$

$$h(x) = h_0^* + \varepsilon(x) \quad (\text{B.13})$$

eingeführt, wobei  $h_0^*$  die Höhe an der Bifurkationslinie ist. Es wird vorausgesetzt, dass  $O(\mu) \approx O(\varepsilon(x)) \ll 1$  ist. Damit ergibt sich aus Gl. (3.5) in  $O(\mu^2)$

$$0 = \partial_{xx}\varepsilon(x) - \frac{1}{2}\partial_{hhh}f|_{h_0^*}(\varepsilon^2(x) - \mu^2), \quad (\text{B.14})$$

welches sich analytisch integrieren lässt. Die Wahl der Integrationskonstanten  $C_2$  legt fest, ob eine homokline Lösung ( $C_2 = 0$ )

$$\varepsilon(x) = \mu \left( 3 \tanh^2 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\mu f_3} (x - x_0) \right] - 2 \right) \quad (\text{B.15})$$

oder eine periodische Lösung ( $C_2 = \frac{1}{2}f_3(\varepsilon_{max}^3/3 - \mu^3\varepsilon_{max})$ )

$$\varepsilon(x) = c_3 + (c_2 - c_3)sn^2\left(\frac{\sqrt{f_3}\sqrt{c_1 - c_3}(x - x_0)}{2\sqrt{3}}, \frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3}\right), \quad (\text{B.16})$$

vorliegt. Dabei ist  $sn[s, k]$  die Jokobi Sinus Amplitude und  $f_3 = \partial_{hhh}f|_{h_0^*}$ . Betrachtet man die Situation in der Nähe der oberen Instabilitätslinie (Lochlösung), so stellt  $c_3$  die minimale Schichtdicke  $\varepsilon_{min}$  und  $c_2$  die maximale Schichtdicke  $\varepsilon_{max}$  des Schichtdickenprofils dar. In diesem Fall besitzt  $c_1 > c_2$  keine physikalische Bedeutung. Mit der Wahl von  $c_2 = \varepsilon_{max}$  ergeben sich die weiteren  $c_i$  zu

$$c_{1/3} = \frac{1}{2}\left(-c_2 \pm \sqrt{3}\sqrt{4\mu^2 - c_2^2}\right), \quad (\text{B.17})$$

wobei man für das positive Vorzeichen  $\varepsilon_{min} = c_3$  erhält.

An der Instabilitätslinie (Tropfenlösungen) werden die Konstanten auf folgende Weise identifiziert. Für  $c_2$  wird die minimale Schichtdicke  $\varepsilon_{min}$  und für  $c_3 = \varepsilon_{max}$  gewählt und vorausgesetzt, dass umgekehrt zu oben  $c_1 < c_2$  ist. Die elliptische Jakobifunktion  $sn[u, k]$  ergibt periodische Lösungen für  $k \neq 1$ . Für  $k = (c_2 - c_3)/(c_1 - c_3) = 1$  gehen diese in homokline Lösungen über. Für die Periode ergibt sich

$$p(\mu, c_2) = \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{f_3}\sqrt{c_1 - c_3}}K\left[\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3}\right], \quad (\text{B.18})$$

und für die mittlere Schichtdicke

$$\bar{\varepsilon}(\mu, c_1) = c_3 + (c_1 - c_3)\left(1 - E\left[\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3}\right]/K\left[\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3}\right]\right), \quad (\text{B.19})$$

wobei  $K[k]$  und  $E[k]$  die vollständigen elliptischen Integrale erster und zweiter Ordnung darstellen.

# Anhang C

## Hydrodynamische Grundgleichungen

Zur mathematischen Beschreibung der Dynamik einer Flüssigkeit werden Bewegungsgleichungen für das Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t)$ , den Druck  $p(\mathbf{x}, z; t)$ , die Dichte  $\rho(\mathbf{x}, z; t)$  und das Temperaturfeld  $T(\mathbf{x}, z; t)$  benötigt. Diese ergeben sich aus den drei Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik, der Impuls-, Massen- und Energieerhaltung. In der Hydrodynamik lassen sich diese Erhaltungssätze durch lokale, partielle Differentialgleichungen beschreiben.

Die Massenerhaltung lässt sich durch die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t \rho(\mathbf{x}, z; t) + \nabla \cdot [\rho(\mathbf{x}, z; t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t)] = 0 \quad (\text{C.1})$$

ausdrücken. Dabei werde davon ausgegangen, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist, d.h.  $\frac{d}{dt}\rho = 0$  gilt. Damit vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung zu:

$$\nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) = 0. \quad (\text{C.2})$$

Die Impulserhaltung wird durch die Navier-Stokes Gleichung

$$\rho [\partial_t \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) + \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t)] = \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} + f(\mathbf{x}, z; t) \quad (\text{C.3})$$

wiedergegeben.  $f(\mathbf{x}, z; t)$  steht dabei für die Volumenkräftdichte, die später entsprechend den Gegebenheiten näher bestimmt wird. Der Spannungstensor

$\underline{\underline{\sigma}}$  hat in einer inkompressiblen, isotropen Flüssigkeit folgende Form

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + \sigma'_{ik}, \quad (\text{C.4})$$

mit dem Druck  $p$  und der Zähigkeitsspannungstensor  $\sigma'_{ik}$ , welcher gegeben ist als

$$\sigma'_{ik} = \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (\text{C.5})$$

wobei  $\eta$  der Viskositätskoeffizient ist. Einsetzen von Gl. (C.4) in (C.3) ergibt die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) + \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \\ = -\frac{1}{\rho} \nabla p(\mathbf{x}, z; t) + \nu \Delta \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) + f(\mathbf{x}, z; t), \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

wobei  $\nu = \eta/\rho$  die kinematische Viskosität ist. Weiter wird angenommen, dass die Volumenkraftdichte  $f(\mathbf{x}, z; t)$  aus einem Potential  $\Phi(\mathbf{x}, z; t)$ , welches von molekularen Paarwechselwirkungen ausgeht, und der Gravitation als

$$f(\mathbf{x}, z; t) = -\rho \nabla (\Phi(\mathbf{x}, z; t) - g z \mathbf{e}_z) \quad (\text{C.7})$$

ausgedrückt werden kann. Dabei stellt  $g$  die Gravitationskonstante und  $\mathbf{e}_z$  den Einheitsvektor in  $z$ -Richtung dar. Damit kann Gl. (C.6) geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) + \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \\ = -\frac{1}{\rho} \nabla [p(\mathbf{x}, z; t) + \rho \Phi(\mathbf{x}, z; t) + \rho g z \mathbf{e}_z] + \nu \Delta \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t). \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Die Energieerhaltung wird durch die Wärmeleitungsgleichung

$$\partial_t T(\mathbf{x}, z; t) + \mathbf{v}(\mathbf{x}, z; t) \cdot \nabla T(\mathbf{x}, z; t) = \kappa \Delta T(\mathbf{x}, z; t) \quad (\text{C.9})$$

beschrieben, wobei  $\kappa$  die Wärmediffusion ist.



# Anhang D

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$t$	Zeit
$\tau$	Gesamtzeit
$x$	x-Koordinate parallel zur Substratoberfläche
$y$	y-Koordinate parallel zur Substratoberfläche
$z$	z-Koordinate senkrecht zur Substratoberfläche
$\mathbf{x}, \mathbf{X}$	Koordinatenvektor $(x, y, z)$
$h$	Schichtdicke senkrecht zur Substratoberfläche
$h_-$	untere Bereichsgrenze des instabilen Bereichs
$h_+$	obere Bereichsgrenze des instabilen Bereichs
$h_c$	Schichtdicke am kritischen Punkt
$\bar{h}$	mittlere Schichtdicke
$V(h)$	effektives Grenzflächenpotential
$V$	Volumen
$f(h), f(\rho)$	freie Energie
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma_{sg}$	Oberflächenspannung an der Grenze fest/gasförmig
$\gamma_{sf}$	Oberflächenspannung an der Grenze fest/flüssig
$\gamma_{fg}$	Oberflächenspannung an der Grenze flüssig/gasförmig
$P$	Druck, Periodenlänge
$\mathbf{J}$	Stromdichte
$\Pi(h)$	Trennungsdruck

---

$\mathbf{k}$	Wellenvektor
$k$	Betrag des Wellenvektors
$k_{krit}$	Betrag des kritischen Wellenvektors
$k_m$	Betrag des Wellenvektors der schnellstwachsenden Mode
$\beta(k)$	Wachstumsrate zum Betrag $k$ des Wellenvektors
$\beta_m$	maximale Wachstumsrate
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{krit}$	kritische Wellenlänge
$\lambda_m$	Wellenlänge der schnellstwachsenden Mode
$D_d$	Tropfendurchmesser
$D_P$	Polygondurchmesser
$N_H$	Anzahl der Löcher pro Referenzfläche
$N_d$	Anzahl der Tropfen pro Referenzfläche
$M_w$	Molekulargewicht
$M_n$	Molmasse
$\rho$	Dichte
$\rho_f$	Flüssigkeitsdichte
$\rho_g$	Gasdichte
$\rho_s$	Dichte am Substrat
$\rho_{sf}$	Dichte an der Grenze fest/flüssig
$\rho_{sg}$	Dichte an der Grenze fest/gasförmig
$\rho_0(z)$	Standardfrontlösung der Dichteverteilung
$\rho_1(z)$	Dichtekorrektur erster Ordnung
$E$	Energiefunktional
$L$	Lyapunov-Funktional, Systemlänge
$K$	Gradient-Energie-Koeffizient
$\mu$	Lagrangeparameter (chemisches Potential)
$\mu_c$	konstantes chemisches Potential
$\phi$	Kontaktwinkel
$V(\mathbf{X} - \mathbf{X}')$	Molekulares Wechselwirkungspotential
$a$	Kleinheitsparameter
$\varepsilon$	Kleinheitsparameter
$\hat{L}$	linearer Operator

---

$g$	Gravitationskonstante
$G$	skalierte Gravitationskonstante
$G_c$	Gravitation am kritischen Punkt
<b>T</b>	Kapillaritätstensor
<b>S</b>	viskoser Spannungstensor
$v_k$	k-te Komponente des Geschwindigkeitsfeldes
$\delta_{ij}$	Kronecker-Symbol
$\sigma_{ij}$	i,j-te Komponente des Viskositätstensors
$\eta$	Zähigkeitkoeffizient
$\xi$	zweite Zähigkeit
$Q(h)$	Mobilität
$F$	Lyapunov-Funktional, äußere Kraft
$w$	Breite einer Störung in Einheiten von $\lambda_{max}$
$d$	maximale Höhe einer Störung in Einheiten von $\bar{h}$
$\Lambda_G$	Fluss hangabwärts
$\alpha$	Neigungswinkel
$\alpha_o$	oberer Grenzwinkel
$\alpha_u$	unterer Grenzwinkel
$\Theta_f$	fortschreitender Kontaktwinkel
$\Theta_r$	rückschreitender Kontaktwinkel
$\Theta_G$	Gleichgewichtskontaktwinkel
$D(h)$	Diffusionskoeffizient
$A$	Amplitude
$sn[s, k]$	elliptische Jakobifunktion
$K[k]$	vollständiges elliptisches Integral erster Ordnung
$E[k]$	vollständiges elliptisches Integral zweiter Ordnung
$T$	Temperaturfeld
$\kappa$	Wärmediffusion
$\nu$	kinematische Viskosität

# Literaturverzeichnis

- [1] AIFANTIS, E. C. und J. B. SERRIN: *Equilibrium Solutions in the Mechanical Theory of Fluid Microstructures*. J. Colloid Int. Sci., 96:530, 1983.
- [2] AIFANTIS, E. C. und J. B. SERRIN: *The mechanical Theory of Fluid Interfaces an Maxwell's Rule*. J. Colloid Int. Sci., 96:517, 1983.
- [3] ANDERSON, D. M., G. B. MACFADDEN und A. A. WHEELER: *Diffuse-interface methods in fluid mechanics*. Annu. Rev. Fluid Mech., 30:139, 1998.
- [4] ANDERSON, D. M., G. B. MCFADDEN und A. A. WHEELER: *Diffuse-Interface methods in fluid mechanics*. Annu. Rev. Fluid Mech., 30:139–65, 1998.
- [5] BAUSCH, R. und R. BLOSSEY: *Critical droplets in first-order wetting transitions*. Europhys. Letters, 14(2):125, 1991.
- [6] BAUSCH, R. und R. BLOSSEY: *Critical droplets on a wall near a first-order wetting transition*. Phys. Rev. E, 48(2):1131–5, 1993.
- [7] BAUSCH, R., R. BLOSSEY und M.A. BURSCHKA: *Critical nuclei for wetting and dewetting*. J. Phys. A, 27(4):1405–6, 1994.
- [8] BENJAMIN, T. B.: *Wave formation in laminar flow down an inclined plane*. J. Fluid Mech., 2:554, 1957.

- [9] BENNEY, D.: *Long waves on liquid films*. J. Math. & Phys, 45:150–155, 1966.
- [10] BESTEHORN, M. und K. NEUFFER: *Surface patterns of laterally extended thin liquid films in three dimensions*. Phys. Rev. Letter, 87(4):046101, 2001.
- [11] BISCHOF, J., D. SCHERER, S. HERMINGHAUS und P. LEIDERER: *Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting*. Phys. Rev. Lett., 77(8):1536–9, 1996.
- [12] BROCHARD-WYART, F. und J. DAILLANT: *Drying of solids wetted by thin liquid films*. Can. J. Phys., 68(9):1084–8, 1989.
- [13] BROCHARD-WYART, F., JEAN-MARC DE MEGLIO und DAVID QUÉRÉ: *'Démouillage'. Étude du retrait d'un film de liquide non mouillant déposé sur un plan ou une fibre*. C. R. Acad. Sci., 304 II(11):553, 1987.
- [14] BROCHARD-WYART, F., J. M. DI MEGLIO, D. QUERE und P. G. DE GENNES: *Spreading of non volatile liquids in a continuum picture*. Langmuir, 7:335–338, 1991.
- [15] BRUSCH, L., H. KUHNE, U. THIELE und M. BÄR: *Dewetting of thin films on heterogeneous substrates: Pinning vs. Coarsening*. Phys. Rev. E, 66(1):011602, 2002.
- [16] CAHN, J.W. und J. W. HILLARD. *J. Chem. Phys.*, 28:258, 1958.
- [17] DERJAGUIN, B. V. *Zh. Fiz. Khim.*, 14:137, 1940.
- [18] DERJAGUIN, B. V., N. V. CHURAEV und V. M. MULLER: *Surface Forces*. Consultant Bureau, New York, 1987.
- [19] DOEDEL, E., A. CHAMPNEYS, B. SANDSTEDTE und X. WANG: *AUTO97: Continuation and bifurcation software for ordinary differential equations*. Concordia University, Montreal, 1997.

- [20] DUNN, J. E. und J. B. SERRIN: *On the Thermodynamics of Interstitial Working*. Arch rat. Phys., 88:95, 1985.
- [21] DUSSAN, E. B.: *Liquids on solid surfaces: Static and dynamic contact lines*. Ann. Rev. Fluid Mech., 11:371–400, 1979.
- [22] GENNES, P.G. DE: *Wetting: statistics and dynamics*. Rev. Mod. Phys., 57(3):827–63, 1985.
- [23] GJEVIK, B.: *Occurrence of finite-amplitude surface waves on falling liquid films*. Phys. Fluids, 13(8):1918–25, 1970.
- [24] GOLDSTEIN, H.: *Klassische Mechanik*. Akademiegesellschaft, Frankfurt, 1963.
- [25] GREENSPAN, H.: *On the motion of a small viscous droplet that wets a surface (relevant to cell movement)*. J. Fluid Mech., 84:125–43, 1978.
- [26] G. REITER, R. KHANNA und A. SHARMA: *Enhanced instability in thin liquid films by improved compability*. Phys. Rev. Lett., 85(7):1432–5, 2000.
- [27] HENTSCHEL, M., M. BOBETH, G. DIENER und W. POMPE: *On the short-time compositional stability of periodic multilayers*. Thin Solid Films, 354(1-2):267–75, 1999.
- [28] HOCKING, L.: *Spreading and instability of a viscosity fluid sheet*. J. Fluid Mech., 211:373–92, 1990.
- [29] HOCKING, L. und M. MIKSIS: *Stability of a ridge of fluid*. J. Fluid Mech., 1:157–77, 1993.
- [30] HOCKING, L.M.: *A moving fluid interface. II. The removal of the force singularity by a slip flow*. J. Fluid Mech., 79:209–29, 1977.
- [31] HUNTER, R. J. *Foundation of Colloid Science*, Clarendon Press, London, 1, 1992.

- [32] HUPPERT, HERBERT E.: *Flow and instability of a viscous current down a slope*. Nature, 300:427, 1982.
- [33] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1992.
- [34] JACOBS, K., S. HERMINGHAUS und K. R. MECKE: *Thin liquid polymer films rupture via defects*. Langmuir, 14(4):965–9, 1998.
- [35] JACOBS, K., R. SEEMANN, G. SCHATZ und S. HERMINGHAUS: *Growth of holes in liquid films with partial slippage*. Langmuir, 14:4961, 1998.
- [36] JACOBS, KARIN: *Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme*. 1997. Phd-thesis, ISBN 3-930803-10-0.
- [37] KAPITZA, P. und S. KAPITZA: *Waveflow of thin layers of a viscous fluid: III. Experimental study of undulatory flow conditions*. Jh. Exp. Theor. Fiz., 19:105, 1949.
- [38] KATAOKA, D. E. und S. M. TROIAN: *A theoretical study of instabilities at the advancing front of thermally driven coating films*. J. Colloid Interface Sci., 192:350–62, 1997.
- [39] KHANNA, R., A. SHARMA und G. REITER: *The ABC of pattern evolution in self-destruction of thin polymer films*. EPJdirect, E2:1–9, 2000.
- [40] KHESHGI, HAROON S. und L. E. SCRIVEN: *Dewetting: Nucleation and growth of dry regions*. Chem. Eng. Sci., 46(2):519, 1991.
- [41] KONNUR, R., K. KARGUPTA und A. SHARMA: *Instability and morphology of thin liquid films on chemically heterogeneous substrates*. Phys. Rev. Lett., 84(5):931–4, 2000.
- [42] KOPLIK, J. und J. R. BANAVAR: *Molecular simulations of dewetting*. Phys. Rev. Letter, 84:4401, 2000.

- [43] KORTEWEG, D. J.: *Sur la forme que prennent les équations du mouvements des fluides si l'on tient compte des forces capillaires causées par des variations de densité considérables mais continues et sur la théorie de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité.* Arch. Néerl. Sci Exactes Nat. Ser. II, 6:1, 1901.
- [44] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSHITZ: *Fluid mechanics.* Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [45] LANGER, J.S.: *Theory of spinodal decomposition in alloys.* Annals of Phys., 65(1-2):53–86, June 1971.
- [46] LIN, S.P.: *Finite amplitude side-band instability of a viscous film.* J. Fluid Mech., 63:417–429, 1974.
- [47] LIU, JUN und J.P. GOLLUB: *Solitary wave dynamics of film flows.* Physics of Fluids, 6(5):1702–12, 1994.
- [48] MAHADEVAN, L. und Y. POMEAU: *Rolling droplets.* Phys. Fluids, 11(9):2449–53, 1999.
- [49] MERTIG, M., U. THIELE, J. BRADT, D. KLEMM und W. POMPE: *Dewetting of thin collagenous precursor films.* Appl. Phys. A, 66:S565–8, 1998.
- [50] MITLIN, VLADIMIR S.: *Dewetting of solid surface: Analogy with spinodal decomposition.* J. Colloid Interface Sci., 156:491, 1993.
- [51] MITLIN, VLADIMIR S.: *Numerical study of Lifshitz-Slyozov-like metastable dewetting model.* J. Colloid Interface Sci., 233:153–8, 2001.
- [52] MOYLE, D., M.-S. CHEN und G. HOMSY: *Nonlinear rivulet dynamics during unstable wetting flows.* J. Multiphase Flow, 25(6-7):1243–62, 1999.

- [53] NOVICK-COHEN, A.: *The nonlinear Cahn - Hilliard equation: transition from spinodal decomposition to nucleation behavior*. J. Stat. Phys., 38(3-4):707–23, Feb. 1985.
- [54] NOVICK-COHEN, A. und L. A. SEGEL: *Nonlinear aspects of the Cahn - Hilliard equation*. Physica D, 10:277–98, 1984.
- [55] ORON, A., S. H. DAVIS und S. G. BANKOFF: *Long-scale evolution of thin liquid films*. Rev. Mod. Phys., 69(3):931–80, 1997.
- [56] PISMEN, L. M.: *Vortices in Nonlinear Fields*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [57] PISMEN, L. M. und Y. POMEAU: *Disjoining potential and spreading of thin liquid layers in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics*. Phys. Rev. E, 62(2), 2000.
- [58] PODGORSKI, T.: *Ruisselement en condition de mouillage partiel*. U. Paris 6, 2000.
- [59] PUMIR, A., P. MANNEVILLE und Y. POMEAU: *On solitary waves running down an inclined plane*. J. Fluid Mech., 135:27–50, 1983.
- [60] REDON, C., F. BROCHARD-WYART und F. RONDELEZ: *Dynamics of dewetting*. Phys. Rev. Lett., 66(6):715–18, 1991.
- [61] REITER, G.: *Dewetting of thin polymer films*. Phys. Rev. Lett., 68(1):75–8, 1992.
- [62] REITER, G.: *Unstable thin polymer films: Rupture and Dewetting*. Langmuir, 9:1344, 1993.
- [63] REITER, G. und R. KHANNA: *Real time determination of slippage length in autophobic polymer dewetting*. Phys. Rev. Lett., 85(13):2753–6, 2000.

- [64] REITER, G., A. SHARMA, A. CASOLI, M.-O. DAVID, R. KHANNA und P. AUROY: *Thin film instability induced by long-range forces*. Langmuir, 15:2551–8, 1999.
- [65] RICHARD, D. und D. QUERE: *Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid*. Europhys. Lett, 48(3):286–91, 1999.
- [66] RUCKENSTEIN, E. und R.K. JAIN: *Spontaneous rupture of thin liquid films*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70:132–47, 1974.
- [67] SAMID-MERZEL, N., S.G. LIPSON und D. S. TANNHAUSER: *Pattern formation in drying water films*. Phys. Rev. E, 57(3):2906–13, 1998.
- [68] SCHMIDT, I. und K. BINDER: *Transitions: A time-dependent Ginzburg-Landau treatment*. Z. Phys. B., 67:369–385, 1987.
- [69] SCHWARZ, LEONARD W.: *Viscous flows down an inclined plane: Instability and finger formation*. Phys. Fluids A, 1(3), 1989.
- [70] SHARMA, A. und R. KHANNA: *Pattern formation in unstable thin liquid films*. Phys. Rev. Lett., 81(16):3463–6, 1998.
- [71] SHARMA, A. und R. KHANNA: *Pattern formation in unstable thin liquid films under the influence of antagonistic short- and long-range forces*. J. Chem. Phys., 110(10):4929–36, 1999.
- [72] SHARMA, A. und G. REITER: *Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, dewetting and drop formation*. J. Colloid Interface Sci., 178:383, 1996.
- [73] SHARMA, ASHUTOSH: *Disintegration of macroscopic fluid sheets on substrate: A singular perturbation approach*. J. Colloid Interface Sci., 156:96, 1993.
- [74] SHARMA, ASHUTOSH: *Equilibrium contact angles and film thicknesses in the apolar and polar systems: Role of intermolecular interactions in coexistence of drops with thin films*. Langmuir, 9:3580, 1993.

- [75] SHARMA, ASHUTOSH: *Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems*. Langmuir, 9:861, 1993.
- [76] SHARMA, ASHUTOSH und AHMAD T. JAMMEL: *Nonlinear stability, rupture and morphological phase separation of thin fluid films on apolar and polar substrates*. J. Colloid Interface Sci., 161:190, 1993.
- [77] SHARMA, ASHUTOSH und E. RUCKENSTEIN: *An analytical nonlinear theory of thin film rupture and its application to wetting films*. J. Colloid Interface Sci., 113:456, 1986.
- [78] SHIKHMURZAEV, Y. D.: *Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems*. J. Fluid Mech., 334:211, 1997.
- [79] SILVI, N. und V. E. B. DUSSAN. *Phys. Fluids*, 28:5–7, 1985.
- [80] SOMMERFELD, A.: *Mechanik der deformierbaren Medien*. Akademische Verlagsgesellschaft & Portig, Leipzig, 1954.
- [81] SPAID, N.A. und G.M. HOMSY: *Stability of Newtonian and viscoelastic dynamic contact lines*. Phys. Fluids, 8(2):460–78, 1996.
- [82] STAROV, V. M.: *Equilibrium and hysteresis contact angles*. Advances in Colloid and Interface Science, 39:147–73, 1992.
- [83] TELETZKE, G. F., H. T. DAVIS und L. E. SCRIVEN: *Wetting hydrodynamics*. Rev. Phys. Appl., 23:989, 1988.
- [84] THIELE, U. und E. KNOBLOCH: *Front and back instability of a liquid film on a slightly inclined plain*. Physics of fluids, 15:892–907, 2003.
- [85] THIELE, U., M. MERTIG und W. POMPE: *Dewetting of an evaporating thin liquid film: Heterogeneous nucleation and surface instability*. Phys. Rev. Lett., 80(13):2869–72, 1998.

- 
- [86] THIELE, U., K. NEUFFER, M. BESTEHORN, Y. POMEAU und M. G. VELARDE: *Sliding drops on an inclined plane*. Colloid and Surface A, 206:87–104, 2002.
- [87] THIELE, U., K. NEUFFER und M. G. VELARDE: *Dewetting: Film rupture by nucleation in the spinodal regime*. Phys. Rev. Lett., 87(2):016104, 2001.
- [88] THIELE, U., M. G. VELARDE, K. NEUFFER, und M. BESTEHORN Y. POMEAU: *Sliding drops in the diffusive interface model coupled to hydrodynamics*. Phys. Rev. E, 64(6):061601, 2001.
- [89] THIELE, U., M. G. VELARDE, K. NEUFFER und Y. POMEAU: *Film rupture in the diffusive interface model coupled to hydrodynamics*. Phys. Rev. E, 64:031602, 2001.
- [90] TROIAN, S.M., E. HERBOLZHEIMER, S.A. SAFRAN und J.F. JOANNY: *Fingering instabilities of driven spreading films*. Europhys. Lett., 10(1):25–30, 1989.
- [91] XIE, R., A. KARTIM, J.F. DOUGLAS, C.C. HAN und R.A. WEISS: *Spinodal dewetting of thin polymer films*. Phys. Rev. Lett., 81(6):1251–4, 1998.
- [92] YIH, C.: *Stability of liquid flow down an inclined plane*. Phys. Fluids, 6:321–334, 1963.



# Danksagung

Prof. Dr. Michael Bestehorn danke ich besonders für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit in all diesen Jahren und das reichhaltige Wissen, das er mir in dieser Zeit vermitteln konnte.

Prof. Dr. Rudolf Friedrich und Dr. habil. Markus Bär danke ich für die Übernahme de Mitberichts.

Dr. Uwe Thiele danke ich für seine Zusammenarbeit und seine Ausdauer in den nächtelangen Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht Zustande gekommen wäre, sowie für das freundschaftliche Verhältnis.

Ich danke Prof. Dr. Dr. mult. H. Haken für die Aufnahme in sein Institut während meiner Promotionszeit in Stuttgart, sowie Prof. Dr. Wunner für die Fortsetzung meines damaligen Vertrages.

Ich danke Prof. Dr. Manuel Velarde für die Aufnahme an sein Institut in Madrid, während meines achtmonatigen Aufenthalts im Rahmen des europäischen Netzwerks (*Nolinear Dynamics and Statistical Physics of Spatially Extended Systems*, FMRX-CT-1996-0010).

Der Europäischen Union danke ich für die Finanzierung meines Madridaufenthalts.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. Ives Pomeau.

Domnic Merkt und Katrin Gregor danke ich für ihre Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Antonino Giaquinta danke ich für die hilfreichen Anregungen beim Zusammenschreiben der Arbeit.

Ich danke Dr. Juan Pérez Mercader für die Ermöglichung der Fertigstellung dieser Arbeit und den damit verbundenen Freistellungen.

Ich danke allen Institutsmitgliedern des damaligen Instituts für theoretische Physik in Stuttgart, des Instituto Pluridisciplinar in Madrid, sowie denen des Instituts für theoretische Physik der Technischen Universität Cottbus für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zum Schluss möchte ich noch meinen Eltern danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht machbar gewesen wäre, sowie Esther Kraus, Martina Stämpfle, Dra. Begoña Peña Pellicer, Ruth Lobo del Olmo und Dra. Tatiana Pérez Capilla, welche das nötige persönliche Umfeld der Promotionszeit schufen.





# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE DATEN

---

- Name: Kai Neuffer
- Familienstand: ledig
- Nationalität: deutsch
- Geburtsort: Stuttgart
- Eltern: Jürgen Neuffer und Assunta Neuffer, geb. Kastner
- Geburtstag: 21.06.1969

## AUSBILDUNG

---

- *1976-1980* Grundschule Stuttgart Ost
- *1980-1989* Wagenburg Gymnasium in Stuttgart
- *Mai 1989* Abitur
- *1990-1996* Physikstudium an der Universität Stuttgart
- *05.10.1992* Vordiplom in Physik
- *1995* Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik und Synergetik,  
Thema: *Quadratische Konvektionszellen in Flüssigkeiten*
- *26.06.1996* Diplom in Physik

## ARBEITSVERHÄLTNISSE

---

- *Oktober 1995 - Juni 1996* Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Theoretische Physik und Synergetik der Universität Stuttgart
- *Oktober 1996 - Dezember 1998* Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Theoretische Physik I der Universität Stuttgart
- *Januar 1999 - August 1999* Forschungsaufenthalt am Instituto Pluri-disciplinar de la Universidad Complutense in Madrid
- *Oktober 1999 - März 2001* Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Theoretische Physik II Statistische Physik und Nichtlineare Dynamik an der BTU Cottbus in Cottbus
- *Seit April 2001* Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Centro de Astrobiología* in Madrid, Spanien

