



Institut für Festkörperforschung

***Phasenfeld-Untersuchungen zur
Hydrodynamik partieller Benetzung***

Miks Hartmann

***Phasenfeld-Untersuchungen zur
Hydrodynamik partieller Benetzung***

Miks Hartmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4081
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-4081
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Phasenfeld-Untersuchungen zur Hydrodynamik partieller Benetzung

In dieser Arbeit wird ein numerisches Verfahren zur Berechnung von hydrodynamischen Vorgängen in Systemen mit freien Oberflächen und komplizierten Geometrien vorgestellt. Es basiert auf der Kopplung der Navier-Stokes-Gleichungen mit einem neuartigen Projektions-Phasenfeldansatz, wobei durch die Entkopplung der Phasenfeldparameter die Beschreibung von frei beweglichen Grenzflächen mit einstellbarer Oberflächenspannung ermöglicht wird. Als Anwendung wurden die dynamischen Strukturbildungsvorgänge bei der Entnetzung einer partiell-benetzten Oberfläche untersucht. Für niedrige Reynolds-Zahlen konnte die Äquivalenz des Entnetzungs Vorganges zu einem diffusiv beschriebenen Wachstum der Entnetzungsfront nachgewiesen werden. Bei großen Reynoldszahlen kommt es auf der Oberfläche des nassen Bereichs zur Ausbildung von Oberflächenwellen, die „gravitationsartigen“ Charakter mit der Substrat-Wechselwirkung als effektivem Gravitationsfeld haben. Durch dreidimensionale Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Entnetzungsfront einer „Mullins-Sekerka“-artigen Frontinstabilität unterliegt. Eine durch laterale Dimensionierung stabilisierte Front zeigt typischerweise eine oszillatorische Ausdämpfung der Störung durch kapillarwellenartige Front-Schwingungen. Eine analytische Untersuchung des Stabilitätsverhaltens unter diffusivem und konvektivem Transport zeigt, dass sich die Instabilität der Front teilweise durch additive stabilisierende Terme hydrodynamischen Ursprungs ausdämpfen lässt. Durch Simulationen des Entnetzungs Vorgangs im Kanal konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die partielle Entnetzung im Kanal zu analogen Entnetzungsstrukturen und Selektionskriterien wie ein rein diffusives Front-Wachstum führt.

Abstract

A Phasefield-Study of Hydrodynamic Partial Wetting

This work presents a new technique to simulate hydrodynamic systems with free surfaces in complex geometries. It is based on a new type of projective phasefield model coupled to a conventional type of Navier-Stokes equation. The decoupling of the phasefield-parameters hereby allows a free choice of the surface tension. The model is applied to simulate dynamical pattern formation of a partial wetted surface. These simulations show that in the case of small Reynolds numbers hydrodynamic dewetting can be accurately described by a purely diffusive growth. Higher Reynolds numbers lead to surface ripples of gravity-type, whereby the interaction with the substrate acts as an effective gravitational field. Extensions to three-dimensional simulations reveal an intrinsic dewetting front instability of Mullins-Sekerka-type. Laterally stabilized perturbances typically show an oscillatory damping of capillary type. An analytic treatment of the instability, considering diffusive as well as convective transport, shows that in some cases the instability can be damped out by stabilizing terms of hydrodynamic origin. Additional simulations addressing dewetting inside a channel show that dewetting-patterns and selection-criteria correspond to the equivalent concepts in a two-dimensional purely diffusive description of the front growth.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Benetzung und Film-Wachstum	5
2.1	Benetzung eines Substrates durch einen Flüssigkeitsfilm	6
2.1.1	Die Statik der Benetzung	6
2.1.2	Benetzungsübergang und effektives Grenzflächenpotential	7
2.1.3	Partielle Benetzung und Prewetting-Linie	9
2.2	Strukturbildung in Nichtgleichgewichtszuständen	12
2.2.1	Filmkontakte bei der partiellen Benetzung	12
2.2.2	Ginzburg-Landau-Modell und Lubrikationsnäherung	14
2.2.3	Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik durch die volle Navier-Stokes-Gleichung	21
2.3	Experimentelle Beobachtungen	23
3	Die Phasenfeldmethode in der Hydrodynamik	25
3.1	Die Implementierung der Navier-Stokes-Gleichung	27
3.1.1	Das Marker-And-Cell Röhrenmodell	28
3.1.2	Systembegrenzende Randbedingungen	32
3.1.3	Die numerische Stabilität der hydrodynamischen Gleichungen	34
3.2	Das Phasenfeldmodell	35

3.2.1	Modellansätze im Vergleich	36
3.2.2	Die Phasenfeldmethode	41
3.2.3	Das Grenzflächenprofil und seine Dynamik	44
3.2.4	Die projektive Phasenfeldmethode und die Entkopplung der Oberflächenspannung	46
3.2.5	Die numerische Behandlung der Restoberflächenspannung	48
3.3	Die Kopplung von Phasenfeld und Navier-Stokes-Gleichung	50
3.3.1	Strömungsparameter und die Advektion des Phasenfeldes	50
3.3.2	Die Grenzflächenkräfte	52
3.3.3	Zusammenstellung des Gleichungssatzes	53
3.4	Ein verbessertes Phasenfeldmodell	55
3.4.1	Der Phasenfeld-Cutoff bei grober Diskretisierung	56
3.4.2	Modellverbesserungen	62
3.4.3	Die Verbesserung der Normalenprojektion	62
3.4.4	Das „Einrasten“ des Phasenfeldes am Gitter	65
3.4.5	Wiederherstellung der Translationsinvarianz	66
3.4.6	Modifizierung des Phasenfeldpotentials	69
3.4.7	Normalenprojektion und Phasenfeldpotential	71
3.4.8	Zusammenfassung der Modifikationen des Algorithmus	74
3.4.9	Exakte Phasenfelderhaltung	76
4	Zweidimensionale Hydrodynamik	77
4.1	Grenzflächenschwingungen als Test	78
4.1.1	Kapillarwellen	78
4.1.2	Schwerewellen	81
4.2	Der diffusive Grenzfall der partiellen Benetzung	85
4.2.1	Modellierung und Simulation	86

4.2.2	Der Grenzfall kriechender Entnetzung	91
4.3	Die partielle Entnetzung beim Übergang zu höheren Reynolds-Zahlen . . .	95
4.3.1	Numerische Simulationen zu verringerten Viskositäten	95
4.3.2	Das Spektrum der Oberflächenwellen	98
4.3.3	Die Asymptotik der Oberflächenwellen	100
4.4	Rieselfilme	103
4.5	Zusammenfassung der zweidimensionalen Analysen	106
5	Dreidimensionale Hydrodynamik	109
5.1	Numerische Tests	110
5.2	Hydrodynamische Skalierung	112
5.3	Die Instabilität der Entnetzungsfront	114
5.4	Die Stabilitätsanalyse des fluiden Halbraumes	120
5.4.1	Lineare Stabilitätsanalyse des 1-seitigen Modells	121
5.4.2	Lineare Stabilitätsanalyse des 2-seitigen Modells	123
5.5	Die Stabilitätsanalyse des fluiden Films	125
5.5.1	Lineare Stabilitätsanalyse des 1-seitigen Modells	126
5.5.2	Lineare Stabilitätsanalyse des 2-seitigen Modells	128
5.6	Die Kopplung von diffusivem und konvektivem Transport	128
5.6.1	Gekoppelter Transport im Halbraum	128
5.6.2	Abweichungen vom Mullins-Sekerka-Verhalten (Halbraum)	132
5.6.3	Die Instabilität im schwach gedämpften System	134
5.6.4	Gekoppelter Transport im dünnen Film	135
5.6.5	Abweichungen vom Mullins-Sekerka-Verhalten (dünner Film)	137
5.7	Die erweiterte Metastabilität der Filmphasen	138
5.8	Die Bestimmung der Kapillaritätslänge	142
5.9	Partielle Entnetzung im Kanal	145
5.9.1	Stationäres Wachstum im Kanal	149

6 Zusammenfassung	161
A Kapillarschwingung zwischen zwei Platten	167
B Abschätzung der Kapillaritätslänge	171
C Darstellung der Diskretisierung	175
Literaturverzeichnis	177
Veröffentlichungen	182
Verzeichnis wichtiger Variablen	183
Danksagung	185

Kapitel 1

Einleitung

Die vielfältigen Erscheinungsformen von Flüssigkeiten bilden schon seit jeher einen wesentlichen und kaum beachteten Bestandteil unseres alltäglichen Lebens. Besonders die bei dünnen Flüssigkeitsfilmen auftretenden dynamischen Strukturbildungsprozesse bieten hierbei eine große Auswahl an physikalisch interessanten Phänomenen. Dünne Flüssigkeitsfilme sind daneben auch technisch vielfach bedeutsam. Relevante Größen, wie z.B. der Wärme- oder Massentransport durch den Flüssigkeitsfilm, sind experimentell jedoch nur schwer zugänglich. Analytisch ist man wegen der Komplexität der zugrundeliegenden Dynamik auf Näherungslösungen der Modellgleichungen beschränkt.

Hier bietet die numerische Simulation eine wesentliche Alternative zur Beschreibung der auftretenden physikalischen Phänomene. Die frei beweglichen Flüssigkeitsoberflächen und die darauf wirkenden inneren und äußeren Kräfte stellen jedoch auch die Numerik noch vor erhebliche Schwierigkeiten.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuartigen numerischen Verfahrens zur Analyse von hydrodynamischen Vorgängen in Systemen mit freien Oberflächen und komplexen Geometrien. Das Verfahren basiert auf einem projektiven Phasenfeldmodell, mit dessen Hilfe sich die frei beweglichen Grenzflächen zwischen den verschiedenartigen Flüssigkeiten als ausgeschmiertes, stufenförmiges Grenzflächenprofil einstellbarer Breite darstellen lassen. Die Strömungsdynamik, d.h. die Navier-Stokes-Komponenten des Systems von Bewegungsgleichungen, wird über eine konventionelle „Marker-and-Cell“-Methode erfasst. Die Kombination der beiden Verfahren erlaubt einen numerischen Lösungsalgorithmus, der eine im ganzen Volumen homogen ablaufende Behandlung der Flüssigkeiten ermöglicht, ohne dass dabei eine komplexe, von der Topologie abhängige Modifizierung der Grenzflächen notwendig wird.

Die im weiteren Verlauf der Arbeit untersuchten dynamischen Prozesse bei der partielle Be- und Entnetzung eines Substrates stellen ein typisches Beispiel für die Strukturbildungsprozesse dünner Flüssigkeitsfilme dar. Zusammen mit dem über dem Film befindlichen Gas

bildet der Film ein System aus zwei nicht mischenden Phasen mit frei beweglicher Grenzfläche. Da die auftretenden Geschwindigkeiten deutlich geringer als die Schallgeschwindigkeit in Gas und Flüssigkeit sind, können beide Phasen als inkompressible Flüssigkeiten behandelt werden. Die Analyse der partiellen Be- und Entnetzung stellt somit ein ideales Anwendungsbeispiel für den in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus dar, welches zudem noch von aktuellem physikalischen Interesse ist.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

In **Kapitel 2** werden die Modellierungsansätze vorgestellt, mit deren Hilfe die Benetzung und Strukturbildung von Flüssigkeitsfilmen beschrieben werden kann. Dabei wird zunächst der Benetzungsübergang und die partielle Benetzung eines Substrates anhand des effektiven Wechselwirkungspotentials zwischen Flüssigkeitsfilm und Substrat dargestellt.

Die darauf folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Nichtgleichgewichts-Dynamik von partiell be- und entnetzenden Flüssigkeitsfilmen. Hierbei wird speziell auf die Kontakte von Filmphasen und die Modellierung der Entnetzungs-dynamik bei niedrigen Reynolds-Zahlen eingegangen. Die Beschreibung durch ein effektives Ginzburg-Landau-Modell mit lubrikativ behandeltem Flüssigkeitsfilm führt hier auf eine diffusive Behandlung des Entnetzungs-vorganges. In Analogie zum Kristallwachstum wird für die diffusiv charakterisierte Entnetzung die zu erwartende Instabilität der Entnetzungsfront und die daraus folgenden vergleichbaren Musterbildungsprozesse der Front dargelegt. Dabei wird eine kurze Charakterisierung der zu erwartenden typischen Entnetzungsstrukturen vorgenommen.

Im nächsten Abschnitt wird eine analytische Beschreibung fluider Systeme mit freien Grenzflächen auf Basis der Navier-Stokes-Gleichung vorgestellt. Sie erlaubt die Beschreibung der partiellen Entnetzung für beliebige Reynolds-Zahlen. Die Oberflächenspannung und die Wechselwirkung mit dem Substrat gehen hierbei als Grenzflächenkräfte in die Navier-Stokes-Gleichung ein.

Der letzte Abschnitt geht auf experimentelle Beobachtungen der partiellen Entnetzung und die aus der Entnetzungsfront entstehenden Strukturen ein.

In **Kapitel 3** wird das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Beschreibung flüssiger Zwei-Phasen-Systeme mit freien Oberflächen und komplexen Geometrien vorgestellt. Zunächst wird die numerische Erfassung der Navier-Stokes-Gleichung über ein „Marker-and-Cell“-Schema (MaC) erläutert, mit dessen Hilfe bei vorgegebenem Kraftfeld eine selbstkonsistente Berechnung der Zeitentwicklung von Druck und Geschwindigkeitsfeld möglich wird. Im zweiten Abschnitt wird nach einem ausführlichen Vergleich verschiedener Modellbeschreibungen hydrodynamischer Systeme mit freien Grenzflächen das in dieser Arbeit entwickelte projektive Phasenfeldmodell vorgestellt. Die Kopplung zwischen der Navier-Stokes-Gleichung und der Phasenfelddynamik erfolgt hier über die Berechnung von Grenzflächenkräften und die Advektion des Phasenfeldes. Diese Kombination aus „MaC“-Schema und projektivem Phasenfeldmodell bildet ein effizientes numerisches Verfahren zur Berechnung hydrodynamischer Zwei-Phasen-Systeme mit frei beweglichen Grenzflächen.

Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit notwendigen Modifikationen des Phasenfeldmodells, die bei einer sehr groben Diskretisierung des Systems notwendig werden.

In **Kapitel 4** werden die ersten Anwendungen des entwickelten numerischen Verfahrens auf zweidimensionale Problemstellungen vorgestellt. Durch die Simulation von Grenzflächenschwingungen kann die Effizienz des Verfahrens in der Beschreibung freier Grenzflächen nachgewiesen werden.

Die nächsten Abschnitte beschäftigen sich mit den ersten Simulationen zur partiellen Entnetzung. Zunächst wird für niedrige Reynolds-Zahlen der diffusive Grenzfall der partiellen Entnetzung mit den analytischen Vorhersagen der Lubrikationsnäherung verglichen. Anschließend wird durch Absenkung der kinematischen Viskosität der Entnetzungsvorgang für hohe Reynolds-Zahlen bis zur Größenordnung 10^3 studiert. Dabei wird eine Analyse der auftretenden Oberflächenwellen vorgenommen.

Im vierten Abschnitt wird kurz die Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens innerhalb eines weiteren Forschungsprojektes zur Untersuchung von Rieselfilmen präsentiert. Dabei wird das Verfahren mit kommerziell erhältlicher Software und experimentellen Daten verglichen.

In **Kapitel 5** werden die Untersuchungen des vorangegangenen Kapitels zur partiellen Entnetzung auf die Dynamik eines dreidimensionalen entnetzenden Films ausgeweitet. Nach einer kurzen Darstellung der numerischen Tests wird eine Analyse des Skalierungsverhaltens wichtiger hydrodynamischer Kenngrößen vorgenommen.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der numerischen Verifizierung der aus einer diffusiven Beschreibung des Entnetzungsvorganges zu erwartenden Instabilität der Entnetzungsfront. Daran anschließend wird eine Stabilitätsanalyse der ebenen Front und des dünnen Films mit hydrodynamischer Kinetik vorgestellt. Diese Analyse wird durch die Ankopplung eines zusätzlich eingeführten Feldes mit diffusiv kontrollierter Kinetik erweitert. Diese Ankopplung erlaubt eine Stabilitätsanalyse bei gleichzeitigem diffusiven und hydrodynamischen Materialtransport.

Die folgenden beiden Abschnitte stellen Verfahren zur Verfügung, die eine sinnvolle numerische Simulation der partiellen Entnetzung erst ermöglichen. Hierzu zählen die erweiterte Metastabilität des Flüssigkeitsfilms und eine Abschätzung der Kapillaritätslänge. Die Kapillaritätslänge wird hier für den diffusiven Grenzfall der partiellen Entnetzung analog zu einer rein diffusiven Kinetik des Films eingeführt. Die erweiterte Metastabilität erlaubt eine Simulation der partiellen Entnetzung auch für hohe treibenden Kräfte.

Im letzten Abschnitt werden die numerischen Simulationen zur stationären partiellen Entnetzung im Kanal vorgestellt. Die Ergebnisse der hydrodynamischen Simulationen werden mit dem Phasendiagramm des rein diffusiven Wachstums verglichen.

Anschließend wird eine kurze Zusammenfassung der Arbeit präsentiert.

Kapitel 2

Benetzung und Film-Wachstum

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die grundlegenden theoretischen Konzepte gegeben, mit deren Hilfe Phänomene der Benetzung und der Strukturbildung an Grenzflächen beschrieben werden können. Der erste Abschnitt geht auf die statische Behandlung der Benetzung eines Substrates durch einen Flüssigkeitsfilm ein. Anhand des Flüssigkeitsfilms werden der Benetzungsübergang und die partielle Benetzung des Substrates erläutert. Dabei wird auf das Konzept eines effektiven Grenzflächenpotentials des Substrates zur Beschreibung der dargestellten Benetzungsphänomene eingegangen.

Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Dynamik der partiellen Be- und Entnetzung in Nichtgleichgewichts-Zuständen. Hierbei wird zunächst das Gleichgewicht zweier Flüssigkeitsfilme mit verschiedenen Gleichgewichts-Dicken in direktem Kontakt zueinander erläutert. Im Nichtgleichgewicht führt dieser Kontakt zu einer Bewegung der Front zwischen den Filmen und damit zur partiellen Be- bzw. Entnetzung des Substrates. Das dabei auftretende Höhenprofil der Flüssigkeitsfilme kann für niedrige Reynolds-Zahlen durch ein effektives Ginzburg-Landau-Modell beschrieben werden. Dabei wird das Geschwindigkeitsfeld durch eine Lubrikationsnäherung des Films erfasst. Diese Beschreibung führt in Linearisierung um die Gleichgewichtsfilmstärken zu einer rein diffusiven Beschreibung des Be- bzw. Entnetzungs Vorganges mit einer Cahn-Hilliard-Instabilität der bewegten Front. Der Rest des Abschnittes beschäftigt sich mit typischen Entnetzungsstrukturen, die bei einer diffusiven Beschreibung zu erwarten sind.

Im nächsten Abschnitt wird auf die Beschreibung der partiellen Entnetzung durch die Navier-Stokes-Gleichung eingegangen. Sie erlaubt eine Beschreibung der partiellen Be- und Entnetzung, ohne die in der diffusiven Beschreibung vorhandene Beschränkung auf sehr geringe Reynolds-Zahlen. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines entsprechend angepassten numerischen Verfahrens zur Simulation der vollen Navier-Stokes-Gleichung.

Der letzte Abschnitt geht auf experimentelle Beobachtungen der partiellen Entnetzung mit Strukturbildungsprozessen der Entnetzungsfront ein.

2.1 Benetzung eines Substrates durch einen Flüssigkeitsfilm

Auf der Koexistenzlinie eines Stoffes können Flüssigkeit und Gas miteinander koexistieren. Es reicht jedoch eine sehr geringe thermodynamische Störung aus, um diese Entartung zu zerstören, und eine der Phasen zu bevorzugen. Der Kontakt des Stoffes mit einem festen Substrat führt zu einer solchen Störung der Entartung, und die thermodynamischen Phasen lassen sich nicht länger vollständig durch das Volumen-Phasendiagramm beschreiben. Die Oberflächeneffekte des Substrates führen zu vielfältigen Erscheinungen, wie Be- und Entnetzung, sowie partieller Benetzung.

2.1.1 Die Statik der Benetzung

Die einfachste Beschreibung einer Flüssigkeit auf einem Substrat erreicht man durch rein energetische Betrachtungen. Dabei wird unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen mit dem Substrat und der gasförmigen Phase jeder Grenzfläche zwischen Gas (g), Flüssigkeit (f) und Substrat (s) eine Oberflächenspannung σ zugeordnet. Das Kräftegleichgewicht an den Kontaktpunkten führt mit diesem Ansatz direkt zur sog. „Young-Gleichung“ [1]:

$$\cos \Theta = (\sigma_{g,s} - \sigma_{f,s}) / \sigma_{g,f} \quad (2.1)$$

mit dem Kontaktwinkel Θ als einzig verbleibendem Parameter.

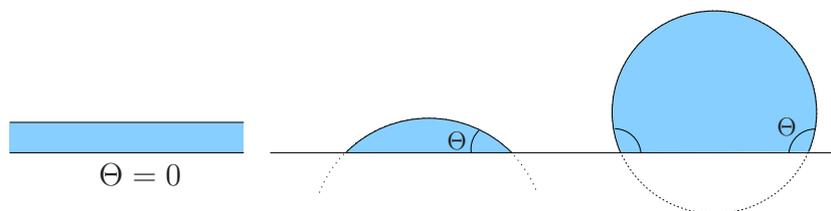


Abbildung 2.1: Kugelkappenform eines „idealen“ Tropfens.

Die exakte Form des Tropfens ist dabei als Kugelkappe gegeben, deren Kontaktwinkel Θ mit dem Substrat gerade Bedingung (2.1) erfüllt (vgl. Abb. (2.1)). Die Größe des Tropfens wird entsprechend des vorgegebenen Flüssigkeitsvolumens skaliert. Diese Konstruktion wird auch als „Wulff-Konstruktion“ bezeichnet. Bei einem Kontaktwinkel von $\Theta = 0$ spricht man von einer benetzenden Konfiguration, während die Situation mit $0 < \Theta < \pi$ als entnetzend bezeichnet wird. Der Fall $\Theta = \pi$ entspricht dem vollständig entnetzenden Grenzfall, bei dem die Flüssigkeit den Kontakt mit dem Substrat minimiert. Bei Anwesenheit von auf die Flüssigkeit wirkenden Volumenkräften wie der Gravitation oder Grenzflächen-Kohäsion, weicht die Form des Tropfens signifikant von der Kugelkappen-Form ab.

2.1.2 Benetzungsübergang und effektives Grenzflächenpotential

Die Oberflächenspannungen der Grenzflächen hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Temperatur ab. Nähert sich die Temperatur der kritischen Temperatur T_c der Koexistenzlinie in Abb. (2.2), so verschwindet sowohl die Oberflächenspannung $\sigma_{g,f}$ zwischen Gas und Flüssigphase als auch die Differenz $\sigma_{g,s} - \sigma_{f,s}$ in der Form eines Potenzgesetzes. Dies führt zu einer Divergenz der rechte Seite von (2.1).

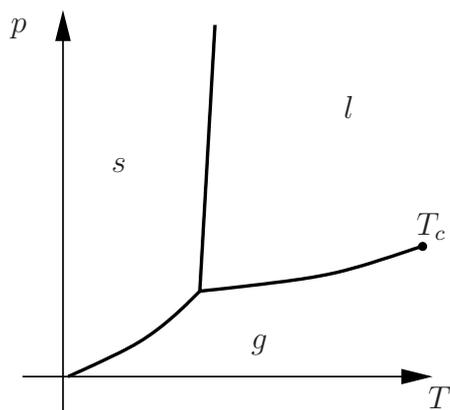


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des typischen Volumen-Phasendiagramms eines „freien“ Stoffes mit den drei Phaszuständen fest (s), flüssig (l) und gasförmig (g) (ohne Anwesenheit eines Substrates).

Dieser anscheinende Widerspruch wurde zuerst von Cahn als Hinweis auf einen Benetzungsübergang bei einem $T_w < T_c$ interpretiert, so dass für $T < T_w$ ein endlicher Kontaktwinkel und für $T \geq T_w$ der Kontaktwinkel 0, und damit ein vollständig benetzendes System, vorliegt [1]. Das Volumen-Phasendiagramm Abb. (2.2) des reinen Stoffes muss daher beim Kontakt mit einem Substrat um eine zusätzliche kritische Benetzungs-Temperatur T_w erweitert werden. Da die Druckabhängigkeit der gas-flüssig Koexistenzlinie nur sehr schwach

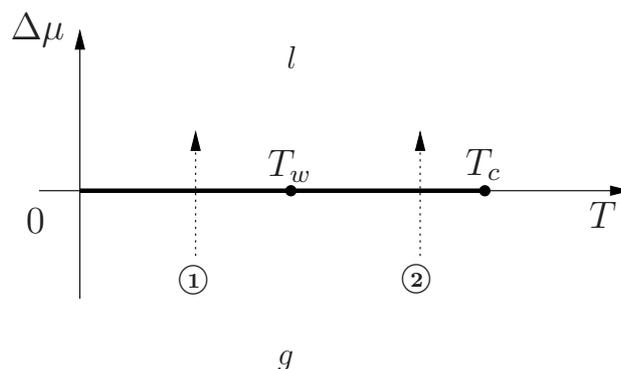


Abbildung 2.3: Phasendiagramm für den einfachen Benetzungsübergang. Dargestellt ist die Abweichung $\Delta\mu$ des chemischen Potentials des Stoffes vom chemischen Potential der Koexistenzlinie $\mu(T)$. In dieser Darstellung entspricht die Koexistenzlinie der horizontalen $\Delta\mu = 0$. Die dargestellten Pfeile symbolisieren verschiedene Annäherungswege an die Koexistenzlinie (vgl. Abschnitt 2.1.2).

ist, ist es übersichtlicher statt des PT -Diagramms ein μT -Diagramm zu verwenden. In diesem Diagramm (Abb. (2.3)) stellt sich die Koexistenzlinie zwischen Gas und Flüssigphase als horizontale Linie dar, die im kritischen Punkt T_c endet. Durch die Wechselwirkung mit dem Substrat wird nun auf dieser Linie die zusätzliche kritische Benetzungs-Temperatur T_w induziert [1].

Das effektive Grenzflächenpotential

Der Benetzungsübergang wird durch die Wechselwirkungen zwischen Substrat, Flüssigkeit und Gas hervorgerufen. Zusätzlich zu den kohäsiven Kräften zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirken zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit Van-Der-Waals und polare Kräfte [2–5]. Die durch diese Kräfte hervorgerufene Gibbs'sche Freie Energie der Oberfläche lässt sich durch ein effektives Grenzflächenpotential pro Einheitsfläche $\Psi_0(h)$ beschreiben, das nur noch von der Schichtdicke h der Flüssigkeit, d.h. dem Abstand der Grenzschicht von Gas und Flüssigkeit zum Substrat, abhängt [6]. Die durch die Oberfläche induzierten Nahordnungs-Phänomene werden im Weiteren vernachlässigt. Die polaren Einflüsse der Wechselwirkung bewirken ein divergentes Verhalten dieses Potentials für verschwindende Schichtdicken $h \rightarrow 0$, so dass sich selbst im unbenetzten Zustand durch den Kontakt mit dem Gas ein als „Precursor“ (Vorläufer) bezeichneter sehr dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet. Thermodynamisch kann die Filmdicke des Precursors niemals dünner als einige Moleküldicken werden [7]. Da der Precursor im Vergleich zu makroskopischen Filmschichten, die Dicken von einigen nm bis hin zu einigen μm erreichen, eine verschwindende Dicke hat, wird dieser Zustand im Folgenden häufig als „mikroskopisch“ dünner Film oder sogar als „trockenes“ Substrat bezeichnet. Für $h \rightarrow \infty$ verschwindet die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Substrat. In Abb. (2.4) ist der typische Verlauf eines effektiven Oberflächenpotentials für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Minima des Potentials legen die Gleichgewichtshöhen des Flüssigkeitsfilms fest. Für $T < T_w$ ist der Film mikroskopischer Dicke energetisch am günstigsten, während für $T > T_w$ die Energie mit

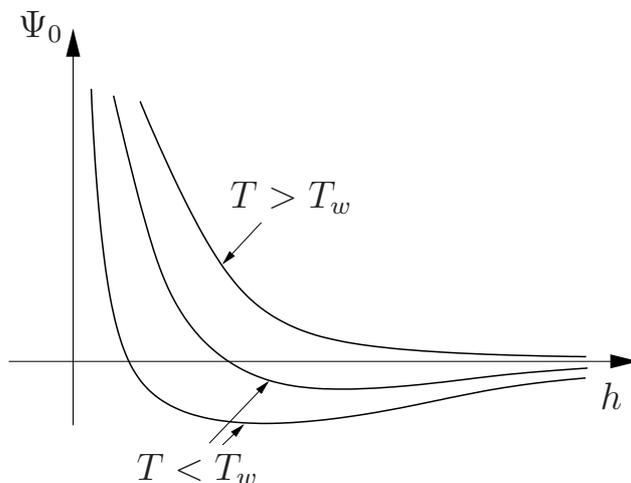


Abbildung 2.4:
Temperaturabhängigkeit eines effektiven Oberflächenpotentials mit einfachem Benetzungsübergang.

steigendem h weiter abfällt, und somit ein vollständig benetzendes System mit divergenter Schichtdicke energetisch bevorzugt wird.

Ein häufig verwendeter Ansatz für das effektive Grenzflächenpotential ist

$$\Psi_0(h) = A \frac{d_0^2}{h^2} + S_p e^{-\frac{d_0-h}{l}}, \quad (2.2)$$

wobei es sich bei d_0 und l um molekulare Längenskalen handelt [8–10]. Die Stärke des quadratischen Termes A wird auch als „Hamaker“-Konstante bezeichnet. Sie drückt die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen Substrat und Film aus, und kann je nach Vorzeichen das Verhalten des Systems stark beeinflussen (vgl. Abb. (2.4) und Abb. (2.5)). Sie ist für den partiell benetzenden Fall positiv. Die negative Konstante S_p drückt die polaren Wechselwirkungen aus. Abweichend von dieser Form wird der zweite Term auch häufig durch ein Potenzgesetz hoher Ordnung (8-12) ausgedrückt, das für $h \rightarrow 0$ divergiert [6, 8].

Mit Hilfe des effektiven Wechselwirkungspotentials lässt sich das Phasendiagramm Abb. (2.3) besser verstehen. Die Gleichgewichtsfilmstärke entspricht in diesem Bild dem Minimum der totalen freien Energie, bzw. direkt auf der Koexistenzlinie, und somit verschwindenden Volumenbeiträgen, dem Minimum des Wechselwirkungspotentials aus Abb. (2.4). Für Punkte des Phasendiagrammes, die nicht auf der Koexistenzlinie liegen, geht in die Freie Energie eines Flüssigkeitsfilms zusätzlich zu den Oberflächenbeiträgen des Potentials noch der Unterschied im chemischen Potential von Flüssigkeit und Gas ein. Dies entspricht der Addition einer Geraden mit Steigung $\mu_f - \mu_g$. Nähert man sich auf verschiedenen Wegen der Koexistenzlinie, so beobachtet man für $T < T_w$ (Weg ①) eine Gleichgewichtsfilmstärke mit endlichem Wert. Für $T > T_w$ (Weg ②) wandert das Minimum des Potentials aus Abb. (2.4) bei Annäherung an die Koexistenzlinie ins Unendliche. Man beobachtet daher eine divergierende Gleichgewichtsfilmstärke. Folgt man mit steigender Temperatur der Koexistenzlinie, so divergiert die Gleichgewichtsfilmstärke ohne Sprung für $T \rightarrow T_w$. Bei $T = T_w$ liegt in diesem Fall ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor.

2.1.3 Partielle Benetzung und Prewetting-Linie

Eine Reihe interessanter Phänomene ergeben sich für eine effektives Wechselwirkungspotential, das beim Übergang von T_w^- nach T_w^+ einen Phasenübergang erster Ordnung mit Sprung in h zeigt (vgl. [1–3, 8, 11, 12]). Ein entsprechendes Potential ist in Abb. (2.5) dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. (2.4) divergiert die Gleichgewichtshöhe mit steigendem T für $T \rightarrow T_w^-$ nicht länger, sondern sie konvergiert gegen einen festen Wert. Es ist zu beachten, dass nun zum Übergang von einem trockenen Film zu einem vollständig benetzenden Film eine energetische Barriere durch Keimbildung überschritten werden muss. Für $T = T_w$ sind der Vorläufer und der unendlich dicke Film energetisch äquivalent.

Der unendliche Sprung der Gleichgewichtshöhe auf der Koexistenzlinie für $T \rightarrow T_w$ entwickelt sich stetig aus einer Linie von endlichen Sprüngen in der Gasphase entlang der Linie

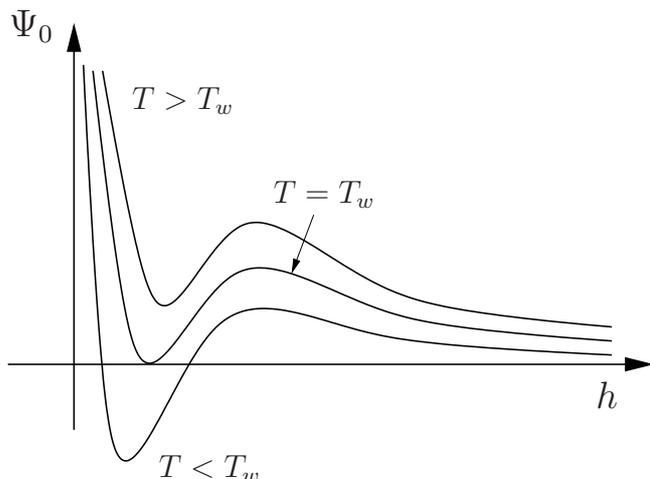


Abbildung 2.5:

Temperaturabhängigkeit eines komplexeren effektiven Oberflächenpotentials, das zu einem Phasenübergang erster Ordnung in der Gleichgewichtshöhe $h(T)$ führt.

$T_c^p \rightarrow T_w$ (vgl. Abb. (2.6)). Die Linie dieser Sprung-Punkte wird als „Prewetting-Linie“ bezeichnet und man spricht von partieller Benetzung [1–3, 8, 11, 12]. Sie ist bei T_w mit der Koexistenzlinie verbunden. Wandert man entlang dieser Linie, so ändert sich die Größe des Sprunges beim Überschreiten der Linie und divergiert für $T \rightarrow T_w$. Bei Annäherung an den kritischen Endpunkt T_c^p der Linie geht die Größe des Sprunges mit einem universellen Potenzgesetz gegen Null. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt zusätzlich, dass die Prewetting-Linie tangential in die Koexistenzlinie einläuft [1].

Die endlichen Sprünge beim Überschreiten der Prewetting-Linie werden aus Abb. (2.7) deutlich. Abweichend von der Situation auf der Koexistenzlinie, wo der Unterschied des chemischen Potentials von Gas und Flüssigphase per Definition verschwindet, wird der Flüssigkeitsfilm bei der partiellen Benetzung mit einem Energieverlust bestraft, der asymp-

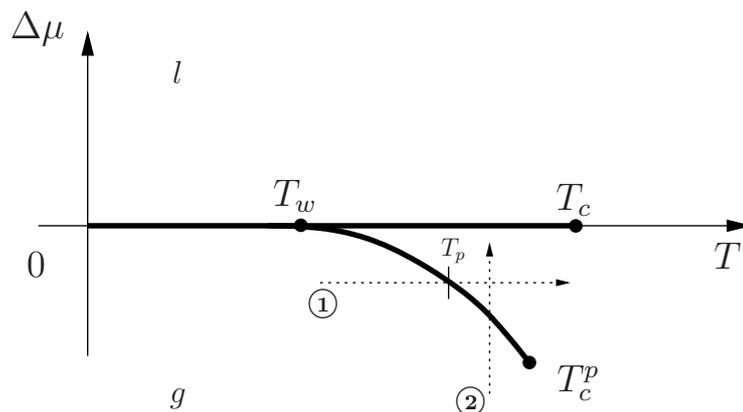


Abbildung 2.6: Phasendiagramm für den partiellen Benetzungsübergang. Dargestellt ist die Abweichung $\Delta\mu$ vom chemischen Potential der Koexistenzlinie $\mu(T)$. In dieser Darstellung entspricht die Koexistenzlinie der horizontalen Linie $\Delta\mu = 0$ (vgl. mit Abb. (2.3)).

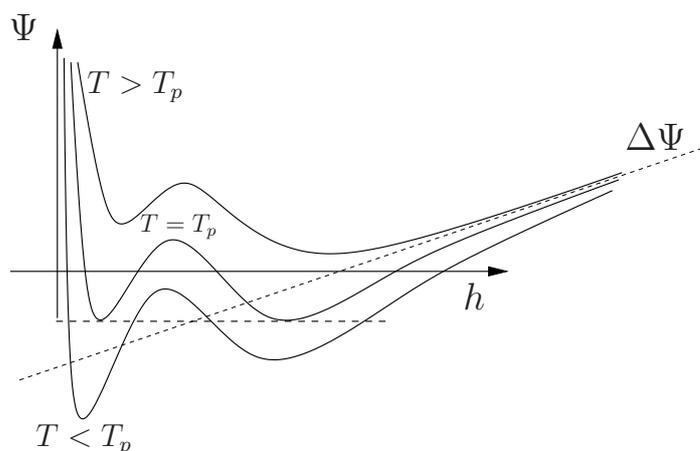


Abbildung 2.7: Freie Energie eines Flüssigkeitsfilms im Oberflächenpotential aus Abb. (2.5), der sich nicht auf der Koexistenzlinie zwischen Flüssigkeit und Gas befindet. Die Steigung der gestrichelten Linie entspricht der Differenz der chemischen Potentiale $\mu_f - \mu_g$ von freier, nicht adsorbierter Flüssigkeit und Gas.

totisch wie $\Delta\Psi \sim h(\mu_f - \mu_g(p))$ verläuft. Dabei wurde mit $\mu_g(p)$ das chemische Potential des Gases und mit μ_f das chemische Potential der Flüssigkeit in ihrer Volumenphase bezeichnet. Die Gesamtenergie pro Einheitsfläche $\Psi = \Psi_0 + \Delta\Psi$ eines flachen Films steigt daher für $h \rightarrow \infty$ asymptotisch linear an, und die Gleichgewichtshöhe kann nicht länger divergieren.

Erhöht man nun in Abb. (2.6) entlang des Weges ① die Temperatur, und bezeichnet man einen Sprung-Punkt auf der Prewetting-Linie mit T_p , so ist für $T < T_p$ der mikroskopisch dünne Film energetisch am günstigsten. Das System wird daher versuchen, sich durch einen Entnetzungsprozess ins Gleichgewicht des vollständig entnetzten bzw. „trockenen“ Substrates zu begeben. Bei $T = T_p$ macht die Gleichgewichtshöhe einen endlichen Sprung, so dass für $T > T_p$ eine neue, makroskopisch große, jedoch endliche Gleichgewichtshöhe energetisch am günstigsten ist (vgl. Abb. (2.7)). Sie kann von einigen nm bis hin zu einigen

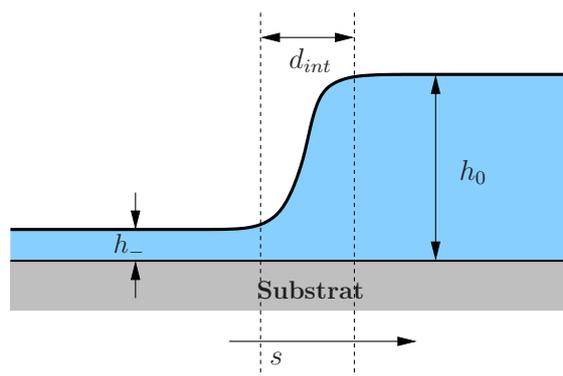


Abbildung 2.8: Partielles Gleichgewicht zweier Filme verschiedener Dicke h_- und h_0 . Die genaue Form des Überganges der Breite d_{int} wird durch die Form des Potentials und die Oberflächenspannung festgelegt. Die Raumkoordinate s entlang des Substrates verläuft in einer Aufsicht des Substrates orthogonal zur trennenden Grenzfront zwischen „trockenem“ und „nassem“ Bereich.

μm Dicke reichen. Genau auf der Prewetting-Linie sind beide Gleichgewichtshöhen, die mikroskopische, die den trockenen Zustand charakterisiert, und die makroskopische, die einen Film endlicher Dicke beschreibt, im Gleichgewicht zueinander (vgl. Abb. (2.8)).

Diese bemerkenswerte Konfiguration beschreibt ein „nasses“ Substrat, das mit „trockenen“ Teilen des Substrates im Gleichgewicht ist. Die Wasserschicht auf dem Substrat ist dabei nicht nur durch die aus dem Alltag bekannte Tröpfchen auf dem Substrat, sondern durch einen Film gegeben. Die vorgegebene Dicke des Films ist durch das Potential klar definiert. Beide Phasen, „trocken“ und „nass“ sind zusätzlich im Gleichgewicht zur Gasphase über der Flüssigkeit.

2.2 Strukturbildung in Nichtgleichgewichtszuständen

2.2.1 Filmkontakte bei der partiellen Benetzung

Bei der partiellen Benetzung auf der Prewetting-Linie kann sich ein Drei-Phasen-Gleichgewicht zwischen den beiden Filmphasen (kleine/große Dicke) und der Gasphase einstellen. Weicht das System von der Prewetting-Linie ab, so besteht kein vollständiges Gleichgewicht zwischen den Phasen. Asymptotisch wird die energetisch günstigste Phase dominieren. Von entscheidender Bedeutung für die dann ablaufende Phasenumwandlung ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten des diffusiven Gasaustausches der Filme und der Umwandlung zwischen den zwei Filmphasen.

Geht man von einem im Verhältnis zu Flüssigkeitsverschiebungen schnellen Austausch von Gas und Flüssigkeitsteilchen aus, so spielen Strömungsprozesse kaum mehr eine Rolle, und die energetisch günstigste Film Dicke stellt sich schnell ein.

Da bei Flüssigkeiten die hydrodynamischen Strömungen einen weitaus schnelleren Transport erlauben als der diffusive Austausch zwischen Gas und Flüssigkeit, wird die *lokale* Dynamik bzw. Phasenumwandlung durch eine reine Umverteilung von Flüssigkeitsvolumen bestimmt. Diese Umverteilung ist leichter zu verstehen, wenn zunächst die Gleichgewichtshöhen der zwei Filmphasen im Kontakt zueinander bekannt sind. Eine notwendige Bedingung dafür ist, dass das chemische Potential der Phasen gleich ist. Bei vollständiger Vernachlässigung des Gasaustausches können die Gleichgewichtshöhen dann aus einer Maxwell-Konstruktion zur Gibbs'schen freien Energie des Systems ermittelt werden. Es handelt sich dabei prinzipiell um die Minimierung der freien Energie bei vorgegebenem (lokalen) Flüssigkeitsvolumen.

In Abb. (2.9) wird die Maxwell-Konstruktion illustriert. Die gestrichelte Linie definiert die Punkte gleichen chemischen Potentials, bei der die in Abb. (2.9) b) durch die Kurve eingeschlossene Fläche zwischen h_- und h_0 gerade gleichen Flächeninhalt oberhalb und unterhalb der Linie hat. Die so ermittelten Höhen h_- und h_0 stellen die Gleichgewichtshöhen

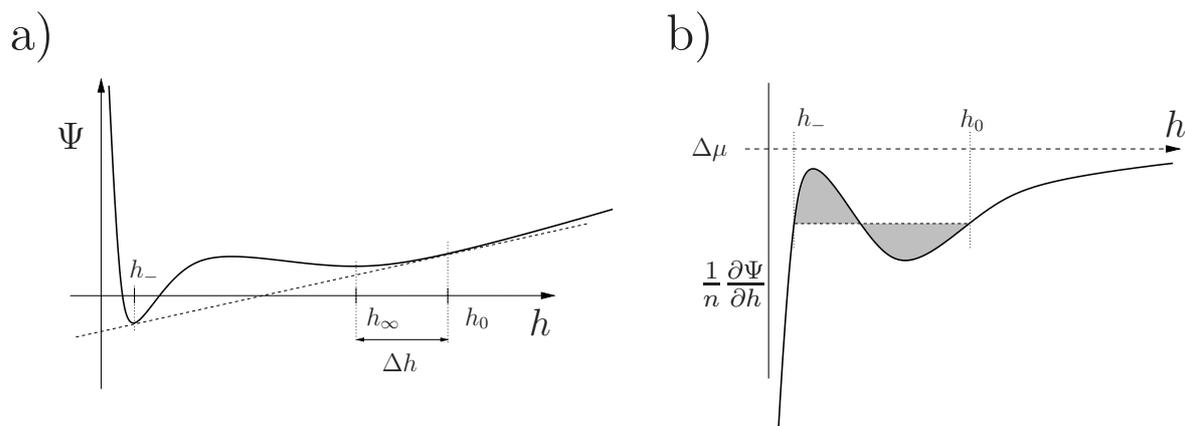


Abbildung 2.9: Maxwell- Konstruktion an die Freie Energie pro Einheitsfläche Ψ eines flachen Films für $T < T_p$. In a) ist die Freie Energie, in b) das chemische Potential $\mu_{film} = \frac{1}{n} \frac{\partial \Psi}{\partial h}$ des Films mit Teilchendichte n dargestellt. Die Steigung der Geraden ist wie in Abb. (2.7) durch den Unterschied $\Delta\mu = (\mu_f - \mu_g(p))$ des chemischen Potentials von freier, nicht adsorbierter Flüssigkeit und Gas gegeben. Für $h \rightarrow \infty$ verläuft das chemische Potential des Films daher asymptotisch gegen den Wert $\Delta\mu$. Eine Änderung von $\Delta\mu$ bewirkt in a) zwar eine Verschiebung der Minima, aber keine Verschiebung der Kontaktthöhen.

des mikroskopisch dünnen Films (Precursor, h_-) und des makroskopisch dicken Films (h_0) im Kontakt zueinander dar. Wie aus Abb. (2.9) a) ersichtlich ist, stimmen diese nicht mit den Minima der freien Energie überein. Die Funktion um das Minimum h_- des *mikroskopischen* Films ist stark gekrümmt. Daher findet nur eine schwache Verschiebung der Gleichgewichtshöhe h_- statt, und die Gleichgewichtshöhe h_- kann näherungsweise mit der Position des Minimums identifiziert werden.

Ändert man nun mit dem Druck p das chemische Potential $\mu_g(p)$ des Gases, so bewirkt dies nur eine Verschiebung der Funktion um einen konstanten Betrag nach oben bzw. nach unten (vgl. Abb. (2.9) b)). Daher ist mit einer Druckänderung keine Verschiebung der konstruktionsbedingten Gleichgewichtshöhen verbunden. Gleichzeitig bedeutet dies, dass bei zwei Filmen verschiedener Dicke im Kontakt zueinander durch Druck- und Temperaturänderung nur Gleichgewichtshöhen erreicht werden können, die auch auf der Prewetting-Linie definiert sind. Durch die Prewetting-Linie sind somit alle erreichbaren Gleichgewichtshöhen der Filmphasen im Kontakt eindeutig festgelegt.

Nur wenn sich das System im vollständigen Drei-Phasen-Gleichgewicht zwischen den beiden Filmphasen und der Gasphase befindet, stimmen das mikroskopische Minimum $h_{min} \approx h_-$ und das makroskopische Minimum h_∞ des Potentials gerade mit dem durch die Maxwellkonstruktion vorgegebenen Gleichgewichtshöhen h_- bzw. h_0 überein. Die bei der Maxwell-Konstruktion verwendete Gerade (gestrichelte Linie in Abb. (2.9) a)) entartet in diesem Fall gerade zu einer waagerechten Linie.

Liegt kein vollständiges Drei-Phasen-Gleichgewicht vor, so befindet sich das System in einem Zwei-Phasen-Gleichgewicht, so dass der „trockene“ und der „nasse“ Teil der Oberflächen jeweils im Gleichgewicht mit der Gasphase sind, aber kein Gleichgewicht zwischen diesen Teilen besteht. Das bedeutet, dass bei der Existenz einer Kontaktfront zwischen den Filmphasen die Filmphasen weit entfernt von dieser Front ihre asymptotischen Gleichgewichtspositionen $h_{min} \approx h_-$ bzw. h_∞ bzgl. des Gasaustausches annehmen. Direkt an der Front versuchen sich jedoch die „Kontakt“-Gleichgewichtshöhen h_- und h_0 einzustellen. Für $T < T_p$ ist diese Gleichgewichtshöhe h_0 größer als die asymptotisch angenommene Filmdicke h_∞ . Es kommt daher an der Kontaktfront zu einem Anschwellen des makroskopischen Films. Da wegen der „Materialerhaltung“ nahe der Front nur eine Umverteilung von Flüssigkeit möglich ist, bedingt dieses Anschwellen den Rückzug der „nassen“ Zone und damit eine Bewegung der Front in Richtung des nassen Films: Der trockene Teil gewinnt an Raum, das System verhält sich entnetzend, wie es für $T < T_p$ zu erwarten ist.

Für $T > T_p$ ist h_0 kleiner als h_∞ , so dass es zur Benetzung des Substrates kommt. Nur für $T = T_p$ befinden sich alle Phasen im Gleichgewicht zueinander, und eine stationäre Bedeckung ist denkbar. Da $h_{min} \approx h_-$ kann der Unterschied der beiden Höhen vernachlässigt werden. Die Differenz zwischen den makroskopischen Gleichgewichtsfilmdicken h_0 und h_∞ ist im Gegensatz dazu ein Maß für das Bestreben des Systems sich zu be- und entnetzen. Es lässt sich daher durch den Ausdruck

$$\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-} \quad (2.3)$$

eine dimensionslose treibende Antriebskraft der Be- und Entnetzung definieren. Sie liegt im hier vornehmlich betrachteten Fall der Entnetzung zwischen dem Grenzwert $\Delta = 0$ des Gleichgewichts zwischen den Filmphasen, und einem Maximalwert $\Delta_{max} < 1$, der durch die Form des effektiven Grenzflächenpotentials des Substrates festgelegt ist. Der Grenzwert $\Delta = 1$ lässt sich jedoch in dem Modell der Entnetzung nie erreichen.

In Abb. (2.9) b) ist in dem Bereich mit negativer Steigung zwischen dem Maximum und dem Minimum der Kurve der Film thermodynamisch instabil. Es findet daher eine spontane Separation in die zwei Gleichgewichtsphasen statt. Außerhalb dieses Bereiches kann eine Umwandlung nur durch Nukleation oder durch einen schon vorhandenen Kontakt stattfinden.

2.2.2 Ginzburg-Landau-Modell und Lubrikationsnäherung

Befinden sich die zwei Flüssigkeitsfilme im Kontakt zueinander, so wird sich zwischen diesen Filmen mit Dicken h_- und h_0 ein Höhenprofil $h(x)$ ausbilden, wobei x eine Koordinate entlang des Substrats und orthogonal zur Front zwischen den Filmphasen ist. Dieses Profil ergibt sich aus der Minimierung der totalen freien Energie bezüglich einer Variation der Grenzflächenform. Zusätzlich zu den bisher in der freien Energie berücksichtigten Faktoren

muss nun auch der durch die Oberflächenkrümmung hervorgerufene Beitrag mitgenommen werden. Dieser konnte bisher vernachlässigt werden, da wir von der Annahme flacher Filme ausgegangen waren. Die totale Freie Energie kann dann, verallgemeinert auf einen zweidimensionalen Film mit Höhenprofil $h(x, y)$, in einer Art Ginzburg-Landau-Modell beschrieben werden:

$$G = \int \left\{ \Psi(h(x, y)) + \frac{\gamma}{2} |\nabla h|^2 \right\} dx dy \quad (2.4)$$

wobei mit $\gamma = \sigma_{g,f}$ die Oberflächenspannung bezeichnet wird.

Das chemische Potential des Films ergibt sich daraus mit $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}|_{p,T}$ als

$$\mu_{film} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial h} - \gamma \nabla^2 h \right), \quad (2.5)$$

mit n als Teilchendichte der Flüssigkeit.

Die konkrete Bestimmung des Höhenprofils erfolgt mit Hilfe von Gleichung (2.5), da die Grenzfläche per Definition im Gleichgewicht ein konstantes chemisches Potential μ_{film} aufweist. Da die Lösung auf eine nichtlineare Differentialgleichung führt, ist eine analytische Lösung der Gleichung nur schwer zu erhalten. Prinzipiell kann durch die Lösung des Übergangprofils auch eine Art effektiver Kontaktwinkel zum Substrat als maximal zum Substrat auftretender Winkel innerhalb des Profils definiert werden [13].

Die Lubrikationsnäherung

Um für das Höhenprofil $h(x, y)$ des Ginzburg-Landau-Modells (2.4) eine zeitliche Entwicklungsgleichung zu bestimmen, verwendet man die sog. „Lubrikations“-Näherung [11, 12, 14]. Sie geht von einer laminaren Strömung der Flüssigkeit mit geringen Reynolds-Zahlen aus, wobei haftende Randbedingungen am Substrat und freie Randbedingungen an der Oberfläche $h(x, y)$ angenommen werden. Durch die Näherung wird zum Einen die Trägheit der beschriebenen Flüssigkeiten vernachlässigt, zum Anderen geht das über der Flüssigkeit vorhandene (ebenfalls hydrodynamisch beschreibbare) Gas nicht in die Beschreibung ein.

In Lubrikationsnäherung kann das Höhenprofil der Flüssigkeit durch die Gleichung [11]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{h^3}{3\eta} \nabla \left[\frac{d\Psi(h)}{dh} - \gamma \nabla^2 h \right] - \frac{\alpha}{n} \left[\frac{d\Psi(h)}{dh} - \gamma \nabla^2 h - \mu(p) n \right], \quad (2.6)$$

mit Viskosität η , Teilchendichte n und $\mu(p)$ als chemischem Potential des Gases bei vorgegebenem Druck p beschrieben werden.

Der in den eckigen Klammern vorkommende Term $\frac{d\Psi(h)}{dh} - \gamma \nabla^2 h$ entspricht dem chemischen Potential (2.5) des Films, so dass sich die Gleichung vereinfacht als

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{\rho}{3\eta} h^3 \nabla \mu_{film} - \alpha [\mu_{film} - \mu(p)] \quad (2.7)$$

schreiben lässt.

Der erste Term der Gleichung beschreibt die kriechende Bewegung eines dünnen Films auf dem Substrat. Der Einfluss der Viskosität auf die zeitliche Entwicklung des Films ist hieraus direkt abzulesen. Der zweite Term der Gleichung wurde künstlich hinzugefügt, um die durch den Gaskontakt gegebene asymptotische Relaxation eines homogenen Films gegen die energetisch günstigen Gleichgewichtshöhen zu garantieren. Mit Hilfe der Proportionalitätskonstanten α lässt sich dabei ein Maß für die in Abschnitt 2.2.1 diskutierte Geschwindigkeit des Gasaustausches mit der Flüssigkeit angeben. Für $\alpha \rightarrow \infty$ kann der vordere Term der Gleichung (2.7) vollständig vernachlässigt werden, und die Dynamik des Films ist durch eine reine Relaxation gegen die energetisch günstigste Höhe gegeben.

Im entgegengesetzten Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$ ist die Phasenumwandlung zwischen Gas und Flüssigphase vollständig vernachlässigbar. In diesem Fall ist die Dynamik durch eine reine Flüssigkeitsumverteilung zwischen den Filmphasen gegeben.

Der diffusive Grenzfall der Lubrikationsnäherung

Wir wollen nun die zeitliche Entwicklung einer Kontaktstelle oder „Front“ zwischen zwei Bereichen des Substrates mit mikroskopisch dünnem Film und makroskopisch dicken Film ermitteln. In dem als trocken bezeichneten Bereich mit dem Film der Dicke h_- können wegen des kleinen Wertes von h_- die Beiträge zu Gleichung (2.7) vernachlässigt werden. Innerhalb des nassen Bereiches kann die Dicke des Films zumindest in direkter Nähe der Front stark variieren.

Die Filmphasen versuchen direkt an ihrer Kontakt-Front durch Verschiebung der Front (hydrodynamisch) lokal die durch die Maxwellkonstruktion gegebenen Gleichgewichtshöhen h_- und h_0 anzunehmen (vgl. Kap. 2.1). Im Unendlichen nimmt die Filmdicke dahingegen auch bei beliebig schwachem direkten Gasaustausch mit der Zeit ihren asymptotischen Wert h_∞ ein. Nur wenn sich alle drei Phasen, d.h. die beiden Filmphasen und die Gasphase, im Gleichgewicht zueinander befinden, so verschwindet der Unterschied Δh zwischen dem Minimum des h_∞ des Potentials und der Gleichgewichtshöhe h_0 der Filme im Kontakt zueinander. Die dimensionslose Antriebskraft $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$ ist dabei ein Maß für die treibende Kraft der Be- bzw. Entnetzung.

Geht man von geringen Störungen der im Unendlichen angenommenen Filmdicke h_∞ aus, so kann Gleichung (2.7) um diesen Wert linearisiert werden [13, 15, 16]. Mit $h = h_\infty(p) [1 + u]$ ergibt sich dann die linearisierte Form der Gleichung in der Variablen u , die nun eine kleine Abweichung von der asymptotischen Lösung darstellt:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{eff} \Delta u - \lambda_{eff} u - \frac{\gamma h^3}{3\eta} \nabla^4 u \quad (2.8)$$

mit effektiver Diffusionskonstante $D_{eff} = (h_\infty^3/3\eta)\{d^2\Psi/dh^2\} + \alpha\gamma$ und effektivem Relaxationskoeffizient $\lambda_{eff} = \alpha\{d^2\Psi/dh^2\}$, wobei die Ableitungen um die asymptotischen Gleichgewichtswert h_∞ genommen werden.

Im Grenzfall langer Wellenlängen dominiert der diffusive Term mit positiver effektiver Diffusionskonstante D_{eff} gegenüber dem Term vierter Ordnung, und die Gleichung vereinfacht sich weiter zu einer Diffusionsgleichung des Cahn-Hilliard-Typs [15–17]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{eff}\Delta u - \lambda_{eff}u. \quad (2.9)$$

Diese Gleichung ist sicherlich nur für den dicken Film eine gute Approximation. Da wie weiter oben erläutert der Einfluss des „trockenen“ Films auf die Dynamik der Phasenumwandlung nur gering ist, lassen sich die Beiträge zu (2.7) in trockenen Bereichen durch geeignet gewählte Randbedingungen an die „nassen“ Zonen ersetzen [15, 16]. Zwischen dem dünnen und dem dicken Film bildet sich dabei ein Übergangprofil $h(x)$ aus, wobei x eine Koordinate orthogonal zur Front zwischen den beiden Flüssigkeitsfilmen ist. Die Längenskala dieses Übergangs ist im Verhältnis zu den anderen bei der Be- und Entnetzung beobachteten Längenskalen nur sehr klein. Daher kann zur Beschreibung dieser großskaligen Strukturen der Übergang zwischen den Filmphasen im sog. „sharp interface“ Grenzfall durch eine scharfe Grenzfläche ersetzt werden. Es müssen jedoch jetzt an den scharfen Grenzflächen der „nassen“ Filmphase zusätzliche Randbedingungen angebracht werden, die 1) die Materialerhaltung gewährleisten, und 2) die an den neuen Oberflächen wirkende effektive Oberflächenspannung vernünftig berücksichtigen. Die Materialerhaltung führt bei einer Verschiebung der Grenzfläche zu einer entsprechenden Änderung des Höhenfeldes u . Dies führt z.B. bei der entnetzenden Situation, d.h. dem Zurückziehen des Films, zu einem Anschwellen des Höhenfeldes. Die Korrektur durch die Oberflächenspannung 2) ist durch eine Gibbs-Thomson Randbedingung der Form

$$u|_{int} = \tilde{\Delta} - \tilde{d}_0 \kappa, \quad (2.10)$$

mit $\tilde{\Delta} = \frac{h_0 - h_\infty}{h_\infty}$ und skaliertes Kapillaritätswert \tilde{d}_0 gegeben (h_- wird im folgenden vernachlässigt). Da sich die Definition der Kapillaritätswert auf die Einheitsunterkühlung mit $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0}$ aus (2.3) bezieht, muss die Gleichung noch um den Faktor $\frac{h_0}{h_\infty}$ umskaliert werden. Es ergibt sich daraus die endgültige Randbedingung

$$u|_{int} = \frac{h_0}{h_\infty} [\Delta - d_0 \kappa], \quad (2.11)$$

mit Kapillaritätswert d_0 und Unterkühlung Δ . Die Größenordnung der Kapillaritätswert d_0 kann aus thermodynamischen Überlegungen abgeschätzt werden (vgl. Anhang B). Es ergibt sich für d_0 der Ausdruck:

$$d_0 \approx \frac{\gamma}{\frac{d^2\Psi(h)}{dh^2} d_{int}}, \quad (2.12)$$

wobei mit d_{int} die Breite des Übergangsbereichs von dickem zu dünnem Film bezeichnet wird. Die Ableitung wird an der Stelle $h = h_0$ der ebenen Kontakt-Gleichgewichtshöhe genommen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Gleichungen zur Beschreibung der hochviskosen Oberflächenentnetzung dünner Filme, bzw. der Entnetzung bei geringen Reynolds-Zahlen, mit den Gleichungen des diffusiven Wachstums eines zweidimensionalen isotropen Festkörpers übereinstimmen (vgl. [18]). Daher ist zu erwarten, dass es bei der Entnetzung von Substraten zu gleichartiger Strukturbildung wie beim zweidimensionalen Kristallwachstum kommt. Darauf wird im Folgenden weiter eingegangen.

Die Mullins-Sekerka-Instabilität der Lubrikationsnäherung

Der einfachste Fall eines Be- bzw. Entnetzungs Vorganges ist gegeben, wenn die zwei Filmphasen „nass“ und „trocken“ durch eine ebene Front voneinander getrennt sind. Von besonderem Interesse ist hierbei die Stabilität einer solchen Front und die Existenz von stationären Lösungen der Gleichungen. Im entnetzenden Fall ist die dimensionslose treibende Kraft der Entnetzung durch $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$ gegeben. Eine stationäre Lösung mit konstanter Frontgeschwindigkeit kann nur für $\Delta = 1$ existieren, da sonst die Materialerhaltung der Flüssigkeit verletzt wird.

Eine rein diffusiv beschriebene Entnetzungsfront unterliegt der sog. „Mullins-Sekerka-Instabilität“ [19]. Die Instabilität beruht auf der Tatsache, dass eine Ausbuchtung der Entnetzungsfront in den nassen Bereich hinein im Vergleich zu einer Ausbuchtung in den trockenen Bereich eine größere „Umgebung“ zur Abgabe des überschüssigen Flüssigkeitsvolumens besitzt, und damit schneller als diese wächst. Die Oberflächenspannung ($\sim d_0$) wirkt dagegen glattziehend, und damit stabilisierend auf die Entnetzungsfront. Abhängig von der Wellenlänge der Störung dominiert entweder der stabilisierende oder der destabilisierende Term. Eine lineare Stabilitätsanalyse der stationär entnetzenden Front ergibt hier, dass die Frontbewegung instabil gegenüber Störungen mit Wellenlängen

$$\lambda > \lambda_{MS} = 2\pi \sqrt{\frac{l d_0}{2}} \quad (2.13)$$

ist. Dabei wird mit $l = \frac{2D}{v}$ die Diffusionslänge der Bewegung und mit v die stationäre Geschwindigkeit der Front bezeichnet. Störungen mit der Wellenlänge $\lambda = \sqrt{3}\lambda_{MS}$ zeigen die maximale Amplitudenvergrößerung.

Die in diesen Wellenlängen auftretende Mullins-Sekerka-Länge $l_{MS} = 2\pi\sqrt{l d_0}$ spielt nicht nur für die Instabilität der Lösungen die Bedeutung der vorherrschenden Längenskala. Auch bei den durch die Instabilität entstehenden komplexen Musterbildungsprozessen im Laufe der Entnetzung tritt sie als kleinste auftretende Längenskala in den Mustern wieder auf. Sie entspricht dem geometrischen Mittel aus makroskopischer Diffusionslänge l und mikroskopischer Kapillarlänge d_0 .

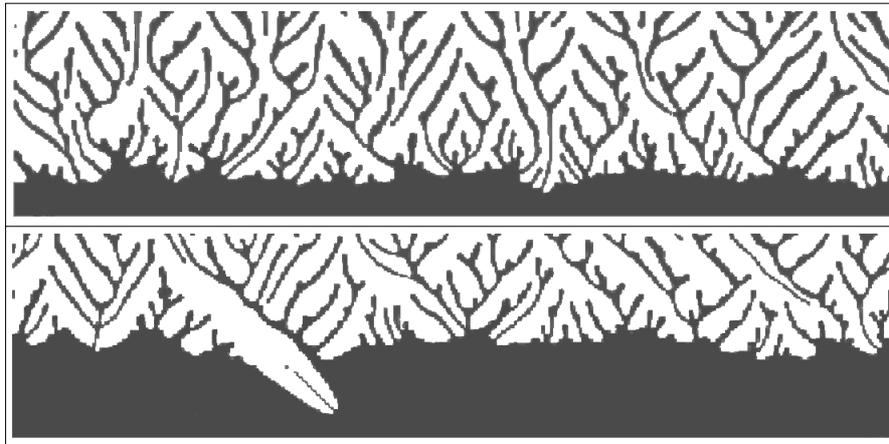


Abbildung 2.10: Reine Phasenfeldsimulation der Struktur einer Entnetzungsfront für diffusiv beschriebenes Kriechen. Dabei entspricht der dunkle Bereich dem sich zurückziehenden makroskopisch dicken Flüssigkeitsfilm. Im oberen Bild ist eine typische fraktale Seetang-Struktur zu erkennen. Im unteren Teil hat sich ein Doublon aus den Seetangstrukturen entwickelt. Da die Rückzugsgeschwindigkeit des Doublons die des Seetangs übertrifft, bleiben in diesem Fall asymptotisch nur Doublonen über.

Charakterisierung der Entnetzungsstrukturen

Durch die Instabilität der ebenen Entnetzungsfront kommt es zu verschiedenen Formen der Musterbildung, abhängig von der Stärke der treibenden Kraft Δ . Analog zum Kristallwachstum, erwartet man nur für eine nichtverschwindende Anisotropie ε der Entnetzungsrichtungen in ihrer Orientierung geordnete Strukturen wie Dendriten [20], die in den in der Natur vorkommenden Eiskristallen wohl ihr bekanntestes Beispiel gefunden haben. Da wir uns in dieser Arbeit auf ein isotropes Substrat beschränkt haben, kommt es bei den hier betrachteten Entnetzungsphänomenen nur zu räumlich nicht orientierten Mustern. Sie werden auch als „Seetang“-Strukturen bezeichnet (vgl. Abb. (2.10) und [16, 18, 21–23]). Für kleine treibende Kräfte Δ kommt es dabei zu vornehmlich fraktalem Wachstum der Front. Ursache sind kleine Fluktuationen, die beim Wachstumsprozess immer mehr verstärkt werden.

Für großes Δ findet ein Übergang von der sog. „fraktalen Seetang-Morphologie“ zur „kompakten Seetang-Morphologie“ statt. Für diesen Parameterbereich dominiert ein neuer, günstigerer Wachstumstyp, der als „Doublon“ bezeichnet wird. Unterhalb einer charakteristischen treibenden Kraft, die von der Stärke der (u.a. thermischen) Fluktuationen abhängt, sind auch Doublonen fraktal. Obwohl auch weiterhin transiente chaotische Wachstumsstrukturen auftreten, zeigen die Doublonen eine deutlich größere Wachstumsgeschwindigkeit, so dass sie nach kurzer Zeit das Frontwachstum dominieren.

Im entnetzenden Fall der sich zurückziehenden Front bestehen Doublonen aus einem Paar

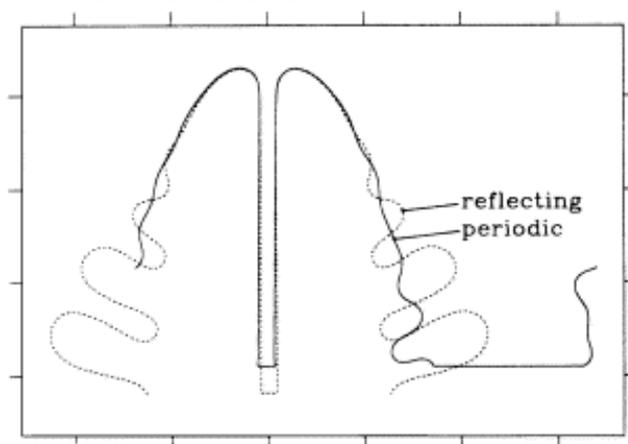


Abbildung 2.11: Struktur eines Doublons. Die zwei Finger und der dazwischen liegende Flüssigkeitskanal bilden ein kooperativ wachsendes Gebilde. Im Gegensatz zum Kristallwachstum aus einer unterkühlten Schmelze muss beim entnetzenden Film das Bild gedanklich invertiert werden: Beim ersteren Fall entspricht die erstarrte Phase dem durch die Kurve begrenzten unteren Teil der Abbildung, während im Fall der Entnetzung der makroskopische Flüssigkeitsfilm dem Gebiet über der Grenzkurve entspricht.

sich gegenseitig stabilisierender „Finger“ der „trockenen“ Phase, die in die entnetzende Flüssigkeit hineinragen. Sie werden durch einen dünnen Kanal der nassen Phase, d.h. des dicken Films, voneinander getrennt. Dieser Kanal bildet eine Symmetrieachse der Struktur. Hinter der Front zerfällt dieser auf Grund einer Rayleigh-Instabilität [24] zu Tropfen, die von der Entnetzungsfront auf dem Substrat zurückgelassen werden. Doublons lassen sich durch eine parabolische einhüllende Front mit Spitzenkrümmungsradius ρ_t charakterisieren.

Das stationäre Wachstum von Entnetzungsstrukturen wie den Doublons wird durch zwei Parameter charakterisiert, die sich aus zwei Selektionskriterien ergeben. Einer dieser Parameter ist das als Peclet-Zahl P bezeichnete dimensionslose Längenskalenverhältnis zwischen Spitzenradius ρ_t und der Diffusionslänge l [23]:

$$P = \frac{\rho_t}{l} = \frac{v \rho_t}{2D_{eff}}. \quad (2.14)$$

Es hängt über die sog. Ivantsov-Relation

$$\Delta = \sqrt{P\pi} e^P \operatorname{erfc}(\sqrt{P}) \approx \begin{cases} \sqrt{P\pi} & \text{für } \Delta \rightarrow 0 \\ 1 - \frac{1}{2P} & \text{für } \Delta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (2.15)$$

mit der Antriebskraft Δ der Entnetzung zusammen. Dies folgt aus der Erhaltungsbedingung für den Materialtransport in der Nähe der Front, unter Vernachlässigung des direkten diffusiven Austausches mit der Gasphase.

Der andere Parameter ist die dimensionslose Geschwindigkeit

$$\sigma = \frac{d_0 l}{\rho_t^2} = \frac{d_0 v}{2 D_{eff} P^2}. \quad (2.16)$$

Während die Ivantsov-Relation aus der Materialerhaltung folgt, konnte das Selektionskriterium für σ erst sehr spät und nur mit Hilfe numerischer Simulationen ermittelt werden [20]. Kommt es zur Ausbildung von Doublonen, so erfüllen diese immer die Selektionskriterien (2.15) und (2.16). Die Gleichungen bilden somit einen Satz notwendiger Bedingungen. Die Relationen (2.14)-(2.16) folgen aus der Analogie des Entnetzungs Vorganges zur diffusiven Strukturbildung, welche für sehr kleine Reynolds-Zahlen zu erwarten ist.

2.2.3 Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik durch die volle Navier-Stokes-Gleichung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde erläutert, wie durch Einführung der Lubrikations-Näherung für das Geschwindigkeitsprofil der Flüssigkeitsfilme die Zeitentwicklung des Films, bzw. die Dynamik der Phasenumwandlung zwischen den Filmphasen beschrieben werden kann. Die lubrikative Beschreibung beschränkt sich jedoch auf Entnetzungsprozesse mit kleinen Reynolds-Zahlen und damit auf laminare Strömungsprofile. Für dünne Flüssigkeitsfilme mit großer kinetischer Viskosität, deren Dynamik durch ein zähes Kriechen beschrieben werden kann, ist diese Näherung sicherlich gegeben. Entnetzungsphänomene sollten sich daher für kleine Reynolds-Zahlen gut durch Gleichung (2.7) bzw. (2.9) mit den entsprechenden Randbedingungen beschreiben lassen.

Bei Flüssigkeiten mit niedrigen kinetischen Viskositäten und bei dicken Filmen kann das Geschwindigkeitsprofil vom laminaren Verhalten abweichen. Daher muss zur vollständigen Beschreibung des Systems auf die (inkompressiblen) Navier-Stokes-Gleichungen zweier Flüssigkeiten mit dazwischen liegenden freien Grenzflächen zurückgegriffen werden:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \frac{1}{\rho} \vec{f} \quad (2.17)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (2.18)$$

Hierbei stellt \vec{v} das Geschwindigkeitsfeld, p das Druckfeld und \vec{f} ein externes lokales Kraftdichte-Feld dar. $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ bezeichnet die kinetische Viskosität und ρ die Dichte der Flüssigkeit. Der nichtlineare Term in Gleichung (2.17) kann zu starkem Abweichen von dem bisher angenommenen laminaren Strömungsverhalten der „Lubrikations“-Näherung führen.

Die physikalische Situation eines be- bzw. entnetzenden Films auf einem Substrat lässt sich in diesem Bild dadurch beschreiben, dass eine der Flüssigkeiten den Flüssigkeitsfilm auf

dem Substrat darstellt, während die andere die Gasphase über dem Film beschreibt. Obwohl beide Phasen durch die Navier-Stokes-Gleichung (2.17) beschrieben werden, wird die Phase im Kontakt zum Substrat im Folgenden nur noch als „Flüssigkeit“, die andere nur noch als „Gas“ bezeichnet. Da die auftretenden Geschwindigkeiten deutlich geringer als die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeit und Gas sind, können sowohl die Flüssigkeit als auch das Gas als inkompressibel betrachtet werden. Die Dichte und die kinematische Viskosität unterscheiden sich innerhalb der beiden Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu der zunächst intuitiven Annahme, dass die kinematische Viskosität des Gases geringer als die der Flüssigkeit ist, übersteigt diese wegen der geringen Dichte des Gases häufig die kinematische Viskosität der Flüssigkeit.

Die Kraftdichte \vec{f} kann im Prinzip durch ein beliebiges externes Kraftfeld (z.B. Gravitation) vorgegeben sein. Dabei spielen zusätzlich zu den kohäsiven Kräften zwischen den Flüssigkeitsmolekülen vor allem die durch das Substrat auf die Flüssigkeit wirkenden Van-der-Waals und polaren Kräfte eine Rolle (vgl. Abschnitt 2.1.2 und [2–5]). Jede Volumenkraft, die sich als Gradient eines Potentials darstellen lässt, wird innerhalb der einzelnen Flüssigkeitsbereiche nahezu instantan durch einen festen Druckgradienten kompensiert. Es kommt daher nur zu einer Umnormierung des effektiven Druckes, die nicht weiter zur Dynamik der Gleichung (2.17) beiträgt. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass es sich bei dem effektiven Kraftdichte-Feld des Substrates \vec{f}_s um ein rein auf die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit wirkendes Feld der Form

$$\vec{f}_s = \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) \vec{n}(\vec{n} \cdot \nabla \Psi_0(z)) \quad (2.19)$$

handelt. Es lässt sich aus einem Potential $\Psi_0(z)$, das sich nur in Richtung z orthogonal zum Substrat ändert, herleiten. Die Delta-Funktion garantiert dabei, dass das Kraftfeld nur noch an der Grenzfläche \vec{x}_{int} angreift. Durch die Projektion mit dem Normalenvektor \vec{n} wird dafür gesorgt, dass nur der normal zur Grenzfläche wirkende Anteil des Kraftfeldes miteinbezogen wird. Es ergibt sich ein nur von der lokalen Dicke des Films abhängender Kraftterm. Das Potential $\Psi_0(z)$ entspricht damit dem effektive Wechselwirkungspotential $\Psi_0(h(x, y))$ aus Abschnitt 2.1.2 bzw. Abschnitt 2.2.2. Dort wurde erläutert, wie die Form des Potentials die Be- bzw. Entnetzungs-Charakteristik des physikalischen Systems festlegt.

Zusätzlich zu dem Wechselwirkungspotential des Substrates wird durch die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit eine zusätzliche Kraft

$$\vec{f}_\gamma = \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) \vec{n} \gamma K \quad (2.20)$$

auf die Grenzfläche ausgeübt. In dieser Gleichung wird mit K die lokale Krümmung der Oberfläche bezeichnet. Für eine Kugeloberfläche ist K positiv. Die Delta-Funktion garantiert dabei erneut, dass die Kraft nur direkt an der Grenzfläche wirkt.

Die Summe der beiden Grenzflächenkräfte

$$\vec{f}_{tot} = \vec{f}_s + \vec{f}_\gamma \quad (2.21)$$

koppelt als Kraftfeld \vec{f} in die Navier-Stokes-Gleichung (2.17).

Werden noch die Randbedingungen am Substrat und im Unendlichen festgelegt, so ergibt sich aus (2.17) zusammen mit (2.21) ein geschlossenes vollständiges Gleichungssystem, das zur Beschreibung von Be- und Entnetzungsphänomenen geeignet ist. Das Gleichungssystem lässt sich jedoch wegen des nichtlinearen Termes und der komplexen Druck-Wechselwirkung in der Regel nur noch auf numerische Weise lösen. In diesem Zusammenhang stellt sich speziell die Frage, wie die bewegliche Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit numerisch auf klar definierte Weise gehandhabt werden kann. Zusätzlich ist die Festlegung von sinnvollen Randbedingungen der beteiligten Feldgrößen für eine numerische Lösung der Gleichung von essentieller Bedeutung. In Kap. 3 wird speziell auf die Fragestellungen einer numerischen Umsetzung eingegangen.

2.3 Experimentelle Beobachtungen

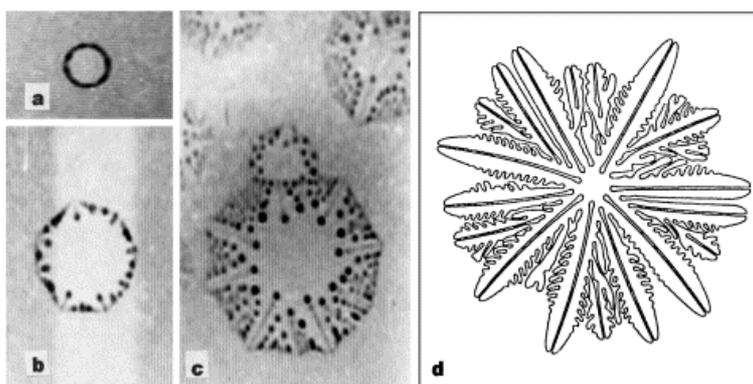


Abbildung 2.12: Entnetzung eines Glimmer-Substrates durch Wasser. Im anfänglichen Stadium a) kommt es zur Nukleation von trockenen Substratstellen. Die Umverteilung der Flüssigkeit in den sich ausbildenden Rand des „Loches“ ist deutlich als dunklerer Ring zu sehen. Abbildung b) und c) zeigen die zeitliche Entwicklung des Loches. Die einsetzende Entnetzungsinstabilität der Front führt zu „Doublon“-artigen Entnetzungsstrukturen. In d) wird zum Vergleich das Ergebnis einer reinen Phasenfeldsimulation zum zweidimensionalen Kristallwachstum präsentiert [14].

Zu den oben beschriebenen Phänomenen wie Be- und Entnetzung, partieller Benetzung und der Ausbildung von Entnetzungsstrukturen liegen experimentelle Beobachtungen in großer Zahl vor [4, 5, 9, 10, 25, 26]. Speziell zur partiellen Entnetzung wurden vor kurzer Zeit Experimente von besonderer Schönheit durchgeführt [13, 14]. Dazu wurden die Entnetzung eines Wasser-Films auf einem Glimmer-Substrat beobachtet. Die Flüssigkeit bildet hier typischerweise Filmdicken zwischen einigen nm und einigen μm aus. Nach der Nukleation bilden sich wachsende Löcher mit einem Flüssigkeitswulst aus (vgl. Abb. (2.12)).

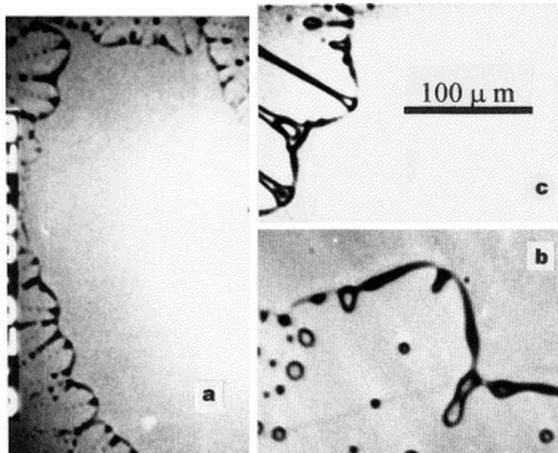


Abbildung 2.13:
Nahaufnahmen der Entnetzungsfront.
Das Zerfallen des zurückbleibenden
Flüssigkeitskanals in Tropfen wird in
b) sehr deutlich. Der Vergleich zur
Struktur eines isolierten Doublons ist
durch Abb. (2.11) gegeben. [14]

Zu späteren Zeiten der Entwicklung wird die Front um ein wachsendes Loch instabil, und es kommt abhängig von der treibenden Kraft Δ und der sich daraus einstellenden Entnetzungsgeschwindigkeit zur Ausbildung von verschiedenen, seetang-artigen Entnetzungsstrukturen. Besonders deutlich ist dabei das Auftreten von Doublonen-artigen Strukturen zu erkennen. Ähnliche Strukturbildungsprozesse wurden in den letzten Jahren auch bei diffusivem Transport gefunden [18, 21, 22]

Die in dem Kanal zwischen den Doublonenfingern zurückgelassene Flüssigkeit zerfällt im Endstadium der Entwicklung auf Grund der Rayleigh-Instabilität [24] zu Tropfen, die auf dem Substrat zurückbleiben (vgl. Abb. (2.13)).

Kapitel 3

Die Phasenfeldmethode in der Hydrodynamik

Die Dynamik von flüssigen Multiphasensystemen ist sowohl technisch als auch theoretisch von großem Interesse. Sie birgt eine Vielzahl verschiedenartiger Effekte. Die zugrundeliegende Navier-Stokes-Gleichung verhindert jedoch wegen ihrer Nichtlinearität und den freien Rändern der Phasen, sowie der langreichweitigen Wirkung des Druckfeldes weitgehend eine analytische Beschreibung. Erst durch die Entwicklung moderner Computer und dadurch möglich werdende numerische Simulationen wurde ein Zugang zur Beschreibung flüssiger Phasen-Mischungen eröffnet.

In diesem Kapitel wird ein von uns entwickelter neuartiger Ansatz vorgestellt, der die gewöhnliche Beschreibung eines hydrodynamischen Systems mit den Eigenschaften eines Phasenfeldes verbindet. Das Phasenfeld wird in der Beschreibung als eine Art Markierungs- oder Farbfeld der Flüssigkeitsphasen verstanden. Durch seine Verwendung ergibt sich auf natürliche Weise die Möglichkeit, freie Grenzflächen zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsphasen zu erfassen. Während reine Phasen konstante Phasenfeldwerte fester „Farbe“ annehmen, werden die vorhandenen freien Grenzflächen durch einen ausgeschmierten Übergang fester Breite zwischen den Regionen reiner Phasen beschrieben. Durch die feste Grenzflächenbreite wird eine neue mesoskopische Längenskala in das System eingeführt. Sie muss als numerisch eingeführte Längenskala klein gegenüber den im System vorhandenen makroskopischen Längenskalen sein. Dies gilt insbesondere, da durch die Navier-Stokes-Gleichungen nur makroskopische Phänomene korrekt beschrieben werden können. Grundsätzlich kann man die Breite des Übergangsbereichs auch mit der physikalischen Übergangszone identifizieren, die im Allgemeinen einige Atomlängen beträgt. Im Folgenden wird aber von dieser Möglichkeit kein Gebrauch gemacht.

Die Kopplung des Phasenfeldes an die Navier-Stokes-Gleichung wird über eine Advektionsgleichung vermittelt. Der Mittransport des Phasenfeldes durch das lokale Geschwindigkeitsfeld beschreibt auf diese Weise die Bewegung der freien Grenzflächen zwischen den

Bereichen reiner Phase. Die Erhaltung eines sauberen Phasenfeld- bzw. Grenzflächenprofils wird dabei durch eine zusätzliche, dem Phasenfeld zugeordnete eigene Dynamik garantiert.

Die Rückkopplung des Phasenfeldes in die Navier-Stokes-Gleichung wird durch die Berechnung von Grenzflächenkräften, die als Kräfte in die Navier-Stokes-Gleichung eingehen, vermittelt. Mit dieser Methode können problemlos auch externe Volumen- bzw. Grenzflächenkräfte angebracht werden.

Eine neue Variation des Phasenfeldalgorithmus erlaubt innerhalb des hier entwickelten Modells zusätzlich eine freie Wahl der Oberflächenspannung der Grenzflächen. Sie ist nicht wie bei vergleichbaren Modellen [27] durch die Wahl der Phasenfeldparameter schon eindeutig festgelegt. Diese Möglichkeit ergibt sich durch die Zerlegung der Grenzflächendynamik in normale und tangentiale Anteile. Die Dynamik normal zur Grenzfläche sorgt hierbei für die Ausbildung eines klar definierten Grenzflächenprofils, dessen Breite eindeutig durch die Phasenfeldparameter festgelegt ist. Die tangential zur Grenzfläche wirkende Oberflächenspannung kann prinzipiell frei gewählt oder sogar vollständig ausgeschaltet werden. Das so entwickelte Modell erlaubt es, statt einer streng erhaltenden Dynamik mit Ableitungen vierter Ordnung eine „quasi“-erhaltende Dynamik zweiter Ordnung zu verwenden, die numerisch wesentlich schneller läuft. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Methoden entwickelt, um die numerisch vorhandenen Restoberflächenspannung weitgehend zu reduzieren.

Im Bezug auf das in dieser Arbeit untersuchte physikalische Problem der Be- und Entnetzung wird der transversale Anteil der intrinsischen Phasenfeld-Oberflächenspannung unterdrückt. Die „hydrodynamische“ Oberflächenspannung wird nachträglich als krümmungsabhängige Grenzflächenkraft angebracht.

Ein wesentlicher Vorteil der von uns als diffuses Grenzflächenmodell angesetzten Beschreibung besteht in der natürlichen Stabilisierung der Advektionsgleichung durch die Phasenfelddynamik. In verschiedenen anderen Modellen muss eine vergleichbare Ausschmierung der Grenzflächen als numerisch unvermeidbares Nebenprodukt künstlich eingeführt werden [28, 29]. Innerhalb des von uns entwickelten Modells folgt diese Verbreiterung der Grenzflächen ganz natürlich direkt aus den zugrundeliegenden Gleichungen. Diese Ausschmierung wirkt nicht nur im Rahmen der Advektion, sondern auch bei der Berechnung der Grenzflächenkräfte, vereinfachend [29].

Zusätzlich dazu erlaubt die durch die Struktur des Modells gegebene Kopplung von Phasenfeld und hydrodynamischem Feld eine einfache Implementierung von Reaktions-Diffusions-Dynamiken mit hydrodynamischer Advektion. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell wurde in diesem Zusammenhang schon zur Untersuchung eines Rieselfilms im Gegenstrom zu einer reaktiven Gaskomponente eingesetzt ([30], vgl. Abschnitt 4.4).

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die numerische Behandlung der Navier-Stokes-Gleichungen durch ein einfaches „Marker-And-Cell“ Verfahren beschrieben.

Der zweite Abschnitt geht detailliert auf die hier entwickelte modifizierte Version des Phasenfeldalgorithmus ein. Nach dem Vergleich mit alternativen in der Hydrodynamik verwendeten Grenzflächenmodellen und der Beschreibung der zugrundeliegenden Dynamik, wird auf die Entkopplung der Oberflächenspannung durch Zerlegung der Phasenfelddynamik in tangential und normale Anteile eingegangen. Zur Unterdrückung der auf Grund endlicher Diskretisierung noch vorhandenen Restoberflächenspannung wird ein Cutoff-Parameter eingeführt, durch den eine „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes trotz der von uns bevorzugten Relaxationsdynamik garantiert werden kann.

Im dritten Abschnitt wird die Kopplung zwischen der Navier-Stokes-Gleichung und der Phasenfeldgleichung durch die Berechnung von Grenzflächenkräften und die Advektion des Phasenfeldes diskutiert. Zusätzlich wird die Ankopplung externer Kraftfelder wie das in Kap. 2 diskutierte effektive Grenzflächenpotential erläutert. Die im ersten und zweiten Abschnitt entwickelten Modelle werden durch diese Kopplung zusammengeführt und bilden zusammen ein geschlossenes Modell zur Simulation eines zwei-komponentigen hydrodynamischen Systems. Dabei wird der vollständige, nichtlineare Gleichungssatz der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichung verwendet.

Im abschließenden Abschnitt wird auf spezifische Probleme des Modells bei der Simulation extrem großer Systeme eingegangen. Durch die in solchen Fällen zwangsläufig notwendige Minimierung der Grenzflächenbreite bzw. durch die sehr grobe Diskretisierung kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung der Phasenfelderhaltung. Eine dem bisherigen Modell folgende Erhöhung des Phasenfeld-Cutoffs führt jedoch in Kombination mit dem ebenfalls verschlechterten Advektionsverhalten zu einer Zerstörung der Grenzflächenprofile. Erst eine Modifizierung des Modells unter Vermeidung eines Cutoff-Parameters führt zur Wiederherstellung der Phasenfelderhaltung. Die Modifizierung besteht im Wesentlichen aus einer Anpassung des Phasenfeldpotentials und einer Wiederherstellung der Translationsinvarianz durch eine Verschiebung der Phasenfelddynamik auf ein randomisiertes Gitter. Die Randomisierung des Gitters verhindert weitgehend die negativen Effekte, die auf der groben Diskretisierung basieren.

3.1 Die Implementierung der Navier-Stokes-Gleichung

Die makroskopische Dynamik eines strömenden flüssigen oder gasförmigen Mediums wird durch die inkompressible Navier-Stokes-Gleichung

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \frac{1}{\rho} \vec{f} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.2)$$

zusammen mit der Kontinuitätsgleichung einer inkompressiblen Flüssigkeit beschrieben. Die Gleichung beinhaltet dissipative Energieverluste zwischen den unterschiedlich schnell strömenden Flüssigkeitsschichten.

Im Gegensatz zur linearen Diffusionsgleichung enthält die Navier-Stokes-Gleichung zusätzlich zum Laplace-Operator noch den nichtlinearen Term $(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}$. Erschwerend kommen die im inkompressiblen Fall vorhandenen langreichweitigen Auswirkungen des Druckfeldes hinzu. Daher existieren im Unterschied zur ersteren nur sehr wenige analytische Lösungen, die sich zusätzlich auf sehr einfache Problemstellungen beschränken. Wegen der Nichtlinearität der Bewegungsgleichungen ist man zur Bestimmung nichttrivialer Lösungen auf numerische Lösungsverfahren angewiesen.

3.1.1 Das Marker-And-Cell Röhrenmodell

Die Grundlage unseres Algorithmus bildet ein Marker-And-Cell (MAC) Differenzenverfahren. Es wurde von F.H. Harlow und J.E. Welch vorgestellt und gehört auch heute noch zu den leistungsfähigsten Algorithmen zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen [31]. Dabei wird das Flüssigkeitsvolumen in Zellen unterteilt, die durch ihre Wände Flüssigkeit mit den Nachbarzellen austauschen können (vgl. Abb. (3.1)). Die Strömung der Flüssigkeit innerhalb der Seitenfläche einer solchen Zelle wird über die gesamte Fläche als konstant angenommen. Die Ortsauflösung der Geschwindigkeit ist daher auf die Zellendimension beschränkt. Die Geschwindigkeiten durch die Grenzfläche entsprechen den Projektionen des Geschwindigkeitsvektors \vec{v} auf die jeweilige Normalenrichtung in x , y und z Richtung, d.h. sie entsprechen den Komponenten von \vec{v} . Im Folgenden werden sie aus Gründen der Übersichtlichkeit mit u , v und w mit der üblichen Reihenfolge bezeichnet. Wegen ihrer anschaulichen Bedeutung müssen die Komponenten der Geschwindigkeit konsequenterweise

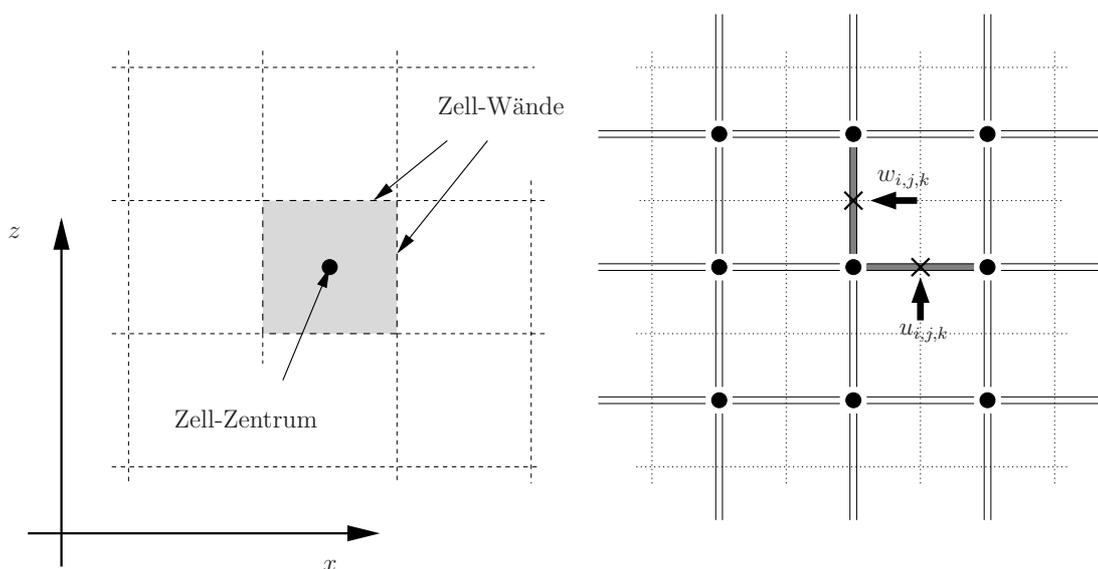


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Marker-And-Cell-Röhrenmodells

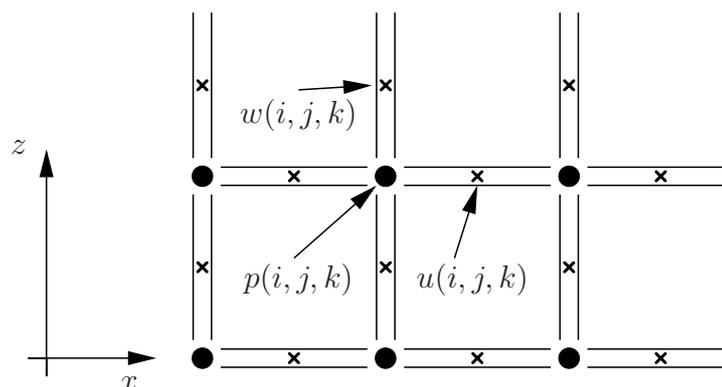


Abbildung 3.2: Darstellung der unteren linken Ecke des definierten Röhrengitters. Die Geschwindigkeiten, dargestellt durch Röhren mit Kreuzen als Zentrum, sind asymmetrisch zum Zellmittelpunkt, dargestellt durch schwarze Punkte, definiert. Für eine spezielle Zelle (i, j, k) bilden die Stützstellen von Geschwindigkeiten und Druck zusammen ein positiv orientiertes Dreiein.

nicht im Zellmittelpunkt, sondern auf den jeweiligen Wänden zwischen den Zellmittelpunkten definiert werden. Dieses Bild ist analog zu einem Netzwerk aus Röhren, das zwischen den Zell-Zentren verläuft (vgl. Abb. (3.1) b)). Der Flüssigkeitsfluss ist in dieser Darstellung rein auf die Röhren beschränkt.

Die zur Zelle mit den Koordinaten (i, j, k) gehörenden Geschwindigkeitskomponenten sind im Bezug auf den Koordinatenursprung von den Zellmittelpunkten nach außen definiert (vgl. Abb. (3.2)). So befindet sich z.B. die v_y Komponente der Geschwindigkeit formal auf der Position $(i, j + \frac{1}{2}, k)$. Dementsprechend befinden sich die Stützstellen des im Zellmittelpunkt definierten Druckes und die Stützstellen der Geschwindigkeitskomponenten, die auf den voneinander verschiedenen Zell-Wänden definiert sind, alle an verschiedenen Positionen. Auf diese Asymmetrie muss speziell bei der folgenden Diskretisierung und der Festlegung der Randbedingungen geachtet werden.

Skalare Feldgrößen wie z.B. der Druck p werden im Zentrum der jeweiligen Zelle definiert. Mit Hilfe dieser Diskretisierung ist es nun möglich, die Navier-Stokes-Gleichung numerisch zu lösen. Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in der Erfüllung der Kontinuitätsgleichung zu jedem Zeitschritt n . Dies wird bei einer einfachen Vorwärtsdifferenz der Zeitableitung aus (3.1) deutlich:

$$\frac{\vec{v}^{n+1} - \vec{v}^n}{\Delta t} = -(\vec{v}^n \cdot \nabla)\vec{v}^n - \frac{1}{\rho}\nabla p^n + \nu\Delta\vec{v}^n + \frac{1}{\rho}\vec{f}^n \quad (3.3)$$

mit $\vec{v}^n = \vec{v}(\vec{r}, t)$ und $\vec{v}^{n+1} = \vec{v}(\vec{r}, t + \Delta t)$. Bei vorgegebenen Feldern \vec{v}^n, p^n und \vec{f}^n zum Zeitpunkt n können daraus sofort die Geschwindigkeiten bzw. die Kontinuitätsgleichung zum Zeitpunkt $n + 1$ bestimmt werden. Da jedoch selbst bei $\nabla \cdot \vec{v}^n = 0$ nicht die Divergenzfreiheit $\nabla \cdot \vec{v}^{n+1} = 0$ gegeben ist, ist ein explizites Verfahren zur Berechnung der neuen Geschwindigkeiten nicht möglich. Statt dessen wählt man daher für die zeitliche

Diskretisierung die Form:

$$\frac{\vec{v}^{n+1} - \vec{v}^n}{\Delta t} = -(\vec{v}^n \cdot \nabla)\vec{v}^n - \frac{1}{\rho}\nabla p^{n+1} + \nu\Delta\vec{v}^n + \frac{1}{\rho}\vec{f}^n \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{v}^{n+1} = 0 \quad (3.5)$$

mit Druck p^{n+1} und Divergenzfreiheit (3.5) zum Zeitpunkt $n + 1$.

Bevor aus (3.4) die Geschwindigkeit \vec{v}^{n+1} berechnet werden kann, muss zunächst die Druckverteilung p^{n+1} selbstkonsistent zum neuen Zeitpunkt ermittelt werden. Eine entsprechende Bestimmungsgleichung erhält man durch Anwendung des Divergenzoperators $\nabla \cdot$ auf Gleichung (3.4). Da gerade zum Zeitpunkt $n + 1$ die Divergenzfreiheit (3.5) gefordert wurde, erhält man eine Poisson-Gleichung für den Druck p^{n+1} zum Zeitpunkt $n + 1$

$$\Delta p^{n+1} = q^n \quad (3.6)$$

mit Quellterm q^n als Funktion der Felder \vec{v}^n und \vec{f}^n zum Zeitpunkt n . Aus (3.6) und (3.4) ist prinzipiell eine selbstkonsistente Berechnung des Druckes und der Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $n+1$ mit zusätzlicher Einbeziehung der Divergenzfreiheit (3.5) möglich. Eine zusätzliche Schwierigkeit besteht hierbei in den notwendigen Randbedingungen des Druckfeldes, die aus der Navier-Stokes-Gleichung physikalisch nur als Gradienten-Bedingung am Rand definiert ist [32].

Es stellt sich jedoch heraus, dass das gleichzeitige Berechnen von Geschwindigkeiten und Druck durch ein iteratives Verfahren der Art

$$\frac{\vec{v}^{n+1,k+1} - \vec{v}^n}{\Delta t} = -(\vec{v}^n \cdot \nabla)\vec{v}^n - \frac{1}{\rho}\nabla p^{n+1,k} + \nu\Delta\vec{v}^n + \frac{1}{\rho}\vec{f}^n \quad (3.7)$$

$$p^{n+1,k+1} = p^{n+1,k} - \lambda\nabla \cdot \vec{v}^{n+1,k+1} \quad (3.8)$$

mit $k \geq 0$ und Druck-Startwert $p^{n+1,0} = p^n$ ein wesentlich schnelleres und effektiveres numerisches Verfahren ergibt. Die so erhaltene Lösung entspricht der vorherigen Behandlung des Druckes. Dies wird durch die Anwendung des Divergenzoperators auf (3.7) mit nachträglichem Einsetzen von (3.8) leicht einsichtig. Für den Druck ergibt sich daraus eine Diffusionsgleichung mit gleichem Quellterm q^n wie in (3.6). Er stellt somit eine Lösung der oben beschriebenen Poisson-Gleichung dar. Der Parameter λ spielt hierbei die Rolle eines iterativen Zeitschrittes für die selbstkonsistente Druckanpassung, die für eine schnelle Relaxation maximal groß gewählt werden muss.

In der tatsächlichen numerischen Simulation wird innerhalb dieser Druck-Geschwindigkeits-Iteration statt (3.7) nur die Differenz

$$\vec{v}^{n+1,k+2} - \vec{v}^{n+1,k+1} = \Delta t \nabla (p^{n+1,k+1} - p^{n+1,k}) \quad (3.9)$$

zu den vorherigen Iterationsschritten addiert, da eine wiederholte vollständige Berechnung der Navier-Stokes-Gleichung (3.7) numerisch zu zeitaufwendig ist. Gleichung (3.7) wird nur noch für $k = 0$ berechnet, die weitere Iteration erfolgt mit Hilfe von (3.8) und (3.9).

Diese simultane Iteration von Druck und Geschwindigkeitsfeld wird auch als „artificial compressibility method“ bezeichnet, da sie formal aus der Navier-Stokes-Gleichung und der Kontinuitätsgleichung einer kompressiblen Flüssigkeit mit der Zustandsgleichung $p = \lambda\rho$ hergeleitet werden kann [33].

Die hier gewählte Kombination aus MAC und „artificial compressibility“-Methode ist besonders deshalb von Vorteil, da die Wahl der Stützstellen für die Geschwindigkeitskomponenten und den Druck keine Druckrandbedingung erfordert. Auf die jeweils zu wählenden Geschwindigkeitsrandbedingungen wird im nächsten Abschnitt noch detaillierter eingegangen.

Wir wollen nun kurz auf die tatsächliche Diskretisierung eingehen. Dazu betrachten wir beispielhaft mit u die v_x -Komponente der Geschwindigkeit.

Sie ist auf der rechten Randfläche der Zelle, d.h. formal an der Position $(i+\frac{1}{2}, j, k)$ definiert (vgl. Abb. (3.1)). Gleichung (3.7) nimmt dann die Form

$$u^{n+1,1} = u^n + \Delta t \left[- \underbrace{(\vec{v}^n \cdot \nabla)u^n}_{\textcircled{1}} - \underbrace{\frac{1}{\rho} \nabla_x p^{n+1,1}}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\nu \Delta u^n}_{\textcircled{3}} + \underbrace{\frac{1}{\rho} f_x^n}_{\textcircled{4}} \right] \quad (3.10)$$

an. Gradienten und zweite Ableitungen werden bei der Diskretisierung durch ein zentrales Differenzen-Schema realisiert. Die Diskretisierung des ersten Termes $\textcircled{1}$ wird numerisch stark vereinfacht, wenn er mit Hilfe der bei einer inkompressiblen Flüssigkeit geltenden Vektoridentität $(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v} = \nabla \cdot (\vec{v}\vec{v})$ auf die Form

$$\textcircled{1} = -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} \quad (3.11)$$

gebracht wird. Die in (3.11) vorkommenden Gradiententermen erfordern bei der Bildung von zentralen Differenzen die Geschwindigkeitsfelder an Positionen, die nicht durch Stützstellen vorgegeben sind. Daher ist eine lineare Interpolation der Felder durch die Werte an den benachbarten Stützwerte notwendig. Diese Interpolation ist für die Terme $\textcircled{2}$ und $\textcircled{4}$ nicht notwendig, da die Druck-Stützstellen gerade den richtigen Abstand für zentrale Differenzen haben, und die Kraftkomponenten wegen ihrer Rolle in den Navier-Stokes-Gleichungen gerade auf den Stützstellen der jeweiligen Geschwindigkeit definiert werden. Auch bei Term $\textcircled{3}$ kann durch die übliche Diskretisierung zentraler Differenzen auf die Interpolation verzichtet werden.

Die durch diese Diskretisierung erreichte Genauigkeit ist trotz der Interpolation von zweiter Ordnung bzgl. der Ortskoordinate und von erster Ordnung bzgl. der Zeit [32], solange man sich eine halbe Zellenbreite vom Rand des Strömungsgebietes befindet. Nahe am Rand wird diese Genauigkeit durch die verwendete Art der linearen Interpolation zur Festlegung der Randbedingung beeinträchtigt.

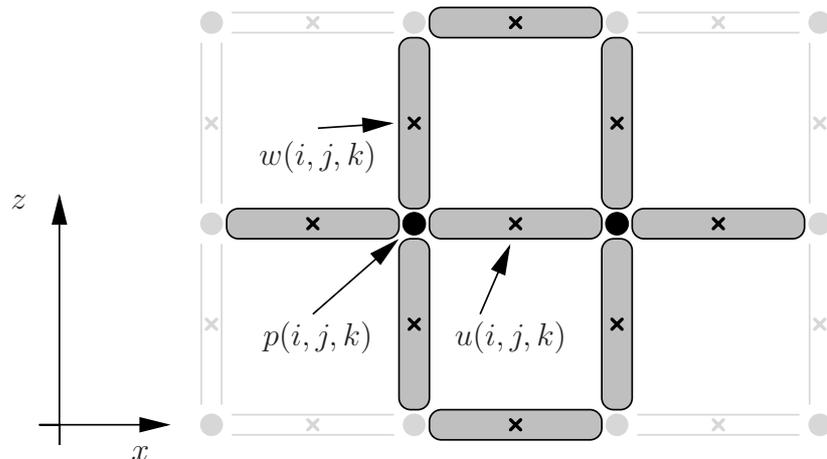


Abbildung 3.3: Darstellung der diskretisierten Form der Navier-Stokes-Gleichung. Es werden die benötigten Druck und Geschwindigkeitswerte zur Berechnung der u -Komponente an der Position (i, j, k) dargestellt. Horizontale Ovale stellen u -Stützstellen, vertikale w -Stützstellen dar. Die schwarzen Punkte symbolisieren die beteiligten Druck-Punkte.

3.1.2 Systembegrenzende Randbedingungen

Da zu einer eindeutigen Beschreibung des physikalischen Systems auch die Festlegung von Randbedingungen erforderlich ist, wird die numerische Definition der Felder im Folgenden näher erläutert. Dabei wird der Bereich des Gitters, der die physikalischen Prozesse beschreibt als „physikalischer Bereich“ bezeichnet, während die für die numerische Behandlung der Randbedingungen notwendigen zusätzlichen Gitterpunkte als Randbereich bezeichnet werden.

Die im vorigen Abschnitt eingeführte Art der Diskretisierung benötigt zu jeder Berechnung eines Geschwindigkeitswertes eine Anzahl von benachbarten Stützstellen. Zur Berechnung der Komponente u werden die benötigten Stützstellen in Abb. (3.3) graphisch illustriert. Dabei symbolisieren die horizontalen Ovale die Stützstellen der u -Komponente, während die vertikalen die Stützstellen der w -Komponente bezeichnen. Die beteiligten v -Komponenten im dreidimensionalen Fall sind durch eine entsprechende Konstruktion (entsprechend einer Drehung um die Längsachse) gegeben. Die schwarzen Punkte symbolisieren die in den Zellmittelpunkten liegenden Druck-Stützstellen. Analoge Darstellungen ergeben sich für die Diskretisierung der v und w -Komponenten durch Drehung von Abb. (3.3) (vgl. Abb. (C.1)).

Anhand dieser Konstruktion ist schnell ersichtlich, wieviele zusätzliche Stützstellen bei der numerischen Behandlung der Randbedingungen zusätzlich über das physikalische System hinaus definiert werden müssen. Eine sehr flexible Möglichkeit dies zu tun bietet sich, wenn der physikalisch sinnvolle Bereich gerade durch die Mitte der Rand-Nachbarzelle verläuft. Der numerische Randbereich entspricht dann einem anderthalb Zellen breiten

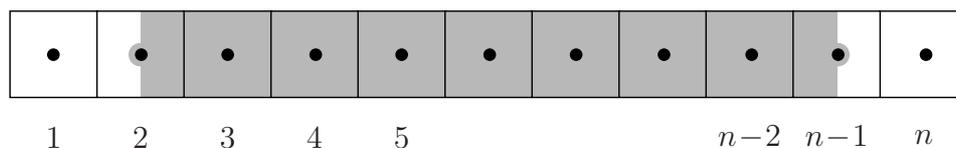


Abbildung 3.4: Eindimensionale Darstellung der numerischen Rand-Definition. Der graue Bereich stellt den physikalisch sinnvollen Bereich des numerisch definierten Gitters dar. Eine zweidimensionale Darstellung wird in Anhang C präsentiert.

Randstreifen um den physikalischen Bereich herum (vgl. Abb. (3.4)). Die Zellmittelpunkte und die auf dem Rand definierten Geschwindigkeits-Komponenten des halbierten Streifens werden hierbei zum physikalisch sinnvoll definierten Bereich gezählt.

Wir diskutieren nun die Randbedingungen der verschiedenen Felder. Durch die geschickte Wahl der Stützpunkte der Geschwindigkeitsfelder ist die Wahl einer Randbedingung für das Druckfeld überflüssig geworden (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dies wird aus Abb. (3.3) deutlich, da zur Berechnung keine Druckpunkte außerhalb des physikalisch sinnvollen Bereiches verlangt werden. Zusätzlich kommen bei der anschließenden selbstkonsistenten Druckanpassung (3.8) nur lokale Druckbeiträge vor, so dass auch hier der Randbereich nicht erforderlich ist. Dieses Wegfallen der Druckrandbedingungen ist sehr vorteilhaft, da man sich einerseits auf reine Geschwindigkeitsrandbedingungen beschränken kann, und andererseits die Druckrandbedingungen physikalisch nicht wirklich klar definiert wären. Durch Multiplikation der Navier-Stokes-Gleichung mit der Randnormalen \vec{n} erhält man formal lediglich eine Randbedingung für den Druckgradienten normal zum Rand des Strömungsgebietes. Sie ist in der Handhabung nicht ganz einfach und definiert den Druck nur bis auf eine additive Konstante.

Im Gegensatz dazu erfordert die Diskretisierung der Geschwindigkeit die Festlegung von entsprechenden Randbedingungen an die jeweiligen Komponenten. Man unterscheidet dabei zwischen der Normalkomponente \vec{v}_n und den Tangentialkomponenten \vec{v}_t bezüglich der jeweiligen Wand. Übliche Randbedingungen sind:

- 1) Periodische Randbedingung
- 2) Feste Wand mit haftenden Randbedingungen
- 3) Feste Wand ohne Reibung
- 4) Komplet durchlässige Wand

Im ersten Fall 1) werden alle Komponenten gleichberechtigt auf die übliche Weise periodisch fortgesetzt. Prinzipiell könnte hier auf eine der Zellen im Randbereich verzichtet werden, aus Übersichtsgründen wurde jedoch auf diese geringe Effektivitätsverbesserung verzichtet. Randbedingung 2) entspricht einer nicht durchlässigen Wand, an deren Oberfläche die

Flüssigkeit haftet. Dieser Fall entspricht z.B. dem von uns betrachteten Substrat, an dem die Flüssigkeit durch kohäsive Reibung haftet. Numerisch werden die Tangentialkomponenten, die auf dem Rand definiert sind, zu Null gesetzt. Für die Normalkomponente wird die im Rand definierte Stützstelle so gewählt, dass eine lineare Interpolation auf die Grenzfläche Null ergibt. Der dritte Fall entspricht einer nicht durchlässigen Wand mit verschwindender Reibung der Tangentialkomponenten. Sie wird hier durch einen verschwindenden Gradienten in Normalenrichtung realisiert. Dabei werden die Geschwindigkeitswerte der tangentialen Komponenten in den Rand hinein gespiegelt. Die Normalkomponente verschwindet analog zu 2). Physikalisch wird diese Spiegelrandbedingung durch vorhandene Symmetrien verursacht. Der Fall 4) der komplett durchlässigen Wand kann analog zu den Spiegelrandbedingungen 3) unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung realisiert werden. Dies läuft effektiv auf eine Fixierung des Druckes am Rande hinaus (vgl. (3.8)).

Die numerische Unterscheidung zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten und die Handhabung der dazwischen liegenden frei beweglichen Grenzflächen wird im Abschnitt 3.2 ausführlich erläutert.

3.1.3 Die numerische Stabilität der hydrodynamischen Gleichungen

Da die numerische Diskretisierung einer Differentialgleichung noch lange nicht auch die numerische Stabilität der Behandlung garantiert, muss die von uns verwendete Version der diskreten Navier-Stokes-Gleichung einer Von-Neumann-Stabilitätsanalyse unterzogen werden.

Strenggenommen ist diese Stabilitätsanalyse nach Neumann nur unter eingeschränkten Bedingungen (Linearität und Periodizität) gültig. In der Praxis liefert diese Analyse auch für Differentialgleichungen die nicht diesen Einschränkungen genügen wichtige Richtlinien für die numerische Stabilität. In vielen Fällen kann sie durch lokale Bedingungen die notwendige Stabilität garantieren.

Eine Stabilitätsanalyse der Navier-Stokes-Gleichung (3.7) ergibt für die Wahl des Δt zwei notwendige Stabilitätskriterien. Die erste Bedingung

$$\Delta t \leq \frac{1}{2\nu} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right]^{-1} \quad (3.12)$$

ergibt sich aus dem Grenzfall $v \ll 1$ der diffusiven Strömung. Sie ist zeitunabhängig und kann bei der anfänglichen Initialisierung festgelegt werden. Das zweite Stabilitätskriterium wird aus einer Stabilitätsanalyse der Flüssigkeitsadvektion gewonnen:

$$\Delta t \leq \frac{4\nu}{(|u| + |v| + |w|)^2}. \quad (3.13)$$

Es handelt sich bei (3.13) um ein lokales Stabilitätskriterium, welches kontinuierlich zur Laufzeit der Simulation überprüft werden muss.

Die Stabilitätsanalyse der iterativen Druckanpassung nach Gleichung (3.8) liefert die zur Stabilität notwendige Bedingung

$$\lambda \leq \frac{1}{4 \Delta t} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right]^{-1}. \quad (3.14)$$

Im Gegensatz zur Stabilitätsbedingung für Δt ist Bedingung (3.14) zeitlich unveränderlich und kann bei der Systeminitialisierung einmalig festgelegt werden. Die erwünschte optimale Konvergenzgeschwindigkeit ergibt sich für ein λ nahe dem Maximalwert.

3.2 Das Phasenfeldmodell

Im vorangehenden Abschnitt wurde auf die numerische Behandlung der Navier-Stokes-Gleichungen eingegangen. Die eigentliche Schwierigkeit der Behandlung liegt jedoch nicht in der Berechnung der Geschwindigkeitsfelder aus den vorhandenen Kraftfeldern, sondern in der Unterscheidung zwischen den beiden zu simulierenden Phasen mit jeweils verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Dabei kann es sich sowohl um eine Flüssigkeits-Gas-Mischung als auch um die Mischung zweier verschiedener Flüssigkeiten handeln. In beiden Fällen muss die Dynamik beider Phasen jedoch durch die Navier-Stokes-Gleichung gegeben sein. Im Fall der von uns hauptsächlich betrachteten Be- und Entnetzung entspricht diese Unterscheidung der Unterscheidung zwischen den Substrat-benetzenden Flüssigkeitsphasen und der darüber befindlichen Gasphase.

Die numerische Behandlung zweier Flüssigkeiten mit frei beweglichen Rändern stellt auch heute noch eine Herausforderung dar. Speziell die Erfassung der Grenzflächen, ihre topologischen Veränderungen in drei Dimensionen und das Verhalten der Numerik bei großen Reynolds-Zahlen stellt viele numerische Methoden vor große Probleme. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, bei der Lösung der Topologie-Probleme die Übersichtlichkeit des numerischen Codes zu erhalten.

Wenn im weiteren Verlauf der Untersuchung zwischen „Gas“ und „Flüssigkeit“ unterschieden wird, so ist damit die Unterscheidung zwischen den beiden betrachteten hydrodynamischen Phasen mit jeweils unterschiedlichen Materialparametern gemeint. Im Unterschied zu verschiedenen anderen Untersuchungen, in denen das Gas keinen Beitrag zur Dynamik leistet und einer Art Vakuum entspricht, wird von uns auch das Gas durch die volle Navier-Stokes-Gleichung beschrieben. Da die hier erreichten Geschwindigkeiten klein gegen die Schallgeschwindigkeit sind, kann dabei auch das Gas als inkompressibel behandelt werden.

Im folgenden Abschnitt wird nach einem kurzen Vergleich der gängigen Verfahren detailliert auf die von uns entwickelte modifizierte Version der Phasenfeldmethode eingegangen.

3.2.1 Modellansätze im Vergleich

An der hohen Anzahl der verschiedenartigen Modelle für hydrodynamisch beschriebene Systeme kann abgelesen werden, welche Schwierigkeiten bei der numerischen Beschreibung von Flüssigkeiten mit freien Rändern entstehen. Auch heute ist noch keine vollkommen befriedigende Lösung dieser Problematik gefunden worden.

Lösungsansätze reichen von der Einführen von sog. „Marker“-Partikeln, die durch die Flüssigkeitsbewegung mitgeschwemmt werden [31] und so die Strömung und die Grenzfläche sichtbar machen, über eine explizite Mitführung der Grenzfläche durch Finite-Elemente-Methoden [34, 35] bis hin zur Monte-Carlo-Simulation von Flüssigkeitsteilchen [36]. Modelle wie Monte-Carlo oder sog. „Gitter-Boltzmann“-Simulationen [37, 38] rekonstruieren die makroskopische Dynamik aus einer mikroskopischen Kollisionsdynamik von Teilchen. Bei den Methoden, die eher den kontinuierlichen Charakter der Materie berücksichtigen, unterscheidet man grob zwischen „moving boundary“-Methoden [34, 35], „surface tracking“- und „volume tracking“-Methoden [28, 34], „level set“-Methoden [39] und Phasenfeldmethoden [27, 40, 41]. Jede dieser Methoden hat innerhalb gewisser physikalischer Problembereiche ihre jeweiligen Vor- und Nachteile.

Grenzflächenbeschreibung durch „sharp“- und „diffuse“-Grenzflächenmodelle

Die numerische Schwierigkeit, und damit einer der Hauptunterschiede der verschiedenen Verfahren, liegt in der Behandlung der freien Grenzflächen zwischen den Flüssigkeiten. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten „sharp interface“- und „diffuse interface“-Modellen. Bei den „sharp interface“-Modellen wird die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten als scharfe Sprungfläche verstanden, an der Materialparameter wie Dichte oder Viskosität beim Überschreiten der Grenzfläche diskontinuierlich ihre Werte ändern.

Im Gegensatz dazu gehen „diffuse interface“-Modelle von einer räumlich ausgeschmierten aber dünnen Grenzfläche aus, in der die Materialeigenschaften kontinuierlich zwischen den reinen Flüssigkeitswerten variieren.

In „sharp interface“-Modellen kann die scharfe Grenzfläche entweder direkt oder indirekt dargestellt werden. Direkte Verfahren verwenden eine direkte Parametrisierung der Grenzfläche, wie sie z.B. durch Finite-Elemente-Methoden gegeben ist. Bei einer indirekten Darstellung wird das Raumgebiet, das eine der beiden Flüssigkeiten einnimmt, durch eine charakteristische Volumen- oder „Farb“-Funktion dargestellt. Während die Funktion innerhalb der Flüssigkeitsvolumina den konstanten Volumenanteil einer der Flüssigkeiten beschreibt, springt sie an der Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten diskontinuierlich auf ihren neuen Wert. Die Position des Sprunges legt in dieser Darstellung die genaue Position der Grenzfläche fest.

Diffuse Grenzflächenverfahren verwenden eine analoge indirekte Beschreibung der Grenzflächen durch eine charakteristische Funktion. Im Unterschied zu „sharp interface“-Modellen werden die Grenzflächen zwischen den zwei betrachteten Flüssigkeiten hier nicht durch einen diskontinuierlichen Sprung, sondern durch einen schmalen, aber kontinuierlichen Übergang dargestellt.

Durch diese systematische Ausschmierung der scharfen Grenzfläche wird die numerische Behandlung der Grenzflächenbewegung und die Berechnung der Grenzflächenkräfte stark vereinfacht. Aus denselben Gründen wird auch bei den „sharp interface“-Modellen mit impliziter Grenzflächendarstellung oft numerisch eine gewisse, jedoch analytisch nicht klar festgelegte, Grenzflächenausschmierung in Kauf genommen [28]. Die beiden Modelle unterscheiden sich in diesem Punkt nur geringfügig. Im Gegensatz zu „diffuse interface“-Modellen haben die impliziten „sharp interface“-Modelle häufig Schwierigkeiten mit der Rekonstruktion der Grenzfläche aus der zugrundeliegenden charakteristischen Funktion. Daher kommt es beim Transport der Grenzflächen oft zu rein numerischen Artefakten wie z.B. von der Grenzfläche zurückgelassenen Phasenresten oder Tröpfchen (sog. „Flotsam“, [28]). „sharp interface“-Modelle mit direkter Parametrisierung der Grenzflächen haben im Gegensatz dazu extreme Schwierigkeiten bei starken Verformungen oder sogar topologischen Änderungen der Grenzflächen.

Mit der Verwendung eines diffusen Grenzflächenmodells im Vergleich zu „sharp interface“-Modellen ist zwar ein Effizienzverlust verbunden, die Vereinfachung der numerischen Umsetzung bietet jedoch auch deutliche Vorteile, welche insbesondere bei veränderlicher Topologie der freien Grenzflächen entscheidend werden.

„split domain“- und „whole domain“-Ansätze im Vergleich

Der zweite wesentliche Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Modellbeschreibungen besteht in der Erfassung der zugrundeliegenden Dynamik. In der sog. „split domain“-Behandlung wird für jede der Flüssigkeiten eine eigene Navier-Stokes-Gleichung mit zugehöriger Kontinuitätsgleichung aufgestellt. Diese Art der Beschreibung ist notwendigerweise mit der Verwendung eines „sharp interface“-Modells der Grenzflächen verbunden. Die Materialparameter gehen als Konstanten in die Dynamik-Gleichungen ein. Die gesamte Komplexität der Berechnung inklusive einer Oberflächenspannung geht in die Anschlussbedingungen der zwei Flüssigkeiten an der zeitveränderlichen und geometrisch komplexen Grenzfläche ein.

Im Gegensatz dazu kann in einem „whole domain“-Ansatz die Dynamik beider Flüssigkeiten durch eine einzige Navier-Stokes-Gleichung und zugehörige Kontinuitätsgleichung beschrieben werden. In Kombination mit einem „diffuse interface“-Modell werden in dieser Beschreibung die Materialparameter zu positionsabhängigen Feldern. Sie sind nur noch innerhalb der reinen Flüssigkeiten konstant, und variieren innerhalb der Grenzschicht kontinuierlich auf ihren neuen Wert. Die Oberflächenspannung geht in diese Beschreibung nicht

länger in die Sprungbedingung, sondern als zusätzliche Grenzflächenkraft in die Navier-Stokes-Gleichung ein. Durch den „whole domain“-Ansatz einer einzigen Navier-Stokes-Gleichung werden die geometrischen Schwierigkeiten der Diskretisierung weitgehend vermieden.

In der Verbindung eines „whole domain“-Ansatzes mit einem „sharp interface“-Modell springen Materialparameter an den Grenzflächen diskontinuierlich, und die Oberflächenspannung geht als δ -förmige Kraft in die Gleichungen ein.

„moving boundary“-Modelle

„moving boundary“-Methoden basieren auf einer „split domain“-Beschreibung der Dynamik in Kombination mit einem „sharp interface“-Modell der Grenzflächen. Dabei wird das in der Numerik verwendete gekrümmte Diskretisierungsgitter in jedem Zeitschritt an die Grenzfläche angepasst, um die notwendige Sprungbedingung an den freien Rändern anzubringen. Man unterscheidet hierbei zwischen Methoden, bei denen die Gitterpunkte mit dem lokalen Geschwindigkeitsfeld mittransportiert werden (sog. Lagrange-Methoden, vgl. [42]), und Methoden mit festem Gitter, das in jedem Zeitschritt neu an die Grenzflächen angepasst werden muss (sog. Euler-Methoden, vgl. [43]). Für lange Beobachtungszeiten führen Lagrange-Methoden zu großen Gitterverzerrungen oder sogar zu topologischen Gitteränderungen. Daher wird eine ständige Neu-Verbindung und Umordnung von Gitterpunkten, sowie eine Verfeinerung bzw. Vergrößerung bestehender Gitter notwendig. Zu diesem Zweck existieren diverse Algorithmen, die entsprechende Gitter-Umstrukturierungen vornehmen [42, 44].

Der Rechenaufwand kann deutlich verringert werden, indem das an die Grenzfläche angepasste Gitter nur in einem schmalen Bereich um die Grenzflächen verwendet wird. Außerhalb dieses Bereiches wird ein zeitlich unveränderliches Gitter verwendet (vgl. dazu [45]).

Alle „moving boundary“-Methoden sind mit einem erheblichen Programmieraufwand verbunden, speziell in dreidimensionalen Modellen mit topologischen Veränderungen und daraus resultierenden komplexen Gitteranpassungen. Zusätzlich kommt es bei hohen Reynolds-Zahlen durch die gekrümmte Gitterstruktur an den Grenzflächen zu numerischen Instabilitäten [46]. „moving boundary“-Methoden zeigen jedoch gerade bei der Beschreibung von Systemen mit großen Dichteunterschieden oder in der Erfassung von makroskopischen Oberflächeneffekten deutliche Vorteile durch die sehr genaue Darstellung der Grenzflächenstruktur.

„surface tracking“-Methoden

Geht man von der „split domain“-Beschreibung zu einer „whole domain“-Beschreibung über, so wird die numerische Implementierung deutlich vereinfacht. In sog. „surface

tracking“-Methoden wird daher ein „whole domain“-Ansatz mit einer expliziten Grenzflächenbeschreibung der „sharp interface“-Beschreibung verknüpft. Die Grenzfläche wird in diesen Modellen unabhängig vom Volumengitter durch eine zusätzliche, explizite Darstellung erfasst. Durch eine sehr fein diskretisierte Darstellung der Grenzfläche kann eine akkurate Berechnung der Oberflächenspannung erreicht werden (vgl. [34, 35, 47]). Leider wird wie auch bei den „surface tracking“-Modellen die explizite Oberflächendarstellung gerade in drei Dimensionen ausgesprochen schwierig, so dass eine numerische Realisierung eine relativ komplexe Programmierung erfordert. Abhilfe schaffen hier sogenannte „continuum surface force“-Modelle, die die Oberflächenkräfte analog zu diffusen Grenzflächenmodellen als ausgeschmiertes Kraftfeld behandeln [48, 49]. Die starke numerische Vereinfachung ist mit einer Reduktion der Genauigkeit der resultierenden Kräfte verbunden. Bei starken Grenzflächendeformationen bleibt die explizite Grenzflächendarstellung in drei Dimensionen weiterhin sehr schwierig.

Vorteile der „surface tracking“-Methoden liegen in der genauen Erfassung der Grenzflächen durch das feine Gitter der expliziten Darstellung.

„volume tracking“-Methoden

Wird in „whole domain“-Ansätzen zusätzlich auf die explizite Grenzflächendarstellung verzichtet [50, 51], so wird die numerische Implementierung noch einmal stark vereinfacht. Die Grenzfläche wird implizit durch eine charakteristische Volumenfunktion dargestellt. Diese Funktion kann anschaulich als Volumenanteil einer der Phasen in den durch die Diskretisierung entstehenden Zellen interpretiert werden. Aus diesem „Volumenanteil“ wird in den nur unvollständig gefüllten Zellen die Oberfläche als scharfe Grenzfläche rekonstruiert [28, 52]. Die anschauliche Interpretation führt auch zu der häufig verwendeten Bezeichnung als „Volume-Of-Fluid“-Methode (VOF).

Um bei einer impliziten Darstellungen der Grenzflächen die Bewegung der Grenzflächen zu beschreiben, ist ein Mittransport der charakteristischen Funktion notwendig. Die scharfen Sprünge in der charakteristischen Funktion führen hier jedoch zu numerischen Fehlern in der Advektion. Numerische Diffusion (bzw. Zerstreuung) führt zu einer Verschiebung und Aufweichung der diskontinuierlichen Grenzflächendarstellung der charakteristischen Funktion, die so ihre anschauliche Interpretation verliert. Üblicherweise wird diese Fehlerquelle durch anti-diffusive Strömungen nahe der Grenzfläche mit einer für die Erhaltung notwendigen Strömungsbegrenzung behoben (vgl. [28, 53]).

Auch bei der Berechnung der Oberflächenspannung im Rahmen eines „continuum surface force“-Modells werden die scharfen Sprünge der Volumenfunktion vermieden. Ähnlich wie in einem diffusen Grenzflächenmodell wird zur Berechnung nicht die echte Volumenfunktion, sondern eine vorher günstig ausgeschmierte Form verwendet [28, 29, 54].

Nachteile der „Volume-Of-Fluid“-Methoden bestehen in der Erzeugung von Grenzflächenartefakten. Diese, als sog. „Flotsam“ bezeichneten Phasenrückstände einer bewegten Grenz-

fläche, entstehen durch die Rekonstruktion der Grenzfläche aus der diskontinuierlichen Volumenfunktion [28]. Eine weitere numerische Anomalie ist das Auftreten von sog. Parasitärströmungen nahe der Grenzfläche. Sie entstehen durch die Verwendung von „continuum surface force“-Modellen mit ausgeschmierten Grenzflächenkräften.

Die wesentlichen Vorteile der Methode liegen in der sogar für dreidimensionale Modelle ausgesprochen einfachen Implementierung und der unproblematischen automatischen Berücksichtigung topologischer Veränderungen. Dies macht die „Volume-Of-Fluid“-Methode zu einer der heutzutage beliebtesten Methoden zur Berechnung von hydrodynamischen Strömungen mit freien Grenzflächen.

„level set“-Methoden

Die sog. „level set“-Methode stellt einen weiteren „whole domain“-Ansatz in Verbindung mit einem „sharp interface“-Modell dar [39, 55]. Die Grenzfläche wird hier in einer impliziten Darstellung durch die Null-Fläche einer charakteristischen Funktion ohne scharfe Gradienten dargestellt. Wegen der nur schwachen Gradienten in der charakteristischen Funktion ist die Diskretisierung der Advektion unproblematisch, und es entstehen keine Grenzflächenartefakte wie „Flotsam“ [28]. Die mögliche Interpretation der charakteristischen Funktion als lokaler Abstand von der Grenzfläche muss beim Transport kontinuierlich wiederhergestellt werden. Aus der Erhaltung der charakteristischen Funktion folgt jedoch wegen der unterschiedlichen Interpretation nicht die Phasenerhaltung.

Bei Verwendung von „continuum surface force“-Modellen kommt es auch hier zur Erzeugung von parasitären Strömungen.

Die Phasenfeldmethode

Wie in der Beschreibung der „volume tracking“-Methode deutlich wurde, zeigt die Kombination aus „whole domain“-Ansatz und einem „sharp interface“-Modell deutliche Schwierigkeiten bei Advektion und Grenzflächenrekonstruktion („Flotsam“). In der erst kürzlich entwickelten Phasenfeldmethode [27, 56] wird daher konsequenterweise direkt von einem „diffuse interface“-Modell ausgegangen. Die Grenzfläche wird hier implizit durch ein Phasenfeld dargestellt, das zwischen den Bereichen reiner Phase eine ausgeschmierte Grenzfläche mit klar definiertem Grenzflächenprofil fester Breite aufweist. Bis auf die Normierung kann die Interpretation der charakteristischen Phasenfeldfunktion als Volumenbruchteil einer der Phasen aufrechterhalten werden. Statt der rein numerischen Motivation geht die Ausschmierung der Grenzfläche in dieser Beschreibung direkt durch eine zusätzliche Phasenfelddynamik in die Kontinuums-Gleichungen ein. Die Phasenfelddynamik erzeugt automatisch sowohl die zur Stabilisierung der Advektion notwendigen diffusiven Beiträge als auch die zur Formerhaltung des Grenzflächenprofils notwendigen anti-diffusiven Beiträge.

Durch die neu eingeführte feste Breite des Grenzflächenprofils wird eine neue numerische Längenskala in das System eingeführt, die klein gegen alle auftretenden physikalischen Längenskalen ist. Andererseits muss das zugrundeliegende Diskretisierungsgitter fein genug sein, um das Grenzflächenprofil gut aufzulösen. Der dabei entstehende Diskretisierungsaufwand bleibt jedoch vergleichbar mit entsprechenden „Volume-Of-Fluid“-Modellen.

Von großem Vorteil ist die direkte Verwendbarkeit des Phasenfeldes in „continuum surface force“-Modellen [29, 54], ohne ein in vergleichbaren VOF-Modellen notwendiges zusätzliches Ausschmieren der charakteristischen Funktion [28]. Dabei auftretende parasitäre Strömungen können auf Kosten einer Verfeinerung des Gitters prinzipiell aus dem Modell entfernt werden [57]. Wie auch in VOF-Modellen ist auch in dreidimensionalen Modellen mit topologischen Verformungen eine unkomplizierte numerische Umsetzung möglich. Im Gegensatz zu ersteren entstehen bei Phasenfeldmodellen keine Transportartefakte wie „Flotsam“ [28].

Im Vergleich zu „moving boundary“- oder „surface tracking“-Modellen ist die deutlich einfachere Implementierung mit einem Mehraufwand an Rechenleistung verbunden.

In den weiteren Abschnitten wird detailliert auf die hier entwickelte modifizierte Version der Phasenfeldmethode eingegangen.

3.2.2 Die Phasenfeldmethode

Der von uns entwickelte Ansatz basiert auf der Einführung eines sogenannten Phasenfeldes zur Markierung der voneinander zu unterscheidenden Phasen. Er entspricht einer modifizierten Version des sog. „Volume-Of-Fluid“-Ansatzes, da der Wert des Phasenfeldes als lokaler Volumenanteil der jeweiligen Phasen betrachtet werden kann. In der Sprache von Phasenumwandlungen entspricht dies dem sog. Phasenfeldalgorithmus für ein Zweiphasen-System. Die wesentliche Essenz der Methode ist es, den eigentlich sehr scharfen Übergang zwischen Flüssig- und Gasphase der Substanz numerisch „aufzuweichen“ und in einen kontinuierlichen Übergang endlicher, aber fester Dicke zu verwandeln. Daraus resultierend verändern sich die Materialparameter wie Dichte und Viskosität beim Übergang über die Grenzfläche nicht länger unstetig, sondern es findet eine kontinuierliche Variation von einem auf den anderen Grenzwert statt. Physikalisch ist die Breite dieser Übergangsschicht zwischen den Phasen flüssig und gasförmig nur einige atomare Einheiten dick. Da die Navier-Stokes-Gleichungen nur makroskopische Eigenschaften von hydrodynamischen Systemen beschreibt, reicht es für numerische Zwecke wenn die Dicke dieser Grenzfläche klein verglichen mit allen anderen makroskopischen Längenskalen des Systems ist.

Im Vergleich zu sog. „sharp interface“-Methoden wird durch die Behandlung der Grenzfläche als aufgeweichtes Objekt ein Verlust an numerischer Effizienz der Größenordnung 10–100 in Kauf genommen. Die bei weitem übersichtlichere Art der Programmierung - spe-

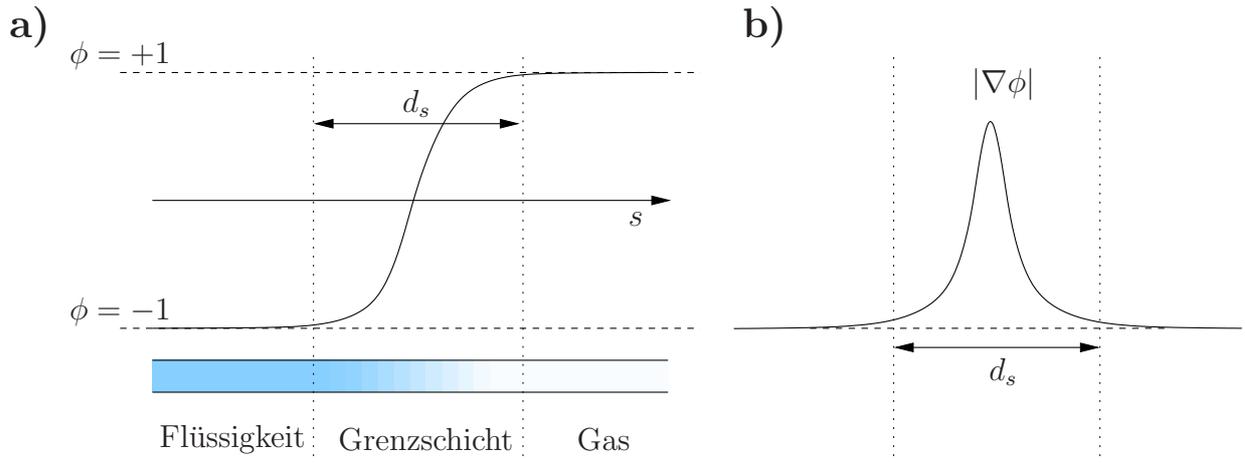


Abbildung 3.5: a) Eindimensionale Darstellung des Phasenfeldüberganges. Bei s handelt es sich um eine Raumkoordinate die orthogonal zur Grenzschicht verläuft und von der Flüssigkeit in die Gasphase zeigt. Der Übergang zwischen den Phasen findet innerhalb einer Grenzschicht der festen Dicke d_s statt. b) Betrag des Gradienten von ϕ beim Übergang zwischen den Phasen. Nur innerhalb der Grenzschicht findet eine wesentliche Variation von ϕ statt.

ziell bei Ausweitung der physikalischen Problemstellung auf reaktive Multi-Phasensysteme - gleicht diesen numerischen Effizienzverlust jedoch bei weitem aus.

Die Aufweichung der Grenzfläche wird durch die Einführung eines zusätzlichen Phasenfeldes ϕ erreicht, das beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase in wohldefinierter Weise kontinuierlich von $\phi = -1$ nach $\phi = +1$ variiert. Das Phasenfeld entspricht einer Art „Marker“-Feld oder „Einfärbung“ der Flüssigkeit. In den Grenzschicht-fernen Bereichen reiner Phasen nimmt es für die Flüssigkeit den Wert $\phi = -1$ und für das Gas den Wert $\phi = +1$ an. Selbstverständlich ist die Identifizierung der reinen Phasen mit den Werten $\phi = \pm 1$ willkürlich. Sie lassen sich durch Verschiebung z.B. auf die Darstellung $\phi = \{0, 1\}$ eines Flüssigkeitsindikators abbilden [28].

Der Wert des Phasenfeldes weicht nur in der Grenzschicht von den Werten der reinen Phase ab (vgl. Abb. (3.5)). Dieser Umstand kann dazu verwendet werden, die Position der Grenzschicht numerisch zu bestimmen, da nur dort eine erhebliche Variation von ϕ stattfindet. Mit dem Ausdruck

$$\vec{n} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \quad (3.15)$$

lässt sich ein Normalenvektor an die Grenzfläche definieren. Zusätzlich kann auf sehr einfache Weise die häufig in den Gleichungen vorkommende Kombinationen aus Normalenvektor und δ -Funktion der Grenzschicht definiert werden:

$$\vec{n} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) = \frac{1}{2} \nabla\phi \quad (3.16)$$

(vgl. (2.19) und (2.20)). Diese einfache Darstellung ergibt sich durch einfache Integration des Phasenfeldes ϕ über die Grenzschicht. Die Definition der reinen Phasenwerte auf $\phi = \pm 1$ legt dabei wegen $\int \nabla \phi = \phi|_{Fl}^G = 2$ den Normierungsfaktor auf $\frac{1}{2}$ fest.

Der hier beschriebene Phasenübergang zwischen den Phasen „Flüssigkeit“ und „Gas“ muss deutlich von dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Übergang zwischen den „Filmphasen“, d.h. dem Übergang der Dicke d_{int} zwischen zwei verschiedenen dicken Benetzungsschichten des Substrates, unterschieden werden. In Aufsicht des Substrates verläuft diese Front als eindimensionale Linie zwischen den verschiedenen Bedeckungszuständen des Substrates.

Der durch das Phasenfeld ϕ beschriebene Übergang dient im Gegensatz dazu zunächst lediglich zur Unterscheidung zwischen den Phasen Gas und Flüssigkeit. Innerhalb des Bildes des benetzten Substrates ist er nicht nur an der Front zwischen zwei verschiedenen Bedeckungszuständen, sondern an der gesamten Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und darüber befindlichem Gas, und damit auch bei einem vollständige glatten Film konstanter Höhe, definiert.

Die Statik und Dynamik des Phasenfeldes ϕ lässt sich in Analogie zur Theorie der Phasenübergänge [23] durch eine Freie Energie der Form

$$\mathcal{F} = \int \xi^2 \frac{(\nabla \phi)^2}{2} + V(\phi) ds \quad (3.17)$$

$$\text{mit } V(\phi) = \frac{V_0}{4} (\phi^4 - 2\phi^2 + 1) \quad (3.18)$$

beschreiben. Dabei beschreibt die Variable s die vorhandenen räumlichen Koordinaten, von denen das Phasenfeld ϕ abhängt.

Das Potential $V(\phi)$ mit Amplitude V_0 legt die energetisch stabilen Werte des Phasenfeldes auf $\phi = \pm 1$ fest. Dies entspricht der in unserer Nomenklatur geforderten Unterscheidung zwischen flüssig und gasförmig. Der erste Term der freien Energie beschreibt die Energieerhöhung, proportional zu ξ^2 , die mit einer Variation des Phasenfeldes verknüpft ist. Dieser, in Analogie zu einer Oberflächenspannung definierte Energiebeitrag, verursacht z.B. die Minimierung der Grenzfläche zwischen Gebieten konstanter Phase.

Beide Terme der freien Energie konkurrieren miteinander. Während der erste Term einen möglichst flachen und glatten Übergang bevorzugt, strebt der zweite Term ein stufenförmiges Profil an. Abhängig von den Phasenfeldparametern ξ und V_0 stellt sich daher zwischen Gebieten reiner Phasen ein Profil fester Breite ein.

3.2.3 Das Grenzflächenprofil und seine Dynamik

Das statische eindimensionale Grenzflächenprofil

Betrachtet man zunächst den statischen Fall eines eindimensionalen Systems mit Raumkoordinate s , so ist die Form des Phasenüberganges zwischen einem Gebiet der Phase -1 und 1 eindeutig durch die beiden Phasenfeldparameter ξ und V_0 festgelegt. Dabei werden für $s = \pm\infty$ die reinen Phasenwerte $\phi = \pm 1$ angenommen.

Die genaue Form des Überganges aus Abb. (3.5) erhält man durch die Minimierung der freien Energie (3.17). Analog dazu kann auch eine Analyse des chemischen Potentials des Phasenfeldes vorgenommen werden. Es ergibt sich durch die Variation der freien Energie als

$$\mu^\phi = \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi} = -\xi^2 \frac{\partial^2\phi}{\partial s^2} + V_0 (\phi^3 - \phi). \quad (3.19)$$

Unabhängig davon, ob es sich bei ϕ um eine erhaltene oder um eine nicht erhaltenen Größe handelt, ist im Gleichgewicht das chemische Potential μ^ϕ entlang des Übergangprofiles konstant. Zusammen mit den Randbedingungen $\mu^\phi(\pm\infty) = 0$ erhält man daher aus der Konstanz des chemischen Potentials $\mu^\phi(s) = 0$ eine Differentialgleichung für das Phasenfeldprofil $\phi(s)$. Die Lösung der Gleichung kann bei Wahl des Potentials aus (3.18) durch Multiplikation mit $\frac{\partial\phi}{\partial s}$ und anschließender Integration auf eine einfachere Form gebracht werden. Die Lösung der vereinfachten Differentialgleichung führt auf ein Grenzflächenprofil der Form

$$\phi(s) = \tanh\left(\sqrt{\frac{V_0}{2\xi^2}} s\right) = \tanh\left(\frac{s}{d_s}\right). \quad (3.20)$$

$$\text{mit } d_s = \sqrt{\frac{2\xi^2}{V_0}}. \quad (3.21)$$

Form und Breite d_s des Profils sind eindeutig durch die Phasenfeldparameter ξ und V_0 vorgegeben. Die Skalierung von d_s mit den Phasenfeldparametern ist durch (3.21) gegeben.

Die hier eingeführte Breite d_s des Phasenprofils zwischen Flüssig- und Gasphase stellt eine neu eingeführte mesoskopische Längenskala im System dar. Um eine realistische Simulation zu garantieren, sollte sie kleiner als alle relevanten physikalischen Längenskalen des Systems sein.

Die Skala d_s wird als kleinste Längenskala des Systems durch die Gitter-Diskretisierung festgelegt. Man ist daher bei einer numerischen Simulation an einer Diskretisierung dieses Überganges durch möglichst wenige Gitterpunkte interessiert. Einerseits möchte man möglichst wenig der Rechenzeit auf die künstlich eingeführte Aufweichung der Grenzfläche

verwenden, andererseits wird bei einer äquidistanten Diskretisierungen auch die Diskretisierung des restlichen Systems durch den Diskretisierungsparameter des Überganges d_s festgelegt.

Um die Diskretisierung aller anderen physikalischen Längenskalen nicht unnötig fein zu machen, ist man daher an einer Maximierung von d_s bezüglich der restlichen auftretenden Längenskalen interessiert. Nähern sich die übrigen Längenskalen der Breite d_s , so muss die Gültigkeit physikalischer Aussagen sorgfältig überprüft werden. Zusätzlich muss bei vorgegebener Diskretisierung auf ein sauber erhaltenes Übergangsprofil zwischen Gas und Flüssigkeit geachtet werden.

Die Dynamik des Phasenfeldes

Die Bewegung und der Mittransport der Grenzschichten zwischen den Flüssigkeitsphasen wird durch eine einfache Advektion des Phasen- oder Farbfeldes beschrieben. Zusätzlich dazu muss dem Phasenfeld noch eine eigene Dynamik zugeordnet werden. Diese garantiert einerseits die Ausbildung eines sauberen Phasenfeldprofils zwischen den Phasen, andererseits muss durch die Dynamik die Stabilität und die Beibehaltung des einmal etablierten Profils garantiert werden. Dies ist vor allem deshalb von besonderer Wichtigkeit, da die Diskretisierung der Advektion unweigerlich auf Effekte wie numerische Diffusion oder Antidiffusion führt. Die Advektion ist somit nicht vollständig Profilerhaltend. Es ist daher notwendig, die durch die Advektion kontinuierlich erzeugte Abweichung vom idealen Gleichgewichtsprofil durch eine eigene Dynamik auszugleichen.

In reinen Phasenfeldmodellen unterscheidet man zwischen erhaltenen und nicht erhaltenen Dynamiken. Ein nicht erhaltenes Phasenfeld lässt sich am einfachsten durch eine einfache Relaxationsdynamik der Form

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \sim -\mu^\phi \quad (3.22)$$

beschreiben. Hierbei wird mit μ^ϕ das chemische Potential des Phasenfeldes aus (3.19) bezeichnet. Wir gehen in der von uns behandelten physikalischen Situation nur von einem sehr geringen Austausch zwischen den Phasen, d.h. einem verschwindenden Gas-Flüssigkeit-Austausch aus (vgl. Abschnitt 2.2.2). Daher handelt es sich bei dem Phasenfeld ϕ , welches ja ein Markierungsfeld für das Gas bzw. das Flüssigkeitsvolumen darstellt, um eine erhaltene Größe. Die Dynamik einer solchen erhaltenen Größe wird durch eine Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j})$ beschrieben. Nimmt man zusätzlich einen Phasenstrom $\vec{j} = -\tilde{D}\nabla\mu^\phi$ proportional zum Gradienten des chemischen Potentials μ^ϕ an, so ergibt sich für die Entwicklungsgleichung die Form

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \tilde{D} \Delta \mu^\phi \quad (3.23)$$

mit Proportionalitätskonstanten bzw. Diffusionskonstanten \tilde{D} . Zusammen mit dem Ausdruck (3.19) für das chemische Potential ergibt sich daraus für das Phasenfeld eine Gleichung vierter Ordnung.

Die numerische Stabilität einer Differentialgleichung erfordert in der Regel einen Zeitschritt Δt proportional zu einer Potenz der räumlichen Diskretisierung Δx . Die Potenz ist dabei typischerweise durch die Ordnung der zugrundeliegenden Differentialgleichung gegeben. Dementsprechend führt die Diskretisierung der streng erhaltenen Dynamik (3.23) auf extrem kleine Zeitschritte Δt und dementsprechend zu sehr langen Simulationszeiten.

Um diese lange Simulationsdauer möglichst zu umgehen, versuchen wir uns innerhalb des von uns entwickelten Modells auf eine Art „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes mit einer Relaxationsdynamik zweiter Ordnung zu beschränken.

Zu diesem Zweck entwickeln wir im Folgenden verschiedene Ideen, die uns eine Beschränkung auf die Relaxationsdynamik (3.22) erlauben.

3.2.4 Die projektive Phasenfeldmethode und die Entkopplung der Oberflächenspannung

Die Nichterhaltung des Phasenfeldes wird in erster Linie durch das Zusammenziehen von gekrümmten Oberflächen, wie z.B. dem Zusammenziehen eines freien Flüssigkeitstropfens innerhalb der jeweils anderen Phase, verursacht. Dieser Effekt wird durch die im Phasenfeldmodell intrinsisch vorhandene Oberflächenspannung hervorgerufen. Sie entsteht bei einer Verallgemeinerung von (3.17) auf zwei- oder dreidimensionale Systeme und wird als krümmungsabhängiger (erster) Term des chemischen Potentials aus (3.19) deutlich. In reinen Phasenfeldmodellen ist diese intrinsische Oberflächenspannung eindeutig durch die Phasenfeldparameter bzw. durch die Kopplungskonstanten an weitere Felder definiert [23]. Es darf hier nicht vergessen werden, dass das Phasenfeld in unserem Modell zunächst als rein numerische Hilfsgröße eingeführt wurde. Da unsere Modellbeschreibung auch eine Flüssigkeit mit frei veränderbaren physikalischen Eigenschaften beschreiben soll, sind wir zusätzlich an einer freien Wahl der Oberflächenspannung der Grenzflächen interessiert.

Ein erster Ansatz, die „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes zu garantieren, basiert daher auf der Ausschaltung der zusammenziehenden Oberflächenspannungsanteile. Dazu verwenden wir im Gegensatz zu sonst üblichen Phasenfeldmodellen statt des gewöhnlichen Laplace-Operators eine projektive Zerlegung in normale und tangentielle Beiträge bzgl. der Grenzschicht [40]. Diese Zerlegung erlaubt uns die gewünschte Trennung der effektiven Anteile der Grenzflächenspannung. Der normal zur Grenzfläche wirkende Anteil des Laplaceoperators bzw. der intrinsischen Oberflächenspannung sorgt in Kombination mit dem Phasenfeldpotential für die Ausbildung des klar definierten Phasenfeldprofils (vgl. Abschnitt 3.2.3).

Im Gegensatz dazu sorgt der tangentielle Anteil des Laplaceoperators gerade für das von uns unerwünschte Zusammenziehen gekrümmter Flächen. Eine reine Normalenprojektion des Laplaceoperators innerhalb des Phasenfeldmodells führt daher zu dem gewünschten

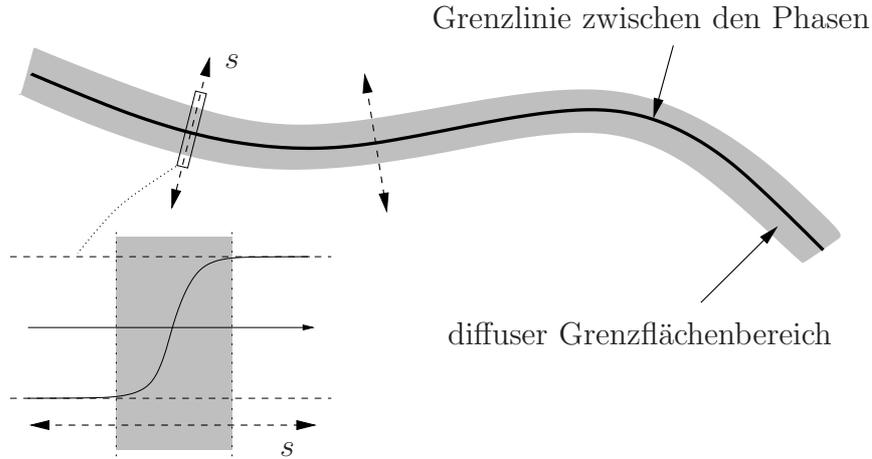


Abbildung 3.6: Die Zerlegung des Laplace-Anteils des Phasenfeldoperators in Normal- und Tangentialanteile erlaubt eine freie Wahl der Oberflächenspannung in tangentialer Richtung zur Grenzfläche. Normal zur Grenzfläche (gestrichelte Pfeile) sorgt die Kombination aus Phasenfeldpotential und intrinsischer Oberflächenspannung für die Ausbildung eines klar definierten Grenzflächenprofils. Tangential zur Grenzfläche ist die intrinsische Oberflächenspannung jedoch ausgeschaltet, so dass die wirksame Oberflächenspannung frei gewählt werden kann. Dadurch kann z.B. das Glattziehen einer gekrümmten Grenzlinie verhindert bzw. beliebig eingestellt werden.

„quasi“-erhaltenen Phasenfeld. Das chemische Potential aus (3.19) nimmt in dieser Darstellung die Form

$$\mu^\phi = -\xi^2 \vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) + V_0 (\phi^3 - \phi) \quad (3.24)$$

mit Normalenvektoren \vec{n} an. Eine direkte Diskretisierung dieser Normalenprojektion kann (3.43) entnommen werden.

Trotz der Zerlegung der Oberflächenspannung in normale und tangentiale Anteile ist die Grenzfläche zwischen zwei Phasen mit einer Oberflächenenergie behaftet. Diese Energie geht jedoch im projektiven Phasenfeldmodell durch die Unterdrückung der tangentialen Anteile nicht in die Dynamik des Phasenfeldes ein. Diese Tatsache wird im Folgenden kurz am Beispiel eines zweidimensionalen runden Tropfens erläutert. Unter Annahme einer Relaxationsdynamik (3.22) ergibt sich für das Phasenfeld mit vollem Laplaceoperator die Dynamik

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \xi^2 \Delta \phi - \partial_\phi V(\phi) \\ &= \xi^2 \{ \partial_n^2 \phi + \partial_\tau^2 \phi \} - \partial_\phi V(\phi). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Dabei wurde der Laplace-Operator in der zweiten Zeile in Normal- und Tangentialanteile zerlegt. Aus dem Vergleich zu der an die Tropfensymmetrie angepassten Darstellung in

Zylinderkoordinaten mit Radialkoordinate ρ

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \xi^2 \left\{ \partial_\rho^2 \phi + \frac{1}{\rho} \partial_\rho \phi \right\} - \partial_\phi V(\phi) \quad (3.26)$$

können mit $\partial_\rho^2 \phi = \partial_n^2 \phi$ die krümmungsabhängigen Anteile der Dynamik

$$\frac{1}{\rho} \partial_\rho \phi = \partial_\tau^2 \phi \quad (3.27)$$

als die tangentialen Beiträge des Laplaceoperators identifiziert werden. Entfernt man diese tangentialen Beiträge des Laplace-Operators, so werden explizit alle krümmungsabhängigen Anteile aus der Phasenfelddynamik, bzw. aus der Gibbs-Thomson-Relation der Grenzfläche entfernt. Dadurch wird sichergestellt, dass unabhängig von der Krümmung eine Stationarität der Gleichung (3.25) durch eine reine Anpassung des Phasenfeldes in Normalenrichtung erreicht werden kann. Im projektiven Phasenfeldansatz wurde somit der Einfluss der Oberflächenenergie explizit aus der Dynamik des Phasenfeldes entfernt.

Durch die hier eingeführte Zerlegung des Phasenfeldoperators in tangentiale und normale Anteile lässt sich somit ein Modell ohne die einem konventionellen Phasenfeld eigene intrinsische Oberflächenspannung bzw. ohne Zusammenziehen von Grenzflächen erreichen. Der eigentliche Vorteil dieser Methode besteht jedoch in dem zusätzlichen Effekt, dass die physikalische Oberflächenspannung von der intrinsischen Phasenfeld-Oberflächenspannung entkoppelt. Sie ist dadurch frei wählbar und kann später als Grenzflächenkraft in die Navier-Stokes-Gleichung eingebracht werden. Auf diese Weise lässt sich sogar ein Modell ohne Grenzflächenspannung realisieren. Solche Modelle sind bei Simulationen zu biologischen Problemstellungen von Interesse, da hier Grenzflächen häufig statt einer Oberflächenspannung eine Biegesteifigkeit aufweisen.

3.2.5 Die numerische Behandlung der Restoberflächenspannung

Durch die im vorigen Abschnitt eingeführte Normalenprojektion des Phasenfeldoperators (vgl. (3.24)) wird weitgehend eine Unterdrückung der intrinsischen Oberflächenspannung erreicht. Dadurch kann weitgehend ein Zusammenziehen von Grenzflächen vermieden werden. Es ist jedoch notwendig, die numerisch noch vorhandene Restoberflächenspannung auszuschalten, um die Erhaltung des Phasenfeldes weiter zu verbessern.

Um die Wirkung der Restoberflächenspannung besser zu verstehen ist es hilfreich, die zeitliche Entwicklung einer geraden und einer gekrümmten Grenzfläche miteinander zu vergleichen. Die Relaxationsdynamik (3.22) erzeugt bei einer ebenen Grenzfläche zwischen den Phasen keine weitere Veränderung des Phasenfeldes mehr, nachdem sich das Gleichgewichtsprofil einmal eingestellt hat. Liegt jedoch eine gekrümmte Grenzfläche zur anderen Phase vor (z.B. ein Tropfen der einen Phase in der anderen), so sorgt die durch die

Krümmung verursachte Oberflächenspannung in (3.22) für ein Zusammenziehen des Tropfens, bis er verschwindet. Je kleiner der lokale Krümmungsradius, um so stärker wird die innerhalb eines Zeitschrittes erzeugte Änderung $\Delta\phi$ des Phasenfeldes.

Dieser Effekt wird zwar durch die Projektion des Phasenfeldoperators auf die Grenzflächennormale weitgehend unterdrückt, eine auf Grund der Diskretisierung numerisch vorhandene Restoberflächenspannung kann jedoch auch bei geschickter Diskretisierung kaum vermieden werden.

Um auch den Einfluss der restlichen noch vorhandene Oberflächenspannung zu entfernen, und dadurch die Phasenfelderhaltung weiter zu verbessern, kann ein künstlicher, und nur numerisch bedeutungsvoller, Schwellenwert $\Delta\phi_0$ für Phasenfeldänderungen eingeführt werden. Unterhalb des so eingeführten Schwellenwertes wird jede Phasenfeldänderung $\Delta\phi$ auf Null gesetzt:

```

call get_pfield_change(pf,dpf)           ! calculate phase-field differences dpf

do i=2,n_x-1
  do k=2,n_z-1
    if (abs(dpf(i,k)) > dpf_cut) then    ! update pfield if changes are bigger
      pf(i,k) = pf(i,k) + d_t * dpf(i,k) ! than "Cutoff" (this mimics a conserved
    end if                                ! quantity since only small bubbles with
    end do                                 ! large dpf(i,k) shrink to zero)
  end do

call set_boundary_pf(pf)                 ! update boundary conditions

```

(3.28)

In (3.28) wird ein kurzer Programm-Auszug aus dem des Phasenfeldalgorithmus vorgestellt. Die Einführung des Schwellenwertes bewirkt, dass sich ein Tropfen mit großem Krümmungsradius nicht länger zusammenzieht, da die aus (3.22) und (3.24) hervorgehenden Phasenfeldänderungen $\Delta\phi$ für große Tropfen zu gering sind und daher den kritischen Schwellenwert unterschreiten. Das Phasenfeld erhält auf diese Weise eine „quasi“-erhaltene Dynamik. Nur sehr kleine Tropfen mit großem $\Delta\phi$ ziehen sich weiterhin zusammen. Durch den Cutoff wird ein rein numerischer kritischer Radius generiert. Phasenfeld-Grenzflächen bzw. Tropfen mit kleinerem Krümmungsradius als diesem kritischen Radius ziehen sich zusammen, während Krümmungsradii oberhalb des kritischen Radius unverändert bleiben.

Bei geschickter Wahl des Abschneide-Schwellenwertes erreicht man einen kritischen Radius, der der Längenskala der Profildicke d_s entspricht. Da diese Längenskala aus prinzipiellen Gründen sowieso kleiner als die physikalisch relevanten Längenskalen der Untersuchung sein muss, verändert der eingeführte „Cutoff“ die physikalisch relevanten Ergebnisse nicht, und es handelt sich bei dem Phasenfeld um ein makroskopisch erhaltenes Feld.

Die reine Phasenfelddynamik lässt sich daher mit Hilfe von (3.22) und (3.24) durch eine

Relaxationsdynamik der Form

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (\xi^2 \vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) - V_0 (\phi^3 - \phi)) \quad (3.29)$$

mit Relaxationszeitskala τ beschreiben. Dabei werden innerhalb eines Zeitschrittes nur Phasenfeldänderungen $\Delta\phi$ zugelassen, die den Cutoff $\Delta\phi_0$ überschreiten (vgl. (3.28)).

Die Normalenprojektion des Laplaceoperators in Kombination mit dem Schwellenwert $\Delta\phi_0$ liefert so trotz der Verwendung einer Relaxationsdynamik ein auf makroskopischer Skala erhaltenes Phasenfeldmodell. Innerhalb der durchgeführten Simulationen wurde die saubere Volumen- und Profil-Erhaltung des Phasenfeldes durch explizite Überprüfungen zu allen Zeiten garantiert.

Im nächsten Abschnitt wird nun ergänzend zu der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Flüssigkeitsdynamik und der in diesem Abschnitt beschriebenen intrinsischen Dynamik des Phasenfeldes auf das Zusammenspiel zwischen der Navier-Stokes-Gleichung und dem Phasenfeld eingegangen.

3.3 Die Kopplung von Phasenfeld und Navier-Stokes-Gleichung

Die in Abschnitt 3.1 beschriebene Methode zur Diskretisierung der Navier-Stokes-Gleichung erlaubt uns bei Kenntnis der Volumenkräfte die zeitliche Entwicklung eines Strömungsfeldes zu simulieren. Das in Abschnitt 3.2 eingeführte Phasenfeld ϕ bietet uns zusätzlich die Möglichkeit innerhalb des Strömungsfeldes zwischen den zwei Phasen „Gas“ und „Flüssigkeit“ zu unterscheiden. Die zwischen diesen beiden Phasen vorhandene Grenzschicht wird durch ein „aufgeweichtes“ Grenzflächenprofil fester Breite beschrieben. Im Folgenden wird auf die gegenseitige Kopplung der beiden Felder eingegangen.

3.3.1 Strömungsparameter und die Advektion des Phasenfeldes

Bei der Kopplung spielen mehrere Aspekte eine Rolle. So erlaubt die Einführung des Phasenfeldes ϕ , die in die Navier-Stokes-Gleichung eingehenden Strömungsparameter wie Dichte und Viskosität zwischen den verschiedenen Phasen zu variieren. Dabei werden in der Diskretisierung von (3.1) für reine Phasen $\phi = \pm 1$ die entsprechenden Gas bzw. Flüssigkeitsparameter verwendet. Innerhalb der Grenzschicht wird zwischen diesen beiden Grenzwerten abhängig vom jeweiligen lokalen Phasenfeldwert linear interpoliert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass an der Grenzschicht die Erhaltungsgrößen nicht verletzt werden.

Die Bewegung der freien Grenzschicht zwischen den Phasen kann durch eine einfache Advektionsgleichung beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\phi\vec{v}) \\ &= -\vec{v}\nabla\phi.\end{aligned}\tag{3.30}$$

Hier ist \vec{v} die lokale Geschwindigkeit des strömenden Feldes. Verbindet man die durch (3.33) gegebene Phasenfelddynamik mit der gleichzeitigen Strömungsadvektion, so ergibt sich die endgültige Phasenfeldgleichung

$$\begin{aligned}\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -\vec{v}\nabla\phi - \frac{1}{\tau}\mu^\phi \\ &= -\vec{v}\nabla\phi - \frac{1}{\tau}\left[-\xi^2\Delta_n\phi + V_0(\phi^3 - \phi)\right],\end{aligned}\tag{3.31}$$

die die Ausbildung des stationär mitbewegten Profils im lokalen Strömungsfeld beschreibt. Mit $\Delta_n\phi = \vec{n}\cdot\nabla(\vec{n}\cdot\nabla\phi)$ wird der Laplace-Operator in Normalenrichtung bezeichnet (vgl. (3.24)).

Der erste Term von (3.31) beschreibt den Mittransport des Phasen- oder „Farb“-Feldes durch das Geschwindigkeitsfeld. Die beliebig geformte Grenzschicht zwischen Gas und Flüssigkeit wird mitgeschwemmt und gegebenenfalls durch Wirbel des Strömungsfeldes verformt.

Der zweite Term beschreibt die Relaxation des Phasenfeldes gegen das stationäre Gleichgewichtsprofil im lokal mitbewegten System. Durch den Faktor τ wird die Zeitskala dieser Relaxation festgelegt. Sie sollte kleiner als alle physikalisch relevanten Zeitskalen sein, damit sich zu allen Zeiten ein sauberes Profil zwischen den Phasen ausbildet.

Mit Gleichung (3.31) ist die Kopplung des Geschwindigkeitsfeldes an das Phasenfeld ϕ gegeben. Somit ist bei bekanntem Geschwindigkeitsfeld \vec{v} durch (3.31) ist die zeitliche Entwicklung des Phasenfeldes eindeutig festgelegt.

Stabilitätsanalyse der Phasenfelddynamik

Im Rahmen einer numerischen Simulation muss noch die numerische Stabilität von Gleichung (3.31) überprüft werden. Eine Von-Neumann-Stabilitätsanalyse der Gleichung führt auf zwei Stabilitätskriterien. Zum Einen führt die Analyse des reinen Phasenfeldtermes im Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten \vec{v} auf die Bedingung

$$\Delta t \leq \frac{\tau}{2\xi^2} \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right)^{-1},\tag{3.32}$$

zum Anderen ergibt die Analyse des reinen Advektionstermes die lokale und zeitlich veränderliche Stabilitätsbedingung:

$$\Delta t \leq \frac{2\xi^2}{\tau |\vec{v}|^2}. \quad (3.33)$$

Die Gültigkeit der von (3.33) muss während einer Simulation zu jedem Zeitschritt überprüft werden (vgl. auch Abschnitt 3.1.3).

3.3.2 Die Grenzflächenkräfte

Nach der Kopplung der Navier-Stokes-Gleichung in die Phasenfelddynamik ist noch die Rückkopplung des Phasenfeldes in die Navier-Stokes-Gleichungen zu klären. Sie erfolgt über die Berechnung von Grenzflächenkräften, die als Kräfte in die Navier-Stokes-Gleichung eingehen. Durch diese Vorgehensweise kann auch die aus der Phasenfelddynamik zunächst entfernte Oberflächenspannung wieder in die Simulation eingebracht werden:

Wie in Kap. 2 erläutert wurde, gehen bei dem von uns behandelten physikalischen Problem der partiellen Benetzung nicht nur die Oberflächenspannung der Gas-Flüssigkeit Grenzfläche \vec{f}_γ , sondern auch die durch das Substrat ausgeübte effektive Grenzflächenkraft \vec{f}_s als Grenzflächenkraft in die Navier-Stokes-Gleichung ein (vgl. (2.19) und (2.21)). Die dem Phasenfeldmechanismus intrinsisch zu Grunde liegende Oberflächenspannung wurde durch die Projektion der Operatoren auf die Grenzflächennormale unterdrückt (vgl. Abschnitt 3.2.4). Daher kann die Oberflächenspannung \vec{f}_γ der Grenzfläche nun mit beliebiger Stärke als Grenzflächenkraft angebracht werden. Bei einer Darstellung der δ -Funktion durch das Phasenfeld anhand von (3.16) verbleibt zur Berechnung dieser Kraft lediglich die Bestimmung der lokalen Grenzflächenkrümmung K . Wegen der Verwendung der δ -Funktion kann sie als Feldgröße bestimmt werden [29, 40].

In zwei Dimensionen wird zur numerische Berechnung die Tatsache verwendet, dass die Krümmung einer Linie sich durch die Divergenz des Normalenvektors darstellen lässt:

$$K^{2d} = \nabla \cdot \vec{n}. \quad (3.34)$$

Mit Normalenvektor \vec{n} aus (3.15) lässt sich diese Darstellung einfach überall in der betrachteten Ebene als Feldgröße diskretisieren.

Eine analoge Beziehung zu (3.34) ergibt sich in drei Dimensionen:

$$\vec{n} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) K^{3d} = \nabla \cdot \left(\frac{\vec{n} \otimes \vec{n}}{|\vec{n}|} - \mathbb{1} |\vec{n}| \right) \quad (3.35)$$

mit nicht normiertem Normalenvektor \vec{n} und Einheitsmatrix $\mathbb{1}$ (vgl. dazu [28]).

Algebraische Umformungen unter Zuhilfenahme der Beziehung $\vec{n} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|}$ führen auf die numerisch einfacher zu handhabende Darstellung:

$$\vec{n} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) K^{3d} = \vec{n} \left[\Delta\phi - \sum_{l,m} n_l n_m (\partial_l \partial_m \phi) \right] \quad (3.36)$$

mit normiertem Normalenvektor \vec{n} aus (3.15).

Bei der numerischen Umsetzung wird die Krümmung natürlich nicht innerhalb des gesamten Volumens, sondern nur innerhalb der Grenzschicht berechnet. Sie ist durch ein Abweichen der Phasenfeldwerte von den reinen Phasen um einen gewissen Schwellenwert definiert. Zusätzlich wird die Krümmung innerhalb der so definierten Grenzfläche durch einige diffusionsartige Relaxationsschritte geglättet, um die numerische Stabilität zu verbessern.

Die durch das Substrat auf die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ausgeübte Kraft \vec{f}_s lässt sich durch (3.16) und (2.19) ebenfalls auf einfache Weise diskretisieren. Somit lassen sich alle auf die Strömung wirkenden Kräfte mit Hilfe des räumlich kontinuierlichen Phasenfeldes auf elegante Weise numerisch erfassen.

3.3.3 Zusammenstellung des Gleichungssatzes

Durch die Berechnung der Grenzflächenkräfte aus dem Phasenfeld steht nun ein geschlossener Satz von Gleichungen zur Verfügung, die zur Beschreibung der hydrodynamisch strömenden Phasenmischung mit freien Grenzflächen geeignet ist. Zum Einen ist dies die Navier-Stokes-Gleichung mit der Inkompressibilitätsbedingung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \frac{1}{\rho} \vec{f} \\ \nabla \cdot \vec{v} &= 0. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Die freien Grenzflächen werden durch das Phasenfeld ϕ erfasst. Die Dynamik dieses Phasenfeldes wird durch eine Relaxationdynamik

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla \phi - \frac{1}{\tau} [-\xi^2 \vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) + V_0 (\phi^3 - \phi)] \quad (3.38)$$

zusammen mit einem Cutoff-Parameter $\Delta\phi_0$ beschrieben. Die Navier-Stokes-Gleichungen koppeln durch den in (3.38) vorhandenen Advektionsterm in die Dynamik des Phasenfeldes. Durch die Berechnung der Oberflächenspannung als Grenzflächenkraft \vec{f}_γ koppelt das

Phasenfeld zurück in die Navier-Stokes-Gleichung. Sie lässt sich über den Ausdruck

$$\vec{f}_\gamma = \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) \vec{n} \gamma K \quad (3.39)$$

berechnen. Dabei stellt K die Krümmung der Grenzfläche dar (für eine Kugeloberfläche ist K positiv). Die ebenfalls in die Navier-Stokes-Gleichung eingehende Wechselwirkung mit dem Potential Ψ_0 des Substrats lässt sich durch den Ausdruck

$$\vec{f}_s = \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) \vec{n} (\vec{n} \cdot \nabla \Psi_0(z)) \quad (3.40)$$

beschreiben. Insgesamt ergibt sich aus diesen Beiträgen die totale Grenzflächenkraft als:

$$\vec{f}_{tot} = \vec{f}_s + \vec{f}_\gamma \quad (3.41)$$

Zusammen ergeben diese Gleichungen ein geschlossenes System ineinander gekoppelter Gleichungen. Das Phasenfeld und externe Kraftfelder koppeln über die Grenzflächenkräfte in die Navier-Stokes-Gleichung, während die aus der Navier-Stokes-Gleichung berechneten Strömungsfelder über den Advektionsterm zurück ins Phasenfeld koppeln.

Im folgenden wird kurz eine Übersicht über die numerisch verwendeten Darstellungen der Gleichungen (3.37) bis (3.41) gegeben. In iterativer Version nimmt die Navier-Stokes-Gleichung die Form

$$\begin{aligned} \vec{v}^{n+1,1} &= \vec{v}^n + \Delta t \left\{ -(\vec{v}^n \cdot \nabla) \vec{v}^n - \frac{1}{\rho} \nabla p^n + \nu \Delta \vec{v}^n + \frac{1}{\rho} \vec{f}^n \right\} \\ \vec{v}^{n+1,k+2} &= \vec{v}^{n+1,k+1} - \Delta t \nabla (p^{n+1,k+1} - p^{n+1,k}) \\ p^{n+1,k+1} &= p^{n+1,k} - \lambda \nabla \cdot \vec{v}^{n+1,k+1} \end{aligned} \quad (3.42)$$

an. Dabei wird mit Hilfe der ersten Gleichung der Startwert des Geschwindigkeitsfeldes $\vec{v}^{n+1,1}$ für eine anschließende, selbstkonsistente Iteration von Geschwindigkeit und Druck berechnet ($k \geq 0$). Als Druck-Startwert wird der Wert $p^{n+1,0} = p^n$ verwendet.

Die Phasenfeldberechnung verwendet eine explizite Diskretisierung der Gleichung (3.38) mit einer diskreten Form der Normalenprojektion

$$\vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) = \frac{1}{(\nabla \phi)^2} \left[\sum_{i=1}^3 (\nabla_{x_i} \phi) (\nabla_{x_i x_i} \phi) + 2 \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 (\nabla_{x_i} \phi) (\nabla_{x_j} \phi) (\nabla_{x_i x_j} \phi) \right) \right] \quad (3.43)$$

Die Diskretisierung der Gleichung (3.39) erfordert eine Berechnung der Grenzflächenkrümmung. Hierzu wird eine diskrete Form der Relation

$$\vec{n} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) K^{3d} = \vec{n} \left[\Delta\phi - \sum_{l,m} n_l n_m (\partial_l \partial_m \phi) \right] \quad (3.44)$$

verwendet.

Die restlichen auftretenden Gleichungen lassen sich durch die Darstellungen

$$\vec{n} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \quad \text{und} \quad \vec{n} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) = \frac{1}{2} \nabla\phi \quad (3.45)$$

von Normalenvektor und δ -Funktion leicht aus dem Phasenfeld ϕ berechnen.

Der Übergang vom Zeitpunkt t zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ergibt sich aus der folgenden Iterationsvorschrift: Aus dem zu einem Zeitpunkt n vorliegenden Phasenfeld lassen sich die auf die Strömung wirkenden Kraftdichten \vec{f}_γ und \vec{f}_s durch (3.39) bis (3.40) bzw. (3.44) und (3.45) berechnen. Mit Hilfe dieser Kraftdichten lassen sich durch die diskretisierte Navier-Stokes-Gleichung (3.42) das Geschwindigkeitsfeld und das Druckfeld zum nächsten Zeitschritt $n + 1$ im Rahmen der selbstkonsistenten Iteration ermitteln. Das Phasenfeld zum Zeitpunkt $n + 1$ ergibt sich aus den Gleichungen (3.38) und (3.43), wobei im Advektionsterm der Gleichung (3.38) das iterativ bestimmte Geschwindigkeitsfeld zum Zeitpunkt $n + 1$ verwendet wird. Somit sind alle Größen zum Zeitpunkt $n + 1$ berechnet, und die Iteration kann fortgeführt werden. Das auf diese Weise erhaltenen iterative Verfahren kann zur numerischen Simulation eines Gas-Flüssigkeit Gemisches mit frei beweglichen gegenseitigen Grenzflächen und extern ausgeübten Kraftfeldern verwendet werden.

3.4 Ein verbessertes Phasenfeldmodell

In den vorangehenden Abschnitten wurde mit Hilfe des „MAC“-Schemas und dem eingeführten Phasenfeldalgorithmus eine Methode vorgestellt, ein aus zwei verschiedenen Phasen (z.B. Gas- und Flüssigphase) bestehendes Strömungssystem zu beschreiben, dessen Dynamik durch die Navier-Stokes-Gleichungen gegeben ist. Die numerische Realisierung muss die Erhaltung der jeweiligen Phasenvolumina garantieren. Dabei stellt es sich als vorteilhaft heraus, statt der numerisch langsamen exakten Phasenfelderhaltung eine nicht-erhaltene Relaxationsdynamik des Phasenfeldes zu verwenden (vgl. Abschnitt 3.2.3). Durch die Einführung eines künstlichen „Cutoff“ Parameters kann auch in dieser Beschreibung eine „effektive“-Erhaltung der Phasen garantiert werden. Je höher dabei die numerische

Auflösung ist, d.h. je mehr numerische Stützstellen dabei zur Beschreibung des Phasenfeldprofils verwendet werden, umso besser ist die gewünschte Erhaltung des Phasenfeldes gewährleistet.

Berücksichtigt man jedoch die numerischen Limitierungen der zur Verfügung stehenden Rechner, so ist der entgegengesetzte Trend wünschenswert: Die durch die Breite dieses Überganges definierte numerische Längenskala d_s muss klein im Vergleich zu den im System vorkommenden physikalischen Längenskalen sein. Da in der hier verwendeten numerischen Realisierung äquidistante Stützstellen verwendet werden, erzwingt eine hohe Anzahl von Stützstellen in der Beschreibung des Phasenfeldprofils die Verwendung extrem großer Diskretisierungsgitter. Ein großer Anteil der zur Verfügung stehenden numerischen Kapazität des Rechners geht dann zur Beschreibung der reinen Phasen verloren, da diesen eine unnötig feine Diskretisierung aufgezwungen wird. Da die Kapazität heutiger Rechensysteme beschränkt ist, zwingt die effektive Nutzung der zur Verfügung stehenden Ressourcen bei festgelegter räumlicher Diskretisierung zu einer Minimierung der Grenzflächenbreite bzgl. der Gitterdiskretisierung, bzw. zu einer groben Diskretisierung.

Numerisch wird jedoch gerade die Behandlung der Phasenfeldadvektion für grobe Diskretisierungen sehr schwierig. Auf diese Probleme und die Entwicklung eines angemessenen Algorithmus wird im Folgenden eingegangen.

3.4.1 Der Phasenfeld-Cutoff bei grober Diskretisierung

Wie in der Einleitung dieses Abschnittes schon dargestellt wurde, ist man bei der Simulation sehr großer physikalischer Systeme daran interessiert, die Breite der Phasengrenzschicht in Bezug auf die Gitter-Diskretisierung zu minimieren. Numerisch wird jedoch die Behandlung der Phasenfelddynamik, insbesondere die Geschwindigkeitsadvektion, für die daraus resultierende grobe Diskretisierung ausgesprochen problematisch. Dies drückt sich zum Einen in einer dramatischen Verschlechterung der in der Phasenfelddynamik verwendeten Normalenprojektion des Laplace-Operators aus (vgl. (3.24)). Dadurch kommt es zu einer erheblichen Verschlechterung der „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes. Zum Anderen werden die bei einer Diskretisierung der lineare Advektionsgleichung auftretenden Effekte wie numerische Diffusion und Anti-Diffusion für schmale Grenzflächenprofile sehr dominant. So stellt sich die Advektionsgleichung bei einer Diskretisierung entweder als instabil oder als Grenzflächenverbreiternd heraus. Bei breiten Grenzflächenprofilen genügt die Phasenfelddynamik für eine Ausdämpfung der so entstehenden numerischen Fehlerquellen aus.

Im bisher entwickelten Modell wurde zur Verbesserung der Phasenfelderhaltung bei einer zugrundeliegenden Relaxationsdynamik des Phasenfeldes der Cutoff-Parameter $\Delta\phi_0$ eingeführt. Er unterdrückt die aus der Normalprojektion des Laplaceoperators verbleibende numerische Restoberflächenspannung des Phasenfeldoperators, und führt so zu einer Verbesserung der Phasenfelderhaltung. Daher stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob eine

weitere Erhöhung des Cutoff die verstärkten Probleme mit der Normalenprojektion verhindern kann.

Es stellt sich jedoch heraus, dass sich bei groben Diskretisierungen die negativen Eigenschaften des eingeführten Cutoffs und die erhöhten Ungenauigkeiten in der Diskretisierung der Advektion und Normalenprojektion gerade gegenseitig verstärken.

Im weiteren wird zunächst kurz auf die einzelnen Bestandteile eingegangen, um im Ganzen ein besseres Verständnis der auftretenden numerischen Probleme zu erlangen.

Die Advektion

Obwohl es sich bei der Advektionsgleichung der inkompressiblen Flüssigkeit

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{v} \nabla \phi \quad (3.46)$$

um eine relativ einfache partielle Differentialgleichung handelt, stellt sich die numerische Umsetzung schon im eindimensionalen Fall als ausgesprochen schwierig heraus. Dabei unterliegt die Diskretisierung der Advektionsgleichung einer gewissen Freiheit, da verschiedenartige numerische Realisierungen auf dieselben makroskopischen Resultate führen. Alle Diskretisierungen teilen jedoch die Eigenschaft entweder numerisch instabil zu sein oder zu einer Verbreiterung eines vorhandenen Überganges zu führen. Diese Eigenschaft zeigt sich schon bei einem ersten Ansatz durch zentrale Differenzen. Eine von Neumann-Analyse ergibt, dass es sich bei der betrachteten Diskretisierung um ein „inkonditional“ instabiles Schema handelt. Andere, lokal variierende Diskretisierungen der Advektionsgleichung beziehen sich häufig auf die Orientierung des lokalen Geschwindigkeitsfeldes und der Ausrichtung der mittransportierten Grenzfläche. Dabei wird z.B. bei der sog. Vorwärtsdiskretisierung bzgl. der lokalen Geschwindigkeitsrichtung eine asymmetrisch vorwärts orientierte Diskretisierung verwendet, die zwar zu einem stabilen Schema führt, jedoch in kurzer Zeit eine Ausschmierung der vorhandenen Grenzschicht über das gesamte räumliche Gebiet beschreibt (sog. numerische Diffusion, vgl. [28]). Der entgegengesetzte Fall der „Rückwärtsdiskretisierung“ führt hingegen zu einem schnellen Aufsteilen vorhandener Grenzflächenprofile, so dass der Übergang zwischen den Phasen immer schärfer wird (sog. numerische Anti-Diffusion [28]). Langfristig führt dies ohne entsprechende Begrenzungsmechanismen auf ein instabiles Verhalten der Grenzflächen.

Das Verhalten der Advektions-Diskretisierung kann im Rahmen der vorhandenen Freiheit durch eine beliebige Überlagerung aus den instabilen Anteilen, die auf vorhandene Phasenübergänge schärfend wirken, und einem dämpfenden Anteil, der ausschmierend auf die Grenzflächen wirkt, festgelegt werden. Die Varianten von reiner Vorwärts- bzw. Rückwärtsdifferenzen entsprechen den extremen Grenzfällen dieser Mischung. Im durch zentrale Differenzen gebildeten Schema heben sich die Verbreiterung und das Aufsteilen gerade auf. Leider bleiben bei dieser Darstellung die marginal instabilen Eigenschaften erhalten, so

dass sich das Schema zentraler Differenzen ohne „Korrektur“ der sehr schwachen Instabilität ebenfalls als ungeeignet erweist.

Als typisches Beispiel einer Lösung des vorhandenen Dilemmas wird im Folgende kurz auf eine typische „Volume-Of-Fluid“-Methode wie das von Lafaurie verwendete Schema (vgl. [28]) eingegangen. Hier wird die Diskretisierung der Advektion durch ein kompliziertes, nicht intuitives Schema gesteuert. Dabei wird bei einer Geschwindigkeitsorientierung parallel zur Grenzschicht ein schärfendes Schema mit entsprechendem Begrenzungsmechanismus eingeführt, während Bewegungen einer zur Bewegungsrichtung orthogonalen Grenzfläche Grenzflächenverbreiternd wirken. Zwischen beiden Schemata wird anhand eines kritischen Umschaltwinkels zwischen lokaler Geschwindigkeit und Grenzflächennormalen gewechselt.

Ein wesentlicher struktureller Bestandteil des so erhaltenen Schemas besteht in der Ausbildung von sog. „Flotsam“, d.h. numerischen Artefakten von Phasenrückständen der einen Phase in der jeweils anderen.

Wir haben im Laufe unserer Modellentwicklungen ein analoges Advektionsschema mit kritischem Umschaltwinkel zwischen „Rückwärtsdifferenzen“ und „Vorwärtsdifferenzen“ entwickelt (vgl. zu [28]). Dabei wurde versucht, die vorhandenen numerischen Aspekte optimal auf die von uns verwendete Beschreibung mit Hilfe eines Phasenfeldes anzupassen. Die von uns verwendete Relaxationsdynamik des Phasenfeldes unterdrückt dabei das eventuelle Auftreten von numerischen Artefakten wie „Flotsam“: entsprechend kleine Phasenrückstände in der reinen anderen Phase lösen sich einfach auf. Problematisch ist jedoch, dass mit der Advektion fortwährend eine Veränderung des von uns als fest vorgesehenen Phasenfeldprofils stattfindet. Zwar wird bei einer entsprechend angepasster Relaxationszeitskala τ durch den Phasenfeldoperator in (3.29) ein sauberes Profil garantiert, die fortwährende algorithmisch bedingte Zerstörung des Profils und ihre kontinuierliche Rekonstruktion durch die Phasenfelddynamik stellt sich jedoch nicht als „optimal“ heraus.

Andere Advektionsschemata gehen von komplizierteren Rekonstruktionen der Advektion in höherer Ordnung aus. Selbst diesen Schemata liegt jedoch die Eigenschaft zugrunde, dass der reinen Advektion eine minimale numerische Diffusion als Korrektur hinzugefügt werden, um numerisch auftretende Instabilitäten auszudämpfen. Dies wird deutlich, wenn entsprechende Schemata wieder in eine Kontinuumsversion umgewandelt werden. Auch in sog. „sharp interface“-Modellen wird in der Regel die Grenzfläche ausgeschmiert, um die numerischen Eigenschaften der Advektion zu verbessern.

Bei der von uns verwendeten Form der Phasenfelddynamik aus Gleichung (3.29) in Kombination mit einem zentralen Differenzen-Schema ist durch die strenge Erhaltung des Phasenfeldprofils mit fester Breite d_s die notwendige Korrektur gegeben. Sehr leichte Fluktuationen durch die Advektions-Instabilität werden durch die Relaxation gegen das Gleichgewichtsprofil direkt wieder ausgeglichen. dadurch bleibt die Form des Profils während der Advektion gut erhalten. Leider ist dieses einfache Schema, wie im Folgenden erläutert, durch die Einführung des Cutoff-Parameters gestört.

Der Cutoff-Parameter und die Normal-Projektion des Phasenfeldoperators

Die freien Grenzschichten zwischen den Flüssigkeiten werden in dem bisher entwickelten Verfahren durch einen Phasenfeldmechanismus mit Relaxationsdynamik beschrieben:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \left(-\xi^2 \vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) + V_0 (\phi^3 - \phi) \right). \quad (3.47)$$

Um eine Erhaltung der Phasen zu garantieren, verwendet der Algorithmus eine neuartige Normalen-Projektion des Phasenfeldoperators in Verbindung mit einem unteren „Cutoff“ für die Änderungen des Phasenfeldes. Für breite Grenzflächen kann diese Kombination eine gute Erhaltung des Phasenfeldes garantieren. Für sehr schmale Grenzflächen tritt jedoch eine dramatische Verschlechterung der Normalenprojektion des Laplace-Operators auf.

Die daraus resultierenden Erhaltungsprobleme können durch eine Erhöhung des verwendeten „Cutoff“ Parameters $\Delta\phi_0$ weitgehend behoben werden. Bei einem großen Cutoff-Parameter wird ein intrinsisches Problem der Verwendung eines Cutoff in Kombination mit der von uns verwendeten Normalenprojektion des Phasenfeldoperators deutlich:

- Der eingeführte Cutoff bewirkt die Unterdrückung von Phasenfeldänderungen, falls das pro Zeitschritt entstehende $\Delta\phi$ den Schwellenwert unterschreitet. Somit ist garantiert, dass sich nur Tropfen unterhalb eines kritischen Radius, der von der Höhe des Schwellenwertes abhängt, zusammenziehen. Die trotz der Normalenprojektion numerisch verbleibenden Phasenfeldänderungen von großen Tropfen ($\sim \frac{1}{R}$) unterschreiten diesen Schwellenwert. Dadurch wird die Erhaltung von Tropfen auf Längenskalen oberhalb des kritischen Radius garantiert, und das Phasenfeld verhält sich in diesem Skalenbereich wie ein erhaltenes Feld.
- Die Zerlegung des Phasenfeldoperators in normale und tangentiale Anteile unter Vernachlässigung der tangentialen Beiträge bewirkt ein Ausschalten der intrinsischen Oberflächenspannung des Phasenfeldes tangential zu Grenzschichten. Tangentiale Störungen der Grenzschicht werden nicht durch die Phasenfelddynamik, sondern höchstens durch eine eventuell als Grenzflächenkraft angebrachte „hydrodynamische“ Oberflächenspannung und daraus folgende ausgleichende Strömungen, unterdrückt. Normal zur Grenzfläche werden Störungen prinzipiell erfasst und durch die Dynamik des Phasenfeldes ausgeglichen. Dadurch entsteht eine beliebig geformte Grenzfläche, die normal zur Oberfläche ein klar definiertes Profil fester Breite aufweist.

Für breite Grenzflächen und dementsprechend kleinen Cutoff-Parameter beeinflussen sich die beiden Methoden kaum. Der Cutoff unterdrückt dabei die nach der Normalenprojektion noch verbleibenden restlichen tangentialen Anteile der Phasenfelddynamik.

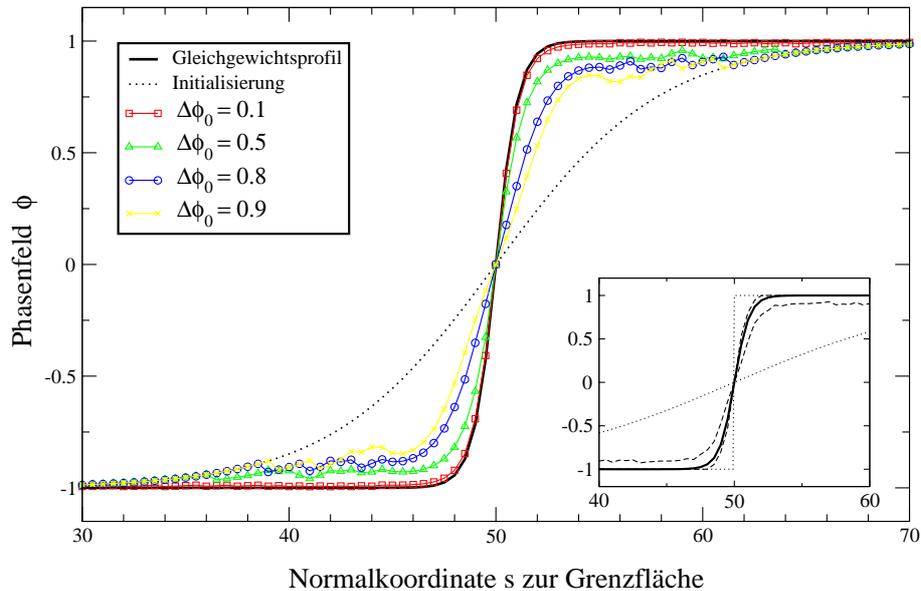


Abbildung 3.7: Relaxation der Phasenfeld-Initialisierung gegen das Gleichgewichts-Grenzflächenprofil ($\xi = 0.8$, $V_0 = 1.0$, $\Delta x = 0.5$, Relaxationsdynamik entsprechend (3.47)).

Die Wechselwirkung von Grenzflächenprofil und Cutoff

Es stellt sich nun die Frage, wie man die schlechter werdende Diskretisierung der Normalprojektion bei sehr schmalen Grenzschichten bekämpfen kann. Ein erster Ansatz wäre hier die starke Erhöhung des Cutoff relativ zur Skala der Phasenfelddynamik. Hierbei kommt es jedoch zu einer starken Störung des Phasenfeldmechanismus. Ein großer Cutoff beeinflusst nicht nur die tangentialen Beiträge der Phasenfelddynamik, sondern er unterdrückt auch Teile der normal zur Grenzfläche verlaufenden Dynamik. Dadurch kann sich eine normal zur Grenzfläche verlaufende Störung des Grenzflächenprofils nicht länger ausgleichen. Langfristig kommt es daher zu einer Zerstörung des Grenzflächenprofils und damit zu einer Zerstörung der Grenzfläche zwischen den verschiedenen Phasen. Wird das Grenzflächenprofil kaum bewegt, so reicht die durch den Cutoff reduzierte Relaxation noch aus, die numerische Instabilität zu unterdrücken. Kommt es jedoch zu verstärkten Strömungseffekten, insbesondere zu Strömungen parallel zur Grenzfläche, so wird langfristig das Profil in die Länge gezogen, und eine stetige Verbreiterung der Grenzfläche findet statt.

Dieser Sachverhalt wird in Abb. (3.7) verdeutlicht. Sie zeigt die Relaxation des Phasenfeldes gegen das Gleichgewichtsprofil zwischen zwei Gebieten reiner Phase. Als Nicht-Gleichgewichts-Initialisierung wurde eine Stufenfunktion sowie ein stark verbreitertes tanh-Profil verwendet. Ohne Cutoff relaxieren beide Initialisierungen exakt gegen das von (3.20) theoretisch vorhergesagte Gleichgewichtsprofil (durchgezogene Linie). Mit einem Cutoff ist die Relaxation gegen das ideale Phasenfeldprofil jedoch gehemmt. Phasenfeldänderungen unterhalb des Cutoff $\Delta\phi_0$ werden unterdrückt, so dass das Gleichgewichtsprofil nicht

vollständig erreicht wird. Der Cutoff erlaubt somit sozusagen eine Verletzung von Gleichung (3.47). Statt des klar definiertes Phasenfeldprofil ist das sich ausbildende Profil weitgehend von den Initialisierungs-Bedingungen (gepunktet) festgelegt. Mit anwachsendem Cutoff wird eine immer größer werdende Abweichung vom Idealprofil zugelassen. Der Wert von $\Delta\phi_0$ legt dabei einen vorhandenen Variationsspielraum um das Gleichgewichtsprofil fest. Innerhalb dieses Spielraumes kann das Phasenfeld relativ frei variieren, da die daraus folgende Verletzung von Gleichung (3.47) innerhalb des durch den Cutoff vorgegebenen Spielraumes liegt. Aus dem eingefügten Graphen wird deutlich, dass durch die Initialisierung mit einer Stufenfunktion (rein initialisierungsbedingt) kleinere resultierenden Abweichungen vom Idealprofil auftreten.

Dieses grundsätzliche Problem der Wechselwirkung von Normalenprojektion und Cutoff tritt bei „breiten“ Grenzflächen, d.h. einer großen Anzahl von numerischen Stützstellen, nur geringfügig auf, da der Cutoff-Parameter $\Delta\phi_0$ hier sehr klein gewählt werden kann. Damit sind die auftretenden Störungen des Profils entweder sehr gering oder sie erhalten erst bei sehr großen Zeitskalen eine Bedeutung. Es ist natürlich im numerischen Einzelfall jeweils zu überprüfen, ob die klar definierte Grenzflächenbeschreibung im Laufe der Simulation eingehalten werden konnte, oder ob es zu einer signifikanten Verformung der Grenzfläche kommt.

Bei einer geringen Anzahl von Stützstellen mit dementsprechend größerem $\Delta\phi_0$ werden die Störungen der Grenzflächenprofile nicht länger ausgedämpft. Langfristig kommt es daher zur Zerstörung des klar definierten Profils. Verstärkend kommt hier hinzu, dass gerade bei einer schmalen Grenzschicht, bzw. einer geringen Anzahl numerischer Stützstellen, die numerische Stabilität der Advektion auf eine verstärkte Störung der Grenzflächenprofile führt. D.h. die Advektion des Phasenfeldes erzeugt gerade dann besonders viele Störungen, wenn diese durch den Algorithmus nicht ausgedämpft werden.

Das bisher entwickelte Verfahren ist für zweidimensionale Simulationen, in denen noch eine relativ hohe Grenzflächendiskretisierung verwendet werden kann, unproblematisch und wegen seiner Effizienz durchaus geeignet. Es wurde für verschiedenartige physikalische Untersuchungen erfolgreich eingesetzt. Die gute Repräsentation der Grenzflächen konnte innerhalb dieser Untersuchungen zu jedem Zeitpunkt garantiert werden.

Erst bei der Simulation sehr großer physikalischer Systeme, die eine möglichst dünne Grenzschicht erfordern, wird die bisher entwickelte Methode problematisch. Das Ziel der weiteren Entwicklung ist daher, bei fest vorgegebener Anzahl von Stützstellen die Breite der Grenzfläche zu minimieren, jedoch gleichzeitig eine ausreichende „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes zu garantieren und dabei eine Form-Instabilität des Phasenfeldprofils zu verhindern. Der Einsatz des Cutoff-Parameters sollte dabei weitgehend vermieden werden.

3.4.2 Modellverbesserungen

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt, führt die Einführung des Cutoff-Parameters nicht nur zum gewünschten Effekt der Phasenerhaltung. Bei sehr schmalen Grenzschichten kommt es unter ungünstigen Strömungsbedingungen langfristig zur Zerstörung des Grenzflächenprofils.

Im entgegengesetzten Fall des verschwindenden Cutoff-Parameters stellen sich jedoch auch zwei negative numerische Effekte ein. Einerseits ist durch die Entfernung des Cutoffs die Phasenerhaltung langfristig stark gestört, andererseits stellt sich durch die Relaxationsdynamik im Zusammenhang mit der geringen Gitterdiskretisierung ein Einrasteffekt des bewegten Grenzflächenprofils an bestimmten Gitterpositionen ein. Eine weitere Modellentwicklung des Algorithmus muss auch diese neu auftretenden numerischen Schwierigkeiten berücksichtigen.

In den folgenden Abschnitten gehen wir daher auf die notwendigen Modellmodifikationen ein. Dies beinhaltet zum Einen eine Verbesserung der Normalenprojektion $\vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi)$ des in (3.47) verwendeten Laplaceoperators. Dabei beobachten wir, dass bei sehr schmalen Grenzflächen in Verbindung mit einem verschwindenden Cutoff $\Delta\phi_0$ ein Einrasteffekt des Phasenfeldes an speziellen Gitterpositionen stattfindet. Nach einer näheren Darstellung dieses Effektes wird auf eine mögliche Lösung eingegangen. Diese besteht in einer Wiederherstellung der durch die Diskretisierung gebrochenen Translationsinvarianz. Dazu interpolieren wir die Phasendynamik auf ein zufällig zum ursprünglichen Gitter verschobenes neues Diskretisierungsgitter, so dass im Zeit-Mittel die Translationsinvarianz wiederhergestellt ist.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Phasenerhaltung besteht in der Modifikation des verwendeten Phasenfeldpotentials. Bei geeigneter Modifikation entsteht ein Grenzflächenprofil, das statt der exponentiellen Schwänze innerhalb eines endlichen Intervalls auf die reinen Phasenfeldwerte $\phi = \pm 1$ abfällt.

Die Kombination aller vorgeschlagenen Verbesserungen an dem Modell führen zu durchaus akzeptablen dynamischen Eigenschaften des Phasenfeldes.

3.4.3 Die Verbesserung der Normalenprojektion

Die Zeitentwicklung des Phasenfeldes wird durch die Phasendynamik

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (\xi^2 \Delta_n \phi - V_0 (\phi^3 - \phi)). \quad (3.48)$$

mit $\Delta_n \phi = \vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi)$ bestimmt. Im Kontinuumsmodell sorgt die in der Gleichung erhaltene Normalenprojektion des Laplace-Operators für die Erhaltung des Phasenfeldes (vgl.

Abschnitt 3.2.4). Bei einer numerischen Umsetzung der Gleichung kann ein Restbeitrag der tangentialen Beiträge nicht vollständig verhindert werden. Um auch bei einer groben Diskretisierung die Fehler der Normalenprojektion so gering wie möglich zu halten, wurde von uns sowohl verschiedene Verfahren zur Berechnung des Normalenvektors als auch eine verbesserte Projektion des Laplace-Operators von höherer Ordnung ausgetestet.

In der herkömmlichen Entwicklung des Programms wurde eine direkte Diskretisierung der Gleichung (3.48) verwendet. Dabei wurde zunächst der Normalenvektor \vec{n} durch das Phasenfeld ϕ ausgedrückt (vgl. (3.15)). Eine analytische Umformung des entstehenden Ausdrucks ergibt die Identität

$$\vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi) = \frac{1}{(\nabla \phi)^2} \left[\left(\sum_{i=1}^3 (\nabla_{x_i} \phi) (\nabla_{x_i x_i} \phi) + 2 \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 (\nabla_{x_i} \phi) (\nabla_{x_j} \phi) (\nabla_{x_i x_j} \phi) \right) \right) \right], \quad (3.49)$$

die eine direkte numerische Implementierung durch zentrale Differenzen erlaubt.

Um eine verbesserte Version der Normalenprojektion zu bekommen, wurde eine direktere Projektionsmethode entwickelt. Dazu wird der Wert des Phasenfeldes in Normalenrichtung auf den Einheitskreis um den Zellmittelpunkt interpoliert (vgl. Abb. (3.8)). Nach der Interpolation ergibt sich die räumliche Ableitung in Normalenrichtung durch eine einfache Differenzbildung der Punkte auf dem Einheitskreis. Zur Interpolation wurden von uns Interpolationsverfahren verschiedener Ordnung miteinander verglichen (Drei-, Vier- und Sechspunkt-Interpolation). In Abb. (3.8) wird das erprobte Sechspunkt-Interpolationsverfahren zweiter Ordnung in Δx graphisch dargestellt [58].

Die Qualität der so erhaltenen Normalen-Projektion ist fundamental von der Berechnung des Normalenvektors abhängig. Die einfachste Variante zur Berechnung des Normalenvektors aus dem Phasenfeld ist eine einfache Vier-Punkt-Interpolation mit Hilfe zentraler

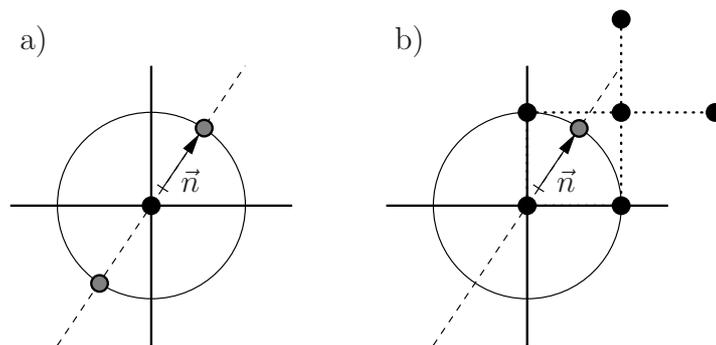


Abbildung 3.8: Die Projektion des Phasenfeldes auf den Einheitskreis um den Zellmittelpunkt (Abb. a)) ermöglicht eine Gradientenbildung in Normalenrichtung durch einfache zentrale Differenzen der interpolierten Punkte (grau). In Abb. b) werden die für die Sechspunkt-Interpolation notwendigen Punkte des Diskretisierungsgitters graphisch dargestellt.

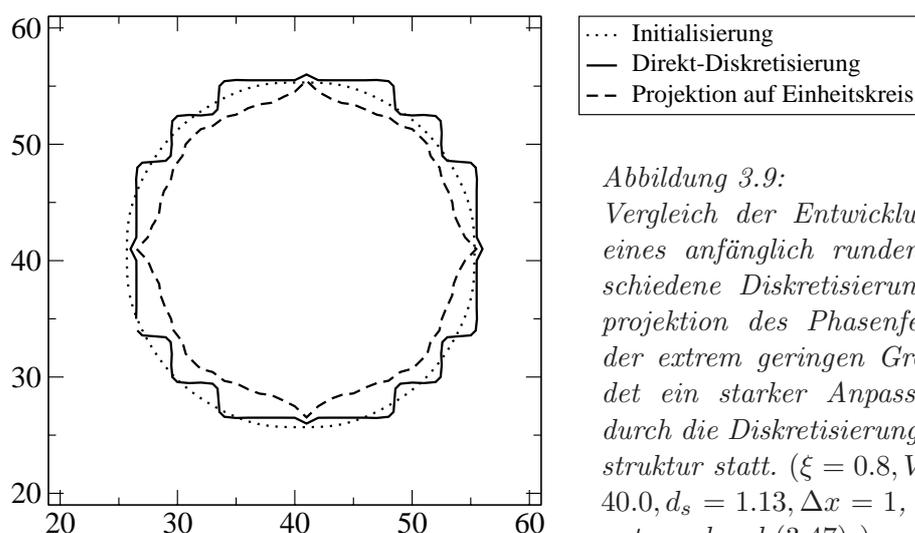


Abbildung 3.9:
 Vergleich der Entwicklung der Grenzfläche eines anfänglich runden Tropfens für verschiedene Diskretisierungen der Normalenprojektion des Phasenfeldoperators. Wegen der extrem geringen Grenzflächenbreite findet ein starker Anpassungsprozess an die durch die Diskretisierung vorgegebene Gitterstruktur statt. ($\xi = 0.8, V_0 = 1.0, \tau = 0.1, t = 40.0, d_s = 1.13, \Delta x = 1$, Relaxationsdynamik entsprechend (3.47)).

Differenzen. Um eine genauere Darstellung zu erhalten, verwenden wir alternativ dazu eine Acht-Punkt-Interpolation. Diese verwendet in der Diskretisierung zusätzlich zu den zentralen Differenzen auch die mit einer Wichtung von $\frac{1}{6}$ versehenen seitlich verschobenen Differenzen. Beide Darstellungen des Normalenvektors wurden zur Berechnung der Normalenprojektion in den verschiedenen Verfahren ausgetestet.

Das Iterationsverhalten der beiden Projektions-Verfahren hängt von dem Wert des Cutoff $\Delta\phi_0$ ab. Ist ein großer Cutoff vorhanden, so zeigen beide verschiedenen Normalprojektionen ein ähnliches Iterationsverhalten. Untersuchungen an runden Phasentropfen innerhalb der jeweils anderen Phase zeigen dabei in beiden Fällen eine befriedigende Erhaltung der Kreisform und der Größe. Durch den merklichen Cutoff stellt sich normal zur Grenzfläche kein Gleichgewichtsprofil mehr ein (vgl. Abb. (3.7)). Die Unterschiede, die sich dabei durch die Wahl des Normalenvektors ergeben, sind nur marginal.

Bei verschwindendem Cutoff und sehr schmalen Grenzflächen zeigen beide Verfahren ein numerisch bedenkliches Verhalten. Die Diskretisierung bewirkt eine starke Form-Anpassung des Phasenfeldes an die zugrundeliegende Gitterstruktur. Dies entspricht einer Art „Festzurren“ des Phasenfeldes an bestimmten Gitterpositionen. In Abb. (3.9) wird die zeitliche Entwicklung der Grenzfläche eines anfänglich runden Tropfens dargestellt. Bei einer direkten Diskretisierung anhand von Gleichung (3.49) findet ein sehr starker Anpassungsprozess an die durch die Diskretisierung vorgegebene Gitterstruktur statt. Wird die Phasenfelddynamik mit einer leichten Advektion überlagert, so findet durch das beschriebene Einrasten der Gitterstruktur kein Transport des Tropfens mehr statt. Bei einer starken Vergrößerung der relativen Grenzflächenbreite verschwindet dieser „Festzurr“-Effekt.

Die Berechnung der Normalenprojektion über die vorherige Interpolation des Phasenfeldes auf den Einheitskreis zeigt ein weniger stark ausgebildetes Einrasten des Phasenfeldes.

Nur bei den Vielfachen von 90 Grad, an denen die Normalenprojektion zu einem eindimensionalen Laplace-Operator entartet, findet weiterhin ein Einrasten des Profils statt. Die übrigen Randpunkte spüren zusätzlich den bei der Projektion verbleibenden tangentialen Anteil der Oberflächenspannung. Daher zieht sich die Grenzfläche des Tropfens im Laufe der Simulation stark zusammen. Es kommt jedoch auch bei der Verwendung der verbesserten Projektion punktweise zu einem unerwünschten Einrasten der Grenzfläche, und damit zu einer massiven Behinderung der freien Advektionsdynamik. Die Mischung von Zusammenziehen und Einrasten der Grenzfläche an Speziellen Punkten erzeugt die in Abb. (3.9) sichtbare „Spitzenbildung“. Das Zusammenziehen der Tropfen ist bei der Direkt-Diskretisierung zwar prinzipiell auch vorhanden, sie wird jedoch durch das bei weitem stärkere Festzurren am Gitter unterdrückt.

Die Größenordnung der dargestellten Effekte ist nur deshalb so ausgeprägt, da die vorliegende Gitterdiskretisierung $\Delta x = 1$ vergleichbar mit der Profilbreite $d_s = 1.13$ des Phasenfeldprofils ist.

Durch das Einrasten am Gitter ist die Beschreibung des überlagerten advektiven Transports sehr stark gestört (vgl. Abschnitt 3.4.4). So findet z.B. bei einer Überlagerung der Phasenfelddynamik mit Geschwindigkeiten, die bzgl. der Gitterdiskretisierung klein gegen die Relaxationszeit der Phasenfelddynamik sind, überhaupt kein Transport des Phasenfeldes mehr statt. Bei höheren Geschwindigkeiten beobachtet man durch die Relaxation an das Gitter ein Ausbremsen der Phasenfeldbewegung, welches bei zunehmenden Geschwindigkeiten allmählich verschwindet.

Aus den Untersuchungen zu den verschiedenen Modellen der Normalenprojektion wird deutlich, dass auch bei einer verbesserten Normalenprojektion zum Einen ein Zusammenziehen des Phasenfeldes, und zum Anderen ein Einrasten an bestimmten Gitterpositionen auftritt. Dieses Einrasten wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

3.4.4 Das „Einrasten“ des Phasenfeldes am Gitter

Aus den Untersuchungen zu Phasenfeldmodellen mit sehr schmalen Grenzflächen geht hervor, dass es ohne einen Cutoff zu einer starken Anpassung des Phasenfeldes an die zugrundeliegende Gitterstruktur kommt. Das Einrasten an speziellen Gitterpositionen wird hauptsächlich durch die merkliche Brechung der Translationsinvarianz bei wenigen numerischen Stützstellen verursacht. Schon bei einer eindimensionalen diskreten Darstellung des Phasenfeldprofils wird das Problem deutlich (vgl. Abb. (3.10)). In der diskreten Form des Phasenfeldprofils besitzt jeder Gitterpunkt eine gewisse Phasenfeldenergie. Die gesamte freie Phasenfeldenergie ergibt sich als Summe über alle beteiligten Punkte. Bei einer großen Anzahl von Punkten, d.h. bei einer sehr feinen Gitterdiskretisierung, entspricht diese Summation dem Kontinuumsintegral. Wird im Rahmen der Optimierung die Anzahl der beteiligten Punkte stark reduziert, so wird die Freie Energie stark durch den Summencharakter geprägt. Vergleicht man die „benachbarten“ Konfigurationen von zwei leicht

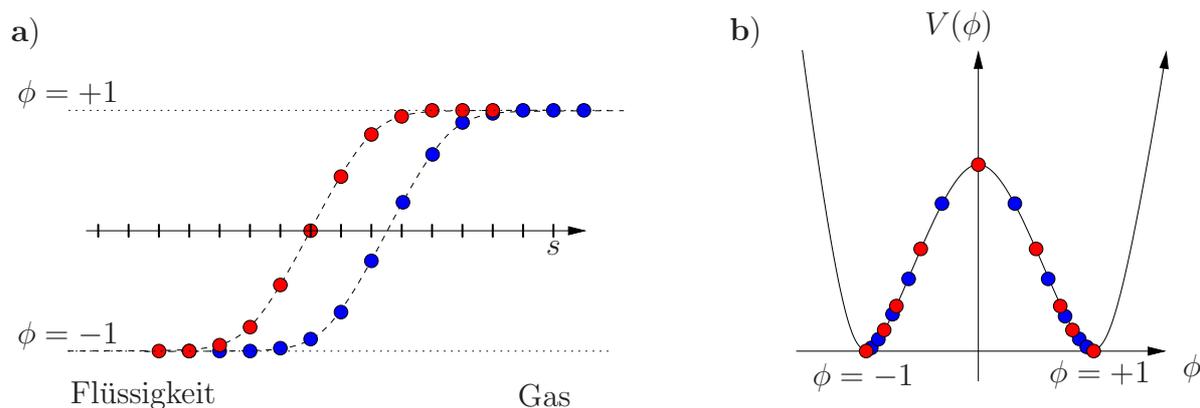


Abbildung 3.10: a) Eindimensionale Darstellung des diskreten Phasenfeldprofils für zwei leicht verschobene Grenzflächenpositionen. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Darstellung ist auch die freie Energie des Phasenfeldes in diskreter Form gegeben. Die jedem Punkt zugeordnete Freie Energie wird in b) durch die Darstellung des diskreten Profils im Phasenfeldpotential verdeutlicht.

gegeneinander verschobenen Profilen (vgl. Abb. (3.10)), so ist im Allgemeinen eines der beiden Profile energetisch günstiger als das Andere. D.h. es liegt keine energetische Entartung der freien Energie bzgl. einer Translation vor. Diese Aussage wird durch die Einbeziehung der Krümmungsenergie des Phasenfeldes nicht beeinflusst.

Wenn eine der diskreten Profil-Konfigurationen energetisch günstiger ist, so sorgt die von uns verwendete Relaxationsdynamik des Phasenfeldes für ein „Einrasten“ oder „Fest-Zurren“ des Profils an den energetisch günstigen Gitterpositionen. Bei breiten Grenzflächen ist dieser Effekt vernachlässigbar, da es mit einer zunehmenden Anzahl von Stützstellen zu einer energetischen Entartung bzgl. der Translation kommt. Werden jedoch nur sehr wenige Stützstellen verwendet, so kommt es zum beobachteten Einrasten des bewegten Profils an den energetisch günstigeren Positionen.

3.4.5 Wiederherstellung der Translationsinvarianz

Der im letzten Abschnitt dargestellte Einrasteffekt, der bei einer geringen Anzahl von Stützstellen das Phasenfeld am Diskretisierungsgitter ausrichtet, wird durch die Brechung der Translationsinvarianz hervorgerufen. Eine Unterdrückung des Effektes lässt sich daher durch die Wiederherstellung der Translationsinvarianz erreichen. Dazu wird das Diskretisierungsgitter in jedem Zeitschritt auf ein dazu zufällig verschobenes Gitter „geschüttelt“. Durch diese Randomisierung des zugrundeliegenden Gitters wird die Phasenfelddynamik im zeitlichen Mittel unabhängig von der zugrundeliegenden Gitterstruktur. Diese Unabhängigkeit gilt nicht bezüglich der Rotation des Gitters.

Um die Phasenfelddynamik auf dem zufällig verschobenen Gitter zu berechnen, muss das

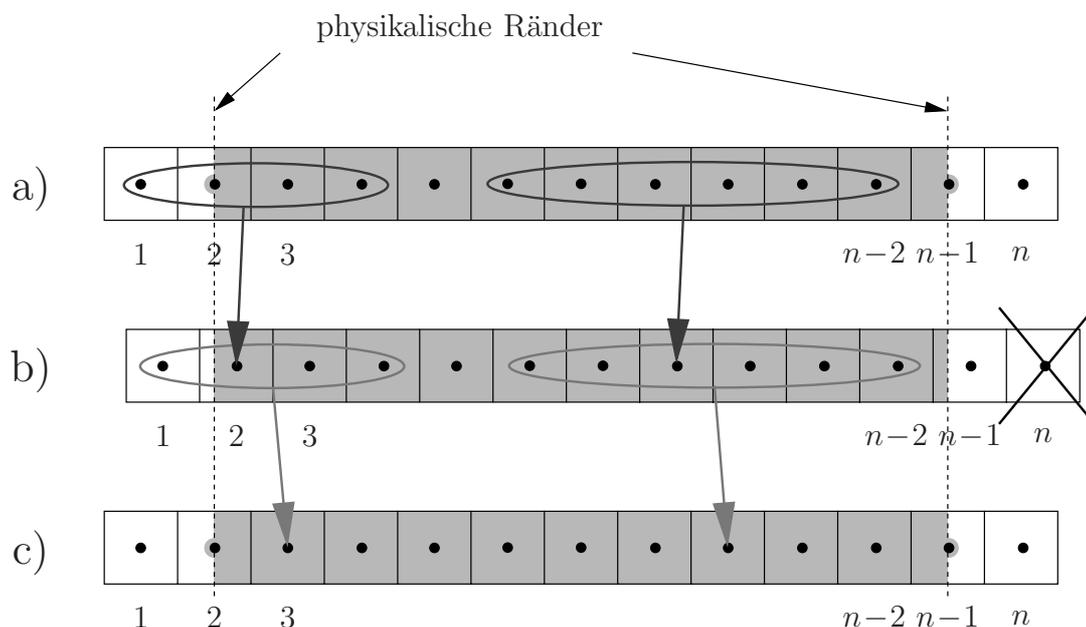


Abbildung 3.11: Eindimensionale Interpolation des Phasenfeldes (schwarze Punkte) auf ein zufällig verschobenes Gitter (a) \rightarrow b). Die Dynamik des Phasenfeldes wird auf dem verschobenen Gitter b) berechnet. Anschließend wird das Phasenfeld von Gitter b) auf das alte Gitter c) zurücktransformiert.

Phasenfeld auf das neue Gitter interpoliert werden. Wir verwenden hierbei einen Algorithmus, in dem alle drei Raumrichtungen nacheinander und unabhängig voneinander um einen zufälligen Bruchteil einer Gitterzelle verschoben werden. Die Interpolation auf das neue Gitter erfolgt mit Hilfe einer eindimensionalen Sechs-Punkt-Interpolation (vgl. Abb. (3.11)). Die ebenfalls untersuchte Vier-Punkt-Interpolation stellt sich im Volumen als zu ungenau heraus [58]. Sie wird jedoch zur Interpolation der Phasenfeldwerte in einem schmalen Streifen am Rand der Diskretisierungs-Box eingesetzt. Nach der Berechnung des Phasenfeldes zum neuen Zeitpunkt wird das Feld auf das ursprüngliche Gitter zurückgeschoben. Dies ist notwendig, da die hydrodynamischen Feldgrößen sich auf das ursprüngliche, unverschobene Gitter beziehen. Im Laufe der Untersuchungen konnte kein Einfluss einer Reihenfolge bei den in jeder Dimension eindimensionalen Verschiebungen des Gitters festgestellt werden.

Die genaue Behandlung der Randbedingungen ist durch die Verschiebung auf das zufällige Gitter etwas problematisch. Die Anzahl der Stützstellen pro Lineardimension wird durch die Verschiebung um eins reduziert. Das Verschieben auf das neue Gitter ist damit mit einem „Informationsverlust“ verbunden. Bei der Rücktransformation muss diese Information durch geeignete Annahmen an den Rändern wieder in das System aufgenommen werden. Ist hierbei der Wert des Phasenfeldes auf dem Rand vorgeschrieben, so ist die Anpassung des Phasenfeldes problemlos. Werden am Rand Spiegelrandbedingungen mit verschwindenden Gradienten angenommen, so muss eine zusätzliche Annahme an das Phasenfeld am

Rand gemacht werden. In unserer Simulation verwenden wir auf dem Rand eine Interpolation des Phasenfeldes durch ein Polynom dritten Grades mit verschwindendem Gradienten auf dem Rand.

Die Randbedingung auf dem verschobenen Gitter ist prinzipiell nur in einer interpolierenden Weise möglich, da der Abstand zum physikalischen Rand durch den verwendeten zufälligen Bruchteil der Gitterzelle gegeben ist. Spiegelrandbedingungen mit verschwindenden Gradienten können hierbei wie schon bei der Rücktransformation durch eine einfache polynomiale Interpolation erfasst werden. Ist der Wert des Phasenfeldes auf dem Rand vorgeschrieben, so ist es sinnvoll, von der direkten Interpolation abzusehen: Die Form des Grenzflächenprofils ist durch die Minimierung der freien Energie des Phasenfeldes gegeben (vgl. (3.17)). Nahe einer systembegrenzenden Wand wird die Energie jedoch nicht länger durch ein tanh-Profil, sondern durch ein steil einlaufendes Profil minimiert. Daher hat eine Systemwand eine attraktive Wechselwirkung auf das Grenzflächenprofil. Es ist daher im physikalischen Bild sinnvoller, auf dem verschobenen Gitter analog zur Spiegelrandbedingung einen verschwindenden Gradienten anzunehmen. Auf dem unverschobenen Gitter bleibt jedoch die alte Randbedingung erhalten. Man verwendet somit eine doppelte, „überbestimmte“ Randbedingung. Man erhält durch diese ungewöhnliche Mischung der Randbedingungen einen resultierenden Algorithmus, der dem Phasenfeldprofil eine teilweise Durchdringung der Wand erlaubt, ohne dass die Advektion des Profils wesentlich beeinflusst wird. Eine numerische Verifizierung dieses Verhaltens kann aus Abb. (3.12) entnommen werden. Hierbei wurde eine parallel zur Wand verlaufende ebene Grenzfläche mehrfach in direkten Kontakt zur Wand gebracht. In Abbildung a) wird die Position der Grenzfläche mit der theoretischen Vorhersage für eine scharfe Grenzfläche verglichen. Obwohl es zu einer

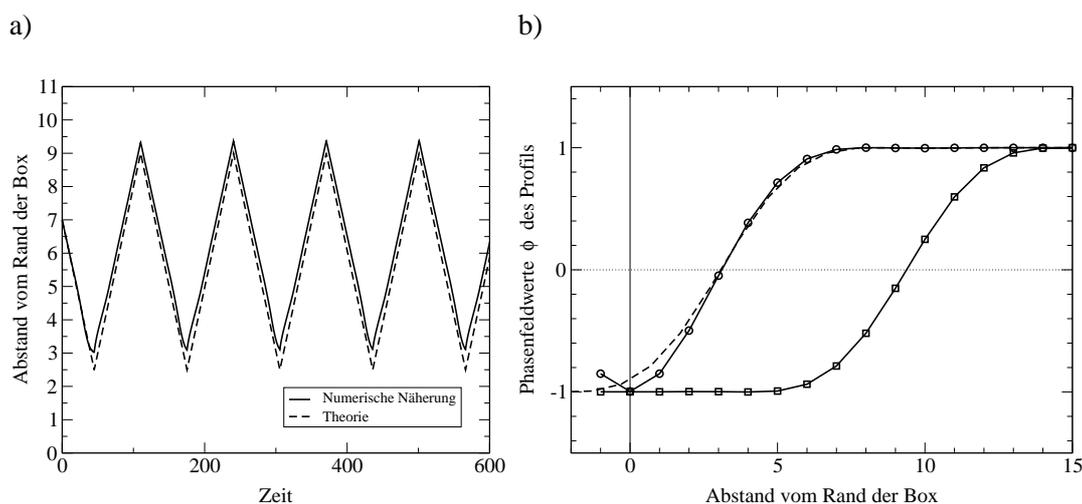


Abbildung 3.12: Teilweise Durchdringung der systembegrenzenden Wand durch die Grenzfläche ($\Delta x = 1$).

teilweisen Durchdringung der Systemwand kommt, ist das Advektionsverhalten der Grenzfläche kaum gestört. Durch die Verformung des Profils kommt es bei der Durchdringung zu einer leicht abstoßenden Wechselwirkung zwischen Wand und Profil. In Abbildung b) wird das Grenzflächenprofil für den minimalen und den maximalen Abstand zum Rand dargestellt. Im minimalen Abstand ist eine leichte Abweichung vom idealen Profil (gestrichelt) sichtbar. Die Modifikation der Randbedingung erlaubt die Beschreibung von Grenzflächen, die sehr nahe bei den Systemwänden liegen. Dadurch wird z.B. bei der numerischen Simulation der partiellen Entnetzung die Erfassung von sehr dünnen Filmen auf dem Substrat möglich.

Bei extrem geringen Grenzflächenbreiten bewirkt die Interpolation auf das verschobene Gitter eine leichte Ausschmierung des Grenzflächenprofils. Dadurch wird im Phasenfeldoperator (3.48) der grenzflächenverbreiternde Term ($\sim \xi^2$) für zu kleine ξ durch eine effektive „Interpolationsverbreiterung“ ersetzt.

Durch die Verschiebung der Phasenfelddynamik auf ein randomisiertes Diskretisierungsgitter ist es uns gelungen, die Advektion wesentlich zu verbessern und das Einrasten des Phasenfeldes an bestimmten Gitterstellen vollständig zu unterdrücken. Eine Modifikation der Randbedingungen erlaubt zusätzlich eine teilweise Durchdringung der Wand, ohne die Bewegung der Grenzfläche stark zu beeinflussen.

3.4.6 Modifizierung des Phasenfeldpotentials

Die Untersuchungen dieses Abschnittes konzentrieren sich darauf, die Phasenfeld-Beschreibung der freien Grenzflächen zu verbessern. Dabei wird vor allem Wert auf eine Beschreibung des Grenzflächenprofils mit einer möglichst geringen Anzahl von Stützstellen gelegt. Die Minimierung der Stützstellenanzahl führt zu einer Verschlechterung der Normalenprojektion des Phasenfeldoperators und damit zu einer Verschlechterung der Phasenfeld-erhaltung.

Um die angestrebte Erhaltung des Phasenfeldes trotz einer geringen Anzahl von Stützstellen zu garantieren, wird in diesem Abschnitt eine geringfügige Modifikation des Phasenfeldpotentials diskutiert. Durch die Modifikation des Potentials wird versucht, ein stärker lokalisiertes Grenzflächenprofil zu erhalten.

Aus dem üblicherweise verwendeten Doppelmuldenpotential des Phasenfeldes

$$V(\phi) = \frac{V_0}{4} (\phi^4 - 2\phi^2 + 1) \quad (3.50)$$

entsteht ein tanh-förmiges Grenzflächenprofil mit exponentiell auslaufendem Übergang (vgl. Abschnitt 3.2.3). Da in die numerische Implementierung nur der Gradient des Potentials eingeht, beziehen wir uns im Folgenden auf eine Modifikation dieses Gradienten.

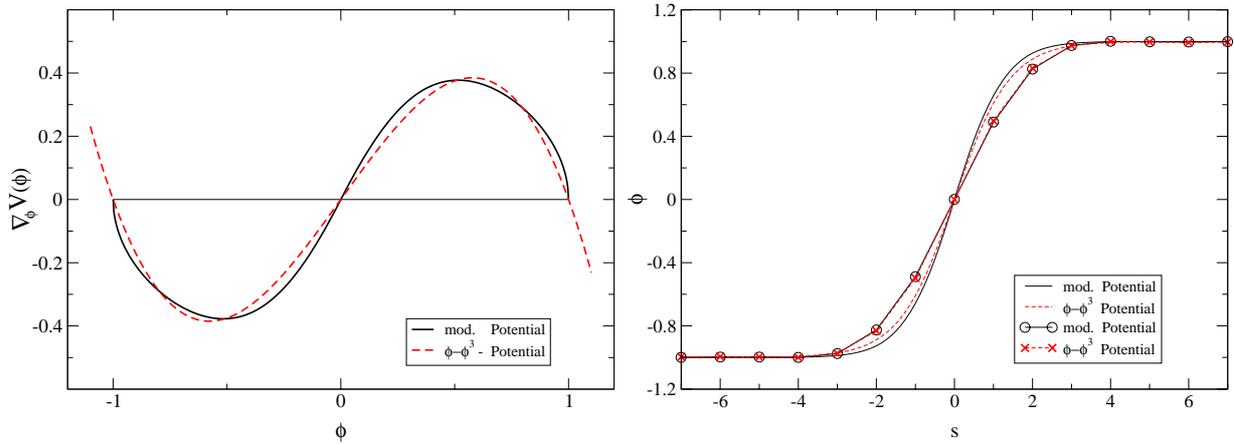


Abbildung 3.13: a) Gradientendarstellung des modifizierten Phasenfeldpotentials im Vergleich zum ursprünglichen Modell. In b) sind die sich aus den jeweiligen Potentials ergebenden Grenzflächenprofile in kontinuierlicher Form und in grob diskretisierter Form dargestellt. Man beachte, dass durch die Randomisierung des Gitters (Interpolation) eine deutliche Verbreiterung des Profils hervorgerufen wird ($\xi = 0.8, V_0 = 1, \hat{V}_0 = 0.7, \beta = 2, \Delta x = 1$).

Das Potential (3.50) führt auf einen Gradienten der Form

$$\partial_{\phi} V(\phi) = V_0 (\phi^3 - \phi). \quad (3.51)$$

Direkt in den Gleichgewichtswerten $\phi = \pm 1$ des Phasenfeldes entspricht der Gradient $\partial_{\phi} V(\phi)$ dieser Funktion einer Art treibenden Kraft in die Gleichgewichtsphasenwerte $\phi = \pm 1$. Der Ansatz für die vorgeschlagene Modifikation des Phasenfeldpotentials besteht nun darin, durch eine Verformung des Potentials die in die Gleichgewichtspositionen treibende Kraft deutlich zu erhöhen. Mit Hilfe eines senkrecht einlaufenden Gradienten $\partial_{\phi} V(\phi)$ kann so statt des tanh-Profiles mit exponentiell auslaufenden Anteilen ein Phasenfeldprofil mit einem steileren Abfall des Profils auf die reinen Phasenfeldwerte $\phi = \pm 1$ erzeugt werden.

Ein Potential-Gradient mit dem verlangten Verhalten ist z.B. durch den Ausdruck

$$\partial_{\phi} \hat{V}(\phi) = \hat{V}_0 \tanh(\beta \phi) (1 - |\phi|)^{\frac{1}{2}} \quad (3.52)$$

gegeben. In den Gleichgewichtspositionen $\phi = \pm 1$ verhält sich dieser Ausdruck näherungsweise wie $\sqrt{1 - |\phi|}$, und zeigt damit das erforderliche senkrechte Einlaufen in die Gleichgewichtspositionen. Eine numerische Berechnung des zugehörigen Gleichgewichtsprofils zeigt dementsprechend ein Profil, in dem das Phasenfeld auf einer endlichen Breite auf die Werte $\phi = \pm 1$ abfällt. Zum Vergleich sind sowohl die beiden Typen des Potential-Gradienten als auch die sich ergebenden Phasenfeldprofile in Abb. (3.13) dargestellt. Die Amplitude \hat{V}_0 des modifizierten Potentials wurde hierbei gerade so gewählt, dass die in der Dynamik wirksamen Gradienten $\partial_{\phi} V$ und $\partial_{\phi} \hat{V}$ von vergleichbarer Größenordnung sind, und Phasenfeldprofile vergleichbarer Breite entstehen. In der Darstellung der Gradienten wird das

senkrechte „Einlaufen“ des modifizierten Gradienten in die Gleichgewichtspositionen bei $\phi = \pm 1$ deutlich. Aus der Form des Gradienten $\partial_\phi \hat{V}$ wird schnell ersichtlich, dass die Werte des Phasenfeldes auf Werte $|\phi| \leq 1$ beschränkt sein müssen. Eine Verwendung des modifizierten Potentials erfordert daher ein Abschneiden der Phasenfeldwerte für $|\phi| > 1$. In einer exakt erhaltenen Phasenfelddynamik wäre dieses Abschneiden im Gegensatz zur hier verwendeten Relaxationdynamik nicht verträglich mit der Erhaltung des Phasenfeldes.

Vergleicht man die entstehenden Phasenfeldprofile miteinander (vgl. Abb. (3.13)), so wird in der kontinuierlichen Darstellung (ohne Symbole) die Modifikation der Profile deutlich. Das Gleichgewichtsprofil des modifizierten Potentials zeigt ein leicht steiler einlaufendes Profil als das des ursprünglichen Modells. Geht man jedoch zu der grob diskretisierten Darstellung des Potentials mit Gitterkonstanten $\Delta x = 1$ über (mit Symbolen), so ändert sich dieses Bild. Zum Einen beobachtet man statt des sehr schmalen Grenzprofils eine Verbreiterung des theoretischen Profils. Diese Verbreiterung wird durch die Interpolation des Phasenfeldes bei der Randomisierung des Diskretisierungsgitters hervorgerufen. Zum Anderen werden die Unterschiede der beiden Grenzflächenprofile durch die Verbreiterung nahezu aufgehoben. Ohne die Randomisierung des Gitters beobachtet man zwar eine bessere Approximation der Idealprofile, aber auch eine Anpassung an das Diskretisierungsgitter, und damit das im letzten Abschnitt dargestellte Einrasten am Gitter.

3.4.7 Normalenprojektion und Phasenfeldpotential

In den letzten Abschnitten wurden verschiedene Modifikationen des Phasenfeldalgorithmus vorgeschlagen, um einerseits in der Relaxationsdynamik auf den verwendeten Cutoff-Parameter zu verzichten, andererseits jedoch eine Erhaltung des Phasenfeldes bestmöglichst zu garantieren. Dabei wird ein Einrasten des Phasenfeldes durch die Randomisierung des zugrundeliegenden Diskretisierungsgitters verhindert. In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Modifikationen von Normalenprojektion und Phasenfeldpotential bei sehr groben Diskretisierungen miteinander verglichen.

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Randomisierung des Gitters bei sehr groben Diskretisierungen auf eine Verbreiterung des Phasenfeldprofils führt. Durch diese Verbreiterung geht der Unterschied im Grenzflächenprofil der beiden verschiedenen Phasenfeldpotentiale weitgehend verloren. Es stellt sich nun die Frage, ob trotz der nur sehr geringen Profilunterschiede Auswirkungen auf die Erhaltungseigenschaften des Phasenfeldes erzielt werden können. In Abb. (3.14) werden die grenzflächenerhaltenden Eigenschaften der beiden Phasenfeldprofile miteinander verglichen. Im Gegensatz zu Abb. (3.9) wurde in dieser Darstellung durch die Randomisierung des Diskretisierungsgitters ein Festzurren am Gitter verhindert.

Der Vergleich zwischen den beiden Phasenfeldpotentialen wird gleichzeitig dazu verwendet, die in Abschnitt 3.4.3 eingeführten Normalenprojektionen $\vec{n} \cdot \nabla (\vec{n} \cdot \nabla \phi)$ des Laplaceopera-

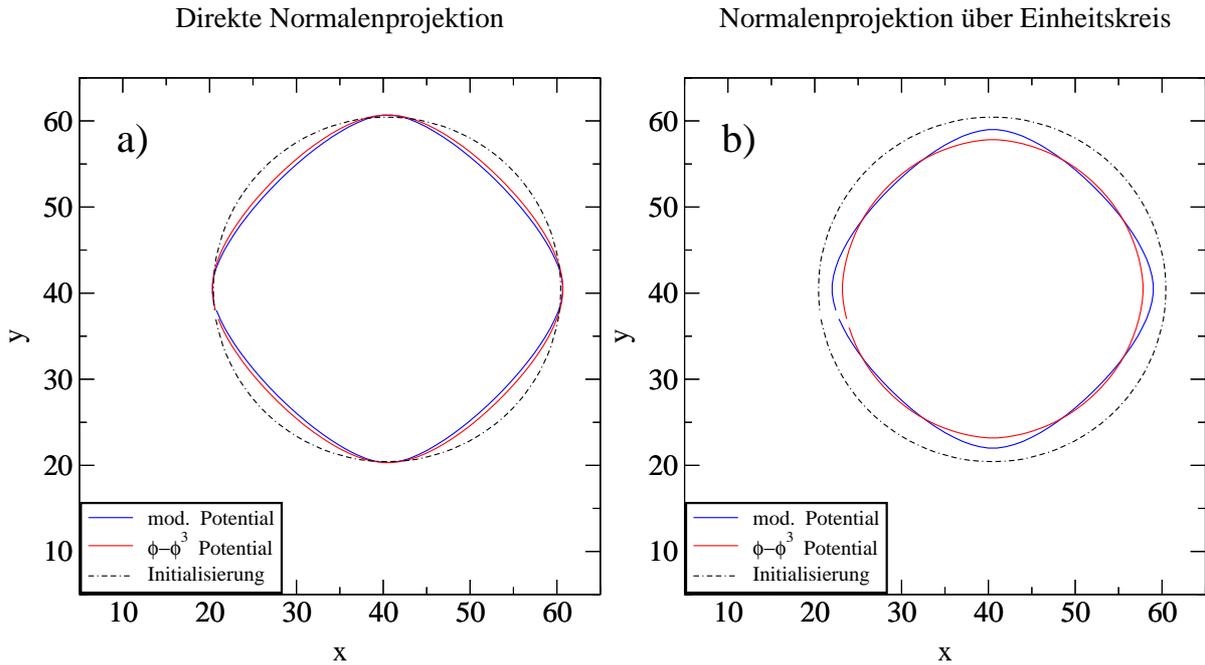


Abbildung 3.14: Vergleich der Entwicklung der Grenzfläche eines anfänglich runden Tropfens für verschiedene Diskretisierungen der Normalenprojektion des Laplaceoperators. Dabei wird jeweils zwischen dem ursprünglichen und dem modifizierten Phasenfeldpotential unterschieden. In a) wird die ursprüngliche Diskretisierung der Normalenprojektion verwendet. In b) wird zum Vergleich die Projektionsmethode über den Einheitskreis dargestellt. Durch eine Randomisierung des Diskretisierungsgitters wurde ein Festzurren am Gitter verhindert (vgl. Abb. (3.9)) ($t = 100, \Delta x = 1, \xi = 0.8, V_0 = 1.0, \hat{V}_0 = 0.7, \beta = 2, \Delta\phi_0 = 0, \tau = 1$).

tors miteinander zu vergleichen. Dabei handelt es sich um die als „direkt“ bezeichnete Diskretisierung des Ausdrucks über die Relation (3.49), und die in Abschnitt 3.4.3 dargestellte Projektionsmethode über den „Einheitskreis“, in der zunächst das Phasenfeld in Normalenrichtung auf den Gitter-bezogenen „Einheitskreis“ projiziert wird, und danach durch zentrale Differenzen auf dem Einheitskreis der Wert des Laplace-Operators in Normalenrichtung bestimmt wird. Die Größenordnung der im Folgenden dargestellten Effekte wird nur durch die ausgesprochen grobe Diskretisierung hervorgerufen. Bei einer Verbreiterung der Grenzfläche stellen sich ein deutlich verbessertes Symmetrie- und Erhaltungsverhalten ein.

Bei Verwendung der direkten Normalenprojektion aus Abb. (3.14) a) ist kein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Phasenfeldmodellen sichtbar. Die leichte Abweichung der Grenzflächen voneinander kann auf geringfügige Unterschiede in der Breite des Phasenfeldes zurückgeführt werden. Die Entwicklung der runden Grenzfläche zur Rautenform zeigt eine Brechung der Rotationssymmetrie: In Blickrichtung parallel zu den Achsen entspricht die Normalenprojektion des Laplace-Operators effektiv einem eindimensionalen Operator,

so dass an diesen Stellen eine nahezu perfekte Erhaltung des Phasenfeldes garantiert wird. In Blickrichtung der Diagonalen wird jedoch eine Verschlechterung der Normalenprojektion, und damit ein Zusammenziehen der Kreisform deutlich.

Bezüglich der Rotationssymmetrie ist bei der „Einheitskreis“-Projektion in b) ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden verwendeten Phasenfeldverfahren erkennbar. Bei Verwendung des gewöhnlichen Phasenfeldpotentials $V(\phi)$ liefert die „Einheitskreis“-Projektion im Vergleich zur direkten Diskretisierung eine Verbesserung der Rotationssymmetrie. Diese Verbesserung ist jedoch ebenfalls mit einer Verschlechterung der Phasenfelderhaltung verknüpft. Die Verschlechterung beruht darauf, dass die Interpolation auf den Einheitskreis eine Ausschmierung des effektiven Phasenfeldes bewirkt. Diese Ausschmierung verursacht einerseits die bessere Rotationssymmetrie, andererseits geht jedoch selbst parallel zu den Achsen die (bei der ursprünglichen Projektion noch vorhandene) Entartung zu einem eindimensionalen Laplaceoperator und die damit verbundene exakte Erhaltung in diesen Richtungen verloren. Die Ausschmierung erzeugt somit eine Verschlechterung der Normalenprojektion und damit eine Erhöhung der numerischen Restoberflächenspannung. Konsequenterweise wird die Grenzfläche daher auch parallel zu den Achsen nicht länger „festgehalten“ und es kommt zu einem Zusammenziehen der kreisförmigen Phasengrenze.

Im Gegensatz zur „Direkt“-Projektion ist bei der Normalenprojektion über den Einheitskreis ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Phasenfeldpotentialen $V(\phi)$ und $\hat{V}(\phi)$ zu erkennen. Das modifizierte Phasenfeldprofil wird durch die Interpolation auf den Einheitskreis weniger ausgeschmiert als das gewöhnliche Profil. Daher kommt es parallel zu den Achsen zu einer besseren Erhaltung des Phasenfeldes, und es bildet sich wie in a) eine Rautenform heraus. Es kommt jedoch auch hier zu einer Verschlechterung der Phasenfelderhaltung.

Aus dem Vergleich von a) und b) wird klar, dass die Normalenprojektion des Laplaceoperators über den Einheitskreis verglichen mit der „direkten“ Projektion eine Verschlechterung der Phasenfelderhaltung hervorruft. Daher wird im Folgenden die ursprüngliche „direkte“ Diskretisierung (3.49) der Normalenprojektion des Phasenfeldoperators verwendet.

Ein Vergleich der beiden Phasenfeldpotentiale $V(\phi)$ und $\hat{V}(\phi)$ ist bei Verwendung der direkten Diskretisierung schwierig (vgl. Abb. (3.14) a)). Die Interpolation des Phasenfeldes lässt bei der verwendeten groben Diskretisierung die Unterschiede zwischen beiden Potentialen nahezu verschwinden. Geht man zu einer feineren Diskretisierung über, so werden geringfügige Unterschiede zwischen den beiden Potential-Typen sichtbar. In den Vergleichen wurde die Stärke des modifizierten Potentials \hat{V} so angepasst, dass sich Grenzflächen vergleichbarer Breite ergeben. Das modifizierte Potential zeigt hierbei eine leicht bessere Erhaltung des Phasenfeldes als das ursprüngliche Potential. Daher wurde im Rahmen der numerischen Simulationen mit „verbessertem“ Algorithmus das modifizierte Phasenfeldpotential verwendet.

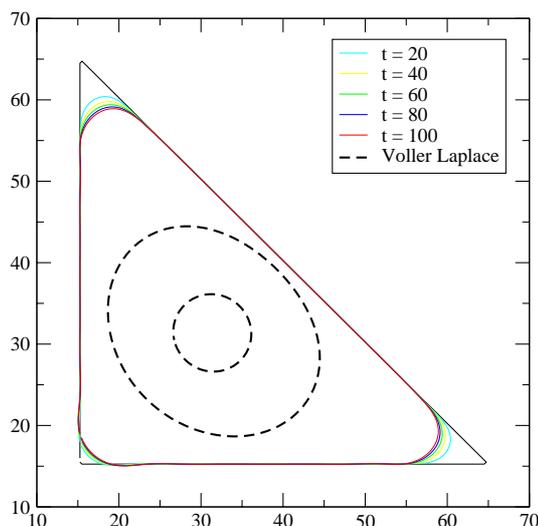


Abbildung 3.15:
Zeitliche Relaxation einer dreieckigen Phasengrenzfläche durch die „quasi“-erhaltene Relaxationsdynamik. Zum Vergleich wird die Entwicklung der Grenzfläche bei Verwendung des vollen Laplace-Operators ohne Normalenprojektion nach den Zeiten $t = 50$ und 80 dargestellt ($\hat{\xi} = 1.5$, $\hat{V}_0 = 0.4$, $\tau = 1.0$, $\Delta x = 0.5$, $\Delta\phi_0 = 0$). Es wurde das modifizierte Phasenfildpotential aus (3.52) verwendet.

3.4.8 Zusammenfassung der Modifikationen des Algorithmus

Bei einer sehr groben Diskretisierung der Phasenfild-Grenzschichten stellt sich heraus, dass die Verwendung einer Phasenfild-dynamik mit Cutoff langfristig zu einer Zerstörung der Grenzfläche führt. Eine Unterdrückung des Cutoff führt jedoch zu einer starken Anpassung des Phasenfildes an das Diskretisierungsgitter und somit zum „Einrasten“ der Grenzflächen. Dieses Einrasten konnte mit Hilfe einer Randomisierung des Diskretisierungsgitters vollständig unterdrückt werden.

Die Modifikationen des Phasenfildmodells beziehen sich darauf, die bei einer Normalenprojektion des Laplace-Operators verbleibende numerische Restoberflächenpannung ohne Verwendung eines Cutoffs zu minimieren. Dabei wurden folgende Verfahren miteinander kombiniert:

- Die Verbesserung der Normalen-Projektion des Laplace-Operators in der Phasenfild-dynamik zur Minimierung der tangentialen Restbeiträge
- Die Wiederherstellung der Translationsinvarianz durch die Berechnung der Phasenfild-dynamik auf einem randomisierten Diskretisierungsgitter
- Die Abwandlung des Phasenfildpotentials zur Modifikation von Form und Breite des Grenzflächenprofils

Dabei stellt sich bei randomisiertem Diskretisierungsgitter eine Kombination aus der ursprünglich verwendeten „direkten“ Diskretisierung des Laplace-Operators und dem modifizierten Phasenfildpotential als sehr gute Beschreibung eines „quasi“-erhaltenen Phasen-

Transporteigenschaften

(verbessertes Modell ohne Cutoff)

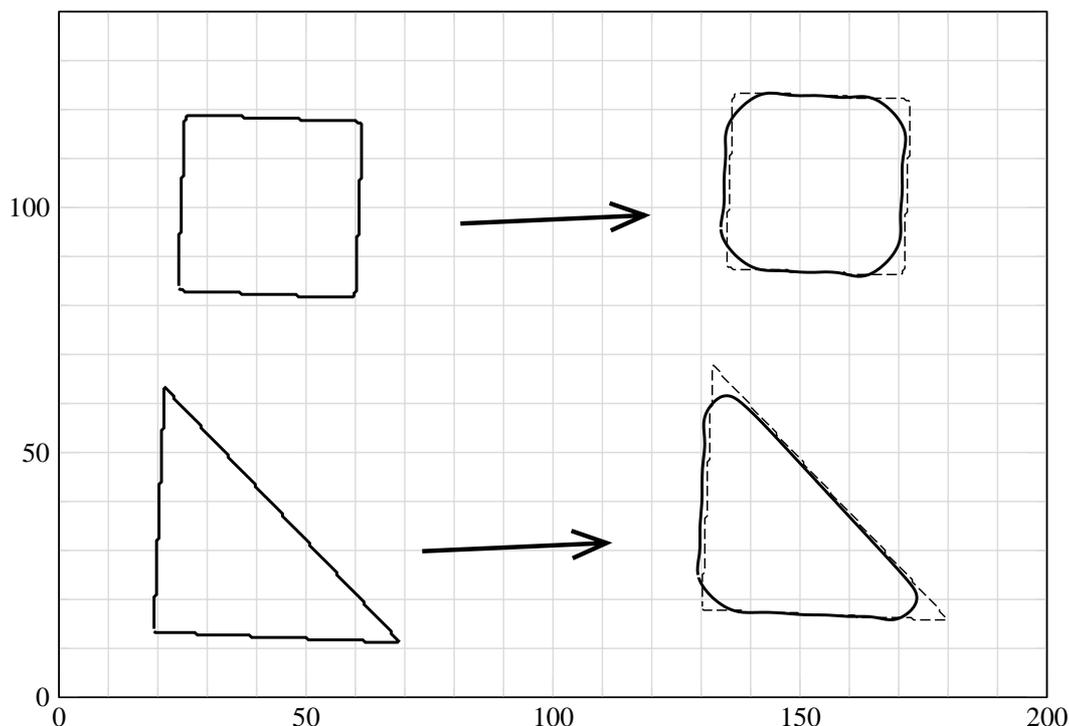


Abbildung 3.16: Darstellung der erzielten Transporteigenschaften des verbesserten Phasenfeldmodells. Die leicht gedrehten geometrischen Figuren der linken Seite stellen die anfängliche Grenzschicht zwischen den Phasen dar. Im Laufe der Zeit wird diese Grenzschicht durch die Advektion mit dem (hier konstanten) lokalen Geschwindigkeitsfeld mitgeschwemmt ($t = 300, v_x = 0.37, v_z = 0.0152, \xi = 0.8, \hat{V}_0 = 0.2, \beta = 2, \tau = 4, \Delta x = 0.5, \Delta \phi_0 = 0$). Es wurde das modifizierte Phasenfeldpotential \hat{V} verwendet.

feldes heraus. In Abb. (3.15) wird diese „quasi“-Erhaltung beispielhaft mit einem nicht-erhaltenen Phasenfeld ohne Normalenprojektion des Laplace-Operators verglichen. Die „quasi“-Erhaltung zeigt im Wesentlichen nur eine zeitlich abnehmende Abrundung der vorhandenen Ecken des Dreiecks. Im Vergleich dazu zeigt die Verwendung des vollen Laplace-Operators ohne Normalenprojektion ein Zusammenschrumpfen des Phasenfeld-Tropfens mit starken Formveränderungen.

In Abb. (3.16) werden die Transporteigenschaften des verbesserten Phasenfeldalgorithmus dargestellt. Dazu werden Phasenfeld-Tropfen mit geometrisch geformten Grenzflächen durch ein konstantes Geschwindigkeitsfeld mitgeschwemmt. Im Verlauf des Transports kommt wie in Abb. (3.15) zu einem leichten Abrunden der Ecken. Die gestrichelten Linien stellen hierbei die Form der ursprünglichen Grenzschicht bei einem „idealen“ Transport dar. Es ist deutlich zu sehen, dass durch die Randomisierung des Diskretisierungsgitters

eine sehr gute Advektion des Phasenfeldes ohne eine „Einrasten“ am Gitter erzielt wird. Die „quasi“-Erhaltung des Phasenfeldes ist trotz des fehlenden Cutoff-Parameters ausgesprochen zufriedenstellend.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Kombination der einzelnen Modifikationen des Modells die Transporteigenschaften, die Phasenfelderhaltung und vor allem die Form-Erhaltung von Grenzflächen stark verbessert werden konnten. Der resultierende Algorithmus stellt daher ein leistungsfähiges Modell zur Beschreibung von Phasenmischungen dar.

3.4.9 Exakte Phasenfelderhaltung

In diesem Abschnitt werden kurz einige Anmerkungen zu einer exakten Phasenfelderhaltung gemacht. Zum Einen erfordert die Phasenfelddynamik der exakten Phasenfelderhaltung durch Ableitungen vierter Ordnung in der Differentialgleichung die Verwendung von sehr geringen Zeitschritten. Zum Anderen treten viele der für die Relaxationsdynamik dargestellten numerischen Probleme auch bei einem exakt erhaltenen Phasenfeld auf. Dabei handelt es sich z.B. um das Einrasten der Grenzschichten am Diskretisierungsgitter, sobald sehr grobe Diskretisierung der Grenzschicht verwendet werden. Der Effekt tritt statt wie bei der Relaxationsdynamik erst bei zweidimensionalen Grenzschichten auf. Im Gegensatz zu der von uns verwendeten Relaxationsdynamik ist eine Randomisierung des Gitters durch eine einfache Interpolation nicht mit einem exakt erhaltenen Phasenfeld verträglich.

In der in den oberen Abschnitten beschriebenen Relaxationsdynamik erzeugen die bei der Normalenprojektion des Laplace-Operators auf Grund der Diskretisierung verbleibenden Restbeiträge der Oberflächenspannung bzw. im chemischen Potential des Phasenfeldes ein leichtes Zusammenziehen der Grenzflächen. Diese numerischen Restbeiträge sind auch bei einer exakt erhaltenen Dynamik vorhanden. Im Unterschied zur Relaxationsdynamik erzeugen sie hier eine Phasenumverteilung entlang der Grenzflächen.

Ein Übergang zu einer exakt erhaltenen Phasenfelddynamik war innerhalb der präsentierten Arbeit nicht weiter interessant, da die Phasenfelderhaltung in allen hier dargestellten Rechnungen sehr gut gewährleistet war.

Kapitel 4

2-dimensionale Hydrodynamik

In diesem Kapitel wird das im letzten Kapitel entwickelte numerische Verfahren zur Beschreibung von fluiden Phasemischungen auf zweidimensionale Systeme mit zwei flüssigen Komponenten angewendet. Die zwischen den Phasen liegenden frei beweglichen Grenzflächen werden durch den entwickelten Phasenfeldmechanismus beschrieben. Im ersten Abschnitt wird der Algorithmus auf freie Oberflächenschwingungen angewendet. Darunter zählen sowohl die durch die Oberflächenspannung getriebenen Kapillarschwingungen als auch die mit Hilfe von Volumenkräften vermittelten Gravitations-Schwerewellen.

In den folgenden Abschnitten wird die Anwendung des Verfahrens auf die partielle Benetzung und Entnetzung in zwei Dimensionen beschrieben. Dabei wird auf die Entnetzung eines eindimensionalen Substrates, das mit einem Flüssigkeitsfilm variabler Dicke bedeckt ist, eingegangen. Im numerischen Modell entspricht dies einer Box mit festem unteren Rand (Substrat), in der sich zwei nicht mischende „flüssige“ Phasen befinden. Die in direktem Kontakt zum Substrat stehende Phase wird als „Flüssigkeit“, die andere als „Gas“ bezeichnet. Die Benetzung bzw. Entnetzung wird durch die Wechselwirkung mit dem Substrat hervorgerufen. Sie wird als Kraft auf die frei bewegliche Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit vermittelt.

Der erste Abschnitt stellt zunächst die Simulationen zum hochviskosen Grenzfall des zweidimensionalen Systems dar. Hierbei wird verstärkt auf die zu erwartende Analogie zu einem diffusiven Verhalten eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt werden die numerischen Simulationen auf Flüssigkeiten mit deutlich niedrigeren Viskositäten ausgeweitet. Von speziellem Interesse ist hier das vom hochviskosen Fall abweichende Verhalten des Entnetzungsprozesses.

Die Analyse der numerischen Simulation führt zum Vorschlag einer möglichen experimentellen Messung, mit der sich direkte Rückschlüsse auf das zugrundeliegende Wechselwirkungspotential des Substrates ziehen lassen. Die Messpunkte liegen dabei auf der Prewetting-Linie des Phasendiagramms.

Bei der Anwendung des entwickelten Phasenfeldmodells auf die verschiedenen physikalischen Situationen werden die verwendeten Phasenfeldparameter weitgehend festgehalten. In zwei Dimensionen wird dabei grundsätzlich das „einfache“ Phasenfeldmodell (3.38) aus Abschnitt 3.3.3 mit einem geeignetem Cutoff-Parameter und ohne Randomisierung des Diskretisierungsgitters verwendet. Typische Phasenfeldparameter für die Untersuchung der Grenzflächenoszillationen sind $\xi = 1.5$, $V_0 = 1.0$, $\tau = 0.4$ und $\Delta\phi_0 = 0.5$. Bei den Simulationen zur partiellen Be- und Entnetzung wurden Parameter $\xi = 2.0$, $V_0 = 1.0$, $\tau = 0.4$ und $\Delta\phi_0 = 2.0$ verwendet. Im zweiten Fall konnte bei einer Diskretisierung von $\Delta x = 0.5$ die Phasenfelderhaltung eines Tropfens mit kritischem Radius $R_0 = 5$ garantiert werden. Durch regelmäßige Kontrolle konnte hier eine saubere Erhaltung der Grenzflächenprofile garantiert werden.

Eine Umwandlung der nackten Zahlenwerte in physikalische Größen kann durch eine konsistente Zuordnung von Einheiten erreicht werden.

4.1 Grenzflächenschwingungen als Test

4.1.1 Kapillarwellen

Bei Kapillarschwingungen handelt es sich um die rein durch die Oberflächenspannung getriebenen Schwingungen einer Grenzfläche. Typische Vertreter dieser Oszillationen sind die auf Wasser häufig zu beobachtenden Kräuselwellen im cm Wellenlängen-Bereich.

In unserer numerischen Simulation trennt die schwingende Grenzfläche zwei nicht mischende fluide Phasen voneinander. Die Grenzfläche selbst wird dabei durch den Nulldurchgang des zur Beschreibung verwendeten Phasenfeldprofils dargestellt. Innerhalb der Flüssigkeiten nimmt das Phasenfeld die konstanten Phasenfeldwerte $\phi = \pm 1$ an. In unserer Simulation verwenden wir eine in x -Richtung periodisch fortgesetzte rechteckige Box, die in z -Richtung auf halber Höhe von der beweglichen Grenzfläche zwischen den Phasen zerteilt wird (vgl. Abb. (4.1)). Wird diese Grenzfläche mit einer schwachen periodischen Störung versehen, so beobachtet man eine stehende gedämpfte Schwingung der Grenzfläche.

Um große Wechselwirkungen durch den oberen und unteren Rand auszuschließen, muss die Gesamthöhe $2L$ der Box größer als die betrachtete Wellenlänge der Grenzflächenstörung gewählt werden. Dies ist notwendig, da sich in der Flüssigkeit Geschwindigkeitswirbel von Größenordnung der Wellenlänge ausbilden.

Die Geometrie der verwendeten Box musste daher bei jeder Simulation an die jeweils zu untersuchende Wellenlänge λ der Störung angepasst werden. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse zeigen beispielhafte Untersuchungen für eine Wellenlänge von $\lambda = 140$ mit anfänglicher Amplitude $A_0 = 6.0$. Die Wahl der maximale Amplitude ist hierbei als genügend klein gegenüber der verwendeten Wellenlänge λ gewählt worden, um eine lineare

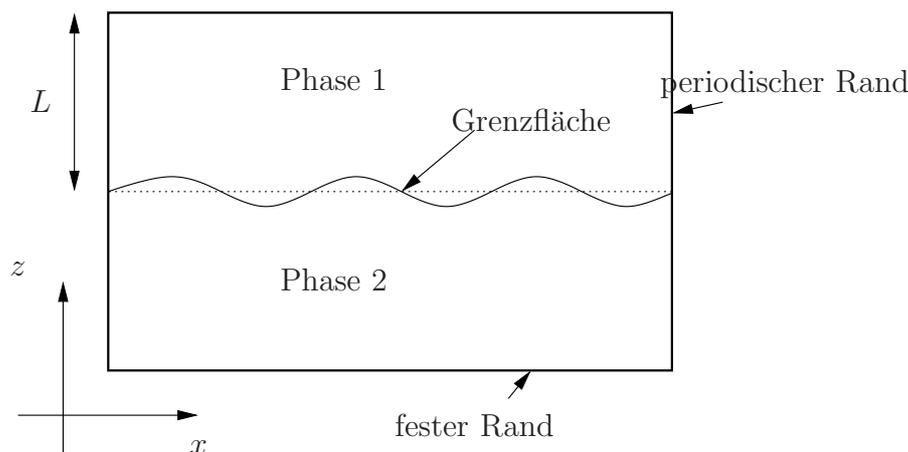


Abbildung 4.1: Simulation von Kapillarwellen in einer numerisch festgelegten Box. In z -Richtung ist die Box oben und unten durch feste Ränder begrenzt, an denen die Geschwindigkeit der Flüssigkeit auf Null zurückgeht. In x -Richtung werden periodische Randbedingungen angebracht.

Schwingung zu garantieren. Durch die Box-Höhe von $2 \cdot L = 200 = 1.43\lambda$ wird zusätzlich der Einfluss der festen Begrenzungswände weitgehend unterdrückt. Der im Verhältnis zur Grenzflächenbreite $d_s = 2.12$ des Phasenfeldprofils kleine Gitterparameter $\Delta x = 0.25$ garantiert eine sehr genaue Erhaltung der Phasen.

Wird die Oberflächenspannung der gewellten Grenzfläche auf Null gesetzt, so fehlen alle treibenden Kräfte für eine Ausglättung der Grenzfläche. Daher kommt es in diesem Fall zu keiner Verformung der gewellten Grenzfläche. Durch diesen zusätzlichen Test konnte von uns die Erhaltung der beiden Phasen unter der von uns entwickelten Phasenfelddynamik nach (3.38) aus Abschnitt 3.3.3 nachgewiesen werden.

Bei nichtverschwindender Oberflächenspannung besitzt die Grenzfläche eine glättende Tendenz, so dass es zu besagten Schwingungen kommt. In Abb. (4.2) wird beispielhaft der zeitliche Amplituden-Verlauf $A(t)$ einer stehenden Kapillarschwingung mit Oberflächenspannung $\gamma = 10$ und Wellenlänge $\lambda = 140$ dargestellt. Dabei wird für beide Flüssigkeiten dieselbe Dichte $\rho = 1$ und dieselbe Viskosität $\eta = 0.1$ angenommen. Die numerische Simulation zeigt deutlich das erwartete exponentiell gedämpfte oszillatorische Verhalten einer stehenden Welle

$$A(t) = A_0 \cos(\omega t) e^{-\gamma_d t} \quad (4.1)$$

mit Kreisfrequenz ω und Dämpfungskoeffizient γ_d .

Ein Fit der Funktion (4.1) an die numerischen Messdaten ergibt eine effektive Kreisfrequenz $\omega_f = 0.020$ mit einem Dämpfungskoeffizienten $\gamma_f = 5 \cdot 10^{-4}$. Der numerisch ermittelte Werte weicht um etwa fünf Prozent von der theoretischen Vorhersagen für die Kreisfrequenz der

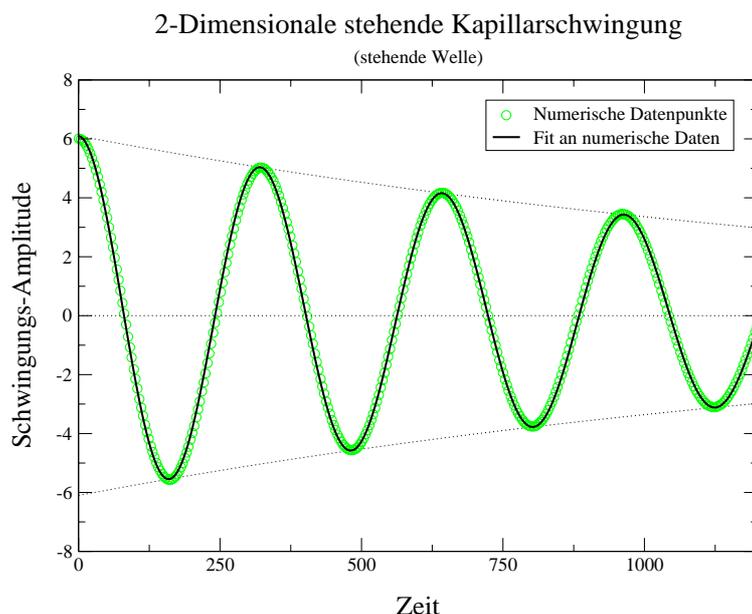


Abbildung 4.2: Numerische Simulation einer stehenden Kapillarschwingung auf der Grenzfläche zweier nicht mischender Flüssigkeiten. Der Graph stellt die zeitliche Abhängigkeit der Schwingungsamplitude dar. Die numerischen Messpunkte lassen sich durch einen Fit der Form (4.1) perfekt erfassen. Die gepunktete Linie stellt die beim Fit ermittelte exponentielle Dämpfung der Amplitude dar. Der Fit ergibt eine Kreisfrequenz von $\omega_f = 0.020$ und einen Dämpfungsfaktor von $\gamma_f = 5 \cdot 10^{-4}$. ($\lambda = 140, \gamma = 10, \rho_1 = \rho_2 = 1, \eta_1 = \eta_2 = 0.1$)

Grenzschicht

$$\begin{aligned} \omega_k &= \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_1 + \rho_2}} k^3 \\ &= 0.021 \end{aligned} \quad (4.2)$$

ab [59]. Gleichung (4.2) stellt die Dispersionsrelation für Kapillarschwingungen zweier nicht mischender Flüssigkeiten mit Dichte ρ_1 und ρ_2 dar. Der durch die endliche Flüssigkeitsdicke hervorgerufenen Korrekturfaktor $\sqrt{\tanh(kL)}$ ist unter den vorhandenen Bedingungen vernachlässigbar. Der numerisch ermittelte Dämpfungskoeffizient $\gamma_f = 5 \cdot 10^{-4}$ weicht um etwa 24 Prozent vom theoretisch erwarteten Wert für eine rein Stokes'sche Dämpfung ab:

$$\begin{aligned} \gamma_t &= 2\nu k^2 \\ &\approx 4 \cdot 10^{-4}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Das Schwingungsverhalten der Grenzfläche wird durch die Simulation ausgesprochen sauber reproduziert. Obwohl die Breite d_s der ausgeschmierten Grenzfläche nicht wirklich klein gegenüber der Amplitude und vor allem gegenüber der Wellenlänge der Simulation ist, zeigt sich schon eine sehr gute Übereinstimmung von numerischer Simulation und theoretischer Vorhersage. Dabei ist zu beachten, dass das Modell außer der Grenzflächenbreite

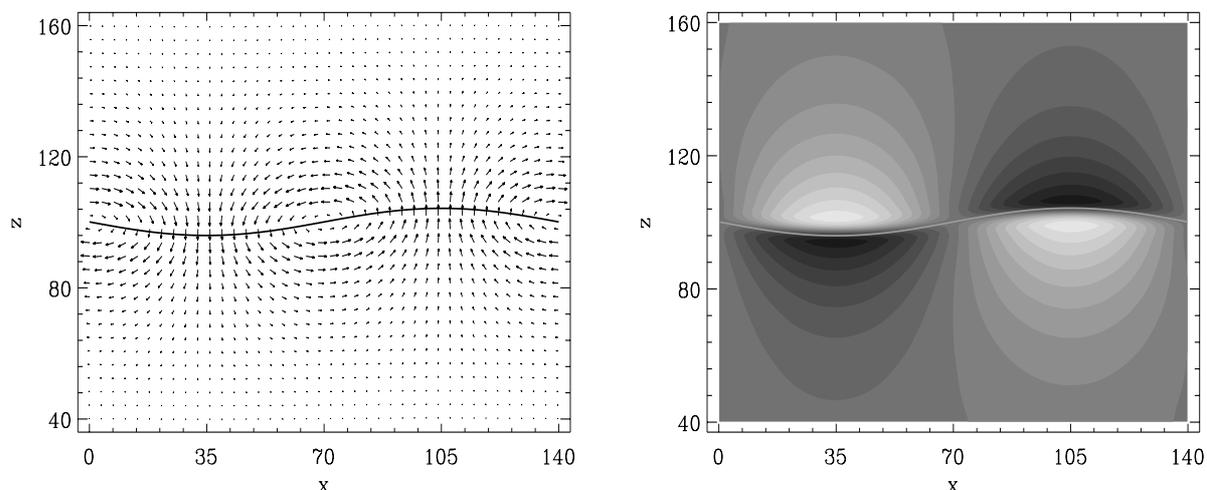


Abbildung 4.3: Ausschnitt aus dem Geschwindigkeits- und dem Druckfeld der betrachteten Kapillarschwingung zur Zeit $t = 600$. Die Grenzfläche befindet sich in einem Zustand des Aufschwings kurz nach dem Durchschwingen der Null-Linie. Aus dem Geschwindigkeitsfeld wird die zur Schwingung notwendige Umverteilung der nicht mischenden Flüssigkeiten deutlich. Die auftretenden Geschwindigkeitswirbel sind wie erwartet von der Größenordnung der halben Wellenlänge. Aus der korrespondierenden Darstellung des Druckes wird eine aus der Symmetrie erwachsende Zellenstruktur deutlich.

keine weiteren frei anpassbaren Parameter mehr besitzt. Es wurde überprüft, dass mit einer bzgl. der Wellenlänge abnehmenden Grenzflächenbreite wie erwartet eine Verbesserung der relativen Genauigkeit verbunden ist.

In Abb. (4.3) ist ein Ausschnitt aus dem Geschwindigkeitsfeld der beschriebenen Kapillarschwingung dargestellt. Die mit zunehmender Entfernung zur Grenzfläche stark abfallenden Geschwindigkeiten deuten erneut darauf hin, dass es sich im Wesentlichen um eine freie Schwingung der Grenzfläche handelt. In der rechten Abbildung wird das zum Geschwindigkeitsfeld korrespondierende Druckfeld dargestellt. Die helleren Flächen stellen hierbei die Zonen des erhöhten, die dunkleren Zonen die des abgesenkten Druckes dar. Die Schwingung befindet sich in einer Schwingungsphase, in der lokale Druckgradienten zu einer Abbremsung des Geschwindigkeitsfeldes führen. Dies ist im Bild der stehenden Schwingung, die gerade die Null-Lage mit maximaler Geschwindigkeit durchschwingen hat, zu erwarten.

4.1.2 Schwerewellen

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Kapillarwellen wurden durch die rücktreibende Kraft der Oberflächenspannung hervorgerufen, die als reine Grenzflächenkraft in die Gleichungen eingeht. Analog zu den reinen Grenzflächenkräften können auch rücktreibende Volumenkräfte eine Schwingung der Grenzfläche hervorrufen. Das typische Beispiel einer

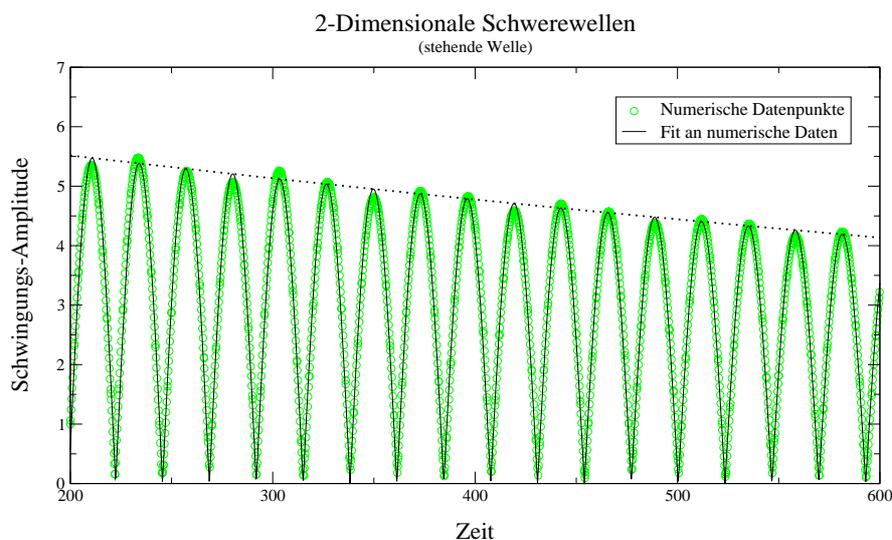


Abbildung 4.4: Numerische Simulation einer stehenden Schwerewelle. Der Graph stellt den Absolutbetrag der Schwingungsamplitude als Funktion der Zeit dar ($\omega_g = 0.136$, $\gamma_g = 7.3 \cdot 10^{-4}$, $g = 1$, $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 2$, $\gamma = 0$, $\eta = 0.1$, $\lambda = 100$). Phasenfeld- und Gitterparameter entsprechen der Simulation zu Kapillarwellen (vgl. Abb. (4.2)).

solchen Schwingung sind Gravitations- oder Schwerewellen. Hier wird durch das unterschiedliche spezifische Gewicht der beiden beteiligten Flüssigkeiten (bzw. Flüssigkeit und Gas) ein Ausgleich des Höhenniveaus im externen Gravitationsfeld angestrebt. Ein wesentlicher Unterschied zu den vorher behandelten Kapillarwellen liegt in der Festlegung der Gleichgewichtslage der Schwingung. Sie wird durch die Richtung der Gravitationskraft und durch das Volumen der vorhandenen Flüssigkeit festgelegt. Für eine in die Gleichgewichtslage zurücktreibende Kraft muss die untere Flüssigkeit schwerer als die obere sein. Ein entgegengesetztes Verhältnis führt auf die sog. Rayleigh-Taylor-Instabilität der Grenzfläche (vgl. Abb. (4.6)). Liegt kein Dichteunterschied der Flüssigkeiten vor, so wirken keine Kräfte auf die Grenzfläche.

In unseren Simulationen verwenden wir für die vorkommenden Flüssigkeitsparameter typischerweise eine Dichte von $\rho_1 = 1.0$ für die obere, und eine Dichte von $\rho_2 = 2.0$ für die untere Flüssigkeit. Mit einer Wahl von $\eta = 0.1$ für beide Flüssigkeiten unterscheiden sich die in die Navier-Stokes-Gleichung eingehenden kinematischen Viskositäten $\nu = \frac{\eta}{\rho}$. Die Wahl der Oberflächenspannung $\gamma = 0$ schließt Einflüsse von Kapillar-Beiträgen aus. Die Gravitationsbeschleunigung g zeigt nach „unten“, und ist somit normal zur betrachteten Grenzfläche. Die beispielhaft gezeigte Simulation verwendet eine Wellenlänge von $\lambda = 100.0$ und eine Gravitationsbeschleunigung $g = 1.0$ normal zum Substrat.

Die Geometrie der Schwingung unterscheidet sich nicht von der einer typischen stehenden Kapillarwelle. In Abb. (4.4) wird die Amplitude der sich einstellenden stehenden Welle als Funktion der Zeit dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die numerische

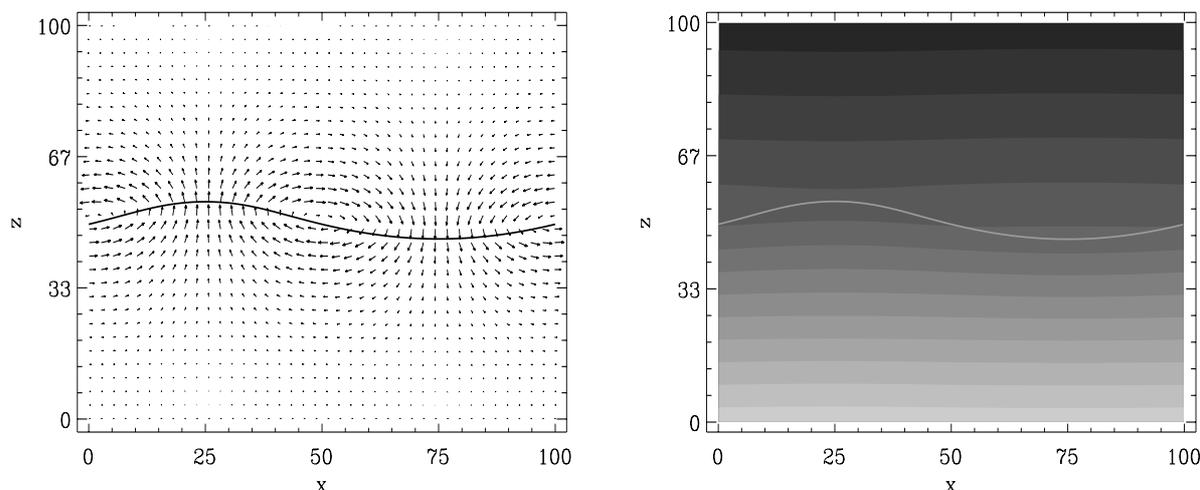


Abbildung 4.5: Geschwindigkeits- und Druckfeld der stehenden Schwerewelle aus Abb. (4.4). Im Vergleich zu Abb. (4.3) wird der Unterschied zum Druckfeld einer reinen Grenzflächenkraft deutlich. Das Geschwindigkeitsfeld entspricht dem Feld von Kapillarwellen (vgl. Abb. (4.3)) ($t = 18$).

Simulation das Schwingungsverhalten der Welle auch über lange Simulationszeiten recht gut erfasst. Ein Fit der numerischen Daten durch eine exponentiell abklingende Schwingung (vgl. (4.1)) ergibt eine Kreisfrequenz von $\omega_g = 0.136$ und einen Dämpfungskoeffizienten $\gamma_g = 7.3 \cdot 10^{-4}$. Diese Werte weichen analog zu den beschriebenen Kapillarwellen nur wenig von den theoretischen Vorhersagen

$$\begin{aligned} \omega_{grav} &= \sqrt{g k \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 + \rho_1}} \\ &= 0.145 \end{aligned} \quad (4.4)$$

und

$$\begin{aligned} \gamma_{grav} &= 2 \frac{\eta_1 + \eta_2}{\rho_1 + \rho_2} k^2 \\ &= 7.9 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (4.5)$$

ab [59]. Da die Breite der Grenzschicht auch in dieser Simulation bewusst nicht wesentlich kleiner als die Wellenlänge und die Amplitude der Schwingung gehalten wurde, kann die Übereinstimmung des numerischen Modells mit den theoretischen Vorhersagen als zufriedenstellend betrachtet werden. Es wurde im übrigen auch hier geprüft, dass bei größeren Wellenlängen die relative Genauigkeit wie erwartet weiter zunimmt.

In Abb. (4.5) wird das Druck- und das Geschwindigkeitsfeld der stehenden Welle aus Abb. (4.4) kurz nach dem Durchschwingen der Gleichgewichtslage dargestellt. Durch die Kräfte innerhalb des Volumens kommt es innerhalb der Flüssigkeit zur Ausbildung von

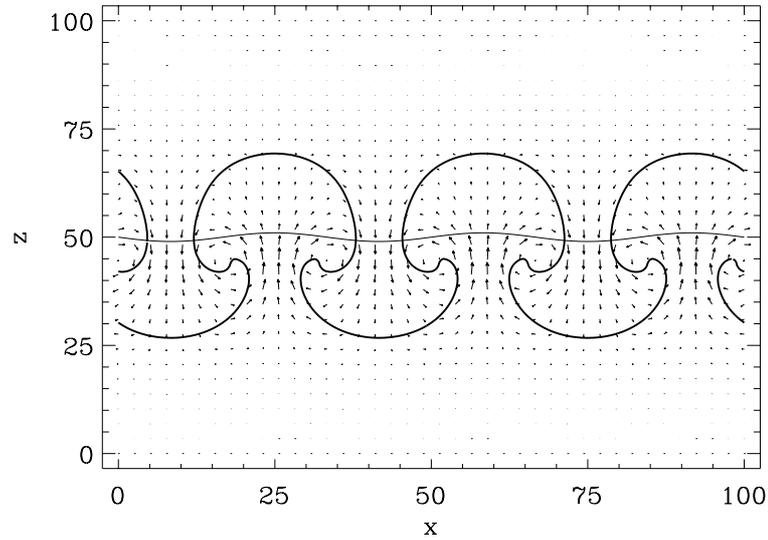


Abbildung 4.6: Simulation zur Rayleigh-Taylor-Instabilität. Abgesehen von einer Vertauschung der Flüssigkeitsdichten wurden die Parameter aus Abb. (4.4) verwendet. Die Abbildung stellt das Geschwindigkeitsprofil und die Grenzfläche der Flüssigkeiten zur Zeit $t = 17.0$ dar. Die leicht gewellte Linie stellt die sinusförmige Störung der Grenzfläche zur Zeit $t = 0$ dar. Die Instabilität der Grenzfläche führt zum Anwachsen der Modulations-Amplitude und letztendlich zu einer Zerstörung der Grenzfläche. Die entstehenden Strukturen erinnern an die Form und das Strömungsprofil von Explosionswolken. Die Struktur ist wegen der geringeren kinematischen Viskosität der unteren Flüssigkeit nicht symmetrisch um die mittlere Position.

starken Druckgradienten. Innerhalb des Flüssigkeitsvolumens werden sämtliche Volumenkräfte nahezu instantan durch Druckgradienten ausgeglichen. Die Dynamik wird somit nicht durch die Volumenkräfte, sondern durch die effektiv an der Grenzfläche verbleibenden resultierenden Restkräfte bestimmt. Eine zeitlich konstante Volumenkraft lässt sich daher auch durch eine effektive Grenzflächenkraft darstellen. Analytisch kann diese Transformation durch eine geeignete Umeichung des Druckes erfasst werden. Die Transformation führt auf ein effektives Grenzflächenpotential der Form

$$\Psi_{grav} = \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{2} (h - h_0)^2. \quad (4.6)$$

Wie in (2.4) hat das effektive Grenzflächenpotential die Einheit einer Energiedichte. Das Minimum h_0 ist durch das vorhandene Flüssigkeitsvolumen festgelegt. Analog dazu lassen sich auch reine Grenzflächenkräfte, die nur von der Absolutposition der Grenzfläche abhängen, durch eine effektive Volumenkraft darstellen.

Abb. (4.6) stellt die Ergebnisse einer Simulation zur sog. Rayleigh-Taylor-Instabilität der Grenzfläche dar. Hierzu wurden lediglich die Dichten ρ_1 und ρ_2 der beiden Flüssigkeiten

vertauscht. Die dichtere Flüssigkeit liegt damit oben. Alle weiteren Parameter entsprechen den Simulationsparametern der vorher beschriebenen Gravitationsschwingung. Die Instabilität führt zunächst zu einer Vergrößerung der anfänglichen Grenzflächenmodulation. Asymptotisch kommt es dann zu einem kompletten Austausch beider Flüssigkeiten.

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse unserer numerischen Simulationen zu Kapillar- und Gravitationsschwingungen einer freien Grenzschicht vorgestellt. Die Verwendung des modifizierten Phasenfeldmodells erlaubt eine genaue Darstellung der Grenzschicht. Zusätzlich dazu ist durch den entwickelten Algorithmus eine völlig freie Wahl der Oberflächenspannung inklusive einer vollständigen Unterdrückung möglich. Die zunächst untersuchten Kapillarwellen reproduzieren innerhalb der numerischen Simulation sehr genau das Schwingungsverhalten einer exponentiell gedämpften stehenden Welle. Die dabei ermittelten Kreisfrequenzen und der Dämpfungsfaktoren stimmen im Rahmen eines diffusen Grenzflächenmodells mit ausreichender Genauigkeit mit den theoretischen Vorhersagen überein. Die anschließenden Simulationen zu Gravitationsschwingungen zeigen ebenso eine gute Erfassung der physikalischen Schwingung mit ausreichender Genauigkeit von Kreisfrequenzen und Dämpfungsfaktoren. Eine Invertierung der Dichte führte in unseren Simulationen auf die bekannte Rayleigh-Taylor-Instabilität der Grenzfläche. Insgesamt zeigt das entwickelte numerische Verfahren trotz der recht breiten Grenzfläche eine zufriedenstellende Übereinstimmung von numerischen Simulationsdaten und theoretischen Vorhersagen.

4.2 Der diffusive Grenzfall der partiellen Benetzung

Bei der partiellen Benetzung handelt es sich wie in Kap. 2 erläutert um einen flüssigen Adsorbatfilm variabler Dicke, der ein Untergrund-Substrat vollständig bedeckt. Die Wechselwirkung zwischen Substrat, Flüssigkeit und dem darüber befindlichem Gas sorgt dafür, dass der Film zwei energetisch besonders günstige Gleichgewichtsdicken besitzt, die durchaus makroskopische Größe von einigen nm bis sogar einigen μm erreichen können. Da der dünnere der beiden Filme in der Regel sehr viel dünner als der dickere Film ist, wird ein von dem dünnen Gleichgewichtsfilm bedecktes Substrat im weiteren Verlauf der Untersuchungen häufig als „trocken“ bezeichnet. Das Substrat ist jedoch zu jeder Zeit vollständig von der Flüssigkeit bedeckt. Im Fall der Benetzung eines Substrates bezeichnet man den dünnen Flüssigkeitsfilm auch als sog. „Precursor“ oder Vorläufer-Film. Entsprechend der Bezeichnung eines dünnen Films als „trockenes“ Substrat, wird ein von dem wesentlich dickeren Flüssigkeitsfilm bedecktes Substrat als „nass“ bezeichnet.

Besitzt das Substrat sowohl „trockene“ als auch „nasse“ Bereiche, so befinden sich diese in Abhängig von Temperatur und Druck in der Regel nicht im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht zueinander. In diesem Fall versucht die Flüssigkeit durch eine Umlagerung und eine entsprechende Vergrößerung der energetisch günstigeren Bedeckung ihre Freie Energie zu minimieren. Bei einer Vergrößerung der trockenen Bereiche redet man

von einer Entnetzung, bei einer Vergrößerung der nassen Bereiche von einer Benetzung des Substrats. Beide Prozesse sind in gewisser Weise symmetrisch zueinander, und führen zu vergleichbaren physikalischen Effekten. Wir beschränken uns daher auf Untersuchungen zu Entnetzungsprozessen.

Nur bei speziellen Kombinationen von Temperatur und Druck ist ein vollständiges Gleichgewicht zwischen den beiden Filmen verschiedener Dicke und dem mit den Filmen im Kontakt stehenden Gas möglich. Diese Punkte definieren im Phasendiagramm die sog. „Prewetting-Linie“. Befinden sich die Filme verschiedener Dicke in direktem Kontakt zueinander, so nehmen beide Filme direkt an der Front ihre jeweiligen „Kontakt-Gleichgewichtsdicken“ an. Sie befinden sich damit im lokalen Gleichgewicht zueinander (vgl. Abschnitt 2.2.1). Nur auf der Prewetting-Linie stimmen diese Gleichgewichtsdicken mit den ursprünglichen Gleichgewichtsdicken der Filme im reinen Gaskontakt überein. Abweichend von der Prewetting-Linie besteht ein Unterschied dieser Gleichgewichtshöhen, und es kommt durch eine Anpassung der Flüssigkeitsdicke und eine resultierende Umverteilung der Flüssigkeit zu einer Bewegung der Front.

Eine experimentelle Realisierung der partiellen Entnetzung besteht z.B. in der Präparation eines Systems, das sich im Phasendiagramm auf der Prewetting-Linie befindet. Trockene und nasse Bereiche des Substrates befinden sich hier im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht sowohl zueinander als auch bzgl. des Materialaustausches mit der darüber befindlichen Gasphase. Ein Nichtgleichgewicht kann nun z.B. durch eine schlagartige Absenkung des Druckes und einer resultierenden starken Erniedrigung der Gleichgewichtsdicke des „nassen“ Films erzeugt werden. (Die Gleichgewichtsdicke des „trockenen“ Films wird kaum verändert (vgl. Abschnitt 2.2.1)). Durch Abdampfen nimmt der nasse Film die neue Gleichgewichtshöhe an, befindet sich jedoch nun nicht mehr im Gleichgewicht zu den trockenen Bereichen des Substrates: es kommt zur partiellen Entnetzung.

Bei den numerischen Simulationen zu partieller Entnetzung gehen wir von einer analogen Entnetzungs-Situation mit entsprechender Initialisierung aus: Beide Filmphasen werden im Gleichgewicht zum Gas initialisiert. Der Kontakt der Filmphasen bewirkt jedoch eine Verschiebung der Gleichgewichtsdicken,

4.2.1 Modellierung und Simulation

In den numerischen Simulationen zu partieller Entnetzung gehen wir von einer Geometrie wie in Abb. (4.7) dargestellt aus. Der unteren Rand der numerischen Box entspricht dem Substrat. Über dem Substrat befinden sich zwei nicht mischende, hydrodynamisch beschriebene Phasen. Die als „Flüssigkeit“ bezeichnete Phase bedeckt das Substrat vollständig, teilweise als dünner und teilweise als dicker Film. Der Rest der Box ist mit der als „Gas“ bezeichneten Phase gefüllt. In unseren Simulationen wird somit sowohl die Dynamik der Flüssigkeit als auch die Dynamik des Gases durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrie-

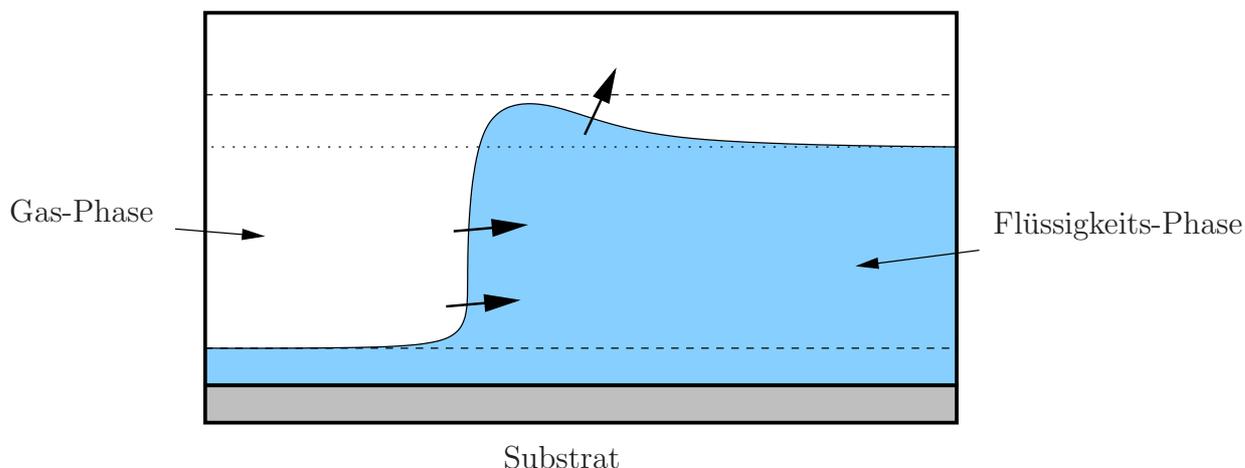


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der partiellen Entnetzung. Das Substrat ist links im energetisch günstigeren „trocken“ und rechts im „nassen“ Bedeckungszustand. Die gestrichelten Linien stellen die effektiven Gleichgewichtsfilmstärken der beiden Filme im Kontakt zueinander dar. Da die ursprüngliche Gleichgewichtshöhe des dicken Films (gepunktete Linie) niedriger als die effektive Gleichgewichtshöhe ist, kommt es durch Umverteilung der Flüssigkeit zu einem Zurückziehen des nassen Bereiches, und damit zu einer Bewegung der Front zwischen den Filmen.

ben. Dies ist zulässig, da alle auftretenden Geschwindigkeiten deutlich geringer als die Schallgeschwindigkeit sind, und somit auch das Gas als inkompressibel behandelt werden kann. Die zugrundeliegenden Gleichungen sind durch die Navier-Stokes-Gleichung (3.37) und die Phasenfelddynamik (3.38) gegeben. Die Grenzflächenkräfte sind einerseits durch die Oberflächenspannung (3.39) und andererseits durch die effektive Wechselwirkung (3.39)

$$\vec{f}_s = \delta(\vec{x} - \vec{x}_{int}) \vec{n}(\vec{n} \cdot \nabla \Psi_0(z)) \quad (4.7)$$

mit dem Substrat gegeben. $\Psi_0(z)$ stellt hierbei das effektive Wechselwirkungspotential zwischen Substrat und Flüssigkeitsfilm dar.

Das anfängliche Höhenprofil der Flüssigkeit ist durch eine Sprung-Funktion gegeben, die an der anfänglichen Frontposition von der dünnen auf die dicke Gleichgewichtsdicke eines isolierten Films springt. Sind die beiden Filme verschiedener Dicke im Gleichgewicht zueinander, so bildet sich zwischen den Filmen ein tanh-förmiges Übergangprofil aus. In diesem Fall sind die Gleichgewichtshöhen der isolierten Filme mit den Gleichgewichtshöhen der Filme im Kontakt zueinander identisch. Im Fall der partiellen Entnetzung ist die Kontakt-Gleichgewichtshöhe des dicken Films jedoch größer als die des isolierten Films. Daher kommt es im Kontakt zu einer Materialumverteilung und zur entnetzenden Bewegung der Front.

Die Position der Gleichgewichtsdicken wird durch das effektiven Grenzflächenpotential und die daraus resultierende Grenzflächenkraft vermittelt. Im Kontakt ergeben sich die Gleich-

gewichtshöhen aus einer Maxwell-Konstruktion an das Grenzflächenpotential (vgl. Abschnitt 2.2.1). Um numerisch die Festlegung dieser Kontakt-Gleichgewichtshöhen zu vereinfachen, verwenden wir statt des vollen effektiven Grenzflächenpotentials ein Doppelmulden-Potential mit zwei symmetrischen Minima, die sich auf demselben Energieniveau befinden:

$$U(z) = U_0 \sin(k_{Pot}(z + z_0)). \quad (4.8)$$

Dieses vereinfachte Potential variiert nur in z -Richtung und ist parallel zum Substrat konstant. Es entspricht dem Potential $\Psi_0(z)$ aus (4.7). Da es sich um ein Grenzflächenpotential handelt, entspricht in (4.8) die Koordinate z der lokalen Höhe $h(x)$ des Flüssigkeitsfilms. Die Verschiebung der beiden Minima auf dieselbe Höhe lässt sich durch die Addition eines konstanten Gradienten $U(z) = \tilde{U}(z) + z \cdot c$ auf das ursprüngliche Grenzflächenpotential $\tilde{U}(z)$ bewerkstelligen. Dies entspricht der trivialen Transformation $\mu_g(p) \rightarrow \mu_g(p) + c$ des chemischen Potentials des Gases und hat deshalb keine Auswirkungen auf die Dynamik der Entnetzung. Die Transformation bewirkt jedoch eine „Kippung“ des Potentials, und damit eine Verschiebung der Gleichgewichtspositionen: Die aus der Maxwell-Konstruktion gewonnenen Gleichgewichtsminima der beiden Filmphasen im Kontakt zueinander entsprechen im transformierten Potential direkt den Minima des Potentials. Dies erlaubt eine einfache Wahl der Gleichgewichtsdicken der Filme. Die ebenfalls verschobenen Minima des untransformierten Potentials, speziell die Gleichgewichtsdicke des „dicken“ Films im reinen Gaskontakt, werden durch die Initialisierung der Filmdicken festgelegt. Eine Initialisierung des „dicken“ Films leicht unterhalb des neuen energetischen Minimums treibt den dicken Film in das neue „Kontakt“-Minimum und führt damit zur Entnetzung des Substrates.

Eine experimentell realistischere Implementierung des exakten Grenzflächenpotentials sollte nur zwei Minima aufweisen, wobei das Substrat-nahe Minimum sehr viel schmaler als das andere Minimum sein sollte. Aus Gründen der besseren analytischen Kontrolle verwenden wir jedoch zunächst eine symmetrisierte Form des Potentials. Die Dimensionierung von k_{Pot} beschränkt hier die Anzahl der für den Flüssigkeitsfilm sichtbaren Minima auf zwei.

Die Dimensionierung der numerischen Box reicht in den zweidimensionalen Simulationen mit kleinen Reynolds-Zahlen typischerweise von 200×15 bis zu einem Verhältnis von 600×15 (Breite \times Höhe, willkürliche physikalische Einheiten). Bei einem Gitterparameter von $\Delta x = 0.5$ entspricht dies einer Größe des Diskretisierungsgitters von 400×30 bis 1200×30 . Die Initialisierung des Höhenfeldes der Flüssigkeit ist durch eine Sprungfunktion mit Sprung bei $x = 50$ gegeben. Das Höhenfeld springt hier von $h = 4.25$ auf den Wert $h_\infty = 10.25$. Das Grenzflächenpotential wurde in der Form (4.8) mit den Parametern $U_0 = 1$, $k_{Pot} = \frac{2\pi}{7}$ und $z_0 = 1$ verwendet. Daraus ergeben sich die resultierenden Kontakt-Gleichgewichtshöhen als $h_- = 4.25$ und $h_0 = 11.25$. Die Initialisierung des „dicken“ Höhenfeldes unterhalb des energetischen Gleichgewichtshöhe führt somit zur erwünschten Umverteilung der Flüssigkeit und damit zur Entnetzung des Substrates.

Innerhalb unserer Simulation nehmen wir für die Flüssigkeit und das Gas dieselben hydrodynamischen Parametern $\rho = 1$ und $\eta = 12$ an. Diese Vereinfachung der zugrundeliegenden

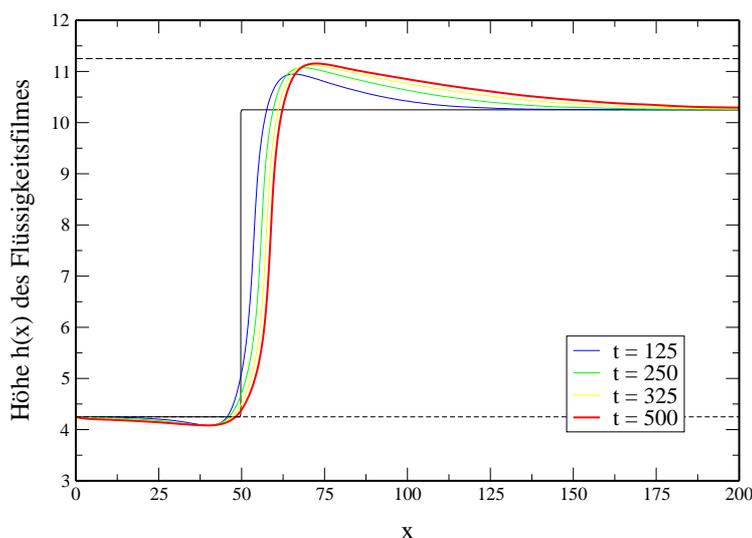


Abbildung 4.8: Entnetzungsprozess in zwei Dimensionen. Die Abbildung stellt ausgehend von der Initialisierung die zeitliche Entwicklung des Höhenprofils zu ausgesuchten Zeitschritten dar. Die Initialisierung der Filmdicken entspricht einer Stufenfunktion mit Sprung bei $x = 50$ (durchgezogene Linie). Die Gleichgewichtsdicken der Filme entsprechen den horizontal gestrichelten Linien ($\Delta x = 0.5, \gamma = 3.18, \eta = 12, Re = 0.05$).

Physik sollte, abgesehen von einer gewissen Umskalierung der erhaltenen quantitativen Messergebnisse, keine strukturellen Veränderungen des Entnetzungsprozesses bewirken. Obwohl die Modellimplementierung eine unabhängige Wahl der Parameter zulässt, wurde zur Simplifizierung auf eine Variation der Parameter zwischen den beiden Flüssigkeiten verzichtet. Die Oberflächenspannung ist auf $\gamma = 3.18$ gesetzt.

Da wir an der Entnetzungsdynamik eines freien Flüssigkeitsfilms interessiert sind, spielt die Oberseite der numerischen Box, eine besondere Rolle. Geschwindigkeitsrandbedingungen mit festen, inpenetrablen Wänden erfordern hier eine sehr große Höhe der numerischen Box, da mit einem Flüssigkeitstransport nach rechts ein Gastransport nach links verknüpft ist. Zu geringe Dicken der über der Flüssigkeit vorhandenen Gasschicht führen zu einer Dynamik, die stark durch die eingeschränkte Geometrie festgelegt ist. Eine realistische Beschreibung erfordert daher Gasschichten, die wesentlich dicker als der untersuchte Flüssigkeitsfilm sind. Dies führt zu sehr großen Diskretisierungsgitter mit geringer numerischer Effizienz. Die Untersuchung alternativer Randbedingungen an der Oberseite der Box zeigt, dass ein Festhalten des Druckes in Kombination mit der notwendigen Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes die Dynamik eines freien Films am Besten beschreiben kann. Schon bei sehr geringen Gasschicht-Dicken über dem Flüssigkeitsfilm wird die Dynamik des Films kaum gestört. In einer numerische Behandlung der Filmdynamik ist daher die Randbedingung mit festem Druck am oberen Ende der Box numerisch weitaus effizienter. Die numerischen Simulationen zeigen hier gute Übereinstimmungen zwischen dem sich

einstellenden Höhenprofil bei Druckrandbedingung und den Randbedingungen mit festen Wänden und dementsprechend sehr dickem Gasfilm.

Für die Seitenwände und den unteren Rand der numerischen Box (Substrat) werden haftende Wände mit verschwindenden Geschwindigkeitskomponenten angenommen.

Die genau Form des Höhenprofils hängt von vielen physikalischen Parametern wie Dichte, Viskosität und Stärke des Grenzflächenpotentials ab. Die zusätzlich vorhandenen numerischen Parameter wie Gitterparameter Δx oder endliche Breite d_s des Grenzflächenprofils müssen klein genug gewählt werden, um einen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik zu vermeiden. Die numerische Limitierung der Systemgröße legt einem hier jedoch Grenzen vor. Um den numerischen Rechenaufwand zu minimieren, wurde in den folgenden Simulationen eine relativ breite Grenzfläche verwendet. Eine Analyse der Ergebnisse zeigt nur eine geringe Verschlechterung durch die Wahl der breiten Grenzflächen und eine durchaus akzeptable quantitative Übereinstimmung der physikalischen Ergebnisse.

In Abb. (4.8) wird der zeitliche Verlauf der Entnetzung für einen relativ stark gedämpften, d.h. hochviskosen Flüssigkeitsfilm mit niedrigen Reynolds-Zahlen dargestellt. Ausgehend von der beschriebenen Stufenfunktion wird der dicke Flüssigkeitsfilm auf die Kontakt-Gleichgewichtshöhe des Potentials (horizontale gestrichelte Linien) getrieben. Der Sprung in der Filmdicke zwischen dünnem und dickem Film entspricht hierbei der Position der Entnetzungsfront. Durch die Materialerhaltung erzwingt der Flüssigkeitstransport in den dicken Film ein Zurückziehen des Frontprofils zwischen den beiden Filmen in Richtung des dicken Films. Daraus resultiert die einer Entnetzung des Substrates entsprechende Bewegung der Entnetzungsfront. Während dieser Entnetzung bildet sich direkt hinter der Front ein Flüssigkeitswulst aus. In der dargestellten Simulation werden Reynolds-Zahlen um $Re = 0.05$ erreicht.

In Abb. (4.9) wird das zu Abb. (4.7) korrespondierende Geschwindigkeitsfeld bzw. der Flüssigkeitstransport dargestellt. Die Bewegung des Höhenprofils in die neue Gleichgewichtslage erfolgt durch einen großen Transportwirbel, der die Grenzflächenbewegung mit der Flüssigkeitsumverteilung und dem ebenfalls notwendigen Gastransport verbindet. Auf der Seite des dünnen Flüssigkeitsfilms ist die Strömung auf die direkte Nähe zur Front beschränkt. Im Gegensatz dazu erstreckt sich der Flüssigkeitswirbel im dicken Film über den gesamten Bereich, über den auch das Höhenprofil auf den Initialisierungswert abfällt. Die Längenskala des Höhenabfalls wird im Folgenden wegen der Analogie zum hochviskosen Grenzfall dünner Filme als Diffusionslänge l bezeichnet. Sie ist über die Relation $l = 2 \frac{D_{eff}}{v_f}$ mit der Entnetzungsgeschwindigkeit v_f der Front und der effektiven Diffusionskonstante D_{eff} verknüpft.

Abb. (4.10) stellt das zugehörige Druck- und Kraftfeld dar. Analog zu einem Gravitationsfeld erzeugt das Wechselwirkungspotential des Substrates an der Grenzfläche sehr starke Gradienten im Druckverlauf der Flüssigkeit. Desweiteren entsteht im Inneren der Gas-schicht ein deutlich größerer Druck als im Gas. Aus der Darstellung des Kraftfeldes geht

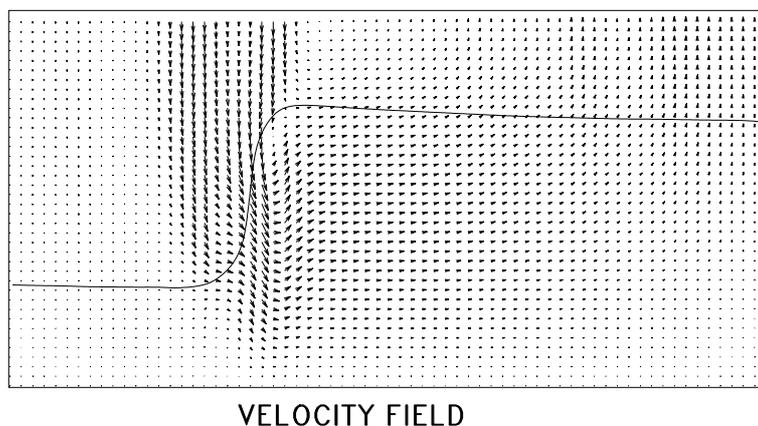


Abbildung 4.9: Geschwindigkeitsfeld des in Abb. (4.8) simulierten Entnetzungsprozesses.

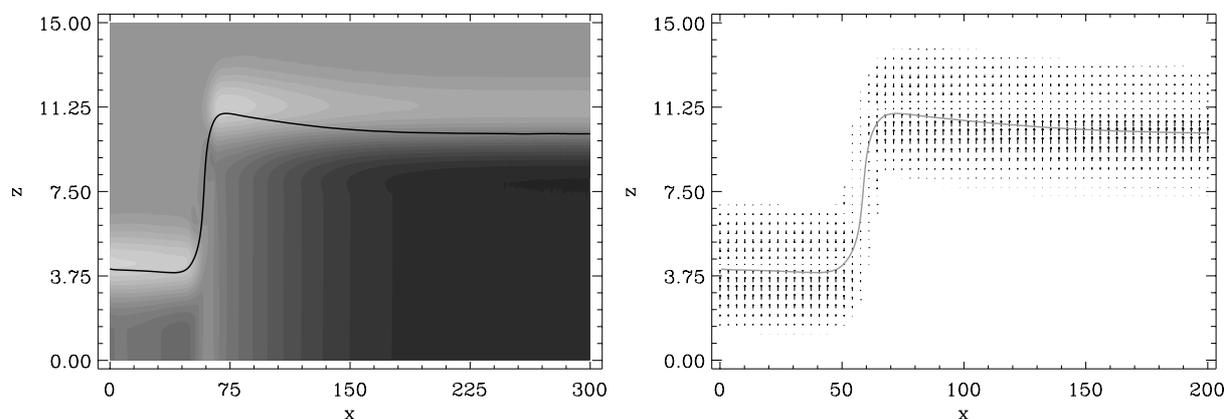


Abbildung 4.10: Druck- und Kraftfeld des in Abb. (4.8) simulierten Entnetzungsprozesses. In der Druckdarstellung werden Iso-Druckflächen dargestellt ($\Delta x = 0.5, \eta = 12$).

die deutliche Ausschmierung der Grenzflächenkräfte hervor. Die selbst im Gleichgewicht vorhandene Wechselwirkung der Grenzschicht mit dem Substrat erzeugt die dargestellten starken Gradienten im Druckfeld.

4.2.2 Der Grenzfall kriechender Entnetzung

Ein wichtiger Test des von uns entwickelten numerischen Modells besteht in einer zufriedenstellenden Beschreibung der Entnetzungsdynamik für sehr geringe Reynolds-Zahlen, d.h. im diffusiven Grenzfall der Entnetzung. Darunter fällt sowohl ein korrektes Skalierungsverhalten bei hohen Viskositäten und dünnen Filmen als auch eine zufriedenstellende

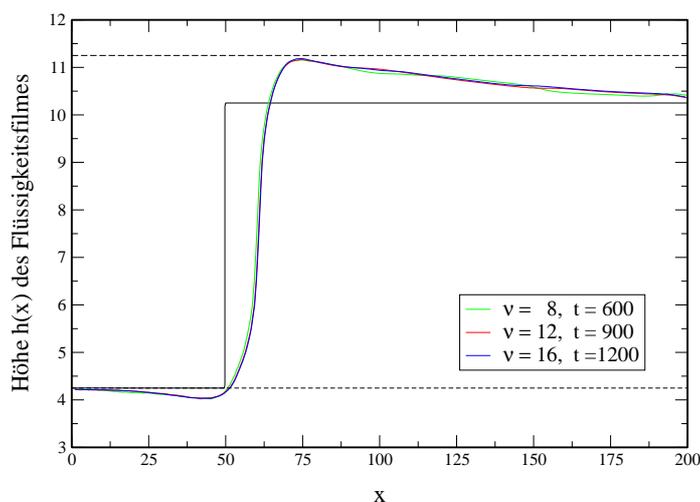


Abbildung 4.11: Entnetzungsprozess in zwei Dimensionen wie in Abb. (4.8). Dabei wird das Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms für drei verschiedene kinematische Viskositäten $\nu = 8, 12, 16$ zu jeweiligen Beobachtungszeiten $t = 600, 900, 1200$ miteinander verglichen. Die bei den Simulationen auftretenden Reynolds-Zahlen erreichen Größenordnungen um $Re = 0.11, 0.05, 0.03$. Dabei wurde der Höhenunterschied der Filme als charakteristische Längenskala verwendet ($\Delta x = 0.5$).

Annäherung an das diffusive Cahn-Hilliard-Modell. Dieses ergibt sich unter Annahme der Lubrikations-Approximation und einer Linearisierung um die Gleichgewichtsdicken aus den der Entnetzung zugrundeliegenden Navier-Stokes-Gleichungen.

Im Grenzfall kleiner Reynolds-Zahlen, bzw. großer Viskositäten und dünner Filme, entspricht der Entnetzungsprozess einem zähen Kriechen der entnetzenden Flüssigkeit. Eine entsprechende Vernachlässigung der Zeitableitung in der Navier-Stokes-Gleichung (3.37) führt auf eine quasistationäre Beschreibung des Entnetzungsprozesses. In diesem Grenzfall skaliert die kinematische Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ mit der Zeitskala der Entnetzung, so dass man bei einer identischen Skalierung mit einem Zusammenfallen der numerischen Ergebnisse rechnen kann.

In Abb. (4.11) werden die sich ausbildenden Entnetzungsprofile für drei verschiedene kinematische Viskositäten miteinander verglichen. Die Simulationszeiten der einzelnen Läufe wurden dabei an die Skalierung der kinematischen Viskosität angepasst. Für ein quasistationäres Wachstum erwartet man ein Zusammenfallen der verschiedenen Kurven. Bis auf leichte Fluktuationen, die durch den hohen Gitterparameter $\Delta x = 0.5$ hervorgerufen werden, fallen die Daten gut auf einer Kurve zusammen. Die bei den Simulationen auftretenden Reynolds-Zahlen erreichen Größenordnungen von $Re = 0.03$ bis $Re = 0.11$. Dabei wurde der Höhenunterschied der Filme als charakteristische Längenskala der Entnetzung verwendet.

Einerseits zeigt das Zusammenfallen der Kurven, dass der entwickelte numerische Algo-

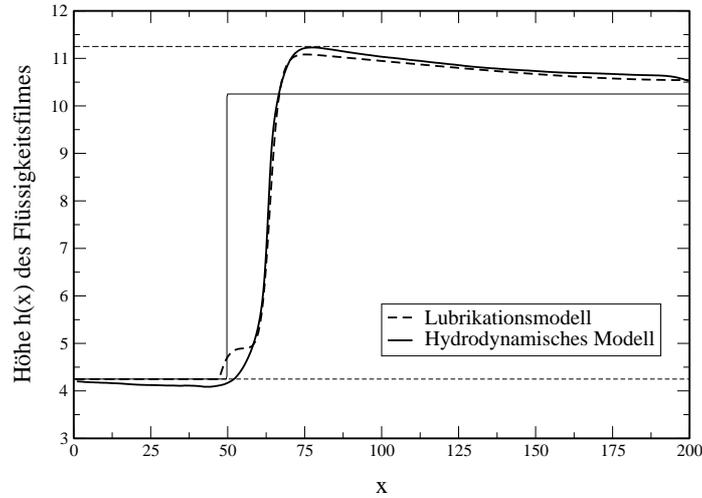


Abbildung 4.12: Vergleich des voll hydrodynamisch beschriebenen Entnetzungsprozesses mit der Lubrikations-Näherung ($\rho = 1, \nu = 12, \gamma = 3.18, t = 1200, \Delta x = 0.5, \Delta z = 0.125$).

rithmus das erwartete Skalierungsverhalten des Entnetzungsvorganges gut reproduziert, Andererseits wird durch das Zusammenfallen der numerischen Messdaten auch deutlich, dass man sich im Regime des quasistationären Wachstums und damit im hochviskosen, bzw. diffusiven Grenzfall der Entnetzungsdynamik befindet. Dies wird auch aus den in der Simulation auftretenden kleinen Reynolds-Zahlen deutlich.

Der wichtigste Test des Modells besteht in einer korrekten Erfassung des diffusiven Grenzfalls, der sich aus einer Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen für hohe Viskositäten und dünne Flüssigkeitsfilme herleiten lässt (vgl. (2.6)). Unter Vernachlässigung des Gas-Flüssigkeits-Austausches ($\alpha = 0$) ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{h^3}{3\eta} \nabla \left[\frac{d\Psi(h)}{dh} - \gamma \nabla^2 h \right]. \quad (4.9)$$

Das Grenzflächenpotential $\Psi(h)$ wird in der numerischen Simulation durch das symmetrierte Doppelmuldenpotential aus (4.8) beschrieben. Alle anderen Parameter entsprechen ihren hydrodynamischen Werten. Die Linearisierung dieser Gleichung um die Gleichgewichtshöhe des dicken Films führt auf die angesprochene diffuse Näherung des Cahn-Hilliard-Typs.

In Abb. (4.12) sind die Ergebnisse der numerischen Simulationen zum hydrodynamisch beschriebenen Entnetzungsvorgang und zur Beschreibung durch eine Lubrikations-Näherung dargestellt. Die Initialisierung beider Beschreibungen ist erneut durch eine Stufenfunktion gegeben. Die durchgezogene Linie stellt das hydrodynamisch berechnete Höhenprofil dar. Zum Vergleich wird das mit dem Lubrikationsmodells berechnete Höhenprofil überlagert. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist deutlich sichtbar. Die etwas ungewöhnliche

Abweichung bei $x = 50$ wird durch die Randbedingung der Lubrikationsbeschreibung hervorgerufen, die für den dünnen Film eine Unterschreitung der ursprünglichen Initialisierung verbietet. Am rechten Rand ($x = 200$) führt die Hafttrandbedingung zu einer Krümmung des Profils. Die aus der Linearisierung folgende Diffusionsgleichung arbeitet mit einer scharfen Frontrandbedingung. Eine entsprechende Modell-Lösung kann daher nur mit dem exponentiellen Abfall des Höhenprofils verglichen werden.

Die maximal auftretenden Abweichungen der Höhenprofile voneinander liegen in der Größenordnung der Gitterdiskretisierung Δz . Damit ist eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Modelle für ausreichend große Viskositäten und ausreichend dünne Filme nachgewiesen. Dies gilt insbesondere, da es innerhalb der Modelle keine frei anpassbaren Parameter mehr gibt!

Partielle Entnetzung bei kleinen Reynolds-Zahlen

Aus den numerischen Simulationen geht hervor, dass sich das Entnetzungs-Höhenprofil sehr dünner Flüssigkeitsfilme in der hochviskosen Beschreibung, und damit der Beschränkung auf sehr niedrige Reynolds-Zahlen, durch einen relativ schnellen Profilübergang von dünnem zu dickem Gleichgewichtsfilm, mit einem anschließend exponentiell auf das Initialisierungsniveau abfallenden „Schwanz“ der Front beschreiben lässt. Der exponentielle Abfall des Höhenprofils steht in Übereinstimmung mit der effektiven diffusiven Beschreibung der Dynamik.

Die Simulationen zum Grenzfall der kriechenden Entnetzung zeigen, dass das entwickelte numerische Verfahren sich gut zur Beschreibung der partiellen Entnetzung eignet. Hierbei konnte für ausreichend hohe Viskositäten und dünne Filme sowohl die quasistationäre Skalierung der Gleichungen als auch die Äquivalenz des Modells zu einer lubrikativen Beschreibung der Entnetzung nachgewiesen werden.

4.3 Die partielle Entnetzung beim Übergang zu höheren Reynolds-Zahlen

Im letzten Abschnitt wurde auf die numerische Beschreibung der partiellen Entnetzung für sehr kleine Reynolds-Zahlen, bzw. dünne Filme sehr viskoser Flüssigkeiten, eingegangen. Hierbei konnte die Äquivalenz der hydrodynamischen Beschreibung zu einem Lubrikationsmodell nachgewiesen werden. Eine vollständige Analyse der Entnetzung kann sich jedoch nicht nur auf das Entnetzungsverhalten des Flüssigkeitsfilms bei sehr kleinen Reynolds-Zahlen beschränken, sondern sie muss auch die Entnetzungsdynamik bei niedrigeren Viskositäten und größeren Reynolds-Zahlen bis über 1000 erfassen. Die von uns zu niedrigeren Viskositäten durchgeführten Simulationen beschränken sich im Augenblick auf den nicht-turbulenten Parameterbereich der Entnetzungen.

4.3.1 Numerische Simulationen zu verringerten Viskositäten

Die zugrundeliegende Geometrie der Entnetzung ist analog zu den Simulationen des kriechenden Grenzfalles. Eine direkte Übernahme der Geometrie ist jedoch für sehr niedrige Viskositäten problematisch, da bei niedrigen Viskositäten die Längenskala der entstehenden Wirbel immer kleiner wird. Bei Annäherung dieser Längenskala an die Grenzflächenbreite d_s kann es zu einer starken Störung der Grenzflächen kommen. Wir sind daher zu einer Verdopplung der physikalischen Längenskalen, bzw. einer Halbierung der Grenzflächenbreite übergegangen. Durch diese Skalierung liegen die Gleichgewichtshöhen der Filme im Kontakt zueinander nun auf den Werten $h_- = 8.0$ für den dünnen, und $h_0 = 22.0$ für den dicken Flüssigkeitsfilm. Die Initialisierung durch eine Sprungfunktion ist dementsprechend durch einen Sprung auf die Starthöhe $h_\infty = 20.0$ gegeben. Die dimensionslose Treibkraft oder Deviation $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$ vom Gleichgewicht der Entnetzung entspricht jedoch der Deviation der Untersuchungen zu niedrigen Reynolds-Zahlen (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Zusätzlich zur Verdopplung der Längenskalen ist eine Verlängerung der numerischen Box entlang des Substrates sinnvoll. Dies wird notwendig, da die Vergrößerung der auftretenden Geschwindigkeitsskalen mit einer Vergrößerung der Längenskala der entstehenden Höhenprofile einhergeht.

Bei der Einführung der im letzten Abschnitt behandelten Lubrikations-Beschreibung wurden die Navier-Stokes-Gleichungen durch verschiedene Näherungen vereinfacht. So werden z.B. im kriechenden Grenzfall die Trägheitseffekte der Dynamik vollständig vernachlässigt.

In Abb. (4.13) wird das Höhenprofile des entnetzenden Films bei niedrigeren Viskositäten dargestellt. Abweichend vom Entnetzungsverhalten für niedrige Reynolds-Zahlen erfolgt

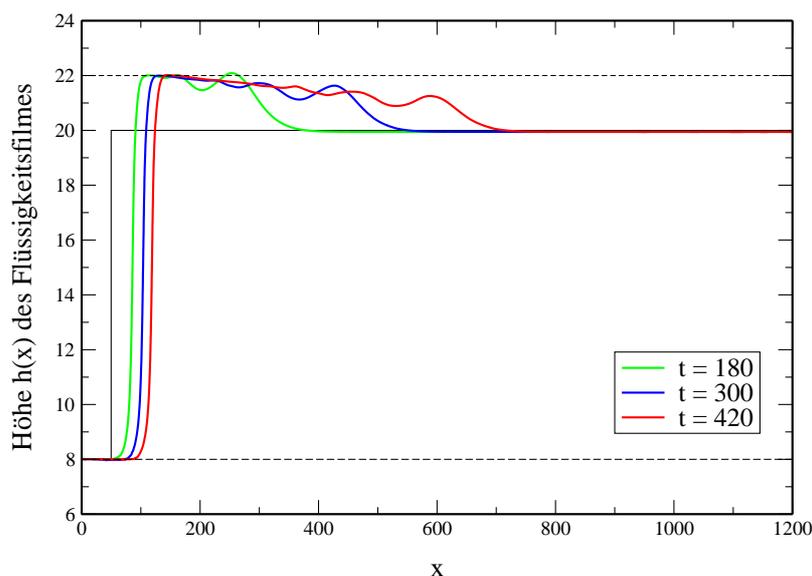


Abbildung 4.13: Entnetzungsprozess in zwei Dimensionen für verringerte Viskositäten. Die Abbildung stellt die zeitliche Entwicklung des Höhenprofils zu äquid. Zeitpunkten $t = 180$, 300 und 420 dar ($\nu = 0.5$, $\gamma = 10$, $Re = 3$, $v_s \approx 1.4$, $\tau_{rel} \approx 192$, $L_{rel} \approx 230$, $\Delta x = 0.5$, $\Delta z = 0.25$).

die Bewegung des Films in die Gleichgewichtslage nicht länger durch eine kriechende Bewegung mit einem exponentiellen Abfall des Höhenprofils. Stattdessen kommt es zu einer direkteren Anpassung, die sich als Schockwelle auf dem dicken Film fortpflanzt. Der Nachtransport der Flüssigkeit aus dem Frontprofil in die Front der Schockwelle bewirkt die Entnetzung des Substrates. Dieser Nachtransport ist mit einer starken Reibung am Substrat verbunden, die die freie Bewegung der Schockwelle deutlich ausbremst. Durch die in der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit verlaufende Schockwelle werden hinter der Störung gedämpfte Schwingung initialisiert. Bei nicht zu stark abgesenkter Viskosität kommt es trotz der Abweichungen vom kriechenden Verhalten zunächst noch zur Ausbildung eines auf kurzer Längenskala abfallenden Höhenprofils (vgl. Abb. (4.13)). Asymptotisch geht dieses Profil wieder in das diffusiv bestimmte Entnetzungsprofil über.

Die Simulation wurde mit einer kinematischen Viskosität von $\nu = 0.5$ durchgeführt. Das entspricht einer Verringerung um den Faktor 20 bzgl. den in Simulationen zu niedrigen Viskositäten üblicherweise verwendeten Parametern. Die bei der Entnetzung entstehenden Reynolds-Zahlen sind mit der Größenordnung $Re = 3$ deutlich größer als im kriechenden Grenzfall. Die Störung im Höhenprofil breitet sich mit nahezu konstanter Geschwindigkeit $v_s \approx 1.4$ in der Grenzschicht aus. Durch die verglichen mit dem kriechenden Grenzfall deutlich erhöhte Geschwindigkeit der Störung im ursprünglichen Höhenprofil ist die Verlängerung des numerisch erfassten Bereiches notwendig.

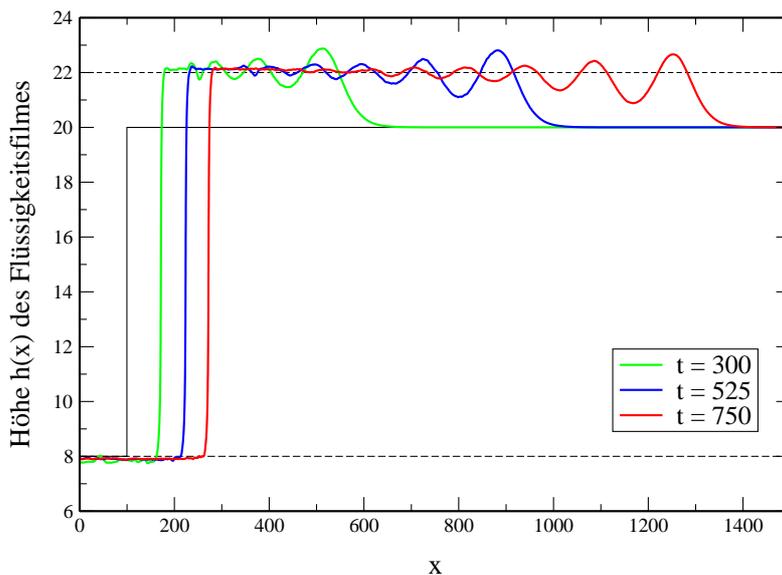


Abbildung 4.14: Partielle Entnetzung bei sehr geringen Viskositäten. Die Abbildung stellt die Höhenprofile des entnetzenden Films zu den äquidistanten Zeitpunkten $t = 300, 525$ und 750 dar ($\nu = 0.05, \gamma = 10, Re = 150, v_s \approx 1.7, \tau_{rel} \approx 1470, L_{rel} \approx 2015, \Delta x = \Delta z = 0.5$).

In Abb. (4.14) wird das Entnetzungsverhalten für noch einmal deutlich verringerte Viskositäten dargestellt. Die Abbildung stellt die Höhenprofile des entnetzenden Films zu den äquidistanten Zeitpunkten $t = 300, 525$ und 750 dar. Verglichen mit der numerischen Rechnung aus Abb. (4.13) wurde die kinematische Viskosität noch einmal um den Faktor 10 auf den Wert $\nu = 0.05$ verringert. Das diffusive Verhalten im Entnetzungsvorgang scheint zunächst nahezu vollständig verlorenzugehen. Statt einer kriechenden Bewegung wie im hochviskosen Grenzfall dünner Filme erfolgt die Anpassung des Höhenprofils an die neue Kontakt-Gleichgewichtslage in einer Anpassungswelle, die sich als Schockwelle auf dem dicken Flüssigkeitsfilm fortpflanzt. Die geringe kinematische Viskosität erlaubt einen nahezu reibungsverlustfreien Nachtransport der Flüssigkeit. Daher kann sich die auch schon vorher beobachtete Schockwelle mit konstanter Geschwindigkeit $v_s \approx 1.7$ ungebremst fortpflanzen. Die Trägheit der Flüssigkeit in der Schockwelle verursacht ein Überschießen der idealen Gleichgewichtslage der Filmschicht, so dass es hinter der Schockfront zu viskos ausgedämpften Oberflächenwellen kommt (vgl. Abb. (4.13) und Abb. (4.14)). Man beachte, dass sich aus der Skalierung der Achsen eine nahezu vollständig horizontale Schwingungsebene der Oberflächenwellen ergibt. Die bei der Entnetzung entstehenden Reynolds-Zahlen sind mit Größenordnungen von bis über $Re = 1000$ deutlich höher als im diffusiven Grenzfall (vgl. Abb. (4.11)). Die erneute Erniedrigung der Viskosität macht eine weitere Verlängerung der numerisch Box notwendig.

4.3.2 Das Spektrum der Oberflächenwellen

Wie aus Abb. (4.14) klar erkennbar ist, ist der Entnetzungsvorgang bei sehr geringen Viskositäten mit der Ausbildung einer Schockwelle verbunden, die sich im dicken Flüssigkeitsfilm ausbreitet. Die Front der Schockwelle stellt dabei eine über den Film wandernde Störung der Grenzfläche zum Gas dar, die einen Schweif von ausgedämpften Oberflächenwellen hinter sich herzieht. Bei diesen Oberflächenwellen handelt es sich um Oszillationen der Grenzfläche im effektiven Wechselwirkungspotential des Substrates. Bei sehr niedrigen Viskositäten kommt es zu einer nahezu ungebremsten Ausbreitung der Schockwelle. Die angeregten Oszillationen finden hier direkt im Minimum des effektiven Wechselwirkungspotentials $\Psi(h)$, d.h. um die Gleichgewichtsfilmstärke h_0 des Flüssigkeitsfilms, statt. Bei höheren Viskositäten wird die Ausbreitung der Schockwelle durch den Nachtransport der Flüssigkeit behindert. Die Anpassungs-Schockwelle des Höhenprofils verläuft daher nicht in der absoluten Gleichgewichtslage, sondern auf einem mit wachsender Reibung am Substrat absinkenden Flüssigkeitsniveau.

Für kleine Schwingungsamplituden kann das Wechselwirkungspotential quadratisch genähert werden:

$$\Psi = \frac{\Psi''|_{h_0}}{2} (h - h_0)^2 \quad (4.10)$$

Ein Vergleich mit (4.6) zeigt, dass die Schwingung im effektiven Wechselwirkungspotential des Substrates mathematisch analog zu einer Gravitationsschwingung mit effektiver Gravitationsbeschleunigung

$$g_{eff} = \frac{\Psi''|_{h_0}}{\rho_2 - \rho_1} \quad (4.11)$$

ist. Im Gegensatz zur Gravitationsschwingung ist die Nulllage der Schwingung jedoch nicht nur durch das Flüssigkeitsvolumen, sondern durch die Gleichgewichtspositionen im Wechselwirkungspotential des Substrates festgelegt. Bei einer Limitierung des Flüssigkeitsnachtransportes durch die Reibung am Substrat wird jedoch auch hier die Gleichgewichtslage durch die reduzierte Flüssigkeitsmenge verschoben. Durch die Äquivalenz der mathematischen Relationen können die von den Gravitationsschwingungen bekannten Er-

Δ	Ψ''	ν	γ	λ	v_f	v_s	v_{ph}	v_{gr}	Re	v_s/v_{ph}
0.14	0.20	0.050	1.27	≈ 171	0.24	1.70	1.48	1.03	750	1.15
0.14	0.20	0.050	3.18	≈ 172	0.24	1.71	1.48	1.04	750	1.15
0.14	0.20	0.025	1.27	≈ 178	0.26	1.77	1.49	1.06	1560	1.18
0.14	0.10	0.050	1.27	≈ 161	0.17	1.20	1.03	0.70	530	1.16
0.14	0.40	0.050	1.27	≈ 177	0.35	2.45	2.11	1.49	1080	1.16

Tabelle 4.1: Simulationsdaten zur Ausbildung von Oberflächenwellen. Die Ableitung des Potentials Ψ aus (4.8) wird an der Stelle h_0 gebildet ($k_{pot} = \frac{2\pi}{14}$, $h_0 = 22$, $h_- = 8$, $\rho_1 = \rho_2 = 1$).

gebnisse für Dispersionsrelation und Gruppengeschwindigkeit der Grenzflächenschwingung eines dünnen Films direkt übernommen werden. Für die auf dem Flüssigkeitsfilm beobachteten Oberflächenwellen ergeben sich so die Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \frac{\Psi''|_{h_0} k}{(\rho_2 \coth(k h_0) + \rho_1)} \quad (4.12)$$

mit daraus folgenden Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \sqrt{\frac{\Psi''|_{h_0}}{k (\rho_2 \coth(k h_0) + \rho_1)}} \quad (4.13)$$

$$v_{gr} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Psi''|_{h_0}}{k \rho_2}} \left[\frac{k h_0 (\coth^2(k h_0) - 1) + \coth(k h_0) + \frac{\rho_1}{\rho_2}}{(\coth(k h_0) + \frac{\rho_1}{\rho_2})^{\frac{3}{2}}} \right], \quad (4.14)$$

wobei mit ρ_2 die Dichte der Flüssigkeit, und mit ρ_1 die Dichte des darüber befindlichen Gases bezeichnet wird. Da es sich bei den hinter der Schockwelle entstehenden Oberflächenwellen nicht um ein Wellenpaket, sondern um einen nahezu „monochromatischen“ Wellenzug handelt, ist die Geschwindigkeit v_s der Oberflächenwellen näherungsweise durch die Phasengeschwindigkeit v_{ph} gegeben. Dabei wurden Geschwindigkeit und Wellenlänge an den Knoten der beobachteten Schwingung gemessen.

Innerhalb der von uns durchgeführten Simulationen konnte der gravitationsartige Charakter der Oberflächenwellen mit $v_{ph} \sim \sqrt{\Psi''|_{h_0}}$ eindeutig nachgewiesen werden. In Tabelle (4.1) sind beispielhaft einige Vergleichsdaten angegeben. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Oberflächenwellen unabhängig von der Oberflächenspannung γ der Grenzfläche und abhängig von der Krümmung des Grenzflächenpotentials Ψ sind. Die ermittelte Wellengeschwindigkeit v_s stimmt trotz der im Vergleich zur Filmdicke h_0 und Minimaabstand des Potentials relativ großen Grenzflächenbreite in ausreichender Genauigkeit mit der Vorhersage für die Phasengeschwindigkeit aus (4.13) überein. Aus der letzten Spalte der Tabelle wird ersichtlich, dass die breite Grenzfläche des numerischen Modells lediglich eine konstante prozentuale Abweichung der Daten um etwa 15% hervorruft.

Der gewonnene Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit und der Wellenlänge der Oberflächenwellen eröffnet die Möglichkeit das Wechselwirkungspotential Ψ_0 für die partielle Entnetzung experimentell zu bestimmen. Hierfür müssen simultan Wellenlänge, Gleichgewichtshöhe h_0 und Gruppengeschwindigkeit der Wellen bestimmt werden. Dies entspricht bei einer Variation von Druck und Temperatur einer Messung der Krümmung des Wechselwirkungspotentials $\Psi''|_{h_0}$ auf der Prewetting-Linie. Die Messung ist auf die Prewetting-Linie beschränkt, da die Gleichgewichtshöhe h_0 der zwei Filmphasen im Kontakt durch die Gleichgewichtshöhe auf der Prewetting-Linie festgelegt ist (vgl. Abschnitt 2.2.1).

In Abb. (4.15) wird eine mögliche experimentelle Realisierung zur Beobachtung der auftretenden Oberflächenwellen vorgestellt. Dabei wird in einem abgeschlossenen Behälter mit vorgegebenem Druck und Temperatur das Gas und der Flüssigkeitsfilm auf einem Substrat

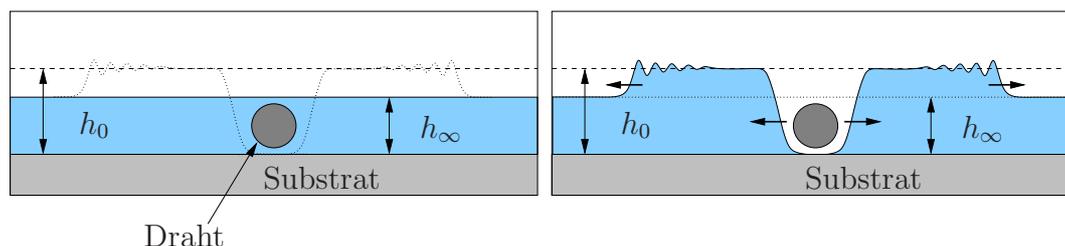


Abbildung 4.15: Vorschlag einer experimentellen Realisierung der partiellen Entnetzung zur Beobachtung der Grenzflächenschwingungen. Durch schnelle Druckänderung wird der zunächst stabile Film mit Dicke h_∞ in einen metastabilen Zustand gebracht. Ein Hitzepuls durch einen stromdurchflossenen Draht kann eine Entnetzung des Substrates mit Ausbildung von Oberflächenwellen initialisieren.

in Kontakt zueinander gebracht. Bei hinreichend langen Zeiten stellt sich bei vorgegebenem Druck p_1 auf dem Substrat ein Film mit Gleichgewichtsdicke $h_\infty(p_1)$ ein. Durch eine schnelle Änderung des Druckes auf den gewünschten Beobachtungswert p_0 ist man nun in der Lage, die Gleichgewichtsdicke des Films neu einzustellen. Der nun „zu dünne“ Film befindet sich jetzt in einem metastabilen Zustand. Mit Hilfe eines stromdurchflossenen Drahtes kann durch einen geeigneten Hitzepuls eine Keimbildung der Entnetzung im metastabilen Film stimuliert werden, die zu den beschriebenen Oberflächenwellen führt. Ist hierbei der Relaxationskoeffizient α des Flüssigkeits-Gas Austausches hinreichend klein, so wird innerhalb der kurzen Beobachtungszeiten nur ein verschwindender Anteil des Films durch direkten Gas-Film Austausch relaxieren. Die Dynamik ist daher durch die hydrodynamischen Flüssigkeitsumverteilungen bestimmt. Die eingestellte Filmdicke $h(p_1)$ entspricht der Initialisierungsdicke h_∞ aus den numerischen Simulationen.

Durch eine simultane Messung von Geschwindigkeit der Entnetzungs- bzw. Störungsfront und der Wellenlänge der Störung kann mit Hilfe von (4.13) die Krümmung des Wechselwirkungspotentials $\Psi''|_{h_0}$ bestimmt werden. Die Filmdicke $h_\infty(p_1)$ und die Gleichgewichtsdicke auf der Prewetting-Linie h_0 können in einem separaten Experiment bestimmt werden. Durch eine Folge von Messungen kann so die Krümmung des effektiven Wechselwirkungspotentials für den experimentell zugänglichen Bereich der Prewetting-Linie ermittelt werden.

4.3.3 Die Asymptotik der Oberflächenwellen

Aus den letzten Abschnitten wurde deutlich, dass der Entnetzungsprozess dünner Filme für hochviskose Flüssigkeiten zu einer kriechenden Entnetzung des Substrates führt. Im Gegensatz dazu wird der Entnetzungsprozess bei niedrigen Viskositäten von der Ausbildung einer Schockwelle begleitet, die sich auf dem dicken Flüssigkeitsfilm fortpflanzt (vgl. Abb. (4.16)). Diese Schockwelle zieht einen Schweif von gedämpften Oberflächenwellen hinter sich her. Die Geschwindigkeit der Schockwelle v_s ist mit der Geschwindigkeit

der Entnetzungsfront v_f durch die Erhaltung der Flüssigkeitsmenge verknüpft. Mit der dimensionslosen treibenden Kraft $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$ ergibt sich daher die Relation

$$\begin{aligned} v_f &= \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-} v_s \\ &= \Delta v_s, \end{aligned} \quad (4.15)$$

zwischen den beiden Geschwindigkeiten. Die Gültigkeit der Relation konnte durch die numerischen Simulationen bestätigt werden (vgl. Tabelle (4.1)). Die Anpassung des Höhenprofils durch die Schockwelle ist wegen der Erhaltung der Flüssigkeitsmenge immer mit einem Nachtransport der Flüssigkeit aus der langsameren Entnetzungsfront verknüpft. Der Nachtransport der Flüssigkeit wird durch die Reibung am Substrat und die daraus resultierende viskose Energiedissipation bestimmt. Ist der Energiegewinn durch die Bewegung in die Gleichgewichtslage deutlich größer als der Reibungsverlust, so kann sich die Schockwelle im Höhenprofil ungehindert nach „rechts“ bewegen (vgl. Abb. (4.14)). Da mit $\Delta < 1$ die Geschwindigkeit der Entnetzungsfront jedoch langsamer als die Geschwindigkeit des Frontprofils ist (vgl. (4.15)), steigt die Länge L der Strecke, über die der Nachtransport der Flüssigkeit erfolgt, linear mit der Zeit an (vgl. Abb. (4.16)). Dies erhöht kontinuierlich die Reibung mit dem Substrat, bis der Energiegewinn durch die Höhenanpassung des Flüssigkeitsfilms überschritten wird. Durch den ausgebremsten Nachtransport der Flüssigkeit verschiebt sich die Anpassungswelle im dicken Flüssigkeitsfilm kontinuierlich nach unten, bis die Initialisierungshöhe erreicht ist (vgl. Abb. (4.13)). Durch die stetig ansteigende Reibung wird die Schockwelle immer weiter ausgebremst und ausgedämpft, so dass der Entnetzungsvorgang dem hochviskosen Kriechen immer ähnlicher wird. Asymptotisch stellt sich daher auch bei beliebig niedrigen Viskositäten ein diffusionsartiger Entnetzungs-

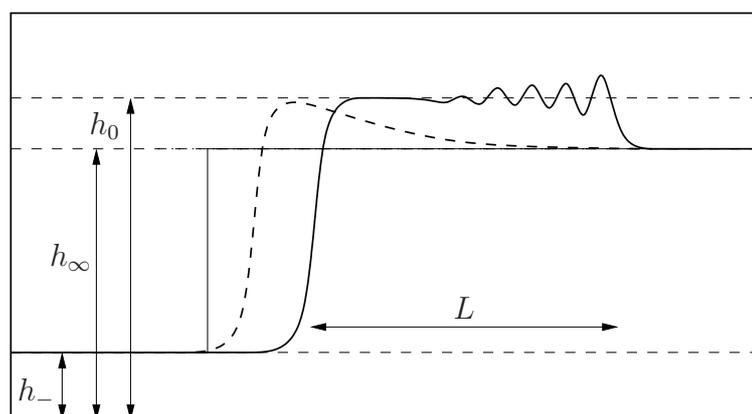


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Charakteristika für die Entnetzung bei niedrigen (gestrichelt) und bei höheren Reynolds Zahlen (durchgezogen). Im Gegensatz zum hochviskosen Kriechen dünner Filme kommt es bei niedrigen Viskositäten zur Ausbildung von transienten Oberflächenwellen.

vorgang ein. Bei den beobachteten Oberflächenwellen handelt es sich entsprechend um rein transiente Strukturen, die in einer asymptotischen Beschreibung verschwinden.

Der Entnetzungsprozess kann für niedrige Viskositäten somit zeitlich grob in die drei Phasen der freien Ausbreitung der Störungs-Schockwelle, die Phase des Überganges durch ein deutliches Ausbremsen der Störungs-Schockwelle, und die asymptotische diffusiv beschreibbare Phase des Entnetzungsprozesses unterteilt werden. Ein Vergleich der Reibungsverluste mit dem durch die Flüssigkeitsumlagerung gewonnenen Energiegewinn liefert eine Zeitskala des Übergangs zwischen den einzelnen Phasen der Entnetzung:

Unter Vernachlässigung von h_- ergibt sich in der freien Ausbreitungsphase der Schockwelle ein Energiegewinn pro Zeitintervall dt

$$dE_g = dt \frac{1}{2} \Psi''|_{h_0} h_0^2 \Delta v_f \quad (4.16)$$

Ein Vergleich mit dem rein mechanischen Energieverlust

$$\begin{aligned} dE_l &= dt \frac{\eta}{2} \int \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 dV \\ &= dt 6 \eta v_f^3 h_0^{-1} \frac{(1-\Delta)}{\Delta} t \end{aligned} \quad (4.17)$$

durch die Reibung am Substrat ergibt eine Zeitskala der Größenordnung

$$\tau_{rel} = \frac{1}{12 \eta} \Psi''|_{h_0} \frac{\Delta^2}{(1-\Delta)} h_0^3 v_f^{-2} \quad (4.18)$$

$$= \frac{1}{12 \eta} \Psi''|_{h_0} \frac{1}{(1-\Delta)} h_0^3 v_s^{-2}. \quad (4.19)$$

Dabei wurde für den mechanischen Energieverlust durch Reibung am Substrat ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil angenommen. Aus der Zeitskala kann mit

$$\begin{aligned} L_{rel} &= (v_s - v_f) \tau_{rel} \\ &= \frac{1}{12 \eta} \Psi''|_{h_0} h_0^3 v_s^{-1} \end{aligned} \quad (4.20)$$

auch eine Längenskala für die effektive Reichweite der Oberflächenwellen gewonnen werden. Für $L \gg L_{rel}$ bzw. $t \gg \tau_{rel}$ sorgt die Reibung am Substrat effektiv für eine Unterdrückung der auftretenden Oszillationen, und es kommt zu einer diffusiv kriechenden Entnetzung. Die aus der Abschätzung gewonnenen Zeit- und Längenskalen stehen mit dem Verhalten der numerischen Simulationen in Einklang (vgl. Abb. (4.13) und Abb. (4.14)).

Anschaulich kann der Übergang zum dissipativen Wachstum dadurch verstanden werden, dass die entstehenden Flüssigkeits-Gas-Wirbel beim diffusiven Kriechen wesentlich größer als bei einer vergleichbaren Anpassung durch die Schockwelle mit Oberflächenwellen sind.

Große Wirbel sind jedoch mit einer wesentlich geringeren Energiedissipation verknüpft und dadurch energetisch günstiger als die kleinen Wirbel der Oberflächenwellen.

Zusammenfassend haben die numerischen Simulationen gezeigt, dass der Entnetzungsprozess bei niedrigen Viskositäten mit Reynolds-Zahlen bis zur Größenordnung 1000 von stark ausgeprägte Grenzflächenschwingungen begleitet wird. Für sehr geringe Viskositäten erfolgt die Anpassung an die Gleichgewichtsdicke durch eine Schockwelle, die sich auf dem dicken Flüssigkeitsfilm fortpflanzt. Hinter der Front der Schockwelle kommt es zu viskos gedämpften Oberflächenwellen. Diese stellen Schwingungen im effektiven Wechselwirkungspotential des Substrates dar. Durch eine Analyse der Grenzflächenschwingungen konnte nachgewiesen werden, dass die Oszillationen einen „gravitationsartigen“ Charakter besitzen. Die aus der Analogie erhaltene Dispersionsrelation erlaubt es, aus einer Bestimmung der Schwingungsparameter Rückschlüsse auf das effektive Wechselwirkungspotential zu ziehen. Speziell wird eine experimentelle Möglichkeit vorgeschlagen, durch eine Messung der Oberflächenwellen die Krümmung des effektiven Wechselwirkungspotentials auf der Prewetting-Linie des Phasendiagrammes zu bestimmen.

Asymptotisch ist die freie Ausbreitung der Schockwelle durch die Limitierung des nachgeführten Materials beschränkt. Durch zeitlich ansteigende Reibungsverluste wird asymptotisch jegliche Struktur der Oberflächenwellen ausgedämpft. Es handelt sich daher bei der Schockwelle und den resultierenden Grenzflächenschwingungen um ein transientes Phänomen. Das Verhältnis aus Energiegewinn und den dissipativen Reibungsverlusten bestimmt dabei die effektive Reichweite dieser Transienten.

4.4 Rieselfilme

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines flexiblen und effizienten numerischen Verfahrens zur Berechnung von hydrodynamischen Vorgängen in Systemen mit freien Oberflächen und komplizierten Geometrien. Der innerhalb der Arbeit entwickelte Algorithmus wurde mittlerweile in einer weiteren Forschungsarbeit von Dr. R. Rzehak zur Simulation von Rieselfilmen erfolgreich eingesetzt [30]. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde die entwickelte Phasenfeldmethode mit kommerzieller Software und experimentellen Daten verglichen. Hierbei zeigt sich auch quantitativ eine sehr gute Übereinstimmung der verglichenen Simulationsverfahren mit den experimentell ermittelten Daten.

Bei einem Rieselfilm handelt es sich um einen Flüssigkeitsfilm, der unter dem Einfluss der Schwerkraft an einer vertikalen Wand herabrinnt. Beim Herunterfließen unterliegt die Grenzfläche zwischen dem Flüssigkeitsfilm und dem Gas vor dem Film einer Instabilität. Durch eine sinusförmige Anregung kann die Ausbildung von nasenförmigen Rollwellen induziert werden, die über lange Strecken eine stabile rein zweidimensionale Strömung aufweisen (vgl. Abb. (4.17)). Durch die Rollbewegung in den Wellen wird die Reibung mit dem Sub-

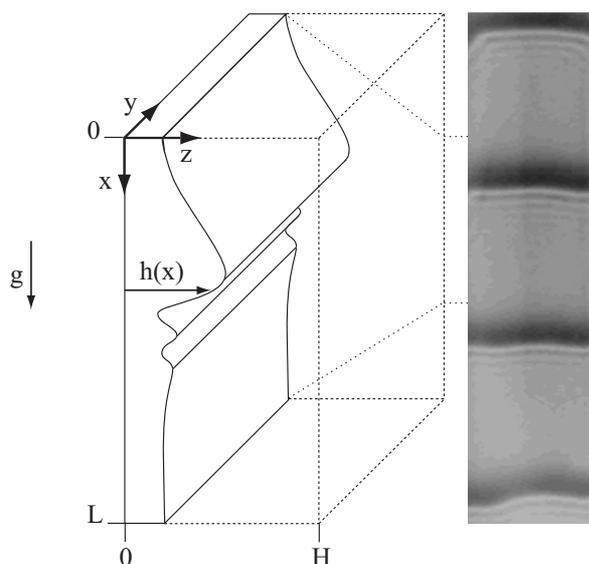


Abbildung 4.17:

Geometrie des Rieselfilms mit angeregten Rollwellen. Auf der rechten Seite wird die experimentelle Realisierung eines Rieselfilms dargestellt. Die dunklen Regionen entsprechen den Zonen großer Filmdicke. Aus dem Experiment wird die Ausbildung der periodischen Rollwellen und ihren jeweiligen Bugwellen deutlich sichtbar.

strat verringert. Vor der „Nase“ der Rollwelle bilden sich Bugwellen mit Kapillarwellen Charakter aus.

Zusammen mit dem vor dem Film befindlichen Gas bildet der Film ein Zwei-Phasen-System mit frei beweglicher Grenzfläche. Da die auftretenden Geschwindigkeiten deutlich geringer als die Schallgeschwindigkeit in Gas und Flüssigkeit sind, können beide Phasen als nicht mischende, inkompressible Flüssigkeiten behandelt werden. Der Rieselfilm stellt somit ein ideales Anwendungsbeispiel für den in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus dar.

Die Rollwellen im Rieselfilm wurden experimentell am Institut für Wärmeübertragung und Klimatechnik (WÜK), RWTH-Aachen, untersucht [60]. Dazu wurde ein Flüssigkeitsfilm in einer Glasröhre mit Hilfe eines Lautsprechers zu periodischen Rollwellen mit Wellenlänge $\lambda = 18\text{mm}$ angeregt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit der Simulation des Rieselfilms durch die in dieser Arbeit entwickelte Phasenfeldmethode verglichen. Die dabei verwendeten Material- und Simulationsparameter können Tabelle (4.2) entnommen werden. Zusätzlich zum Experiment wurde das Phasenfeldmodell mit

ρ_l	η_l	ρ_g	η_g	σ	g	λ	Re
$1.1 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.23	$18 \cdot 10^{-6}$	$41 \cdot 10^{-3}$	9.81	$18 \cdot 10^{-3}$	16

Tabelle 4.2: Material- und Simulationsparameter von Flüssigkeit (l) und Gas (g) bei Experiment und Phasenfeldsimulation zum Rieselfilm. Alle Angaben sind in SI-Einheiten. Die Simulation erreicht eine stationär laufende Rollwelle mit Geschwindigkeit $v_f = 30\text{cm/s}$ ($t = 0.4\text{s}$). Die Phasenfeldparameter wurden als $\xi = 0.017\text{mm}$, $V_0 = 0.33$, $\tau = 16\mu\text{s}$ und $d_s \approx 0.04\text{mm}$ gewählt. Die numerische Box hat eine Größe von $18 \times 1\text{mm}^2$ mit einem Gitterparameter von $\Delta x = 0.01\text{mm}$.

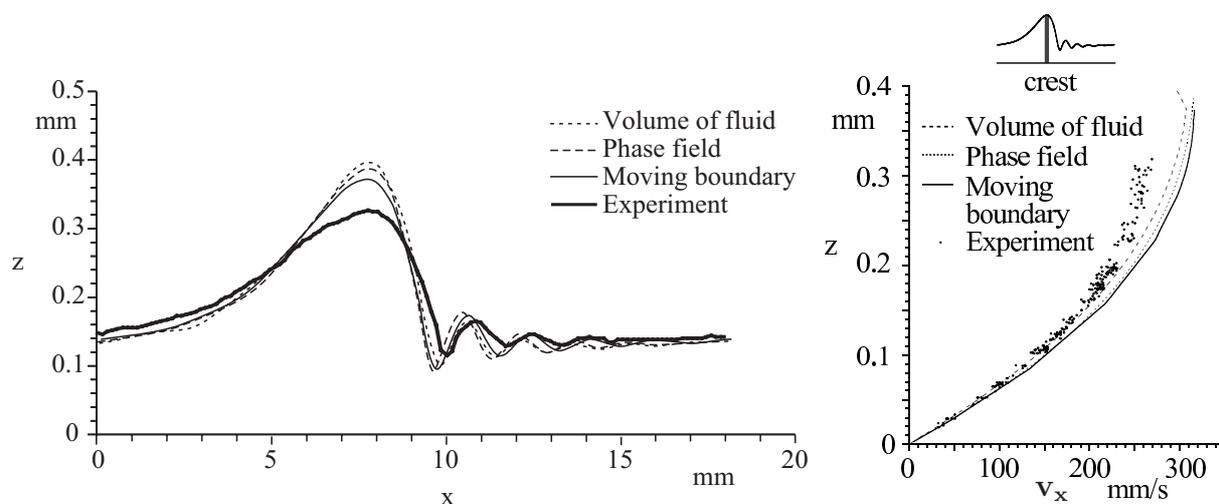


Abbildung 4.18: Rieselprofil wie in Abb. (4.17), nur um 90° gedreht. In der Abbildung werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung und der numerischen Simulationen miteinander verglichen. Verglichen wird das Höhenprofil des Rieselfilms und das Geschwindigkeitsprofil im Wellenkamm des Rieselfilms.

einem kommerziellen „moving boundary“-Verfahren [61] sowie einem „Volume-Of-Fluid“-Verfahren [62] verglichen. Beispielhaft sind einige Ergebnisse in Abb. (4.18) dargestellt.

Es zeigt sich sowohl eine sehr gute Übereinstimmung der numerischen Verfahren untereinander als auch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Alle numerischen Verfahren stimmen qualitativ mit dem experimentell beobachteten Verhalten des Rieselfilms überein. Die verbleibenden Abweichungen sind nicht unerwartet, da wichtige Parameter der numerischen Simulation, wie z.B. die Oberflächenspannung, experimentell nur sehr schwer zugänglich sind, und bei leichten Verunreinigungen der verwendeten Chemikalien schon starke Variationen aufweisen können. Zusätzlich zum dargestellten Experiment wurden auch Untersuchungen des Rieselfilms im Kontakt zu einer reaktiven Gasatmosphäre untersucht. Das in dieser Arbeit entwickelte modifizierte Phasenfeldmodell lässt sich auf Grund seiner Struktur sehr leicht auf reaktive Systeme erweitern [23] und eignet sich damit auch zur Untersuchung komplexer Vorgänge reaktiver fluider Systeme. Die Anwendung des Verfahrens auf die Simulation eines Rieselfilms im Gegenstrom mit einem reaktiven Gas wird zur Zeit noch untersucht. Erste Ergebnisse zeigen die Ausbildung eines starken Konzentrationsgradienten vor der Front der primären Rollwelle des Rieselfilms.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das entwickelte numerische Verfahren in sehr genauer Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten und alternativ verwendeter kommerzieller Software steht. Der benötigte Rechenaufwand von ungefähr einem Tag liegt deutlich unter dem der kommerziellen Software von ungefähr einer Woche.

4.5 Zusammenfassung der zweidimensionalen Analysen

Die in Kapitel Kap. 4 vorgestellten numerischen Rechnungen behandeln die zweidimensionale Simulation von Phasemischungen. Die Dynamik der als flüssig angesehenen Phasen wird durch eine Navier-Stokes-Gleichung beschrieben. Beide Phasen befinden sich innerhalb einer Box mit festen Rändern, wobei die Randbedingungen auf den Rändern der Box an das jeweils betrachtete Probleme angepasst sind. Die zwischen den Phasen liegenden frei beweglichen Grenzflächen werden durch den im letzten Kapitel entwickelten Phasenfeldmechanismus beschrieben.

Die im ersten Abschnitt durchgeführte Untersuchung von Grenzflächenschwingungen dient als Test des numerischen Modells. Durch die numerische Simulation von Kapillarschwingungen einer freien Oberfläche konnte die sehr gute Erfassung von freien Grenzflächen und Grenzflächenkräften durch das entwickelte numerischen Verfahren nachgewiesen werden. Durch die Simulation einer Gravitations-Schwerewellen ohne Oberflächenspannung konnte analog dazu die Erfassung von Volumenkräften mit zufriedenstellendem Ergebnis ausgetestet werden. Die Dispersionsrelation und die Stokes'sche Dämpfung der Schwingungen zeigen schon bei der Verwendung breiter Grenzflächen eine gute Übereinstimmung mit den analytischen Vorhersagen bis auf wenige Prozent Abweichung. Durch eine Invertierung des Dichteverhältnisses konnte die Erfassung der Rayleigh-Taylor-Instabilität nachgewiesen werden.

Aus den Tests ergibt sich sogar schon bei der Verwendung breiter Grenzflächen ein sehr zufriedenstellendes Bild des entwickelten numerischen Verfahrens. Die Genauigkeit der Simulation nimmt mit wachsender Auflösung stetig zu.

Als erste Anwendung wurde das neu entwickelte numerische Verfahren auf die partielle Benetzung und Entnetzung eines Substrates in zwei Dimensionen angewendet. Bei dem Modell wird auf einem eindimensionalen Substrat ein Flüssigkeitsfilm variabler Dicke mit freier Grenzschicht zum darüber befindlichen Gas simuliert. Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit führt zur Entnetzung des Substrates. In der Simulation werden sowohl die Flüssigkeit als auch das Gas als hydrodynamisch kontrollierte Phasen beschrieben.

In den zunächst durchgeführten Simulationen zum hochviskosen Grenzfall des zweidimensionalen Entnetzungs Vorganges mit sehr niedrigen Reynolds-Zahlen konnte numerisch die Äquivalenz des hochviskosen Grenzfalls zu einem rein diffusiv kontrollierten Frontwachstum des Cahn-Hilliard-Typs nachgewiesen bzw. bestätigt werden. Eine Variation der dynamischen Viskosität zeigt die in einem quasistationären Modell zu erwartende Skalierung der Zeitskala mit der kinematischen Viskosität der Flüssigkeit.

Durch die Ausweitung der numerischen Simulationen auf Flüssigkeiten mit niedrigeren Viskositäten, und damit auf Entnetzungszenarien mit deutlich höheren Reynolds-Zahlen

bis über 1000, konnte ein durch Trägheitseffekte hervorgerufenen, abweichendes Verhalten vom hochviskosen Grenzfall nachgewiesen werden. Eine Analyse der sich ausbildenden transienten Oberflächenwellen erlaubt hierbei Rückschlüsse auf das zugrundeliegende Wechselwirkungspotential von Substrat und Flüssigkeit. Speziell eröffnet eine Messung der Oberflächenwellen einen Zugang zur direkten Bestimmung der Krümmung des Potentials auf der Prewetting-Linie des Phasendiagrammes. Die Simulationen zeigen zusätzlich, dass es sich bei den auftretenden Oberflächenwellen um transiente Übergangsphänomene handelt, die asymptotisch für lange Zeiten wieder zu einem diffusiven Entnetzungsverhalten führen.

Kapitel 5

3-dimensionale Hydrodynamik

In diesem Kapitel wird die Anwendung des entwickelten numerischen Verfahrens auf die Beschreibung von dreidimensionalen fluiden Phasenmischungen diskutiert. Die zugrundeliegenden Gleichungen gehen aus Abschnitt 3.3.3 hervor. Wie schon in zwei Dimensionen (vgl. Kap. 4) wird die zwischen den Phasen liegende, frei bewegliche Grenzfläche durch den Phasenfeldmechanismus aus Kap. 3 beschrieben. Im Gegensatz zu den zweidimensionalen Untersuchungen wird das verbesserte Phasenfeldmodell ohne Cutoff-Parameter verwendet (vgl. Abschnitt 3.4).

Im ersten Abschnitt wird die Validität des entwickelten numerischen Codes durch Vergleiche mit dem zweidimensionalen Modell und den Oszillationen eines Flüssigkeitstropfens überprüft.

Im zweiten Abschnitt wird auf das Skalierungsverhalten hydrodynamischer Parameter eingegangen. Durch die Analyse kann eine Übersicht der in hydrodynamischen Systemen auftretenden Zeitskalen gewonnen werden, deren Ergebnisse in den nachfolgenden Abschnitten auf die partielle Entnetzung in drei Dimensionen angewendet wird.

Im folgende Abschnitt wird der entwickelte Algorithmus auf die dreidimensional beschriebene partielle Entnetzung eines Flüssigkeitsfilms auf einem zweidimensionalen ebenen Substrat angewendet. Die Analyse beschäftigt sich mit der aus dem diffusiven Grenzfall zu erwartenden Instabilität einer ebenen Entnetzungsfront. In den darauf folgenden Abschnitten wird eine lineare Stabilitätsanalyse der unendlichen ebenen Front des fluiden Halbraumes und des dünnen Flüssigkeitsfilms mit hydrodynamischer Kinetik vorgestellt. Die zusätzliche einseitige Ankopplung eines Feldes mit diffusiv kontrollierter Kinetik erlaubt es, den Einfluss von diffusivem und konvektiven Materialtransport miteinander zu vergleichen. Dabei wird eine Stabilitätsanalyse bei gleichzeitigem diffusiven und hydrodynamischen Materialtransport durchgeführt.

In den anschließenden Abschnitten werden Verfahren vorgestellt, die die Simulation und die Charakterisierung der partielle Entnetzung vereinfachen. Dazu gehört zum Einen ein

Verfahren zur erweiterten Metastabilität der flüssigen Filmphasen. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann der Bereich der dimensionslosen Antriebskräfte, die bei einer Simulationen zur partiellen Entnetzung zur Verfügung stehen, deutlich erweitert werden. Zum Anderen werden zwei Verfahren zur Bestimmung der (in Analogie zum diffusiven Verhalten definierten) Kapillaritätslänge d_0 der partiellen Entnetzung vorgestellt. Die Kenntnis dieser Größe ist für eine Charakterisierung der Entnetzungsstrukturen bzw. der Dynamik im Vergleich zur rein diffusiven Beschreibung notwendig.

Der letzte Abschnitt geht auf die partielle Entnetzung im Kanal ein. Durch die Untersuchung von stationären Entnetzungsstrukturen wird hierbei ein Bezug zum rein diffusiven Kanalwachstum hergestellt.

5.1 Numerische Tests

In diesem Abschnitt wird kurz auf die durchgeführten numerischen Tests eingegangen, mit denen die Validität des auf dreidimensionale Simulationen erweiterten Modells überprüft wurde. Die analog zum zweidimensionalen Modell verlaufenden Tests werden in der Darstellung weitgehend vernachlässigt (vgl. Abschnitt 4.1). In Abb. (5.1) werden Kapillarschwingungen der Grenzfläche für zwei- und dreidimensionale Simulationen miteinander verglichen. Die zweidimensionale Kapillarschwingung wird analog zu Abschnitt 4.1.1 behandelt. Bei der dreidimensionalen Simulation wird eine stehende Welle in einem Kanal mit reibungsfreien Wänden berechnet. Die Kreisfrequenz der beiden Schwingungen stimmen nahezu exakt miteinander überein. Die Dämpfungskoeffizienten zeigen dahingegen eine geringfügige Abweichung voneinander. Diese Abweichung ist im Rahmen der unterschiedlichen Diskretisierung Δx der beiden Simulationen zu erwarten.

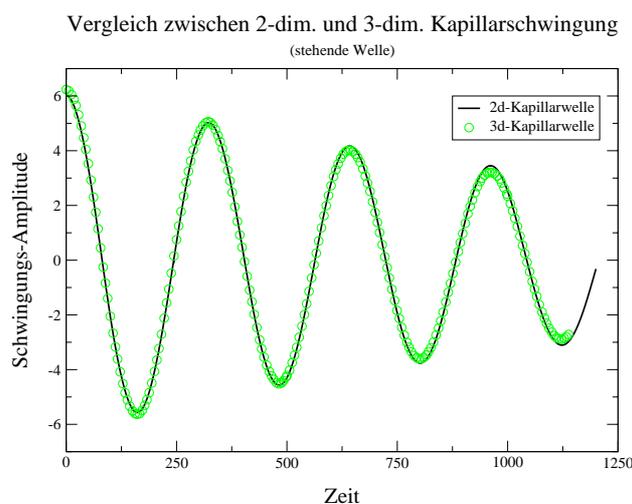


Abbildung 5.1:

Vergleich der zweidimensionalen Kapillarschwingung mit einer dreidimensionalen Schwingung im Kanal mit reibungsfreien Wänden. Die Kreisfrequenz der beiden Schwingungen stimmt bis auf eine Abweichung von 0.01% miteinander überein. Die Dämpfungskoeffizienten weichen um etwa 10% voneinander ab ($\lambda = 140, \nu = 0.1, \gamma = 10, \Delta x^{2d} = 0.25, \Delta x^{3d} = 0.5$).

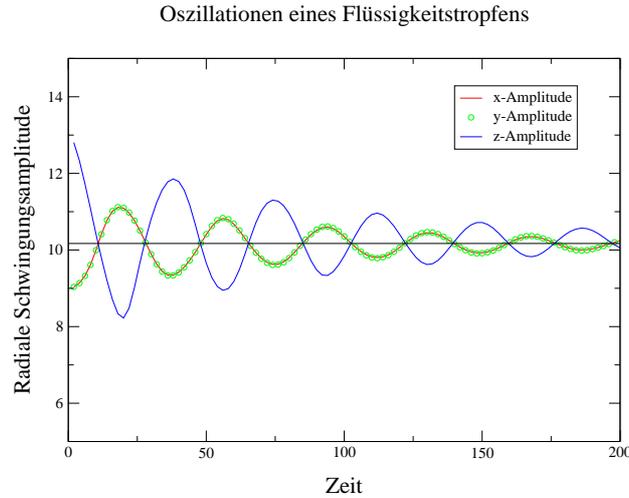


Abbildung 5.2: Oszillation eines dreidimensionalen Flüssigkeitstropfens. Aufgetragen sind die Hauptachsen-Amplituden des schwingenden Flüssigkeitsellipsoids. Die durchgezogene Linie stellt den Radius R_0 eines nicht schwingenden Flüssigkeitstropfens gleicher Masse dar. Die durch einen Fit bestimmte Kreisfrequenz $\omega_b = 0.17$ der Schwingungen stimmt für das verglichen mit dem Radius des Tropfens recht breiten Grenzflächenprofil recht gut mit der analytischen Vorhersage ($\omega_t = \sqrt{\frac{8\gamma}{\rho R_0^3}} \approx 0.19$) überein [59]. Dabei wurde durch die Wahl der Flüssigkeitsparameter der Einfluss des den Tropfen umgebenden Gases weitgehend reduziert ($R_0 = 10.17, \eta_{fl} = 0.1, \eta_{gas} = 0.001, \rho_{fl} = 1, \rho_{gas} = 0.05, \gamma = 5, \Delta x = 0.5, N_x = N_y = N_z = 42, \xi = 1, \hat{V}_0 = 0.2, \beta = 2, \tau = 1$).

In Abb. (5.2) wird die Kapillarwellenschwingung eines dreidimensionalen Tropfens im niedrigsten Schwingungsmodus untersucht. Als Initialisierung wurde hier ein um die z -Achse rotationssymmetrisches Ellipsoid verwendet. Aus der Abbildung wird die gegenphasige Schwingung der einzelnen Hauptachsen deutlich sichtbar. Die Kreisfrequenz der Tropfenoszillation stimmt trotz der im Bezug auf den Tropfenradius R_0 recht kleinen numerischen Box und der breiten Grenzflächen (vgl. Abb. (5.2)) recht gut mit den theoretischen Vorhersagen eines freien Tropfens ohne umgebende Gasphase überein [59]. Zusätzlich zur reinen Oszillation wurden auch Untersuchungen zum freien Fall eines Tropfens durchgeführt. Die entwickelte Phasenfeldmethode erlaubt hierbei, die Verformung des Tropfenprofils durch die Reibung am Gas und die dadurch induzierten Strömungen im Inneren des Tropfens aufzulösen.

In zusätzlich durchgeführten Vergleichen wurde der partielle Entnetzungsprozess eines Substrates im sehr engen, „quasi“-zweidimensionalen Kanal mit reibungsfreien Wänden mit den Ergebnissen der zweidimensionalen Analysen verglichen (vgl. Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.3). Hierbei zeigt sich sowohl für niedrige als auch für höhere Reynolds-Zahlen eine sehr gute quantitative Übereinstimmung mit dem rein zweidimensionalen Modell.

Zusammenfassend ergeben die numerischen Tests auch für das dreidimensionale Modell ein sehr zufriedenstellendes Bild des entwickelten numerischen Verfahrens. Im Grenzfall sehr

dünnen numerischen Boxen zeigt das System für reibungsfreie Wände die zu erwartenden Äquivalenz zu einer rein zweidimensionalen Beschreibung.

5.2 Hydrodynamische Skalierung

Um ein besseres Verständnis der bei der partiellen Entnetzung auftretenden hydrodynamischen Phänomene zu erhalten, ist eine Analyse möglicher hydrodynamischer Skalenerhalten sinnvoll. Dabei sind zunächst die in die Navier-Stokes-Gleichungen

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v} + \frac{1}{\rho} \vec{f} \quad (5.1)$$

eingehenden Parameter von Bedeutung. Dies sind direkt die Dichte ρ und die Viskosität η der Flüssigkeit. Weitere Parameter kommen über die in die Gleichungen eingehenden Kräfte ins Spiel. Darunter sind u.a. die Oberflächenspannung σ einer Grenzschicht, die Gravitationsbeschleunigung g und die Energieskala eines externen Kraftfeldes.

Längen-, Zeit- und Massenskalen werden im Folgenden kurz mit L, T und M bezeichnet. Wir versuchen zunächst durch die Kombination der verschiedenen Parameter die Massenskala aus den Überlegungen zu entfernen. Parameter, die eine Massenskala enthalten, sind:

$$[\gamma] = \frac{M}{T^2} \quad [\eta] = \frac{M}{LT} \quad [\rho] = \frac{M}{L^3} \quad (5.2)$$

Daraus lassen sich folgende „massereien“ Skalen bilden:

$$\frac{\gamma}{\rho} \quad \left[\frac{\gamma}{\rho} \right] = \frac{L^3}{T^2} \quad \textcircled{1}$$

$$\frac{\eta}{\rho} \quad \left[\frac{\eta}{\rho} \right] = \frac{L^2}{T} \quad \textcircled{2} \quad (5.3)$$

$$\frac{\gamma}{\eta} \quad \left[\frac{\gamma}{\eta} \right] = \frac{L}{T} \quad \textcircled{3}$$

Damit sind alle möglichen Kombinationen von Zeit und Längenskalen, die sich aus diesen Parametern bilden lassen, erfasst. Skalierbare Lösungen der Navier-Stokes-Gleichung enthalten die obigen Parameter nur in den dargestellten Kombinationen. Eine zusätzliche Reduktion der Längenskala L führt in den Gleichungen auf reine Zeitskalen. Dazu können die entstandenen Kombinationen aus (5.3) entweder direkt miteinander oder mit den zusätzlich auftretenden Längenskalen

$$\begin{aligned} k & \quad [k] = \frac{1}{L} \\ h_0 & \quad [h_0] = L \\ v_0 & \quad [v_0] = \frac{L}{T} \end{aligned} \quad (5.4)$$

kombiniert werden. Dabei bezeichnet k den Wellenvektor einer Störung, h_0 eine extern vorgegebene Länge (z.B. die Gleichgewichtsdicke eines Flüssigkeitsfilms auf einem Substrat) und v_0 eine vorgegebene Geschwindigkeitsskala (z.B. die stationäre Frontgeschwindigkeit bei der partiellen Entnetzung).

Betrachtet man z.B. eine Grenzflächenschwingung mit Wellenvektor k , so ergeben sich die folgenden Kombinationen mit den in (5.3) vorkommenden Größen:

- Die Kombination von k^3 mit ① führt auf die Zeitskala

$$\frac{1}{\tau_s} = \sqrt{\frac{\gamma k^3}{\rho}} \quad (5.5)$$

bzw. bis auf einen Faktor 2π auf das Schwingungsspektrum von gewöhnlichen Kapillarschwingungen (vgl. Abschnitt 4.1.1).

- Die Kombination von k^3 mit ② führt auf die Zeitskala

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{\eta}{\rho} k^2 \quad (5.6)$$

bzw. bis auf den Faktor 2 auf den Dämpfungsfaktor der Stokes'schen viskosen Reibung einer hydrodynamischen Schwingung mit kleiner Amplitude (vgl. Abschnitt 4.1.1). Offensichtlich führt die Kombination des Termes ② mit einer Längenskala auf die von der Längenskala hervorgerufenen effektive Reibung im Inneren der Flüssigkeit.

- Die Kombination von k^3 mit ③ führt auf die Zeitskala

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{\gamma}{\eta} k \quad (5.7)$$

Die Kombination $\frac{\gamma}{\eta}$ stellt offensichtlich eine Art charakteristische Geschwindigkeit bei der Anwesenheit einer Oberflächenspannung dar.

Auf analoge Weise führt die Kombination einer vorhandenen Gravitationsbeschleunigung mit $[g] = \frac{L}{T^2}$ auf das Spektrum von Gravitationsschwingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Der Term ② stellt insofern eine Besonderheit dar, da er in einer Analyse ohne äußere Kräfte als einziger aus den direkt in den Navier-Stokes-Gleichungen stehenden Parametern hervorgeht. Die einzige Möglichkeit, um aus ② eine vollständig dimensionslose Größe zu erzeugen, besteht in einer Kombination mit der Geschwindigkeit $[v] = \frac{L}{T}$ und einer im System vorhandenen Längenskala L . Es ergibt sich die dimensionslose Reynolds-Zahl:

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} = \frac{v L}{\nu} \quad (5.8)$$

mit kinematischer Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$. Die Reynolds-Zahl ist ein Maß für die Turbulenz eines hydrodynamischen Systems. Laminare Strömungen werden durch kleine Reynolds-Zahlen, turbulente Strömungen durch sehr große Reynolds-Zahlen beschrieben.

Innerhalb des Abschnittes wurden die möglichen Skalierungen der Parameter, die in die Navier-Stokes-Gleichung eingehen, analysiert. Dabei konnte neben einer Identifikation des für Grenzflächen-Schwingungsverhalten verantwortlichen Termes auch die für eine hydrodynamische Dämpfung verantwortliche Kombination von Skalen identifiziert werden.

5.3 Die Instabilität der Entnetzungsfront

Wie in Abb. (5.3) illustriert, breitet sich bei der partiellen Entnetzung der trockene Bereich auf Kosten des nassen Bereiches aus. Der „trockene“ Bereich ist wie vorher durch einen sehr dünnen Film der Adsorbat-Flüssigkeit bedeckt, der „nasse“ Bereich mit einem vergleichsweise dicken Film. Zwischen den zwei Bereichen bildet sich eine Front als Übergangszone aus. Diese Front tendiert dazu, sich beim Entnetzungsvorgang zu deformieren. In Blickrichtung senkrecht auf das Substrat zeigt die Front dann wellige Deformationen. Unmittelbar hinter der Front bildet sich im nassen Bereich ein Flüssigkeitswulst aus.

Eine qualitative Übersicht der Strukturbildung kann aus dem schon betrachteten diffusiven Grenzfall gewonnen werden. Für hohe Viskositäten und dünne Flüssigkeitsfilme konnte für die zweidimensionale Entnetzung die Äquivalenz der hydrodynamischen Entnetzung zu einem rein diffusiven Wachstumsmodell des Cahn-Hilliard-Typs nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 2.2.2). Für diesen Typ von Differentialgleichung sind in zwei Dimensionen eine Fülle von Wachstumsstrukturen wie z.B. Dendriten- oder Doublonenwachstum bekannt. Analog ist zu erwarten, dass es auch bei der partiellen Entnetzung zur Ausbildung von gleichartigen Entnetzungsstrukturen kommt.

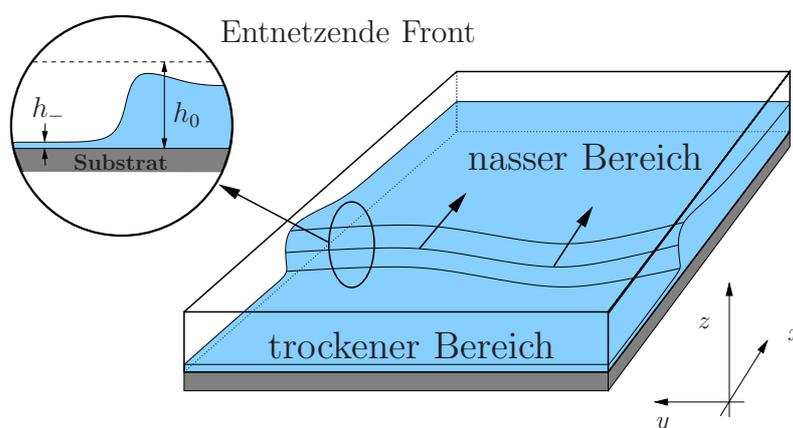


Abbildung 5.3:

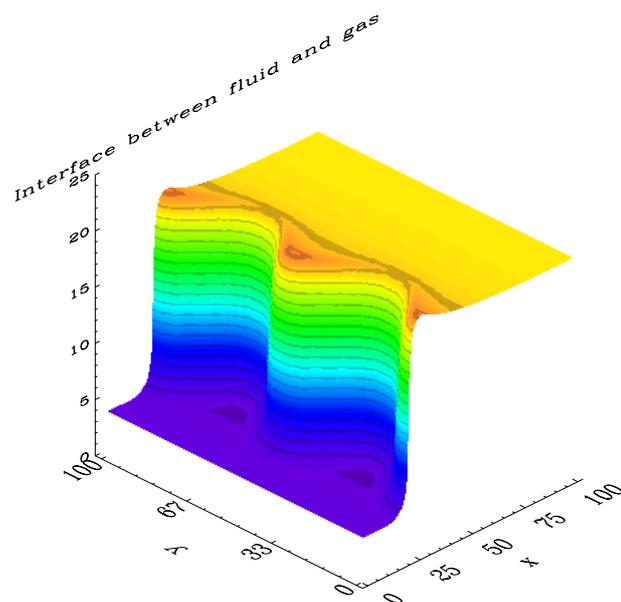


Abbildung 5.4:
Ausschnitt aus dem Höhenprofil einer Entnetzungsfront mit sinusförmiger Störung der Wellenlänge $\lambda = 50$. Wegen der nur geringen Unterkühlung $\Delta = 0.14$ ist die Ausbildung des Flüssigkeitswulstes im dicken Film nur sehr schwach zu sehen.

Im diffusiven Wachstum unterliegt die Front der sogenannten Mullins-Sekerka-Instabilität. Ziel der folgenden numerischen Analyse ist der Nachweis und das Verständnis der in der hydrodynamischen Entnetzung ebenfalls zu erwartenden Frontinstabilität. Dazu wird die zweidimensionale Geometrie durch das Hinzufügen einer lateralen Dimension auf eine dreidimensionale Beschreibung mit einer ebenen Entnetzungsfront erweitert (vgl. Abb. (5.3)). Diese Front wird mit einer sinusförmigen Störung überlagert. Zur Verdeutlichung wird in Abb. (5.4) das numerisch ermittelte Höhenprofil einer Entnetzungsfront während der Entnetzung dargestellt.

Das überkritische Verhalten

Aus den numerischen Simulationen geht klar hervor, dass sowohl für den hochviskosen Grenzfall als auch für niedrigere Viskositäten eine kritische Wellenlänge für die Störung der Entnetzungsfront existiert. Durch eine Begrenzung der lateralen Ausdehnung der Front quer zur Bewegungsrichtung (z.B. Bewegung im engen Kanal) kann das Auftreten von überkritischen Wellenlängen verhindert werden. Eine Variation der Breite erlaubt so ein Austesten der kritischen Wellenlänge. Diese Wellenlänge ist jedoch selbst im hochviskosen Grenzfall nicht ohne weiteres mit der aus dem diffusiven Wachstum bekannten Mullins-Sekerka-Wellenlänge [19] $\lambda_{MS} = 2\pi\sqrt{\frac{ld_0}{2}}$ vergleichbar, da weder die Kapillaritätswellenlänge d_0 noch die Diffusionslänge $l = \frac{2D_{eff}}{v}$, bzw. die Diffusionskonstante D_{eff} , als direkte Parameter in die numerische Simulation eingehen. Zusätzlich dazu handelt es sich bei der Simulation nicht um ein stationäres Wachstum der Front ($\Delta \neq 1$). Daher nimmt die Diffusionslänge l mit abnehmender Frontgeschwindigkeit kontinuierlich zu und die Mullins-

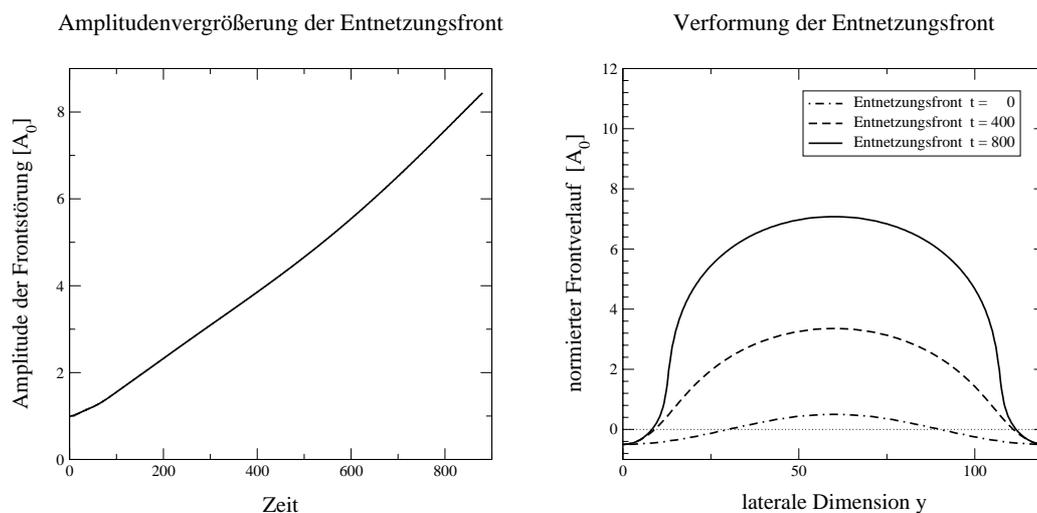


Abbildung 5.5: Auf die Anfangsamplitude A_0 normierte Amplitudenvergrößerung einer überkritischen Frontstörung. Die rechte Abbildung stellt die auftretende Verformung der Front durch die Propagation dar. In dieser Aufsicht entspricht der Bereich über den Kurven dem nassen, und der Bereich unter den Kurven dem trockenen Substrat. Die Bewegungsrichtung der Front ist hier nach „oben“ gerichtet. Die Potentialparameter können Abb. (5.15) entnommen werden ($A_0 = 5$, $\lambda = 120.0$, $\Delta = 0.75$, $\gamma = 5$, $\eta = 8$, $\rho = 1$, $v_f \approx 0.05$, $\Delta x = 1$).

Sekerka-Stabilitätswellenlänge wird zu einer zeitabhängigen, wachsenden Größe.

Abschätzungen zeigen jedoch grob eine Übereinstimmung der kritischen Wellenlänge mit der theoretischen Vorhersage λ_{MS} für den diffusiven Grenzfall (vgl. Abschnitt 2.2.2 und Abschnitt 5.8).

Beim Übergang von hohen zu niedrigeren Viskositäten zeigen sich keine qualitativen Änderungen des Verhaltens von unter- und überkritischen Störungen.

Überschreitet die Wellenlänge der Störung die kritische Stabilitätswellenlänge, so kommt es zu einer deutlichen Vergrößerung der Störungsamplitude und einer Verformung einer anfänglich sinusförmigen Entnetzungsfront. Zur Illustration werden in Abb. (5.5) Amplitude und Form einer überkritischen Entnetzungsfront als Funktion der Zeit dargestellt. Durch die Bewegung entwickelt die anfänglich symmetrische sinusförmige Front starke Ausbuchtungen in Bewegungsrichtung, d.h. in den nassen Bereich des Substrates. Diese Ausbuchtungen entwickeln sich asymptotisch zu den doublonenartigen Strukturen der Entnetzungsfront.

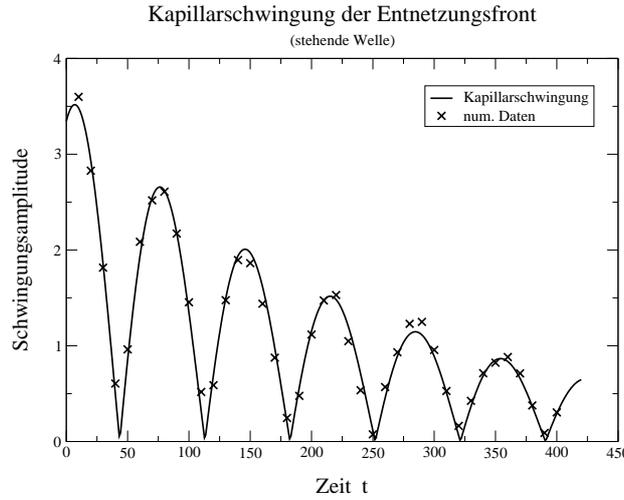


Abbildung 5.6: Schwingungsamplitude einer unterkritischen Frontstörung. Die Schwingung zeigt deutlich ein oszillatorisches Verhalten ($\lambda = 60, \Delta = 0.143, \gamma_{eff} \approx 4, \eta = 0.1, \rho = 1, v_f \approx 0.37, h_0 = 22, h_- = 8, \Delta x = 1$; in der Simulation wurde eine sinusförmige Potentialapproximation mit Amplitude $U_0 = 1$ verwendet).

Das unterkritische Verhalten

Die Simulationen zur Entnetzung einer ebenen Front zeigen die Existenz einer kritischen Stabilitätswellenlänge. Begrenzt man die Wellenlänge der Störung der Entnetzungsfront auf Werte kleiner als die kritische Stabilitätswellenlänge, so zeigt die Entnetzungsfront eine oszillatorische Ausglättung der Störung. Während die Oszillationen der Grenzfläche bei schwach gedämpften Flüssigkeiten ein nahezu freies Schwingungsverhalten aufweisen, kommt es bei stark gedämpften Flüssigkeiten zur typischen exponentiellen Dämpfung einer stark überdämpften Schwingung. Durch die Analyse des Schwingungsspektrums bzgl. der in die Simulation eingehenden Parameter, wie z.B. der Oberflächenspannung γ , konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Oszillationen um gedämpfte Kapillarschwingungen der Front handelt. Das zeitliche Verhalten der Schwingung zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der momentanen Geschwindigkeit der Entnetzungsfront bzw. der zeitlich variierenden Diffusionslänge im Höhenprofil des dicken Flüssigkeitsfilms. Daraus kann geschlossen werden, dass die Ausdämpfung der Störung nahezu vollständig durch den Charakter der Oberflächenwellen, und nicht durch eine diffusiv gesteuerte Ausdämpfung der Störung, dominiert wird.

In Abb. (5.6) wird das zeitliche Verhalten der Schwingungsamplitude einer solchen Frontschwingung dargestellt. Ein Fit einer exponentiell gedämpften stehenden Schwingung (vgl. (4.1)) führt auf eine Kreisfrequenz $\omega = 0.045$ und einen Dämpfungskoeffizienten $\gamma_d = 4.0 \cdot 10^{-3}$. Die Kreisfrequenz der Kapillarschwingung stimmt überraschend gut mit

dem Spektrum

$$\begin{aligned}\omega_k &= \sqrt{\frac{\gamma_{eff} k^3}{2\rho}} \\ &= 0.048\end{aligned}\tag{5.9}$$

einer freier Kapillarwelle überein. γ_{eff} bezeichnet hier die effektive Oberflächenspannung des Frontprofils (vgl. mit der Linienenergiedichte aus (B.7)). Die gute Übereinstimmung ist nicht von vornherein zu erwarten, da die theoretische Vorhersage zum Einen von einer völlig glatten Grenzfläche normal zum Wellenvektor k ausgeht. In der betrachteten Grenzflächenschwingung schwingt jedoch das stark gekrümmte Frontprofil zwischen den beiden Filmphasen tangential zum Substrat. Zum Anderen sind innerhalb der Simulation weder die Breite der Grenzfläche noch die Breite der Front wesentlich kleiner als die Wellenlänge der Schwingung. Die gute Übereinstimmung zeigt jedoch, dass sich die Frontschwingung gut als freie Kapillarschwingung beschreiben lässt.

Im Gegensatz zur Kreisfrequenz weicht der Dämpfungskoeffizient γ_d der Schwingung deutlich vom Dämpfungskoeffizienten einer freien Schwingung ab. Dies deutet darauf hin, dass die Dämpfung der Welle stark durch die Reibung am Substrat geprägt ist. Aus einer Analyse der beteiligten Dämpfungszeitskalen werden die entscheidenden Beiträge zur Dämpfung deutlich:

Aus der Skalenanalyse der beteiligten physikalischen Parameter geht hervor, dass die kinematische Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ der Flüssigkeiten ein Maß für die innere Reibung, und damit ein Maß für die Dämpfung innerhalb eines hydrodynamischen Systems ist (vgl. Term ② in Abschnitt 5.2). Die Kombination mit einer Längenskala führt auf die Dämpfungszeitskalen der jeweils beteiligten physikalischen Effekte. Bei der Oszillation der Frontwellen tretenden die folgenden Längenskalen auf (vgl. Abb. (5.7)):

- Die Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Schwingung. Die Kombination mit der für Dämpfungen verantwortlichen Skala ② führt auf die gewöhnliche Stokes'sche Dämpfung

$$\begin{aligned}\gamma_s &= 2\nu k^2 \\ &\approx 2.2 \cdot 10^{-3}\end{aligned}\tag{5.10}$$

Die Skala ist im Verhältnis zum numerisch gemessenen Wert um den Faktor 2 zu klein.

- Die Höhe h_0 des dicken Flüssigkeitsfilms. Die Kombination mit der für Dämpfungen verantwortlichen Skala ② führt auf die Dämpfungsskala

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= \frac{\nu}{h_0^2} \\ &\approx 2.1 \cdot 10^{-4}\end{aligned}\tag{5.11}$$

Die Skala ist im Verhältnis zum numerisch gemessenen Wert um den Faktor 20 zu klein.

- Die Höhe h_- des dünnen Flüssigkeitsfilms. Die Kombination mit der für Dämpfungen verantwortlichen Skala ② führt auf die Dämpfungsskala

$$\begin{aligned}\gamma_- &= \frac{\nu}{h_-^2} \\ &\approx 1.6 \cdot 10^{-3}\end{aligned}\quad (5.12)$$

Die Skala ist im Verhältnis zum numerisch gemessenen Wert um den Faktor 2 zu klein.

Aus den Größenordnungen der Dämpfungsskalen wird ersichtlich, dass die Gesamtdicke h_0 des Films keine Rolle bei der Dämpfung der Schwingung spielt. Die Dämpfungsskala γ_- des dünnen Flüssigkeitsfilms ist jedoch von vergleichbarer Größenordnung wie die der Stokes'schen Dämpfung γ_s . Beide Dämpfungsbeiträge spielen bei der Schwingung der Front eine vergleichbare Rolle. Der effektive Dämpfungsfaktor ergibt sich aus der Summe

$$\gamma_{eff} = \gamma_s + \gamma_- \approx 3.8 \cdot 10^{-3}. \quad (5.13)$$

der beiden Beiträge zur Dämpfung. Dieser effektive Dämpfungsfaktor zeigt nur noch eine geringe Abweichung vom numerisch ermittelten Wert der Dämpfung.

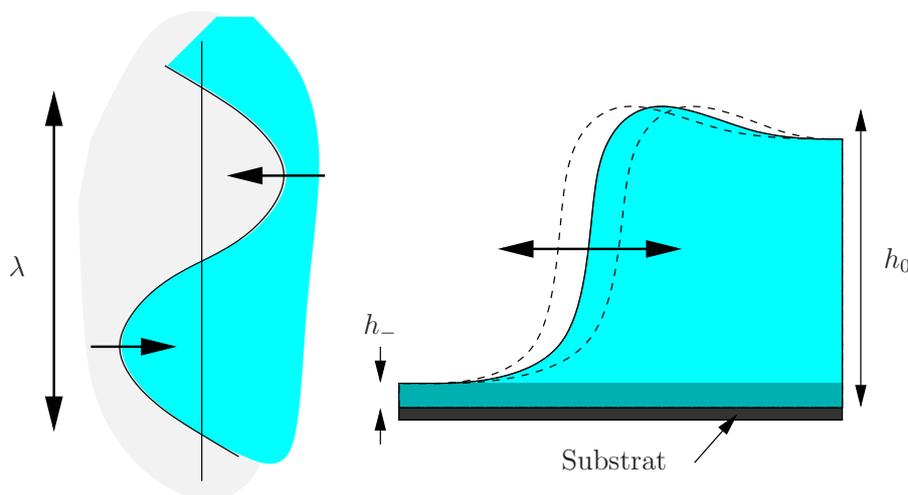


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Frontschwingung zwischen den Filmphasen. Die linke Abbildung stellt eine Aufsicht auf das Substrat dar. In der rechten Abbildung wird die Bewegung des Frontprofils während der Schwingung dargestellt. Das Profil „rutscht“ dabei ohne wesentliche Formveränderung auf dem dünnen Flüssigkeitsfilm hin und her.

Das Dämpfungsverhalten wird aus Abb. (5.7) verständlich: Durch die Wechselwirkung mit dem Doppelmuldenpotential des Substrates ist die Form des Frontprofils nahezu festgelegt. Bei der Oszillation findet nur noch eine Verschiebung des Flüssigkeitsprofils parallel zum Substrat statt. Das bewegte Flüssigkeitsvolumen verhält sich nahezu wie ein fester Block, der auf dem dünnen Film (dunkelgrauer Streifen auf dem Substrat) hin- und hergeschoben wird. Der Abfall der Geschwindigkeit zum Substrat findet somit nur innerhalb des dünnen Flüssigkeitsstreifens mit Dicke h_- statt. Für die Reibung mit dem Substrat ist somit nur der dünne Flüssigkeitsstreifen mit Längenskala h_- verantwortlich.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das Instabilitätsverhalten der Entnetzungsfront untersucht. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass die Entnetzungsfront analog zur diffusiven Wachstumsfront einer Art Mullins-Sekerka-Instabilität mit kritischer Wellenlänge unterliegt. Störungen mit Wellenlängen oberhalb der kritischen Wellenlänge zeigen zunächst eine deutliche Amplitudenvergrößerung mit einer Formveränderung der sinusförmigen Frontstörung. Dabei kommt es zu deutlichen Ausbuchtungen der in den nassen Bereich zeigenden Frontstrukturen. Asymptotisch führt dieses Verhalten zur Zerstörung der zunächst nahezu glatten Entnetzungsfront und zur Ausbildung der typischen Entnetzungsstrukturen. Störungen mit Wellenlängen unterhalb der kritischen Wellenlänge zeigen im Gegensatz dazu das oszillatorische Verhalten einer unbewegten Front. Die auftretenden Schwingungen der Front konnten eindeutig als Kapillarschwingungen identifiziert werden. Durch eine Skalenanalyse der beteiligten Längen- und Zeitskalen konnte gezeigt werden, dass die Dämpfung der Oszillation sich aus der Stokes'schen viskosen Dämpfung und der Reibung mit dem Substrat zusammensetzt. Für die Reibung mit dem Substrat geht die Gleichgewichtsdicke h_- des dünnen Films als relevante Längenskala in die Berechnungen ein.

5.4 Die Stabilitätsanalyse des fluiden Halbraumes

Durch die bisherigen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass bei der partiellen Entnetzung die Entnetzungsfront zumindest im diffusiven Grenzfall einer Instabilität unterliegt. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit bei einer „getriebenen“ Front die hydrodynamische Kinetik stabilisierend auf die Front wirken kann. Desweiteren ist bei miteinander konkurrierenden Transportphänomenen wie diffusivem und konvektivem Materialtransport eine gegenläufige Tendenz bezüglich der Stabilität denkbar. Bevor die Stabilität des verallgemeinerten Falles untersucht wird, ist es zunächst sinnvoll, das Stabilitätsspektrum der ungekoppelten Flüssigkeit zu analysieren. Dazu wird im Folgenden zunächst das Spektrum des fluiden Halbraumes mit einer unendlich ausgedehnten ebenen Front und das Spektrum des zwischen zwei Platten eingeklemmten dünnen Flüssigkeitsfilms analysiert, wobei zwischen dem einseitigen Modell mit freier Oberfläche, in dem sich nur auf einer Seite der

Grenzfläche ein hydrodynamisch beschriebenes Medium befindet, und dem zweiseitigen Modell mit beidseitiger Hydrodynamik unterschieden wird. Bei beiden Untersuchungen wird zunächst eine unbewegte Grenzfläche angenommen.

Bei einer im Gegensatz dazu „getriebenen“ Frontbewegung (z.B. durch eine Phasenumwandlung oder einen festen Druckgradienten (Saffmann-Taylor)) kann das hier untersuchte Geschwindigkeitsfeld als Abweichung vom Geschwindigkeitsfeld der stationär getriebenen Frontbewegung betrachtet werden. Dadurch kommt es zu keiner Änderung der stabilisierenden, bzw. destabilisierenden Beiträge des hier ermittelten Verhaltens.

5.4.1 Lineare Stabilitätsanalyse des 1-seitigen Modells

Zur Untersuchung der Stabilität einer Flüssigkeitsfront muss das Spektrum der vorhandenen Lösungen der Navier-Stokes-Gleichung untersucht werden. Da bei der linearen Analyse per Definition der in den Geschwindigkeiten quadratische Advektionsterm $\vec{v}(\nabla\vec{v})$ vernachlässigt wird (äquivalent zu einer Störungsamplitude $\hat{\xi} \ll \lambda$) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (5.14)$$

Durch den Vergleich von erstem und zweiten Term ergeben sich die Grenzfälle der schwach gedämpften ($\omega \gg \nu k^2$) und der stark überdämpften Schwingung ($\omega \ll \nu k^2$).

Zusätzlich zur Navier-Stokes-Gleichung muss die Kontinuitätsgleichung $\nabla \cdot \vec{v}$ erfüllt sein. Die zulässigen Lösungen der Gleichung (5.14) ergeben sich durch die Randbedingungen an die Geschwindigkeiten im Unendlichen und die Spannungsrandbedingungen [59] an der Grenzfläche der Flüssigkeit. Bei einer freien Oberfläche müssen sich die hydrodynamischen Spannungen und die durch äußere Kräfte oder Krümmung der Oberfläche auftretenden Spannungen kompensieren. Wir betrachten zunächst das einseitige Modell, in dem sich nur im Halbraum $z < 0$ mit freier Oberfläche bei $z = 0$ eine hydrodynamisch beschriebene Phase befindet. Für die bei $z = 0$ liegende ebene Flüssigkeitsfront, die in x -Richtung mit einer ebenen Welle der Form $\xi = \hat{\xi} e^{i(kx - \omega t)}$ moduliert ist, ergeben sich mit der Oberflächenspannung $\sigma_{zz}^\gamma = \gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$ die Spannungsrandbedingungen als:

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}^{tot} \Big|_{z=\xi} &= -p \Big|_{z=\xi} + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{z=\xi} - \gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \Big|_{z=\xi} = 0 \\ \sigma_{xz}^{tot} \Big|_{z=\xi} &= \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \Big|_{z=\xi} = 0. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Die zusätzlich zu erfüllende Kontinuitätsgleichung führt an der Grenzfläche zu der Randbedingung:

$$\partial_t \xi = v_z. \quad (5.16)$$

Für den Halbraum $z < 0$ ergeben sich mit einem in z -Richtung exponentiell abfallenden Ansatz $\vec{v} \sim e^{i(kx-\omega t)} e^{mz}$ die möglichen Lösungen der Gleichung (5.14) in der Form

$$\begin{aligned} v_x^{(-)} &= (\hat{A}^{(-)} e^{kz} + \hat{B}^{(-)} e^{mz}) e^{i(kx-\omega t)} \\ v_y^{(-)} &= 0 \\ v_z^{(-)} &= -\left(i\hat{A}^{(-)} e^{kz} + i\frac{k}{m}\hat{B}^{(-)} e^{mz}\right) e^{i(kx-\omega t)} \\ p^{(-)} &= \left(\frac{\rho\omega}{k}\hat{A}^{(-)} e^{kz}\right) e^{i(kx-\omega t)} \end{aligned} \quad (5.17)$$

mit

$$m^2 = k^2 - \frac{i\omega}{\nu}. \quad (5.18)$$

Einsetzen in (5.15) und (5.16) führt in niedrigster Ordnung in z auf die Gleichungen

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\rho\omega}{k} - 2i\eta k\right) \hat{A}^{(-)} - 2i\eta k \hat{B}^{(-)} + \gamma \hat{\xi} k^2 &= 0 \\ 2km \hat{A}^{(-)} + (k^2 + m^2) \hat{B}^{(-)} &= 0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

bzw.

$$\hat{\xi} \omega - \hat{A}^{(-)} - \frac{k}{m} \hat{B}^{(-)} = 0. \quad (5.20)$$

Durch Determinantenbildung erhält man hieraus leicht das Spektrum:

$$\left(2 - \frac{i\omega}{\nu k^2}\right)^2 + \frac{\gamma}{\nu^2 \rho k} = 4 \sqrt{1 - \frac{i\omega}{\nu k^2}}. \quad (5.21)$$

Überdämpfter und ungedämpfter Grenzfall

Im Grenzfall der schwach gedämpften Schwingung mit $\omega \gg \nu k^2$ ergibt sich in niedrigster Ordnung aus (5.21) die asymptotische Lösung $\omega_0^2 = \frac{\gamma k^3}{\rho}$. Sie entspricht der bekannten Lösung für ungedämpfte Kapillarwellen. Entwickelt man Gleichung (5.21) um ω_0 , so ergibt sich in erster Ordnung die Korrektur $\omega = \omega_0 - 2i\nu k^2$. Der zweite Term entspricht dem gewöhnlich auftretenden Dämpfungsterm der Stokes'schen Reibung. Die Flüssigkeitsoberfläche führt somit bei schwacher Viskosität, d.h. geringer innerer Reibung, schwach gedämpfte harmonische Schwingungen aus.

Im entgegengesetzten Grenzfall der stark überdämpften Schwingung führt die Entwicklung von (5.21) in erster Ordnung auf das Spektrum $\omega = -\frac{i\gamma k}{2\eta}$. Hierbei handelt es sich um einen stabilisierenden Beitrag linear in k . In stark überdämpften Flüssigkeiten dominiert dementsprechend die innere Reibung der Flüssigkeit, und es kommt zu einem nicht oszillatorischen, exponentiell gedämpften Verhalten.

Beide Grenzfälle werden durch hydrodynamisch stabilisierende Terme beschrieben, d.h. eine anfängliche Störung der Grenzfläche wird exponentiell gedämpft.

5.4.2 Lineare Stabilitätsanalyse des 2-seitigen Modells

Nimmt man statt einer einseitigen Analyse wie in 5.4.1 ein zweiseitiges Modell mit Flüssigkeit auf beiden Seiten der Grenzfläche an, so ergibt sich aus (5.14) für den Halbraum $z > 0$ die Lösung:

$$\begin{aligned} v_x^{(+)} &= -(\hat{A}^{(+)} e^{-kz} + \hat{B}^{(+)} e^{-mz}) e^{i(kx-\omega t)} \\ v_y^{(+)} &= 0 \\ v_z^{(+)} &= -\left(i\hat{A}^{(+)} e^{-kz} + i\frac{k}{m}\hat{B}^{(+)} e^{-mz}\right) e^{i(kx-\omega t)} \\ p^{(+)} &= -\left(\frac{\rho\omega}{k}\hat{A}^{(+)} e^{-kz}\right) e^{i(kx-\omega t)} \end{aligned} \quad (5.22)$$

mit m aus (5.18). Zur Vereinfachung der Überlegungen gehen wir von identischen Dichten und Viskositäten auf beiden Seiten der Grenzfläche aus.

Zusätzlich zu den Spannungsrandbedingungen müssen nun auch die Geschwindigkeitskomponenten an der Grenzfläche stetig ineinander übergehen. Dies führt auf die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} (\hat{A}^{(-)} + \hat{A}^{(+)}) + (\hat{B}^{(-)} + \hat{B}^{(+)}) &= 0 \\ m(\hat{A}^{(-)} - \hat{A}^{(+)}) + k(\hat{B}^{(-)} - \hat{B}^{(+)}) &= 0. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Die Spannungsrandbedingungen erhalten zusätzliche Terme durch die zweite Flüssigkeit, so dass die Gleichungen (5.15) die Form

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}^{(-)} \Big|_{z=\xi} - \sigma_{zz}^{(+)} \Big|_{z=\xi} &= \gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \Big|_{z=\xi} \\ \sigma_{xz}^{(-)} \Big|_{z=\xi} - \sigma_{xz}^{(+)} \Big|_{z=\xi} &= 0 \end{aligned} \quad (5.24)$$

annehmen. Mit (5.17) und (5.22) wird daraus die Amplitudenbeziehung:

$$\left(-\frac{\rho\omega}{k} - 2i\eta k\right) (\hat{A}^{(-)} + \hat{A}^{(+)}) - 2i\eta k (\hat{B}^{(-)} + \hat{B}^{(+)}) + \gamma \hat{\xi} k^2 = 0 \quad (5.25)$$

$$2km (\hat{A}^{(-)} - \hat{A}^{(+)}) + (k^2 + m^2) (\hat{B}^{(-)} - \hat{B}^{(+)}) = 0. \quad (5.26)$$

Die Kontinuitätsgleichung nimmt analog zu (5.20) die Form

$$\hat{\xi}\omega - \hat{A}^{(-)} - \frac{k}{m}\hat{B}^{(-)} = \hat{\xi}\omega - \hat{A}^{(+)} - \frac{k}{m}\hat{B}^{(+)} = 0 \quad (5.27)$$

an.

Im Gegensatz zur naiven Erwartung addieren sich die Spannungsrandbedingungen nicht einfach in der Form einer verdoppelten effektiven Dichte, sondern die zusätzlichen Forderung der Stetigkeit der Geschwindigkeitskomponenten erzeugt ein in seiner Struktur

verändertes Spektrum. Die Kombination von (5.26) mit (5.23) ergibt für die Amplituden der Flüssigkeiten die Beziehungen:

$$\begin{aligned}\hat{A}^{(-)} &= \hat{A}^{(+)} \\ \hat{B}^{(-)} &= \hat{B}^{(+)}\end{aligned}\quad (5.28)$$

bzw.

$$\hat{A}^{(+)} = -\hat{B}^{(+)}.\quad (5.29)$$

Gerade die letzte Relation unterscheidet sich stark von dem einseitigen Modell, da bei diesem keine feste Relation der Amplituden $\hat{A}^{(-)}$ und $\hat{B}^{(-)}$ untereinander besteht. Aus (5.25) und (5.27) ergibt sich nun im Unterschied zu (5.21) die Dispersionsrelation

$$\left(\omega^2 - \frac{\gamma k^3}{2\rho} \right) \sqrt{1 - \frac{i\omega}{\nu k^2} + \frac{\gamma k^3}{2\rho}} = 0.\quad (5.30)$$

Überdämpfter und ungedämpfter Grenzfall

Der asymptotischen Grenzfall der schwach gedämpften Schwingung mit $\omega \gg \nu k^2$ ergibt in führender Ordnung die Beziehung $\omega_0^2 = \frac{\gamma k^3}{2\rho}$, d.h. das Spektrum einer ungedämpften Kapillarwelle mit Verdopplung der effektiven Dichte. Entwicklung um diese Lösung ergibt die imaginäre Dämpfungs-Korrektur $\omega = \omega_0 - \frac{i}{2} \sqrt{\gamma \rho \nu k^5}$.

Die so ermittelte k -Abhängigkeit der Dämpfung weicht deutlich vom Dämpfungsbeitrag des einseitigen Modells ab. Zusätzlich dazu verschwindet die Unabhängigkeit der Dämpfung von der Oberflächenspannung γ .

Aus dem entgegengesetzten Grenzfall der überdämpften Schwingung mit $\omega \ll \nu k^2$ folgt durch Entwicklung der Wurzel in erster Ordnung die Relation $\omega = -\frac{i\gamma k}{4\eta}$, d.h. der Dämpfungskoeffizient beträgt nur die Hälfte des einseitigen Falles, bzw. die Wirkung der Oberflächenspannung γ wird halbiert.

Folgerung:

Wird statt einer freien Oberfläche der ursprünglichen Flüssigkeit eine weitere Flüssigkeit gegenübergestellt, so erzwingen die zusätzlichen Geschwindigkeitsrandbedingungen an der Grenzfläche eine nichttriviale Veränderung des Schwingungsspektrums. In den Grenzfällen von schwach und überdämpfter Schwingung kann man jedoch vereinfacht von einer effektiven Verdopplung der schwingenden Dichte in den Gleichungen reden. Wegen der jetzt möglichen Übertragung von inertialen Energieanteilen zwischen den Flüssigkeiten ändert sich der Dämpfungskoeffizient im Vergleich zur freien Oberfläche des einseitigen Modells. Es handelt sich bei beiden Spektren weiterhin nur um stabilisierende Terme.

5.5 Die Stabilitätsanalyse des fluiden Films

Um die Stabilitätsanalyse der unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsschichten aus Abschnitt 5.4 auf dünne Flüssigkeitsfilme auszudehnen, muss man versuchen die Navier-Stokes-Gleichung für einen dünnen Film zu lösen. Da die Komplexität des beliebig geformten dünnen Films sehr groß ist, beschränken wir uns bei unseren Überlegungen auf einen in y -Richtung zwischen zwei Platten eingeschlossenen Film der Dicke h . Es lässt sich erwarten, dass die Veränderung des Spektrums beim Übergang zu einem „realistischeren“ Film nur beschränkt sind, und daher die in der Stabilitätsanalyse gewonnenen generellen Trends und Aussagen weiterhin ihre Gültigkeit behalten. Die an den Platten geltenden Randbedingungen von verschwindenden Flüssigkeitskomponenten sind dabei keine große Einschränkung, da z.B. die etwas realistischeren Schlupfrandbedingungen auf einer Seite der Flüssigkeitsschicht, entsprechend einem dünnen Film zwischen Substrat und Vakuum, sich in der Symmetrieebene zwischen den Platten, in denen aus Symmetriegründen die Geschwindigkeitskomponente in y -Richtung verschwindet, leicht ergeben. Die Geometrie der untersuchten Situation ergibt sich aus Abb. (5.8):

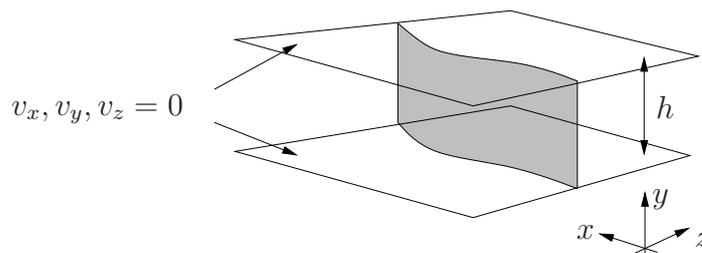


Abbildung 5.8: Grenzschicht zweier Flüssigkeiten, die zwischen zwei Platten mit haftenden Randbedingungen eingeklemmt sind.

Im Gegensatz zum Halbraum mit unendlich ausgedehnter ebener Grenzfläche lässt sich die Navier-Stokes-Gleichung nicht mehr durch eine Kombination von nur wenigen Basismoden eines einfachen exponentiellen Ansatz in y und z -Richtung lösen (vgl. Anhang A). Es lässt sich jedoch für den Grenzfall sehr dünner Filme bzw. sehr geringe Plattenabstände h eine asymptotische Lösung finden:

Für den Grenzfall sehr geringer Plattenabstände im Verhältnis zur betrachteten Wellenzahl $kh \ll 1$ lassen sich die Variationen zweiter Ordnung in x und z -Richtung vernachlässigen. Gleichung (5.14) vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 \vec{v}}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (5.31)$$

Desweiteren kann bei kleinen Plattenabständen und Hafttrandbedingungen an den Platten die y -Komponente der Geschwindigkeit vernachlässigt werden:

$$v_y \approx 0. \quad (5.32)$$

Aus der y -Komponente von Gleichung (5.31) folgt somit direkt, dass die y -Abhängigkeit des Druckes verschwindet: $p = p(x, z)$. Der daraus resultierende Geschwindigkeitsansatz

$$\vec{v} \sim \frac{\nabla p}{\rho} f(y) e^{-i\omega t} \quad (5.33)$$

führt auf die Differentialgleichung:

$$-i\omega f = \nu f'' - 1. \quad (5.34)$$

Unter Berücksichtigung der Plattenrandbedingungen $f(\pm \frac{h}{2}) = 0$ ergibt sich die Lösung:

$$f(y) = \frac{1}{i\omega} \left(1 - \frac{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} y)}{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2})} \right). \quad (5.35)$$

Die noch zu bestimmende Abhängigkeit von x und z erhält man durch Einsetzen des Ansatzes (5.33) in die Kontinuitätsgleichung. Diese nimmt hier die Form $\Delta p = 0$ an, und führt somit zur Lösung:

$$p(x, z) \sim e^{i(kx - \omega t)} e^{\pm kz}. \quad (5.36)$$

Aus (5.33)-(5.36) folgt die asymptotische Lösung für die Halbräume $z < 0$ und $z > 0$:

$$\begin{aligned} v_x^{(\pm)} &= \hat{A}^{(\pm)} \left(1 - \frac{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} y)}{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2})} \right) e^{i(kx - \omega t)} e^{\mp kz} \\ v_y^{(\pm)} &= 0 \\ v_z^{(\pm)} &= \pm i \hat{A}^{(\pm)} \left(1 - \frac{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} y)}{\cos(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2})} \right) e^{i(kx - \omega t)} e^{\mp kz} \\ p^{(\pm)} &= \hat{A}^{(\pm)} \frac{\rho \omega}{k} e^{i(kx - \omega t)} e^{\mp kz} \end{aligned} \quad (5.37)$$

5.5.1 Lineare Stabilitätsanalyse des 1-seitigen Modells

Im Gegensatz zum Halbraum mit unendlich ausgedehnter ebener Flüssigkeitsfront lassen sich im Fall der durch zwei Platten beschränkten Front die Randbedingungen nicht exakt, sondern nur als Integralrelationen über den Plattenabstand lösen. Innerhalb des Nahbereiches der Front auf Längenskalen von der Größe des Plattenabstandes weicht die tatsächliche Lösung der Navier-Stokes-Gleichung von der asymptotischen Lösung (5.37) ab. Die Spannungsrandbedingungen und die Flüssigkeitserhaltung lassen sich daher nur integrativ

erfüllen:

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy \dot{\xi} \Big|_{z=\xi} = \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy v_z \Big|_{z=\xi} \quad (5.38)$$

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy p \Big|_{z=\xi} = - \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy \gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (5.39)$$

Im einseitigen Modell ($z < 0$) ergeben sich mit $\xi \approx \hat{\xi} e^{i(kx-\omega t)}$ und (5.37) daraus die Bedingungen:

$$-i \omega h \hat{\xi} = -i \left(h - 2 \sqrt{\frac{\nu}{i\omega}} \tan\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}\right) \right) \hat{A}^{(-)} \quad (5.40)$$

bzw.

$$\frac{\rho \omega}{k} h \hat{A}^{(-)} = \gamma k^2 h \hat{\xi}. \quad (5.41)$$

Durch Determinantenbildung ergibt sich daraus das Spektrum der asymptotischen Lösung:

$$\omega^2 = \frac{\gamma k^3}{\rho} \left(1 - \frac{2}{h} \sqrt{\frac{\nu}{i\omega}} \tan\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}\right) \right) \quad (5.42)$$

Die Grenzfälle des Spektrums

Im hydrodynamisch sehr schwach gedämpften Grenzfall $\frac{\omega h^2}{\nu} \gg 1$, der klar von der die Asymptotik bestimmenden Näherung $kh \ll 1$ zu unterscheiden ist, konvergiert der komplexe tan-Term aus (5.42) bei rein reellem ω gegen i . Der Klammerterm konvergiert daher gegen 1, und es ergibt sich in erster Näherung der übliche (rein reelle) Ausdruck $\omega^2 = \frac{\gamma k^3}{\rho}$ für ungedämpfte Kapillarwellen.

Im Grenzfall des hydrodynamisch stark gedämpften Systems ($\frac{\omega h^2}{\nu} \ll 1$) ergibt sich dahingegen durch Entwicklung des Tangens in dritter Ordnung die Relation

$$\omega_{ST} = -i \frac{\gamma k^3}{12 \eta} h^2. \quad (5.43)$$

Dieser stabilisierend auf die Grenzfläche wirkende Term ist aus der Saffmann-Taylor-Instabilität einer durch einen festen externen Druckgradienten „getriebenen“ Frontbewegung bekannt (vgl. [63]). In unserer Analyse entspricht das hier behandelte Geschwindigkeitsfeld (5.37) der Abweichung vom Geschwindigkeitsfeld der „getriebenen“ Frontbewegung (z.B. durch eine Phasenumwandlung oder den festen Druckgradienten). Die Analyse

führt daher in beiden Untersuchungen [63] auf identische stabilisierende Beiträge des hydrodynamischen Feldes. Im Gegensatz zur unendlich ausgedehnten ebenen Grenzfläche des Halbraumes ist der stabilisierende Term hier nicht länger linear in k .

5.5.2 Lineare Stabilitätsanalyse des 2-seitigen Modells

Geht man auch im Fall der dünnen Platten zum zweiseitigen Modell über, so kann wiederum die Geschwindigkeitsrandbedingung nur als Integralbedingung formuliert werden. Mit dem Geschwindigkeitsansatz aus (5.37) folgt direkt die Amplitudenbeziehung $\hat{A}^{(-)} = -\hat{A}^{(+)}$. Die Spannungsrandbedingungen verändern sich bis auf einen Faktor 2 in der effektiven Dichte ρ nicht, so dass das Spektrum des zweiseitigen Modells bis auf den Faktor $\frac{1}{2}$ mit dem einseitigen Spektrum (5.42) übereinstimmt.

5.6 Die Kopplung von diffusivem und konvektivem Transport

Eine wellige Oberfläche eines Festkörpers in Kontakt mit einem umgebenden Fluid kann sich durch diffusiven Materialtransport verformen, also z.B. glattziehen. Handelt es sich statt um einen Festkörper auch wieder um eine fluide Phase, so kann dieser Verformungsprozess auch durch hydrodynamischen Materialtransport geschehen. Diffusiver und hydrodynamischer Transport konkurrieren hier also miteinander. Zur Untersuchung dieser Vorgänge starten wir mit einem hydrodynamischen zwei-Fluid Modell mit Phasengrenze, und erlauben zusätzlich Diffusion in einer der beiden Phasen. Dies führt auf die einseitige Ankopplung eines diffusiv kontrollierten Feldes an die hydrodynamischen Gleichungen. Dabei gehen wir zunächst auf die Stabilitätsanalyse der unendlich ausgedehnten, ebenen Front des Halbraumes und anschließend auf den Fall des dünnen Flüssigkeitsfilms (zwischen zwei Platten) ein.

5.6.1 Gekoppelter Transport im Halbraum

Die bei der Analyse der ebenen Front zugrundeliegende Geometrie ist eine bei $z = 0$ liegende ebene Grenzfläche. Die Flüssigkeit für $z < 0$ wird durch die linearisierte Navier-Stokes-Gleichung (5.14) beschrieben, während die Flüssigkeit für $z > 0$ zusätzlich zu (5.14) an ein durch eine Diffusionsgleichung beschriebenes Phasenfeld u gekoppelt ist. An der Grenzfläche finde dabei eine Umwandlung der durch das Feld u beschriebenen Phase statt, so dass die Grenzfläche in die diffusiv kontrollierte Region hineinwächst. Da wir nach stationären Lösungen und deren Stabilitätsverhalten suchen, transformieren wir die Diffusionsgleichung $\dot{u} = D\Delta u$ mit Diffusionskonstante D in das mit konstanter Geschwindigkeit v_0

bewegte Bezugssystem. In einer Störungstheorie linearer Ordnung ergibt sich dann für u die Gleichung

$$\dot{u} = D \Delta u + v_0 \frac{\partial u}{\partial z} - v_z^{(+)} \frac{\partial u_0}{\partial z}. \quad (5.44)$$

Der zusätzlich zur normalen Transformation auftretende letzte Term der Gleichung (5.44) stellt eine Kopplung zwischen Diffusions- und hydrodynamischem Geschwindigkeitsfeld $v_z^{(+)}$ her. Es handelt sich um einen Konvektionsterm, der den Mittransport des Diffusionsfeldes durch das lokale Geschwindigkeitsfeld beschreibt. Dabei wird das hydrodynamische Geschwindigkeitsfeld $v_z^{(+)}$ als kleine Abweichung von der stationär bewegten Lösung angesehen. Die Kopplung des Diffusionsfeldes an das Geschwindigkeitsfeld und damit die Navier-Stokes-Gleichungen geht nur in die Randbedingungen an der Grenzfläche ein. Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichung lässt sich dementsprechend aus Abschnitt 5.4 und Abschnitt 5.5 übernehmen. Für $z < 0$ ergibt sich die Lösung (5.17), während die Lösung für $z > 0$ die Form (5.22) annimmt. Diese Lösungen müssen als Abweichungen linearer Ordnung von der Lösung v_0 der stationär bewegten Grenzfläche angesehen werden. Es ist daher zur Vereinfachung in diesem Fall notwendig von im Sinne von Viskosität und Dichte gleichgearteten Flüssigkeiten auf beiden Seiten der Grenzfläche auszugehen.

Bei der Lösung der Differentialgleichung (5.44) stellt der letzte Term eine Inhomogenität dar (gerade diese konvektive Inhomogenität verhindert in einer radialsymmetrischen Analyse eine einfache analytische Erfassung). Die Lösung der Gleichung setzt sich daher aus der homogenen Lösung

$$u_h = e^{-\frac{2z}{l}} - 1 + \hat{u} e^{-qz} e^{i(kx - \omega t)}. \quad (5.45)$$

und der inhomogenen Lösung

$$\begin{aligned} u_i = & + i \hat{A}^{(+)} \hat{u}_1 e^{-(k+2/l)z} e^{i(kx - \omega t)} \\ & + i \hat{B}^{(+)} \hat{u}_2 e^{-(m+2/l)z} e^{i(kx - \omega t)} \end{aligned} \quad (5.46)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{u}_1 &= \frac{2}{l} (i\omega + v_0 k)^{-1} \\ \hat{u}_2 &= \frac{2}{l} \frac{k}{m} (i\omega (1 - \frac{D}{\nu}) + v_0 m)^{-1} \end{aligned} \quad (5.47)$$

zusammen:

$$u = u_h + u_i. \quad (5.48)$$

Die homogene Lösung beschreibt das stationäre Wachstum einer Grenzfläche mit der Geschwindigkeit

$$v_0 = \frac{2D}{l} \quad (5.49)$$

die mit einer ebenen Welle der Amplitude \hat{u} überlagert ist. Die Konstanten m und q erfüllen dabei die Relationen:

$$\begin{aligned} m^2 &= k^2 - \frac{i\omega}{\nu} \\ q^2 - \frac{2}{l}q &= k^2 - \frac{i\omega}{D} \end{aligned} \quad (5.50)$$

Die Randbedingungen des neuen Gleichungssystems setzen sich aus den Geschwindigkeitsrandbedingungen (5.23), den Spannungsrandbedingungen (5.24) und den Randbedingungen für das Diffusionsfeld zusammen. Es ist wichtig, hierbei klar zwischen dem Anteil des Diffusionsfeldes und dem Anteil des Geschwindigkeitsfeldes am Wachstum bzw. an der Grenzflächengeschwindigkeit zu unterscheiden. Dazu ist es hilfreich, die Position ξ der Grenzfläche als Überlagerung beider Anteile darzustellen:

$$\xi = \xi_{ph} + \xi_{hydr}. \quad (5.51)$$

Die zeitliche Änderung von ξ_{ph} wird dabei nur durch die Umwandlung der Phase und die Anlagerung an der Grenzfläche bestimmt:

$$v_0 + \dot{\xi}_{ph} = -D \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=\xi}. \quad (5.52)$$

Die Änderung der hydrodynamische Komponente $\dot{\xi}_{hydr}$ ist durch die Geschwindigkeit $v_z^{(+)} = v_z^{(-)}$ an der Grenzfläche gegeben. Zusammen ergeben diese Beziehungen eine Art verallgemeinerte Kontinuitätsbedingung:

$$\left(v_0 + \left(\dot{\xi} - v_z^{(+)} \right) \Big|_{z=\xi} \right) = -D \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=\xi} \quad (5.53)$$

Die letzte Randbedingung ist durch die Gibbs-Thomson Beziehung [64]

$$\left(u \Big|_{z=\xi} \right) = -d_0 \kappa = d_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (5.54)$$

gegeben. Dabei ist d_0 die Kapillaritätslänge und κ die Krümmung der Grenzfläche.

Wir nehmen nunmehr den hydrodynamischen Transport hinzu. Wie in Abschnitt 5.4.2 führt eine Kombination der Geschwindigkeitsrandbedingungen (5.23) und der Spannungsrandbedingungen (5.24) sowohl auf eine einfache Relation zwischen den Geschwindigkeitssamplituden $\hat{A}^{(+)}$ und $\hat{B}^{(+)}$ untereinander (vgl. (5.28) und (5.29)) als auch auf eine einfache Beziehung zur Störungsamplitude $\hat{\xi}$:

$$\gamma k^3 \hat{\xi} - 2\rho\omega \hat{A}^{(+)} = 0 \quad (5.55)$$

Einsetzen des Ansatzes in die restlichen Randbedingungen (5.53) und (5.54) führt mit der Linearisierung $e^{-\frac{2\xi}{l}} \approx 1 - \frac{2\xi}{l} + O(\xi^2)$ auf die Beziehungen:

$$\left[v_0 \frac{2}{l} - i\omega \right] \hat{\xi} - [Dq] \hat{u} + \left[1 - \frac{k}{m} - D \left(\left(k + \frac{2}{l} \right) \hat{u}_1 - \left(m + \frac{2}{l} \right) \hat{u}_2 \right) \right] i \hat{A}^{(+)} \quad (5.56)$$

bzw.

$$\left[d_0 D k^2 - v_0 \right] \hat{\xi} + [D] \hat{u} + [D (\hat{u}_1 - \hat{u}_2)] i \hat{A}^{(+)}. \quad (5.57)$$

Die Kombination dieser Gleichungen führt auf das Spektrum des gekoppelten Systems einer Frontfläche mit diffusivem und hydrodynamisch konvektivem Transport:

$$\left(2i\rho\omega \left\{ -i\omega + v_0 \left(\frac{2}{l} - q \right) + qk^2 d_0 D \right\} - \gamma k^3 \left[1 - \frac{v_0 \left(k + \frac{2}{l} - q \right)}{v_0 k + i\omega} \right] + \gamma k^3 \frac{k}{m} \left[1 - \frac{v_0 \left(m + \frac{2}{l} - q \right)}{v_0 m + i\omega \left(1 - \frac{D}{\nu} \right)} \right] \right) = 0 \quad (5.58)$$

mit $m^2 = k^2 - \frac{i\omega}{\nu}$ und $q^2 - \frac{2}{l}q = k^2 - \frac{i\omega}{D}$ wie in (5.50).

In einem Modell unter Vernachlässigung des konvektiven Anteils der Diffusionsgleichung entfallen die Abweichungen der eckigen Klammerterme von 1.

Die Grenzfälle des Spektrums

Im Grenzfall sehr schwacher Diffusionsparameter $v_0 \approx 0$ und $D \approx 0$ ergibt sich aus (5.58) der hydrodynamische Grenzfall:

$$2\rho\omega^2 - \gamma k^3 \left(1 - \frac{k}{m} \right) = 0, \quad (5.59)$$

der nach Einsetzen von m identisch der exakten Lösung (5.30) des rein hydrodynamischen Modells entspricht.

Im entgegengesetzten Grenzfall des hydrodynamisch stark überdämpften Systems mit $\frac{\omega}{\nu k^2} \rightarrow 0$ führt die Entwicklung in niedrigster Ordnung mit $m \approx k$ auf die Beziehung:

$$2i\rho\omega \left\{ -i\omega + v_0 \left(\frac{2}{l} - q \right) + qk^2 d_0 D \right\} + \gamma k^3 \left[\frac{v_0 \left(k + \frac{2}{l} - q \right)}{v_0 k + i\omega} - \frac{v_0 \left(k + \frac{2}{l} - q \right)}{v_0 k + i\omega \left(1 - \frac{D}{\nu} \right)} \right] = 0 \quad (5.60)$$

Sowohl im Grenzfall $\frac{D}{\nu} \ll 1$, in dem sich die beiden Terme der eckigen Klammer gegenseitig wegheben, als auch im Grenzfall $\frac{D}{\nu} \gg 1$ und der daraus folgenden Relation $q \approx k$

verschwinden unter der zusätzlichen Annahme $\frac{2}{l} \ll k$ die konvektiven Beiträge der eckigen Klammern. Die verbleibenden Beiträge des Spektrums führen somit direkt auf das bekannte Mullins-Sekerka-Spektrum [19]:

$$\begin{aligned}\Omega_{MS} &= -i\omega_{MS} = v_0\left(q - \frac{2}{l}\right) - d_0 D q k^2 \\ &\approx v_0 k - d_0 D k^3.\end{aligned}\quad (5.61)$$

Für kleine k ist der destabilisierende erste Term des Spektrums dominant, so dass es für langwellige Störungen zur Instabilität der Front kommt. Das Spektrum zeigt eine kritische Wellenlänge von $\lambda_{MS} = 2\pi\sqrt{\frac{l d_0}{2}}$ und eine maximal instabile Wellenlänge $\lambda_{max} = \sqrt{3}\lambda_{MS}$ (vgl. Abschnitt 2.2.2). Da die Kapillaritätslänge d_0 in der Regel um mehrere Größenordnungen kleiner als die Diffusionslänge l ist, ist die verwendete Näherung $\frac{2}{l} \ll k$ für Wellenlängen, die von Größenordnung der Mullins-Sekerka-Wellenlänge λ_{MS} sind, stets erfüllt. Dieselbe Näherung führt ebenfalls auf die Abschätzung $|\frac{i\omega}{D}| \ll k^2$, so dass mit (5.50) die Wellenzahl q näherungsweise durch die Wellenzahl k der Grenzflächenstörung ersetzt werden kann (quasistatische Näherung). Den Grenzfall des Mullins-Sekerka-Spektrums erhält man im Grenzwert $\nu \rightarrow \infty$ noch direkter aus dem gekoppelten Spektrum (5.58).

5.6.2 Abweichungen vom Mullins-Sekerka-Verhalten

Im Folgenden gehen wir speziell auf die Stabilität der unendlich ausgedehnten ebenen Front des Halbraumes bei gekoppeltem diffusivem und hydrodynamischem Transport ein. Da nur durch die Mullins-Sekerka-Terme instabile Beiträge ins gekoppelte diffusiv-hydrodynamische Spektrum eingehen, sind die Korrekturen zum Mullins-Sekerka-Spektrums, die sich durch die Anwesenheit des hydrodynamisch kontrollierten Feldes bei starker Überdämpfung ($\omega \ll \nu k^2$) ergeben, von großem Interesse. Hierbei wird speziell auf stabilisierende Beiträge des hydrodynamischen Transports eingegangen. Um die Überlegungen zu vereinfachen, verwenden wir die für das Mullins-Sekerka-Spektrum gültige Näherung $\frac{2}{l} \ll k$ bzw. $q \approx k$ (vgl. Abschnitt 5.6.1). Die Gleichung (5.58) vereinfacht sich somit auf:

$$2i\rho\omega \left\{-i\omega - v_0 k + d_0 D k^3\right\} - \gamma k^3 + \gamma k^3 \frac{k}{m} \left[1 - \frac{v_0(m-k)}{v_0 m + i\omega(1 - \frac{D}{\nu})}\right] = 0 \quad (5.62)$$

Entwickelt man Gleichung (5.62) um den hydrodynamisch stark gedämpften Grenzfall ($\frac{\omega}{\nu k^2} \ll 1$), so ergibt sich mit $\frac{k}{m} \approx (1 + \frac{i\omega}{2\nu k^2})$ in linearer Ordnung der Ausdruck

$$2i\rho\omega \left\{-i\omega - v_0 k + d_0 D k^3\right\} + i\omega \frac{\gamma k}{2\nu} + \frac{i\omega v_0 \gamma k^2}{2\nu(v_0 k + i\omega(1 - \frac{D}{\nu}))} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^2}{\nu^2 k^4}\right) = 0 \quad (5.63)$$

bzw.

$$i\omega + \left(v_0 - \frac{\gamma}{4\eta}\right)k - d_0 D k^3 - \left[\frac{v_0 \gamma k^2}{4\eta(v_0 k + i\omega(1 - \frac{D}{\nu}))}\right] + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^2}{\nu^2 k^4}\right) = 0 \quad (5.64)$$

In der weiteren Vorgehensweise ist es sinnvoll, zwischen den Grenzfällen großer und kleiner Prandtl-Zahlen zu unterscheiden. Dabei wurde die Prandtl-Zahl

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{D} \quad (5.65)$$

in Analogie zur Prandtl-Zahl des hydrodynamischen Wärmetransports definiert (vgl. [63]).

Kleine Prandtl-Zahlen ($\frac{\nu}{D} \ll 1$)

Die in (5.62) verwendete Näherung $q \approx k$ folgt im Fall kleiner Prandtl-Zahlen $\frac{\nu}{D} \ll 1$ zwanglos aus der Definition von q und m (vgl. (5.50)). Da mit $\frac{D}{\nu} \rightarrow \infty$ der aus den konvektiven Beiträgen stammende Term (eckige Klammern in (5.64)) verschwindet, ergibt sich direkt die Dispersionsrelation:

$$-i\omega = +\left(v_0 - \frac{\gamma}{4\eta}\right)k - d_0 D k^3. \quad (5.66)$$

Abweichend vom reinen Mullins-Sekerka-Spektrum erzeugt die hydrodynamische Kopplung zusätzlich zum destabilisierenden linearen Term $v_0 k$ auch einen stabilisierenden Beitrag proportional zu k . Für Frontgeschwindigkeiten $v_0 < \frac{\gamma}{4\eta}$ wird daher der destabilisierende Tendenz durch die hydrodynamische Ausdämpfung kompensiert, und es kommt nicht länger zu einer Instabilität der Front. Für große Frontgeschwindigkeiten $v_0 > \frac{\gamma}{4\eta}$ ist die Front jedoch weiterhin instabil.

Große Prandtl-Zahlen ($\frac{\nu}{D} \gg 1$)

Für große Prandtl-Zahlen führt ein Vergleich von q und m nicht länger auf eine Einschränkung von q . Da wir in nullter Näherung von einem ungestörten Mullins-Sekerka-Spektrum ausgehen, verwenden wir weiterhin die in Abschnitt 5.6.1 dargestellte quasistatische Näherung $q \approx k$ und $\frac{2}{l} \ll k$. Mit $\frac{D}{\nu} \ll 1$ folgt daher in linearer Ordnung $\mathcal{O}\left(\frac{\omega}{\nu k^2}\right)$ aus (5.64) die Beziehung:

$$i\omega + \left(v_0 - \frac{\gamma}{4\eta}\right)k - d_0 D k^3 - \left[\frac{v_0 \gamma k^2}{4\eta(v_0 k + i\omega)} \right] = 0. \quad (5.67)$$

Sie wird durch den Ausdruck

$$-i\omega = +\left(v_0 - \frac{\gamma}{8\eta}\right)k - d_0 D k^3 \pm \frac{\gamma k}{8\eta} \sqrt{\left(1 + \frac{4\eta d_0 D k^2}{\gamma}\right)^2 + \frac{16\eta v_0}{\gamma}} \quad (5.68)$$

gelöst. Für $\lambda \approx \lambda_{MS}$ und $v_0 \approx \frac{\gamma}{8\eta}$ sind alle Terme unter der Wurzel von gleicher Größenordnung, und eine Näherung der Wurzel ist nicht gerechtfertigt. Da alle Terme der Wurzel

positiv sind, existiert zusätzlich zum Lösungszweig des negativen Wurzelterms (mit denkbaren stabilen Lösungen) auch ein instabiler Lösungszweig, in dem der Wurzelterm den stabilisierenden Beitrag $-\frac{\gamma}{8\eta} k$ der hydrodynamischen Kopplung kompensiert. Für große Prandtl-Zahlen ist die Frontbewegung daher für alle Frontgeschwindigkeiten v_0 instabil.

Da zur Untersuchung der Stabilität vor allem der Grenzwert $k \rightarrow 0$ interessiert, untersuchen wir noch den Grenzwert der Gleichung in linearer Ordnung in k . Es ergeben sich die Lösungen

$$-i\omega = k \left(v_0 - \frac{\gamma}{8\eta} \pm \frac{\gamma}{8\eta} \sqrt{1 + \frac{16\eta v_0}{\gamma}} \right), \quad (5.69)$$

die wie schon (5.68) einen für $v_0 < \frac{\gamma}{4\eta}$ stabilen Zweig und einen (für beliebige v_0) instabilen Zweig hat.

Folgerung:

Die Ankopplung des diffusiv kontrollierten Feldes bewirkt, dass sich die Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten bzw. Phasen durch die Phasenumwandlung bewegt. Durch die Einbeziehung der Frontbewegung mit Geschwindigkeit v_0 wird eine rein diffusive Frontinstabilität verursacht („Mullins-Sekerka“), die mit abnehmender Frontgeschwindigkeit verschwindet. Durch die Kopplung an das hydrodynamische Feld kann im Grenzfall stark überdämpfter Systeme und kleiner Prandtl Zahlen $\frac{\nu}{D}$ zusätzlich zum destabilisierenden Term $v_0 k$ ein stabilisierender Term $-k \frac{\gamma}{4\eta}$ wirksam werden (vgl. (5.66)). Für Frontgeschwindigkeiten $v_0 < \frac{\gamma}{4\eta}$ wird hier der destabilisierende diffusive Beitrag durch die hydrodynamische Dämpfung kompensiert und die Frontbewegung wird stabil. Für größere Frontgeschwindigkeiten bzw. im Grenzfall großer Prandtl-Zahlen unterliegt die Front jedoch weiterhin der Mullins-Sekerka-artigen Frontinstabilität.

5.6.3 Die Instabilität im schwach gedämpften System

Die Ankopplung des hydrodynamischen Feldes an das Diffusionsfeld erzeugt Korrekturterme zum rein diffusiven Mullins-Sekerka-Spektrum. Untersuchen wir das Spektrum im hydrodynamisch sehr schwach gedämpften Grenzfall $\frac{\omega}{\nu k^2} \gg 1$, so kann die Wellenzahl m durch den Ausdruck $m \approx \sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}$ genähert werden. Geht man weiterhin von einer geringen Störung des Mullins-Sekerka-Spektrums aus, so kann für das Diffusionsfeld weiterhin die quasistatische Näherung $q \approx k$ bzw. $\frac{2}{l} \ll k$ und $\frac{i\omega}{D} \ll k^2$ verwendet werden. Die Untersuchung wird durch diese Näherungen auf kleine Prandtl-Zahlen $\frac{\nu}{D} \ll 1$ beschränkt (vgl. Abschnitt 5.6.2).

Durch die Näherungen vereinfacht sich das gekoppelte Spektrum (5.58) (bzw. (5.62)) in niedrigster Ordnung auf den Ausdruck:

$$2i\rho\omega \{-i\omega - v_0k + d_0Dk^3\} - \gamma k^3 + \mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{\nu k^2}{\omega}}\right) = 0 \quad (5.70)$$

mit dem Lösungsspektrum

$$-i\omega = \frac{1}{2}(v_0k - d_0Dk^3) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(v_0k - d_0Dk^3)^2 - \frac{\gamma k^3}{2\rho}} \quad (5.71)$$

Da die Diskriminante kleiner als der erste Term des Ausdrucks ist, führen beide Wurzelzweige in (5.71) auch für beliebig schwache v_0 noch zu einer Instabilität der Frontbewegung. Asymptotisch geht das Spektrum sowohl für $k \rightarrow 0$ als auch für $k \rightarrow \infty$ in das ungestörte Mullins-Sekerka-Spektrum über.

Innerhalb eines beschränkten Wellenlängenbereichs besteht zusätzlich die Möglichkeit einer negativen Diskriminante der Lösung (5.71). In diesem Fall führt der Wurzelterm mit einem rein imaginären Beitrag zu harmonischen Frontoszillationen. Der vordere, reelle Term des Spektrums legt die Dämpfung bzw. Amplitudenvergrößerung der Schwingung identisch zum Mullins-Sekerka-Spektrum fest. Für kleine k führt daher trotz der Oszillation die Amplitudenvergrößerung analog zum Mullins-Sekerka-Spektrum zur Instabilität der Front.

Im Grenzfall $\gamma \rightarrow 0$ bzw. $v_0, D \rightarrow 0$ zeigt sich das korrekte asymptotische Verhalten des ungestörten Mullins-Sekerka-Spektrums bzw. der freien, ungedämpften Kapillarwelle.

5.6.4 Gekoppelter Transport im dünnen Film

In Abschnitt 5.6.1 wurde auf die Kopplung von diffusivem und konvektivem Transport am Beispiel der unendlich ausgedehnten ebenen Grenzfläche des halbunendlichen Raumes eingegangen. Im Gegensatz dazu zeigen viele physikalischen Systeme eine räumliche Beschränkung der Flüssigkeitsdicke. Eine Analyse der Kopplung wird in diesen Fällen besser durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm beschrieben (vgl. Abb. (5.8)). Die Analyse erfolgt dabei weitgehend parallel zu der in Abschnitt 5.6.1 dargestellten Vorgehensweise.

Analog zur Kopplung an die ebenen Front wird bei der einseitigen Ankopplung des Diffusionsfeldes an den dünnen Film die Flüssigkeit für $z < 0$ durch die linearisierte Navier-Stokes-Gleichung (5.14) beschrieben, während die Flüssigkeit für $z > 0$ zusätzlich zu (5.14) an ein durch die Diffusionsgleichung (5.44) beschriebenes Phasenfeld u gekoppelt ist. Die dabei zugrundeliegende Geometrie geht aus Abb. (5.8) hervor. Wie in Abschnitt 5.6.1 wächst die Grenzfläche durch die Umwandlung der durch das Feld u beschriebenen Phase in die diffusiv kontrollierte Region hinein.

Das hydrodynamische Geschwindigkeitsfeld $v_z^{(+)}$ wird als lineare Korrektur zur stationären Lösung angesehen. Es geht als Advektionsterm in die Diffusionsdynamik (5.44) ein und kann bei einer Lösung als Inhomogenität behandelt werden. Da das Diffusionsfeld und das Geschwindigkeitsfeld sonst nur über die Randbedingungen an der Grenzfläche koppeln, können für $v_z^{(+)}$ die aus Abschnitt 5.5 bekannten Lösungen des Geschwindigkeitsfeldes (5.37) übernommen werden. Wir gehen zur Vereinfachung weiterhin von im Sinne von Viskosität und Dichte gleichgearteten Flüssigkeiten auf beiden Seiten der Grenzfläche aus.

Die Lösung der Diffusionsgleichung (5.44) setzt sich aus einer homogenen und einer inhomogenen Lösung zusammen (vgl. (5.48)). Die y -unabhängige homogene Lösung des Diffusionsfeldes ist erneut durch den Ausdruck (5.45) gegeben. Es treten jedoch zusätzlich dazu noch y -abhängige Lösungen der Form

$$\tilde{u}_h = (\tilde{u}_1 \sin(\Omega_{h,n} y) + \tilde{u}_2 \cos(\Omega_{h,n} y)) e^{-nz} e^{i(kx-\omega t)} \quad (5.72)$$

$$\text{mit} \quad \Omega_{h,n}^2 = n^2 - k^2 - \frac{2m}{l} - \frac{i\omega}{D} \quad (5.73)$$

auf. Bei diesen Lösungen muss darauf geachtet werden, dass an den Wänden bei $\pm \frac{h}{2}$ die Randströmung $j_R = -D \frac{\partial \tilde{u}_h}{\partial y}$ durch die Platten verschwindet. Diese Bedingung ist nur für sehr spezielle $\Omega_{h,n}^2$ erfüllt. Zur Vereinfachung verzichten wir im Folgenden auf diesen zusätzlichen Freiheitsgrad der y -abhängigen homogenen Lösungen.

Die inhomogene Lösung ergibt sich aus der Gleichung (5.44) mit dem Geschwindigkeitsansatz $v_z^{(+)}$ aus (5.37). Es ergibt sich mit $\Omega_1^2 = \nu^{-1} i\omega$ und $\Omega_2^2 = D^{-1}(i\omega + v_0 k)$ die Lösung:

$$u_i = -\frac{2i}{lD} \left(\frac{1}{\Omega_2^2} + \frac{\cos(\Omega_1 y) \sin(\Omega_2 \frac{h}{2}) \Omega_2 - \cos(\Omega_2 y) \sin(\Omega_1 \frac{h}{2}) \Omega_1}{\cos(\Omega_1 \frac{h}{2}) \sin(\Omega_2 \frac{h}{2}) \Omega_2 (\Omega_1^2 - \Omega_2^2)} \right) e^{-(k+2/l)z} e^{i(kx-\omega t)} \hat{A}^{(+)}. \quad (5.74)$$

Hierbei wurde das Verschwinden der inhomogenen Randströme $-D \frac{\partial u_i}{\partial y} \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}}$ durch Addition von homogenen Lösungen des Typs (5.72) garantiert.

Die Randbedingungen des Geschwindigkeitsfeldes entsprechen wie im Fall der ebenen Grenzfläche den Randbedingungen des ungekoppelten Systems (vgl. (5.38) und (5.39)). Die Randbedingungen des Diffusionsfeldes u an den Platten-Wänden sind per Konstruktion erfüllt.

Analog zu den Geschwindigkeitsrandbedingungen lässt sich die verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung (5.53) und die Gibbs-Thomson-Randbedingung (5.54) im Fall des dünnen Films nur in integraler Darstellung finden:

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy \left(v_0 + (\dot{\xi} - v_z^{(+)}) \Big|_{z=\xi} \right) = -D \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=\xi} \quad (5.75)$$

bzw.

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy u \Big|_{z=\xi} = d_0 \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} dy \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \quad (5.76)$$

Einsetzen des Lösungsansatzes in die Randbedingungen (5.75) und (5.76) führt nach Linearisierung auf die zu (5.58) analoge Dispersionsrelation des an das Diffusionsfeld gekoppelten fluiden dünnen Flüssigkeitsfilms:

$$\left(2i\rho\omega \left\{ -i\omega + v_0 \left(\frac{2}{l} - q \right) + qk^2 d_0 D \right\} - \gamma k^3 \left(1 + \frac{v_0(k + 2/l - q)}{(i\omega + v_0 k)} \right) \left(1 - \frac{\tan\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}\right)}{\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}} \right) \right) = 0. \quad (5.77)$$

Für sehr schwache Diffusionsparameter $D \approx 0$ und $v_0 \approx 0$ geht der Ausdruck in das rein hydrodynamische Spektrum (5.42) des dünnen Films über. Analog ergibt sich im Grenzfall $\nu \rightarrow \infty$ der zu erwartende Mullins-Sekerka-Grenzfall des Spektrums.

5.6.5 Abweichungen vom Mullins-Sekerka-Verhalten

Im rein diffusiven Grenzfall unterliegen sowohl die unendlich ausgedehnte ebene Front des Halbraumes als auch die Front des dünnen Flüssigkeitsfilms zwischen zwei Platten der Mullins-Sekerka-Instabilität (vgl. Abschnitt 5.6.1 und Abschnitt 5.6.4). Die Kopplung zwischen diffusivem und hydrodynamisch konvektivem Transport führt jedoch im Fall der unendlichen ebenen Front zur Möglichkeit, die unter rein diffusiven Aspekten instabile Front durch die Mitnahme hydrodynamischer Korrekturterme zu stabilisieren (vgl. Abschnitt 5.6.2).

Es stellt sich daher auch für die hier untersuchte Front des dünnen fluiden Films (vgl. Abb. (5.8)) die Frage, ob bei gekoppeltem diffusivem und konvektivem Transport eine Ausdämpfung der Mullins-Sekerka-Instabilität durch konvektive Beiträge möglich wird. Daher betrachten wir im Folgenden die Korrekturen zum Mullins-Sekerka-Spektrums, die sich durch die Ankopplung des konvektiven Transports ergeben. Das Spektrum (5.77) des gekoppelten Systems vereinfacht sich bei der Verwendung der für das Mullins-Sekerka-Spektrum gültigen quasistationären Näherung $q \approx k$ (vgl. Abschnitt 5.6.1) zu

$$2i\rho\omega \{-i\omega - v_0 k + d_0 D k^3\} - \gamma k^3 \left(1 - \frac{\tan\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}\right)}{\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}} \frac{h}{2}} \right) = 0. \quad (5.78)$$

Im Grenzfall des hydrodynamisch stark gedämpften Systems ($\frac{\omega h^2}{\nu} \ll 1$) führt die Entwicklung des Tangens in dritter Ordnung auf das Spektrum

$$-i\omega = v_0 k - d_0 D k^3 - \frac{\gamma k^3 h^2}{24 \eta}. \quad (5.79)$$

Es stellt das ursprüngliche Mullins-Sekerka-Spektrum mit einem zusätzlichen stabilisierenden Term hydrodynamischen Ursprungs dar (vgl. (5.43)). Im Gegensatz zur unendlich ausgedehnten ebenen Grenzfläche ist dieser Term jedoch nicht länger linear in k , so dass er für $k \rightarrow 0$ den destabilisierenden Term des Mullins-Sekerka-Spektrums nicht ausgleichen kann. Die Front des dünnen Films ist daher für beliebige Frontgeschwindigkeiten v_0 instabil.

Ein analoges Stabilitätsverhalten kann bei einem an ein Diffusionsfeld gekoppelten partiellen Entnetzungs Vorgang, der ja die Frontbewegung eines getriebenen dünnen Film beschreibt, erwartet werden (vgl. Abschnitt 5.5).

Im Grenzfall des hydrodynamisch schwach gedämpfter Systems ($\frac{\omega h^2}{\nu} \gg 1$) konvergiert der komplexe tan-Term aus (5.42) bei rein reellem ω gegen den konstanten Wert i . Der Klammerterm konvergiert daher in niedrigster Ordnung gegen 1 und das Spektrum kann durch den Ausdruck

$$2i\rho\omega \{-i\omega - v_0 k + d_0 D k^3\} - \gamma k^3 = 0. \quad (5.80)$$

genähert werden. Dieser Ausdruck ist völlig identisch zum Spektrum (5.68) des schwach gedämpften Grenzfall der unendlichen ebenen Grenzfläche des Halbraumes und zeigt daher dasselbe instabile Verhalten (vgl. Abschnitt 5.6.3).

5.7 Die erweiterte Metastabilität der Filmphasen

Eines der wesentlichen Probleme bei der numerischen Simulation der partiellen Entnetzung liegt in den nur sehr geringen erreichbaren Unterkühlung Δ . Der Grund für diese Beschränkung liegt in der Struktur des effektiven Wechselwirkungspotentials $\Psi(h)$ zwischen Substrat und Flüssigkeitsfilm. Es hat die Form eines Doppelmuldenpotentials, dessen Minima die Gleichgewichtsdicken h_- und h_0 des Flüssigkeitsfilms darstellen. Die dimensionslose treibende Kraft des Entnetzungs Vorganges entspricht dann für einen Flüssigkeitsfilms mit Dicke h dem Verhältnis

$$\Delta = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_-}. \quad (5.81)$$

Statt dem sehr speziellen Fall der partiellen Entnetzung stellen wir die folgenden Überlegungen an einem allgemeinen Phasenparameter c mit zwei Gleichgewichtszuständen $c = 0$

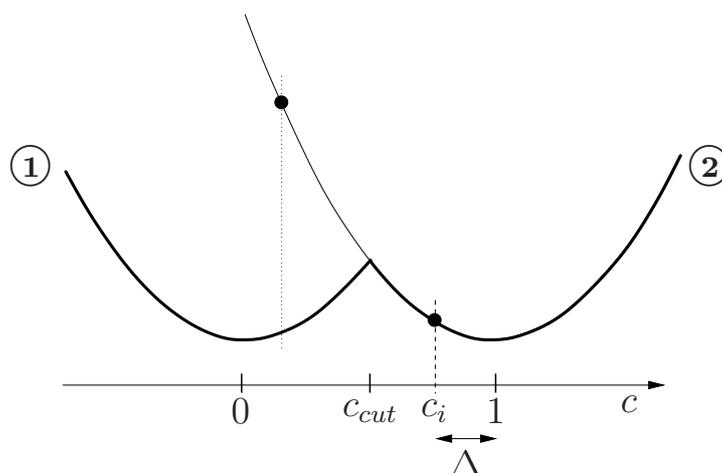


Abbildung 5.9: Parabolisches Doppelmuldenpotential der freien Energie eines Phasenparameters c mit den zwei Phasenzuständen ① und ②. Diese Zustände entsprechen in der partiellen Entzerrung der dünnen und der dicken Flüssigkeitsphase.

und $c = 1$ dar. Die treibende Kraft bzw. Unterkühlung nimmt in dieser Darstellung die einfache Form

$$\Delta = 1 - c \quad (5.82)$$

an. In Abb. (5.9) wird das zugehörige Doppelmuldenpotential des Phasenparameters dargestellt (dicke Linie). Aus der Abbildung wird schnell klar, warum die Form des Potentials die Unterkühlung des Phasenparameters c_i in Phase ② beschränkt: Sobald c_i den Schnittpunkt c_{cut} der Parabeln unterschreitet, wechselt er in den Phasenzustand ①, da die Verlängerung des Parabelastes um $c = 1$ metastabil wird. Die maximale Unterkühlung des Zustandes ② ist somit durch den Wert $\Delta_{max} = 1 - c_{cut}$ gegeben. Bei einem symmetrischen Potential bedeutet das eine maximal erreichbare Unterkühlung von $\Delta = 0.5$.

In der numerischen Simulation zur partiellen Entzerrung ist diese maximale „Unterkühlung“ durch die endliche Breite d_s der Grenzfläche noch weiter eingeschränkt, da das gesamte Profil der Grenzfläche in einer der beiden parabolischen Mulden liegen sollte.

Um einen spontanen Phasenwechsel beim Überschreiten des Parabelschnittpunktes c_{cut} zu verhindern, muss die Bildung einer neuen Phase aus einer homogenen Ausgangsphase (analog zur „Keimbildung“) ausgeschlossen werden. Dazu wird ein Label- oder Markierungsfeld eingeführt, das den Phasenzustand des Phasenfeldes c zusätzlich kennzeichnet. Dieses Feld sorgt dafür, dass nur an der Kontakt-Zone zwischen den beiden Phasen eine Phasenumwandlung stattfinden kann und so eine Umwandlung der Phasen ineinander immer mit einer Frontpropagation verbunden ist.

Im Gegensatz dazu kann eine räumlich homogene Phase im Phasenzustand ② (bzw. $c_i \approx 1$) auch beim Unterschreiten des Phasenwertes c_{cut} nicht länger durch einen Zustandswechsel auf den Ast ① springen.

Die zusätzliche Markierung der Phasen erlaubt somit ein „Umschalten“ zwischen dem vollen Doppelmuldenpotential eines „unmarkierten“ Phasenfeldes an den Phasengrenzen (bzw. Front) und dem einfachen Parabelpotential eines „markierten“ Phasenfeldes in den Gebieten räumlich homogener Phase (vgl. Abb. (5.9)). In diesen Gebieten wird durch die Markierung eine Verlängerung des eigentlich metastabilen Astes der freien Energie erzwungen. Die Näherung des Potentials durch zwei Parabeln unterdrückt im einfachen Modell den ansonsten vorhandenen spinodalen Bereich des Potentials (sichtbar am Fehlen der Wendepunkte). Die Fortsetzung der metastabilen Parabeläste führt daher zur Möglichkeit einer Zweiphasen-Koexistenz im Bereich $0 \leq c \leq c_{cut}$. Es ist aus Abb. (5.9) direkt ersichtlich, warum die Fortsetzung des metastabilen Astes den Bereich der Unterkühlungen eines Phasenzustandes nahezu beliebig erweitert.

Die Dynamik eines Phasenparameters c wird durch die eingeführte Unterscheidung abhängig von seiner Markierung. In den Überlegungen verwenden wir im Folgenden nur eine „einseitige“ Fortsetzung des metastabilen Parabelastes ② in den Bereich $c_i < c_{cut}$. Unmarkierte Phasenparameter der Front spüren das Doppelmuldenpotential und können so ein Übergangsprofil zwischen den beiden reinen Phasenzustände $c = 0$ und $c = 1$ ausbilden. Markierte Phasenparameter hingegen befinden sich auf der Potential-Parabel um den Gleichgewichtsphasenwert $c = 1$ und können daher nur in das Minimum um $c = 1$ relaxieren. Da sich das Übergangsprofil zwischen Gebieten reiner Phase nur im vollen Doppelmuldenpotential ausbilden kann, muss zwischen zwei durch das Label-Feld markierten Bereichen des Phasenfeldes immer eine „Bufferzone“ aus unmarkierten Phasenwerten liegen. Diese Bedingung ist bei der partiellen Entnetzung gegeben, da das Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms direkt an der Front einen steilen Übergang zwischen dem dünnen Film mit Dicke h_- ($c = 0$) und dem dicken Film mit Dicke h_0 ($c = 1$) hat. Direkt an der Front spielt daher der Wert des Label-Feldes keine Rolle mehr, da sich die jeweiligen Potentiale vollständig überlappen.

Die dynamische Beschreibung erfordert eine regelmäßige Anpassung des Label-Feldes. Der „Markierungs“-Wechsel zwischen dem Doppelmuldenpotential und der einfachen Parabel findet nur an den Phasengrenzen bzw. an der Front statt. Der Phasenwert befindet sich daher jederzeit deutlich innerhalb der Überlappung beider Potentiale. In der verwendeten einseitigen metastabilen Fortsetzung des Potentials wurde ein auf einem Schwellenwert $c_s > c_{cut}$ basierender Mechanismus erfolgreich getestet. Dieser Schwellenwert erlaubt nur dann den Verlust der Markierung des Phasenwertes c_i , wenn der Phasenwert c_i den Schwellenwert c_s überschreitet und sich gleichzeitig in direktem Kontakt zu einem unmarkierten Phasenbereich befindet. Analog dazu kann ein Phasenwert c_i nur dann als fester Phasenzustand markiert werden, wenn er sich unterhalb des Schwellenwertes c_s befindet und er sich im direkten Kontakt zu einem markierten Phasenbereich befindet. Auf diese Weise breitet sich oberhalb des Schwellenwertes die „Bufferzone“ aus unmarkierten Phasenwerten, und unterhalb des Schwellenwertes die in einem festen Phasenzustand markierten Phasenwerte aus. Die Bufferzone bleibt dabei jederzeit erhalten, da sie sich unterhalb des Schwellenwertes zu keiner Zeit im Kontakt zu einer der markierten Phasenbereiche befindet (Die Metho-

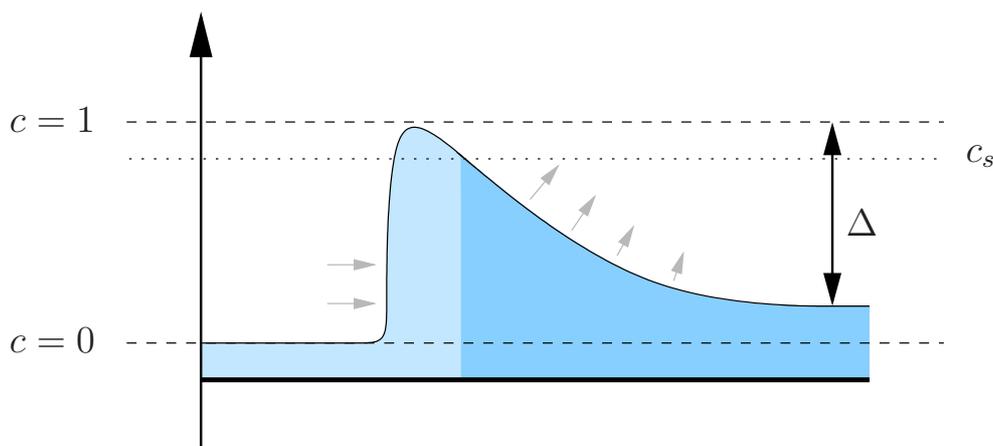


Abbildung 5.10: Darstellung eines partiellen Entnetzungsprozesses durch das Phasenfeld c . In der verwendeten einseitigen metastabilen Fortsetzung des Potentials kann der gesamte Bereich im Zustand ① als Teil der im Text dargestellten „Bufferzone“ betrachtet werden (hier hell dargestellt).

de ist vergleichbar mit einem in der Bildverarbeitung verwendeten Flood-Fill-Algorithmus mit Schwellenwert). Die Bevorzugung des unmarkierten Phasenwertes oberhalb des Schwellenwertes verhindert einen Memoryeffekt der Dynamik. Im Zusammenhang mit dem verwendeten ausgeschmierten Grenzflächenmodell muss bei der Wahl des Schwellenwertes die Grenzflächenbreite d_s berücksichtigt werden.

In Abb. (5.10) wird die Anwendung der Methode auf die partielle Entnetzung dargestellt. Der dunkelgraue Bereich entspricht hier der als „dicker Film“ markierten Filmphase, auf die das einfach-parabolische Wechselwirkungspotential des Substrates mit Minimum bei $c = 1$, bzw. $h = h_0$ wirkt. Im „Bufferbereich“ und im dünnen Film spürt der Film das volle Doppelmuldenpotential, so dass sich ein Frontprofil zwischen dickem und dünnem Film ausbilden kann. Die Abbildung zeigt deutlich, dass mit der erweiterten Metastabilität der Filmphasen die Unterkühlung der Flüssigkeit erhöht werden kann. Dies ist notwendig, da kleine Unterkühlungen mit sehr geringen Entnetzungsgeschwindigkeiten verbunden sind. Daraus ergeben sich extrem große relevante Längenskalen wie die Diffusionslänge l oder die Mullins-Sekerka-Stabilitätswellenlänge λ_{MS} . Eine Simulation unter Berücksichtigung der Längenskalen erfordert daher ausgesprochen große numerische Diskretisierungsgitter, und dementsprechend sehr lange Simulationszeiten.

Die numerischen Simulationen zur Entnetzung im Kanal basieren auf einer analogen parabolischen Darstellung des Doppelmuldenpotentials. Durch die Fortsetzung der zur „dicken“ Filmphase gehörenden Parabel können Entnetzungs-Simulationen zu beliebigen Unterkühlungen bzw. Filmdicken der dicken Filmphase durchgeführt werden. Der Mechanismus wurde erfolgreich in den Simulationen zur stationären Entnetzung im Kanal eingesetzt.

Innerhalb des Abschnittes wurde auf die erreichbaren Unterkühlungen Δ bei der partiellen Entnetzung eingegangen. Bei der konventionellen partiellen Entnetzung sind diese Unterkühlungen bedingt durch die Form des effektiven Wechselwirkungspotentials mit dem Substrat stark eingeschränkt. Es ist uns jedoch durch die Einführung eines weiteren Markierungsfeld gelungen, einen Algorithmus mit erweiterter Metastabilität der Filmphasen zu entwickeln. Das neu entwickelte Verfahren erlaubt eine Ausweitung der numerisch simulierbaren partiellen Entnetzungen auf Unterkühlungen bis zur Einheitsunterkühlung $\Delta = 1$ und sogar darüber hinaus.

5.8 Die Bestimmung der Kapillaritätslänge d_0

Im hochviskosen Grenzfall der partiellen Entnetzung wurde in Analogie zu einer diffusiven Frontbewegung eine Kapillaritätslänge d_0 definiert. Ein wesentlicher Unterschied des hydrodynamischen Modells zur rein diffusiven Beschreibungen besteht jedoch darin, dass die Kapillaritätslänge d_0 nicht länger ein unmittelbar frei wählbarer Parameter ist. Sie ist von der sich einstellenden Form des Frontprofils abhängig, und hängt damit von der Oberflächenspannung und der genauen Form und Stärke des effektiven Grenzflächenpotentials ab. Um einen Vergleich mit diffusivem Verhalten zu ermöglichen, ist man jedoch an einer möglichst genauen Bestimmung von d_0 interessiert. Im Wesentlichen bestehen hier zwei Möglichkeiten um die Kapillaritätslänge zu bestimmen. Die erste Möglichkeit besteht darin, d_0 durch eine analytische Näherung des Frontprofils abzuschätzen. Die zweite Möglichkeit besteht in einer direkten numerische Simulation eines „Tropfens“ auf dem Substrat, und damit der Simulation einer gekrümmten Front zwischen dickem und dünnem Film. Im Vergleich zu der Simulation einer ebenen Front kann aus den sich einstellenden Gleichgewichtshöhen des dicken Films die effektive Kapillaritätslänge bestimmt werden. Für ein beliebiges Potential kann auf diese Weise eine numerische „Messung“ der Kapillaritätslänge durchgeführt werden. Beide Verfahren stellen jedoch rein „statische“ Verfahren zur Bestimmung der Kapillaritätslänge dar.

Die analytische Näherung der Kapillaritätslänge

Die analytische Näherung beruht auf einer exakten Berechnung des Frontprofils zwischen dünnem und dickem Flüssigkeitsfilm. Wird das effektive Wechselwirkungspotential des Substrates wie bei den zweidimensionalen Simulationen durch ein Sinus-förmiges Doppelmuldenpotential dargestellt, so ist eine analytische Lösung nur bedingt möglich. In einer parabolischen Darstellung des Doppelmuldenpotentials kann jedoch eine analytische Lösung des statischen Frontprofils gefunden werden. Die Lösung der Bedingung $\mu_{film} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial h} - \gamma \nabla^2 h \right) = 0$ für den gesamten Film führt hier auf eine einfache Differentialgleichung (vgl. (2.5)). Die Lösungen bestehen aus exponentiell auf die Gleichgewichtsdicken

abfallende bzw. ansteigende Profilen:

$$h(s) = \begin{cases} h_- + (h_{cut} - h_-) \exp(\sqrt{\frac{\hat{\Psi}_-}{\gamma}} s) & \text{für } \begin{matrix} s < 0 \\ (h < h_{cut}) \end{matrix} \\ h_0 - (h_0 - h_{cut}) \exp(-\sqrt{\frac{\hat{\Psi}_+}{\gamma}} s) & \text{für } \begin{matrix} s > 0 \\ (h > h_{cut}) \end{matrix} \end{cases} \quad (5.83)$$

Dabei wird mit $\hat{\Psi}_\pm$ die Amplitude der Parabeln in der Darstellung $\Psi(h) = \frac{\hat{\Psi}_\pm}{2}(h - h_{min})^2$ und mit h_{cut} die Schnitthöhe der Parabeln bezeichnet. γ ist die Oberflächenspannung der Grenzfläche und s eine Raumkoordinate entlang des Substrates (vgl. Abb. (2.8)). Bei symmetrischen Potentialen mit einem Schnittpunkt h_{cut} der Parabeln genau zwischen den Minima, erhält man aus den Randbedingungen ein symmetrisches Frontprofil, in dem der exponentiell ansteigende Teil glatt in den abfallenden übergeht. Wählt man jedoch den Parabelschnitt nicht genau in der Mitte der Minima, so hat die Lösung einen Knick im Fronthöhenprofil. Dieser Knick wird durch die Anschlussbedingung auf der festgelegten Höhe des Potentialschnittes h_{cut} hervorgerufen.

Das Höhenprofil (5.83) entspricht einer Lösung im Rahmen eines „sharp interface“-Modells. In den numerischen Simulationen wird die klare Ausbildung des beschriebenen Knicks durch die Ausschmierung der Grenzflächen unterdrückt. Für dünne Grenzschichten kann die analytische Form (5.83) des Frontprofils jedoch durchaus als gute Näherung für eine Abschätzung der Kapillaritätslänge d_0 verwendet werden.

Aus der Variation eines freien Tropfens im Gleichgewicht ergibt sich für die Kapillaritätslänge die Abschätzung

$$d_0 = \frac{\gamma_{eff}}{\left. \frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \right|_{h_0}} \frac{1}{h_0(h_{int} - h_-)}. \quad (5.84)$$

mit effektiver freier Energie bzw. „Oberflächenspannung“

$$\gamma_{eff} = \int_0^{d_{int}} G(h(s)) ds = \int_0^{d_{int}} \left\{ \Psi(h) + \frac{\gamma}{2} |\nabla h|^2 \right\} ds \quad (5.85)$$

der Front (vgl. Anhang B). Die Größe γ_{eff} entspricht einer Art effektiv wirkender Oberflächenspannung der Front zwischen den Filmen.

Mit Hilfe der analytischen Form (5.83) kann sowohl die effektive Oberflächenspannung γ_{eff} als auch die Krümmung des Potentials $\left. \frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \right|_{h_0} = \hat{\Psi}_+$ im Minimum explizit berechnet werde. Daraus ergibt sich für d_0 die Abschätzung

$$d_0 = \frac{\sqrt{\gamma} \left((h_{cut} - h_-)^2 \sqrt{\hat{\Psi}_-} + (h_0 - h_{cut})^2 \sqrt{\hat{\Psi}_+} \right)}{2 \hat{\Psi}_+ h_0 (h_{int} - h_-)}, \quad (5.86)$$

die für die dreidimensionalen Simulationen mit parabolischen Potentialen verwendet werden kann.

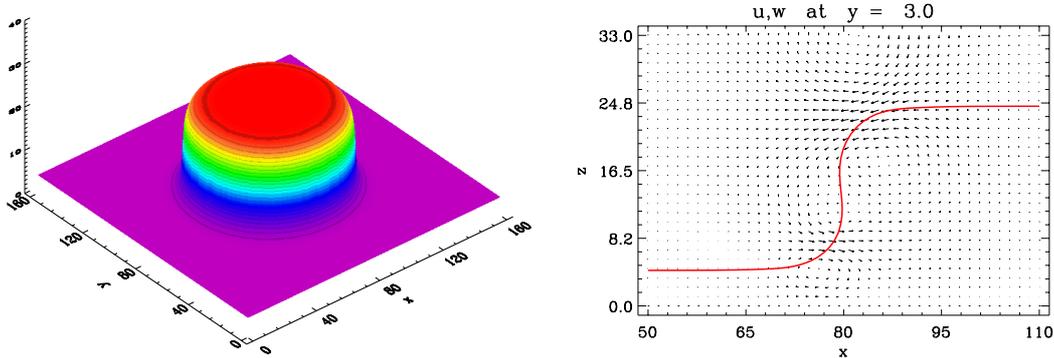


Abbildung 5.11: Simulation eines Tropfens auf dem Substrat im Vergleich zur Simulation einer ebenen Front. Dargestellt ist das Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms. Aus den sich einstellenden Gleichgewichtsdicken kann mit Hilfe von (5.87) die Kapillaritätslänge d_0 bestimmt werden. Es wurde das Grenzflächenpotential aus Abb. (5.15) verwendet. Der Radius des Flüssigkeitstropfens auf halber Höhe beträgt $R = 40.3$. Das rechte Bild stellt die ebene Gleichgewichtsfront dar. Die noch vorhandenen Geschwindigkeitswirbel sind numerisch bedingte kleine parasitäre Strömungen.

Die numerische Bestimmung der Kapillaritätslänge

Im Gegensatz zur analytischen Näherung des letzten Abschnittes ist die numerische Bestimmung nicht auf bestimmte Potentialformen festgelegt. Aus der Definition der Kapillaritätslänge ergibt sich direkt die Beziehung

$$d_0 = \frac{1}{\kappa} \frac{h_0 - h_{int}}{h_0 - h_-}. \quad (5.87)$$

mit Frontkrümmung κ und Gleichgewichtsdicken h_0 und h_{int} im ungekrümmten bzw. gekrümmten Gleichgewichtsprofil (vgl. Anhang B). Aus der numerische Simulation des Tropfens (vgl. Abb. (5.11)) kann die Gleichgewichtshöhe h_{int} bei gegebener Frontkrümmung κ direkt bestimmt werden. Die Gleichgewichtshöhe der ebenen Front entspricht prinzipiell dem entsprechenden Minimum des effektiven Grenzflächenpotentials (vorausgesetzt die Potentialminima befinden sich auf demselben Energielevel). Um auch die Ungenauigkeiten durch eine grobe Diskretisierung und die Ausschmierung der Grenzfläche zu berücksichtigen, ist auch für das Höhenprofil der ebenen Front eine numerische Simulation mit anschließender Messung der sich einstellenden Gleichgewichtshöhe sinnvoll. Das Ergebnis einer entsprechende Simulation ist in Abb. (5.11) dargestellt. Durch die Behandlung der Grenzflächenspannung als „continuum surface force“-Modell entstehen die als parasitäre Strömungen bezeichneten Geschwindigkeitswirbel (vgl. Abschnitt 3.2.1). Durch die Reibung mit dem Substrat ist eine deutliche Asymmetrie der Wirbel gegeben. Die Skala der Geschwindigkeitswirbel ist jedoch um Größenordnungen kleiner als der simulierten physikalischen Geschwindigkeiten und kann daher vernachlässigt werden.

Aus den numerisch gewonnenen Werten für h_0 und h_{int} kann aus (5.87) die Kapillaritätslänge d_0 gewonnen werden.

In diesem Abschnitt wurden zwei Methoden entwickelt, um eine Abschätzung der Kapillaritätslänge für die Benetzungsfront zu erhalten. Dabei handelt es sich zum Einen um eine analytische Näherung für parabolische Potentiale und zum Anderen um eine direktere numerische Bestimmung durch die Simulation eines Flüssigkeitstropfens auf dem Substrat.

5.9 Partielle Entnetzung im Kanal

Innerhalb dieses Abschnittes werden unsere dreidimensionalen numerischen Simulationen zur hydrodynamischen Entnetzung eines Substrates auf das Wachstum innerhalb eines Kanals ausgeweitet. Schon durch die Untersuchungen am zweidimensionalen System konnte nachgewiesen werden, dass sich die Entnetzung für niedrige Reynolds-Zahlen wie ein diffusiv getriebener Prozess verhält. Diese Analogie lässt vermuten, dass sich zumindest im hochviskosen Grenzfall dünner Filme Entnetzungsstrukturen ausbilden, wie sie auch in rein diffusiven Prozessen vorkommen. Das typische Beispiel eines solchen Prozesses ist das Kristallwachstum aus einer unterkühlten Schmelze.

Für einen direkten Vergleich eignen sich besonders das diffusive Wachstum eines Kristalles in einem Kanal, und die entsprechende Geometrie der partiellen Entnetzung. In Abb. (5.12) wird die Geometrie der beiden Fälle verdeutlicht. Im Gegensatz zum Modell eines zweidimensionalen diffusiven Kristallwachstums [23, 65] handelt es sich bei der partiellen Entnetzung jedoch um eine wirklich dreidimensionale Geometrie. Die Analogie wird in Aufsicht auf das Substrat deutlich. Der aus der Schmelze erstarrte fingerförmige Kristall entspricht im Bild der Entnetzung dem „trockenen“ Substrat. Analog entspricht der vom dicken Flüssigkeitsfilm bedeckte Bereich der unterkühlten Schmelze. Wie schon in den vorhergehenden Simulationen ist das als trocken bezeichnete Substrat nicht wirklich in direktem Kontakt zum Gas, sondern es ist durch einen sehr dünnen (atomaren) Flüssigkeitsfilm mit fester Gleichgewichtsdicke bedeckt. Während daher im Kristallwachstum die Frontbewegung in x -Richtung mit einer Vergrößerung des Kristallfingers verbunden ist, entspricht sie im Bild der Entnetzung einem Zurückziehen des dicken Flüssigkeitsfilms, und damit einer Ausweitung des fingerförmigen, trockenen Substratbereiches.

Am oberen Ende des Kanals (dunkelgrauer Streifen) wird beim Kristallwachstum eine Schmelze mit vorgegebener Unterkühlung angenommen. Analog wird bei der Entnetzung des Substrates am oberen Ende ein Flüssigkeitsfilm „verringertes“ Dicke angenommen, der sich bei der Entnetzung in einen trockenen und in einen nassen Substratbereich aufteilt. Die Gleichgewichtsdicken des „trockenen“ und des „nassen“ Flüssigkeitsfilms werden durch eine Maxwell-Konstruktion an das effektive Wechselwirkungspotential des Substrates bestimmt.

Die unterkühlte Schmelze der diffusiven Beschreibung entspricht im Bild der Entnetzung dem Substratbereich, der mit dem dickeren Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. In dieser Analogie

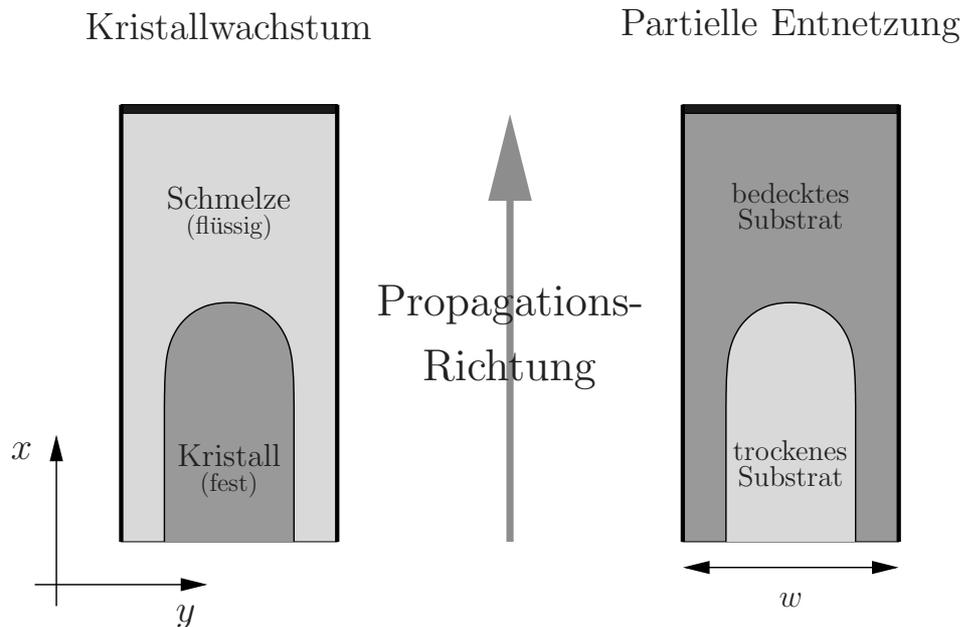


Abbildung 5.12: Analogie zwischen zweidimensionalem diffusiven Kristallwachstum und der dreidimensionalen partiellen Entnetzung eines Substrates innerhalb eines Kanales der Breite w . Dabei wird die eigentlich dreidimensionale partielle Entnetzung in einer Aufsicht auf das Substrat dargestellt.

entsprechen die Variationen im Höhenprofil h des dicken Films den Variationen im Temperaturfeld der Schmelze. Analog zur Temperatur des festen Kristalles ist bei der Entnetzung die Dicke des dünnen Flüssigkeitsfilms nahezu konstant.

Unterhalb einer kritischen Kanalbreite w_0 , die von der Unterkühlung Δ der Schmelze und der diffusiven Kapillaritätslänge \hat{d}_0 abhängt, ist bei einer rein diffusiven Dynamik kein stationäres Wachstum im Kanal möglich (vgl. [65–67]). Dieses Verhalten ist aus der Anschauung recht gut zu verstehen: Beim freien Wachstum ohne begrenzende Kanalwände ist ein stationäres Wachstum der Front notwendigerweise mit einer Frontinstabilität verknüpft. Ohne die Instabilität bildet sich eine glatte Front mit zeitlicher Abnahme der Frontgeschwindigkeit aus. Beim diffusiven Wachstum unterliegt die Front der sog. „Mullins-Sekerka-Instabilität“ [19] mit kritischer Wellenlänge

$$\lambda_{MS} = 2\pi\sqrt{\frac{l d_0}{2}}. \quad (5.88)$$

Hierbei bezeichnet l die Diffusionslänge und d_0 die Kapillaritätslänge der Entnetzung (vgl. Abschnitt 5.8 und Anhang B). Ist die Längenskala einer Störung der Grenzfläche kleiner als die Mullins-Sekerka-Wellenlänge λ_{MS} , so wird die Störung ausgedämpft. Nur wenn die Längenskala der Störung die kritische Wellenlänge überschreitet, kommt es zur Instabilität der bewegten Front. Geht man zurück zum Wachstum im Kanal, so ist durch die

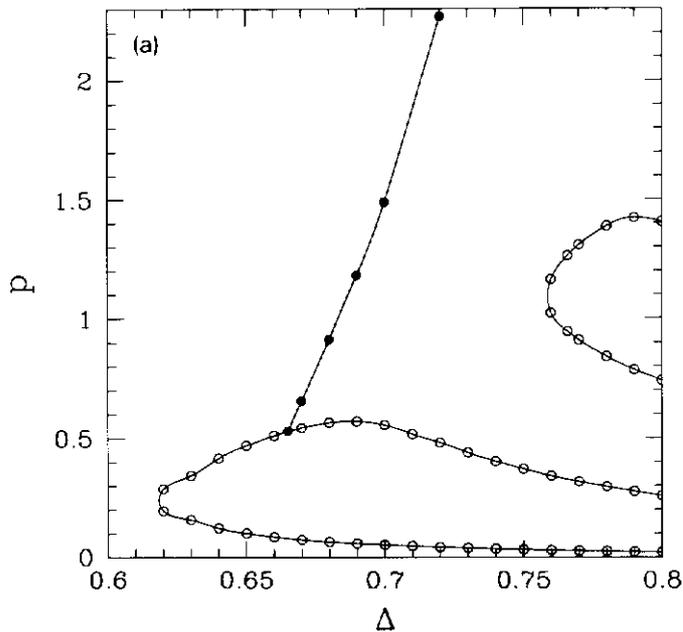


Abbildung 5.13:
 Selektions-Phasendiagramm möglicher stationärer Entnetzungsstrukturen im Kanal der Breite $W/\hat{d}_0 = 200$. Aufgetragen ist die dimensionslose Geschwindigkeit $P = \frac{vW_h}{2D}$ der Front gegen die Unterkühlung Δ der Flüssigkeit. Mit W_h wird hierbei die halbe, auf die Kapillaritätslänge \hat{d}_0 skalierte, Kanalbreite bezeichnet. Das dargestellte Diagramm stellt nur einen Schnitt des sehr komplexen dreidimensionalen Phasendiagrammes mit Lösungen $P(W_h, \Delta)$ für feste Kanalbreite W_h dar. Die Daten des Graphen stammen aus [67].

Kanalbreite w eine obere Grenze für die Wellenlänge einer Frontstörung gegeben. Passt die Mullins-Sekerka-Wellenlänge λ_{MS} nicht mehr vollständig ins Innere des Kanals, so wird jede Störung der Front ausgedämpft, und es kommt nicht länger zu einem stationären Wachstum. Es kann daher unterhalb einer kritischen Kanalbreite, die von der Unterkühlung Δ abhängt, nicht länger zu einem stationären Wachstum kommen.

Zusätzlich zu dieser Beschränkung kann gezeigt werden, dass es für symmetrische Lösungen unterhalb einer kritischen Unterkühlung $\Delta = 0.5$ für beliebige Kanalbreiten kein stationäres Wachstum geben kann [65, 66]. Für hinreichend große Kanalbreite führt jedoch die asymmetrische Doublon-Lösung auch für sehr geringe Unterkühlungen noch zu einem stationären Wachstum [66, 67].

Das zugehörige Selektions-Phasendiagramm wird für eine feste Kanalbreite in Abb. (5.13) dargestellt (vgl. [67]). Es wird deutlich sichtbar, dass unterhalb einer kritischen Unterkühlung Δ^* keine stationären Lösungen für ein symmetrisches Kanalwachstum existieren. Die Linie mit den gefüllten Kreisen stellt den Zweig der asymmetrischen Lösungen dar, der in einer Bifurkation vom Zweig der symmetrischen Lösungen (leere Kreise) abzweigt. Alle symmetrischen Lösungen unterhalb des asymmetrischen Zweiges sind thermodynamisch instabil, so dass es oberhalb einer kritischen Unterkühlung nur noch asymmetrische Lösungen gibt. Ebenso ist der untere Zweig der symmetrischen Lösungen instabil. Ein stationäres Wachstum von symmetrischen Strukturen ist daher nur in dem beschränkten Intervall von der kritischen minimalen Unterkühlung bis zur dargestellten Bifurkation möglich. Das Vorkommen symmetrischer Finger-Lösungen ist somit auf ein Unterkühlungsintervall

beschränkt.

Die numerischen Simulationen zur Strukturbildung bei der partiellen Entnetzung stellen sich im Gegensatz zum rein diffusiv kontrolliertem Wachstum als ausgesprochen schwierig heraus. Durch die natürliche Form des effektiven Wechselwirkungspotentials zwischen Substrat und Flüssigkeit sind nur sehr geringe treibende Kräfte bzw. Unterkühlungen Δ auf natürliche Weise zugänglich. Hohe treibende Kräfte bzw. „Unterkühlungen“ entsprechen hier einer Initialisierung des dicken Flüssigkeitsfilms innerhalb des Substrat-nahen Minimums, so dass eine energetische Minimierung nicht zur Entnetzung, sondern zur Ausbildung von Flüssigkeitstropfen auf dem Substrat führte. Geringe treibende Kräfte führen jedoch zu extrem kleinen Entnetzungsgeschwindigkeiten, bzw. zu extrem großen Längenskalen der sich entwickelnden Entnetzungsstrukturen.

Um auch die höheren Treibkräfte für die numerischen Simulationen zugänglich zu machen, verwenden wir den im letzten Abschnitt entwickelten Algorithmus zur Beschreibung einer erweiterten Metastabilität der Filmphasen. Dadurch können innerhalb der Simulationen dimensionslose treibende Kräfte bis hin zur „Einheitsunterkühlung“ erreicht werden.

Die Hauptschwierigkeit in der numerischen Behandlung der partiellen Entnetzung besteht jedoch darin, dass es sich bei der partiellen Entnetzung um ein physikalisches Problem mit vielen verschiedenen Längenskalen von stark unterschiedlicher Größenordnung handelt. Die wesentlichen physikalischen und numerischen Längenskalen werden in Abb. (5.14) dargestellt.

Die Kapillaritätswlänge d_0 ist im Wesentlichen eine rechnerische Größe, die innerhalb einer Simulation die Gitterdiskretisierung Δx auch unterschreiten darf. Die Breite d_s der Grenzflächen zwischen Gas und Flüssigkeit sollte jedoch deutlich größer als die Diskretisierung Δx sein, um ein sauberes Grenzflächenprofil mit guter Flüssigkeits-Erhaltung zu garantieren. Andererseits muss sie jedoch klein gegen die Breite der Front d_{int} zwischen den beiden verschiedenen Filmdicken sein, um eine saubere Darstellung des Phasenüberganges zwischen der dicken und der dünnen Filmphase zu garantieren. Bei der Beschreibung des diffusiven Wachstum wird diese Front als scharfe Grenze behandelt. Die im Vergleich dazu makroskopischen Längenskalen müssen sich daher noch einmal deutlich von der Skala der Frontbreite d_{int} unterscheiden. Dazu werden die Diffusionslänge l , die Spitzen-Krümmung R_{tip} der Entnetzungsfront und die Mullins-Sekerka-Instabilitätswlänge λ_{MS} gezählt. Die nach oben begrenzende Längenskala ist die Breite W des Kanals. In einer numerischen Simulation zum Kanalwachstum wird sie nur noch durch die Länge des Kanals übertroffen.

Simulationen zur partiellen Entnetzung zeichnen sich somit durch fünf verschiedene, stark unterschiedliche Längenskalen aus. Numerisch ist eine vollständige Trennung aller Längenskalen durch die Beschränkung der Rechenleistung nur unvollständig möglich.

Ein weiterer Punkt, der zur Vergrößerung des numerischen Aufwands führt liegt in der Tatsache, dass es sich statt wie im diffusiv kontrollierten Wachstum bei der partiellen Entnetzung um eine voll dreidimensionale Simulation handelt. Glücklicherweise kann jedoch

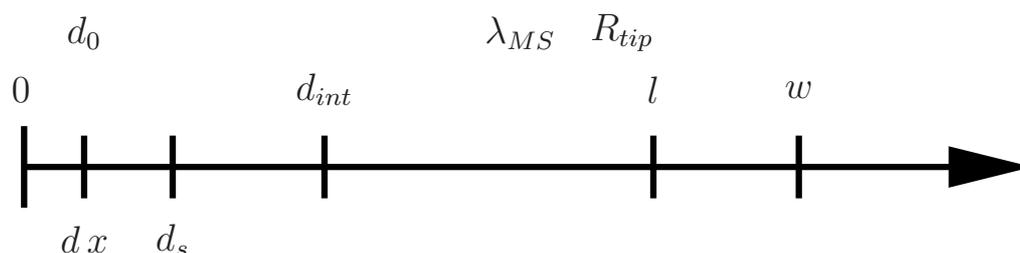


Abbildung 5.14: Darstellung der physikalischen und numerischen Längenskalen, die in eine Beschreibung der partiellen Entnetzung eingehen. Dabei wird mit d_0 die in Analogie zum diffusiven Wachstum definiert Kapillaritätswachstum, mit Δx die Gitterdiskretisierung, mit d_s die Breite der Grenzflächen zwischen Gas und Flüssigkeit und mit d_{int} die Breite der Front zwischen den beiden verschiedenen Filmdicken bezeichnet. Im Vergleich dazu große Skalen sind die Diffusionslänge l , die Spitzen-Krümmung R_{tip} der Entnetzungsfront und die Mullins-Sekerka-Instabilitätslänge λ_{MS} . Die Breite W des Kanals stellt eine obere Grenze der Längenskalen dar. Oberhalb des Pfeils sind die physikalischen, unterhalb die numerischen Längenskalen dargestellt. Innerhalb einer numerischen Simulation ist eine vollständige Separation aller Längenskalen nur durch extrem große Diskretisierungen möglich.

bei einer Vergrößerung der Längenskalen tangential zum Substrat die z -Richtung normal zum Substrat weitgehend unverändert gelassen werden, was die Skalierung des numerischen Mehr-Aufwands deutlich verringert.

5.9.1 Stationäres Wachstum im Kanal

Im folgenden werden die Simulationen zur stationären Entnetzung im Kanal vorgestellt. Wie schon innerhalb der zweidimensionalen Simulationen verwenden wir für die Beschreibung von Flüssigkeit und Gas dieselbe Dichte und Viskosität. Dadurch wird die Komplexität der Beschreibung deutlich verringert. Die Vereinfachung sollte jedoch prinzipiell nichts am qualitativen Verhalten der physikalisch dargestellten Phänomene verändern.

Analog zum rein diffusiven Wachstumsverhalten konnten in den Simulationen für geringe treibende Kräfte keine stationären Entnetzungsprozesse gefunden werden. Um die für das stationäre Wachstum notwendigen hohen treibenden Kräfte Δ zu erhalten, verwenden wir in der Beschreibung der dicken Filmphase den im vorletzten Abschnitt erläuterten Mechanismus zur künstlich erweiterten Metastabilität der Filmphasen (vgl. Abschnitt 5.7).

Die dargestellten Daten stammen aus einer Simulation zum Kanalwachstum mit relativ hoher treibender Kraft $\Delta = 0.85$. Die wesentlichen numerischen Parameter können aus Tabelle (5.1) entnommen werden. Statt des vollen Kanals verwenden wir einen Kanal halber Breite w_h mit reibungsfreien Wänden und Spiegelrandbedingungen. Durch die Randbedingung und die Initialisierung können zunächst nur die symmetrischen Fingerlösungen numerisch erfasst werden.

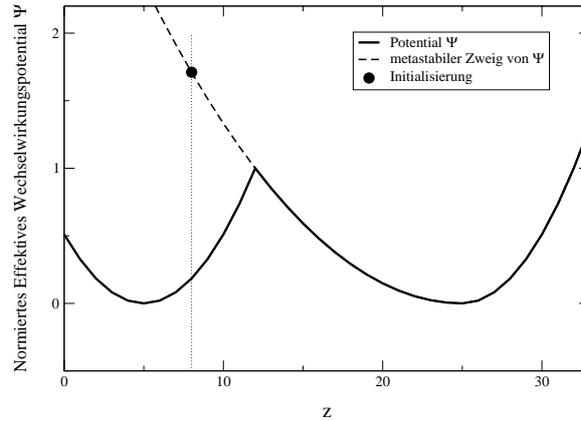


Abbildung 5.15: Normierte Darstellung des verwendeten effektiven Wechselwirkungspotentials zwischen Substrat und Flüssigkeitsfilm. Das Potential wurde durch zwei Parabeln genähert, deren Minima bei $z_1 = 5$ und $z_2 = 25$ liegen. Der Parabelschnitt liegt bei $z = 12$. Der Punkt stellt die am Ende des Kanals angebrachte Filmdicke bei einer treibenden Kraft $\Delta = 0.85$ dar. In der Simulation wurde eine Amplitude $\Psi_0 = 20$ und ein Gitterparameter $\Delta x = 1$ verwendet.

Statt des im zweidimensionalen verwendeten sin-förmigen Potentials verwenden wir hierbei als Repräsentation des effektiven Wechselwirkungspotentials mit dem Substrat ein durch zwei Parabeln genähertes Doppelmuldenpotential. Die Geometrie des Potentials geht aus Abb. (5.15) hervor. Die Parabel um $z_2 = 25$ ist um das Minimum asymmetrisch fortgesetzt. Diese Anpassung führt zu einer verbesserten Anpassung der Gleichgewichtsdicken, die sonst durch die relativ grobe Diskretisierung mit Gitterparameter $\Delta x = 1$ leicht aus den theoretischen Minima verschoben werden. Innerhalb der Simulation zum numerischen Wachstum im Kanal liegt das Potentialminimum des dicken Films bei $z = 25$ jederzeit oberhalb des Zentrums der Grenzschicht.

Abb. (5.16) stellt eine Übersichtsansicht des sich einstellenden Höhenprofils des Flüssigkeitsfilms im stationären Wachstum dar. Dieses Profil entspricht der Grenzschicht zwischen dem Gas und der Flüssigkeit in der bei der Simulation verwendeten numerischen Box. Die dargestellten Längenskalen beziehen sich auf die Gitterdiskretisierung. Im Vergleich zu Abb. (5.12) wird der fingerförmige Bereich des Substrates sichtbar, der nur mit einem sehr dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Dieser fingerförmige Bereich propagiert mit konstanter Geschwindigkeit in positive x -Richtung. Durch die Entnetzung teilt sich der bei $x = 270$ mit „Unterkühlung“ $\Delta = 0.85$ angebrachte Flüssigkeitsfilm in den fingerförmigen

Δ	w_h	ρ	γ	η	Ψ_0	N_x	N_y	N_z	Δx
0.85	100	1.0	5.0	30.0	20.0	270	100	33	1.0

Tabelle 5.1: Numerische Parameter der dargestellten numerischen Rechnung zur partiellen Entnetzung im Kanal. Die parabolische Darstellung des Potentials geht aus Abb. (5.15) hervor.

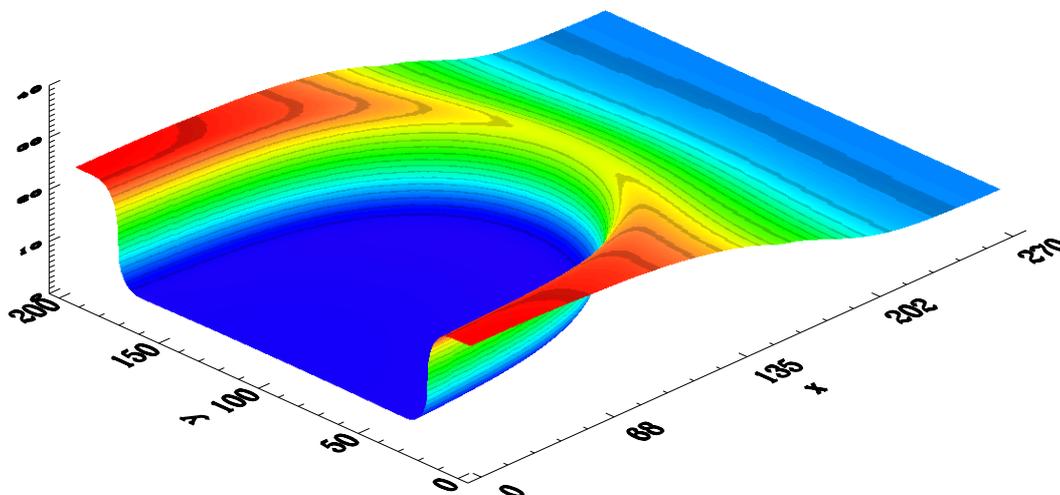


Abbildung 5.16: Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms bzw. Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit. Die Simulation wurde in einem Kanal mit halber Kanalbreite $w_h = 100$, Länge $L = 270$ und Höhe $H = 33$ durchgeführt ($\Delta x = 1, \Delta t = 0.85, d_0 \approx 1$).

dünnen Film und den dicken Film auf. Das bei der Flüssigkeitsumverteilung auftretende Geschwindigkeitsprofil wird in Abb. (5.17) und Abb. (5.18) dargestellt. Aus Abb. (5.17) erkennt man deutlich den schon bei den zweidimensionalen Entnetzungssimulationen vorhandenen großen Geschwindigkeitswirbel, durch den der Flüssigkeitstransport hauptsächlich stattfindet. Die Aufsicht (Abb. (5.18)) auf den Kanal zeigt jedoch auch einen deutlichen Seitwärtstransport der Flüssigkeit. Man beachte hier, dass es sich bei der Darstellung des Geschwindigkeitsfeldes nicht um das Geschwindigkeitsfeld im mit der Front mitbewegten System, sondern um das Ruhesystem handelt. Im mit der Front mitbewegten System verschwinden die normal zu den Grenzflächen stehenden Geschwindigkeitskomponenten. Es findet somit keine weitere Verformung, sondern nur eine Umströmung des stationären Profils statt. Abb. (5.19) stellt das zu Abb. (5.18) gehörende Druckfeld des entnetzenden Films dar.

In der Analogie zum diffusiven Wachstum entspricht das Höhenprofil des dicken Flüssigkeitsfilms dem Temperaturfeld im Inneren der Schmelze. Bei relativ breiten Kanälen beobachtet man mit zunehmendem Abstand von der Spitze des fingerförmigen Bereiches einen Abfall des Temperaturfeldes auf der Längenskala der Diffusionslänge. Mit einer ähnlichen Strukturierung des Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms rechnet man auch bei der partiellen Entnetzung. In Abb. (5.20) wird eine Aufsicht auf das Höhenprofil des Flüssigkeitsfilms an der Spitze des entnetzenden Fingers dargestellt. Die grauen Linien entsprechen den Höhenlinien des Flüssigkeitsfilms. Der direkt am Rand des Fingers verlaufende Übergang zwischen dunklem und hellerem Bereich entspricht dem Frontprofil zwischen dünnem und dickem Film. Innerhalb des dünnen, fingerförmigen Bereiches finden keine Variationen des

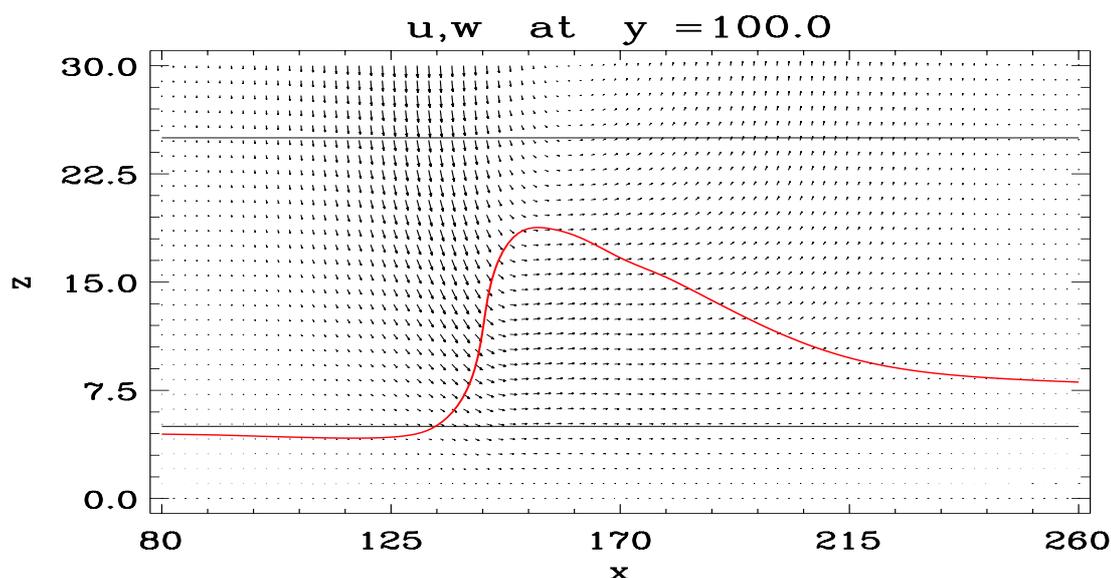


Abbildung 5.17: Ausschnitt aus dem Geschwindigkeitsfeld zu Abb. (5.16). Die Abbildung stellt einen Schnitt des Feldes in der Mitte des fingerförmigen Bereiches dar. Man beachte, dass die Achsenskalierung sich stark unterscheidet. Die horizontalen Linien stellen die Gleichgewichtshöhen h_- und h_0 dar.

Höhenfeldes mehr statt. Im Gegensatz dazu wird die erwartete Strukturierung im Höhenprofil des dicken Films deutlich sichtbar. Das Höhenfeld zeigt auch noch in einem Abstand von der Spitze eine deutliche Beeinflussung durch die Spitze des Fingers.

Numerische Simulationen mit deutlich schmaleren Kanälen als dem in der dargestellten Simulation verwendeten zeigen im Gegensatz dazu schon in sehr kurzem Abstand zur Spitze des entnetzenden Fingers eine vollständige Anpassung an die Kanalwände, d.h. Höhenunterschiede werden durch Strömungen normal zur Wand schnell ausgeglichen. Dadurch stellt sich dicht vor der Spitze schon ein Höhenprofil mit völlig geraden, normal zur Kanalwand verlaufenden Höhenlinien ein. Im sehr schmalen Kanal verhält sich der Finger daher schon kurz vor der Spitze des Fingers wie ein „quasi“-eindimensionales entnetzendes System.

Aus dem Höhenprofil Abb. (5.20) kann auch gesehen werden, dass die Filmdicke des „nasen“ Bereiches direkt an der Spitze nicht ihre statische Gleichgewichtsdicke h_0 erreicht, sondern nur etwa 70% der Gleichgewichtsdicke. D.h. die durch das Filmprofil erreichte Höhe ist stark durch die Dynamik und den limitierten Nachtransport von Flüssigkeit eingeschränkt. Diese Tatsache wird auch sehr gut aus dem Höhenprofilsschnitt längs des Kanals in Abb. (5.17) deutlich.

Ergänzend zu den schon gegebenen Darstellungen des Geschwindigkeitsfeldes wird in Abb. (5.21) noch ein Querschnitt durch den Kanal im weit hinter der Spitze des entnetz-

Abbildung 5.18: Unskalierte Darstellung des Geschwindigkeitsfeldes zu Abb. (5.16). Die Abbildung stellt eine Aufsicht auf den fingerförmigen trockenen Bereich dar. Der Schnitt befindet sich auf der Höhe $z = 7.0$.

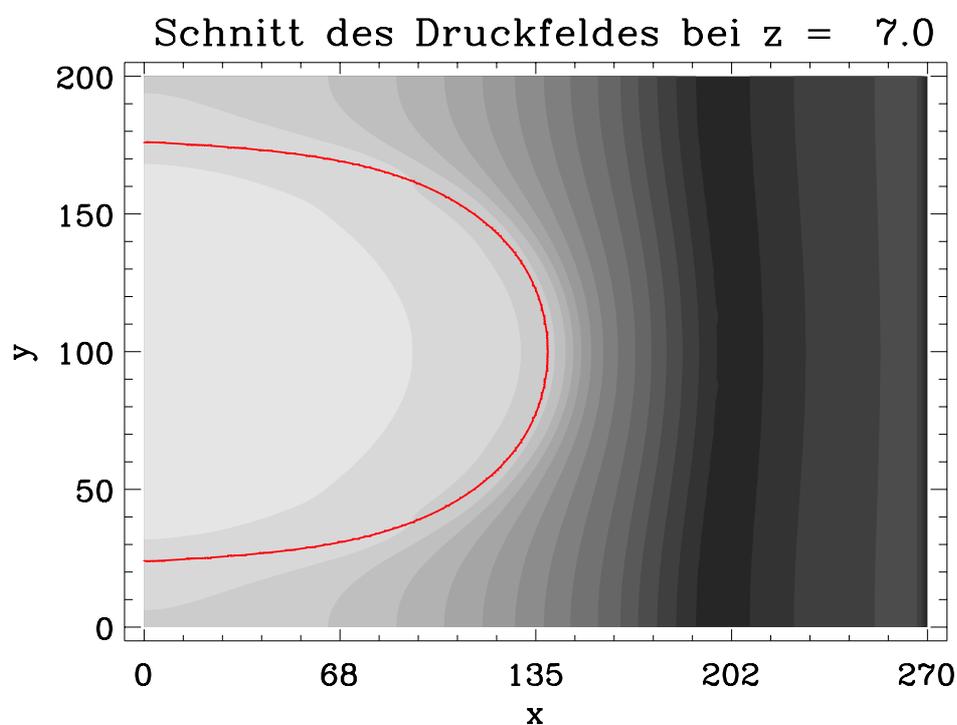
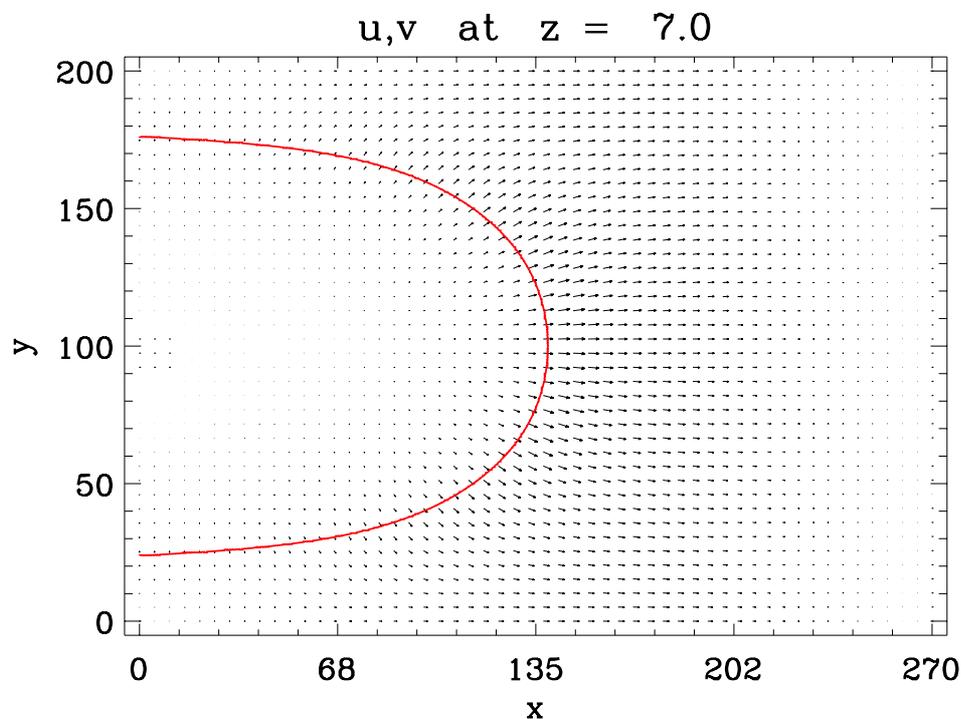


Abbildung 5.19: Unskalierte Darstellung der zugehörigen Druckverteilung zu Abb. (5.18). Der Druck nimmt von Hell nach Dunkel ab.

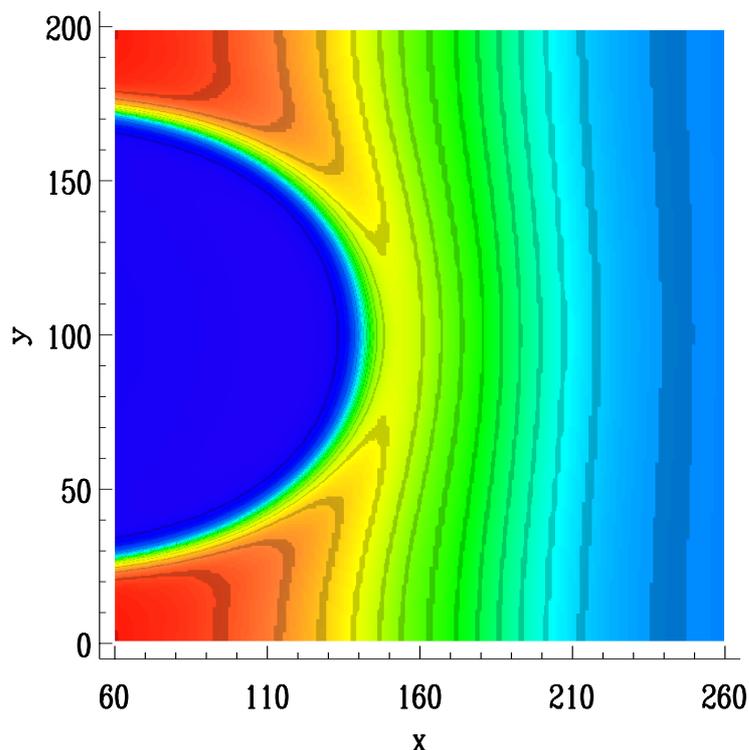


Abbildung 5.20:
 Aufsicht auf die
 Spitze des entnet-
 zenden Fingers. Die
 Abbildung stellt eine
 Grauwert-Kodierung
 des Höhenprofils des
 Flüssigkeitsfilms dar
 (vgl. Abb. (5.16)).

den Fingers liegenden Bereich gegeben. In diesem nahezu statisch zu betrachtenden Bereich sind alle wesentlichen Umverteilungen der Flüssigkeit abgeschlossen. Dementsprechend bildet sich zwischen dünnem und dickem Flüssigkeitsfilm das statische Gleichgewichtsprofil mit der vollen Gleichgewichtshöhe h_0 aus. Bei den aus der Abbildung hervorgehenden Geschwindigkeitswirbeln innerhalb des Frontprofils handelt es sich um sog. parasitäre Strömungen. Sie sind eine Folge des ausgeschmierten Grenzflächen bzw. der Beschreibung der Grenzflächenkräfte in einem „continuum surface force“-Modell (vgl. Abschnitt 3.2.1). Prinzipiell lassen sich diese Kräfte innerhalb eines Phasenfeldmodells auf Kosten einer breiteren Grenzfläche auch vollständig entfernen [68]. Verglichen mit den bei der Entnetzung vorkommenden Geschwindigkeitsskalen erreichen die Parasitärströmungen hier nur Größenordnungen von wenigen Prozent.

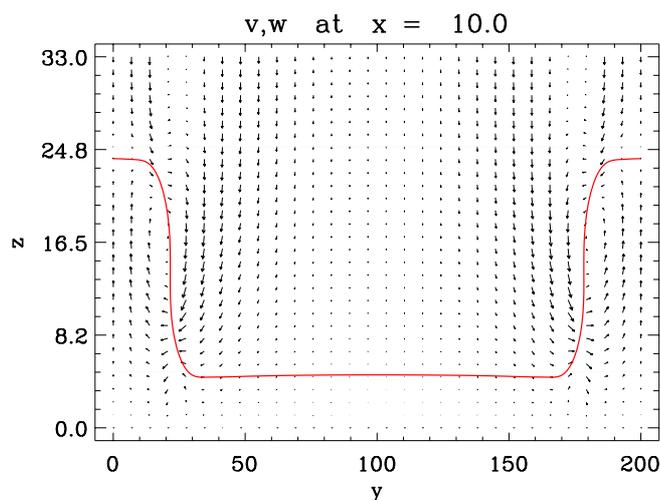


Abbildung 5.21:
Schnitt durch das Geschwindigkeitsfeld im Ende der fingerförmigen Entnetzungsstruktur.

Stationarität der Lösung

Im letzten Abschnitt wurde darauf eingegangen, dass es sich bei der partiellen Entnetzung um ein System mit vielen verschiedenen Längenskalen unterschiedlicher Größe handelt. Dementsprechend handelt es sich bei der vorgestellten Simulation um eine Diskretisierung mit über 10^6 Gitterpunkten für jede der beteiligten Feldgrößen. Wegen der daraus resultierenden ausgesprochen langen Simulationszeiten ist es daher kaum möglich, die Stationarität des Entnetzungsprofils durch beliebig lange Simulationen nachzuweisen.

Im nicht-stationären Fall der Entnetzung kommt es zu einer stetigen Verbreiterung des Fingers, verbunden mit einer stetigen Abnahme der Frontgeschwindigkeit. Analog zur der in einer rein diffusiven Beschreibung beobachtbaren kontinuierlichen Vergrößerung der Diffusionslänge kommt es innerhalb der Entnetzung zu einer stetigen Verbreiterung der Längenskala, auf der das Höhenprofil auf die vorgegebene Initialisierung abfällt. Dies entspricht einer Vergrößerung der so definierten „Diffusionslänge“ der Entnetzung. Durch die Verbreiterung des Fingers kommt es zu einem Kontakt des dünnen Films mit der Wand und der anschließenden Ausbildung einer ebenen Entnetzungsfront. Die ebene Front führt im weiteren Verlauf zu einer „quasi“-eindimensionalen Entnetzung mit diffusivem Verhalten, d.h. einer Abnahme der Frontgeschwindigkeit mit $v \sim t^{-\frac{1}{2}}$. Die Simulationen zu dünnen Kanälen mit verringerter treibender Kraft Δ zeigen deutlich dieses Verhalten (vgl. Abb. (5.22) b)). In den numerischen Simulationen konnten dabei sowohl der Kontakt der Front mit der Wand als auch eine Glättung der Entnetzungsfront beobachtet werden.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten zeigt die numerische Simulation des dargestellten entnetzenden Fingers jedoch ein Verhalten, das auf ein stationäres Wachstum der gefundenen Entnetzungslösung hindeutet. Instabile Fingerlösungen sind typischerweise entweder mit einem Anstauung von Flüssigkeit und einer kontinuierlichen Abbremsung der Finger-

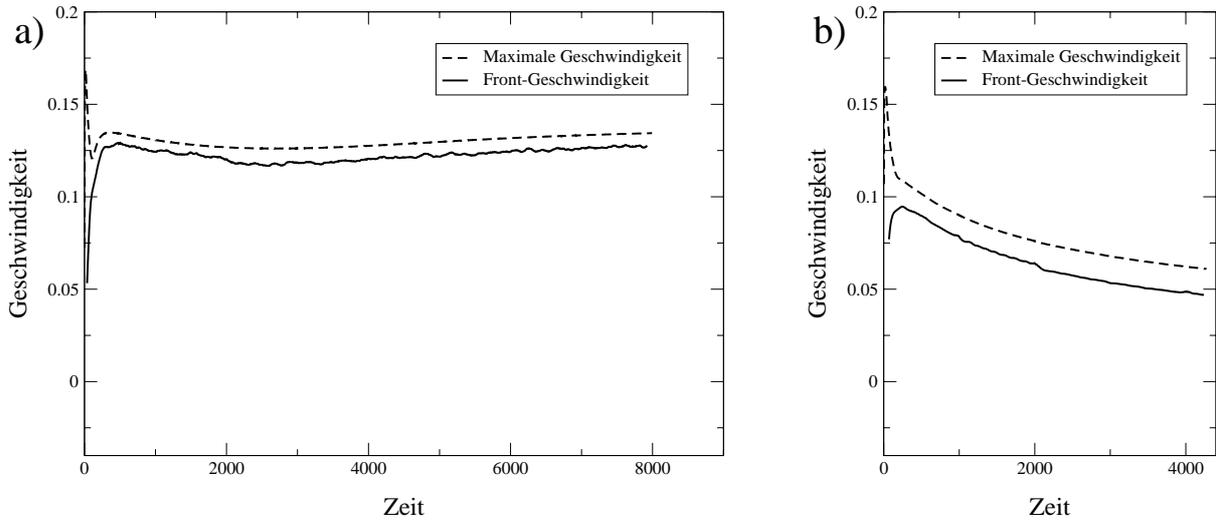


Abbildung 5.22: a) Zeitliche Relaxation der Frontgeschwindigkeit des entnetzenden Fingers aus Abb. (5.16) gegen eine stationäre Entnetzungsgeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie stellt den Absolutwert der maximal vorkommenden Geschwindigkeits-Komponente in Entnetzungsrichtung dar. Die Geschwindigkeiten relaxiert exponentiell gegen die Grenzgeschwindigkeiten $v_{max} = 0.137$ und $v_{tip} = 0.127$. Die Zeitskala der Relaxation ist von der Größenordnung $\tau_{rel} \approx 3000$. Simulationsparameter und Ergebnisse können Tabelle (5.1) und Tabelle (5.2) entnommen werden. In b) sind zum Vergleich die entsprechenden Geschwindigkeiten einer nicht stationären ebenen Front in einem sehr schmalen Kanal dargestellt.

struktur bzw. einer Verbreiterung des Fingers oder einer extremen Abflachung mit einem anschließenden Splitting der Fingerspitze verbunden [65]. Die zeitliche Darstellung der Entnetzungsgeschwindigkeit Abb. (5.22) a) zeigt statt des deutlichen Abfalls einer instationären Lösung (Abb. (5.22) b)) die Relaxation der Frontgeschwindigkeit gegen einen stationären Wert. Die gestrichelte Linie stellt den Absolutwert der maximal vorkommenden Geschwindigkeits-Komponente in Entnetzungsrichtung dar. Sie kann als eine Art Skala für die Größenordnung der auftretenden Geschwindigkeiten verstanden werden. Auch hier ist kein Abfall der Geschwindigkeitsskala sichtbar. Es muss jedoch beachtet werden, dass auf Grund des extrem großen Diskretisierungsgitters bisher nur eine Propagation des Entnetzungsfingers um etwa 10 halbe Kanalweiten w_h beobachtet werden konnte (vgl. Abb. (5.23)). Dementsprechend ist noch keine vollständig stationäre Lösung der Entnetzung zu erwarten.

Tatsächlich geht aus dem Geschwindigkeitsdiagramm sogar eine (zeitlich abnehmende) leichte Beschleunigung des Fingers hervor, die zu einer exponentiellen Relaxation gegen eine feste Grenzgeschwindigkeit führt. Wegen der zusätzlich vorhandenen ausgesprochen guten zeitlichen Form-Stabilität des Entnetzungsfingers und der recht guten Erhaltung der einströmenden und ausströmenden Flüssigkeit gehen wir daher von einem prinzipiell stationären Wachstum des entnetzenden Fingers aus.

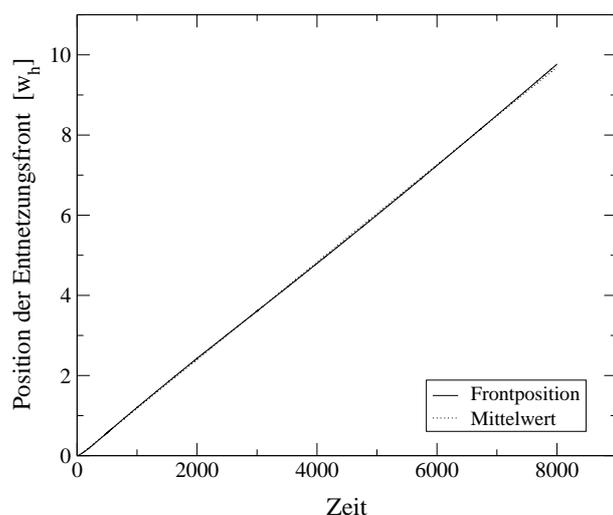


Abbildung 5.23:
Darstellung der auf die halbe Kanalbreite skalierten Frontposition des entnetzenden Fingers aus Abb. (5.16).

Die noch vorhandenen Variationen in der Geschwindigkeit und der „Diffusionslänge“ des Höhenprofils schreiben wir zeitlich sehr langsamen Oszillationen um das „Idealprofil“ des entnetzenden Fingers zu: Liegt ein vollständig stationärer Entnetzungsfinger vor, so ist bei vorgegebener Entnetzungsgeschwindigkeit v_{tip} , Kanalbreite w und treibender Kraft Δ die Form des Entnetzungsprofils eindeutig bestimmt. Durch diese Form ist auch das Gesamtvolumen der Flüssigkeit im Spitzenbereich des Fingers eindeutig festgelegt. Weicht eine der Größen leicht vom „Idealwert“ ab, so kommt es zu zeitlich sehr langsamen Anpassungen bzw. langwelligen gedämpften Oszillationen um die „Idealwerte“.

Wegen des sehr großen Diskretisierungsgitters und den daraus folgenden sehr langen Berechnungszeiten erreichen wir keine vollständige Relaxierung ins Gleichgewicht. Da es bei der beschriebenen Simulation jedoch weder zu einer dramatischen Geschwindigkeitsveränderung noch zu einer extremen Abflachung der Fingerspitze mit einer möglichen Instabilität gegenüber einem Splitting der Spitze kommt [65], gehen wir von einem stationären Wachstum des Entnetzungsingers aus.

Einordnung ins Phasendiagramm

Das wohl wichtigste Ergebnisse der numerischen Simulation bestehen abgesehen von der Existenz der stationären Lösung in der Messung der sich einstellenden stationären Entnet-

w_h	Δ	d_0	l	v_{tip}	D_{eff}	R_{tip}	η	Re	Δx	N_x	N_y	N_z
100	0.85	1.20/0.79	22.8	0.13	1.32	54.7	30.0	0.08	1	270	100	33

Tabelle 5.2: Numerische Ergebnisse des stationären Wachstums im Kanal. Bei der Kapillaritätslänge ist zunächst die analytische Näherung und dann der experimentell bestimmte Wert angegeben (vgl. Abschnitt 5.8). Weitere Simulationsparameter können Tabelle (5.1) und Abb. (5.15) entnommen werden.

zungsgeschwindigkeit. Diese und weitere aus der Simulation gewonnene Daten gehen aus Tabelle (5.2) hervor.

In einem vollständigen Vergleich der hydrodynamisch kontrollierten Entnetzung mit dem diffusiv kontrollierten Kanalwachstum ist man an einer Einordnung der aus der Simulation gewonnenen Parameter in das auf \hat{d}_0 , W_h und D skalierte Phasendiagramm Abb. (5.13) des rein diffusiven Frontwachstums interessiert.

Im Gegensatz zu den diffusiven Beschreibungen gehen jedoch die effektive Kapillaritätslänge der Entnetzungsfront d_0 und die Diffusionskonstante D_{eff} nicht länger als frei wählbarer Parameter in die Gleichungen ein. So ist z.B. die Kapillaritätslänge von der sich einstellenden Form des Frontprofils abhängig. Sie hängt damit von der Oberflächenspannung und der genauen Form und Stärke des effektiven Grenzflächenpotentials ab. Daher besteht eine wesentliche Schwierigkeit in der Skalierung darin, dass die Parameter d_0 und D_{eff} nur sehr ungenau bestimmt werden können. Das Phasendiagramm des diffusiven Kanalwachstums ist jedoch leider sehr sensitiv von der skalierten halben Kanalbreite $W_h = \frac{w_h}{d_0}$ abhängig.

Tabelle (5.2) enthält Abschätzungen der statische Kapillaritätslänge d_0 aus den in Abschnitt 5.8 entwickelten Verfahren. Beide Abschätzungen führen mit $W_h = 83$ bzw. $W_h = 127$ zu skalierten Kanalbreiten, in denen bei einer treibenden Kraft von $\Delta = 0.85$ die symmetrischen Finger-Lösungen instabil sein sollten. Stattdessen sollte es zur Ausbildung von asymmetrischen Finger-Lösungen im Kanal kommen.

In der von uns durchgeführten Simulation wird jedoch nur der halbe Kanal mit spiegelnden Randbedingungen verwendet. Diese Einschränkung verbietet das Auftreten asymmetrischer Fingerlösungen und verursacht durch die explizit aufgezwungene Symmetrie eine zusätzliche Stabilisierung, und damit eine Verlängerung des Stabilitätsintervalls der symmetrischen Lösungen. Unsere Ergebnisse stehen somit prinzipiell in Übereinstimmung mit den diffusiven Vorhersagen für das Stabilitätsverhalten der partiellen Entnetzung.

Zusätzlich dazu setzen beide Abschätzungen für die Kapillaritätslänge d_0 ein sauberes Frontprofil zwischen dickem und dünnem Film voraus. Die Simulation zeigt hingegen, dass in der stationären Entnetzung an der Spitze des entnetzenden Fingers die Gleichgewichtshöhe h_0 nur zu etwa 70% erreicht wird. Die während der Simulation wirksame „dynamische Kapillaritätslänge“ kann sich daher durchaus deutlich von der „statischen“ Kapillaritätslänge unterscheiden. Führt eine Skalierung der halben Kanalbreite w_h mit der dynamischen Kapillaritätslänge auf skalierte Kanalbreiten W_h , die deutlich unterhalb der oben gewonnenen Abschätzungen liegen, so ist auch bei $\Delta = 0.85$ mit stabilen symmetrischen Entnetzungsstrukturen zu rechnen.

Die hydrodynamisch kontrollierte partielle Entnetzung im Kanal zeigt zusammenfassend folgendes Verhalten: Einerseits konnte für schmale Kanalbreiten und reduzierte Treibkräfte keine Ausbildung von stationären Entnetzungsstrukturen gefunden werden. Andererseits wurde für große Kanalbreiten und große Treibkräfte die Ausbildung von symmetrischen,

fingerförmigen Entnetzungsstrukturen mit stationärer Entnetzungsgeschwindigkeit beobachtet.

Im Vergleich zur rein diffusiv kontrollierten Dynamik zeigt sich hierbei eine prinzipielle Übereinstimmung des Wachstumsverhaltens und der Stabilität der gefundenen Lösungen.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der numerischen Simulationen zur dreidimensionalen partiellen Entnetzung im Kanal dargestellt. Eine numerische Umsetzung der Problemstellung stellt sich als sehr schwierig heraus, da in eine exakte Beschreibung eine Vielzahl von physikalische Längenskalen eingehen. Um eine saubere Trennung der verschiedenen Längenskalen zu erreichen, mussten bei den Simulationen sehr große Diskretisierungsgitter gewählt werden.

Um die Simulation der dreidimensionalen partiellen Entnetzung mit vertretbarem numerischen Aufwand überhaupt zu ermöglichen, waren verschiedene Anpassungen der verwendeten Algorithmen notwendig. Zum Einen erfordert eine sinnvolle Simulation in vertretbaren Zeiträumen eine Erhöhung der verwendbaren treibenden Kräfte über die durch die Form des Wechselwirkungspotentials stark beschränkten Bereiche hinaus. Durch die künstlich erweiterte Metastabilität der Filmphasen ist es uns gelungen, den Bereich der numerisch zugänglichen Treibkräfte bis hin zur Einheits-Treibkraft bzw. „Einheitsunterkühlung“ zu steigern. Zum Anderen erfordert die Beschränkung der Ressourcen eine Minimierung der Grenzflächendicke bzgl. der Gitterdiskretisierung. Durch den zusätzlich entwickelten verbesserten Phasenfeldalgorithmus aus Abschnitt 3.4 konnten hier sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Zusätzlich zur Verkleinerung der Grenzschicht zeigt der verbesserte Algorithmus den weiteren Vorteil, dass eine wesentlich bessere Erhaltung des Grenzflächenprofils gewährleistet wird. Der ursprüngliche Algorithmus mit einem Cutoff in der Phasenfelddynamik zeigt bei der Verwendung von parabolischen Potentialnäherungen mit eventuell vorkommendem Potentialsprung eine deutliche Aufrauung der Grenzfläche durch die starken lokalen Unterschiede in den auf die Grenzschicht wirkenden Kraftfeldern. Diese Aufrauung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Grenzflächendarstellung, sondern daraus resultierend auch zu einer extremen Ausbremsung der numerischen Rechnung. Ein Großteil der Rechenleistung geht statt in die Entnetzungsdynamik nur noch in die Berechnung der aus den lokalen Grenzflächenstörungen hervorgehenden Kraftfelder und des selbstkonsistent angepassten Druckfeldes. Durch die Modifizierung und Verbesserung der Phasenfelddynamik konnten hier nicht nur die dargestellten Probleme nahezu vollständig unterdrückt werden, sondern die Modifizierung erlaubt eine deutliche Reduktion der relevanten rein numerischen Längenskalen, inklusive einer deutlichen Reduzierung der Gleichgewichtsdicke des „trockenen“ Flüssigkeitsfilms.

Die Simulationen wurden zunächst für eine feste dimensionslose treibende Kraft, bzw. Unter-
kühlung durchgeführt. Für geringe treibende Kräfte Δ konnte bei einer Variation der

Breite des Kanals wie erwartet kein stationäres Wachstum der Entnetzungsfront nachgewiesen werden. Die folgenden Simulationen wurden für deutlich erhöhte treibende Kräfte durchgeführt. Hierbei konnte der im letzten Abschnitt entwickelten Algorithmus zur Behandlung einer erweiterten Metastabilität der Filmphasen erfolgreich getestet und eingesetzt werden.

Unter Verwendung der so erhaltenen großen Treibkraft Δ ist es uns gelungen, innerhalb des Kanals die Existenz stationärer Entnetzungsstrukturen nachzuweisen. Dabei handelt es sich um ein symmetrische, fingerförmige Strukturen. Unterhalb einer kritischen Kanalbreite wurde wie zu erwarten auch bei hohen treibenden Kräften kein stationäres Wachstum mehr gefunden.

Durch die Untersuchungen konnte somit nachgewiesen werden, dass analog zum rein diffusiven Kristallwachstum abhängig von der Kanalbreite eine kritische Unterkühlungen Δ_w existiert, unterhalb der kein stationäres Wachstum der Entnetzungsfront mehr möglich ist. Analog existiert bei fester Unterkühlung Δ eine kritische Kanalbreite w_0 , unterhalb der es nicht länger zur Ausbildung von stationären Entnetzungsstrukturen kommt. Oberhalb dieser Kanalbreite w_0 konnte eine stationär wachsende Entnetzungsfront nachgewiesen werden. Durch diese Ergebnisse konnte von uns die prinzipielle Übereinstimmung der hydrodynamischen Entnetzung mit einem diffusiv kontrollierten Prozess im Bereich genügend kleiner Reynolds-Zahlen nachgewiesen werden.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines flexiblen und effizienten numerischen Verfahrens zur Berechnung von hydrodynamischen Vorgängen in Systemen mit freien Oberflächen und komplizierten Geometrien. Speziell sollte das Verfahren in der Lage sein, hydrodynamische Einflüsse beim Ablauf von Phasenumwandlungen zu erfassen, die durch Transport von Material und/oder Wärme in den verschiedenen miteinander in Kontakt stehenden Phasen ablaufen. Dies scheint aufgrund der bislang durchgeführten Vergleiche der Methode mit analytischen Resultaten und alternativen numerischen Verfahren gelungen zu sein.

Eine erste Anwendung des Verfahrens ist die Untersuchung von dynamischen Strukturbildungsvorgängen bei der Entnetzung einer partiell benetzten Oberfläche. Hierbei kommt es zu Fragestellungen, die einerseits die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstrieren, und andererseits von aktuellem physikalischen Interesse sind.

Das hier vorgestellte Verfahren ist eine projektive Phasenfeldmethode für Hydrodynamik mit frei beweglichen Grenzflächen. Phasenfeldmethoden sind numerische Realisierungen von Ginzburg-Landau-Ansätzen für die Freie Energie der beteiligten Phasen. Die Phasengrenzfläche ist (in drei Dimensionen) dabei keine scharfe Trennfläche, sondern zeigt ein ausgeschmiertes Stufen-Profil in Normalenrichtung, d.h. sie besitzt eine nicht verschwindende Dicke. Eine Stärke dieser Konzeption ist, dass der numerische Lösungsalgorithmus im Prinzip im ganzen Volumen homogen ablaufen kann, und eine Phasengrenzfläche somit keine echte Singularität darstellt. Dies erleichtert beispielsweise die Berechnung komplizierter Faltungsmuster, die bei Phasenumwandlungen häufig auftreten, enorm. Änderungen in der Topologie (z.B. bei der Koagulation zweier Tröpfchen) erfordern im Gegensatz zu sog. „sharp interface“-Modellen keine expliziten Eingriffe an inneren Randbedingungen.

Ein neuartiger Ansatz in der hier vorgestellten projektiven Methode ist die Möglichkeit, die Oberflächenspannung zwischen zwei sich berührenden Phasen frei einzustellen. Dies ist bei einer unmittelbaren Implementierung einer Ginzburg-Landau-Form für die Freie Energie eines Zwei-Phasensystems nicht möglich, ohne gleichzeitig mehrere Parameter des Ginzburg-Landau-Funktional, und damit z.B. auch die Dicke der Grenzfläche, zu verändern. Die freie Einstellbarkeit der Oberflächenspannung wird hier erreicht, indem der Differentialoperator (hier: Laplace-Operator) der Phasenfelddynamik nur in Normalenrichtung zur Phasengrenzfläche, aber nicht in tangentialer Richtung berücksichtigt wird. Solange die

auftretenden Längenskalen, wie insbesondere der Krümmungsradius der Grenzfläche, groß gegen den räumlichen Diskretisierungsparameter sind, verschwinden damit die Beiträge der Oberflächenspannung in tangentialer Richtung zur Phasengrenzfläche.

Aufgrund der räumlichen Diskretisierung bleiben bei endlichen Krümmungsradien der Oberfläche numerisch noch geringe Reste der tangentialen Komponente übrig. Diese Beiträge können praktisch jedoch entweder durch entsprechend hohe Ordnung der numerische Ableitungsbildung oder durch die Einführung eines Cutoff-Parameters unterdrückt werden. Für den hydrodynamischen Anteil der Dynamik, d.h. die Navier-Stokes Komponenten des Systems von Bewegungsgleichungen, wurde eine konventionelle „Marker-and-Cell“-Methode implementiert. Es war hier zunächst ausreichend, diese mit einem simplen Vorwärtsdifferenzenverfahren zu lösen, da die Nichtlinearitäten des Systems auch einer impliziten Methode enge Grenzen bezüglich der Schrittweite setzen.

Um das numerische Verfahren für dreidimensionale Simulationen bzw. sehr große Diskretisierungsgitter zu optimieren, wurde eine Modifikation des Phasenfeldmechanismus für sehr grobe Diskretisierungen analysiert. Die groben Diskretisierungen führen hier zu einer Brechung der Translationssymmetrie. Durch eine Randomisierung des Diskretisierungsgitters lässt sich diese Translationsinvarianz im Zeit-Mittel vollständig wiederherstellen. Hierzu wurde das Phasenfeld zur Berechnung der Phasenfelddynamik in jedem Zeitschritt auf ein zufällig verschobenes Gitter interpoliert. Hydrodynamik und Advektion finden jedoch weiterhin auf dem ursprünglichen, unverschobenen Gitter statt. Die Randomisierung des Gitters verhindert ein Festzurren des Phasenfeldes an bestimmten Gitterpositionen und erlaubt damit trotz grober Diskretisierung eine ungehemmte Advektion des Phasenfeldes bzw. eine freie Bewegung der Phasen-Grenzflächen. Zum Vergleich wurde hier ein alternatives „VoF“-Advektions-Schema nach Lafaurie [28] in zwei Dimensionen nachprogrammiert und ausgetestet. Dieses stellt sich jedoch als unvorteilhaft für die in unserem Modell enthaltene Phasenfelddynamik heraus, und bietet zudem keine wesentlichen Vorteile gegenüber dem in dieser Arbeit verwendeten Algorithmus.

Zur Verifizierung des numerischen Verfahrens wurden verschiedene Test-Rechnungen in zwei- und dreidimensionaler Geometrie durchgeführt, wie z.B. Kapillarwellenschwingungen einer freien Grenzfläche oder eines schwingenden Flüssigkeitstropfens. Der Vergleich mit analytischen Rechnungen zeigt, dass die Strömungsdynamik und die Dynamik der freien Grenzfläche durch das numerische Verfahren korrekt beschrieben wird. Schon bei im Vergleich zu beteiligten Längenskalen recht breiten Grenzschichten zeigt sich eine ausgezeichnete quantitative Übereinstimmung mit rein analytischen Ansätzen. (Inzwischen ist das Verfahren erfolgreich auch in anderen Anwendungen, z.B. zur Simulation eines Rieselfilms im Gegenstrom mit einem reaktiven Gas, eingesetzt worden. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Vergleiche mit diverser kommerzieller Software zeigen ebenfalls eine sehr gute quantitative Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren untereinander, sowie zu experimentell gewonnenen Vergleichsdaten). Eine ganze Reihe von dynamischen Skaleneigenschaften wurde identifiziert und verifiziert, etwa für Eigenschwingung und Dämpfung, Kapillaritäts- und Gravitationswellen, sowie Korrekturen durch endliche Behälterabmes-

sungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier teilweise auf eine zu ausführliche Darstellung der durchgeführten numerischen Tests verzichtet.

Das entwickelte Verfahren wurde nun zur Untersuchung der partiellen Benetzung einer festen Oberfläche durch eine Flüssigkeit eingesetzt. Partielle Benetzung bedeutet hier, dass sich durch den Kontakt der Oberfläche mit der Dampfphase im Gleichgewicht ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet. Reduziert man den Gasdruck über dem Film, so reißt der Flüssigkeitsfilm auf, und es bildet sich ein trockener Fleck, der sich auf Kosten des benetzten (nassen) Teils der Oberfläche ausdehnt. Die Ausdehnung des trockenen Bereichs führt an der Front zwischen nassem und trockenem Bereich zu verschiedenen Mustern im Film.

Zunächst wurde ein 1+1-dimensionales Modell für die Frontdynamik des Entnetzungsprozesses untersucht. Es behandelt eine eindimensionale Substrat-Oberfläche, auf der ein Film variierender Dicke aufgetragen ist. Der „nasse“ Bereich des Substrates entspricht einem dickeren Film, der „trockene“ Bereich einem (atomar) dünnen Film. Der Übergang zwischen beiden Bereichen stellt die Front dar. Bei plötzlicher Druckreduktion in der über dem Film befindlichen Gasphase, d.h. in einem Szenario das zur partiellen Entnetzung führt, beginnt die Front gegen den nassen Bereich des Substrates zu wandern. Dabei bildet sich eine wulstige Verdickung des nassen Films an der Front aus, wobei sich die auftretenden Strömungsvorgänge innerhalb der Flüssigkeit im Wesentlichen auf den „nassen“ Bereich des Substrates beschränken.

Für niedrige Reynolds-Zahlen konnte hierbei die Äquivalenz des Entnetzungs Vorganges zu einem rein diffusiv beschriebenen Wachstum der Entnetzungsfront nachgewiesen bzw. bestätigt werden.

Statt des Frontwulstes kommt es bei hinreichend großen Reynoldszahlen auf der Oberfläche des nassen Bereichs zur Ausbildung von Oberflächenwellen vor der Front. Der Algorithmus arbeitet hierbei auch im Bereich von Reynolds-Zahlen $> 10^3$ noch stabil. Als ein wesentliches Ergebnis konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Oberflächenwellen im Gegensatz zu Kapillarwellen typischerweise um „gravitationsartige“ Wellen handelt. Diese zunächst überraschende Beobachtung erklärt sich dadurch, dass das Wandpotential, welches zur Adsorption des Films führt, wie ein effektives Gravitationsfeld auf den Flüssigkeitsfilm wirkt. Man kann daher durch Beobachtung und Messung von Wellenlänge, Propagationsgeschwindigkeit und Filmdicke detaillierte Aussagen über das chemische Benetzungspotential in der Nähe der sog. „Prewetting-Linie“ gewinnen.

Für den dargestellten Entnetzungsprozess auf einer Oberfläche wurden schließlich dreidimensionale Rechnungen durchgeführt. Neben den Oberflächenwellen waren, wie sich aus Experimenten ergab, auch laterale Deformationen der Front zwischen trockenem und noch nassem Bereich zu erwarten. Im Rahmen der Näherung einer schleichenden Strömung im Film, d.h. für genügend niedrige Reynoldszahlen, war hier mit der Ausbildung von ähnlichen Entnetzungsstrukturen, wie sie auch aus dem Bereich diffusiver Strukturbildungsvorgänge bekannt waren, zu rechnen. Eine spezielle Schwierigkeit ist hierbei der erhebliche

Rechenzeitbedarf. Lässt man den Entnetzungsprozess in einem Kanal ablaufen, um definierte laterale (oder periodische) Randbedingungen zu erhalten, so müssen numerisch mindestens fünf verschiedene Längenskalen voneinander getrennt werden, um zu physikalisch relevanten Schlussfolgerungen zu kommen (Gitterparameter und Kapillaritätswlänge, Grenzflächendicke, Frontdicke, Kanalbreite, Diffusionslänge und Kanallänge). Dies erfordert eine Mindestgröße des Rechengitters von ca. 10^6 Punkten. Hinzu kommt noch ein entsprechender zeitlicher Aufwand, um etwa eine asymptotisch stationäre, stabile Frontstruktur zu identifizieren.

Aus rein diffusiven Modell-Rechnungen war bekannt, dass für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht $\Delta \gtrsim 0$ sehr große Skalendifferenzen der Längenskalen zu erwarten waren, und numerische Simulationen in diesem Parameterbereich daher sehr ungünstig sind. Die dimensionslose treibende Kraft Δ ist dabei so normiert, dass für $\Delta \geq 1$ zur Entnetzung kein langreichweitiger Flüssigkeitstransport notwendig ist. Was bei Kristallbildungsvorgängen zumindest modellhaft unproblematisch ist, zeigte sich hier als Problem. Für den Entnetzungsprozess in der Nähe der Prewetting-Linie ist experimentell die treibende Kraft praktisch auf Werte von $\Delta \lesssim 0.5$ beschränkt. Zur Umgehung dieser Beschränkung wurde das Modell modifiziert. Ein „Label-Feld“ wurde eingeführt, welches den Metastabilitätsbereich der schrumpfenden (nassen) Phase erheblich erweitert. Dadurch wird eine spontane Umwandlung (Nukleation) im homogenen Bereich der Phase unterdrückt. Nur an der Front zwischen den Filmphasen findet unverändert eine Phasenumwandlung statt. Der Label-Feld Algorithmus erlaubt damit, auch für das Entnetzungsmodell den numerisch günstigen Bereich großer Δ -Werte zu erreichen.

Mit Hilfe der erweiterten Metastabilität konnten nun einzelne Vorhersagen aus dem Bereich diffusiver Strukturbildung an unserem vollen dreidimensionalen hydrodynamischen Modell überprüft werden. Es konnte gezeigt werden, dass die (ebene) Entnetzungsfront einer „Mullins-Sekerka“-artigen Frontinstabilität mit kritischer Wellenlänge unterliegt. Wird eine Störung der Front durch die laterale Dimensionierung stabilisiert, so zeigt sich typischerweise eine oszillatorische Ausdämpfung der Störung durch kapillarwellenartige Frontschwingungen. Durch eine Skalenanalyse gelang hier eine Identifizierung der relevanten Beiträge zur Dämpfung der Schwingung.

In einer linearen Stabilitätsanalyse der freien Grenzschicht zwischen zwei Flüssigkeiten wurde das Stabilitätsverhalten für die Grenzfläche des unendlichen Halbraumes und für die analoge Grenzfläche im dünnen Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Platten untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in einem Wachstumsmodell durch Phasenumwandlung unter Berücksichtigung von diffusivem und konvektivem Transport die rein diffusive Mullins-Sekerka-Instabilität der Front durch stabilisierende Terme hydrodynamischen Ursprungs ergänzt wird. Während sich jedoch die Frontinstabilität im Fall des Halbraumes in gewissen Parameterbereichen durch diese Terme stabilisieren lässt, zeigt die Stabilitätsanalyse an der Grenzfläche des dünnen Flüssigkeitsfilms auch unter Einbeziehung des konvektiven Transports stets ein instabiles Verhalten der Flüssigkeitsfront.

Aus der Anwendung des entwickelten Verfahrens auf den Entnetzungsprozess im Kanal wurde deutlich, dass sich für genügend enge Kanäle nur eine ebene Front zwischen trockener und nasser Phase ausbildet, die asymptotisch mit abnehmender Geschwindigkeit propagiert. Ab einer bestimmten Kanalbreite kommt es dann zur Ausbildung von fingerartigen Strukturen der trockenen Phase, die sich mit asymptotisch konstanter Geschwindigkeit bewegen können. Der Entnetzungsprozess kann damit stationär ablaufen. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass die partielle Entnetzung im Kanal zu analogen Entnetzungsstrukturen und Selektionskriterien wie das rein diffusive Frontwachstum führt.

Die für dieses dreidimensionale Problem auftretenden Rechenzeiten sind mit Tagen, Wochen und Monaten bereits erheblich. Systematische Detailuntersuchungen sind somit einer zukünftigen parallelisierten Programmversion vorbehalten. Die hier erzielten Ergebnisse sind dabei sehr ermutigend, da sich durch die optische Analyse der experimentell gefundenen Muster eine Vielzahl von mikroskopischen Informationen über Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsgrößen des stofflichen Systems gewinnen lassen.

Anhang A

Kapillarschwingung zwischen zwei Platten

In diesem Abschnitt werden die Schwierigkeiten erläutert, die bei der exakten Lösung der Navier-Stokes-Gleichung in der Behandlung einer freien Grenzschicht zwischen zwei Platten auftreten. Die dabei angenommene Geometrie der Platten geht aus Abb. (5.8) hervor. Wir zeigen, dass im Gegensatz zur naiven Anschauung die Kopplung der einzelnen Moden eine Lösung der Differentialgleichung durch einen einfachen Ansatz ebener Wellen verhindert. Um das exakte Schwingungsspektrum einer linearen Schwingung mit einer freien Oberfläche zwischen den Platten zu ermitteln wird zunächst die Navier-Stokes-Gleichung linearisiert (vgl. (5.14)). Unter Vernachlässigung äußerer Kräfte ergeben sich zusammen mit der Kontinuitätsgleichung und i aus $\{x, y, z\}$ die Gleichungen:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla_i p + \nu \Delta u_i \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0. \quad (\text{A.2})$$

Mit dem Ansatz einer ebenen Welle $v_i = \hat{v}_i e^{-i\omega t} e^{i(kx+qy+mz)}$ und $p = \hat{p} e^{-i\omega t} e^{i(kx+qy+mz)}$ ergeben sich daraus die Beziehungen

$$\{-i\omega + \nu(k^2 + q^2 + m^2)\} \hat{v}_i = -\frac{1}{\rho} \nabla_i p \quad (\text{A.3})$$

$$k\hat{v}_x + q\hat{v}_y + m\hat{v}_z = 0. \quad (\text{A.4})$$

Durch die zusätzliche Amplitudenumnormierung

$$\hat{v}_x \rightarrow \frac{ik}{\rho} \overset{\circ}{v}_x \quad \hat{v}_y \rightarrow \frac{iq}{\rho} \overset{\circ}{v}_y \quad \hat{v}_z \rightarrow \frac{im}{\rho} \overset{\circ}{v}_z \quad \hat{p} \rightarrow \overset{\circ}{p} \quad (\text{A.5})$$

vereinfacht sich das Gleichungssystem weiter zu

$$\{-i\omega + \nu(k^2 + q^2 + m^2)\} \overset{\circ}{v}_i = -\overset{\circ}{p} \quad (\text{A.6})$$

$$k^2 \overset{\circ}{v}_x + q^2 \overset{\circ}{v}_y + m^2 \overset{\circ}{v}_z = 0. \quad (\text{A.7})$$

Man kann die Lösungen dieses Gleichungssystems in zwei Klassen mit 1) $p \neq 0$ und 2) $p = 0$ aufteilen. Im ersten Fall $p \neq 0$ folgt aus (A.6) direkt die Amplitudenrelation $\overset{\circ}{v}_i = \text{const.}$. Die Wellenzahlen der Schwingung sind dementsprechend über die Beziehung $k^2 + q_1^2 + m^2 = 0$ miteinander verknüpft.

Im zweiten Fall $p = 0$ sind die Amplituden der Geschwindigkeitskomponenten wegen (A.7) durch den Ausdruck $\overset{\circ}{v}_z = -\frac{k^2}{m^2} \overset{\circ}{v}_x - \frac{q_2^2}{m^2} \overset{\circ}{v}_y$ und die Wellenzahlen wegen (A.6) über die Relation $\frac{i\omega}{\nu} = k^2 + q_2^2 + m^2$ miteinander verknüpft.

Innerhalb der ersten Lösungsklasse reduzieren sich die Freiheitsgrade auf die Wahl von zwei freien Amplituden \hat{A}_{\pm} , während die zweite Lösungsklasse noch vier freien Amplituden \hat{B}_{\pm} und \hat{C}_{\pm} besitzt. Betrachten wir zunächst bei fest vorgegebener Wellenzahl k und einem eindeutigen ω die bei $y = \pm \frac{h}{2}$ an den Platten anzubringenden Randbedingungen, so müssen diese überall auf den Platten, d.h. für alle z erfüllt sein. Diese Bedingung lässt sich nur dann erfüllen, wenn die Randbedingung für jede m -Mode mit z -Abhängigkeit $\sim e^{\pm mz}$ einzeln erfüllt wird. Der allgemeinste Lösungsansatz mit fester k - und m -Mode setzt sich deshalb aus den zwei Lösungsklassen mit $p = 0$ bzw. $p \neq 0$ zusammen. Er lässt sich (unter Vernachlässigung der Abhängigkeit $\sim e^{i(kx - \omega t)} e^{imz}$) durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} v_x &= \hat{A}_+ e^{iq_1 y} + \hat{A}_- e^{-iq_1 y} + \hat{B}_+ e^{iq_2 y} + \hat{B}_- e^{-iq_2 y} \\ v_y &= \hat{A}_+ \frac{q_1}{k} e^{iq_1 y} - \hat{A}_- \frac{q_1}{k} e^{-iq_1 y} + \hat{C}_+ \frac{q_2}{k} e^{iq_2 y} - \hat{C}_- \frac{q_2}{k} e^{-iq_2 y} \\ v_z &= \hat{A}_+ \frac{m}{k} e^{iq_1 y} + \hat{A}_- \frac{m}{k} e^{-iq_1 y} - (\hat{B}_+ \frac{k}{m} + \hat{C}_+ \frac{q_2^2}{mk}) e^{iq_2 y} - (\hat{B}_- \frac{k}{m} + \hat{C}_- \frac{q_2^2}{mk}) e^{-iq_2 y} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

darstellen, wobei die Amplituden der einzelnen Beiträge über die vorher dargestellten Relationen miteinander verknüpft sind. Um den Ansatz auf die bei $y = \pm \frac{h}{2}$ zu erfüllenden Randbedingung $v_i = 0$ an den haftenden Platten anzupassen, wird dieser Lösungsansatz auf die symmetrischere Darstellung

$$\begin{aligned} v_x &= \hat{A} \cos(q_1 y) + \hat{B} \cos(q_2 y) \\ v_y &= i \hat{A} \frac{q_1}{k} \sin(q_1 y) + i \hat{C} \frac{q_2}{k} \sin(q_2 y) \\ v_z &= \hat{A} \frac{m}{k} \cos(q_1 y) - \hat{B} \frac{k}{m} \cos(q_2 y) - \hat{C} \frac{q_2^2}{mk} \cos(q_2 y) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

mit nur drei verbleibenden freien Amplitude \hat{A} , \hat{B} und \hat{C} gebracht. v_x und v_z sind in dieser Darstellung in y symmetrische Funktionen, v_y hingegen ist eine asymmetrische Funktion. Diese nicht zwingend notwendige Einschränkung des Ansatzes reduziert sowohl den Freiheitsgrad des Lösungsansatzes als auch die Anzahl der zu erfüllenden Randbedingungen

auf drei, da die in y symmetrischen Randbedingungen bei $y = \pm \frac{h}{2}$ aufeinander fallen. Die vereinfachte Darstellung führt exakt zum selben Ergebnis wie der volle Ansatz (A.8).

Einsetzen von (A.9) in die Randbedingung an den Platten führt zu der verknüpfenden Relation

$$\boxed{\frac{\tan(q_1 \frac{h}{2})}{q_1 \frac{h}{2}} = \frac{\tan(q_2 \frac{h}{2})}{q_2 \frac{h}{2}}} \quad (\text{A.10})$$

zwischen den Wellenzahlen $q_1^2 = -(k^2 + m^2)$ und $q_2^2 = -(k^2 + m^2) + \frac{i\omega}{\nu}$ der beiden Lösungsklassen. Nur wenn q_1 und q_2 die Bedingung (A.10) erfüllen kann eine nichttriviale Lösung der linearisierten Navier-Stokes-Gleichung existieren. Die Gleichung stellt somit eine Art Selektionskriterium der möglichen Winkelgeschwindigkeiten $\omega(k, m)$ als Funktion der Wellenzahlen k und m dar. Die verschiedenen Zweige des Tangens führen hierbei zu Bedingungen an die möglichen Schwingungs-Moden, analog zu der bei skalaren Schwingungen üblichen Moden-Selektion des Typs $k = \frac{2\pi n}{h}$, $n \in \mathbb{N}$. Wichtig ist hier, dass zur Erfüllung der Randbedingungen beide Moden q_1 und q_2 notwendigerweise miteinander gekoppelt sind.

Will man nun sowohl die y -Randbedingung an den Platten bei $y = \pm \frac{h}{2}$ als auch die z -Randbedingungen erfüllen, so muss analog zur y -Richtung die entsprechende Randbedingung für jede der beiden q -Moden separat erfüllt werden. Bei Kapillarwellen handelt es sich hierbei um eine frei Grenzfläche mit verschwindenden Spannungsrandbedingungen. Die auftretenden Schwierigkeiten werden jedoch schon bei der einfacheren Randbedingung einer festen Wand deutlich. Verwendet man analog zur y -Richtung bei $z = \pm \frac{h}{2}$ liegende feste Wände, so sind ebenfalls zwei Moden m_1 und m_2 notwendig, die untereinander eine zu (A.10) analoge Beziehung erfüllen müssen. Die Erfüllung der y -Randbedingung erfordert somit zwei q -Moden die unter Hinzunahme der z -Randbedingung jeweils wieder zwei m -Moden erfordern. Jede dieser m -Moden benötigt zwangsläufig ebenfalls wieder zwei weiteren q -Moden. Eine Analyse der dabei auftretenden Wellenmoden zeigt, dass es keine einfache Möglichkeit eines kleinen endlichen Satzes von q und m Wellenmoden gibt, die untereinander ihre jeweiligen Randbedingungen erfüllen. Die Randbedingungen lassen sich daher nur durch die Mitnahme einer unendlichen Anzahl von Moden erfüllen. Dieses Verhalten ist auch bei den für Kapillarwellen notwendigen freien Randbedingungen zu beobachten.

Im Gegensatz dazu führt die Analyse eines skalaren Feldes (z.B. Diffusionsgleichung) typischerweise auf Randbedingungen der Art $\omega^2 = (\frac{2\pi n_q}{h})^2 + m^2$ und $\omega^2 = q^2 + (\frac{2\pi n_m}{h})^2$, die leicht gleichzeitig zu erfüllen sind.

In einer Analyse des Schwingungsspektrums durch den Ansatz ebener Wellen sorgt daher die Kopplung der hydrodynamischen Geschwindigkeitskomponenten und des Druckfeldes untereinander in jedem Fall für eine unendliche Anzahl von koppelnden Moden. Im Fall der Schwingung einer freien Oberfläche kann man jedoch mit einem schnellen Amplituden-Abfall der beteiligten Moden rechnen.

Anhang B

Abschätzung der Kapillaritätslänge

Wie in Kap. 2 erläutert wurde, kann für dünne Filme mit hoher kinetischer Viskosität bzw. für die partielle Entnetzung bei niedrigen Reynolds-Zahlen die Dynamik des Flüssigkeitsfilms durch eine effektive Diffusionsgleichung des Cahn-Hilliard-Typs beschrieben werden. Dabei kann der Einfluss des dünnen Films durch die Wahl von entsprechenden Randbedingungen an die dicke Filmphase ersetzt werden. Dies sind zum Einen die Materialerhaltung und zum Anderen eine krümmungsabhängige Gibbs-Thomson-Randbedingung. Mit der Krümmung ist in diesem Zusammenhang die Krümmung der Front zwischen dem nassen Bereich und dem trockenen Bereich des Substrates gemeint. Die folgenden Überlegungen beziehen sich darauf, eine Abschätzung der in die Gleichungen eingehenden effektiven Kapillaritätslänge dieser diffusiven Beschreibung zu finden.

Innerhalb der rein diffusiven Beschreibung wird die Filmdicke um den asymptotischen Wert h_∞ linearisiert. Da sich die Definition der Kapillaritätslänge d_0 auf die Einheitsunterkühlung $\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$ bezieht, muss die Gibbs-Thomson-Randbedingung in der Form

$$u|_{int} = \frac{h_0 - h_-}{h_\infty} [\Delta - d_0 \kappa] \quad (\text{B.1})$$

mit Krümmung κ formuliert werden (vgl. (2.10)). Mit $u = \frac{h - h_\infty}{h_\infty}$ ergibt sich daraus für d_0 die definierende Beziehung:

$$d_0 = \frac{1}{\kappa} \frac{h_0 - h_{int}}{h_0 - h_-}. \quad (\text{B.2})$$

Den zu dieser Relation analogen thermodynamischen Zusammenhang erhält man aus der Variation der freien Energie eines „Tropfens“ auf dem Substrat. Mit Tropfen ist hierbei ein runder Substratbereich gemeint, der von einem makroskopischen Film der sich einstellenden Dicke h_{int} benetzt wird. Die Front zwischen dickem und dünnem Film bildet in Aufsicht des Substrates einen Kreis, und ist somit zweidimensional. Analog zur Maxwell-Konstruktion der ebenen Front führt die Variation der freien Energie bei fest angenommenem lokalen

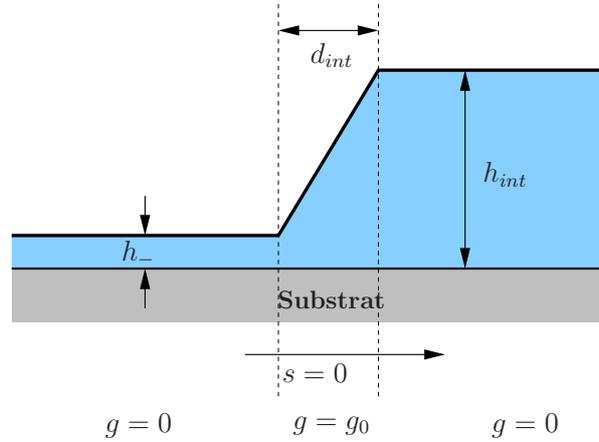


Abbildung B.1: Partielles Gleichgewicht zweier Filme verschiedener Dicke h_- und h_0 für ein stückweise konstantes Potential (vgl. mit Abb. (2.8)). Die spezielle Form des Überganges der Breite d_{int} ist durch die Wahl des effektiven Wechselwirkungspotentials bestimmt. Die Raumkoordinate s entlang des Substrates verläuft in einer Aufsicht des Substrates orthogonal zur trennenden Grenzfront zwischen „trockenem“ und „nassem“ Bereich.

Flüssigkeitsvolumen zu Gleichgewichtshöhen h_{int} und h_- der Filme im Kontakt miteinander. Der Vergleich mit der ebenen Front führt auf eine krümmungsabhängige Modifikation des chemischen Potentials der Filme:

$$\mu_{int} - \mu_{eq} = -\frac{\gamma_{eff} \kappa}{(h_{int} - h_-)}. \quad (\text{B.3})$$

Dabei bezeichnet μ_{int} das chemische Potential bei gekrümmter Front und makroskopischer Filmdicke h_{int} , während μ_{eq} das chemische Potential der ebenen Front zwischen den Filmschichten mit entsprechender makroskopischer Filmdicke h_0 bezeichnet. Mit γ_{eff} wird die effektiv wirkende Oberflächenspannung der Grenzschicht zwischen den Filmen bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Linienenergiedichte. Die Grenzschicht wurde bei obiger Rechnung als sehr dünn gegenüber dem Krümmungsradius des nassen Bereiches angenommen.

Das chemische Potential des nassen Films mit gekrümmter Umrandung kann nun mit $\mu_{int} = \mu_{eq} + (h_{int} - h_0) \frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \Big|_{h_0}$ in linearer Näherung durch das Potential μ_{eq} des nassen Films bei einer ebenen Front zwischen den Filmen ausgedrückt werden. Dadurch ergibt sich statt (B.3) die vereinfachte Beziehung:

$$(h_0 - h_{int}) \frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \Big|_{h_0} = \frac{\gamma_{eff} \kappa}{(h_{int} - h_-)}. \quad (\text{B.4})$$

Zusammen mit (B.2) und unter Vernachlässigung von h_- wird daraus die Relation

$$d_0 = \frac{\gamma_{eff}}{\frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \Big|_{h_0}} \frac{1}{h_0 h_{int}}. \quad (\text{B.5})$$

Zur Bestimmung der effektiven Grenzflächenspannung γ_{eff} müsste strenggenommen bei vorhandenem Potential $\Psi(h)$ die genaue Form des Grenzflächenüberganges zwischen den Filmen bekannt sein (vgl. Abschnitt 2.2.2). Da wir nur an der Größenordnung von d_0 interessiert sind, beschränken wir uns auf ein einfaches Modellpotential für $\Psi(h)$. Dieses sei für die Filmhöhen zwischen den Gleichgewichtshöhen konstant und verschwinde überall sonst (vgl. Abb. (B.1)).

Der zu diesem Potential gehörende Übergang zwischen den Filmen ist eine lineare Verbindung der Höhen auf der Breite d_{int} . Die effektive Grenzflächenspannung bzw. Linienenergie γ_{eff} entspricht dann der freien Energiedichte

$$\begin{aligned}\gamma_{eff} &= \int_0^{d_{int}} \left\{ g_0 + \frac{\gamma}{2} |\nabla h|^2 \right\} ds \\ &= d_{int} g_0 + d_{int} \frac{\gamma}{2} \left(\frac{h_{int}}{d_{int}} \right)^2\end{aligned}\tag{B.6}$$

der Grenzfläche, wobei h_- näherungsweise vernachlässigt wurde (vgl. Abschnitt 2.2.1). Minimierung dieser freien Energie nach der noch offenen Grenzflächenbreite d_{int} führt zu dem Ergebnis:

$$\gamma_{eff} = \frac{\gamma h_{int}^2}{d_{int}}\tag{B.7}$$

Zusammenfügen der Ergebnisse aus (B.5) und (B.7) zusammen mit der Näherung $h_0 \approx h_{int}$ führt zum endgültigen Ausdruck für d_0 :

$$d_0 \approx \frac{\gamma}{\left. \frac{\partial^2 \Psi(h)}{\partial h^2} \right|_{h_0}} d_{int}.\tag{B.8}$$

Anhang C

Darstellung der Diskretisierung

Um einen Überblick über die verwendeten Diskretisierungen zu geben, wird in Abb. (C.1) eine schematische Übersicht des Diskretisierungsgitters gegeben. Die Darstellung beschränkt sich auf einen zweidimensionalen Schnitt des Gitters mit fester Raumkoordinate y , bzw. konstantem Zählindex j . Die Stützstellen des hellgrauen Bereiches sind außerhalb des physikalischen Strömungsgebietes. Sie sind als reine numerische Hilfe zum Anbringen von Randbedingungen definiert. Das dunkelgraue Gebiet, einschließlich der auf dem Rand liegenden Werten, gehört zum physikalischen Strömungsgebiet. Die Punkte symbolisieren die Zellmittelpunkte. Zwischen diesen sind die Stützstellen der Geschwindigkeits-Komponenten durch Röhren angedeutet. Die Ovalkonstruktion deutet die zur Diskretisierung der Navier-Stokes-Gleichung benötigten Stützstellen zur Berechnung der w bzw. v_z -Komponente an (vgl. Abb. (3.3) und (3.10)). Die darin enthaltenen Kreuze bilden die Stützstellen für die beteiligten Geschwindigkeiten, die Punkte diejenigen des Druckes. Aus der vorhandenen Symmetrie der beteiligten Kreuze wird die Symmetrie der Diskretisierung ersichtlich. Mit i^m , j^m und k^m werden die maximalen Werte der Zählindizes, d.h. die Dimensionierung der Diskretisierung, bezeichnet.

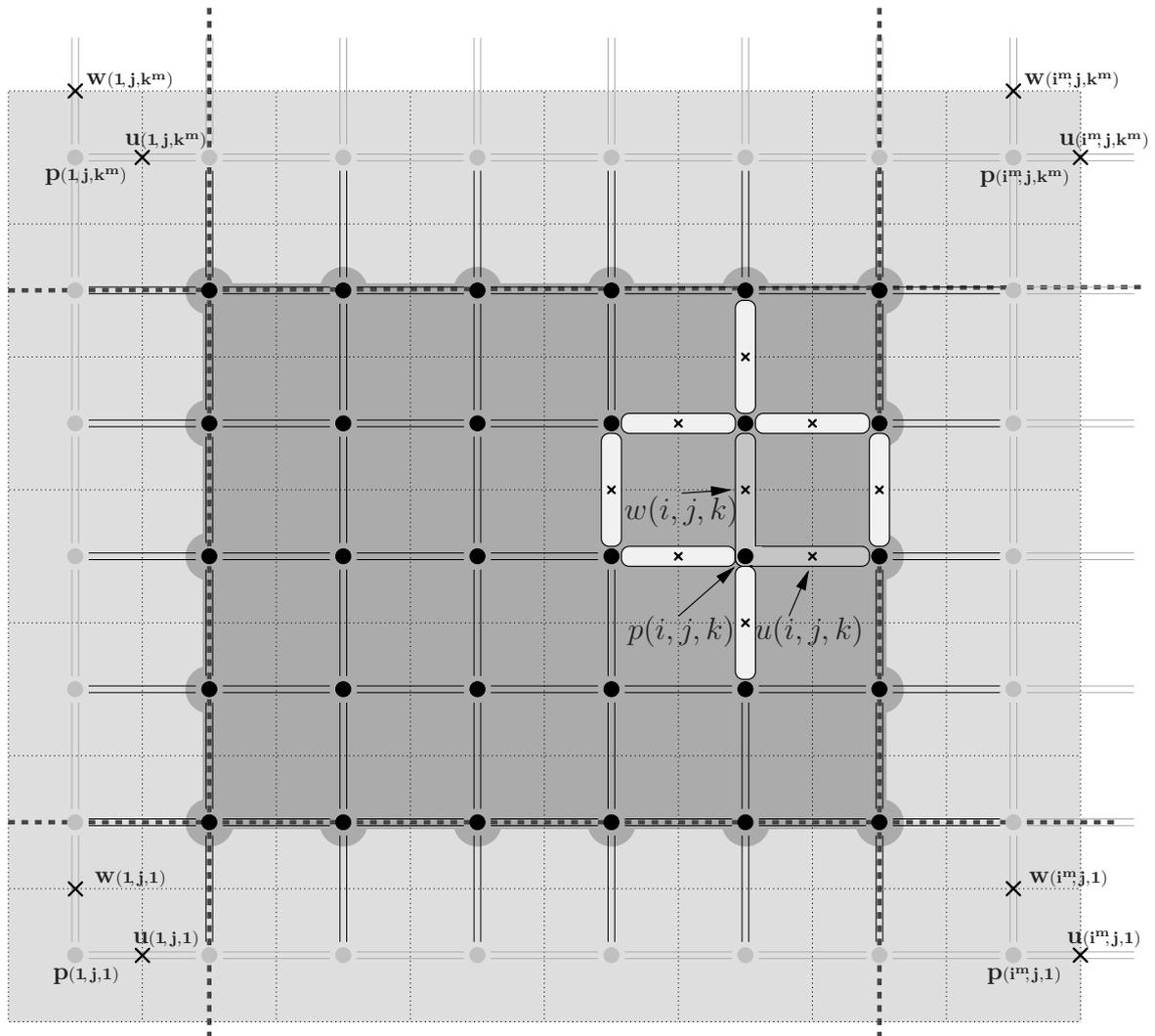


Abbildung C.1: Zweidimensionale Darstellung des numerisch definierten Bereiches. Es handelt sich um einen Schnitt mit festem y , bzw. konstantem Zählindex j .

Literaturverzeichnis

- [1] S. DIETRICH: *Wetting Phenomena*. In: C. DOMB und J. H. LEBOWITZ (Herausgeber): *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 12, Kapitel 1, Seite 1. Academic Press, London, 1988.
- [2] G. FORGACS, R. LIPOWSKY und T.M. NIEUWENHUIZEN: *The behavior of interfaces in ordered and disordered systems*. In: C. DOMB und J. LEBOWITZ (Herausgeber): *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 14, Seite 135. Academic Press, London, 1991.
- [3] DE GENNES P.G.: *Wetting : statics and dynamics*. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827, 1985.
- [4] F. BROCHARD-WYART und J. DAILLANT: *Drying of solids wetted by thin liquid films*. *Can. J. Phys.*, 68:1084, 1990.
- [5] C. REDON, F. BROCHARD-WYART und RONDELEZ F.: *Dynamics of dewetting*. *Phys. Rev. Lett.*, 66:715, 1991.
- [6] JACOB ISRAELACHVILI: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 2. Auflage, 1991.
- [7] L.D. LANDAU und E.M. LIFSCHITZ: *Statistical Physics*, Band 6 der Reihe *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [8] A. SHARMA: *Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems*. *Langmuir*, 9:861–869, 1993.
- [9] S. HERMINGHAUS, K. JACOBS, K. MECKE, J. BISCHOF, A. FERY, M. IBN-ELHAJ und S. SCHLAGOWSKI: *Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films*. *Science*, 282:916, 1998.
- [10] K. JACOBS, S. HERMINGHAUS und K.R. MECKE: *Thin liquid polymer films rupture via defects*. *Langmuir*, 14:965, 1998.
- [11] A. SHARMA und A.T. JAMEEL: *Nonlinear stability, rupture and morphological phase separation of thin fluid films on the apolar and polar substrates*. *J. Colloid Interface Sci.*, 161:190, 1993.

- [12] A. SHARMA und A.T. JAMEEL: *Morphological phase separation in thin liquid films II: equilibrium contact angles of nano-drops coexisting with thin films*. J. Colloid Interface Sci., 164:416, 1994.
- [13] N. SAMID-MERZEL, S.G. LIPSON und D.S. THANNHAUSER: *Pattern formation in drying water films*. Phys. Rev. E, 57:2906, 1998.
- [14] N. SAMID-MERZEL, S.G. LIPSON und D.S. THANNHAUSER: *Pattern formation in drying water films*. Physica A, 257:413, 1998.
- [15] H. MÜLLER-KRUMBHAAR und Y. SAITO: *Crystal Growth and Solidifikation*, Band 89 der Reihe *Surfactant Science*, Kapitel 18, Seiten 851–932. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [16] E. A. BRENER, H. MÜLLER-KRUMBHAAR, D. TEMKIN und T. ABELND: *Structure Formation in Diffusional Growth and Dewetting*. Solid State Ionics, 131:23–33, 2000.
- [17] J. W. CAHN und J. E. HILLIARD: *Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid*. J. Chem. Phys., 31:688, 1959.
- [18] T. IHLE und H. MÜLLER-KRUMBHAAR: *Discontinuous transition between seaweed and chaotic growth morphology*. J. Phys. I France, 6:949, 1996.
- [19] H. MÜLLER-KRUMBHAAR, W. KURZ und E. BRENER: *Solidifikation*. In: G. KOSTORZ (Herausgeber): *Phase Transformations in Materials*, Band 5 der Reihe *Materials Science and Technology*, Kapitel 2, Seiten 81–170. Wiley-VCH, New York, 2001.
- [20] E.A. BRENER: *Pattern selection in two-dimensional dendritic growth*. American Institute of Physics, 40:53–97, 1991.
- [21] T. IHLE und H. MÜLLER-KRUMBHAAR: *Diffusion-limited fractal growth morphology in thermodynamical two-phase systems*. Phys. Rev. Lett., 70:3083, 1993.
- [22] T. IHLE und H. MÜLLER-KRUMBHAAR: *Fractal and compact growth morphologies in phase transitions with diffusion transport*. Phys. Rev. E, 49:2972, 1993.
- [23] T. ABEL: *Phasensfeldmodelle für Wachstumsprozesse in Multikomponenten- und Multiphasensystemen*. Doktorarbeit, Institut für Festkörperforschung, 1997.
- [24] C. POZRIKIDIS: *Introduction to Theoretical and Computational Fluid Dynamics*. Oxford University Press, Oxford UK, 1997.
- [25] G. REITER: *Dewetting of thin polymer films*. Phys. Rev. Lett., 68:75, 1992.
- [26] G. REITER: *Unstable thin polymer films: Rupture and dewetting processes*. Langmuir, 9:1344, 1993.

-
- [27] D. JACQMIN: *Calculation of Two-Phase Navier-Stokes Flows Using Phase Field Modeling*. J. Comp. Phys., 155:96, 1999.
- [28] B. LAFAURIE, C. NARDONE, R. SCARDOVELLI und S. ZALESKI: *Modelling Merging and Fragmentation in Multiphase Flows with Surfer*. J. Comp. Phys., 113:134–147, 1994.
- [29] J.U. BRACKBILL, D.B. KOTHE und C. ZEMACH: *A Continuum Method for Modeling Surface Tension*. J. Comp. Phys., 100:335–354, 1992.
- [30] R. RZEHAK, A. LEEFKEN, F. AL-SIBAI, H. MÜLLER-KRUMBHAAR und U. RENZ: *Numerical Computation of Immiscible Two-Phase Flow in Comparison with Experiment*. Submitted to JCoP, 2002.
- [31] F. H. HARLOW und J. E. WELSH: *Numerical Calculation of Time-Dependent Viscous Incompressible Flow of Fluid with Free Surface*. Phys. Fluids, 8:2182, 1965.
- [32] H. KOPETSCH: *Finite Differenz Verfahren für partielle Differentialgleichungen*. In: *Computersimulationen in der Physik, 20. IFF-Ferienkurs*, Band 20, Seiten 32.1–32.28. Forschungszentrum Jülich, Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, D-52425 Jülich, 1989.
- [33] A. J. CHORIN: *Numerical solution of the Navier–Stokes equations*. Math. Comp., 22:745, 1968.
- [34] J. M. HYMAN: *Numerical Methods for Tracking Interfaces*. Physica D, 12:396, 1984.
- [35] J. M. FLORYAN und H. RASMUSSEN: *Numerical Methods for Viscous Flows with Moving Boundaries*. Appl. Mech. Rev., 42:323, 1989.
- [36] J. KOPLIK und J.R. BANAVAR: *Molecular simulations of dewetting*. Phys. Rev. Lett., 84:4401, 2000.
- [37] D.H. ROTHMAN und S. ZALESKI: *Lattice-gas models of phase separation: interfaces, phase transitions, and multiphase flow*. Rev. Mod. Phys., 66:1417, 1997.
- [38] O. THEISSEN, G. GOMPPER und D. M. KROLL: *Lattice-boltzmann model of amphiphilic systems*. Europhys. Lett., 42:419, 1998.
- [39] M. SUSSMAN und E. FATEMI: *An efficient interface-preserving level set redistancing algorithm and its application to interfacial incompressible fluid flow*. SIAM J. Sci. Comput., 20:1165, 1999.
- [40] H. MÜLLER-KRUMBHAAR, H. EMMERICH, E. BRENER und M. HARTMANN: *Dewetting Hydrodynamics in 1 + 1 Dimensions*. Phys. Rev. E, 63:026304, 2001.
- [41] H. MÜLLER-KRUMBHAAR, T. ABEL, E. BRENER und M. HARTMANN: *Growth-morphologies in solidification and wetting*. JSME Int. J. B, 45:129, 2002.

- [42] A. HUERTA und W. K. LIU: *Viscous flow with large free surface motion*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., 69:277, 1988.
- [43] K. A. CLIFFE, S. J. TAVENER und A. A. WHEELER: *An orthogonal mapping technique for the computation of a viscous free-surface flow*. Int. J. Num. Meth. Fluids, 15:1243, 92.
- [44] D. E. FYFE, E. S. ORAN und M. J. FRITTS: *Surface Tension and Viscosity with Lagrangian Hydrodynamics on a Triangular Mech.* J. Comp. Phys., 76:349, 1988.
- [45] J. H. FERZIGER und M. PERIC: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, Heidelberg, 2. Auflage, 1999.
- [46] I. ROBERTSON und S. SHERWIN: *Free-Surface Flow Simulation Using Spectral hp Elements*. J. Comp. Phys., 155:26, 1999.
- [47] S. POPINET und S. ZALESKI: *A Front-Tracking Algorithm for Accurate Representation of Surface Tension*. Int. J. Num. Meth. Fluids, 30:775, 1999.
- [48] S. O. UNVERDI und G. TRYGGVASON: *A Front-Tracking Method for Viscous Incompressible Multi-Fluid Flows*. J. Comp. Phys., 100:25, 1991.
- [49] Y. C. CHANG, T. Y. HOU, B. MERRIMAN und OSHER. S.: *A Level Set Formulation of Eulerian Interface Capturing Methods for Incompressible Two-Phase Flow*. J. Comp. Phys., 124:449, 1996.
- [50] W. J. RIDER und D. B. KOTHE: *Reconstructing Volume Tracking*. J. Comp. Phys., 141:112, 1998.
- [51] R. SCARDOVELLI und S. ZALESKI: *Direct Numerical Simulation of Free-Surface and Interfacial Flow*. Annu. Rev. Fluid Mech., 31:567, 1999.
- [52] R. SCARDOVELLI und S. ZALESKI: *Analytical Relations Connecting Linear Interfaces and Volume Fractions in Rectangular Grids*. J. Comp. Phys., 164:228, 2000.
- [53] M. RUDMAN: *Volume Tracking Methods for Interfacial Flow Calculations*. Int. J. Num. Meth. Fluids, 24:671, 1997.
- [54] M. W. WILLIAMS, D. B. KOTHE und E. G. PUCKETT: *Accuracy and Convergence of Continuum Surface Tension Models*. Preprint, 1998.
- [55] M. SUSSMAN, P. SMEREKA und S. OSHER: *A Level Set Approach for Computing Solutions to Incompressible Two-Phase Flow*. J. Comp. Phys., 114:146, 1994.
- [56] D. M. ANDERSON, G. B. MCFADDEN und A. A. WHEELER: *Diffuse Interface Methods in Fluid Mechanics*. Annu. Rev. Fluid Mech., 30:139, 1998.

-
- [57] D. JACQMIN: *An Energy Approach to the Continuum Surface Tension Method*. AIAA-96-0858, 1996.
- [58] M. ABRAMOWITZ und I. STEGUN: *Pocketbook of Mathematical Functions*. Harri Deutsch, 1984.
- [59] L.D. LANDAU und E.M. LIFSCHITZ: *Fluid mechanics*, Band 6 der Reihe *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [60] P. ADOMEIT und U. RENZ: *Hydrodynamics of three-dimensional waves in laminar falling films*. Int. J. Multiphase Flow, 26:1183, 2000.
- [61] INC. FLUENT: *NEKTON V. 2.85 User's guide*. Lebanon, USA, 1991.
- [62] INC. FLUENT: *FLUENT 5 User's guide*. Lebanon, USA, 1998.
- [63] T.E. FABER: *Fluid Dynamics for Physicists*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995.
- [64] W.J. DUNNING: *Nucleation*. Decker, New York, 1969. (Herausgeber: A.C. Zettlemoyer).
- [65] E. BRENER, H. MÜLLER-KRUMBHAAR, Y. SAITO und D. TEMKIN: *Crystal growth in a channel: Numerical study of the one-sided model*. Phys. Rev. E, 47:1151–1155, 1993.
- [66] M.B. AMAR und E. BRENER: *Laplacian and diffusional growth: A unified theoretical description for symmetrical and parity-broken patterns*. Physica D, 98:128–138, 1996.
- [67] R. KUPFERMAN, D.A. KESSLER und E. BEN-JACOB: *Coexistence of symmetric and parity-broken dendrites in a channel*. Physica A, 213:451–464, 1995.
- [68] D. JACQMIN: *Variational Approach to Deriving Smearred-Interface Surface Tension Models*. In: V. VENKATAKRISHNAN, M. D. SALAS und S. R. CHAKRAVERTHY (Herausgeber): *Barriers and Challenges in Computational Fluid Dynamics*, Seite 231, Dordrecht, 1998. Kluwer Academic Publishers.

Veröffentlichungen

H. MÜLLER-KRUMBHAAR, H. EMMERICH, E. BRENER und M. HARTMANN:
Dewetting Hydrodynamics in 1 + 1 Dimensions. Phys. Rev. E, 63:026304, 2001.

H. MÜLLER-KRUMBHAAR, T. ABEL, E. BRENER und M. HARTMANN:
Growth-morphologies in solidification and wetting. JSME Int. J. B, 45:129, 2002.

Verzeichnis wichtiger Variablen:

Hydrodynamik:

\vec{c}, p, \vec{f}	Geschwindigkeits-, Druck- und Kraftdichte-Felder
ρ	Flüssigkeitsdichte
γ	Oberflächenspannung der frei beweglichen Grenzflächen
η	Viskosität
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$	kinematische Viskosität
$Re = \frac{vL}{\nu}$	Reynolds Zahl

Phasenfeld:

ϕ	Phasenfeld zur Darstellung der freien Grenzflächen
ξ, V_0	Phasenfeldparameter ($\xi^2 \hat{=}$ intrins. Oberflächenspannung, $V_0 \hat{=}$ Amplitude des Phasenfeldpotentials)
$d_s = \sqrt{\frac{2\xi^2}{V_0}}$	Breite der Grenzschicht (bzw. des Phasenfeldprofils)
τ	Relaxationszeitskala gegen das Gleichgewichtsprofil
$\Delta\phi_0$	Cutoff-Parameter der Phasenfelddynamik
$\hat{\xi}, \hat{V}_0, \beta$	Phasenfeldparameter des modifizierten Modells für grobe Diskretisierungen (ohne Cutoff-Parameter, modifiziertes Potential)

Partielle Be- und Entnetzung:

h	Dicke des be- bzw. entnetzenden Flüssigkeitsfilms
$\Psi_0(h) = U(z)$	effektives Wechselwirkungspotential des Substrates
$h_\infty(p)$	Gleichgewichtsdicke des dicken Films im Gaskontakt
h_0, h_-	Gleichgewichtsdicke des dicken/dünnen Films im Kontakt zur jeweils anderen Filmphase
d_{int}	Breite der Front zwischen dicker und dünner Filmphase
$\Delta = \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_-}$	Dimensionslose treibende Kraft der Be-/Entnetzung
v_f	Geschwindigkeit der Entnetzungsfront
v_s	Schockwellengeschwindigkeit (bei erhöhten Reynolds-Zahlen)

Diffusiver Grenzfall der partiellen Entnetzung:

$u = \frac{h - h_\infty}{h_\infty}$	Höhenfeldvariable in linearisierter Beschreibung
d_0	Kapillaritätswlänge des diffusiven Grenzfalls
$D_{eff} = \frac{h_\infty^3 \Psi''}{3\eta}$	effektive Diffusionskonstante des diffusiven Grenzfalls
α	Koeffizient der Relaxation durch rein diffusiven Gas-Flüssigkeits-Austausch
v	Geschwindigkeit der Entnetzungsfront
$l = \frac{2D_{eff}}{v}$	Diffusionslänge des diff. Grenzfalls
λ_{MS}	Mullins-Sekerka-Stabilitätswellenlänge
\hat{d}_0, D	Kapillaritätswlänge und Diffusionskonstante eines analogen rein diffusiven Frontwachstums

Partielle Be- und Entnetzung im Kanal:

w, w_h	unskalierte (Halb-)Breite des Kanals
W, W_h	auf d_0 skalierte (Halb-)Breite des Kanals
v_{tip}	Frontgeschwindigkeit des entnetzenden Fingers
R_{tip}	Frontkrümmungsradius des entnetzenden Fingers

Stabilitätsanalyse des gekoppelten hydr. und diff. Transports:

u	diffusiv transportiertes Feld
d_0	Kapillaritätslänge des diffusiven Transports
D	Diffusionskonstante des diffusiven Transports
v_0	Geschwindigkeit der stationär bewegten Front
$l = \frac{2D}{v_0}$	Diffusionslänge
λ, k	Wellenlänge bzw. Wellenzahl der Frontstörung
ω	Winkelgeschwindigkeit der Frontstörung
h	Filmdicke des dünnen, zwischen zwei Platten eingeklemmten Flüssigkeitsfilms

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen persönlichen Dank an alle Personen aussprechen, die am Zustandekommen der vorliegenden Arbeit beteiligt waren.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Müller-Krumbhaar für die Vergabe der interessanten Themenstellung sowie die stetige Betreuung während der Arbeit. Dabei bin ich besonders für viele konstruktive Diskussionen mit wertvollen und motivierenden Anregungen, sowie die Bereitschaft sich bei allen auftretenden Problemen sofort und mit aller Kraft für eine Lösung einzusetzen, sehr dankbar.

Herrn Dr. E. Brener danke ich für die zahlreichen Gespräche, in denen ich viel von seinem Erfahrungsschatz profitieren konnte und für die er sich stets viel Zeit nahm, sowie für seine stetige Bereitschaft, mich während der gesamten Dissertation mit seinem fachlichen Rat zu unterstützen.

Bei Prof. Dr. W. Selke möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und die schon im Rahmen von Studium und Diplomarbeit gewährte Unterstützung bedanken.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern der Theorie III des Instituts für Festkörperforschung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen interessanten Gespräche und Diskussionen. Dabei möchte ich besonders F. Gutheim und R. Spatschek für viele interessante Diskussionen und freundschaftliche Gespräche danken.

Großer Dank gilt auch Frau Luise Snyders, die mir in allen organisatorischen Fragen sehr hilfsbereit zur Seite stand.

Herrn J. Heinen, Herrn E. Westphal, Frau D. Henkel, Frau D. Schätzler und Herrn K. Wingerath danke ich für die große Geduld und ihren Einsatz, mit der sie die stets auftretenden Probleme der Computer kuriert haben.

Besonders danke ich Frau F. Martin für ihre große Geduld und ihre Unterstützung, speziell in der späten Phase dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meinem Vater für die fortwährende große Unterstützung bedanken, die mir das Studium und die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4081
August 2003
ISSN 0944-2952