

# Phasenfeldmodellierung und Simulation des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

Dipl.-Math. Marouen Ben Said

|                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 15.12.2017                         |
| Hauptreferent:              | Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler |
| Korreferent:                | Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn          |



# Kurzfassung

Neben experimentellen Untersuchungen sind numerische Simulationen unabdingbar um komplexe Benetzungsprozesse zu erforschen. Je nach Fragestellung kommen verschiedene Simulationsmodelle zum Einsatz, welche die Probleme auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen beschreiben. In den letzten Jahren haben sich Phasenfildmodelle als effizientes Werkzeug erwiesen, um Benetzungsvorgänge auf mesoskopischer Skala numerisch zu untersuchen. Der Fokus bisheriger Arbeiten lag jedoch ausschließlich auf Systemen, die lediglich aus einem Tropfen bestehen. In der vorliegenden Arbeit wird ein Phasenfildmodell mit einer geeigneten Benetzungsrandbedingung vorgestellt, welche es ermöglicht das Verhalten sowohl einzelner als auch mehrerer nicht mischbarer Tropfen auf festen Oberflächen zu beschreiben. Für Systeme bestehend aus einem Tropfen wird gezeigt, dass die simulierten Gleichgewichtszustände sehr gut mit der Theorie und mit den Resultaten vorheriger Arbeiten übereinstimmen. Des Weiteren konnten mit dem entwickelten Phasenfildmodell erstmals Gleichgewichtsformen von zusammengesetzten Wasser-Öl-Tropfen sowohl auf idealen Oberflächen als auch auf zylindrischen Fasern simuliert und mit experimentellen Arbeiten validiert werden. Zusätzlich wird eine Modellerweiterung vorgestellt, um die Verdunstung eines Tropfens auf chemisch strukturierten Oberflächen zu simulieren. Der Vergleich mit Molekulardynamik- und Lattice-Boltzmann-Simulationen zeigt, dass das entwickelte Phasenfildmodell die relevanten physikalischen Eigenschaften des Prozesses sehr gut beschreibt und dazu deutlich weniger Rechenaufwand benötigt.

## Abstract

Next to experimental studies, computer simulations have become an integral part of investigating complex wetting processes. Depending on the question at hand, a variety of numerical methods can be used to describe the problem along different time and length scales. Due to their efficiency, phasefield models have become the tool of choice for numerical investigations of wetting phenomena on the mesoscopic scale. However, previous work has only focused on single droplet systems and therefore the wetting behaviour of immiscible multi-droplets systems has not been investigated yet. In this thesis a phasefield model with an appropriate wetting boundary condition is developed allowing the simulation of wetting phenomena related to single as well as multi-droplet systems. The following shows that simulated equilibrium shapes of single droplets correspond well with theoretical results as well as previous research findings. Moreover, for the first time equilibrium morphologies of compound water-oil droplets on flat surfaces as well as on cylindrical fibers are numerically computed and validated by means of experimental investigations. Additionally, the phasefield model is extended in order to numerically study the evaporation of droplets on chemically patterned surfaces. A comparison of the obtained phasefield results with molecular dynamics and Lattice-Boltzmann simulations shows that the developed model requires less computational time and describes the relevant physical properties of the process very well.

Next to experimental studies, computer simulations have become an integral part of investigating complex wetting processes. Depending on the question at hand, a variety of numerical methods can be used to describe the problem along different time and length scales. Due to their efficiency, phasefield models have become the tool of choice for numerical investigations of wetting phenomena on the mesoscopic scale. However, previous work has only focused on single droplet systems and therefore the wetting behaviour of immiscible multi-droplets systems has not been investigated yet. In this thesis a phasefield model with an appropriate wetting boundary condition is developed allowing the simulation of wetting phenomena related to single as well as multi-droplet systems. The following shows that simulated equilibrium shapes of single droplets correspond well with theoretical results as well as previous research findings. Moreover, for the first time equilibrium morphologies of compound water-oil droplets on flat surfaces as well as on cylindrical fibers are numerically computed and validated by means of experimental investigations. Additionally, the phasefield model is extended in order to numerically study the evaporation of droplets on chemically patterned surfaces. A comparison of the obtained phasefield results with molecular dynamics and Lattice-Boltzmann simulations shows that the developed model requires less computational time and describes the relevant physical properties of the process very well.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, ohne deren fachliche und persönliche Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst gebührt mein Dank Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und für ihre hilfreichen Ideen sowie konstruktiven Anregungen. Sie hat mir die Möglichkeit gegeben diese Dissertation zu verfassen und mir großen Freiraum in der Gestaltung gelassen. Mein Dank gilt auch Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn für die Übernahme des Korreferats, aber vor allem auch für die zahlreichen bereichernden Gespräche auf wissenschaftlicher und persönlicher Ebene.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. rer. nat. Harald Garcke für seine fachliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen Michael Selzer, Andreas Reiter, Johannes Hötzer, Jörg Ettrich, Oleg Tschukin, Abhik Choudhury und Anastasia August für die vielen anregenden Diskussionen und den spannenden Austausch. Mit ihrem Wissen, ihren Ideen und ihrer Kritik haben sie einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Für die wertvolle und unterstützende Zusammenarbeit bedanke ich mich bei meinen Bachelorstudenten und wissenschaftlichen Hilfskräfte Katharina Vellguth, Philipp Messer, Sebastian Wichmann und Michael Mutschler.

Bei Jennifer Düing, Nicole und Fabian Stöbener möchte ich mich für das Korrekturlesen der Arbeit bedanken.

Bei meinem Freund Marco Berghoff möchte ich mich nicht nur für das Bereitstellen der  $\LaTeX$  Vorlage, seine Hilfe beim Erstellen von TikZ Grafiken und das Korrekturlesen bedanken, sondern auch für die vielen konstruktiven fachlichen Diskussionen, die produktive Zusammenarbeit am Institut und seine unermüdliche Unterstützung bis zum letzten Moment.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Bei meinen Eltern, die mir unterstützend und liebevoll zur Seite standen. Bei Fadoua, die immer ein offenes Ohr für mich hatte, bei Lilia und Paul, die mir viel Kraft und Liebe gegeben haben und bei Faouzi und Hichem ohne deren Unterstützung ein Studium mit anschließender Promotion in Deutschland nicht möglich gewesen wären.



# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Grundlagen der Benetzung</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1. Definition einer Phase . . . . .  | 4         |
| 2.2. Kohäsions- und Adhäsionskräfte . . . . .                                      | 4         |
| 2.3. Grenz- und Oberflächenspannung . . . . .                                      | 4         |
| 2.4. Benetzung auf Festkörperoberflächen . . . . .                                 | 6         |
| 2.4.1. Benetzung auf idealen Festkörperoberflächen . . . . .                       | 6         |
| 2.4.2. Benetzung auf nicht idealen Festkörperoberflächen . . . . .                 | 9         |
| <b>3. Phasenfeldmodellierung beweglicher Grenzflächen</b>                          | <b>13</b> |
| 3.1. Historisches . . . . .  | 14        |
| 3.2. Konzepte der Phasenfeldmodellierung beweglicher Oberflächen . . . . .         | 15        |
| 3.2.1. Gebietsparametrisierung durch Phasenfelder . . . . .                        | 15        |
| 3.2.2. Das Oberflächenenergie-Funktional . . . . .                                 | 16        |
| 3.3. Gradientenflüsse und Evolutionsgleichungen . . . . .                          | 18        |
| 3.3.1. Die Allen-Cahn Gleichung . . . . .  | 20        |
| 3.3.2. Die volumenerhaltende Allen-Cahn Gleichung . . . . .                        | 22        |
| 3.3.3. Die Cahn-Hilliard Gleichung . . . . .                                       | 23        |
| 3.3.4. Wahl des Modells . . . . .  | 25        |
| <b>4. Benetzungsverhalten einzelner Tropfen auf idealen Oberflächen</b>            | <b>27</b> |
| 4.1. Stand der Forschung . . . . .   | 27        |
| 4.2. Phasenfeldmodell und Benetzungsrandbedingungen . . . . .                      | 30        |
| 4.2.1. Volumenerhaltendes Allen-Cahn Multi-Phasenfeldmodell . . . . .              | 30        |
| 4.2.2. Energetische Benetzungsrandbedingung . . . . .                              | 34        |
| 4.2.3. Gemoetrische Benetzungsrandbedingungen . . . . .                            | 40        |
| 4.3. Kontaktwinkelmessmethode . . . . .  | 42        |
| 4.4. Ergebnisse und Diskussion . . . . .   | 44        |
| 4.4.1. Zweidimensionale Tropfen . . . . .  | 44        |
| <b>5. Benetzungsverhalten von nicht mischbaren Tropfen auf idealen Oberflächen</b> | <b>53</b> |
| 5.1. Gleichgewichtskontaktwinkel für Multiphasen-Benetzungssysteme . . . . .       | 53        |
| 5.2. Multiphasenfeldmodell und Benetzungsrandbedingungen . . . . .                 | 55        |
| 5.2.1. Stand der Forschung . . . . .   | 55        |
| 5.2.2. Benetzungsrandbedingung für Mehrtropfensysteme . . . . .                    | 56        |
| 5.3. Validierung der Benetzungsrandbedingung . . . . .                             | 59        |
| 5.4. Wasser-Öl System . . . . .  | 61        |
| 5.4.1. Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Untersuchungen . . . . .       | 63        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6. Benetzung auf zylindrischen Fasern</b>                                   | <b>67</b>  |
| 6.1. Stand der Forschung . . . . .   | 67         |
| 6.2. Gleichgewichtsformen einzelner Tropfen auf zylindrischen Fasern . . . . . | 68         |
| 6.2.1. Gleichgewichtsformen bei vernachlässigter Gravitation . . . . .         | 68         |
| 6.2.2. Gleichgewichtsformen unter Berücksichtigung der Gravitation . . . . .   | 74         |
| 6.3. Gleichgewichtsformen zusammengesetzter Tropfen auf Fasern . . . . .       | 79         |
| 6.4. Ablöseverhalten unter Einfluss der Gravitation . . . . .                  | 83         |
| <b>7. Tropfenverdunstung auf chemisch strukturierten Oberflächen</b>           | <b>91</b>  |
| 7.1. Stand der Forschung . . . . .   | 91         |
| 7.2. Phasefeldmodellierung der Flüssig-zu-Gas Phasentransformation . . . . .   | 92         |
| 7.3. Vergleich der Ergebnisse mit Lattice-Boltzmann-Simulationen . . . . .     | 95         |
| 7.4. Vergleich der Ergebnisse mit MD-Simulationen . . . . .                    | 101        |
| <b>8. Zusammenfassung und Diskussion</b>                                       | <b>107</b> |
| <br>   |            |
| <b>I. Anhang</b>   | <b>111</b> |
| <br>   |            |
| <b>A. Anhang A</b>   | <b>113</b> |
| A.1. Herleitung nach dem Prinzip der Energieminimierung . . . . .              | 113        |
| A.2. Geometrische Herleitung . . . . .   | 117        |
| <br>   |            |
| <b>Literatur</b>   | <b>119</b> |

# 1

## Einleitung

Benetzungsvorgänge sind im täglichen Leben allgegenwärtig. Ob Kaffeeflecken auf der Tischdecke, Müslikörner, die in der Schale auf der Milchoberfläche schwimmen, Regentropfen, die entlang einer Fensterscheibe herunterfließen oder Weintränen, die sich an der Innenseite eines Weinglases bilden. Diese Szenarien werden meist als selbstverständlich wahrgenommen, ohne die physikalischen Hintergründe zu hinterfragen. Dabei sind genau die physikalischen Prozesse, die an der Flüssig-Gas- und Flüssig-Fest-Grenzfläche stattfinden, für die oben genannten Beobachtungen verantwortlich. Genauer formuliert, diktiert das Zusammenspiel von Grenz- und Oberflächenspannungen das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche.

In diversen industriellen, biologischen sowie biochemischen Anwendungen spielt die Benetzung eine essentielle Rolle. Dabei wird immer häufiger die Natur als Inspirationsquelle herangezogen, um Materialien mit maßgeschneiderten Benetzungseigenschaften zu entwickeln. Ein prominentes Beispiel hierzu ist die Herstellung von nano- und mikrostrukturierten, superhydrophoben Oberflächen nach dem Vorbild der Lotus-Pflanze.

Neben experimentellen Untersuchungen sind numerische Simulationen - im Zeitalter von Industrie 4.0, Big Data, und Information - nicht mehr wegzudenken, um komplexe Fragestellungen aus diversen Forschungsbereichen zu verstehen und zu beantworten. Dabei werden Simulationen nicht nur im Sinne der Validierung von Experimenten eingesetzt, sondern immer häufiger um Vorhersagen hinsichtlich Prozesseigenschaften und Umsetzbarkeit zu treffen. Darüber hinaus sind sie im Stande, den hohen Grad der Prozess-Komplexität zu erfassen und bieten zusätzlich die Möglichkeit, einen Prozess in seine einzelnen Teile zu zerlegen und diese isoliert zu betrachten. Des Weiteren haben sich Simulationen etabliert um mögliche Nachteile klassischer Experimente, wie hohe Kosten, schwierige Reproduzierbarkeit und mangelnde Flexibilität zu kompensieren.

Im Kontext von Benetzungsproblemen sind Phasenfeldmodelle in der letzten Dekade zum Werkzeug der Wahl avanciert, um sowohl das statische als auch dynamische Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen zu simulieren. Verglichen mit anderen Modellen, liegt der Hauptvorteil der Phasenfeldmodellierung in der Betrachtung der Grenzfläche zwischen benachbarten Phasen als diffuser anstatt scharfer Übergang. Dadurch lassen sich die physikalischen

Eigenschaften innerhalb dieses Bereichs durch stetige Funktionen beschreiben, so dass eine explizite Verfolgung der Grenzfläche, welche bei anderen Modellen notwendig ist, entfällt. Obwohl die diffuse Grenzfläche aus numerischen Gründen viel breiter als die tatsächliche physikalische Grenzfläche gewählt wird, kann sie das Verhalten letzterer beschreiben. Da Benetzungsvorgänge hauptsächlich durch die Oberflächenminimierung getrieben sind, eignen sich Phasenfeldmodelle mit geeigneten Randbedingungen, welche die Interaktion zwischen der festen und der flüssigen Phase beschreiben, hervorragend, um das Verhalten sowohl einzelner als auch zusammengesetzter Tropfen, welche aus mehreren nicht mischbaren Flüssigkeiten bestehen, auf festen Oberflächen zu simulieren. Darüber hinaus lassen sich treibende Kräfte, die z.B. eine Bewegung der Grenzfläche oder eine Phasenumwandlung bewirken, relativ einfach in Phasenfeldmodelle implementieren.

In dieser Arbeit wird das Benetzungsverhalten einzelner Tropfen sowie jenes von Mehrtropfensystemen numerisch untersucht und mit experimentellen Ergebnissen, welche im Rahmen von Kooperationen mit Forschungsgruppen aus Deutschland und Belgien entstanden sind, verglichen. Des Weiteren wird die Flüssig-zu-Gas Phasenumwandlung auf chemisch strukturierten Oberflächen modelliert und simuliert. Das hohe Potential der Phasenfeldmodellierung im Hinblick auf die Beschreibung des Benetzungsverhaltens komplexer, zusammengesetzter Tropfen wird in dieser Arbeit erstmals in dieser Form aufgezeigt. Dabei spielt die Synergie zwischen Experiment und numerische Simulation eine entscheidende Rolle, um die physikalische Konsistenz des Modells zu untermauern und gleichzeitig relevante Fragen zu beantworten.

## Gliederung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Nach der Einleitung zum Thema befasst sich Kapitel 2 mit den Grundlagen der Benetzung. Im dritten Kapitel werden zunächst Konzepte der Phasenfeldmodellierung beweglicher Oberflächen vorgestellt. Anschließend werden Evolutionsgleichungen von diffusen Grenzflächen als Gradientenflüsse eines geeigneten Energiefunktional beschrieben. Kapitel 4 ist der Untersuchung des Benetzungsverhaltens einzelner Tropfen auf festen Oberflächen gewidmet. Es werden drei verschiedene Benetzungsrandbedingungen vorgestellt und die damit erzielten Ergebnisse miteinander verglichen. Im fünften Kapitel werden Gleichgewichtsformen von Mehrtropfensystemen analysiert und sowohl mit theoretischen als auch experimentellen Ergebnissen verglichen. Gleichgewichtsformen sowohl einzelner als auch zusammengesetzter Tropfen auf zylindrischen Fasern werden in Kapitel 6 behandelt. Es folgt ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Beobachtungen. Im Kapitel 7 werden Phasenfeldsimulationen zur Verdampfung von Tropfen auf chemisch strukturierten Oberflächen präsentiert. Ein Vergleich mit MD sowie Lattice-Boltzmann Simulationsergebnissen wird gezogen. Abschließend werden in Kapitel 8 die wesentlichen Resultate dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert.

# 2

## Grundlagen der Benetzung

Benetzung beschreibt das Verhalten von Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen und ist ein Vorgang der im alltäglichen Leben häufig zu beobachten ist. Angefangen bei der Dusche am Morgen oder dem Geschirrspülen, bis hin zu Regentropfen, die an Pflanzen und deren Blättern hängen. Darüber hinaus spielt Benetzung eine wichtige Rolle in diversen industriellen, medizinischen sowie geologischen Anwendungen. Prominente Beispiele sind das Lackieren, Beschichten und Kleben von Oberflächen. In der medizinischen Diagnostik werden seit einigen Jahren mikrofluidische Systeme, sogenannte Lab-on-a-Chip, eingesetzt um kleine Mengen einer flüssigen Probe (z.B. Blut) zu analysieren. Da der Flüssigkeitstransport in den Mikrokanälen durch Kapillarkräfte angetrieben wird, spielt hierbei Benetzung eine zentrale Rolle. Bei der Erdölförderung spielt Benetzung ebenso eine essentielle Rolle. Da sich neben Öl auch Grundwasser tief in der Erdschicht befindet, ist das Verstehen des Benetzungsverhaltens in solchen komplexen, porösen Systemen von großer Bedeutung.

Bei der Untersuchung von Benetzungsprozessen wird in der Regel ein dreiphasiges System, bestehend aus einer flüssigen-, einer festen- und einer gasförmigen Phase betrachtet und als Benetzungssystem bezeichnet. Die Gleichgewichtsform, die eine Flüssigkeit annimmt wenn sie mit einer festen Oberfläche in Kontakt gebracht wird, hängt – unter anderem – maßgeblich von den Grenz- und Oberflächenspannungen der beteiligten Phasen ab. Diese Spannungen wiederum resultieren sowohl aus Anziehungskräften zwischen den Bausteinen<sup>1</sup> der einzelnen Phasen, als auch aus Anziehungskräften zwischen den Bausteinen der angrenzenden Phasen.

In Anlehnung an die Bücher [1, 2] werden diese Zusammenhänge in diesem Kapitel genauer erläutert und es wird auf die Grundlagen der Benetzung auf idealen, sowie auf nicht idealen festen Oberflächen eingegangen.

---

<sup>1</sup>Atome, Moleküle, Ionen

## 2.1. Definition einer Phase

Eine Phase ist ein physikalisch und chemisch homogener räumlicher Bereich eines Systems der durch eine Grenzfläche von anderen homogenen Teilen des Systems getrennt ist. Es wird zwischen Fest-, Flüssig- und Gasphasen unterschieden. Ob eine Phase homogen ist oder nicht, hängt davon ab, auf welcher Skala sie betrachtet wird. Dispersionen erscheinen auf makroskopischer Skala homogen, nicht aber auf mikroskopischer. Ein Beispiel hierfür ist Milch: Sie ist eine kolloidale Dispersion von Proteinen, Zucker und Fett in Wasser. Aus makroskopischer Sicht erscheint sie aber als homogene flüssige Phase. In dieser Arbeit werden Phasen ausschließlich makroskopisch betrachtet.

## 2.2. Kohäsions- und Adhäsionskräfte

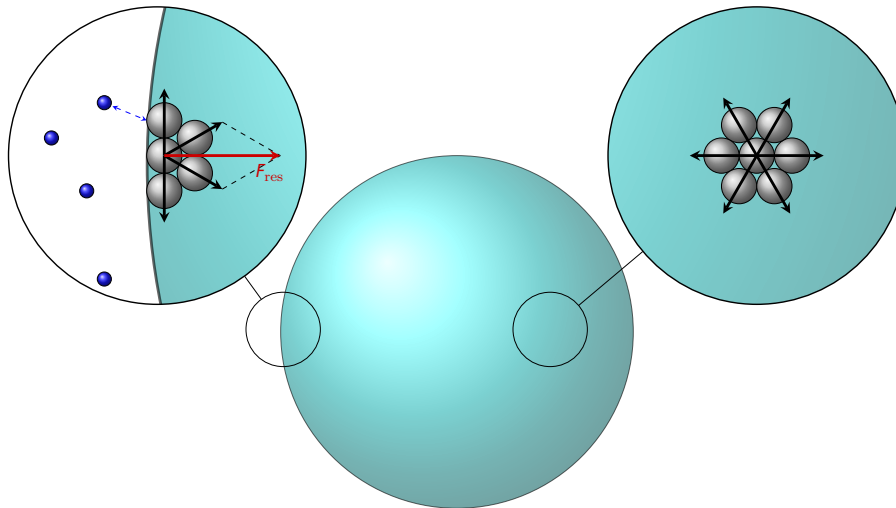
Die Anziehungskräfte zwischen den Bausteinen eines Stoffes sorgen für seinen Zusammenhalt, sie werden daher *Kohäsionskräfte* genannt. In vielen Fällen beruht die Kohäsion auf den sogenannten *Van der Waals Kräften*. Bei Wasser und anderen Flüssigkeiten sind vor allem die wesentlich stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen für die Kohäsion verantwortlich. Kohäsionskräfte haben eine sehr geringe Reichweite, so dass ein Molekül nur mit anderen Molekülen in seiner Wirkungssphäre interagiert. Werden zwei verschiedene Stoffe in Kontakt zueinander gebracht, entstehen an der Kontaktfläche anziehende Kräfte zwischen den benachbarten Bausteinen der jeweiligen Stoffe. Diese werden als *Adhäsionskräfte* bezeichnet. Das Zusammenspiel zwischen Adhäsions- und Kohäsionskräften wird insbesondere bei Benetzungssphänomenen makroskopisch sichtbar. Sind die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit viel größer als die Adhäsionskräfte an der Flüssig-Fest-Grenzfläche, so tendiert die Flüssigkeit dazu, eine sphärische Form anzunehmen. Im umgekehrten Fall kommt es zu einer Ausbreitung der Flüssigkeit über die Festkörperoberfläche.

## 2.3. Grenz- und Oberflächenspannung

Neben der Dichte und Viskosität ist die Oberflächenspannung eine charakteristische Eigenschaft von Flüssigkeiten. Im Folgenden wird diese am Beispiel eines Wassertropfens erläutert. Es wird angenommen, dass der Tropfen in der Schwerelosigkeit schwebt und von einem Gas mit geringer Dichte (z.B. Luft) unter isothermen und isobaren Bedingungen umgeben ist.

Auf ein Molekül im Inneren des Tropfens wirken in allen Raumrichtungen gleich große Kohäsionskräfte, so dass diese sich im zeitlichen Mittel aufheben. Werden Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche betrachtet, so wirken neben den Kohäsionskräften entlang der Oberfläche und in die Flüssigkeit hinein zusätzlich Adhäsionskräfte mit den Gasmolekülen. Letztere werden jedoch im Allgemeinen vernachlässigt, wenn die Dichte des Gases viel geringer als die der Flüssigkeit ist. Somit wirkt auf jedes Oberflächenmolekül, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt, eine resultierende Kraft  $\vec{F}_{\text{res}} \neq \vec{0}$ , die ins Flüssigkeitsinnere gerichtet ist. Diese resultierenden Kräfte sorgen also dafür, dass die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche so gering wie möglich bleibt. Dies erklärt, warum jede Flüssigkeit, die keinen äußeren Kräften ausgesetzt und von einem Gas umgeben ist, stets bestrebt ist, eine Kugelform anzunehmen. Denn für ein konstantes Volumen weist diese Form die kleinste Oberfläche auf.





**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der Kohäsionskräfte, die auf einem Molekül innerhalb der Flüssigkeit und an der Oberfläche wirken.

Um die Tropfenoberfläche  $A$  um einen Betrag  $\Delta A$  zu vergrößern, müssen Moleküle aus dem Inneren an die Oberfläche transportiert werden. Dafür wird eine Arbeit  $\Delta W$  benötigt, die gegen die resultierende Kraft wirkt. Das Verhältnis

$$\frac{\Delta W}{\Delta A} =: \gamma \quad (2.1)$$

wird Oberflächenspannung oder auch Oberflächenenergie genannt und hat die SI-Einheit  $\text{J m}^{-2}$ . Grenzt der Tropfen an eine andere Flüssigkeit oder einen Festkörper, wird  $\gamma$  als Grenzflächenspannung oder auch Grenzflächenenergie bezeichnet.

Die Oberflächenspannung lässt sich ebenso durch eine thermodynamische Betrachtung des obigen Systems ableiten. Ausgangspunkt hierfür ist die Gibbs Energie  $G$ , auch freie Enthalpie genannt, und durch

$$G = U + pV - TS$$

definiert. Dabei ist  $U$  die innere Energie,  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie. Eine Änderung der Energie ist mathematisch gegeben durch

$$dG = dU + dpV + p dV - dTS - T dS.$$

Da hier ein isothermes ( $dT = 0$ ) und isobares ( $dp = 0$ ) System betrachtet wird, gilt also

$$dG = dU + p dV - T dS.$$

Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt

$$dG = dW + dQ + p dV - T dS. \quad (2.2)$$

Die Arbeit  $dW$  lässt sich als Summe der Volumenarbeit  $-p dV$  und der nicht expansiven Arbeit  $dW_{ne}$  gemäß

$$dW = -p dV + dW_{ne} \quad (2.3)$$

schreiben. Das Einsetzen von (2.3) in (2.2) ergibt

$$dG = dW_{ne} + dQ - T dS. \quad (2.4)$$

Da für reversible Prozesse  $dQ = T dS$  gilt, vereinfacht sich (2.4) zu

$$dG = dW_{ne}.$$

Das bedeutet, dass die verrichtete, nicht expansive Arbeit, bei einem isothermen, isobaren und reversiblen Prozess, der Änderung der freien Enthalpie entspricht. Wenn lediglich Arbeit geleistet wird um die Tropfenoberfläche zu vergrößern, dann entspricht sie der expansiven Arbeit  $dW_{ne}$ . Da bereits aus (2.1) bekannt ist, dass die Oberflächenspannung  $\gamma$  als Arbeit pro Flächeneinheit definiert ist, folgt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} = \gamma.$$

Obige Gleichung besagt also, dass unter isothermen und isobaren Bedingungen, die Oberflächenspannung  $\gamma$  der partiellen Ableitung der Gibbsschen freien Energie (nach der Oberfläche) entspricht.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Notation  $\gamma_{ij}$  für Grenz- und Oberflächenspannungen zwischen zwei unterschiedlichen Phasen  $i$  und  $j$  verwendet.

## 2.4. Benetzung auf Festkörperoberflächen

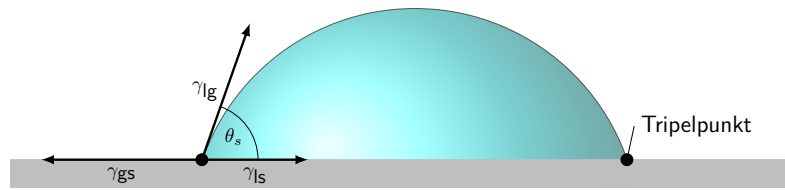
Wie sich ein Tropfen auf einer festen Oberfläche verhält, hängt von mehreren Faktoren ab. Neben den Grenz- und Oberflächenspannungen spielen die geometrischen, topographischen und chemischen Beschaffenheiten der festen Oberfläche eine zentrale Rolle. Volumenkräfte und weitere externe Kräfte (z.B. elektrische Kräfte) können das Benetzungsverhalten ebenso beeinflussen.

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Benetzung auf planaren, idealen sowie nicht idealen festen Oberflächen erläutert. Alle Benetzungssysteme werden bei konstanter Raumtemperatur und einem Umgebungsdruck von 1 bar betrachtet, so dass weder Kondensation noch Verdampfung stattfinden. Des Weiteren wird angenommen, dass die Systeme keinen äußeren Kräften ausgesetzt sind.

### 2.4.1. Benetzung auf idealen Festkörperoberflächen

In Abbildung 2.2 ist ein Wassertropfen auf einer idealen Oberfläche unter Vernachlässigung der Gravitation schematisch dargestellt. Dabei wird ein ideales Substrat als glatt, unbiegsam, chemisch homogen und nicht reagierend definiert. Die Gravitation kann nur dann vernachlässigt werden wenn die Oberflächenkräfte, auch Kapillarkräfte genannt, die Volumenkraft dominieren. Dies gilt wenn der Radius  $R$  des Tropfens kleiner als die Kapillarlänge

$$L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$$



**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte am Tripelpunkt.

ist [1]. Hier ist  $\Delta\rho \approx 998 \text{ kg m}^{-3}$  die Dichtedifferenz zwischen Wasser und der umgebenden Luft,  $g = 9.18 \text{ m s}^{-2}$  die Schwerkraftbeschleunigung und  $\gamma = 72.75 \text{ N m}^{-2}$  die Oberflächenspannung. Auf einer idealen festen Oberfläche nehmen Wassertropfen mit einem Radius  $R < 2.7 \text{ mm}$  die Gestalt einer Kugelkappe (in 2D eines Kreissegments, siehe Abbildung 2.2) an.

Wird ein Tropfen auf ein Substrat gebracht, so entstehen eine Flüssig-Gas- und eine Gas-Fest-Oberfläche sowie eine Flüssig-Fest-Grenzfläche. Die dazugehörigen Spannungen sind  $\gamma_{lg}$ ,  $\gamma_{gs}$  und  $\gamma_{ls}$ . Die Indizes s, l und g stehen jeweils für die Fest- (solid), Flüssig- (liquid) und Gasphase.

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Form eines Tropfens durch den Kontaktwinkel, der sich am Tripelpunkt (TP) einstellt charakterisiert. Der TP ist die Stelle, an der die Fest-, Flüssig- und Gasphase aufeinandertreffen. Im dreidimensionalen Fall liegt selbsterklärend eine Tripellinie (auch Kontaktlinie genannt) vor.

Vor mehr als 200 Jahren stellte Thomas Young, in seiner berühmten Arbeit [3], eine trigonometrische Beziehung zwischen dem statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$ , den ein ruhender Tropfen auf einem idealen Substrat annimmt, und den im System vorhandenen Grenz- und Oberflächenspannungen her. Obwohl die Gleichung

$$\cos \theta_s = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} \quad (2.5)$$

nicht explizit in seiner Arbeit niedergeschrieben ist, wird sie in der Fachliteratur als Youngsche Gleichung benannt. Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den die beiden Tangenten zur Tropfen- und Substratoberfläche am TP bilden und der stets im Flüssigkeitsinneren gemessen wird.

Aus der Youngschen Gleichung (2.5) geht hervor, dass der Kontaktwinkel lediglich von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei Phasen abhängt, nicht vom Volumen des Tropfens oder anderen externen Kräften, auch wenn diese die Form des Tropfens ändern können.

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, können  $\gamma_{gs}$ ,  $\gamma_{ls}$  und  $\gamma_{lg}$  als Kräfte, die am TP zusammenwirken, interpretiert werden. Im mechanischen Gleichgewicht heben sich diese in der Summe auf und es gilt

$$\gamma_{gs} - (\gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta_s) = 0. \quad (2.6)$$

Wenn eine Flüssigkeit eine feste Oberfläche benetzt, kann es zu zwei möglichen Szenarien kommen:

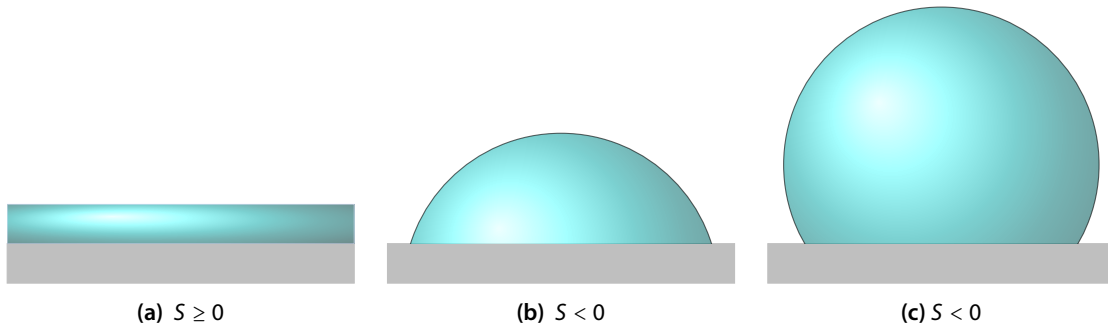


Abbildung 2.3.: (a) Totale Benetzung, (b) und (c) partielle Benetzung.

- Die Flüssigkeit spreizt über die komplette Oberfläche und bildet einen dünnen Flüssigkeitsfilm. In diesem Fall dominieren die Adhäsionskräfte zwischen der festen Oberfläche und der Flüssigkeit über die Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit. Es liegt eine totale Benetzung vor und der Kontaktwinkel ist  $\theta_s = 0^\circ$ .
- Die Flüssigkeit benetzt das Substrat partiell. Es bildet sich ein Tropfen mit einem Kontaktwinkel  $0^\circ < \theta_s < 180^\circ$ . In diesem Fall überwiegen die Kohäsionskräfte die Adhäsionskräfte.

Ein Maß für die Benetzbarkeit eines Systems ist der sogenannte Spreizungskoeffizient

$$S = \gamma_{gs} - (\gamma_{\ell s} + \gamma_{\ell g}),$$

der sich mit (2.5) als

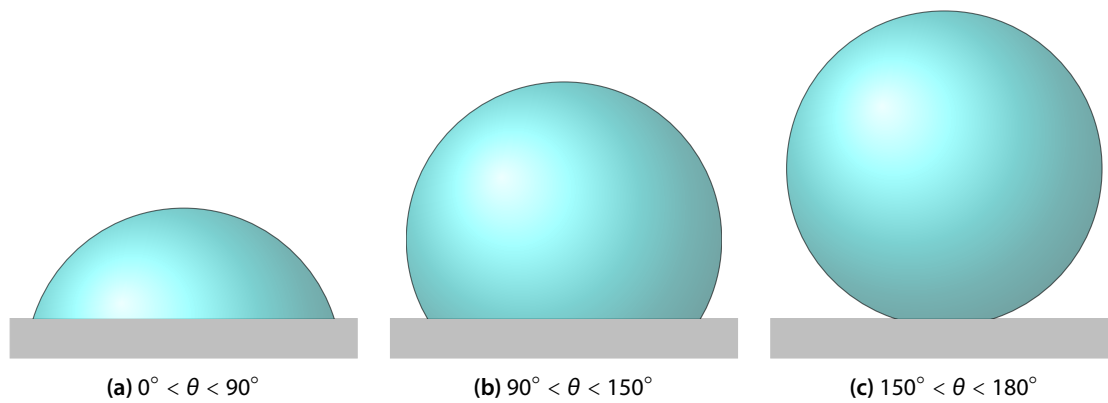
$$S = \gamma_{\ell g}(\cos \theta_s - 1)$$

schreiben lässt. Ist der Spreizungskoeffizient positiv, so ist das System total benetzend. Wenn  $S$  hingegen negativ ist, stellt sich ein Kontaktwinkel  $\theta_s > 0^\circ$  ein und das System ist partiell benetzend. Theoretisch kann  $S$  den Wert  $-2\gamma_{\ell g}$  annehmen, dies gilt genau dann wenn  $\theta_s = 180^\circ$ , das heißt genau dann, wenn kein Kontakt mehr zwischen dem Tropfen und der festen Oberfläche besteht. Allerdings ist dieses Szenario in der Praxis für Wassertropfen auf idealen Substraten nicht realisierbar [2, S. 17].

Weist ein ruhender Wassertropfen einen Kontaktwinkel  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  auf einem Substrat auf, wird das System als hydrophil bezeichnet. Ein hydrophobes (resp. super-hydrophobes) Benetzungssystem liegt vor, wenn  $90^\circ < \theta_Y < 150^\circ$  (resp.  $150^\circ < \theta_Y \leq 180^\circ$ ) [1, 2]. Hydrophobe Benetzungssysteme zeichnen sich in der Regel durch eine geringe Oberflächenenergie des Substrats aus. Nishino et al. [4] gelang es den bisher maximal erreichbaren Kontaktwinkel von  $120^\circ$  auf einem idealen Substrat, bestehend aus einer regulären hexagonal-dichten Packung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen, zu messen. Dabei weist die feste Probe eine extrem niedrige Oberflächenenergie von  $6.7 \times 10^3 \text{ J m}^{-2}$  auf.

Es gibt keine allgemeinen Richtlinien die festlegen wie glatt eine Festkörperoberfläche sein muss, damit ihre Rauheit keine Wirkung auf den Kontaktwinkel hat. Für experimentelle Untersuchungen wird empfohlen, Substrate chemisch homogen, inert gegenüber den untersuchten Flüssigkeiten und so glatt wie möglich zu präparieren. Hierfür haben sich verschiedene Methoden und Verfahren wie self-assembled-monolayers [5], vapor deposition [6, 7] und solvent casting [8] bewährt.

Um die Hydrophobie eines Benetzungssystems zu steigern, muss die Rauheit des Substrats entsprechend erhöht, oder seine chemische Beschaffenheit verändert werden. In beiden Fällen liegen



**Abbildung 2.4.:** Benetzungssysteme mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. (a) Hydrophiles, (b) hydrophobes und (c) superhydrophobes Benetzungssystem.

keine idealen Festkörperoberflächen mehr vor, weshalb der Kontaktwinkel nicht weiter durch die Youngsche Gleichung wiedergegeben werden kann.

Im folgenden Abschnitt werden zwei theoretische Modelle zur Bestimmung des Kontaktwinkels eines Tropfens auf nicht idealen festen Oberflächen vorgestellt.

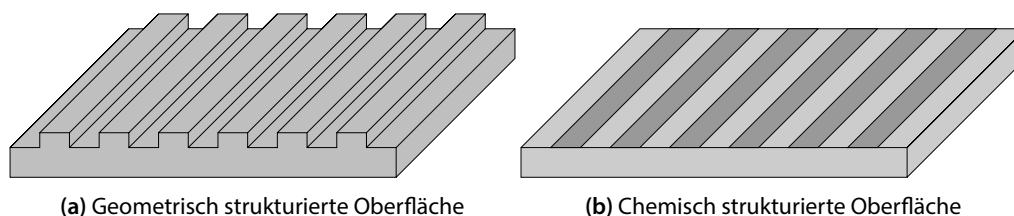
#### 2.4.2. Benetzung auf nicht idealen Festkörperoberflächen

In realen Anwendungen sind Substratoberflächen nicht ideal. Sie besitzen eine gewisse Rauheit und/oder chemische Inhomogenität, welche das Benetzungsverhalten entscheidend beeinflussen.

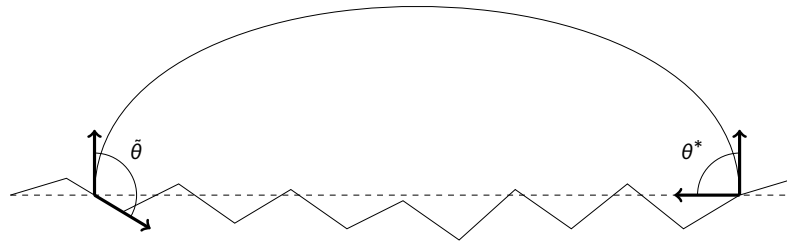
In Abbildung 2.5 sind sowohl geometrisch als auch chemisch strukturierte Oberflächen schematisch dargestellt. Die geometrisch strukturierte Oberfläche in Abbildung 2.5(a) ist chemisch homogen aber nicht glatt. Die chemisch strukturierte Oberfläche hingegen ist glatt, weist aber lokal unterschiedliche Oberflächenenergien auf. Die chemische Struktur ist in Abbildung 2.5(b) in Form von Streifen illustriert.

Während im letzten Abschnitt der statische Kontaktwinkel durch die Youngsche Gleichung eindeutig definiert war, ist dies bei nicht idealen Oberflächen nicht mehr der Fall. In der Regel wird der Kontaktwinkel mit optischen Messmethoden ermittelt, die die Rauheit der Oberfläche nicht auflösen. Daher ist, für nicht ideale Oberflächen, der gemessene Kontaktwinkel  $\theta^*$  als der makroskopisch scheinbare Kontaktwinkel<sup>2</sup> gegenüber der glatten Oberfläche zu interpretieren. Der

<sup>2</sup>the apparent contact angle



**Abbildung 2.5.:** Nicht ideale Oberflächen.



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung des scheinbaren Kontaktwinkels  $\theta^*$  und des tatsächlichen Kontaktwinkels  $\tilde{\theta}$  auf einer geometrisch rauen Oberfläche.

tatsächliche Kontaktwinkel<sup>3</sup>  $\tilde{\theta}$  ist der Winkel zwischen der Tangente an der Tropfenoberfläche und der lokalen Tangente an der tatsächlichen Fest-Flüssig-Grenzfläche [9]. In Abbildung 2.6 sind beide Kontaktwinkel auf einer geometrisch rauen Oberfläche schematisch dargestellt. In verschiedenen Arbeiten wurde nachgewiesen, dass der tatsächliche Kontaktwinkel dem Youngschen Kontaktwinkel entspricht [10–12] und sehr stark vom makroskopisch scheinbaren Kontaktwinkel abweicht.

Im Folgenden werden verschiedene Benetzungszustände auf nicht idealen Oberflächen vorgestellt und es wird auf die Kontaktwinkelberechnung eingegangen. In allen Szenarien wird vorausgesetzt, dass der Tropfen viel größer als die Struktur der Oberfläche ist.

Robert Wenzel war der Erste, der ein Modell zur Berechnung des Kontaktwinkels auf einer geometrisch rauen Oberfläche geliefert hat [13]. Ausgehend von der Youngschen Gleichung (2.5) und den Annahmen, dass die feste Oberfläche chemisch homogen ist und die Flüssigkeit vollständig in die Struktur eindringt (siehe Abbildung 2.7), ergibt sich nach Wenzel [13] ein Kontaktwinkel  $\theta_w$ , der die Gleichung

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_s \tag{2.7}$$

erfüllt. Dabei ist der Rauheitsfaktor  $r$ , der Quotient aus benetzter- und projizierter Oberfläche. In Abbildung 2.8 ist die benetzte Oberfläche in rot und die projizierte in blau dargestellt. Der Kontaktwinkel  $\theta_s$  entspricht dem statischen Winkel, den der Tropfen auf derselben chemisch homogenen aber glatten Oberfläche bildet. Darüber hinaus geht aus Gleichung (2.7) hervor, dass eine hydrophile bzw. hydrophobe feste Oberfläche, mit steigender Rauheit noch hydrophiler bzw. hydrophober wird. Bei entsprechender Rauheit könnte ein Tropfen im Wenzel-Regime theoretisch einen Kontaktwinkel  $\theta_w = 180^\circ$  erreichen, was in der Praxis aber nicht beobachtet wird.

Ein weiterer Benetzungszustand ist in Abbildung 2.9 dargestellt und wird Cassie-Baxter Zustand genannt. Im Gegensatz zum Wenzel-Zustand dringt die Flüssigkeit nicht in die Oberflächenstruktur ein. Unter dem Tropfen bilden sich Luftpinschlüsse, so dass er auf einer zusammengesetzten Oberfläche,<sup>4</sup> bestehend aus Luft und fester Phase liegt. Cassie und Baxter [14] haben dieses Benetzungsregime untersucht und den Kontaktwinkel  $\theta_{CB}$  als

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \tag{2.8}$$

<sup>3</sup> the actual contact angle

<sup>4</sup> composite surface

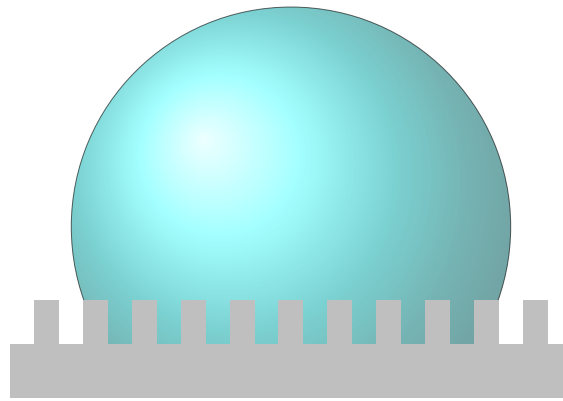


Abbildung 2.7.: Wenzel-Regime.

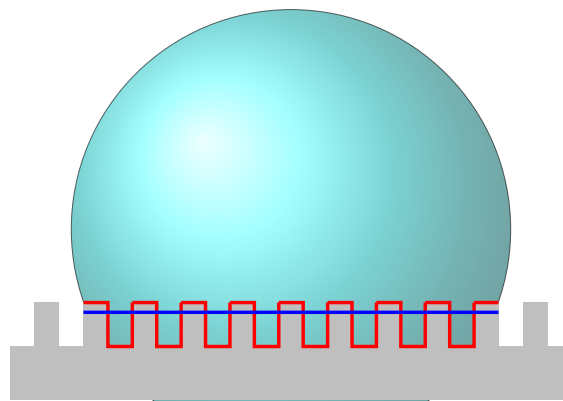


Abbildung 2.8.: Benetzte und projizierte Oberfläche im Wenzel-Regime.

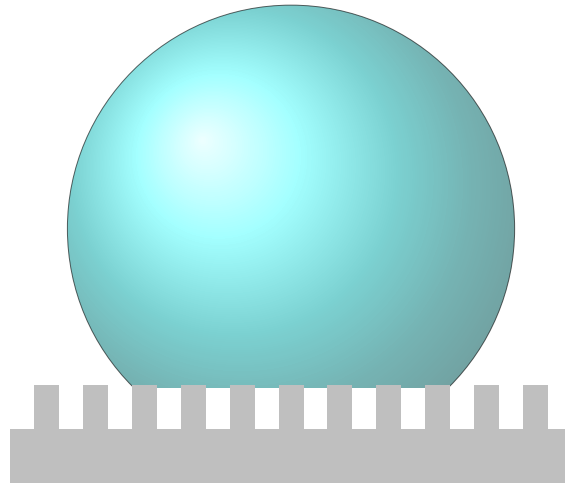
bestimmt. Dabei ist  $f_1$  (resp.  $f_2$ ) der Flächenanteil des Substrats (resp. der Lufteinschlüsse) unter dem Tropfen. Zusätzlich gilt  $f_1 + f_2 = 1$ .  $\theta_1$  ist der Kontaktwinkel, den der Tropfen bilden würde, wenn das Substrat eine ideale Oberfläche wäre. Es gilt also  $\theta_1 = \theta_s$ .  $\theta_2 = 180^\circ$  ist der Kontaktwinkel den die Flüssigkeit gegenüber der Luft bildet. Somit lässt sich Gleichung (2.8) in

$$\begin{aligned}\cos \theta_{CB} &= f_1 \cos \theta_s - (1 - f_1) \\ &= f_1 (\cos \theta_s + 1) - 1\end{aligned}\quad (2.9)$$

umformen. Für  $f_1 = 1$  liegt eine ideale Oberfläche vor und Gleichung (2.9) ist äquivalent zu der Youngschen Gleichung (2.6), denn es gilt  $\theta_{CB} = \theta_Y$ . Wenn  $f_1 = 0$  ist bedeutet das, dass kein Kontakt mehr zwischen dem Tropfen und der festen Oberfläche besteht. Daher folgt aus Gleichung (2.9) in konsistenter Weise  $\theta_{CB} = 180^\circ$ .

Die Cassie-Baxter-Gleichung (2.8) lässt sich verallgemeinern, um den Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer beliebigen chemisch strukturierten Oberfläche zu bestimmen. Besteht die feste Oberfläche aus  $N$  Teilgebieten, die jeweils lokal unterschiedliche Kontaktwinkel  $\theta_i$  aufweisen und hat jedes Teilgebiet eine Fläche  $f_i$ , mit  $\sum_{i=1}^N f_i = 1$ , dann folgt

$$\cos \theta_{CB} = \sum_{i=1}^N f_i \cos \theta_i.$$



**Abbildung 2.9.:** Cassie-Baxter-Regime.

Obwohl die Benetzungstheorien nach Wenzel, Cassie und Baxter in der Literatur viel diskutiert und ihre Gültigkeit in Frage gestellt wurde [15–23], liefern sie eine sehr gute Annäherung an experimentelle Ergebnisse wie zum Beispiel in der Referenz [24] gezeigt wurde.



# 3

## Phasenfeldmodellierung beweglicher Grenzflächen

Viele Fragestellungen aus den Ingenieurs-, Material- und Naturwissenschaften führen auf das Lösen von sogenannten Problemen mit freiem Rand<sup>1</sup>. Hierbei müssen partielle Differentialgleichungen (PDEs) in einem Gebiet, von dem ein Teil des Randes a priori unbekannt ist, gelöst werden[25]. Neben prominenten Beispielen aus den Materialwissenschaften wie dem Schmelzen und Erstarren von Legierungen, Kornwachstum in polykristallinen Materialien und Sintern, zählen hierzu auch Benetzungsvorgänge, die in dieser Arbeit behandelt werden.

Um einen realen Prozess zu simulieren, bedarf es eines mathematischen Modells das ihn beschreibt. Oftmals ist die Wahl des Modells Geschmackssache und nicht nur rational zu begründen [26]. Trotzdem muss es wichtige Kriterien wie Konsistenz, Validität und Reliabilität erfüllen.

Abgesehen von experimentellen und theoretischen Betrachtungen tragen numerische Simulationen dazu bei, Benetzungsprozesse besser zu verstehen und zu analysieren. Angefangen bei der atomistischen Skala, die mit Hilfe von Molekulardynamik (MD) durchleuchtet werden kann, bis hin zu Kontinuum-Modellen, welche das Problem auf einer meso- bis makroskopischen Skala erfassen. Letztere werden in *scharfe-Grenzflächen*<sup>2</sup> und *diffuse-Grenzflächen-Modelle*<sup>3</sup> (*SI-Modell* und *DI-Modell*) unterschieden. Bei einem SI-Modell wird die Grenze zwischen zwei physikalischen Phasen als eine  $(d - 1)$ -dimensionale Hyperfläche, in einem  $d$ -dimensionalen Raum betrachtet. Entlang dieser scharfen Grenze variieren die physikalischen Eigenschaften beider Phasen sprunghaft. Indessen beruht ein DI-Modell auf der Annahme, dass die Grenze zwischen zwei benachbarten Phasen diffus ist. Das heißt, dass beide Phasen in einem Bereich endlicher Dicke koexistieren und ihre physikalischen Eigenschaften sich innerhalb dieses Bereiches nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich ändern.

In dieser Arbeit wird ein DI-Modell, genauer ein *Phasenfeldmodell* (PF-Modell) verwendet, um verschiedene Benetzungsprobleme zu untersuchen. Nach einem kurzen Einblick in die historische

---

<sup>1</sup>free boundary problems

<sup>2</sup>*sharp-interface*

<sup>3</sup>*diffuse-interface*

Entwicklung von Phasensfeldmodellen, befasst sich der restliche Teil dieses Kapitels mit der Modellierung einer diffusen Grenzfläche sowie der Beschreibung ihrer Bewegung. Es werden verschiedene Evolutionsgleichungen vorgestellt und anschließend die Wahl des in dieser Arbeit verwendeten Modells diskutiert.

### 3.1. Historisches

Bereits 1887 fand Van der Waals[27, 28], bei der Untersuchung der Kräfte Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Atomen in einem Flüssig-Gas-System heraus, dass die Grenzfläche zwischen beiden Phasen nicht scharf, sondern diffus ist, mit einer Breite, die der Größenordnung von wenigen Molekülen entspricht. Da dies die zentrale Annahme aller *Phasensfeldmodelle* (PF-Modelle) ist, wird die oben zitierte Arbeit von Van der Waals in der Fachliteratur als Ursprung dieser Modelle bezeichnet.

Mit der Entstehung der *Landau-Theorie* zur Untersuchung von Phasentransformationen erster und zweiter Ordnung, wurde erstmals die Notion eines Ordnungsparameters  $\Phi$  eingeführt[29]. Dieser wurde als homogenisierte, thermodynamische Eigenschaft einer Phase interpretiert und genutzt, um die freie Energie eines Systems zu beschreiben[30, S. 10]. Einige Jahre später haben Ginzburg und Landau [31] eine Theorie zur Beschreibung der Supraleitung entwickelt und dabei zusätzlich die räumliche Änderung des Ordnungsparameters bei der Formulierung der freien Energie berücksichtigt.

Darauf basierend haben Cahn und Hilliard[32, 33] Ende der fünfziger Jahre ein Modell vorgestellt, das die spinodale Entmischung in ein inhomogenes, zweikomponentiges System beschreibt. Dabei wurde die Konzentration  $c$  als Ordnungsparameter gewählt. Unter Berücksichtigung der Grenzflächenenergie im System, haben Cahn und Hilliard die freie Energie mittels eines *Ginzburg-Landau-Typ* Funktionals in Abhängigkeit von  $c$  und  $\nabla c$  formuliert. Allen und Cahn [34] haben das gleiche Energie-Funktional verwendet, um die Bewegung von Korngrenzen in anti-Phasen Gebietsvergrößerungen zu beschreiben. Anders als im Cahn-Hilliard Modell ist der im Allen-Cahn Modell gewählte Ordnungsparameter eine nicht erhaltende Größe. Die Evolution von  $\Phi$  wird jedoch in beiden Modellen durch das Prinzip der Energieminimierung getrieben. In den Arbeiten[35, 36] haben die Autoren den Zusammenhang zwischen der Evolution der Mikrostruktur und der gesamten Energie des Systems erläutert und ausführlich diskutiert. Weitere DI-Modelle zur Beschreibung von freien Randwertproblemen im materialwissenschaftlichen Kontext wurden in den darauf folgenden Jahren veröffentlicht [37–39]. Caginalp und Fife [40] führten erstmals Mitte der 80er Jahre den Begriff Phasensfeldmodell als Bezeichnung für das DI-Modell, das sie vorgestellt haben, ein. Ausgehend von einer freien Entropie-Formulierung, welche analog zu der Cahn-Hilliard freien Energie-Formulierung ist, haben Penrose und Fife [41] thermodynamisch konsistente Evolutionsgleichungen des Ordnungsparameters hergeleitet. Anfänglich wurden die PF-Modelle hauptsächlich in der Materialforschung eingesetzt. Ein ausführlicher Überblick kann aus den Referenzen [42–51] entnommen werden. Mit steigender Rechenkapazität und -leistung haben sich PF-Modelle inzwischen in diversen Forschungsbereichen etabliert: in der Medizin zur Simulation von Tumorwachstum [50, 52, 53], in der Biologie zur Modellierung von Vesikelmembranen [54–56] sowie in der Batterieforschung [57–60] und Strömungsmechanik [61]. Neben

Level-Set und Volume-of-Fluid Modellen sind PF-Modelle bei der Simulation von Benetzungsprozessen zum Werkzeug der Wahl avanciert. Ein ausführlicher Überblick sowie der diesbezügliche Forschungsstand werden in Kapitel 4 gesondert vorgestellt.

## 3.2. Konzepte der Phasenfeldmodellierung beweglicher Oberflächen

Neben der Annahme, dass Grenzflächen zwischen benachbarten Phasen diffuse Bereiche endlicher Ausdehnung sind, basieren alle PF-Modelle auf einer geschickten Systemparametrisierung mittels sogenannter *Phasenfelder*, welche in Anlehnung an die Arbeit von Berghoff [62] als nächstes vorgestellt werden.

### 3.2.1. Gebietsparametrisierung durch Phasenfelder

Ein Gebiet  $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ ,  $d \in \{1, 2, 3\}$  bestehend aus  $N$  Phasen wird durch die  $N$  Phasenfelder  $\phi_\alpha(\mathbf{x}, t)$ , mit  $\alpha \in \mathbb{I} := \{1, \dots, N\}$  parametrisiert. Der Vektor  $\phi := (\phi_1(\mathbf{x}, t), \dots, \phi_N(\mathbf{x}, t))^T$  wird *Phasenfeldvektor* genannt. Jedes *Phasenfeld*  $\phi_\alpha$  ist eine glatte Funktion  $\phi_\alpha(x, t) : \Omega \times \mathbb{R}^+ \rightarrow [0, 1]$ , die lokal an der Position  $\mathbf{x}$  zum Zeitpunkt  $t$  den Phasenanteil der zugehörigen  $\alpha$ -Phase angibt. Des Weiteren gilt

$$\sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \phi_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1, \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega.$$

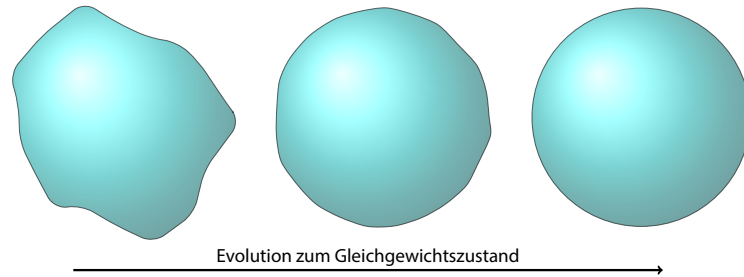
Das bedeutet, dass der Phasenfeldvektor  $\phi$  ein Element des Simplex

$$\Sigma^N := \left\{ \xi = (\xi_1, \dots, \xi_N) \in [0, 1]^N \mid \sum_{\alpha=1}^N \xi_\alpha = 1 \right\}.$$

ist. Ein Teilgebiet  $\Omega_\alpha := \{\mathbf{x} \in \Omega \mid \phi_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1\}$  wird *Bulk* genannt. Die Stetigkeit der  $\phi_\alpha$  Funktionen führt dazu, dass die nicht-Bulk-Bereiche zweier räumlich benachbarter Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  sich in einem Bereich  $I_{\alpha\beta}$  überlappen; dieser wird  $\alpha\beta$ -Interface genannt und als  $I_{\alpha\beta} := \{\mathbf{x} \in I_\Omega \mid \phi_\alpha + \phi_\beta = 1\}$  definiert. Hierbei ist  $I_\Omega := \Omega \setminus \bigcup_{\alpha \in \mathbb{I}} \Omega_\alpha$  die Menge aller Interfaces im Gebiet  $\Omega$ .

Der *Phasenfeldparameter*  $\phi_\alpha$  ist ein allgemeiner Konstrukt. Er kann je nach Anwendung als Orientierungsparameter, Ordnungsparameter, lokale Volumenfraktion oder Konzentration einer Phase interpretiert werden. Insbesondere kann  $\phi$  je nach Problemstellung eine erhaltende oder eine nicht erhaltende Größe sein.

Die zentralen Ideen hinter der PF-Modellierung der Evolution einer diffusen Grenzfläche werden im Folgenden am Beispiel eines zweiphasigen Systems präsentiert. Die Benetzung auf einer festen Oberfläche wird im nächsten Kapitel behandelt und ein mehrphasiges PF-Modell wird in Kapitel 5 vorgestellt.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung einer beliebigen Flüssigkeitsmasse (links). Im Gleichgewichtszustand (rechts) nimmt sie die Form eines Kreises an. Für ein vorgegebenes, konstantes Volumen weist sie damit die kleinste Oberfläche auf.

### 3.2.2. Das Oberflächenenergie-Funktional

Sei ein Gebiet  $\Omega \subset \mathbb{R}^d$  bestehend aus zwei Phasen, welche durch Teilgebiete  $\Omega_\alpha, \Omega_\beta \subset \Omega$  mit  $\Omega_\alpha \cup \Omega_\beta = \Omega$  repräsentiert werden. Die isotrope Grenzfläche  $\Gamma_{\alpha\beta}$ , die die beiden Phasen trennt, ist hier eine  $(d - 1)$ -dimensionale Hyperfläche. Die Oberflächenenergie  $\mathcal{F}_{SI}$  des Systems wird als

$$\mathcal{F}_{SI} = \int_{\Gamma_{\alpha\beta}} \gamma_{\alpha\beta} \, dS$$

dargestellt [63]. Hierbei ist  $\gamma_{\alpha\beta}$  die  $\alpha\beta$ -Oberflächenspannung. Des Weiteren steht  $dS$  für die Integration bezüglich eines  $(d - 1)$ -dimensionalen Flächenmaßes. Durch folgendes Beispiel und Abbildung 3.1 wird dies besser erklärt und veranschaulicht.

**Beispiel 3.1** (Zweiphasen-System). Eine beliebige Flüssigkeitsmasse, auf der keine externen Kräfte wirken und die von einem Gas umgeben ist, hat die Energie

$$\mathcal{F}_{SI} = \int_{\Gamma_{\ell g}} \gamma_{\ell g} \, dS = \gamma_{\ell g} |\Gamma_{\ell g}|. \tag{3.1}$$

Hier ist  $\gamma_{\ell g}$  die  $\ell g$ -Oberflächenspannung, wobei  $\ell$  und  $g$  die flüssige<sup>4</sup> und die Gasphase indizieren.  $\Gamma_{\ell g}$  ist die Flüssig-Gas-Oberfläche und  $|\Gamma_{\ell g}|$  ist ihr Maß. Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass jedes abgeschlossene System stets bestrebt ist, seine Energie zu minimieren. Die Flüssigkeit minimiert ihre Oberfläche, so dass sie im Gleichgewicht die Oberfläche  $\Gamma_S$  einer Kugel annimmt. Dies macht deutlich, dass die Energieminimierung mit der Oberflächenminimierung einhergeht.

Die Fragen, die sich hier stellen sind: (i) Wie entwickeln sich Grenzflächen zwischen zwei Phasen, so dass die freie Oberflächenenergie minimiert wird? (ii) Wie kann dies modelliert werden?

SI-Methoden beschreiben die Evolution der scharfen Grenzfläche  $\Gamma := \Gamma(t)$  zwischen zwei Fluiden in der Regel mit Lagrangsche- oder Euler-Lagrangsche-Techniken. Die Position der Grenzfläche wird durch das Lösen von Evolutionsgleichungen der Form  $d\mathbf{x}_i/dt = \mathbf{u}_i$  für alle diskreten Punkte  $\mathbf{x}_i \in \Gamma(t)$ , welche sich mit den Geschwindigkeiten  $\mathbf{u}_i$  bewegen, bestimmt. Hierbei werden meistens Methoden, die auf beweglichen Gittern basieren eingesetzt<sup>5</sup>. Das Rechengitter bewegt sich mit der

<sup>4</sup>liquid

<sup>5</sup>moving-mesh-methods

Grenzfläche mit und wird so angepasst, dass diese durch diskrete Gitterpunkte lokalisiert werden kann. Dieses Vorgehen führt zu einem erheblichen Rechenaufwand, der in jedem Zeitschritt der Simulation aufgebracht werden muss. Da die physikalischen Eigenschaften benachbarter Phasen sich entlang der Grenzfläche diskontinuierlich ändern, müssen zusätzlich Randbedingungen entlang  $\Gamma(t)$  in jedem Zeitschritt gelöst werden. Daher stoßen solche Methoden oftmals bei dreidimensionalen Problemen an Grenzen der Berechenbarkeit und scheitern häufig bei komplexen Topologieänderungen wie dem Auseinanderbrechen oder der Koaleszenz von Grenzflächen [64]. Bei Euler-Lagrangische-Methoden werden zwei verschiedene Gitter eingesetzt, um die Evolution der Grenzfläche zu beschreiben. Die Strömung der fluiden Phase wird auf ein fixes Euler-Gitter gelöst und die Deformation der Grenzfläche wird auf einem bewegten Lagrange-Gitter dargestellt. Somit müssen in jedem Zeitschritt Informationen zwischen beiden Gittern ausgetauscht und interpoliert werden. Neben dem enormen Zeit- und Speicheraufwand, treten bei solchen Methoden weitere unerwünschte Effekte wie numerische Diffusion und Instabilität auf [65]. Im dritten Kapitel der Arbeit von Croce [65] werden Lagrangische- und Euler-Lagrangische-Techniken, sowie ihre Vor- und Nachteile ausführlich diskutiert.

DI-Modelle, insbesondere PF-Modelle, umgehen die oben genannten Nachteile. Dies wird im Folgenden anhand des zweiphasigen Flüssig-Gas-Systems aus Beispiel 3.1 erläutert.

Das System wird durch die skalaren Phasenfelder  $\phi_\ell$  und  $\phi_g$ , mit  $\phi_\ell + \phi_g = 1$  parametrisiert. Die Grenzfläche  $\Gamma_{\ell g}$  zwischen den beiden Phasen ist als diffus zu betrachten. Die zentrale Idee liegt darin, das Oberflächenenergie-Funktional (3.1) durch ein Ginzburg-Landau-Typ Funktional der Form

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) \, dV$$

zu ersetzen [32, 34]. Hierbei ist  $\phi = (\phi_\ell, \phi_g)^T$  der Phasenfeldvektor und  $\varepsilon > 0$  ein Parameter, der die Breite der diffusen Grenzfläche bestimmt (siehe Abbildung 3.2). Der erste Integrand ist eine Gradientenenergie-dichte, die verhindert, dass sich scharfe Gradienten bilden und die Funktion  $w(\phi) \geq 0$  ein geeignetes Zweiwellen-Potential<sup>6</sup>, welches Minima an den Stellen  $\phi_\ell = 1$  und  $\phi_\ell = 0$  hat. In Kapitel 4 wird auf beide Terme näher eingegangen.

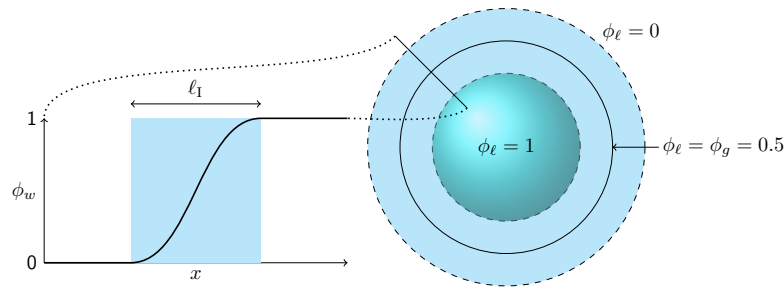
Wegen der Beziehung  $\phi_\ell + \phi_g = 1$  kann  $\phi_g$  in Abhängigkeit von  $\phi_\ell$  formuliert werden. Mit der Substitution  $\phi := \phi_\ell$  gilt  $\phi_g = 1 - \phi$ . Es genügt also die Energie des Systems in Abhängigkeit des skalaren Phasenfelds  $\phi$ , gemäß

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon \gamma_{\ell g} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) \, dV \quad (3.2)$$

zu beschreiben.

Wie sich das System in Richtung seines Energieminimums entwickelt, wird durch die zeitliche Evolution des Phasenfelds  $\phi$  beschrieben. In Anlehnung an die Referenzen [66–69], und im Wesentlichen basierend auf dem Manuskript von Maier-Paape [70], werden als nächstes verschiedene *Phasenfeld-Evolutionsgleichungen* als *Gradientenflüsse* des Oberflächenenergie-Funktional (3.2) vorgestellt und diskutiert.

<sup>6</sup>englisch: double-well potential



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des diffusen Flüssig-Gas-Interfaces als hellblauer Bereich der Breite  $l_l$ . Der Kreis mit der durchgezogenen Linie stellt die  $\phi_l = 0.5$ -Konturlinie dar und gilt als Repräsentant für die scharfe Flüssig-Gas-Oberfläche.

### 3.3. Gradientenflüsse und Evolutionsgleichungen

Um die Idee hinter der Beschreibung von Evolutionsgleichungen durch Gradientenflüsse zu verstehen, ist es wichtig den Zusammenhang zwischen Gradienten und Skalarprodukten herzustellen. Zur Motivation wird zunächst der endlich dimensionale Fall betrachtet.

Auf einer endlich dimensionalen Mannigfaltigkeit  $M \subset \mathbb{R}^n$  ist der Gradient eines hinreichend glatten Funktionals  $\mathcal{E} : M \rightarrow \mathbb{R}$  an einem Punkt  $\mathbf{u}_0 \in M$  ein Element  $\mathbf{w}_0$  im Tangentialraum  $T_{\mathbf{u}_0}M = \mathbb{R}^n$ . Für stetig differenzierbare Funktionen  $\mathbf{u}(t) : \mathbb{R}^+ \rightarrow M$  mit  $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}_0$  ist die Richtungsableitung von  $\mathcal{E}$  an der Stelle  $\mathbf{u}_0$  in Richtung  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$  definiert als

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{E}(\mathbf{u} + t\mathbf{v}) \Big|_{t=0} &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{u}_0)}{\partial u_i} \cdot v_i \\ &= \text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{u}_0) \cdot \mathbf{v} \\ &= (\mathbf{w}_0, \mathbf{v})_2. \end{aligned}$$

Hierbei ist  $(\cdot, \cdot)_2$  das Standardskalarprodukt in  $\mathbb{R}^n$ . Es ist offensichtlich, dass für eine andere zulässige Wahl des Skalarprodukts, der Gradient von  $\mathcal{E}$  ein anderer sein muss, damit obige Gleichung erfüllt ist. Eine ausführliche Erklärung sowie ein Beispiel hierzu sind in der Referenz [67, S. 4] nachzulesen.

Um  $\mathcal{E}$  ausgehend vom Startpunkt  $\mathbf{u}_0$  zu minimieren, wird der *Gradientenfluss*

$$\frac{d}{dt} \mathbf{u}(t) = -K \text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{x}(t)) \tag{3.3}$$

betrachtet. Dabei ist  $K > 0$  ein kinetischer Koeffizient, der die Geschwindigkeit des Abstiegs von  $\mathbf{u}(t)$  in Richtung des negativen Gradienten von  $\mathcal{E}$  steuert. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird im Folgenden  $K = 1$  gesetzt.

Wenn  $\mathbf{u}(t)$  obige Gleichung für alle  $t \in [0, T]$  erfüllt, dann gilt für alle  $t_n, t_m \in [0, T]$  mit  $t_n < t_m$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{u}(t_m)) - \mathcal{E}(\mathbf{u}(t_n)) &= \int_{t_n}^{t_m} (\mathcal{E}(\mathbf{u}(t)))' dt \\ &= \int_{t_n}^{t_m} \text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{u}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} dt \\ &= \int_{t_n}^{t_m} \left( \text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{u}(t)), \frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} \right)_2 dt \\ &\stackrel{(3.3)}{=} \int_{t_n}^{t_m} -\|\text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{u}(t))\|_2^2 dt \\ &\leq 0. \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass  $\mathcal{E}$  entlang von *Lösungskurven*  $\mathbf{u}(t)$  zeitlich monoton abfällt. Mit Hilfe der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung kann gezeigt werden, dass ausgehend vom Punkt  $\mathbf{u}_0$  entlang aller möglichen Richtungen (der Länge  $\|\text{grad } \mathcal{E}(\mathbf{u}_0)\|_2$ )  $f$  am schnellsten in Richtung des negativen Gradient  $-\nabla \mathcal{E}(\mathbf{u}_0)$  fällt [69, S.4].

Nun wird dieses Konzept auf unendlich dimensionale Funktionenräume übertragen. Dafür wird zunächst die Ableitung eines Funktionals definiert.

**Definition 3.2.** (nach [68, S. 35]) Sei  $H$  ein Hilbertraum mit der Norm  $\|\cdot\|_H$  welche durch ein Skalarprodukt  $(\cdot, \cdot)_H$  induziert wird.  $H^*$  der zu  $H$  gehörigen Dualraum und  $\langle \cdot, \cdot \rangle_{H^*, H}$  die Dualpaarung zwischen  $H^*$  und  $H$ . Ein Funktional  $\mathcal{E} : H \rightarrow \mathbb{R}$  heißt Gâteaux-differenzierbar in  $u \in H$  mit Ableitung  $\mathcal{E}'(u) \in H^*$  wenn

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt}(u + tv)|_{t=0} = \langle \mathcal{E}'(u), v \rangle_{H^*, H}, \quad \forall v \in H$$

gilt.

Wenn  $\mathcal{E}$  in  $u \in H$  Gâteaux-differenzierbar ist, dann existiert nach dem Darstellungssatz von Riesz [71, S. 147] ein  $w \in H$ , so dass

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt}(u + tv)|_{t=0} = \langle \mathcal{E}'(u), v \rangle_{H^*, H} = (w, v)_H, \quad \forall v \in H$$

gilt.

Für die Probleme, die in dieser Arbeit betrachtet werden, beschränken sich die Untersuchungen auf Funktionale, die auf linearen, affinen Mannigfaltigkeiten  $M \subset H$  der Form  $M := \bar{u} + T$  mit  $\bar{u} \in H$  und  $T$  linear  $\subset H$  definiert sind. Der Gradient von  $\mathcal{E}$  bezüglich des Skalarprodukts in  $H$  ist ein Element des Tangentialraums von  $M$ , der aufgrund der Struktur von  $M$  durch  $S := \text{cl}_H(T)$  (der Abschluss von  $T$  in  $H$ ) repräsentiert werden kann [70].

**Definition 3.3.** (nach [72, S. 932]) Die erste Variation von  $\mathcal{E} : M \rightarrow \mathbb{R}$  an einem Punkt  $u \in M$  in Richtung  $v \in T$  ist definiert als

$$\frac{\delta \mathcal{E}}{\delta u}(u)[v] = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\mathcal{E}(u + tv) - \mathcal{E}(u)}{t} = \frac{d\mathcal{E}}{dt}(u + tv)|_{t=0}.$$

Der Gradient  $\text{grad}_H \mathcal{E}$ , ausgewertet an einem Element  $u \in M$ , ist ein Element in  $S$ , so dass für alle  $v \in T$

$$\frac{\delta \mathcal{E}}{\delta u}(u)[v] = \left. \frac{d\mathcal{E}}{dt}(u + tv) \right|_{t=0} = (\text{grad}_H \mathcal{E}(u), v)_H$$

gilt. Wenn  $u(t)$  gemäß dem Gradientenfluss

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t) = -\text{grad}_H \mathcal{E}(u(t))$$

in  $M$  evolviert, dann folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}}{dt}(u(t)) &= \left( \text{grad}_H \mathcal{E}(u(t)), \frac{du(t)}{dt} \right)_H \\ &= -\|\text{grad}_H \mathcal{E}(u(t))\|_H^2 \\ &\leq 0. \end{aligned}$$

Bei der Modellierung physikalischer Prozesse, repräsentiert das Funktional die Energie des Systems. Daher eignen sich Gradientenflüsse, um jene zeitliche Evolution zu beschreiben, die die Energie des Systems minimiert. Um sicherzustellen, dass sowohl die Evolution als auch das Energieminimum physikalisch sinnvoll sind, wird ein geeigneter Zustandsraum sowie ein passendes inneres Produkt, das den Dissipationsmechanismus beschreibt, benötigt[26].

### 3.3.1. Die Allen-Cahn Gleichung

In diesem Abschnitt wird eine Evolutionsgleichung von  $\phi$  als Gradientenfluss des Funktionals (3.2) in einem Unterraum von  $H = L^2(\Omega)$  vorgestellt. Dabei ist

$$L^2(\Omega) := \{u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid u \text{ ist messbar und } \|u\|_{L^2} < \infty\}$$

mit dem gewichteten Skalarprodukt

$$(u, v)_{L^2} := \int_{\Omega} \frac{u \cdot v}{K'} dV, \quad \forall u, v \in \Omega$$

ein Hilbertraum. Im Folgenden wird O.b.d.A  $K' = 1$  gewählt.

Sei die Mannigfaltigkeit  $M := \{\phi \in H^2(\Omega) \mid \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0 \text{ auf dem Rand } \partial\Omega\} \subset L^2(\Omega)$  und  $\mathbf{n}$  der Einheitsnormalenvektor auf dem Rand.  $M$  ist selbst ein Unterraum der dicht in  $L^2(\Omega)$  liegt und es gilt zusätzlich  $T = M$ . Daher ist der Gradient von  $\mathcal{F} \in S := L^2(\Omega)$  [70].

Die erste Variation von (3.2) nach  $\phi$  in Richtung  $v \in L^2(\Omega)$  ist gegeben durch

$$\frac{\delta \mathcal{F}(\phi)}{\delta \phi}[v] = \int_{\Omega} \left( 2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \nabla \phi \cdot \nabla v + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) \cdot v \right) dV.$$

Die partielle Integration des ersten Terms zusammen mit dem Gaußschen Integralsatz liefern

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi)}{\delta \phi}[v] &= \int_{\Omega} \left( -2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) \right) \cdot v dV + \int_{\partial\Omega} \underbrace{(2\nabla \phi \cdot \mathbf{n})}_{=0, \text{ wegen } \phi \in M} \cdot v dS. \\ &= \left( (-2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi)), v \right)_{L^2}. \end{aligned}$$



Daher ist

$$\text{grad}_{L^2} \mathcal{F}(\phi) = -\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi).$$

Mit  $\partial\phi/\partial t = -\text{grad}_{L^2} \mathcal{F}(\phi)$  erhält man die Evolutionsgleichung

$$\begin{cases} \frac{\partial\phi(\mathbf{x},t)}{\partial t} = 2\varepsilon\gamma_{\alpha\beta}\Delta\phi - \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi), & \text{in } \Omega, \\ \nabla\phi \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{auf } \partial\Omega, \end{cases} \quad (3.4)$$

welche erstmals von Allen und Cahn [34] bei der Untersuchung von Grenzflächenbewegungen bei anti-Phasen Gebietsvergrößerungen eingeführt wurde. Sie wird daher *Allen-Cahn Gleichung* genannt.

Wie in den Arbeiten [66, 69, 73] gezeigt und diskutiert wurde, ist die Allen-Cahn Gleichung (3.4) der  $L^2$ -Gradientenfluss des Oberflächenenergie-Funktional (3.2). In vielen Arbeiten, darunter die Referenzen [74–80], wurde bewiesen, dass im *Scharf-Interface-Limes*<sup>7</sup> ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) die Allen-Cahn-Gleichung die Bewegung einer scharfen Grenzfläche gemäß ihrer mittleren Krümmung  $\kappa$  beschreibt

$$V_n = \kappa.$$

Dabei ist  $V_n$  die Geschwindigkeit an jedem Punkt der Grenzfläche in Richtung der äußeren Normalen. In den Büchern [81–83] findet der Leser mehr zu diesem Thema.

Wegen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi \, dV &= \int_{\Omega} \frac{\partial\phi}{\partial t} \, dV \\ &= \int_{\Omega} 2\varepsilon\gamma_{\alpha\beta}\Delta\phi - \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi) \, dV \\ &= \int_{\Omega} -\frac{1}{\varepsilon}w'(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega} 2\varepsilon\gamma_{\alpha\beta} \underbrace{\nabla\phi \cdot \mathbf{n}}_{=0} \, dS \\ &= \int_{\Omega} -\frac{1}{\varepsilon}w'(\phi) \, dV \\ &< 0 \end{aligned}$$

lässt sich zeigen, dass die Allen-Cahn Gleichung die Evolution einer nicht erhaltenden Größe beschreibt. Auf Beispiel 3.1 übertragen heißt das, dass die Flüssigkeit ihre Oberfläche so reduziert, dass sie nach endlicher Zeit komplett verschwindet.

Da in dieser Arbeit bis auf Kapitel 7, ausschließlich volumenerhaltende Tropfen untersucht werden, ist eine Evolution gemäß der Allen-Cahn Gleichung ungeeignet, um Benetzungsprozesse in einer gesättigten Umgebung unter isothermen und isobaren Bedingungen zu modellieren.

Gewünscht ist eine Evolution von  $\phi$ , die die Energie (3.2) mit der Nebenbedingung

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi \, dV = 0 \quad (3.5)$$

---

<sup>7</sup>sharp interface limit

minimiert. Das heißt, dass das Volumen der Phase in der Zeit konstant

$$\bar{\phi} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \phi(\mathbf{x}, t) \, dV \quad (3.6)$$

bleibt. Hierbei ist  $|\Omega| = \int_{\Omega} 1 \, dV$ .

Im folgenden Abschnitt wird die hierdurch motivierte Evolution vorgestellt.

### 3.3.2. Die volumenerhaltende Allen-Cahn Gleichung

Um eine Evolution zu formulieren, welche die Bedingung (3.6) erfüllt, wird die erste Variation des Funktionals in Richtung von Funktionen  $v$ , die das Integral null haben, betrachtet [66, 69, 70], also aus der linearen Mannigfaltigkeit  $M_0 := \{u \in M \mid \int_{\Omega} u \, dV = 0\}$ . Wie sich später herausstellen wird (siehe Gleichung (3.7)), sind das genau die Funktionen, die das Volumen erhalten.

Nun wird der Gradientenfluss, der für ein vorgegebenes  $\bar{\phi}$  durch das Funktional  $\mathcal{F} : M_{\bar{\phi}} \rightarrow \mathbb{R}$  induziert wird, bestimmt. Mit  $T = M_0 \subset L^2(\Omega)$  folgt  $S = \bar{L}^2(\Omega) := \{u \in L^2(\Omega) \mid \int_{\Omega} u \, dV = 0\}$ . Da  $v \in M_0$  und das Skalarprodukt in  $(\cdot, \cdot)_{L^2}$  linear ist, gilt für  $c \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi)}{\delta \phi} [v] &= \left( (-2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi)), v \right)_{L^2} \\ &= \left( (-2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) - c), v \right)_{L^2}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Damit  $\text{grad}_{L^2} \mathcal{F}$  in  $S = \bar{L}^2(\Omega)$  liegt, muss

$$\int_{\Omega} \left( -2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) - c \right) \, dV = 0$$

erfüllt sein. Mit dem Gaußschen Integralsatz und  $\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0$  (weil  $\phi$  in  $M_{\bar{\phi}}$ ) folgt

$$c = -\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) \, dV.$$

Dies liefert

$$\text{grad}_{L^2} \mathcal{F}(\phi) = -2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) - \frac{1}{\varepsilon |\Omega|} \int_{\Omega} w'(\phi) \, dV.$$

Mit  $\partial \phi / \partial t = -\text{grad}_{L^2} \mathcal{F}(\phi)$  erhält man die volumenerhaltende Allen-Cahn Evolutionsgleichung

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = 2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi - \frac{1}{\varepsilon} \left( w'(\phi) - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} w'(\phi) \, dV \right), & \text{in } \Omega, \\ \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{auf } \partial \Omega. \end{cases} \quad (3.8)$$

Obige Gleichung ist der  $L^2$ -Gradientenfluss des Funktionals (3.2) eingeschränkt auf Geschwindigkeiten mit Integral null. Das sind genau die Geschwindigkeiten, die das Volumen, welches von der Grenzfläche umrandet ist, erhalten [66, 69].

Für  $\varepsilon \rightarrow 0$  beschreibt Gleichung (3.8) die Bewegung einer scharfen Grenzfläche gemäß der Differenz zwischen der mittleren Krümmung und der gemittelten mittleren Krümmung

$$V_n = \kappa - \frac{1}{|\Gamma|} \int_{\Gamma} \kappa \, dS.$$

Sie wird auch Bewegung nach bedingter<sup>8</sup> oder nach nicht-lokaler mittlerer Krümmung genannt.

Bronsard und Stoth [84] haben eine asymptotische Analyse der volumenerhaltenden Allen-Cahn-Gleichung für den radial symmetrischen Fall geliefert und Chen et al. [85] taten selbiges für allgemeine Geometrien.

In Gleichung (3.8) wird die Volumenerhaltung durch den nicht-lokalen Term

$$c = -\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi) \, dV,$$

welcher als Lagrange-Multiplikator interpretiert werden kann, garantiert. Wegen der integralen Mittelung über das ganze Gebiet  $\Omega$  fließen nicht-lokale Wirkungen in die Evolutionsgleichung ein. Daher ist die Volumenerhaltung eher durch ein mathematisches Konstrukt gesichert und weniger physikalisch motiviert (vgl. [66, S. 192],[68, S. 4], [69, S. 12] und [70, S. 8]). Eine im physikalischen Sinne konsistente Evolutionsgleichung, welche die Bedingung (3.6) erfüllt, liefert der  $H_0^{-1}$ -Gradientenfluss des Energie-Funktional (3.2), der als nächstes vorgestellt wird.

### 3.3.3. Die Cahn-Hilliard Gleichung

In diesem Abschnitt wird die Evolution des Systems im affinen Unterraum  $M_{\bar{\phi}} = \bar{\phi} + M_0$  des Hilbertraums  $H_0^{-1}(\Omega) := \{u \in L^2(\Omega) \mid \int_{\Omega} u \, dV = 0\}$  betrachtet.

Für  $v_1, v_2 \in H_0^{-1}(\Omega)$  sind  $u_1, u_2 \in H_0^1(\Omega) := \{u \in H^1(\Omega) \mid \int_{\Omega} u \, dV = 0\}$  als schwache Lösungen des Neumann Randwertproblems

$$\begin{cases} -\Delta u_i = v_i, & \text{in } \Omega, \\ \nabla u_i \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{auf } \partial\Omega \end{cases} \quad (3.9)$$

definiert. Mit der Notation  $u_i = (-\Delta_N)^{-1}v_i$  lässt sich das  $H_0^{-1}$ -Skalarprodukt wie folgt definieren

$$\begin{aligned} (v_1, v_2)_{H_0^{-1}} &= (\nabla(-\Delta_N)^{-1}v_1, \nabla(-\Delta_N)^{-1}v_2)_{L^2} \\ &= (\nabla u_1, \nabla u_2)_{L^2}. \end{aligned}$$

Da hier  $T = M_0$  ist, liegt der Gradient von  $\mathcal{F}$  in  $S = H_0^{-1}$  und für alle  $v \in M_0$  gilt

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt}(\phi + tv)|_{t=0} = \left(\text{grad}_{H_0^{-1}} \mathcal{F}, v\right)_{H_0^{-1}}.$$

---

<sup>8</sup>constrained mean curvature flow

Mit Gleichung (3.9) lässt sich  $\text{grad}_{H_0^{-1}} \mathcal{F}$  wie folgt bestimmen

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathcal{F}}{dt}(\phi + tv)|_{t=0} &= \frac{d\mathcal{F}}{dt}(\phi - t\Delta u)|_{t=0} \\
 &= - \int_{\Omega} \left( -2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi) \right) (\Delta u) dV \\
 &= \left( \nabla(-2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)), \nabla u \right)_{L^2} \\
 &= \left( -\nabla \cdot \nabla(-2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)), -\nabla \cdot \nabla u \right)_{H_0^{-1}} \\
 &= \left( -\Delta(-2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)), v \right)_{H_0^{-1}} \\
 &= \left( \text{grad}_{H_0^{-1}} \mathcal{F}, v \right)_{H_0^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Mit  $\partial\phi/\partial t = -\text{grad}_{H_0^{-1}} \mathcal{F}$  erhält man die Cahn-Hilliard Evolutionsgleichung

$$\begin{cases} \frac{\partial\phi}{\partial t} = \Delta(-2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)), & \text{in } \Omega \\ \nabla(-2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi + \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)) \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{auf } \partial\Omega \end{cases}$$

welche den  $H_0^{-1}$ -Gradientenfluss der Energie (3.2) darstellt.

Mit der Definition des *chemischen Potentials*  $\mu := 2\gamma_{\alpha\beta}\varepsilon\Delta\phi - \frac{1}{\varepsilon}w'(\phi)$  lässt sich die Cahn-Hilliard Gleichung als

$$\begin{cases} \frac{\partial\phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\nabla\mu), & \text{in } \Omega \\ \nabla\mu \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{auf } \partial\Omega \end{cases} \quad (3.10)$$

darstellen. Sie beschreibt die Evolution einer erhaltenden Größe, denn es gilt

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi dV &= \int_{\Omega} \frac{\partial\phi}{\partial t} dV \\
 &= \int_{\Omega} -\nabla \cdot \nabla\mu dV \\
 &= - \int_{\partial\Omega} \nabla\mu \cdot \mathbf{n} dS \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Im asymptotischen Limes  $\varepsilon \rightarrow 0$  beschreibt Gleichung (3.10) die Bewegung der Grenzfläche gemäß

$$V_n = -\Delta_{\Gamma}\kappa.$$

Die Geschwindigkeit  $V_n$  ist proportional zu dem negativen Oberflächen-Laplace<sup>9</sup> der mittleren Krümmung und die Bewegung ist hier durch Grenzflächen-Diffusion getrieben[66, 69]. In den Arbeiten [70, 86–89] und den darin enthaltenen Referenzen findet der Leser mehr Hintergründe, Anwendungen sowie Aussagen zur Konvergenz, Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen der Cahn-Hilliard Gleichung.

<sup>9</sup>surface laplacian

### 3.3.4. Wahl des Modells

In den letzten beiden Abschnitten wurden zwei Evolutionsgleichungen als Gradientenflüsse des Energie-Funktional (3.2), welche die Bewegung einer diffusen Grenzfläche, die ein konstantes Volumen umschließt beschreiben, vorgestellt. Sowohl die Allen-Cahn Gleichung (3.8) als auch die Cahn-Hilliard Gleichung (3.10) minimieren die Energie des Systems, wenn auch entlang unterschiedlicher Dissipationspfade. Theoretisch sollten beide Evolutionsgleichungen jedoch zum gleichen Energieminimum führen [90].

Wie bereits diskutiert und in den Referenzen [66, 68–70] erwähnt, ist es physikalisch konsistenter die Bewegung der Flüssig-Gas-Oberfläche, die ein konstantes Flüssigkeitsvolumen umschließt, mittels der Cahn-Hilliard Gleichung zu beschreiben. Mathematisch betrachtet ist die Cahn-Hilliard Gleichung eine parabolische PDE vierter Ordnung. Ihr numerisches Lösen ist daher viel zeitintensiver als das Lösen der volumenerhaltenden Allen-Cahn Gleichung, welche eine parabolische Gleichung zweiter Ordnung ist. Des Weiteren, insbesondere im Hinblick auf die numerische Stabilität der Lösungen, bringt die Cahn-Hilliard Gleichung größere Restriktionen für die Zeitschrittweite mit sich [90].

Da der Fokus der vorliegenden Arbeit nicht auf der Dynamik von Benetzungsprozessen, sondern hauptsächlich auf der Untersuchung von Gleichgewichtsmorphologien von Tropfen auf festen Oberflächen liegt und beide Evolutionsgleichungen (3.8) und (3.10) zum gleichen Gleichgewichtszustand führen, wird die numerisch effizientere, volumenerhaltende Allen-Cahn Gleichung mit geeigneten Randbedingungen gewählt, um die in den nächsten Kapiteln vorgestellten Benetzungsprobleme zu simulieren.



# 4

## Benetzungsverhalten einzelner Tropfen auf idealen Oberflächen

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die gängigen Methoden, die sich bei der Modellierung von Benetzungsvorgängen etabliert haben geliefert. Anschließend wird, wie bereits in Abschnitt 3.3.4 diskutiert, ein volumenerhaltendes Allen-Cahn Modell mit geeigneten Benetzungsrandbedingungen vorgestellt. Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf der Arbeit von Nestler et al.[91] und beschreibt die Evolution von systemen unter Berücksichtigung der Volumenerhaltung einzelner Phasen. Im Hinblick auf Kapitel 5 und Kapitel 6, die der Untersuchung des Benetzungsverhaltens von multiplen-Tropfensystemen gewidmet sind, wird das Modell zunächst in seiner allgemeinen Form für  $N$  Phasen ( $N \geq 2$ ) vorgestellt. Anschließend wird es auf zwei Phasen reduziert. Des Weiteren werden drei verschiedene Benetzungsrandbedingungen präsentiert, die das Benetzungsverhalten von Tropfen auf festen Oberflächen beschreiben. Nach der Diskretisierung der Evolutionsgleichungen werden die Methoden, die in dieser Arbeit zur Gleichgewichtsform- und Kontaktwinkelanalyse verwendet werden, präsentiert. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht der Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Benetzungsrandbedingungen.

### 4.1. Stand der Forschung

Mathematisch betrachtet ist ein Benetzungsproblem ein freies Randwertproblem, bei dem sich eine Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche entsprechend der Rand- und Nebenbedingungen so bewegt, dass sie im Gleichgewicht die energetisch günstigste Form annimmt. Aus physikalischer Sicht stellt der Vorgang eine zweiphasige Strömung mit beweglicher Kontaktlinie dar. Die Bewegung der Kontaktlinie (MCLP)<sup>1</sup>, beschäftigt Natur- und Ingenieurwissenschaftler seit Jahrzehnten und wird kontrovers in der Fachliteratur diskutiert[92–101].

Die klassische Hafttrandbedingung,<sup>2</sup> welche für alle reibungsbehaftete Strömungen gilt, besagt, dass die Geschwindigkeit eines strömenden Fluides relativ zur Wand gleich null ist. Jedoch wird im

---

<sup>1</sup>moving contact line problem

<sup>2</sup>no-slip boundary condition

Experiment sowie in alltäglichen Lebenssituationen beobachtet, dass sich ein von Luft umgebener Tropfen auf einer festen Oberfläche bewegen kann. Die Geschwindigkeit der Kontaktlinie ist also ungleich null. In diesem Kontext verliert diese universelle Randbedingung ihre Gültigkeit und es wird vom *Kontaktlinien-Paradoxon* oder *Huh und Scriven-Paradoxon* gesprochen.

Huh und Scriven [102] haben gezeigt, dass die klassische Hafttrandbedingung beim MCLP zu einer Unstetigkeit der Geschwindigkeit an der Kontaktlinie führt. Dies wiederum resultiert in einer unendlichen (viskosen) Energiedissipation [102, 103] in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie. Die Inkompatibilität der Hafttrandbedingung mit dem MCLP haben Huh und Scriven mit dem berühmten Satz „not even Herakles could sink a solid“ ausgedrückt.

Atomistische Untersuchungen der Kontaktlinie bestätigen die experimentellen Beobachtungen, so geht aus den MD-Simulationen von Poiseuille und Couette Strömungen [104–106] hervor, dass die Kontaktlinie entlang der festen Oberfläche nahezu haftlos gleitet. Nach Thompson und Troian [107] ist die Gleitgeschwindigkeit<sup>3</sup> fern von der Kontaktlinie proportional zu der tangentialen viskosen Spannung und kann makroskopisch mit der Navier-slip Randbedingung<sup>4</sup> (NBC) beschrieben werden. In der unmittelbaren Nähe der Kontaktlinie, wo die Gleitgeschwindigkeit deutlich höher ist, verliert die NBC aber ihre Gültigkeit. In der Arbeit von Hadjiconstantinou [108] wird ein Hybridmodell vorgestellt. Das Geschwindigkeitsprofil der Kontaktlinie wurde mittels MD-Simulationen bestimmt und als Eingabeparameter in einem Kontinuumsmodell implementiert. Damit konnte die Bewegung der Kontaktlinie zwar makroskopisch simuliert werden, das Kontaktlinien-Paradoxon wurde dadurch aber nicht gelöst.

Zum einen unterstreichen diese Ergebnisse den Multiskalen-Charakter von Benetzungsprozessen auf festen Oberflächen, zum anderen wird dadurch deutlich, dass für eine physikalisch konsistente Kontinuumsmodellierung des Problems das Berücksichtigen von Effekten, die sich auf viel kleineren Skalen abspielen, unabdingbar ist. Diverse Kontinuumsmodellansätze, die die oben erwähnte Singularität der Kontaktlinie umgehen, sind in der Arbeit von Bonn et al. [109, S. 7] zusammengefasst, dazu zählen auch DI-Methoden.

Neben dem Verhalten der Kontaktlinie auf der festen Oberfläche stellt die Bewegung der Flüssig-Gas-Grenzfläche eine große Herausforderung bei der Simulation von solchen zweiphasigen Strömungen dar. Mittels bewegte-Gitter-Methoden kann die Deformation der mathematisch scharfen Grenzfläche durch eine Lagrangsche-Beschreibung dargestellt werden. Das Rechengitter bewegt sich mit der Grenzfläche mit und wird so angepasst, dass diese stets auf Gitterpunkten liegt. Dieses Vorgehen wurde in Randintegral-, Randelemente- [110–112] und Finite-Elemente-Methoden [113–115] umgesetzt. Für einen detaillierteren Überblick sei auf die Arbeit von Croce [65] hingewiesen. Nach Feng et al. [116] sowie Wörner [64] liegen die Nachteile einer solchen Grenzflächenbeschreibung in der rechen- und zeitaufwändigen Grenzflächenverfolgung und die damit verbundene Gitteranpassung sowie das Lösen von Randbedingungen entlang der Grenzfläche in jedem Zeitschritt. Zusätzlich führen große Deformationen der Grenzfläche oft zu einer Degenerierung des Rechengitters, wodurch die Simulation erst nach der Erzeugung eines neuen Gitters fortgesetzt werden kann. Des Weiteren benötigen solche Methoden komplexe Algorithmen um nicht triviale Topologieänderungen zu beschreiben [64, 117].

In den letzten zwei Dekaden, haben sich DI-Modelle etabliert um sowohl statische als auch dynamische Benetzungsprobleme zu simulieren. Zu den populärsten DI-Modellen zählen die Volume-

---

<sup>3</sup>slip-velocity

<sup>4</sup>Navier-slip boundary condition



of-Fluid- [118], die Level-Set- [119] und die PF-Modelle. In allen drei Modellen wird die Evolution der implizit definierten Grenzfläche zwischen zwei Phasen mittels PDEs beschrieben und auf fixen Rechengittern numerisch gelöst. Während bei Volume-of-Fluid- und Level-Set-Modellen die diffuse Eigenschaft des Interfaces ein mathematisches Konstrukt ist, ist dies bei PF-Modellen, wie im ersten Kapitel beschrieben, physikalisch motiviert. Die Arbeiten von Seppacher [120] und Jacqmin [121] gelten heute als Fundament der Phasenfildmodellierung von inkompressiblen, zweiphasigen Strömungen mit Flüssig-Fest-Interaktion. Durch die Kopplung der Cahn-Hilliard Phasenfild-Evolutionsgleichung an die Navier-Stokes Gleichung wird der Einfluss von Oberflächenkräften auf die Bewegung der Grenzfläche berücksichtigt. Dafür wird die Impulsgleichung um einen Term, der die Kapillarkräfte repräsentiert, erweitert [121–123]. Die Benetzung der festen Oberfläche wird durch eine Randbedingung beschrieben, die dafür sorgt, dass sich entsprechend der Materialeigenschaften ein vorgeschriebener Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der festen Wand bildet. Der entscheidende Vorteil dieser Modelle ist, dass selbst bei vorgeschriebener Hafttrandbedingung an der festen Oberfläche keine Singularität an der Kontaktlinie entsteht. Nach den Autoren der Referenzen [120, 121, 124] bewegt sich die Kontaktlinie aufgrund von Massetransport entlang der diffusen Grenzfläche. Andere interpretieren die Bewegung als eine Phasenumwandlung, die entlang der Kontaktlinie stattfindet [101, 125]. Qian et al. [126, 127] haben mittels großskaligen MD-Simulationen sowohl Poiseuille- als auch Couette-Strömungen untersucht. Die Autoren fanden heraus, dass die Gleitgeschwindigkeit der Kontaktlinie proportional zu der totalen Tangentialspannung ist. Diese kann als Summe der viskosen und der unausgewogenen Young Spannung<sup>5</sup> dargestellt werden. Letztere Spannung resultiert aus der Abweichung zwischen dem scheinbaren und dem statischen Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der festen Oberfläche. Dadurch gelang es Qian et al. erstmals eine generalisierte Navier-slip-Randbedingung (GNBC) für die Geschwindigkeit an der festen Wand zu formulieren. Die GNBC wurde in den Arbeiten [126, 127] anschließend in ein gekoppeltes Cahn-Hilliard Navier-Stokes-Modell nach [121, 124] implementiert. Ein quantitativer Vergleich mit dazu korrespondierenden MD-Simulationen zeigte exzellente Ergebnisse.

Die Randbedingung, die die Benetzungseigenschaft eines Systems wiedergibt, spielt sowohl bei der Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Kontaktlinie, als auch bei der Bestimmung der Gleichgewichtsform eines Tropfens auf einer festen Oberfläche eine zentrale Rolle. Cahn [128] hat als erster ein PF-Modell vorgestellt, welches die Benetzung auf einer idealen Oberfläche beschreibt. In seiner Arbeit hat er die freie Energie aus seiner früheren Arbeit [32] um einen Grenzflächenenergiebeitrag erweitert, der die Interaktion zwischen der flüssigen und der festen Phase repräsentiert. Basierend auf dieser Arbeit wird bei Phasenfildmodellierung von Benetzungsproblemen meist eine zusätzliche Grenzflächenenergieformulierung verwendet. Zu dem Energiefunktional (3.2) wird der Beitrag  $\int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) dS$  hinzuaddiert. Dabei ist  $\partial\Omega_s$  der feste Rand im Gebiet  $\Omega$  und die Funktion  $f_w(\phi)$  beschreibt das Zusammenspiel der Grenz- und Oberflächenspannungen an der Kontaktlinie. Mit diesem Ansatz liefert die erste Variation der Energie des Systems eine Randbedingung auf dem Substrat  $\partial\Omega_s$ , welche den Kontaktwinkel, den die Flüssigkeit auf der festen Oberfläche bildet, beschreibt. Daher wird diese Randbedingung in der Literatur sowie in dieser Arbeit auch als *Benetzungsrandbedingung* (BRB) bezeichnet. In den Arbeiten [129–131] wurde  $f_w(\phi)$  als lineares Polynom gewählt. Wie in den Arbeiten von Liu und Lee [132, S. 1766] sowie Jacqmin [133, S. 78] diskutiert, und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet, führt diese Wahl zu einer Anreicherung der Gasphase mit der Flüssigphase entlang der Substratoberfläche im ganzen Rechengbiet. Es entsteht eine Art Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat. Um diesen unerwünschten Effekt zu eliminieren

---

<sup>5</sup>unbalanced Young stress

wurde  $f_w(\phi)$  in anderen Arbeiten, wie zum Beispiel in [132, 134–138] als kubisches Polynom so gewählt, dass ihre Ableitung  $f'_w(\phi) = 0$  im Bulk ist. Dadurch liefert  $f_w$  nur in dem Bereich, wo das diffuse Flüssig-Gas-Interface auf das feste Substrat trifft, einen Beitrag. Qian et al. [126] haben eine Sinus-Formulierung für  $f_w$  gewählt, die ähnlich gute Ergebnisse wie ein Polynom dritter Ordnung liefert. Ding und Spelt [139] sowie Lee und Kim [140] haben eine andere Klasse von BRB vorgestellt, die auf der Geometrie des Problems basieren. Beide Randbedingungen schreiben den lokalen statischen Kontaktwinkel fest vor. Auf die letzten beiden BRB wird im Abschnitt 4.2.3 näher eingegangen. Huang et al. [141] haben in einer Vergleichsstudie alle oben erwähnten Benetzungsrandbedingungen sowohl für statische als auch dynamische Benetzungsprobleme untersucht. Die Analyse der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_s$  zeigt, dass alle Randbedingungen nahezu identische Ergebnisse liefern, wenn  $\theta_s$  zwischen  $60^\circ$  und  $120^\circ$  liegt. Kleine Abweichungen konnten besonders für Kontaktwinkel die größer als  $120^\circ$  sind festgestellt werden. Die Autoren haben ebenso bestätigt, dass sich bei einer linearen Wahl von  $f_w(\phi)$  eine dünne flüssigkeitangereicherte Gasschicht über der festen Oberfläche bildet. Bei dynamischen Prozessen konnten allerdings größere Unterschiede beobachtet werden, wobei die BRB nach [139] die besten Ergebnisse geliefert hat.

## 4.2. Phasenfeldmodell und Benetzungsrandbedingungen

Wie bereits in Abschnitt 3.3.4 diskutiert, wird in diesem Kapitel ein volumenerhaltendes Allen-Cahn Modell mit geeigneten Benetzungsrandbedingungen vorgestellt. Zunächst wird das Modell für  $N$  Phasen ( $N \geq 2$ ) beschrieben und für die Untersuchungen in diesem Kapitel auf zwei Phasen reduziert. Zusätzlich werden drei verschiedene Benetzungsrandbedingungen präsentiert, um Gleichgewichtszustände von einzelnen Tropfen auf idealen Oberflächen zu untersuchen.

### 4.2.1. Volumenerhaltendes Allen-Cahn Multi-Phasenfeldmodell

Ein  $d$ -dimensionales Gebiet  $\Omega$  bestehend aus  $N$  Phasen ( $N \geq 2$ ) wird durch den Phasenfeldvektor  $\phi = (\phi_1, \dots, \phi_N) \in \Sigma^N$  parametrisiert. Die Ecken vom Simplex  $\Sigma^N$  sind die Stellen an denen  $\phi_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1$  ist und  $\phi_\beta(\mathbf{x}, t) = 0$  für alle  $\beta \neq \alpha \in \mathbb{I}$ . Sie repräsentieren also die Bulk-Bereiche im System.

Die Grenzflächenenergie des Systems wird mittels eines Ginzburg-Landau-Typ Funktionals

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) \, dV \quad (4.1)$$

formuliert. Hierbei ist  $\varepsilon > 0$  ein Parameter von dem die Breite des diffusen Interfaces zwischen zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  abhängt. Der erste Term  $\varepsilon a(\phi, \nabla \phi)$  ist eine Gradientenenergiedichte, mit

$$a(\phi, \nabla \phi) := \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \alpha < \beta}} \gamma_{\alpha\beta} |\mathbf{q}_{\alpha\beta}|^2 = \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \alpha < \beta}} \gamma_{\alpha\beta} |\phi_\alpha \nabla \phi_\beta - \phi_\beta \nabla \phi_\alpha|^2, \quad (4.2)$$

und  $\gamma_{\alpha\beta}$  sind die Grenzflächenspannungen der  $\alpha\beta$ -Interfaces. Das Potential  $w(\phi)$  ist ein Multi-Hindernis-Potential<sup>6</sup> definiert als

$$w(\phi) := \begin{cases} \frac{16}{\pi^2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \alpha < \beta}} \gamma_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \delta \in \mathbb{I} \\ \alpha < \beta < \delta}} \gamma_{\alpha\beta\delta} \phi_\alpha \phi_\beta \phi_\delta, & \text{für } \phi \in \Sigma^N \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.3)$$

Der Term  $\sum \gamma_{\alpha\beta\delta} \phi_\alpha \phi_\beta \phi_\delta$  mit einem geeigneten Modellparameter  $\gamma_{\alpha\beta\delta}$  verhindert die Entstehung von unphysikalischen Drittphasen entlang eines binären Interfaces. Ausführlich untersucht und diskutiert wurde dies in den Arbeiten [142, 143] und im Rahmen dieser Arbeit in der Referenz [144]. Im Abschnitt 5.4 wird auf die Wahl des Parameters  $\gamma_{\alpha\beta\delta}$  eingegangen.

Weitere Wahlmöglichkeiten für den Gradiententerm  $a(\phi, \nabla\phi)$  und das Potential  $w(\phi)$  sind unter anderem in den Referenzen [63, 91, 142, 145] angegeben.

Da das Potential (4.3) globale Minima an den Ecken von  $\Sigma^N$  hat, ist es für die Phasenfelder  $\phi_\alpha$  energetisch günstiger Werte nahe der Minima von  $w(\phi)$  anzunehmen. Dies führt zu einer Unterteilung des Gebiets in unterschiedliche Phasen. Am  $\alpha\beta$ -Interface wechselt ein Phasenfeld von einem Minimum ins Andere. Der Term  $a(\phi, \nabla\phi)$  verhindert die Entstehung scharfer Gradienten entlang der Phasengrenzen [63]. Das Zusammenwirken des Potentials und des Gradienten-Terms sorgt also dafür, dass sich ein diffuser Übergang mit einer Breite der Größenordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  zwischen den Phasen etabliert.

Um die Energie des Systems zu minimieren, wird der gewichtete  $L^2$ -Gradientenfluss des Funktionals (4.1) betrachtet. Damit lässt sich die zeitliche Evolution der Phasenfelder  $\phi_\alpha$  für alle  $\alpha \in \mathbb{I}$  als

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \varepsilon \underbrace{\left( \nabla \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{\partial a}{\partial \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi_\alpha}(\phi) - \lambda}_{=: \text{rhs}_\alpha} \quad (4.4)$$

schreiben. Hierbei ist  $\tau$  ein kinetischer Koeffizient und  $\lambda$  ein Lagrange-Multiplikator um die Bedingung  $\sum_\alpha \phi_\alpha = 1$  zu erfüllen.

$$\lambda := \frac{1}{N} \sum \text{rhs}_\alpha. \quad (4.5)$$

Bei der Herleitung der Evolutionsgleichung (4.4) wurde eine partielle Integration durchgeführt, der Gaußsche Integralsatz verwendet und  $\nabla \partial a / \nabla \phi_\alpha \cdot \mathbf{n} = 0$  auf dem Rand  $\partial\Omega$  gesetzt.

Gleichung (4.4) beschreibt die Evolution der Phasenfelder  $\phi_\alpha$ , welche die Energie (4.1) minimiert, ohne die Volumina der einzelnen Phasen zu erhalten (vgl. Abschnitt 3.3.1). Nestler et al. [91] interpretieren den Term  $\text{rhs}_\alpha$  als „Kraft“, die auf die Grenzfläche der  $\alpha$ -Phase so wirkt, dass diese sich gemäß ihrer mittleren Krümmung bewegt und somit an Volumen verliert (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Damit die Volumina der Phasen während der Evolution des Systems erhalten bleiben, muss der durch

$$\int_{\Omega} \phi_\alpha(\mathbf{x}, t) \, dV = V_\alpha = \text{konstant}, \quad \forall \alpha \in \mathbb{I},$$

<sup>6</sup>multi-obstacle-potential

bedingte  $L^2$ -Gradientenfluss betrachtet werden (vgl. Abschnitt 4.2.1). Um dies zu realisieren, haben Nestler et al. [91] einen zusätzlichen Energiebeitrag

$$f_{vp}(\phi) := \sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \chi_\alpha(t) h(\phi_\alpha) \quad (4.6)$$

modelliert, dessen Ableitung gegen die „Kraft“  $\text{rhs}_\alpha$  agiert, so dass alle Phasen im System ihre initialen Volumina beibehalten. Hierbei ist die Funktion  $h : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  eine monoton steigende Interpolationsfunktion, die das Intervall  $[0, 1]$  auf sich selbst abbildet. Auf die Berechnung der Gewichte  $\chi_\alpha(t)$  wird später eingegangen.

Die Energie des Systems wird nun durch das erweiterte Ginzburg-Landau-Typ Funktional

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) \, dV \quad (4.7)$$

beschrieben. Die Evolutionsgleichung (4.4) ändert sich dadurch zu

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \varepsilon \left( \nabla \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{\partial a}{\partial \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi_\alpha}(\phi) - \lambda - \frac{\partial f_{vp}}{\partial \phi_\alpha}(\phi) + \Lambda, \quad (4.8)$$

mit dem Lagrange-Multiplikator

$$\Lambda := \frac{1}{N} \sum \chi_\alpha(t) \frac{\partial h}{\partial \phi_\alpha}(\phi_\alpha), \quad (4.9)$$

damit  $\sum_\alpha \phi_\alpha = 1$  erfüllt ist.

Nun werden die Gewichte  $\chi_\alpha(t)$  so berechnet, dass für alle  $\alpha \in \mathbb{I}$

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t}(\mathbf{x}, t) \, dV = 0 \quad (4.10)$$

gilt. Das heißt, dass das Volumen jeder einzelnen Phase  $\alpha$  konstant in der Zeit bleibt.

Das Einsetzen von (4.8) in (4.10) liefert

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \, dV = \frac{1}{\tau \varepsilon} \int_{\Omega} \left( \text{rhs}_\alpha(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{N} \sum_{\beta=1}^N \text{rhs}_\beta(\mathbf{x}, t) - \chi_\alpha(t) \frac{\partial h}{\partial \phi_\alpha}(\phi_\alpha(\mathbf{x}, t)) + \frac{1}{N} \sum_{\beta=1}^N \chi_\beta \frac{\partial h}{\partial \phi_\beta}(\phi_\beta(\mathbf{x}, t)) \right) \, dV. \quad (4.11)$$

Mit den Abkürzungen

$$R_\alpha(t) := \int_{\Omega} \text{rhs}_\alpha(\mathbf{x}, t) \, dV \quad \text{und} \quad H_\alpha(t) := \int_{\Omega} \frac{\partial h}{\partial \phi_\alpha}(\phi_\alpha(\mathbf{x}, t)) \, dV$$

lässt sich (4.11) in kompakterer Form als

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \, dV = R_\alpha(t) - \frac{1}{N} \sum_{\beta=1}^N R_\beta(t) - \chi_\alpha H_\alpha(t) + \frac{1}{N} \sum_{\beta=1}^N \chi_\beta H_\beta(t)$$

darstellen. Es ist leicht zu erkennen, dass Bedingung (4.10) erfüllt ist, wenn die Gewichte  $\chi_\alpha(t)$  als

$$\chi_\alpha(t) = \frac{R_\alpha(t)}{H_\alpha(t)} \quad \forall \alpha \in I \quad (4.12)$$

gewählt werden. Damit beschreibt Gleichung (4.8) eine volumenerhaltende Evolution von Phasen, die die Energie des Systems minimiert.

Die Evolutionsgleichung (4.8) wird numerisch in zwei Schritten gelöst. Die Umsetzung wird hier in Stichworten vorgestellt:

- (i) Zunächst wird Gleichung (4.4) in einem Zwischenzeitschritt  $t^*$  gelöst. Man erhält für alle Phasen temporäre Phasenfeldwerte  $\phi_\alpha^*$  mit zugehörigen Volumina  $V_\alpha^*$ , die kleiner als ihre initialen Volumina  $V_\alpha^0$  sind.
- (ii) In einem zweiten Schritt werden die Gewichte  $\chi_\alpha$  gemäß (4.12) iterativ berechnet und ein Update der temporären Phasenfeldwerte durchgeführt, so dass sowohl die Bedingung (4.10) als auch  $\phi \in \Sigma^N$  erfüllt sind.

Für mehr Details sei auf die Referenzen [91, S. 4] und [63, Kap. 3] hingewiesen. In der Arbeit von Garcke et al. [63] wird der Zusammenhang zwischen (4.8) und der Evolution von scharfen Grenzflächen in einem Mehrphasensystem hergestellt. Des Weiteren werden die iterativen Verfahren, mit denen die Gewichte  $\chi_\alpha(t)$  in jedem Simulationsschritt berechnet werden, vorgestellt.

### Reduktion auf ein zweiphasiges System

Ein zweiphasiges System lässt sich durch die Phasenfelder  $\phi_\alpha$  und  $\phi_\beta$  parametrisieren. Mit der Bedingung  $\phi_\alpha + \phi_\beta = 1$  und der Substitution  $\phi := \phi_\alpha$  folgt

$$\phi_\beta = 1 - \phi \quad \text{und} \quad \nabla \phi_\beta = -\nabla \phi.$$

Dies liefert

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{\alpha\beta} &= |\phi_\alpha \nabla \phi_\beta - \phi_\beta \nabla \phi_\alpha| \\ &= |-\phi \nabla \phi - (1 - \phi) \nabla \phi| \\ &= |\nabla \phi|. \end{aligned}$$

Dadurch vereinfacht sich der Gradiententerm (4.2) zu

$$a(\phi, \nabla \phi) = \gamma_{\alpha\beta} |\nabla \phi|^2. \quad (4.13)$$

Des Weiteren wird das Multi-Hindernis-Potential (4.3) auf ein Zwei-Hindernis-Potential der Form

$$w(\phi) := \begin{cases} \frac{16}{\pi^2} \gamma_{\alpha\beta} \phi(1 - \phi), & \text{für } \phi \in [0, 1] \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.14)$$

reduziert. Durch Anwendung des Gaußschen Integralsatzes und der Randbedingung  $\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0$  lässt sich  $R_\alpha(t)$  für ein zweiphasiges System zu

$$R(t) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) \, dV$$

vereinfachen. Der Beitrag  $f_{vp(\phi)}$  erhält damit die Form

$$f_{vp(\phi)} = \frac{-\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) dV}{-\int_{\Omega} \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) dV} h(\phi). \quad (4.15)$$

Mit den Gleichungen (4.13), (4.14) und (4.15) schreibt sich die Energie des zweiphasigen Systems als

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp(\phi)} dV. \quad (4.16)$$

Der zugehörige gewichtete  $L^2$ -Gradientenfluss liefert die volumenerhaltende Allen-Cahn Evolutionsgleichung

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = 2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \nabla \cdot \nabla \phi - \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi)(\phi) - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) \right) dV, \quad (4.17)$$

welche in Abschnitt 4.2.1 hergeleitet wurde (vgl. Gleichung (3.8)).

**Bemerkung 4.1.** Im Vergleich zu der Evolutionsgleichung (4.8) tauchen in der obigen Gleichung keine Lagrange-Multiplikatoren auf. Grund dafür ist, dass die Energie des Systems in Abhängigkeit des skalaren Phasenfelds  $\phi$ , welches als  $\phi := \phi_{\alpha}$  definiert ist, beschrieben wird. Gleichung (4.17) beschreibt also lediglich die Evolution von  $\phi$ . Für das Phasenfeld  $\phi_{\beta}$  wird keine Evolutionsgleichung gelöst, es wird mit Hilfe der Beziehung  $\phi_{\beta} = 1 - \phi_{\alpha}$  bestimmt. Auf diese Weise ist die Bedingung  $\phi_{\alpha} + \phi_{\beta} = 1$  stets erfüllt. Choudhury hat in seiner Arbeit [146, S. 199] den Lagrange-Formalismus genutzt, um Evolutionsgleichungen für  $\phi_{\alpha}$  und  $\phi_{\beta}$  herzuleiten. Dabei hat er gezeigt, dass diese äquivalent zu der hier vorgestellten Gleichung (4.17) sind. In der Simulations-Software PACE3D sind die Evolutionsgleichungen gemäß (4.8) implementiert.

Um das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen zu beschreiben, werden nun geeignete Randbedingungen auf dem festen Rand des Gebiets  $\Omega$  vorgestellt.

## 4.2.2. Energetische Benetzungsrandbedingung

In diesem Abschnitt wird das Energiefunktional (4.16) um einen Grenzflächenenergiebeitrag  $\int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) dS$  erweitert, der die Interaktion der flüssigen Phase  $\ell$  und der Gasphase  $g$  mit der festen Phase  $s$  wie folgt modelliert

$$f_w(\phi) = (\gamma_{\ell s} - \gamma_{g s}) h(\phi) + \gamma_{g s}. \quad (4.18)$$

Dabei ist  $\gamma_{\ell s}$  die  $\ell s$ -Grenzflächenspannung und  $\gamma_{g s}$  die  $g s$ -Oberflächenspannung. Die Funktion

$$h(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi) \quad (4.19)$$

interpoliert die Phasenfeldwerte im Intervall  $[0, 1]$ .

**Bemerkung 4.2.** In Kapitel 5 wird ein allgemeiner Grenzflächenenergiebeitrag für  $N$ -phasige Benetzungssysteme vorgestellt. Für  $N = 2$  reduziert sich dieser auf obige Gleichung. Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass in der Arbeit von Carlson [147] eine ähnliche Funktion  $f_w(\phi)$  gewählt wurde.

Mit (4.16) und (4.18) wird die Energie des Systems durch

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon \gamma_{\ell g} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) \, dS \quad (4.20)$$

beschrieben. Hier ist  $\gamma_{\ell g}$  die  $\ell g$ -Oberflächenspannung.

Die erste Variation von  $\mathcal{F}(\phi)$  nach  $\phi$  in Richtung  $v$ , wie in Abschnitt 3.3.2 vorgestellt, liefert

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\phi)[v] &= \int_{\Omega} 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \nabla v + \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) + \frac{\partial f_{vp}}{\partial \phi}(\phi) \right) \cdot v \, dV + \int_{\partial\Omega_s} (\gamma_{\ell s} - \gamma_{gs}) \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) \cdot v \, dS \\ &= \int_{\Omega} \left( -2\varepsilon \gamma_{\ell g} \Delta \phi + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) + \frac{\partial f_{vp}}{\partial \phi}(\phi) \right) \cdot v \, dV \\ &\quad + \int_{\partial\Omega_s} \left( 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{\ell s} - \gamma_{gs}) \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) \right) \cdot v \, dS. \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt wurde die partielle Integration  $\int_{\Omega} 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \nabla v \, dV = \int_{\Omega} -2\varepsilon \gamma_{\ell g} \Delta \phi \cdot v \, dV + \int_{\partial\Omega_s} 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \mathbf{n} \, dS$  durchgeführt.

Der gewichtete  $L^2$ -Gradientenfluss des Funktional lässt sich somit als

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \Delta \phi - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) - \frac{\partial f_{vp}}{\partial \phi}(\phi), \quad \text{in } \Omega, \quad (4.21)$$

mit der Benetzungsrandbedingung

$$-2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{gs} - \gamma_{\ell s}) \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) = 0, \quad \text{auf } \partial\Omega_s \quad (4.22)$$

darstellen.

Basierend auf der Arbeit von Xu und Wang [148], wird im Folgenden gezeigt, dass die Randbedingung (4.22) den statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  vorschreibt. Mit der Gleichung (4.18) kann dieser als

$$\cos \theta_s = \frac{f_w(0) - f_w(1)}{\gamma_{\ell g}} = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{\ell s}}{\gamma_{\ell g}}$$

formuliert werden. In unmittelbarer Nähe des Tripelpunktes (TP) kann das  $\ell g$ -Interface, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt, als lineare Funktion angenommen werden. Die Vektoren  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{q}$  sind die Einheitsnormalenvektoren zum Substrat respektive zum  $\ell g$ -Interface. Die Koordinaten  $n$  und  $q$  korrespondieren zu den jeweiligen Richtungen. Somit folgt für  $x = q / \sin \theta_s$ ,  $\phi(x) = \phi(q)$ .

Die Multiplikation der beiden Seiten von Gleichung (4.22) mit  $\partial \phi / x$  und die anschließende Integration über das  $\ell g$ -Interface entlang der Substrats liefert

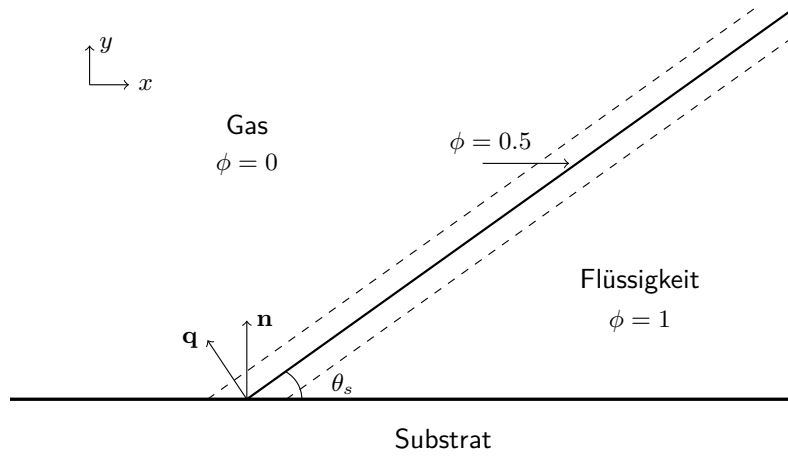


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des  $lg$ -Interfaces in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche.

$$\begin{aligned}
 0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( 2\varepsilon\gamma_{lg} \frac{\partial\phi}{\partial x} \cdot \mathbf{n} + \frac{\partial f_w}{\partial\phi} \right) \frac{\partial\phi}{\partial x} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( 2\varepsilon\gamma_{lg} \frac{\partial\phi}{\partial n} + \frac{\partial f_w}{\partial\phi} \right) \frac{\partial\phi}{\partial x} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} 2\varepsilon\gamma_{lg} \frac{\partial\phi}{\partial q} \cos\theta_s \frac{\partial\phi}{\partial x} dx + \int_0^1 \frac{\partial f_w}{\partial\phi} d\phi \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} 2\varepsilon\gamma_{lg} \left( \frac{\partial\phi}{\partial q} \right)^2 \cos\theta_s dx + \int_0^1 \frac{\partial f_w}{\partial\phi} d\phi \\
 &= \gamma_{lg} \cos\theta_s + (f_w(1) - f_w(0)) \\
 &= \gamma_{lg} \cos\theta_s + \gamma_{ls} - \gamma_{gs}.
 \end{aligned}$$

Hierbei wurde  $\int_{-\infty}^{\infty} 2\varepsilon\gamma_{lg} \varepsilon \left( \frac{\partial\phi}{\partial q} \right)^2 dx = \gamma_{lg}$  genutzt [146, S. 118].

Die Existenz sowie die  $\Gamma$ -Konvergenz der Lösung des Modells (4.21)–(4.22) gegen den Zustand der die Energie (4.20) minimiert, wurde unter anderem von Modica [149] und Turco et al. [150] bewiesen.

Wie oben gezeigt, postuliert die Randbedingung (4.22), dass lokal am TP stets der statische Kontaktwinkel angenommen wird. In dieser Arbeit wird, wie von Jacqmin [121, 133] vorgeschlagen, eine Benetzungsrandbedingung der Form

$$\tau_w \frac{\partial\phi}{\partial t} = -2\varepsilon\gamma_{lg} \nabla\phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{gs} - \gamma_{ls}) \frac{\partial h}{\partial\phi}(\phi), \quad \text{auf } \partial\Omega_s \tag{4.23}$$

verwendet und fortan BRB-1 genannt. Diese erlaubt der Flüssigkeit, während der Relaxation gegen den Gleichgewichtszustand, Kontaktwinkel  $\theta_d \neq \theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  anzunehmen. Ist das System im Gleichgewicht, so gilt  $\partial\phi/\partial t = 0$ . In diesem Fall sind beide Benetzungsrandbedingungen (4.22) und (4.23) äquivalent und es gilt  $\theta_d = \theta_s$ .

Der Parameter  $\tau_w$  ist ein kinetischer Koeffizient, der als Reibungskoeffizient der Kontaktlinie interpretiert werden kann (vgl. [147, S. 26]). Die systemspezifische Größe  $\tau_w$  kann mittels Molekular-



Kinetik-Theorie sowie experimentell ermittelt werden [147]. Da in dieser Arbeit nur Gleichgewichtszustände untersucht werden, wird  $\tau = \tau_w = 1$  gesetzt. Somit evolviert das  $\ell g$ -Interface sowohl im Gebietsinneren als auch auf dem festen Rand gleich schnell.

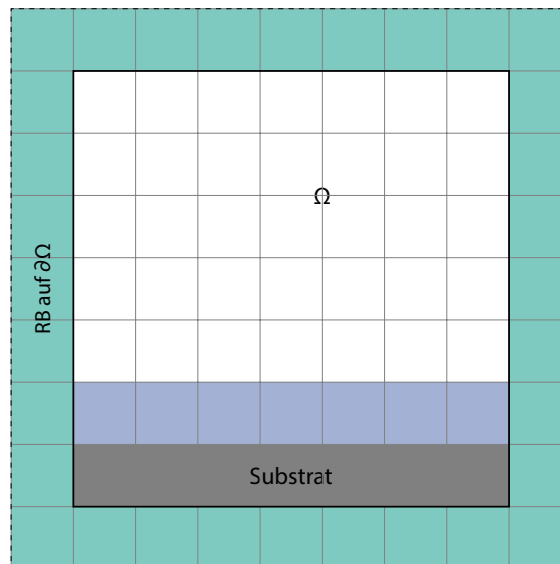
## Diskretisierung

Das im letzten Abschnitt vorgestellte PF-Modell ist in das PACE3D-Softwarepaket implementiert. Die Simulationssoftware ist in der Programmiersprache C geschrieben und mit MPI parallelisiert. PACE3D wird in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Nestler, am Karlsruhe Institut für Technologie (KIT-CMS) sowie an der Hochschule Karlsruhe (HsKA-IMP), entwickelt. Die Evolutionsgleichungen werden auf einem fixen, kartesischen Gitter diskretisiert. Es werden Finite-Differenzen-Verfahren eingesetzt um räumliche Ableitungen zu approximieren. Das explizite Euler-Verfahren wird verwendet um zeitliche Ableitungen zu diskretisieren.

Seien  $\Omega = [0, X] \times [0, Y] \times [0, Z] \subset \mathbb{R}^3$ ,  $N_x, N_y, N_z \in \mathbb{N}$  und  $h = X/(N_x - 2) = Y/(N_y - 2) = Z/(N_z - 2)$  die Gitterweite des Rechengitters

$$\Omega_h := \{(x_i, y_j, z_k) \mid x_i = (i + 1/2)h, y_j = (j + 1/2)h; z_k = (k + 1/2)h\},$$

mit  $1 \leq i \leq N_x - 2$ ,  $1 \leq j \leq N_y - 2$  und  $1 \leq k \leq N_z - 2$ . Somit liegen die  $(x_i, y_j, z_k)$ -Punkte in den Zellmitten der  $(i, j, k)$ -Zellen. Der Rand  $\partial\Omega$  ist durch die Indizes  $i \in \{0, N_x - 1\}$ ,  $j \in \{0, N_y - 1\}$  und  $k \in \{0, N_z - 1\}$  definiert. Des Weiteren wird der feste Rand  $\partial\Omega_s$  durch die Menge aller Zellen  $(i, j, k) \in \Omega_h$ , die an einem Substrat angrenzen definiert. In diesen Zellen werden die in dieser Arbeit vorgestellten Benetzungsrandbedingungen numerisch berechnet. Für die zeitliche Diskretisierung wird das Intervall  $[0, \mathcal{T}] \subset \mathbb{R}^+$  betrachtet und in  $N_t$  äquidistante Teilintervalle der Länge  $\Delta t$  zerlegt. Ein diskreter Zeitpunkt  $t_n$  wird als  $n\Delta t$  definiert.



**Abbildung 4.2.:** Schematische Darstellung eines zweidimensionalen Rechengitters  $\Omega_h$ . Der Rand  $\partial\Omega$  ist durch die grünen Zellen dargestellt. Die blauen Zellen repräsentieren  $\partial\Omega_s$ .

Für alle Phasen  $\alpha$  im System und zu jedem diskreten Zeitschritt  $t_n$  werden die Phasenfeldwerte in den Zellmitten gespeichert. Für die Diskretisierung der Evolutionsgleichungen sowie der Benetzungsrandbedingungen, werden folgende Notationen verwendet:

Diskrete Phasenfeldwerte werden als

$$\phi_\alpha((x_i, y_j, z_k), t_n) = \phi_\alpha^n(i, j, k).$$

dargestellt. Räumliche Gradienten von  $\phi_\alpha^n(i, j, k)$  werden mit Hilfe von linksseitigen, rechtsseitigen oder zentralen Differenzen berechnet. Diese sind, der Reihe nach, wie folgt definiert

$$\nabla^- \phi_\alpha^n(i, j, k) := \begin{pmatrix} \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i-1, j, k)}{h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j-1, k)}{h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k-1)}{h} \end{pmatrix}$$

$$\nabla^+ \phi_\alpha^n(i, j, k) := \begin{pmatrix} \frac{\phi_\alpha^n(i+1, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k)}{h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j+1, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k)}{h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k+1) - \phi_\alpha^n(i, j, k)}{h} \end{pmatrix}$$

$$\nabla^c \phi_\alpha^n(i, j, k) := \begin{pmatrix} \frac{\phi_\alpha^n(i+1, j, k) - \phi_\alpha^n(i-1, j, k)}{2h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j+1, k) - \phi_\alpha^n(i, j-1, k)}{2h} \\ \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k+1) - \phi_\alpha^n(i, j, k-1)}{2h} \end{pmatrix}.$$

Die Divergenz eines Vektorfeldes  $\mathbf{F}^n(i, j, k) = (F_x^n(i, j, k), F_y^n(i, j, k), F_z^n(i, j, k))^T$  wird gemäß

$$\nabla^- \cdot \mathbf{F}^n(i, j, k) = \frac{F_x^n(i, j, k) - F_x^n(i-1, j, k)}{h} + \frac{F_y^n(i, j, k) - F_y^n(i, j-1, k)}{h} + \frac{F_z^n(i, j, k) - F_z^n(i, j, k+1)}{h}$$

berechnet. Damit folgt für die Divergenz des Flussvektors  $\nabla \phi_\alpha^n(i, j, k)$

$$\begin{aligned} \Delta \phi_\alpha^n(i, j, k) = \nabla^- \cdot \nabla^+ \phi_\alpha^n(i, j, k) &= \frac{\phi_\alpha^n(i+1, j, k) - 2\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i-1, j, k)}{h^2} \\ &+ \frac{\phi_\alpha^n(i, j+1, k) - 2\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j-1, k)}{h^2} \\ &+ \frac{\phi_\alpha^n(i, j, k+1) - 2\phi_\alpha^n(i, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k-1)}{h^2}. \end{aligned}$$

In PACE3D wird in jedem Simulationsschritt die Evolutionsgleichung (4.17), in den sogenannten *aktiven Zellen*, nach der Rechenvorschrift

$$\phi^{n+1}(i, j, k) = \phi^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\tau \varepsilon} \left( 2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \nabla^- \cdot \nabla^+ \phi^n(i, j, k) - \frac{1}{\varepsilon} w'(\phi^n(i, j, k)) - f'_{\text{VP}}(\phi^n(i, j, k)) \right)$$

numerisch approximiert. Dabei ist eine Zelle  $(i, j, k)$  genau dann als aktiv definiert, wenn sie im Inneren des Gebiets liegt und wenn  $\nabla^c \phi^n(i, j, k) \neq 0$  gilt. Durch diese Optimierung wird die Evolutionsgleichung (4.17) nur in den Zellen, die das diffuse  $\ell$ g-Interface beschreiben, numerisch gelöst (siehe Abbildung 4.3). Dies führt zu einer erheblichen Ersparnis an Rechenzeit.

Die Diskretisierung von BRB-1 wird nun für den zweidimensionalen Fall vorgestellt. Hierfür wird o.B.d.A angenommen, dass das planare Substrat den Einheitsnormalenvektor  $\mathbf{n} = (0, 1)^T$  und eine Höhe  $H_s = j_s h$  hat. Das Substrat, welches die feste Phase im Benetzungssystem repräsentiert, wird in PACE3D als scharfe, inerte Phase behandelt. In den Gitterzellen, die das Substrat darstellen sind keine Phasenfeldwerte gespeichert. Die Zellen, die am Substrat angrenzen, werden durch  $(i, j_s + 1)$  indiziert. Mit diesen Annahmen und Definitionen, lässt sich BRB-1 (4.23) in diskreter Form als

$$\begin{aligned} \tau_w \varepsilon \frac{\phi^{n+1}(i, j_s + 1) - \phi^n(i, j_s + 1)}{\Delta t} &= -2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \nabla^c \phi^n(i, j_s + 1) \cdot \mathbf{n} - (\gamma_{\ell s} - \gamma_{g s}) h'(\phi^n(i, j_s + 1)) \\ &= -2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \frac{\phi^n(i, j_s + 2) - \phi^n(i, j_s)}{2\Delta y} - (\gamma_{\ell s} - \gamma_{g s}) h'(\phi^n(i, j_s + 1)) \end{aligned}$$

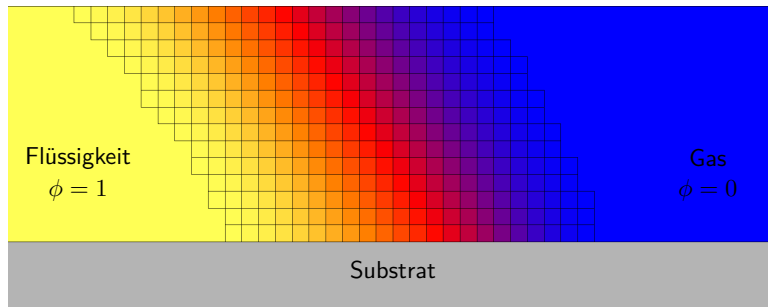
schreiben. Da in den  $(i, j_s)$ -Zellen keine Phasenfeldwerte vorliegen, werden Phasenfeldwerte aus dem Gebietsinneren dorthin linear extrapoliert, um  $\nabla^c$  in den Zellen  $(i, j_s + 1)$  auswerten zu können. Die Extrapolation wird mit

$$\phi^n(i, j_s) = 3\phi^n(i, j_s + 1) - 3\phi^n(i, j_s + 2) + \phi^n(i, j_s + 3) \quad (4.24)$$

realisiert. Somit wird in jedem Zeitschritt auf dem Rand die Vorschrift

$$\begin{aligned} \phi^{n+1}(i, j_s + 1) &= \phi^n(i, j_s + 1) + \frac{\Delta t}{\tau_w \varepsilon} - 2\varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \frac{\phi^n(i, j_s + 2) - \phi^n(i, j_s)}{2\Delta y} \\ &\quad - (\gamma_{\ell s} - \gamma_{g s}) h'(\phi^n(i, j_s + 1)) \end{aligned}$$

numerisch gelöst. Auf dem Rand  $\partial\Omega$  (siehe Abbildung 4.2) wird eine Neumann-Randbedingung verwendet.



**Abbildung 4.3.:** Ausschnitt einer Simulation eines Tropfens auf einer festen Oberfläche. Die aktiven Zellen, welche das  $\ell$ g-Interface repräsentieren, sind schwarz umrandet dargestellt.

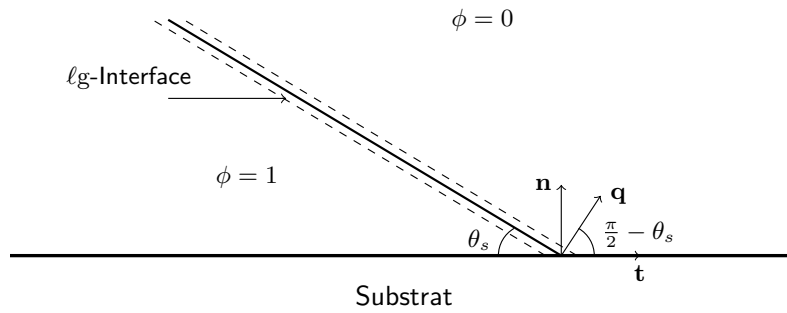


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Isolinien, des Kontaktwinkels und der Normalenvektoren  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{n}$  am Tripletpunkt.

### 4.2.3. Gemoetrische Benetzungsrandbedingungen

#### Benetzungsrandbedingung nach Ding und Spelt

Die Benetzungsrandbedingung, die in diesem Abschnitt vorgestellt wird, unterscheidet sich wesentlich von BRB-1. Ding und Spelt [139] haben in ihrem Modell keinen Grenzflächenenergiebeitrag verwendet um das Benetzungsverhalten eines Tropfens auf einer festen Oberfläche zu beschreiben. Ihre Benetzungsrandbedingung, welche fortan BRB-2 genannt wird, beruht lediglich auf der Betrachtung der Geometrie des  $l$ - $g$ -Interfaces. Mit der Annahme, dass die Isolinien des Phasenfeldparameters  $\phi$  parallel zueinander verlaufen (siehe Abbildung 4.4), ist der Einheitsnormalenvektor zum  $l$ - $g$ -Interface durch

$$\mathbf{q} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|}$$

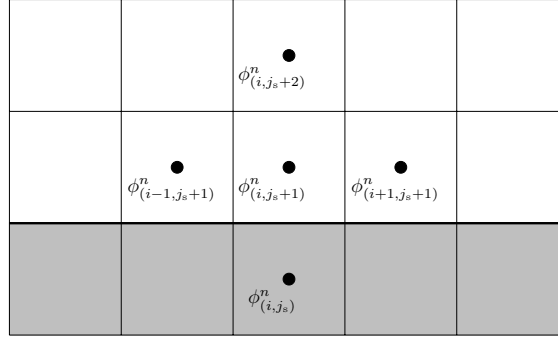
gegeben. Am TP bildet  $\mathbf{q}$  mit dem festen Substrat den Winkel  $(\pi/2 - \theta_s)$  (siehe Abbildung 4.4). Basierend auf diesen geometrischen Fakten, lässt sich der statische Kontaktwinkel  $\theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  mittels

$$\begin{aligned} \tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta_s\right) &= -\frac{\mathbf{n} \cdot \nabla\phi}{|\nabla\phi - (\mathbf{n} \cdot \nabla\phi)\mathbf{n}|} \\ &= -\frac{\mathbf{n} \cdot \nabla\phi}{|(\mathbf{t} \cdot \nabla\phi)\mathbf{t}|} \end{aligned} \quad (4.25)$$

bestimmen. Dabei ist  $\mathbf{t}$  der Einheitsnormalenvektor tangential zum Substrat. Nach einer einfachen Umformung von (4.25) ergibt sich die BRB-2

$$\mathbf{n} \cdot \nabla\phi = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta_s\right)\mathbf{t} \cdot \nabla\phi, \quad \text{auf } \partial\Omega_s.$$

Ding und Spelt verwenden ebenso die Zellen  $(i, j_s)$  als Geisterzellen (vgl. Abschnitt 4.2.2), um  $\nabla^c\phi$  in den Zellen  $(i, j_s + 1)$  auszuwerten. Darüber hinaus wird BRB-2 nur in der Region, in der das diffuse  $l$ - $g$ -Interface auf das Substrat trifft, durchgeführt. Diese Region besteht nach [139] aus



**Abbildung 4.5.:** Diskretisierungsschema für die Benetzungsrandbedingung BRB-2.

den Zellen  $(i, j_s + 1)$  in denen  $\phi$  im Intervall  $[0.001, 0.999]$  liegt. Zum Zeitpunkt  $t^n = n\Delta t$  wird die BRB-2 nach der Rechenvorschrift

$$\phi^n(i, j_s) = \phi^n(i, j_s + 2) + \tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta_s\right)(\phi^n(i + 1, j_s + 1) - \phi^n(i - 1, j_s + 1))$$

numerisch approximiert.

### Benetzungsrandbedingung nach Lee und Kim

Die Benetzungsrandbedingung nach Lee und Kim [140] basiert, wie die vorherigen, auf einer geometrischen Betrachtung des  $\ell g$ -Interfaces entlang des festen Substrats. Die Autoren benutzen Geisterzellen in denen Phasenfeldwerte so berechnet werden, dass der statische Kontaktwinkel  $\theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  fest vorgeschrieben wird. Lee und Kim verwenden die Methode der Charakteristiken, um die Phasenfeldwerte in den Geisterzellen zu interpolieren. Dabei wird ausgehend von der Zellmitte einer Geisterzelle  $(i, j_s)$  die Isolinie (in [140] charakteristische Linie genannt) gezeichnet, die mit dem Substrat genau den statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$  bildet. Diese Linie hat die Form  $y = x \tan \theta_s$ . Für  $\theta \in 90^\circ, 45^\circ, \arctan(1/2(180/\pi)^\circ)$  schneiden die charakteristischen Linien die darüber liegende Zellschicht  $(i, j_s + 1)$  an Punkten, die auf dem Gitter  $\Omega_h$  liegen (siehe Abbildung 4.6(a)). In diesen Fällen werden die Phasenfeldwerte wie folgt bestimmt.

Für  $\theta_s = 90^\circ$  wird  $\phi^n(i, j_s) = \phi^n(i, j_s + 1)$  gesetzt. Wenn  $\theta = 45^\circ$  ist, wird der Phasenfeldwert in der Geisterzelle gemäß

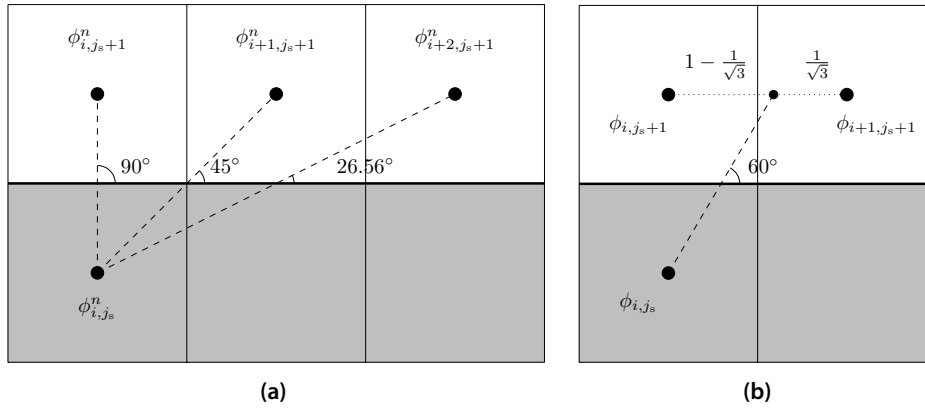
$$\phi^n(i, j_s) = \begin{cases} \phi^n(i + 1, j_s + 1), & \text{für } \phi^n(i - 1, j_s + 1) > \phi^n(i + 1, j_s + 1) \\ \phi^n(i - 1, j_s + 1), & \text{sonst} \end{cases}$$

berechnet, und für  $\theta = \arctan(1/2(180/\pi)^\circ)$  wird er nach der Vorschrift

$$\phi^n(i, j_s) = \begin{cases} \phi^n(i + 2, j_s + 1), & \text{für } \phi^n(i - 1, j_s + 1) > \phi^n(i + 1, j_s + 1) \\ \phi^n(i - 2, j_s + 1), & \text{sonst} \end{cases}$$

bestimmt.

Wie in Abbildung 4.6(b) für  $\theta_s = 60^\circ$  dargestellt, schneiden die charakteristischen Linien die  $(i, j_s + 1)$ -Zellschicht im Allgemeinen an Punkten, die zwischen zwei Gitterpunkten liegen. Da



**Abbildung 4.6.:** Schemata zur Interpolation der Phasenfeldwerte in den Geisterzellen  $(i, j_s)$ . (a) für spezielle Kontaktwinkel  $\theta = 90^\circ, 45^\circ$  und  $26.56^\circ$  und (b) für allgemeine Winkel  $\theta$ , hier am Beispiel von  $\theta = 60^\circ$  dargestellt.

in Abbildung 4.6(b) der Winkel zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  liegt, werden die Phasenfeldwerte aus den Zellen  $(i + 1, j_s + 1)$  und  $(i, j_s + 1)$  verwendet um  $\phi^n(i, j_s)$  als

$$\phi^n(i, j_s) = \begin{cases} \phi^n(1 - \frac{1}{\sqrt{3}})\phi^n(i, j_s + 1) + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi^n(i + 1, j_s + 1), & \text{für } \phi^n(i - 1, j_s + 1) > \phi^n(i + 1, j_s + 1) \\ \phi^n(\frac{1}{\sqrt{3}})\phi^n(i - 1, j_s + 1) + (1 - \frac{1}{\sqrt{3}})\phi^n(i, j_s + 1), & \text{sonst} \end{cases}$$

zu interpolieren.

Die  $x$ -Koordinate des Schnittpunkts lässt sich mittels

$$\begin{aligned} x &= \frac{h}{\tan \theta_s} \\ &= p + \zeta \end{aligned} \tag{4.26}$$

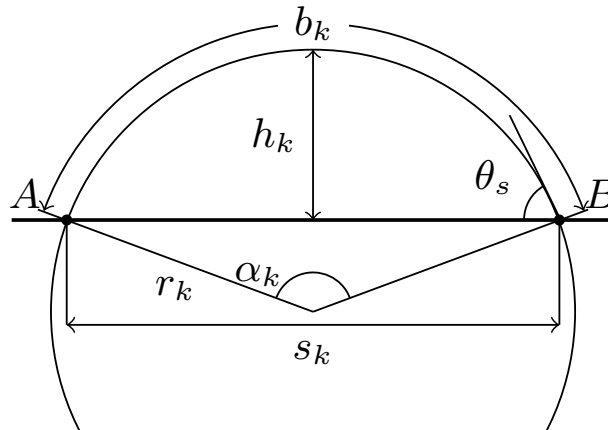
bestimmen, wobei  $p \in \mathbb{Z}$  und  $0 \leq \zeta < 1$ . Dadurch kann eine allgemeine Form für die Interpolation der charakteristischen Linien als

$$\phi^n(i, j_s) = \begin{cases} (1 - \zeta)\phi^n(i + p, j_s + 1) + \zeta\phi^n(i + p + 1, j_s + 1), & \text{für } \phi^n(i - 1, j_s + 1) > \phi^n(i + 1, j_s + 1) \\ \zeta\phi^n(i + p - 1, j_s + 1) + (1 - \zeta)\phi^n(i + p, j_s + 1), & \text{sonst} \end{cases}$$

gegeben werden.

### 4.3. Kontaktwinkelmessmethode

Die Gleichgewichtskontaktwinkel der simulierten Tropfen werden in dieser Arbeit mit zwei unterschiedlichen Messmethoden ermittelt. Unter Vernachlässigung der Gravitation, kann die Gleichgewichtsform eines Tropfens auf einer idealen Oberfläche in 3D durch ein Kugelsegment und in 2D durch ein Kreissegment, wie in Abbildung 4.7 illustriert, approximiert werden.



**Abbildung 4.7.:** Kreissegment mit Flächeninhalt  $A_k$ , Bogenlänge  $b_k$ , Kreissehne  $s_k$ , Segmenthöhe  $h_k$ , Radius  $r_k$  und Mittelpunktswinkel  $\alpha_k$ .

### Kreissegmentmethode

Bei der Kontaktwinkelmessung mit der Kreissegmentmethode (KS-Methode) wird wie folgt verfahren:

- Die Kreissehne  $s_k$  und die Segmenthöhe  $h_k$  werden mit Hilfe eines Nachbearbeitungswerkzeugs<sup>7</sup>, das in PACE3D implementiert ist, gemessen. Dabei wird die  $\phi = 0.5$ -Isolinie als Referenzlinie gewählt.
- Der Radius  $r_k$  wird mit  $r_k = (4h_k^2 + s_k^2)/8h_k$  berechnet.
- Mit  $\alpha_k = \arccos(1 - r_k/h_k)$  wird der Mittelpunktswinkel bestimmt.
- Abschließend wird der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta$  gemäß  $\theta = \alpha_k/2$  ausgewertet.

**Bemerkung 4.3.** Bei der Auswertung der 3D-Simulationen wird ein Schnitt durch die Mitte des Tropfens orthogonal zum Substrat gelegt und die Gleichgewichtskontaktwinkel in dieser 2D-Ebene mit der KSM wie oben beschrieben ausgewertet.

### Normierte Gradientenmethode

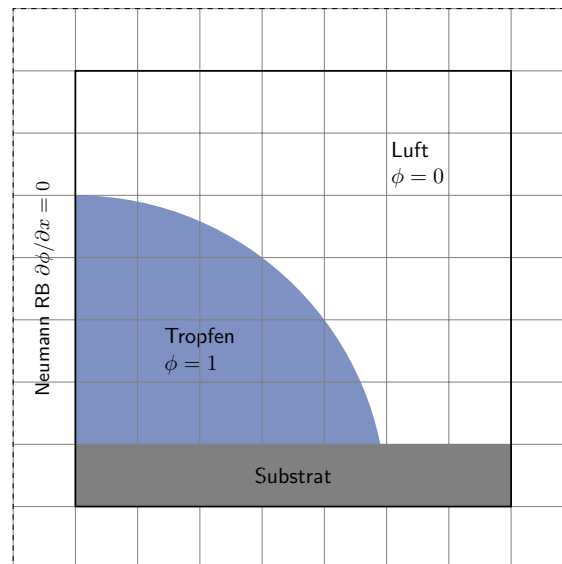
Diese Messmethode basiert auf die bereits vorgestellte Eigenschaft des  $lg$ -Interfaces

$$\frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \cdot \mathbf{n} = \cos\theta$$

auf dem festen Rand  $\partial\Omega_s$ . Sie wird im Folgenden *NG-Methode* genannt. Um die Kontaktwinkel der simulierten Tropfen im Gleichgewichtszustand zu bestimmen, wird der normierte Gradient von  $\phi$  in Richtung des Einheitsnormalenvektors  $\mathbf{n}$  berechnet. Der Gleichgewichtswinkel  $\theta$  wird in jeder aktiven Zelle  $(i, j_s + 1)$  entlang der Substratoberfläche (siehe Abbildung 4.3) gemäß

$$\theta = \arccos(\nabla\phi \cdot \mathbf{n}) \quad (4.27)$$

<sup>7</sup>postprocessing tool



**Abbildung 4.8.:** Schematische Darstellung des Simulationssetups eines zweidimensionalen Tropfens auf einer festen Oberfläche.

berechnet und anschließend arithmetisch gemittelt. Wahlweise kann mit dem Parameter  $W_{NG} \in \mathbb{N}$  die Anzahl der Zellen links und rechts der ( $\phi = 0.5$ )-Isolinie angegeben werden, um die Rechenvorschrift (4.27) nur in diesen Zellen durchzuführen. Sollten alle Isolinien parallel zueinander verlaufen, liefert diese Messmethode unabhängig der Wahl von  $W_{NG}$  stets den gleichen Kontaktwinkel.

## 4.4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt wird das volumenerhaltende PF-Modell, zusammen mit den Benetzungsrandbedingungen BRB-1, BRB-2 und BRB-3 validiert. Dafür werden sowohl hydrophile als auch hydrophobe Benetzungssysteme betrachtet.

### 4.4.1. Zweidimensionale Tropfen

Bei der Durchführung der Simulationsstudien wird die Symmetrie des Problems genutzt, so dass nur halbe Tropfen in der  $(xy)$ -Ebene simuliert werden (siehe Abbildung 4.8). Am Rand des Rechengitters wird eine Neumann-Randbedingung verwendet.

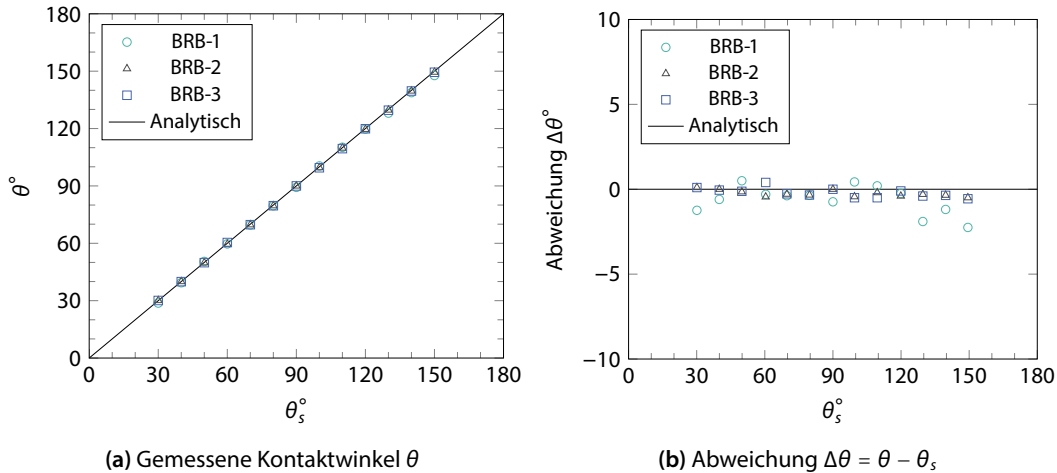
Zur Validierung des Modells werden für alle Benetzungsrandbedingungen, die Gleichgewichtszustände von Tropfen, mit statischen Kontaktwinkeln zwischen  $30^\circ$  und  $150^\circ$ , numerisch berechnet. Die Simulationen werden auf einem Rechengitter  $\Omega_h = [0, 100] \times [0, 80]$  mit den Simulationsparametern aus Tabelle 4.1 durchgeführt.

In Abbildung 4.9 sind die mit der NG-Methode ausgewerteten Kontaktwinkel für alle drei Benetzungsrandbedingungen zusammengetragen. Unabhängig von der Wahl von  $W_{NG}$ , zeigen die Ergebnisse, die mit BRB-2 und BRB-3 simuliert wurden, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$ , der durch die Youngsche Gleichung vorgeschrieben wird. Dies



**Tabelle 4.1.:** Simulationsparameter für verschiedene Benetzungssysteme mit statischen Kontaktwinkeln  $\theta_s \in \{30^\circ, 40^\circ, \dots, 150^\circ\}$ .

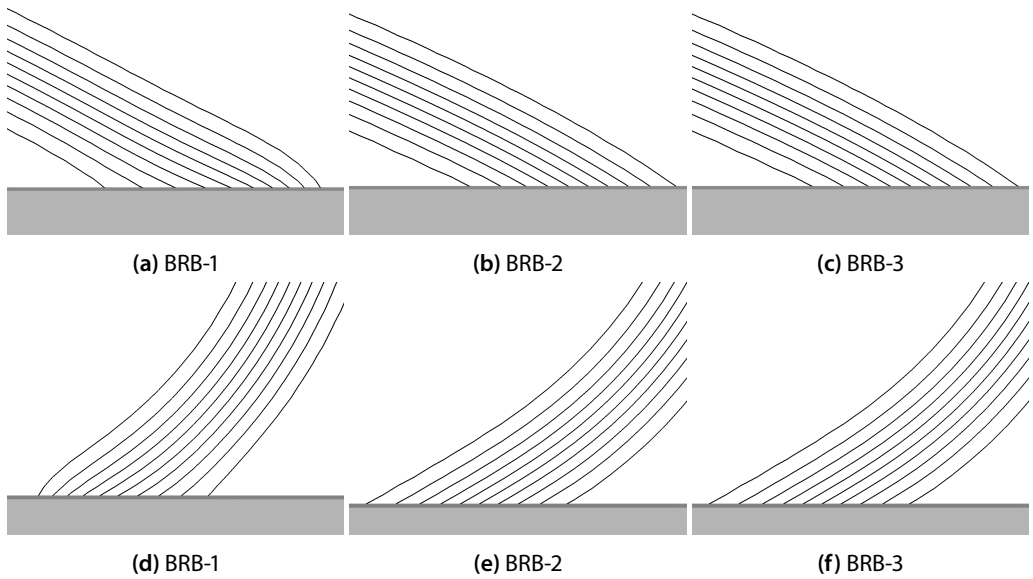
| h | $\Delta t$ | $\varepsilon$ | $\gamma_{lg}$ | $(\gamma_{gs} - \gamma_{ls})$ | $p, \zeta$   | Volumen [h <sup>2</sup> ] |
|---|------------|---------------|---------------|-------------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | 0.15       | 4             | 1             | $\cos \theta_s$               | siehe (4.26) | 2 500                     |



**Abbildung 4.9.:** (a) Gemessene Kontaktwinkel  $\theta$  für die BRB-1, BRB-2 und BRB-3 mit der NG-Methode, (b) Abweichungen vom statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$ .

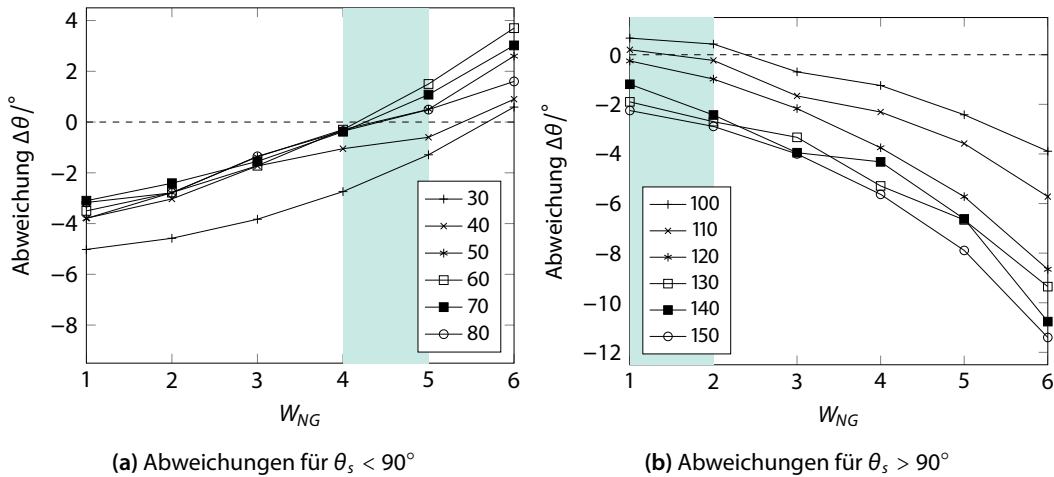
wird wie folgt begründet: (i) Beide Benetzungrandbedingungen sind so implementiert, dass  $\nabla\phi/|\phi| = \cos\theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  fest gesetzt wird. Das ist wiederum genau die Vorschrift nach der die Kontaktwinkel mit der NG-Methode gemessen werden. (ii) Des Weiteren zeigen die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.10, dass die  $\phi$ -Isolinien für BRB-2 und BRB-3, sowohl für hydrophile als auch für hydrophobe Benetzungssysteme, alle nahezu parallel zueinander verlaufen. Daher hat die Wahl von  $W_{NG}$ , wie im letzten Abschnitt erklärt, bei diesen beiden Benetzungrandbedingungen keinen Einfluss auf die ermittelten Kontaktwinkel.

Dahingegen sind die Messergebnisse der Simulationen mit BRB-1 stark von der Wahl von  $W_{NG}$  abhängig. Den Abbildungen 4.10(a) und 4.10(d) nach, verlaufen die  $\phi$ -Isolinien, nahe dem Substrat, weder für hydrophile noch für hydrophobe Benetzungssysteme parallel zueinander. Das hat zu Folge, dass die NG-Methode für unterschiedliche Isolinien unterschiedliche Kontaktwinkel liefert. Um gute Messergebnisse zu erzielen, ist es also entscheidend zu bestimmen über wie viele Isolinien der Kontaktwinkel gemittelt wird. In Abbildung 4.11 sind die Abweichungen in Abhängigkeit von  $W \in \{1, \dots, 6\}$  dargestellt. Sie zeigt, dass für hydrophile Systeme eine Wahl von  $W \in \{4, 5\}$  eine maximale Abweichung von  $-2^\circ$  liefert. Für hydrophobe Systeme ist es vorteilhafter die Kontaktwinkel mit  $W \in \{1, 2\}$  zu messen. Dies wird wie folgt begründet: (i) Bei hydrophilen Systemen sind die Isolinien zwar nicht alle parallel zu einander, jedoch weisen sie Steigungen auf, die in etwa dem Kontaktwinkel  $\theta_s$  entsprechen (siehe Abbildung 4.10(a)). Daher liefert die NG-Methode tendenziell bessere Ergebnisse wenn der Kontaktwinkel über (fast) alle Isolinien gemittelt wird. (ii) Bei hydrophoben Systemen, wie in Abbildung 4.10(d) gut zu erkennen ist, weichen die Kontaktwinkel sowohl an den inneren als auch an den äußeren Isolinien stark von den Kontaktwinkeln an den mittleren Isolinien ab. Deswegen ist es vorteilhafter ein kleines  $W \in \{1, 2\}$  zu wählen, so dass der Kontaktwinkel nur über die nächsten Nachbarn zu der in der Mitte liegenden  $\phi = 0.5$ -Isolinie gemittelt wird.

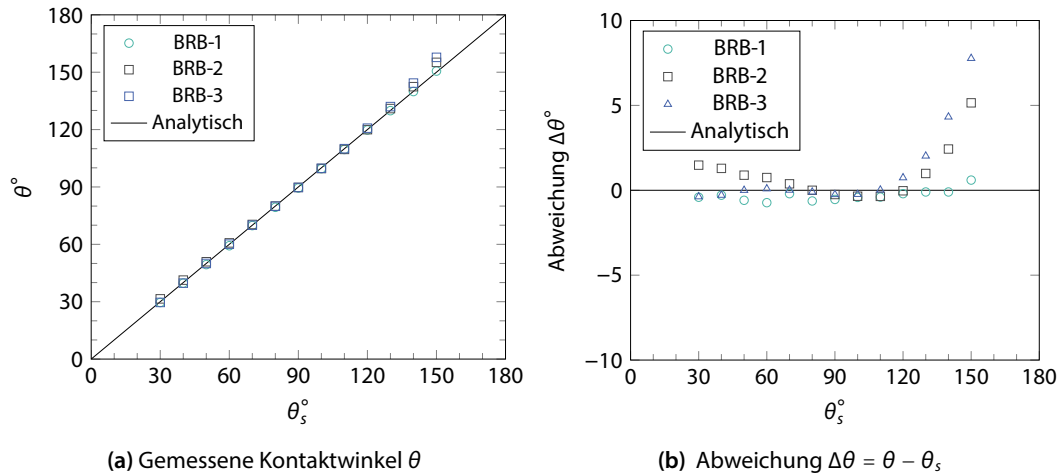


**Abbildung 4.10.:** (a)-(c) Verlauf der Isolinien nahe des Substrats für ein hydrophiles Benetzungssystem mit  $\theta = 30^\circ$ . (d)-(f) Verlauf der Isolinien nahe des Substrats für ein hydrophobes Benetzungssystem mit  $\theta = 150^\circ$ .

**Bemerkung 4.4.** Die durchgeführten Simulationen mit BRB-1 haben entlang des Substrats, je nach Kontaktwinkel, eine Interfacebreite von 10 bis 12 Zellen. Da  $W_{NG}$  die Anzahl der Zellen links und rechts der  $\phi = 0.5$ -Isolinie festlegt, wird der Kontaktwinkel für  $W = 1$  direkt an der  $\phi = 0.5$ -Isolinie gemessen. Für  $W = 5$  werden, für die Berechnung des Kontaktwinkels, 5 Zellen links und 5 Zellen rechts, der Position an der  $\phi = 0.5$  ist, berücksichtigt.



**Abbildung 4.11.:** Gemessene Kontaktwinkelabweichungen in Abhängigkeit von  $W_{NG}$ . (a) Für hydrophile Benetzungssysteme liefert die Wahl von  $W_{NG} \in \{4, 5\}$  (grün schattiert) die besten Ergebnisse. (b) Für hydrophobe Benetzungssysteme liefert die Wahl von  $W_{NG} \in \{1, 2\}$  (grün schattiert) die besten Ergebnisse.



**Abbildung 4.12.:** (a) Gemessene Kontaktwinkel  $\theta$  für die BRB-1, BRB-2 und BRB-3 mit der KS-Methode, (b) Abweichungen vom statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$ .

Die mit der KS-Methode ausgewerteten Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Für Kontaktwinkel zwischen  $60^\circ$  und  $120^\circ$  weichen die Ergebnisse, die mit allen drei Benetzungsrandbedingungen erzielt wurden, kaum von  $\theta_s$  ab (siehe Abbildung 4.12(b)). Außerhalb dieses Intervalls liefert BRB-1 mit dieser Messmethode die besten Ergebnisse. Wie schon mehrfach erwähnt, nimmt ein Tropfen im Gleichgewicht die energetisch günstigste Form an. Diese Form ist im zweidimensionalen Fall, die eines Kreissegments. Schlussfolgernd deuten die Messungen mit der KS-Methode darauf hin, dass die Evolutionsgleichung (3.8) zusammen mit der Benetzungsrandbedingung BRB-1, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, die energetisch günstigsten Gleichgewichtsmorphologien liefern (siehe Abbildung 4.13).

In der Arbeit von Huang et al. [141] wird ebenso die Kreissegmentmethode verwendet, um u.a. statische Kontaktwinkel, die mit verschiedenen Benetzungsrandbedingungen simuliert wurden, auszuwerten. Ein Vergleich der Abbildung 4.12(a) mit Abbildung 3 aus Referenz [141] zeigt eine exzellente Übereinstimmung der Ergebnisse.

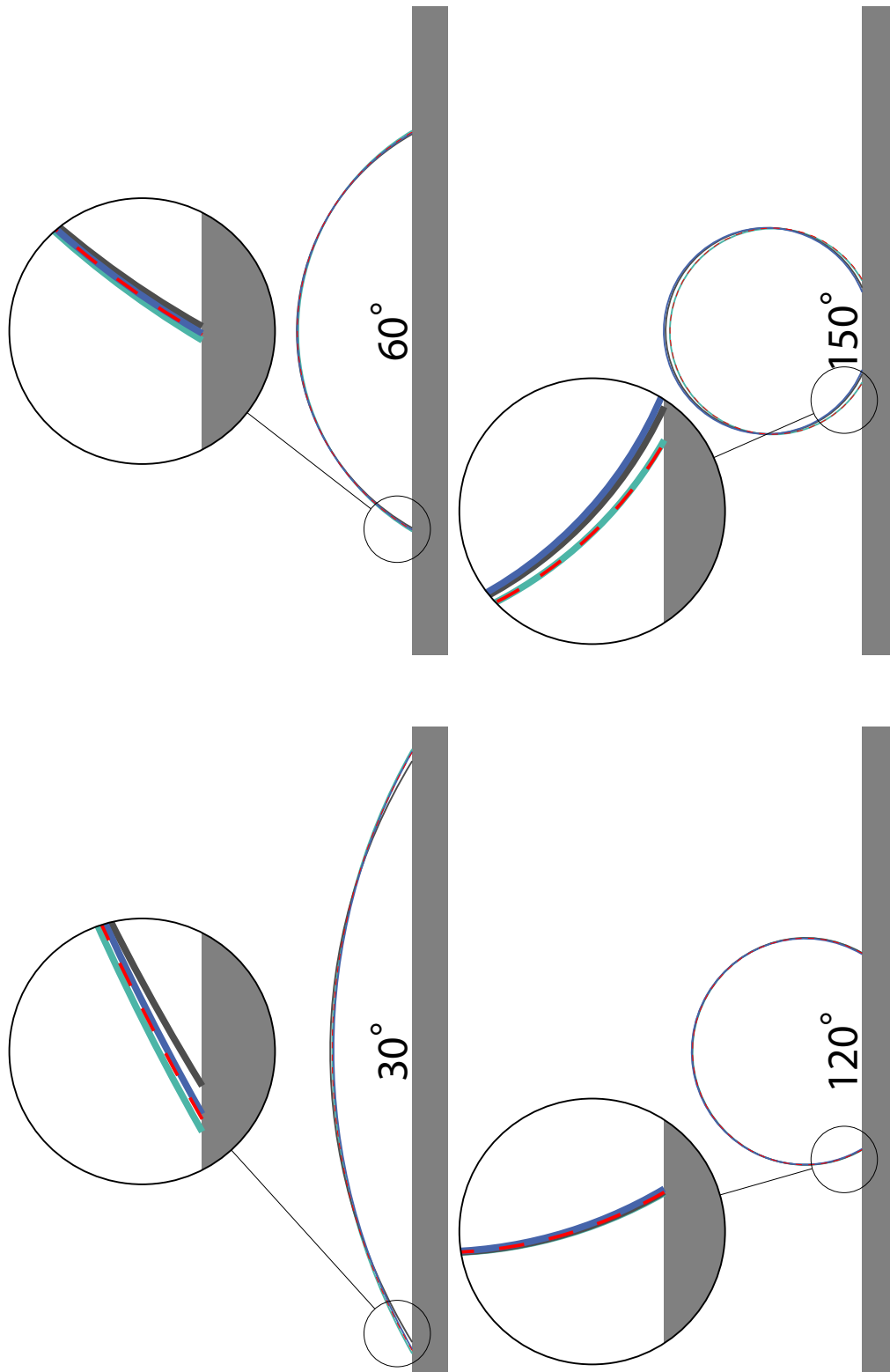
### 3D-Tropfen

Zur Validierung der Benetzungsrandbedingung BRB-1 für dreidimensionale Benetzungssysteme wurden Gleichgewichtsformen sowohl hydrophiler als auch hydrophober Systeme, mit statischen Kontaktwinkeln  $\theta_s \in \{30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ\}$ , simuliert. Wegen der Symmetrie des Problems wurden nur Viertelropfen auf einem äquidistanten Rechengitter  $\Omega_h = [0, 100] \times [0, 100] \times [0, 100]$  mit den Simulationsparametern aus Tabelle 4.1 numerisch gerechnet.

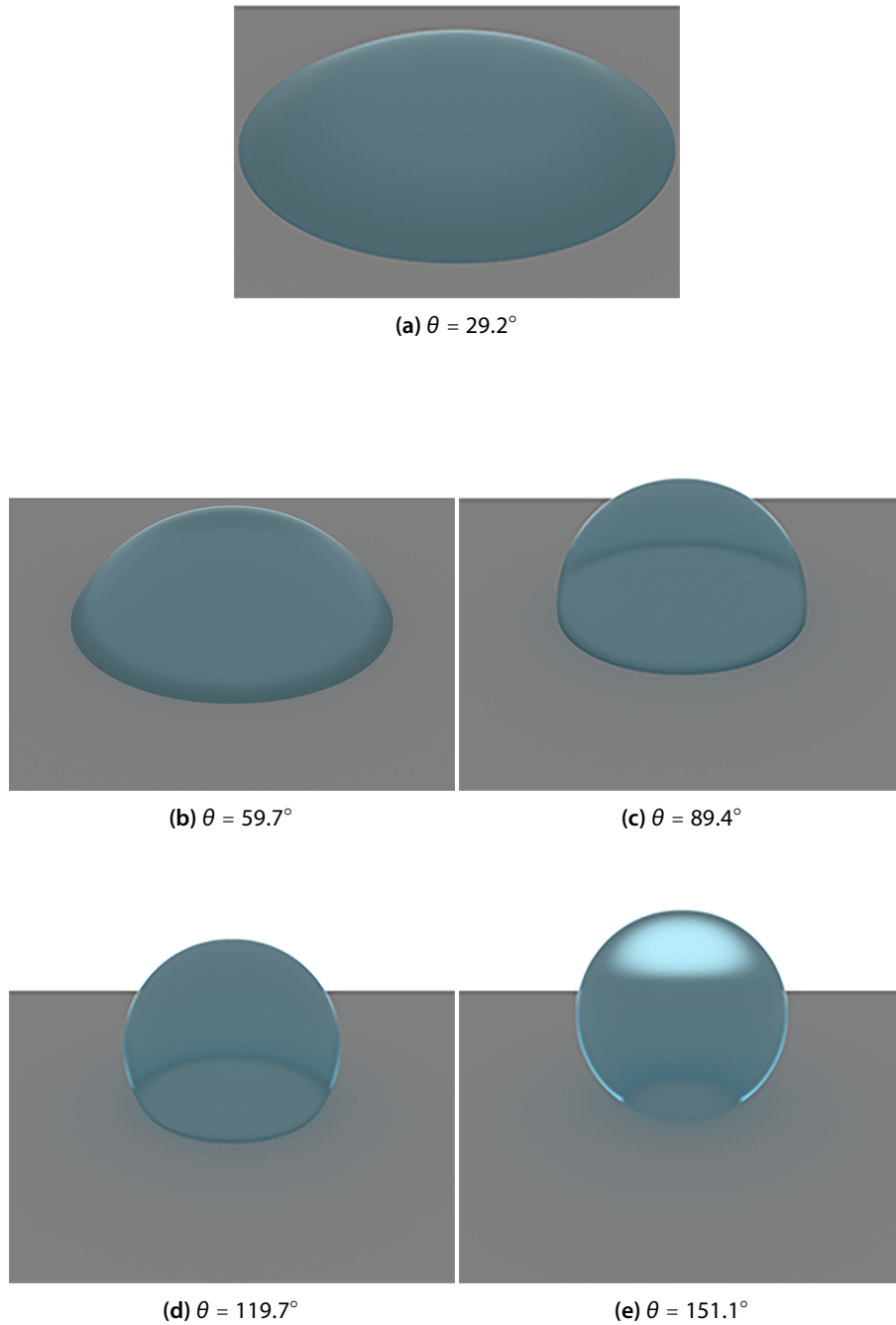
In Abbildung 4.14 sind die Gleichgewichtsformen der numerisch berechneten dreidimensionalen Tropfen dargestellt. Da nur Viertelropfen simuliert wurden, sind die hier gezeigten Ergebnisse durch Spiegelungen an den Symmetrieebenen entstanden.

Für jeden Tropfen wurde der Kontaktwinkel in der Ebene, die orthogonal zum Substrat den Tropfen durch seine Mitte schneidet, mit der KS-Methode ausgewertet. Wie in Abbildung 4.15 dargestellt liefern die dreidimensionalen Simulationen ebenso gute Ergebnisse wie die zweidimensionalen

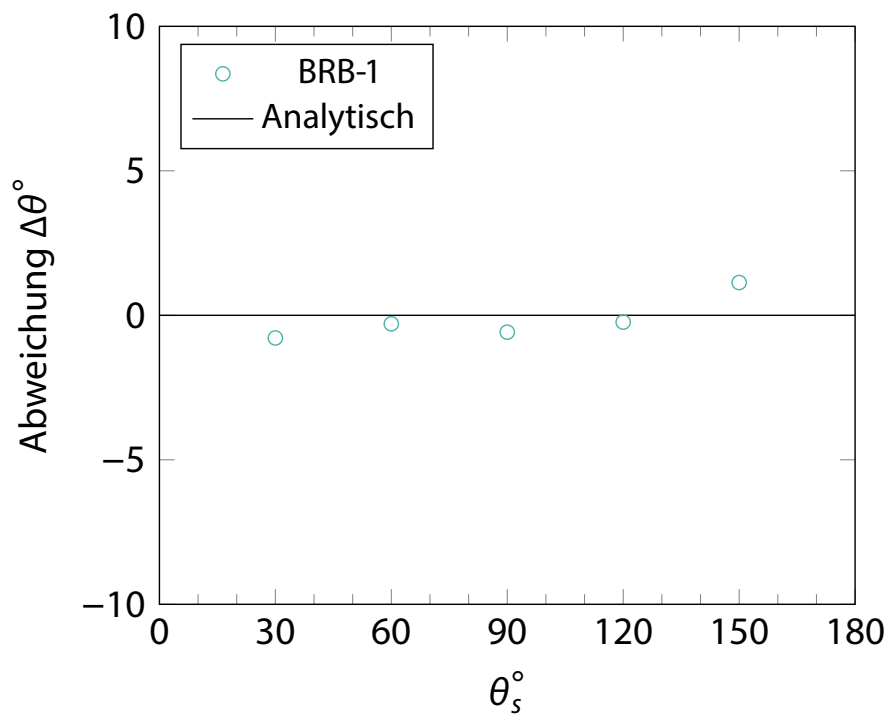
Berechnungen. Die maximale Abweichung über alle gemessenen Kontaktwinkel beträgt weniger als  $1.2^\circ$ . Die höchste Abweichung bei der Auswertung der dreidimensionalen Simulation wurde ebenso wie im zweidimensionalen Fall (siehe Abbildung 4.12) bei dem superhydrophoben Benetzungssystem, welches einen statischen Kontaktwinkel von  $\theta_s = 150^\circ$  aufweist, gemessen.



**Abbildung 4.13.:** Simulierte Gleichgewichtsformen mit BRB-1 (grün), BRB-2 (schwarz), BRB-3 (blau) und die analytische Lösung (rot gestrichelt), für Kontaktwinkel  $\theta_s \in \{30^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 150^\circ\}$ .



**Abbildung 4.14.:** Dreidimensionale Simulationsergebnisse von fünf verschiedenen Tropfen mit statischen Kontaktwinkeln  $30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ . Die gemessenen Kontaktwinkel  $\theta$  sind unter den jeweiligen Tropfen angegeben.



**Abbildung 4.15.:** Abweichung der gemessenen Kontaktwinkel von den statischen Kontaktwinkeln für dreidimensionale Tropfen.  $\Delta\theta = \theta - \theta_s$ .





# 5

## Benetzungsverhalten von nicht mischbaren Tropfen auf idealen Oberflächen

In diesem Kapitel werden Gleichgewichtsformen von nicht mischbaren Tropfen, die sich auf einem idealen Substrat berühren, untersucht. Zu dem Multiphasenfeldmodell, welches im letzten Kapitel vorgestellt wurde, wird eine neue Benetzungsrandbedingung, die die Kontaktwinkel entlang der festen Oberfläche beschreibt, präsentiert. Zur Validierung werden zunächst Modellsysteme mit bis zu vier nicht mischbaren Tropfen analysiert. Abschließend werden Simulationsergebnisse eines realen Benetzungssystems, bestehend aus einem Wasser- und einem Öltropfen, gezeigt und mit experimentellen Untersuchungen verglichen. [151]

### 5.1. Gleichgewichtskontaktwinkel für Multiphasen-Benetzungssysteme

Der Gleichgewichtskontaktwinkel, den ein Tropfen auf einer idealen Oberfläche bildet, wird durch die Youngsche Gleichung (2.5) eindeutig beschrieben. Welche Kontaktwinkel stellen sich jedoch ein, wenn sich zwei oder mehr, nicht mischbare Tropfen auf einem idealen Substrat berühren? Diese Frage wird im Folgenden beantwortet.

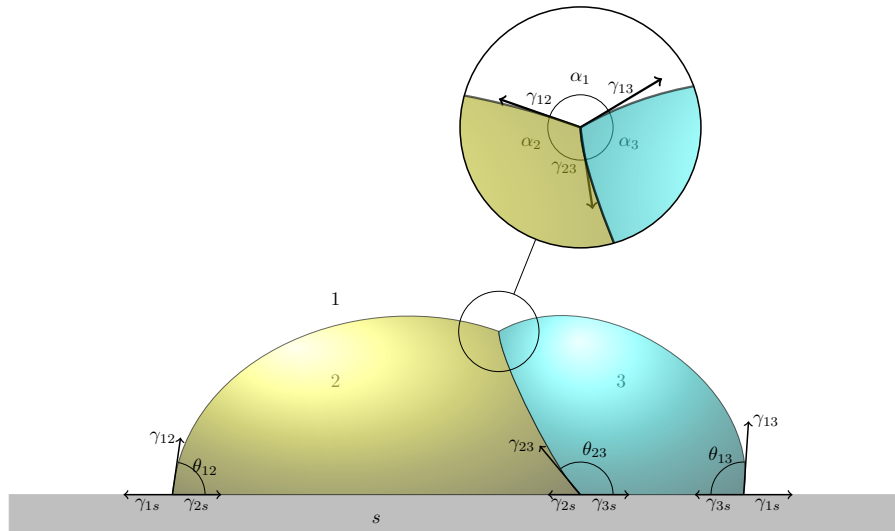
In Abbildung 5.1 sind zwei nicht mischbare, sich berührende Tropfen auf einem idealen Substrat, unter Vernachlässigung der Gravitation illustriert. Die Indizierung der Phasen, die Ober- und Grenzflächenspannungen  $\gamma_{ab}$ ,  $a, b \in \{1, 2, 3, s\}$  sowie die Kontaktwinkel  $\theta_{ij}$ ,  $i, j \in \{1, 2, 3\}$  können aus Abbildung 5.1 entnommen werden. Das Kräftegleichgewicht an den drei Kontaktpunkten entlang des Substrats ist durch

$$\gamma_{1s} = \gamma_{2s} + \gamma_{12} \cos \theta_{12} \quad (5.1)$$

$$\gamma_{1s} = \gamma_{3s} + \gamma_{13} \cos \theta_{13} \quad (5.2)$$

$$\gamma_{2s} = \gamma_{3s} + \gamma_{23} \cos \theta_{23} \quad (5.3)$$

gegeben. Die Subtraktion (5.1) – (5.2) und die anschließende Addition von (5.3) ergibt



**Abbildung 5.1.:** Schematische Darstellung zwei sich berührender, nicht-mischbarer Tropfen auf einem idealen Substrat.

$$\gamma_{23} \cos \theta_{23} = \gamma_{13} \cos \theta_{13} - \gamma_{12} \cos \theta_{12}. \quad (5.4)$$

Obige Gleichung macht deutlich, dass der Kontaktwinkel  $\theta_{23}$ , der sich auf dem Substrat zwischen den beiden Tropfen bildet, abhängig von den Kontaktwinkeln  $\theta_{12}$  und  $\theta_{13}$  ist. Es liegen also zwei unabhängige Kontaktwinkel, und eine Nebenbedingung um den Dritten zu bestimmen vor.

Wird ein weiterer Tropfen hinzugefügt, so entstehen insgesamt 6 Kontaktwinkel  $\theta_{12}$ ,  $\theta_{13}$ ,  $\theta_{14}$ ,  $\theta_{23}$ ,  $\theta_{24}$  und  $\theta_{34}$ . Zu den Gleichungen (5.1)–(5.3) kommen drei weitere Gleichungen hinzu

$$\gamma_{1s} = \gamma_{4s} + \gamma_{14} \cos \theta_{14}$$

$$\gamma_{2s} = \gamma_{4s} + \gamma_{24} \cos \theta_{24}$$

$$\gamma_{3s} = \gamma_{4s} + \gamma_{33} \cos \theta_{34}.$$

Diese ergeben, zusätzlich zu der Nebenbedingung (3.5), zwei weitere Nebenbedingungen

$$\gamma_{24} \cos \theta_{24} = \gamma_{14} \cos \theta_{14} - \gamma_{12} \cos \theta_{12}$$

$$\gamma_{34} \cos \theta_{34} = \gamma_{14} \cos \theta_{14} - \gamma_{13} \cos \theta_{13}.$$

Somit liegen drei unabhängige Kontaktwinkel  $\theta_{12}$ ,  $\theta_{13}$  und  $\theta_{14}$  sowie drei Nebenbedingungen vor, um die restlichen abhängigen Kontaktwinkel  $\theta_{23}$ ,  $\theta_{24}$  und  $\theta_{34}$  zu bestimmen.

Durch vollständige Induktion kann gezeigt werden, dass in einem System bestehend aus  $n$  Tropfen folgende Aussagen gelten:

- (i) Es liegen insgesamt  $n(n + 1)/2$  Kontaktwinkel vor.
- (ii)  $n$  Kontaktwinkel sind unabhängig.
- (iii) Die restlichen  $n(n - 1)/2$  Kontaktwinkel sind abhängig.

**Tabelle 5.1.:** Kontaktwinkelabhängigkeiten für Mehrtropfensysteme

| Tropfenanzahl | Kontaktwinkelanzahl | Unabhängige Kontaktwinkel | Abhängige Kontaktwinkel |
|---------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1             | 1                   | 1                         | 0                       |
| 2             | 3                   | 2                         | 1                       |
| 3             | 6                   | 3                         | 3                       |
| 4             | 10                  | 4                         | 6                       |

Da sich nach dem Vier-Farben-Satz [152] nur bis zu vier Tropfen untereinander auf einem Substrat berühren können, sind die Kontaktwinkelabhängigkeiten in Tabelle 5.1 für  $n \in \{1, \dots, 4\}$  zusammengefasst.

Im letzten Kapitel wurde nur der einfache Fall  $n = 1$ , bei dem keine Kontaktwinkelabhängigkeiten vorliegen, behandelt. Für eine physikalisch konsistente Modellierung von Mehrtropfensystemen, wird im nächsten Abschnitt eine Benetzungsrandbedingung vorgestellt, welche die Kontaktwinkelabhängigkeiten berücksichtigt und im Gleichgewichtszustand die energetisch günstigste Form liefert.

## 5.2. Multiphasenfeldmodell und Benetzungsrandbedingungen

### 5.2.1. Stand der Forschung

Obwohl in den letzten Jahren sehr viele PF-Modelle zur Simulation einzelner Tropfen auf festen Oberflächen publiziert wurden, ist die Anzahl der numerischen und theoretischen Arbeiten, die der Untersuchung der Benetzungseigenschaften von Mehrtropfensystemen gewidmet sind, im Vergleich dazu sehr gering. Im Allgemeinen ist das Verhalten von zusammengesetzten Tropfen, welche aus zwei oder mehr, nicht mischbaren Flüssigkeiten bestehen, noch nicht genügend erforscht. Erst durch neue Anwendungen in mikrofluidischen Systemen sowie in biologischen und biochemischen Prozessen, sind solche Benetzungssysteme vor wenigen Jahren in das Interessensfokus von Naturwissenschaftlern und Ingenieuren gerückt. Mahadevan et al. [153] haben Gleichgewichtsformen von zusammengesetzten Tropfen in Abhängigkeit ihrer Volumina und Kontaktwinkel auf einer festen Oberfläche analytisch untersucht. Die Autoren konnten damit zeigen, dass sogenannte *compound droplets*, die aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bestehen, verschiedene stabile Formen annehmen können. Gao und Feng [151] haben Gleichgewichtsformen von compound droplets mittels Phasenfeldsimulationen numerisch approximiert. Die Autoren fanden heraus, dass die Gleichgewichtsform eines compound droplets hauptsächlich vom Volumen des inneren Tropfens abhängt. Auffällig in dieser Arbeit ist, dass die Benetzungsrandbedingung nur einen statischen Kontaktwinkel vorschreibt, obwohl in der Regel jede flüssige Phase einen eigenen Kontaktwinkel auf der festen Oberfläche bildet. Das gleiche Defizit weist auch das multikomponentige Cahn-Hilliard Modell von Kim [123] auf, bei dem die BRB-2 und BRB-3 als Benetzungsrandbedingungen verwendet werden, obwohl beide nur einen a priori bekannten Kontaktwinkel beschreiben. Ben Said et al. [154] gelang es als erste ein Multiphasenfeldmodell mit einer geeigneten Randbedingung, die in einer physikalisch konsistenten Weise das Benetzungsverhalten aller Phasen auf einer idealen Oberfläche modelliert, vorzustellen. Damit konnten Gleichgewichtsmorphologien von Mehrtropfensystemen numerisch approximiert und analysiert werden. Ein halbes Jahr später haben Shi und Wang [155]

mittels eines multikomponentigen Cahn-Hilliard-Navier-Stokes Modells sowohl das statische als auch das dynamische Benetzungsverhalten zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten auf einem idealen Substrat studiert. Die dabei verwendete Benetzungsrandbedingung ist bis auf modellspezifische Anpassungen analog zu der von Ben Said et al. [154]. Zhang et al. [156] haben ebenso ein gekoppeltes, dreikomponentiges Cahn-Hilliard-Navier-Stokes Modell präsentiert, um die Dynamik eines compound droplet auf einer idealen Oberfläche zu simulieren. Dafür haben die Autoren die geometrische Benetzungsrandbedingung BRB-2 auf vierphasige (Flüssig-Flüssig-Fest-Gas) Benetzungssysteme erweitert. Bretin und Masnou [157] haben ein mehrphasiges, volumenerhaltendes Allen-Cahn-Typ Modell verwendet, um die Benetzungseigenschaften von Mehrtropfensystemen numerisch zu untersuchen. Die Energie des Systems wurde mittels Umfangsintegrale<sup>1</sup> modelliert. Die Interaktion der flüssigen Phasen mit der festen Oberfläche wurde, wie in der Arbeit [154], implizit durch einen Energiebeitrag beschrieben.

### 5.2.2. Benetzungsrandbedingung für Mehrtropfensysteme

Basierend auf dem Multiphasenfeldmodell von Nestler et al. [91], welches im Abschnitt 4.2.1 erläutert wurde, wird die Energie eines Mehrtropfensystems durch das Funktional

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_S} f_w \, dS$$

beschrieben. Dabei sind die Integranden  $a(\phi, \nabla \phi)$ ,  $w(\phi)$  und  $f_{vp}(\phi)$  wie in (4.2), (4.3) respektive (4.6) definiert. Die ersten  $(N - 1)$  Einträge des Phasenfeldvektors  $\phi = (\phi_1, \dots, \phi_N) \in \Sigma^N$  repräsentieren jeweils einen Tropfen und der letzte Eintrag  $\phi_N$  die Gasphase. Die Energie auf dem Substratrand wird für Mehrtropfensysteme durch

$$f_w = \sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \gamma_{\alpha s} h(\phi_{\alpha}) + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \delta \in \mathbb{I} \\ \alpha < \beta < \delta}} m_{\alpha\beta\delta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta} \phi_{\delta} \tag{5.5}$$

modelliert. Dabei sind  $\gamma_{\alpha s}$  für  $\alpha \in \{1, \dots, N\}$  die Grenzflächenspannungen zwischen den verschiedenen Phasen und der festen Oberfläche. Der höhere Ordnungsterm  $\sum m_{\alpha\beta\delta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta} \phi_{\delta}$  verhindert die Entstehung von unphysikalischen Phasen entlang eines Flüssig-Flüssig-Fest-Interfaces. Für ein zweiphasiges System entfällt dieser Term weil  $\phi_{\delta} = 0$  ist. Damit ist der Grenzflächenenergiebeitrag (5.5) konsistent zu (4.18). Durch diese Grenzflächenenergieformulierung wird, anders als in den Arbeiten [123, 151], kein statischer Kontaktwinkel vorgeschrieben. Wenn das System im stationären Zustand ist, stellen sich alle Kontaktwinkel sowohl an den Flüssig-Flüssig-Fest-, als auch an den Flüssig-Gas-Fest-Tripelpunkten, entsprechend der Kräftegleichgewichte der Grenz- und Oberflächenspannungen, tangential zur Substratoberfläche ein. Hierbei ist zu beachten, dass die Modellparameter  $m_{\alpha\beta\delta}$  in (5.5) und  $\gamma_{\alpha\beta\delta}$  in (4.3) die Kontaktwinkel stark beeinflussen und deswegen minutiös gewählt werden müssen. Eine ausführliche Studie zu der Wahl von  $\gamma_{\alpha\beta\delta}$  ist in der Arbeit [144] zu finden. Auf die Wahl von  $m_{\alpha\beta\delta}$  wird im Abschnitt 5.3 näher eingegangen.

<sup>1</sup>perimeter integrals

Analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.2.1 sind die Evolutionsgleichungen aller Phasenfelder  $\phi_\alpha$ ,  $\alpha \in \mathbb{I}$ , im Gebietsinneren  $\Omega$  durch

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \varepsilon \left( \nabla \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{\partial a}{\partial \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi_\alpha}(\phi) - \lambda - \frac{\partial f_{\text{VP}}}{\partial \phi_\alpha}(\phi) + \Lambda, \quad (5.6)$$

gegeben. Mit den Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda$  und  $\Lambda$  aus den Gleichungen (4.5) und (4.9). Auf dem festen Rand  $\partial\Omega_s$  gilt die Benetzungsrandbedingung

$$\tau_w \varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial a(\phi, \nabla \phi)}{\partial \nabla \phi_\alpha} \cdot \mathbf{n} + \frac{\partial f_w}{\partial \phi_\alpha}(\phi) - \lambda_1, \quad (5.7)$$

mit dem Lagrange-Multiplikator

$$\lambda_1 = \frac{1}{N} \sum_{\alpha \in \mathbb{I}} -\varepsilon \frac{\partial a(\phi, \nabla \phi)}{\partial \nabla \phi_\alpha} \cdot \mathbf{n} + \frac{\partial f_w}{\partial \phi_\alpha}(\phi)$$

damit alle Phasenfelder auf dem Substratrand auch auf dem Simplex  $\Sigma^N$  sind.

## Diskretisierung

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.2.2 eingeführten Differenzen wird im Folgenden die Diskretisierung der Gleichungen (5.6) und (5.7) vorgestellt.

Für die Diskretisierung der Divergenz des Vektors  $\partial a(\phi, \nabla \phi) / \nabla \phi_\alpha$ , wird zunächst die Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial a(\phi, \nabla \phi)}{\partial \nabla \phi_\alpha} &= -2 \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}} \gamma_{\alpha\beta} \mathbf{q}_{\alpha\beta} \phi_\beta \\ &= -2 \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}} \gamma_{\alpha\beta} (\phi_\alpha \nabla \phi_\beta - \phi_\beta \nabla \phi_\alpha) \phi_\beta \\ &=: \mathbf{F}_\alpha(\phi, \nabla \phi) \end{aligned}$$

zu einem diskreten Zeitschritt  $t^n = n\Delta t$  an den Zellkanten einer Rechenzelle  $(i, j, k)$  berechnet. Mit der Notation  $\mathbf{F}_\alpha(\phi, \nabla \phi)((i, j, k), t^n) = (F_{\alpha,x}^n, F_{\alpha,y}^n, F_{\alpha,z}^n)^T$  folgt

$$\begin{aligned} (F_{\alpha,x}^n)^+ &= -2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} \gamma_{\alpha\beta} \phi_\beta^n(i+1/2, j, k) \left( \phi_\alpha^n(i+1/2, j, k) \frac{\phi_\beta^n(i+1, j, k) - \phi_\beta^n(i, j, k)}{h} \right. \\ &\quad \left. - \phi_\beta^n(i+1/2, j, k) \frac{\phi_\alpha^n(i+1, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k)}{h} \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} (F_{\alpha,x}^n)^- &= 2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} \gamma_{\alpha\beta} \phi_\beta^n(i-1/2, j, k) \left( \phi_\alpha^n(i-1/2, j, k) \frac{\phi_\beta^n(i-1, j, k) - \phi_\beta^n(i, j, k)}{h} \right. \\ &\quad \left. - \phi_\beta^n(i-1/2, j, k) \frac{\phi_\alpha^n(i-1, j, k) - \phi_\alpha^n(i, j, k)}{h} \right). \end{aligned}$$

In die  $y$ - und  $z$ -Raumrichtung werden die Ableitungen analog bestimmt. Somit wird

$$\nabla \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) = \frac{(F_\alpha^n)_x^+ - (F_\alpha^n)_x^-}{h} + \frac{(F_\alpha^n)_y^+ - (F_\alpha^n)_y^-}{h} + \frac{(F_\alpha^n)_z^+ - (F_\alpha^n)_z^-}{h}$$

in der Zellmitte jeder Rechenzelle  $(i, j, k)$  ausgewertet.

Die Ableitung

$$\frac{\partial a(\phi, \nabla \phi)}{\partial \phi_\alpha} = \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} 2\gamma_{\alpha\beta} \mathbf{q}_{\alpha\beta} \cdot \nabla \phi_\beta$$

wird im Zeitschritt  $t^n$  in der Zelle  $(i, j, k)$  mittels zentraler Differenzen wie folgt approximiert

$$\frac{\partial a(\phi, \nabla \phi)}{\partial \phi_\alpha} = \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} 2\gamma_{\alpha\beta} \left( \phi_\alpha^n(i, j, k) \nabla^c \phi_\beta^n(i, j, k) - \phi_\beta^n(i, j, k) \nabla^c \phi_\alpha^n(i, j, k) \right) \cdot \nabla^c \phi_\beta^n(i, j, k).$$

Die Ableitungen von  $w(\phi)$  und  $f_{\text{vp}}(\phi)$  werden in den Zellmitten gemäß

$$\frac{\partial w(\phi)}{\partial \phi_\alpha}((i, j, k), t^n) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} \gamma_{\alpha\beta} \phi_\beta^n(i, j, k) + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \delta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha \\ \beta > \delta}} \gamma_{\alpha\beta\delta} \phi_\beta^n(i, j, k) \phi_\delta^n(i, j, k)$$

und

$$\frac{\partial f_{\text{vp}}(\phi)}{\partial \phi_\alpha}((i, j, k), t^n) = \chi_\alpha h'(\phi_\alpha^n(i, j, k))$$

berechnet. Auf dem Rand  $\partial\Omega_S$  wird, wie in Abschnitt 4.2.2 o.B.d.A angenommen, dass der Einheitsnormalenvektor  $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$  ist. An den Zellen  $(i, j_s, k)$  lässt sich die Benetzungsrandbedingung (5.7) durch

$$\phi_\alpha^{n+1}(i, j_s + 1, k) = \phi_\alpha^n(i, j_s + 1, k) + \frac{\Delta t}{\tau_w \varepsilon} \left( -2\varepsilon \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} \phi_\beta^n(i, j_s + 1, k) (q_{\alpha\beta}^n)_j + \frac{\partial f_w}{\partial \phi_\alpha}(\phi_\alpha^n(i, j_s + 1, k)) \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \delta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha \\ \beta > \delta}} m_{\alpha\beta\delta} \phi_\beta^n(i, j_s + 1, k) \phi_\delta^n(i, j_s + 1, k) - \lambda_1^n \right),$$

in diskreter Form darstellen. Dabei ist

$$(q_{\alpha\beta}^n)_j = \phi_\alpha^n(i, j_s + 1, k) \frac{\phi_\beta^n(i, j_s + 2, k) - \phi_\beta^n(i, j_s, k)}{2h} \\ - \phi_\beta^n(i, j_s + 1, k) \frac{\phi_\alpha^n(i, j_s + 2, k) - \phi_\alpha^n(i, j_s, k)}{2h}.$$

In den Geisterzellen  $(i, j_s, k)$  werden die Phasenfeldwerte mit der Vorschrift (4.24) extrapoliert. Der Lagrange-Multiplikator  $\lambda_1^n$  wird wie folgt berechnet

$$\lambda_1^n = -2\varepsilon \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} \phi_\beta^n(i, j_s + 1, k) (q_{\alpha\beta}^n)_j + \frac{\partial f_w}{\partial \phi_\alpha}(\phi_\alpha^n(i, j_s + 1, k)) \\ + \sum_{\substack{\alpha, \beta \in \mathbb{I} \\ \beta \neq \alpha}} m_{\alpha\beta\delta} \phi_\beta^n(i, j_s + 1, k) \phi_\delta^n(i, j_s + 1, k).$$

### 5.3. Validierung der Benetzungsrandbedingung

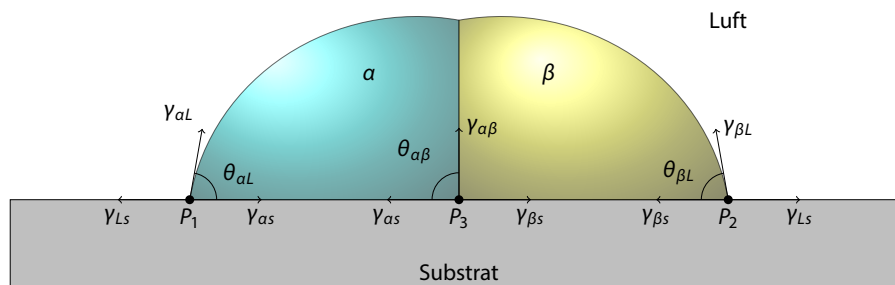
Das Modell (5.6)-(5.7) wird zunächst mittels zweidimensionaler Simulationen von Gleichgewichtsformen zweier, nicht mischbarer Tropfen mit gleichen Volumina auf einem idealen Substrat validiert. Die Kontaktwinkel  $\theta_{\alpha L}$  und  $\theta_{\beta L}$ , welche sich an den Tripelpunkten  $P_1$  und  $P_2$  (siehe Abbildung 5.2) einstellen sind, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, unabhängig, und können durch die Youngsche Gleichung bestimmt werden. Dahingegen ist der Kontaktwinkel  $\theta_{\alpha\beta}$  der sich im Gleichgewichtszustand am Tripelpunkt  $P_3$  etabliert von  $\theta_{\alpha L}$  und  $\theta_{\beta L}$  abhängig. Es werden drei verschiedene Modellsysteme untersucht, die dazugehörigen Simulationsparameter sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

**Tabelle 5.2.:** Dimensionslose Grenz- und Oberflächenspannungen für drei verschiedene Benetzungssysteme.

| Benetzungssysteme | $\gamma_{\alpha s}$ | $\gamma_{\beta s}$ | $\gamma_{Ls}$ | $\gamma_{\alpha L}$ | $\gamma_{\beta L}$ | $\gamma_{\alpha\beta}$ |
|-------------------|---------------------|--------------------|---------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| System 1          | 0.8                 | 0.8                | 0.3           | 1                   | 1                  | 0.6                    |
| System 2          | 1                   | 1                  | 1             | 1                   | 1                  | 0.6                    |
| System 3          | 0.75                | 0.75               | 1             | 0.5                 | 0.5                | 0.6                    |

Mit den Gleichungen (5.1), (5.3) und (5.4) lassen sich  $\theta_{\alpha L}$  und  $\theta_{\beta L}$  für System 1 aus Tabelle 5.2 analytisch wie folgt berechnen

$$\theta_{\alpha L} = \arccos\left(\frac{\gamma_{Ls} - \gamma_{\alpha s}}{\gamma_{\alpha L}}\right) = \arccos\left(\frac{0.3 - 0.8}{1}\right) = 120^\circ$$



**Abbildung 5.2.:** Schematische Darstellung von zwei Tropfen  $\alpha$  und  $\beta$ , die von Luft  $L$ , umgeben sind und sich auf einem idealen Substrat  $s$  berühren. An den Tripelpunkten  $P_1, P_2$  und  $P_3$  stellen sich im Gleichgewichtszustand die Kontaktwinkel  $\theta_{\alpha L}, \theta_{\beta L}$  respektive  $\theta_{\alpha\beta}$  ein.

**Tabelle 5.3.:** Theoretische Kontaktwinkel nach (5.1)-(5.4) sowie gemessene Kontaktwinkel aus den Simulationsergebnissen.

| Benetzungssysteme | Theoretische Kontaktwinkel |                    |                        | Gemessene Kontaktwinkel |                      |                          |
|-------------------|----------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|
|                   | $\theta_{\alpha L}$        | $\theta_{\beta L}$ | $\theta_{\alpha\beta}$ | $\theta_{\alpha L}^*$   | $\theta_{\beta L}^*$ | $\theta_{\alpha\beta}^*$ |
| System 1          | 120°                       | 120°               | 90°                    | 119.7°                  | 119.7°               | 90°                      |
| System 2          | 90°                        | 90°                | 90°                    | 90°                     | 90°                  | 90°                      |
| System 3          | 60°                        | 60°                | 90°                    | 60.2°                   | 60.2°                | 90°                      |

$$\theta_{\beta L} = \arccos\left(\frac{\gamma_{Ls} - \gamma_{\beta s}}{\gamma_{\beta L}}\right) = \arccos\left(\frac{0.3 - 0.8}{1}\right) = 120^\circ.$$

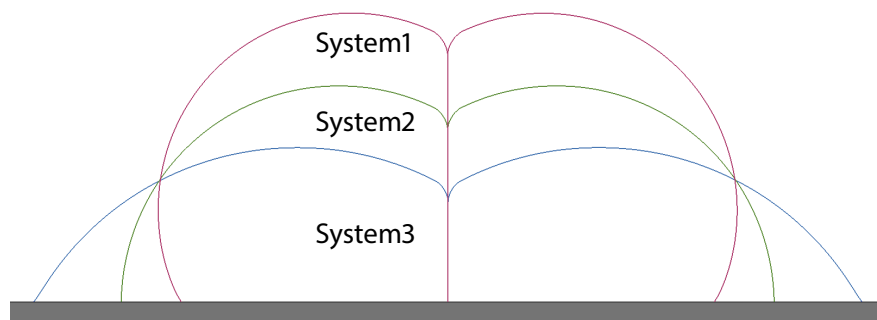
In Gleichung (5.4) eingesetzt, liefert dies

$$\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta_{\alpha\beta} = \gamma_{\beta L} \cos \theta_{\beta L} - \gamma_{\alpha L} \cos \theta_{\alpha L} = 0.$$

Das heißt  $\theta_{\alpha\beta} = 90^\circ$ . Für die anderen beiden Systeme lassen sich die theoretischen Kontaktwinkel analog bestimmen.

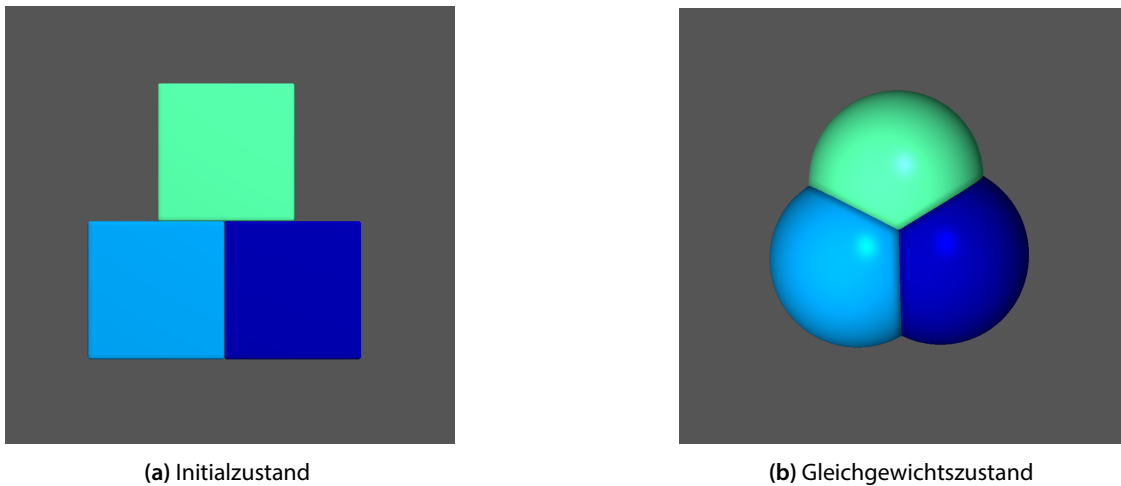
Abbildung 5.3 zeigt die Gleichgewichtsformen der drei verschiedenen Benetzungssysteme. Die Kontaktwinkel wurden mit der NG-Methode an den Tripelpunkten entlang des Substrat gemessen und in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass die durchgeführten Simulationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Lösungen zeigen. Die gemessenen Abweichungen liegen unter 1°. Zur Vereinfachung wurde in allen drei Modellsystemen  $\gamma_{\alpha s} = \gamma_{\beta s}$  und  $\gamma_{\alpha L} = \gamma_{\beta L}$  gesetzt, was dazu führt, dass  $\theta_{\alpha L} = \theta_{\beta L}$  und  $\theta_{\alpha\beta} = 90^\circ$  sind. In realen Anwendungen sind die Grenz- und Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten jedoch in der Regel unterschiedlich, wodurch sich innerhalb eines Benetzungssystems auch verschiedene Kontaktwinkel ergeben.

Zusätzlich wurden dreidimensionale Modellsysteme, bestehend aus drei und vier gleich großen, nicht mischbaren Tropfen, mit der Annahme, dass alle Grenz- und Oberflächenspannungen identisch sind, untersucht. Wie theoretisch erwartet, und in Abbildung 5.4 dargestellt, bilden die Phasengrenzen der Tropfen im Gleichgewichtszustand auf dem Substrat drei Kontaktwinkel von jeweils  $120^\circ \pm 1^\circ$ . Der Kontaktwinkel wird auf dem Substrat an der Stelle, an der sich die 0.3-Isolinien der drei



**Abbildung 5.3.:** Zweidimensionale Gleichgewichtsformen von drei verschiedenen Benetzungssystemen, die jeweils aus zwei nicht mischbaren Tropfen bestehen [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.





**Abbildung 5.4.:** Draufsicht eines dreidimensionalen Benetzungssystems bestehend aus drei identischen Tropfen: (a) Anfangszustand drei nicht mischbarer Tropfen, umgeben von Luft und sich auf einem idealen Substrat berührend. (b) Gleichgewichtszustand des Benetzungssystems [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.

flüssigen Phasen schneiden, (siehe Abbildung 5.5) gemessen. Identische Ergebnisse wurden auch bei numerischen Simulationen des Kornwachstums in isotropen, polykristallinen Systemen erzielt [142]. Dieser Prozess ist ebenso wie das Benetzungsproblem durch Oberflächenminimierung getrieben. Die Instabilität des initialen Quintupelpunktes (Flüssig-Flüssig-Flüssig-Flüssig-Fest), welcher sich in zwei Quadrupelpunkte teilt, ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Garcke et al. [142] haben diese Instabilität in polykristallinen Systemen, in denen alle Körner die gleiche Oberflächenspannung aufweisen, ebenso beobachtet. Die Aufspaltung des Quintupelpunktes in zwei Quadrupelpunkte entspricht auch den theoretischen Untersuchungen von Cahn et al. [158]. Aufgrund der Gleichheit aller Grenz- und Oberflächenspannungen im System, stellen sich im Gleichgewichtszustand an beiden Quadrupelpunkten, wie bereits im Drei-Tropfen-System beobachtet (siehe Abbildung 5.4), Kontaktwinkel von  $120^\circ \pm 1^\circ$  ein.

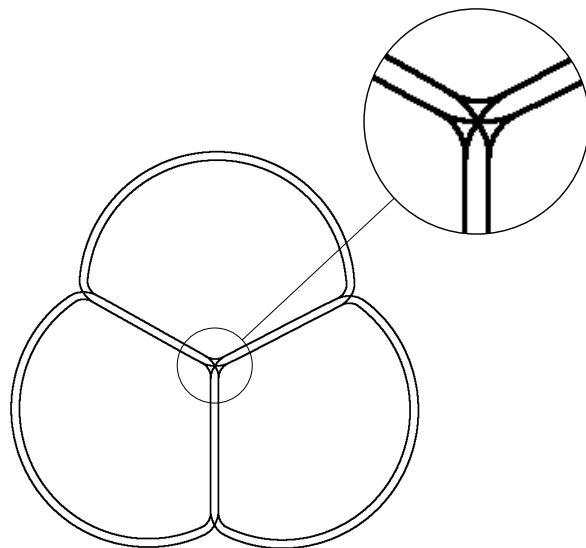
Nach der Validierung des Modells (5.6)-(5.7) anhand von Modellsystemen wird im Folgenden das Benetzungsverhalten eines Wasser-Öl-Systems numerisch untersucht und mit experimentellen Ergebnissen<sup>2</sup> verglichen.

## 5.4. Wasser-Öl System

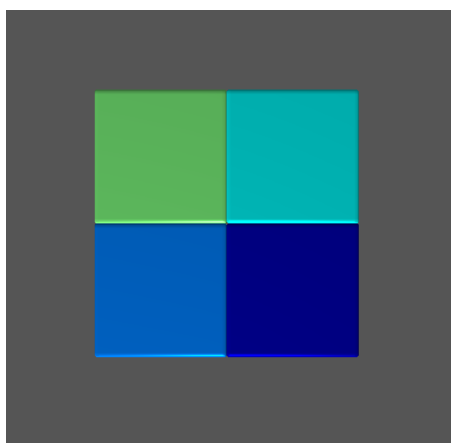
Das Benetzungssystem, das in diesem Abschnitt betrachtet wird, besteht aus gereinigtem Wasser, Poly- $\alpha$ -Olefin<sup>3</sup> und einer silanisierten Glasplatte als feste Oberfläche. Die Präparation des Substrats ist in der Arbeit [154, S. 4] detailliert beschrieben. Zur Abkürzung wird das Benetzungssystem fortan einfach Wasser-Öl-System genannt.

<sup>2</sup>Die experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen der Arbeit [154] von den Co-Autoren C.Grainer und D. Braun durchgeführt.

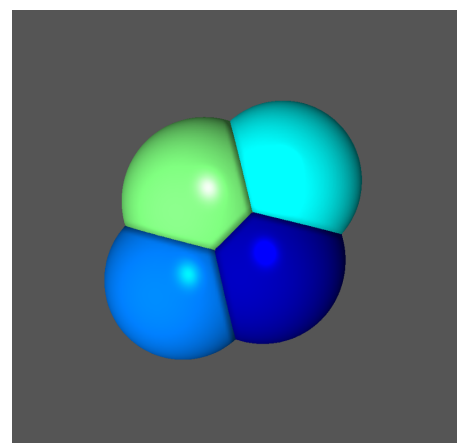
<sup>3</sup>Klüber Lubricaton, München, Deutschland



**Abbildung 5.5.:** Von außen nach innen die 0.3- und 0.6-Isolinien der drei verschiedenen Phasen auf der Substratoberfläche. Am Schnittpunkt der 0.3-Isolinien wurden drei Kontaktwinkel von  $120^\circ \pm 1^\circ$  gemessen [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.



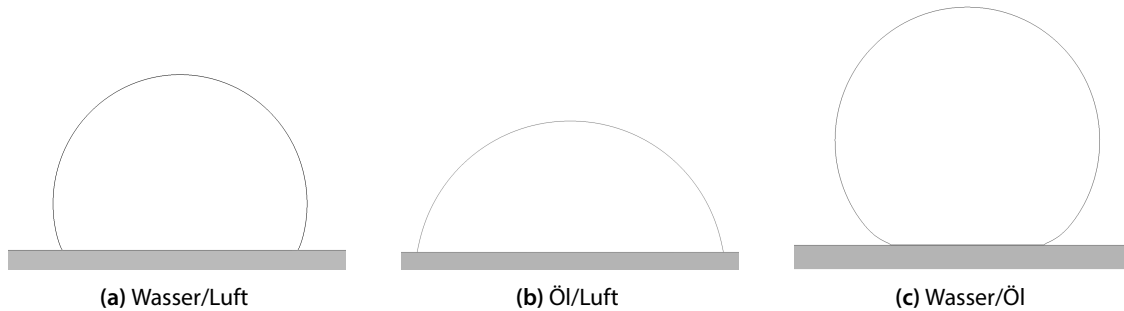
(a) Initialzustand



(b) Gleichgewichtszustand

**Abbildung 5.6.:** Draufsicht einer dreidimensionalen Simulation:(a) Initialzustand von vier nicht mischbaren Tropfen auf einer idealen Oberfläche, (b) im Gleichgewicht teilt sich der initiale Quintupelpunkt in zwei Quadrupelpunkte [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.

Die Wasser-Luft- und Öl-Luft-Oberflächenspannungen sind  $\gamma_{WL} = 72.2 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  und  $\gamma_{OL} = 25 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . Die Grenzflächenspannung  $\gamma_{WL}$  zwischen Wasser und Öl wurde experimentell ermittelt und beträgt  $37 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \pm 5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . Die für die Simulation notwendigen Parameter  $(\gamma_{LS} - \gamma_{WS})$  und  $(\gamma_{LS} - \gamma_{OS})$  wurden indirekt durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Hierbei ist  $\gamma_{LS}$  die Luft-Fest-Oberflächenspannung und  $\gamma_{WS}$  sowie  $\gamma_{OS}$  die Wasser-Fest- respektive Öl-Fest-Grenzflächenspannung. Auf der festen Oberfläche wurde bei einem  $5 \mu\text{L}$  Wassertropfen



**Abbildung 5.7.:** (a) Gleichgewichtsform eines Wassertropfens, welcher von Luft umgeben ist und einen Kontaktwinkel  $\theta_{WL} = 112.4^\circ \pm 1^\circ$  auf einer idealen Oberfläche bildet. (b) Gleichgewichtsform eines Öltropfens, welcher von Luft umgeben ist und einen Kontaktwinkel  $\theta_{OL} = 80.7^\circ \pm 1^\circ$  bildet. (c) Gleichgewichtsform eines Wassertropfens, welcher von Öl umgeben ist und einen Kontaktwinkel  $\theta_{WO} = 147.2^\circ \pm 1^\circ$  bildet [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.

ein Kontaktwinkel  $\theta_{WL} = 112^\circ \pm 3^\circ$  und bei einem Öltropfen mit gleichem Volumen ein Kontaktwinkel  $\theta_{OL} = 81^\circ \pm 3^\circ$  experimentell gemessen. Mit der Youngschen Gleichung (2.5) ergeben sich  $(\gamma_{LS} - \gamma_{WS}) = -27.05 \text{ N m}^{-1}$  und  $(\gamma_{LS} - \gamma_{OS}) = 3.91 \text{ N m}^{-1}$ .

Abbildungen 5.7(a) und 5.7(b) zeigen die simulierte Gleichgewichtsformen eines Wasser- respektive Öltropfens auf einem idealen Substrat. Hierbei wurden die Simulationen mit den experimentell ermittelten Parameter durchgeführt. Das in Abbildung 5.7(c) dargestellte Simulationsergebnis zeigt die Gleichgewichtsform eines Wassertropfens, der nicht von Luft, sondern von Öl umgeben ist und einen gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_{WO} = 147.2^\circ \pm 1^\circ$  aufweist.

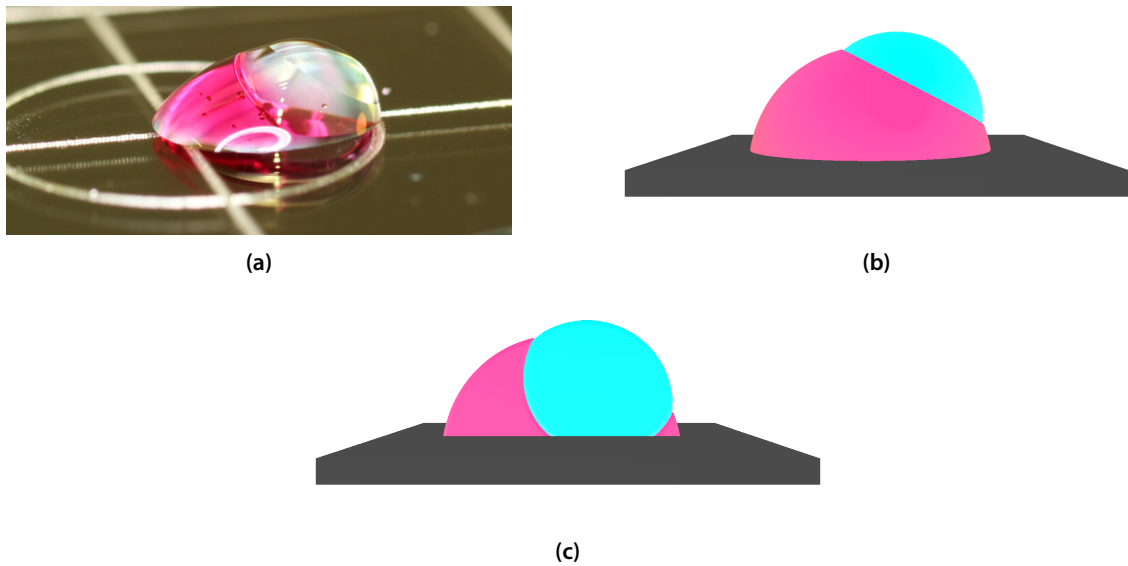
#### 5.4.1. Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Untersuchungen

Sowohl im Experiment als auch in der Simulation wurde das Benetzungsverhalten zwei sich berührender Wasser- und Öltropfen auf einer festen Oberfläche untersucht. Beide Tropfen haben jeweils ein Volumen von  $5 \mu\text{L}$ . Die Simulationsparameter sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

**Tabelle 5.4.:** Simulationsparameter zu den in Abbildung 5.8 dargestellten numerischen Ergebnissen.

| $\theta_{WL}^\circ$ | $\theta_{OL}^\circ$ | h | $\Delta t$ | $\epsilon$ | $m_{\alpha\beta\delta}$ | $\gamma_{\alpha\beta\delta}$ |
|---------------------|---------------------|---|------------|------------|-------------------------|------------------------------|
| 112                 | 80                  | 1 | 0.125      | 4          | 3                       | 12                           |

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, wurde der Öltropfen bei den experimentellen Untersuchungen magenta gefärbt, um einen besseren Kontrast zum Wassertropfen herzustellen. Da das System oleophil ist, konnte sowohl im Experiment als auch in der Simulation beobachtet werden, wie sich das Öl entlang des Substrats spreizt und den Wassertropfen umhüllt. Im Gleichgewicht wurde experimentell ein Kontaktwinkel von  $81^\circ \pm 3^\circ$  an der Kontaktlinie zwischen Öl, Luft und fester Oberfläche gemessen. Dieser Wert stimmt auch mit dem in Abbildung 5.7(a) dargestellten Ergebnis überein. Experimentell war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich den Kontaktwinkel entlang der Wasser-Öl-Fest-Kontaktlinie zu bestimmen. Auch der Radius, der von Wasser benetzter Fläche konnte nicht ermittelt werden. Daher stellt ein quantitativer Vergleich zwischen



**Abbildung 5.8.:** Qualitativer Vergleich der Gleichgewichtsprofile. (a) Seitenansicht der experimentellen Gleichgewichtsform, (b) Seitenansicht der Phasenfeldsimulation des zusammengesetzten Tropfens und (c) Schnitt durch die Mitte des Tropfens [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.

numerischen und experimentellen Ergebnissen weiterhin eine Herausforderung für zukünftige Untersuchungen dar. Jedoch zeigt der qualitative Vergleich der Profile der zusammengesetzten Tropfen in Abbildung 5.8(a) und 5.8(b) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerischen Gleichgewichtsformen.



**Abbildung 5.9.:** Das Öl (Magenta) umhüllt, spreizt sich jedoch nicht entlang des Substrats unter dem Wassertropfen. (a) In den Bereichen  $R_1$  und  $R_2$  sind die Reflektionen des Öl- respektive Wassertropfens zu sehen, (b) Kontaktfläche des numerisch berechneten zusammengesetzten Tropfens auf dem Substrat [154]. Copyright (2014) American Chemical Society.

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.9, dass sich das Öl weder im Experiment noch in der Simulation entlang der festen Oberfläche unter dem Wassertropfen ausbreitet. Die mit  $R_1$  und  $R_2$  gekennzeichneten Bereiche in Abbildung 5.9(a) zeigen die Reflektionen des magenta gefärbten Öl- respektive

Wassertropfens auf der Glasplatte. Daraus ist ersichtlich, dass das Öl den Wassertropfen ringförmig umhüllt. Die Unteransicht der Simulation in Abbildung 5.9(b) bestätigt dies ebenfalls. Die Analyse der Phasengrenzen entlang des Schnittes durch die Mitte des zusammengesetzten Tropfens, liefert einen numerischen Winkel von  $146^\circ \pm 1^\circ$ . Die Plausibilität dieses Ergebnisses beruht auf der Tatsache, dass das Öl, wie in Abbildung 5.8(c) dargestellt, den Wassertropfen auf der festen Oberfläche vollständig umrahmt. Somit hängt der Kontaktwinkel analog zu dem Benetzungssystem in Abbildung 5.7(c) lediglich von den Grenzflächenspannungen  $\gamma_{WS}$ ,  $\gamma_{OS}$  und  $\gamma_{WO}$  ab. Eingesetzt in der Youngschen Gleichung (2.5) liefern diese einen statischen Kontaktwinkel von  $147.6^\circ$ . Somit weist der numerisch berechnete Kontaktwinkel eine Diskrepanz von weniger als 2% auf.



# 6

## Benetzung auf zylindrischen Fasern

In diesem Kapitel wird das Benetzungsverhalten sowohl einzelner als auch zusammengesetzter Tropfen, auf zylindrischen Fasern numerisch untersucht. Dafür wird zunächst das Energiefunktional (4.7) um einen Energiebeitrag erweitert, um den Einfluss der Gravitation auf das Benetzungsverhalten von hinreichend großen Tropfen zu berücksichtigen. Das Modell wird durch einen Vergleich mit den Ergebnissen aus der Arbeit von Chou et al. [159] validiert. Anschließend werden Gleichgewichtsformen von zwei unterschiedlichen, zusammengesetzten Tropfen auf einer Faser untersucht und mit experimentellen Beobachtungen verglichen. Darüber hinaus wird im letzten Teil des Kapitels das Ablöseverhalten von zusammengesetzten Tropfen unter Einfluss der Gravitation numerisch simuliert und ebenso mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

### 6.1. Stand der Forschung

Tropfen auf Fasern sind im alltäglichen Leben und in der Natur z.B. auf Grashalmen und Spinnennetzen häufig zu beobachten. Darüber hinaus spielt das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Fasern eine zentrale Rolle in diversen Anwendungen u.a in der Textilreinigung [160], bei der Wassergewinnung aus Nebel [161–163], im Hinblick auf funktionelle Kleidung [164, 165] und in faserbasierten mikrofluidischen Systemen [166–169].

Das Benetzungsverhalten von Tropfen auf zylindrischen Fasern unterscheidet sich wesentlich von jenem auf flachen Oberflächen. Bei vernachlässigter Gravitation kann ein Tropfen zwei unterschiedliche Gleichgewichtsformen auf einer Faser annehmen: eine asymmetrische *Clam-Shell*- oder eine rotationssymmetrische *Barrel*-Gestalt. Hierbei hängt die Gleichgewichtsform vom Faserradius, Tropfenvolumen und dem Kontaktwinkel ab. Wie von Carroll [170] und Wu und Dzenis gezeigt, kann die Barrel-Gestalt, basierend auf der Young-Laplace-Gleichung oder auf dem Energieminimierungsprinzip analytisch hergeleitet werden. Dies wird in Anhang A ausführlich beschrieben. Dahingegen kann die Clam-Shell-Gestalt nur numerisch approximiert werden [172, S. 81]. In den letzten Jahren hat sich das freie Software-Paket Surface-Evolver von Brakke [173] bei der Simulation unterschiedlicher Benetzungsprozesse etabliert, insbesondere zur numerischen Simulation von Gleichgewichtsmorphologien von Tropfen auf zylindrischen Fasern [159, 172, 174, 175].

Für einen Tropfen ist es energetisch günstiger eine Barrel-Form anzunehmen, wenn sein Volumen im Verhältnis zum Radius der Faser groß genug ist, oder wenn er einen kleinen Kontaktwinkel auf der Faser aufweist. Umgekehrt nimmt ein Tropfen bei geringem Volumen oder großem Kontaktwinkel im Gleichgewicht eine Clam-Shell-Gestalt an [159, 172]. Mit Hilfe des Elektrobenetzungsprinzips haben die Autoren der Arbeiten [174, 176, 177] den Wechsel zwischen den beiden Gleichgewichtsgestalten untersucht. Durch gezielte Stromimpulse werden die Benetzungseigenschaften des Systems so verändert, dass der Tropfen von der einen Gestalt zur anderen mutiert. Chou et al. [159] haben das Software Paket Surface Evolver verwendet, um Morphologiediagramme einzelner Tropfen in Abhängigkeit ihrer Volumina, der Faserradien und Kontaktwinkel zu erzeugen. Die numerischen Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen.

In den Arbeiten von Gilet et al. [166–169] wird das Potential von faserbasierten Mikrosystemen für biochemische Anwendungen aufgezeigt. Durch die Kombination von optischen Messmethoden und Fluid-Eigenschaften können sehr kleine Flüssigkeitsmengen, die an einer Faser hängen, im Hinblick auf ihre chemische Komposition untersucht werden. Der Nachteil solcher sogenannter faserbasierten optofluidischen Biosensoren [168] liegt darin, dass die Tropfen zum einen frei auf der Faser hängen und somit einer erhöhten Kontaminationsgefahr ausgesetzt sind, zum anderen verdampfen kleine Flüssigkeitsmengen in solchen Systemen sehr schnell. Dem kann entgegengewirkt werden, indem die Flüssigkeit durch einen schützenden Öltropfen umhüllt wird und somit ein zusammengesetzter Tropfen auf der Faser entsteht. Wu et al. [175] haben das Benetzungsverhalten zwei nicht mischbarer, sich berührender Tropfen auf zylindrischen Fasern mit unterschiedlichen Radien, mit Hilfe der Simulationssoftware Surface-Evolver numerisch untersucht. In dieser Arbeit wurden lediglich Gleichgewichtsformen von Benetzungssystemen, in denen ein Tropfen den anderen nur partiell und nicht vollständig umhüllt, betrachtet.

## 6.2. Gleichgewichtsformen einzelner Tropfen auf zylindrischen Fasern

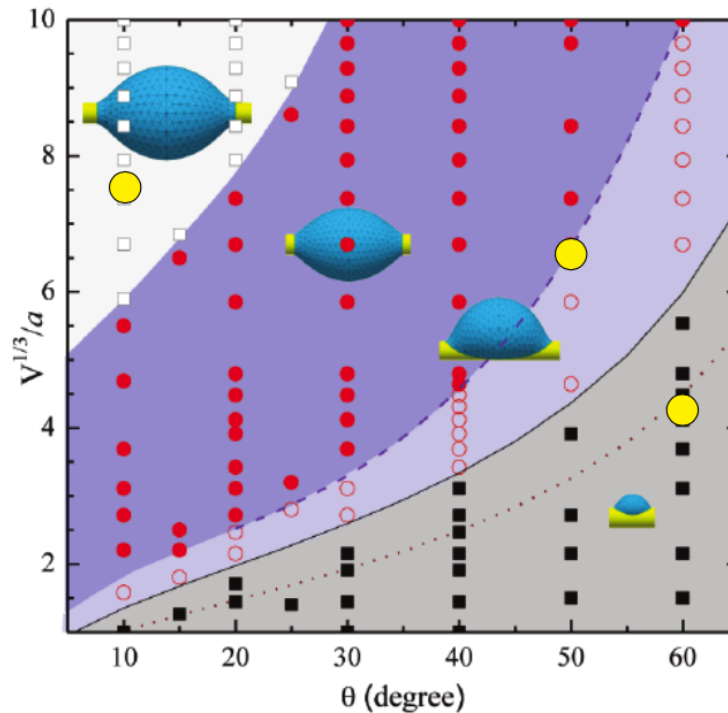
Zur Validierung des Phasenfeldmodells (4.21) und (4.23) hinsichtlich der Benetzung einzelner Tropfen auf zylindrischen Fasern, wird in diesem Abschnitt eine Auswahl an Simulationssetups aus der Arbeit von Chou et al. [159] nachsimuliert<sup>1</sup> und mit deren Ergebnissen verglichen.

### 6.2.1. Gleichgewichtsformen bei vernachlässigter Gravitation

Die Morphologiediagramme von Tropfen auf Fasern, welche in der Arbeit [159] veröffentlicht wurden, zeigen die Abhängigkeit der Gleichgewichtsformen von den Tropfenvolumina, den Kontaktwinkeln, den Faserradien und der Gravitation. Unter Vernachlässigung der Gravitation ergeben sich nach Chou et al. zwei Gleichgewichtskonfigurationen. Bei großen Volumina und kleinen Kontaktwinkeln nehmen die Tropfen die Form eines Barrels an. Im umgekehrten Fall, ist es für den Tropfen energetisch günstiger eine Clam-Shell-Gestalt anzunehmen. Des Weiteren kann dem Morphologiediagramm (siehe Abbildung 6.1) entnommen werden, dass im hell- und dunkelblau schattierten Bereich beide Gestalten koexistieren können. Welche Gleichgewichtsform der Tropfen,

<sup>1</sup>Die Simulationen sowie die Visualisierung der Ergebnisse wurden von M. Multscher im Rahmen der Arbeit [178], unter Betreuung von M. Ben Said, durchgeführt.





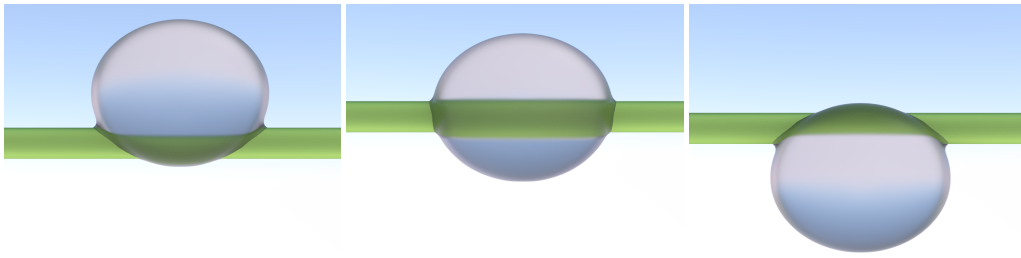
**Abbildung 6.1.:** Morphologiediagramm aus der Arbeit von [159]: Es zeigt die Gleichgewichtsformen von Tropfen auf zylindrischen Fasern, in Abhängigkeit des Tropfenvolumens  $V$ , des Kontaktwinkels  $\theta$  und des Faserradius  $a$  bei vernachlässigter Gravitation. Copyright (2011) American Chemical Society.

in diesem Bereich schlussendlich annimmt, hängt von seiner initialen Position ab. Auf der  $x$ -Achse sind die Kontaktwinkel eingetragen und auf der  $y$ -Achse die dimensionslose Zahl  $V^{1/3}/a$ . Dabei sind  $a$  der Faserradius und  $V$  das Tropfenvolumen.

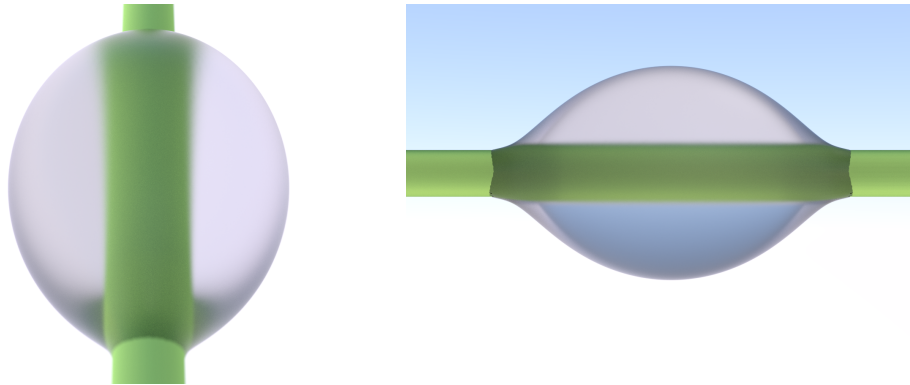
Im Folgenden wird das Phasenfeldmodell (4.21) und (4.23) anhand der Simulationssetups, welche mit gelben Punkten (von links nach rechts: Setup-1, Setup-2, Setup-3) in Abbildung 6.1 markiert sind, validiert. Alle Simulationen werden auf einer Faser mit konstantem Radius  $a = 170 \mu\text{m}$  durchgeführt.

### Setup-1

Bei diesem Simulationssetup ist das Verhältnis  $V^{1/3}/a = 7.4$ , der Kontaktwinkel  $\theta = 10^\circ$  und das Tropfenvolumen  $V = 2 \mu\text{L}$ . Ausgehend von drei unterschiedlichen Anfangspositionen auf der Faser (siehe Abbildung 6.2) nimmt der Tropfen im Gleichgewichtszustand die Barrel-Gestalt, welche in Abbildung 6.3 aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt ist, an. Selbst wenn sich der Kontaktwinkel verändert, behält der Tropfen seine rotationssymmetrische Form. Für kleinere Kontaktwinkel spreizt der Tropfen tendenziell mehr entlang der Faser, jedoch ohne diese vollständig zu benetzen. Für größere Kontaktwinkel verringert sich die benetzte Fläche auf der Faser.



**Abbildung 6.2.:** Frontansicht drei verschiedener Anfangszustände eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 10^\circ$ , Volumen  $V = 2 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 170 \mu\text{m}$ .



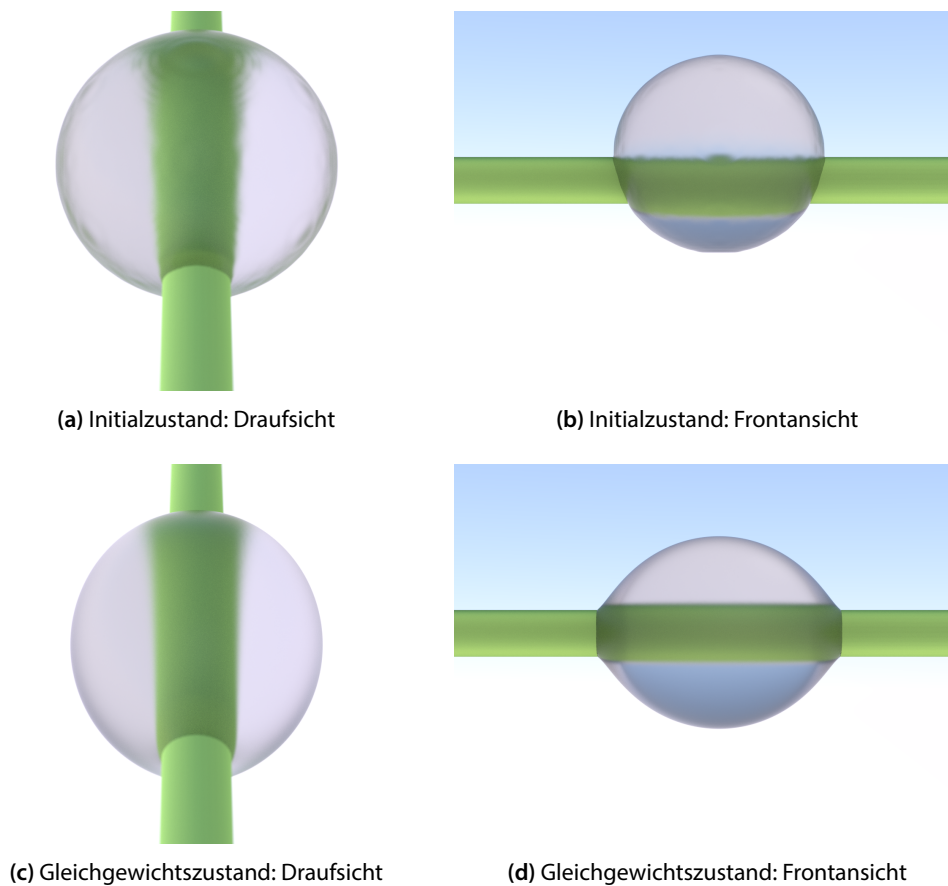
**Abbildung 6.3.:** Gleichgewichtszustand: Barrel-Gestalt für  $\theta = 10^\circ$ ,  $V = 2 \mu\text{L}$  und  $a = 170 \mu\text{m}$ . Links: Draufsicht, rechts: Frontansicht.

### Setup-2

Hier wird ein Tropfen mit einem Volumen  $V = 1.4 \mu\text{L}$ , welcher einen Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  auf der Faser vorweist, betrachtet. Je nach Anfangsposition nimmt der Tropfen im Gleichgewichtszustand entweder die Clam-Shell oder die Barrel-Form an. Obwohl beide Gestalten unterschiedliche freie Oberflächenenergien haben, ist der Gleichgewichtszustand stabil. Nach den Autoren der Referenz [159, S. 3689] liegt dies daran, dass die freien Oberflächenenergien beider Konfigurationen sich in lokalen Energieminima befinden.

Abbildung 6.4 zeigt, dass wenn ein Tropfen anfangs die Faser relativ mittig umhüllt, dieser im Gleichgewichtszustand die Form eines Barrells annimmt. Wird die initiale Position des Tropfens auf der Faser nach oben (siehe Abbildung 6.5(a) und 6.5(b)) respektive nach unten (siehe Abbildung 6.6(a) und 6.6(b)) verschoben, so bildet er im Gleichgewichtszustand, in beiden Szenarien, oberhalb (siehe Abbildung 6.5(c) und 6.5(d) ) respektive unterhalb (siehe Abbildung 6.6(c) und 6.6(d)) der Faser eine Clam-Shell-Gestalt.

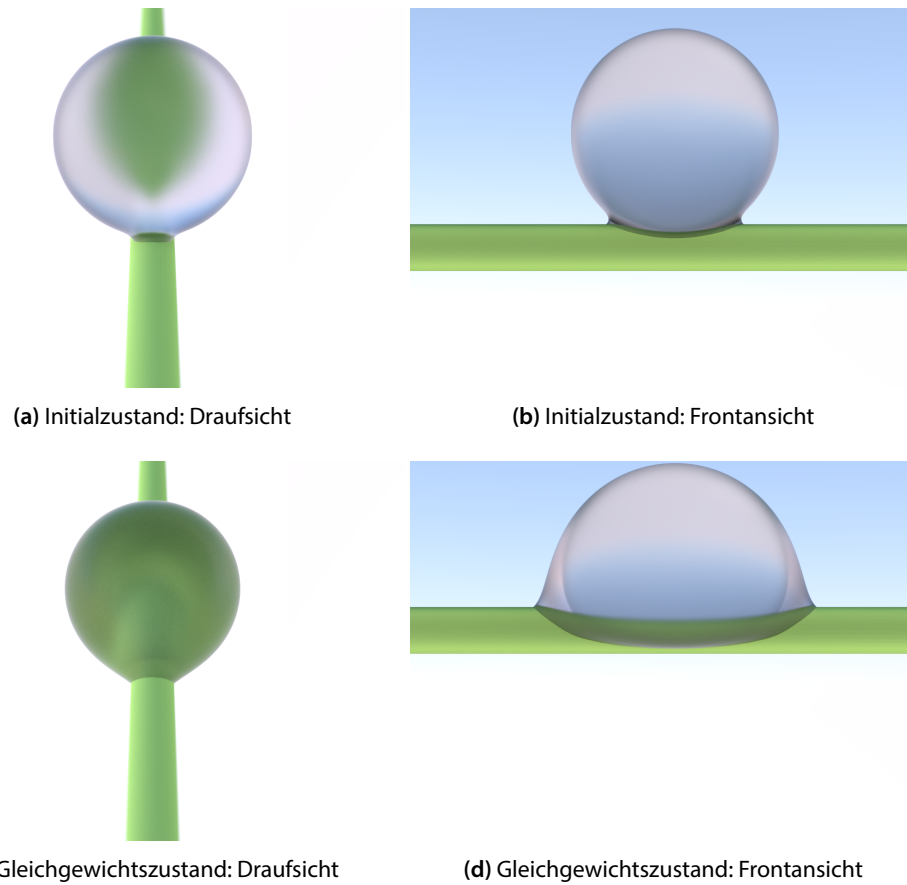
In dem Koexistenzbereich beider Gleichgewichtsmorphologien steigt die freie Oberflächeenergie der Clam-Shell-Gestalt mit steigendem Tropfenvolumen und kann die eines barrellförmigen Tropfens übersteigen [159, S. 3690]. Im helllila schattierten Bereich ist die freie Energie der Clam-Shell-Gestalt geringer als die der Barrel-Gestalt und andersrum im dunkellila Bereich. Entlang der gestrichelten Trennlinie zwischen beiden Bereichen sind die freien Oberflächenenergien beider Konfiguration gleich groß [159, S. 3690].



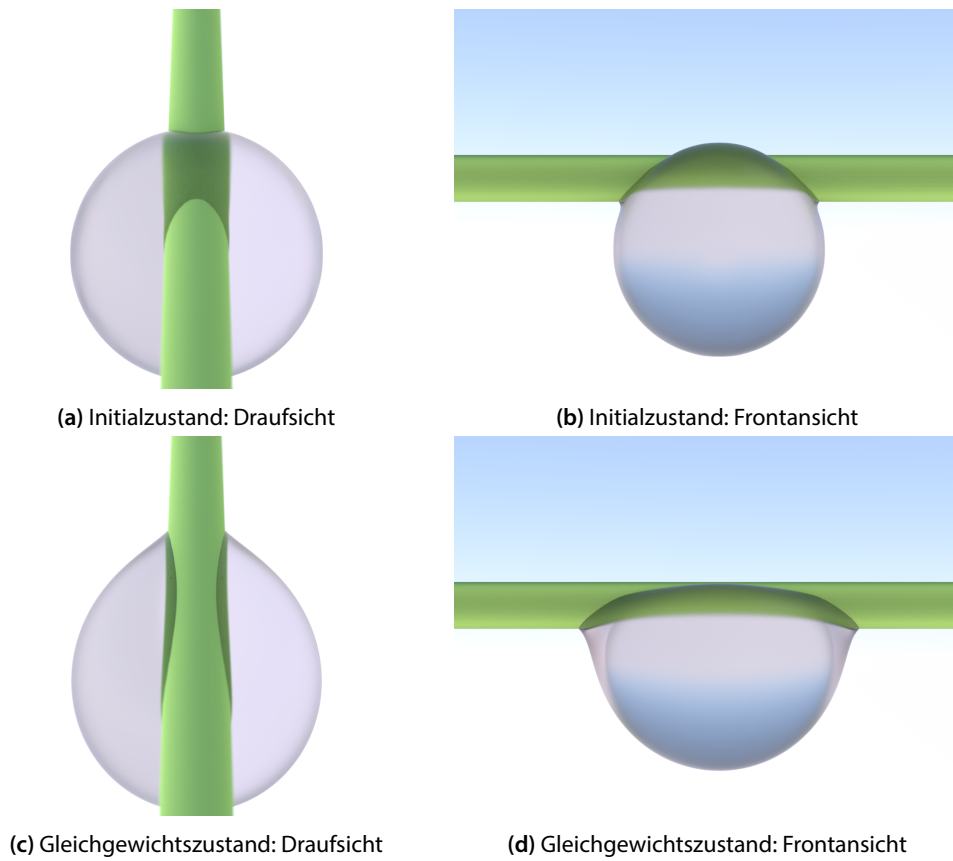
**Abbildung 6.4.:** (a)-(b) Initialzustand eines Tropfens relativ mittig zur Faser platziert mit Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  und Volumen  $V = 2.5 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 170 \mu\text{m}$ . (c)-(d) Gleichgewichtszustand aus zwei verschiedenen Perspektiven.

### Setup-3

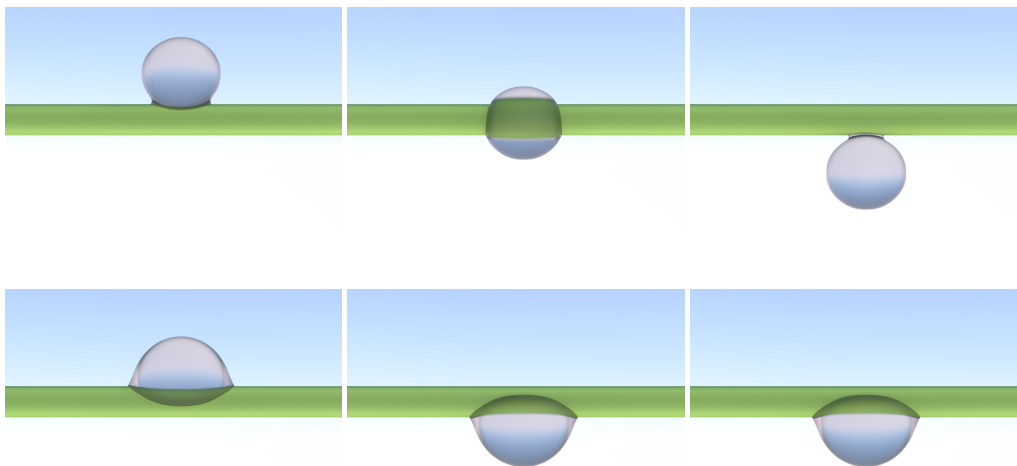
Bei dem letzten Simulationssetup wird die Gleichgewichtsform eines Tropfens mit einem Volumen  $V = 0.314 \mu\text{L}$ , welcher auf der Faser einen Kontaktwinkel  $\theta = 60^\circ$  aufweist, simuliert. Hierbei zeigt sich, wie in Abbildung 6.7 dargestellt, dass der Tropfen im Gleichgewicht eine Clam-Shell-Form bildet. Wenn dieser anfangs oberhalb der Faser positioniert ist, bildet sich die Clam-Shell-Gestalt ebenso oberhalb der Faser. Wird der Tropfen jedoch initial mittig oder unterhalb der Faser platziert, so bildet sich darunter eine Clam-Shell-Form.



**Abbildung 6.5.:** (a)-(b) Initialzustand eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  und Volumen  $V = 2.5 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 170 \mu\text{m}$ . (c)-(d) Gleichgewichtszustand aus zwei verschiedenen Perspektiven.



**Abbildung 6.6.:** (a)-(b) Initialzustand eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  und Volumen  $V = 2.5 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 170 \mu\text{m}$ . (c)-(d) Gleichgewichtszustand aus zwei verschiedenen Perspektiven.



**Abbildung 6.7.:** In der oberen Reihe sind drei verschiedene Initialzustände eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 60^\circ$  und Volumen  $V = 0.314 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 170 \mu\text{m}$  zu sehen. In der unteren Reihe sind die dazugehörigen, simulierten Gleichgewichtsformen dargestellt.

### 6.2.2. Gleichgewichtsformen unter Berücksichtigung der Gravitation

Wird die Gravitation berücksichtigt, so erfährt das Benetzungssystem eine zusätzliche Energie, die dies widerspiegelt. Im Hinblick auf die Untersuchungen der Gleichgewichtsformen und des Ablöseverhaltens von zusammengesetzten Tropfen auf Fasern, unter Berücksichtigung der Gravitation, welche in den Abschnitten 6.3 und 6.4 präsentiert werden, wird die Gravitationsenergie, allgemein für Mehrphasensysteme, durch

$$f_{\text{grav}}(\phi) = \sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \rho_{\alpha} \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} h(\phi_{\alpha})$$

modelliert. Dabei ist  $\rho_{\alpha}$  die Dichte der Phase  $\alpha \in \mathbb{I}$ ,  $\mathbf{g}$  der Gravitationsvektor,  $\mathbf{x} = (x, y, z)^T$  die Position im Rechengebiet und  $h(\phi_{\alpha})$  die Interpolation, welche in Gleichung (4.19) eingeführt wurde.

Somit schreibt sich die freie Oberflächenenergie des Systems für  $N$ -Phasen als

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{\text{vp}}(\phi) + f_{\text{grav}}(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_S} f_w \, dS.$$

Für alle Phasen  $\alpha \in \mathbb{I}$  ergeben sich dadurch folgende Evolutionsgleichungen

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = \underbrace{\varepsilon \left( \nabla \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \phi_{\alpha}}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{\partial a}{\partial \phi_{\alpha}}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi_{\alpha}}(\phi) - \frac{\partial f_{\text{grav}}}{\partial \phi_{\alpha}}(\phi) - \lambda - \frac{\partial f_{\text{vp}}}{\partial \phi_{\alpha}}(\phi)}{:=\text{RHS}_{\alpha}} \quad (6.1)$$

im Gebietsinneren  $\Omega$ . Wobei sich hier der Lagrange-Multiplikator  $\lambda$  als

$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \text{RHS}_{\alpha}$$

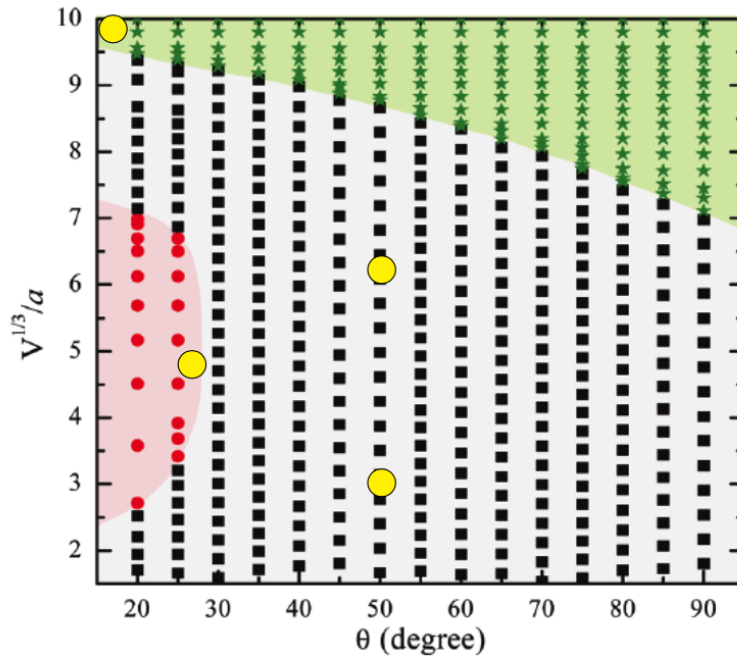
berechnen lässt und  $\Lambda$  ist wie in Gleichung (4.9) definiert. Auf dem festen Rand  $\partial\Omega_S$  gilt weiterhin die Benetzungsrandbedingung (5.5).

Unter Berücksichtigung der Gravitation hängen die Tropfen im Gleichgewichtszustand überwiegend in einer Clam-Shell-Form an der unteren Seite der Faser [159, S. 3691]. Im zweiten Morphologiediagramm von Chou et al. [159] (siehe Abbildung 6.8) ist dies durch den grau schattierten Bereich dargestellt. Des Weiteren können asymmetrische Barrel- und nach unten gerichtete Clam-Shell-förmige Tropfen in dem rot schattierten Bereich koexistieren. Wohingegen Tropfen mit großen Volumina sich von der Faser ablösen, was im Morphologiediagramm durch den grünen Bereich angedeutet ist.

Zur Validierung des Modells (6.1)-(5.5) werden die Simulationsergebnisse der Setups, welche in Abbildung 6.8 mit gelben Kreisen markiert sind, vorgestellt. Alle Simulationen werden an einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \, \mu\text{m}$  durchgeführt.

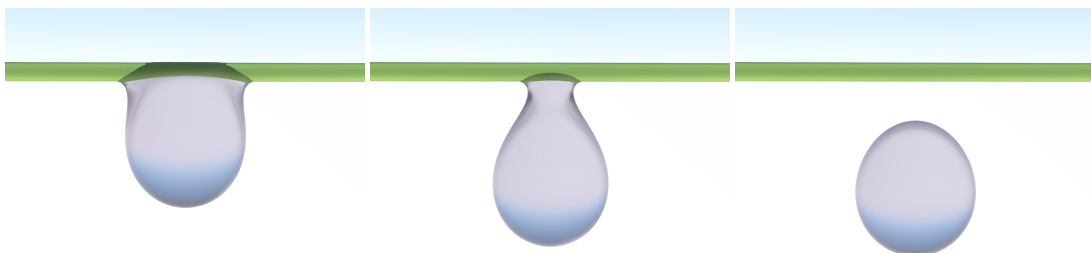
#### Ablösung eines Tropfens von der Faser

Ist das Tropfenvolumen hinreichend groß, so überwiegt die Gravitationskraft die Kapillarkräfte und der Tropfen löst sich von der Faser ab. Da die Kapillarkräfte mit steigendem Kontaktwinkel abnehmen, begünstigen größere Kontaktwinkel die Ablösung eines Tropfens. Abbildung 6.9 zeigt das

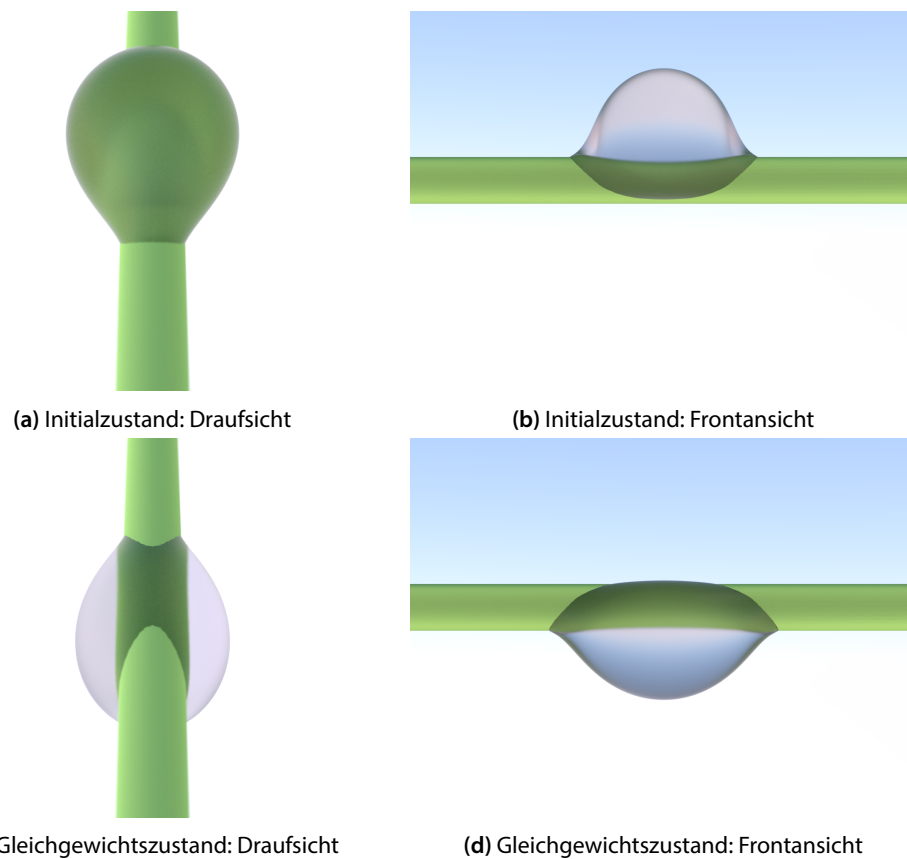


**Abbildung 6.8.:** Morphologiediagramm aus der Arbeit von [159]: Es zeigt die Gleichgewichtsformen die ein Tropfen auf zylindrischen Fasern, in Abhängigkeit seines Volumen  $V$ , des Kontaktwinkels  $\theta$  und des Faserradius  $a$ , unter Berücksichtigung der Gravitation, annehmen kann. Im grau schattierten Bereich nimmt der Tropfen eine Clam-Shell- Gestalt an, im rot schattierten Bereich können sowohl Clam-Shell- als auch Barrel-Gestalten koexistieren und im grün schattierten Bereich lösen sich die Tropfen von der Faser ab. Copyright (2011) American Chemical Society.

Ablösenverhalten eines Tropfens mit Volumen  $V = 38.5 \mu\text{L}$  und Kontaktwinkel  $\theta = 10^\circ$ . Auch wenn der Tropfen anfangs oberhalb oder mittig zur Faser positioniert wird, löst er sich schlussendlich ab.



**Abbildung 6.9.:** Bildschirmaufnahmen der Simulationsergebnisse eines Tropfens zu drei verschiedenen Simulationszeitschritten, welche das Ablöseverhalten eines Tropfens mit Volumen  $V = 38.5 \mu\text{L}$ , Kontaktwinkel  $\theta = 10^\circ$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$  zeigen.



**Abbildung 6.10.:** (a)-(b) Initialzustand eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 28.5^\circ$  und Volumen  $V = 4.28 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ . (c)-(d) Gleichgewichtszustand aus zwei verschiedenen Perspektiven.

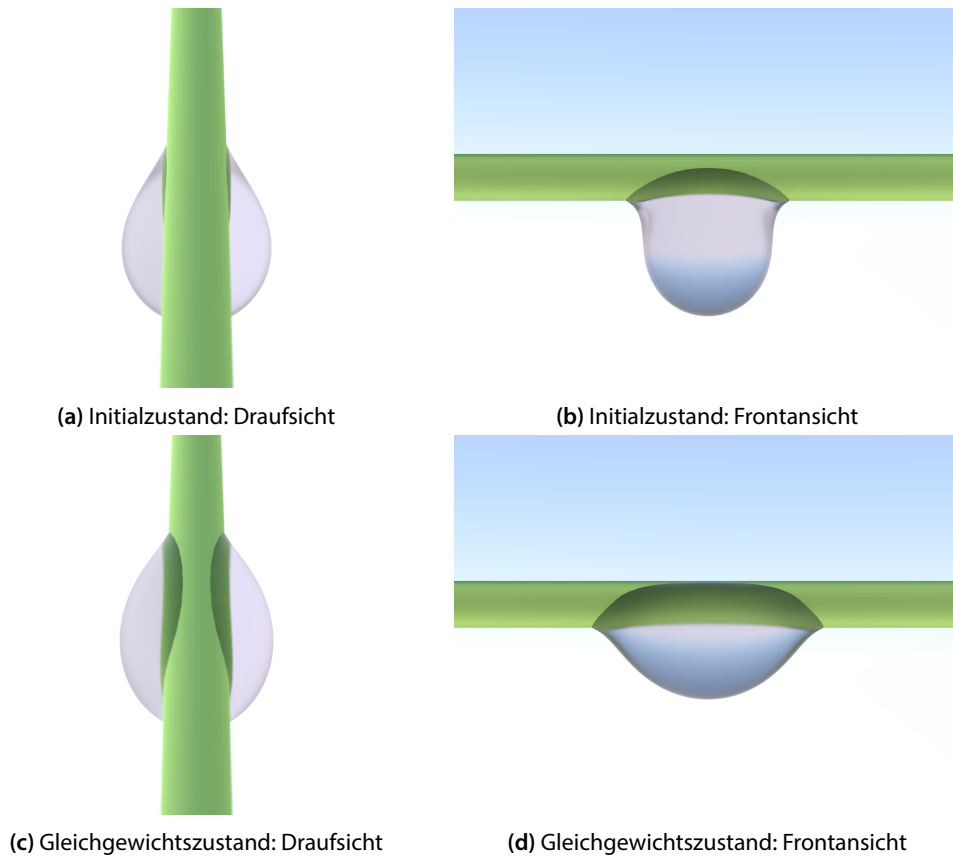
### Koexistenz asymmetrischer Barrel- und Clam-Shell-Formen

Die Koexistenz von asymmetrischen Barrel- und nach unten gerichteten Clam-Shell-Gestalten wird am Beispiel eines Tropfens mit Volumen  $V = 4.28 \mu\text{L}$ , welcher einen Kontaktwinkel  $\theta = 28.5^\circ$  auf der Faser aufweist, numerisch untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die Gleichgewichtsform maßgeblich von der initialen Position des Tropfens abhängt. Wird dieser anfangs oberhalb der Faser platziert, so nimmt er im Gleichgewicht die Gestalt eines asymmetrischen Barrels an (siehe Abbildung 6.10). Wohingegen eine nach unten gerichtete Clam-Shell-Form angenommen wird, wenn der Tropfen anfangs unterhalb der Faser hängt (siehe Abbildung 6.11). Hier ist zu beobachten, dass sich der Tropfen trotz Gravitation nach oben bewegt, dies macht deutlich, dass in dem Fall die Kapillarkräfte die Gewichtskraft dominieren.

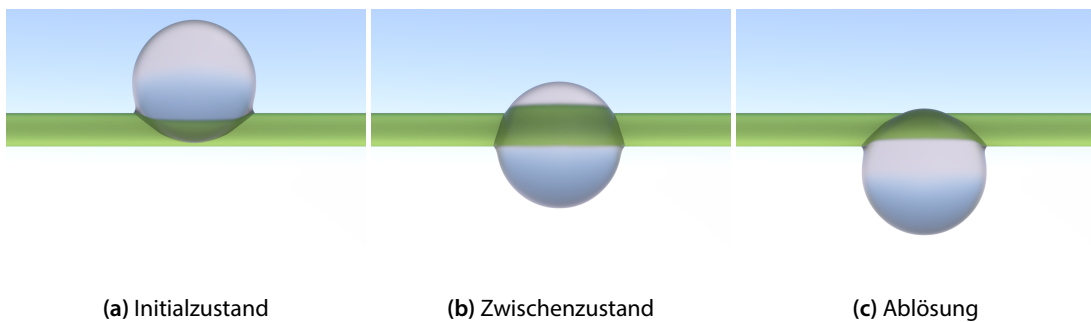
### Clam-Shell-Gestalt

Die Simulationsergebnisse eines Tropfens mit Volumen  $V = 9.2 \mu\text{L}$  und Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  stimmen ebenso mit dem Ergebnis von Chou et al. [159] überein. Unabhängig von der initialen Position des Tropfens auf der Faser (siehe Abbildung 6.12), nimmt dieser im Gleichgewichtszustand,



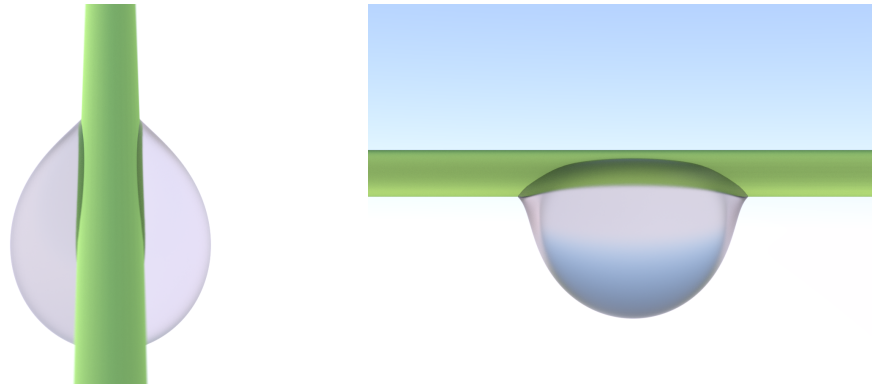


**Abbildung 6.11.:** (a)-(b) Initialzustand eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 28.5^\circ$  und Volumen  $V = 4.28 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ . (c)-(d) Gleichgewichtszustand aus zwei verschiedenen Perspektiven.

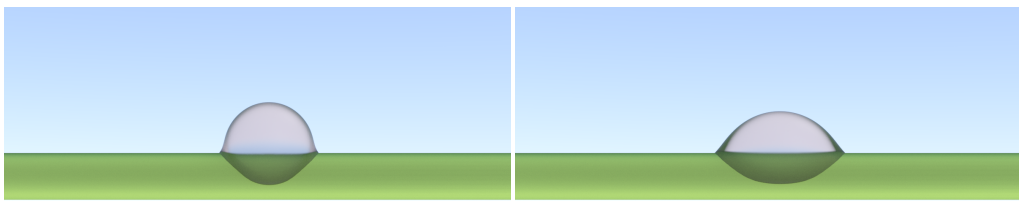


**Abbildung 6.12.:** Drei verschiedene initiale Positionen eines Tropfens mit Volumen  $V = 9.2 \mu\text{L}$ , Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ .

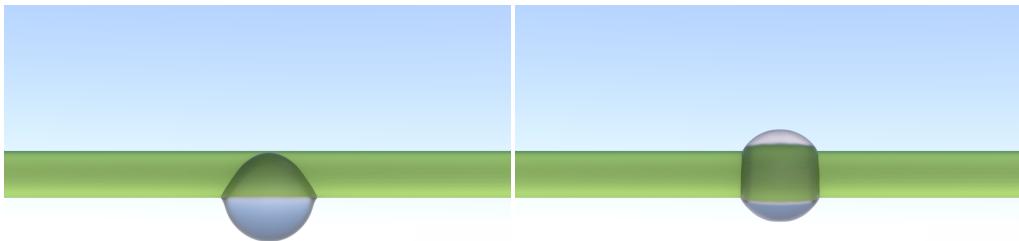
wie Abbildung 6.13 zeigt, eine nach unten gerichtete Clam-Shell-Gestalt an. Bei gleichem Kontaktwinkel aber geringerem Volumen  $V = 1 \mu\text{L}$  ist die Gleichgewichtsform des Tropfens sehr wohl von seiner initialen Position abhängig. Wird er anfangs auf der oberen Seite der Faser positioniert, so formt er sich zu einer Clam-Shell-Gestalt, die im Gleichgewicht, wie in Abbildung 6.14 dargestellt, oberhalb der Faser liegt. Dahingegen zeigen die Abbildungen 6.15 und 6.16, dass der Tropfen eine nach unten gerichtete Clam-Shell-Form annimmt, wenn er initial unterhalb oder mittig zur Faser



**Abbildung 6.13.:** Gleichgewichtszustand: Nach unten gerichtete Clam-Shell-Gestalt für ein Tropfen mit Volumen  $V = 9.2 \mu\text{L}$  und Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ . Links: Draufsicht, rechts: Frontansicht.



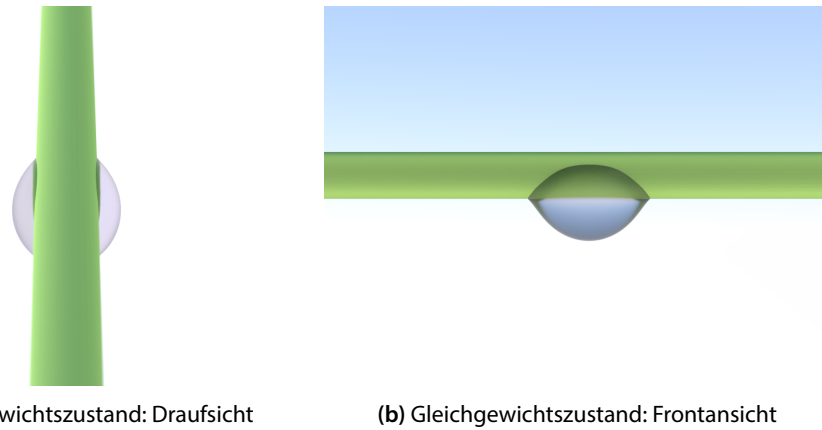
**Abbildung 6.14.:** Links: Initialzustand, rechts: Gleichgewichtszustand eines Tropfens mit einem Volumen  $V = 1 \mu\text{L}$  und Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 6.15.:** Zwei verschiedene Initialzustände eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  und Volumen  $V = 1 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$ .

platziert wird.

Nachdem das Phasenfeldmodell hinsichtlich der Benetzung einzelner Tropfen auf Fasern, sowohl mit berücksichtigter als auch mit vernachlässigter Gravitationsenergie validiert wurde, befasst sich



(a) Gleichgewichtszustand: Draufsicht

(b) Gleichgewichtszustand: Frontansicht

**Abbildung 6.16.:** Gleichgewichtszustand eines Tropfens mit Kontaktwinkel  $\theta = 50^\circ$  und Volumen  $V = 1 \mu\text{L}$  auf einer Faser mit Radius  $a = 337.5 \mu\text{m}$  aus zwei verschiedenen Perspektiven.

der restliche Teil dieses Kapitel mit dem Benetzungsverhalten zusammengesetzter Tropfen auf zylindrischen Fasern.

### 6.3. Gleichgewichtsformen zusammengesetzter Tropfen auf Fasern

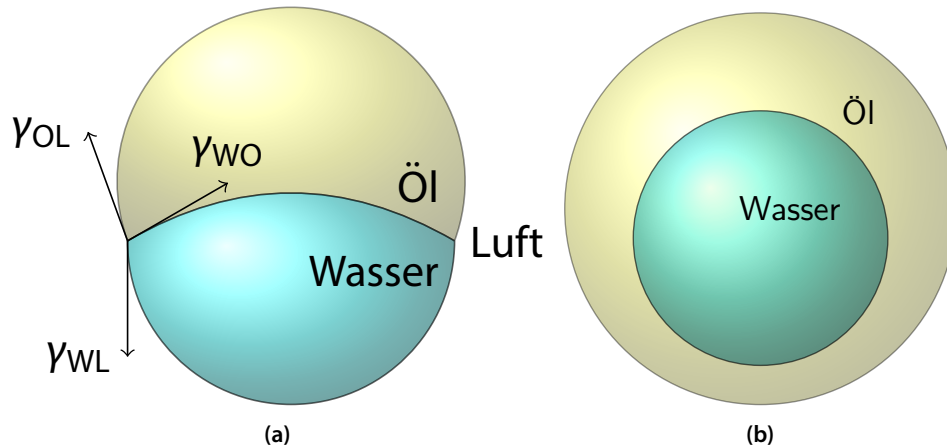
Die Motivation hinter der Untersuchung des Benetzungsverhaltens zusammengesetzter Tropfen auf Fasern rührt aus den Arbeiten [166–168]. Die Autoren haben darin das große Potential faserbasierter Mikrosysteme für biochemische Anwendungen aufgezeigt und sind ebenso auf die Nachteile solcher Verfahren eingegangen [168]. Die Hauptnachteile liegen in der schnellen Verdampfung und der Kontaminationsgefahr der untersuchten Flüssigkeiten, welche in der Regel sehr kleine Volumina vorweisen. Um dem vorzubeugen, ist eine mögliche Lösung die zu untersuchenden Tropfen durch einen schützenden Öltropfen zu umhüllen. Daher ist es für die Entwicklung von faserbasierten Biosensoren von zentraler Bedeutung, die Benetzungseigenschaften solcher zusammengesetzter Tropfen zu verstehen.

In diesem Abschnitt werden zwei verschiedene Benetzungssysteme BS-1 und BS-2 untersucht. Dabei ist BS-1 ein zusammengesetzter Tropfen aus gereinigtem Wasser (W) und Öl (O) und BS-2 setzt sich aus tensidhaltigem Seifenwasser (T) (AEOS-2EO [179, S. 2]) und Öl zusammen. Das gereinigte Wasser und das Seifenwasser haben die gleichen Dichten  $\rho_W = \rho_T = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ . Bei dem Öl handelt es sich um Silikonöl mit einer Dichte  $\rho_O = 949 \text{ kg m}^{-3}$ . Die experimentell gemessenen<sup>2</sup> Oberflächenspannungen sind  $\gamma_{WL} = (71.1 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ,  $\gamma_{WS} = (25.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ,  $\gamma_{OL} = (18.9 \pm 1.4) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ,  $\gamma_{OL} = (40.1 \pm 1.9) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ,  $\gamma_{WS} = (4.6 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ .

Wie in Abbildung 6.17(a) schematisch dargestellt, wirken am Wasser-Öl-Luft-Tripelpunkt die Ober- und Grenzflächenspannungen zusammen. Ist die Bedingung

$$\gamma_{WL} > \gamma_{OL} + \gamma_{WO} \quad (6.2)$$

<sup>2</sup>Alle Experimente in diesem Kapitel wurden von den Co-Autoren F. Weyer, N. Vandewalle und L. Dreesen in der Arbeit[179] durchgeführt.



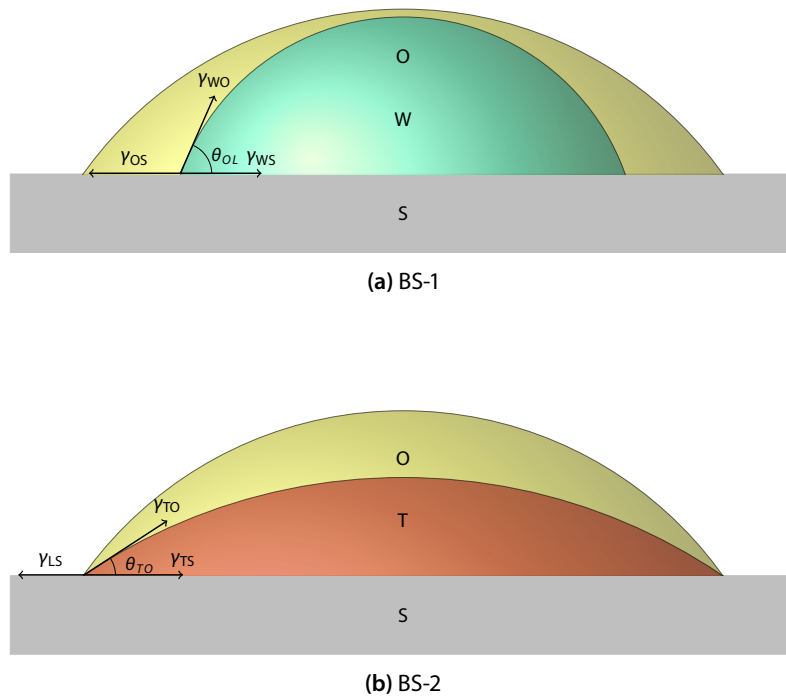
**Abbildung 6.17:** (a) Schematische Darstellung eines zusammengesetzten Wasser-Öl-Tropfens, welcher von Luft umgeben ist. Am Tripelpunkt wirken die Grenz- und Oberflächenspannungen zusammen. (b) Schematische Darstellung eines Wassertropfens, welcher von Öl vollständig umhüllt ist.

erfüllt, so umhüllt der Öltropfen den Wassertropfen vollständig. Durch Einsetzen der im Experiment gemessenen Oberflächenspannungen in Bedingung (6.2), lässt sich leicht berechnen, dass diese sowohl für BS-1 als auch für BS-2 erfüllt ist.

Um die Gleichgewichtsformen beider Benetzungssysteme auf einer zylindrischen Faser zu untersuchen, müssen zunächst die Kontaktwinkel der einzelnen Flüssigkeiten auf der Faser bestimmt werden. Experimentelle Kontaktwinkelmessungen liefern für Wasser, Öl und Seifenwasser die Kontaktwinkel  $\theta_{WL} = (58.9 \pm 10.3)^\circ$ ,  $\theta_{OL} = (24 \pm 7.7)^\circ$  und  $\theta_{TL} = (20.7 \pm 7.8)^\circ$ . In den numerischen Simulationen werden diese Kontaktwinkel auf  $60^\circ$ ,  $25^\circ$  respektive  $20^\circ$  gesetzt.

Durch Einsetzen der ermittelten Kontaktwinkel sowie der Grenz- und Oberflächenspannungen in Gleichung (5.4), ergibt sich am Wasser-Öl-Fest-Kontaktpunkt der Kontaktwinkel  $\theta_{WO} = (61 \pm 16.4)^\circ$ . Für den Seifenwassertropfen liefert Gleichung (5.4)  $\cos \theta_{TO} \approx 1.5$ . Das bedeutet, dass das Seifenwasser die feste Oberfläche vollständig benetzt. In Abbildung 6.18 sind beide Benetzungssysteme auf einer festen Oberfläche schematisch dargestellt. Da der Wassertropfen innerhalb des Öltropfens einen Kontaktwinkel  $\theta_{WO} = (61 \pm 16.4)^\circ$  bildet, sind zwei distinkte (Wasser-Öl-Fest- und Öl-Luft-Fest-) Kontaktlinien zu beobachten. Dahingegen spreizt das Seifenwasser innerhalb des Öltropfens entlang der festen Oberfläche. Vorausgesetzt, dass das Volumen des Seifenwassertropfens hinreichend groß ist, können die Öl-Luft-Fest- und die Seifenwasser-Öl-Fest-Kontaktlinie fusionieren und eine Quadrupellinie bilden. Die Entstehung einer solchen Linie wurde von Mahadevan et al. [153] theoretisch bewiesen und ausführlich diskutiert. Die Phasenfeldsimulationen von [155] haben diese Theorie unterstützt. Jedoch handelt es sich in beiden Arbeiten um zusammengesetzte Tropfen auf einer planaren Oberfläche.

Wie in Abbildung 6.19 zu sehen, wurde das Benetzungsverhalten von BS-1, bestehend aus einem  $2.5 \mu\text{L}$  Öl- und einem  $1 \mu\text{L}$  Wassertropfen auf einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$  sowohl experimentell als auch numerisch untersucht. In der oberen Reihe sind Momentaufnahmen aus dem Experiment dargestellt. Die untere Reihe zeigt Bildschirmaufnahmen zu unterschiedlichen Simulationszeitschritten. Außen links und rechts sind die Initial- respektive Gleichgewichtszustände abgebildet. Obwohl sich die Anfangszustände der Simulation und des Experiments unterscheiden,

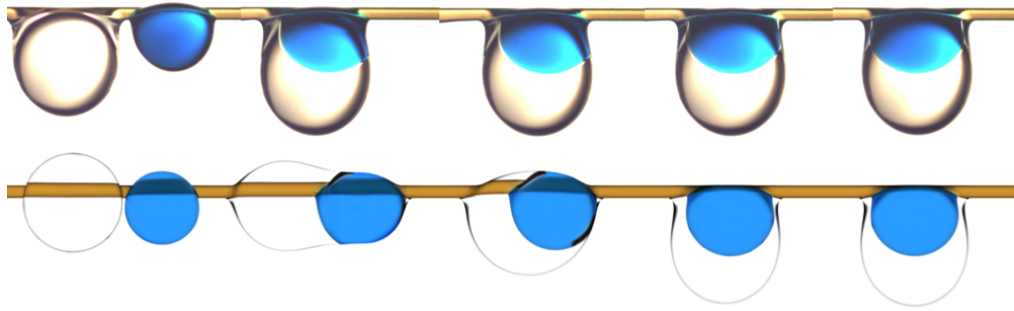


**Abbildung 6.18.:** Schematische Darstellung der Benetzungssysteme BS-1 und BS-2 auf einer festen Oberfläche.

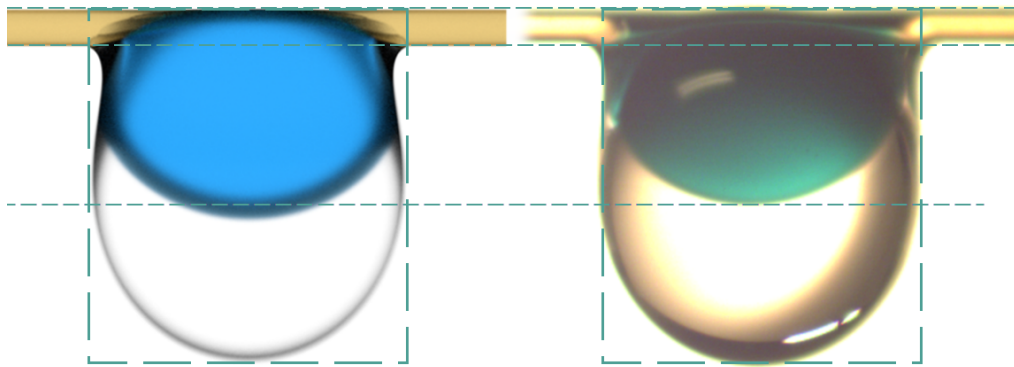
ist ab den mittleren Aufnahmen gut zu erkennen, dass die Simulation das Benetzungsverhalten des Systems sehr gut approximiert. Aufgrund der besseren Benetzbarkeit des Öls, umhüllt dieser den Wassertropfen zunehmend. Letzterer bildet im Gleichgewichtszustand eine Clam-Shell-Gestalt während der Öltropfen, aufgrund der Gravitation, eine asymmetrische Barrel-Form annimmt. Besonders am Simulationsergebnis ist deutlich zu sehen, dass sich im Gleichgewichtszustand zwei distinkte Tripellinien bilden. Auf den Aufnahmen aus dem Experiment, agiert der Öltropfen, wegen seinem Brechungsindex  $n = 1.4$ , als Linse, so dass die Tripellinien nicht erkennbar sind. Aus diesem Grund wurde bei der Visualisierung der numerischen Ergebnisse (mit der Visualisierungssoftware Blender) der Brechungsindex von Öl auf  $n = 1.1$  manipuliert. Ein Vergleich der experimentellen und numerischen Gleichgewichtsmorphologie ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Hierbei wurde bei der Visualisierung der Phasenfeldsimulation der Brechungsindex  $n = 1.4$  für das umhüllende Öl verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Ergebnisse nahezu deckungsgleich sind. Die vertikalen und horizontalen gestrichelten Linien unterstreichen zusätzlich die große Ähnlichkeit beider Gleichgewichtsformen. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst, wobei die Kontaktwinkel anstelle der Grenz- und Oberflächenspannungen angegeben sind.

**Tabelle 6.1.:** Simulationsparameter zu der in Abbildung 6.19 vorgestellten Simulation.

| $\theta_{WL}^\circ$ | $\theta_{OL}^\circ$ | $\theta_{WO}^\circ$ | $h$ | $\Delta t$ | $\epsilon$ | $m_{\alpha\beta\delta}$ | $\gamma_{\alpha\beta\delta}$ | $\rho_W$ | $\rho_O$ | $\mathbf{g}$         |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----|------------|------------|-------------------------|------------------------------|----------|----------|----------------------|
| 60                  | 25                  | 20                  | 1   | 0.125      | 4          | 2                       | 12                           | 1        | 0.95     | $(0, 0, -1.38e - 5)$ |



**Abbildung 6.19.:** Vergleich zwischen experimentellen (obere Reihe) und numerischen Ergebnissen (untere Reihe). Von links nach rechts sind Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten zu sehen. Der Öltropfen umhüllt den Wassertropfen (blau) entlang der Faser zunehmend. Im Gleichgewichtszustand (außen rechts) entsteht ein zusammengesetzter Tropfen, bestehend aus  $1\ \mu\text{L}$  Wasser  $2\ \mu\text{L}$  Öl, auf der Faser mit Radius  $a = 100\ \mu\text{m}$  [179]. Copyright (2015) American Chemical Society.



**Abbildung 6.20.:** Vergleich zwischen der numerischen (links) und der experimentellen (rechts) Gleichgewichtsmorphologie eines zusammengesetzten Tropfens, welcher aus  $1\ \mu\text{L}$  Wasser und  $2\ \mu\text{L}$  Öl besteht und eine Faser mit Radius  $a = 100\ \mu\text{m}$  benetzt.



**Abbildung 6.21.:** Photographien aus dem Experiment. Zu sehen ist ein  $2.5\ \mu\text{L}$  Öltropfen, der einen  $1\ \mu\text{L}$  Seifenwassertropfen auf einer Faser mit Radius  $a = 100\ \mu\text{m}$  umhüllt [179]. Copyright (2015) American Chemical Society.

In den experimentellen Untersuchungen wird beobachtet (siehe (6.21)), dass bei BS-2, ähnlich wie bei BS-1, der Öltropfen den Seifenwassertropfen progressiv umhüllt. Im Gleichgewichtszustand nehmen beide eine Barrel-Form an, wobei die Seifenwasser-Öl-Fest und Öl-Luft-Fest Tripellinien dazu tendieren sich zu vereinigen. Ob das wirklich der Fall ist lässt sich anhand der in Abbildung 6.21 dargestellten Untersuchungen schwer beweisen. Daher wird dies im Folgendem, bei der Untersuchung des Ablöseverhaltens von zusammengesetzten Tropfen unter Einfluss der Gravitation, detaillierter analysiert.

## 6.4. Ablöseverhalten unter Einfluss der Gravitation

Eine praxisrelevante Frage für Anwendungen in faserbasierten Mikrosystemen ist: Wie viel Flüssigkeitsvolumen kann an der Faser hängen bevor es sich unter Einfluss der Gravitation ablöst? Um diese Frage zu beantworten, werden nun zusammengesetzte Tropfen mit hinreichend großen Volumina hinsichtlich ihres Ablöseverhaltens untersucht. Dabei wird der Fokus auf die Rolle, welche die Struktur der Kontaktlinie dabei spielt, gelegt.

Zunächst wurde, wie in Abbildung 6.22 dargestellt, die Ablösung zweier zusammengesetzter Tropfen auf einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$  numerisch und experimentell betrachtet. Die Simulationsparameter sind aus den Tabellen 6.1 und 6.2 zu entnehmen.

**Tabelle 6.2.:** Simulationsparameter zu der in Abbildung 6.19 vorgestellten Simulation.

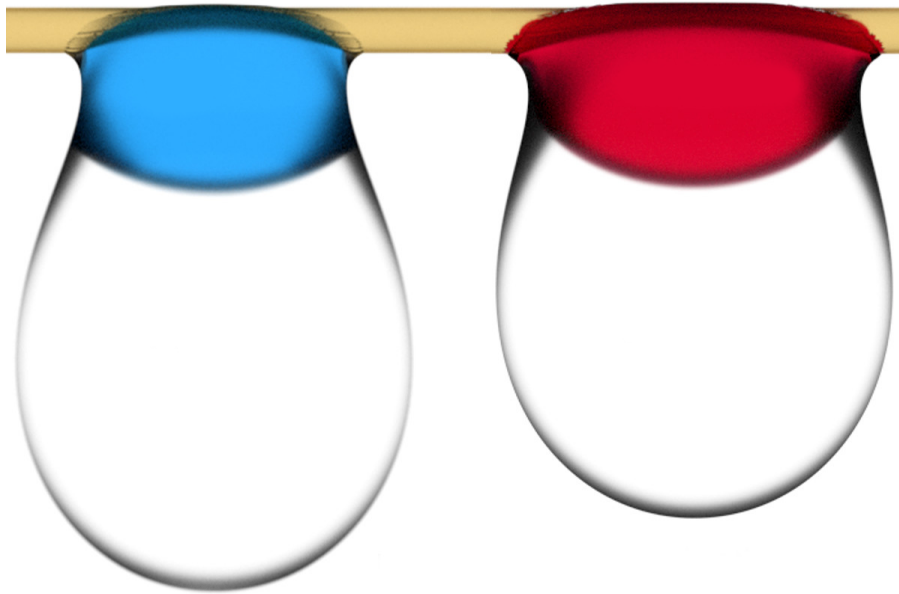
| $\theta_{\text{WS}}^\circ$ | $\theta_{\text{OL}}^\circ$ | $\theta_{\text{WS}}^\circ$ | h | $\Delta t$ | $\varepsilon$ | $m_{\alpha\beta\delta}$ | $\gamma_{\alpha\beta\delta}$ | $\rho_T$ | $\rho_O$ | $\mathbf{g}$         |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|------------|---------------|-------------------------|------------------------------|----------|----------|----------------------|
| 20                         | 25                         | 0                          | 1 | 0.125      | 4             | 0.5                     | 5                            | 1        | 0.95     | $(0, 0, -1.38e - 5)$ |

Beide Wasser- und Seifenwassertropfen haben die gleichen Volumina  $V_W = V_T = 0.5 \mu\text{L}$ . Für das Seifenwasser-Öl System wurde sowohl in der Simulation als auch im Experiment  $V_O = 3.5 \mu\text{L}$  als kritisches Volumen für Öl errechnet, ehe sich der zusammengesetzte Tropfen von der Faser ablöst. Für das Wasser-Öl System haben die numerischen Berechnungen ein kritisches Volumen  $V_O = 4.2 \mu\text{L}$  ergeben, welches  $0.3 \mu\text{L}$  höher als das im Experiment berechnete Volumen ist. Trotz dieser kleinen Unterschiede zeigt sowohl die Simulation als auch das Experiment, dass tendenziell mehr Öl am Wasser- als am Seifenwassertropfen haften kann. Des Weiteren weisen beide zusammengesetzte Tropfen deutlich unterschiedliche Formen auf. Die mit der Visualisierungssoftware Blender dargestellten numerischen Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, jedoch erlauben sie es nicht, eine Aussage über die Struktur der Kontaktlinien innerhalb der Tropfen auf der festen Faser zu treffen. Aus diesem Grund wurden die numerischen Ergebnisse zusätzlich mit der Visualisierungssoftware Paraview-4-3-1 dargestellt (siehe Abbildung 6.23). Durch diese Darstellung sind die Kontaktlinien auf der Faser besser zu erkennen. Der Wassertropfen bildet zusammen mit der Faser und dem umgebenden Öl eine Tripellinie, welche sich von jener, die der Öltropfen mit der Faser und der umgebenden Luft formt, unterscheidet. Dahingegen bilden das Seifenwasser, das Öl und die Faser mit der umgebenden Luft eine Quadrupellinie, welche erstmals im Rahmen der Arbeit [179] numerisch und experimentell auf einer Faser beobachtet wurde. Ein Heranzoomen an die Faser macht dies noch deutlicher (siehe Abbildung 6.24).

Diese Ergebnisse und Erkenntnisse suggerieren, dass der Öltropfen nicht nur an der Faser, sondern viel mehr am Wassertropfen hängt. Dadurch, dass die Kontaktlinien distinkt sind, können sich beide Tropfen unabhängig voneinander bewegen. Dahingegen agiert der Seifenwasser-Öl-Tropfen, wegen der Existenz der Quadrupellinie, als einheitliches Gebilde. Um diese Hypothesen zu untermauern, wurden für verschiedene innere Volumina (von Wasser und Seifenwasser) das Ablöseverhalten zusammengesetzter Tropfen auf Fasern mit unterschiedlichen Radien  $a = 100, 140$  und  $175 \mu\text{m}$  experimentell untersucht. Abbildung 6.25 zeigt die Ergebnisse hierzu. Es wird das maximale Volumen  $V_M = V_W + V_O$  bzw.  $V_M = V_T + V_O$  für drei Fasern mit unterschiedlichen Radien, als Funktion des inneren Volumens  $V_W$  bzw.  $V_T$  dargestellt<sup>3</sup>. Es zeigt, dass das Benetzungsverhalten des inneren

<sup>3</sup>In Abbildung 6.25 wird  $V_T$  als  $V_s$  dargestellt, da in der Arbeit [179] das Seifenwasser (soapy water) mit  $s$  indiziert wurde.





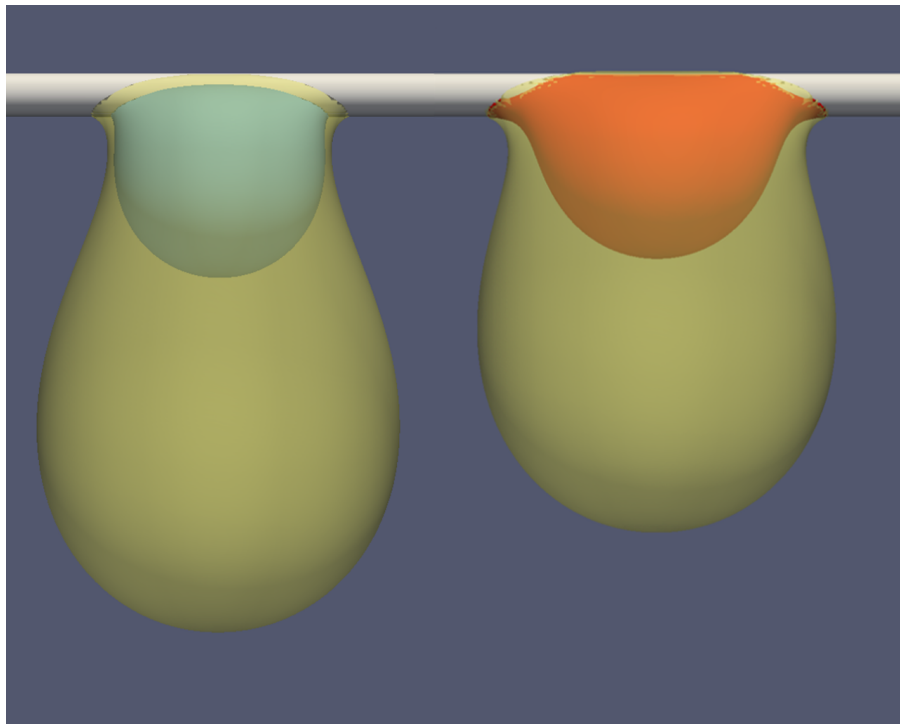
(a) Simulation



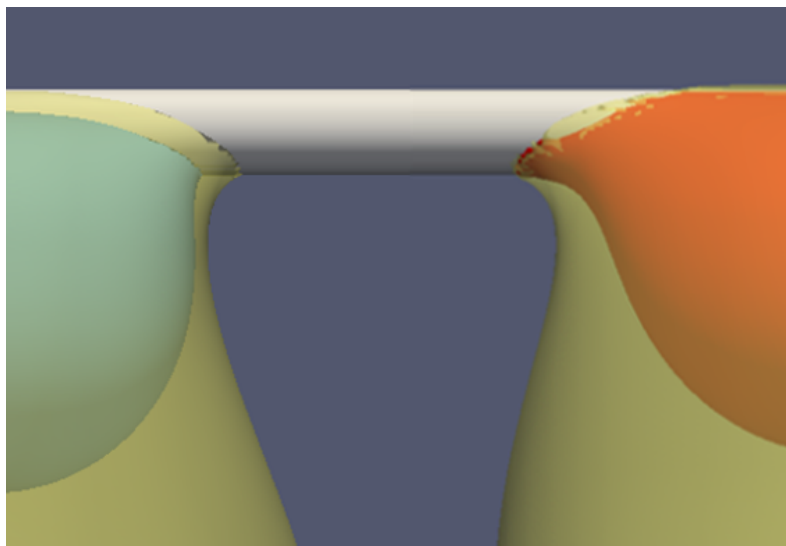
(b) Experiment

**Abbildung 6.22.:** Zwei zusammengesetzte Tropfen kurz vor der Ablösung von einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$ . (a) Links: Wasser-Öl-Tropfen mit  $V_W = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 4.2 \mu\text{L}$ , rechts: Seifenwasser-Öl-Tropfen mit  $V_T = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 3.5 \mu\text{L}$ . (b) Links: Wasser-Öl-Tropfen mit  $V_W = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 3.9 \mu\text{L}$ , rechts: Seifenwasser-Öl-Tropfen mit  $V_T = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 3.5 \mu\text{L}$ .

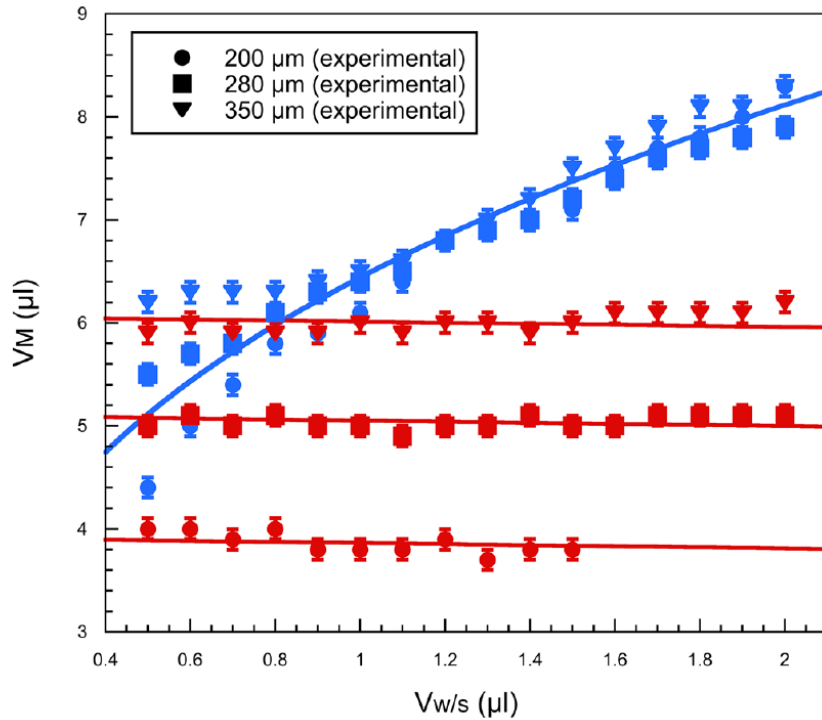




**Abbildung 6.23.:** Links: Wasser-Öl-Tropfen mit  $V_W = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 4.2 \mu\text{L}$ , rechts: Seifenwasser-Öl-Tropfen mit  $V_T = 0.5 \mu\text{L}$  und  $V_O = 3.5 \mu\text{L}$  [179]. Copyright (2015) American Chemical Society.



**Abbildung 6.24.:** Zoom entlang der Faser. Es zeigt die Quadrupellinie, welche sich beim Seifenwasser-Öl-Tropfen formt und die beiden getrennten Tripellinien im Wasser-Öl-Tropfen aus Abbildung 6.23.



**Abbildung 6.25.:** Zu sehen ist das maximale Volumen  $V_M = V_W + V_O$ , welches ein zusammengesetzter Tropfen aufweisen kann bevor er sich von der Faser ablöst, als Funktion des Volumens des inneren Tropfens. Je größer der innere Wassertropfen (blau) um so mehr Öl kann daran haften. Im Vergleich beeinflusst das Volumen des Seifenwassers das maximale Volumen nicht, es hängt lediglich vom Durchmesser der Faser ab. Die blaue und die roten Kurven sind durch Gleichungen (6.3) und (6.4) gegeben [179]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Tropfens eine tragende Rolle beim Ablöseverhalten des gesamten Systems spielt. Mit steigendem  $V_W$  steigt  $V_T$  unabhängig vom Faserradius. Während für steigende Seifenwasservolumina das maximale globale Volumen  $V_M$  fast konstant bleibt. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die unterschiedlichen Gestalten der Kontaktlinien der beiden Benetzungssysteme zurückzuführen. Der innere Wassertropfen agiert als Ausbuchtung der Faser mit eigener Grenzflächenspannung, so dass der Öltropfen zusätzlich daran haften kann. Somit ist der Radius der Faser nicht weiter ein charakteristische, von der das Benetzungsverhalten des Öltropfens maßgeblich abhängt. Dies erklärt warum größere Ölvolumina an der Faser haften können. Im Vergleich dazu spielt das innere Volumen des Seifenwassertropfens keine tragende Rolle, weil sich der zusammengesetzte Tropfen aufgrund der Quadrupellinie so verhält, als bestünde er nur aus einer einzigen Flüssigkeit, die einen leicht veränderten Kontaktwinkel im Vergleich zu Öl hat. Somit ist nur der Faserradius die charakteristische Größe, die das das Ablösen des Tropfens beeinflusst.

Der Öltropfen hängt am Wassertropfen ähnlich wie an einer Kapillare. Das maximale Volumen, welches an einer Kapillare mit Radius  $r_c$  hängen kann, ist [180]

$$V_M = \Psi \frac{2\pi c \gamma_{OL} r_c}{\rho_O g},$$

wobei  $r_c$  der Radius der Kapillare ist und  $c \approx 0.7$  ein Korrekturfaktor. Wird der Radius des Wasser-

tropfens näherungsweise als Radius der Kapillare betrachtet, folgt

$$V_M = \Psi \frac{2\pi c \gamma_{OL} \sqrt[3]{(3/4)\pi V_W}}{\rho_O g} \quad (6.3)$$

mit einem geeigneten Fittingparameter  $\Psi \approx 0.8$ . Die Gleichung (6.3) ist in Abbildung 6.25 als blaue Linie geplottet. In Gleichung (6.3) hängt das maximale globale Volumen nur vom Volumen des Tropfens und nicht vom Faserradius ab. Daher stimmt diese theoretische Annäherung sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Für kleinere Wassertropfen verhält sich das System sowohl im Experiment als auch in der Simulation ähnlich zum Seifenwasser-Öl-Tropfen. Dies liegt darin begründet, dass für kleine  $V_W$  der Öltropfen überwiegend an der Faser hängt, somit kann der Einfluss ihres Radius nicht mehr vernachlässigt werden.

Da sich der zusammengesetzte Seifenwasser-Öl-Tropfen, wie bereits diskutiert, ähnlich zu einem einzelnen Tropfen verhält, ist nach Lorenceau et al., Lorenceau und Quéré, das maximale Volumen, das an einer Faser mit Radius  $r_f$  hängen kann, durch

$$V_M = \frac{4\pi\gamma_{OL}r_f}{\rho_O g}.$$

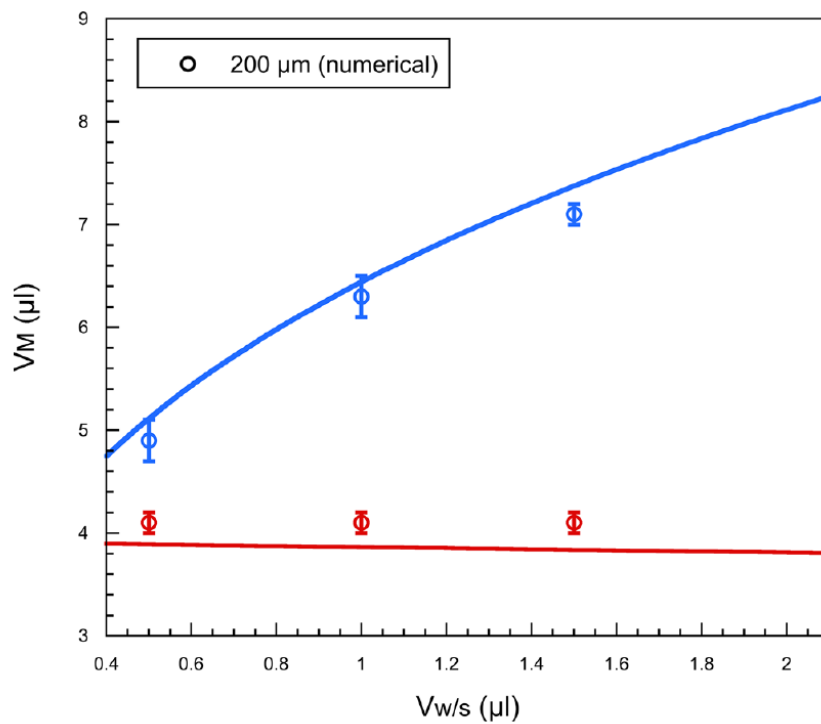
gegeben. Um den Dichteunterschied zwischen Wasser und Öl zu berücksichtigen, kann  $\rho_O$  durch  $(\rho_T V_T + \rho_O V_O)/(V_T + V_O)$  ersetzt werden, wodurch

$$V_M = \Psi_1 \frac{4\pi\gamma_{OL}r_f}{\rho_O g} - \frac{\rho_T - \rho_O}{\rho_O} V_T \quad (6.4)$$

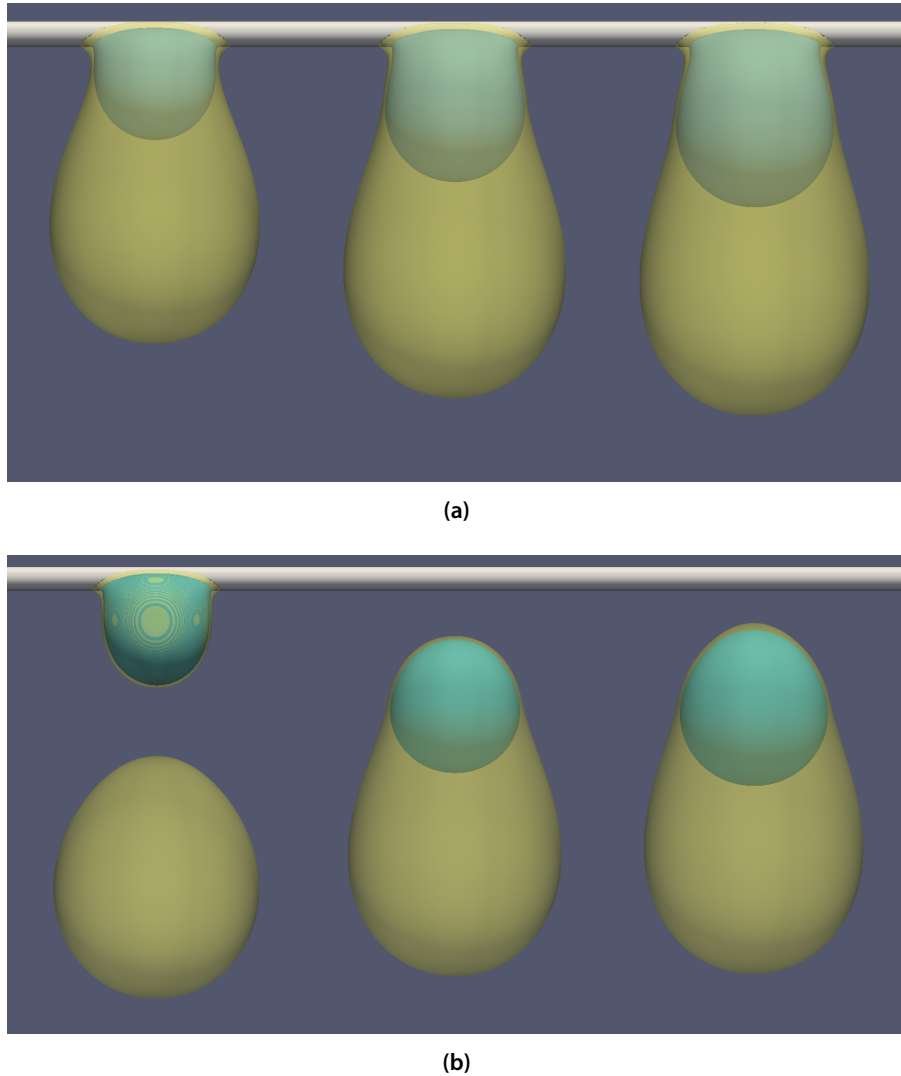
folgt. Hierbei ist  $\Psi_1$  ein Korrekturfaktor. Aus der obigen Gleichung kann entnommen werden, dass das maximale Volumen hauptsächlich vom Faserradius abhängt und der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Korrekturfaktor  $\Psi_1$  hängt vom Faserradius ab. Dieser wurde für die Faserradien  $a = 100, 140$  und  $175 \mu\text{m}$  experimentell als  $\Psi_1 = 0.77, 0.71, 0.68$  ermittelt.

Simulationsergebnisse zum Ablöseverhalten von zusammengesetzten Tropfen auf einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$  sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Das maximale globale Volumen ist jeweils durch einen Kreis gekennzeichnet. Um diesen zu bestimmen, wurde das Ölvolumen in den Simulationen progressiv erhöht, so dass der Kreis den Mittelwert, zwischen dem höchst simulierten Volumen, das noch haftet und dem kleinst simulierten Volumen, das sich abgelöst hat, repräsentiert. Die Simulationsergebnisse decken sich sowohl mit den theoretischen Modellen (6.3) und (6.4) als auch mit den experimentellen Messungen in Abbildung 6.25.

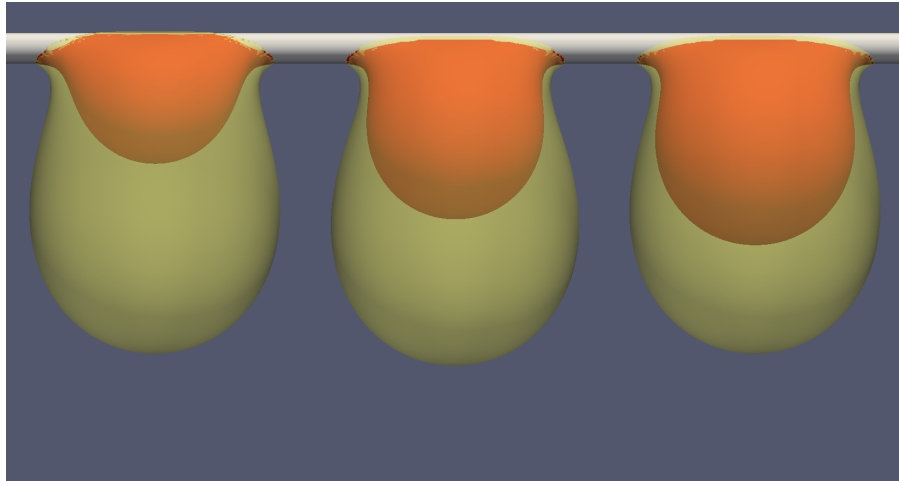
In Abbildung 6.27 sind Bildschirmaufnahmen der Simulationsergebnisse von drei Wasser-Öl-Tropfen an einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$  kurz vor dem Ablösen (obere Reihe) und danach (untere Reihe) dargestellt. Von links nach rechts sind die inneren Volumina  $V_W = 0.5, 1.0$  und  $1.5 \mu\text{L}$  und die Volumina der Öltropfen  $V_O = 4.5, 5.2$  und  $5.5 \mu\text{L}$ . Besonders das Ablöseverhalten des Systems für  $V_W = 0.5 \mu\text{L}$  macht deutlich, dass aufgrund der distinkten Kontaktlinien beide Tropfen sich unabhängig voneinander bewegen. Dahingegen bestätigen die Bildschirmaufnahmen, welche in Abbildung 6.28 zu sehen sind, dass sich der zusammengesetzte Seifenwasser-Öl-Tropfen wie ein einheitlicher Tropfen verhält. Von links nach rechts sind die inneren Volumina  $V_T = 0.5, 1.0$  und  $1.5 \mu\text{L}$  und die Volumina der Öltropfen nahezu konstant gleich  $3.6 \mu\text{L}$ . Selbst bei dem kleinsten inneren Volumen löst sich der zusammengesetzte Tropfen einheitlich ab. Der Seifenwassertropfen bleibt nicht, wie der gleich große Wassertropfen, an der Faser hängen.



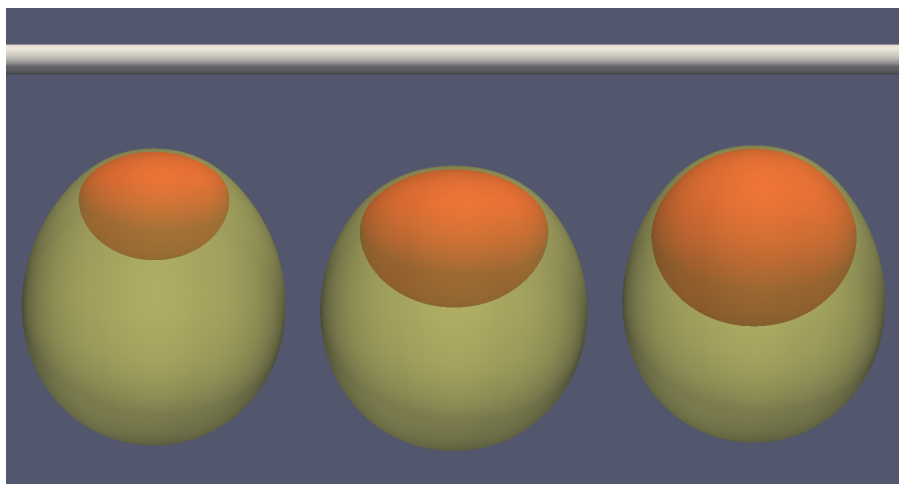
**Abbildung 6.26.:** Zu sehen ist das maximale Volumen  $V_M = V_W + V_O$ , welches durch Phasenfeldsimulationen berechnet wurde. Die blaue und die rote Kurve sind durch Gleichungen (6.3) und (6.4) gegeben [179]. Copyright (2015) American Chemical Society.



**Abbildung 6.27:** Bildschirmaufnahmen der Simulationsergebnisse von drei verschiedenen Wasser-Öl-Tropfen an einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$  (a) Kurz vor dem Ablösen der Tropfen und (b) nachdem sich die Tropfen abgelöst haben. Die inneren Volumina sind von links nach rechts  $0.5$ ,  $1.0$  und  $1.5 \mu\text{L}$  und die globalen Volumina sind  $5$ ,  $6.2$  und  $7 \mu\text{L}$ .



(a)



(b)

**Abbildung 6.28.:** Bildschirmaufnahmen der Simulationsergebnisse von drei verschiedenen Seifenwasser-Öl-Tropfen an einer Faser mit Radius  $a = 100 \mu\text{m}$ . (a) Kurz vor dem Ablösen der Tropfen und (b) nachdem sich die Tropfen abgelöst haben. Die inneren Volumina sind von links nach rechts  $0.5$ ,  $1.0$  und  $1.5 \mu\text{L}$  und die globalen Volumina sind nahezu konstant gleich  $3.6 \mu\text{L}$ .

# 7

## Tropfenverdunstung auf chemisch strukturierten Oberflächen

In diesem Kapitel wird die Verdunstung einzelner Tropfen auf zweidimensionalen chemisch strukturierten Oberflächen mittels Phasenfeldsimulationen untersucht. Zunächst wird das Modell, welches bereits in einem anderen Kontext validiert und veröffentlicht wurde, [183], vorgestellt. Anschließend wird der Fokus auf den Vergleich der numerischen Ergebnisse mit den MD-Simulationen von Zhang et al. [184] sowie den Lattice-Boltzmann-Simulationsergebnissen von Li et al. [185] gelegt.

### 7.1. Stand der Forschung

Die Verdunstung von Tropfen auf heterogenen Oberflächen ist aufgrund der Vielfalt der Anwendungsbereiche ein aktuelles Thema, das viele Naturwissenschaftler und Ingenieure beschäftigt. Der Prozess spielt eine Schlüsselrolle bei dem gezielten Nanostrukturieren von funktionalen Oberflächen [186], bei DNA stretching und mapping [187, 188], bei der Chip-Herstellung [189] sowie bei Druckverfahren [190, 191]. Weitere Anwendungsbereiche sind in der Arbeit von Xia et al. [192] zusammengefasst.

Darüber hinaus liefern die Review Artikel von Cazabat und Guéna [193] sowie Erbil [194] einen umfassenden Überblick über experimentelle, theoretische sowie numerische Arbeiten, die sich mit dem Thema Verdunstung von Tropfen auf festen Oberflächen befassen. Jedoch gibt es weiterhin offene Fragestellungen, die für kontroverse Diskussionen sorgen und die Forschung somit weiter vorantreiben, um das Phänomen auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen zu durchleuchten und besser zu verstehen. Dazu zählt u.a. das sogenannte Pinning der Kontaktlinie und die damit verbundene Kontaktwinkelhysterese.

In den Arbeiten [195–198] wurde gezeigt, dass sich während der Verdunstung eines Tropfens auf einer festen Oberfläche zwei Modi identifizieren: (i) Der konstante Kontaktwinkel-Modus<sup>1</sup> (CCA) bei dem der Tropfen, während der Phasentransformation, seine Form behält und so schrumpft,

---

<sup>1</sup>Constant Contact Angle

dass sein Basisradius immer kleiner wird. In diesem Modus bewegt sich die Kontaktlinie entlang der festen Oberfläche und es wird in dem Zusammenhang vom Slip-Regime gesprochen. (ii) Im zweiten Modus, (CCR) genannt, bewegt sich die Kontaktlinie nicht. Somit bleibt der Basisradius während der Verdunstung konstant<sup>2</sup>. Der Volumenverlust geht in diesem Modus mit der Abnahme des Kontaktwinkels einher, hierbei wird vom Stick-Regime gesprochen.

Neben der MD-Methode [184, 199–201] und Lattice-Boltzmann-Modellen [127, 202–205], haben sich in den letzten Jahren auch Phasenfeldmodelle bei der Simulation von Verdunstungsprozessen etabliert. Badillo [206] hat ein quantitatives Cahn-Hilliard Modell, welches an die Navier-Stokes- und die Wärmeleichung gekoppelt ist, vorgestellt, um Verdunstungsprozesse unter Berücksichtigung von thermokapillaren Effekten zu simulieren. In den Phasenfeldmodellen von Sáenz et al. [207] sowie Borgia und Bestehorn [208] wurde u. a. der Einfluss der thermokapillaren Marangoni-Konvektion auf den Verdunstungsvorgang, im Hinblick auf Wärme- und Massetransport, untersucht. In den Arbeiten von Safari et al. [205] sowie Ledesma-Aguilar et al. [203] wird ein Multiphasen Lattice-Boltzmann-Phasenfeldmodell verwendet, um die Verdunstung von Tropfen auf festen Oberflächen zu untersuchen. In beiden Arbeiten ist die Verdunstung durch Konzentrationsgradienten entlang der Flüssig-Gas Grenzfläche getrieben.

## 7.2. Phasenfeldmodellierung der Flüssig-zu-Gas Phasentransformation

Wie von Erbil [194] beschrieben, sind bei der Verdunstung eines Tropfens auf einer festen Oberfläche viele komplexe physikalische Vorgänge involviert. Dazu zählen Konzentration- und Temperaturgradienten am Flüssig-Gas-Interface, die Bewegung der Kontaktlinie, die Morphologie sowie die chemische Beschaffenheit der festen Oberfläche und u.a. auch die Marangoni-Konvektion. Werden all diese Faktoren berücksichtigt, so erfordert die Simulation des Prozesses einen hohen Rechen- und Zeitaufwand. Besonders im Hinblick auf diese beiden Aspekten, wurden vereinfachende Annahmen getroffen, um die Phasenumwandlung, mit dem im Folgenden vorgestellten Phasenfeldmodell, zu simulieren. Das Modell wurde anhand eines Vergleichs mit experimentellen Untersuchungen, zum Einfluss der Flüssig-Gas-Oberflächenmorphologie auf die Lebensdauer eines Tropfen in einer nicht gesättigten Umgebung, validiert und in der Arbeit [183] publiziert.

Es wird angenommen, dass die Verdunstung unter isothermen und isobaren Bedingungen stattfindet, dass das umgebende Gas ein ideales Gas ist. Darüber hinaus wird die Konvektion vernachlässigt und es wird davon ausgegangen, dass die Diffusion unendlich schnell ist, so dass sich die verdunstete Flüssigkeitsmenge umgehend im Gebiet homogen verteilt und im Weiteren als ideales Gas behandelt wird.

Unter diesen Annahmen lässt sich die Energie des Systems durch Erweiterung des Energiefunktional (4.20) als

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) + f_{evap}(\phi) dV + \int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) dS$$

<sup>2</sup>Constant Contact Radius



formulieren. Dabei ist

$$f_{\text{evap}}(\phi) = p(c_s - c_p)h(\phi)$$

der Energiebeitrag, der die Phasenumwandlung modelliert. Mit  $p = 1$  bar der konstante Umgebungsdruck,  $c_s$  die Sättigungskonzentration und  $c_p$  die partielle Konzentration. Die Sättigungskonzentration  $c_s$ , welche in mol/mol definiert ist lässt sich mittels

$$c_s = \frac{n_s}{n_g} = \frac{\frac{p_s V_g}{RT}}{\frac{p V_g}{RT}} = \frac{p_s}{p} \quad (7.1)$$

ausdrücken. Hierbei ist  $n_g$  die gesamte Molmenge im umgebenden Gas und  $n_s$  die Molmenge an Wasser im gesättigten Gas.  $T$  ist die Temperatur und  $R$  die universelle Gaskonstante.

Der Sättigungsdruck  $p_s$  wird mit der Magnus-Formel [209]

$$p_s = 611.2 e^{\frac{17.62T}{243.12+T}}$$

approximiert. Da der Umgebungsdruck bekannt ist, kann nun  $c_s$  mit (7.1) berechnet werden. In einem isothermen und isobaren System ist  $c_s$  folglich auch konstant. Die partielle Konzentration  $c_p$  wird gemäß

$$c_p = \frac{n_p}{n_g} = \frac{\frac{p_p V_g}{RT}}{\frac{p V_g}{RT}} = \frac{p_p}{p}$$

berechnet. Dabei ist die partielle Molmenge von Wasser im Gas  $n_p$  als  $n_p := n_i + n_e$  definiert, mit  $n_i$  die initiale Molmenge und  $n_e$  die verdunstete Wasser Molmenge. Da in dieser Arbeit nur offene Systeme betrachtet werden, reichert sich das umgebende Gas nicht an der Wassermole an. Das heißt

$$c_p = \frac{n_i}{n_g} = \textit{konstant}.$$

Die initiale Molmenge von Wasser im umgebenden Gas hängt wiederum von der Luftfeuchtigkeit RH der Umgebung ab. Mit der relativen Feuchtigkeit  $\text{rh} = \text{RH}/100\%$  wird  $n_i$  durch

$$n_i = \text{rh} \frac{p_s V_g}{RT}$$

bestimmt. Da  $c_s$  für eine vorgegebene konstante Temperatur  $T$  konstant ist, wird das Konzentrationsgefälle ( $c_s - c_p$ ) alleine durch die relative Feuchtigkeit  $\text{rh}$  gesteuert. Die Phasentransformation findet also genau dann statt, wenn  $(c_s - c_p) \neq 0$  gilt.

Analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.2.2 folgt die Evolutionsgleichung

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = 2\varepsilon \gamma_{\ell g} \Delta \phi - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) - \frac{\partial f_{\text{vp}}}{\partial \phi}(\phi) - \frac{\partial f_{\text{evap}}}{\partial \phi}(\phi), \quad \text{in } \Omega, \quad (7.2)$$

mit der Benetzungsrandbedingung

$$-2\varepsilon \gamma_{\ell g} \nabla \phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{\text{gs}} - \gamma_{\text{ls}}) \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) = 0, \quad \text{auf } \partial \Omega_S. \quad (7.3)$$

Im Kontext eines Verdunstungsprozesses in einem offenen System, ist das Volumen der flüssigen Phase nicht konstant, sondern stetig absteigend. In den bisherigen Kapiteln hat der Term  $\partial f_{vp}/\partial\phi$ , wie im Abschnitt 4.2.1 erläutert, für die Volumenerhaltung der Phasen gesorgt. In diesem Kapitel bekommt dieser Term eine andere Aufgabe zugesprochen, welche folgend erklärt wird.

Zu jedem Simulationszeitschritt  $t_n$  ist das Volumen der flüssigen Phase aus dem vorherigen Zeitschritt bekannt. Die Evolutionsgleichung (7.2) wird in jedem Zeitschritt  $t_n$  in drei Zwischenschritten  $t_{n1}$ ,  $t_{n2}$  und  $t_{n3}$ , mit  $t_{n1} - t_{n-1} = t_{n2} - t_{n-1} = t_{n3} - t_{n-1} = \Delta t$ , wie folgt gelöst

- Im Zwischenzeitschritt  $t_{n1}$  wird

$$\phi(t_{n1}) := \phi^* = \phi^{n-1} + \frac{\Delta t}{\tau\varepsilon} \left( 2\varepsilon\gamma\ell_g\Delta\phi^{n-1} - \frac{\partial w}{\partial\phi}(\phi^{n-1}) \right)$$

berechnet. Hiernach gilt für die Volumina  $V(\phi^*) < V(\phi^{n-1})$ .

- Im zweiten Zwischenzeitschritt  $t_{n2}$  wird der Volumenkorrektur Term  $f_{vp}(\phi)$  so bestimmt, dass für

$$\phi(t_{n2}) := \phi^{**} = \phi^* - \frac{\Delta t}{\tau\varepsilon} \frac{\partial f_{vp}}{\partial\phi}(\phi^*)$$

das Volumen  $V(\phi^{**}) = V(\phi^{n-1})$  gilt.

- Im letzten Zwischenzeitschritt  $t_{n3}$  wird der Beitrag der die Phasenumwandlung antreibt hinzuaddiert. Es wird

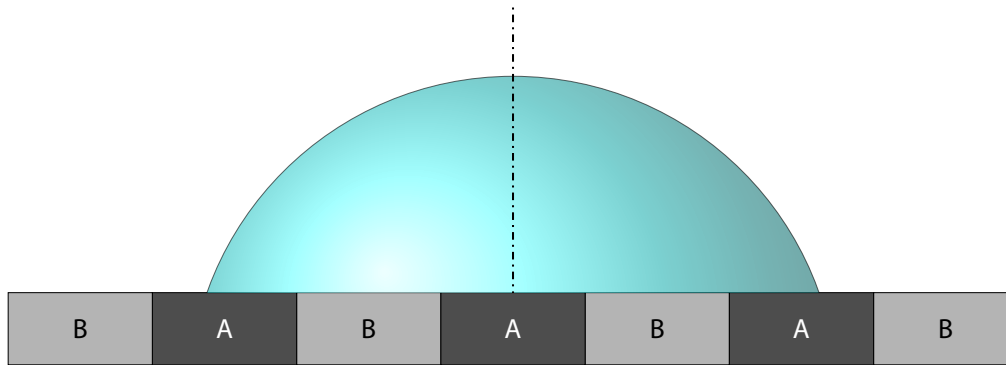
$$\phi(t_{n3}) := \phi^{***} = \phi^{**} - \frac{\Delta t}{\tau\varepsilon} \frac{\partial f_{evap}}{\partial\phi}(\phi^*)$$

berechnet,  $\phi^{***} = \phi^n$  gesetzt und das Volumen  $V(\phi^n)$  bestimmt und temporär zwischenspeichert. Die Volumendifferenz ( $V(\phi^n) - V(\phi^{n-1}) < 0$ ) entsteht somit nur durch die tribende Kraft  $\partial f_{evap}/\partial\phi$ , denn im zweiten Zwischenschritt kompensiert  $\partial f_{vp}/\partial\phi$ , die von den ersten beiden Summanden verursachte Volumenabnahme ( $V(\phi^*) - V(\phi^{n-1}) < 0$ ), in dem  $V(\phi^*)$  zurück auf das Volumen aus dem vorherigen Iterationsschritt  $t_{n-1}$  projiziert wird.

Die Evolutionsgleichung (7.2) wird so lange iteriert bis  $\Delta V = V(t^0) - V(N\Delta t) = 0$  ist.

Da eine chemisch gestreifte Oberfläche verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Kontaktwinkel vorweist, werden diese Bereiche mit den dazugehörigen Grenz- und Oberflächenspannungen in einem Preprocessing-Schritt definiert und der Simulation als Eingabeparameter übergeben. Somit wird die Benetzungsrandbedingung (7.3) in jedem Bereich mit den entsprechenden Parametern durchgeführt.

Die Randbedingung wurde im Hinblick auf das Benetzungsverhalten von Tropfen auf chemisch gestreiften Oberflächen validiert und in dem Tagungsband [210] veröffentlicht. Der Einfluss des Verhältnisses zwischen Streifenbreiten und Tropfenvolumen auf die Gleichgewichtsformen wurde untersucht und mit den Ergebnissen von Brandon et al. [211] sowie Leopoldes et al. [212] und Dupuis und Yeomans [213] verglichen.



**Abbildung 7.1.:** Schematische Darstellung eines Tropfens auf einer chemisch strukturierten Oberfläche. Auf den A-Streifen ist  $\theta_A = 60^\circ$  und auf den B-Streifen ist  $\theta_B = 120^\circ$ .

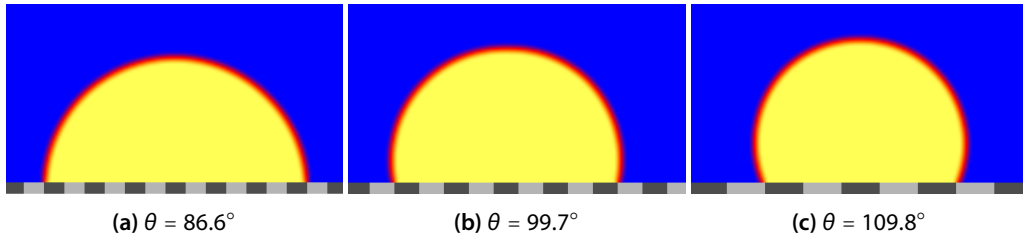
### 7.3. Vergleich der Ergebnisse mit Lattice-Boltzmann-Simulationen

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich zwischen den mit dem Phasenfeldmodell (7.2) durchgeführten Simulationen und den Ergebnissen aus der Arbeit von Li et al. [185] gezogen. Hierbei werden alle Benetzungsrandbedingungen, welche in Kapitel 4 eingeführt wurden, verwendet.

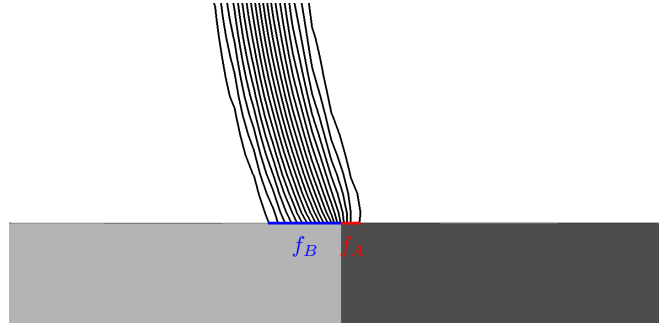
Li et al. [185] haben ein Multiphasen Lattice-Boltzmann-DI-Modell, welches an die Temperaturgleichung gekoppelt ist, verwendet, um die Verdunstung von Tropfen auf drei verschiedenen, chemisch gestreiften Substraten zu untersuchen. In der Arbeit von Li et al. ist die Verdunstung nicht durch Konzentrations-, sondern durch Temperaturgradienten getrieben. Ferner verwenden die Autoren die im Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Benetzungsrandbedingung BRB-2, um das Verhalten des Tropfens auf dem Substrat zu beschreiben. Wie in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt, besteht ein chemisch gestreiftes Substrat aus gleich breiten hydrophilen A-Streifen und hydrophoben B-Streifen, auf denen der Tropfen die statischen Kontaktwinkel  $\theta_A = 60^\circ$  respektive  $\theta_B = 120^\circ$  aufweist. Da das diffuse Interface, in der Arbeit von Li et al. 5 Lattice-Einheiten breit ist, wurden Substrate mit jeweils einer Streifenbreite von 9, 11 und 17 Lattice-Einheiten gewählt und ein Tropfen mit einem initialen Radius von 40 Lattice-Einheiten betrachtet. In allen Simulationen wurden Tropfen untersucht, die mittig auf einem hydrophilen A-Streifen liegen.

Um einen Vergleich zwischen Lattice-Boltzmann- und Phasenfeldsimulationen heranzuziehen, werden obige Simulationssetups für alle hier vorgestellten Phasenfeldergebnissen übernommen. Zusätzlich zu der BRB-2, welche von Li et al. verwendet wurde, werden Phasenfeldsimulationen mit BRB-1 und BRB-3 durchgeführt. Die Simulationen werden auf einem äquidistanten ( $150 \times 75$ ) Rechengitter  $\Omega_1$  mit Gitterweite  $h = 1$  gerechnet. Das Benetzungsverhalten eines Tropfens mit initialem Radius  $R = 40$  Gitterzellen, wird während seiner Verdunstung auf drei chemisch gestreiften Oberflächen, numerisch untersucht. Diese weisen jeweils eine Streifenbreite von 9, 11 und 17 Gitterzellen auf. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden die drei Substrate mit  $D_9$ ,  $D_{11}$  und  $D_{17}$  bezeichnet. Ferner ist das diffuse Interface in allen Phasenfeldsimulationen auf dem Rechengitter  $\Omega_1$ , 8 Gitterzellen breit.

Zunächst werden die Gleichgewichtsformen der Tropfen, wie in Abbildung 7.2 dargestellt, in einer gesättigten Umgebung numerisch approximiert. Bei der später untersuchten Verdunstung dienen die ermittelten Gleichgewichtsformen als Anfangszustände.



**Abbildung 72.:** Bildschirmaufnahmen der simulierten Gleichgewichtsformen eines Wassertropfens auf den chemisch strukturierten Oberflächen (a)  $D_9$ , (b)  $D_{11}$  und (c)  $D_{17}$ .



**Abbildung 73.:** Ausschnitt aus der Simulation der Gleichgewichtsform eines Tropfens auf dem  $D_{17}$  Substrat. Die lokalen Flächenanteile  $f_{LA}$  und  $f_{LB}$ , welche vom diffusen  $lg$ -Interface benetzt werden, sind in rot respektive blau markiert.

Der makroskopische Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta$ , den ein Tropfen auf einer chemisch strukturierten Oberfläche bildet, wird in der Regel, mit Hilfe der Cassie-Baxter Gleichung (2.8), gemäß

$$\cos \theta_{CB} = f_A \cos \theta_A + f_B \cos \theta_B \quad (7.4)$$

berechnet. Hierbei sind  $f_A$  und  $f_B$  (mit  $f_A + f_B = 1$ ) die Flächenanteile der benetzten A- respektive B-Streifen im Verhältnis zur gesamten benetzten Fläche. Abbildung 7.2 zeigt, dass die für  $D_9$  :  $f_A = 7/13$ ,  $f_B = 5/13$ , für  $D_{11}$  :  $f_A = 5/9$ ,  $f_B = 4/9$  und für  $D_{17}$  :  $f_A = 3/5$ ,  $f_B = 2/5$ . Mit der Cassie-Baxter Gleichung ergeben sich damit, für  $D_9$ ,  $D_{11}$  und  $D_{17}$  die Kontaktwinkel  $87.8^\circ$ ,  $86.8^\circ$  respektive  $84.2^\circ$ . Jedoch ist Abbildung 7.2 zu entnehmen, dass diese Approximation der Kontaktwinkel sich nicht mit den zu beobachtenden Winkeln deckt. Die Gleichgewichtsformen zeigen steigende Kontaktwinkel mit steigender Streifenbreite und nicht andersrum. Daher werden, wie von Zhang et al. [201] vorgeschlagen,  $f_{LA}$  und  $f_{LB}$  lokal an der Tripellinie gemessen, wie am Beispiel von  $D_{17}$  in Abbildung 7.3 dargestellt und die Kontaktwinkel mit der lokalen Cassie-Baxter Gleichung

$$\cos \theta_{LCB} = f_{LA} \cos \theta_A + f_{LB} \cos \theta_B$$

berechnet. Hier sind  $f_{LA}$  und  $f_{LB}$  die benetzten Anteile der A- und B-Streifen bezogen auf die Breite des diffusen  $lg$ -Interfaces. Zusätzlich werden die Kontaktwinkel mit der NG-Methode ausgewertet. In Tabelle 7.1 sind die gemessenen lokalen Flächenanteile  $f_{LA}$  und  $f_{LB}$  sowie die berechneten und gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_{CB}$  und  $\theta$  zusammengefasst. Des Weiteren sind die Kontaktwinkel  $\theta_{Li}$ , welche in der Arbeit von Li et al. [185] gemessen wurden, in der letzten Spalte eingetragen.

**Tabelle 7.1.:** Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel  $\theta$  mit den theoretischen Winkeln  $\theta_{LCB}$  nach (7.4) sowie mit den in der Referenz [185] gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_{Li}$ .

| Substrate | $f_{LA}$ | $f_{LB}$ | $\theta_{LCB}^\circ$ | $\theta^\circ$ | $\theta_{Li}^\circ$ |
|-----------|----------|----------|----------------------|----------------|---------------------|
| $D_9$     | 0.575    | 0.425    | 85.7                 | 86.6           | 87.7                |
| $D_{11}$  | 0.315    | 0.685    | 100.8                | 99.7           | 101.3               |
| $D_{17}$  | 0.115    | 0.845    | 110.2                | 109.8          | 111.8               |

**Tabelle 7.2.:** Simulationsparameter zur Verdunstung eines Tropfens auf die  $D_9$ ,  $D_{11}$  und  $D_{17}$  Oberflächen.

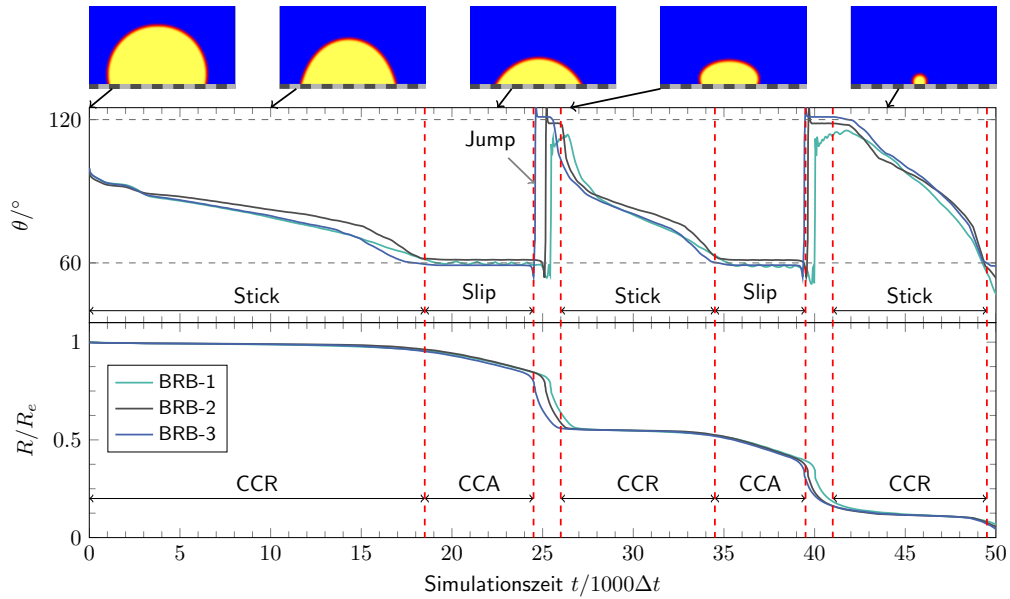
| $\theta_A^\circ$ | $\theta_B^\circ$ | h | $\Delta t$ | $\epsilon$ | rh% |
|------------------|------------------|---|------------|------------|-----|
| 60               | 120              | 1 | 0.2        | 3          | 50  |

Der Verdunstungsprozess wurde auf allen Substraten mit den Simulationsparametern aus Tabelle 7.2 simuliert.

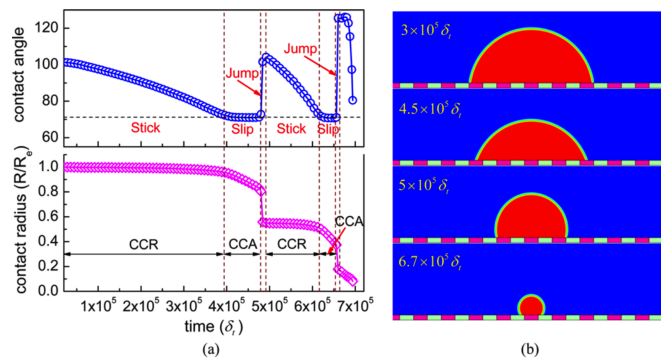
In Abbildung 7.4 sind die Simulationsergebnisse zur Verdunstung eines Tropfens auf einem  $D_{11}$  Substrat dargestellt. Zu sehen sind der Kontaktwinkel  $\theta$  und der normierte Tropfenradius  $R/R_e$  in Abhängigkeit der Simulationszeit  $t$ . Hierbei ist  $R$  der transiente Tropfenradius und  $R_e$  der Gleichgewichtsradius entsprechend Abbildung 7.2(b). Des Weiteren werden Bildschirmaufnahmen der Simulation, welche die Tropfenform zu verschiedenen Zeitpunkten darstellt, gezeigt. Um den Vergleich mit den dazu korrespondierenden Ergebnissen von Li et al. [185] besser zu veranschaulichen, werden diese in Abbildung 7.5 dargestellt.

Aufgrund der Symmetrie des Problems werden die Ergebnisse im Folgendem stets im Bezug auf die linke Kontaktlinie diskutiert. Ferner wird (für  $i \in \{1, 2, 3\}$ ) die Bezeichnung „BRB- $i$  Tropfen“ als Abkürzung für „der Tropfen, der mit BRB- $i$  simuliert wurde“, verwendet.

Da die Kontaktlinie anfangs an der Grenze zwischen einem B- und einem rechts angrenzenden A-Streifen (B-A-Grenze) haftet/pinnt (siehe erste Bildschirmaufnahme von links), verdunstet der Tropfen bis zum Zeitpunkt  $t \approx 18.5$  im CCR-Modus. In diesem Zeitintervall nimmt der Kontaktwinkel stetig ab (siehe zweite Bildschirmaufnahme von links). Bis  $t \approx 15$  zeigen die BRB-1 und BRB-3 Tropfen nahezu identische Kontaktwinkel (blaue und grüne Kurven). Kleine Abweichungen sind zwischen  $t \approx 15$  und  $t \approx 24.5$  zu beobachten. Dahingegen steigt der Kontaktwinkel in der Simulation mit BRB-3 deutlich langsamer ab (schwarze Kurve). Dies deutet darauf hin, dass die Kontaktlinie in diesem Fall stärker an der B-A-Grenze pinnt. Der Radius verhält sich jedoch in diesem Zeitintervall in allen drei Simulationen fast gleich. Den Kontaktwinkelmessungen nach, löst sich der BRB-3 Tropfen am schnellsten von der B-A Grenze ab. Nachdem sich die Kontaktlinie von der der B-A-Grenze abgelöst hat, verdunstet der Tropfen im CCA-Modus (siehe mittlere Bildschirmaufnahme). Hier ist deutlich zu erkennen, dass BRB-1 in diesem Stadium den Kontaktwinkel  $\theta_A$  am besten approximiert. Sobald die Kontaktlinie die A-B-Grenze erreicht, konnte in allen drei Simulationen ein Sprung des Kontaktwinkels, sowie ein schneller Abfall des Radius verzeichnet werden. Der Tropfen eilt schnell über die A-B-Grenzen ohne zu pinnen und passiert den hydrophoben B-Streifen in wenigen Zeitschritten. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Kontaktlinie des BRB-3 Tropfens als erste den B-Streifen erreicht gefolgt vom der des BRB-2 und der des BRB-1 Tropfens. Abbildung 7.6 zeigt die diffuse Kontaktlinie zum Zeitpunkt  $t \approx 25.3$ . Während der BRB-1 Tropfen noch an der A-B Grenze ist, was die Schwankungen an den Messungen erklärt, befinden

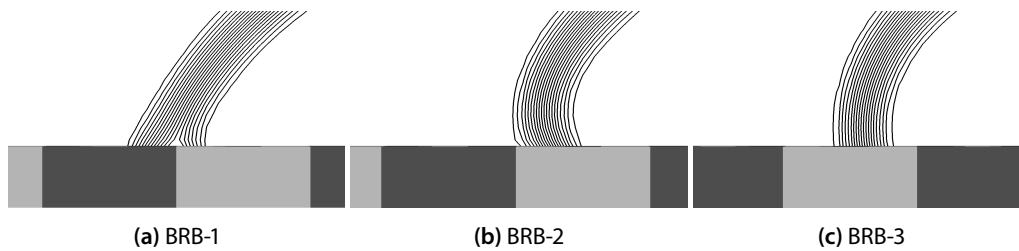


**Abbildung 7.4.:** Verdunstung eines Tropfens auf der  $D_{11}$  chemisch gestreiften Oberfläche. Von oben nach unten: Bildschirmaufnahmen der Simulation während der Verdunstung des Tropfens. Zeitliche Evolution des Kontaktwinkels  $\theta$ . Zeitliche Evolution des normierten Radius. Die drei Kurven korrespondieren zu den, mit den Benetzungsrandbedingungen BRB-1 (grün), BRB-2 (schwarz) und BRB-3 (blau), durchgeführten Phasenfeldsimulationen.



**Abbildung 7.5.:** Simulationsergebnisse von Li et al. [185] zur Verdunstung eines Tropfens auf einem  $D_{11}$  Substrat. Copyright (2016) American Chemical Society.

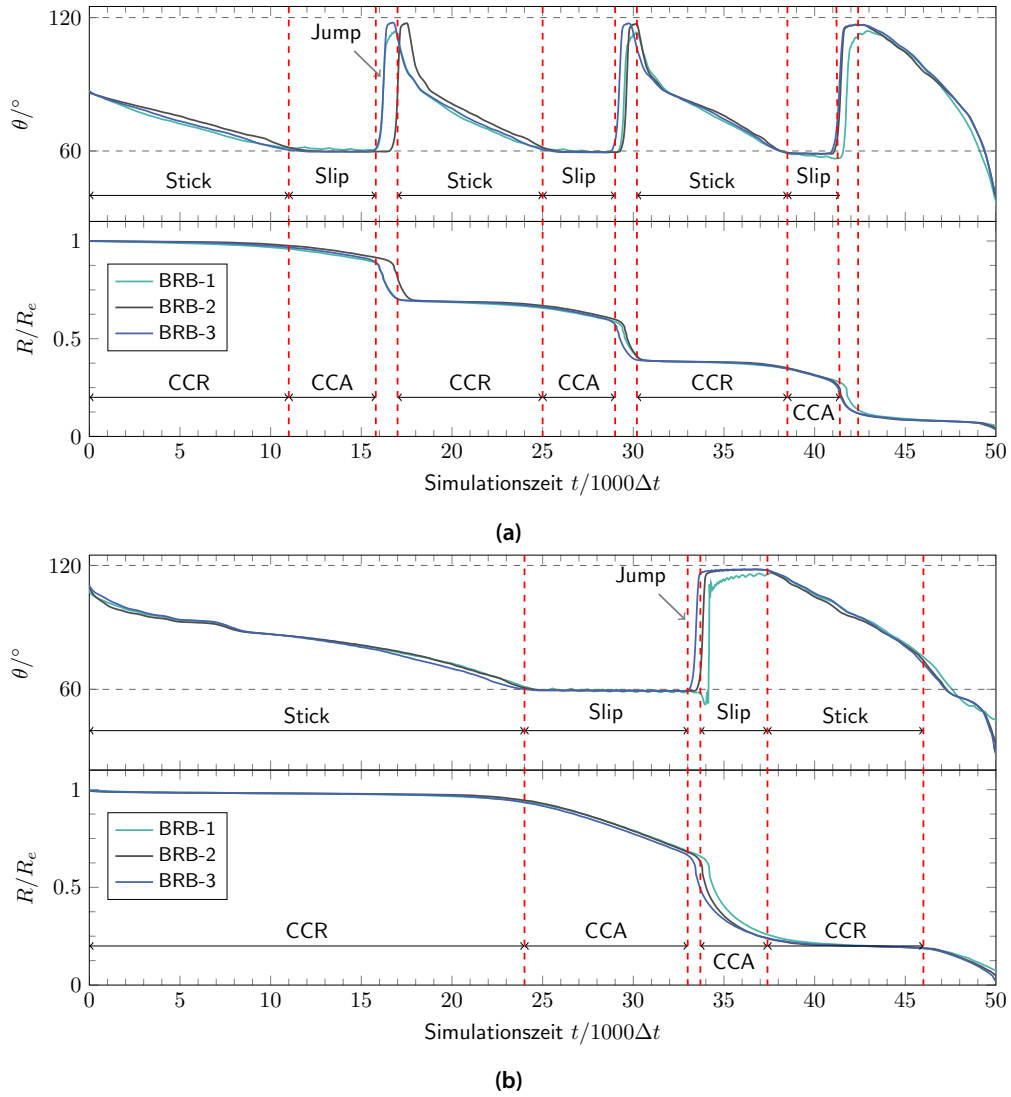
sich der BRB2- und der BRB-3 Tropfen schon auf dem B-Streifen. Ferner kann Abbildung 7.4 entnommen werden, dass die Kontaktlinien der letzten beiden Tropfen während dem Passieren des B-Streifens den Kontaktwinkel  $\theta_B$  erreichen, während die BRB-1 Tropfen höchstens einen Kontaktwinkel von  $118.7$  erreicht. Nachdem der Tropfen den B-Streifen überquert hat, pinnt er wie am Anfang an der B-A-Grenze (siehe zweite Bildschirmaufnahme von rechts). Danach wiederholt sich der Stick-Slip-Jump-Zyklus noch einmal, bis der Tropfen einen weiteren B-Streifen überquert und schlussendlich an einer B-A-Grenze pinnt (siehe erste Bildschirmaufnahme von rechts). In diesem fortgeschrittenen Stadium der Verdunstung reicht das Volumen des Tropfens nicht mehr aus, um über den A-Streifen hinweg zu kommen. So verdunstet er vollständig auf dem mittleren A-Streifen im CCR-Modus.



**Abbildung 76.:** Bildschirmaufnahmen von Ausschnitten aus Phasenfelssimulationen zum Zeitpunkt  $t = 25.3$ . (a) Isolinien des BRB-1 Tropfens, (b) Isolinien des BRB-2 Tropfens und (c) Isolinien des BRB-3 Tropfens.

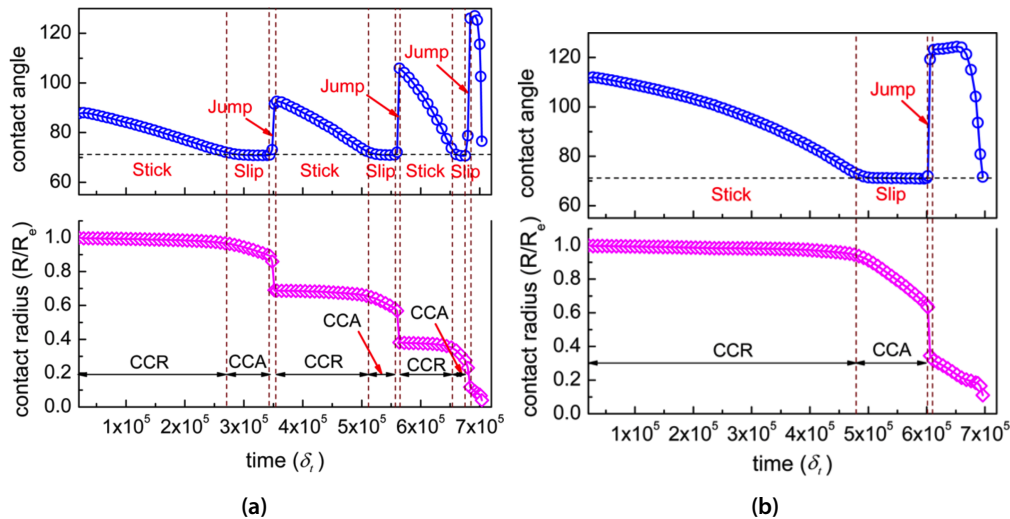
Der Vergleich der in Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 dargestellten Ergebnisse zeigt, dass die Phasenfelssimulationen - mit allen drei Benetzungsrandbedingungen - den zweifachen Stick-Slip-Jump-Zyklus, welcher auch von Li et al. [185] beobachtet wurde, sehr gut reproduzieren. Auffällig ist, dass bei dem ersten Sprung die Phasenfelssimulationen den Winkel  $\theta_B = 120^\circ$  besser annähern als die Lattice-Boltzmann numerischen Berechnungen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass in den Phasenfelssimulationen, während des CCA-Modus, mit allen drei Randbedingungen ein Kontaktwinkel von  $(60 \pm 1.5)^\circ$  angenommen wird. Dahingegen zeigen die Lattice-Boltzmann-Ergebnisse einen Kontaktwinkel von ca.  $67^\circ$ . Das liegt daran, dass sich die temperaturabhängigen Grenzflächenspannungen durch die Erhitzung des Substrats ändern und somit der Kontaktwinkel von  $\theta_A = 60^\circ$  in konsistenter Weise abweicht. Ferner ist zu erkennen, dass die Zeitskalen nicht übereinstimmen. In beiden Abbildungen ist die Zeit im Sinne von Simulationszeitschritten zu verstehen, denn sowohl das Phasenfeld- als auch das Lattice-Boltzmann-Modell beschreiben die Evolution des Prozesses in einer fiktiven Zeit. Eine Skalierung der  $x$ -Achse ist daher überflüssig.

In den Abbildungen 7.7(a) und 7.7(b) sind die Simulationsergebnisse zur Verdunstung des Tropfens auf den Substraten  $D_9$  respektive  $D_{17}$  zu sehen. Die entsprechenden Lattice-Boltzmann-Resultate sind Abbildung 7.8 zu entnehmen. Der Stick-Slip-Jump-Zyklus, welcher auf dem  $D_{11}$  Substrat festgestellt wurde, ist auch auf den  $D_9$  und  $D_{17}$  Oberflächen, sowohl in den Phasenfeld- als auch in den Lattice-Boltzmann-Simulationen zu beobachten. Der einzige Unterschied ist die Anzahl der Zyklen. Auf dem  $D_{17}$  Substrat verdunstet der Tropfen nach einem Stick-Slip-Jump-Zyklus vollständig, während sich auf dem  $D_9$  Substrat drei Zyklen wiederholen, bevor sich der Tropfen in Gas umwandelt. Grund dafür ist die Anzahl der Streifen, welche der Tropfen im Anfangszustand benetzt: Auf  $D_{17}$  benetzt der Tropfen 5 und auf  $D_{11}$  13 Streifen (siehe Abbildung 7.2). Des Weiteren zeigen die Simulationen der beiden Methoden auf dem  $D_9$  Substrat, wie schon auf der  $D_{11}$  Oberfläche verzeichnet, einen Unterschied bezüglich der Kontaktwinkel während der Jump-Phase. Wenn die Kontaktlinie über eine A-B Grenze wandert und einen hydrophoben B-Streifen überquert, wird bei den Phasenfelssimulationen bei jedem Jump ein Kontaktwinkel um die  $(120 \pm 2)^\circ$  gemessen. Dahingegen zeigen die Lattice-Boltzmann-Simulationen andere Ergebnisse. Der Kontaktwinkel steigt von Jump zu Jump mit abnehmendem Tropfenvolumen und erreicht erst im letzten Jump einen Winkel leicht über  $120^\circ$ . Li et al.'s Begründung dafür liegt darin, dass die Abnahme des Tropfenradius um eine Streifenbreite den Kontaktwinkel nicht beeinflusst, solange das Tropfenradius-Streifenbreite-Verhältnis groß genug ist. Diese Begründung erscheint wenig plausibel, denn der Kontaktwinkel ist eine Materialeigenschaft, die weder von Volumen, Tropfenradius, noch von Streifenbreite abhängt. Ferner zeigt sich allen Lattice-Boltzmann-Simulationen, dass sich während der Jump-Phase der Kontaktwinkel sprunghaft ändert, während in den Phasenfelssimulationen ein glatterer Übergang



**Abbildung 7.7:** Zeitliche Evolutions des Kontaktwinkels und des normierten Radius  $R/R_e$  (a) während der Verdunstung des Tropfens auf einem  $D_9$  Substrat und (b) während der Verdunstung des Tropfens auf einem  $D_{17}$  Substrat.





**Abbildung 7.8.:** Simulationsergebnisse von Li et al. [185] zur Verdunstung eines Tropfens (a) auf dem  $D_9$  Substrat und (b) auf dem  $D_{17}$  Substrat. Copyright (2016) American Chemical Society.

zu beobachten ist.

Ferner konnte in allen Simulationen und in allen Stick-Slip-Jump-Zyklen (bis auf dem ersten  $D_9$  Substrat) beobachtet werden, dass BRB-1, im Vergleich zu BRB-2 und BRB-3, leicht verzögerte Ergebnisse liefert. Das liegt daran, dass die letzten beiden Randbedingungen den Kontaktwinkel fest vorschreiben und die BRB-1 den statischen Kontaktwinkel iterativ approximiert, was diese leichte Verzögerung erklärt.

Trotz kleiner Unterschiede zeigen die Ergebnisse beider Simulationsmodelle, dass die Verdunstung auf chemisch gestreiften Oberflächen nach einem Stick-Slip-Jump-Muster verläuft, dessen Frequenz von der initialen Anzahl der benetzten Streifen abhängt.

## 7.4. Vergleich der Ergebnisse mit MD-Simulationen

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich zwischen MD- und Phasenfeldsimulationen, hinsichtlich der Verdunstung von Tropfen auf chemisch gestreiften Oberflächen, hergestellt. Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wurde, dass alle drei Benetzungsrandbedingungen ähnliche Ergebnisse liefern, wird in diesem Kapitel lediglich die BRB-1 verwendet um das Verhalten des Tropfens auf dem Substrat zu beschreiben.

In den MD-Untersuchungen von Zhang et al. [184] wurde die Verdunstung eines Tropfens auf drei chemisch unterschiedlich gestreiften Oberflächen betrachtet. Diese Oberflächen werden im weiteren Verlauf mit  $D_6$ ,  $D_{10}$  und  $D_{20}$  bezeichnet, da die Breite der (A- und B-) Streifen  $6\sigma_s$ ,  $10\sigma_s$  respektive  $20\sigma_s$  ist. Hierbei ist die Einheit  $\sigma_s = 0.44085$  nm. Die statischen Kontaktwinkel auf dem A- respektive B-Streifen sind  $(115 \pm 6.4)^\circ$  respektive  $(67 \pm 4.2)^\circ$ . Zunächst haben die Autoren die Gleichgewichtsform eines Tropfens, welcher aus 10 800 Atomen besteht auf homogenen A- und B-Oberflächen simuliert und die Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_A = 115^\circ$  und  $\theta_B = 66.7^\circ$  erhalten.

Tabelle 7.3.: Simulationsparameter zur Verdunstung eines Tropfens auf  $D_6$ ,  $D_{10}$  und  $D_{20}$  Substrate.

| $\theta_A^\circ$ | $\theta_B^\circ$ | h | $\Delta t$ | $\varepsilon$ | rh% | $T^\circ\text{C}$ |
|------------------|------------------|---|------------|---------------|-----|-------------------|
| 115              | 67               | 1 | 0.2        | 2.7           | 50  | 20                |

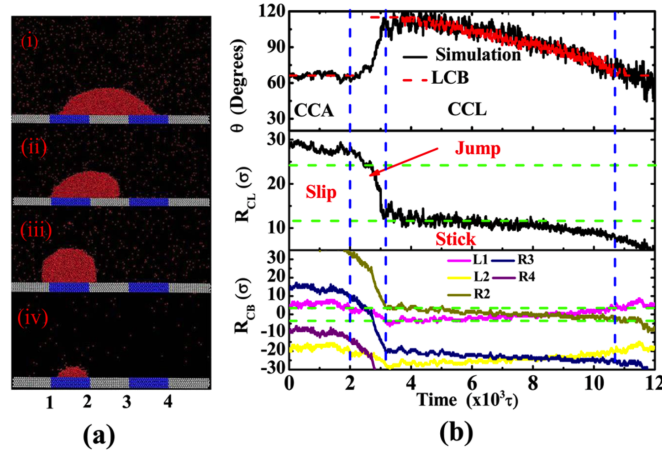
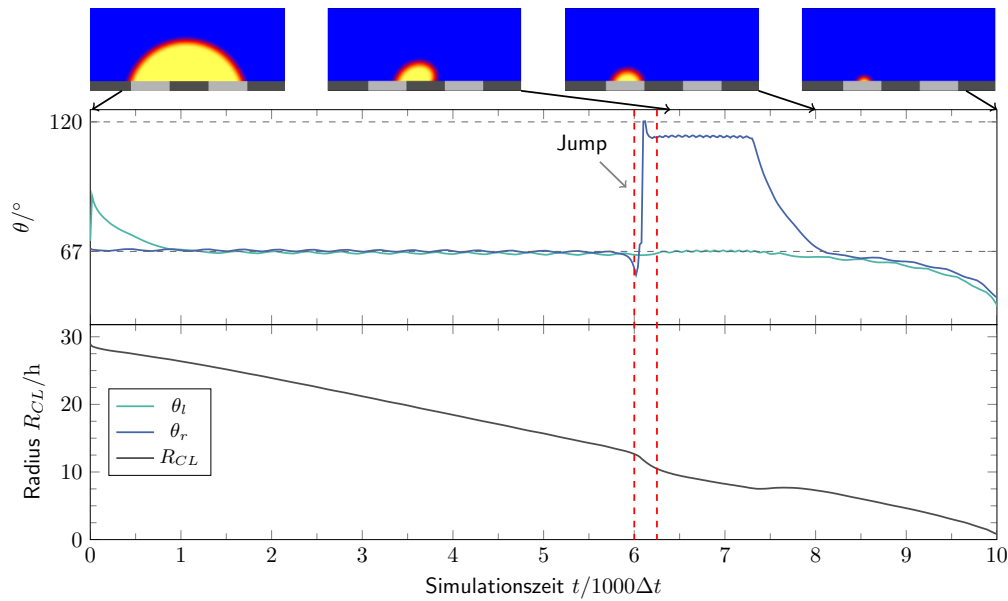


Abbildung 7.9.: Simulationsergebnisse von Zhang et al. [184] zur Verdunstung eines Tropfens auf der  $D_{20}$  Oberfläche. Copyright (2015) American Chemical Society.

In der MD-Arbeit wird die Verdunstung durch das Entfernen eines Atoms alle 400 Zeitschritte eingeleitet. Anders als im letzten Abschnitt wurde der Tropfen mittig auf einen hydrophoben Streifen gesetzt.

Die Simulationssetups von Zhang et al. [184] auf den  $D_6$ ,  $D_{10}$  und  $D_{20}$  Oberflächen wurden in dieser Arbeit auf einem äquidistanten ( $100 \times 45$ ) Rechengitter mit den Simulationsparametern aus Tabelle 7.3 numerisch berechnet. Bevor die Ergebnisse der Phasenfeld Simulationen vorgestellt werden, werden die Ergebnisse von [184] hinsichtlich der initialen Position des Tropfens sowie das Verhalten der linken Kontaktlinie diskutiert. Die Autoren geben an, dass der Tropfen am Anfang der Simulation symmetrisch bezüglich eines hydrophoben Streifens gesetzt ist. Jedoch zeigen die (ii) Bildschirmaufnahmen in Abbildung 7.9 (a), sowie die magenta ( $L_1$ -Kurve) in Abbildung 7.9 (b), dass sich die linke Kontaktlinie weg von der Tropfenmitte bewegt, um an der A-B-Grenze zu haften. Solch ein Verhalten der Kontaktlinie konnte nicht durch Phasenfeldsimulationen dargestellt werden, wenn der Tropfen initial symmetrisch gesetzt wurde. Wird der Tropfen asymmetrisch gesetzt, so folgen die Ergebnisse die in Abbildung 7.10 dargestellt sind Wegen der initialen Asymmetrie des Tropfens sind die an der linken und an der rechten Kontaktlinie gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_l$  und  $\theta_r$  in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Darüber hinaus zeigt Abbildung 7.10 die Evolution des Tropfenradius als Funktion der Simulationszeit. Bis zum Zeitpunkt  $t = 6$  ist ein Slip Regime zu beobachten. Beide Kontaktlinien bewegen sich auf den hydrophilen B-Streifen in Richtung Tropfenmitte. Die Verdunstung findet im CCA-Modus statt. Da der Tropfen asymmetrisch auf dem Substrat gesetzt wurde, pinnt die linke Kontaktlinie etwas länger an der A-B-Grenze. Dies ist deutlich auf der ersten Bildschirmaufnahme von links sowie an der grünen Kurve zu sehen. Auch wenn sich die linke Kontaktlinie nach kurzer Zeit ablöst und sich sowie die rechte in Richtung Tropfenmitte bewegt, so hat letztere einen kleinen Vorsprung. Zum Zeitpunkt  $t = 6$  erreicht sie als erste den mittleren hydrophoben A-Streifen, was deutlich am Sprung der blauen Kurve erkennbar ist.

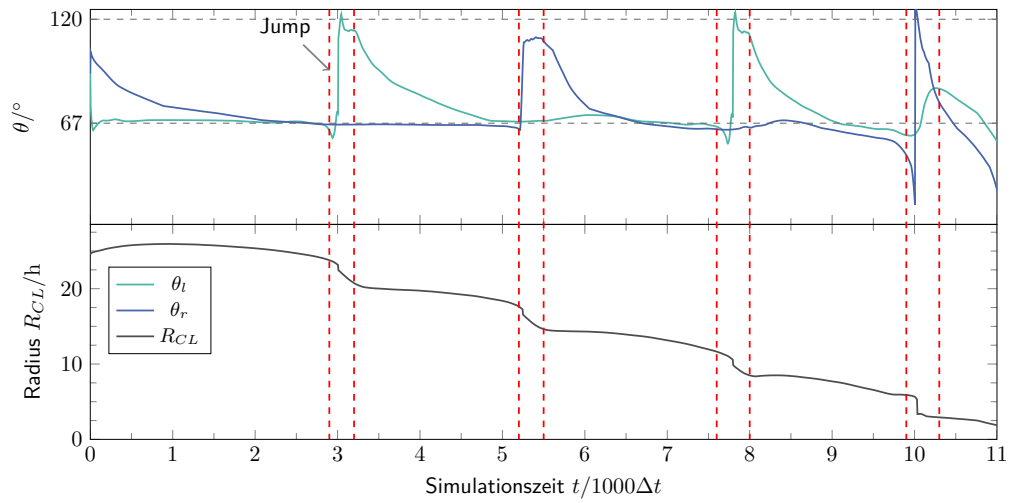


**Abbildung 7.10.:** Verdunstung eines Tropfens auf der  $D_{20}$  chemisch gestreiften Oberfläche. Zu sehen ist die zeitliche Evolution des Kontaktwinkels  $\theta$  und die des Tropfenradius  $R_{CL}$ .

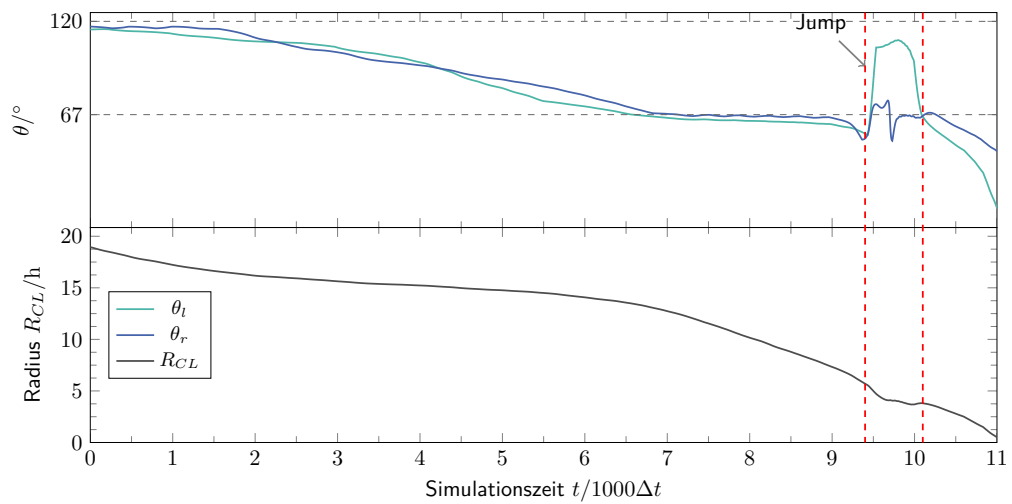
Die linke Kontaktlinie bleibt weiterhin auf dem hydrophilen Streifen und zeigt einen Kontaktwinkel von  $67^\circ$  auf. Wie auf der zweiten Bildschirmaufnahme von links zu erkennen, wandert die rechte Kontaktlinie über den mittleren hydrophoben A-Streifen in Richtung des hydrophilen B-Streifens, was zur Folge hat, dass die linke Kontaktlinie sich zurück in Richtung ihrer initialen Position an der B-A-Grenze bewegt (siehe zweite Bildschirmaufnahme von rechts). Somit liegt der Tropfen auf dem hydrophilen B-Streifen und verdunstet vollständig (siehe erste Bildschirmaufnahme von rechts).

Auch auf den  $D_{10}$  und  $D_6$  Oberflächen wurden die Tropfen initial asymmetrisch gesetzt. Der  $D_6$  benetzt im Initialzustand zwei Streifen mehr als in den MD-Simulationen. Die Ergebnisse der dazugehörigen Phasenfeldsimulationen sind in Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 dargestellt. Aufgrund der asymmetrischen Anfangsbedingung springen die linke und die rechte Kontaktlinie, während der Verdunstung des  $D_6$  Tropfens, alternierend über B-A-Grenzen. Verglichen mit den MD-Ergebnissen in Abbildung 7.13 (b) ist wie erwartet, aufgrund der höheren Anzahl an benetzter Streifen ein Stick-Slip-Jump-Zyklus mehr zu verzeichnen. Für den  $D_{10}$  Tropfen, welcher initial nahe zu symmetrisch lag, konnte zwar ebenso ein Stick-Slip-Jump Zyklus wie in den MD-Simulationen beobachten werden. Auffällig ist, dass der Kontaktwinkel während des Sprungs, deutlich niedriger ist als in anderen Simulationen. Grund dafür ist dass das Volumen des Tropfens sehr klein war als der Sprung stattgefunden hat.

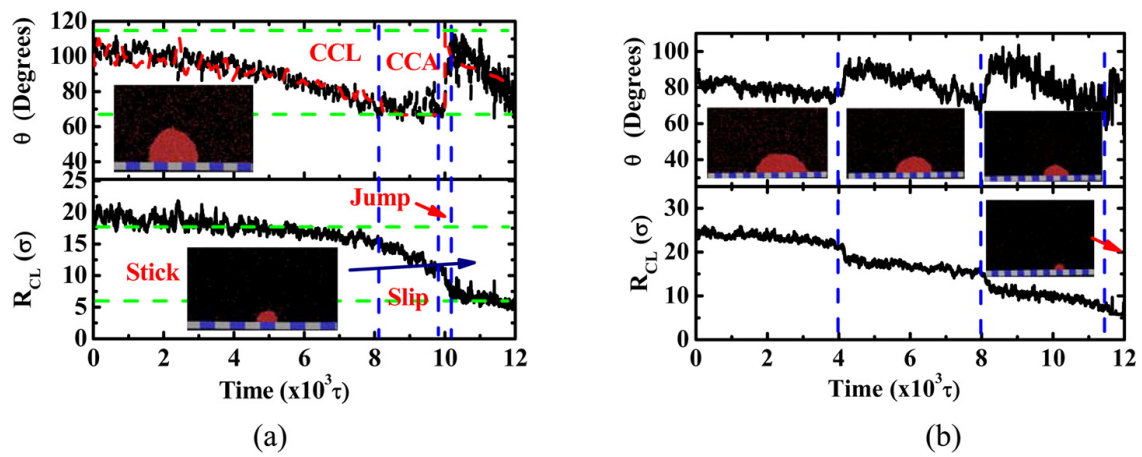
Durch diesen Vergleich wurde gezeigt, dass das in diesem Kapitel vorgestellte Phasenfeldmodell mit der BRB-1 in der Lage ist MD-Ergebnisse zu reproduzieren, jedoch kann das Modell Effekte, die durch Fluktuationen in den MD-Simulationen verursacht werden, nicht wiedergeben. Daher musste asymmetrische Anfangsbedingungen gewählt werden, um einen qualitativen Vergleich ziehen zu können.



**Abbildung 7.11.:** Verdunstung eines Tropfens auf der  $D_6$  chemisch gestreiften Oberfläche. Zu sehen ist die zeitliche Evolution des Kontaktwinkels  $\theta$  sowie die des Tropfenradius  $R_{CL}$ .



**Abbildung 7.12.:** Verdunstung eines Tropfens auf der  $D_{10}$  chemisch gestreiften Oberfläche. Zu sehen ist die zeitliche Evolution des Kontaktwinkels  $\theta$  und die des Tropfenradius  $R_{CL}$ .



**Abbildung 7.13.:** Simulationsergebnisse von Zhang et al. [184] zur Verdunstung eines Tropfens auf dem (a)  $D_6$  Substrat und (b)  $D_{10}$  Substrat. Copyright (2015) American Chemical Society.



# 8

## Zusammenfassung und Diskussion

Die Bedeutung von Benetzungsprozessen zeigt sich in vielen täglichen sowie natürlichen Phänomenen. Ferner ist die Benetzung von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen für viele Anwendungsbereiche, auf die folgend hingewiesen wird, von hoher Relevanz. Mit stetig zunehmenden Anforderungen an Oberflächen mit vordefinierten Benetzungseigenschaften, sowie steigender Komplexität der Anwendungen, ist es von zentraler Bedeutung, das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Oberflächen zu verstehen.

In dieser Arbeit wurde erstmals zu einem bestehenden Multi-Phasenfeldmodell eine energiebasierte Benetzungsrandbedingung, welche das Verhalten von nicht mischbaren Flüssigkeiten auf einer festen Oberfläche beschreibt, vorgestellt. Zunächst wurde das Benetzungsverhalten von fiktiven Modellsystemen, bestehend aus bis zu vier nicht mischbaren Tropfen auf idealen Oberflächen untersucht und mit den wenigen vorhandenen theoretischen Ergebnissen verglichen. Erst durch bestätigende experimentelle Untersuchungen gelang es das Simulationsmodell zu validieren. Es wurde gezeigt, dass die entwickelte Benetzungsrandbedingung in der Lage ist, die Kontaktwinkelabhängigkeiten, welche in Mehrtropfensystemen entstehen, in einer physikalisch konsistenten Weise widerzuspiegeln. Damit wurde zum ersten Mal die dreidimensionale Gleichgewichtsform eines aus Wasser und Öl zusammengesetzten Tropfens auf einer idealen Oberfläche numerisch bestimmt und qualitativ mit der dazu korrespondierenden, experimentellen Gleichgewichtsmorphologie verglichen. Spätere Arbeiten anderer Autoren [155–157] stützen zusätzlich die in Kapitel 5 erzielten Ergebnisse.

Darüber hinaus wurde die ursprünglich für mehrphasige Systeme entwickelte Benetzungsrandbedingung auf zweiphasige Systeme reduziert und ihre physikalische Konsistenz durch einen Vergleich mit theoretischen Ergebnissen, sowie mit zwei anderen, in der Literatur etablierten, Benetzungsrandbedingungen unter Beweis gestellt. Hierfür wurden Gleichgewichtsformen einzelner Tropfen auf idealen Oberflächen mit allen drei Randbedingungen simuliert. Die Auswertung der Ergebnisse hat gezeigt, dass für Gleichgewichtskontaktwinkel zwischen  $60^\circ$  und  $120^\circ$ , alle drei Randbedingungen nahezu deckungsgleich mit der analytischen Lösung sind. Außerhalb dieses Intervalls weichen die Ergebnisse, der in dieser Arbeit entwickelten Randbedingung, sowohl für zwei- als auch dreidimensionale Tropfen maximal bis zu  $3^\circ$  von der analytischen Lösung ab. Dahingegen

weisen die mit den anderen beiden Randbedingungen durchgeführten Simulationen besonders für große und kleine Kontaktwinkel signifikant höhere Abweichungen auf. Ferner zeigt das Fitten der zweidimensionalen Simulationsergebnisse an die analytische Lösung (Kreisbogen), dass die in dieser Arbeit entwickelte Benetzungsrandbedingung sowohl für hydrophile als auch hydrophobe Benetzungssysteme die besseren Ergebnisse liefert.

Hiermit wurde das große Anwendungspotential des Modells im Hinblick auf die Simulation komplexer Benetzungssysteme gezeigt. Jedoch wurde in der vorliegenden Arbeit nur das statische Verhalten von zusammengesetzten Tropfen untersucht. Der nächste vorstellbare Schritt wäre, das Modell an die Navier-Stokes Gleichungen zu koppeln und dynamische Prozesse zu untersuchen. Brandaktuelle, praxisrelevante Themen, die sich damit numerisch untersuchen ließen, wären z.B.: die Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Tropfen auf flüssigkeitsimprägnierten Oberflächen (liquid slippery surfaces) [214], die Entwicklung von flüssigen Linsen [215] sowie die Manipulation von Tropfen in mikrofluidischen Systemen [216, 217].

Basierend auf den Ergebnissen der Kapitel 4 und 5 wurde in Kapitel 6 das Benetzungsverhalten sowohl einzelner als auch zusammengesetzter Tropfen auf zylindrischen Fasern analysiert. In einem ersten Schritt konnte gezeigt werden, dass die Phasenfeldsimulationen der Gleichgewichtsmorphologien einzelner Tropfen auf dünnen Fasern mit den Ergebnissen von Chou et al. [159] hervorragend übereinstimmen. Inspiriert durch experimentelle Untersuchungen des Verhaltens von zusammengesetzten Tropfen auf Fasern, wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Nicolas Vandewalle (Universität Lüttich, Belgien) Gleichgewichtsmorphologien sowie das Ablöseverhalten von Wasser-Öl- und Seifenwasser-Öl-Tropfen auf dünnen Fasern untersucht. Die Experimente ließen vermuten, dass die Kontaktlinien in beiden Systemen unterschiedliche Eigenschaften haben, welche insbesondere das Ablöseverhalten der zusammengesetzten Tropfen entscheidend beeinflussen. Jedoch war es experimentell nicht möglich, dies zu beweisen. Diese Hypothese konnte erst mit Hilfe der Phasenfeldsimulationen bestätigt werden. Während das erste Benetzungssystem zwei distinkte Kontaktlinien (Wasser-Öl-Faser) und (Luft-Öl-Faser) aufweist, bildet sich im zweiten System eine Quadrupellinie an der sich Seifenwasser, Öl und Luft auf der Faser treffen. Die Existenz dieser Linie auf Fasern wurde zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. Im Experiment wirkt der Öltropfen, der einen Wasser- oder Seifenwassertropfen auf einer Faser umhüllt, wegen seinem Brechungsindex als Linse, so dass auf Fotografien die inneren Tropfen viel größer wirken, als sie in Wirklichkeit sind. Dies hat zur Folge, dass bei solchen Aufnahmen die Kontaktlinien auf der Faser nicht voneinander zu unterscheiden sind. Bei der Visualisierung der Phasenfeldsimulationen wurde der Brechungsindex von Öl nicht berücksichtigt und damit gezeigt, dass beide Systeme, wie experimentell vermutet, unterschiedliche Kontaktlinieneigenschaften besitzen. Ferner wurden die Simulationsergebnisse mit dem tatsächlichen Brechungsindex von Öl dargestellt und gezeigt, dass sie nahezu deckungsgleich mit den experimentellen Fotografien sind.

Durch diese entstandene Synergie zwischen realem und virtuellem Experiment wurde die Leistungsfähigkeit des Modells ein weiteres Mal bestätigt. Für zukünftige Arbeiten empfiehlt es sich das Modell weiter zu entwickeln, um z.B. das dynamische Verhalten von Tropfen auf gekreuzten Fasern zu untersuchen. Dies hat enormes Anwendungspotential in faserbasierten Bio-Sensoren [168] sowie Mikroreaktoren [169]. Darüber hinaus bietet das Softwarepaket PACE3D, in dem das in dieser Arbeit entwickelte Modell implementiert ist, die ideale Infrastruktur, um ein nachhaltiges Thema mit bedeutender Relevanz für die Wassergewinnung in nebligen und ariden Regionen zu untersuchen: Nukleation und Kondensation von Tropfen auf bioinspirierten Fasern [161–163].



Die Verdunstung von Tropfen auf chemisch gestreiften Oberflächen wurde in Kapitel 7 behandelt. Hierfür wurde das bisherige Modell durch einen konzentrationsabhängigen Energiebeitrag erweitert, um die Phasenumwandlung zu beschreiben. Somit konnte die Verdunstung von Tropfen, angetrieben durch vordefinierte Konzentrationsgradienten, simuliert werden.

Zur Validierung des Modells wurden Simulationssetups aus der Arbeit von [185] nachgerechnet. Li et al. haben auf dem Substratrand die Benetzungsrandbedingung BRB-2, welche in der vorliegenden Arbeit im Abschnitt 4.2.3 eingeführt wurde, verwendet. Zusätzlich zu dieser Benetzungsrandbedingung wurden die im Abschnitt 7.3 vorgestellten Ergebnisse mit zwei weiteren Benetzungsrandbedingungen (BRB-1 und BRB-3) numerisch berechnet. Damit konnte gezeigt werden, dass alle drei Randbedingungen den Verdunstungsvorgang nach dem gleichen Stick-Slip-Jump-Muster abbilden, welcher auch in Abschnitt 4.2.3 beobachtet wurde.

Anschließend wurden die Systeme, die von Zhang et al. [184] mittels MD-Simulationen untersucht wurden, mit dem Phasenfeldmodell durchleuchtet. Nachdem alle Benetzungsrandbedingungen im vorherigen Vergleich selbiges Verhalten reflektiert haben, wurde beim Vergleich mit den MD-Ergebnissen lediglich die BRB-1 eingesetzt. Hiermit gelang es zu zeigen, dass die Phasenfeldergebnisse mit leicht veränderten Anfangsbedingungen eine ähnliche Evolution des Tropfens während des Verdunstungsprozesses beschreiben, wie jene, die in MD-Berechnungen nachgewiesen wurde.

Die Besonderheit dieses Modells ist zum einen seine Simplität und zum anderen seine Effizienz. Trotz der vielen vereinfachenden Annahmen, liefert das Modell in kürzester Rechenzeit plausible Ergebnisse. Während die MD-Simulationen laut den Autoren der Referenz [184] parallel auf 16 CPUs einige Tage und die Lattice-Boltzmann Berechnungen [185] einige Stunden benötigen, liefern die Phasenfeldsimulationen, welche auf einem herkömmlichen Rechner mit einer CPU durchgeführt wurden, vergleichbare Ergebnisse in wenigen Minuten. Ein Nachteil des Modells ist, dass es lediglich eine Evolution in einer fiktiven Zeit und keine Dynamik in physikalischer Zeit beschreibt. So können keine quantitativen Aussagen über die Lebensdauer des Tropfens getroffen werden. Jedoch, wie in der Arbeit [183] gezeigt wurde, kann dies durch die Kalibrierung der Simulationszeit mit einem experimentell ermittelbaren Relaxationsparameter  $\tau$  behoben werden.

In zukünftigen Arbeiten könnte das Modell so erweitert werden, dass die Diffusion sowie die Temperatur- und Konzentrationsgradienten entlang der Flüssig-Gas-Grenzfläche berücksichtigt werden können. Relevante Anwendungsbereiche hierfür sind z.B. Druckverfahren [190, 191] sowie DNA stretching und mapping [187, 188].

Ferner bietet sich an, die hier vorgestellten Benetzungsrandbedingungen an die bereits in PACE3D implementierte Cahn-Hilliard Gleichung anzupassen. So können Benetzungsprobleme in Zukunft - je nach Fragestellung - entweder mit dem Cahn-Hilliard oder mit dem volumenerhaltenden Allen-Cahn Modell untersucht werden.



**Teil I.**  
**Anhang**



# A

## Anhang A

Basierend auf den Arbeiten [170, 171] werden im Folgenden, zwei analytische Herleitungen der Gleichgewichtsform eines rotationssymmetrischen Tropfens auf einer zylindrischen Faser vorgestellt.

### A.1. Herleitung nach dem Prinzip der Energieminimierung

Unter Vernachlässigung der Gewichtskraft bildet die Gleichgewichtsform eines hinreichend kleinen Tropfens auf einer zylindrischen, homogenen Faser eine Rotationsfläche bzgl. der  $x$ -Achse (siehe Abbildung A.1). Die freie Energie des Systems lässt sich somit als

$$J = 4\pi \int_0^{L/2} (\gamma_{\ell s} - \gamma_{vs})r_0 + \gamma y(x) \sqrt{1 + (y'(x))^2} dx \quad (\text{A.1})$$

schreiben. Dabei ist  $y(x)$  der Radius des Tropfens an der Stelle  $x$  auf der Tropfenoberfläche. Die

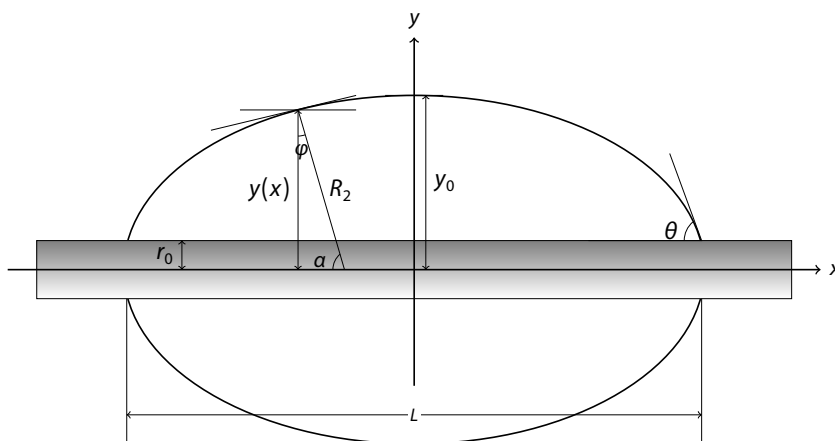


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung eines Tropfens auf einer zylindrischen Faser mit Radius  $r_0$ .

Grenzflächenspannungen Flüssig-Fest, Fest-Gas und Flüssig-Gas werden mit  $\gamma_{\ell s}, \gamma_{vs}$  respektive  $\gamma$  bezeichnet. An den Positionen  $x = 0$  und  $x = L/2$  gelten die Randbedingungen

$$y'(0) = 0, \quad (\text{A.2})$$

$$y(L/2) = r_0. \quad (\text{A.3})$$

Um den Radius am Höchstpunkt  $y(0)$  des Tropfens und die benetzte Länge  $L$  auf der Faser zu bestimmen, wird die Volumenerhaltung des Tropfens genutzt. Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften, lässt sich das Volumen eines Tropfens um eine Faser mit Radius  $r_0$ , wie folgt formulieren

$$V_0 = 2\pi \int_0^{L/2} ((y(x))^2 - r_0^2) dx. \quad (\text{A.4})$$

Wenn ein Tropfen mit konstantem Volumen  $V_0$  im Gleichgewicht auf einer Faser mit Radius  $r_0$  liegt, nimmt das Funktional (A.1), unter den Bedingungen (A.2)–(A.4), einen Extremwert an. Dies wird im Folgenden, mit Hilfe eines Lagrange-Multiplikators  $\mu$ , als Variationsproblem formuliert. Die freie Energie erhält nun die Form

$$\begin{aligned} \Pi &= J - \mu V_0 \\ &= 4\pi \int_0^{L/2} F(y(x), y'(x), \mu) dx \end{aligned}$$

mit

$$F(y(x), y'(x), \mu) = (\gamma_{\ell s} - \gamma_{vs})r_0 + \gamma y(x) \sqrt{1 + y'(x)^2} - \mu \frac{y(x)^2 - r_0^2}{2}. \quad (\text{A.5})$$

An den beiden Enden des Tropfens, auf der  $x$ - und  $y$ -Achse, gelten die Randbedingungen (A.3). Um den Extremwert des freien Energiefunktionals (A.1) zu bestimmen, muss die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0, \quad (\text{A.6})$$

mit den Transversalitätsbedingungen auf der  $x$ - und  $y$ -Achse

$$\frac{\partial F}{\partial y'} \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$F - \frac{\partial F}{\partial y'} y' \Big|_{x=L/2} = 0 \quad (\text{A.8})$$

gelöst werden. Das Einsetzen von (A.5) in (A.7) ergibt

$$\frac{y(0)y'(0)}{\sqrt{1 + (y'(0))^2}} = 0.$$

Dies reflektiert die Randbedingung (A.2) an der Stelle  $x = 0$  wieder. Des Weiteren führt die Substitution von (A.5) in (A.8) zu

$$(\gamma_{\ell s} - \gamma_{vs})r_0 - \mu \frac{y(L/2)^2 - r_0^2}{2} + \frac{\gamma y(L/2)}{\sqrt{1 + (y'(L/2))^2}} = 0. \quad (\text{A.9})$$

Mit (A.3) und der Definition des Kontaktwinkels  $\theta$  an der Stelle  $x = L/2$

$$y'(L/2) = -\tan \theta,$$

folgt aus (A.9) die Beziehung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{vs} - \gamma_{\ell s}}{\gamma} \quad (\text{A.10})$$

für den Kontaktwinkel des Tropfens auf der Faser. Gleichung (A.10) ist die Youngsche Gleichung, welche den Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer flachen, glatten und homogenen Oberfläche beschreibt. Daraus wird also ersichtlich, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Faser eine Materialkonstante ist und nicht vom Radius oder von der Geometrie der Faser abhängt.

Mit dem Einsetzen von (A.5) in die Euler-Lagrange Gleichung (A.6) folgt

$$\frac{d}{dx} \frac{y(x)y'(x)}{\sqrt{1+(y'(x))^2}} - \sqrt{1+(y'(x))^2} + \frac{\mu}{\gamma} y(x) = 0. \quad (\text{A.11})$$

Anders geschrieben als

$$\gamma \left( \frac{1}{y(x)\sqrt{1+(y'(x))^2}} - \frac{y''(x)}{\sqrt[3]{(1+(y'(x))^2)^2}} \right) = \mu. \quad (\text{A.12})$$

Wie bereits erwähnt, stellt ein Tropfen auf einer Faser, unter Vernachlässigung der Gravitationskraft, eine Rotationsfläche bzgl. der  $x$ -Achse dar. Da die Hauptkrümmungsradien der Tropfenoberflächen an einem Punkt  $(x, y(x))$

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{y(x)\sqrt{1+(y'(x))^2}} \\ \frac{1}{R_2} &= -\frac{y''(x)}{\sqrt[3]{(1+(y'(x))^2)^2}} \end{aligned}$$

entsprechen, ist (A.12) äquivalent zu

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \mu, \quad (\text{A.13})$$

mit konstantem Lagrange-Multiplikator  $\mu$ . Gleichung (A.13) entspricht die bekannte Laplace Gleichung mit

$$\mu = \Delta p = p_\ell - p_v. \quad (\text{A.14})$$

Dabei sind  $p_\ell$  und  $p_v$  die Drücke innerhalb respektive außerhalb des Tropfens.

Um die Form des Tropfens analytisch zu bestimmen, genügt es die Differentialgleichung (A.11) zu lösen [170]. Mit den Randbedingungen (A.2) und (A.3) ist es einfach zu zeigen, dass die erste Integration von (A.11)

$$\frac{1}{\sqrt{1+(y'(x))^2}} = Ay(x) + \frac{B}{y(x)}$$

liefert. Dabei gilt

$$A = \frac{m}{2\gamma} = \frac{y_0 - r_0 \cos \theta}{y_0^2 - r_0^2} \quad (\text{A.15})$$

$$B = \frac{y_0 r_0 (y_0 \cos \theta - r_0)}{y_0^2 - r_0^2}. \quad (\text{A.16})$$

Die Druckdifferenz kann aus (A.14) und (A.15) als

$$\Delta p = p_\ell - p_v = \frac{2\gamma(y_0 - r_0 \cos \theta)}{y_0^2 - r_0^2}$$

berechnet werden. Die Tropfenform folgt aus der Integration von (A.16)

$$x = \int_y^{y_0} \frac{Ay + \frac{B}{y}}{\sqrt{1 - \left(Ay + \frac{B}{y}\right)^2}} dy. \quad (\text{A.17})$$

Die Substitution von (A.15) und (A.16) in (A.17) liefert

$$x = \int_y^{y_0} \frac{y^2 + \lambda r_0 y_0}{\sqrt{(y_0^2 - y^2)(y^2 - \lambda^2 r_0^2)}} dy \quad (\text{A.18})$$

mit  $\lambda = (y_0 \cos \theta - r_0)/(y_0 - r_0 \cos \theta)$ . Durch die Transformation

$$y^2 = y_0^2(1 - k^2 \sin^2 \varphi) \quad (\text{A.19})$$

mit  $k^2 = 1 - \lambda^2(r_0/y_0)^2$ , lässt sich das Integral (A.18) wie folgt schreiben

$$x = \lambda r_0 F(k, \varphi) + y_0 E(k, \varphi). \quad (\text{A.20})$$

Die Funktionen  $F(k, \varphi)$  und  $E(k, \varphi)$  sind elliptische Integrale erster respektive zweiter Art

$$F(k, \varphi) = \int_0^\varphi (1 - k^2 \sin^2 \phi)^{-1/2} d\phi, \quad E(k, \varphi) = \int_0^\varphi (1 - k^2 \sin^2 \phi)^{1/2} d\phi. \quad (\text{A.21})$$

Die vom Tropfen benetzte Länge  $L$  auf der Faser, kann durch (A.18) mit  $y = r_0$  erhalten werden, so dass

$$L = 2(\lambda r_0 F(k, \varphi_0) + y_0 E(k, \varphi_0)) \quad (\text{A.22})$$

gilt. Hier ist  $\varphi_0$  ein dimensionsloser Parameter, welcher durch (A.19) mit  $y = r_0$  festgelegt ist. Das Volumen eines Tropfens auf einer Faser mit Radius  $r_0$  kann daher wie folgt dargestellt werden

$$\begin{aligned} V_0 &= 2\pi \int_{r_0}^{y_0} \frac{y^2(y^2 + \lambda r_0 z_0)}{((y_0^2 - y^2)(y^2 - \lambda^2 r_0^2))^{1/2}} dy - \pi r_0^2 L \\ &= \frac{2\pi y_0}{3} \left( (2\lambda^2 r_0^2 + 3\lambda r_0 y_0 + 2y_0^2) E(k, \varphi_0) - \lambda^2 r_0^2 F(k, \varphi_0) + r_0^2 (r_0/y_0) \sqrt{(y_0^2 - x_0^2)(1 - \lambda^2)} \right) \\ &\quad - \pi r_0^2 L. \end{aligned}$$

Bei gegebenem Volumen  $V_0$  eines Tropfens auf einer zylindrischen Faser mit Radius  $r_0$ , kann also der Kontaktwinkel  $\theta$  bestimmt werden, sobald die benetzte Länge  $L$  und der höchste Punkt  $(0, y(0))$  aus experimentellen Messungen bekannt sind. Für die Berechnung von  $\theta$  wird die Inverse von (A.22) numerisch bestimmt [218]. Anschließend kann das Gleichgewichtsprofil des Tropfens analytisch mit Hilfe von (A.20) bestimmt werden.



## A.2. Geometrische Herleitung

Im Gleichgewicht ist die Druckdifferenz  $\Delta p$ , nach Laplace, entlang der Tropfenoberfläche konstant. Das heißt

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \text{const}, \quad (\text{A.23})$$

wobei  $R_1$  und  $R_2$  die Hauptkrümmungsradien an einem Punkt auf der Oberfläche sind und  $\gamma$  die Oberflächenspannung zwischen der flüssigen und der Gasphase ist. Unter der Annahme, dass  $\gamma$  konstant ist, kann (A.23) in äquivalenter Form als

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = K_1 \quad (\text{A.24})$$

mit konstantem  $K_1$  geschrieben werden. Wie in Abbildung A.1 dargestellt, ist  $r_0$  der Radius der Faser,  $y_0$  der maximale Radius des Tropfens in der orthogonalen Ebene zu der Faser,  $L$  die benetzte Länge auf der Faser und  $\theta$  der Kontaktwinkel. Ebenso gilt nach Abbildung A.1

$$\begin{aligned} R_1 d\phi &= \frac{dy}{\cos \phi} \\ R_2 &= \frac{y}{\sin \phi}. \end{aligned}$$

Somit kann (A.24) in

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} (y \sin \phi) = K_1 \quad (\text{A.25})$$

umgeschrieben werden. Die Integration von (A.25) nach  $x$  liefert

$$y \sin \phi = \frac{1}{2} K_1 y^2 + K_2, \quad (\text{A.26})$$

wobei  $K_2$  eine Integrationskonstante ist. Aus den Randbedingungen

$$\begin{cases} y = r_0 & \text{für } \phi = \pi/2 - \theta, \\ y = y_0 & \text{für } \phi = \pi/2 \end{cases}$$

und (A.26) können die Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  leicht als

$$\begin{aligned} K_1 &= 2 \frac{y_0 - r_0 \cos \theta}{y_0^2 - r_0^2}, \\ K_2 &= \frac{y_0 \cos \theta - r_0}{y_0^2 - r_0^2} y_0 r_0 \end{aligned}$$

bestimmt werden. Gleichung (A.26) erhält also die Form

$$y \sin \phi = \left( \frac{y_0 - r_0 \cos \theta}{y_0^2 - r_0^2} \right) y^2 + \left( \frac{y_0 \cos \theta - r_0}{y_0^2 - r_0^2} \right) y_0 r_0. \quad (\text{A.27})$$

Ferner gilt

$$\frac{dx}{dy} = -\tan \phi = \frac{\sin \phi}{\sqrt{1 - \sin^2 \phi}}. \quad (\text{A.28})$$

Aus (A.27) kann  $\sin \phi$  als Funktion von  $y$  bestimmt und in (A.28) substituiert werden. Dies liefert nach einigen trivialen Rechenschritten

$$-\frac{dx}{dy} = \frac{(y_0 - r_0 \cos \theta)y^2 + (y_0 \cos \theta - r_0)r_0 y_0}{\sqrt{(y_0 - r_0 \cos \theta)^2(y_0^2 - y^2)y^2 - (y_0 \cos \theta - r_0)^2(y_0^2 - y^2)r_0^2}}. \quad (\text{A.29})$$

Mit  $\lambda = (y_0 \cos \theta - r_0)/(y_0 - r_0 \cos \theta)$  lässt sich (A.29) weiter zu

$$-\frac{dx}{dy} = \frac{y^2 + \lambda r_0 y_0}{\sqrt{(y_0^2 - y^2)(y^2 - \lambda^2 r_0^2)}}. \quad (\text{A.30})$$

vereinfachen. Durch die Transformation

$$y = y_0^2(1 - k^2 \sin^2 \varphi),$$

wobei  $k^2 = (y_0^2 - \lambda^2 r_0^2)/y_0^2$ , lässt sich die Gleichgewichtsform eines Tropfens auf einer Faser, durch die Integration von (A.30), gemäß

$$x = \lambda r_0 F(k, \varphi) + y_0 E(k, \varphi)$$

schreiben. Dabei sind  $F(k, \varphi)$  und  $E(k, \varphi)$ , wie in (A.21) beschrieben, elliptische Integrale erster- respektive zweiter Art.

# Literatur

- [1] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] E. Y. Bormashenko. *Wetting of real surfaces*. Bd. 19. Walter de Gruyter, 2013.
- [3] T. Young. *An essay on the cohesion of fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 95 (1805), 65.
- [4] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita und Y. Ueda. *The lowest surface free energy based on- CF<sub>3</sub> alignment*. Langmuir 15 (13) (1999), 4321.
- [5] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides und R. G. Nuzzo. *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*. Journal of the American Chemical Society 111 (1) (1989), 321.
- [6] H. Yasuda. *Macromolecular Reviews Part DJ*. Polym. Sci 16 (1981), 199.
- [7] A. Dilks und E. Kay. *Plasma polymerization of ethylene and the series of fluoroethylenes: plasma effluent mass spectrometry and ESCA studies*. Macromolecules 14 (3) (1981), 855.
- [8] E. Davidson und G. Lei. *Preparation of polymer films for contact angle measurement*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters 9 (8) (1971), 569.
- [9] A. Marmur. *Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention*. Biofouling 22 (02) (2006), 107.
- [10] G. Wolansky und A. Marmur. *The actual contact angle on a heterogeneous rough surface in three dimensions*. Langmuir 14 (18) (1998), 5292.
- [11] P. S. Swain und R. Lipowsky. *Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws*. Langmuir 14 (23) (1998), 6772.
- [12] L. Boruvka und A. Neumann. *Generalization of the classical theory of capillarity*. The Journal of Chemical Physics 66 (12) (1977), 5464.
- [13] R. N. Wenzel. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial & Engineering Chemistry 28 (8) (1936), 988.
- [14] A. Cassie und S. Baxter. *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society 40 (1944), 546.
- [15] L. Gao und T. J. McCarthy. *How Wenzel and Cassie were wrong*. Langmuir 23 (7) (2007), 3762.
- [16] M. V. Panchagnula und S. Vedantam. *Comment on how Wenzel and Cassie were wrong by Gao and McCarthy*. Langmuir 23 (26) (2007), 13242.
- [17] G. McHale. *Cassie and Wenzel: were they really so wrong?* Langmuir 23 (15) (2007), 8200.
- [18] T. J. McCarthy et al. *Reply to "Comment on How Wenzel and Cassie Were Wrong by Gao and McCarthy"*. Langmuir 26 (23) (2007), 13243.

- [19] A. Marmur und E. Bittoun. *When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations*. Langmuir 25 (3) (2009), 1277.
- [20] L. Gao und T. J. McCarthy. *An attempt to correct the faulty intuition perpetuated by the Wenzel and Cassie "laws"*. Langmuir 25 (13) (2009), 7249.
- [21] D. Quéré. *Rough ideas on wetting*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 313 (1) (2002), 32.
- [22] E. Bormashenko. *Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 345 (1) (2009), 163.
- [23] E. Bormashenko. *Why does the Cassie–Baxter equation apply?* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 324 (1) (2008), 47.
- [24] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman und E. Bormashenko. *Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennae, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition*. Journal of colloid and interface science 311 (1) (2007), 212.
- [25] C. Eck, H. Garcke und P. Knabner. „Probleme mit freiem Rand“. In: *Mathematische Modellierung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, 431. ISBN: 978-3-642-18424-6.
- [26] M. A. Peletier. *Energies, gradient flows, and large deviations: a modelling point of view*. (2012).
- [27] J. Van der Waals. *Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter voraussetzung stetiger Dichteänderung*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 13 (1) (1894), 657.
- [28] J. Rowlinson. *Translation of JD van der Waals' "The thermodynamik theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density"*. Journal of Statistical Physics 20 (2) (1979), 197.
- [29] L. Landau und E. Lifshitz. *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*. Phys. Z. Sowjetunion 8 (153) (1935), 101.
- [30] N. Provatas und K. Elder. *Phase-field methods in materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [31] V. L. Ginzburg und L. D. Landau. *On the theory of superconductivity*. Zh. eksp. teor. Fiz 20 (1064-1082) (1950), 35.
- [32] J. W. Cahn und J. E. Hilliard. *Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy*. The Journal of chemical physics 28 (2) (1958), 258.
- [33] J. Cahn und J. Hilliard. *On the nature of the interface between a solid metal and its melt*. Acta Metallurgica 6 (12) (1958), 772.
- [34] S. M. Allen und J. W. Cahn. *A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening*. Acta Metallurgica 27 (6) (1979), 1085.
- [35] S. M. Allen und J. W. Cahn. *Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions*. Acta Metallurgica 20 (3) (1972), 423.
- [36] S. M. Allen und J. W. Cahn. *A correction to the ground state of fcc binary ordered alloys with first and second neighbor pairwise interactions*. Scripta Metallurgica 7 (12) (1973), 1261.

- [37] P. C. Hohenberg und B. I. Halperin. *Theory of dynamic critical phenomena*. Reviews of Modern Physics 49 (3) (1977), 435.
- [38] J. B. Collins und H. Levine. *Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth*. Physical Review B 31 (9) (1985), 6119.
- [39] J. Langer und R. Sekerka. *Theory of departure from local equilibrium at the interface of a two-phase diffusion couple*. Acta Metallurgica 23 (10) (1975), 1225.
- [40] G. Caginalp und P. Fife. *Phase-field methods for interfacial boundaries*. Physical Review B 33 (11) (1986), 7792.
- [41] O. Penrose und P. C. Fife. *Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetic of phase transitions*. Physica D: Nonlinear Phenomena 43 (1) (1990), 44.
- [42] L.-Q. Chen. *Phase-field models for microstructure evolution*. Annual review of materials research 32 (1) (2002), 113.
- [43] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann und A. Karma. *Phase-field simulation of solidification*. Annual review of materials research 32 (1) (2002), 163.
- [44] M. Ode, S. G. Kim und T. Suzuki. *Recent advances in the phase-field model for solidification*. ISIJ international 41 (10) (2001), 1076.
- [45] I. Steinbach. *Phase-field models in materials science*. Modelling and simulation in materials science and engineering 17 (7) (2009), 073001.
- [46] I. Singer-Loginova und H. Singer. *The phase field technique for modeling multiphase materials*. Reports on progress in physics 71 (10) (2008), 106501.
- [47] N. Moelans, B. Blanpain und P. Wollants. *An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution*. Calphad 32 (2) (2008), 268.
- [48] H. Emmerich. *Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics*. Advances in Physics 57 (1) (2008), 1.
- [49] B. Nestler und A. Choudhury. *Phase-field modeling of multi-component systems*. Current opinion in solid state and Materials Science 15 (3) (2011), 93.
- [50] M. Mamivand, M. A. Zaeem und H. El Kadiri. *A review on phase field modeling of martensitic phase transformation*. Computational Materials Science 77 (2013), 304.
- [51] H. Johannes, K. Michael, S. Philipp und N. Britta. *Applications of the Phase-Field Method for the Solidification of Microstructures in Multi-Component Systems*. Journal of the Indian Institute of Science 96 (3) (2016), 235.
- [52] E. Lima, J. Oden und R. Almeida. *A hybrid ten-species phase-field model of tumor growth*. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences 24 (13) (2014), 2569.
- [53] H. Garcke, K. F. Lam, E. Sitka und V. Styles. *A Cahn–Hilliard–Darcy model for tumour growth with chemotaxis and active transport*. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences 26 (06) (2016), 1095.
- [54] Q. Du, C. Liu und X. Wang. *A phase field approach in the numerical study of the elastic bending energy for vesicle membranes*. Journal of Computational Physics 198 (2) (2004), 450.
- [55] T. Biben, K. Kassner und C. Misbah. *Phase-field approach to three-dimensional vesicle dynamics*. Physical Review E 72 (4) (2005), 041921.

- [56] J. S. Lowengrub, A. Rätz und A. Voigt. *Phase-field modeling of the dynamics of multicomponent vesicles: Spinodal decomposition, coarsening, budding, and fission*. Physical Review E 79 (3) (2009), 031926.
- [57] M. Huttin und M. Kamlah. *Phase-field modeling of stress generation in electrode particles of lithium ion batteries*. Applied Physics Letters 101 (13) (2012), 133902.
- [58] J. Deng, G. J. Wagner und R. P. Muller. *Phase field modeling of solid electrolyte interface formation in lithium ion batteries*. Journal of the Electrochemical Society 160 (3) (2013), A487.
- [59] P. Zuo und Y.-P. Zhao. *A phase field model coupling lithium diffusion and stress evolution with crack propagation and application in lithium ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics 17 (1) (2015), 287.
- [60] C. Miehe, H. Dal, L.-M. Schänzel und A. Raina. *A phase-field model for chemo-mechanical induced fracture in lithium-ion battery electrode particles*. International Journal for Numerical Methods in Engineering 106 (9) (2016), 683.
- [61] D. M. Anderson, G. B. McFadden und A. A. Wheeler. *Diffuse-interface methods in fluid mechanics*. Annual review of fluid mechanics 30 (1) (1998), 139.
- [62] M. Berghoff. *Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode*. Bd. 49. KIT Scientific Publishing, 2015.
- [63] H. Garcke, B. Nestler, B. Stinner und F. Wendler. *Allen–Cahn systems with volume constraints*. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences 18 (08) (2008), 1347.
- [64] M. Wörner. *Numerical modeling of multiphase flows in microfluidics and micro process engineering: a review of methods and applications*. Microfluidics and nanofluidics 12 (6) (2012), 841.
- [65] R. Croce. *Numerische Simulation der Interaktion von inkompressiblen Zweiphasenströmungen mit Starrkörpern in drei Raumdimensionen*. Diss. University of Bonn, 2010.
- [66] J. E. Taylor und J. W. Cahn. *Linking anisotropic sharp and diffuse surface motion laws via gradient flows*. Journal of Statistical Physics 77 (1) (1994), 183.
- [67] W. C. Carter, J. E. Taylor, J. W. Cahn und G. NIST. *Variational methods for microstructural evolution*. JOM 49 (1997), 30.
- [68] C. Cowan. *The Cahn-Hilliard equation as a gradient flow*. Diss. Department of Mathematics-Simon Fraser University, 2005.
- [69] H. Garcke. *Curvature driven interface evolution*. Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung 115 (2) (2013), 63.
- [70] S. Maier-Paape. *The Cahn-Hilliard Equation*. Vorlesungsskript (1996).
- [71] H. Alt. *Lineare Funktionalanalysis, eine anwendungsorientierte Einführung*. 4., überarbeitete und erweiterte Aufl. 2002.
- [72] L. Blank, M. Butz und H. Garcke. *Solving the Cahn-Hilliard variational inequality with a semi-smooth Newton method*. ESAIM: Control, Optimisation and Calculus of Variations 17 (4) (2011), 931.
- [73] A. Novick-Cohen und R. L. Pego. *Stable patterns in a viscous diffusion equation*. Transactions of the American Mathematical Society 324 (1) (1991), 331.

- [74] T. Ilmanen et al. *Convergence of the Allen-Cahn equation to Brakke's motion by mean curvature*. J. Differential Geom 38 (2) (1993), 417.
- [75] L. C. Evans, H. M. Soner und P. E. Souganidis. *Phase transitions and generalized motion by mean curvature*. Communications on Pure and Applied Mathematics 45 (9) (1992), 1097.
- [76] P. De Mottoni und M. Schatzman. *Geometrical evolution of developed interfaces*. Transactions of the American Mathematical Society 347 (5) (1995), 1533.
- [77] L. Bronsard und R. V. Kohn. *Motion by mean curvature as the singular limit of Ginzburg-Landau dynamics*. Journal of differential equations 90 (2) (1991), 211.
- [78] X. Chen. *Generation and propagation of interfaces for reaction-diffusion equations*. Journal of Differential equations 96 (1) (1992), 116.
- [79] J. Rubinstein, P. Sternberg und J. B. Keller. *Fast reaction, slow diffusion, and curve shortening*. SIAM Journal on Applied Mathematics 49 (1) (1989), 116.
- [80] N. Sato. *A simple proof of convergence of the Allen-Cahn equation to Brakke's motion by mean curvature*. Indiana University Mathematics Journal (2008), 1743.
- [81] C. Mantegazza. *Lecture notes on mean curvature flow*. Bd. 290. Springer Science & Business Media, 2011.
- [82] K. Ecker. *Regularity theory for mean curvature flow*. Bd. 57. Springer Science & Business Media, 2012.
- [83] K. A. Brakke. *The Motion of a Surface by Its Mean Curvature*. (MN-20). Princeton University Press, 2015.
- [84] L. Bronsard und B. Stoth. *Volume-preserving mean curvature flow as a limit of a nonlocal Ginzburg-Landau equation*. SIAM Journal on Mathematical Analysis 28 (4) (1997), 769.
- [85] X. Chen, D. Hilhorst und E. Logak. *Mass conserving Allen-Cahn equation and volume preserving mean curvature flow*. Interfaces and Free Boundaries 12 (4) (2010), 527.
- [86] N. D. Alikakos, P. W. Bates und X. Chen. *Convergence of the Cahn-Hilliard equation to the Hele-Shaw model*. Archive for rational mechanics and analysis 128 (2) (1994), 165.
- [87] P. C. Fife. *Models for phase separation and their mathematics*. Electron. J. Differential Equations 48 (2000) (2000), 1.
- [88] P. Penzler. *Cahn-Hilliard-type Equations: Robust Discretization and Efficient Implementation*. Diss. University of Bonn, 2009.
- [89] J. W. Cahn, C. M. Elliott und A. Novick-Cohen. *The Cahn-Hilliard equation with a concentration dependent mobility: motion by minus the Laplacian of the mean curvature*. European journal of applied mathematics 7 (3) (1996), 287.
- [90] R. Tavakoli. *Computationally efficient approach for the minimization of volume constrained vector-valued Ginzburg-Landau energy functional*. Journal of Computational Physics 295 (2015), 355.
- [91] B. Nestler, F. Wendler, M. Selzer, B. Stinner und H. Garcke. *Phase-field model for multiphase systems with preserved volume fractions*. Physical Review E 78 (1) (2008), 011604.
- [92] P.-G. De Gennes. *Wetting: statics and dynamics*. Reviews of modern physics 57 (3) (1985), 827.

- [93] R. Cox. *The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow.* Journal of Fluid Mechanics 168 (1986), 169.
- [94] M.-Y. Zhou und P. Sheng. *Dynamics of immiscible-fluid displacement in a capillary tube.* Physical Review Letters 64 (8) (1990), 882.
- [95] L. Leger und J. Joanny. *Liquid spreading.* Reports on Progress in Physics 55 (4) (1992), 431.
- [96] T. Blake. *Dynamic contact angles and wetting kinetics.* Wettability 49 (1993), 251.
- [97] J. Indekeu. *Line tension at wetting.* International Journal of Modern Physics B 8 (03) (1994), 309.
- [98] T. Getta und S. Dietrich. *Line tension between fluid phases and a substrate.* Physical Review E 57 (1) (1998), 655.
- [99] C. Domb. *Phase transitions and critical phenomena.* Bd. 19. Academic press, 2000.
- [100] D. Bonn und D. Ross. *Wetting transitions.* Reports on Progress in Physics 64 (9) (2001), 1085.
- [101] Y. Pomeau. *Contact line moving on a solid.* The European Physical Journal-Special Topics 197 (1) (2011), 15.
- [102] C. Huh und L. Scriven. *Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line.* Journal of Colloid and Interface Science 35 (1) (1971), 85.
- [103] S. H. Davis et al. *On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface.* Journal of Fluid Mechanics 65 (1) (1974), 71.
- [104] J. Koplik, J. R. Banavar und J. F. Willemsen. *Molecular dynamics of Poiseuille flow and moving contact lines.* Physical review letters 60 (13) (1988), 1282.
- [105] P. A. Thompson und M. O. Robbins. *Simulations of contact-line motion: slip and the dynamic contact angle.* Physical Review Letters 63 (7) (1989), 766.
- [106] P. A. Thompson, W. Brinckerhoff und M. O. Robbins. *Microscopic studies of static and dynamic contact angles.* Journal of Adhesion Science and Technology 7 (6) (1993), 535.
- [107] P. A. Thompson und S. M. Troian. *A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces.* Nature 389 (6649) (1997), 360.
- [108] N. G. Hadjiconstantinou. *Combining atomistic and continuum simulations of contact-line motion.* Physical Review E 59 (2) (1999), 2475.
- [109] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier und E. Rolley. *Wetting and spreading.* Reviews of modern physics 81 (2) (2009), 739.
- [110] E. Toose, B. J. Geurts und J. G. Kuerten. *A boundary integral method for two-dimensional (non)-Newtonian drops in slow viscous flow.* Journal of non-newtonian fluid mechanics 60 (2-3) (1995), 129.
- [111] R. E. Khayat. *Three-dimensional boundary element analysis of drop deformation in confined flow for Newtonian and viscoelastic systems.* International journal for numerical methods in fluids 34 (3) (2000), 241.
- [112] V. Cristini, J. Bławdziewicz und M. Loewenberg. *Drop breakup in three-dimensional viscous flows.* Physics of Fluids 10 (8) (1998), 1781.



- [113] H. H. Hu, N. A. Patankar und M. Zhu. *Direct numerical simulations of fluid–solid systems using the arbitrary Lagrangian–Eulerian technique*. Journal of Computational Physics 169 (2) (2001), 427.
- [114] R. Hooper, M. Toose, C. W. Macosko und J. J. Derby. *A comparison of boundary element and finite element methods for modeling axisymmetric polymeric drop deformation*. International journal for numerical methods in fluids 37 (7) (2001), 837.
- [115] R. W. Hooper, V. F. de Almeida, C. W. Macosko und J. J. Derby. *Transient polymeric drop extension and retraction in uniaxial extensional flows*. Journal of non-newtonian fluid mechanics 98 (2) (2001), 141.
- [116] J. J. Feng, C. Liu, J. Shen und P. Yue. „An energetic variational formulation with phase field methods for interfacial dynamics of complex fluids: advantages and challenges“. In: *Modeling of soft matter*. Springer, 2005, 1.
- [117] S. Quan, J. Lou und D. P. Schmidt. *Modeling merging and breakup in the moving mesh interface tracking method for multiphase flow simulations*. Journal of Computational Physics 228 (7) (2009), 2660.
- [118] C. W. Hirt und B. D. Nichols. *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries*. Journal of computational physics 39 (1) (1981), 201.
- [119] S. Osher und J. A. Sethian. *Fronts propagating with curvature-dependent speed: algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations*. Journal of computational physics 79 (1) (1988), 12.
- [120] P. Seppelcher. *Moving contact lines in the Cahn-Hilliard theory*. International journal of engineering science 34 (9) (1996), 977.
- [121] D. Jacqmin. *Calculation of two-phase Navier–Stokes flows using phase-field modeling*. Journal of Computational Physics 155 (1) (1999), 96.
- [122] Y. Sun und C. Beckermann. *Diffuse interface modeling of two-phase flows based on averaging: mass and momentum equations*. Physica D: Nonlinear Phenomena 198 (3) (2004), 281.
- [123] J. Kim. *Phase-field models for multi-component fluid flows*. Communications in Computational Physics 12 (3) (2012), 613.
- [124] H.-Y. Chen, D. Jasnow und J. Viñals. *Interface and contact line motion in a two phase fluid under shear flow*. Physical Review Letters 85 (8) (2000), 1686.
- [125] J. H. Snoeijer und B. Andreotti. *Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions*. Annual review of fluid mechanics 45 (2013), 269.
- [126] T. Qian, X.-P. Wang und P. Sheng. *Molecular scale contact line hydrodynamics of immiscible flows*. Physical Review E 68 (1) (2003), 016306.
- [127] T. Qian, X.-P. Wang und P. Sheng. *Power-law slip profile of the moving contact line in two-phase immiscible flows*. Physical review letters 93 (9) (2004), 094501.
- [128] J. W. Cahn. *Critical point wetting*. The Journal of Chemical Physics 66 (8) (1977), 3667.
- [129] A. Briant. *Lattice Boltzmann simulations of contact line motion in a liquid-gas system*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 360 (1792) (2002), 485.
- [130] A. Briant, A. Wagner und J. Yeomans. *Lattice Boltzmann simulations of contact line motion. I. Liquid-gas systems*. Physical Review E 69 (3) (2004), 031602.

- [131] A. Briant und J. Yeomans. *Lattice Boltzmann simulations of contact line motion. II. Binary fluids*. Physical Review E 69 (3) (2004), 031603.
- [132] L. Liu und T. Lee. *Wall free energy based polynomial boundary conditions for non-ideal gas lattice Boltzmann equation*. International Journal of Modern Physics C 20 (11) (2009), 1749.
- [133] D. Jacqmin. *Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface*. Journal of Fluid Mechanics 402 (2000), 57.
- [134] W. Villanueva und G. Amberg. *Some generic capillary-driven flows*. International Journal of Multiphase Flow 32 (9) (2006), 1072.
- [135] V. Khatavkar, P. Anderson und H. Meijer. *Capillary spreading of a droplet in the partially wetting regime using a diffuse-interface model*. Journal of Fluid Mechanics 572 (2007), 367.
- [136] J. Huang, C. Shu, J. Feng und Y. Chew. *A phase-field-based hybrid lattice-Boltzmann finite-volume method and its application to simulate droplet motion under electrowetting control*. Journal of Adhesion Science and Technology 26 (12-17) (2012), 1825.
- [137] P. Yue, C. Zhou und J. J. Feng. *Sharp-interface limit of the Cahn–Hilliard model for moving contact lines*. Journal of Fluid Mechanics 645 (2010), 279.
- [138] A. Carlson, M. Do-Quang und G. Amberg. *Droplet dynamics in a bifurcating channel*. International Journal of Multiphase Flow 36 (5) (2010), 397.
- [139] H. Ding und P. D. Spelt. *Wetting condition in diffuse interface simulations of contact line motion*. Physical Review E 75 (4) (2007), 046708.
- [140] H. G. Lee und J. Kim. *Accurate contact angle boundary conditions for the Cahn–Hilliard equations*. Computers & Fluids 44 (1) (2011), 178.
- [141] J.-J. Huang, H. Huang und X. Wang. *Wetting boundary conditions in numerical simulation of binary fluids by using phase-field method: some comparative studies and new development*. International Journal for Numerical Methods in Fluids 77 (3) (2015), 123.
- [142] H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth. *A multiphase field concept: numerical simulations of moving phase boundaries and multiple junctions*. SIAM Journal on Applied Mathematics 60 (1) (1999), 295.
- [143] B. Nestler, H. Garcke und B. Stinner. *Multicomponent alloy solidification: phase-field modeling and simulations*. Physical Review E 71 (4) (2005), 041609.
- [144] J. Hötzer, O. Tschukin, M. B. Said, M. Berghoff, M. Jainta, G. Barthelemy, N. Smorchkov, D. Schneider, M. Selzer und B. Nestler. *Calibration of a multi-phase field model with quantitative angle measurement*. Journal of materials science 51 (4) (2016), 1788.
- [145] B. Stinner. *Derivation and analysis of a phase field model for alloy solidification*. Diss. Universität Regensburg, 2006.
- [146] A. N. Choudhury. *Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys*. Diss. Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2013, 2013.
- [147] A. Carlson. *Capillarity and dynamic wetting*. Diss. KTH Royal Institute of Technology, 2012.
- [148] X. Xu und X. Wang. *Derivation of the Wenzel and Cassie equations from a phase field model for two phase flow on rough surface*. SIAM Journal on Applied Mathematics 70 (8) (2010), 2929.

- [149] L. Modica. *The gradient theory of phase transitions and the minimal interface criterion*. Archive for Rational Mechanics and Analysis 98 (2) (1987), 123.
- [150] A. Turco, F. Alouges und A. DeSimone. *Wetting on rough surfaces and contact angle hysteresis: numerical experiments based on a phase field model*. ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis 43 (6) (2009), 1027.
- [151] P. Gao und J. J. Feng. *Spreading and breakup of a compound drop on a partially wetting substrate*. Journal of Fluid Mechanics 682 (2011), 415.
- [152] G. Gonthier. *Formal proof—the four-color theorem*. Notices of the AMS 55 (11) (2008), 1382.
- [153] L. Mahadevan, M. Adda-Bedia und Y. Pomeau. *Four-phase merging in sessile compound drops*. Journal of Fluid Mechanics 451 (2002), 411.
- [154] M. Ben Said, M. Selzer, B. Nestler, D. Braun, C. Greiner und H. Garcke. *A phase-field approach for wetting phenomena of multiphase droplets on solid surfaces*. Langmuir 30 (14) (2014), 4033.
- [155] Y. Shi und X.-P. Wang. *Modeling and simulation of dynamics of three-component flows on solid surface*. Japan journal of industrial and applied mathematics 31 (3) (2014), 611.
- [156] C.-Y. Zhang, H. Ding, P. Gao und Y.-L. Wu. *Diffuse interface simulation of ternary fluids in contact with solid*. Journal of Computational Physics 309 (2016), 37.
- [157] E. Bretin und S. Masnou. *A new phase field model for inhomogeneous minimal partitions, and applications to droplets dynamics*. Interfaces and Free Boundaries 19 (2) (2017), 141.
- [158] Cahn, E. Holm und D. Srolovitz. *Modeling microstructural evolution in two-dimensional two-phase microstructures*. In: *Materials Science Forum*. Bd. 94. Trans Tech Publ. 1992, 141.
- [159] T.-H. Chou, S.-J. Hong, Y.-E. Liang, H.-K. Tsao und Y.-J. Sheng. *Equilibrium phase diagram of drop-on-fiber: Coexistent states and gravity effect*. Langmuir 27 (7) (2011), 3685.
- [160] N. Adam. *Detergent action and its relation to wetting and emulsification*. Coloration Technology 53 (4) (1937), 121.
- [161] Y. Zheng, H. Bai, Z. Huang, X. Tian, F.-Q. Nie, Y. Zhao, J. Zhai und L. Jiang. *Directional water collection on wetted spider silk*. Nature 463 (7281) (2010), 640.
- [162] X. Tian, Y. Chen, Y. Zheng, H. Bai und L. Jiang. *Controlling water capture of bioinspired fibers with hump structures*. Advanced Materials 23 (46) (2011), 5486.
- [163] H. Bai, J. Ju, R. Sun, Y. Chen, Y. Zheng und L. Jiang. *Controlled fabrication and water collection ability of bioinspired artificial spider silks*. Advanced Materials 23 (32) (2011), 3708.
- [164] J. Fan, X. Cheng, X. Wen und W. Sun. *An improved model of heat and moisture transfer with phase change and mobile condensates in fibrous insulation and comparison with experimental results*. International Journal of Heat and Mass Transfer 47 (10) (2004), 2343.
- [165] L. Jenkins und A. Donald. *Contact angle measurements on fibers in the environmental scanning electron microscope*. Langmuir 15 (22) (1999), 7829.
- [166] T. Gilet, D. Terwagne und N. Vandewalle. *Droplets sliding on fibres*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics 31 (3) (2010), 253.
- [167] T. Gilet, D. Terwagne und N. Vandewalle. *Digital microfluidics on a wire*. Applied Physics Letters 95 (1) (2009), 014106.

- [168] M. Lismont, N. Vandewalle, B. Joris und L. Dreesen. *Fiber based optofluidic biosensors*. Applied Physics Letters 105 (13) (2014), 133701.
- [169] F. Weyer, M. Lismont, L. Dreesen und N. Vandewalle. *Compound droplet manipulations on fiber arrays*. Soft matter 11 (36) (2015), 7086.
- [170] B. Carroll. *The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems*. Journal of colloid and interface science 57 (3) (1976), 488.
- [171] X.-F. Wu und Y. A. Dzenis. *Droplet on a fiber: geometrical shape and contact angle*. Acta mechanica 185 (3-4) (2006), 215.
- [172] G. McHale und M. Newton. *Global geometry and the equilibrium shapes of liquid drops on fibers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (1) (2002), 79.
- [173] K. A. Brakke. *The surface evolver*. Experimental mathematics 1 (2) (1992), 141.
- [174] R. De Ruiter, J. de Ruiter, H. B. Eral, C. Semprebon, M. Brinkmann und F. Mugele. *Buoyant droplets on functional fibers*. Langmuir 28 (37) (2012), 13300.
- [175] X.-F. Wu, M. Yu, Z. Zhou, A. Bedarkar und Y. Zhao. *Droplets engulfing on a filament*. Applied Surface Science 294 (2014), 49.
- [176] H. B. Eral, J. de Ruiter, R. de Ruiter, J. M. Oh, C. Semprebon, M. Brinkmann und F. Mugele. *Drops on functional fibers: from barrels to clamshells and back*. Soft Matter 7 (11) (2011), 5138.
- [177] R. Dufour, A. Dibao-Dina, M. Harnois, X. Tao, C. Dufour, R. Boukherroub, V. Senez und V. Thomy. *Electrowetting on functional fibers*. Soft Matter 9 (2) (2013), 492.
- [178] M. Mutschler. *Phasenfeld-Simulationen von Flüssigkeiten auf gekreuzten Fasern*. Bachelor Thesis. Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2016.
- [179] F. Weyer, M. Ben Said, J. Hötzer, M. Berghoff, L. Dreesen, B. Nestler und N. Vandewalle. *Compound droplets on fibers*. Langmuir 31 (28) (2015), 7799.
- [180] F. Brochard, D. Quéré und P. de Gennes. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Pour une analyse détaillée, voir Belin, Paris (2002).
- [181] É. Lorenceau, C. Clanet und D. Quéré. *Capturing drops with a thin fiber*. Journal of colloid and interface science 279 (1) (2004), 192.
- [182] É. Lorenceau und D. Quéré. *Drops on a conical wire*. Journal of Fluid Mechanics 510 (2004), 29.
- [183] K. Schweigler, M. B. Said, S. Seifritz, M. Selzer und B. Nestler. *Experimental and numerical investigation of drop evaporation depending on the shape of the liquid/gas interface*. International Journal of Heat and Mass Transfer 105 (2017), 655.
- [184] J. Zhang, F. Müller-Plathe und F. Leroy. *Pinning of the contact line during evaporation on heterogeneous surfaces: slowdown or temporary immobilization? insights from a nanoscale study*. Langmuir 31 (27) (2015), 7544.
- [185] Q. Li, P. Zhou und H. Yan. *Pinning–depinning mechanism of the contact line during evaporation on chemically patterned surfaces: a lattice Boltzmann study*. Langmuir 32 (37) (2016), 9389.

- [186] T. P. Bigioni, L. Xiao-Min, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten und H. M. Jaeger. *Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers*. Nature materials 5 (4) (2006), 265.
- [187] C.-C. Hsieh, L. Li und R. G. Larson. *Modeling hydrodynamic interaction in Brownian dynamics: simulations of extensional flows of dilute solutions of DNA and polystyrene*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 113 (2) (2003), 147.
- [188] A. Wu, L. Yu, Z. Li, H. Yang und E. Wang. *Atomic force microscope investigation of large-circle DNA molecules*. Analytical biochemistry 325 (2) (2004), 293.
- [189] V. Dugas, J. Broutin und E. Souteyrand. *Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing*. Langmuir 21 (20) (2005), 9130.
- [190] J. Park und J. Moon. *Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing*. Langmuir 22 (8) (2006), 3506.
- [191] E. L. Talbot, L. Yang, A. Berson und C. D. Bain. *Control of the particle distribution in inkjet printing through an evaporation-driven sol-gel transition*. ACS applied materials & interfaces 6 (12) (2014), 9572.
- [192] D. Xia, L. M. Johnson und G. P. López. *Anisotropic Wetting Surfaces with One-Dimensional and Directional Structures: Fabrication Approaches, Wetting Properties and Potential Applications*. Advanced Materials 24 (10) (2012), 1287.
- [193] A.-M. Cazabat und G. Guéna. *Evaporation of macroscopic sessile droplets*. Soft Matter 6 (12) (2010), 2591.
- [194] H. Y. Erbil. *Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review*. Advances in colloid and interface science 170 (1) (2012), 67.
- [195] J. R. Moffat, K. Sefiane und M. E. Shanahan. *Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on contact line stick-slip behavior of volatile drops*. The Journal of Physical Chemistry B 113 (26) (2009), 8860.
- [196] M. Shanahan und K. Sefiane. *Kinetics of triple line motion during evaporation*. Contact angle, wettability and adhesion 6 (2009), 19.
- [197] D. Orejon, K. Sefiane und M. E. Shanahan. *Stick-slip of evaporating droplets: substrate hydrophobicity and nanoparticle concentration*. Langmuir 27 (21) (2011), 12834.
- [198] E. Bormashenko, A. Musin und M. Zinigrad. *Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 385 (1) (2011), 235.
- [199] J. Zhang, F. Leroy und F. Müller-Plathe. *Evaporation of nanodroplets on heated substrates: a molecular dynamics simulation study*. Langmuir 29 (31) (2013), 9770.
- [200] F.-C. Wang und H.-A. Wu. *Pinning and depinning mechanism of the contact line during evaporation of nano-droplets sessile on textured surfaces*. Soft Matter 9 (24) (2013), 5703.
- [201] J. Zhang, F. Leroy und F. Müller-Plathe. *Influence of contact-line curvature on the evaporation of nanodroplets from solid substrates*. Physical review letters 113 (4) (2014), 046101.
- [202] L. Consolini, S. K. Aggarwal und S. Murad. *A molecular dynamics simulation of droplet evaporation*. International journal of heat and mass transfer 46 (17) (2003), 3179.
- [203] R. Ledesma-Aguilar, D. Vella und J. M. Yeomans. *Lattice-Boltzmann simulations of droplet evaporation*. Soft Matter 10 (41) (2014), 8267.

- [204] A. Klassen, T. Scharowsky und C. Körner. *Evaporation model for beam based additive manufacturing using free surface lattice Boltzmann methods*. Journal of Physics D: Applied Physics 47 (27) (2014), 275303.
- [205] H. Safari, M. H. Rahimian und M. Krafczyk. *Consistent simulation of droplet evaporation based on the phase-field multiphase lattice Boltzmann method*. Physical Review E 90 (3) (2014), 033305.
- [206] A. Badillo. *Quantitative phase-field modeling for boiling phenomena*. Physical Review E 86 (4) (2012), 041603.
- [207] P. Sáenz, K. Sefiane, J. Kim, O. Matar und P. Valluri. *Evaporation of sessile drops: a three-dimensional approach*. Journal of Fluid Mechanics 772 (2015), 705.
- [208] R. Borcia und M. Bestehorn. *Phase-field simulations for evaporation with convection in liquid-vapor systems*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems 44 (1) (2005), 101.
- [209] D. Sonntag. *Important new values of the physical constants of 1986, vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae*. Z. Meteorol. 70 (5) (1990), 340.
- [210] N. Jost und R. Klink. *Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag 2015: 1. Oktober 2015, CongressCentrum Pforzheim*. Techn. Ber. Beiträge der Hochschule Pforzheim, 2015.
- [211] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger und A. Marmur. *Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size*. Journal of colloid and interface science 263 (1) (2003), 237.
- [212] J. Leopoldes, A. Dupuis, D. Bucknall und J. Yeomans. *Jetting micron-scale droplets onto chemically heterogeneous surfaces*. Langmuir 19 (23) (2003), 9818.
- [213] A. Dupuis und J. M. Yeomans. *Lattice Boltzmann modelling of droplets on chemically heterogeneous surfaces*. Future Generation Computer Systems 20 (6) (2004), 993.
- [214] C. Semprebon, G. McHale und H. Kusumaatmaja. *Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces*. Soft matter 13 (1) (2017), 101.
- [215] Y. Zhang, D. Chatain, S. L. Anna und S. Garoff. *Stability of a compound sessile drop at the axisymmetric configuration*. Journal of colloid and interface science 462 (2016), 88.
- [216] K. Wang, J. Xu, G. Liu und G. Luo. *Chapter Three-Role of Interfacial Force on Multiphase Microflow—An Important Meso-Scientific Issue*. Advances in Chemical Engineering 47 (2015), 163.
- [217] S. Bansal und P. Sen. *Axisymmetric and Non-Axisymmetric Oscillations of Sessile Compound Droplets in Open Digital Microfluidic Platform*. Langmuir (2017).
- [218] B. Carroll. *Equilibrium conformations of liquid drops on thin cylinders under forces of capillarity. A theory for the roll-up process*. Langmuir 2 (2) (1986), 248.